Original Paper

Elucidation of Ash Deposition Mechanisms with Interfacial Reaction

Hiroshi NAGANUMA *¹, Nobuya IKEDA *¹, Tadashi ITO *², Fumio SATO *³, Kazuaki URASHIMA *⁴,
Tsuyoshi TAKUWA *⁴, Ryo YOSHIE *⁴ and Ichiro NARUSE *⁴

(Received October 1, 2008)

界面反応を伴う石炭灰付着機構の解明

長沼 宏*¹, 池田信矢*¹, 伊藤 正*², 佐藤文夫*³, 浦島一晃*⁴, 多久和毅志*⁴, 義家 亮*⁴, 成瀬一郎*⁴

In order to control ash deposition on heat exchanger tubes in coal or woody biomass combustion boilers, surface treatment of the tubes, using a thermal spraying technique, was proposed in this study. The ash deposition mechanisms were elucidated, based on physical and chemical aspects, under the condition of long exposure period. First, adhesive force (S_b) between ash and alloy surface at high temperature was measured. As the physical aspect, S_b increased with an increase of the exposure time and could be predicted by an improved logistic function. Moreover, S_b depended on the temperature, so that an interface reaction controlled the increasing rate of adhesive force. As the chemical aspect, the interface between the ash deposition and alloy was observed and analyzed by a SEM-EDS and a FE-EPMA to consider the mechanisms of an increase of the adhesive force. The result showed that S and Na contained in the ash composition diffused into the alloy and that Fe mainly composing of the alloy specimens also diffused into the ash deposition. The diffusion coefficient of Fe into the ash deposition was also calculated by the results of a point elemental analysis. These results suggested that the interfacial reactions of the ash particles with the alloy affected the increase of adhesive force.

Key Words

Pulverized coal boiler, Ash deposition, Alkali metal compounds, Surface treatment technology, Fouling and slagging

1. 緒 言

微粉炭やバイオマスなどの固体燃料の燃焼過程で生成する灰の一部は熱交換用の伝熱管表面に付着し、スラッシングやファウリングといった伝熱阻害やボイラ運転障害などの弊害を引き起こすことが多く報告されている¹⁾²⁾。石炭灰の伝熱管に対する付着挙動については、神谷³⁾や二宮⁴⁾⁵⁾、Raask¹⁾等の総説に詳細にまとめられている。また、このような実用上の課題を解決するために、これまで様々な研究が取り組まれ

ており、ボイラ燃焼条件における灰付着機構の解明⁶⁾、事業用ボイラにおける灰付着経時変化の実測⁷⁾、微粉炭反応場における灰付着挙動の評価⁸⁾、ボイラモデルにおける付着挙動解析⁹⁾、石炭ガス化炉における伝熱面温度と付着挙動に関する解析¹⁰⁾、灰粒子と溶融特性および液相率の相関性に関する評価¹¹⁾などが実施されている。しかし、近年、発電効率のさらなる向上のために蒸気温度条件が上昇していること、電気事業者による新エネルギー等の利用に関する特別措置法 (RPS 法) の施

- * 1 Tohoku Electric Power Engineering & Construction, Co., Ltd.
53, Shinnakahori, Iidoi, Rifu, Miyagi-gun, Miyagi 981-0113, Japan
- * 2 Nippon Welding Rod Co., Ltd.
7800 Nakase, hamakita-ku, Hamamatsu-shi, Shizuoka 434-0012, Japan
- * 3 Tohoku Electric Power Co. Inc.
2-1, Nakayama, 7-choume, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 981-0952, Japan
- * 4 Nagoya University
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan

- * 1 東北発電工業(株)
〒 981-0113 宮城県宮城郡利府町飯土井字新中堀 53
- * 2 日本ウェルディング・ロッド(株)
〒 434-0012 静岡県浜松市浜北区中瀬 7800 番地
- * 3 東北電力(株)
〒 981-0952 宮城県仙台市青葉区中山 7 丁目 2 番 1 号
- * 4 名古屋大学
〒 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

行により、木質バイオマスなどの固体燃料の混焼が進められていることなど、微粉炭燃焼ボイラにとってより厳しい運転条件が課される可能性がある¹²⁾。

そこで著者らは、その対策として、伝熱管の表面改質による灰付着制御技術を提案した¹³⁾。既報¹³⁾では、溶射法によって伝熱管表面を改質し、その伝熱管を用いて灰の付着実験を実施したところ、灰付着時の付着界面に生成する凝縮液相成分が灰付着の成長に影響する可能性を示した。とくに、ガス流れが伝熱管に衝突するよどみ点を中心に成長した付着層の裾野付近（よどみ点から45°～60°の位置）では、数 μm の小粒径灰粒子とNaやKといったアルカリ成分が選択的に捕捉されていることを明らかにした。灰の付着層は成長と自重による脱落とを繰り返すが⁷⁾、裾野付近においては付着層が残留し、長期間の堆積によって生じる伝熱管の高温腐食や¹⁴⁾¹⁵⁾、界面反応¹⁶⁾¹⁷⁾が報告されている。一方、伝熱管を模擬した金属材料と石炭灰の付着界面における現象に関する実験・考察は、Mozaら¹⁸⁾¹⁹⁾およびAbbottら^{20)～22)}が溶融灰の金属表面に対する濡れ性と付着力との相関を報告している。また、Kamiyaら²³⁾は、高温場におけるアルカリ金属の凝縮成分を模擬した灰粒子の付着力について詳細に報告している。しかし、実機条件のように長期間に渡った付着界面における付着挙動と関連付けた反応機構に関する実験・考察は、報告事例が少ないのが現状である。

そこで本報では、実際の付着灰と伝熱管の温度環境等を模擬した実験条件で、長期間に渡って進行する界面反応について、付着力を直接測定することによって評価した。また、付着力測定後の試験片の付着界面をSEM-EDS（走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線元素分析装置）およびFE-EPMA（電界放出型電子プローブマイクロアナライザ）により観察・分析することにより、界面で生じている反応についても考察した。

2. 実験装置および方法

2.1 付着力測定

灰粒子と金属試験片間の付着力の経時変化測定は、Fig. 1に示す1 kN容量のロードセルを搭載したテーブル型引張試験機に電気炉と恒温水循環ユニットを設置したものを使用した。電気炉は容量8 kWで、 $\phi 25 \times 40\text{mm}$ の金属試験片および合成灰ペレットの周囲を覆っている。また、恒温水循環ユニットによって冷却された12℃の水で試験片の下部を冷却している。

本実験で使用した合成灰の組成をTable 1に示す。Table 1中の石炭灰はTable 2に示す45 μm アンダーの（財）石炭エネルギーセンター標準試料石炭灰（SA016）であり、これに微量のアルカリ硫酸塩（ Na_2SO_4 ：融点 1157K、比重 2.7 および K_2SO_4 ：融点 1342、比重 2.67 をそれぞれ 0.7mol%、粒径 45 μm アンダー）およびバインダとして Benavidez ら²⁴⁾の灰成形体作成に用いられているポリビニルアルコール（完全けん化型）を 6.119g の合成灰に対し 1.0ml 添加した。その後、混練、ペレタイザにて 20MPa $\times$ 1 h 加圧、24h 乾燥させて灰粒子ペレ

Fig. 1 Schematic of tension tester at high temperature

Table 1 Compositions of ash sample employed

Ash composition	[wt%]
Fly ash (SA016)	96.8
K_2SO_4	1.4
Na_2SO_4	1.8

Table2 Compositions of fly ash SA016

Ash fusion temperature	Oxidizing	Initial deformation hemisphere flow fluid	[K]	
				1543
				1563
				1573
Ash composition		SiO_2	[wt%]	63.10
		Al_2O_3		20.45
		Fe_2O_3		3.99
		TiO_2		0.94
		CaO		5.84
		MgO		1.37
		Na_2O		1.02
		K_2O		1.76
		P_2O_5		0.21
		SO_3		0.49
		V_2O_5		0.04
		MnO		0.01

トを作製した。ペレットのサイズは $\phi 25 \times 8\text{mm}$ である。なお、アルカリ硫酸塩を添加した理由は、付着界面に濃縮すると指摘されている^{13)25)～28)}アルカリ金属成分や硫酸分を模擬するためである。

実験は、まず、金属試験片（SUS304 製 $\phi 25\text{mm}$ ）をアセトンにより超音波洗浄器で脱脂した。つぎに、この金属試験片を引張試験機下部に取り付け、その上に合成灰ペレットを設置した。なお、合成灰ペレットにはペレットの中心温度を測定するための深さ4 mm $\times$ 直径8 mmのくぼみを設けた。ペレット設置後、上部試験機ロッド（SUS304）を30Nの押付け圧で偏荷重にならないよう調整して密着させ、昇温を開始した。設定温度までの昇温時間は約1時間であり、この設定温度に達したあとは各保持時間まで常に30～40Nの押付け圧を保持するように制御した。引張荷重は、0.5mm/minの速度で上部ロッドを上方向に移動させることにより測定し、付着力を算定した。Table 3に試料の設定温度条件を示す。なお、実験の温度条件は電気炉内温度（表中のFurnace Temperature）で表示し、Ash Temperatureは灰ペレットの中心温度および

Table 3 Temperature conditions of measurement experiment of adhesive force

	Case1	Case2	Case3	Case4	Case5
Furnace Temperature [K]	1233	1253	1273	1293	1313
Ash Temperature [K]	1151	1178	1195	1216	1235
Specimens Temperature (100h) [K]	674	733	865	896	922

Specimens Temperatureは金属試験片表面から3 mm下の温度である。

2.2 付着界面分析

引張試験後の灰ペレットと金属試験片を一緒にエポキシ樹脂で固化し、縦断面を切断・研磨して、界面観察・分析用試料を作製した。そして、FE-EPMA および SEM-EDS で付着界面の灰粒子と金属試験片の観察・分析を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 付着力

測定された引張荷重から(1)式にて付着力を求めた。

$$S_b = \frac{(L_{\max} - L_{\text{ini}})}{A} \quad (1)$$

ここで、 S_b は付着力 [kN/m²]、 $L_{\max}$ は引張試験時に計測された最大引張荷重 [kN]、 L_{ini} は試験機ロッドを上方向へ移動させる直前の初期引張荷重 [kN] および A は金属試験片と灰ペレットが接触している付着面積 [m²] である。

Fig. 2に、約1500hまでの付着力経時変化の実測値をプロットとして示す。本図より、まず、付着力が時間とともに増大する傾向にあることがわかる。石炭灰と伝熱管材料の間に発生する付着力としては、静電気力、ファンデル・ワールス力、液架橋力が考えられているが¹⁾、Raask が示す Hamaker 定数等の値を用いて計算したファンデル・ワールス力よりも、液架橋力のほうが2桁以上大きな値となり得ることから、本図のように大きな付着力は液架橋力に起因する可能性がある。

Fig. 2 Relationship between adhesive force and keeping period of sample

液架橋力については、まず灰粒子の焼結による粒径変化を考察する必要がある。本試験条件(灰成分および試験温度)では、Frenkel model¹⁾により粒子間ネック半径を算定すると、粒子径を10 μmとした場合、1000時間経過で $1.0 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ (温度条件1100K)程度と算定される。また、SEM-EDS分析により界面近傍の灰粒子を経時的に観察した結果、顕著な粒径変化や焼結は生じていないことを確認したことから、試験中の灰粒子の粒径変化は無視できうるものといえる。それらのことから、液架橋力は本試験条件では、液架橋力を形成している液相の表面張力とその液相が形成する接触角の関数となる。時間の経過とともに液相成分の粘性や組成が変化する場合、表面張力や接触角が変化し液架橋力が変化する可能性はあるものの、界面付近の温度がほぼ一定であること、液相組成の変化により接触角が小さくなると表面張力が小さくなり全体の液架橋力に大きな変化は現われないので、液相成分の特性変化は無視できるものと考えられる。また、機械的な力として、灰ペレットの灰粒子が金属試験片の表面の微小な凹凸に入り込むことによって形成されるアンカー効果も考えられるが、金属試験片の表面粗さはJIS B0601で規格化されている R_z [μm](十点平均粗さ)および S_m [μm](凹凸平均間隔)がそれぞれ2.97 μmおよび37.02 μmであり(表面粗さ・形状測定器フォームタリサーフ：ランクテラーボブソン社製で測定)、既報¹³⁾やYostら²⁹⁾が定義した(2)式で表される表面積増加率 M は本金属試験片では1.03と小さく、アンカー効果による付着力経時変化も大きな値とはならない。

$$M = 1 + \left(\frac{2R_z}{S_m} \right)^2 \quad (2)$$

以上の考察から、付着力の経時変化は付着界面における何らかの化学反応が起因しているものと推定できる。

試験機から出力される切断時の灰ペレットの伸び量 [mm]で付着力を整理すると、Fig. 3となる。なお、各プロットはFig. 2に対応している。本図より、全ての条件において伸び量と付着力との関係が同一近似曲線状のっており、灰ペレットの破壊等による異常値が出力されていないことを裏付けている。また、Fig. 2では付着力が試験温度に依存していること、全ての温度条件について共通してS字形のシグモイド曲線となっていることがわかる。この温度依存性は、界面の化学反応が付着力に影響を与える可能性を示しているが、界面における反応としては高温腐食が考えられる。金属試験片として用いたSUS304はC含有量が0.08%以下のオーステナイト系ステンレス鋼であり、本試験温度条件における加熱に対して炭化物(Cr_{23}C_6)が析出して、その隣接部にCr欠乏帯が生じることがある。このCr欠乏帯は耐食性に乏しいため、選択的に高温腐食が進行する場合がある³⁰⁾。本試験においても、後

Fig. 3 Relationship between elongation of ash pellet and adhesive force: $\Delta l (= l_1 - l_0)$ represents elongation of ash pellet, where l_0 is the initial thickness of ash pellet and l_1 is thickness on break away

述するFig. 5の最下段に示すとおり、Crの偏析やSの濃縮、Feの拡散が相関を持って生じている様子がうかがえる。以上のように、金属表面での欠乏帯の偏析・不均一性に起因した腐食反応などの界面反応が付着力増加に関与している可能性が考えられる。

そこで、得られた実測データから、シグモイド形状の関数であるロジスティック関数を一部修正し、(3)式に示す付着力増加の予測式を求めた。

$$S_{0, \text{prediction}} = \frac{at^{1/2}}{1 + b \exp(-kt)} \quad (3)$$

t : 時間 [h] a, b, k : 定数 [-]

(3)式中の定数は、温度条件によって決まる定数である。本式より求めた予測値をFig. 2中に実線で示す。各定数については収束値としてTable 4のような結果が得られ、(3)式で精度良く付着力を予測できることが明らかとなった。

この近似した(3)式を用いれば、付着力増加速度 K は(4)式から算出できる。

$$K = \frac{dS_0}{dt} \quad (4)$$

また、Case 1～5までの付着力増加速度をFig. 4に示す。全ての条件で付着力増加速度が急上昇し極大値を有することがわかり、その極大値は試験温度条件が高いほど早い時間に出現している。また、極大値での付着力増加速度の大きさは試験温度に比例している。さらに、Fig. 4に、試験時間50時間、

Fig. 4 Time change of K and Arrhenius plots of K : K represents an increasing rate of adhesive force

150時間および250時間における付着力増加速度のアレニウスプロットを合わせて示す。本図の横軸は、より界面温度に近似させるため、灰ペレットの中心温度と合金試験片温度の平均絶対温度の逆数にした。本図より、初期の試験時間50時間においては、付着力増加速度の対数が絶対温度の逆数と直線関係にあり、ほぼ全条件にわたって界面における化学反応が付着力増加を決定しているといえる。なお、高温条件で $\ln K$ の上昇が鈍化する理由は、界面反応の進行が終了したものと考察している。

3.2 界面観察と元素分析

付着力測定結果から、付着力の増加には界面反応が関与すると考察した。そこで、まず、SEM-EDSを使用して付着界面における粒子構造の観察と元素分析を行った。なお、合金試験片の付着界面には、試験時間が経過するに従って、わずかに付着灰残層が観察されたので、分析はその残層をSEMの観察視野とした。

SEM観察画像および元素マッピング分析結果をFig. 5に示す。本図はCase 4のサンプルの付着界面であり、上段より試験時間が24時間、100時間および143時間のものである。また、左列からSEM観察画像、Fe、Si、SおよびNaのマッピング分析結果である。さらに、最下段に100時間における付着界面A部の拡大図を示している。本分析結果より、24時間経過後のサンプルからは、ほとんど合金試験片表面にて表面反応は見られていない。しかし、100時間が経過すると、表面に拡散によると推察できるFeの分散や、Sの合金表面上への濃縮傾向、さらには合金側への浸食が確認できる。さらに、143時間が経過したサンプルからは、その傾向が明瞭に観察できる。この合金の主成分であるFeが灰中へ拡散する結果については、高温腐食という観点で類似した報告がある^{16) 30)}。

Table 4 Constants of predictive formula for adhesive force

	Case1	Case2	Case3	Case4	Case5
a	10.2	10.6	52	117	200
b	680	230	80	27	7
k	0.015	0.023	0.038	0.058	0.095

Fig. 5 SEM image and elemental analysis of Fe, Si, S and Na : Case 4

3.3 EPMAによる界面分析

SEM-EDSによる分析で、付着界面では合金の主成分であるFeや灰中のSおよびNaの関与した界面反応が生じている可能性が示唆された。そこで、FE-EPMAを使用して、付着界面における各元素の詳細な分布をさらに分析した。

付着界面におけるSi, S, NaおよびFeマッピング画像およ

びSEM観察画像をFig. 6に示す。本結果はCase 2の100h経過後のサンプルの付着界面の分析結果である。本図より、合金試験片表面にFeの欠乏部が存在しており、同箇所にはS分が濃縮していることが観察できる。また、SおよびNaが合金試験片側に拡散している様子がマッピング図上でも確認できる。そこで、Siマッピング図上に示したLine Aにおいて線分析を実施した結果をFig. 7に示す。本図より、SおよびNaは界面を越えて50 μm程度合金内部に拡散しており、同距離においてはFeの濃度もわずかに低くなっている。また、前述した合金表面におけるS分の濃縮についても明瞭に認めることができる。

つぎに、Case 5の193h経過後のサンプルのマッピング分析結果をFig. 8に示す。本図では、灰付着層において界面側から灰粒子間隙にFeの濃縮が観察でき、同箇所のSEM観察画像では合金側SUS304と同様に白灰色である。この様子は、前述したSEM-EDSの分析結果と同様であり、合金側からのFeの拡散である可能性が高い。同図の右下に、Feマッピングの拡大図(Area B部)を示しているが、Feが灰粒子間隙に分布している様子が明瞭である。

Fig. 9に、点分析をSUS304および付着界面から付着層側へ173 μm実施した分析結果を示す。本分析は、界面からの4本の垂線上において各測定距離で定量分析したものである。Feの分布について拡散反応である可能性が高いことから、Fickの第2法則によって評価した。同法則は(5)式のとおりであり、その解は(6)式のようにガウスの誤差関数で表現できる³¹⁾。

Fig. 6 SEM image and elemental analysis of Si, S, Na and Fe by FE-EPMA: Case 2 100h

Fig. 7 Line analysis of S, Na and Fe on line A of Fig. 6: two-dot chain line represents boundary face between ash and alloy

Fig. 8 SEM image and elemental analysis of Si, S, Na, Fe and Fe on area B by FE-EPMA: Case5 193h

Fig. 9 Change of Fe concentration at the deposition boundary: Case5 193h

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5)$$

$$\frac{Fe - Fe_{ash}}{Fe_{alloy} - Fe_{ash}} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (6)$$

ここで、 c は濃度 [wt%], x は拡散距離 [m], D は拡散係数 [m^2/s], t は時間 [s] およびは Fe 濃度 [wt%] である。(6)式より、時間と Fe 濃度分布が定量的に求まれば、Fe の拡散係数が算出できる。Fig. 9 の縦軸は (6) 式左辺の値を、横軸は付着界面からの距離で灰層側を正にとっている。図中にはプロットで示す実測値と (6) 式による計算値 (実線) を併せて示している。濃度の無次元化には界面から $20 \mu\text{m}$ の位置での Fe [wt%] (Fe_{alloy}) と灰層中の $+173 \mu\text{m}$ 位置での濃度 (Fe_{ash}) を使用した。実測値については、前述のとおり、Fe の拡散経路は灰粒子の間隙である可能性が高いが、複雑で特定が困難であるため、界面からの垂線に沿った灰粒子の間隙において、分析した値を用いている。まず、本図より、付着界面からの距離が大きくなるに従って、Fe の濃度が低下している。また、見掛け拡散係数を $2.1 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と設定すると、おおよそ実測値と理論値は近似していることがわかる。Das ら³²⁾ は Y-Si-Al-O-N 系ガラス中の Fe の拡散係数を $2.0 \times 10^{-14} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (850°C), $5.1 \times 10^{-15} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (800°C) と求めている。本実験データは条件が異なり、拡散経路を評価していないので単純な評価はできないものの、比較的大きな拡散係数となった。これは、本試験で拡散媒となっている灰粒子間隙には、Das ら³²⁾ が使用した拡散媒よりも拡散しやすい多元系が形成されていると考えられる。

付着力増加と界面分析結果から併せて考察すると、付着力増加過程について Fig. 10 のとおり整理できる。合金表面の不均一性により、付着界面では部分的に化学反応が進行する。この化学反応は S 分の濃縮や合金側への浸食といった高温腐食と類似したものといえる。その後、その反応が広範囲に広がるとともに、合金主成分である Fe の灰中への拡散や灰中の S や Na の合金側への拡散が進行し、付着力増加を促進させる。拡散を伴う界面反応が、灰付着層と合金間の付着力に影響する報告事例は未だない。しかし、拡散により成長する中間反応層が金属材料と無機材料の付着力増加を促進させる点については、King ら³³⁾ や Morsy ら³⁴⁾ もガラス材料と金属の接合に関して報告している。このことから、前述のとおり考察した付着力増加に関する一連の過程は、十分起こりうる機構であると考えられる。

Fig. 10 Schematic illustration of ash adhesion mechanism

4. 結 言

高温場において増大する石炭灰と合金間の付着力について、高精度引張試験機を用いて評価した。その結果、経時的に付着力が増加すること、付着力は温度依存性を有すること、予測式を用いて付着力増加を精度良く予測できることを示した。さらに、その付着力増加は界面反応に決定されている可能性があることも示唆した。

試験後の灰サンプルと合金試験片の付着界面をSEM-EDSおよびFE-EPMAを用いて観察・分析した。その結果、合金表面ではSの濃縮といった高温腐食に近い反応や、合金成分のFeの灰中への拡散が生じていることを明らかにした。FE-EPMAの分析により、灰中のSやNaが合金側へ、合金中のFeが灰中へ拡散しており、Feの拡散係数については分析値を用いて算出した。これらの界面分析により、付着力測定試験で導いた付着力増加が界面反応に律速されているという考察を裏付けることができた。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究（B））の助成によって行なわれたことを記し、ここに謝意を表する。

文 献：References

- 1) Raask, E., Mineral Impurities in Coal Combustion, (Hemisphere Publishing Corporation), p. 169, P. 189(1985)
- 2) Laursen, K., Frandsen, F. J., Larsen, O. H., Impact of mineral impurities in solid fuel combustion, p. 357-366(1999)
- 3) 神谷秀博, 化学工学シンポジウムシリーズ, 48, p. 249-258(1995) : Kamiya, H., Chemical Engineers symposium series, 48, p. 249-258(1995)
- 4) 二宮善彦, 日エネ誌, **75**, 6(1996) : Ninomiya, Y., *J. Jpn. Inst. Energy*, **75**, 6(1996)
- 5) 二宮善彦, 日エネ誌, **77**, 3(1998) : Ninomiya, Y., *J. Jpn. Inst. Energy*, **77**, 3(1998)
- 6) Huang, L. Y., Norman, J. S., Poukashanian, M., Williams, A., *Fuel*, **75**, 3(1996)
- 7) Valero, A., Cortes, C., *Prog. Energy. Combust. Sci.*, **22**, 2(1996)
- 8) Naruse, I., Kamihashira, D., Khairil, Miyauchi, Y., Kato, Y., Yamashita, T., Tominaga, H., *Fuel*, **84**, 405-410(2005)
- 9) Wang, H., Harb, J. N., *Prog. Energy. Combust. Sci.*, **23**, 3(1997)
- 10) 小山俊太郎, 田中真二, 植田昭雄, 吉田信夫, 日エネ誌, **74**, 4(1995) : Koyama, S., Tanaka, S., Ueda, A., Yoshida, N., *J. Jpn. Inst. Energy*, **74**, 4(1995)
- 11) 市川和芳, 沖裕壮, 犬丸淳, 芦澤正美, 機論B, **67**, 663(2001) : Ichikawa, K., Oki, Y., Inumaru, J., Ashizawa, M., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B*, **67**, 663(2001)
- 12) Pronobis, M., *Biomass Bioenergy*, **28**, 375-383(2005)
- 13) 長沼宏, 成瀬一郎, 宮内良樹, 河合隆之, 伊藤正, 三木良治, 相澤威一郎, 狩野勝広, 日エネ誌, **86**, 2(2007) : Naganuma, H., Nuruse, I., Miyauchi, Y., Kawai, T., Itou, T., Miki, Y., Aizawa, I., Katsuhiko, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **86**, 2(2007)
- 14) Cutler, A. J. B., Flatley, T., Hay, K. A., *Metall. Mater. Technol.*, **13**, 2(1981)
- 15) Kihara, S., Ohtomo, A., Kajigaya, I., Kishimoto, F., *Werkstoffe und Korrosion*, **39**, 2(1988)
- 16) Hurly, J., Katrinak, K., U.S. DOE Reports, DOE-MC-10637-3365(1992)
- 17) Tangsatitkulchai, M., Austin, L. G., *Fuel*, **64**, 12(1985)
- 18) Mozaa, A. K., Austin, L. G., *Fuel*, **60**, 11(1981)
- 19) Mozaa, A. K., Austin, L. G., *Fuel*, **61**, 2(1982)
- 20) Abbott, M. F., Mozaa, A. K., Austin, L. G., *Fuel*, **60**, 11(1981)
- 21) Abbott, M. F., Austin, L. G., *Fuel*, **61**, 8(1982)
- 22) Abbott, M. F., Conn, R. E., *Fuel*, **64**, 6(1985)
- 23) Kamiya, H., Kimura, A., Tsukada, M., Naito, M., *Energy & Fuels*, **16**, 2(2002)
- 24) Benavidez, E., Grasselli, C., Quaranta, N., *Ceramics International*, **29**, 61-68(2003)
- 25) Scandrett, L. A., Clift, R., *J. Inst. Energy*, **57**, 433(1984)
- 26) Linder, L. R., Manzoori, A. R., Inorg. Transform. Ash Depos. Combust., p.565-581(1992)
- 27) Brooker, D., *Fuel*, **72**, 5(1993)
- 28) Wibberley, L. J., Wall, T. F., *Fuel*, **61**, 1(1982)
- 29) Yost, F. G., Michael, J. R., Eisenmann, E. T., *Acta. metal. mater.*, **43**, 1(1994)
- 30) Montgomery, M., Larsen, O. H., Biede, O., Corrosion2003, 03356(2003)
- 31) Heumann, T., 金属における拡散, (シュプリンガー・フェアラーク東京(株)), p. 11(2005) : Heumann, T., Diffusion in Metallen, (Springer-Verlag Tokyo), p. 11(2005)
- 32) Das, T., Sanyal, A. S., Mukerji, J., *Physics and Chemistry of Glasses*, **32**, 4(1991)
- 33) King, B. W., Tripp, H. P., Duckworth, W. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 11(1959)
- 34) Morsy, M. A., Ishizaki, K., Ikeuchi, K., Ushio, M., *Quarterly Journal of Japan Welding Society*, **16**, 2(1998)