高効率廃棄物発電プラントにおける 高温腐食防止技術の変遷と今後の課題*

川 原 雄 三**

** 三菱重工業株式会社 横浜研究所

Recent Trends and Future Subjects on High Temperature Corrosion Prevention Technologies in High Efficiency Waste-to-energy Plants*

Yuuzou Kawahara**

** Yokohama R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

Corrosion prevention methods of materials are key technologies to increase in power generation efficiency, reduce in environmental pollution and realize maintenance-free in the waste-to-energy plants. Corrosion environment have become severe condition according to social demands such as increase in calorific value of waste, strict pollution regulation etc.. For these trends, corrosion prevention technologies such as the improvement of combustion and the optimization of plant design have been applied. Also, the steam condition of more than 673 K/3.9 MPa became majure stream in waste-to-energy boiler by using of highly durable corrosion-resistant coatings such as thermal spray, weld overlay etc. for waterwall, also for superheater tube, the use of 310 type stainless steels and High Cr-High Mo-Ni base alloys has been progressed based on the understanding of corrosion mechanisms.

This paper describes the majure development and the application of corrosion prevention and corrosion-resistant material technologies progressed for recent thirty years in waste-to-energy plants, and future subjects for corrosion prevention methods.

Key words : waste-to-energy plants, corrosion prevention method, corrosion-resistant materials, spray coating, weld overlay, high-temperature corrosion mechanisms, corrosion monitoring, protective oxides layer, corrosion testing

1. 緒 言

高度循環型社会の構築に向けて廃棄物のリサイクル促進、CO₂などの環境負荷の低減が世界的な規模で要請されており、サーマルリサイクルの中心に位置付けられる廃棄物発電およびガス化溶融発電プラントの高効率化に対する考え方が次第に浸透してきている。NEDO プロジェクトを始めとした産学官プロジェクトにおける技術開発成果により国内の大規模な廃棄物発電ボイラでは従来の 573 K/2.9 MPa から 673 K/3.9 MPa の蒸気条件が主流となっており、また、世界初の 773 K/9.8 MPa プラントも 5 年以上の連続運転を達成している。多量の塩化物を含む過酷な高温腐食環境が形成される廃棄物発電ボイラの過熱器管などでは従来安価な材料を頻繁に交替しながら運転されていたが、経済のグローバル化、事業環境の変化、環境規制強化などの社会を取り巻く嵐の中で高いトータルコストパフォーマンスが強く要請される昨今になってきており、安価で耐久性の高い材料および利用プロセスの開発がプラントの高効率化と経済性に必須の課題となっている。

プラントの高効率化を狙いとした防食技術、材料技術の開発の起爆剤となったのが 1991 年度から 2001 年度まで 11 年間にわたり NEDO により推進されてきた「高効率廃棄物発電技術開発」（従来型ストーカ燃焼炉の開発、

ガス化溶融発電技術開発）と言える。本技術開発により 773 K/9.8 MPa の蒸気条件を実現する腐食防止技術が開発され、欧米諸国をしのぐ高い発電効率とプラントの耐久性、信頼性が検証された。近年ではメンテナンス低減のため高耐食合金の過熱器が次第に使用されるようになってきている。また、蒸発管においても工期短縮の面から Ni 基高耐食合金の金属溶射、Alloy625 溶接肉盛などの耐食コーティングの利用が浸透してきている。以上のような廃棄物発電発展の 30 年の歴史の中で環境の腐食性軽減と耐食材料技術の開発と利用が逐次行われ、現在では世界へ発信できる優れた防食技術が育ってきている。また、ダイオキシン類の低減、リサイクル性能を強化した熱分解ガス化溶融炉の開発と実操業プラントの増加は我国独自の新たな廃棄物処理システムの分野を形成し、東南アジア諸国への輸出も活発に展開されつつある。

本解説では、近年のおよそ 30 年間の廃棄物発電ボイラにおける高温腐食環境の変遷と防食技術の開発と利用、とりわけ主要な位置付けを担っている耐食耐熱合金および耐食コーティングの実プラントでの耐久性、合金元素効果、腐食メカニズムなどを主体に説明するとともに、今後の課題についても言及したい。

2. 廃棄物発電プラントの腐食環境の変遷と腐食性軽減

2.1 プラントの腐食環境の変遷

国内の廃棄物発電プラントは多くが 1970 年代に欧州メーカーとの技術提携によりスタートしており、ごみ量と

* 材料と環境 2004 (東京, 2004) で一部発表

** 〒231-8715 横浜市中区錦町 12 番地 (12, Nishiki-cho, Naka-ku, Yokohama, 231-8715 Japan)

図1 廃棄物発電ボイラにおける蒸気温度の変遷

カロリーの増加が進行する中で、ボイラ過熱器の腐食の回避と安定運転確保のため図1に示す523～573 K/2～2.9 MPaの蒸気条件の時期が長く続いた。この間の経済的な発展やOA化に伴い国内の生活、生産様式が大きく変化し、紙、プラスチック類が増加するなどごみの性状に変化が起こり、また、公害防止、省エネルギーなどへの社会的要請が強まった結果、プラントの操業面でも下記に示す変化が生じている¹⁾。

- 1) ごみ量の増加と高カロリー化： 燃焼ガス的高温化、不完全燃焼と燃焼変動の増加、塩化物の増加などによる炉、ボイラ構成部材の早期消耗
- 2) 公害規制の強化： NO_x やダイオキシン類の発生を防止するための低 O_2 運転、燃焼室の高温化およびガス処理装置の低温化、プラント稼働率の上昇など
- 3) 省エネルギーと廃熱有効利用： 付属ボイラの高

温高圧化 (673～773 K/3.9～9.8 MPa)、排出ガスの低温化など熱効率向上に伴う腐食環境の過酷化

- 4) 焼却灰の無公害、減容化： 独立型溶融炉、熱分解ガス化溶融炉、 O_2 リッチ燃焼などの新たな性能を付加した次世代プラントの開発と操業による腐食環境の多様化
- 5) プラント操業の経済性の強化： プラントのトータルコスト低減と部材の長寿命、メンテナンスフリー化の推進
- 6) 高精度な運転管理： 安全性、経済性、無公害性などを総合的に管理、運営する高度燃焼制御、モニタリング技術などのハード/ソフトの開発と利用

上記1)～4)のプラント操業条件を反映した腐食環境の形成について以下に具体的に記述する。図2に773 K/9.8 MPa高効率廃棄物発電プラントの装置構成を示す。焼却炉内で生じた高温燃焼ガスはボイラにて熱吸収され、ボイラ出口では約523 Kへ低下し、後続の有害ガス除去装置、除じん装置などを通過して煙突より放出される。廃棄物中には木材、紙、プラスチックなどの可燃物のほか、不燃物を含めさまざまな物質が不均一に混合されているため、一般の化石燃料(重油、石炭等)を燃焼するボイラに比べガス温度、組成の変動が大きく、かつ燃焼ガス中には高濃度HClや塩化物を含む低融点燃焼灰(ダスト)が多量に生成される。図3に高温腐食環境の形成要因の説明図を示す²⁾。燃焼ガス中に暴露された材料表面には高濃度のアルカリ(Na, K等)、アルカリ土類(Ca等)、重金属(Pb, Zn等)などの塩化物、硫酸塩を含むダストが付着、堆積し、およそ573～823 Kで灰の一部が溶融して過熱器などの高温部材で激しい腐食を引き起こす。また、ガ

図2に773 K/9.8 MPa高効率廃棄物発電プラントの装置構成を示す。焼却炉内で生じた高温燃焼ガスはボイラにて熱吸収され、ボイラ出口では約523 Kへ低下し、後続の有害ガス除去装置、除じん装置などを通過して煙突より放出される。廃棄物中には木材、紙、プラスチックなどの可燃物のほか、不燃物を含めさまざまな物質が不均一に混合されているため、一般の化石燃料(重油、石炭等)を燃焼するボイラに比べガス温度、組成の変動が大きく、かつ燃焼ガス中には高濃度HClや塩化物を含む低融点燃焼灰(ダスト)が多量に生成される。図3に高温腐食環境の形成要因の説明図を示す²⁾。燃焼ガス中に暴露された材料表面には高濃度のアルカリ(Na, K等)、アルカリ土類(Ca等)、重金属(Pb, Zn等)などの塩化物、硫酸塩を含むダストが付着、堆積し、およそ573～823 Kで灰の一部が溶融して過熱器などの高温部材で激しい腐食を引き起こす。また、ガ

図2 773 K/9.8 MPa 高効率廃棄物発電プラントの装置構成

図3 廃棄物発電ボイラにおける腐食要因と腐食環境形成の説明図

ス温度が高い (1123 K 以上) ボイラ入口部蒸発管では燃焼変動により低 O₂ 条件で CO, HC などの還元性成分の多いガス雰囲気形成されやすく、表面への高濃度塩化物の付着が促進されるため、塩化反応を主体とした腐食損傷が時折発生する。ごみ質の高カロリー化、燃焼負荷の増加、低 NO_x, (低 O₂) などの運転によりこのような強い腐食環境が形成された例が報告されている³⁾。過熱器管ではメタル温度が 573~823 K と高く、付着灰が溶融しやすいため、時には数 mm/年以上の大きな腐食速度となる。図4にガス温度の増加に伴う過熱器管の腐食速度増加例を示す⁴⁾。材料の腐食形態は一般に全面腐食となるが、付着灰が溶融する強い腐食条件では粒界腐食、選択腐食などが発生し、また、耐食性の良い高合金材では保護スケールの破壊と環境側要因の作用により大きな表面の凹凸を伴う腐食の進行することが知られている⁵⁾。

前記 1)~4) の運転変化により、ストーカ火格子、ボイラ管などの短期消耗事例が一時的に増えたが、後述する腐食環境の改善や耐食材料、耐食コーティングなどの開発、利用により耐久性の向上が図られてきた。

2.2 環境の腐食性軽減と多様化

図5に現在使用されている腐食防止および材料関連技術の一覧を示すが、環境の腐食性軽減法として下記の方法が知られている。

1) 燃焼改善

ごみの均質化や2次空気の導入による燃焼ガスの均一混合と完全燃焼が炉の設計やプラントの運転に際して考慮される。最近では燃焼空気の導入方法の改善、赤外線カメラなどによる監視、ガス性状のセンシング技術を利用した高度燃焼制御などの技術が開発、採用され、低融

すように分別収集や一般ごみ/産廃の混合、固形燃料化(RDF, RPF)など廃棄物燃料の性状変化が進行しつつある。このような燃料と燃焼方法の多様化により色々な腐食環境が出現する中でより確実な腐食防止法や高性能材料の選定, 開発を進めることが今後必要と考えられる。

3. 高温耐食材料の発展と課題

前記の腐食環境の過酷化に対応して, 新材料および耐食コーティング実用化や耐食性試験評価法, 腐食環境解析技術など図8に示す新たな要素技術が開発されている。主な耐食材料関連技術の発展について以下に示す。

図7 廃棄物発電プラントにおける燃料および燃焼方法の多様化

3.1 蒸発管用高温耐食コーティング

蒸発管のメタル温度は蒸気圧力に依存して約 503~603 K (2.9~9.8 MPa) と比較的低く, また, 管内部はアルカリあるいはリン酸ソーダ処理された脱気水環境となるため, 通常, 応力腐食割れなど局部腐食の心配のない炭素鋼が用いられる。管外面側の腐食を防ぐため炭素鋼を基材として図9に示す金属溶射や溶接肉盛, あるいは外面を高耐食材料でクラッドした2重管が開発, 使用されている。表1に国内及び欧米における廃棄物発電ボイラへの各種耐食コーティングの適用例を示す⁸⁾。

1) 金属溶射

国内では, 比較的短工期, 低コストで 200~500 μm 厚さの耐食合金皮膜を現場施工できる溶射法がメンテナンスを中心に利用されている。1985年頃より 80Ni20Cr合金フレイム溶射を中心に蒸発管への実用が始まり, 耐久性の高い NiCrSiB 合金 HVOF (High Velocity Oxygen Fuel System) 溶射へと発展し^{14), 15)-18)}, 施工例も 50 プラント以上に及んでいる。環境の腐食性が比較的厳しい欧米諸国では, 蒸発管, 過熱器管において実機試験が行われたが, 耐久性が低く実用例は少なかった¹⁹⁾⁻²³⁾。しかし, 最近では上記同様の理由により徐々に使用例が出てきている。溶射プロセス(現地施工を含む)は施工性, 環境の腐食性の強さ, 要求寿命, 経済性などに応じて選択されるが, 緻密な皮膜が形成できる HVOF の利用が多い。また, 高温過熱器に対しても利用可能な高耐久性の ZrO_2/Ni 基合金2層溶射法も最近開発されている²⁴⁾。

図10に長期間使用した溶射皮膜の劣化状況を示す。

材料, 技術	適用部位	1985	1990	1995	2000
シームレス管	過熱器, 水冷壁 (673K / 3.9MPa) ↓ (773K / 9.8MPa)	オスプレー	HR11N	HR30M	QX (Si)
		ヘリカルロール	Sanicro 28	Sanicro 65,63 (Mod.625)	45TM (Si)
			AC66	MAC-N.F (Si)	
			JHN24 (Mo)	HC-2000 (Mo)	625
溶接肉盛	水冷壁 過熱器	自動 MIG PPW, PAW	625	625, 625M, C-276M	
溶射	水冷壁 過熱器	火炎, アーク HVOF プラズマジェット HVOF	Ni 基合金	Ni 基合金 (DJ-1000, JP-5000)	Ni 基合金 (Inteli-jet)
耐火材料	水冷壁	従来キャストブル(セメント, リン酸ボンド)	振動, 圧入キャストブル	セラミックタイル	
耐食性評価法	高温腐食試験法 腐食モニタリング	電気化学試験	電気抵抗法	塗布法 埋設法 温度勾配試験	交流インピーダンス法
腐食メカニズム	腐食要因 腐食メカニズム	欧州, 米国, 日本 (ガス温度, 付着灰, ガス組成等)	日本 (付着灰性状, 温度変動等)	欧州, 米国, 日本 (高温ガス腐食反応, 溶融塩反応)	

—— 研究開発中, 適用待ち ◀ 実用中

図8 廃棄物発電ボイラにおける材料関連技術の開発, 利用状況

母材/皮膜界面へ侵入した腐食性ガス (HCl など) による母材の腐食と被膜の消耗が増加し、皮膜の“ふくれ”が発生するとともに加速的に付着力が低下して剥離する¹⁴⁾。したがって皮膜の緻密化や傾斜機能化が耐久寿命向上に不可欠であり、半熔融状態の合金粉末を超音速で吹きつける超音速フレイム溶射 (HVOF) プロセスが有利である。耐久性を左右する材料側要因として皮膜材料の耐食性、母材との接着力、熱膨張係数などの熱的物性、残留応力、また腐食環境面ではガス温度、温度変動、付着灰組成などの要因が挙げられる。形成皮膜の諸物性が施工条件に左右されやすいため形成皮膜の健全性の定量的判定法が必要であり、今後の研究開発に期待される。

2) 溶接肉盛

溶接肉盛は母材と化学結合した数 mm の厚い緻密なコーティング層が得られることから溶射皮膜に比べ長期間の耐久性が維持できる。商業ベースでの高効率廃棄物発電が多い米国では良好な耐食性、溶接施工性を持つ Alloy625 の肉盛施工が主流となっている。1990 年頃より現場施工を主体とした適用が始まり、現在では 30 プラント以上の施工実績を有し、耐久性も 10 年以上と報告されている⁹⁾。実用されている肉盛材料とプロセスの一覧を表 1 に示した⁹⁾⁻¹³⁾。蒸発管では現場施工を含め MIG 自動溶接および被覆アーク溶接が多い。過熱器管へは工場で MIG 溶接、PPW (Plasma Powder Welding) を用いて施工され、肉盛後の管曲げ加工、接合も可能である。773 K/9.8 MPa 高効率ボイラ蒸発管での Alloy625 肉盛の耐久性は 2 年間の実機調査により 603 K のメタル温度条件下でおよそ 0.1~0.2 mm/年の最大減肉速度を示し、15 年以上の耐久性を有することが検証されている²⁴⁾。

3) 2 重管

炭素鋼 (内管) に高耐食材料 (外管) を 2 mm 程度クラッドした 2 重管が主として欧州で蒸発管を対象として使用されている。前記同様 Alloy625 (Sanicro 63) をはじめとする高 Cr 高 Mo の Ni 基合金の使用実績が多く、蒸発管にて良

図9 火炉蒸発管を保護する高温耐食コーティングの開発と利用

表1 廃棄物発電ボイラ用高温耐食コーティングの使用条件と耐久性

プロセス		皮膜材料の化学組成	実機条件			耐用年数 / 年	文献	
			位置	メタル温度 / K	ガス温度 / K			
溶接肉盛	MIG	21Cr-9Mo-3.5Nb-Al, Ti-Ni 基 (Alloy 625)	WW SH	543 ~ 603	973 ~ 1273	>10	9	
	粉体プラズマ	18Cr-14Mo-4W-Ni 基 (C-276M, 625M)	SH	743 ~ 813	783 ~ 923	(≈625)	10	
	MIG	23Cr-16Mo-1.6Cu-Ni 基 (HC-2000)	WW SH	533 ~ 753	1143 ~ 1643	0.52 mm / y (>625)	11	
	レーザークラッド	625, HC-22, NiCr 309L, 686 など	WW	(Coal Fired Black Liquor)		—	12	
	逆極性プラズマ	21Cr-9Mo-3.5Nb-Al, Ti, Ni 基 (Alloy 625)	SH	743 ~ 813	783 ~ 923	>1	13	
金属溶射	フレイム	ガス	80Ni20Cr/Al 2層	WW	503 ~ 573	973 ~ 1173	>3	14
		ガス / 溶融処理	10Cr-Si, B-Ni 基 (メテコ12C)	SH	643 ~ 813	—	>1	15
	プラズマ	プラズマ / 溶融処理	15Cr-Si,B, Fe-75Ni 基	WW	503	973 ~ 1073	4	16
	超音速フレイム (HVOF)	Hybride Cap	18Cr-5Fe-5Nb-6Mo-Ni 基 (Diamalloy)	SH	643 ~ 813	—	>0.4	15
		DJ-1000	17Cr-4Fe-3.5B-4Si-Ni 基 (溶融処理なし)	WW SH	503 ~ 603	973 ~ 1173	>3	17
		D-Gun DJ-1000	50TiO ₂ -50 Alloy625 (サーメット)	SH	703 ~ 733	773	>2	18
		JP-5000	17Cr-4Fe-3.5B-4Si-Ni 基	WW	503	973 ~ 1173	>1	—

注: WW (蒸発管), SH (過熱器管)

図10 長期間使用した金属溶射皮膜の劣化メカニズムと耐久寿命評価

表2 各国の廃棄物発電ボイラで試験、適用されている高耐食性 Ni 基合金管の一覧

名称	製品形態 (メーカー)	化学組成 / mass %												常温引張り性質			適用部位 (国名)	文献
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	Co	Nb+Ta	W	Ti	その他	T.S./ MPa	Y.S./ MPa	E./ %		
Alloy 625 (SB 444)	S (ASME) W (WSI, Daido)	≤0.1	≤0.5	≤0.5	20.0 ~23.0	bal.	8.0 ~10.0	≤5	≤1.0	3.15 ~4.15	—	≤0.4	Al≤0.04	≥827	≥413	≥30	SH (Japan)	25
Sanicro 63	C / T22 (Sandvik)	≤0.025	≤0.5	≤0.5	21	bal.	8.5	3	—	3.4	—	—	—	≥650	≥250	≥50	WW,SH (Europe)	26
Sanicro 65	C / T22 (Sandvik)	≤0.025	≤0.5	≤0.5	21	bal.	8.5	8	—	≤0.5	—	—	—	≥650	≥250	≥50	WW,SH (Europe)	27
Hastelloy C-22	S (Haynes Alloy) C / 304H (Mitsubishi Materials)	≤0.015	≤0.08	≤0.5	20.0 ~22.5	bal.	12.5 ~14.5	2.0 ~6.0	≤2.5	—	2.5 ~3.5	—	V≤0.35	≥690	≥309	≥45	Tested (Japan)	28
HC-276M	C (Daido)	≤0.12	≤1.5	≤1.0	15.5 ~21.0	bal.	12.0 ~16.0	≤5.25	≤2.5	—	≤5.25	—	—	≥519	≥205	≥35	Tested (Japan)	10
Inconel 686	S (Special Metals)	≤0.01	≤0.08	≤0.75	19.0 ~23.0	bal.	15.0 ~17.0	≤5	—	—	3.0 ~4.4	0.02 ~0.25	—	778	520	56	Tested (USA)	29
JHN 24	S (Mitsubishi Materials)	≤0.015	≤0.08	≤0.50	20.0 ~22.5	46.8 ~61.0	18.0 ~20.0	0.5 ~6.0	—	0.5 ~1.2	—	—	V≤0.35 Hf	≥719	≥330	≥30	Tested (Japan)	25
HR160™	S (Haynes Alloys)	≤0.15	2.4 ~3.0	0.5	26.0 ~30.0	bal.	≤1.0	≤3.5	27.0 ~33.0	≤1.0	≤1.0	0.20 ~0.80	—	≥655	≥242	≥40	SH (USA)	30
Nicrofer 45-TM	S (KTN)	0.05 ~0.12	2.5 ~3.0	≤1.0	26.0 ~29.0	≥45.0	—	21.0 ~25.0	—	—	—	—	Cu≤0.3 0.05~0.15REM	≥650	≥240	≥35	SH (Europe)	31
MAC-N	S (Mitsubishi Heavy Industries)	0.010 ~0.025	3.20 ~3.80	0.20 ~0.60	24.0 ~28.0	bal.	—	9.0 ~13.0	—	0.20 ~0.40	—	≤0.30	Al≤0.35 N≤0.07	≥600	≥180	≥30	SH (Japan)	32

注) WW: 蒸発管, SH: 過熱器管, S: シームレス管, C: 二重管, W: 溶接肉盛管

好な耐久性が報告されている。これら 2 重管の耐久性については詳細な実績調査が行われている^{26), 27)}。

4) 耐火材

従来のキャストブル耐火材などより長寿命の焼成タイルが欧米、国内で開発、使用されている。図 9 に示したように高 SiC 系、高 Al₂O₃ 系のタイルが多く用いられ、タイルの性質、形状、取り付け方法にはメーカーにより色々な工夫がなされている。基本的には蒸発管外面に密着、固定して用いられるため、タイル表面温度は約 1173 K 以下に冷却される。高温燃焼ガス中での耐酸化性や耐熱衝撃性などを評価して材質、製法、形状、取り付け法などが決められる。

3.2 過熱器用耐食耐熱合金管

過熱器用シームレス管は耐食性、材質の経年劣化、耐熱強度特性などを考慮して合金設計が行われ、またボイラを製作する上で優れた溶接性、塑性加工性などが要求される。通常、メタル温度が約 623 K 以下の過熱器低温部では炭素鋼が使用され、高耐食性が要求される 673 K 以上の高温部では表 2、表 3 に示す Fe 基および Ni 基のオーステナイト系材料が試験、実用されている。過熱器管材料の耐食性発揮は Cr, Ni, Fe を基本組成とし、耐全面腐食、耐粒界腐食性の面から Mo, Nb, Si などの合金元素の添加が有効と考えられている⁷⁾。現在開発、利用されている主な耐食耐熱合金を以下に記述する。

1) 高 Cr 高 Ni 系 Fe 基合金

オーステナイト系ステンレス鋼では、25Cr-(14~20)Ni 系の 309S, 310S あるいはこれらの改良合金の 310J1, J2 が主として 673 K/3.9 MPa 級のボイラで使用される^{25), 38), 41)}。18Cr-8Ni 系の 304, 347H などは耐食性の面で充分ではなく、また、粒界腐食が発生しやすいためほとんど使用されない。723 K 以下の蒸気条件では図 11 に示したように各種材料間の耐食性の差が小さいため⁴³⁾、コストを優先して 310 系材料の選定が行われている。耐

食性がさらに良好な (20~30)Cr-(30~40)Ni 系の Alloy825, Sanicro28 (2 重管) など^{33)-37), 42)}が腐食環境に応じて欧米あるいは東南アジア諸国の高効率プラントにおいて使用されている。

2) 高 Cr 高 Mo 系 Ni 基合金

蒸気温度 723 K 以上の高温条件で良好な耐食性を有する Alloy625, Sanicro63 (2 重管) などが実用されている^{25), 26)}。Alloy625 は図 11 のメタル温度 823 K において良好な耐食性を示し、773 K 蒸気温度プラントにて 5 年以上の使用実績がある。また、Alloy625 より Mo 含有量の多い HC-22, JHN24 など^{25), 28)-30)}が良好な耐食性を示すことが知られている。これらの高 Mo 含有合金は高いメタル温度では組織安定性、材質経年変化などが生ずるため材料開発、選定に際して考慮する必要がある。

3) 高 Si 高 Cr 高 Ni 合金

国内では 3%程度の Si を添加した 310 改良合金の QSX3³⁹⁾, QSX5⁴⁰⁾が使用され、一方、海外では Nicrofer45TM³¹⁾が実用されており、条件によっては良好な耐食性を発揮することが知られている。また、4%Si を含む MAC-F, MAC-N 合金は 773 K/9.8 MPa 過熱器で 3 年以上の使用実績を有する^{7), 32)}。高 Si 含有合金は従来よりチューブ製造性、溶接性、組織安定性などの面で難点が多いとされてきたが、使用温度が一般の化石燃料ボイラに比べて幾分低い廃棄物燃焼ボイラでは合金元素の最適化により充分に実用できる性能を有する。図 12 に 3,000 時間の実機試験による高 Si 耐食合金の腐食速度例を示す⁷⁾。腐食環境が異なる過熱器位置により材料間の耐食性が変化するため環境に応じた材料の使い分けが必要である。

3.3 耐熱鋳鋼部品

ボイラ耐圧部以外の取り付け金物、火格子あるいは熱交換器管などへは耐食耐熱鋳鋼製品が開発、利用されている⁴⁴⁾。これらの鋳鋼製部材は使用条件に応じて Ni, Cr,

表3 各国の廃棄物発電ボイラで試験、適用されている高耐食性 Ni-Cr-Fe 合金管の一覧

名称	製品形態 (メーカー)	化学組成 / mass %													常温引張り性質			適用部位 (国名)	文献
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe	Nb+Ta	N	Al	Ti	Cu	その他	T.S. MPa	Y.S. MPa	E. %		
Alloy 825 (SB423)	S, C (ASME)	≦0.05	≦0.5	≦1	19.5 ~23.5	38.0 ~46.0	2.5 ~3.5	bal.	-	-	≦0.2	0.6 ~1.0	1.5 ~3.0	-	≧657	≧294	≧30	SH (USA)	33
HR11N	S, C (Sumitomo Metal)	≦0.03	≦0.6	≦2.0	27.0 ~30.0	38.0 ~42.0	0.5 ~1.5	bal.	-	0.1 ~0.2	-	-	-	-	≧588	≧245	≧35	Tested (Japan)	34
Sanicro 38	C / SA210A (Sandvik)	≦0.025	≦0.5	0.8	20	38	2.5	bal.	-	-	-	≦1.0	1.7	-	≧323	≧176	≧35	Tested (Europe)	26
NF 707	S (Nippon Steel)	≦0.15	≦1.00	≦1.5	22.0 ~27.0	33.0 ~37.0	1.0 ~2.0	bal.	0.10 ~0.40	0.05 ~0.35	-	0.02 ~0.20	-	0.002~ 0.008B	≧570	≧200	≧30	Tested (Japan)	35
AC 66	S (Mannesman)	≦0.025	≦0.3	≦1.0	26.0 ~28.0	31.0 ~33.0	-	bal.	0.6 ~1.0	-	≦0.025	-	-	0.05~ 0.10Ce	≧500	≧185	≧35	SH (Europe)	36
Sanicro 28	C / T22 (Sandvik)	≦0.02	≦0.7	≦2.0	26.0 ~28.0	29.0 ~32.0	3.5	bal.	-	-	-	-	0.6 ~1.4	-	≧549	≧215	≧40	SH (Europe)	37
HR 30M	S (Sumitomo Metal)	≦0.02	≦0.50	≦1.00	27.0 ~30.0	28.0 ~32.0	0.80 ~1.20	bal.	-	0.10 ~0.30	-	-	-	-	≧637	≧274	≧35	Tested (Japan)	25
NF 709 (310J2)	S (Nippon Steel)	≦0.1	≦0.75	≦1.5	19.0 ~23.0	23.0 ~27.0	1.0 ~2.0	bal.	0.10 ~0.40	1.10 ~0.20	-	0.02 ~0.20	-	0.002~ 0.008B	≧640	≧270	≧30	SH (Japan)	38
Q5X3	S (Sanyo Special Steel)	≦0.03	2.50 ~3.50	≦1.00	24.0 ~26.0	22.0 ~25.0	-	bal.	0.10 ~0.30	0.049	-	-	-	-	≧519	≧205	≧35	SH (Japan)	39
Q5X5	S (Sanyo Special Steel)	≦0.03	2.50 ~3.50	≦1.00	24.0 ~26.0	22.0 ~25.0	1.00 ~2.00	bal.	0.10 ~0.30	0.042	-	-	-	-	≧519	≧205	≧35	SH (Japan)	40
310S	S (JIS, ASME)	≦0.08	≦1.50	≦2.00	24.0 ~26.0	19.0 ~22.0	-	bal.	-	-	-	-	-	-	≧519	≧205	≧35	SH (Japan)	41
HR3C (310J1)	S (Sumitomo Metal)	≦0.10	≦1.50	≦2.00	23.0 ~27.0	17.0 ~23.0	-	bal.	0.20 ~0.60	0.15 ~0.35	-	-	-	-	≧657	≧294	≧30	SH (Japan)	25
MN25R (309J3L)	S (Nippon Steel)	≦0.025	≦0.70	≦2.00	23.0 ~26.0	13.0 ~16.0	0.5 ~1.2	bal.	-	0.25 ~0.40	-	-	-	-	≧690	≧345	≧30	SH (Japan)	35
HR2M (309J2)	S (Sumitomo Metal)	≦0.04	≦1.00	2.50 ~3.50	21.0 ~23.0	12.50 ~15.50	1.00 ~2.00	bal.	-	0.10 ~0.25	-	-	-	-	≧588	≧245	≧35	SH (Japan)	42
MAC-F	S (Mitsubishi Heavy Industries)	0.010 ~0.020	3.40 ~4.20	≦0.50	21.0 ~25.0	36.0 ~40.0	-	bal.	0.20 ~0.40	0.05 ~0.09	≦0.10	≦0.10	-	-	≧610	≧240	≧30	SH (Japan)	32

注) SH: 過熱器管, S: シームレス管, C: 二重管

図11 長期実機試験による各種合金の最大減肉量の [Cr+Ni+Mo] 含有量による変化

Co, Al, Si などの最適添加により耐久性の改善を図り、実用されている。圧延材に比べコストが低いことから消耗品としての利用が従来から多いが、近年焼却炉の超高

図12 高 Si-Ni-Cr-Fe 合金の実機試験結果

温部材として溶融クリンカー付着防止と耐火構造寿命の改善を目的とした利用も計られており⁴⁵⁾、低コストな高耐食耐久部材への変身が期待される。

4. 合金元素の添加効果と腐食メカニズム

4.1 耐食性有効元素の添加効果

耐食性有効元素として前記のように Cr, Ni, Mo, Si, Al などが知られており、以下に主要な耐食性有効元素の効果について記述する。

- 1) Cr: Cr_2O_3 を主成分とする安定なスピネル酸化物を形成するため、一般的には耐酸化、耐硫化など

図13 Moの添加効果による各種過熱器管材料の耐食性向上

図14 灰中埋没法における腐食減量の溶融相量による変化

の目的で16~50%添加される。しかし、Crは塩化物(CrCl_2)を形成しやすく、Clの多い条件ではCrの多量添加は必ずしも耐食性向上に寄与しないと考えられる。

- 2) Ni: Clとの反応に対しては比較的安定な元素であり、Crとの複合添加が重要と考えられる。Clの多い条件で十分な耐食性を期待する場合にはオーステナイト系のNi基合金が使用される。
- 3) Mo, W: 図13に示すように5%以上のMo添加は特に灰中Cl量の多い過酷腐食環境下で有効である。腐食スケールの解析結果より⁴⁶⁾、腐食界面に形成されるMo酸化物あるいは合金界面のMo濃化相が寄与していると考えられている。同様な効果はWにおいても期待される。一方、Moの多量添加は σ 相、金属間化合物の析出を促して組織安定性を悪化させることから、Ni, Cr, Fe量との添加量の最適化が必要である。
- 4) Si, Al: Si添加により耐酸化性が向上することが古くより知られているが、材料の融点を下げ、組織安定性、チューブ製造性、溶接性などが悪化するため実用材料として開発されているものは少ない。前記QSX, 45TMなど3%Si前後の材料が使用されているが、近年筆者らにより4%Siまで高めたMAC-F, MAC-N合金が開発、利用されている。Alも同様に耐食性向上に有効とされているが、組織安定性、チューブ製造性などに難点があるため現状2%程度を上限として添加される。
- 5) Nb: Nbを多量添加した合金はほとんどないがAlloy625には4%程度のNbが添加されており、耐食性向上に有効なことが知られている⁴⁷⁾。

現在、この種の環境での耐食性有効元素はClとの反応性が小さく、安定な酸化物、いわゆる保護酸化スケール皮膜の形成能が優れる元素が選択されている。廃棄物の燃焼ガス環境では温度変動、発停、スートブローなど保護皮膜の破壊要因も強く作用するため、高い保護皮膜修復能をも合せ持つ合金の開発が必要と考えられる。また、燃焼ガス環境に調和した材料選定と材料の使い分け

がトータルコスト低減の面で不可欠と考えられる。

4.2 腐食メカニズム

廃棄物発電ボイラでは前記のように多くの環境側および材料側の腐食要因が重畳して影響するため複雑な腐食メカニズムとなるが、腐食速度を左右する主な燃焼ガス側要因の作用を以下に記述する⁴⁸⁾。

腐食における反応速度はメタル温度に依存するが、灰付着量の増加や付着した灰の一部が高温化に伴い溶融すると腐食反応が活発となるため、“溶融塩誘起腐食(Molten Salts Induced Corrosion)”とも呼ばれる。このような燃焼灰の付着速度、灰組成を決める主要因はガス温度と考えられ、腐食界面における温度勾配 ΔT は塩化物などのガス中蒸気成分の表面への凝縮の駆動力となるため、 ΔT (ガス温度-メタル温度)の大きい部位では灰中の塩化物濃度が高く、かつ融点も低下する傾向が認められる。また、Cl, SO_4 およびアルカリ、重金属成分量は溶融相量、通気性などの灰の物理的性質へ影響を与えることが知られている⁴⁹⁾。腐食への作用は複雑ではあるが、図14に示すように塩化物濃度が10%前後で腐食ピーク示すことからガスの侵入性、 O_2 など酸化性ガス成分の存在が腐食反応の維持に必要と考えられる。さらに実機ではガス温度変動、スートブローの使用などにより管表面へ急激な熱サイクルが作用し、これによる灰およびスケールの脱落、再生が絶えず繰り返される。図15にスートブロー影響部での熱的変動により生じたスケール中のクラック発生例を示す⁴⁶⁾。クラックを通じたCl, Sなどの腐食界面への侵入によりCl, Sポテンシャルが高まり腐食反応が促進されると考えられる。さらに、スケールが脱落した場合には露出表面に付着した溶融塩化物などとの直接反応が生ずる可能性がある。

以上の腐食要因の作用で起こり得る反応を腐食生成物の解析により推定し、図16にまとめた⁴⁶⁾。界面に近い側より塩化物、硫化物、酸化物と分布する腐食生成物の構成とその性状から腐食定常期の反応は塩化/硫化/酸化反応が同時に起こる複合した高温ガス腐食反応と考えられる。一方、スケールが薄い腐食初期においては表面に付

着した溶融塩による腐食の発生も考えられるが、このような溶融塩の直接反応による腐食はスケールが厚く成長するに伴い次第にガス反応へと変化していくと推察される。腐食メカニズムの本格的な研究は古くは欧州、米国

Battelle 研究所などの研究に始まったが⁵⁰⁾、国内の研究により温度勾配、温度変動、灰溶融量などの重要要因の腐食速度への影響度が定量的に明らかにされ、腐食防止、新材料の開発に生かされている。この種の環境下で特徴的な粒界腐食の発生要因については材料側（不純物、粒界析出物など）、環境側（応力、溶融塩など）の要因が考えられているが⁵¹⁾、定説はまだなく、今後さらなる究明が期待される。

4.3 腐食試験法と環境モニタリング

上記の腐食メカニズムに関する知見は材料の耐食性評価、腐食試験法、試験条件設定などに生かされていくことが必要である。実験室で行われる簡易腐食試験法では強い腐食環境を設定できる埋設法の腐食傾向の再現性が、また、熱サイクルを负荷した温度勾配試験が実機腐食速度の再現性が良いとされている⁵²⁾。これらの合理的な方法を用いて材料評価の精度向上、迅速化を図ることが今後の技術の進歩に不可欠であり、現在これら試験法の JIS 化が進み、さらに ISO などへの規格化が検討されている⁵³⁾。また、時々刻々変化する環境の腐食性あるいは腐食速度の精度良いモニタリング技術が設備保全、運転の高精度制御の面から重要となっており、研究開発が活発となっており、一例として現在、図 17 に示した腐食環境の高精度モニタリングが実用化されており、付着灰の融点、付着速度などの迅速判定に寄与することが報告され

図 15 ストブローの影響による Alloy625 保護スケールの破壊と腐食性物質の侵入を示す EPMA 面分析結果

図 16 Ni-Cr-Mo-(Nb, Fe)合金のスケール構造と腐食機構

図 17 腐食環境の In-situ 電気化学モニタリングシステム

ている⁵⁴⁾。

5. 結 言

近年、世界的な循環型社会への気運が高まる中で廃棄物発電プラントに対して公害物質の発生抑制、発電効率向上、マテリアル・リサイクルなど多くの性能を満足することが要求されている。このようなプラント性能の高度化に伴い従来にない色々な燃焼方式、プラントシステムが採用され、プラントの高温腐食環境が複雑かつ多様化しつつある。また、経済性を重視する時流とも相まって腐食防止技術の開発、利用は環境の腐食性に適合した適材適所と低コスト化を強く指向していくものと思われる。

30 年を振り返ると、廃棄物処理プラントの性能と耐久寿命の向上は防食、耐食材料技術の発展に支えられてきており、情報のグローバル化とともにこれら防食技術を有効に利用するソフト、コストパフォーマンスの高度化など今後の課題は多い。環境に優しいロングライフなプラントの実現に向けて、材料と環境の調和を旨とする防食技術者、研究者の活躍に期待したい。

参 考 文 献

- 1) Y. Kawahara, Proceedings of Zairyo-to-Kankyo/2004, A-206, p.61 (2004).
- 2) Y. Kawahara, *MTERE2*, 41 [3] 190 (2002).
- 3) T. Urabe, 19th Corrosion Seminar Text, JSCE, p.127 (1992).
- 4) Y. Kawahara, M. Nakamura, H. Tsuboi and K. Yukawa, *Corrosion*, 54 [7] 576 (1998).
- 5) Y. Kawahara, N. Orita, M. Nakamura, S. Ayukawa and T. Hosoda, *CORROSION/99*, Paper No.89, San Antonio TX, NACE (1999).
- 6) Y. Kawahara, Proceedings of JIM Symposium "Trends on Corrosion Mechanisms and New Challenges in High Efficiency Energy Conversion, Environmental and Space Equipments", JIM, p.34 (2001).
- 7) Y. Kawahara and Y. Kaihara, *CORROSION/2001*, Paper No.1173, Houston TX, NACE (2001).
- 8) Y. Kawahara, Proceedings of 79th JTSS Annual Conference, Osaka, p.57 (2004).
- 9) G. Lai and P. Hulsizer, Proceedings of Stainless Steel World/99, Den Haag Netherlands, November, p.681 (1999).
- 10) Y. Takeuchi, Y. Kawahara and T. Hosoda, *CORROSION/2000*, Paper No.261, Orlando FL, NACE (2000).
- 11) Technical Report of Haynes Alloys International, Inc., (1998).
- 12) M. S. Brennan and R. C. Gassmann, *CORROSION/2000*, Paper No.235, Orlando FL, NACE (2000).
- 13) Y. Kawahara, X. Li, Y. Nakagawa, H. Imaizumi, T. Katoh and H. Nakajima, Proceedings of 48th Conference of JSCE Materials and Environments, C-307, p.431 (2001).
- 14) Y. Kawahara and M. Kira, *Corrosion*, 53, 241 (1994).
- 15) P. L. F. Rademakers, R.W. A. Wetzel and E. Kokmeijer, Proceedings of the 6th Liege Conference Part II, "Materials for Advanced Power Engineering, 5, Part II, p.751 (1998).
- 16) Y. Yamada, M. Koyama, T. Otuka, M. Osawa and K. Toyama, *Yosya-Gijyutu*, 14 [3] 30 (1994).
- 17) Y. Kawahara, K. Sasaki and Y. Nakagawa, Proceedings of 43th Conference of JSCE Materials and Environments, p.195 (1996).
- 18) Y. Fukuda, Y. Kawahara and T. Hosoda, *CORROSION/2000*, Paper No.264, Orlando FL, NACE (2000).
- 19) P. Z. Kubin, *CORROSION/99*, Paper No.90, San Antonio TX, NACE (1999).
- 20) D. E. Burnham, D. R. Gibbs, J. S. Gitlinger and H. E. Johnson, Proceedings of 1989 Conference on Municipal Solid Waste as a Utility Fuel, Springfield, Oct. p.10-12 (1989).
- 21) I. G. Wright, H. H. Krause and R. B. Dooley, *CORROSION/95*, Paper No.562, Orlando FL, NACE (1995).
- 22) H. H. Krause, *CORROSION/92*, Paper No.140, Nashville TN, NACE (1992).
- 23) Technical Report of Metal Spray, Inc., (1999).
- 24) Y. Kawahara, Y. Nakagawa, M. Kira, T. Sakurada, H. Kamakura and Y. Imaizumi, *CORROSION/2004*, Paper No.04535, New Orleans LA, NACE (2004).
- 25) Y. Kawahara, N. Orita, K. Takahashi and Y. Nakagawa, *Tetsu-to-Hagane*, 87 [8] 24 (2001).
- 26) A. Wilson, U. Forsberg, M. Lundberg and L. Nylof, Proceedings of Stainless Steel World/99, Den Haag, Netherlands, November, p.669 (1999).
- 27) AB Sandvik Steel Technical Report.
- 28) T. Matsui, H. Takizawa, S. Wakita, Y. Kawahara and T. Hosoda, *CORROSION/2000*, Paper No.262, Orlando FL, NACE (2000).

- 29) Technical Report on Special Metals Inc., (1999).
- 30) C. M. Antony, G.Y. Lai, J.W. Tackett and E. J. Bickel, Pressure Vessels Pipe Div., 262, ASME, p.57 (1993).
- 31) D. C. Agrawal, J. Klöwer and G. K. Grossmann, CORROSION/97, Paper No.155, New Orleans LA, NACE (1997).
- 32) Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Report.
- 33) G. D. Smith and W.G. Lipscomb, CORROSION/89, Paper No.201, New Orleans LA, NACE (1989).
- 34) S.Yamamoto, A. Natori, Y.Yamadera, N. Otsuka, T. Kubo and K. Ogawa, Karyoku-Gensiryoku-Hatsuden, 47 [7] 6 (1996).
- 35) Nippon Steel's Tubes for Boiler and Heat Exchanger and Pipes for Piping, (1998).
- 36) U. Brill, J. Klower, E. Maasen, H. Richter, W. Schwend and J. Venkateswarlu, *Corrosion*, 53, 1585 (1994).
- 37) E. Haggbloom and L. Nylof, Ed. by D. Coutsouradis et al. "Materials for Advanced Power Engineering, Part II, 1994", Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p.1597 (1994).
- 38) T. Ishizuka, H. Mimura, T. Takahashi, M. Kurita, N. Hirayama and K. Mori, Proceedings of High Temperature Corrosion and Protection/2000, Lusutsu Japan, (2000. 9).
- 39) A. Shiyo, T. Isomoto, M.Yoshiba, N. Hirayama, T. Urabe and K. Nagashima, Proceedings of the 10th Conference of The Japan Society of Waste Management Experts, C5-3, p.749 (1999).
- 40) A. Shiyo, T. Inomoto, K.Toyama, T. Urabe, M.Yoshiba, *J.Japan Inst. Metals*, 66 [6] 554 (2002).
- 41) M. Yokono, A. Matsumoto, M. Noguchi, H.Yakuwa, M. Miyasaka, K. Miyoshi, K. Kosaka and Y. Fukuda, CORROSION/99, Paper No.87, San Antonio TX, NACE (1999).
- 42) Technical Report of Sumitomo Metal Industries, Ltd., (1995).
- 43) Y. Kawahara, M. Nakamura, H. Tsuboi and K. Yukawa, *Corrosion*, 54, 576 (1998).
- 44) M. Noguchi, K. Matsuo, H. Sakamoto, S. Ueda and Y. Sawada, Proceedings of JSCE Materials and Environments 2003, p.235 (2003).
- 45) T. Isiyama, Y. Kawahara and H. Nishimura, 15th Proceedings of JSWME Annual Conference, Takamatsu City, (2004).
- 46) Y. Kawahara, *Corrosion Science*, 44, 223 (2002).
- 47) Y. Kawahara, K. Sasaki, Y. Nakagawa, K.Takahashi and S. Morii, Proceedings of JISI Conference, 11, 109 (1998).
- 48) Y. Kawahara, JIM Seminar Text "Basic Science and Application of High Temperature Corrosion and Protection in Energy Conversion and Environmental Equipments", p.39, (2001).
- 49) Y. Kawahara and M. Kira, *Zairyo-to-Kankyo*, 46 [1] 8 (1997).
- 50) P. D. Miller, H. H. Krause, D. A.Vaughan and W. K. Boyd, *Corrosion*, 28, 274 (1970).
- 51) M.Uekado, Y. Kamei and K. Hujii, *J.Japan Inst. Metals*, 66 [6] 576 (2002).
- 52) Y. Kawahara, M. Kira and M. Ike, CORROSION/2001, Paper No.01159, Houston TX, NACE (2001).
- 53) JSSA, 2003 Report on Standardization of High-Temperature Corrosion Test Method in Metallic Materials (2004).
- 54) Y. Kawahara, *J. Japan Inst. Metals*, 66 [6] 583 (2002).
- 55) S. Ono, T. Inaba, T. Irie and H. Kiuchi, *J. Japan Inst. Metals*, 66 [6] 569 (2002).

(2004 年 12 月 15 日受理)

要 旨

廃棄物発電プラントでは高効率、低公害、メンテナンスフリーなどの性能向上を図る上で構成材料の高温腐食防止技術が鍵となっている。ごみの高カロリー化、環境規制強化などの社会情勢変化に応じて腐食環境が過酷化し、燃焼改善、最適設計などによる腐食性の軽減がなされてきた。さらに、ボイラ蒸発管を主体に金属溶射、溶接肉盛などの耐食コーティングを用いた寿命向上技術が開発、適用され、また、過熱器においても 316 系ステンレス鋼、高 Cr 高 Mo・Ni ベース合金管の利用と腐食メカニズムの解明により、現在では 673 K/3.9 MPa を超える蒸気条件が可能となっている。本解説ではおよそ 30 年にわたる廃棄物発電プラントの腐食防止および耐食材料に関連した主な実用技術の開発と今後の課題について説明する。

キーワード 廃棄物発電プラント、高温腐食防止技術、耐食材料、溶射、溶接肉盛、高温腐食メカニズム、腐食モニタリング、保護性スケール、腐食試験法