



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	廃棄物発電ボイラ過熱管用耐熱鋼の高温腐食に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	古垣, 孝志
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15842号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/92143">https://hdl.handle.net/2115/92143</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Takashi_Furugaki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



## 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 古垣 孝志

### 学 位 論 文 題 名

廃棄物発電ボイラ過熱管用耐熱鋼の高温腐食に関する研究

(Study on High-temperature Corrosion Behavior of Heat-resistant Steel for Superheater Tubes in Waste Power Generation Boiler)

2050年でのカーボンニュートラル実現に向けて様々なエネルギー政策が取り組まれている中で、再生可能エネルギーの中でも廃棄物の減容化と同時に、安定したエネルギーが得られる廃棄物発電は、魅力的なエネルギーであるが、その更なる普及には高効率化が不可欠となる。現状の廃棄物発電ボイラの蒸気条件は4~6MPa × 400~450℃であり、火力発電と比べてその熱効率はかなり低い。この理由として、廃棄物発電ボイラの過熱管に使用される現状の耐熱鋼は、蒸気条件が4MPa × 400℃のボイラが運用された時期から大きく変化しておらず、新規な耐熱鋼の開発が進んでいないためである。廃棄物発電ボイラのさらなる高効率化を達成するためには、運転条件の最適化だけでなく、過熱管保護材料の開発なども必須となるが、過熱管の高温腐食挙動を理解することが極めて重要である。

本論文は、燃焼灰埋没環境下における過熱管材料の高温腐食に及ぼす要因を検討し、その支配的要因を明らかにすることを目的としており、廃棄物発電ボイラの過熱管材料を用いた実機での腐食プローブ試験を行うとともに、廃棄物発電ボイラの過熱管表面から採取した燃焼灰を用いた燃焼灰埋没試験により耐熱鋼の腐食挙動を検討したもので、全6章から構成される。得られた成果は以下の通りである。

第1章「序論」では、本研究の背景として国内における再生可能エネルギーのうち、自立・分散型で安定のエネルギー源として有効な廃棄物発電を取り巻く環境と諸問題についてまとめた。また、廃棄物発電技術や蒸気条件の推移について述べるとともに、廃棄物発電ボイラの高温腐食に関する先行研究を引用し、過熱管が曝される非常に厳しい腐食環境下において、過熱管材料の腐食要因となる熔融塩腐食や塩化腐食について説明した。さらに廃棄物発電ボイラの過熱管が曝される特異的な環境として、雰囲気と蒸気の温度差による燃焼灰中の温度勾配が過熱管の腐食に強い影響を与えること、そのメカニズムが十分に解明されていないことを述べると共に、本研究の目的を述べた。

第2章「ストーカ式廃棄物発電ボイラ過熱管の実環境下における過熱管材料の高温腐食」では、SUS310系耐熱鋼であるQ560および保護材料として使用されるAlloy625肉盛材を施工した腐食プローブを過熱器内のガス温度が異なる二か所に設置し、実環境での過熱管材料の高温腐食挙動を調査した。雰囲気温度が685℃、腐食プローブ表面温度が340~410℃の場合、Q560とAlloy625肉盛材ともに蒸気温度が高くなるほど腐食速度が増加する傾向が見られたが、Alloy625肉盛材の場合では、腐食プローブ表面温度が410℃において腐食速度が急増することがわかった。一方、雰囲気温度が565℃では、腐食プローブ表面温度が410~460℃の場合、Alloy625肉盛材の腐食速度は腐食プローブ表面温度の増加に伴い増加したが、Q560の腐食速度は腐食プローブ表面温度には余り依存せず、Alloy625肉盛材よりも少なくなった。腐食プローブ表面温度が410℃の場合、Q560では雰囲気温度685℃の腐食速度は雰囲気温度565℃より3~4倍大きくなることがわかった。これらの結果から、燃焼灰中の温度勾配は耐熱材料の腐食速度に強い影響を与えることを明らかにした。

第3章「燃焼灰埋没環境下における耐熱鋼の高温腐食挙動および燃焼灰中の温度勾配の影響」では、第2章で腐食プローブ試験を行った過熱管から採取した燃焼灰を用いて、耐熱鋼である

SUS310S と QSX5 の試験片について二種類の燃焼灰埋没試験を行い、耐熱鋼の高温腐食挙動と燃焼灰中の温度勾配の影響を検討した。雰囲気温度と試料温度が同じ 460 °C での等温腐食試験後と比べて、雰囲気温度 685 °C、試料温度 460 °C の非等温腐食試験後では、どちらの耐熱鋼でも腐食量が大きくなった。試験後の断面組織から、基材表面には二層からなる酸化スケールが形成しており、外層が燃焼灰を取り込んだポーラスな Fe リッチ酸化スケール、内層が積層状の Cr リッチ酸化スケールで構成されていることがわかった。内層スケール中の Cr の分布と燃焼灰由来の Na、Ca の分布が一致したこと、XRD 解析より  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{CaCrO}_4$  が確認されたことから、耐熱鋼表面に形成した保護性の Cr リッチ酸化スケールと塩蒸気の反応により、上述のクロメートが形成し、Cr リッチ酸化スケールの保護性が失われて、速い速度で腐食が進行する腐食モデルを提案した。また、非等温腐食試験後の燃焼灰断面組織を調査した結果、Na および K が低温側で濃縮することが明らかになったことから、燃焼灰中の温度勾配が保護性の Cr リッチ酸化スケールと反応するアルカリ塩蒸気のフラックスを増大させるメカニズムを提案した。

第 4 章「保護性 Cr リッチ酸化スケールの腐食初期におけるブレイクダウン挙動」では、耐熱鋼の腐食試験初期における保護性 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動を非等温腐食試験により調査した。いずれの試験片でも試験開始から 24h までは腐食量は小さかったが、その後 60h までに腐食量が急増することがわかった。これより、保護段階から非保護段階への腐食挙動の遷移は、非等温腐食条件下では 24~60h の間で生じることがわかった。1h と 12h 後の試験片表面には腐食がほとんど進行していない部分が残存しており、その部分では保護性の Cr リッチ酸化スケールが観察された。腐食が軽微な領域では保護性 Cr リッチ酸化スケールが形成し、その表面に  $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$  が形成した。SUS310S では部分的に Cr リッチ酸化スケールが基材から剥離し、基材/スケールの間にはポーラスな Fe リッチ酸化スケールの形成が認められた。試験初期に形成した Fe リッチ酸化スケールと Cr リッチ酸化スケールが、アルカリ塩蒸気と反応することにより、 $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$  が形成し、これが局所的な塩素ポテンシャルを増大させて、基材の Fe や Cr の塩化を促進し、これらの塩化物がその後揮発することでスケールを剥離させるモデルを提案した。一方、QSX5 の腐食後 12h 後の腐食が軽微な部分では Cr リッチ酸化スケールの剥離は観察されなかったことから、Cr リッチ酸化スケールと基材界面に形成した Si 酸化物層が基材側への塩素の侵入を抑制した可能性があることを提案した。

第 5 章「燃焼灰由来ガス成分による保護性 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動の検証」では、燃焼灰を高温に保持した雰囲気に低温の試験片を曝すことで塩を含む腐食性のガス成分による腐食試験を行うことにより、前章までに提案した腐食モデルを検証した。100h 腐食後には  $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$  が形成し、Cr リッチ酸化スケールが基材から剥離すること、基材側で Fe と Cr の塩化物の形成を確認した。従って、保護性 Cr リッチ酸化スケールがアルカリ塩蒸気との反応によってブレイクダウンすることが検証された。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた結果を総括した。