自溶合金溶射によるボイラー蒸発管の長寿命化

Extending the Service Life of Furnace Wall Tubes Using Self-Fluxing Alloy Coatings

松原 洋一*・竹屋 昭宏*

Yoichi MATSUBARA and Akihiro TAKEYA

Key Words: Corrosion Resistance, Heat Treatment, Incinerator Boiler Tubes, Self-Fluxing Alloy

Extending the Service Life of Furnace Wall Tubes Using Self-Fluxing Alloy Coatings

1. 緒 言

ごみ発電はごみ焼却時に発電を行う方式である。¹⁾ ごみ焼却炉はボイラーの発電効率向上を目的として、高温、高圧化が進められている。その結果、ボイラー蒸発管の腐食が激しくなり、耐高温及び耐食性の向上を目的として、各種溶射及び肉盛が実施されている。従来では、プラズマ、フレイム溶射による Ni-Cr-Si-B、Ni-Cr、Cr₃C₂-Ni-Cr 被覆、溶接による Inconel 625 の肉盛等が使用されている。溶射法は肉盛溶接に比較して、低価格であり、製品歪がなく、取付け作業が容易になり優位性がある。しかし、従来の溶射法では、燃焼ガスや焼却灰中に含まれる腐食性ガス (HCl 等) がこれら溶射皮膜へ侵入し、母材の腐食や皮膜の膨れが生じ、加速的に劣化が進行して剥離すると言った報告がある。²⁾ すなわち、寿命向上のために、皮膜の緻密化が有効であり、再溶射した自溶合金溶射皮膜は緻密で密着力が高く、長期間の耐久性が期待できる。³⁾

そこで、本研究はボイラー蒸発管に自溶合金を溶射後、高周波誘導加熱で再溶融処理を行い、台湾で実機の一部に取付けての評価試験による皮膜の耐食性、耐久性の評価を行った。台湾には 22 か所のごみ発電所があり売電しているが次のような問題があった。

1994、1995 年に樹林、新店ごみ発電所が建設されたが、ボイラー蒸発管が腐食により、3-4 年で取替えられ、発電効率低下の原因になっていた。

更に、樹林ごみ発電所では、1998 年に焼却炉第一燃焼室の水冷壁 (ボイラー蒸発管) に Cr₃C₂-Ni-Cr を HVOF 溶射で 200-300 μm 被覆したが、3 年で多くの剥離を生じた。そこで、新しい耐食性ボイラー蒸発管として、Inconel 625 の肉盛やクラッドチューブを検討したが、高価格であり、断念していた。

このような時期に、樹林ごみ発電所では高周波誘導加熱による自溶合金溶射ボイラー蒸発管を実機の一部に取付け

ての評価試験を実施して頂き、約 2 年後に、腐食は見られず、高評価を得た。その結果、更に自溶合金溶射し高周波誘導加熱を行った 11 パネルを焼却炉前壁に取付けた後、半年毎に皮膜評価検査を行ったが、腐食は見られず高耐食性が評価された。

次に、鹿草ごみ発電所の 2 基の焼却炉第一燃焼室で 132 パネル (450 m²)、新店ごみ発電所では、2 基の焼却炉第一燃焼室で 92 パネル (500 m²) に自溶合金溶射を行った。

結果は良好でその後、台湾のごみ焼却炉ボイラー蒸発管に高周波誘導加熱による自溶合金溶射皮膜の高耐食性が注目されて、次々と採用された。

このように、高周波誘導加熱による自溶合金溶射皮膜の有効性が評価され、実機のプラントに採用された経緯や耐久性評価を行った結果について、またボイラー蒸発管の開発状況について紹介する。さらに、台湾でごみ焼却炉のボイラー蒸発管の長寿命化が高く評価されたので、下記に示すように 2006 年から 2008 年までにアメリカ及び欧州での国際会議等で発表した。その結果、自溶合金溶射のボイラー蒸発管 (ACT & P) を高く評価され、今後その効果が期待されている。

- 1) ITSC: International Thermal Spray Conference & Exposition
May 15-18, 2006, Seattle, Washington, USA
Title: Advanced Coatings on Furnace wall Tubes
溶射国際会議で基礎試験及び実機試験を発表した。⁴⁾
- 2) Journal of Thermal Spray Technology: Technical Note
Volume 16(2):195-201 June 2007
上記の ITSC 発表後に JTST から依頼があり投稿した。⁵⁾
- 3) WTE: West to Energy: May, 9-10, 2007, Bremen Exhibition Center, Germany
ごみ発電の国際会議で ACT&P を発表と出展した。
- 4) NACE: International Corrosion 2008 Conference & Expo
March 16-20, 2008, New Orleans, Louisiana, USA
Title: Extending the Service Life of Furnace Wall Tubes

* 第一高周波工業(株) 技術統括部 (〒 210-0866 川崎市川崎区水江町 1 番地 45 号)

Technical Division, DAI-ICHI HIGH FREQUENCY CO., LTD (1-45, Mizue-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa, 210-0866, Japan)

Table 1 Chemical compositions of powder and substrate

	Chemical Compositions mass%					
Powder	Ni	Cr	Si	B	Mo	W
A	Balance	15	4.3	3.1	2.5	
B	Balance	18	4	3.5	16	
C	Balance	9.8	2.8	2	1.6	32.9
D	Balance	37.1	3.4	3.6	3	
E	Balance	15	4	3.2		
Substrate	Ni	Cr	Si	B	Mo	Fe
Cr Cast		24.8				balance
SUS304	8.7	18.4	0.4			balance
SUS309	13.9	22.2	0.6			balance

Fig. 3 Schematic diagram of furnace

Fig. 1 Corrosion test results of 50 Vol.% HCl solution.

Fig. 2 Corrosion test results of 50 Vol.% H₂SO₄ solution.

Using Thermal Sprayed Coatings

世界最高峰の国際腐食会議で発表と出展した。⁶⁾

- 5) WTER: Waste-To-Energy Research and Technology
October, 15-17, 2008, Columbia University, New York, USA
ごみ発電の国際研究会で発表と出展した。

2. 自溶合金溶射の特性について

ボイラー蒸発管では燃焼ガス中や焼却灰中に含まれる Cl、S やこれらの化合物との反応により、高温腐食が発生し、減肉が進行する傾向がある。このようなボイラー蒸発管へ

Fig. 4 Dimensions of test unit

の溶射材料の選定を目的として基礎試験として模擬環境の腐食試験を行った。

供試材には、母材として圧延鋼板（材質：JIS SS400、形状：10 × 10 × 5 mm）、溶射材料として **Table 1** に示す組成の自溶合金材料を用いた。また、比較材として、高 Cr 鋳鉄、JIS SUS304、SUS309 を用いた。供試材は母材をブラスト後、各種溶射材料を J-3 Gun (Colmonoy Spraywelder) により適正条件（膜厚：1.2-1.5 mm）で溶射し、次に高周波誘導加熱（加熱温度：Max. 1323 K）により再溶融した。⁷⁾ 供試材の裏面をプラスチックマスキングした後に、50 Vol.% 塩酸水溶液及び硫酸水溶液（313 K）に 72 時間浸漬して腐食重量減を測定した。

Fig. 1 及び **Fig. 2** に 50 Vol.% 塩酸水溶液（313 K）及び硫酸水溶液での腐食試験結果を示す。高 Cr 鋳鉄、SUS304 及び SUS309 に比較して、A、B、C、D、E の自溶合金溶射材料の耐食性は優れており、ほぼ同等である。従って、A の溶射材料は耐食性が良く、低価格であり、作業性もよいので、ボイラー蒸発管の溶射材料として採用することにした。次に基礎試験で選定した自溶合金溶射を実施したボイラー蒸発管を **Fig. 3** に示す焼却炉の A の箇所に取り付けて 24 ヶ月間使用後に腐食減肉量を調査した。

供試材には、母材として炭素鋼鋼管（材質：STB340、形状：φ 76.2 × t6 × 990 mm）を用い、**Fig. 4** に示したパネル形状に組み立て溶接加工した。

Fig. 5 Appearance of furnace wall tubes

Fig. 6 Cross sections of furnace wall tubes

Table 2 Thickness of wall tubes after 24 months

Thickness (mm)	Untreated Tubes	Treated Tubes		
	a b c	d e	f g	h
Before	5.4	6.9	7.2	7.2
After	4.4	6.9	7.0	7.1
Loss	- 1.0	0	-0.2	-0.1

前記基礎実験と同じように、母材をブラスト後、J-3 Gun (Colmonoy Spraywelder) を用い溶射し、高周波誘導加熱により再溶融した。実機評価試験にて24ヶ月間使用後のボイラー蒸発管の外観写真を Fig. 5 に示す。溶射部は金属光沢が残っているが、一方、未溶射部は腐食され多くの酸化物が見られる。

Fig. 6 及び Table 2 に供試材の中央部の管厚を超音波厚計で測定した結果を示す。溶射(d-h)部はMax. 0.2 mm、未溶射(a-c)部はMax. 1.0 mmの腐食減肉量が見られた。以上の結果、本研究の自溶合金溶射を実施したボイラー蒸発管の耐食性の向上が認められた。

次に未溶射部のボイラー蒸発管付着酸化物を分析した結果を示す。Fig. 7 に示すように、表層部には K_2SO_4 、 $NaCl$ 、 Fe_2O_3 が見られ、酸化物の内層部には $FeCl_2$ 、 Fe_2O_3 が見られる。このことは次式に示すように Cl と Fe が反応したこ

Fig. 7 Electron Probe Micro Analyzer analysis results of surface furnace wall tubes

Fig. 8 Energy dispersive x-ray analysis of treated tubes after service

とを示している。(1) 式に示すように、Ash Layer には $NaCl$ と KCl が SO_2 、 O_2 と反応して Cl_2 ガスが鉄パイプの表面に付着する。(2) 式に示すように、 Cl_2 ガスは $FeCl_2$ を形成する。次に(3)、(4) 式に示すように、 O_2 、 Fe_3O_4 と反応して、再び Cl_2 を発生する。⁸⁻¹⁰⁾

次に溶射部のボイラー蒸発管付着酸化物を分析した結果を Fig. 8 に示す。自溶合金の主成分である Ni 、 Cr はほぼ見られず、皮膜の酸化による損耗がないと考えられる。また、ミクロ組織観察結果 Fig. 9 に示すように、皮膜の減少

Fig. 9 Microstructure of treated tubes after service

Specification:
 $X < 6 \text{ mm}$, $Y < 4 \text{ mm}$, $Z < 3 \text{ mm}$,
 Length $< \pm 3 \text{ mm}$, Width $< 3 \text{ mm}$
 Coating Thickness $> 1.2 \text{ mm}$

Fig. 10 Dimensions of furnace wall tubes

Table 3 Flame spraying and induction heating conditions

Flame Spraying Conditions		
Operation Gas	O ₂	0.22 MPa, 45 l/min
	C ₂ H ₂	0.10 MPa, 28 l/min
Powder Feed Rate		76 g/min
Coating Thickness		1.2-1.5 mm
Induction Heating Conditions		
Input Power		150 kW
Temperature		1273-1323 K
Coil Moving Speed		1.5 mm/s

Fig. 11 Appearance of induction heating

Fig. 12 Appearance of induction bending

は見られない。以上の実機による評価試験結果から自溶合金溶射はボイラー蒸発管として耐食性の向上が認められ、実機への採用が期待された。

3. 実機の実証試験について

自溶合金溶射ボイラー蒸発管がごみ焼却炉第一燃焼室において、実機採用され、更に、実機試験及び実用化試験を行った。Fig. 10 に示す製作仕様で、炭素鋼鋼管（材質：STB340、形状： $\phi 76.2 \times t6 \times 6 \text{ m}$ ）を溶接組立加工して 11 パネル（5 Tubes $\times 6 \text{ m}$ / パネル）のボイラー蒸発管を製作した。¹¹⁾

ボイラー蒸発管をブラストした後に、J-3 Gun を移動させ

て、Table 3 に示す条件で自溶合金溶射を行った。その後、Table 3 に示す条件で高周波誘導子を順次移動させて高周波誘導加熱により再溶融処理を行った。Fig. 11、Fig. 12 に Straight unit の高周波加熱の再溶融処理及び Roof unit の高周波加熱の曲加工状況を示す。

高周波誘導加熱はガス加熱や溶接肉盛り方法に比較して、処理時間が短く、製品の歪が小さい。Fig. 13、Fig. 14 に示すように、縦曲がり（ ΔX ）は 4 mm 以下、横曲がり（ ΔY ）は 3 mm 以下である。このように製品歪が小さければ、パネルを組立時に、作業効率が良い。

この 11 パネルは Fig. 15 に示すように、樹林ごみ焼却炉において炉床から 20 m の位置に取り付けられた。2003 年

Fig. 13 Distortion of the units after induction heating (ΔX)

Fig.15 Position of test units in furnace front wall (11 units)

Fig. 14 Distortion of the units after induction heating (ΔY)

Table 4 Thickness of furnace wall tubes after 1 and 2 years

Unit Numbers	21-23 (mm)	1-3 (mm)	24-31 (mm)	4-11 (mm)
Inspection Year	Untreated Units	Treated Units	Untreated Units	Treated Units
2003.4	6.7-6.9	8.2-8.4	6.8-6.9	
2003.10	5.6-5.9	8.2-8.3	5.9-6.3	
2004.4	5.0-5.4	8.1-8.4	5.2-5.5	8.7-9.0
2004.10	3.9-4.2	8.2-8.4	4.0-4.3	8.7-9.1
2005.4	2.9-3.2	8.2-8.3	3.2-3.6	8.7-9.0
2005.10	2.1-2.3	8.1-8.4	2.2-2.5	8.7-9.0
2006.4	Replaced	8.1-8.3	Replaced	8.7-8.9

にボイラー蒸発管の内、未溶射パネル (No:21-31)、溶射パネル (No:1-3) を取り付けた。次に 2004 年に溶射パネル (No:4-11) を取り付けてボイラー蒸発管の耐久性を調査した。

ボイラーの操業条件として、ごみの種類は一般ごみ、炉燃焼温度は Max. 1323 K、蒸気圧は 5 MPa である。Table 4 に示すように、未溶射管は 1 年間で約 1.5 mm 程度に管厚が減少し、3 年後に取替えられる状況である。これに比較して、溶射管は 3 年後にも殆ど管厚の減少は見られなく、実証試験での耐食性は良好であった。

4. 実機の応用試験について

実機での実証試験において、自溶合金溶射したボイラー蒸発管の耐食性が良好の結果から、台湾のごみ焼却炉のボ

イラー蒸発管に大量に採用された。¹²⁾

まずは、鹿草ごみ焼却炉 (Capacity: 450 ton/day, Max. Temperature: 1323 K, Waste Type: Domestic Garbage + 20 ~ 50 % Industrial Waste) で自溶合金溶射したボイラー蒸発管が大量に採用された。ボイラー管は (60.3 mm in diameter, 5 mm thick, length of 4.8 to 8.6 m, ASME SA210GrC carbon steel tubes) を使用した。パネルは Fig. 4 に示すように (長さ: 4.8-8.6 m、幅 450 mm) に溶接組立加工し、約 450 m² を製作した。このパネルに Table 3 に示す条件で自溶合金溶射を実施した。2004 年に Fig. 16 に示すように、第一燃焼室の炉床から 26.1 m から 30.7 m の位置に取り付け、6 か月毎に管厚検査と表面検査を行った。

次に新店ごみ焼却炉 (Capacity: 450 ton/day, Max Temperature: 1323 K, Waste Type: Domestic Garbage) で自溶合金溶射したボイラー蒸発管が大量に採用された。ボイラー管は (76.2 mm in diameter, 6 mm thick, length of 6 m, ASME SA192 carbon steel tubes) を使用した。パネルは (長さ: 6 m、

Fig. 16 Schematic diagram of furnace (Lutsao plant).

Fig. 17 Schematic diagram of furnace (Hsintien plant)

幅 500 mm) に溶接組立加工し、約 150 m² を製作した。

この Table 3 に示す条件で自溶合金溶射を実施したパネルを、2005 年に Fig. 17 に示すように、第一燃焼室の炉床から 19.7 m から 25.7 m の位置に取り付け、6 か月毎に管厚検査と表面検査を行った。

新店ごみ焼却炉では従来ボイラー蒸発管はモルタル塗装していたが、2005 年 10 月に溶射したボイラー蒸発管では約 50 m² の範囲をモルタル塗装なしに取り付けた。

Fig. 18 に示すように、焼却炉の燃焼温度は 1263 K から 1193 K に低下し、スーパーヒーターの温度は 873 K から 793 K まで低下したが、燃焼効率はアップしている。温度

Fig. 18 Furnace temperature and WTE conversion rate (Hsintien Plant).

Fig. 19 Thickness of furnace wall tubes after service at aheight of 27.2 meters from the floor (LuTsao Plant).

低下により、焼却炉の耐久性が伸び、メンテナンスコストの軽減が期待される。

鹿草ごみ焼却炉でも同様に、2004 年 10 月に溶射したボイラー蒸発管を約 450 m² の範囲（2 炉分）を従来のモルタル塗装なしに取り付けた。2 年以上経過しても Fig. 19 に示すように殆ど溶射皮膜の減少は見られなかった。

Table 5 には、ボイラー蒸発管への施工実績を示すように、2004 年に台湾で実機での実証試験で評価を得て、2010 年までに約 5000 m² の自溶合金溶射が採用されている。

5. 結論

台湾ではごみ焼却炉の第一燃焼室のボイラー蒸発管壁において、炭素鋼ボイラー蒸発管では年間で 1 mm から 1.5 mm 程度減肉しており、3 - 4 年でボイラー蒸発管の取替えが必要であったが、自溶合金溶射を施工したボイラー蒸発管では、2003 年 4 月から 2 年間使用後では減肉はほとんど認められてない。

この結果、2004 年には溶射面積 600 m²、蒸発管 200 units

Table 5 Distribution of Treated Panels in Waste-to-Energy Plants in Taiwan

Supply Year	WTE Plant	Capacity (Ton/Day)	Units (Numbers)	Area (m ²)
2004	Shulin	1350	11	44
2004	Lutsao	900	132	450
2004-2005	Houli	900	90	180
2005-2006	Hsintien	900	92	500
2005-2006	Taoyuan	1350	80	282
2006	Shulin	1350	70	469
2007	Wurih	900	132	432
2007	Renwu	1350	50	103
2008	Gang Shan	1350	198	900
2008	Renwu	1350	120	200
2009	Keleeng	600	75	195
2009	Taoyuan	1350	17	82
2010	Bali	1350	128	750
2010	Lutsao	900	86	420
Totals			1281	5007

(パネル)、2005年には溶射面積 800 m²、蒸発管 200 units (パネル) を製作し、ボイラー蒸発管の寿命向上が図れた。

ごみ焼却炉のボイラー蒸発管の寿命向上に自溶合金溶射の有効性を確認できた。

また、自溶合金溶射は高周波誘導加熱を活用することにより、品質の均一化、加熱歪の減少、作業性の向上でトータルコストダウンを確立できた。

2004年から2010年までに自溶合金溶射をした約 5000 m²のボイラー蒸発管を納入して、現在も定期点検時に外観検査や管厚検査を実施しているが、現状では管厚減少等は見られておらず、自溶合金溶射をしたボイラー蒸発管の耐食

性向上と長寿命化が期待できる。

また、ボイラー蒸発管の耐高温、耐食性の向上により焼却炉内温度を Max. 1323 K 以内に管理し、完全燃焼させればダイオキシンの生成を抑制することが出来る。

また今後も実績を重ね実機での評価を継続することで、ごみ焼却炉の過熱管及び類似の熱交換器での更なる活用が期待できる。更に、台湾以外の市場 (EU, USA, ASIA, JAPAN) でもこれらの実績の評価や活用が期待されている。

謝 辞

本研究において、共同研究社の Flourishing Enterprise Co.Ltd.、実機試験と積極的に採用して頂いた Sino Environmental Services Corp.、Onyx Ta-Ho Environmental Services Co.,Ltd.、ご指導いただいた秋田大学の佐藤芳幸先生に心より感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 吉葉正行：日本機械学会 No. 04-2 (2004) 401-406
- 2) 山田勝弘、遠山一廣：防錆管理、10 (1995) 381-385
- 3) 増田伸光、曙紘之、福本昌弘、清水真佐男：日本機械学会 No. 03-1 (2003) 155-156
- 4) Y. Matsubara, Y. Sochi, M. Tanabe and A. Takeya : Proceedings of the 2006 ITSC May 15-18, 2006, S4_5-11162
- 5) Y. Matsubara, Y. Sochi, M. Tanabe and A. Takeya : Journal of Thermal Spray Technology, Technical Note, 16-2 (2007) 195-201
- 6) Y. Matsubara, Y. Sochi, M. Tanabe and A. Takeya: NACE, International Corrosion 2008, 08444/1-13
- 7) N. Takasaki, A. Ohmori, A. Tomiguchi and Y. Sochi: ITSC '92 (1992) 273-278
- 8) 占部武生：防錆管理、12 (1995) 445-451
- 9) 佐藤芳幸、原基：高温学会誌、28-5 (2002) 219-225
- 10) 佐藤芳幸、石川博也、：日本金属学会誌、66- 6 (2002) 590-596
- 11) 難波一夫、溝豊、梶谷一郎：石川島播磨技報、28-3 (1998) 181-188
- 12) 吉葉正行：高温学会誌、28-5 (2002) 188-201