



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15842
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94370
Type	doctoral thesis
File Information	Takashi_Furugaki.pdf



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

2024 年 3 月

古垣 孝志

目次

第1章	研究の背景と目的	
1.1	研究背景	1
1.2	廃棄物エネルギーの利活用	2
1.3	廃棄物発電	
1.3.1	廃棄物発電技術	3-4
1.3.2	廃棄物発電ボイラにおける蒸気条件の推移	4-5
1.3.3	廃棄物発電ボイラの過熱管の高温腐食	5-8
1.3.4	塩化腐食	9-11
1.3.5	堆積灰による腐食	11-12
1.4	本研究の目的および論文構成	13-14
	参考文献	15-17
第2章	廃棄物発電ボイラ過熱管の実機における高温腐食挙動とその影響因子	
2.1	緒言	18
2.2	実機曝露試験	
2.2.1	施設概要	18
2.2.2	試験方法	19-20
2.2.3	評価方法	20
2.2.4	腐食影響因子の調査	
2.2.4.1	付着灰分析	21
2.2.4.2	排ガス成分測定	21
2.2.4.3	排ガス温度測定	21
2.3	試験結果	
2.3.1	曝露条件および排ガス分析結果	22
2.3.2	腐食プローブ取り出し状況	23
2.3.3	脱スケール後の腐食プローブ外観観察	24
2.3.4	腐食速度	25
2.3.5	断面組織観察	26-27
2.3.6	EDS による断面成分分布	28-30
2.3.7	燃焼灰分析	31-35
2.4	考察	
2.4.1	腐食プローブの腐食形態	36-37
2.4.2	想定される耐熱鋼の腐食モデル	37-38
2.5	結言	39
	参考文献	40-41

第 3 章 燃烧灰埋没下における耐熱鋼の高温腐食挙動に及ぼす燃烧灰中の温度勾配の影響	
3.1 緒言	42
3.2 実験方法	
3.2.1 試料準備	42
3.2.2 燃烧灰	43
3.2.3 腐食試験	44-45
3.3 結果	
3.3.1 腐食試験後の試験片外観	46
3.3.2 腐食量	47
3.3.3 腐食試験後の断面観察	48-49
3.3.4 100h 非等温腐食試験後の断面元素マップ	50-52
3.3.5 XRD による腐食生成物の同定	53-54
3.3.6 燃烧灰の断面観察および分析	55-57
3.4 考察	
3.4.1 保護性 Cr_2O_3 スケールのブレイクダウン	58-61
3.4.2 灰中の温度勾配の影響	61-62
3.5 結言	63
参考文献	64
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	
4.1 緒言	65
4.2 実験方法	
4.2.1 試料準備	65
4.2.2 燃烧灰	65
4.2.3 腐食試験	65-66
4.3 結果	
4.3.1 腐食試験後の試験片外観	67-68
4.3.2 腐食動力学	69
4.3.3 1h および 12h 腐食後の試験片表面観察と元素分布	70-73
4.3.4 1h および 12h 腐食後の断面組織	74-80
4.3.5 24h、60h および 100h 腐食後の断面組織	81-85
4.4 考察	
4.4.1 腐食初期段階における Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン	86-87
4.4.2 非保護段階に遷移した後の耐熱鋼の腐食挙動	87-88
4.4.3 腐食メカニズム	88-89
4.5 結言	90
参考文献	91

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	
5.1 緒言	92
5.2 実験方法	
5.2.1 試料準備	92
5.2.2 燃焼灰	92
5.2.3 腐食試験	93
5.3 結果	
5.3.1 腐食量	94
5.3.2 試験後の試験片表面観察と EDS 分析	94-97
5.3.3 大気中 100h 腐食後のノジュール部断面組織	98-100
5.3.4 大気中 100h 酸化および腐食後の健全部の断面分析	101-107
5.4 考察	
5.4.1 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動の検証	108-109
5.4.2 アルカリフェライト/クロメートの形成に及ぼす酸素分圧の影響	110-112
5.5 結言	113
参考文献	114
第 6 章 総括	115-117
謝辞	118

第1章 研究背景と目的

1.1 研究背景

地球環境問題の一つである地球温暖化を防止するために、現在、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。地球温暖化については、1997年に地球温暖化防止会議で採択された京都議定書において、二酸化炭素などの温室効果ガスの削減を目指すことが示された¹⁾。その後、2003年に政府から発表されたエネルギー基本計画では再生可能エネルギーは当面補完的なエネルギーとされていたが、2010年に発表されたエネルギー基本計画ではその電源構成に占める原子力と再生可能エネルギー由来の電源比率を70%とすることが明記された²⁾。しかし、その翌年の東日本大震災によってこれらのエネルギー政策はすべて白紙となり、2014年に出されたエネルギー政策ではS(Safety)+3E(Energy Security, Economic Efficiency, Environment)が基本方針となる³⁾。しかしながら、2015年に国連総会で持続可能な開発目標としてSDGs(Sustainable Development Goals)が掲げられると、同じくして、フランスのパリで開催されたCOP21において、「産業革命前からの世界の平均気温上昇を『2度未満』に抑える「パリ協定」が採択された。COP21では、さらに「平均気温上昇『1.5度未満』を目指す」ことが合意された⁴⁾。このような状況下において2018年に出されたエネルギー基本計画(第5次)では、S+3Eを大前提として、2030年に温室効果ガスの26%削減、2050年には80%削減(それぞれ2013年度比)が明記され、その手段として蓄電や水素利用の重要性や、再生可能エネルギーを主力電源としてとらえた文言が付け加えられている⁵⁾。2021年に出されたエネルギー基本計画(第6次)においては2050年でのカーボンニュートラルの実現を前提として、2030年に温室効果ガスの46%削減が明記された⁶⁾。また、IEA(国際エネルギー機関)による2050年にCO₂排出量ネット・ゼロを実現するためのシナリオに関するレポート「Net Zero by 2050」⁷⁾によると、2050年には世界のエネルギー供給の3分の2は再生可能エネルギーになるとされている。このように地球温暖化対策、CO₂削減の必要性から再生可能エネルギーの導入は着実に増加している。

再生可能エネルギーとは、一度利用しても比較的短時間で再生が可能であり、資源が枯渇しないエネルギーと定義され、具体的には太陽光、風力、水力、バイオマス、地熱などのエネルギーを指すが、我が国の再生可能エネルギー電源は太陽光発電に過剰に依存しており、その問題点としては天候に左右される不安定な電源であるほかにならない。これは、風力発電においても同様である。一方、再生可能エネルギーの中でもバイオマスは比較的安定したエネルギー源となり得る。本研究のテーマである廃棄物発電は、廃棄物の減容化と同時にエネルギーが得られるメリットがあるとともに、人類の公衆衛生上、処理が不可欠な廃棄物がエネルギー源となること、さらに、そのプラントの性質上、自立・分散型のエネルギー拠点となることから、再生可能エネルギー源として大きな魅力があり、ますますの普及と高効率化が不可欠となっている。

1.2 廃棄物エネルギーの利活用

我が国での最初の廃棄物発電施設は昭和 40 年に稼働した大阪市西淀工場であり、当時は増え続けるごみと生活衛生問題に対応するため、その後全国的な廃棄物発電施設の整備が進められた⁸⁾。昭和から平成にかけて、持続可能性や地球温暖化の問題が注目され、資源循環やエネルギーに関心が向かうとともに、ごみ焼却施設における余熱利用が積極的に検討され始めた。廃棄物発電を促進するため、平成 7 年度からは近隣公共施設への電力供給にかかるものや電力会社への安定的な売電を行うための発電が国の施策としての支援対象となった⁹⁾。平成 9 年にはダイオキシン類問題への対応から廃棄物処理法が改正され、施設の集約・大規模化を目指す動きが加速し、全体として廃棄物発電が大きく拡大する方向に向かった¹⁰⁾。平成 12 年には廃棄物処理やリサイクルを推進し、環境への負荷が少ない循環型社会の構築を目指すために「循環社会形成推進基本法」が施行され、3R に次ぐ施策として熱回収が法的に位置づけられた¹¹⁾。平成 17 年の循環型社会形成推進交付金の設立、平成 21 年の高効率ごみ発電施設整備マニュアル等により、高効率な廃棄物発電の導入加速が進められた (Fig. 1-1 参照)。平成 24 年には電気事業者による再生可能エネルギー電気の調達に関する特別措置法 (FIT 制度：事業者や個人が再生可能エネルギーで発電した電力を一定期間、一定の価格で電力会社が買い取る制度) が施行された¹²⁾。平成 28 年 4 月に改正電気事業法が施行され、その中では廃棄物発電施設も発電所として扱われることになった。廃棄物発電施設は、原則として計画値同時同量制度へ対応することが必要となり、分散型の低炭素な地産エネルギーである廃棄物エネルギーをより主体的、積極的に管理し、利用していくことが求められている¹³⁾。

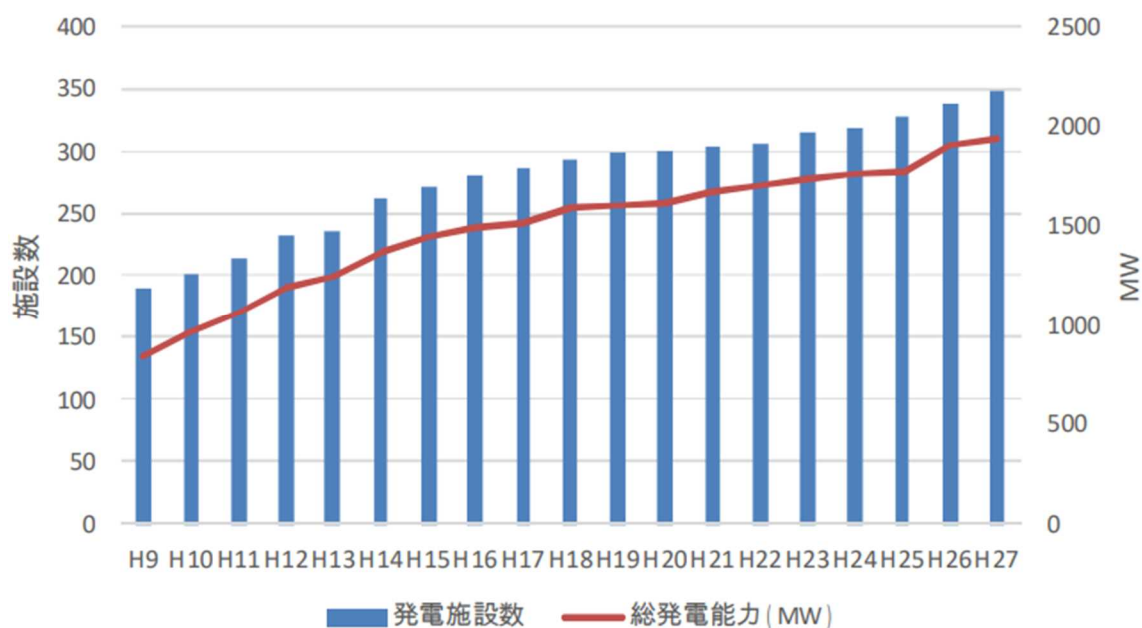


Fig. 1-1 廃棄物発電施設数と総発電能力の推移 (平成 9～27 年度)¹³⁾

1.3 廃棄物発電

1.3.1 廃棄物発電技術

廃棄物発電とは、ごみを焼却する際の熱を回収して蒸気を作り、その蒸気でタービンを回すことにより発電を行う方法である。ごみ焼却施設に集められたごみは施設内のピットに投入された後、焼却炉に供給される。焼却炉の形式としては、ストーカ方式、流動床方式、ガス化溶融方式などがあるが、焼却炉以外の部分はいずれの焼却方式でも大差は無い。ストーカ式焼却炉の処理フローを Fig. 1-2 に示す。焼却されたごみは灰として回収されるが、熱はごみを焼却する際に発生する高温の排ガスからボイラにより回収される。熱回収された排ガスは除塵や脱硝などの工程を経て無害化された後に大気へ放出される。

上述の通り、焼却炉から発生した熱はボイラにて回収されるが、ボイラの主な構成は、脱気されたボイラ水を加熱する節炭器（エコノマイザ）、飽和水蒸気を発生させる蒸発管およびボイラを構成する水管同士を連結させた水冷壁、得られた水蒸気を汽水分離するボイラドラム、飽和水蒸気から過熱水蒸気を得る過熱器で構成される。

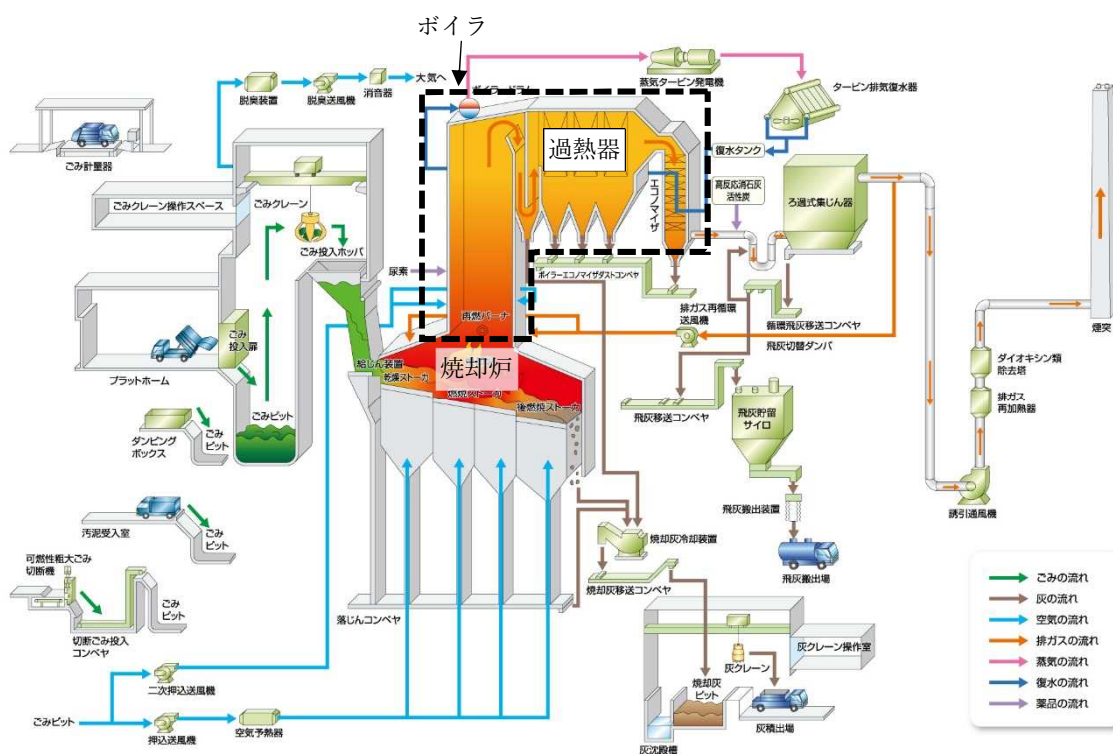


Fig. 1-2 ストーカ式焼却炉の処理フロー¹⁴⁾

BTG (Boiler、Turbine、Generator) 設備は熱サイクル機関であり、蒸気を作動流体として構成するランキンサイクル (Rankine cycle) である (Fig. 1-3 参照)。主要設備としては廃熱を回収し、過熱水蒸気を得るボイラおよび過熱器、蒸気を持つエネルギーを動力に変えるタービン、タービンによって発電する発電機に加えて、蒸気タービンで仕事を終えた圧

力の低い水蒸気を再び水に戻す復水器である。蒸気タービンの出力を上げるためには、入口の蒸気圧力と温度を高くする、あるいは出口の排気圧力を下げることが必要となる。しかし、復水器による水蒸気の冷却温度に制約があるため、出口の排気圧力は大きく下げることが難しい。従って、廃棄物発電の高効率化には蒸気タービン入口の蒸気の圧力と温度を高くする必要がある。

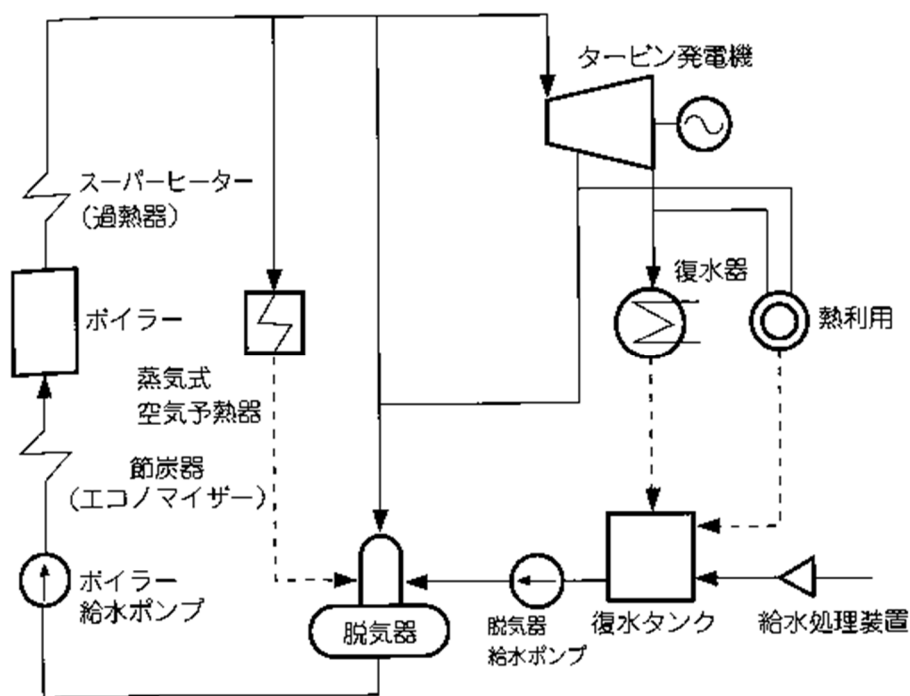


Fig. 1-3 ボイラー設備の構成（ランキンサイクル）¹⁵⁾

1.3.2 廃棄物発電ボイラにおける蒸気条件の推移

廃棄物の燃焼排熱をボイラで回収し蒸気タービンで発電するシステムは、日本ではスイスからの技術導入により 1965 年に竣工した大阪市西淀工場に初めて導入された。当時の廃棄物発電ボイラの蒸気条件は約 2.7MPa、350℃であり、ボイラ過熱管材料に当初炭素鋼鋼管の STB35 が用いられた¹⁶⁻¹⁸⁾。しかし、過熱器の高温腐食による損傷事故が発生したため、蒸気温度を 300℃以下にして運用された。その後、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）をはじめとする関係省庁において 1991 年代に展開されたプロジェクトにて、蒸気温度 9.8MPa×500℃ボイラ（発電効率 30%）を目標とした高効率発電ボイラの開発が進められた^{19,20)}。現状では、ボイラ蒸気条件 4MPa×400℃が主流となっており、平成 25～29 年に竣工された廃棄物発電施設の発電効率は 20～25%である (Fig. 1-4 参照²¹⁾)。近年では、さらに蒸気温度が高い 6MPa×450℃の廃棄物発電ボイラが実用化されている。

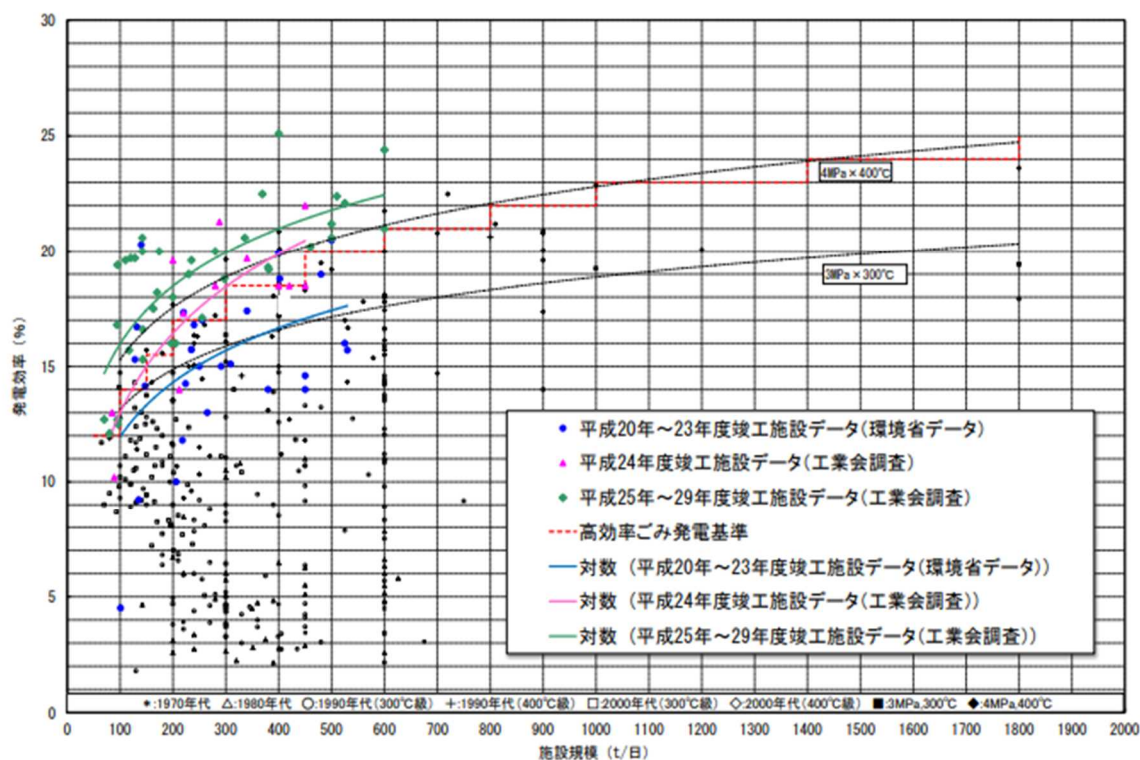
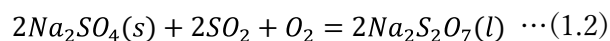
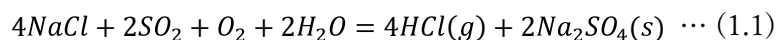


Fig. 1-4 廃棄物発電施設の施設規模と発電効率²¹⁾

1.3.3 廃棄物発電ボイラ過熱管の高温腐食

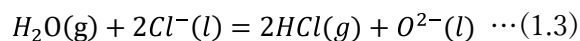
廃棄物発電ボイラの高効率化には、ボイラの蒸気温度の高温化が必要であるが、ボイラ水管のうち特に過熱管の高温腐食が問題となる。ごみ焼却によって発生する排ガスには数百 ppm の HCl、数十 ppm の SO_x が含まれ、加えて過熱管表面にはアルカリ塩や重金属塩を含む燃焼灰が堆積する²²⁾。さらに、燃料となる都市ごみは、都市や時期によってその組成が変化する。その他、運転条件、ガス流れ、スートブローによる灰除去の影響などによって、廃棄物焼却環境における過熱管の高温腐食挙動は複雑となる²³⁾。このような複雑且つ厳しい腐食環境における過熱管の腐食挙動は、古くから研究が行われてきた。当初は、ごみに含まれる Cl 起因の HCl ガスがスケールと反応して揮発性の高い塩化物を生成することでボイラ水管が腐食すると考えられたが²⁴⁾、HCl は過熱管が曝される温度域において鋼に対する腐食性はそれほど高くないことが明らかとなった²⁵⁾。そこで Fäßler らは HCl より腐食性が高い Cl₂ ガスに注目し、いわゆる Deacon 反応によって HCl が酸化されて生成する Cl₂ ガスによって過熱管が腐食するモデルを提案した^{26,27)}。このモデルは現在主流となっている。炭素鋼管の腐食速度に及ぼす管温度の影響を Fig. 1-5 に示す。Fäßler らはボイラ伝熱管の管壁温度が 320°C より高温では腐食が発生し、480°C までは Cl₂ によるガス腐食、それより高温側では熔融塩腐食が生じるとした。この腐食機構をもとに Krause らはごみ燃焼灰による過熱管の腐食について Fig. 1-6 に示すモデル図を提案した。伝熱管の表面に付着した燃焼灰に含まれる NaCl は燃焼ガス中の SO₂ と反応して HCl ガスと固相の Na₂SO₄ が生成す

る式(1.1)²⁸⁾。



生成した Na_2SO_4 はさらに SO_2 と O_2 と反応して、液相の $Na_2S_2O_7$ を形成することで式(1.2)、いわゆる Hot corrosion が生じることに加えて、発生した HCl ガスは上述の Deacon 反応を通じて腐食性の高い Cl_2 になることで腐食を生じさせる。

廃棄物発電ボイラの過熱管の高温腐食は、過熱管表面に堆積した燃焼灰中に含まれる種々の塩に起因する溶融塩腐食の場合と、ごみ焼却によって発生する排ガス中に含まれる腐食性のガス成分によるガス腐食の場合があるが、溶融塩腐食は過熱管表面温度が燃焼灰の融点以上の場合に生じると推察されている²³⁾。しかしながら、式(1.2)に示すように、溶融塩の形成は SO_2 などのガス成分の影響もまた強く受けることから^{29, 30)}、雰囲気の影響を理解する必要がある。また、Ishitsuka らはごみ焼却環境における溶融塩化物中の酸化物の溶解挙動について調査しており、式(1.3)に示すように、 H_2O などのガス成分の影響により溶融塩化物の酸-塩基度が変化することで、酸化物の溶解度が変わることも明らかになっている³¹⁻³³⁾。



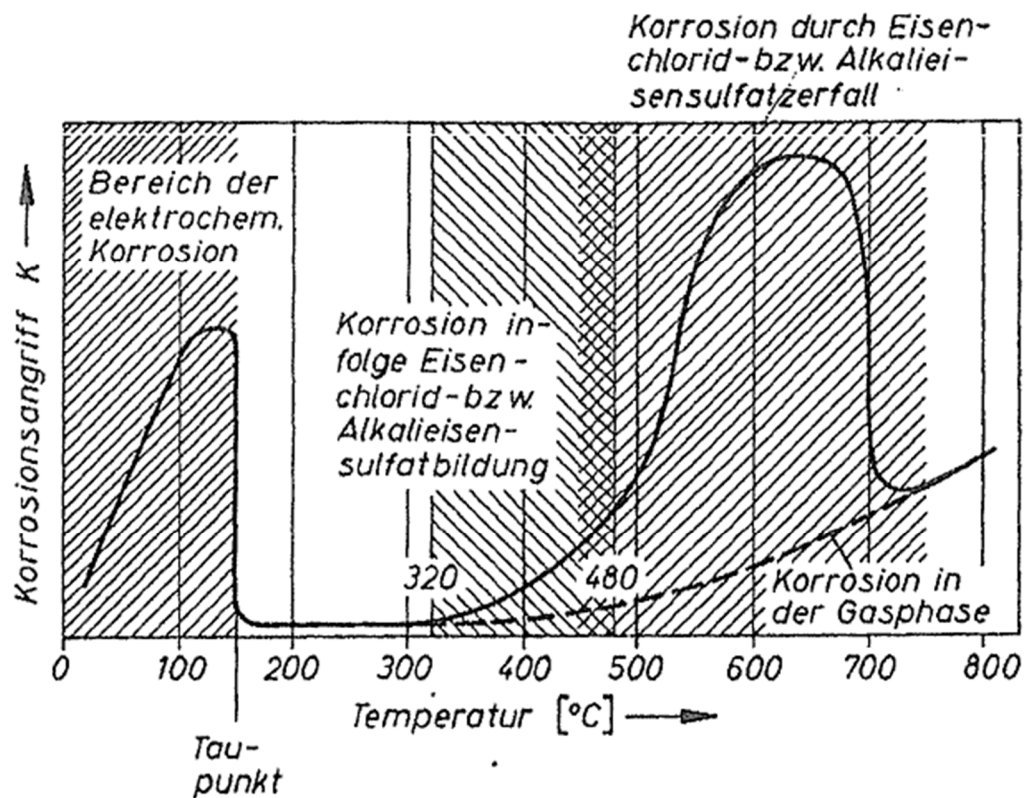


Fig. 1-5 炭素鋼管の腐食速度と管温度の関係²⁶⁾

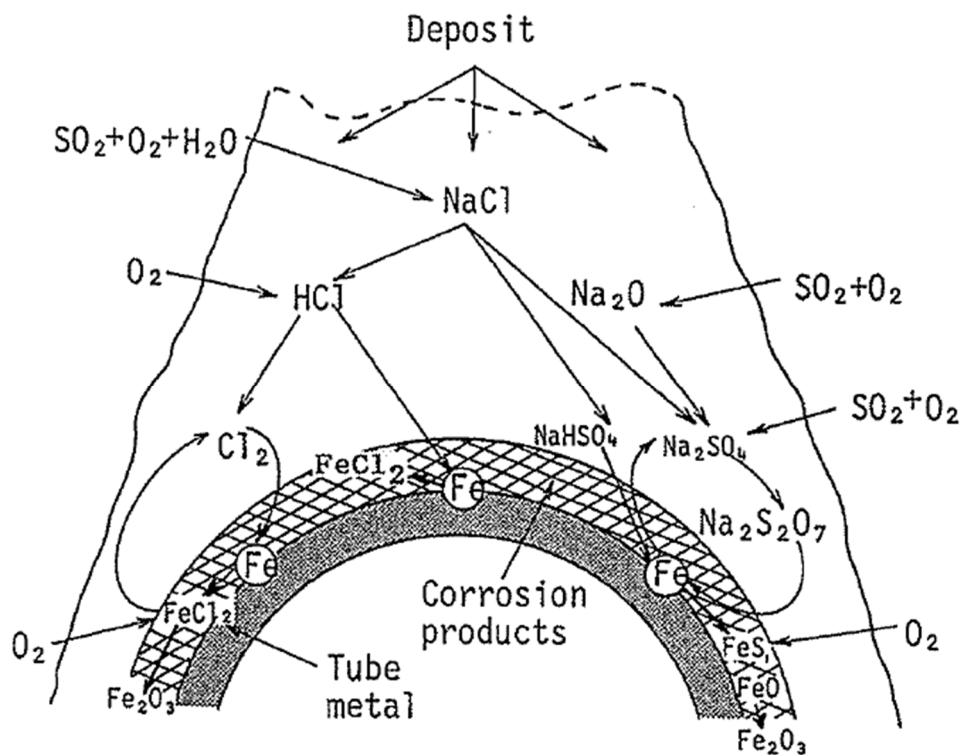


Fig. 1-6 ごみ燃焼灰堆積下における過熱管の腐食モデル図²⁷⁾

廃棄物発電ボイラの過熱管材料について、蒸気温度 400-500℃クラスで使用が可能となる耐熱鋼および耐熱合金例を Table 1-1 に示す³⁴⁾。上述の通り、過熱管は厳しい腐食環境に曝されることから、蒸気温度高温部においては高 Cr のオーステナイト系耐熱鋼や Ni-Cr 合金が用いられる。金属材料を高温環境で使用するためには、その金属材料表面に成長速度が遅く、緻密な酸化スケールを形成する必要がある。保護性の酸化スケールとして Cr_2O_3 、 Al_2O_3 または SiO_2 が用いられるが³⁵⁾、ほとんどの廃棄物発電ボイラでは、使用環境やコストの面から Cr_2O_3 により耐酸化性を発揮する合金が用いられることが多い³⁶⁾。

Table 1-1 過熱管材料の一例²¹⁾

for 400 to 450°C Class Steam

Item	Principal Alloy Chemistry (mass%)
SUS310S	Fe-25Cr-20Ni
HR3C (SUS310J1)	Fe-25Cr-20Ni-0.4Nb-N
NF 709R (SUS310J2)	Fe-22Cr-25Ni-1.5Mo-0.15Nb-N-low C
QX5	Fe-25Cr-23Ni-3Si-1.2Mo-Nb-N-low C
QX3	Fe-25Cr-23Ni-3Si-Nb-N-low C
YUS170(SUS309J1)	Fe-25Cr-13Ni-1Mo-N-low C
HR2M(SUS309J2)	Fe-22Cr-14Ni-1.5Mo-N-low C
HR30M	Fe-28.5Cr-30Ni-1Mo-N-low C
HR11N	Fe-28.5Cr-40Ni-1Mo-N-low C
Alloy825	Fe-22Cr-42Ni-3Mo-3Cu-0.8Ti

for 500°C Class Steam

Item	Principal Alloy Chemistry (mass%)
Alloy625	Ni-21Cr-9Mo-4Nb-3.5Fe
AlloyC22	Ni-22Cr-13Mo-3W-2.5Co-4Fe
JHN24	Ni-20Cr-18Mo-0.7Nb-2.5Fe
MAC-N	Ni-26Cr-3.5Si-0.3Nb-11Fe
MAC-F	Fe-38Ni-23Cr-3.8Si-0.3Si

1.3.4 塩化腐食

耐熱鋼の塩化腐食(ガス腐食)について、これまでに腐食機構が提案されている。FactSageを用いて作成した 500°Cにおける Cr-Cl-O の凝安定状態図を Fig. 1-7 に示す。作図に用いた Cr の活量は Fe-25Cr-20Ni (mass%) として計算した値 ($a_{\text{Cr}}=0.29$) を用いた。塩素を含む酸化雰囲気において耐熱鋼を高温に保持すると、鋼表面には保護性の Cr_2O_3 スケールが形成する (Fig. 1-7 の点 A)。この際、鋼/スケール界面の酸素ポテンシャルは Cr/ Cr_2O_3 の平衡解離ポテンシャルまで低下する (Fig. 1-7 の点 B)。一方、塩素ポテンシャルの低下は Cr_2O_3 スケールの保護性に依存し、塩素の侵入を防ぐ効果が少ない場合には、鋼/スケール界面の塩素ポテンシャルは比較的高くなり (Fig. 1-7 の点 A→C)、式(1.5)に従い、Cr の塩化物が Cr_2O_3 スケール直下で生じる。J. M. Oh らは、 Cr_2O_3 スケール中のクラックやボアなどの欠陥を経由して塩素が拡散すると説明しているが³⁷⁻³⁹⁾、その詳細は現状では明らかになっていない。

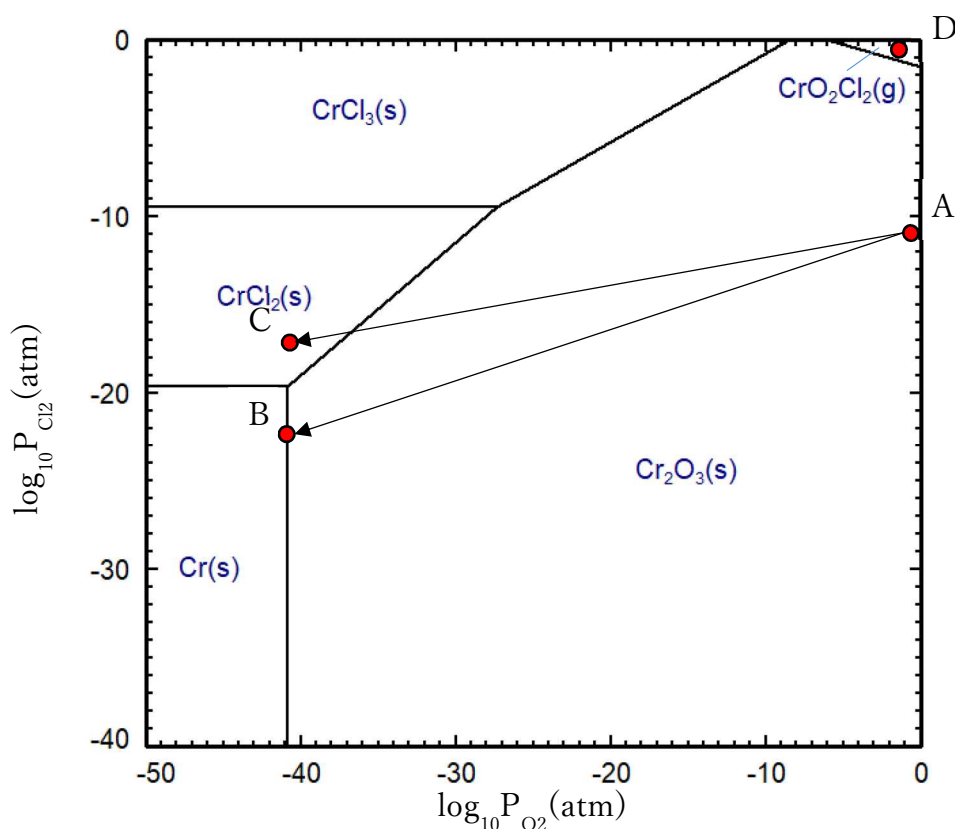
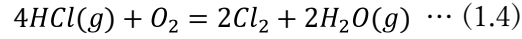
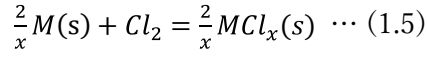


Fig. 1-7 500°Cにおける Cr-Cl-O の凝安定状態図 ($a_{\text{Cr}}=0.29$)

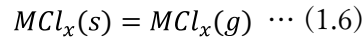
過熱管に付着した灰中では、排ガスに含まれる HCl と O_2 ガスから、式(1.4)に従い、 Cl_2 ガスを発生する^{26, 27)}。



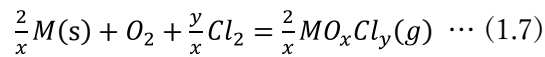
式(1.5)は金属元素が、塩素ガス Cl_2 と反応し MCl_x を形成する反応である。



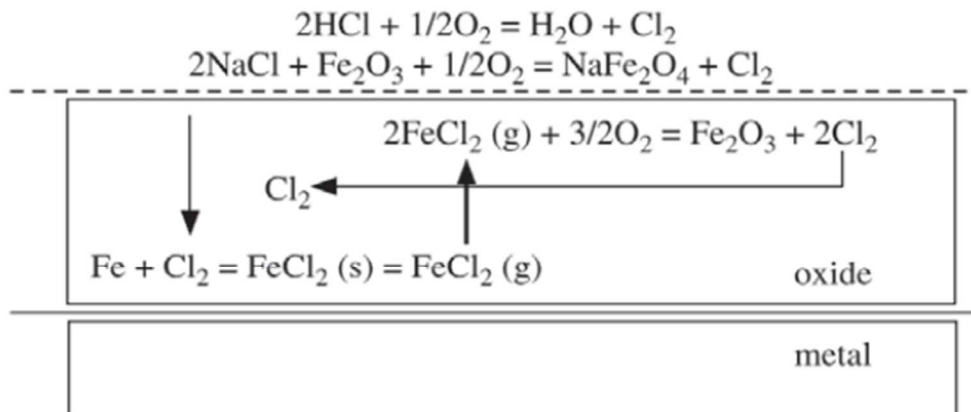
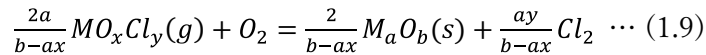
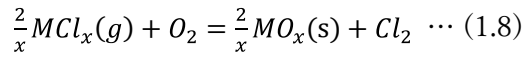
形成した金属塩化物の多くは蒸気圧が高いため、式(1.6)に従い、揮発する。



塩素及び酸素ポテンシャルが高い環境下では、耐熱鋼に含まれる Cr などの一部の元素は、Fig. 1-7 の点 D のように高酸素、塩素分圧下では蒸気圧の高いオキシクロライドを形成する式(1.7)。



鋼/スケール界面において形成し、揮発した金属塩化物やオキシクロライドガスは、スケールの外側に拡散し、酸素ポテンシャルが高い領域にて酸化され、塩素を再び放出する（式(1.8)および式(1.9)）。



→ rate determining step:
outward diffusion of metal-chloride

Fig. 1-8 “Active oxidation”による塩素循環の模式図 ⁴⁰⁾

このようにして形成した酸化物はポーラスとなり、その保護性は期待できない。さらに、式(1.8)および式(1.9)に従い、生成した塩素がスケール内側へ拡散し、塩化反応に再び使用されることとなる。このような塩化－酸化が繰り返し生じることで継続的に進行する腐食は「Active oxidation」と呼ばれ、一般的に極めて速い速度で進行する⁴⁰⁻⁴⁶⁾。Active oxidationによる塩素循環の模式図を Figs. 1-6 と 1-8 に示す^{28, 40)}。

1.3.5 堆積灰による腐食

過熱管表面に堆積する付着灰にはアルカリ塩や重金属塩を含むため、溶融塩腐食が生じる場合がある。Table 1-2 に共晶塩の融点の一例を示す⁴⁷⁾。燃焼灰には Si や Ca の酸化物が多く含まれていることから、アルカリ塩や重金属塩を含む場合には部分的に灰が溶融する場合がある。これまでに提案されている溶融塩腐食機構には、湿食と同様に金属の溶解をアノード反応、酸素の還元をカソード反応として腐食が電気化学反応によって進行する場合の local cell モデルや、保護酸化スケールが溶融塩中に溶解し、保護性を失う Acidic/Basic Fluxing モデル (Acidic Fluxing: 溶融塩中の O^{2-} の減少により金属イオンと O^{2-} へ解離する、

Table 1-2 共晶塩の融点の一例⁴⁷⁾

共晶／mol%	融点／°C
25NaCl－75FeCl ₃	156
37PbCl ₂ －63FeCl ₃	175
60SnCl ₂ －40KCl	176
70SnCl ₂ －30NaCl	183
70ZnCl ₂ －30FeCl ₃	200
20ZnCl ₂ －80SnCl ₂	204
55ZnCl ₂ －45KCl	230
70ZnCl ₂ －30NaCl	262
60KCl－40FeCl ₂	355
58NaCl－42FeCl ₂	370
70PbCl ₂ －30NaCl	410
52PbCl ₂ －48KCl	411
72PbCl ₂ －28FeCl ₂	421
90PbCl ₂ －10MgCl ₂	460
80PbCl ₂ －20CaCl ₂	475
49NaCl－51CaCl ₂	500

Basic Fuxing:酸化物が O^{2-} と結合して錯イオンを形成する) などがある^{23, 48, 49)}。

湯川らは実機での腐食プローブ試験を行っており、その条件はガス温度が 600~700℃、蒸気温度が 450℃および 550℃であった。試験後の腐食プローブ表面に堆積した燃焼灰の融点が約 450℃であり、腐食量が少なかった蒸気温度が 450℃ではガス腐食が生じ、腐食量が多かった蒸気温度が 550℃では熔融塩腐食が生じていたと推察している²³⁾。吉葉は、過熱管の管壁温度が約 350℃以上になると管壁への飛灰成分の付着堆積に起因した熔融塩腐食が温度上昇に伴って急激に深刻化するとしており、これには低融点の塩化物共晶系化合物が腐食に強く関与するためと説明している⁵⁰⁾。

実際の過熱管表面には付着灰が堆積しており、その付着灰中にはガス温度と過熱管温度の違いによって温度勾配が存在している。J. M. Brossard らは、パイロットプラントでチューブ温度を 400℃に固定し、ガス温度を 450~850℃として、炭素鋼チューブ表面に合成灰を塗布して腐食試験を行い、ガス温度が 650℃以上になると腐食速度が増加することを報告した。また、これは Fluxing モデルによる保護酸化皮膜の溶解や Active oxidation によると説明されている⁵¹⁾。

川原らは試験片に合成灰を塗布した試験片を用いて、ガス温度を変動させた温度勾配腐食試験を 2 条件（ガス温度 500~600℃/試験片温度 230℃、ガス温度 500~800℃/試験片温度 330℃）で行った。灰中の温度勾配によって、試験初期は試験片近傍に塩化物や硫酸塩が析出し、灰は部分的に熔融し、熔融塩腐食となるが、時間経過に伴って鋼の腐食により形成したスケール中の酸化物と熔融塩が反応することで、熔融塩の融点が上昇するとともに灰中の熔融相の含有量が減少して、ガス腐食へと遷移する「熔融塩誘起腐食」により、腐食が進行する腐食モデルを提案している⁵²⁻⁵⁴⁾。

また、J. Niemi らはリング状試験片の表面に合成灰を塗布し、ガス温度を 800℃、試験片温度を 500℃に設定した腐食試験後の合成灰の断面組織を調査した。温度勾配によって、灰の断面構造が多層構造になり、外側は高温で焼結し、緻密で部分熔融している組織、内側は粒子のまま存在し、気孔が存在した組織で構成されていることを明らかにした。腐食成分であるアルカリ塩化物は気孔を通して低温側に移動し、温度勾配が大きい程、アルカリ塩化物が低温側で濃縮することを説明している^{55, 56)}。

腐食環境や試験条件の違いによって材料の高温腐食挙動は大きく異なるが、腐食環境として、付着灰中の温度勾配が材料の腐食挙動へ与える具体的な影響については明らかになっていない。

1.4 本研究の目的および論文構成

再生可能エネルギーの中でも比較的安定したエネルギー源となり得る廃棄物発電は、自立・分散型のエネルギー拠点となることから、廃棄物発電のますますの普及と高効率化が不可欠である。一方、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。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、運転条件の選定や過熱管保護材料の開発などが考えられるが、そのためには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。

そこで本研究では、廃棄物発電ボイラの過熱管に使用される SUS310 系耐熱鋼を用いて、実機曝露試験と実機を模擬したラボ試験を行い、耐熱鋼の高温腐食挙動を明らかにすることを目的とした。特に、付着灰中の温度勾配が腐食に及ぼす影響を詳細に調査することが本研究の主たる目的である。各章の概要を以下に示すとともに Fig. 1-9 に本研究のフローを示す。

第 1 章は序論であり、廃棄物発電を取り巻く環境に加えて、その過熱管の高温腐食に関する知見と研究動向について述べるとともに、本研究における工学的背景および目的について述べた。

第 2 章では、廃棄物発電ボイラの過熱管の腐食挙動を調べるために、オーステナイト系耐熱鋼である QSX5 の素管と、QSX5 の素管に保護材料として使用される Ni-Cr 合金である Alloy625 を被覆した管について、実機にて腐食プローブ試験を行い、過熱管の腐食形態に加え、腐食速度に及ぼす腐食因子を調査した。

第 3 章では、実機過熱管の曝露環境と同じように、ガス温度と試験片温度を個別に制御した燃焼灰埋没試験（非等温腐食試験）を行い、過熱管の腐食挙動を検討した。ガス温度と試験片温度を等温にした燃焼灰埋没試験結果との比較により、ガス温度と試験片温度の違いによる灰中の温度勾配が耐熱鋼の腐食挙動に与える影響を検討した。

第 4 章では、非等温腐食試験における耐熱鋼の腐食動力学を取得し、腐食初期における耐熱鋼表面に形成する保護性の Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動を検討した。

第 5 章では、第 3 章および第 4 章から得られた耐熱鋼の腐食挙動について、燃焼灰を加熱し、発生させた腐食性ガス雰囲気中に耐熱鋼を曝露した際の、Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動を検討した。

第 6 章は、本研究で得られた結果の総括である。

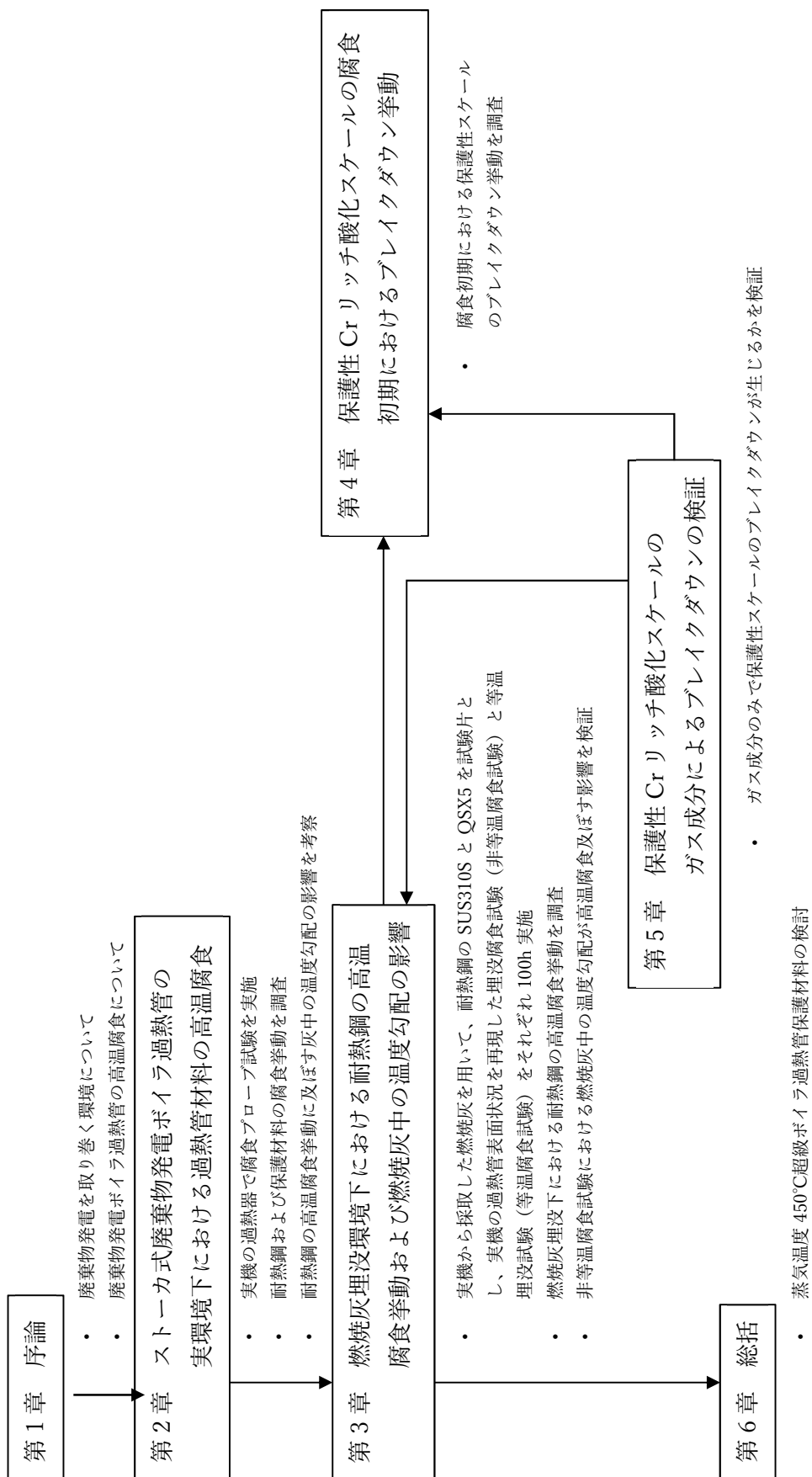


Fig. 1-9 本研究のフロー図

参考文献

- 1) 環境省 京都議定書目標達成計画 平成 20 年全部改定.
- 2) 経済産業省資源エネルギー庁 第 3 次エネルギー基本計画.
- 3) 経済産業省資源エネルギー庁 第 4 次エネルギー基本計画.
- 4) 環境省 長期炭素ビジョン平成 29 年 3 月.
- 5) 経済産業省資源エネルギー庁 第 5 次エネルギー基本計画.
- 6) 経済産業省資源エネルギー庁 第 6 次エネルギー基本計画.
- 7) IEA (国際エネルギー機関) Net Zero by 2050、A Roadmap for the Global Energy Sector.
- 8) 環境省 循環白書 平成 17 年版.
- 9) 経済産業省資源エネルギー庁 電気事業法の解説 2020 年度版.
- 10) 仁井正夫、産業廃棄物の現状と廃棄物処理法の改正について、環境技術、27(1998)60-66.
- 11) 環境省 循環型社会形成推進基本計画 平成 15 年.
- 12) 経済産業省資源エネルギー庁 再生可能エネルギー固定価格買取制度ガイドブック 2017 年度版.
- 13) 環境省 廃棄物エネルギー利用高度化マニュアル 平成 29 年 3 月.
- 14) 井藤宗親, 山崎裕喜, 山本晃大: 第 38 回全国都市清掃研究・事例発表会論文集 (2017) ,208-210.
- 15) タクマ環境技術研究会 基礎からわかるごみ焼却技術.
- 16) 手島威、大阪市における焼却熱エネルギーの有効利用について、環境技術、10(1981)414-421.
- 17) 竹田航哉、菅田雅裕、前川勇、下村育生、廃棄物発電ボイラにおけるステンレス鋼の高温腐食減肉特性、廃棄物資源循環学会論文誌、27(2016)92-105.
- 18) 占部武生、廃棄物処理私設における材料問題、廃棄物学会誌、18(2007)292-303.
- 19) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO): 高効率廃棄物発電技術開発「従来型ストーカ炉発電等高効率化技術開発」事業原簿.
- 20) 折田寛彦、エネルギー回収技術の現状と高効率発電、燃焼研究、126(2001)31-37.
- 21) 環境省 エネルギー回収型廃棄物処理施設整備マニュアル.
- 22) 吉葉正幸、廃棄物処理プラントにおける金属系高温部材の複合腐食問題と対策、廃棄物学会誌、vol.13、No.1、38-46(2002) .
- 23) 湯川憲一、ごみ焼却炉ボイラの高温腐食について、材料と環境、46(1997)3-7.
- 24) R. Huch, Brennst. Wärme-Kraft, 18(1966)76-79.
- 25) M. H. Brown, W. B. DeLong and J. R. Auld: J. Ind. Eng. Chem., 39 (1947) 839-844.
- 26) Fäßler, K.; Leib, H.; Spähn, H. Korrosionen an Müllverbrennungskesseln. Mitteilungen der VGB, 48(1968)126-139.

- 27) 高橋幸男、高効率廃棄物発電技術開発プロジェクト耐食性スーパーヒーター用材料の開発その1 ごみ焼却炉高温腐食における付着灰の触媒作用、材料とプロセス、7(1994)670-673.
- 28) H. H. Krause, High temperature corrosion problems in waste incineration systems, Journal of Materials for Energy Systems, 7(1986)322-332.
- 29) 増子昇、熔融塩溶液中での酸・塩基、電気化学および工業物理化学、35(1967)508-513.
- 30) 西方篤、金属材料の熔融塩腐食、電気化学および工業物理化学、64(1994)266-270.
- 31) T. Ishitsuka, K. Nose, Solubility study on protective oxide films in molten chlorides created by refuse incineration environment, Materials and Corrosion, 51(2000)177-181.
- 32) T. Ishitsuka, K. Nose, Stability of protective oxide films in waste incineration environment – solubility measurement of oxides in molten chlorides, Corrosion Science, 44(2002)247-263.
- 33) M. Takahashi, Molten Salts, 37, 215 (1994) .
- 34) 吉葉正行、廃棄物処理プラント材料の開発動向-エネルギー供給拠点としての機能と課題-、大同特殊鋼技報 83 (2012) 43-52.
- 35) 林重成、耐酸化コーティング、材料と環境 55(2006)476-482.
- 36) 川原雄三、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、54(2005)183-194.
- 37) J. M. Oh, M. J. McNallan, G. Y. Lai & M. F. Rothman, High temperature corrosion of super-alloys in an environment containing both oxygen and chlorine, METALLURGICAL TRANS-ACTIONS A, vol.17, pages1087-1094 (1986) .
- 38) H. P. Nielsen, The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass fired boilers, Progress in Energy and Combustion Science, 26(2000)283-298.
- 39) Y. Y. Lee, M. J. McNallan, Ignition of nickel in environments containing oxygen and chlorine, Metallurgical Transactions A. 18(1987)1099-1107.
- 40) H. J. Grabke, Role of Alloying Elements and Carbides in the Chlorine-Induced Corrosion of Steels and Alloys, 7(2004)No. 1.
- 41) Shang-Hslu, Nickolas J. Themells, Marco J. Castaldi, High Temperature corrosion in Waste-to-Energy Boilers, Journal of Thermal Spray Technology, 16(2007) .
- 42) Zuopeng Qu, Rigang Zhong, Lei Wang, Wenbo Zhao, Xinli Tian and Haijun Wang, Research Progress on High Temperature Corrosion Mechanism of Waste Incineration Power Generation Boiler, Earth and Environmental Science 598 (2020) 012008.
- 43) C. Schwalm, The corrosion behavior of several heat resistant metals in air + 2 vol.% & Cl₂ at 300 to 800°C Part 1 Fe-base and Fe-containing alloys, Materials and corrosion, 51(2000)34-49.

- 44) H. Latreche, Development of Corrosion Assessment Diagrams for High Temperature Chlorine Corrosion, Part 1: State of the Art and Development of a Basis for a New Extended Approach, *Oxidation of Metals*, 72(2009)1-30.
- 45) H. J. Grabke, E. Reese and M. Spiegel, *Corrosion Science* 37, p.1023-1043 (1995)
- 46) A. Zahs, M. Spiegel, H. J. Grabke, *Corrosion Science* 42, p.1093-1122 (2000)
- 47) 持田武信ら、ごみ焼却炉ボイラ管の高温腐食について、*日本環境衛生センター所報* 23(1996)48-59.
- 48) 川上正博、耐熱合金の溶融塩付着による加速酸化メカニズム、*鉄と鋼*、65(1979)811-819.
- 49) R. A. Rapp, Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?, *Corrosion Science* 44, p.209-221 (2002).
- 50) 吉葉正行、先進型廃棄物発電プラント環境における耐熱合金システムの複合型高温腐食損傷と対策、*まてりあ*、38(1999)3、203-211.
- 51) J. M. Brossard, Superheater fireside corrosion mechanisms in MSWI plants: Lab-scale study and on-site results, *Materials and Corrosion*, 62(2011)543-548.
- 52) Y. Kawahara, "Recent Trends and Future Subjects on High Temperature Corrosion Prevention Technologies in High Efficiency Waste-to-energy Plants" *Zairyo-to-Kankyo*, vol.54 183-194(2005) .
- 53) Y. Kawahara, "High temperature corrosion mechanisms and effect of alloying elements for materials used in waste incineration environment" *Corrosion Science*, 44(2002) 223-245.
- 54) Y. Kawahara, "Evaluation of high-temperature corrosion life using temperature gradient corrosion test with thermal cycle component in waste combustion environments, *Materials and Corrosion*, 57(2006)60-72.
- 55) J. Niemi et al, Simultaneous melt and vapor induced ash deposit aging mechanisms – Mathematical model and experimental observations, *Chemical Engineering Science*, 173(2017)196-207.
- 56) J. Niemi et al, Superheater deposits and corrosion in temperature gradient - Laboratory studies into effects of flue gas composition, initial deposit structure, and exposure time, *Energy*, 228(2021)120494.

第2章 廃棄物発電ボイラ過熱管の実機における高温腐食挙動とその影響因子

2.1 緒言

廃棄物発電ボイラの過熱管は高温の排ガスに曝されるとともに、様々な腐食成分を含む燃焼灰が過熱管表面に堆積するため、高温腐食がしばしば問題となる。廃棄物発電の高効率化を達成するためにはさらなる蒸気温度の高温化が必要であるが、過熱管はより厳しい腐食環境に曝されることとなる。蒸気温度の高温化のためには、過熱管の高温腐食挙動およびその影響因子を理解することが重要である。また、実機は運転条件やごみ質、ボイラの汚れ等の因子が変動し、さらにメンテナンス等による炉の立ち下げ、立ち上げがあるため、過熱管が曝される条件、環境は必ずしも一定ではない。これまでに、実機での過熱管材料選定などを目的として、実機での腐食プローブ試験が実施されてきた^{1,2)}。本章では、実機過熱管の腐食挙動を理解することを目的として、実機過熱器に腐食プローブを設置し、一定期間曝露することによって、過熱管材料の高温腐食挙動を調査した。なお、本研究に使用した過熱管材料は、蒸気条件 4MPa-400℃級の廃棄物発電ボイラ過熱管の高温部に使用されるオーステナイト系耐熱鋼である QSX5 管に加えて、腐食が激しい場合に保護材料として用いられる Alloy625 を QSX5 管の表面に MIG (Metal Inert Gas) 溶接により施工した Alloy625 肉盛管の 2 種類とした。

2.2 実機曝露試験

2.2.1 施設概要

実機曝露試験を行った施設概要を Table 2-1 に示す。腐食プローブを過熱器の排ガス温度の異なる 2 か所に設置し、一定期間曝露した。

Table 2-1 施設概要

処理規模	240t/日×2 炉
処理対象物	一般廃棄物、リサイクル残渣
ボイラ形式	縦型自然循環式
蒸気条件	4MPa-400℃
処理方式	ストーカ式
灰除去装置	スートブロワ

2.2.2 試験方法

試験装置の概略図を Fig. 2-1 に示す。実機曝露試験は過熱器のメンテナンス用のマンホール座に専用の取り付け治具を介して設置し、実機過熱器の温度条件を模擬するために、炉外から冷却用空気を腐食プローブに供給した。なお、評価部近傍のプローブ内面に K 型熱電対を取り付け、冷却空気量を調整することで、評価部の試験片表面温度を制御した。

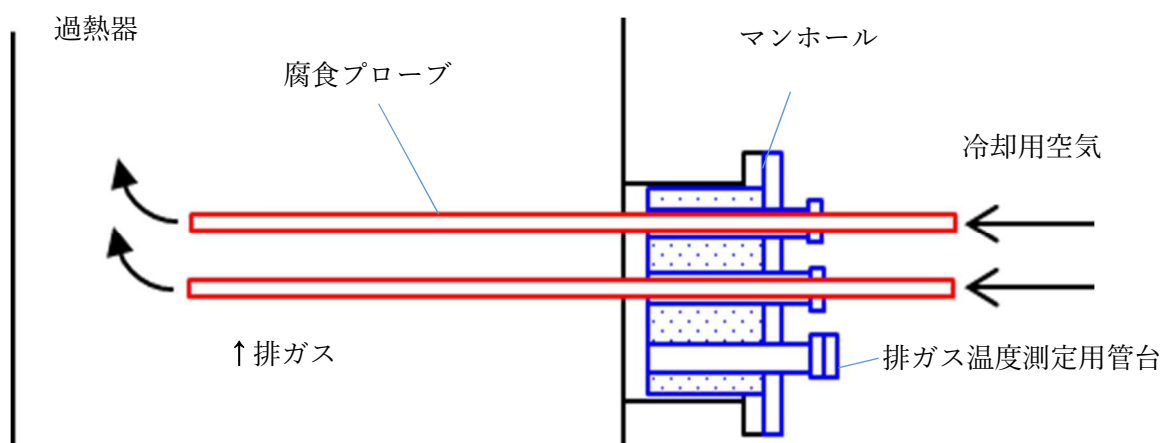


Fig. 2-1 試験装置概略図

腐食プローブに用いた過熱管材料の公称組成を Table 2-2 に示すとともに、腐食プローブの模式図を Fig. 2-2 に示す。腐食プローブの素管には、QX5（外径 38.1mm、呼び厚さ 5.0mm）を用いた。さらに部分的に MIG 溶接にて Alloy625 を QX5 素管に肉盛溶接により施工した。肉盛溶接の狙い厚さは 1.5mm とした。

Table 2-2 素管および肉盛材の公称組成 [mass%]

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Mo	Fe	Al	Ti	Cu
QX5※1	≦0.03	2.5-3.5	≦1.0	≦1.0	≦0.03	22-25	24-26	0.1-0.3	1.0-2.0	Bal	—	—	—
Alloy625※2	<0.1	<0.5	<0.5	<0.020	<0.015	>58.0	20.0-23.0	3.0-4.2	8.0-10.0	<5.0	<0.4	<0.4	<0.5

※1) 山陽特殊製鋼株式会社のホームページから引用(2023/10/5)

※2) JIS Z 3334: 2017 ニッケル及びニッケル合金溶接用溶加棒、ソリッドワイヤ及び帯から引用

冷却用空気

冷却用空気

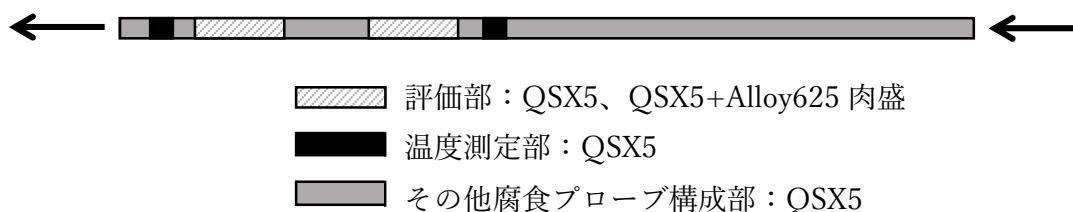


Fig. 2-2 腐食プローブの模式図

なお、それぞれの評価部における試験片表面温度は、2 点の温度測定部において得られた腐食プローブ管内面温度から材料の熱伝達率を考慮して平均値を算出し、2 点間の試験片表面温度が距離に対して比例関係にあると仮定して算出した。

2.2.3 評価方法

腐食プローブの評価としては、試験前と脱スケール後の肉厚をマイクロメータで測定し、その差を腐食減肉量として算出した。脱スケールは ISO 17248: 2015(E) に準拠して試験後の腐食プローブ表面の腐食生成物を除去した (Table 2-3 参照)。なお、脱スケール後の腐食プローブ表面が凹凸であった場合については、マイクロメータでその凹み部 (以下、ピットとする) の深さを測定することができなかったため、光学顕微鏡を用いて焦点深度法によるピットの深さ測定をおこない、マイクロメータ測定結果より算出した腐食減肉量に加えて腐食量とした。

耐熱鋼および肉盛材の腐食形態を観察するために、スケールが付着したままの腐食プローブをエポキシ系の樹脂に埋め込んだ後、塩の潮解或いは溶解防止のために油を用いて、試料切断と研磨をおこない、SEM-EDS (走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線検出器, JEOL 製 JSM-IT200) による腐食後プローブの断面組織観察および分析を行った。

Table 2-3 脱スケール方法 (ISO 17248: 2015(E))

	Chemical agents	Time, min	Temperature
Step 1	90 g of sodium hydroxide (NaOH) and 15 g of potassium permanganate (KMnO_4) in distilled water to make 500 ml	30	Boiling
Step 2	50 g of ammonium citrate ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_7$) in distilled water to make 500 ml	30	Boiling

2.2.4 腐食影響因子の調査

2.2.4.1 付着灰分析

過熱管材料の腐食に影響する因子を調査するために、腐食プローブに付着した燃焼灰を採取し、蛍光X線分析（株式会社リガク社製 RIX300）による成分分析および熱分析示差熱重量分析（株式会社リガク社製 TG8120）による燃焼灰の溶融温度測定を行った。なお、燃焼灰は腐食プローブの近傍の固着していた灰（以下、管側）とガス側からそれぞれ分けて採取した。

2.2.4.2 排ガス成分測定

過熱器入口のノズルから排ガスを採取し、HCl、SO_x、H₂O、O₂濃度を測定した。測定方法を Table 2-4 に示す。

Table 2-4 排ガス測定方法

測定項目	測定方法
O ₂	JIS K0301(2016)8, JIS B7893(1994)
H ₂ O	JIS Z8808(2013)
HCl (O ₂ 12%換算値) ※1	JIS K0107(2012)7.1
SO _x	JIS K0103(2011)7.1

※1) 施設によっては二次空気を取り入れる場合があり、酸素による有害物質の希釈の影響を取り除くために用いる。

2.2.4.3 排ガス温度測定

腐食プローブ取り付け用マンホールの熱電対用ノズルに鞘管付きのK型熱電対を設置し、実機曝露試験中の排ガス温度測定を行った。

2.3 試験結果

2.3.1 曝露条件および排ガス分析結果

実機曝露試験を行った曝露条件を Table 2-5 に示す。排ガス温度は立ち上げ後、運転が安定した時点から立ち下げまでの期間の平均値とした。

Table 2-5 曝露条件

	エリア A	エリア B
排ガス温度：平均値 範囲	685 °C およそ 600～700°C	565 °C およそ 500～600°C
試験時間	6,773 h	6,773 h
腐食プローブ表面温度範囲	340～410°C	410°C～460°C
排ガス分析結果 (4 回測定の平均値)		
O ₂ [vol%-dry]	5.6	
H ₂ O [vol%]	20.2	
HCl [volppm%-dry]	555	
HCl (O ₂ 12%換算) [volppm%-dry]	315	
SO _x [volppm%-dry]	2.3	

排ガス分析結果より、大気圧下における排ガス成分の分圧を FactSage より計算した結果を Table 2-6 に示す。

Table 2-6 各ガス成分の分圧 (atm)

	エリア A (685°C)	エリア B (565°C)
O ₂	0.056	0.056
H ₂ O	0.202	0.202
Cl ₂	5.40×10^{-12}	1.58×10^{-11}
SO ₂	1.34×10^{-7}	4.40×10^{-8}
SO ₃	9.62×10^{-8}	1.85×10^{-7}

2.3.2 腐食プローブ取り出し状況

実機曝露試験後の腐食プローブ外観を Fig. 2-3 および Fig. 2-4 に示す。いずれの設置位置でも腐食プローブはクリーム色の燃焼灰に覆われており、ガス側は粉状且つ容易に手で払い除けられるほど柔らかかったが、腐食プローブ近傍の管側は硬く緻密で、腐食プローブに固着していた。なお、燃焼灰の付着量は排ガス平均温度が高い方が多かったが、管側の固着灰は同程度の厚さであった。



Fig. 2-3 実機曝露試験後の腐食プローブ外観（排ガス平均温度：685°C）



Fig. 2-4 実機曝露試験後の腐食プローブ外観（排ガス平均温度：565°C）

2.3.3 脱スケール後の腐食プローブ外観観察

脱スケール後の腐食プローブ外観観察結果を Figs. 2-5 および 2-6 に示す。排ガス平均温度 685℃、腐食プローブ表面温度 410℃の曝露後の結果では、QX55 の場合、脱スケール後の腐食プローブ表面は梨地状を呈しているが、その表面は比較的平坦であった。Alloy625 肉盛材は、腐食プローブ表面温度が 340℃では QX55（腐食プローブ表面温度 410℃）と同様の梨地状であったが、腐食プローブ表面温度 410℃では全体に直径 1～3mm 程度のピットが多数発生していた。排ガス平均温度 565℃、腐食プローブ表面温度 460℃の曝露後の結果では、QX55 は前述と同様に腐食プローブ表面状態は梨地状、且つ比較的平坦であったが、Alloy625 肉盛材では腐食プローブ表面温度が 410℃、460℃のいずれの場合でも多数のピットが発生していた。また、いずれの排ガス温度でも腐食プローブ表面温度が高い方が、ピット径が大きく、その深さが深くなる傾向が認められた。

プローブ材質	QX55	Alloy625 肉盛	Alloy625 肉盛
腐食プローブ表面温度	410℃	340℃	410℃
脱スケール後外観			

Fig. 2-5 排ガス平均温度 685℃における脱スケール後の腐食プローブ外観

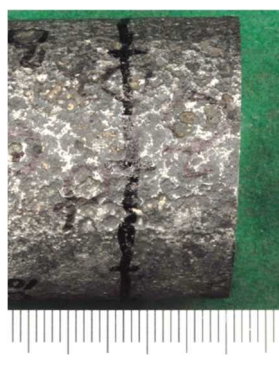
プローブ材質	QX55	Alloy625 肉盛	Alloy625 肉盛
腐食プローブ表面温度	460℃	410℃	460℃
脱スケール後外観			

Fig. 2-6 排ガス平均温度 565℃における脱スケール後の腐食プローブ外観

2.3.4 腐食速度

腐食速度と腐食プローブ表面温度の関係を Fig. 2-7 に示す。なお、排ガス平均温度 685℃、腐食プローブ表面温度 410℃における QSX5 の腐食速度を 1.0 として、その他の条件における腐食速度をプロットした。排ガス平均温度が 685℃の場合、QSX5 は腐食プローブ表面温度が高くなるにつれ、腐食速度は直線的に増加した。Alloy625 肉盛材では腐食プローブ表面温度が 400℃までは QSX5 と同程度の腐食速度であったが、400℃を超えると急増した。排ガス平均温度が 565℃の場合、QSX5 は腐食プローブ表面温度に関わらず腐食速度は 685℃と比較して 0.2~0.3 倍と小さくなった。Alloy625 肉盛材でも腐食速度は 685℃と比較して小さくなったが、蒸気温度の増加に伴って、直線的に増加した。本試験結果は過熱管の保護材として使用される Alloy625 肉盛材より QSX5 の方が優れた耐食性を有することを示している。また、腐食プローブ表面温度が 410℃（黒実線）における QSX5 の腐食速度比に注目すると、腐食プローブ表面温度は等しくても、排ガス平均温度が高い方が、腐食速度が速くなった。腐食プローブ表面温度と排ガス温度の差は、灰中の温度勾配となることから、この勾配が大きい方が、耐熱鋼の高温腐食速度を増加させていることがわかった。

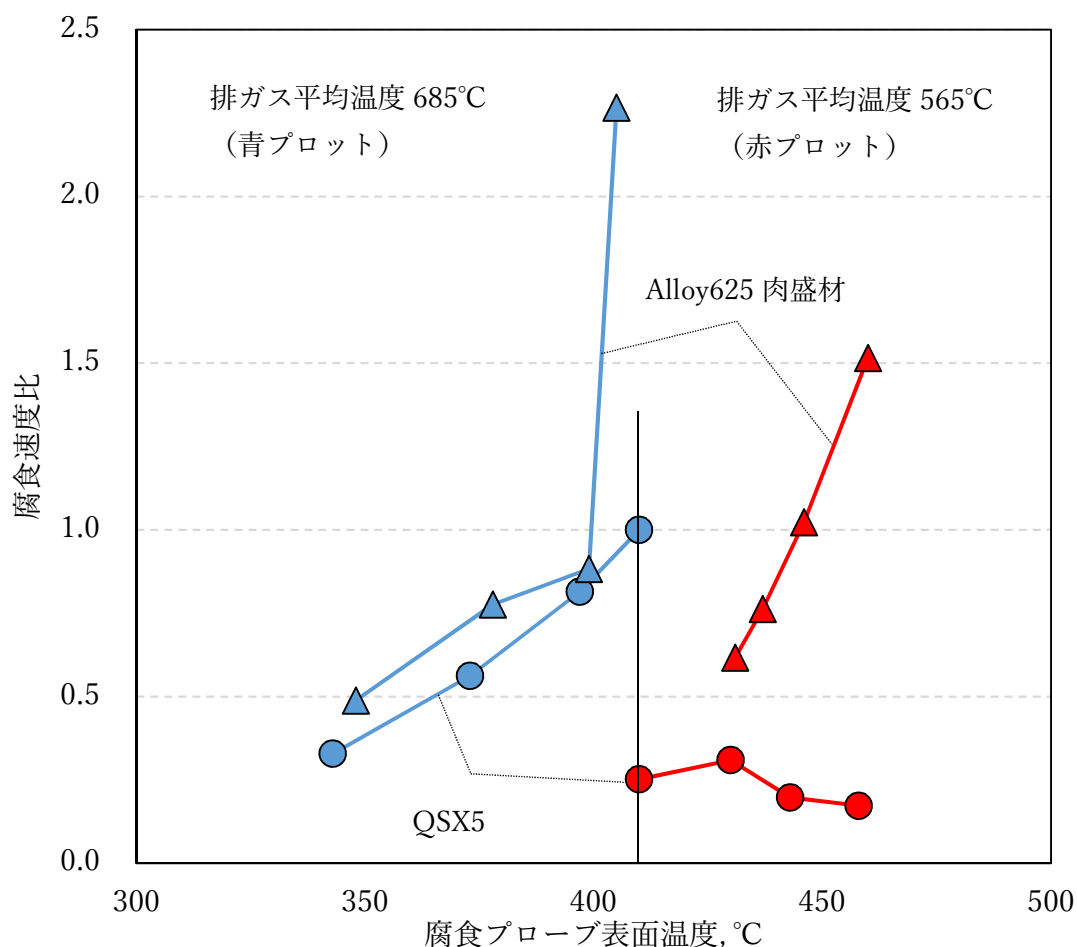


Fig. 2-7 排ガス温度 685℃、腐食プローブ表面温度 410℃の QSX5 の腐食速度を基準とした場合の腐食速度比と腐食プローブ表面温度の関係

2.3.5 断面組織観察

排ガス平均温度 565°Cでの試験後の腐食プローブの断面組織を Figs. 2-8 および 2-9 に示す。排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 460°Cの QSX5 の場合、基材表面には厚さ 100 μm 以下の積層構造の内層スケールとポーラスで灰中に取り込まれた外層スケールの2層からなるスケールが観察された。一方、Alloy625 肉盛材では、QSX5 とは異なり、腐食が激しいピット状の腐食部と比較的腐食が軽微で均一に腐食が進行した部分が混在していた。深さ 100 μm 程度のピット状の腐食部のスケールは積層構造を呈していた。いずれの材料の場合でもスケール近傍の燃焼灰に溶融した痕跡は確認されなかった。なお、排ガス平均温度 685°Cで腐食された試料は、断面観察用の試料準備の際にスケールが剥離してしまい、スケールの断面組織観察ができなかった。

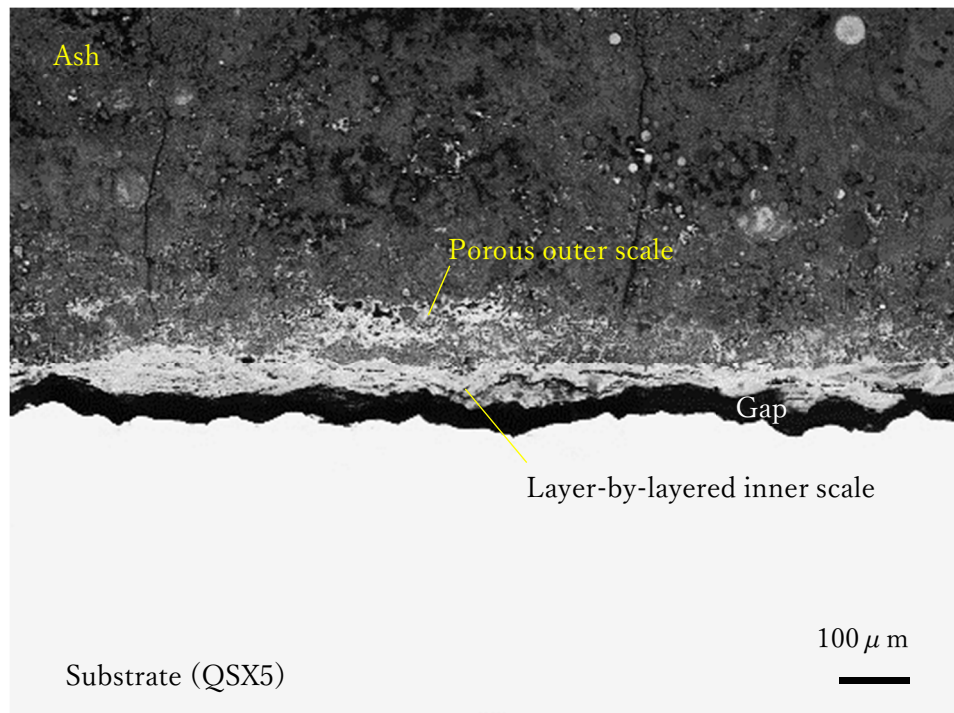


Fig. 2-8 QSX5 の断面組織観察結果
排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 460°C

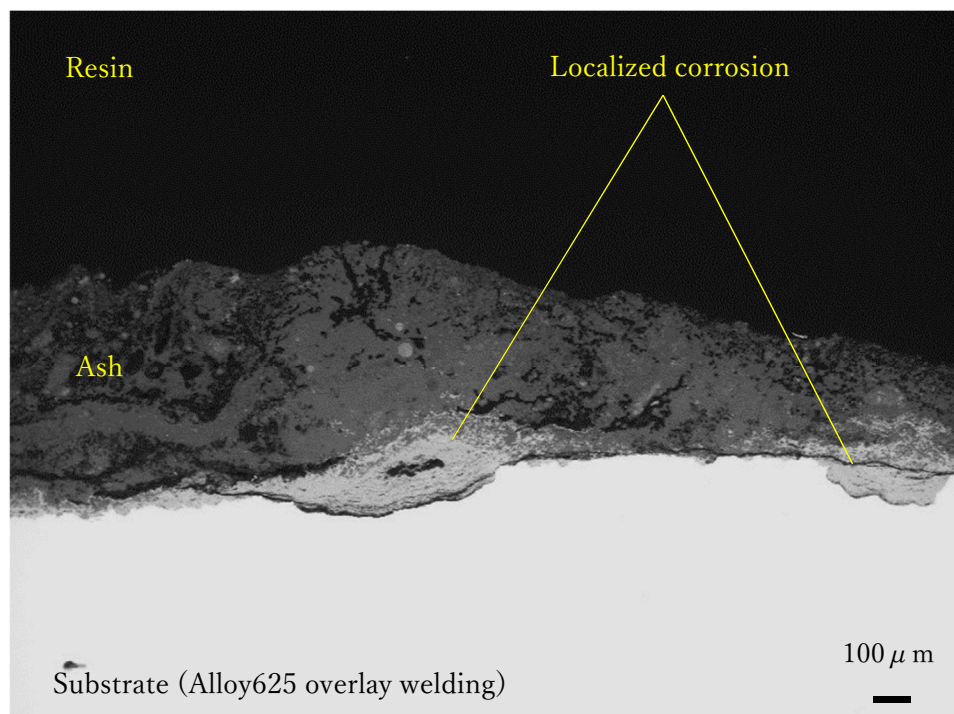


Fig. 2-9 Alloy625 肉盛材の断面組織観察結果
排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 460°C

2.3.6 EDS による断面成分分布

排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 460°Cにおける実機曝露試験後に形成したスケール断面の EDS による元素マップを Figs. 2-10 および 2-11 に示す。Q5X5 では、明るいコントラストのポーラスなアウトースケールは Fe 酸化物を主成分とし、Cr や Ni の分布が認められた。一方、積層構造のインナースケールの主成分は Cr 酸化物であり、Fe および Ni が分布していた。排ガスあるいは燃焼灰由来のうち Ca、K、S は燃焼灰中に多く分布していた。なお、内層スケールと隙間界面から K と Cl の濃化が認められた。Cl は Cr の分布と一致することから、Cr 塩化物が形成していた可能性があるが、その部分では S も検出されていること、また、インナースケール中に Na や K が分布していたことから、これらの成分は断面観察用試料準備の際に油中に流出した塩成分がスケールの剥離部に浸潤したものと考えられる。Alloy625 肉盛材の場合、局部腐食部は主に Cr 酸化物で構成されており、その外側には Ni 酸化物が分布していた。また、局部腐食部の合金側界面から Cl の濃化が認められたことから、Ni 或いは Cr の塩化物が形成していた可能性があると考えられる。排ガスあるいは燃焼灰由来成分の Na、K、Ca、S、Cl は主に灰部分から検出された。

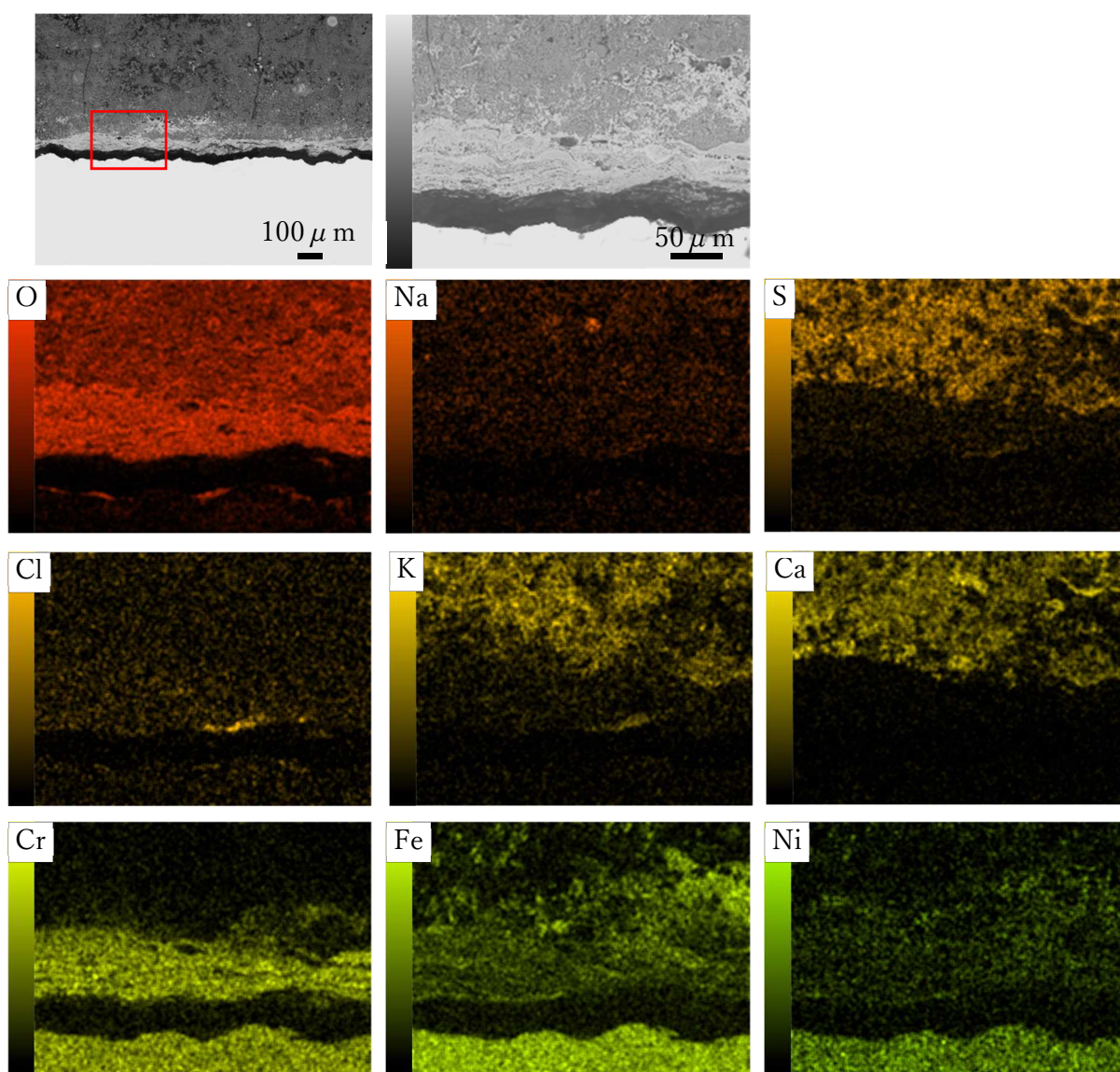


Fig. 2-10 実機曝露試験後のスケールの断面元素マップ (QX5)
排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 460°C

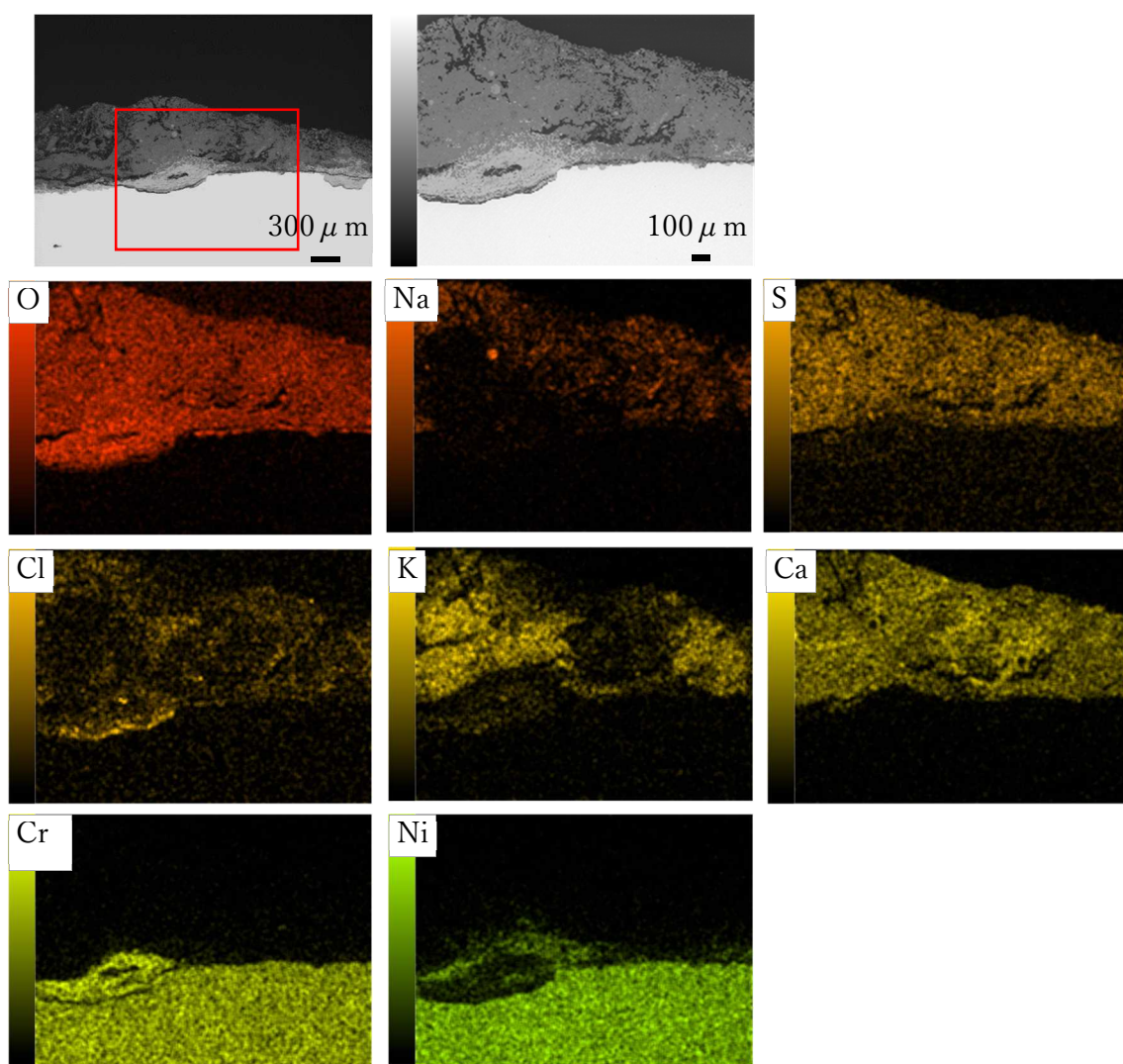


Fig. 2-11 実機曝露試験後のスケールの断面元素マップ (Alloy625 肉盛材)
排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 460°C

2.3.7 燃焼灰分析

試験後の QXS5 腐食プローブ表面に付着していた燃焼灰の XRF による成分分析結果を Table 2-7 および Fig. 2-12 に、燃焼灰の TG-DTA 分析結果を Figs. 2-13～2-17 に、吸熱ピーク温度を Table 2-8 に示す。排ガス平均温度 685℃、腐食プローブ表面温度 410℃の部分から採取した燃焼灰について、ガス側と管側の成分値を比較すると、Ca、S、Zn+Pb 濃度はほとんど変わらないが、管側の Na+K 濃度はわずかに、Cl 濃度は 2 倍程度高かった。また、Cl 濃度は S 濃度よりも高かった。さらに、Zn+Pb 濃度はいずれも 1mass%以下と低かった。排ガス平均温度 565℃、腐食プローブ表面温度 460℃の部分から採取した燃焼灰はガス側、管側ともに前述の結果と同様であった。また、排ガス平均温度 565℃、腐食プローブ表面温度 410℃でもガス側と比べて、管側の K 濃度および Cl 濃度が高かった。排ガスと腐食プローブ表面の温度差によって、管側に融点の低いアルカリ金属塩化物が濃縮していたと考えられる。

Table 2-7 XRF による燃焼灰成分濃度測定結果 [in mass%]

排ガス平均温度 °C	685		565		
腐食プローブ表面温度 °C	—	410	—	460	410
灰採取位置	ガス側	管側	ガス側	管側	管側
O	31.6	16.6	32.0	17.9	11.2
Na	3.9	4.4	3.3	9.3	2.9
Mg	1.5	0.9	1.6	0.7	0.5
Al	3.5	2.2	3.6	2.8	1.2
Si	3.9	2.9	3.9	2.2	1.7
S	3.9	3.8	4.1	3.2	3.0
Cl	14.1	28.5	13.1	29.7	37.1
K	4.0	6.8	3.5	8.4	10.2
Ca	27.9	29.3	29.3	22.0	26.5
Ti	1.6	1.2	1.7	1.0	0.8
Fe	0.9	0.9	1.0	0.6	0.7
Zn	0.9	0.9	0.8	0.6	1.3
Pb	0.03	0.00	0.03	0.02	0.00
その他	2.13	1.75	2.19	1.62	2.97

※ガス側の燃焼灰は腐食プローブ表面温度に関わらず、容易に手で払いのけられるほど柔らかく、表面に堆積していたため、評価部周辺から採取し、均質化した後、分析に供した。

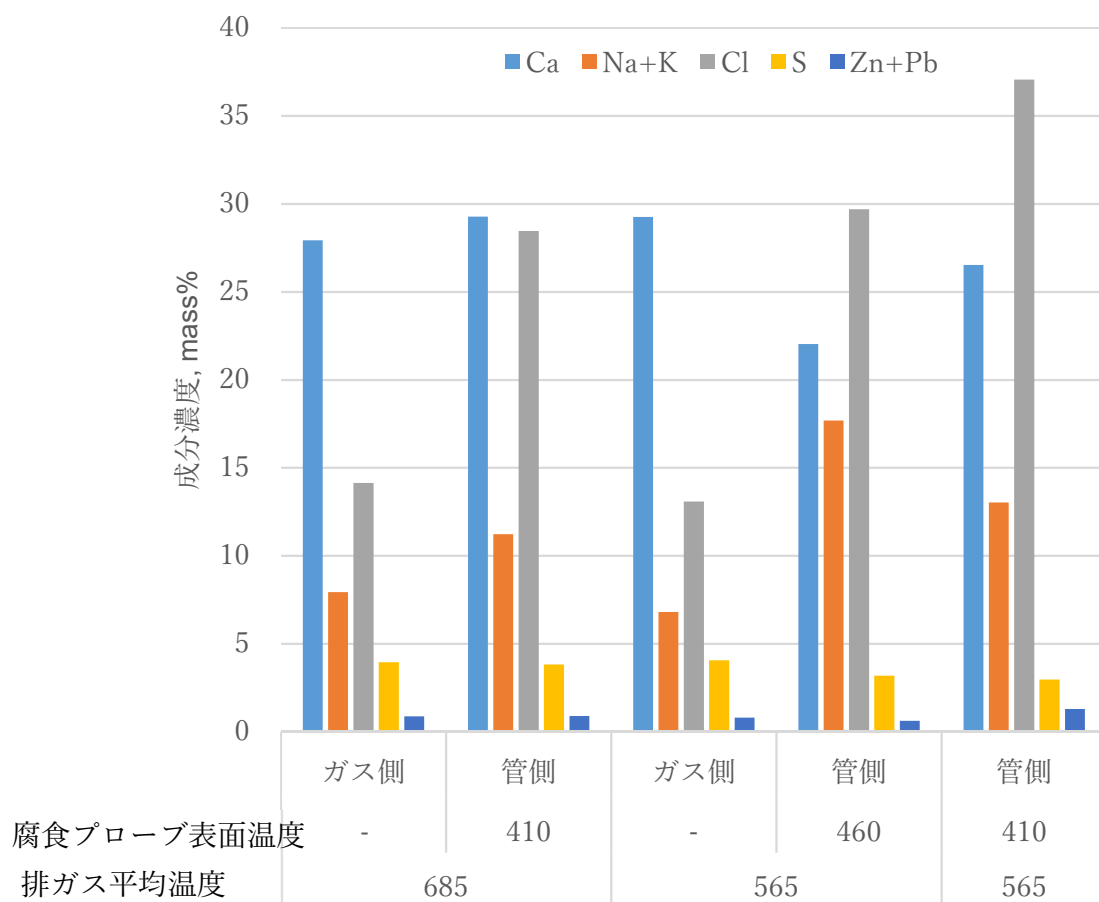


Fig. 2-12 燃焼灰成分濃度の比較

また、燃焼灰の TG-DTA 分析結果より、100℃以下の水の蒸発による吸熱ピークを除き、低温側の吸熱ピークは、ガス側は 530℃程度、管側は 520℃程度であった。これらの温度は、腐食プローブ表面温度より高く、排ガス平均温度より低いため、低温の腐食プローブ表面から離れた領域で部分的に溶融していたと推察される。

Table 2-8 TG-DTA による燃焼灰の吸熱ピーク温度

排ガス平均温度 °C	685		565		
腐食プローブ表面温度 °C	410		460		410
灰採取位置	ガス側	管側	ガス側	管側	管側
吸熱ピーク温度 °C	534.9	520.6 649.2	530.7 651.0	523.0 653.2	524.3

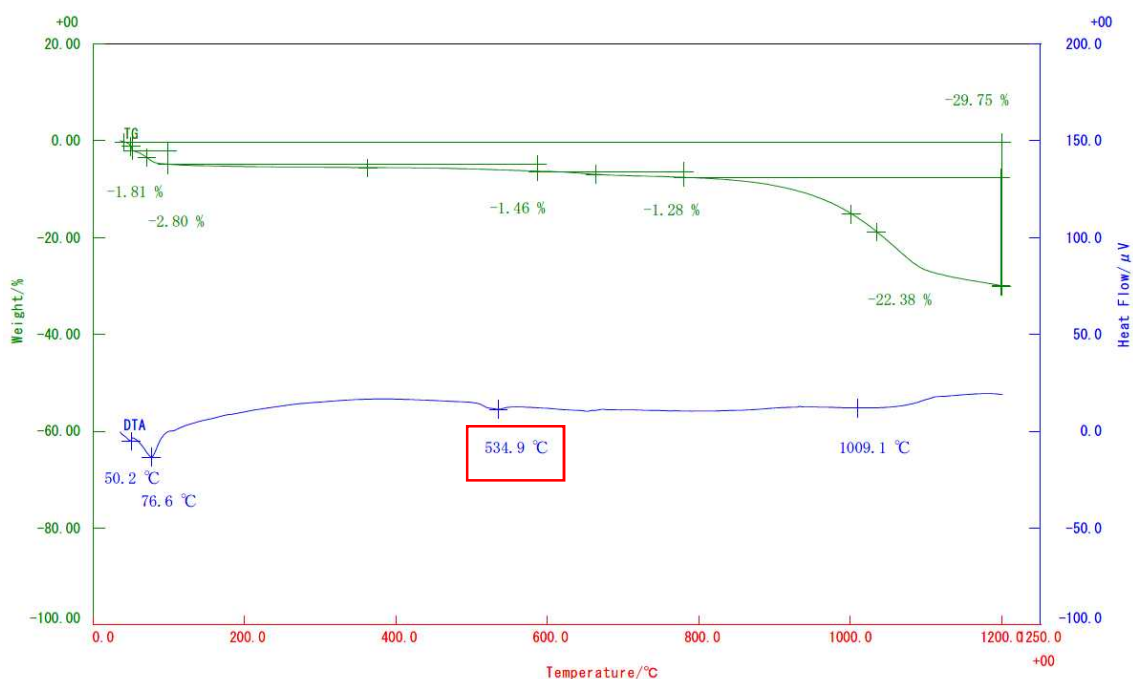


Fig. 2-13 燃焼灰の TG-DTA 分析結果
(排ガス平均温度 685°C、ガス側)

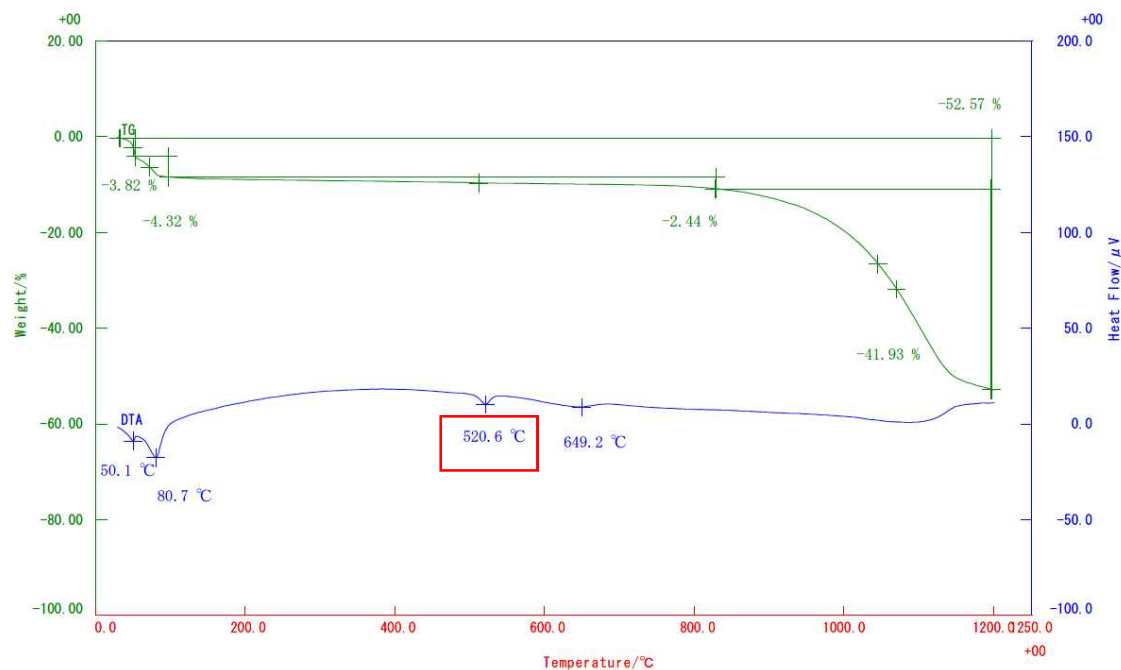


Fig. 2-14 燃焼灰の TG-DTA 分析結果
(排ガス平均温度 685°C、腐食プローブ表面温度 410°C、管側)

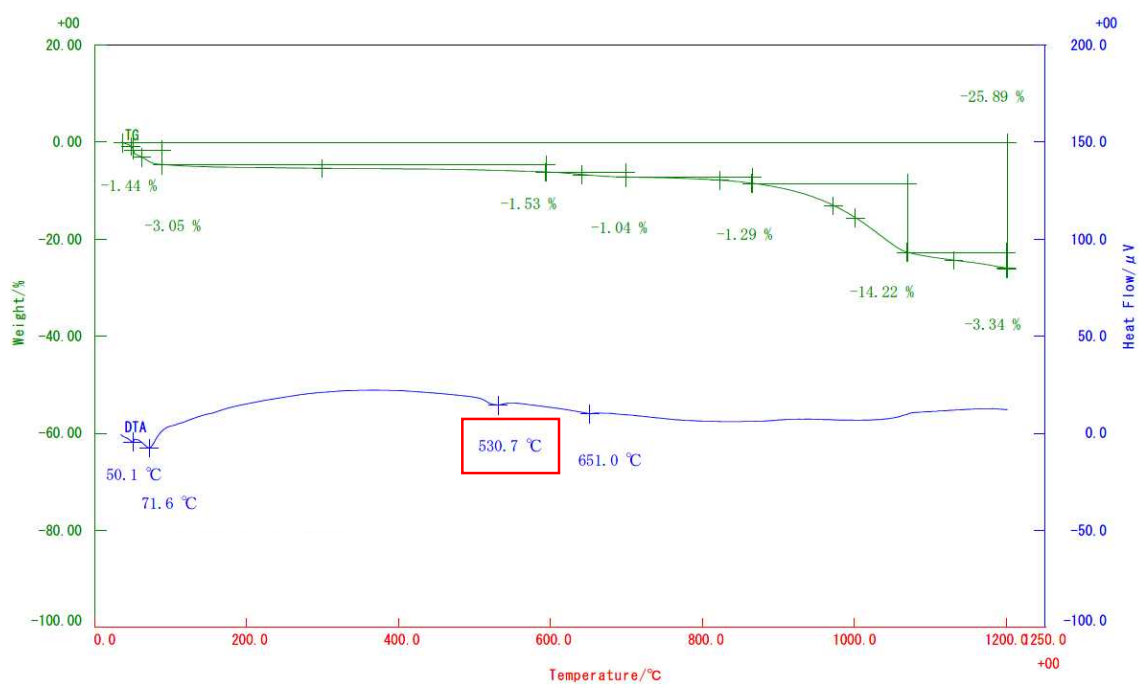


Fig. 2-15 燃焼灰の TG-DTA 分析結果
(排ガス平均温度 565°C、ガス側)

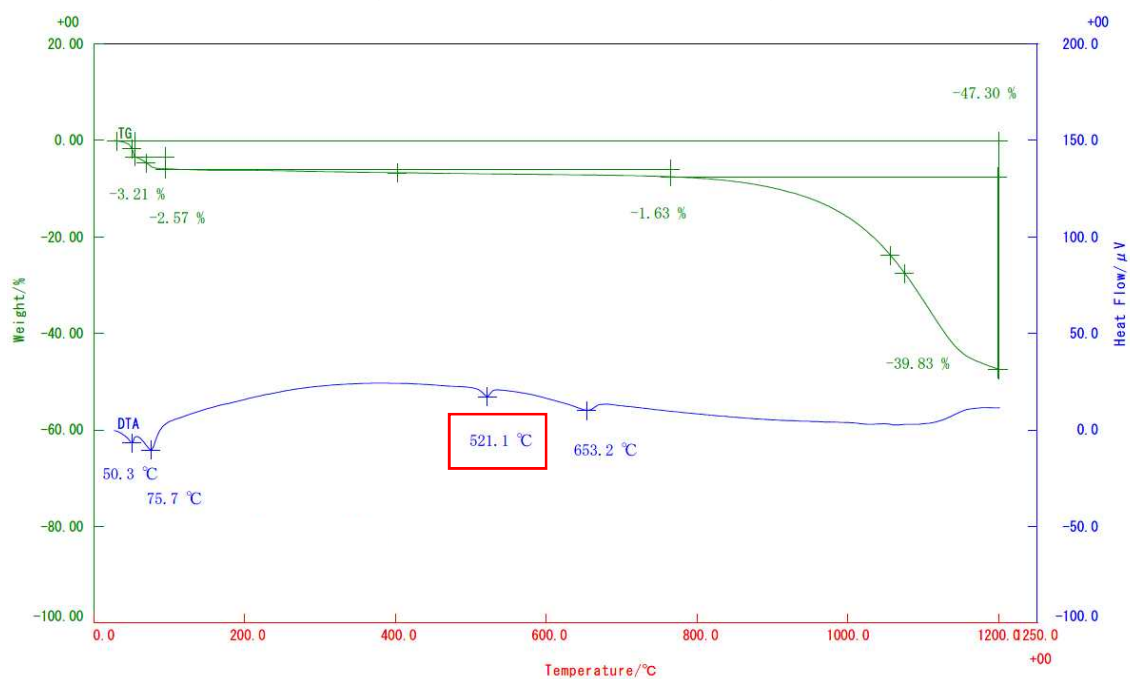


Fig. 2-16 燃焼灰の TG-DTA 分析結果
(排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 460°C、管側)

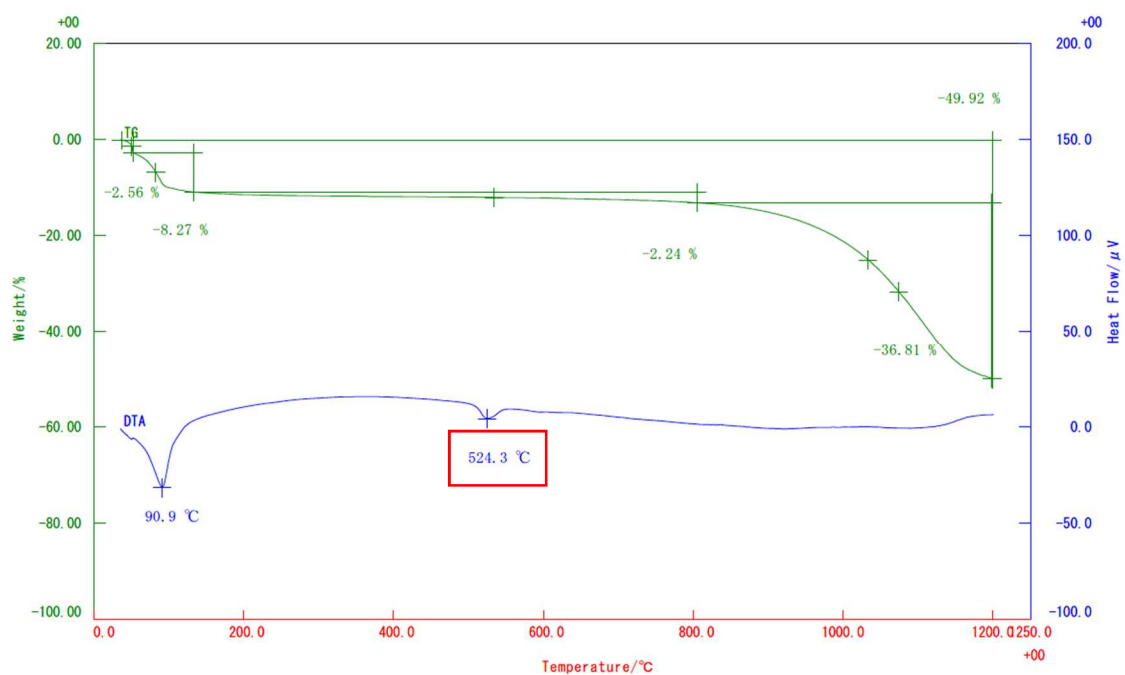


Fig. 2-17 燃焼灰の TG-DTA 分析結果
(排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 410°C、管側)

2.4 考察

2.4.1 腐食プローブの腐食形態

排ガス平均温度が 565°C、腐食プローブ表面温度が 460°C における腐食プローブ試験後の QSX5 表面に形成していたスケールは、ポーラスで灰を取り込んだ Fe 酸化物を主成分とするアウトースケールと積層構造の Cr 酸化物を主成分とするインナースケールの二層で構成されていた。QSX5 は高 Cr のオーステナイト系耐熱鋼であり、今回の腐食環境下でもその表面に保護性の Cr_2O_3 が形成すると考えられ、インナースケールが Cr を主体とする酸化物であったことから Cr_2O_3 が形成したことは予想できる。管側の燃焼灰にはアルカリ塩化物が多く含まれているものの、燃焼灰の溶融温度は腐食プローブ表面温度より高い 520～530°C であり、腐食プローブ表面に付着していた燃焼灰は固相であったと考えられる。従って、今回の腐食試験にて生じた高温腐食は、前述の local cell モデルによる溶融塩腐食³⁻⁶⁾ではないと判断される。また、灰中へ鋼の腐食により形成した酸化物の浸潤は認められなかったことから、Fluxing モデルによる溶融塩腐食も生じていないと判断される。従って、QSX5 の腐食はガス腐食であると判断できる。QSX5 表面に形成したスケールのうち、アウトースケールはポーラスな Fe 酸化物であり、その形成機構は 1.3.4 で説明したように、保護性の Cr_2O_3 スケールの形成によって、鋼/スケール界面の酸素ポテンシャルが低下し、その直下で主成分である Fe が塩化し、形成した Fe 塩化物が揮発してスケールの外側に拡散し、高酸素ポテンシャル下で酸化された。すなわち、Active oxidation による腐食が進行したと考えられる。この結果は、EDS によるスケールの断面分析において、鋼/インナースケール界面で塩素が検出されたことから説明される。QSX5 表面に形成したインナースケールは積層状の Cr 酸化物であった。このような構造のスケールが形成した機構は、①腐食初期に QSX5 表面に保護性の Cr_2O_3 スケールが形成するが、試験時間の経過とともに、② Cr_2O_3 スケール直下で Fe が塩化し、Fe 塩化物が揮発することにより、 Cr_2O_3 が合金表面から剥離する。 Cr_2O_3 スケールが剥離すると、③鋼/スケール界面の酸素ポテンシャルが増加して合金表面には、再び Cr_2O_3 スケールが形成する。これが繰り返されることで説明される。

保護性の Cr_2O_3 スケールが保護性を失う場合の腐食挙動については、これまでに多くの研究が行われており、アルカリ塩化物との反応による保護性の低いアルカリクロメートの形成が、その要因の一つとして説明されている¹⁴⁻²⁰⁾。本研究でも QSX5 の Cr リッチなインナースケール中には Na と K の分布が確認されたことから、アルカリクロメートが形成していた可能性があると考えられる。

Alloy625 肉盛材のピット状の腐食部におけるスケール構造は、積層構造の Cr 酸化物であり、その外側にはポーラスな Ni 酸化物が分布していた。ポーラスな Ni 酸化物は QSX5 の Fe 酸化物の形成と同様に Ni が塩化－酸化反応を生じた、すなわち Active oxidation が生じたため形成したと考えられる。Alloy625 肉盛材の腐食では、腐食が激しいピット部と腐食が軽微な健全部に分かれていたが、健全部においては Cr_2O_3 スケールの保護性が消失していなかったと考えられる。以上より、腐食プローブ試験におけるプローブの腐食は塩化－酸化によるガス腐食であり、保護性の Cr_2O_3 スケールの保護性消失によって腐食が進行した

と考えられる。K. Luer らは石炭焚きボイラの過熱管に Alloy625 を肉盛施工したチューブを用いたところ、溶接時の凝固偏析によって Mo と Nb 濃度が減少したデンドライトコアが選択的に腐食することを報告した²¹⁾。庄らは、廃棄物発電ボイラの実炉試験により溶接部に TIG で Alloy625 を溶接した過熱管を用いて評価し、溶接部に局部腐食が生じることを確認した²²⁾。また、中井らは SO_2 を含む雰囲気中で Ni-Cr からなるモデル合金を曝露した際に Ni の硫化腐食を報告している²³⁾。本研究では QSX5 より Alloy625 肉盛材の方が腐食は激しかったが、溶接による金属組織や硫化腐食が腐食に関与している可能性が高いことから、本研究の Scope からは外れるため、以降の検討では、SUS310 系耐熱鋼の塩化腐食について議論する。

2.4.2 想定される耐熱鋼の腐食モデル

実機プローブ試験における QSX5 の腐食モデルを Fig. 2-18 に示す。

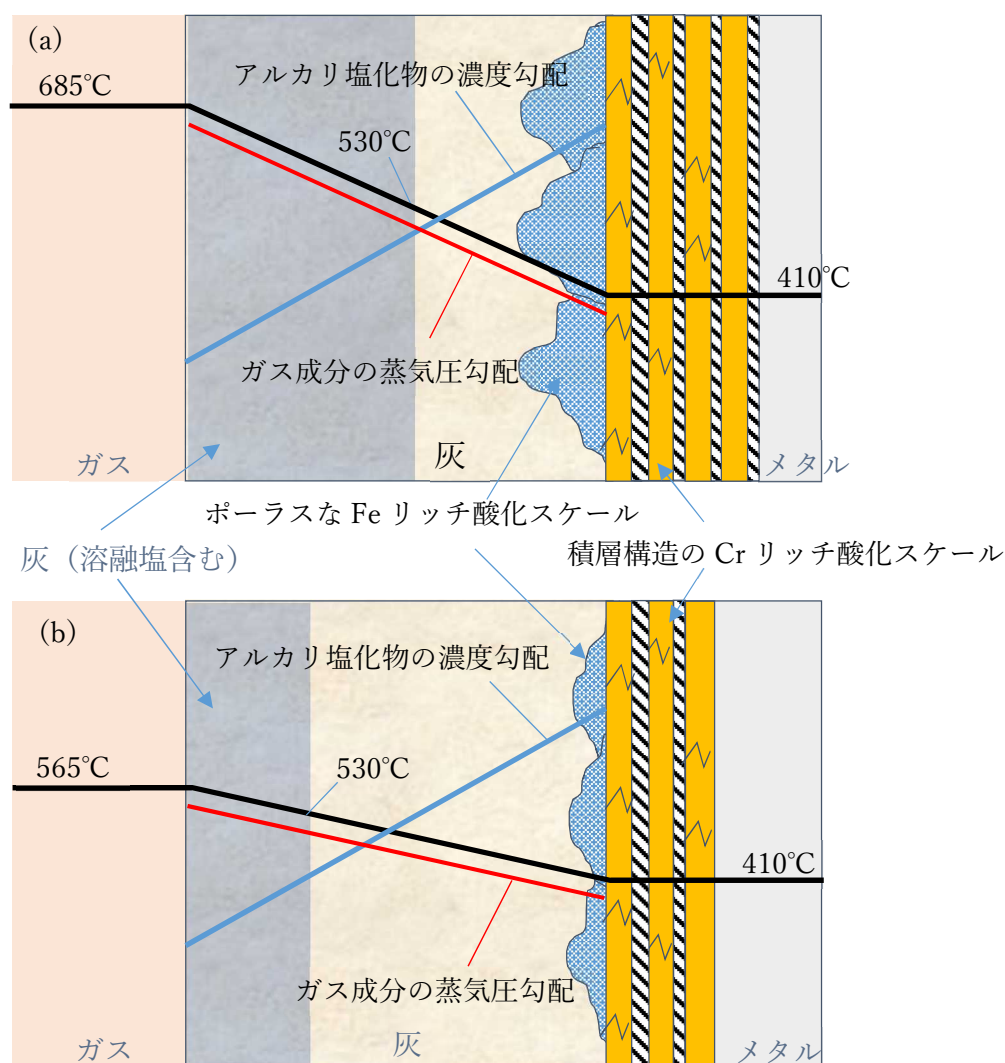


Fig. 2-18 QSX5 の腐食モデル
(a)排ガス平均温度 685°C、(b)排ガス平均温度 565°C

灰の成分分析結果からはアルカリ塩化物濃度は、灰中の温度勾配とは逆の勾配になっており、これは温度の低い管表面側で、環境中のアルカリ塩の蒸気がより凝縮したためであると考えられる。灰中に温度勾配が存在すると、灰中のガス成分は温度勾配と同じ向きに蒸気圧勾配が生じるため、この蒸気圧勾配を駆動力として、高温のガス側から低温の管表面側にアルカリ塩の蒸気が拡散し、その後冷却されたため、管表面でアルカリ塩化物が凝縮したと考えられる。従って、管表面側ではアルカリ塩の濃度が高くなり、より厳しい腐食になっていたと言えるが、排ガス平均温度の違いと管側のアルカリ塩化物濃度に大きな違いは無かったことから、灰中の温度勾配が塩蒸気の拡散挙動と鋼の腐食挙動にどのように関与したかは不明である。

次章では、実機を模擬した燃焼灰埋没腐食試験を行い、耐熱鋼の高温腐食挙動に及ぼす灰中の温度勾配の影響を検証する。

2.5 結言

廃棄物発電ボイラの過熱管の高温腐食挙動について、オーステナイト系耐熱鋼である QSX5 の素管と、QSX5 の素管に保護材料として使用される Ni-Cr 合金である Alloy625 を被覆した管について、実機にて腐食プローブ試験を行い、過熱管の腐食形態に加え、腐食に及ぼす影響因子を調査した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 排ガス平均温度 685°C、腐食プローブ表面温度 340～410°C の場合、QSX5 と Alloy625 肉盛材は、どちらも蒸気温度が高くなるほど腐食速度が増加した。Alloy625 肉盛材では、腐食プローブ表面温度が 410°C で腐食速度が急増した。一方、排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 410～460°C の場合、Alloy625 肉盛材の腐食速度は、排ガス平均温度が 685°C の場合と同様に腐食速度は腐食プローブ表面温度の増加に伴い速くなった。一方、QSX5 の腐食速度は、Alloy625 肉盛材よりも遅く、腐食プローブ表面温度に関わらず一定であった。
- (2) 試験後の表面および断面組織観察の結果から、QSX5 はいずれの温度条件においても試験片表面は平滑であったが、Alloy625 肉盛材の腐食速度が大きい条件においてはピット状に腐食が進行した。QSX5 の断面組織から、基材表面のスケールは二層構造であり、外層がポーラスな 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た。このことから、QSX5 の高温腐食挙動は塩化－酸化反応によるガス腐食であり、QSX5 表面に形成していたと推察される Cr_2O_3 スケールが剥離と再形成を繰り返すことで腐食が進行したと考えられる。
- (3) QSX5 の場合、腐食プローブ表面温度が等温の 410°C において、排ガス平均温度が 565°C の腐食速度は排ガス平均温度が 685°C の腐食速度よりも 0.2～0.3 倍と小さくなったことから、母材温度が同じでも雰囲気との温度差によって生じる燃焼灰中の温度勾配によって、QSX5 の腐食速度が大きく異なることが明らかとなった。
- (4) 灰中に温度勾配が存在すると、低温の腐食プローブ表面へのアルカリ塩の蒸気が拡散し、腐食プローブ近傍でアルカリ塩が凝縮することで、より厳しい腐食環境となるモデルを提案した。

参考文献

- 1) 中本 明信ら、廃棄物発電ボイラの高温蒸気化への取り組み、タクマ技報 26(2018)44-52.
- 2) 中本 昭信ら、高温高圧ボイラにおける過熱管の腐食について、第 39 回全国都市清掃研究・事例発表会講演集、(2018) 218-220.
- 3) 川上 正博ら、耐熱合金の溶融塩付着による加速酸化のメカニズム、鉄と鋼、7 (1979) 89-97.
- 4) 菊池 正夫、ステンレス鋼の高温特性、Sanyo Technical Report,21(2014)11-27.
- 5) J.A.Goebel and F.S.Pettit : Metall. Trans., 1 (1970), 1943.
- 6) 大塚 伸夫、溶融硫酸塩による金属材料の電気化学的高温腐食、日本金属学会会報、28(1989)828-836.
- 7) Shang-Hslu, Nickolas J. Themells, Marco J. Castaldi, High Temperature corrosion in Waste-to-Energy Boilers, Journal of Thermal Spray Technology volume 16(1) March 2007.
- 8) J. M. OH, M. J. McNALLAN, G. Y. LAI, M. F. ROTHMAN, High temperature Corrosion of Superalloys in an Environment Coating Both Oxygen and Chlorine, METALLURGICAL TRANSACTIONS A, volume 17A, June 1986 1087-1094.
- 9) Zuopeng Qu, Rigang Zhong, Lei Wang, Wenbo Zhao, Xinli Tian and Haijun Wang, Research Progress on High Temperature Corrosion Mechanism of Waste Incineration Power Generation Boiler, Earth and Environmental Science 598 (2020) 012008.
- 10) H. Asteman, J. -E. Svensson, L. -G. Johansson, and M. Norell, Indication of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation During Oxidation of 304L at 873 K in the Presence of 10% Water Vapor, Oxid. Met., 52, (1999), 95-111.
- 11) H. Asteman, J. E. Svensson, M. Norell, and L. G. Johansson, Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation, Oxid. Met., 54, (2000), 11-26.
- 12) O. Glemser and A. Muller, Z. anorg. allgem. Chem., 334, (1964), 151-154.
- 13) J. R. T. Johnson and I. Panas, Water adsorption and hydrolysis on molecular transition metal oxides and oxyhydroxides, Inorg. Chem., 39, (2000), 3181-3191.
- 14) J. Phother-Simon, T. Jonsson, J. Liske, Continuous KCl addition in high temperature exposures of 304 L – A way to mimic a boiler environment, Corrosion Science 167 (2020) 108511.
- 15) S. Karlsson, J. Pettersson, L. G. Johansson, J. E. Svensson, Alkali Induced High Temperature Corrosion of Stainless Steel: The Influence of NaCl, KCl and CaCl₂, Oxid Met (2012) 78:83–102.
- 16) Jesper Pettersson, Nicklas Folkesson, Lars-Gunnar Johansson, Jan-Erik Svensson, he Effects of KCl, K₂SO₄ and K₂CO₃ on the High Temperature Corrosion of a 304-Type

- Austenitic Stainless Steel, *Oxid Met* (2011) 76:93–109.
- 17) Kent O. Davidsson, Lars-Erik Åmand, Bo Leckner, Potassium, Chlorine, and Sulfur in Ash, Particles, Deposits, and Corrosion during Wood Combustion in a Circulating Fluidized-Bed Boiler, *Energy & Fuels* 2007, 21, 71-81.
 - 18) Sofia Karlsson , Lars-Erik Åmand , Jesper Liske, Reducing high-temperature corrosion on high-alloyed stainless steel superheaters by co-combustion of municipal sewage sludge in a fluidised bed boiler, *Fuel* 139 (2015) 482–493.
 - 19) J. Eklund, A. Persdotter, I. Hanif, S. Bigdeli, T. Jonsson, Secondary corrosion protection of FeCr(Al) model alloys at 600 ° C – The influence of Cr and Al after breakaway corrosion, *Corrosion Science* 189 (2021) 109584.
 - 20) Hubby Izzuddin, Shigenari Hayashi, Suzue Yoneda, Takashi Kogin, Eiji Ishikawa, Manabu Noguchi, Effect of Mo on corrosion behavior of Ni20Cr-xMo alloys in air with NaCl-KCl-CaCl₂ vapor at 570° C, *Materials and Corrosion*. 2020; 1-12.
 - 21) K. Luer, J. DuPont, A. Marder, C. Skeloni, Corrosion fatigue of alloy 625 weld claddings in combustion environments, *Materials at High Temperatures*, 18(2001)11-19.
 - 22) 庄 篤史、磯本 辰郎、高効率廃棄物発電スーパーヒーター用ステンレス鋼管 QSX の開発、Sanyo Technical Report, 7(2000)20-28.
 - 23) 中井 弘、市場 幹之、岡田 健、Ar-SO₂雰囲気中におけるニッケルクロム合金の高温腐食、*日本金属学会誌*、52(1988)57-64.

第3章 燃焼灰埋没下における耐熱鋼の高温腐食挙動に及ぼす燃焼灰中の温度勾配の影響

3.1 緒言

第2章では、オーステナイト系耐熱鋼の腐食プローブを用いた実機曝露試験を実施し、鋼の表面温度が同じ410℃でも、排ガス温度が高くなると耐熱鋼の腐食速度が増加することを明らかにした。試験後の腐食プローブには、燃焼灰が堆積しており、燃焼灰中の温度勾配が耐熱鋼の腐食を加速するメカニズムについて検討した。鋼の腐食は主にガス種との反応による塩化－酸化反応によって進行すると考えられることから、 Cr_2O_3 スケールの保護性消失に灰中の温度勾配が影響したことが考えられたが、その詳細は、実機試験からは明らかにすることができなかった。

廃棄物発電ボイラの運転条件下では、過熱管は HCl 、 SO_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 などのガス種を含む非常に腐食性の高い環境に曝される。また、過熱管表面に堆積する様々な塩類を主成分とする燃焼灰が腐食を促進することが知られている¹⁾。これまでの廃棄物発電ボイラ過熱管の高温腐食挙動に関する研究では、様々な燃焼灰や合成灰中に耐熱鋼や合金を埋没した条件下で腐食挙動が評価されているが、ほとんどの研究は、雰囲気と試料が同じ温度の“等温”試験である。しかしながら、実際のボイラでは、これまでに示した通り、排ガスと蒸気の温度差のため、過熱管表面に付着した灰中には大きな温度勾配が存在する。前章の結果からも、この灰中の温度勾配は過熱管腐食を促進する²⁾。一方、耐熱鋼や合金の腐食挙動に及ぼす灰中の温度勾配の役割については、まだ十分に解明されていない。そこで本章では、実際の過熱管から採取した燃焼灰を用いて、燃焼灰中に温度勾配をつけて実機環境を模擬した非等温埋没試験と、従来実施されてきたるつぼを使用した等温埋没試験を行い、燃焼灰埋没下における耐熱鋼の高温腐食挙動、および高温腐食挙動に及ぼす燃焼灰中の温度勾配の影響を調べた。

3.2 実験方法

3.2.1 試料準備

本実験に用いた試料の公称組成を Table 3-1 に示す。腐食試験片として、商用の SUS310S および QSX5 のチューブから $10 \times 10 \times t1\text{mm}$ の板状試験片に加工した。腐食試験片は試験片全面を SiC 研磨紙 4000 番まで研磨したのち、 $3\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げを行った。試験前には超音波洗浄器を用いてアセトン中で 10min 間、脱脂洗浄を行った。

Table 3-1 過熱管の公称組成 (nominal in mass%)

	Si	Mo	N	Cr	Ni	Fe
SUS310S	≤ 1.50	—	—	24.0～26.0	19.0～22.0	Bal.
QSX5	2.50～3.50	1.00～2.00	0.042	24.0～26.0	22.0～25.0	Bal.

3.2.2 燃焼灰

本実験では第 2 章で実機曝露試験を行った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。実機過熱管の表面に付着した燃焼灰の模式図を Fig. 3-1 に示すとともに、過熱管表面からの距離が異なる位置の燃焼灰の組成を XRF (X-ray fluorescence、蛍光 X 線分析装置) により分析した結果を Table 3-2 に示す。この燃焼灰の特徴としては、ガス側 (Gas side) から採取した灰の Cl 濃度が 11.4 mass%であったことに対して、管側 (Tube side) から採取した灰の Cl 濃度は 31.3 mass%と高く、また O 濃度がガス側より管側で低かった。また、Ca 濃度はガス側の方が高いが、Na 濃度および K 濃度は管側の方が高いため、管側には NaCl や KCl といったアルカリ金属塩化物が多く含まれていると考えられる。また、Cl 濃度に対して S 濃度は低く、Zn および Pb の重金属は 1 mass%以下と低かった。これらの燃焼灰のうち、アルカリ金属塩化物が多い管側の燃焼灰を腐食試験に用いた。また、管側の燃焼灰の溶融温度は DTA 測定より 519°Cであった。

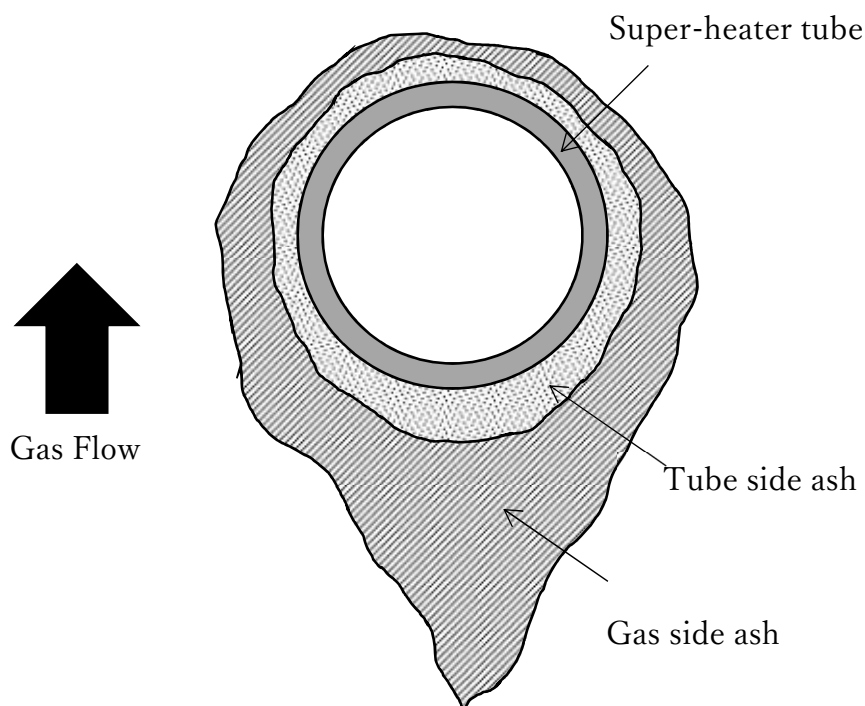


Fig. 3-1 過熱管断面模式図

Table 3-2 XRF による燃焼灰の組成分析結果 (in mass%)

	Ca	O	Cl	K	Si	S	Na	Al	Ti	Fe	Mg	Zn	C	Pb	Ca:Na:K
Tube side	20.7	19.0	31.3	9.5	1.8	2.9	9.6	1.5	0.7	0.5	0.7	0.6	0.0	0.05	2:1:1
Gas side	28.6	34.3	11.4	3.0	3.8	3.6	2.6	3.6	1.6	1.2	1.5	0.7	2.3	0.03	10:1:1

3.2.3 腐食試験

本章では、2種類の腐食試験を行った。1つは雰囲気と試験片温度が同じ等温腐食試験と、もう一つは試験片温度よりも雰囲気温度が高い非等温腐食試験である。どちらの腐食試験でも大気中、100h、電気炉内にて行った。等温腐食試験は 460°C に設定した Fig. 3-2 に示す箱型炉を用いた。アルミナ製のるつぼの底に試験片を設置し、その上に 10mm の厚さになるように管側の燃焼灰を充填した。非等温腐食試験は Fig. 3-3 に示す横型の管状炉を用いた。試験片は金属製の試験片冷却用ホルダーの底部に設置して管側の燃焼灰を 10mm の厚さになるように充填するとともに、実験中は冷却用ホルダーの底部に蒸気を流すことで試験片を冷却した。腐食試験は雰囲気温度を 685°C、試験片温度を 460°C にセットし、熱電対を用いて管状炉内と冷却ホルダーの温度を計測した。なお、試験温度は第 2 章の腐食試験を参考に選定した。

腐食試験では耐熱鋼 2 種について、それぞれ 2 つの試験片を腐食試験に供した。腐食試験後には、1 つの試験片は、Table 3-3 に示す ISO17248 : 2015E による化学処理を行い、試験片表面に形成した腐食生成物を除去した。腐食試験前と腐食生成物除去後の試験片質量の差を腐食量として評価した。もう一つの試験片はエポキシ樹脂に埋没し、水による反応生成物の溶出を防ぐために油を用いて切断および研磨した。SEM (Scanning Electron Microscopy, JEOL JSM-IT200) および EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer, JEOL JXA-8530F) により試験片表面に形成した腐食生成物の断面観察、分析を行った。また、脱スケール前には XRD (X-ray diffraction, Rigaku SmartLab) を用いて X 線回折パターンを取得し、腐食試験後の試験片表面に形成した腐食生成物を同定した。

また、非等温腐食試験中の灰中のアルカリ金属塩化物の分布挙動を確認するために、管側の燃焼灰について、①加熱無しまま、②685°C で 2h 加熱の等温腐食試験、③雰囲気温度が 685°C、試験片温度が 460°C で 100h の非等温腐食試験を行い、その断面を SEM-EDS により観察、分析した。また、非等温腐食試験中の灰中の温度分布を試験片表面から 1, 3, 7mm の距離に K 型熱電対を設置し、測定した。

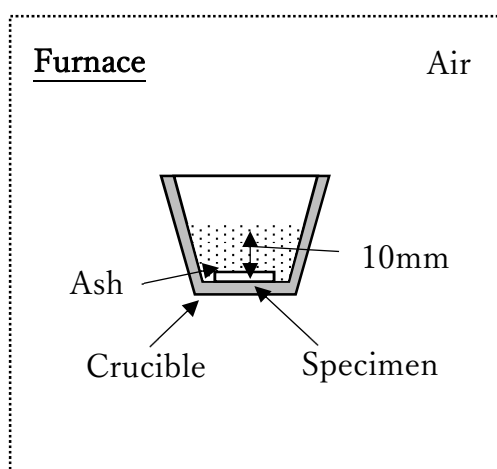


Fig. 3-2 等温腐食試験の試験装置の模式図

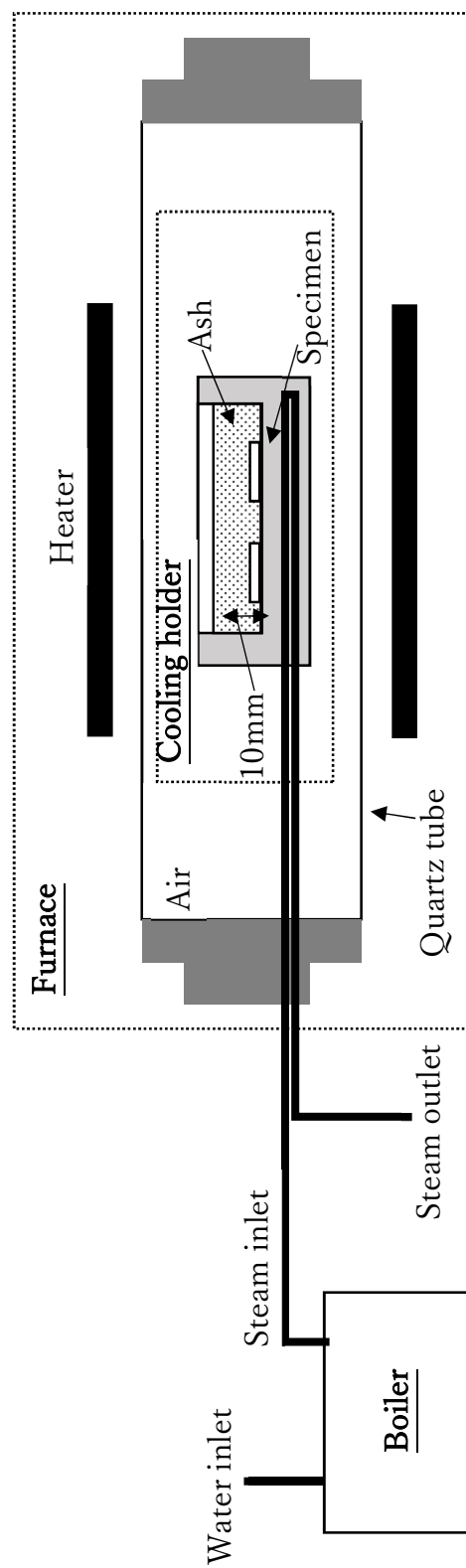


Fig. 3-3 非等温腐食試験装置の模式図

3.3 結果

3.3.1 腐食試験後の試験片外観

100h 腐食後の試験片外観を Fig. 3-4 に示す。等温腐食試験後の場合、試験片表面は部分的に明るい茶色に変化しており、その他の範囲は干渉色が残っていた。明るい茶色の腐食生成物が形成した領域には白色の燃焼灰が取り込まれた領域が認められた。一方、非等温腐食試験後では試験片表面全域において腐食領域が広がり、表面全体が暗い茶色の腐食生成物で覆われていた。また、部分的に黄色や緑の反応生成物や、白色の灰の付着が部分的に観察された。後述するが、黄色や緑の反応生成物は Fe リッチ酸化物やアルカリクロメートであると推察される。なお、いずれの腐食試験においても外観からは鋼種の違いによる明確な違いは見られなかった。

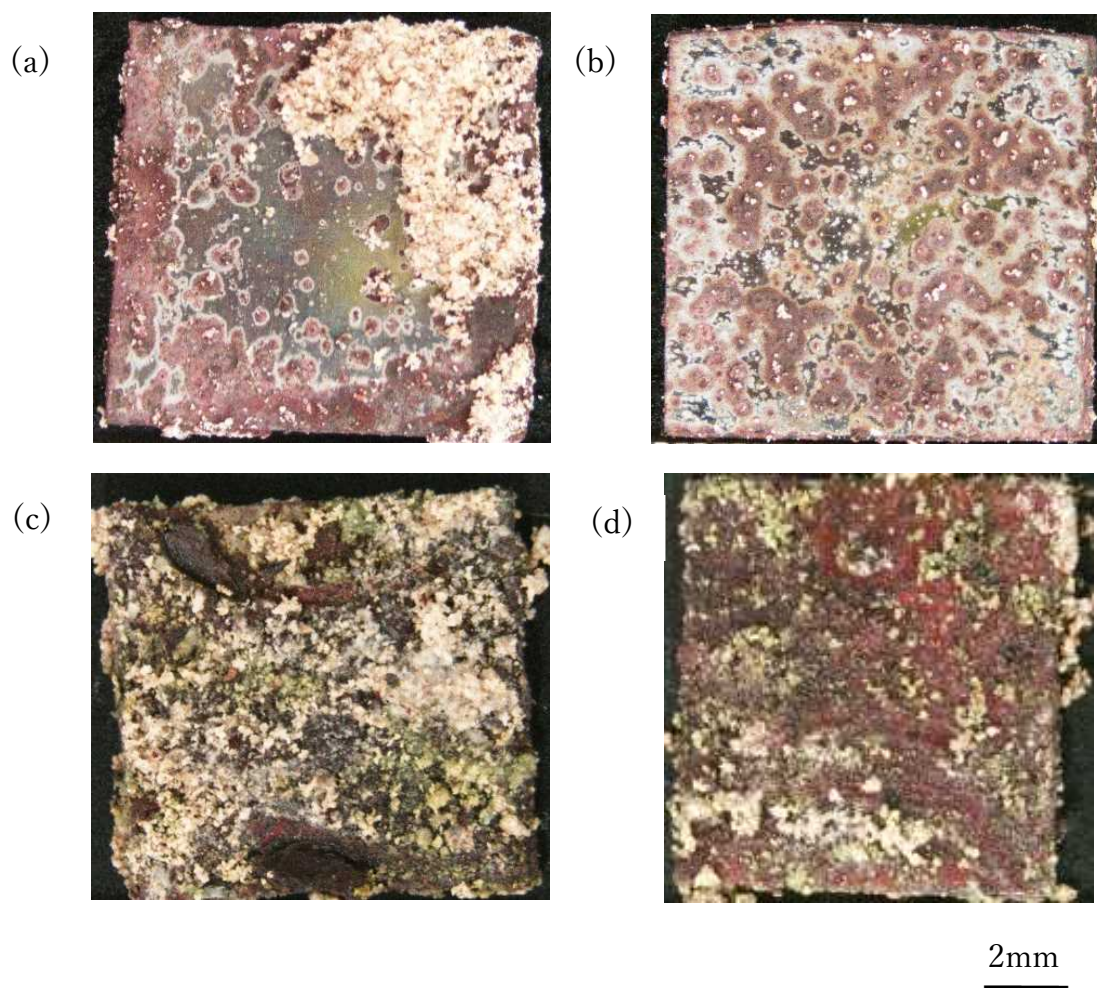


Fig. 3-4 100h 腐食後の試験片外観

(a) 等温腐食試験後の SUS310S

(b) 等温腐食試験後の QSX5

(c) 非等温腐食試験後の SUS310S

(d) 非等温腐食試験後の QSX5

3.3.2 腐食量

100h 腐食後の試験片の質量減少量を腐食量として Fig. 3-5 に示す。どちらの鋼種においても等温腐食試験では腐食量は小さかったが、SUS310S の腐食量は QSX5 より大きくなった。非等温腐食試験では、SUS310S の腐食量は QSX5 よりも明らかに大きく、どちらの鋼種でもその腐食量は等温腐食試験の 10 倍以上であった。この結果より、試験片温度が同じでも、灰中に温度勾配が存在する場合、腐食速度が増加することが明らかになった。この結果は第 2 章の実験結果と本質的に同じである。

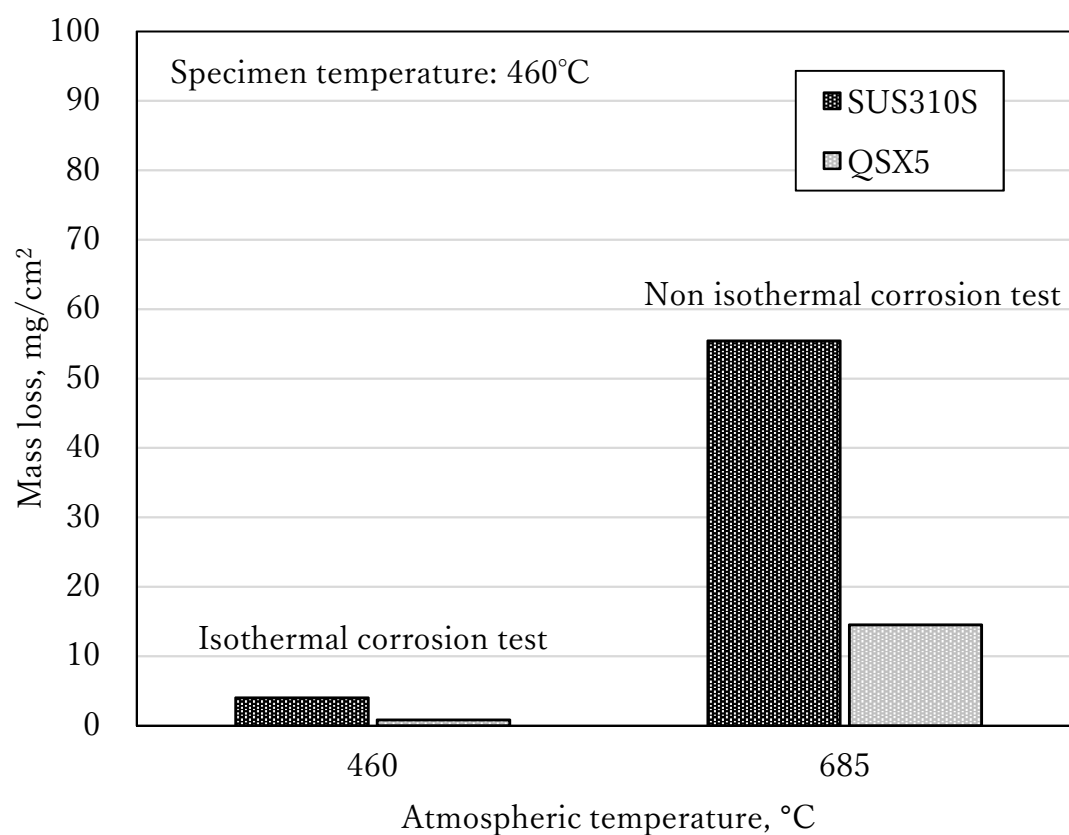


Fig. 3-5 100h 腐食後の SUS310S と QSX5 の腐食量

3.3.3 腐食試験後の断面観察

100h 腐食後の試料断面マクロ観察結果を Fig. 3-6 に示す。等温腐食試験では、試験片表面に薄い酸化スケールが形成しており、試験片内部への腐食の進行は観察されなかった (Fig. 3-6(a), (b))。しかし、非等温腐食試験では、どちらの鋼種においても試験片のほぼ全面が厚いスケールで覆われていた。SUS310S の場合、Fig. 3-6(c)に示すように腐食生成物は局部的に合金内部へと成長し、基材表面に多数の凹みが見られた。一方、Fig. 3-6(d)に示すように、QX55 ではこのような局所的な腐食生成物の内方への成長は明瞭に観察されなかった。この結果から、本章の試験条件下では SUS310S よりも QX55 の方が高い耐食性を有していることがわかった。

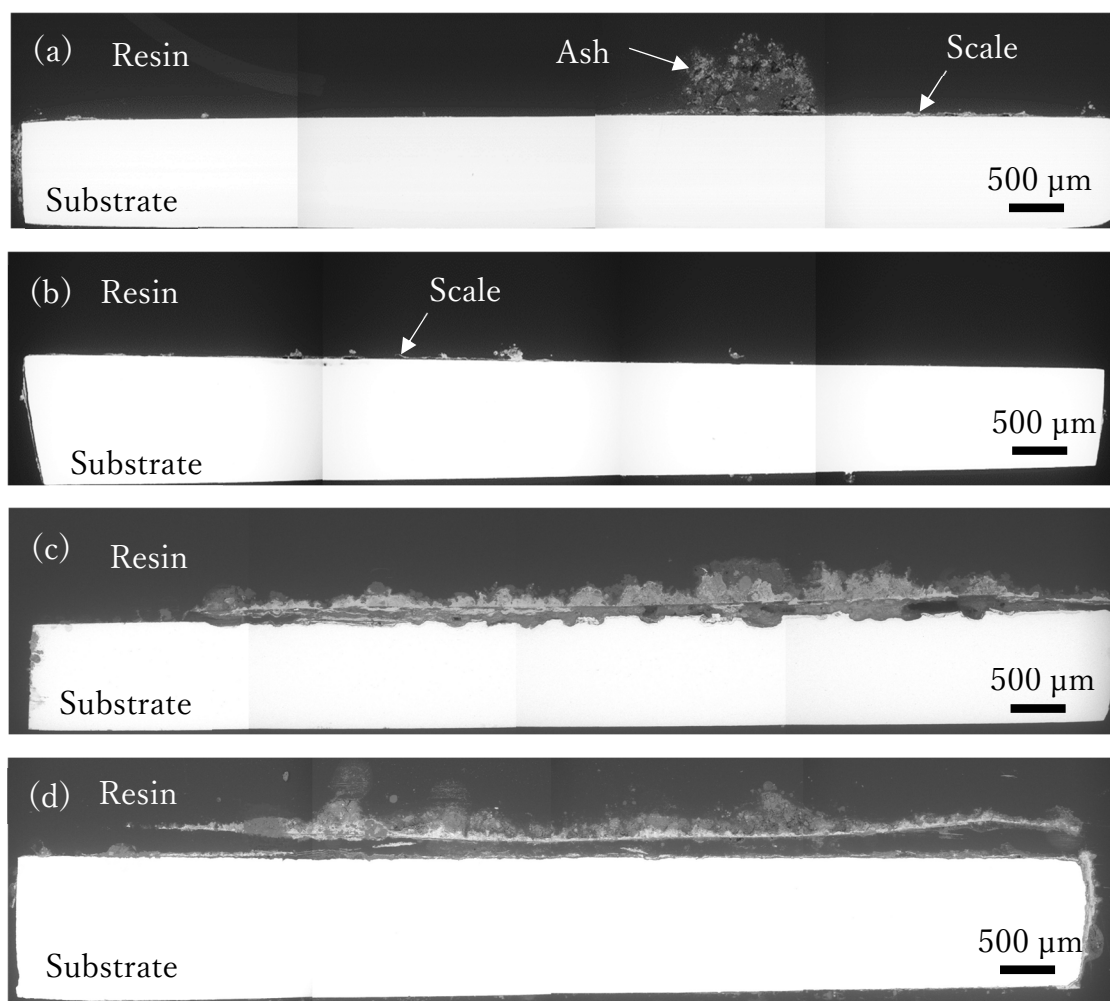


Fig. 3-6 100h 腐食後の試料断面マクロ観察結果

- (a) 等温腐食試験後の SUS310S
- (b) 等温腐食試験後の QX55
- (c) 非等温腐食試験後の SUS310S
- (d) 非等温腐食試験後の QX55

100h 非等温腐食試験後の腐食生成物の断面組織を Fig. 3-7 に示す。どちらの鋼種においてもスケール構造はほとんど同じであり、どちらの基材上でも形成したスケールは主として 2 層構造であった。外層スケールは非常にポーラスで燃焼灰を取り込んでおり、内層スケールは積層構造を持ち、鋼の内方へ成長していたことが示唆された。これらの断面組織は第 2 章で示した実機曝露試験における排ガス平均温度 565°C、腐食プローブ表面温度 460°C で QSX5 上に形成したスケール構造 (Fig. 2-8 参照) と同様であったことから、本モデル実験でも実機と同じ腐食形態で腐食が進行したと考えられる。

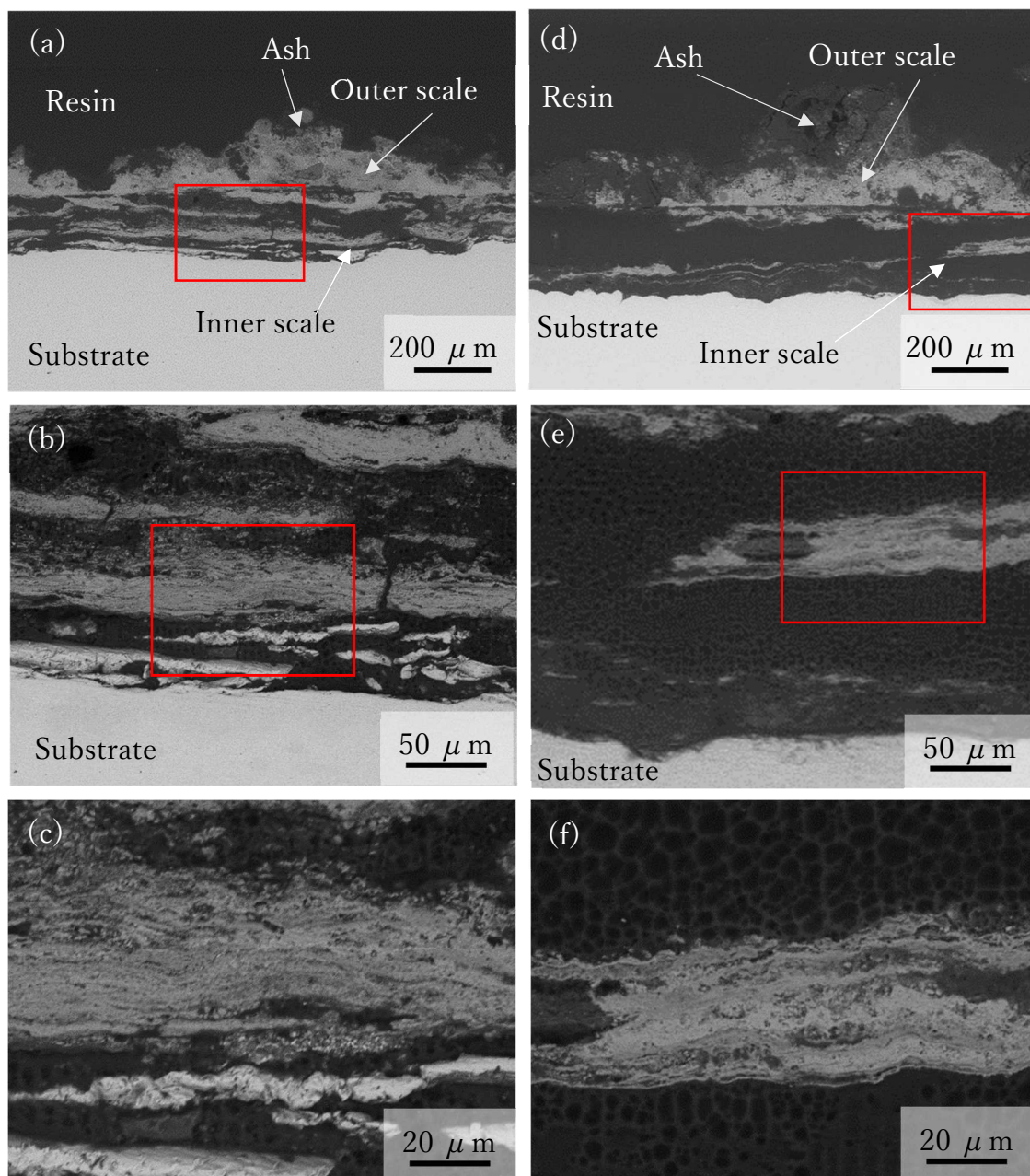


Fig. 3-7 100h 非等温腐食試験後の断面拡大観察結果

(a), (b) and (c) SUS310S, (d), (e) and (f) QSX5

(b),(c)はそれぞれ(a),(b)の赤で囲った部分の拡大、(e),(f)はそれぞれ(d),(e)の赤で囲った部分の拡大

3.3.4 100h 非等温腐食試験後の断面元素マップ

100h 非等温腐食試験後の SUS310S 上に形成したスケールの EPMA による断面元素マップを Fig. 3-8 に示す。酸化スケールの広い範囲において塩素が検出されたが、これは残存する灰中の塩が断面観察用の試料準備中、油による研磨の際に流出したためであると考えられる。従って、この EPMA 分析からは腐食生成物中で塩化物が形成したかどうかを確認することは困難であった。ポーラスな酸化スケールの主成分は Fe 酸化物であり、その部分から Cr も検出された。積層構造の内層スケールは主に Cr リッチ酸化物で構成されているが、Ni および Fe 酸化物も検出され、これらが層状に積層した構造となっていた。Ca、K、Na は灰中だけでなく、外層スケールに加えて、内層スケールの Cr リッチ酸化物の領域からも検出された。これは前述の油研磨の際のアルカリ塩の流出に起因すると考えられるが、アルカリ金属や Ca のクロメート ($(\text{Na}, \text{K})_2\text{CrO}_4$ 、 CaCrO_4) の形成も示唆される。

100h 非等温腐食試験後の QSX5 上に形成したスケールの EPMA による断面元素マップを Fig. 3-9 に示す。ポーラスな外層スケールの主成分は Fe 酸化物であり、Ni を比較的多く含んでいた。この外層スケールの下には、局所的に Cr 酸化物も観察された。また、積層構造の内層スケールは主に Cr に富む酸化物からなるが、Fe、Ni、Mo、Si も検出された。塩素はスケール全体に分布していたが、これは上述したように断面観察用試料準備時の研磨油中への塩の溶出が起因と考えられる。また、Ca と Na は積層構造の Cr リッチ酸化スケールからも検出された。なお、K は主に灰の領域で検出された。これらのアルカリ金属成分の分布は、研磨時の塩の溶出によるだけでなく、前述したようにアルカリクロメートの形成を示していると考えられる。

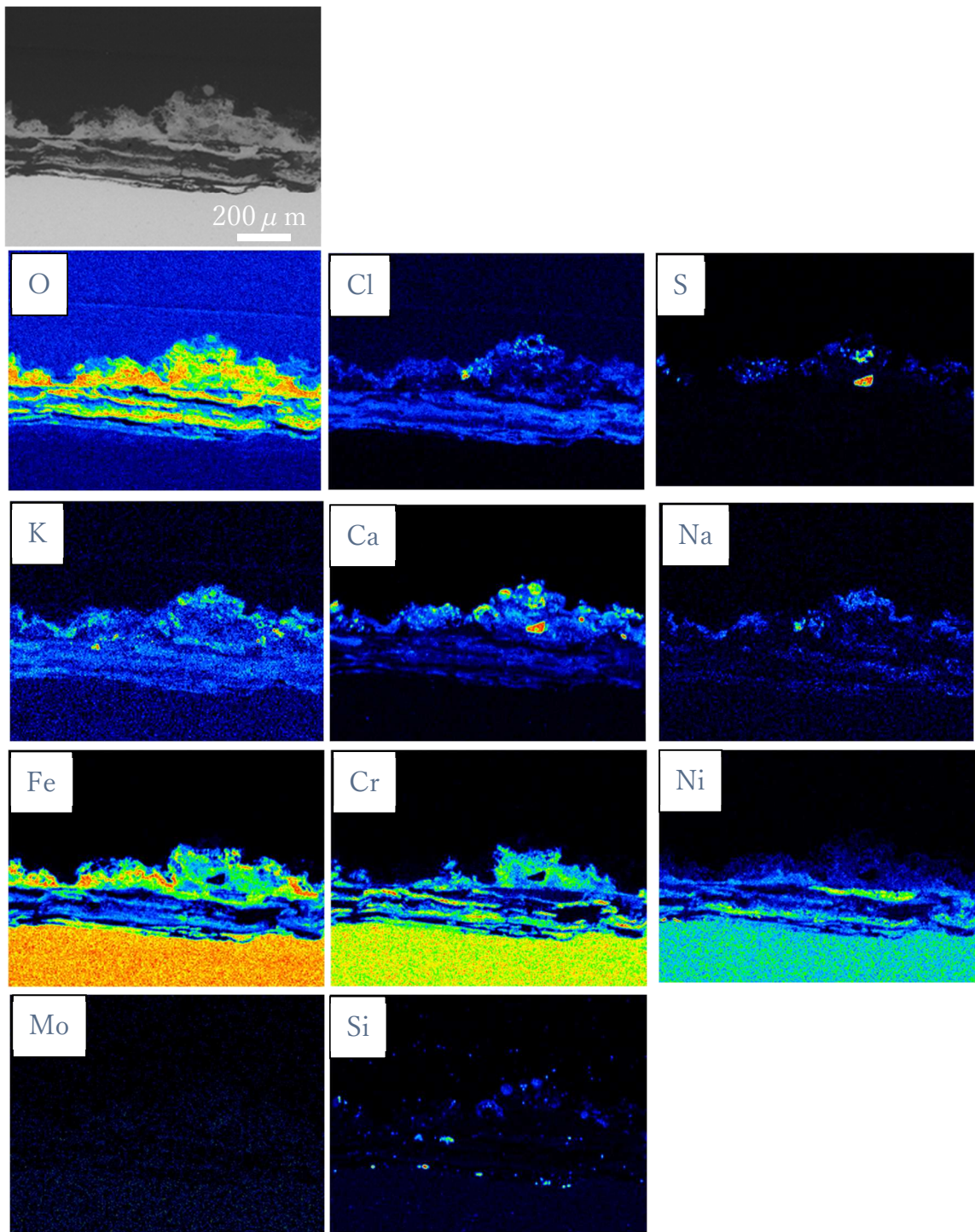


Fig. 3-8 100h 非等温腐食試験後 SUS310S の断面組織と元素マップ

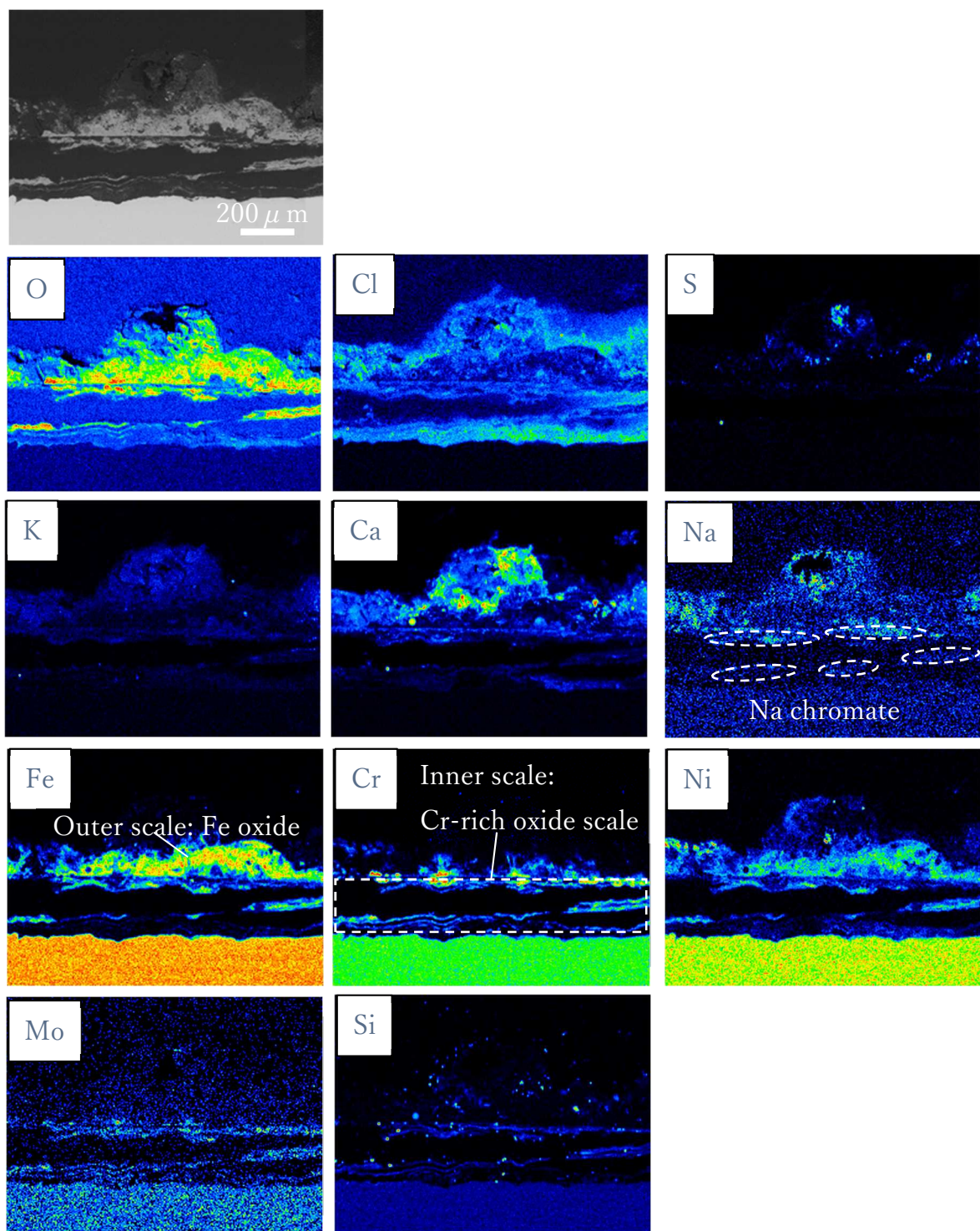


Fig. 3-9 100h 非等温腐食試験後 Q5X5 の断面組織と元素マップ

3.3.5 XRD による腐食生成物の同定

100h 非等温腐食試験後の試験片表面の XRD 回折パターンを Fig. 3-10 に示す。SUS310S では基材成分である γ -Fe、 Fe_2O_3 および Cr_2O_3 が同定され、EPMA によって確認された Na_2CrO_4 および CaCrO_4 も確認されたが、 K_2CrO_4 は同定されなかった。QSX5 の場合、 γ -Fe、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 CaCrO_4 に加えて燃焼灰に含まれる NaCl と KCl が同定された。一方、EPMA 断面元素マップにより検出された Na_2CrO_4 と K_2CrO_4 は同定されなかった。この要因は QSX5 試料表面に形成した腐食生成物の量が少なく、XRD で検出できなかった可能性が高い。

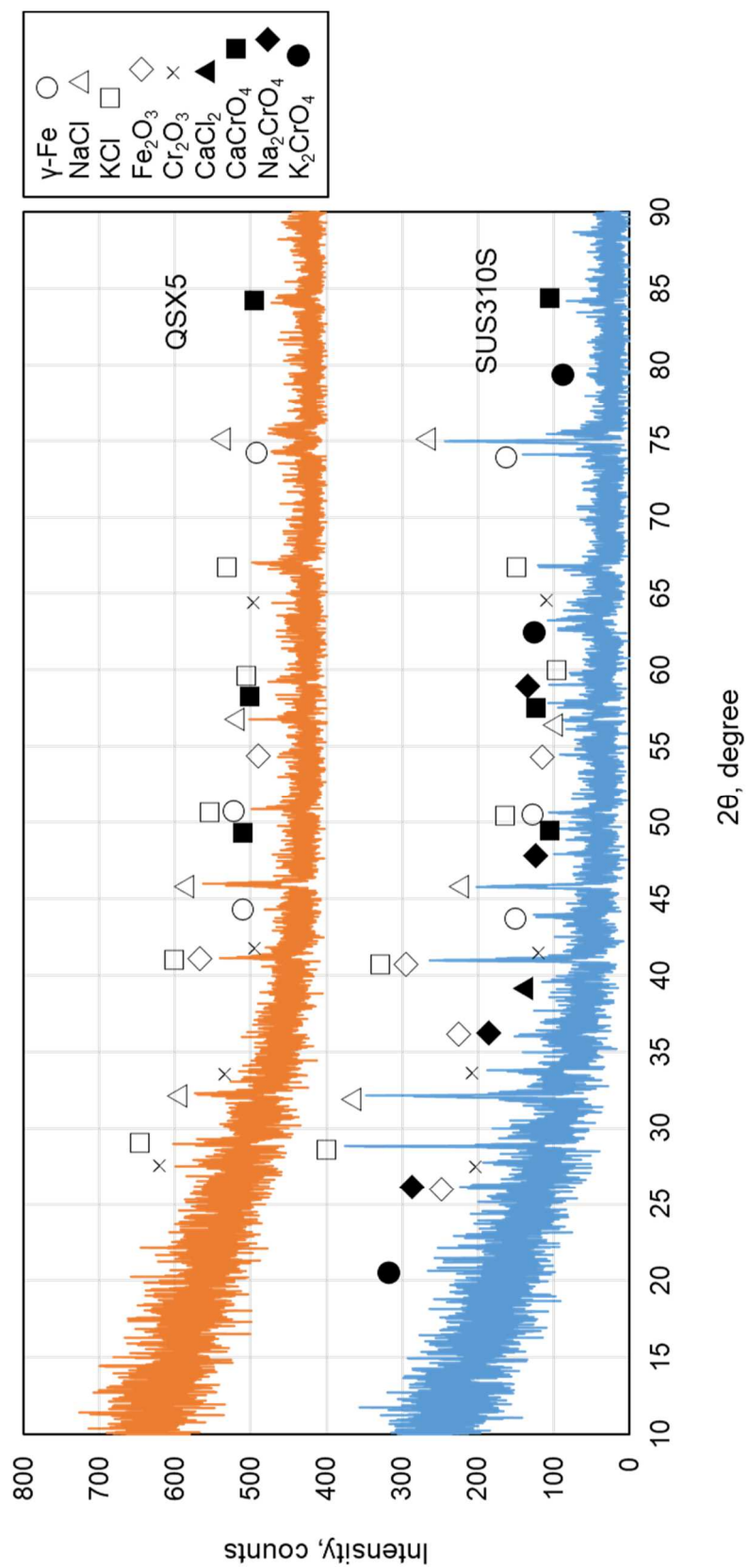


Fig. 3-10 100h 非等温腐食試験後の試験片表面の XRD 回折パターン

3.3.6 燃焼灰の断面観察および分析

燃焼灰の断面観察結果を Fig. 3-11 に示す。Fig. 3-11(a) に示すように、加熱前の灰は大きさの異なる粒子からなり、明るいコントラストの成分が粒子中に分散していた。Fig. 3-11(b) に示すように、蓋つきるつぼ内で 685 °C、 2 h 加熱した場合、灰は部分的に熔融し、緻密になっていた。その結果、灰中の Cl 濃度は 41% に増加し、加熱していない灰中の Cl 濃度である 25.5% より高くなった。温度勾配腐食試験後の灰断面は、Fig. 3-11(c) に示すように、深さ方向に主に 3 層に分けることができる。試験片側（底部）の領域 i では、灰のコントラストは明るく多孔質であり、非加熱の灰組織と類似した組織であった。領域 ii では灰が緻密化し、明るいコントラストの析出物が確認された。領域 iii（大気側）の灰は加熱していない灰よりも多孔質となっていた。

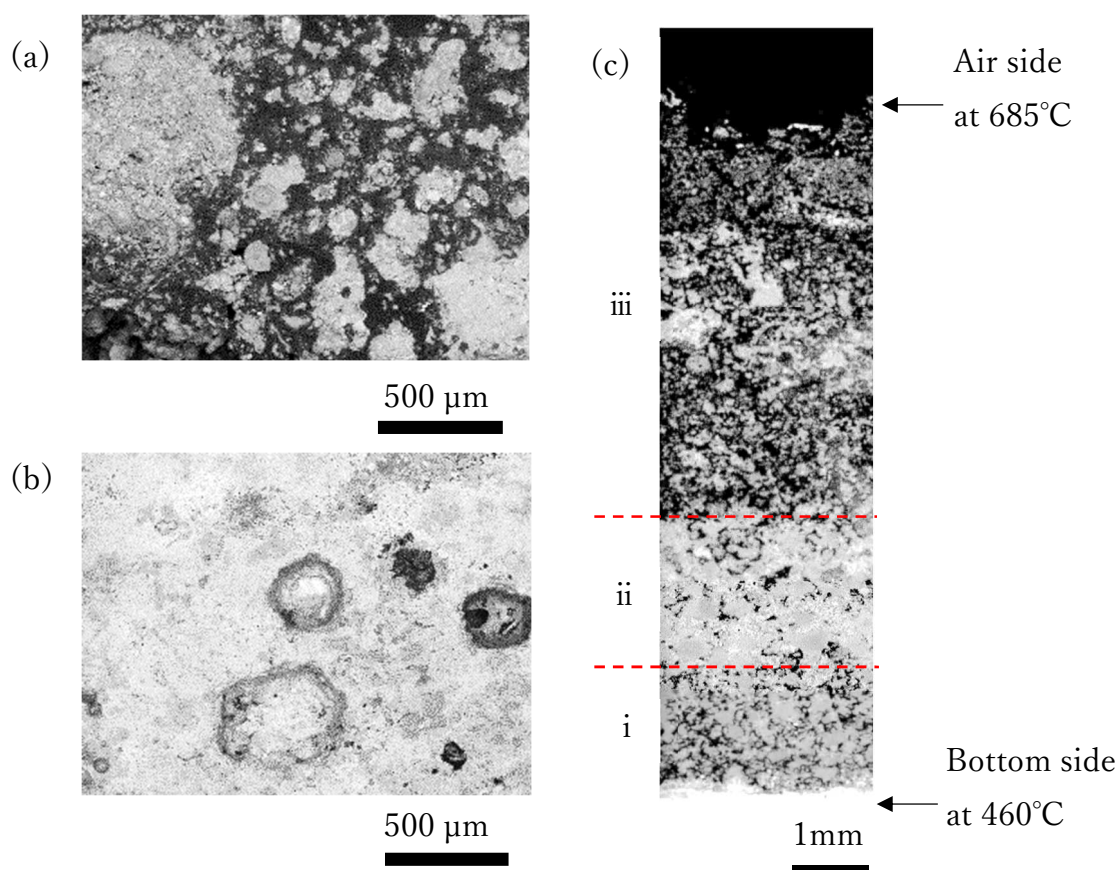


Fig. 3-11 燃焼灰の断面観察結果

(a) 非加熱

(b) 蓋つきるつぼ内で 685 °C、 2h 加熱後

(c) 非等温腐食試験後

Figs. 3-12 および 3-13 はそれぞれ温度勾配腐食試験後の灰中の Ca、Na、K、Cl の濃度分布と深さ方向の温度分布を示す。K、Na、Cl の濃度は領域 ii が最も高く、領域 ii と領域 i の Cl 濃度は加熱していない灰よりも高かった。しかしながら、領域 iii の Na、K、Cl 濃度は大気側の灰表面に向かって徐々に減少した。Ca 濃度は灰の深さ方向に対してほぼ一定であったことから、灰中の塩化物は溶融した領域 ii から蒸気として表面と底面の両方向に拡散したと考えられる。通常、大気中で灰を加熱すると、塩化物の蒸気は灰表面から雰囲気中へと揮発して大気中に失われることになる。しかし、本実験のように灰中に温度勾配が存在すると、塩化物の蒸気は、融点より低い温度である底部側に蒸気圧の差によって内向きにも拡散する。この内側への塩蒸気の供給が鋼材の腐食速度を加速する一因となった可能性がある。なお、本章で測定された温度勾配腐食試験後の灰の領域 i から領域 ii の範囲における塩の濃度勾配は、第 2 章の実機曝露試験における腐食プローブ表面の燃焼灰中の Cl 濃度の勾配とは逆であったが、第 2 章の結果は領域 ii から領域 iii の温度範囲を測定していたと考えられ、実機曝露試験の腐食プローブ表面近傍でも、本章の温度勾配腐食試験後と同様の塩の濃度勾配であったと考えられる。

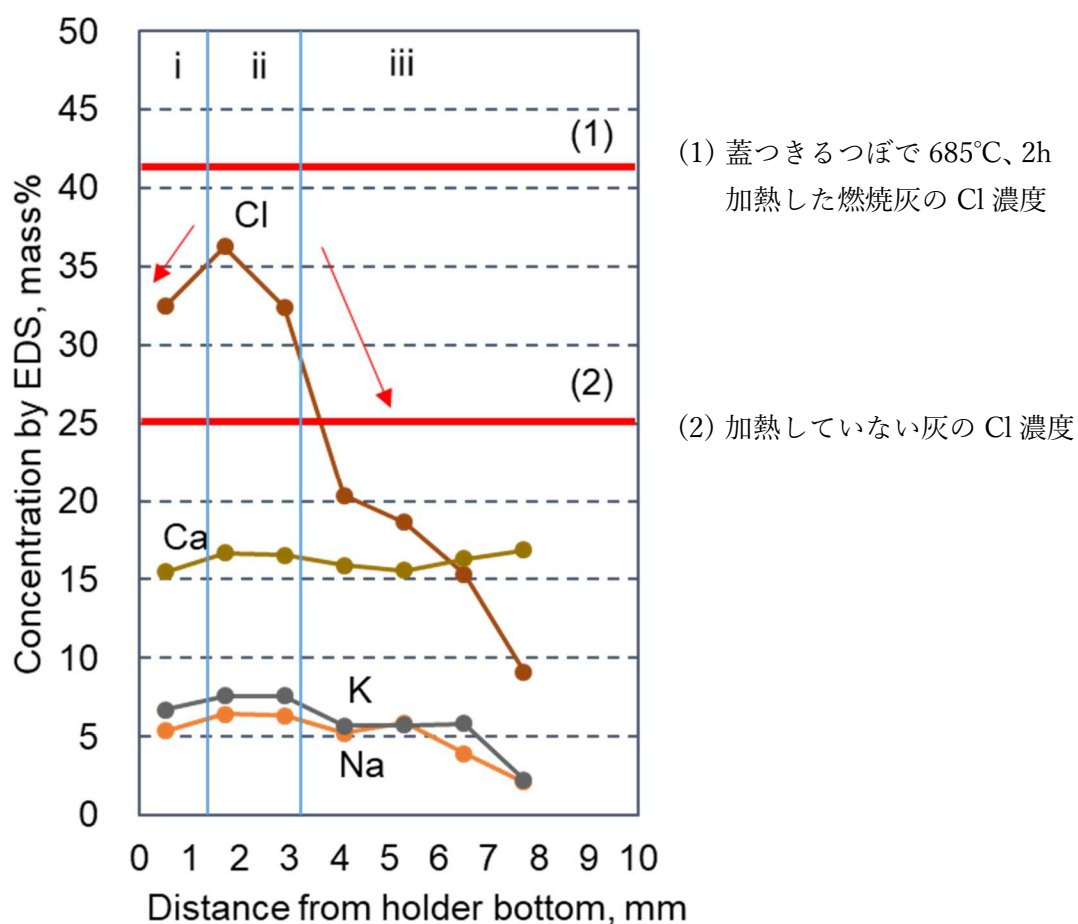


Fig. 3-12 非等温腐食試験後の灰の断面成分分布

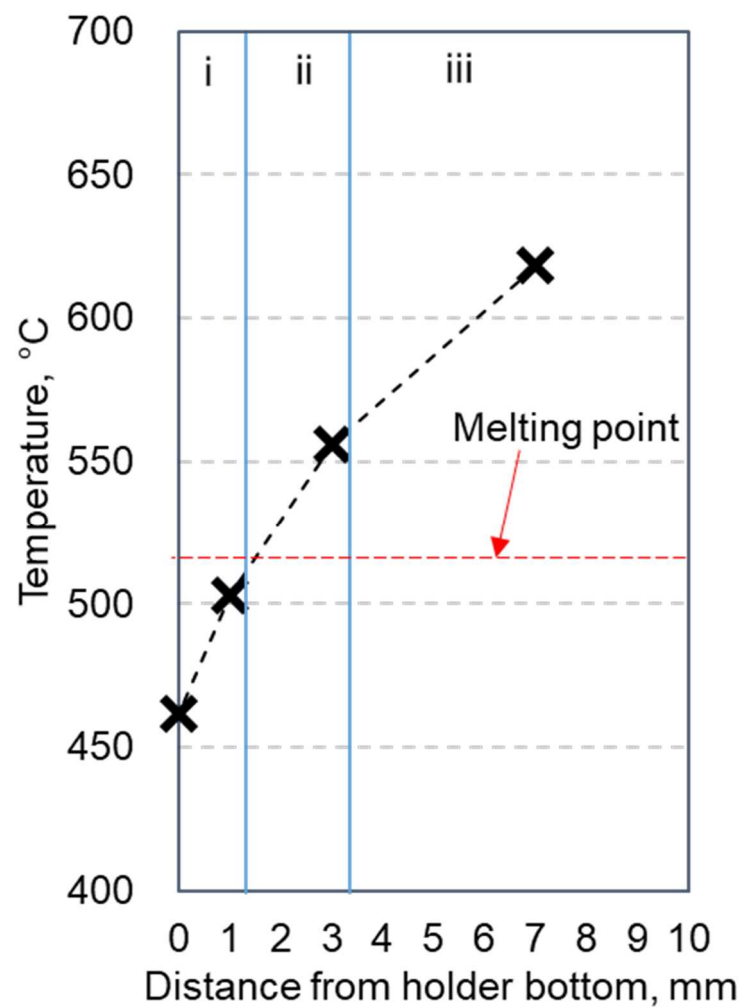


Fig. 3-13 非等温腐食試験中の灰中の厚さ方向への温度分布

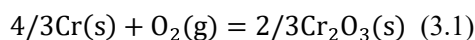
3.4 考察

3.4.1 保護性 Cr_2O_3 スケールのブレイクダウン

非等温腐食試験による腐食量は、どちらの鋼種においても等温腐食試験よりも顕著に大きくなった。等温腐食試験では、両鋼種ともに薄い酸化スケールが形成した。しかし、非等温腐食試験では、基材表面には厚い2層構造の酸化スケールが形成した。どちらの腐食試験でも、試験片温度は灰の融点より低い 460°C に維持されていたため、試験片はどちらの条件でも同じ酸素、塩素、塩ポテンシャルを持つ腐食性ガス中で曝露されたことになる。したがって、本章の実験からも灰中の温度勾配により腐食が加速する現象が確認された。

非等温腐食試験後に形成された厚い腐食生成物は、灰成分を含むポーラスな Fe リッチ酸化物の外層スケールと、積層構造の Cr リッチ酸化物の内層スケールから構成されていた。SUS310S は、空気中および酸素中で保護性を有する Cr_2O_3 スケールを形成することが報告されている¹⁾。本章において、試験片を等温腐食試験に供したところ、100h 腐食後には薄い保護性 Cr リッチ酸化スケールが形成し、局所的に厚いスケールが形成したことが確認された。短期間の酸化試験は第4章で詳しく検討するが、腐食の初期段階においては、保護性の Cr リッチ酸化スケールが両鋼種の基材表面に形成し、保護性を発揮したと考えるのが妥当である。その後、保護性 Cr リッチ酸化スケールがブレイクダウンして、成長の速い腐食挙動に遷移したと推察される。以上より、非等温腐食試験において腐食量が増加した理由の一つとして、灰中の温度勾配がこの遷移時間をより短い時間にシフトさせたと考えられる。

460°C における Fe-Cl-O、Cr-Cl-O、Ni-Cl-O の凝安定状態図を Fig. 3-14 に示す。Fig. 3-14 は、Fe-25Cr-20Ni の Fe、Cr および Ni の活量を FactSage にて求め、それらの値を用いて計算した。図中の塩化物領域は蒸気圧 10^{-4}atm 以上の気相の場合である。なお、FactSage により求めた燃焼灰を大気中、 460°C に保持した時の平衡塩素ポテンシャルは、 $P_{\text{Cl}_2}(T = 460^\circ\text{C}) = 8.1 \times 10^{-9}\text{atm}$ である。腐食初期に基材表面には Cr_2O_3 スケールが形成していたと仮定し、式(3.1)で Cr 活量を $a_{\text{Cr}}=0.28$ とすると、スケール/基材界面における酸素ポテンシャルは 10^{-44}atm まで減少する。



1.3.4 項の考察と同様に、 Cr_2O_3 スケール中では塩素ポテンシャルが大きく変化しないと仮定して¹⁾、スケール/基材界面における Fe および Cr 塩化物生成のギブスエネルギー変化 ΔG を、前述の雰囲気中の平衡塩素ポテンシャルと合金中の元素の活量を用いて求めると、

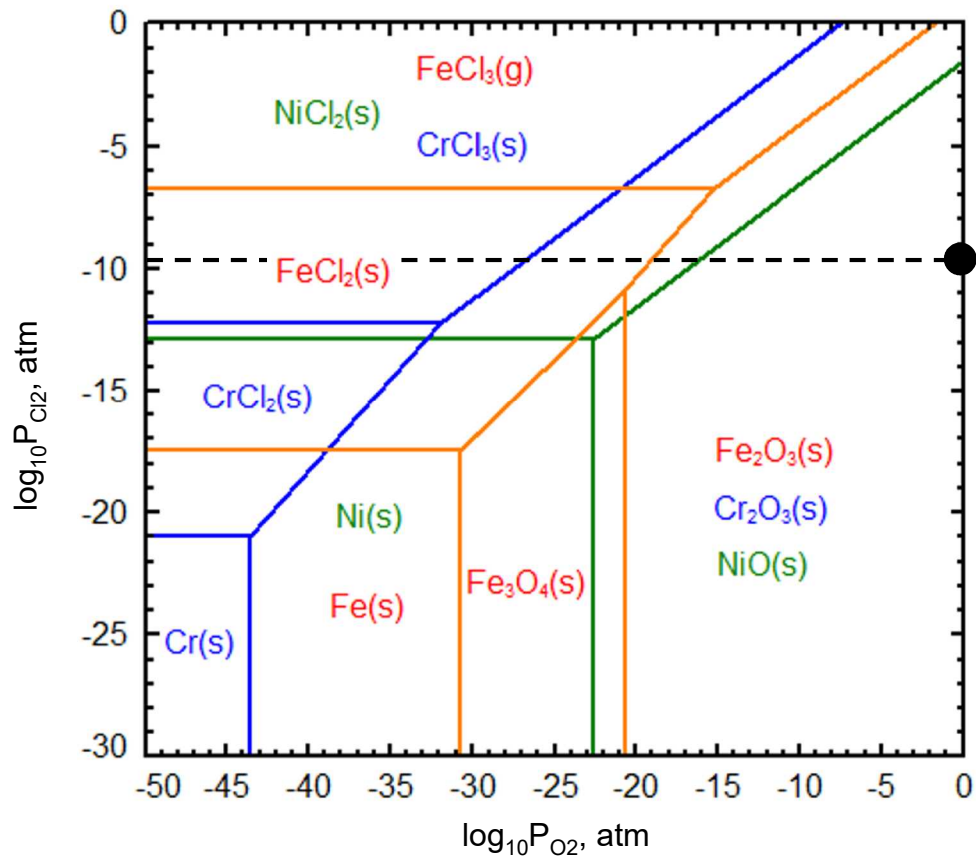
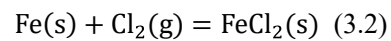


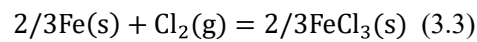
Fig.3-14 460°Cにおける Fe-25Cr-20Ni の凝安定状態図

$a_{\text{Fe}} = 0.62$, $a_{\text{Cr}} = 0.28$, $a_{\text{Ni}} = 0.11$, $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$

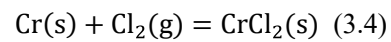
式(3.2)～(3.5)となる。その結果、どちらの金属成分でも、 Cr_2O_3 スケール/基材界面の低い酸素ポテンシャル下において塩化物の形成は熱力学的に可能であることがわかる。



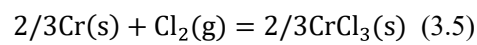
$$\Delta G(T = 460^\circ\text{C}) = -246 \text{ kJ}$$



$$\Delta G(T = 460^\circ\text{C}) = -49 \text{ kJ}$$



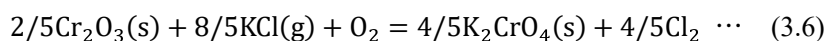
$$\Delta G(T = 460^\circ\text{C}) = -299 \text{ kJ}$$



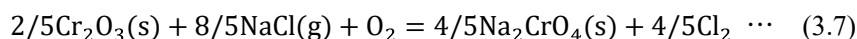
$$\Delta G(T = 460^\circ\text{C}) = -137 \text{ kJ}$$

スケール/基材界面に金属塩化物が形成すると、1.3.4 項で説明したように金属塩化物は蒸気圧が高く、揮発する。その結果、スケールと基材の接触が失われ、保護性の Cr_2O_3 スケールが基材から剥離する可能性がある。これは、 Cr_2O_3 スケールの保護性を低下させる主要因の 1 つになる。本章の観察からは、いずれの鋼種においても内部塩化は観察されなかったが、Fig. 3-6 に示したように、腐食試験後の試験片表面に形成された薄い酸化物スケールには剥離が観察された。一方、EPMA によるスケールの断面元素マップから、基材表面側に Cr の枯渇領域は認められなかった。従って、スケールの剥離が発生した場合でも、Cr リッチ酸化スケールの再形成は可能であり、これが繰り返されることによって積層構造の内層スケールが形成したと考えられる。しがしながら、この腐食モデルのみでは、灰中の温度勾配が腐食速度を増大させた、すなわち Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンが加速した明確な説明はなされない。したがって、スケール/基材界面における塩化物の形成によるスケールの剥離のみでは、非等温腐食試験において腐食が加速した理由にはなり得ない。

EPMA による断面元素マップおよび XRD による腐食生成物の同定より、どちらの鋼種においてもクロメートの形成が確認された。燃焼灰を 460°C に保持した時の NaCl と KCl の蒸気圧を FactSage により計算すると、それぞれ $P_{\text{NaCl}} = 3.53 \times 10^{-9} \text{ atm}$ と $P_{\text{KCl}} = 1.05 \times 10^{-8} \text{ atm}$ であった。また、式(3.6)および式(3.7)による K_2CrO_4 または Na_2CrO_4 形成のギブスエネルギー変化 ΔG を、雰囲気中の塩素および酸素ポテンシャルを $P_{\text{Cl}_2}(T=460^\circ\text{C}, \text{大気中}) = 8.1 \times 10^{-9} \text{ atm}$ 、 $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$ として計算すると、それぞれ $\Delta G_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = -18 \text{ kJ}$ 、 $\Delta G_{\text{Na}_2\text{CrO}_4} = -26 \text{ kJ}$ となり、これらのアルカリクロメートの形成は可能である。



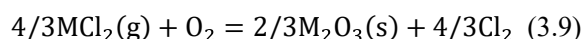
$$\Delta G^0(T = 460^\circ\text{C}) = -54 \text{ kJ}$$



$$\Delta G^0(T = 460^\circ\text{C}) = -62 \text{ kJ}$$

アルカリクロメートの形成により、 Cr_2O_3 スケールの保護性は失われると考えられる。さらに、合金中に十分な Cr が残存しており、アルカリクロメートの下で Cr_2O_3 スケールが再形成した場合でも、再形成した Cr_2O_3 スケールは塩蒸気と反応して再びアルカリクロメートを形成する。アルカリクロメートの形成とその成長が Cr_2O_3 スケールの成長よりも速い場合には保護性の Cr_2O_3 スケールは維持されなくなる。これが塩蒸気を含む雰囲気における Cr_2O_3 スケールのブレイクダウンの主な原因である可能性がある。Izzuddin らは、アルカリ塩蒸気環境における Ni-Cr 合金の腐食挙動について、同様のモデルを提案している³⁾。さらに、式(3.6)と(3.7)の反応により、クロメートの形成により表面近傍の塩素ポテンシャルが上昇する。式(3.6)と式(3.7)の反応が平衡した場合の塩素ポテンシャルは、それぞれ $P_{\text{Cl}_2} \text{ eqK}_2\text{CrO}_4 = 2.0 \times 10^{-6} \text{ atm}$ と $P_{\text{Cl}_2} \text{ eqNa}_2\text{CrO}_4 = 3.4 \times 10^{-7} \text{ atm}$ となり、これらの塩素ポ

テンシタルは雰囲気中 ($P_{Cl_2} = 8.1 \times 10^{-9}$ atm) よりも高くなり、保護性の低いクロメートスケールの下で基材の塩化が促進された可能性も考えられる。形成した金属塩化物は、式 (3.8) により、蒸気圧が高く、クロメートあるいは Cr_2O_3 スケール直下で揮発することとなる。揮発した金属塩化物は、式 (3.9) により、酸素ポテンシタルが十分高い領域で酸化されてポーラスな外層酸化物スケールを形成し、塩素を放出する。



この塩化－酸化反応のサイクルにより第 2 章で説明した”Active oxidation”が継続するため、一度塩化物が形成するとその後は雰囲気中からの塩素の供給が必要なく、塩化が進行することとなる⁴⁻⁶⁾。

3.4.2 灰中の温度勾配の影響

腐食試験後の灰の断面観察結果より、灰の融点より高い温度の領域においてアルカリ塩化物濃度の高い溶融塩を含む層が形成していたことが確認された。また、溶融塩を含む層中では、塩化物/塩濃度が高くなっており、試験片表面に向かって塩化物の濃度勾配が形成していることが確認された。これらの結果は、アルカリ塩化物の蒸気が溶融塩を含む層から低温の試験片表面に向かってガスとして拡散したことを示唆している。試験片表面付近に対して溶融塩を含む層付近におけるアルカリ塩化物の蒸気圧は高く、これが試験片表面への塩蒸気のフラックスを増大させる駆動力になったと考えられる。従って、非等温腐食試験条件下では、アルカリ塩化物蒸気の保護性 Cr_2O_3 スケール表面へのフラックスが増加し、これが保護性 Cr_2O_3 スケールのブレイクダウンを早めたと考えることができる。表面の保護性 Cr_2O_3 スケールは急速にクロメートスケールに変化し、その結果、保護性が低い腐食段階へ短時間で移行したと考えられる。

非等温腐食試験における耐熱鋼の腐食挙動の模式図を Fig. 3-15 に示す。腐食の初期段階では、試験片表面に保護性の Cr リッチ酸化スケールが形成し、灰中には融点以上の温度域において溶融塩を含む層が形成される。さらに Fig. 3-15 (a) に示すように、アルカリ塩化物蒸気が溶融塩を含む層から高温の大気側と低温の試験片表面の両方に拡散する。アルカリ塩化物蒸気は Cr リッチ酸化スケールと反応し、Na や K クロメートが形成する（保護性の Cr リッチスケールのブレイクダウン、Fig. 3-15 (b)）。クロメート形成反応によりスケール表面近傍で塩素ポテンシタルが上昇し、スケール/鋼の界面で金属塩化物が形成し、それらは揮発する (Fig. 3-15(c))。ブレイクダウンが生じた範囲が試験片表面全体を覆うようになると、試験片表面全体がポーラスな Fe 酸化物で覆われる。ブレイクダウンが生じた後の Cr リッチ酸化スケール或いはアルカリクロメートと鋼界面の酸素ポテンシタルは増加し、Cr リッチ酸化スケールが再形成する。その後、Fig. 3-15(b)のクロメートの形成と Fig. 3-15(c)の金属塩化物の形成と揮発を繰り返すことで、積層構造の内層スケールが形成される

(Fig. 3-15(d)). 本研究のような堆積物誘起腐食 (Deposited induced corrosion) は、腐食の進行が遅い「incubation stage」と腐食の進行が速い「propagation stage」の 2 段階で起こると説明されている⁷⁾。従って、耐熱鋼の腐食速度は、 Cr_2O_3 スケールのブレイクダウンによって急激に変化することとなるが、温度勾配によるアルカリ塩蒸気フラックスの増大により、このブレイクダウンまでの時間を早めることが、灰中の温度勾配が腐食を促進する要因の一つであると言える。

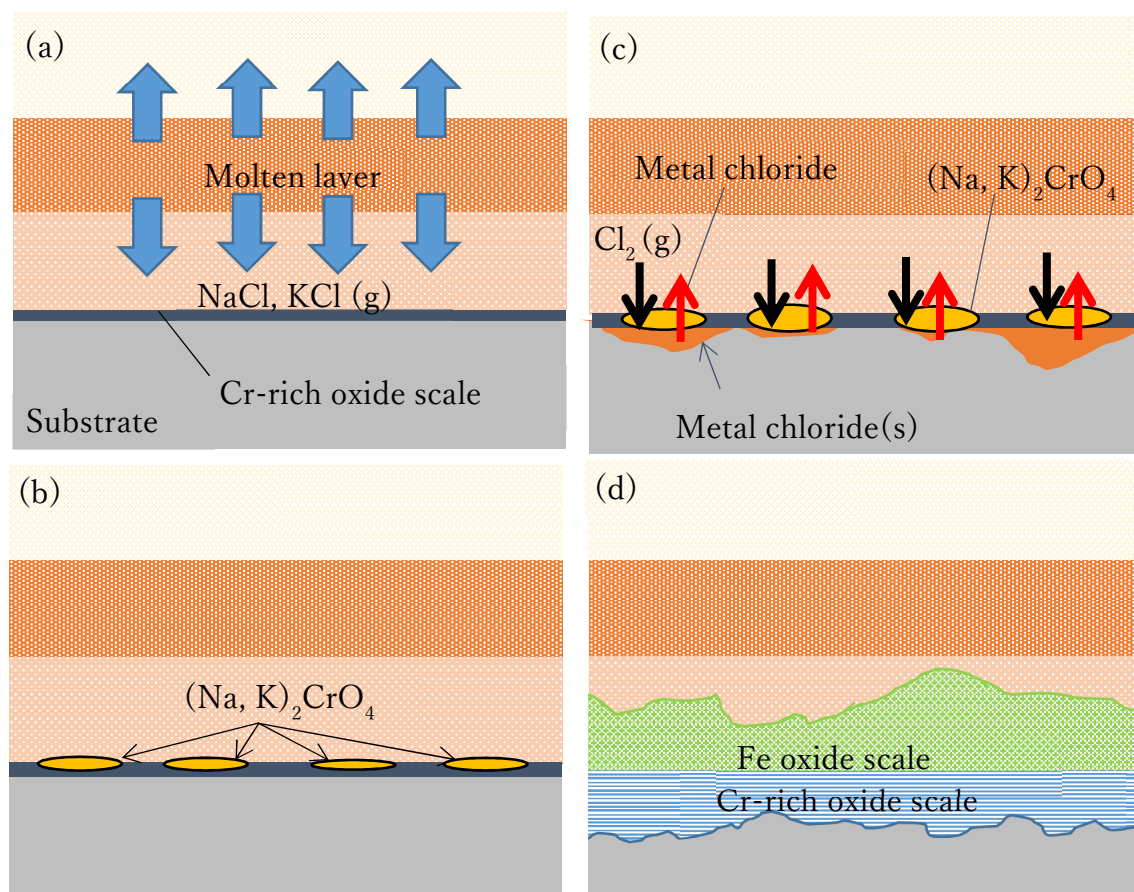


Fig. 3-15 非等温腐食試験における耐熱鋼の腐食挙動進展の模式図

(a)試験初期、(b)アルカリクロメートの形成、(c)ブレイクダウン後、(d)100h 腐食後

本実験では、QX5 は SUS310S よりも優れた耐食性を示した。これら鋼種の化学成分は Cr および Ni 量はほぼ同じであるが、Mo と Si の含有量は QX5 の方が高い。Si 添加の効果として、 Cr_2O_3 スケールの下に SiO_2 が形成することにより、保護性の Cr_2O_3 スケールの形成と維持が改善されることが知られている⁸⁻¹⁰⁾。また、Mo 添加の効果としては、Ni-Cr 合金に添加することで、 Cr_2O_3 スケールの形成を促進し、高温酸化速度を低下させることが報告されている¹¹⁾。したがって、SUS310S と比較して QX5 の耐食性が高い理由は Si および Mo の添加効果によるものと推定されるが、これらの元素の効果についてはさらなる検討が必要である。

3.5 結言

廃棄物発電ボイラ過熱管材料の耐食性に及ぼす燃焼灰中の温度勾配の影響を調査した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 試験片温度が同じであっても雰囲気が高温の非等温埋没試験の方が耐熱鋼の腐食量は大きくなった。また、SUS310S より Q562 の方が高い耐食性を示した。これらの結果は実機での腐食プローブ試験と同じであり、実験室にて、実機の腐食環境を再現することができた。
- (2) 燃焼灰埋没下における耐熱鋼の高温腐食挙動は、保護性の Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンにより、基材の塩化が加速的に進行したと説明される。Cr リッチ酸化スケールとアルカリ金属塩化物蒸気との反応により非保護性のアルカリ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たと考えられる。
- (3) 灰中に温度勾配が存在することにより、燃焼灰中に生じた熔融塩を含む層から低温の試験片表面へのアルカリ金属塩化物蒸気のフラックスが増加して、Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンが加速し、その結果、腐食段階が短時間で非保護性の腐食段階へと遷移したため、その後は速い腐食速度で腐食が進行したと考えられる。

参考文献

- 1) David J. Young, High Temperature oxidation and corrosion of Metals, 2016.
- 2) Bernard S. Covino, Jr., James H. Russell, Stephen D. Cramer, et al., The Role of Ash Deposits in the High Temperature Corrosion of Boiler Tubes, Conference: Corrosion 2003, Paper No. 3718.
- 3) Hubby Izzuddin, Shigenari Hayashi, Suzue Yoneda, Takashi Kogin, Eiji Ishikawa, Manabu Noguchi, Effect of Mo on corrosion behavior of Ni20Cr-xMo alloys in air with NaCl-KCl-CaCl₂ vapor at 570°C, Materials and Corrosion. 2020; 1-12.
- 4) Shang-Hslu, Nickolas J. Themells, Marco J. Castaldi, High Temperature corrosion in Waste-to-Energy Boilers, Journal of Thermal Spray Technology volume 16(1) March 2007.
- 5) J. M. OH, M. J. McNALLAN, G. Y. LAI, M. F. ROTHMAN, High temperature Corrosion of Superalloys in an Environment Coating Both Oxygen and Chlorine, METALLURGICAL TRANSACTIONS A, volume 17A, June 1986 1087-1094.
- 6) Zuopeng Qu, Rigang Zhong, Lei Wang, Wenbo Zhao, Xinli Tian and Haijun Wang, Research Progress on High Temperature Corrosion Mechanism of Waste Incineration Power Generation Boiler, Earth and Environmental Science 598 (2020) 012008.
- 7) N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- 8) H. E. Evans, D. A. Hilton, R. A. Holm, and S. J. Webster, Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel, Oxidation of metals, Vol. 19, Nos. 1/2, 1983.
- 9) D. L. Douglass and J. S. Armijo, Oxid. Met., 2(1970)207.
- 10) 齋藤安俊、阿竹徹、丸山俊夫、金属の高温酸化(1983).
- 11) Si-Jun Park, Seong-Moon Seo, Young-Soo Yoo, Hi-Won Jeong and HeeJin Jang, Effects of Cr, W, and Mo on the High Temperature Oxidation of Ni-Based Superalloys, Materials 2019, 12, 2934.

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

4-1. 緒言

第3章では燃焼灰埋没下における SUS310S および Q550 の高温腐食挙動に及ぼす灰中の温度勾配の影響を、実機過熱管から採取した燃焼灰を用いて調査した。その結果、燃焼灰中に温度勾配がある非等温腐食試験（雰囲気温度 685°C、試料温度 460°C）100h 後の腐食量は、等温腐食試験（雰囲気温度、試料温度ともに 460°C）100h 後よりも顕著に大きかった。どちらの鋼種でも 460°C 等温条件下で 100h 腐食後には、基材表面に薄い酸化スケールが形成していたのに対して、非等温条件の 100h 腐食後にはポーラスな Fe リッチ酸化物の外層スケールと積層構造の Cr リッチ酸化物の内層スケールから構成される厚い 2 層構造のスケールが形成した。さらに、内層スケールの Cr リッチ酸化物からは Na が部分的に検出されるとともに、XRD から Na_2CrO_4 の形成が確認された。これらの結果より、保護性の Cr リッチ酸化スケールと燃焼灰由来のアルカリ金属塩化物蒸気の反応によって、アルカリクロメートが形成し、 Cr_2O_3 スケールのブレイクダウンが生じるメカニズムを提案した。灰中の温度勾配は、このブレイクダウンに必要なアルカリ金属塩化物蒸気の Cr_2O_3 スケール表面へのフラックスを増大させたと考えられる。

前述の通り、燃焼灰埋没下における耐熱鋼の腐食挙動は、腐食速度の遅い保護段階（incubation stage）と腐食速度の速い非保護段階（propagation stage）の 2 つの段階から構成される¹⁾。第3章では、100h 腐食後の結果に基づいて Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動を考察したが、明らかにできていない。また、保護性の Cr リッチスケールとアルカリ金属塩化物の反応について様々な研究が報告されている²⁻⁸⁾が、クロメートの形成が保護性 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンに及ぼす影響の検討が必要である。そこで本章では、腐食時間を変えた非等温腐食試験を行い、腐食初期における Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動を調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料準備

腐食試験に用いた試験片は第3章と同様に作製、準備した。

4.2.2 燃焼灰

腐食試験に用いた燃焼灰についても第3章と同じである。

4.2.3 腐食試験

本章では非等温腐食試験のみを行った。試験装置および試験温度は第3章と同様である。本章では、腐食動力学を取得するとともに、腐食初期の腐食挙動を調べるためにさまざまな試験時間で腐食挙動を評価した（1, 12, 24, 60, 100h）。

腐食試験後の評価についても第3章と同様であり、腐食試験にはそれぞれの鋼種につい

て二つの試験片を用いた。一つの試験片は、試験前と ISO17248:2015(E)に準拠した化学処理によって腐食生成物を除去した後の試験片質量から算出した値を腐食量とした。もう一方の試験片は腐食形態を観察するために、1h と 12h 腐食後の試験片では SEM (JEOLJSM-IT200) による表面観察を行ったのち、FIB (日立 FB-2100) を用いて断面観察用の試料を採取、薄片化した。その後、STEM (日立 HD-2000) を用いて断面観察をおこない、EDS により形成した酸化スケールを分析した。また、24、60、100h (100h の結果は第 3 章のデータを引用) については腐食後の試験片をエポキシ樹脂に埋め込み、第 3 章と同様の方法で試料を準備した後、SEM-EDS を用いて断面組織を調査した。

4.3 結果

4.3.1 腐食試験後の試験片外観

1、12、24、60、100h 腐食後のそれぞれの鋼の試験片外観を Fig. 4-1 に示す（100h 腐食後の外観は Fig. 3-3 からの引用）。図中の矢印は、試験片を冷却試料ホルダーに取り付ける際に使用した金属製の爪が試験片表面に接触していた位置を示している。Fig. 4-1 の試験片外観からは判断が難しいが、SUS310S と QSX5 のいずれの試験片表面においても、1h 腐食後では腐食が軽微な干渉色が部分的に残っている部分と、茶色の腐食生成物で覆われている部分が存在した。茶色の腐食生成物が生成した領域は QSX5 よりも SUS310S が大きかった。SUS310S および QSX5 において、12h 腐食後には部分的に干渉色の部分が残存していたが、24h 後には試験片表面の大部分は明るい茶色の腐食生成物で覆われていた。60h と 100h の腐食の後の試験片表面は非常に粗くなっており、試験片表面全体が明るい茶色と暗い茶色の腐食生成物で覆われていた。さらに、100h 腐食後には、白色の燃焼灰とともに黄色と緑色の反応生成物が観察された。燃焼灰は、ほとんどの試験片で腐食生成物が形成した領域に部分的に厚く付着していることがわかった。

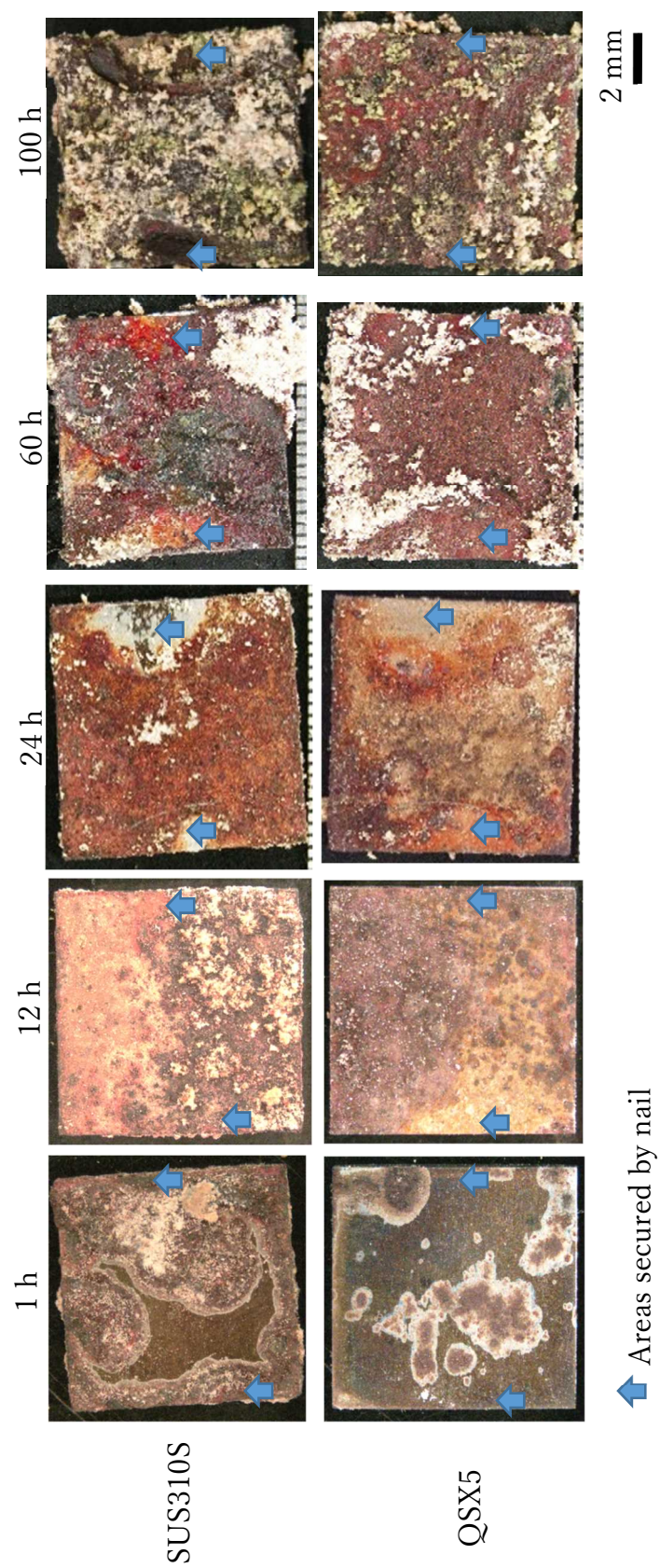


Fig. 4-1 腐食試験後の試験片外観

4.3.2 腐食動力学

SUS310S と QSX5 の腐食動力学を Fig. 4-2 に示す。どちらの鋼種においても腐食量は少なくとも 24h までは少なく、その後、時間の経過とともに増加した。すなわち、どちらの鋼種においても 24h までは腐食速度が遅い保護段階 (incubation stage) であり、24h から 60h の間で腐食速度が速い非保護段階 (propagation stage) に遷移した、或いは遷移中であったことを示している。また、60h と 100h 腐食後の腐食動力学から、非保護段階に遷移した後、すなわち Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン後の腐食量は QSX5 よりも SUS310S が著しく大きくなったことがわかる。

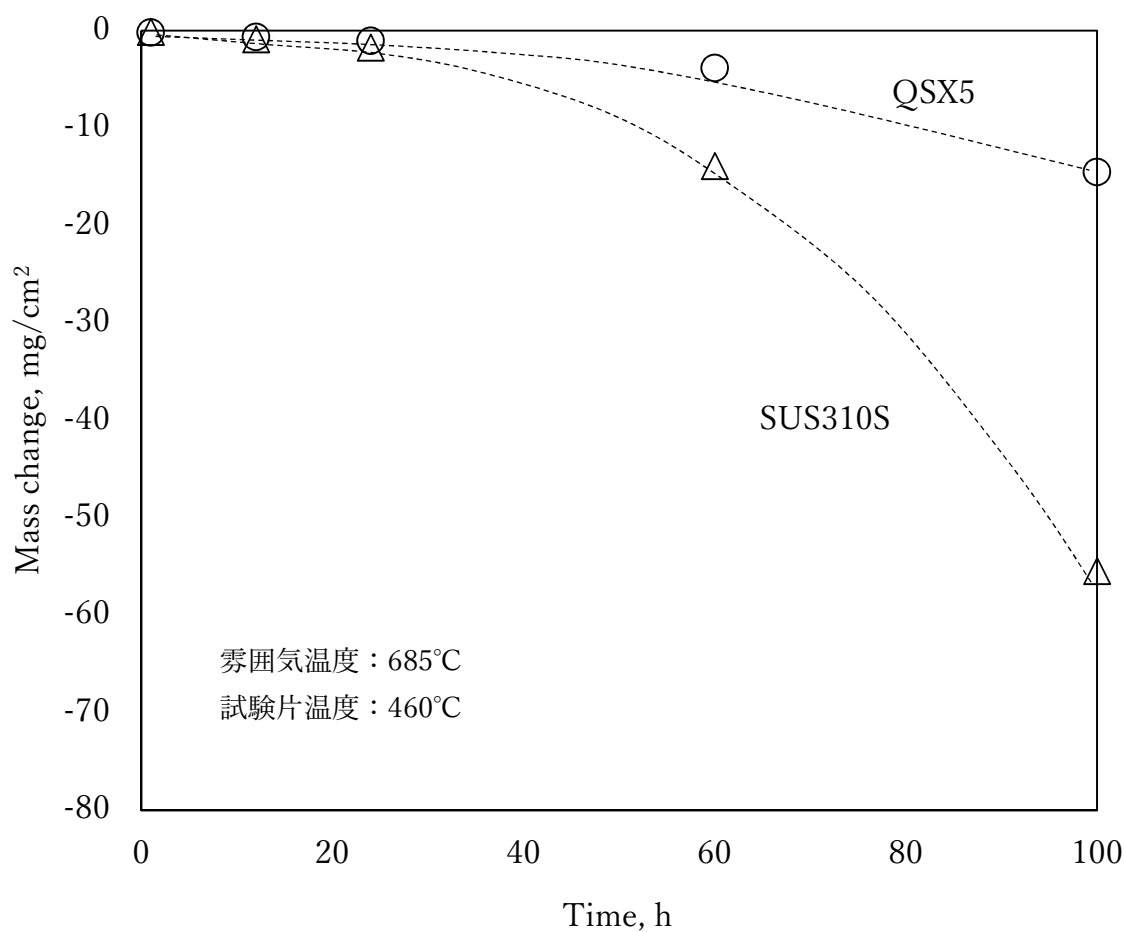


Fig. 4-2 SUS310S と QXS5 の非等温腐食条件下における腐食動力学

4.3.3 1h および 12h 腐食後の試験片表面観察と元素分布

Figs. 4-3～4-6 に、それぞれ 1h と 12h の腐食後に厚い腐食生成物が形成しなかった領域の表面組織と EDS による元素マップを示す。1h 腐食後の試験片表面は平滑で、部分的に暗いコントラストの塩粒子の付着が観察された。また、Cr、Fe、Ni が均一に分布していることから、表面には薄い酸化スケールが形成していたことが示唆される。12h 腐食後には、どちらの鋼種でも試験片表面の平滑な領域は残存しており、その領域は比較的薄い酸化スケールで覆われていたが、Figs. 4-5 および 4-6 中に矢印で示すように、局所的に Fe や Cr の塩化物の形成が認められた。

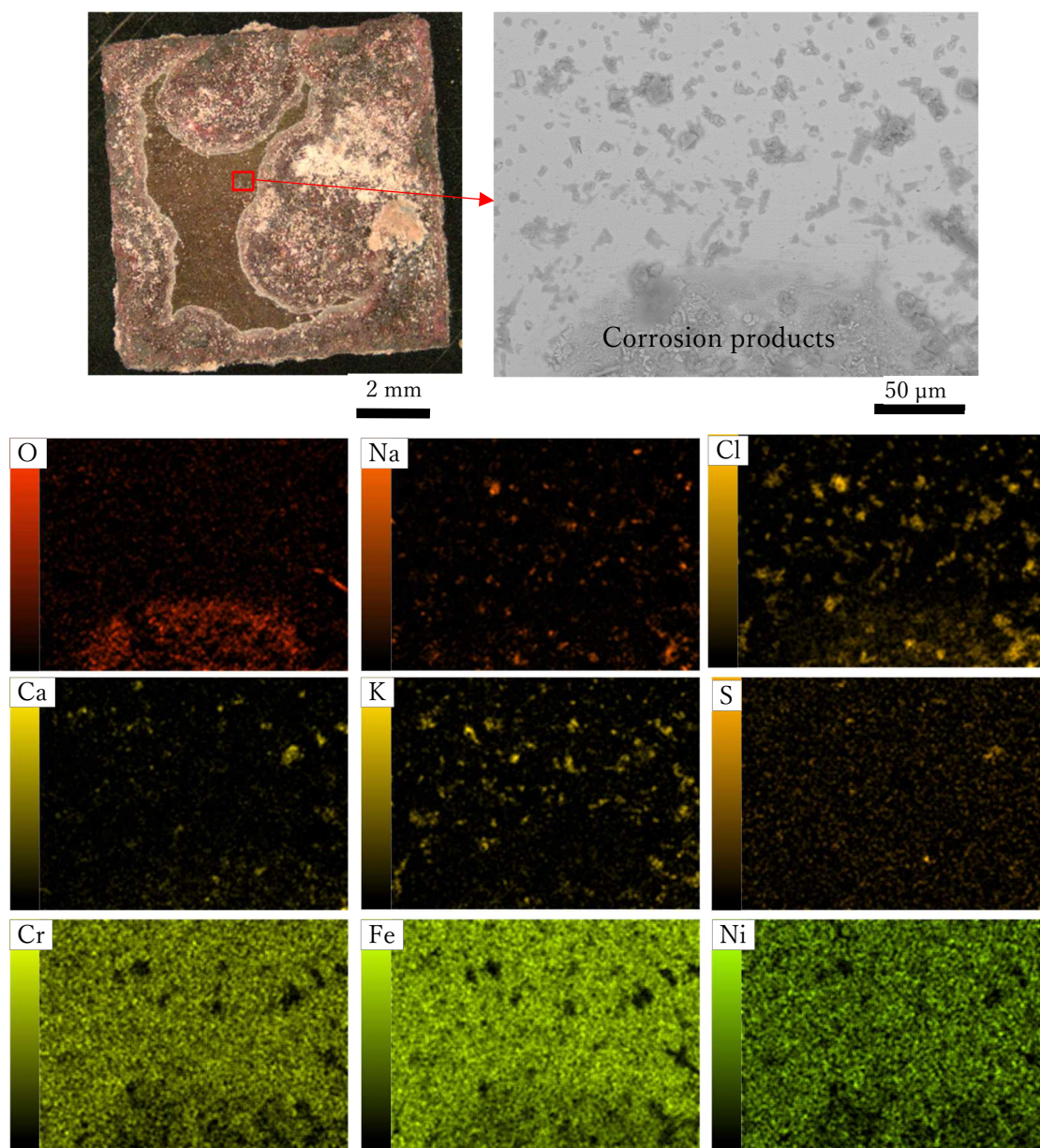


Fig. 4-3 1h 腐食後の SUS310S 表面の外観と元素マップ

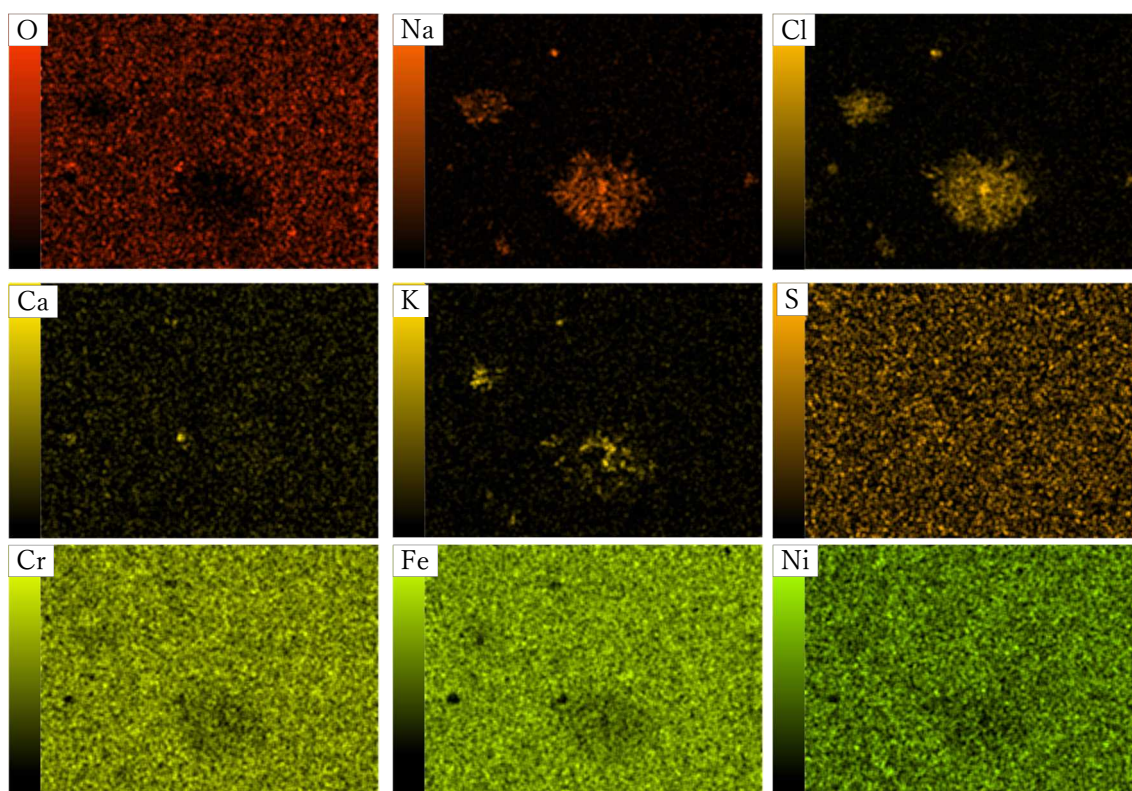
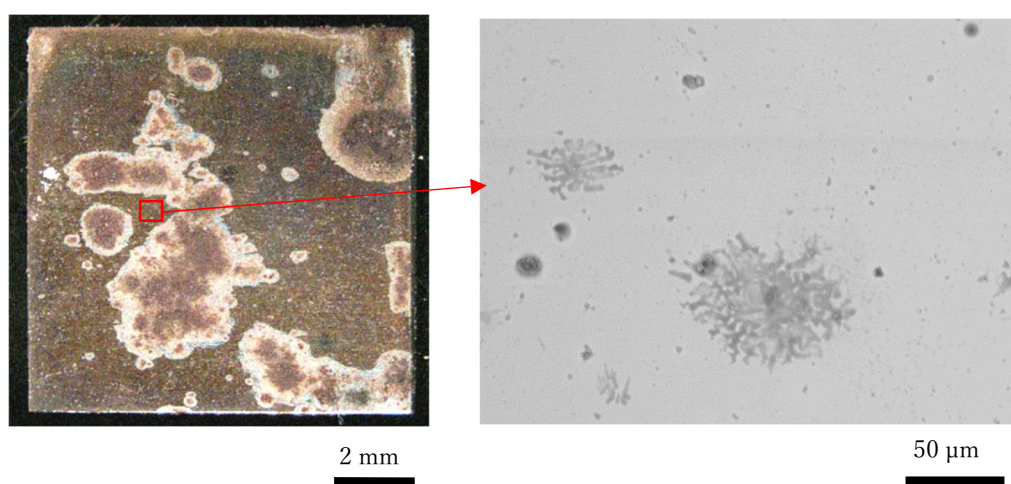


Fig. 4-4 1h 腐食後の QSX5 表面の外観と元素マップ

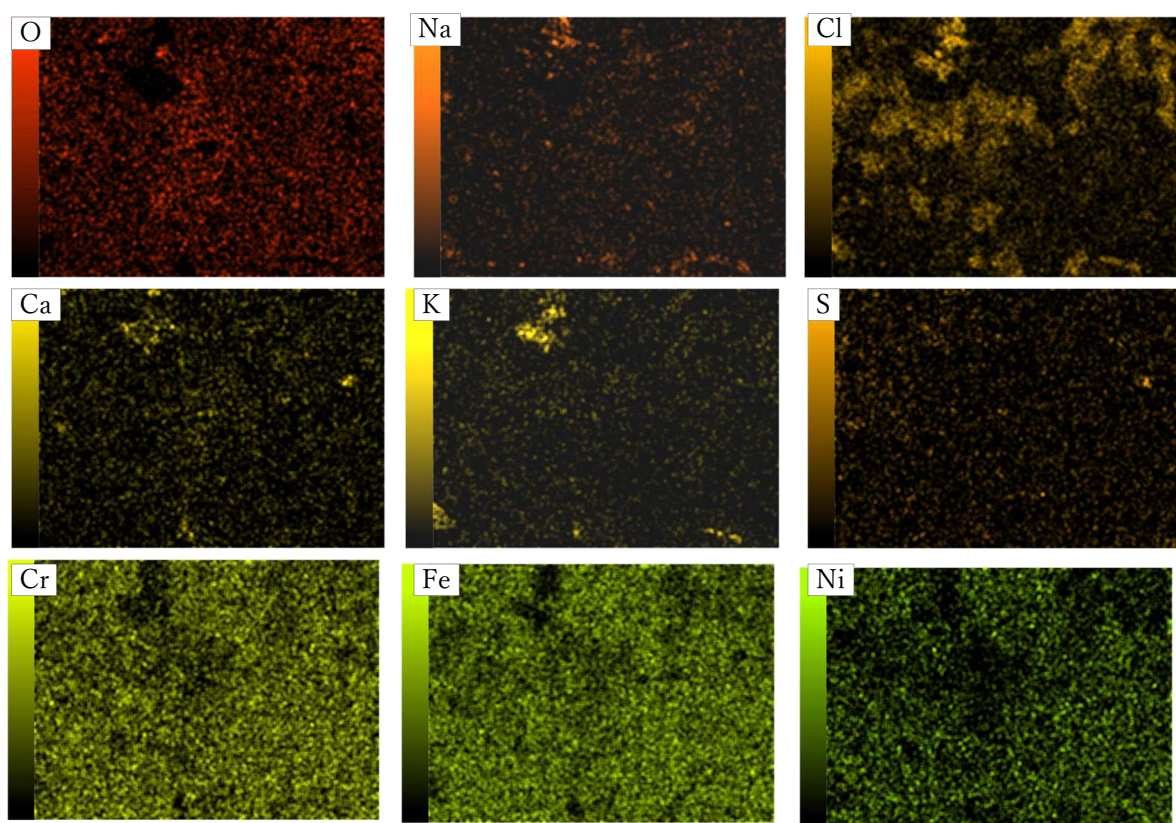
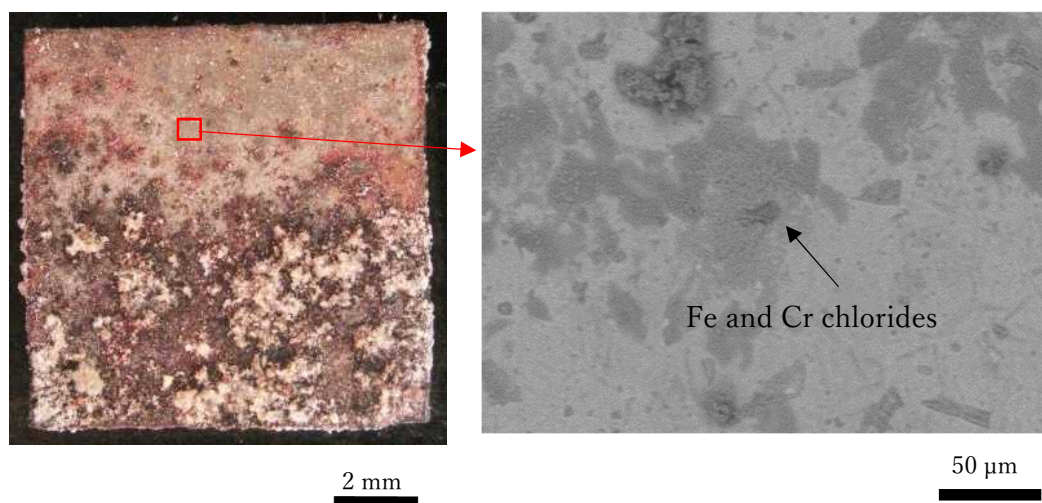


Fig. 4-5 12h 腐食後の SUS310S 表面の外観と元素マップ

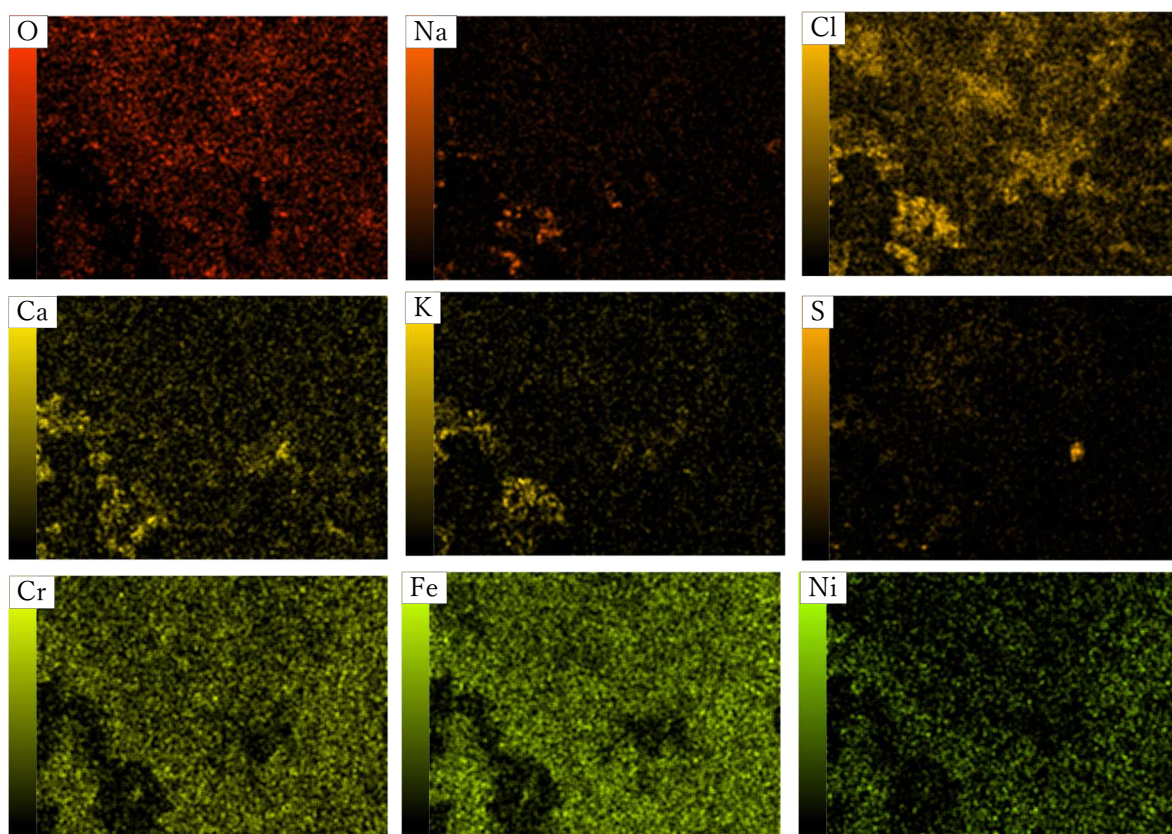
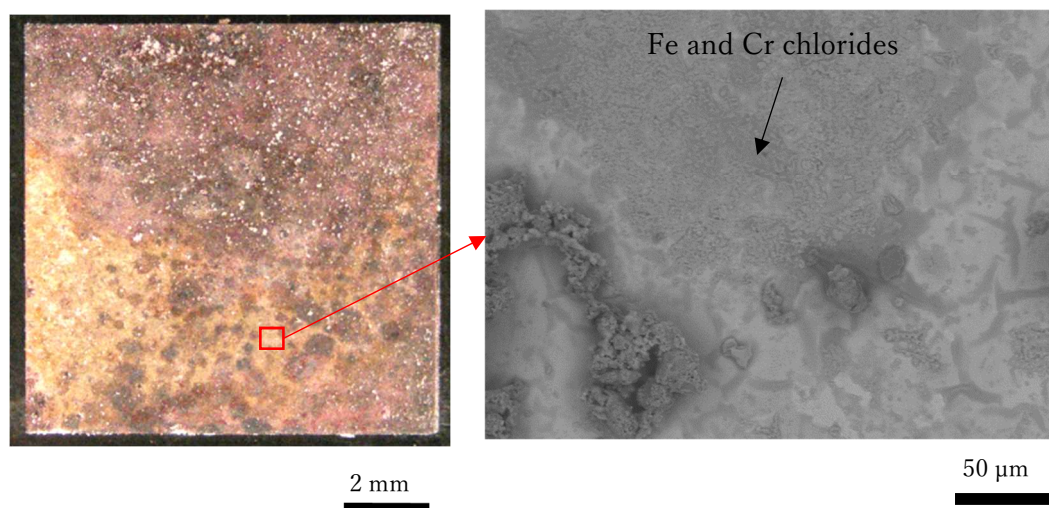


Fig. 4-6 12h 腐食後の QSX5 表面の外観と元素マップ

4.3.4 1h および 12h 腐食後の断面組織

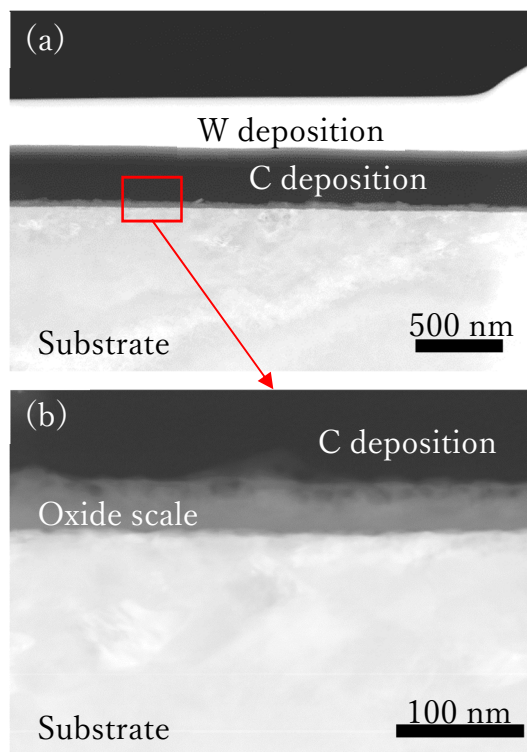
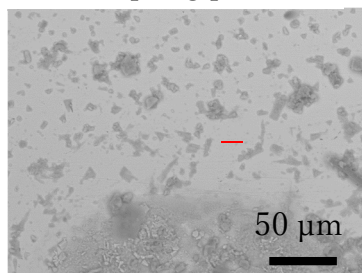
1h 腐食後の試験片表面に形成したスケールの断面 STEM 像を Fig. 4-7 に示す。SUS310S および QSX5 表面に形成したスケールは、厚さ約 30~50 nm の薄い連続した酸化スケールであることがわかる。この酸化スケールは、いずれの場合も基材によく密着していた。

12h 腐食後の試験片表面に形成したスケールの断面 STEM 像を Fig. 4-8 に示す。SUS310S では、局所的に厚い酸化スケールが形成しており、外側の緻密な酸化物と内側の多孔質な酸化物からなる二層構造のスケールであることがわかった。QSX5 でも、形成した酸化スケールの厚さは均一ではなく、外側が灰 (salt) に取り込まれていることが観察された。酸化スケール薄い領域は、緻密な外側酸化層 (外層) と薄い内側酸化層 (内層) から構成されていた。

1h 腐食後の SUS310S 試験片表面に形成した酸化スケールの元素マップを Fig. 4-9 に示す。試験片表面に形成した酸化スケールは、外層スケールは Fe リッチ酸化物、内層スケールは Cr リッチ酸化物から構成されていることが確認された。Na は外層スケールの Fe リッチ酸化物層中に均一に分布していた。Ca と Cl は Fe リッチ酸化物層より外側に検出されたが、Cl と S はスケール/基材界面からは検出されなかった。これより、燃焼灰由来の塩化カルシウム層の下に Na フェライト (NaFeO_2) が形成したことが示唆された。1h 腐食後の QSX5 試験片表面に形成した酸化スケールの元素マップを Fig. 4-10 に示す。酸化スケールの構造は SUS310S の場合と同じであるが、Fe のシグナルは弱かった。Na は酸化スケールの表層において検出され、また Cr および Fe が O とともに検出されたことから、 NaFeO_2 や Na_2CrO_4 の形成が示唆された。燃焼灰由来の Ca と Cl も酸化スケール表面において検出されたが、Cl と S は 1h 腐食後の試験片からは検出されなかった。

12h 腐食後の SUS310S 試験片表面に形成した酸化スケールの元素マップを Fig. 4-11 に示す。外側の緻密な酸化物層は Fe 酸化物と Cr 酸化物の二層から構成されていた。また、ポーラスな内層スケールからは Fe、O、Cl が検出されたことから、塩化鉄の形成が示唆された。Ni は酸化スケール内からは検出されなかったが、内層スケールである Fe リッチ酸化物/塩化物の直下の基材部分で濃縮していた。灰成分である Ca と K は酸化スケール内からは検出されなかったが、Na は外側の Fe リッチ酸化スケール中で確認された。Si は緻密で連続した Cr 酸化物層直下に分布していた。なお、FIB プロセスで使用した Ga の $L\alpha$ 線のエネルギー(=1.098keV)が Na の $L\alpha$ 線のエネルギー(=1.012keV)に近いこと、W 蒸着部においても Na は外層の Fe 酸化スケールと同程度の強度で検出された。また、Si の $K\alpha$ 線(=1.739keV)と W の $M\alpha$ 線(=1.774keV)のエネルギーが近いことから、W 蒸着部からの Si のシグナルとして検出された。12h 腐食後の QSX5 試験片表面に形成した酸化スケールの元素マップを Fig. 4-12 に示す。酸化スケールは、外側の Fe リッチ酸化スケール、内側の薄い Cr リッチ酸化スケールに加えて、基材と Cr リッチ酸化スケールの境界部において非常に薄い Si リッチ酸化物層からなる三層構造で構成されていた。12h 腐食後の SUS310S の場合と同様に、Na は Fe リッチ酸化スケール部から検出された。また、Cl はスケールと鋼の界面で検出された。また、Ni は基材表面に連続して濃化していた。

FIB sampling position



FIB sampling position

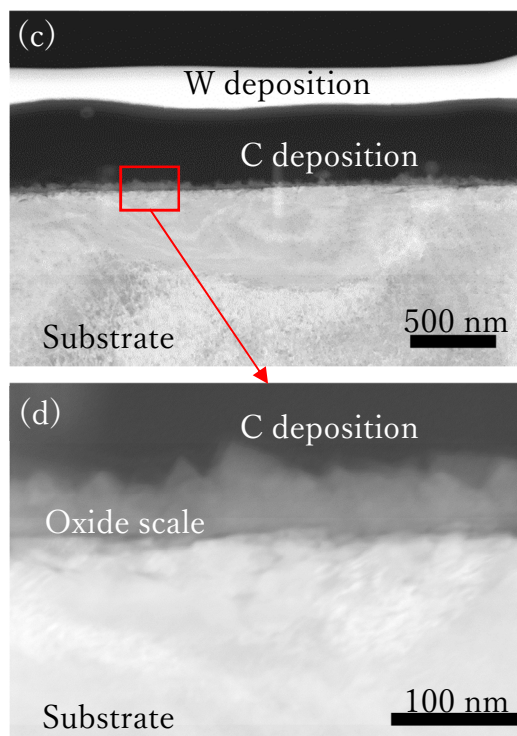
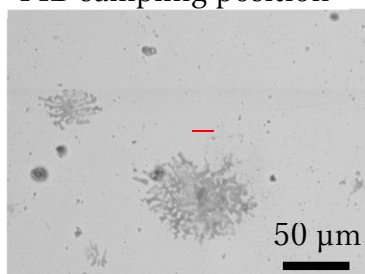
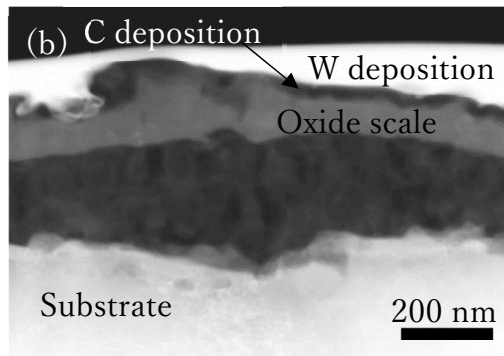
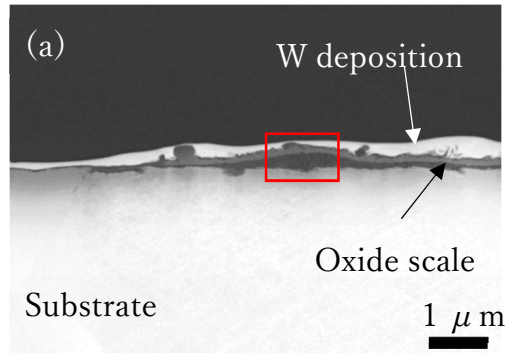
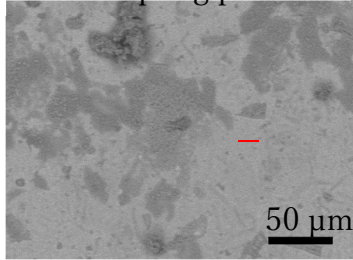


Fig. 4-7 1h 腐食後の断面 STEM 像

(a),(b) SUS310S, (c),(d) QSX5

(b),(d)はそれぞれ(a),(c)中の赤ボックス部の拡大

FIB sampling position



FIB sampling position

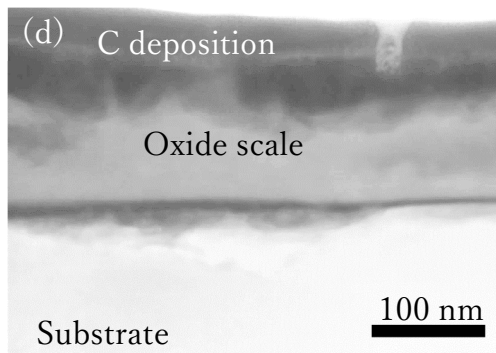
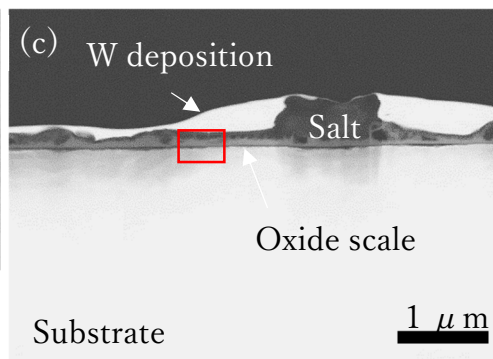
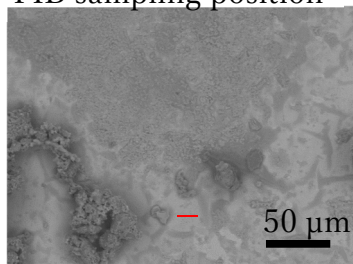


Fig. 4-8 12h 腐食後の断面 STEM 像

(a),(b) SUS310S, (c),(d) QSX5

(b),(d)はそれぞれ(a),(c)中の赤ボックス部の拡大

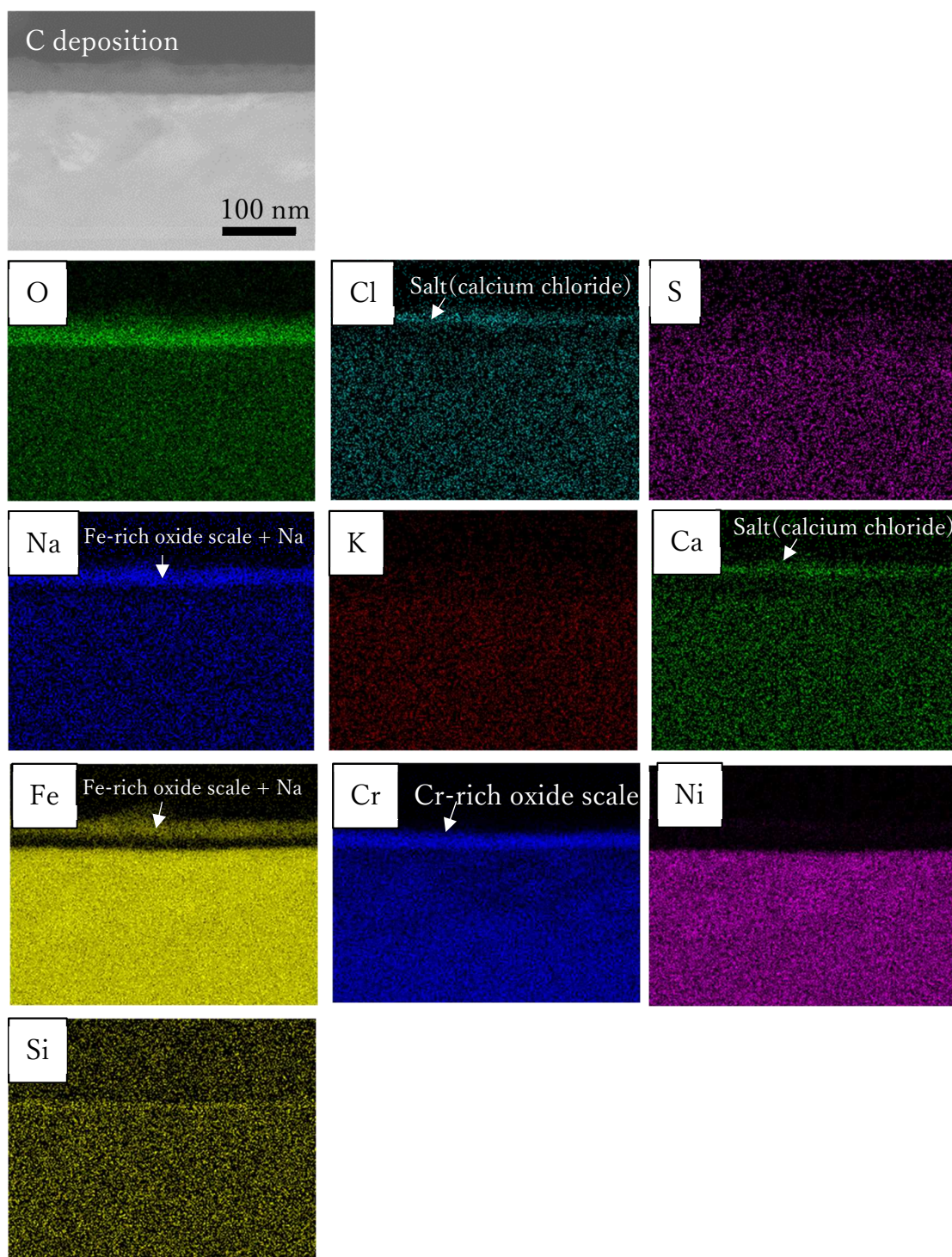


Fig. 4-9 1h 腐食後の SUS310S 試験片の断面元素マップ

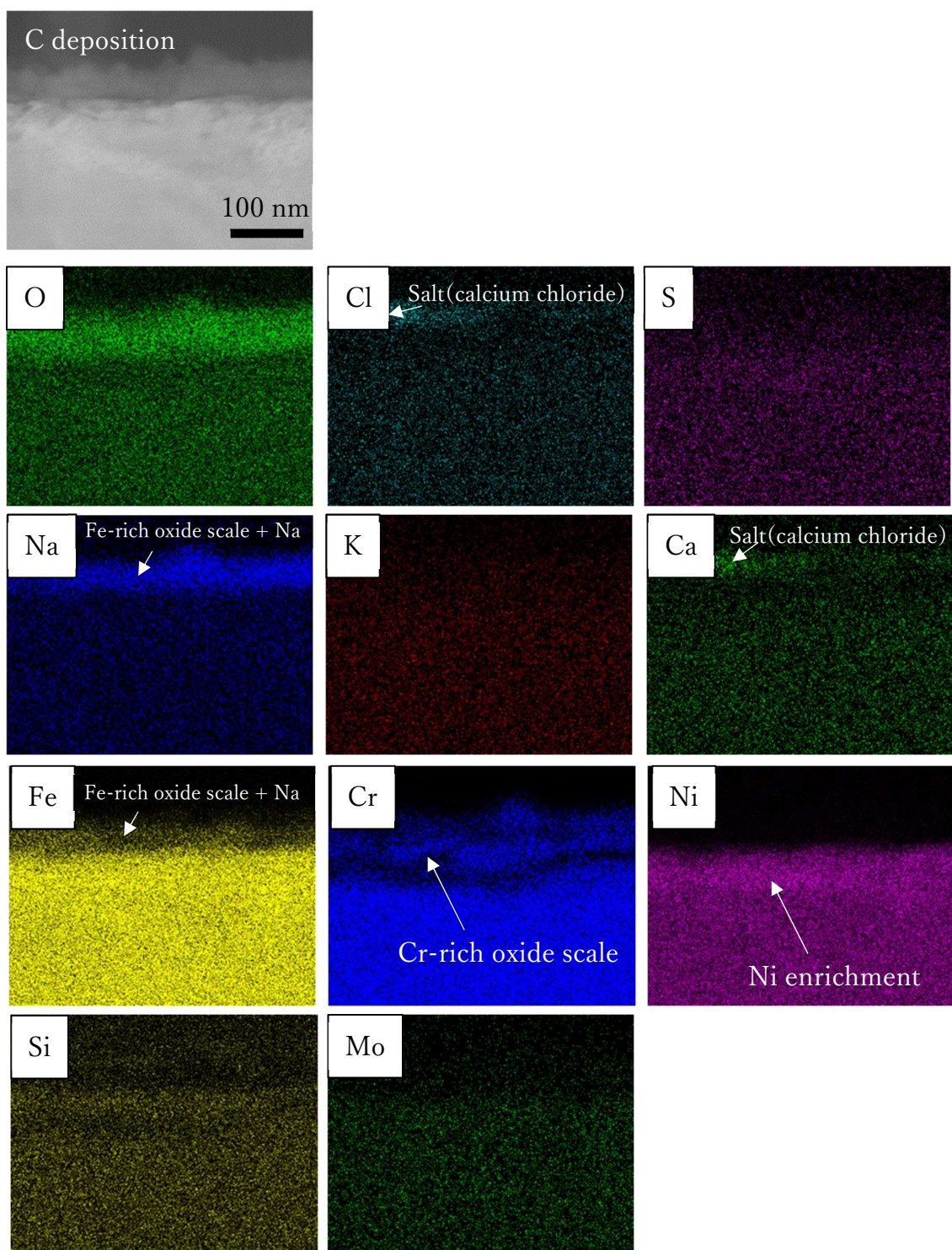


Fig. 4-10 1h 腐食後の Q5X5 試験片の断面元素マップ

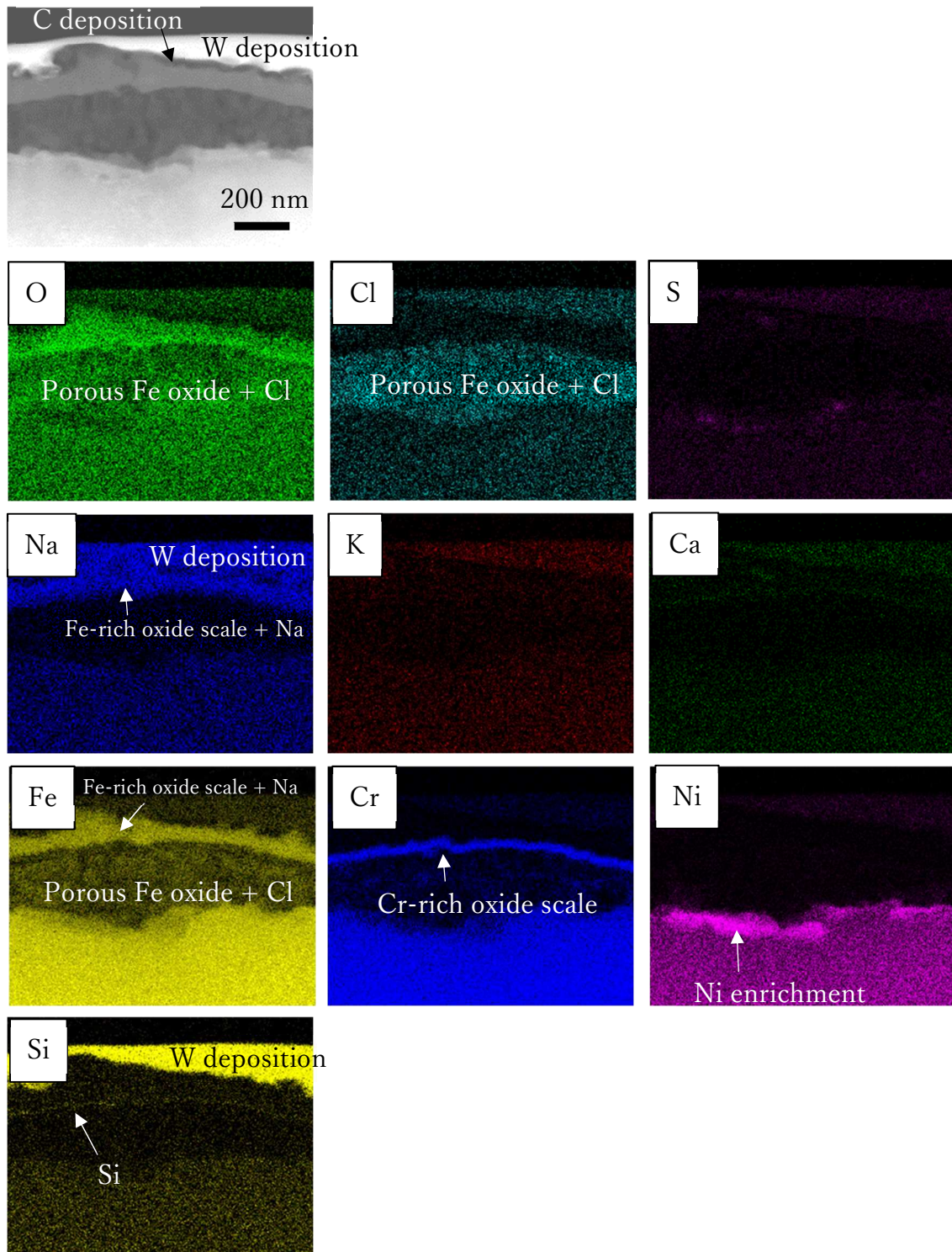


Fig. 4-11 12h 腐食後の SUS310S 試験片の断面元素マップ

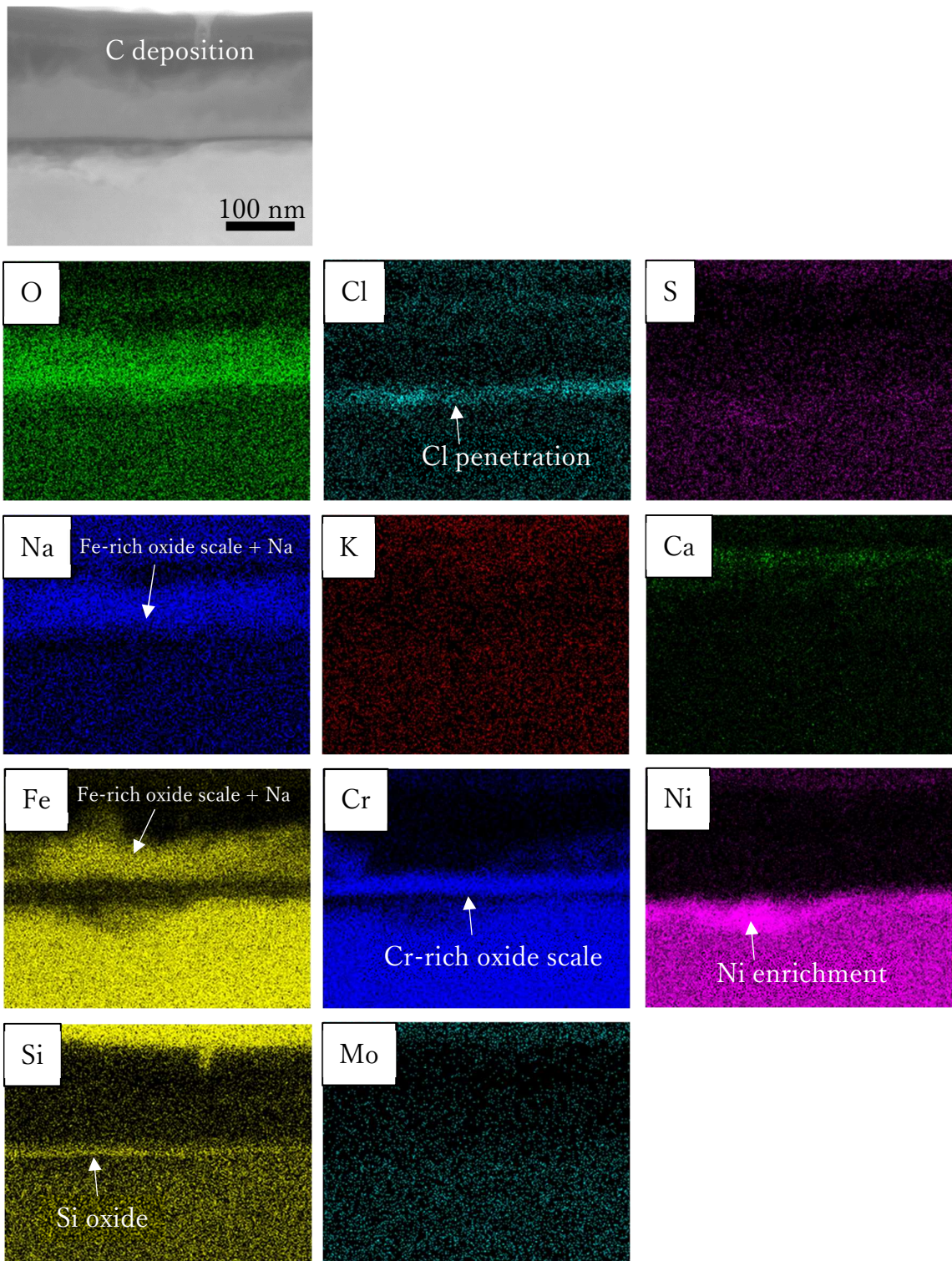


Fig. 4-12 12h 腐食後の QX5 試験片の断面元素マップ

4.3.5 24h、60h および 100h 腐食後の断面組織

24h、60h および 100h 腐食後の断面組織観察結果を Figs. 4-13 および 4-14 に示す（100h 後の画像は第 3 章 Fig. 3-7 から引用）。どちらの鋼種においても 24h 腐食後には、基材上に薄く均一な酸化スケールが形成していたが、部分的な剥離が認められた。また、部分的に内部腐食が発生している部分が観察されたが、QX5 の内部腐食は SUS310S と比べても軽微であった。また、内部腐食が発生した部分では、薄い酸化スケールの上に灰分を含むポーラスな外層スケールが形成していた。60h 腐食後では、どちらの鋼種においてもその基材表面に形成したスケールは、100h 腐食後に形成していたスケール構造と同様に、ポーラスな外層スケールと薄い内層スケールからなる二層構造であった。また、内層スケールが厚い箇所が部分的に観察されたが、内層スケールの厚さは SUS310S と比べて QX5 では薄かった。また両鋼種において、内層スケールの下の内部腐食は結晶粒界に沿って発生していた。60h 腐食後における粒界腐食の深さは 24h 後よりも深かったが、100h 腐食後には粒界腐食の進展は見られなくなった。100h 腐食後には、灰成分を含むポーラスな Fe リッチ酸化物を主体とする外層スケールと積層構造の Cr リッチ酸化物の内層スケールが観察された。内層スケールである Cr リッチ酸化スケールには Na が部分的に検出されており、XRD によって Na_2CrO_4 が形成していたことが確認された。

24h 腐食後の EDS 断面元素マップを Figs. 4-15 および 4-16 に示す。SUS310S の場合、ポーラスな外側スケールは Fe、Cr、O から構成されており、これは Fe と Cr の塩化物が形成し、その後酸化したためであると考えられる。また、基材表面には保護性の Cr リッチ酸化スケールが残存していた。この Cr リッチ酸化スケールの直下の内部腐食領域において、金属の Ni と Cr 酸化物が分布していた。灰成分のうち、Na、S、Ca はポーラスな外層スケール中に分布し、Cl は外層スケールと内部腐食領域の両方に分布していた。QX5 でも SUS310S と同じ構造のスケールが形成しており、内部腐食生成物として、暗いコントラストの Cr リッチ酸化物が観察された。灰成分である Ca、Na、K、Cl は基材表面で検出され、結晶粒界に沿った内部腐食領域の先端部では検出されなかった。Si 酸化物は基板表面と内部腐食領域内で検出された。

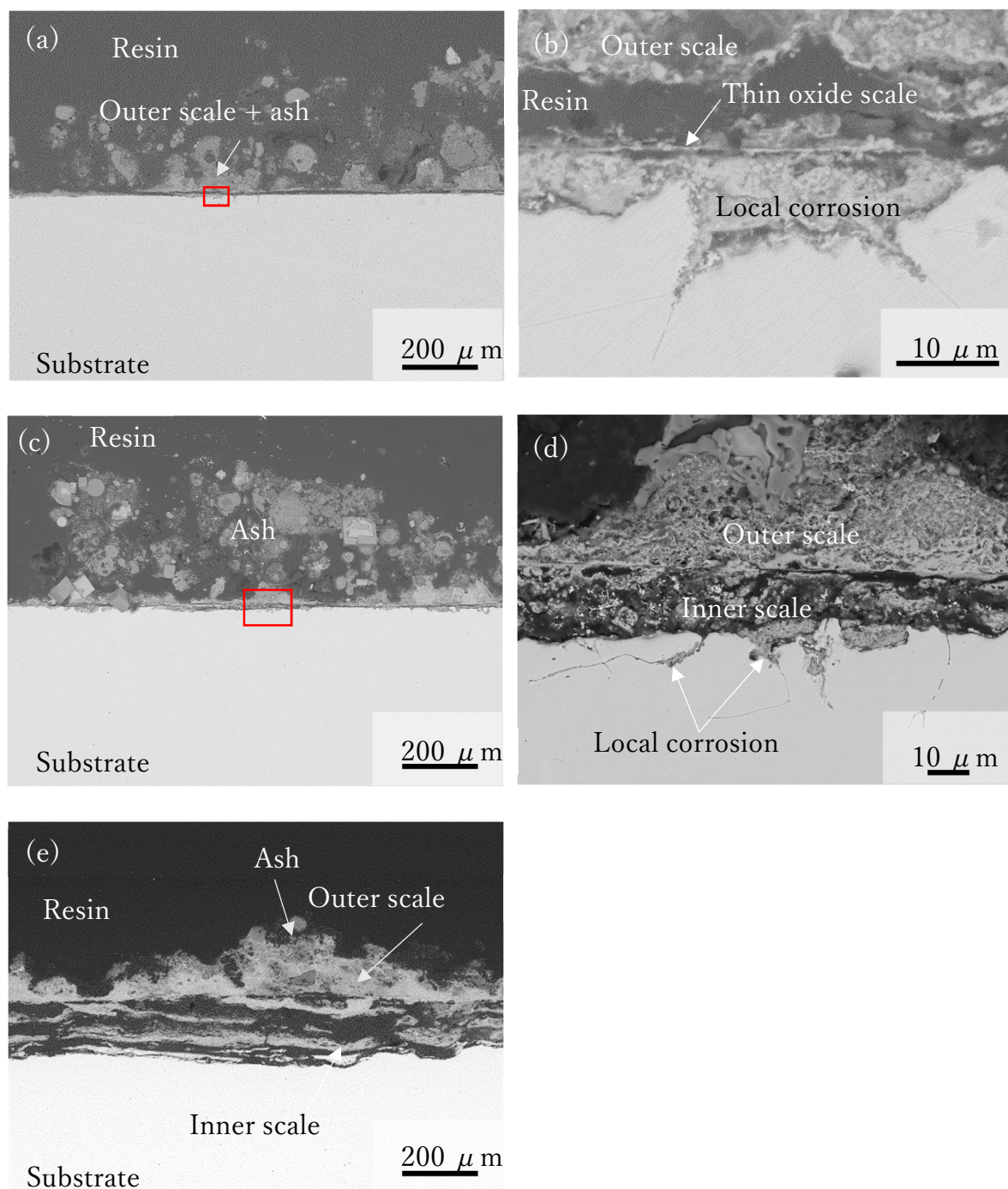


Fig. 4-13 24 h、60 h および 100 h 腐食後の断面観察結果 (SUS310S)

(a), (b) 24 h 腐食後、(c), (d) 60 h 腐食後、(e) 100 h 腐食後

(b)と(d)はそれぞれ(a)と(c)の赤ボックス部の拡大

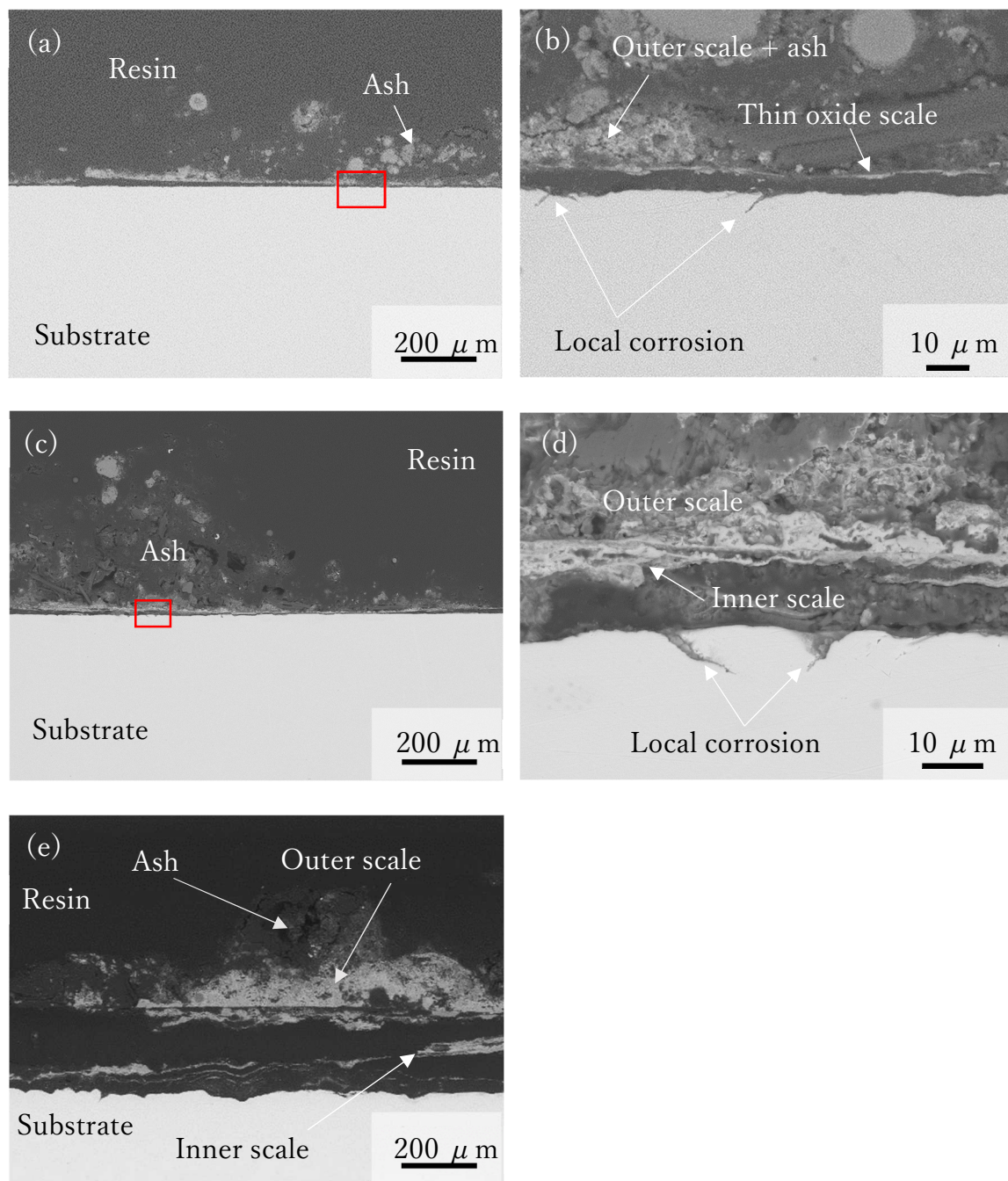


Fig. 4-14 24 h、60 h および 100 h 腐食後の断面観察結果 (Q5X5)

(a), (b) 24 h 腐食後、(c), (d) 60 h 腐食後、(e) 100 h 腐食後

(b) と (d) はそれぞれ (a) と (c) の赤ボックス部の拡大

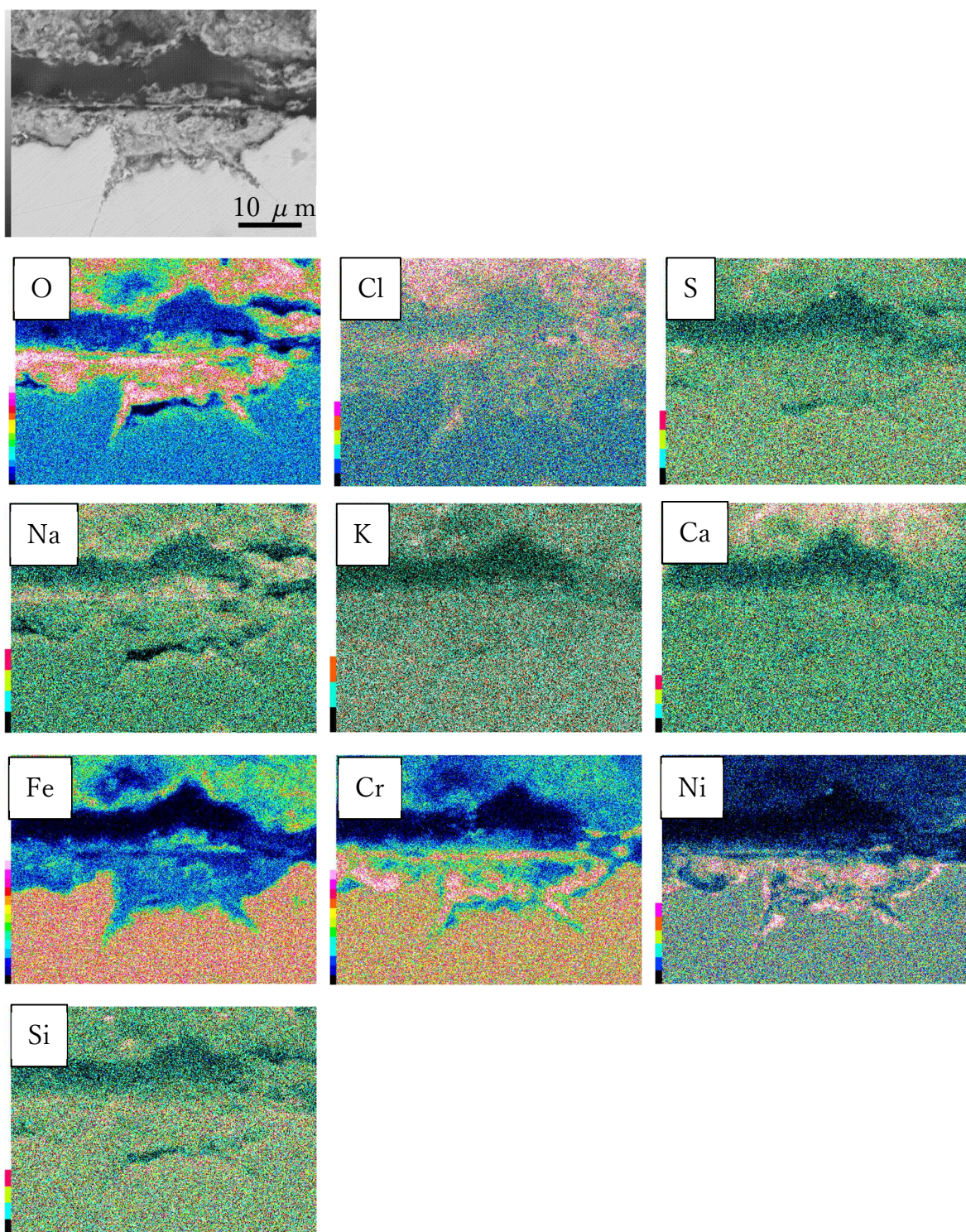


Fig. 4-15 24 h 腐食後の SUS310S 試験片の断面元素マップ

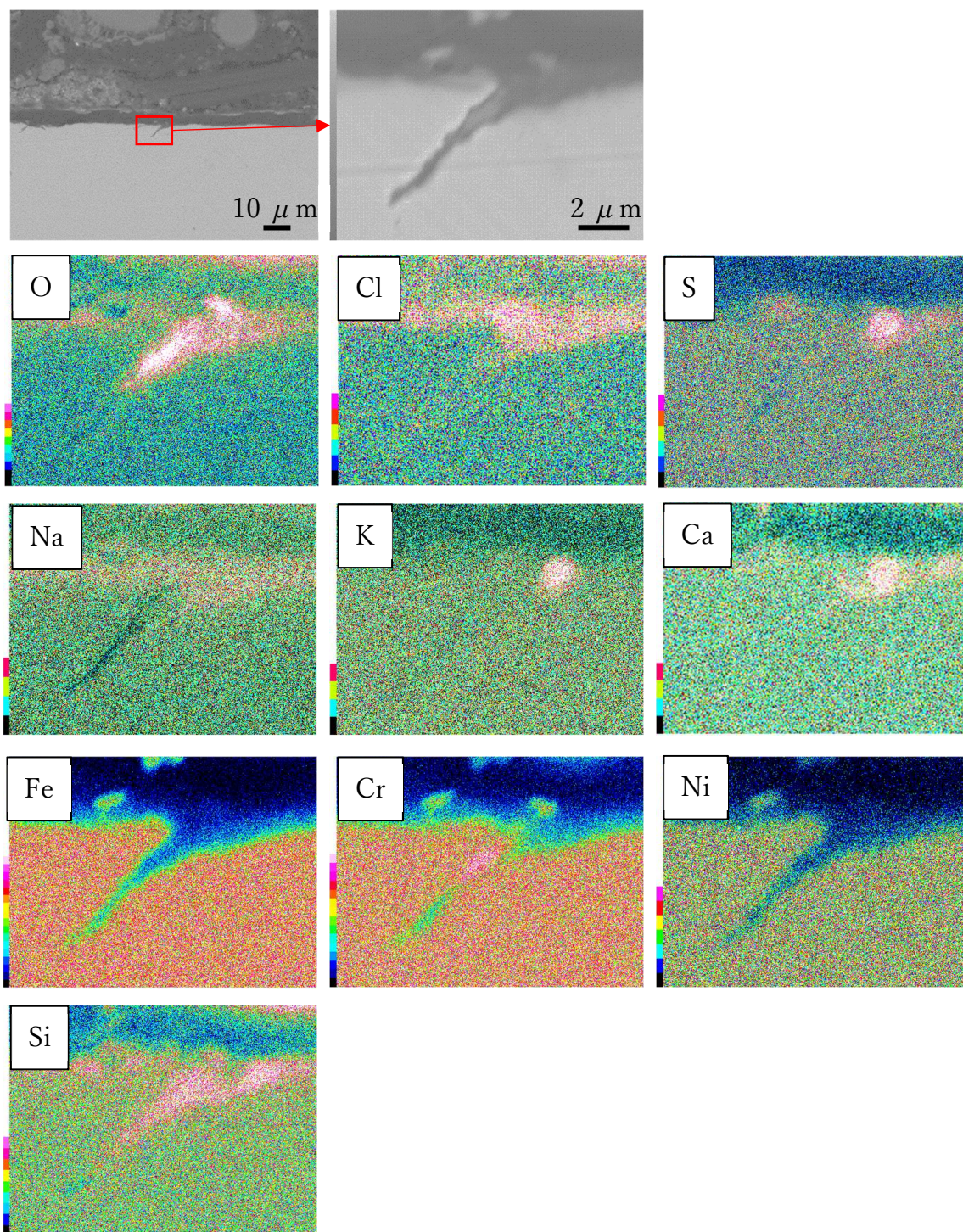


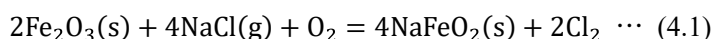
Fig. 4-15 24 h 腐食後の QSX5 試験片の断面元素マップ

4.4 考察

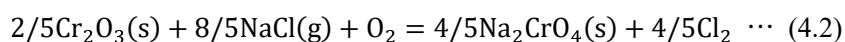
空気中や酸素中などの酸化性雰囲気下において、SUS310S を約 400～500℃という比較的低い温度に保持した場合、保護性の Cr リッチ酸化スケールが基材表面に形成する^{9,10)}。このため、Si および Mo 含有量がわずかに異なる QSX5 においても同様の保護スケールが基材表面に形成すると考えられる。Figs. 4-7～4-11 に示したように、大気中における燃焼灰埋没下の試験片の腐食においても、腐食の初期段階には Cr リッチ酸化スケールが形成し、これが腐食環境から耐熱鋼を保護していることがわかった。また、どちらの鋼種においても腐食速度が遅い保護段階は、腐食速度が速い非保護段階に移行する前の約 24h まで持続した。また、60h 以降から認められた非保護段階における SUS310S の腐食量は QSX5 よりもかなり多くなった。これらの現象のうち、本章では主に保護段階から非保護段階への遷移について議論する。

4.4.1 腐食初期段階における Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン

1h 腐食後の鋼上には、二層構造を持つ薄い酸化スケールが形成した。この酸化スケールの外層は Fe リッチ酸化物であり、Na も検出された。また、内層は Cr リッチ酸化物からなり、EDS 分析により、その外側からも微量の Na が検出された。これらの結果は、最初に形成した酸化物層が灰中のアルカリ金属塩化物、特に NaCl と反応し、式(4.1)および(4.2)に従って NaFeO₂ および/または Na₂CrO₄ が形成したことを示している。酸化初期に Fe₂O₃ あるいは Cr₂O₃ が形成したと仮定し、空気中(P_{O₂}=0.2 atm)における NaFeO₂ 及び Na₂CrO₄ 形成のギブスエネルギー変化 ΔG を計算すると、それぞれ -173 kJ 及び -26 kJ であった。なお、この計算には、FactSage で計算した 460℃における燃焼灰中の NaCl の蒸気圧(P_{NaCl}=3.5×10⁻⁹ atm)と大気中の塩素ポテンシャル(P_{Cl₂}=8.1×10⁻⁹ atm)を用いた。



$$\Delta G^0(T = 460^\circ\text{C}) = -335 \text{ kJ}$$

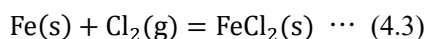


$$\Delta G^0(T = 460^\circ\text{C}) = -62 \text{ kJ}$$

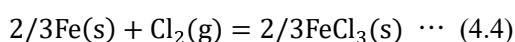
従って、熱力学的にはどちらの生成物も形成は可能であるが、NaFeO₂ がより安定であることから、1h 腐食後には酸化初期に最表面に形成したと考えられる Fe₂O₃ との反応により、NaFeO₂ が形成したと考えられる。

12h 腐食後には、SUS310S では基材表面に形成した Cr リッチ酸化スケールの直下に Cl を含むポーラスな Fe リッチ酸化スケールが形成していた。この結果は、前章で提案した保護性の Cr リッチ酸化スケールの下での塩化鉄の形成モデルをサポートする結果であり、さらに Cr リッチ酸化スケールが残存した直下での形成であることから、塩素が保護性酸化スケール中を拡散・移動できることを示していると考えられる。D.J. Young らは Cr₂O₃ スケール

には塩素の侵入を防ぐ効果はほとんどない場合があると説明している¹¹⁾。スケール/基材界面での塩素ポテンシャルが雰囲気と同じ $P_{Cl_2}=8.1 \times 10^{-9}$ atm であると仮定すると、大気中 460 °C における保護性の Cr リッチ酸化スケール下での塩化鉄の生成は式(4.3)および(4.4)を用いて評価することができる。



$$\Delta G(3.3) = -246 \text{ kJ}$$



$$\Delta G(3.4) = -49 \text{ kJ}$$

酸素ポテンシャルが低い Cr リッチ酸化スケール直下で、 $FeCl_2$ または $FeCl_3$ は生成可能である。揮発性の高い塩化鉄の生成により、Fig. 4-8 に示すように、Cr リッチ酸化スケールは基材から剥離し、保護性が失われることとなる。式(3.1)および(3.2)における $NaFeO_2$ および Na_2CrO_4 の生成でも塩素は生成するため、Cr リッチ酸化スケール表面の塩素ポテンシャルが増大する。 $NaFeO_2$ および Na_2CrO_4 が生成することにより、酸化スケール直上の塩素ポテンシャルは、それぞれ $P_{Cl_2_chromate} = 3.4 \times 10^{-7}$ atm および $P_{Cl_2_ferrite} = 7.2 \times 10^{-7}$ atm まで増加する。式(3.1)および(3.2)によって生じるこれらの塩素ポテンシャルは、大気中で燃焼灰を 460°C に保持した場合の塩素ポテンシャルよりも 2 桁も大きい。従って、アルカリクロメートおよびフェライトの形成は、基材表面で塩化鉄の生成をさらに促進することが考えられる。このように、アルカリフェライト/クロメートの形成プロセスは、基材/スケール近傍に高い塩素ポテンシャル領域を形成することで Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンを促進するため、Cr リッチ酸化スケールの保護性にとっては有害である。すなわち、Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンは、クロメートの形成に加えて、Cr リッチ酸化スケール直下における Fe 塩化物の形成が起因であると言える。また、保護膜である Cr リッチ酸化スケールが剥離した後、揮発した塩化鉄は剥離した Cr リッチ酸化スケールより外側に拡散し、酸素ポテンシャルの高い領域において酸化されることで、ポーラスな外層の Fe リッチ酸化スケールを形成する。すなわち、Active oxidation が進行し、非保護段階での腐食が加速する。QX55 では、Fig. 4-12 に示すように、Si リッチな酸化物層が形成しており、これが耐ブレイクダウン性を高めたと考えられる。しかしながら、この層が Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動に及ぼす影響を明らかにするためには、さらなる調査が必要である。

4.4.2 非保護段階に遷移した後の耐熱鋼の腐食挙動

24h 腐食後には、Fig. 4-1 に示すように、どちらの鋼種においてもその表面は明るい茶色の腐食生成物で覆われていたが、24h までの腐食量はどちらの鋼種でも少なかった。これは試験片表面の大部分がまだ保護スケールで覆われていたためであると考えられる (Fig. 4-12(a)、Fig. 4-13(a))。一方、24h 腐食後には、局所的な合金内部への腐食の進行が認められ

た。内部腐食が生じた部分の上部では、灰粒子を取り込んだポーラスな Fe リッチ酸化スケールが形成していた。なお、内部への腐食が進行した領域では、Cl と Ni のシグナルが比較的強く検出され、塩化ニッケルの生成が示唆された。また、基材表面近傍に Ni (メタル) の濃縮が確認され、これは鋼中の Fe と Cr が塩化物の形成のために消費されるとともにそれらが揮発したためであると考えられる。

一方、QSX5 で生じた内部腐食は SUS310S よりも軽微であった。24h 腐食後には、表面および粒界腐食に沿った SiO₂ の形成が確認された (Fig. 4-15)。また、基材表面近傍において Ni の濃縮は観察されなかった。これらの結果は、SiO₂ 層が Cr リッチ酸化スケールの保護性を向上させた、あるいは SiO₂ 層自体が塩素の侵入を防いだことを示唆している。

4.4.3. 腐食メカニズム

腐食初期段階における Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンの模式図を Fig. 4-16 に示す。腐食初期には鋼上に Fe リッチ酸化スケールと Cr リッチ酸化スケールが形成する。燃焼灰中の融点以上の高温部では塩の溶融を含む領域が形成し、アルカリ金属塩化物の蒸気が、燃焼灰中の融点より低い多孔質な固体領域を介して基材表面に拡散する (Fig. 4-16(a))。次いで、Fe リッチ酸化スケールと NaCl 蒸気が反応することにより NaFeO₂ が形成する。この反応により酸化スケール表面の塩素ポテンシャルが増加する。さらに、アルカリ金属塩化物蒸気由来の Na イオンが Cr リッチ酸化物スケール表面まで拡散して、Na₂CrO₄ が形成する。その後、NaFeO₂/Na₂CrO₄ の生成に伴って塩素ポテンシャルが増加して、酸化スケール直下での塩化鉄の形成を促進する。FeCl₂、FeCl₃ の形成により、Cr リッチ酸化スケールは基材表面から剥離する (Fig. 4-16(b))。24h 腐食後、剥離した領域が拡大し、Cr リッチ酸化スケールの保護効果はほとんど失われる。その後、試験片は Active oxidation の進行により速い速度で腐食が進行する (Fig. 4-16(c))。また、塩化による Fe の消費のため、合金の表面領域では Cr 濃度が増加することととも酸化スケールの剥離のために酸素ポテンシャルが増加して、Cr リッチ酸化スケールが再形成する。このプロセスが繰り返されることで、ポーラスな外層 Fe リッチ酸化スケールと積層構造の内層 Cr リッチ酸化スケールが形成し、腐食が進行したと考えられる (Fig. 4-16(d))。

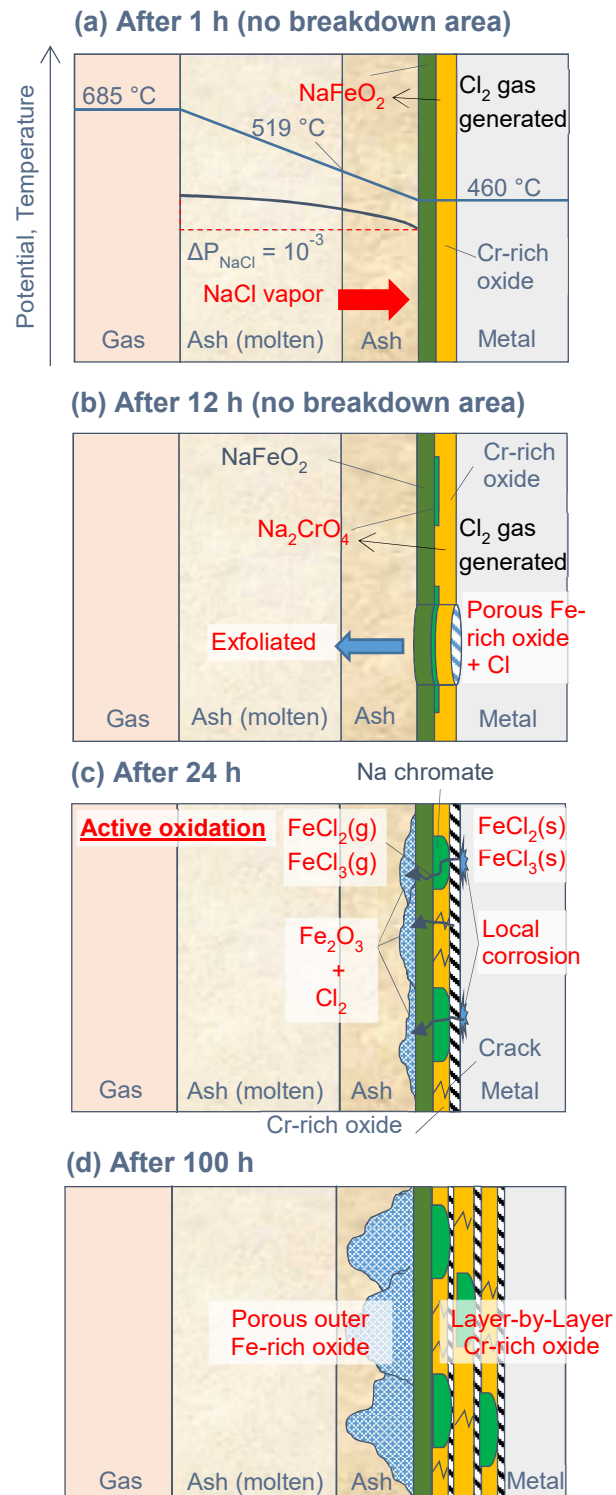


Fig. 4-16 腐食初期段階における Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンの模式図

4.5 結言

アルカリ金属塩化物を含む燃焼灰中に埋没した SUS310S および QSX5 の耐熱鋼の高温腐食の初期段階における保護性の Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動を調査した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- 1) 1～12h 腐食後には、どちらの鋼種においても試験片表面の大部分は保護性の Cr リッチ酸化スケールで覆われていたが、部分的に厚い腐食生成物層が観察された。24h 腐食後には、部分的に内部腐食が生じ、その上部では Cr リッチ酸化スケールの上に厚いポーラスな Fe リッチ酸化スケールが形成した。そのような領域では内部腐食が生じていた。腐食時間の経過に伴い、内部への腐食領域はより広範囲となり、ポーラスな Fe リッチ酸化スケールが表面全体に形成した。このような保護段階から非保護段階への遷移時間に関して、QSX5 と SUS310S との間に明確な差は認められなかった。
- 2) SUS310S では保護性の Cr リッチ酸化スケール直下にポーラスな酸化鉄/塩化物層が形成していた。一方、QSX5 では酸化鉄/塩化物層の形成は確認されなかったが、スケール/基材界面から Cl が検出された。Cl が保護性の Cr リッチ酸化スケールを移動し、酸化スケール直下で基材の塩化反応が生じたと言える。
- 3) 保護性 Cr リッチ酸化スケール表面に NaFeO_2 や Na_2CrO_4 が形成した。アルカリフェライトやクロメートの形成により、酸化スケール表面近傍で局所的に塩素ポテンシャルが上昇し、これが鋼表面における塩化を促進したと考えられる。このように、保護性の Cr リッチ酸化スケールと塩の蒸気との反応は、酸化スケールのブレイクダウン挙動に寄与する要因の一つであると考えられる。
- 4) SUS310S と QSX5 との比較から、12h 腐食後では SUS310S は Cr リッチ酸化スケールが部分的に剥離したが、QSX5 は剥離していなかった。このことから、Cr リッチ酸化スケール/基材界面に形成する SiO_2 層は、酸化スケールを介した塩素の侵入を抑制する効果があると考えられる。

参考文献

- 1) N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- 2) J. Phother-Simon, T. Jonsson, J. Liske, Continuous KCl addition in high temperature exposures of 304 L – A way to mimic a boiler environment, Corrosion Science 167 (2020) 108511.
- 3) S. Karlsson, J. Pettersson, L. -G. Johansson, J. -E. Svensson, Alkali Induced High Temperature Corrosion of Stainless Steel: The Influence of NaCl, KCl and CaCl₂, Oxid Met (2012) 78:83–102.
- 4) Jesper Pettersson, Nicklas Folkesson, Lars-Gunnar Johansson, Jan-Erik Svensson, The Effects of KCl, K₂SO₄ and K₂CO₃ on the High Temperature Corrosion of a 304-Type Austenitic Stainless Steel, Oxid Met (2011) 76:93–109.
- 5) Kent O. Davidsson, Lars-Erik Åmand, Bo Leckner, Potassium, Chlorine, and Sulfur in Ash, Particles, Deposits, and Corrosion during Wood Combustion in a Circulating Fluidized-Bed Boiler, Energy & Fuels 2007, 21, 71-81.
- 6) Sofia Karlsson, Lars-Erik Åmand, Jesper Liske, Reducing high-temperature corrosion on high-alloyed stainless steel superheaters by co-combustion of municipal sewage sludge in a fluidised bed boiler, Fuel 139 (2015) 482–493.
- 7) J. Eklund, A. Persdotter, I. Hanif, S. Bigdeli, T. Jonsson, Secondary corrosion protection of FeCr(Al) model alloys at 600°C – The influence of Cr and Al after breakaway corrosion, Corrosion Science 189 (2021) 109584.
- 8) Hubby Izzuddin, Shigenari Hayashi, Suzue Yoneda, Takashi Kogin, Eiji Ishikawa, Manabu Noguchi, Effect of Mo on corrosion behavior of Ni20Cr-xMo alloys in air with NaCl-KCl-CaCl₂ vapor at 570° C, Materials and Corrosion. 2020; 1-12.
- 9) Viklund P, Pettersson R. HCl-induced high temperature corrosion of stainless steels in thermal cycling conditions and the effect of preoxidation. Oxid Met. 2011; 76:111–126.
- 10) Jonsson T, Folkesson N, Halvarsson M, et al. Microstructural investigation of the HCl-induced corrosion of the austenitic alloy 310S (52Fe26Cr19Ni) at 500°C. Oxid Met. 81 (2014)575–596.
- 11) David J. Young, High Temperature oxidation and corrosion of Metals, 2016.

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

5-1. 緒言

第3章では燃焼灰埋没下における SUS310S および Q550 の耐熱鋼の高温腐食挙動に及ぼす灰中の温度勾配の影響について、実機過熱管から採取した燃焼灰を用いて調査した。その結果、耐熱鋼上に形成した保護性 Cr リッチ酸化スケールは、燃焼灰由来のガス成分であるアルカリ金属塩化物蒸気との反応によってアルカリクロメートが形成することで保護性を失うこと、灰中の温度勾配は、アルカリ金属塩化物蒸気が低温の鋼側に拡散する駆動力となり、温度勾配条件下では、Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンが加速するメカニズムを提案した。

また、第4章では燃焼灰埋没下における耐熱鋼の腐食初期に鋼表面に形成する保護性 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動の調査から、保護段階から非保護段階への遷移を検討した。Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンは、Cr リッチ酸化スケールがアルカリ金属塩化物蒸気と反応し、アルカリクロメートを形成することによる保護性の低下に加えて、アルカリクロメートの形成に伴って生成する Cl_2 ガスにより、局部的に塩素ポテンシャルが増加し、基材の塩化が促進されることによっても生じうることを提案した。一方、高 Si 鋼ではブレイクダウンまでの時間が遅くなったことから、Cr リッチ酸化スケール/基材の間に形成した SiO_2 層が基材への Cl の侵入を抑制した可能性があることを示した。

このように、前章までの結果からは、保護性 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンは、燃焼灰由来のアルカリ塩化物蒸気が Cr リッチ酸化スケールと反応し、アルカリクロメートが形成することをきっかけとして生じることが明らかとなった。このアルカリクロメートの形成反応についてのこれまでの報告のうち、J. Petterson らは、 Cr_2O_3 スケールとアルカリ塩の固体との固相反応により、アルカリクロメートが形成すると説明しており¹⁾、前章までに提案したアルカリ塩蒸気との反応とは異なる報告がされている。固相での反応が主体とすれば、灰中の温度勾配により Cr_2O_3 スケールのブレイクダウンが短時間となる腐食モデルの説明が困難になる。そこで本章では、燃焼灰からアルカリ塩蒸気のみが供給される雰囲気中で腐食試験を行い、Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動を検証した。また、第3章の式(3.6)と式(3.7)に示す通り、Cr リッチ酸化スケールとアルカリ塩蒸気の反応は酸素が必要であることから、本章では大気中および Ar 中での腐食挙動を調査した。

5.2 実験方法

5.2.1 試料準備

腐食試験には SUS310S を用いた。腐食用の試験片調整は第3章、第4章と同様である。

5.2.2 燃焼灰

腐食試験に用いた燃焼灰についても第3章、第4章と同様である。

5.2.3 腐食試験

Fig. 5-1 に腐食試験に用いた試験装置の模式図を示す。腐食試験は第3章、第4章と同じ横型管状炉内に冷却試料ホルダーを設置しているが、試料ホルダーを上下逆さまに配置し、その下側に 10mm の隙間を空けて燃焼灰を入れたアルミナ製容器を設置した。また、アルミナ製容器と試料ホルダーにはガスが充分に入れ換わるように隙間を設けた。腐食試験は大気中 24h および 100h、Ar ガス中 (purity: >99.9999%) で 100h 行った。なお、Ar ガスの流量は 0.1L/min とした。雰囲気温度 685°C、試料温度 460°Cにおいて、第3章、第4章と同様の腐食試験を行った。なお、比較材として箱型炉を用いて大気中 460°C、100h の酸化試験も行った。

腐食試験には二つの試験片を用いた。これまでと同様に、一つの試験片は試験前と脱スケール後の質量変化から腐食量を評価するために使用した。もう一方の試験片は腐食後の表面組織の観察を SEM (JEOL JSM-IT200) により行ったのち、厚い酸化スケールが形成した部位について EPMA (X 線マイクロアナライザー、JEOL JXA-8530F) による断面の元素マッピング分析を行った。また、大気酸化後および腐食後で腐食が軽微な箇所については FIB (日立 FB-2100) を用いて加速電圧 10kV で断面試料を採取、薄片化した。その後、STEM (日立 HD-2000) を用いて加速電圧 200kV で断面観察を行い、EDS を用いて腐食初期に形成した酸化スケールを分析した。

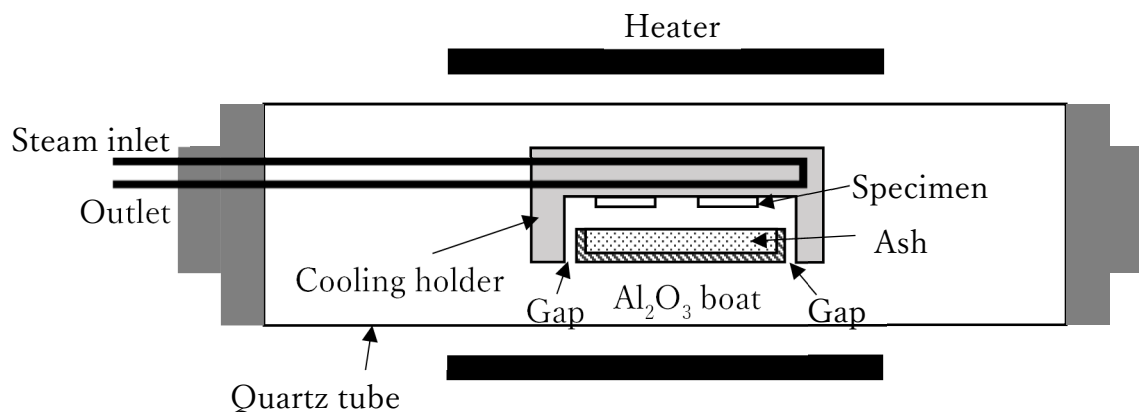


Fig. 5-1 ガス腐食試験装置の模式図

5.3 結果

5.3.1 腐食量

腐食試験後の腐食量を Table 5-1 に示す。Ar 中で 100h 腐食後の腐食量は大気中よりも少なかった。

Table 5-1 腐食試験後の腐食量

雰囲気	大気	大気	Ar
時間 [h]	24	100	100
腐食量 [mg/cm ²]	0.247	0.315	0.183

5.3.2 試験後の試験片表面観察と EDS 分析

酸化試験および腐食試験後の試験片外観を Fig. 5-2 に示す。大気中で 100h 酸化後の試験片表面は全体が干渉色を呈していた。大気中で 24h 腐食後の試験片表面はほぼ全体が明るい茶色を呈しており、部分的に干渉色の領域が残存していた。大気中で 100h 腐食後の試験片は全域が明るい茶色であったものの、局部的に黒色のノジュール（赤丸部）が観察された。また、Ar 中で 100h 腐食後の試験片表面は赤褐色を呈していたが、大気中の腐食で観察されたノジュールは観察されなかった。なお、黄色の破線は試験片を試料ホルダーへの固定に使用した爪の痕跡である。

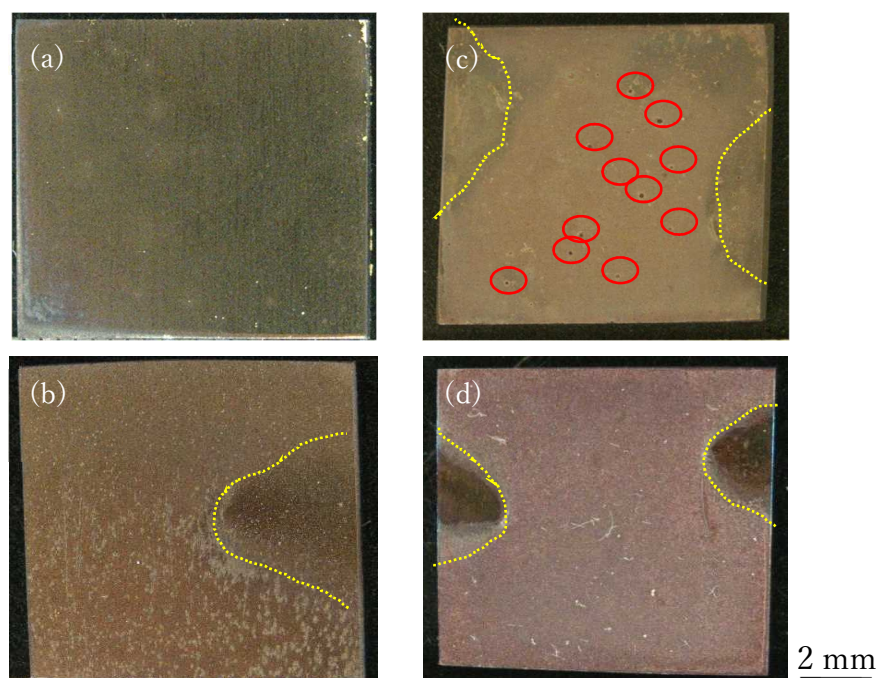


Fig. 5-1 腐食試験後の試験片表面状態
(a)大気中 100h 酸化後、(b)大気中 24h 腐食後、
(c)大気中 100h 腐食後、(d) Ar 中 100 腐食後

腐食試験後の試験片表面の SEM 像を Fig. 5-2、EDS による表面元素マップを Figs. 5-3～5.5 に示す。大気中で 100h 酸化後の試験片表面には析出物などは観察されなかった。一方、大気中で 24h 腐食後の試料の明るい茶色部には暗いコントラストの塊が点在しており、その主成分は Na, K, Cl から構成されていたことから、燃焼灰由来のアルカリ金属塩化物であると考えられる。これらの塩は試験中に析出したのか、試験後の冷却中に形成したのかは判断できなかった。大気中で 100h 腐食後のノジュール状の腐食部は、 $\phi 150\mu\text{m}$ 程度の暗いコントラストの範囲で、その中にも塊状のアルカリ塩化物が分布していた。さらに、ノジュールの中心部は Fe と O のシグナルが強く、Fe 酸化物であると考えられる。従って、ノジュールは Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンが生じ、基材の Fe が塩化し、その後に酸化したことで形成したと考えられる。また、ノジュール以外の範囲でも大気中 24h 腐食後の試料と同様に、塩の塊が点在していた。Ar 中で 100h 腐食後の試験片表面には数 μm の微細粒子が点在していた。また、Na, K, Cl などの塩成分は表面からは均一に検出されていることから、大気中と同様に燃焼灰由来の塩が表面に分布していたと考えられる。

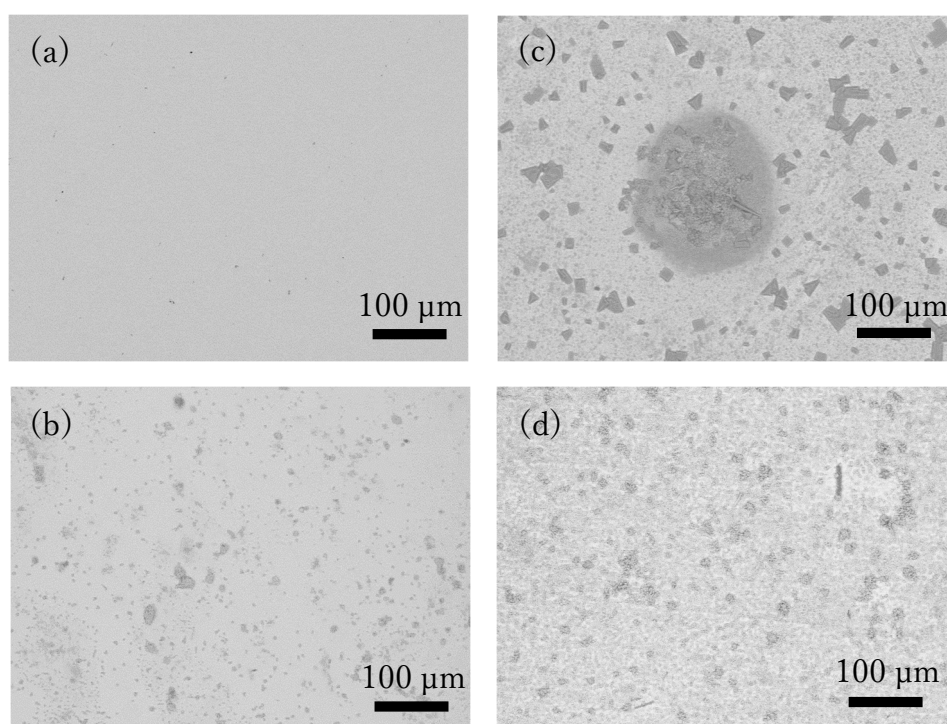


Fig. 5-2 腐食試験後の試験片表面 SEM 像
(a)大気中 100h 酸化後、(b)大気中 24h 腐食後、
(c)大気中 100h 腐食後、(d) Ar 中 100 腐食後

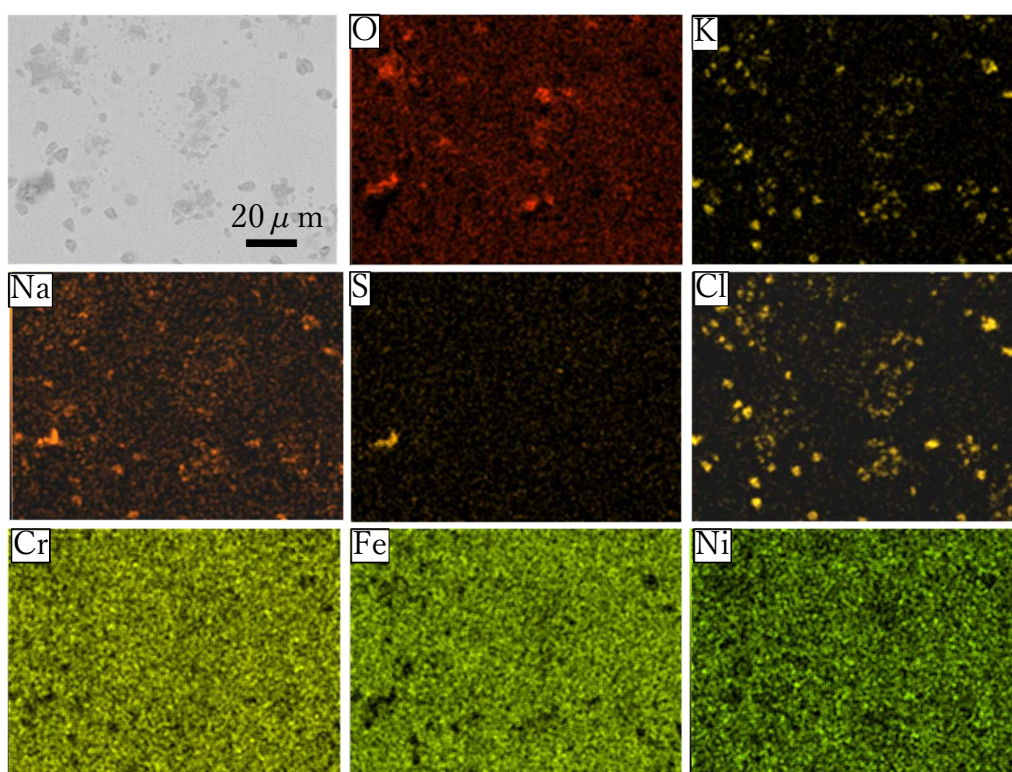


Fig. 5-3 大気中 24h 腐食後の試験片表面 EDS マップ

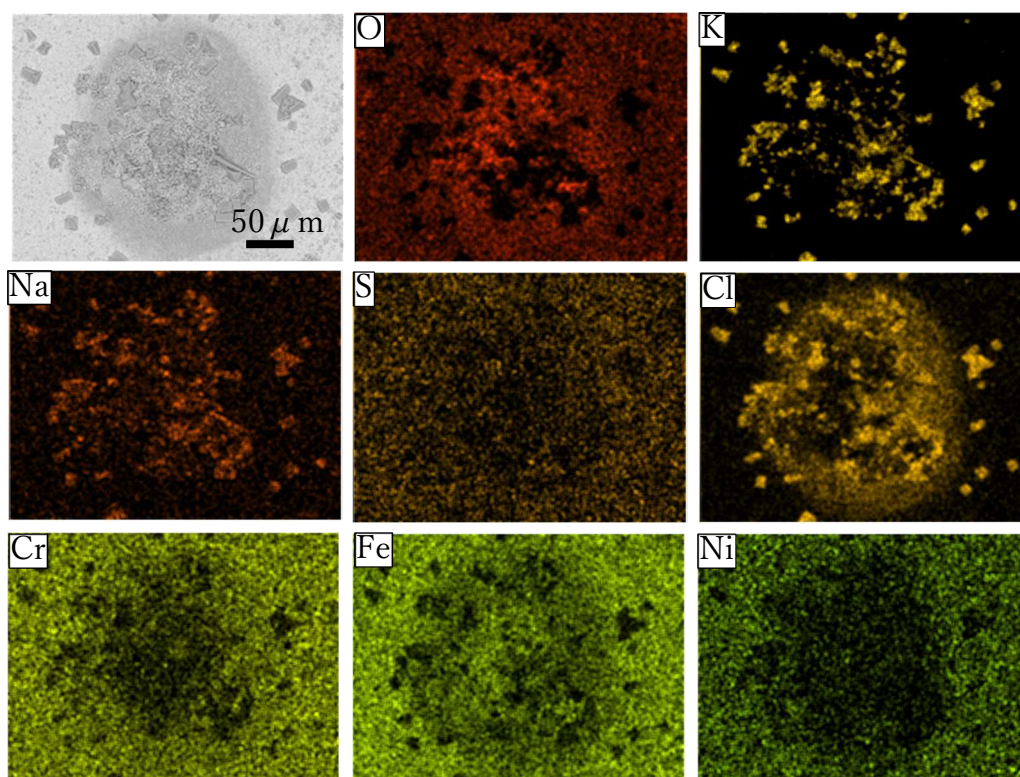


Fig. 5-4 大気中 100h 腐食後の試験片表面ノジュール部の EDS マップ

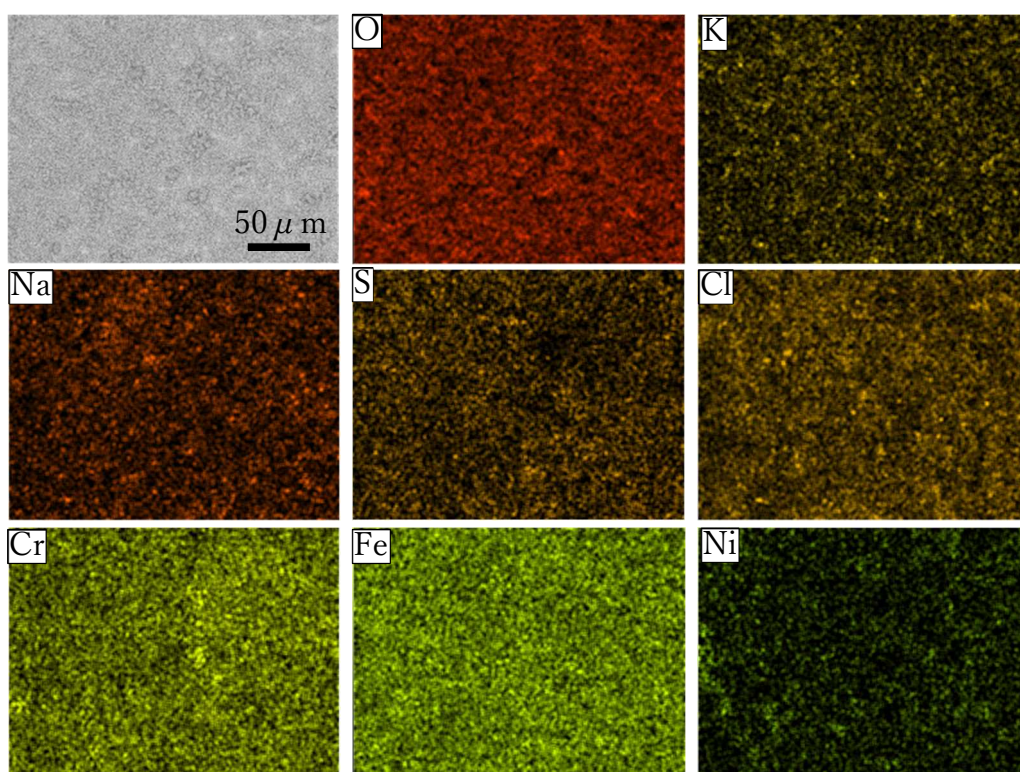


Fig. 5-4 Ar 中 100h 腐食後の試験片表面 EDS マップ

5.3.3 大気中 100h 腐食後のノジュール部断面組織

大気中 100h 腐食後のノジュール部断面観察結果を Fig. 5-5 に示す。ノジュールは厚さ約 $10\mu\text{m}$ 、直径約 $50\mu\text{m}$ の二層構造のスケールから構成されていた。ノジュールの中心部には合金表面から深さ約 $3\mu\text{m}$ の内層スケールが形成した。一方、ノジュール以外の部位には薄いスケールが形成していた。スケールは部分的に剥離していたが、スケールは薄く SEM ではその詳細を観察できなかった。

大気中 100h 腐食後のノジュール部の EPMA による断面元素マップを Fig. 5-6 に示す。外層は Fe および Ni の酸化物が主体であり、内層は Cr を主体とする酸化物から構成されていた。燃焼灰成分のうち、Na は外層スケールの外側に分布していたが、Ca および K は内層スケール全体に分布していた。Cl および S は基材/スケール界面から検出され、これら成分の分布は Na, K, Ca の分布とは一致していないことから、Cr の硫化物や塩化物の形成が示唆された。特に内層スケール中の S のシグナルは強かった。また、基材/スケール界面近傍では Ni の濃縮が見られ、これは基材成分の Fe および Cr が塩化-酸化により消費されたことによると推察される。K および Ca は内層スケールの基材/スケール界面近傍に分布していたことから、K や Ca のクロメートが形成した可能性があると考えられる。

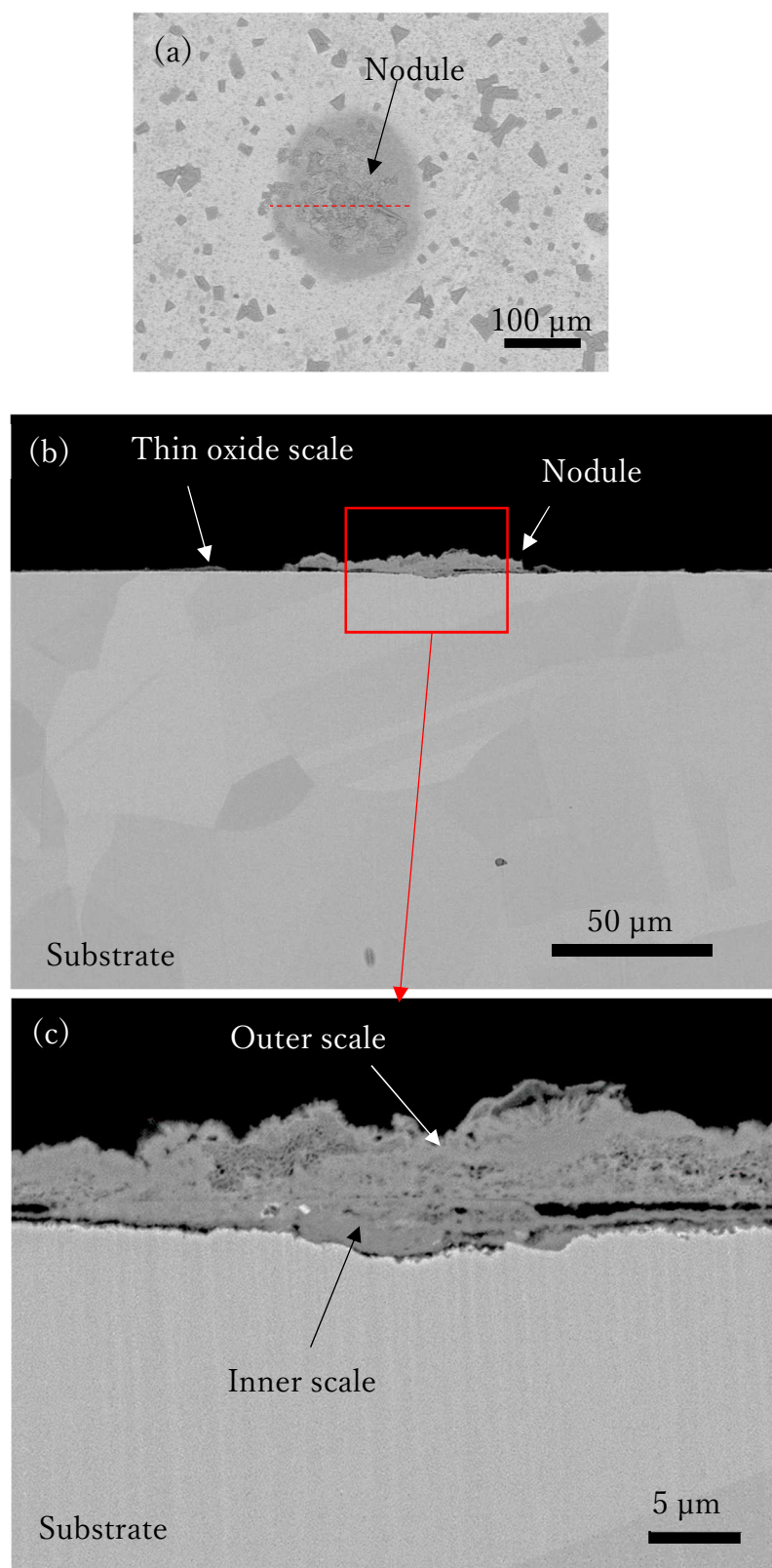


Fig. 5-5 大気中 100h 腐食後のノジュール部断面観察結果
(a)断面観察位置、(b)断面観察像、(c)ノジュール部拡大

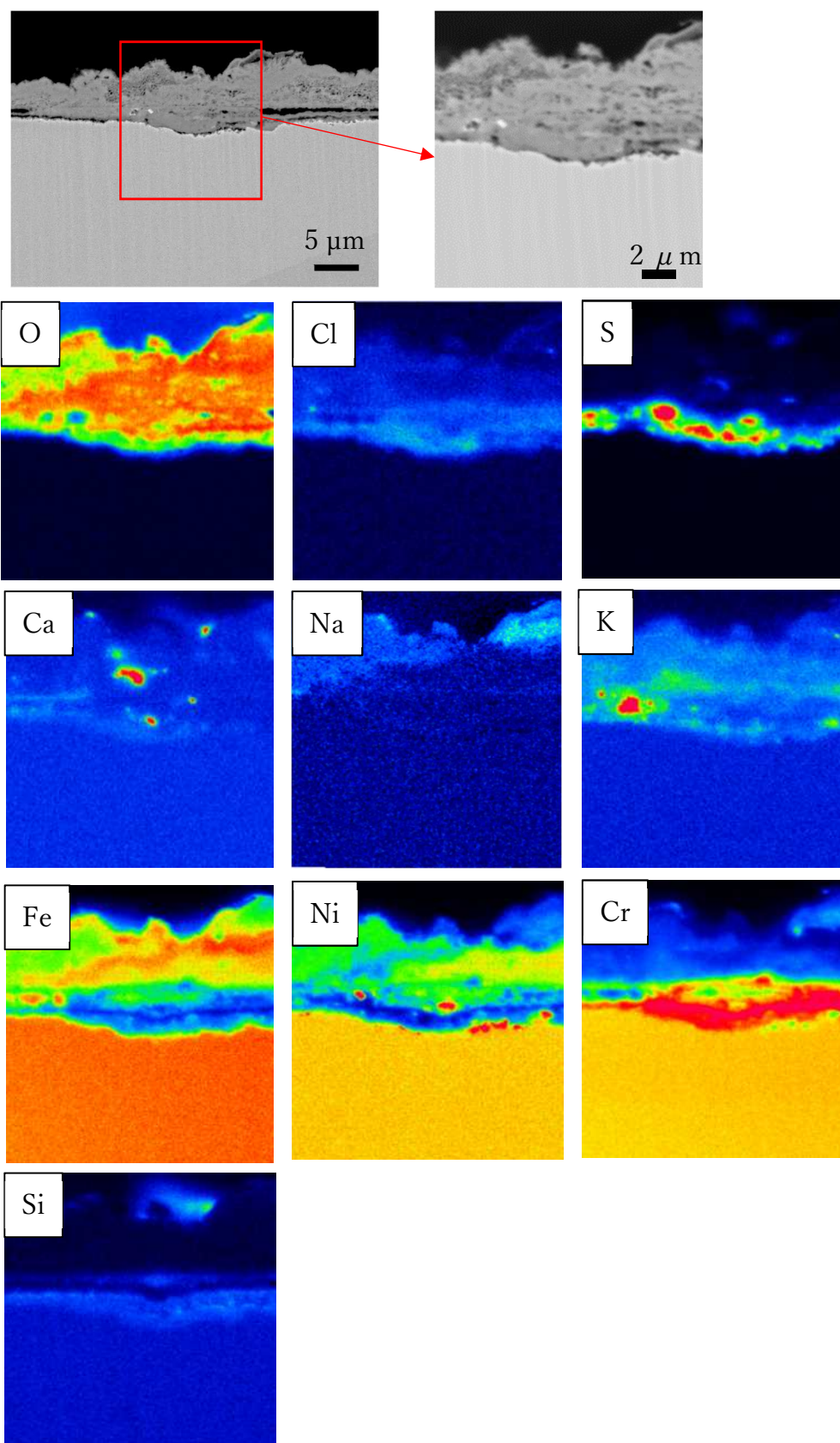


Fig. 5-6 大気中 100h 腐食後のノジュール部の断面元素マップ

5.3.4 大気中 100h 酸化および腐食後の健全部の断面分析

大気中 460°C、100h 酸化後の STEM による断面観察像を Fig. 5-7、EDS による断面元素マップを Fig. 5-8 に示す。SUS310S の基材表面には 20~50nm の酸化スケールが観察され、基材側には Cr リッチ酸化スケールが、最表面には Fe リッチ酸化スケールが形成した。また、基材中の結晶粒界に沿って Cr 濃度が低下していることが認められた。この結果は、Cr リッチ酸化スケールの形成と維持のための Cr の供給は、母材粒界を通る外方拡散により支配されていたことを示している。また、基材と Cr リッチ酸化スケールの界面には薄い連続的な Si 酸化物層が形成しており、部分的に Si の内部酸化物も観察された。

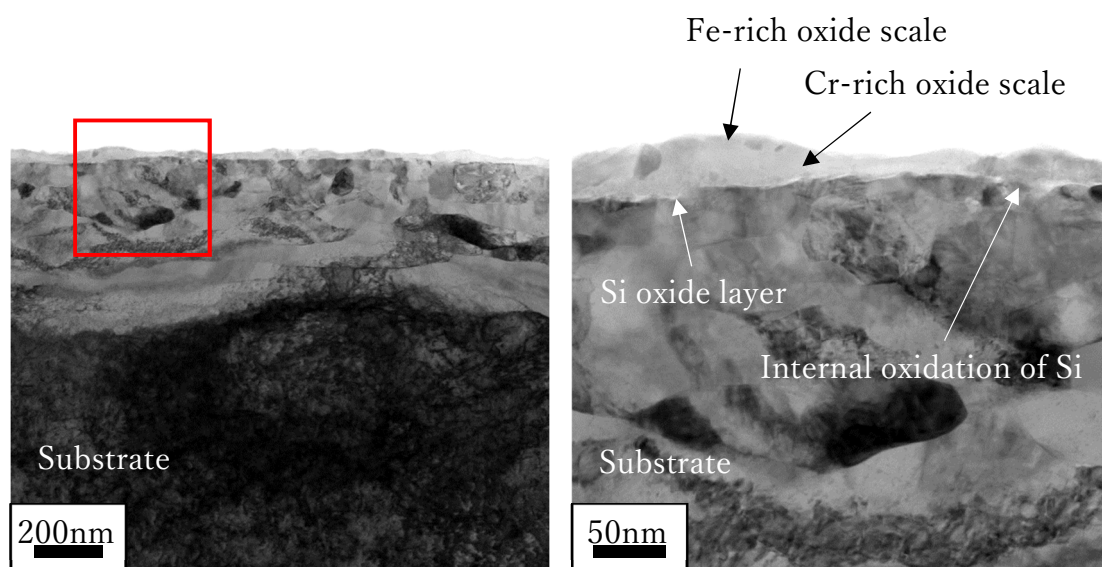


Fig. 5-7 大気中 460°C、100h 酸化後の断面観察像

(a)表面近傍、(b)赤ボックス部の拡大

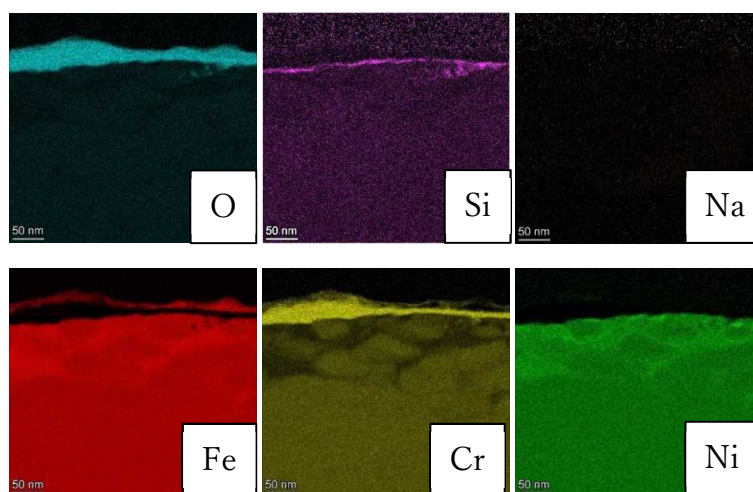


Fig. 5-8 大気中 460°C、100h 酸化後の断面元素マップ (Fig. 5-7(b))

大気中 24h 腐食後の STEM による断面観察像を Fig. 5-9、EDS による断面元素マップを Fig. 5-10 に示す。24h 腐食後には厚さ 30~50nm の酸化スケール層が確認され、大気中の酸化スケールの構造と同様に、内側が Cr リッチ酸化スケール、外側が Fe リッチ酸化スケールであった。また、内側の Cr リッチ酸化スケール/基材界面には Si 酸化物が形成した。また、基材の表面側において結晶粒界に沿った脱 Cr 領域が確認された。外側の Fe リッチ酸化スケール中には Cr の分布も確認された。また、表面部からは Na の分布が認められた。Na は、内側の Cr リッチ酸化スケールの一部からも確認された。Cl および S は外側の Fe リッチ酸化スケールの表面からのみ確認された。K もまた外側スケールの表面側からわずかに検出されたが、Ca は検出されなかった。以上より、24h 腐食後には表層部にアルカリフェライト/クロメートが形成したが、Cr リッチ酸化スケールは健全に残存していること、スケール/基材界面における内部塩化は生じていないことがわかった。

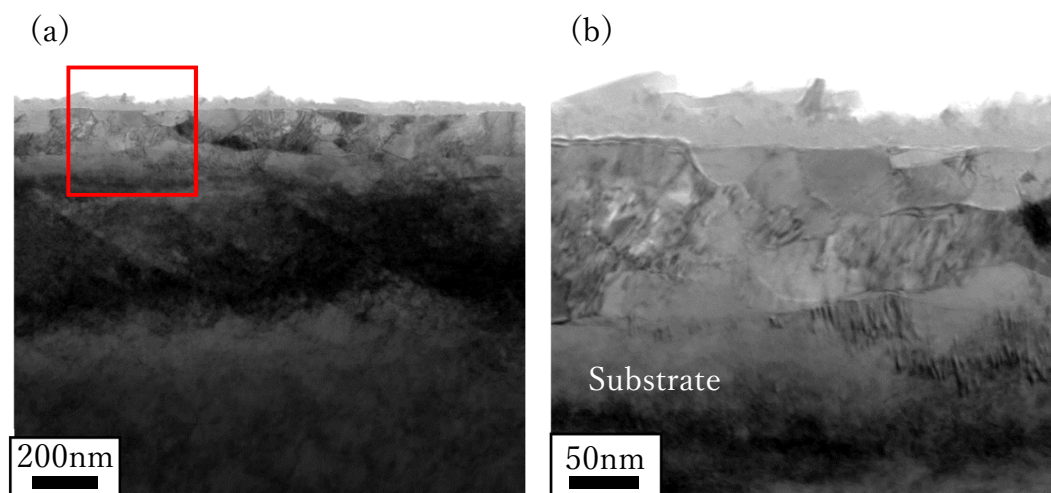


Fig. 5-9 大気中 24h 腐食後の断面観察像
(a)表面近傍、(b)赤ボックス部の拡大

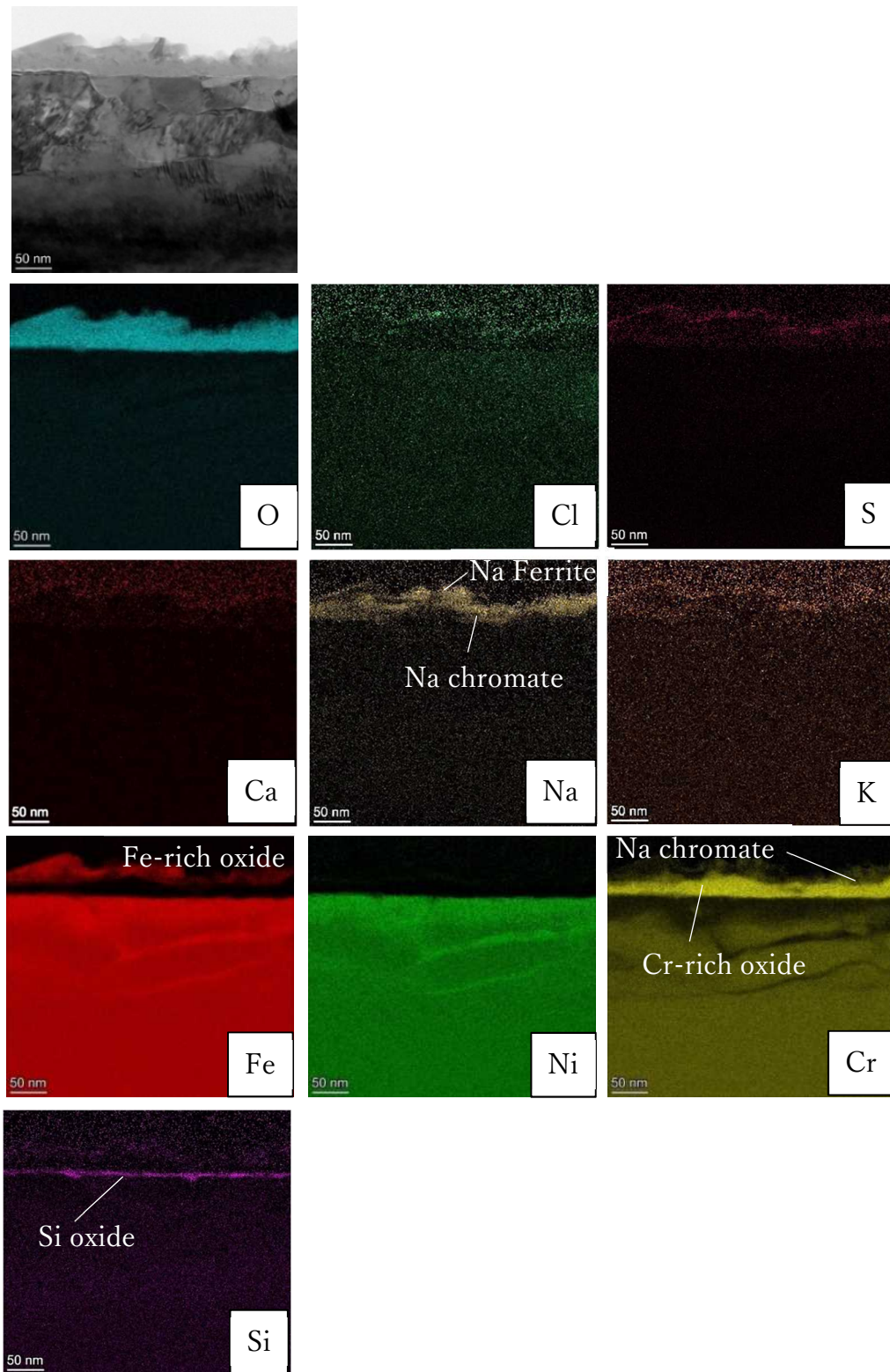


Fig. 5-10 大気中 24h 腐食後の断面元素マップ (Fig. 5-9(b))

大気中 100h 腐食後の STEM による断面観察結果を Fig. 5-11、EDS による断面元素マップを Fig. 5-12 に示す。腐食が軽微な領域における 100h 腐食後の酸化スケールの厚さは約 300nm 程度であり、大気中 100h 酸化後あるいは 24h 腐食後と比べて厚くなった。酸化スケールは二層構造であり、内層はポーラスな Fe リッチ酸化スケールであった。また、外層は 20~50nm 程度の厚さの Cr リッチ酸化スケールであった。この Cr リッチ酸化スケールは、大気中 100h 酸化後あるいは大気中 24h 腐食後に観察された Cr リッチ酸化スケールと、厚さおよび組織が同じであることから、基材から剥離した Cr リッチ酸化スケールであると考えられる。最外層として形成していた Fe リッチ酸化スケールは 100h 後にはシグナルが弱くなっていた。W 蒸着部から Na の強いシグナルが検出されているため判断が難しいが、Na は Cr リッチ酸化スケールの表面側で検出されたことから、Cr リッチ酸化スケール表面には部分的に Na_2CrO_4 が形成したと考えられる。また、外層の Cr リッチ酸化スケールの表面側には K および S からなる塩が観察され、それを取り囲むように Cr と O が検出された。このことは、Cr が塩化物として揮発して、それが表面側で酸化されたことを示唆している。内層のポーラスな Fe リッチ酸化スケール中からは Cl が確認され、Cr も検出された。なお、Cr リッチ酸化スケールが基材から剥離し、Cr リッチ酸化スケールと基材の間にポーラスな Fe リッチ酸化スケールが形成した本章での実験条件下で形成したスケールの構造は、第 4 章の非等温腐食試験 12h 後の SUS310S の断面観察で観察されたスケールと同じであったが、基材表面近傍からは Cr 硫化物が確認された。以上より、大気中 100h 腐食後にはスケール/基材界面まで Cl や S が侵入し、基材の塩化や硫化が生じたと考えられる。これらの結果から、ノジュールを除く健全部でも広い範囲で、保護性 Cr リッチ酸化スケールは基材から剥離していた（Cr リッチ酸化スケール直下で Fe や Cr の塩化/硫化が生じていた）と考えられる。

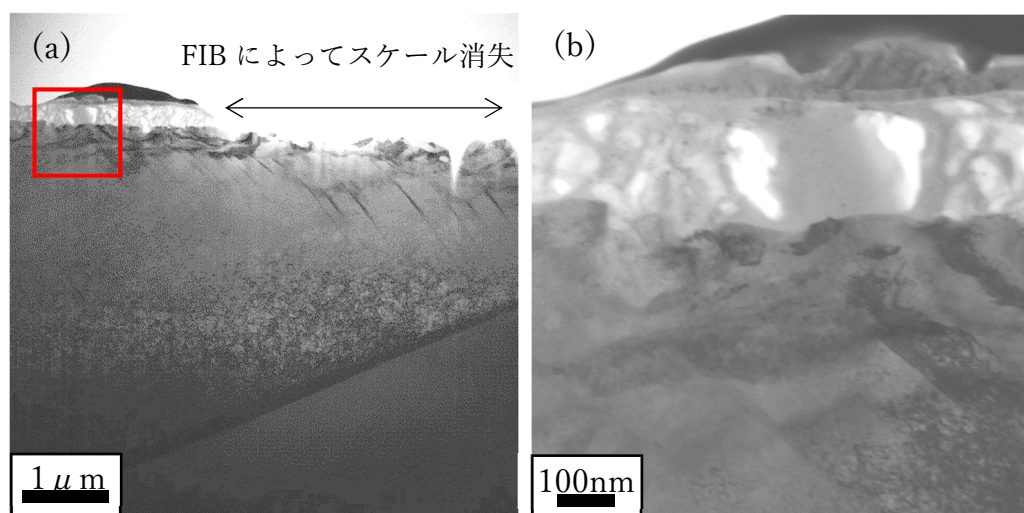


Fig. 5-11 大気中 100h 腐食後の断面観察像
(a)表面近傍、(b)赤ボックス部の拡大

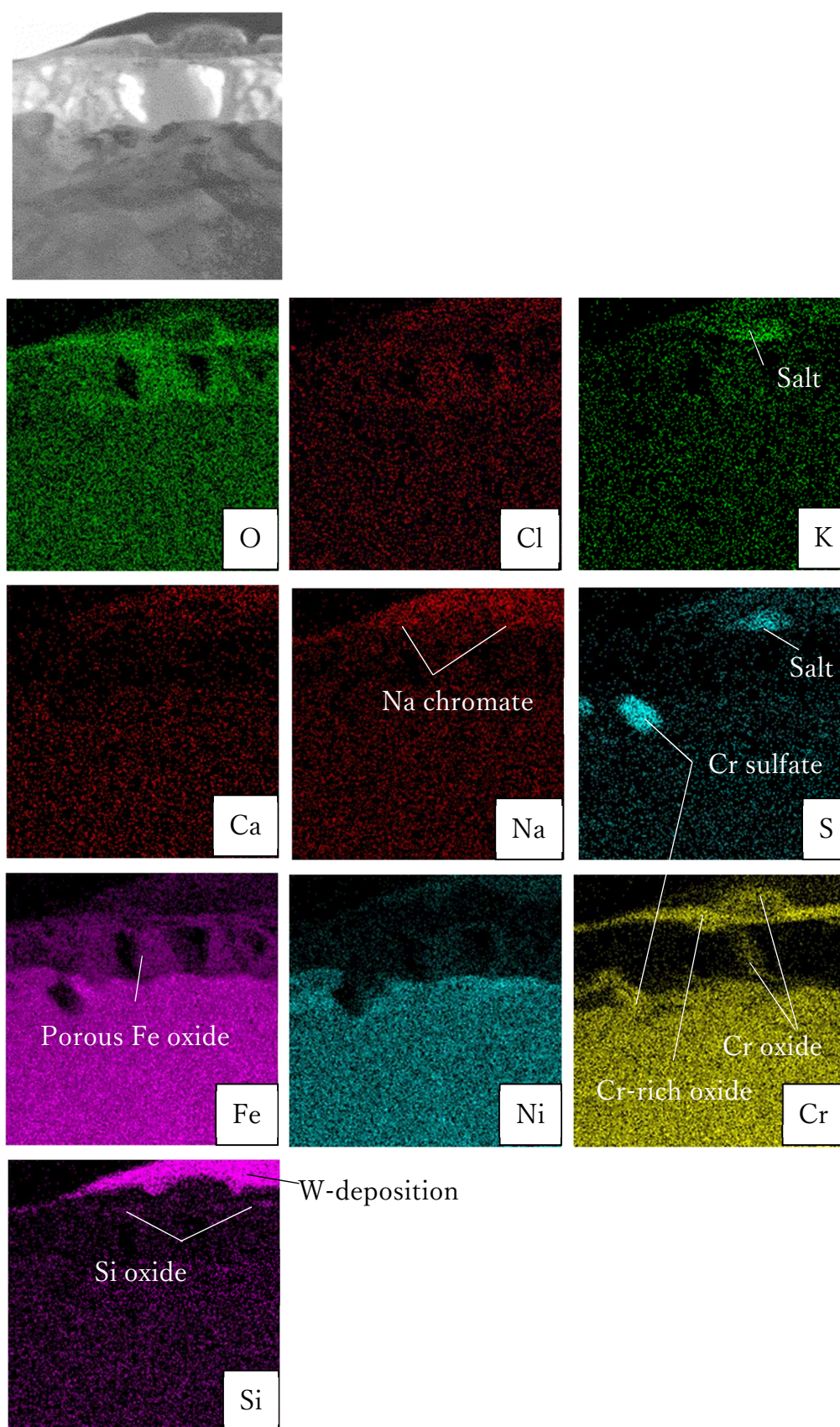


Fig. 5-12 大気中 100h 腐食後の断面元素マップ (Fig. 5-11(b))

Ar 中 100h 腐食後の STEM による断面観察結果を Fig. 5-13、EDS による断面元素マップを Fig. 5-14 に示す。基材表面には厚さ 200~300nm の酸化スケールが形成した。外層スケールの表面側には Fe リッチ酸化スケール、内側には Cr リッチ酸化スケールが形成しており、大気中の結果と比較して、Fe リッチ酸化スケールの形成は、より顕著であった。外層スケールは緻密で連続しているが、基材から剥離していた。この外層スケールと基材の間にはさらに薄い層が形成しており、それは Fe、Cr の酸化物および硫化物から構成されていた。また、外層の Cr リッチ酸化スケール直下に Si 酸化物が連続して形成していた。この Si 酸化物層が元々のスケール/基材界面であったと考えられる。Na は外層の Fe リッチ酸化物と Cr リッチ酸化物から検出されたことから $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成したと考えられる。また、鋼表面には Cr の内部硫化層が形成し、その部分では Ni の濃縮が確認された。灰成分のうち Ca および K については基材とスケールからの検出強度がほぼ等しいことから、スケール中にはほとんど分布していなかったと考えられる。また、Cl は外層と鋼の界面や内層からは検出されず、外層スケールの外側で確認され、Na の分布と一致することから表面に凝縮した塩から検出されたと考えられる。

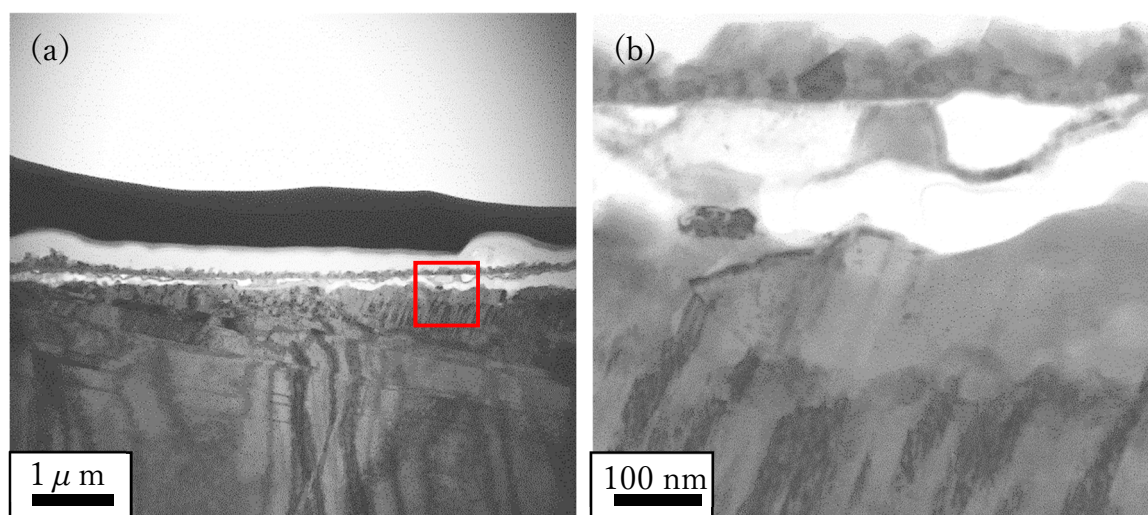


Fig. 5-13 Ar 中 100h 腐食後の断面観察像

(a)表面近傍、(b)赤ボックス部の拡大

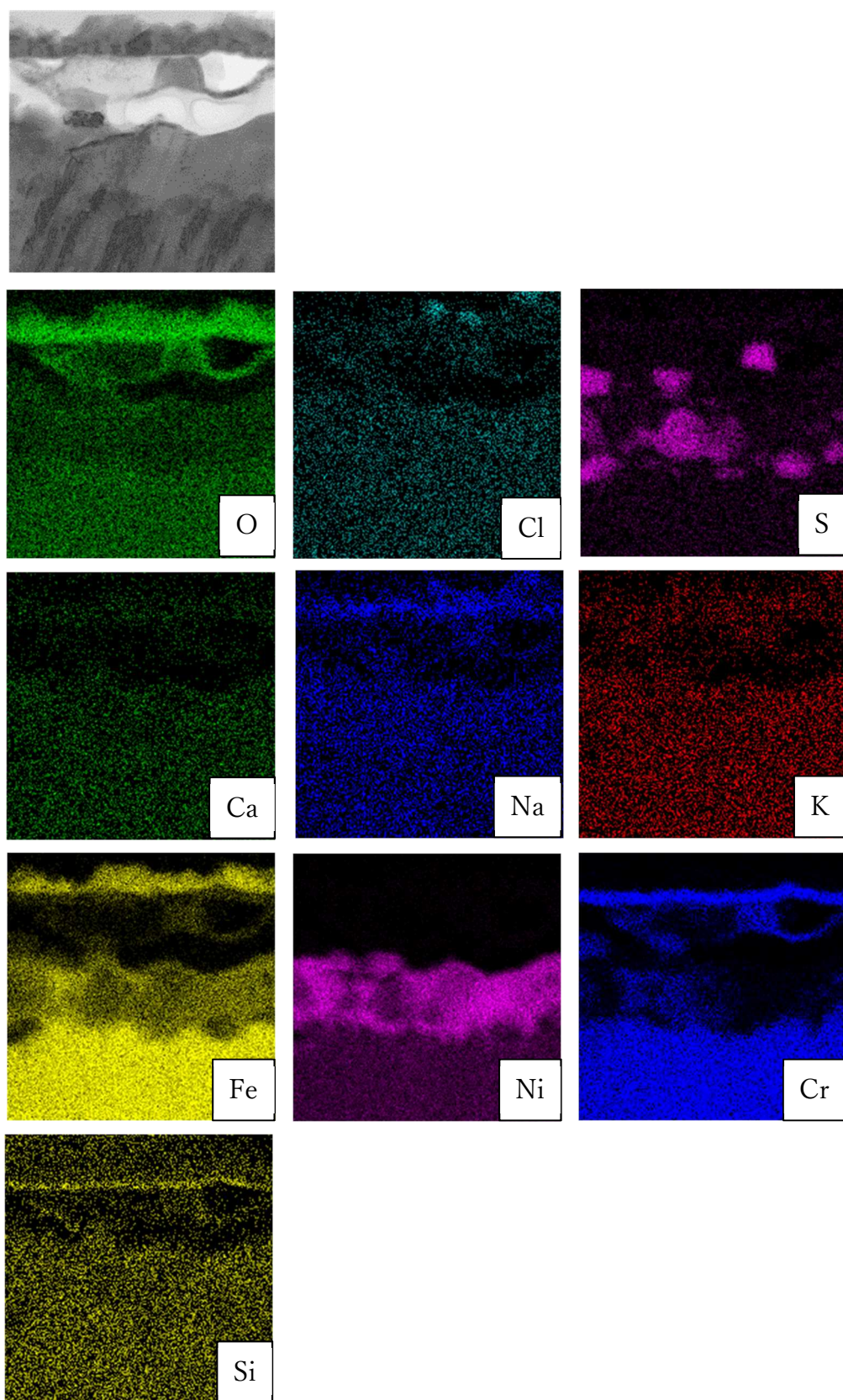


Fig. 5-14 Ar 中 100h 腐食後の断面元素マップ (Fig. 5-13(b))

5.4 考察

SUS310S を大気中、460°C、100h 酸化した結果、基材表面には厚さ 20-50nm の内側が保護性の Cr リッチ酸化スケール、外側は Fe リッチ酸化スケールから構成される緻密なスケールが形成した。また、スケール/基材界面において連続した Si 酸化物層が形成していた。大気中と Ar 中のガス腐食後の基材表面には、大気中と同様の厚さのスケールが形成したが、最表面からは $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ の形成が確認された。これらの保護スケールは第 4 章の非等温腐食試験 1h 後の基材表面に形成していた保護スケールと厚さ、構成成分ともに同様であった。また、大気中ではノジュールの形成が認められたが、Ar 中では確認されなかった。

5.4.1 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動の検証

第 3 章で示したように 100h の非等温腐食試験では、SUS310S および Q550 のどちらにおいても、鋼表面には外層のポーラスな Fe リッチ酸化スケールと内層の積層構造の Cr リッチ酸化スケールの二層からなる厚い酸化スケールが形成した。さらに内層の Cr リッチ酸化スケールからはアルカリクロメートの形成が確認され、保護性 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンは、クロメートの形成により生じたことが示唆された。第 4 章では、短時間の非等温腐食試験より、SUS310S の腐食が軽微な領域に形成した酸化スケールは、1h 腐食後の場合、Cr リッチ酸化スケールであり、表面側に $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成していた。12h 腐食後は、Cr リッチ酸化スケールと鋼の間にポーラスな塩素を含む Fe 酸化物が形成し、Cr リッチ酸化スケールを鋼表面から剥離させた。このスケールの剥離要因として、 $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ の形成に伴って生成する Cl_2 ガスによって、スケール直下の塩素ポテンシャルが増加して、鋼の塩化と塩化物の揮発が促進されたことが考えられた。本章の大気中でのガス腐食試験において、24h 腐食後には非等温腐食試験 1h 後と同様に、鋼表面に Cr リッチ酸化スケールが形成し、さらに表面側に $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成した。100h 腐食後の腐食が軽微な領域では、非等温腐食試験 12h 後と同じく、 $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成し、鋼と Cr リッチ酸化スケールの間にポーラスな塩素を含む Fe リッチ酸化スケールが形成して、Cr リッチ酸化スケールの剥離が生じた。また、本章の 100h 腐食後には、ノジュールが点在していたことから、部分的に腐食が進行したと言える。本章の実験では、試験片表面と固体の塩は接触しておらず、また塩が表面に凝縮した領域以外でも NaFeO_2 や Na_2CrO_4 の形成が確認された。従って、本章の結果から鋼表面に形成する Fe リッチ酸化スケールと保護性 Cr リッチ酸化スケールは燃焼灰から発生するアルカリ塩蒸気と反応することで、アルカリフェライト/クロメートを形成すること、あるいはそれらの形成に伴って生成する Cl_2 ガスによって、スケール/基材界面の塩素ポテンシャルが増加し、Fe や Cr の塩化物が形成し、それが揮発することで Cr リッチ酸化スケールが剥離する前章までに示した腐食モデルを検証することができた。

しかしながら、第 3 章の非等温腐食試験 100h 後には、試験片全面で厚いスケールが成長していたのに対し、本章のガス腐食試験ではスケールが厚く成長した領域はノジュール部のみであり、腐食量は著しく少なくなった。第 3 章と本章の実験条件での違いは、試験片と

燃焼灰との接触の有無である。第 3 章の非等温腐食試験では試験片と灰が接触し、灰中の温度勾配によって塩蒸気が低温の試験片に供給され続け、保護性 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンと再形成が繰り返されるモデルを提案した。本章の大気中、100h 腐食後でも、試験片表面に塩の結晶が析出し、さらに Cr リッチ酸化スケールの表面側に $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成したことから、塩のガス供給のみの腐食試験条件下においても、アルカリ塩蒸気は低温の試験片に供給されていたと言える。しかしながら、灰と試験片の間は大気圧の空気の層があるため、その雰囲気中での温度変化は小さく、Fig. 5-15 に示すように試験片表面で温度が急激に低下すると考えられる。このため、灰から発生したアルカリ塩蒸気の低温の試験片表面へのフラックスは、灰中に温度勾配がある場合と比較して小さかったと考えられる。さらに、アルカリ塩蒸気は試料ホルダーと試験片の間の大気より外部に拡散し、希釈されたと考えるのが妥当である。従って、ガス腐食試験においては、Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンは生じたものの、非等温腐食試験の場合よりもアルカリフェライト/クロメートの形成領域が少なくなって、保護性 Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンが遅延したと考えられる。

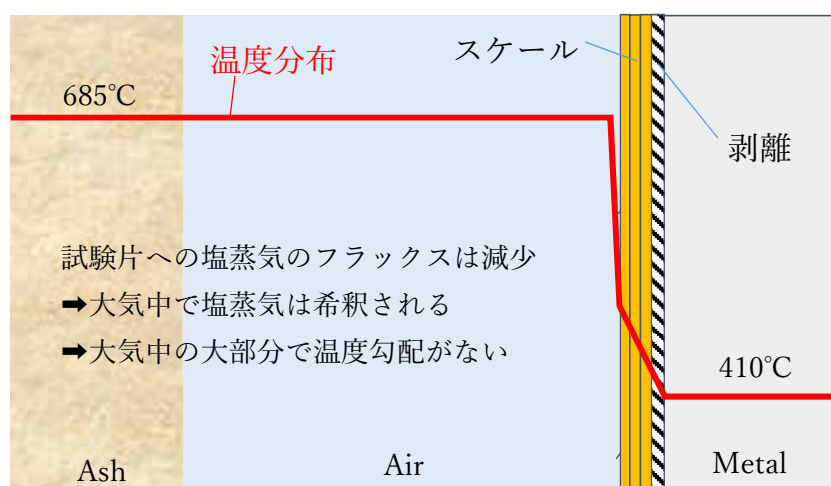


Fig. 5-15 ガス腐食試験における試験片近傍のモデル図

本章では、試料は大気中に曝露されており、塩蒸気が鋼表面に供給される条件で実験を行った。このような条件下において、雰囲気中の塩素ポテンシャルを見積もることは極めて難しいため、熱力学的な検討は困難である。一方、雰囲気中の塩素ポテンシャルは第 3、4 章の条件下と比較して、低かったと考えられる。従って、雰囲気中の塩素による緻密な保護スケール直下で Fe の塩化は生じにくいと考えられることから、保護スケール直下での Fe の塩化を生じさせた主な要因は、Cr リッチ酸化スケールの表面側に形成した $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ の形成に伴って発生した塩素であると考えられる。

5.4.2 アルカリフェライト/クロメートの形成に及ぼす酸素分圧の影響

100h 腐食後について Figs. 5-12 と 5-14 を比較すると、どちらの条件においても $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成し、Cr リッチ酸化スケールが剥離していた。また、大気中では局部的にノジュールが形成したが、Ar 中では観察されなかった。さらに大気中では Cr リッチ酸化スケール直下で塩素を含む Fe 酸化物が形成していたが、Ar 中では塩素は明確には検出されなかった。これらの結果は、大気中の方が酸化スケール下の塩素ポテンシャルが高かったことを示しており、この要因はアルカリフェライト/クロメートの形成に伴って生成する Cl_2 ガスの影響であると考えられる。そこで、第 4 章と同様に、Ar 中 ($P_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-6}\text{atm}$) における $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 形成のギブスエネルギー変化 (ΔG) と、 $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成することによる酸化スケール直上の塩素ポテンシャルを FactSage により計算した結果を Table 5-2 に示す。なお、計算には Table 3-2 の管側の燃焼灰を Ar 中 ($P_{\text{O}_2}=1 \times 10^{-6}\text{atm}$)、 460°C に保持した場合の NaCl の蒸気圧 ($P_{\text{NaCl}}=1.9 \times 10^{-9}\text{atm}$) と塩素ポテンシャル ($P_{\text{Cl}_2}=3.1 \times 10^{-22}\text{atm}$) を FactSage により計算した値をそれぞれ用いた。加えて、式(4.3)と(4.4)と同様に、クロメート形成によって生成する塩素のポテンシャル ($P_{\text{Cl}_2\text{chromate}}$) における FeCl_2 および FeCl_3 生成のギブスエネルギー変化の計算結果を Table 5-3 に示す。大気中の値は第 3 章 3.4.1 項の結果を再掲する。

Table 5-2 大気中と Ar 中における $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 形成の ΔG と塩素ポテンシャル

雰囲気	P_{O_2}	$\Delta G_{\text{NaFeO}_2}$	$\Delta G_{\text{Na}_2\text{CrO}_4}$	$P_{\text{Cl}_2\text{ferrite}}$	$P_{\text{Cl}_2\text{chromate}}$
大気	0.2 atm	-173 kJ/mol	-26 kJ/mol	$7.2 \times 10^{-7}\text{atm}$	$3.4 \times 10^{-7}\text{atm}$
Ar	$1 \times 10^{-6}\text{atm}$	-113 kJ/mol	-19 kJ/mol	$3.1 \times 10^{-9}\text{atm}$	$3.7 \times 10^{-13}\text{atm}$

Table 5-3 Na_2CrO_4 形成による塩素ポテンシャル下の塩化鉄生成の ΔG ($a_{\text{Fe}}=0.62$)

雰囲気	$P_{\text{Cl}_2\text{chromate}}$ (Table 5-2 より)	ΔG_{FeCl_2}	ΔG_{FeCl_3}
大気	$3.4 \times 10^{-7}\text{atm}$	-246 kJ/mol	-49 kJ/mol
Ar	$3.7 \times 10^{-13}\text{atm}$	-74 kJ/mol	-4 kJ/mol

大気中と同様に Ar 中においてもクロメート形成に伴って生成する塩素の平衡ポテンシャル下において、塩化鉄の生成が熱力学的には可能であるが、Ar 中における塩化鉄生成のギブスエネルギー変化は大気中と比較して 1 桁小さい。この結果はアルカリフェライト/クロメートの形成が、Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンに顕著な影響を与えていること、そして、それは酸素ポテンシャルが高い雰囲気中でより強くなることを示している。

上述の通り、大気中で 100h のガス腐食後に形成したポーラスな内層スケール直下の基材表面近傍において部分的に Cr の硫化が確認された。また、Ar 中で 100h 腐食後においても大気中の結果と同様に Cr や Ni の硫化が認められ、大気中よりも硫化が激しかった。

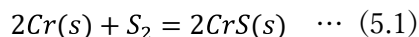
大気中と Ar 中に燃焼灰を 460°C に保持した場合の P_{S_2} 、 P_{SO_2} および P_{SO_3} を FactSage により計算した結果を Table 5-4 に示す。

Table 5-4 大気中と Ar 中における灰加熱時 ($T=460^\circ\text{C}$) の P_{S_2} 、 P_{SO_2} および P_{SO_3}

雰囲気	P_{O_2}	$P_{S_2}^*$	P_{SO_2}	P_{SO_3}
大気	0.2 atm	N/D	4.2×10^{-19} atm	2.7×10^{-17} atm
Ar	1×10^{-6} atm	N/D	2.6×10^{-20} atm	1.6×10^{-19} atm

※ P_{S_2} の計算結果は N/D であった (10^{-75} atm 以下)。

CrS の生成反応が式(5.1)に従うと仮定した場合、合金中の Cr 活量、 $a_{Cr}=0.28$ として CrS の生成反応を計算すると、 10^{-22} atm 以上の硫黄ポテンシャルが必要となる。雰囲気中の硫黄ポテンシャルは、 10^{-75} atm 以下と極めて低いことから、式(5.1)に従う CrS の生成は熱力学的には不可能となる。



O_2+SO_2 、 $Ar+SO_2$ などの SO_2 を含む複合雰囲気中における Fe などの純金属や Fe-Cr-Ni 系合金の高温腐食挙動については多くの報告があり²⁻¹⁰⁾、酸化と硫化が同時に生じながら腐食が進行するモデルが提案されている。T. D. Nguyen らは $Ar-10H_2O-0.1HCl-10CO_2-0.5SO_2$ (vol. %)、 650°C の雰囲気中で ($P_{Cl_2} = 4.1 \times 10^{-11}$ atm、 $P_{SO_2} = 5.0 \times 10^{-3}$ atm、 $P_{SO_3} = 1.6 \times 10^{-7}$ atm)、Fe-20Cr や Fe-20Cr-20Ni 等のモデル合金を曝露し、 Cr_2O_3 スケールの形成とそのスケール下に Cr、Fe、S リッチの化合物が生じることを報告している¹¹⁾。Cr リッチ酸化スケール直下の低 P_{O_2} 下においても Table 5-4 で求めた P_{SO_2} および P_{SO_3} がそれぞれの雰囲気中と変わらないと仮定して、 $T=460^\circ\text{C}$ 、 $a_{Cr}=0.28$ において、式(5.2)と式(5.3)に従い、スケール直下で Cr が SO_2 あるいは SO_3 ガスと反応し、CrS と Cr_2O_3 が生成するギブスエネルギー変化 ΔG を計算した結果を Table 5-5 に示す。

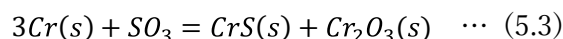
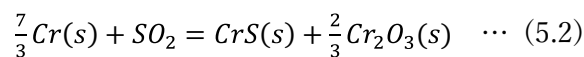


Table 5-5 大気中と Ar 中における CrS および Cr_2O_3 生成における ΔG

雰囲気	大気 ($P_{O_2}=0.2\text{atm}$)		Ar ($P_{O_2}=1 \times 10^{-6}$ atm)	
反応するガス種	SO_2	SO_3	SO_2	SO_3
ΔG	-200 kJ/mol	-502 kJ/mol	-183 kJ/mol	-470 kJ/mol

大気中と Ar 中のどちらにおいても ΔG は負となり、Cr リッチ酸化スケール直下において、 SO_2 あるいは SO_3 ガスの反応による CrS と Cr_2O_3 の生成は熱力学的に十分に可能となる。大気中と比較して、Ar 中では硫化がより顕著に認められた。Cr リッチ酸化スケール直下で、雰囲気中と塩素ポテンシャルが変わらないと仮定して、大気中と Ar 中において、式(5.4)、(5.5)に示す Cr の塩化反応のギブスエネルギー変化 ΔG を求めた結果を Table 5-6 に示す。

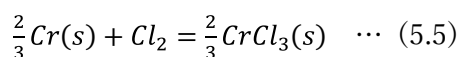
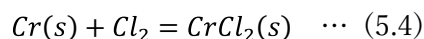


Table 5-6 $T=460^\circ\text{C}$ 、 $a_{\text{Cr}}=0.28$ 、大気中と Ar 中における Cr 塩化物生成の ΔG

雰囲気	大気 ($P_{\text{O}_2}=0.2\text{atm}$)		Ar ($P_{\text{O}_2}=1\times 10^{-6}\text{atm}$)	
雰囲気中の P_{Cl_2}	$8.1\times 10^{-9}\text{atm}$ (第 4 章より)		$3.1\times 10^{-22}\text{atm}$	
生成物	CrCl_2	CrCl_3	CrCl_2	CrCl_3
ΔG	-181 kJ/mol	-132 kJ/mol	+7 kJ/mol	+56 kJ/mol

大気中では CrCl_2 および CrCl_3 の生成反応の ΔG は負であるが、Ar 中では CrCl_2 および CrCl_3 の生成反応の ΔG はどちらも正であり、Cr 塩化物は生成しない。また、大気中でも Cr の塩化物と硫化物の生成のギブスエネルギー変化 ΔG を比較すると、Cr 硫化物の方が安定となった。従って、本章においては、Cr リッチ酸化スケール直下で部分的に硫化が発生し、それは、大気中よりも Ar 中でより顕著となったと考えられる。

5.5 結言

燃焼灰由来の塩蒸気のみによる保護性の Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウン挙動を腐食試験により検証した。得られた結果は以下のようにまとめられる。

- 1) いずれの腐食試験においても基材表面には連続した緻密な Cr リッチ酸化スケールと、その外側に Fe リッチ酸化スケールが形成した。このスケール構造は大気中、460°Cで 100h 酸化した試験片表面に形成したスケールと同じであった。大気中で 24h 腐食後には、 NaFeO_2 や Na_2CrO_4 が表面に形成したが、基材/スケール界面に Cl や S の侵入はなく、基材からスケールの剥離も確認されなかった。
- 2) 大気中で 100h 腐食後の試験片表面には、ノジュール状の腐食が発生しており、そのスケール構造は内側が積層構造の Cr リッチ酸化スケール、外側が Fe リッチ酸化スケールであった。また、内側の Cr リッチ酸化スケール/基材界面近傍には K や Ca が分布しており、アルカリクロメートが形成した可能性があることがわかった。
- 3) 大気中で 100h 腐食後のノジュール部以外の領域には、緻密で連続的な Fe リッチ酸化スケール、および Cr リッチ酸化スケールが表面より順に形成したが、この酸化スケールと基材の間には塩素を含むポーラスな Fe リッチ酸化スケールが形成した。 NaFeO_2 および Na_2CrO_4 の形成に伴って発生する塩素が、Cr リッチ酸化スケールを通過して、スケール/基材界面に到達し、Fe や Cr の塩化物を形成し、これが揮発することで、酸化スケールを剥離させたと考えられる。
- 4) Ar ガス中で 100h 腐食後の低酸素ポテンシャル下でも、大気中と同様に NaFeO_2 および Na_2CrO_4 が形成し、保護性 Cr リッチ酸化スケールの剥離が生じた。一方、酸化スケール直下の鋼表面側では、硫化物の形成が顕著に認められるようになったが、ノジュールの発生は認められなかった。これは、Ar 中の低酸素ポテンシャル下ではアルカリクロメート/フェライトの形成に伴って生成する塩素のポテンシャルが低下したためであると考えられる。これらの結果より、アルカリクロメート/フェライトの形成が、Cr リッチ酸化スケールのブレイクダウンに強い影響を与えていることを検証した。

参考文献

- 1) J. Petterson, The Effects of KCl, K_2SO_4 and K_2CO_3 on the high temperature corrosion of a 304-type austenitic stainless steel, *oxide met*, 76(2011)93-109.
- 2) 中井 弘ら、Ar- SO_2 雰囲気中におけるニッケルクロム合金の高温腐食、*日本金属学会誌*、52(1988)57-64.
- 3) S.N. Basu, et al, Effect of Alloy Grain Size And Silicon Content on the Oxidation of Austenitic Fe-Cr-Ni-Mn-Si Alloys in a SO_2 - O_2 Gas Mixture.
- 4) B. Chatterjee, et al, High Temperature Reaction of Fe in SO_2 , *Corrosion Science*, 15(1975)639-648.
- 5) B. A. Gordon et al., Preliminary Observations of the Thermodynamic Predictions of Fe-Cr-Ni Alloys in Coal Gasifier Environments, *Oxidation of Metals*, 13(1979)197-202.
- 6) F. Gesmundo et al, The High Temperature Corrosion of Metals in Sulfidizing-Oxidizing Environments, *High Temperature Materials and Processes*, 8(1989)149-190.
- 7) A. Rahmel, The Scaling of Iron in Oxygen- and Sulfur-Containing Gases, *Oxidation of Metals*, 9(1975)401-408.
- 8) 山崎恒友、スラッジ乾燥・燃焼炉の高温部材の選択、*材料と環境*、46(1997)37-38.
- 9) 黒川和也ら、純鉄の SO_2 ガスによる高温腐食、*防食技術*、30(1981)396-403.
- 10) 中川精和ら、石炭灰腐食環境中における過熱器管材料の電気化学測定による耐食性の評価、*防食技術*、35(1986)149-156.
- 11) T. D. Nguyen et al, Effects of Si and SO_2 on Corrosion of Fe-20Cr and Fe-20Cr-20Ni Alloys in Reducing Waste Combustion Gases, *High Temperature Corrosion of Materials*, (2023) .

第 6 章 総括

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。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のますますの普及には、その高効率化が不可欠となる。一方、現状の廃棄物発電ボイラの蒸気条件は $4\sim 6\text{MPa}\times 400\sim 450^{\circ}\text{C}$ であり、火力発電と比べてその熱効率はかなり低い。また、廃棄物発電ボイラの過熱管に用いられる材料は、蒸気条件が $4\text{MPa}\times 400^{\circ}\text{C}$ のボイラが運用された時期から大きく変化していない。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、運転条件の選定や過熱管保護材料の開発などが考えられるが、そのためには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腐食量増大に及ぼす要因を検討し、過熱管材料の高温腐食挙動の支配的要因を明らかにすることを目的とし、廃棄物発電ボイラの過熱管材料の実機での腐食プローブ試験を行うとともに、実際の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。以下に本研究で得られた結果を総括する。

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・分散型で比較的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、過熱管材料、腐食要因である溶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与える影響が、未だ十分に解明されていないことを示し、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 QSX5 および保護材料として使用される Alloy625 を肉盛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。排ガス平均温度が 685°C 、腐食プローブ表面温度が $340\sim 410^{\circ}\text{C}$ の場合、QSX5 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°C において腐食速度が急増することがわかった。一方、排ガス平均温度が 565°C では、腐食プローブ表面温度が $410\sim 460^{\circ}\text{C}$ 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、QSX5 の腐食速度は腐食プローブ表面温度に関わらず一定であり、QSX5 の腐食速度は Alloy625 肉盛材よりも小さくなった。試験後の表面および断面組織観察の結果から、QSX5 はいずれの温度条件においても試験片表面は平滑であったが、Alloy625 肉盛材の腐食速度が大きい条件においてはピット状に腐食が進行した。腐食プローブ表面温度が 410°C の場合、QSX5 では排ガス平均温度 685°C の腐食速度は排ガス平均温度 565°C 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が明らかになった。

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器の過熱管から採取した燃焼灰を用いて、耐熱鋼である SUS310S と Q560 鋼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。雰囲気温度と試験片温度が同じ 460℃での等温腐食試験後と比べて、雰囲気温度 685℃、試験片温度 460℃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、XRD 解析より Na_2CrO_4 、 K_2CrO_4 、 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が反応することにより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、腐食が速い速度で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、熔融塩を含む層から試験片表面に向かって Na、K および Cl のアルカリ塩化物を構成する成分の濃度勾配が形成していたことから、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鋼表面へ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、燃焼灰埋没環境下の耐熱鋼の腐食は、時間経過に伴って腐食速度が遅い保護段階から腐食速度が速い非保護段階へと遷移するブレイクダウンが生じることが知られていることから、耐熱鋼の腐食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。SUS310S と Q560 鋼のどちら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したことから、保護段階から非保護段階への遷移は 24~60h の間で生じることがわかった。1h と 12h 後では腐食が軽微な領域が残存しており、その領域では保護性 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して、 $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成すること、この反応により局所的な塩素ポテンシャルが増大することにより、Cr リッチ酸化スケール直下で基材の Fe や Cr が塩化し、その後それらが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、Q560 鋼の腐食後 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ず、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と考察した。

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、第4章において提案した腐食モデルを検証するために、燃焼灰を高温に保持した雰囲気中に低温の試験片を曝すことで塩蒸気を含むガス成分のみによる腐食試験を行った。大気中で100h酸化後にはSUS310S表面にFeリッチ酸化スケールとCrリッチ酸化スケールが形成した。大気中で24h腐食後には鋼表面に形成したこれらの酸化スケールとアルカリ塩蒸気が反応して、 $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ が形成したことが確認された。大気中で100h腐食後には形成した $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 直下で、Crリッチ酸化スケールが基材から剥離したことが確認された。さらに、Crリッチ酸化スケール直下の基材表面近傍において硫化が生じた。Ar中で100h腐食後には、大気中で100h腐食後と同様に $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ の形成とCrリッチ酸化スケールの剥離が確認され、硫化も生じた。本実験条件下では、灰と試験片の間に大気の層が存在しており、試験片表面へのアルカリ塩蒸気の供給が低下した結果、 $\text{NaFeO}_2/\text{Na}_2\text{CrO}_4$ の形成が、前章までの実験の場合と比較して抑制され、局所的な塩素ポテンシャルの増加が抑制されたため、硫化がより顕著に認められたと考えられる。従って、保護性のCrリッチ酸化スケールはアルカリ塩蒸気との反応によってブレイクダウンが生じ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。

本研究で得られた結果に基づけば、過熱管が曝される環境において、さらなる蒸気条件の高温高圧化に対応するためには、アルカリクロメートを形成する Cr_2O_3 スケールによる過熱管の保護は厳しいと言える。一方、SUS310Sの高Si鋼であるQ550ではラボ試験においてCrリッチ酸化スケール/基材界面にSi酸化物層が形成し、塩素の侵入を抑制した可能性が示唆された。従って、今後は、クロメートを形成しない保護性酸化スケールや、Si酸化物などの塩素の侵入を抑制するスケールを形成する合金（被覆材）の開発を進めることにより、廃棄物発電の高効率化を達成できることが明らかとなった。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導とご鞭撻を賜りました北海道大学大学院工学研究院材料科学部門 教授 林重成博士に、心から感謝の意を表します。

また、副査として本論文を査読いただきました、北海道大学大学院工学研究院 材料科学部門 教授 三浦誠司博士、材料科学部門 准教授 坂入正敏博士、材料科学部門 准教授 松島永佳博士に厚くお礼申し上げます。

本研究は、私が株式会社タクマにて、2018 年度から取り組んだ「ボイラ蒸気高温化のための研究」を通して、廃棄物発電ボイラの過熱管材料に関する研究内容をまとめたものです。この度、社会人博士課程への進学之机をを与えてくださった株式会社タクマ 技術センター長 田口彰氏、設計センター長 柴田清氏、技術センター装置技術部熱装置技術課長 高橋広光氏に感謝致します。

本論文の第 2 章の実機腐食プローブ試験では、共同研究者である株式会社タクマ 装置技術部開発課主幹 巽圭司氏、装置技術部熱装置技術課 利光敦氏にはご協力いただきました。また、試験の実施やデータ収集などにおいても多大なるご協力を賜りました関係者の方々に感謝致します。

本論文の第 3～5 章のラボによる腐食試験においては、試験片準備から評価について、無理なお願いを都度対応いただきました株式会社環境ソルテック 上田陽介氏に深く感謝致します。

最後に、これまで私をあたたく応援してくれた両親、出張で不在にすることが多く、色々と我慢をさせてしまった長男 郁人にこの場を借りて心より感謝します。