

# ボイラ火炉耐食性肉盛溶接材料および 施工技術の開発に関する研究

Study on the Development of Corrosion Resistant Overlay Welding  
Materials and Construction Techniques for Boiler Furnaces

平成 29 年 3 月

松井 正数

# 目 次

## 第1章 緒 論

1.1 回収ボイラにおける火炉管の腐食	1
1.1.1 ソーダ回収ボイラの概要	1
1.1.2 火炉管の現状の問題点と対策	5
1.1.2.1 回収ボイラ火炉管の腐食	5
1.1.2.2 各種高温腐食防止対策と問題点	9
1.1.3 肉盛溶接管に関する研究の現状と問題点	18
1.1.4 ソーダ回収ボイラ火炉肉盛溶接管に関する本研究の目的	19
1.2 石炭焼きボイラにおける火炉管の腐食	20
1.2.1 石炭焼きボイラの概要	20
1.2.2 低 NO <sub>x</sub> 燃焼技術	25
1.2.3 石炭焼きボイラ火炉管の腐食	28
1.2.4 国内外の腐食防止対策の現状	35
1.2.4.1 国内	35
1.2.4.2 米国	39
1.2.5 肉盛溶接材料の問題点	44
1.2.5.1 SUS309	44
1.2.5.2 Alloy 625	45
1.2.5.3 Alloy 622	49
1.2.5.4 Alloy 33	51
1.2.6 石炭焼きボイラ火炉腐食に関する本研究の目的	54
<b>第2章 回収ボイラ向け 25%Cr 系被覆アーク溶接棒の開発</b>	<b>55</b>
2.1 緒言	55
2.2 新肉盛溶接材料の開発方針	56
2.3 供試材料および実験方法	56
2.3.1 供試材料	56
2.3.2 溶接方法	58
2.3.3 試験片採取方法	58

2.3.4	腐食試験方法	59
2.4	実験結果および考察	60
2.4.1	溶接作業性の評価	60
2.4.2	曲げ試験および硬さ	62
2.4.3	組織調査	64
2.4.4	溶接材料成分の選定	67
2.4.5	腐食試験結果	68
2.5	結言	69
<b>第3章</b>	<b>回収ボイラ向け 25%Cr 系溶接材料の開発</b>	<b>70</b>
3.1	緒言	70
3.2	供試材料および実験方法	70
3.2.1	開発した 25%Cr 系溶接材料	70
3.2.2	肉盛溶接試験片形状	72
3.2.3	実機テストパネル製作	73
3.3	実験結果および考察	74
3.3.1	断面組織	74
3.3.2	曲げ試験結果	76
3.3.3	時効試験結果	77
3.3.4	実機試験結果	79
3.4	結言	80
<b>第4章</b>	<b>石炭焚きボイラ火炉壁向け Ni 基合金肉盛溶接部の腐食特性</b>	<b>81</b>
4.1	緒言	81
4.2	供試材料および実験方法	81
4.2.1	供試材料	81
4.2.2	肉盛溶接	82
4.2.3	腐食試験	82
4.2.4	実機テストパネル製作	84
4.2.5	肉盛溶接管の表面温度解析	86
4.3	実験結果および考察	87

4.3.1	腐食試験結果	87
4.3.2	肉盛溶接管の表面温度解析結果	90
4.3.3	肉盛溶接における肉盛厚さの考え方	91
4.3.4	実機テストパネルの調査結果	91
4.4	結言	95
<b>第5章 石炭焼きボイラ火炉壁向け Ni 基合金肉盛溶接部の機械的特性</b>		<b>96</b>
5.1	緒言	96
5.2	供試材料および実験方法	96
5.2.1	供試材料	96
5.2.2	高温 4 点曲げ疲労試験	97
5.2.3	内圧破壊試験	98
5.2.4	時効試験による硬さ計測	99
5.2.5	時効試験片の引張試験	99
5.3	実験結果および考察	100
5.3.1	高温 4 点曲げ疲労試験結果	100
5.3.2	内圧破壊試験結果	102
5.3.3	時効試験片による硬さ計測結果	103
5.3.4	時効試験片の機械的特性	105
5.4	結言	106
<b>第6章 総括</b>		<b>107</b>
参考文献		111
本論文に関連した発表論文		118
謝辞		119

## 第1章 緒 論

### 1.1 回収ボイラにおける火炉管の腐食

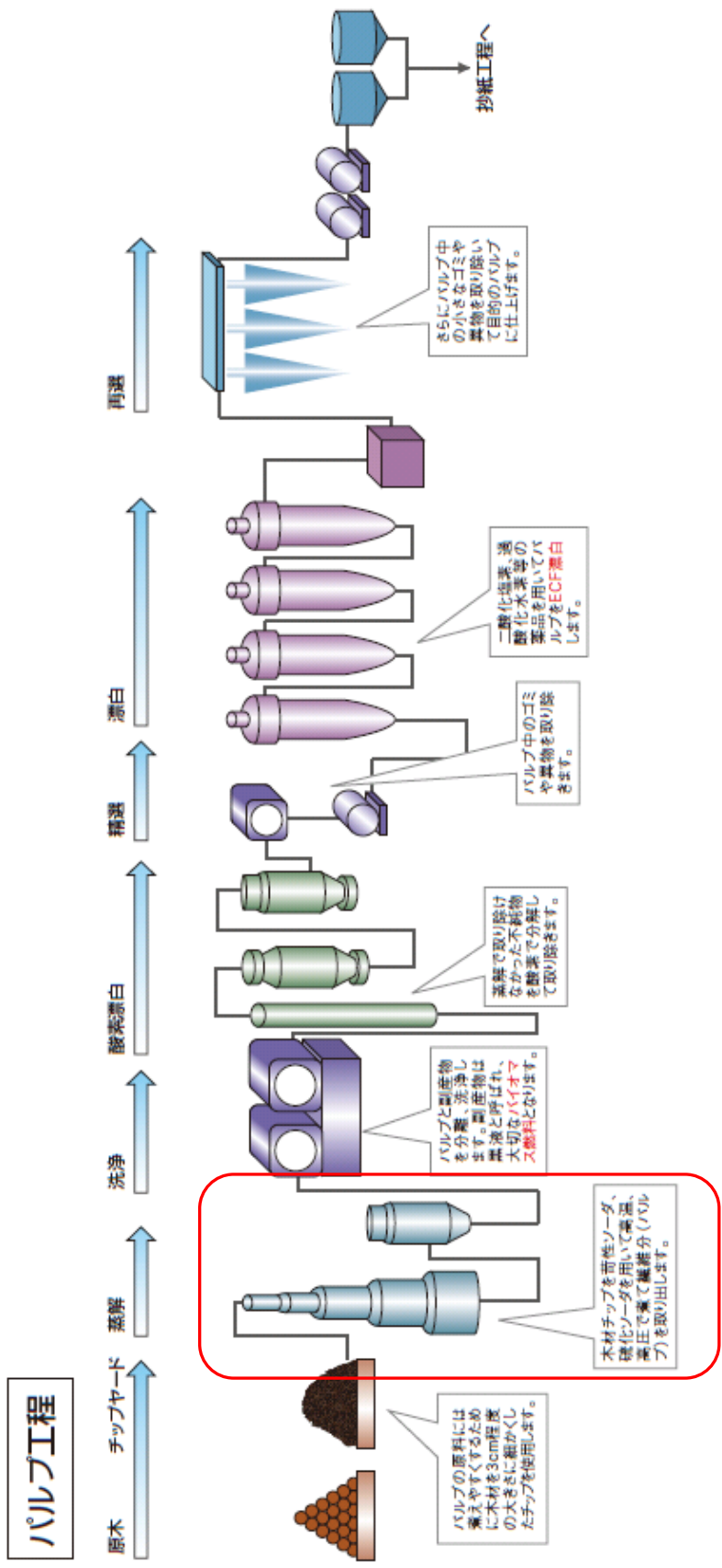
#### 1.1.1 ソーダ回収ボイラの概要

ソーダ回収ボイラ(以下、「回収ボイラ」と称す)は、製紙工程で排出されるナトリウム塩と硫黄からなる薬品(白液)とパルプ原料(主として木材)中の有機分を含む廃液(黒液)を燃焼させることにより薬品を回収するとともに、燃焼によって得られた熱エネルギーを蒸気に変える役目を持っている。

製紙工程におけるパルプ製造工程を Fig. 1.1 に示す<sup>1)</sup>。木材(チップ)は、セルロースが主成分の繊維部分と繊維同士を接着する役割をもつリグニンなどからなる。パルプ製造法で大半を占めるクラフトパルプ製造工程において、原料となる木材(チップ)に薬品(白液:苛性ソーダ, 硫酸ソーダ等を含む)を加え、蒸解釜を用いて高温高圧下で蒸煮し繊維をとり出し、繊維分はパルプとして洗浄工程・漂白工程を経て、紙の原料として抄紙機(ペーパーマシン)に送られる。

一方で原料から繊維以外の物質(リグニンなど)が白液中に溶け出し、廃液(黒液)が発生する。Fig. 1.2 に廃液として発生した黒液のリサイクル工程を示す<sup>2)</sup>。ここで発生する黒液は濃度 20%程度なのでこのままでは燃料として利用できず、蒸留器(エバポレーター)を用いて 70%程度まで濃縮して濃黒液とし、燃料として利用できるように加工する。回収ボイラでは、濃黒液を燃料とし、ボイラ炉内に噴射し燃焼させる。一方で黒液を燃焼させた後に炉の下部に残渣が残る。これを「緑液」(スメルト)と言い、これをボイラより取り出して、生石灰を加えることにより、白液に戻すことが出来る。再度この白液を蒸解工程で利用するため、このことから「ソーダ回収ボイラ」との名称が付けられている。ここでの薬品回収率は 98%以上に達し、新しい薬品の補給は少量で済む。

このように、回収ボイラは薬品回収という重要な役割があるほか、得られた蒸気を用いてタービンを回転させて電気を得、紙パルプ工場の設備を稼働させる重要な電力源となっており、工場で使用するエネルギーの大半を回収ボイラから発生するエネルギーで賄っている。また、圧力の下がった蒸気は、抄紙機や塗工機の乾燥工程や、工場によっては冬場の暖房にも使われている。紙パルプ産業の自家発電比率は、製造業で最も高い石油・石炭製品製造の 76%に次いで、2 番目で、65%となっている。



**Fig.1.1** Kraft pulp process in paper making process  
 excerpt from "Mitsubishi Paper company Homepage"

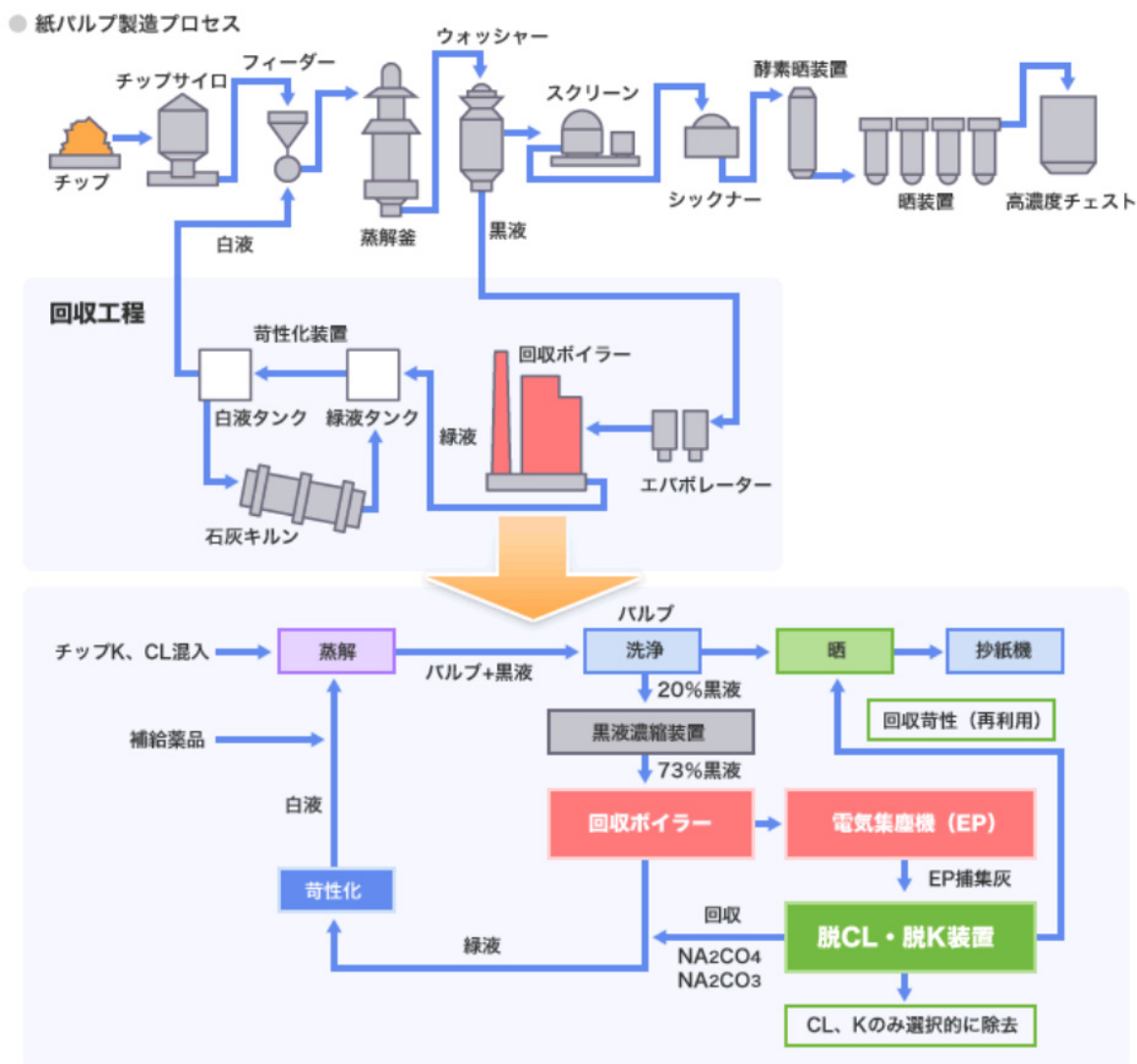


Fig.1.2 Recycling of chemicals in papermaking process

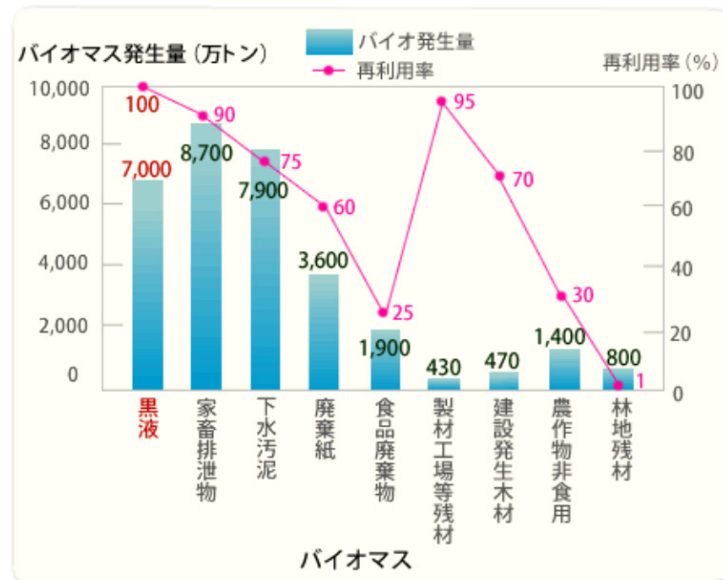
エネルギー多消費産業の一つである紙パルプ産業では、エネルギーの無駄使いをなくすることが生産合理化の大きなテーマであり、特に、石油危機以降、力を入れて種々の省エネルギー対策が行われてきた。最近では、回収ボイラーは、工場の動力部門の主力ボイラー・発電ボイラーとして、大容量化が進み、ボイラー効率の向上、主蒸気条件の高圧・高温化、信頼性向上などについても大きな期待がかけられるようになってきている<sup>3)</sup>。

さらに最近では、半年から1年間の連続運転、定期検査期間の短縮、省力化のための自動化など、一般の発電ボイラーと同様の仕様が要求されるようになった。

回収ボイラーにおける黒液は、生産現場で発生した黒液のほぼ100%がその現場で再利用されており、Fig.1.3に示すように、黒液は、近年注目を集めているバイオマス燃料の一種として、古くから利用されている<sup>4)</sup>。

Fig. 1.4 に国内の紙パルプ工場の立地を示す<sup>5)</sup>。各紙パルプ工場内には、回収ボイラが通常1 缶または2 缶程度配備されている。

国内の回収ボイラは通常、ソーダを回収する工程で稼動する必要があるため、そのメンテナンスは工場が停止する期間中（夏期または年末休暇等）に実施される場合が多い。



2008年度 日本のバイオマス年間発生量と再利用率（出典：社団法人日本有機資源協会のパンフレット）

Fig.1.3 Biomass annual generation amount and the reuse rate

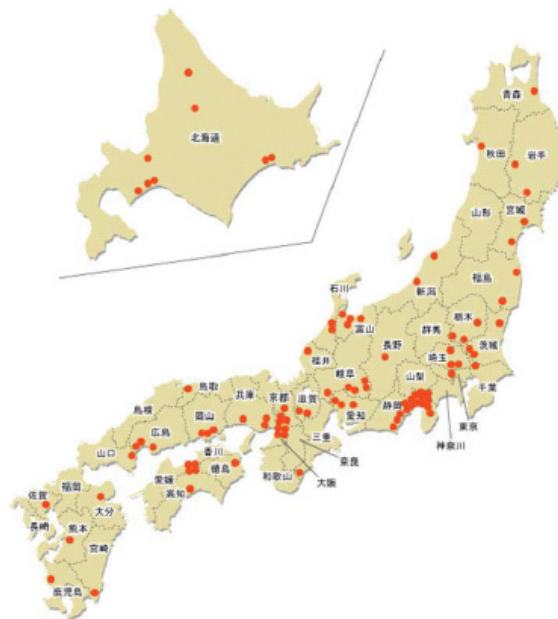


Fig.1.4 Location of domestic paper mill



## 1.1.2 火炉管の現状の問題点と対策

### 1.1.2.1 回収ボイラ火炉管の腐食

Fig. 1.5 に回収ボイラの模式図を示す<sup>6)</sup>。回収ボイラの火炉は下から順に、還元域、乾燥域、酸化燃焼域とに大別される。回収ボイラ火炉へ供給される黒液は25～35%前後の水分を含むため、乾燥域に噴射され、有機物中の揮発分を分解させ、その一部を燃焼させることにより黒液中の水分を乾燥させる。水分が取り除かれた黒液の大部分は、チャーと呼ばれ、再び燃焼させることにより、硫化ソーダ ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) に還元される。

酸化燃焼域では、乾燥域よりの有機分および火炉下部よりガス流に同伴された飛散チャー等の可燃物質の燃焼を図るものである。

過酷な環境で使用される回収ボイラには、以下のような問題が発生することが報告されている<sup>7,8)</sup>。

- ① 火炉下部還元域における火炉壁の高温腐食
- ② 過熱器での熔融塩による高温腐食

が挙げられるが、その腐食形態は全く異なる。ここでは、以下に ①火炉下部還元域における火炉壁の高温腐食について説明する。

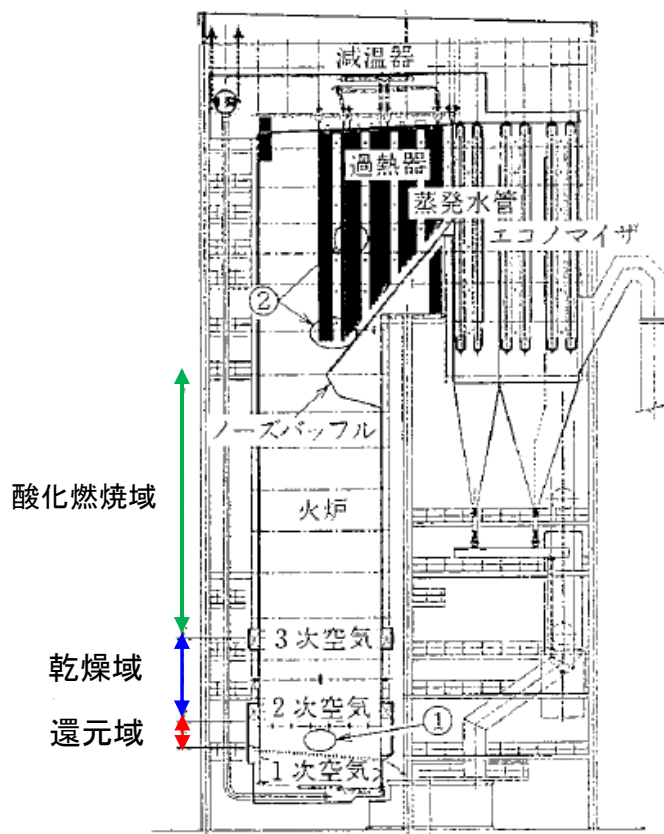
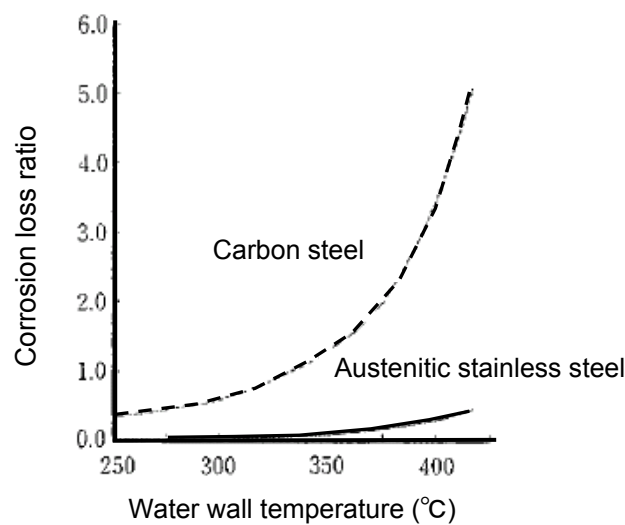


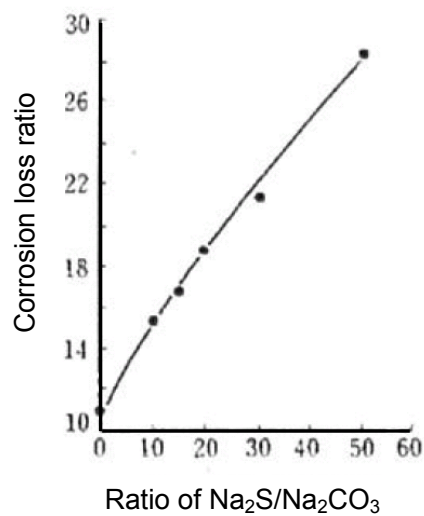
Fig.1.5 Schematic appearance of recovery boiler

回収ボイラの火炉下部には、還元された硫化ソーダ ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) と炭酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) を主成分とし、未還元の芒硝 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) や苛性ソーダ、塩化物等の不純物を含むスメルトが滞留している。

火炉管の腐食は火炉下部の還元域に発生するもので、一般的に管壁温度が $300^\circ\text{C}$ を超えると腐食が加速される。Fig. 1.6(a)は管壁温度と腐食量の関係の一例を示す<sup>6)</sup>。図より炭素鋼は、オーステナイトステンレス鋼に比べて、著しく腐食される傾向にある。また、Fig. 1.6(b)に示す<sup>6)</sup>ように、スメルト硫化度（スメルト中の $\text{Na}_2\text{S}$ の比率）の増加とともに、腐食量は増加する。



(a) Temperature

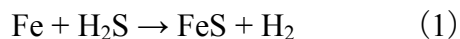


(b) Ratio of  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{CO}_3$

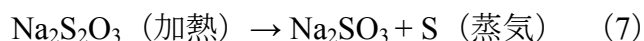
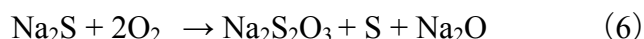
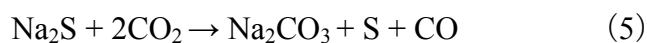
**Fig.1.6** Effect of corrosion loss ratio on the temperature of waterwall and  $\text{Na}_2\text{S}$  ratio

腐食現象が顕著に現れる領域は、Fig. 1.5 で示した還元域での空気噴口付近であるが、近年では燃焼黒液の高濃度化に伴い、その上の乾燥域でも燃焼温度が上昇しこの付近での腐食が報告されている。

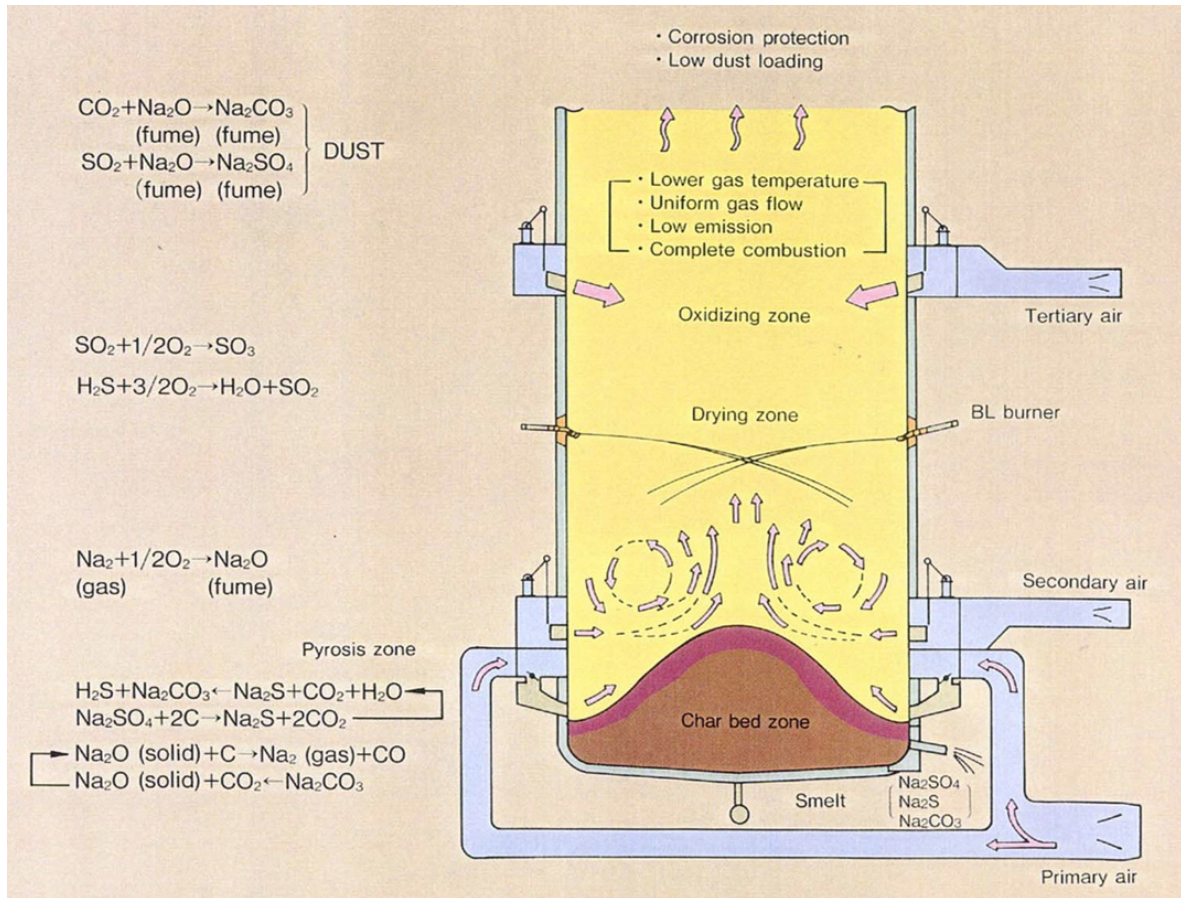
火炉壁の腐食は、黒色のスケールが存在し、主成分が FeS であることから、腐食メカニズムは以下のように説明される。



このうち、黒色スケールのすぐ下には、明るい青色のスケールが観察される。これは遊離 S を用いて金属を腐食させたときに見られるもので、式 (3) が最も妥当であり、管表面に付着するスメルト中の硫黄化合物が熱分解されて発生する硫黄蒸気 (S) に起因すると考えられる。S 蒸気の生成は以下の (5) ~ (8) 式が考えられている。



火炉管の腐食は、空気が供給されている部位において著しく進行していること、黒液の燃焼生成物であるスメルトが管壁に付着するところにかかなり限定され、その下側の管が減肉することから、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等の燃焼ガスはあまり関与せず、スメルト中の主成分の Na<sub>2</sub>S が酸化して生成される Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (チオ硫酸ナトリウム) が式 (7) のように加熱分解されて生成した S 蒸気が大きく影響していると考えられる。特に式 (7) の S 蒸気の発生はスメルトの最大主成分である Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の共存により大きく加速される。以上のように、回収ボイラの炉内での黒液の化学反応を模式的に Fig. 1.7 に示す<sup>9)</sup>。



**Fig.1.7** Schematic appearance of recovery boiler

### 1.1.2.2 各種高温腐食防止対策と問題点

火炉壁の腐食減肉はボイラ水の漏洩につながり、スメルト-水爆発の原因となる。スメルト腐食による火炉管の腐食防食の対策<sup>6)</sup>として、(i)ピNSTADと耐火材・固形スメルトにより炉壁を被覆する方法、(ii)火炉管表面への高Cr鋼溶射、(iii)管表面を高Cr系ステンレス鋼で被覆した二重管(コンポジット管)<sup>10)</sup>の採用、あるいは(iv)高Cr(18%Cr)系肉盛溶接などが行われている。

#### (i) ピNSTAD火炉壁

Fig.1.8 にピNSTAD方式の火炉管構造を示す。黒液の燃焼生成物であるスメルトは溶融しているが、火炉管と接触すると冷却されて固化する。ピNSTADの目的は、火炉管によって冷却固化されたスメルトを火炉管上に保持して新たな溶融スメルトと管との接触を防ぐためにある。したがって、ピNSTADの高さや密度(単位面積当たりのスタッド数)が不足すると、固化スメルトの保持力が低下し、新たな溶融スメルトとの接触を促し、腐食を促進させる。スタッドは経年的に損耗し、スタッド高さが約10mm以下になると固化スメルトの保持力が低下するので、損耗したスタッドは打換え、または継打ち等のメンテナンスが必要となる。スタッドの寿命は、スメルト硫化度、燃焼黒液濃度、黒液発熱量等により異なり、炭素鋼スタッドで3~10年程度と一様でない。スタッドにステンレス鋼を用いた場合は、炭素鋼より熱伝導率が低いため、先端温度が上昇し、約15~20mm高さまでは炭素鋼より腐食量が多いが、それ以降は炭素鋼よりも腐食量が減少し、ステンレス鋼スタッドの方が有効高さをより長時間保持できる。

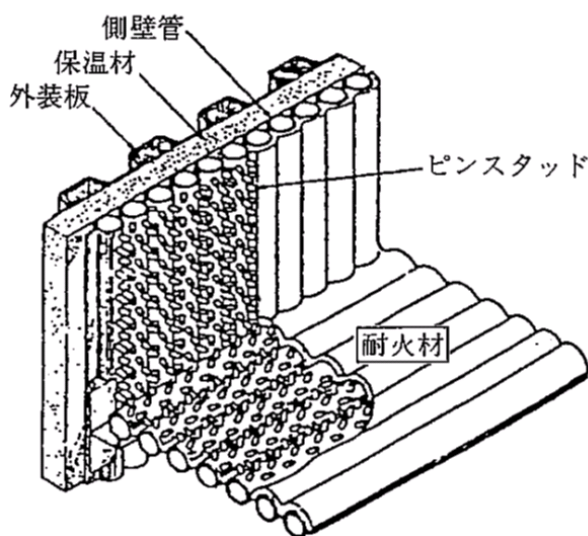


Fig.1.8 Pin-Stud structure of water wall

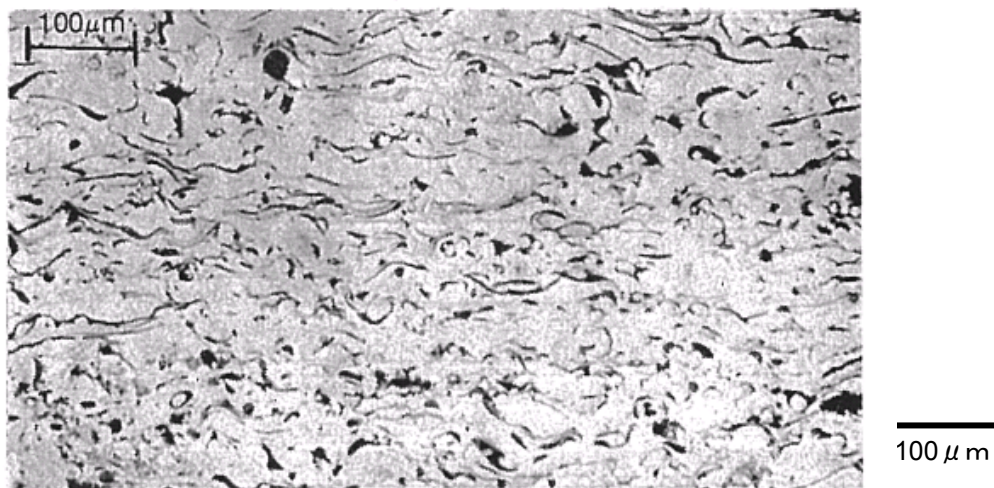
## (ii) 溶射

金属，セラミックス，炭化物等の粉末を高温で炉壁に吹き付け，溶射膜を形成させ，炉壁を保護する方法として溶射がある。一例として，回収ボイラ火炉壁に適用された溶射材の成分表を **Table 1.1** に示す<sup>11)</sup>。溶射材としては，一般的に，高クロム，鉄複合粉末が用いられる。**Fig. 1.9** に **Table 1.1** の中で最も Cr 量の多い溶射材の断面マクロ組織を示す。溶射は既設ボイラの腐食対策としても有効であるが，溶射皮膜の厚みは最大でも 0.5mm 程度に限られるため，衝撃による損耗剥離，腐食生成物の浸透による脆化などの劣化が予想され，定期的な点検・補修が必要である。

**Table 1.1** Nominal chemical composition of coating materials (mass%)

Element	Plasma-applied powders				Multicoat combustion wire system		
	METCO 444 composite	METCO 47C alloy	CE2148 composite	CE2185 composite	Bond coat <sup>a</sup>	Intermediate coat <sup>b</sup>	Outer coat <sup>c</sup>
Chromium	9.0	16.5	16.5	27.5	...	18.0	...
Molybdenum	5.5	17.0	16.0	2.0	...	...	...
Aluminum	7.0	...	4.0	6.0	20.0	...	99.0+
Iron	5.0	6.0	6.0	64.5	...	71.1	...
Tungsten	...	4.5	4.0	...	...	...	...
Nickel	73.5	56.0	54.0	...	80.0	8.0	...
Other	...	...	...	...	...	2.9	...

<sup>a</sup>METCO 405. <sup>b</sup>METCOLOY 1. <sup>c</sup>METCO aluminum.



**Fig.1.9** Example of cross-section of plasma spray coating for black liquor recovery boiler tube wall CE2185:64.5%Fe-27.5%Cr-6%Al-2%Mo

### (iii) コンポジット管 (2重管)

回収ボイラの高温高圧化に伴い飽和温度が上昇し、ピンスタッド火炉壁では、メンテナンスがより煩雑となる。そのため、火炉下部に密着2重管または肉盛溶接管が使用されるケースが多くなった。

Fig. 1.10 にコンポジット管の構造を示す。コンポジット管では、炭素鋼の内管にて耐圧性を持たせ、Ni-Cr 含有量の高い外管にて耐食性を持たせるものである。火炉管に炭素鋼を内管とするコンポジット管を採用するのは、ボイラ水中のCl 等による応力腐食割れを回避するためである。

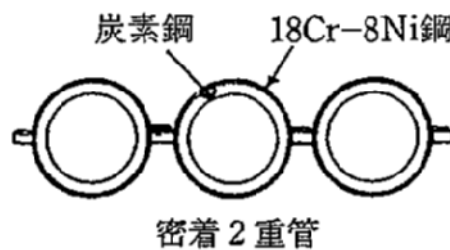


Fig.1.10 Composite tube

Fig. 1.11 は各種鋼材中の Cr 含有量と硫黄による腐食量比の関係を示したものである<sup>6)</sup>。傾向としては、Cr 含有量が多い鋼種ほど耐食性が優れている。また、Cr 含有量が同じでも Ni を含む鋼種の耐食性は一部を除き良好なものとなっている。これは Ni による耐酸化性によるものと考えられる。

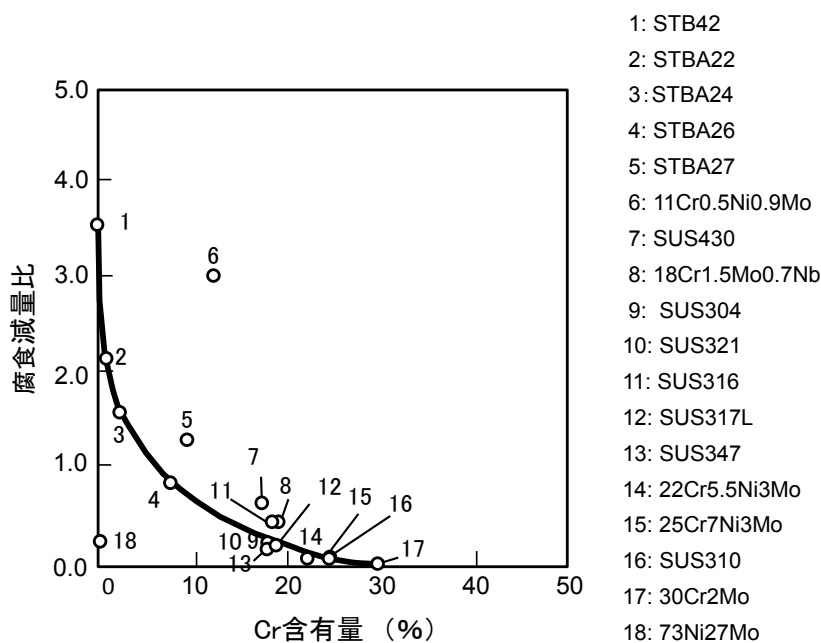


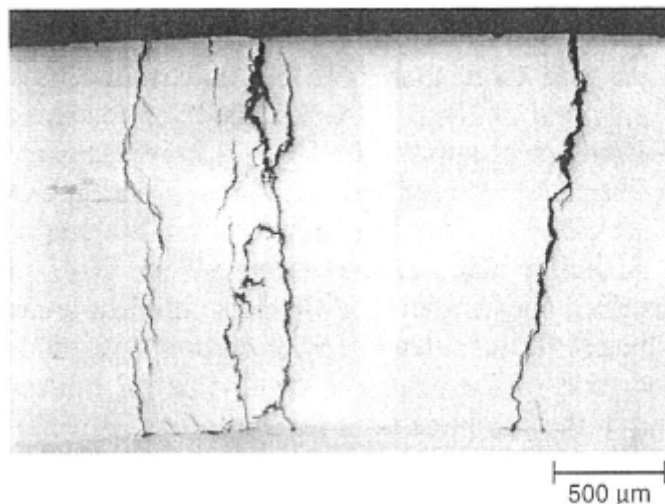
Fig.1.11 Effect of Sulfide corrosion loss ratio on Cr content (mass%)

## コンポジット管の問題点

回収ボイラ火炉管の腐食対策として、北欧や北米を中心として、内層は炭素鋼、外層はオーステナイト系ステンレス鋼のコンポジット管が広く採用されており、国内でも適用されている。

火炉壁表面に付着したスメルトは水溶性であるため、定期検査等のメンテナンス時の炉内洗浄には、水が使用される。このような炉内洗浄の際に、水洗排水にはClが含まれており、コンポジット管の場合、外層にオーステナイト系ステンレス鋼を使用していることから、塩化物による応力腐食割れが懸念される。

海外並びに国内のいくつかのボイラでコンポジット管の曲げ部の割れや局部腐食のトラブルが報告されている。Fig. 1.12 は外層は SUS304L、内層は炭素鋼のコンポジット管において生じた割れの断面を示す<sup>12)</sup>。SUS304L の外側よりき裂が進展し、SUS304L/炭素鋼界面で止まっている。

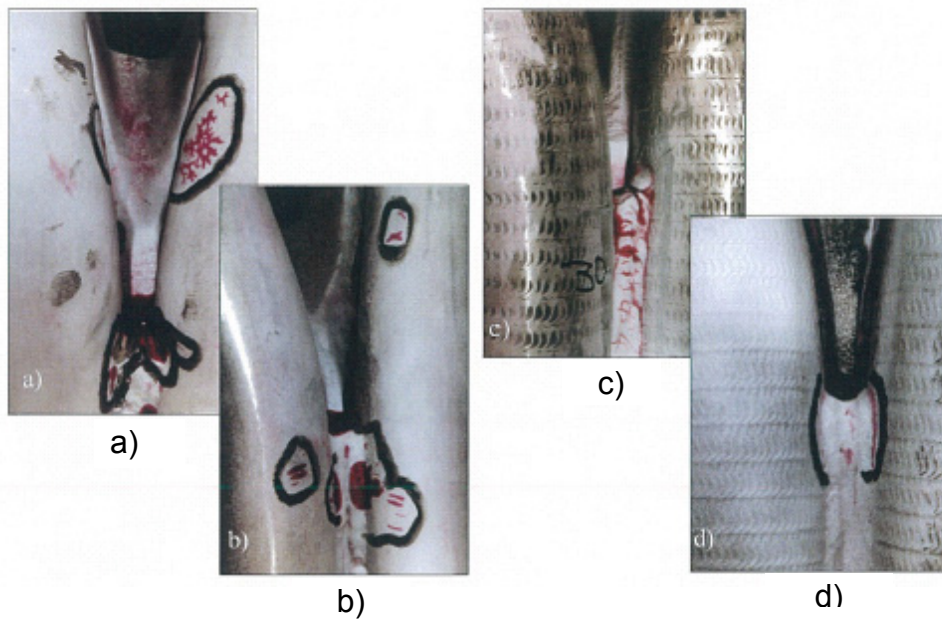


**Fig.1.12** Cracks initiated on the outer diameter of the 304L clad tube, propagated inward to the substrate steel and terminated at the cladding-steel interface

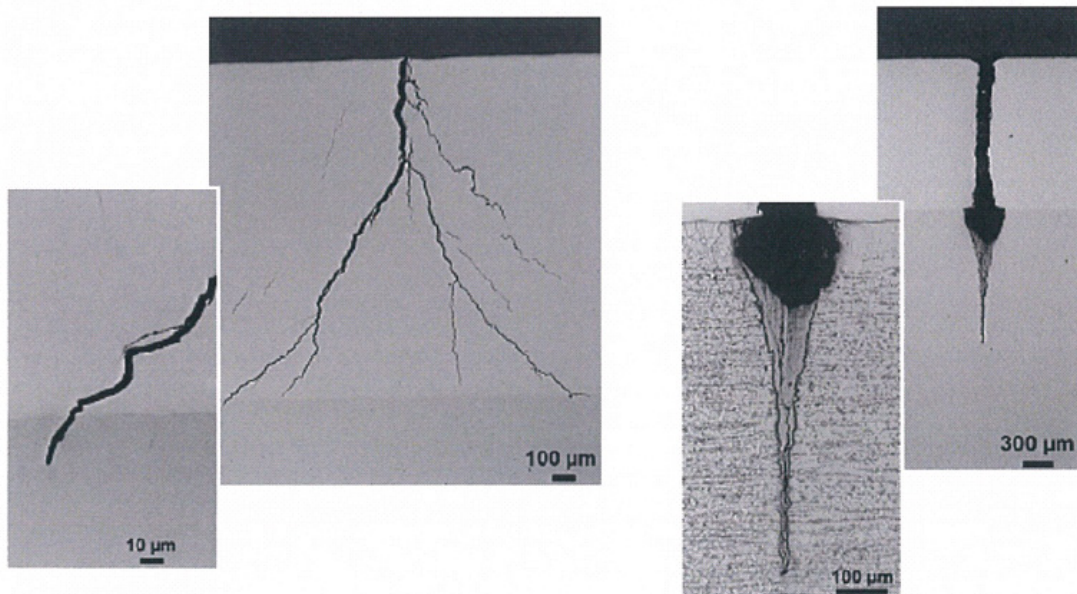
また、SUS304L/炭素鋼のコンポジット管において、引張応力下、160～200℃でNa<sub>2</sub>Sを含むアルカリ溶液の成分濃縮により、応力腐食割れが生じた例が報告されており、外観状況を Fig. 1.13 に示す<sup>13)</sup>。Fig. 1.14 は、その断面組織であり、外側より発生した割れが炭素鋼まで伝播していることがわかる。

このように、コンポジット管の適用にあたっては、特に応力集中が生じ易い、空気噴口管曲げ部に対する設計面および保守管理面での十分な配慮が必要と考える。





**Fig.1.13** Examples of cracking in primary air port composite tubes  
 a) Craze cracks b) Circumferential cracks c) Membrane cracks and  
 d) Tube membrane weld cracks



**Fig.1.14** Cross sections of cracks in the composite tubes

#### (iv) 肉盛溶接管

Fig. 1.15 に肉盛溶接管の構造を示す。肉盛溶接管では、内管の炭素鋼にて耐圧性を持たせ、炉内側の Cr 含有量の高い肉盛溶接部にて耐食性を持たせるものである。コンポジット管とは異なり、肉盛溶接による炭素鋼母材との希釈により、肉盛溶接部の成分は溶接材料の全溶着金属成分よりも低下する傾向にある。

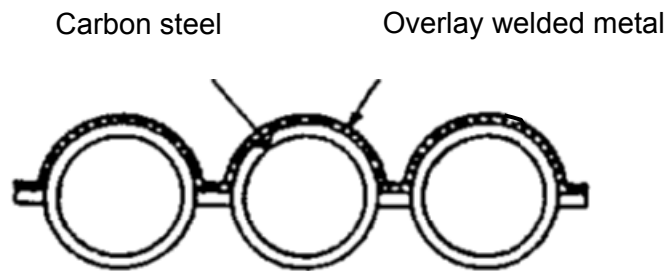


Fig.1.15 Overlay welded tube

スメルトによる腐食は、Fig. 1.16 に示すように材料中の Cr 含有量の影響を強く受ける。炭素鋼 (0%Cr) が 4~6 の腐食量比とすると、13~15%Cr では 2~6、18%Cr では 1.0~3.0 の腐食量比となる。13~15%Cr では腐食量が大きく急減する領域である<sup>14)</sup>。

一方、メタル温度が上昇すると鋼種を問わず腐食量は増加するが、Fig. 1.17 に示すように、18%Cr 鋼は炭素鋼に比べ温度の影響が少なく、550°C程度までフェライト系、オーステナイト系とも同等の優れた耐食性を有している<sup>14)</sup>。

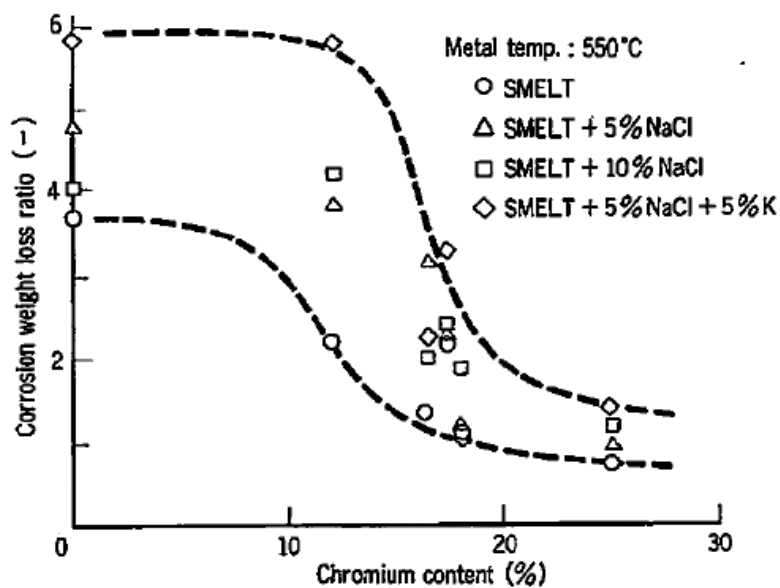
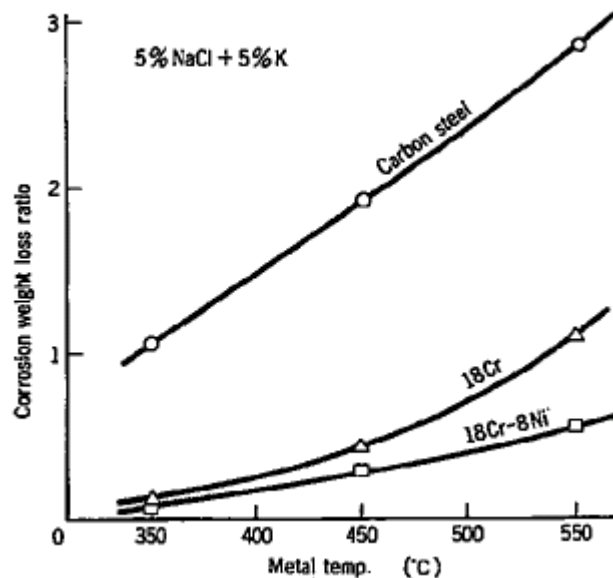


Fig.1.16 Ratio of smelt corrosion as a function of chromium content



**Fig.1.17** Ratio of smelt corrosion as a function of metal temperature

18%Cr 鋼の耐スメルト腐食性が良好なことは Fig. 1. 17 で明らかであるが、18%Cr 鋼の機械的性質が良くないことは公知のことであるので、他元素の添加による性質の改善を検討し、結晶粒の微細化と溶接熱影響部の硬化防止の観点から Nb を添加した材料について研究が進められてきた。

Table 1. 2 に 18%Cr 鋼と 18%Cr-1%Nb 鋼の室温における機械的性質を示す<sup>8)</sup>。いずれも試験片は軟鋼に肉盛溶接したものから切り出したものである。この表から、18%Cr-1%Nb 鋼は 18%Cr 鋼よりも降伏点は低いが、伸びが大きいことがわかる。

**Table 1.2** Results of tensile test of 18Cr-1Nb steel and 18Cr steel

鋼 種	処 理	降伏点 (kg/ mm <sup>2</sup> )	抗張力 (kg/ mm <sup>2</sup> )	真破断 力 (kg/ mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	断 面 収縮率 (%)	かたさ (Hv)
18 Cr 鋼	溶接のまま	52.6	65.2	65.9	1.0	1.2	270
	625°C 焼なまし	62.8	70.2	72.0	3.2	8.0	280
18 Cr-1 Nb 鋼	溶接のまま	38.5	58.1	68.9	21.6	52.6	180
		39.5	58.3	70.2	28.0	54.6	182
	625°C 焼なまし	40.4	58.3	85.7	29.6	58.1	175
		44.4	61.5	92.8	26.4	56.5	170

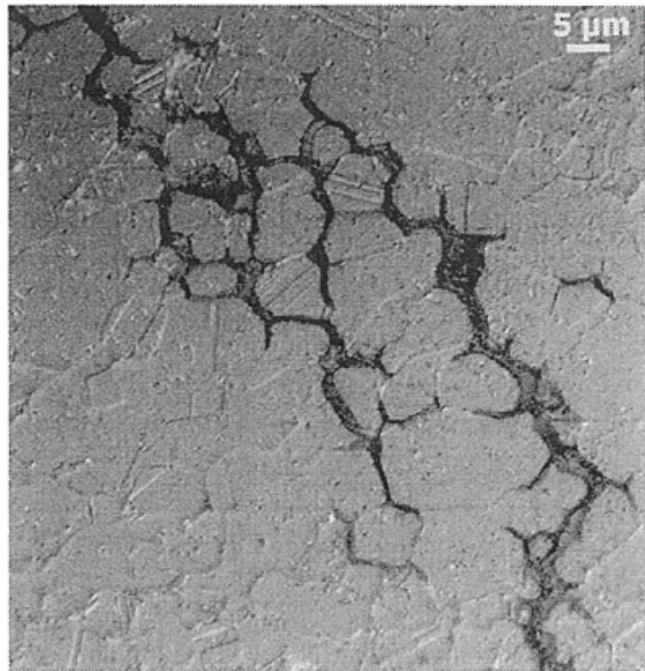
回収ボイラにおいて、燃焼のために必要な空気の取り入れ口である噴口部では、温度変化の頻度と変化幅が大きいため、経年的に割れの問題が生じている。ボイラによっては、約 350°C から 500°C 以上の温度変化が生じているものもある。このような腐食環境下で温度変化の大きい一次空気噴口に Ni 基合金の Alloy 625 を採用したボイラもある。

Fig. 1.18 は、一次空気噴口部に Alloy 625 肉盛溶接管を採用した例を示す<sup>15)</sup>。4 年程度経過したが、割れや腐食は見つかっていないと報告されている。

しかし、いくつかのボイラでは、Alloy 625 肉盛溶接部に割れが発生したと報告がなされている。その一例を Fig. 1.19 に示す。図のように、一次空気噴口近傍の肉盛溶接管において、粒界割れが報告されている<sup>16)</sup>。



**Fig.1.18** Primary air port openings fabricated from alloy 625 overlay tubes have been in service since 1999. No cracking or corrosion has been observed. The photo was taken after liquid dye penetrant testing



**Fig.1.19** Intergranular cracking that occurred in the alloy 625 coextruded air port opening tube

### 1.1.3 肉盛溶接管に関する研究の現状と問題点

回収ボイラにおいて、還元性のスメルトあるいは硫化水素によって厳しい腐食環境にある火炉壁下部に対して、18%Cr系肉盛溶接材料による肉盛溶接管は30年以上にわたる長期において多くのボイラに採用されてきた<sup>17)</sup>。

しかし、黒液を高濃度化する試みや高温高压ボイラの採用により火炉下部の腐食環境が一層激しくなっており、18%Cr系肉盛溶接材料を用いた肉盛溶接管は、母材との希釈によって一部が13~14%Crとなっており、腐食量 0.3mm/y以上の大きな減肉速度となっている場合がある。腐食形態としては部分的な腐食であり、一部の溶接ビードで局部的に発生している。

このように、近年、黒液濃度の上昇、高温高压条件の採用により、これまで問題となっていなかった18%Cr系肉盛溶接部においても局部的な腐食が顕著となっている。

18%Cr系肉盛溶接材料の場合、母材との希釈により肉盛溶接部は13~15%Crとなるが、Fig. 1.16に示したように、Cr量が20%Cr以上になると、腐食量比は激減し、また、その範囲も1~2と小さくなることがわかる。

そこで、さらなる耐食性の向上を目指し、肉盛溶接部で20%Cr以上で、母材との希釈率を最大20%程度と考えると、25%Cr以上の溶接材料が必要となる。

例えば、25%Cr系の完全オーステナイト系のステンレスSUS310鋼の場合、すでに述べたように、回収ボイラの場合、メンテナンス時に応力腐食割れの問題が懸念される。そこで、本研究では25%Crを含み、0~数%のNiを含む溶接材料の開発を目指すこととした。

#### 1.1.4 ソーダ回収ボイラ火炉肉盛溶接管に関する本研究の目的

本研究では、近年の黒液濃度の上昇、ボイラ高温高圧条件下では、現状の 18%Cr 系肉盛溶接材料では耐食性が不十分であることがわかってきた。

そこで、さらに耐食性を向上させる目的で、25%Cr 系肉盛溶接材料の開発を目指した。ただし、火炉壁製作上の理由から、曲げ加工性および溶接作業性については、現用の 18%Cr 系肉盛溶接材料と同等以上の性質が必要となる。

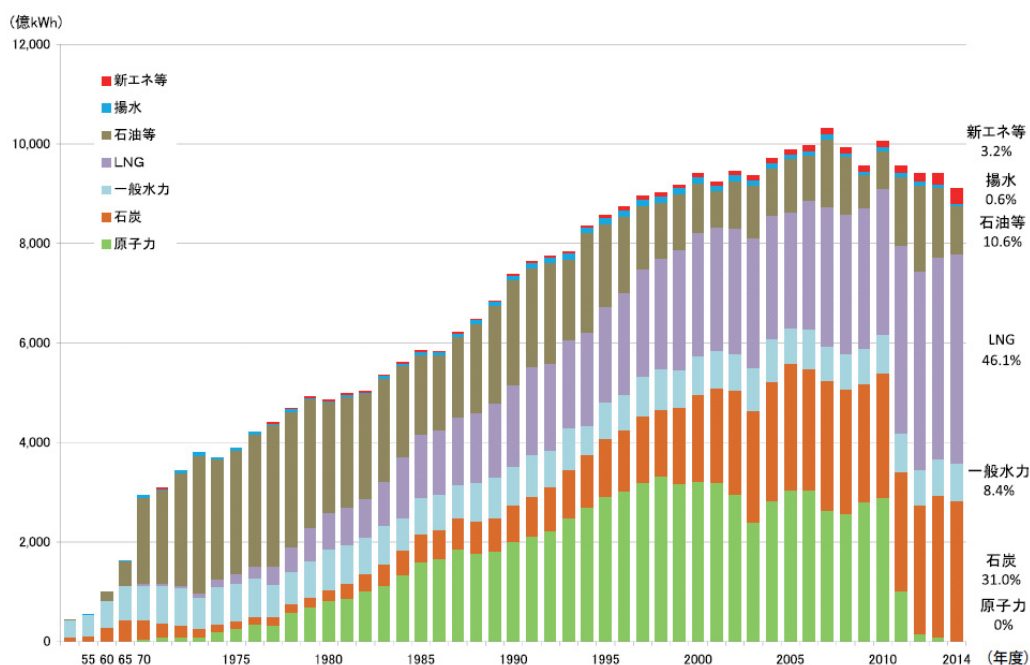
防食対策としては、単純に Cr 添加が有効であるが、Cr の添加は、材料の靱性および延性を劣化させる作用もある。そのため、本研究の 25%Cr 系肉盛溶接材料は Cr の添加だけではなく、Nb, Al, Ti 等の微量元素を添加して材料組織の微細化を図り、これにより 18%Cr 系肉盛溶接材料の約 2 倍の耐食性を有し、かつ 18%Cr 系肉盛溶接材料と同等の優れた曲げ加工性及び溶接作業性を有する溶接材料の開発を目標とした。

## 1.2 石炭焚きボイラにおける火炉管の腐食

### 1.2.1 石炭焚きボイラの概要

石炭焚きボイラは、微粉炭機で粉碎した石炭をボイラで燃やして高温・高圧の蒸気を発生させるものである。Fig. 1.20 に発受電電力量の推移を示す<sup>18)</sup>。日本国内では、1970年代前半には石油による発電が大半を占めていたが、オイルショック以降、他の燃料への代替が進み、石炭や天然ガスによる発電量が増加した。さらに、1990年代後半の電力自由化によって価格の安い石炭にシフトする傾向にあり、2004年度では、火力発電の内訳は石炭と天然ガス(LNG)がそれぞれ40%強、石油は15%弱となっていた。2011年の東日本大震災後、発電電力量の構成が変化しているが、2014年現在では、石炭は31.0%を占め、46%のLNGに次ぐ国内の主要な発電エネルギー源となっている。石炭は、確認できる埋蔵量が豊富で、比較的政情が安定している国々に広く存在しているため、供給安定性に優れ、石油・LNGなどよりも相対的に安価なエネルギー源である。

【第214-1-8】発受電電力量の推移(一般電気事業用)



(注) 1971年度までは沖縄電力を除く。 出典：資源エネルギー庁「電源開発の概要」、「電力供給計画の概要」を基に作成

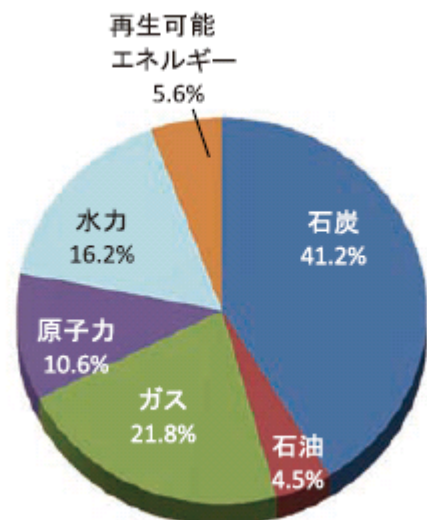
出典：資源エネルギー庁ホームページより

Fig. 1.20 Transition of the amount of power generation



また、Fig. 1.21 に世界の発電量に対する燃料の割合および主要国における燃料の割合を示す<sup>19)</sup>。石炭は世界の全体平均で 41%を占める。アジアは非常に火力発電割合の高い地域であり、石炭生産量世界第 1 位の中国、同第 3 位のインドでは、石炭での火力発電が主力となっている。日本および韓国といった資源非保有国は輸入石炭や輸入天然ガスによる火力発電が主流となっている。

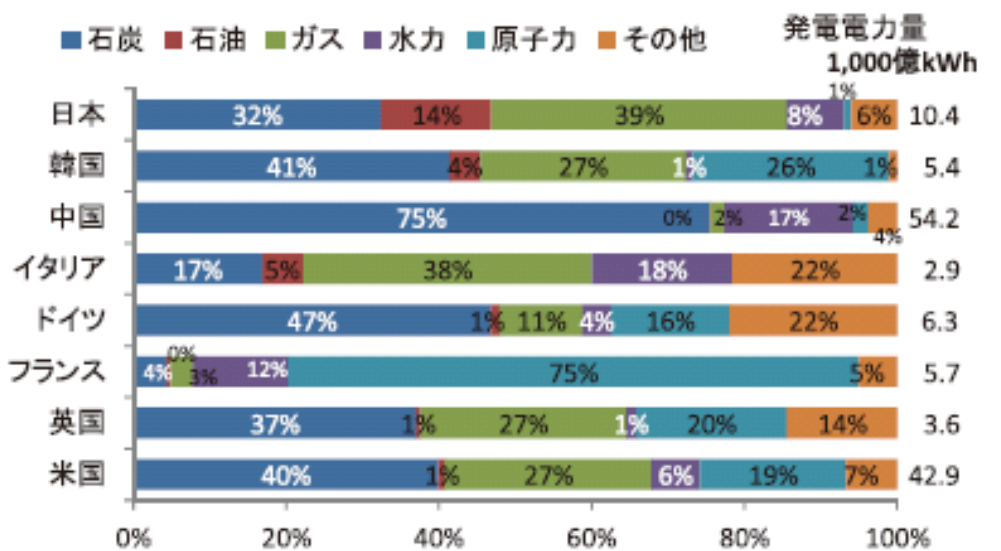
発電電力量23.3兆kWh(2013年)



出典：IEA [World Energy Outlook 2015]を基に作成

(a) Generated electric energy of the world

【第223-1-6】主要国の発電電力量と発電電力量に占める各電源の割合(2013年)



出典：IEA [Energy Balances 2015]を基に作成

(b) Percentage of power generation supply of major countries

Fig.1.21 Percentage of power generation supply in the world

石炭を燃料とする発電において、最もよく利用されている発電方式である微粉炭を用いた石炭焚きボイラの系統図を Fig. 1.22 に示す<sup>20)</sup>。石炭資源のほとんど無い日本の場合、世界中から船で石炭を運び、それを粉砕機にかけて微粉炭とし、ボイラに備え付けられたバーナに直接送り、ボイラ内で燃焼させて蒸気を得る。得られた蒸気を用いて蒸気タービンを回転させ、発電機を回して発電する。ボイラで発生したガスはNO<sub>x</sub>を除去する脱硝装置、フライアッシュを除去する電気集じん機、SO<sub>x</sub>を除去する脱硫装置を経て、煙突より大気中へ放出される。

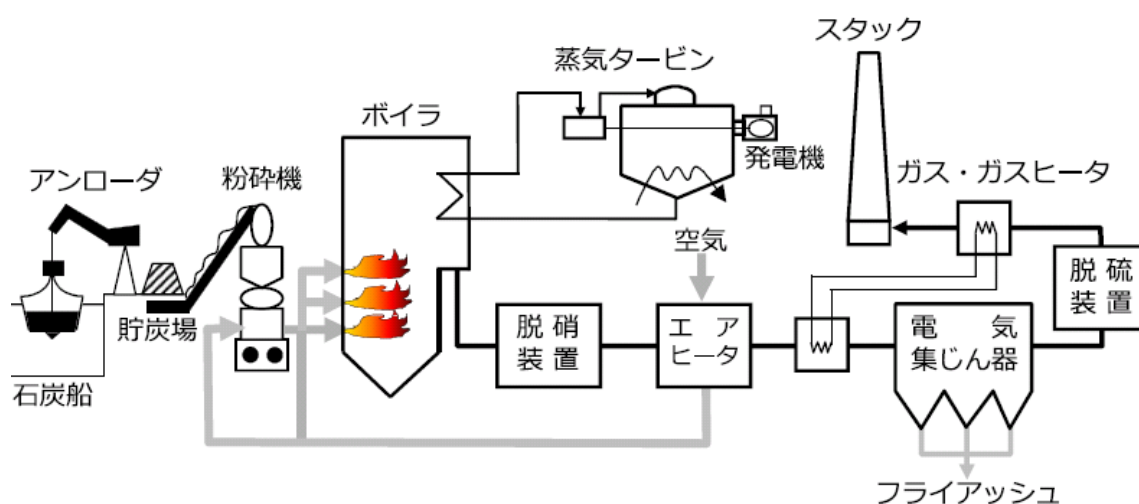


Fig.1.22 System diagram of pulverized coal burning boiler

Fig. 1. 23 に国内の火力発電所における蒸気条件と効率の変遷を示す<sup>21)</sup>。発電効率向上，すなわち蒸気温度および蒸気圧力の向上は長年にわたって続けられ，亜臨界圧から超臨界圧，近年では超々臨界圧（蒸気温度 593℃以上，蒸気圧力 24. 1MPa 以上）のボイラおよび蒸気タービンが採用され，発電端効率（燃料を燃やして発生した熱エネルギーに対して発電機が発生した電気エネルギーの割り合い）は 42%程度に及んでいる。

石炭焚きボイラにおいては，単に発電コストの低減のみならず，燃料資源の節約や地球温暖化の一因ともされる CO<sub>2</sub> の発生抑制の観点から，効率の向上が一層重要な課題となっている。石炭火力は燃料の安定供給や経済性に優れており，近年は石油火力に代わって建設された 60～100 万 kW 級の大型火力が主力であり，ベース電源として運用されている。

Table 1. 3 に 2011 年 12 月末時点での日本の石炭火力発電所の発電所数と設備容量を示す<sup>22)</sup>。2011 年 12 月末時点で，日本では 69 基の石炭火力発電所が稼動しているが，運転開始から 40 年を超える石炭火力発電所は 2020 年で 21 基，2030 年で 33 基となっている。多くの石炭火力発電所が今後，更新期を迎えることになっており，1 年に 1～2 基程度の更新需要が発生することになる。

また，並行して，今後ますます高効率な発電を目指して A-USC (Advanced Ultra Super Critical, 蒸気温度 700℃, 発電端効率：目標 46～48%) プラントや，低品位炭など幅広く炭種への適合性を持った石炭ガス化複合発電(Integrated coal Gasification Combined Cycle, 発電端効率：目標 48%)プラントなど，新しい発電システムの開発が進められている。

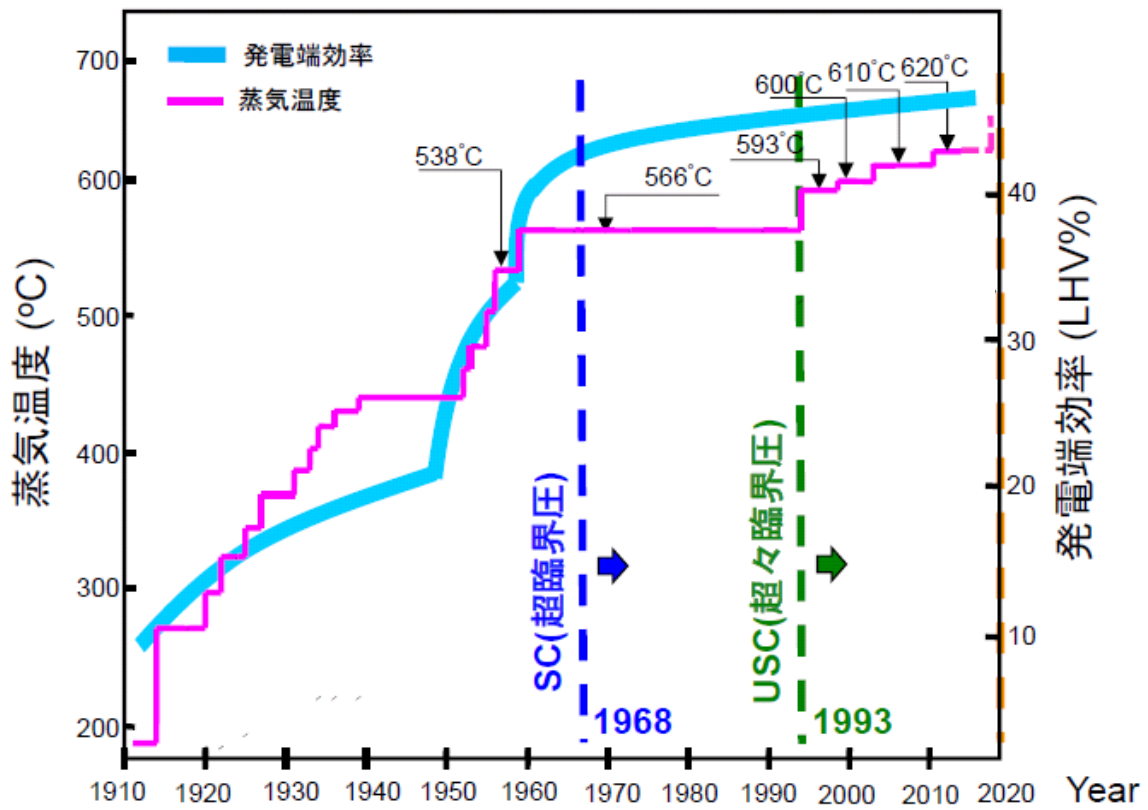


Fig.1.23 Transition of steam conditions and efficiency in domestic thermal power plants

Table 1.3 Update demand of coal-fired power plant

年		2011年 12月時点	2020年	2030年	2040年	2050年	2060年
運用年数 40年以下	発電所数 (基)	56	48	36	17	1	0
	設備容量 (GW)	32.7	30.7	25.4	11.7	0.6	0.0
運用年数 40年超	発電所数 (基)	13	21	33	52	68	69
	設備容量 (GW)	2.3	4.3	9.6	23.3	34.4	35.0

※2011年以外は1月時点の値  
出典)電源開発の概要(2010)

## 1.2.2 低 NOx 燃焼技術

石炭焚きボイラは、環境対策として、一層の低 NOx 化高効率運転が要求されている。NOx とは窒素酸化物の総称であり、人体に有害であることから、規制はますます厳しくなっている。石炭が燃焼した場合の窒素酸化物は、そのほとんどが石炭中の窒素化合物に由来することが知られている。NOx の排出防止技術としては、低 NOx 燃焼技術と排煙脱硝技術とがある。以下では低 NOx 燃焼技術について述べる。

Fig. 1.24 に NOx 燃焼技術の概念図を示す<sup>20)</sup>。NOx を低減する方法として、燃焼用空気を二段階に分けて吹き込む二段燃焼法と低 NOx バーナが最も広く用いられている。

### 【二段燃焼法】

燃焼用空気を二段に分けて供給し、第一段階では理論空気量の 80~90%程度に供給する空気量を低減し、第二段階で不足の空気を補って供給し、系全体で完全燃焼させる。第 1 段階での還元域の形成により、火炎温度の低下と酸素濃度の低下によって NOx の生成を抑制する。

### 【低 NOx バーナ】

低 NOx バーナは設備費が比較的安く、NOx 低減効果が大きいことから、現在 NOx 低減対策の主流となっている。バーナから吹き込む燃焼用空気と燃料の混合を遅らせて、燃料の着火および燃焼を緩慢に行わせるものである。この結果、燃焼温度が下がり、空気中の窒素から発生する NOx を低減させる。

現在では、二段燃焼法と低 NOx バーナとを組み合わせ、空気の多段注入による低 NOx 化が主流となっている<sup>20)</sup>。(Fig. 1.25)

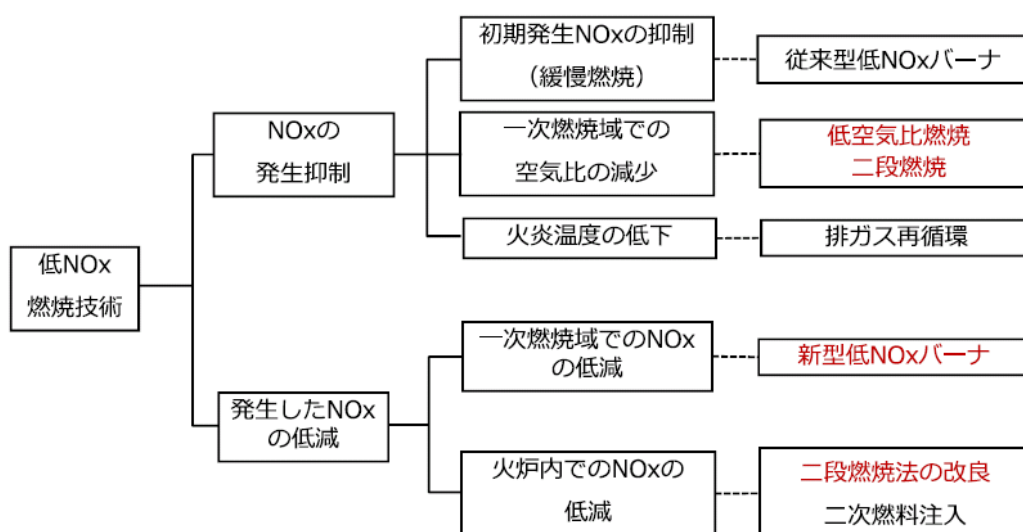


Fig.1.24 Combustion technology for NOx reduction

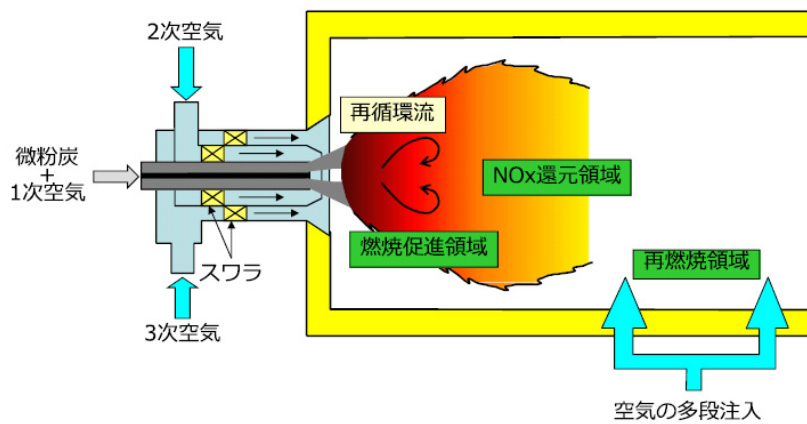
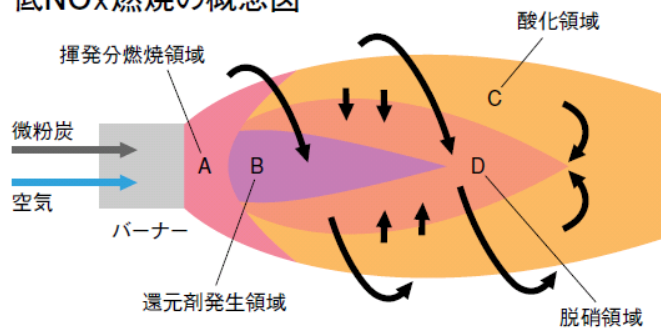


Fig.1.25 Flame structure of new NOx burner

低 NOx バーナーの概念図を Fig. 1. 26 に示す<sup>23)</sup>。図中の A 領域で微粉炭中の揮発分が蒸発して燃焼を開始する。領域 B で燃焼中間生成物、すなわち還元材を発生させ、D 領域では A および C 領域で生成した NOx と反応して N<sub>2</sub> となり、C 領域で完全燃焼させる。

### 低NOx燃焼の概念図



- A領域: Volatile N + O<sub>2</sub> → Volatile NO
- B領域: 前駆物質の生成反応  
 $HC + O_2 \rightarrow \cdot HC + O_2 \rightarrow \cdot CH, \cdot C_2$   
 還元物質の生成反応  
 $\cdot CH + NO \rightarrow \cdot NH + CO$   
 $\cdot C_2 + NO \rightarrow \cdot CN + CO$   
 Volatile N →  $\cdot NH, \cdot CN$
- C領域: Char N + O<sub>2</sub> → Char NO
- D領域:  $\cdot NH + NO \rightarrow N_2 + \cdot OH$   
 $\cdot CN + NO \rightarrow N_2 + \cdot CO$   
 $Char C + NO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + CO$

Volatile NOx :  
 石炭中の揮発分(ガス、タール)の燃焼から生成するNOx。

Char (チャー):  
 石炭から揮発分が放出されて残った炭素と灰の集合体。

Fig.1.26 Concept of low NOx combustion

Fig. 1.27 に低 NOx 燃焼技術による NOx 濃度の変遷を示す。当初は二段燃焼法が代表的な低 NOx 燃焼技術であったが、その後、低 NOx バーナが開発され、さらに新型低 NOx バーナと二段燃焼の最適化により、上記のような低 NOx 燃焼技術の開発の結果、現在では NOx は 100ppm 程度まで低減させることができるようになった。

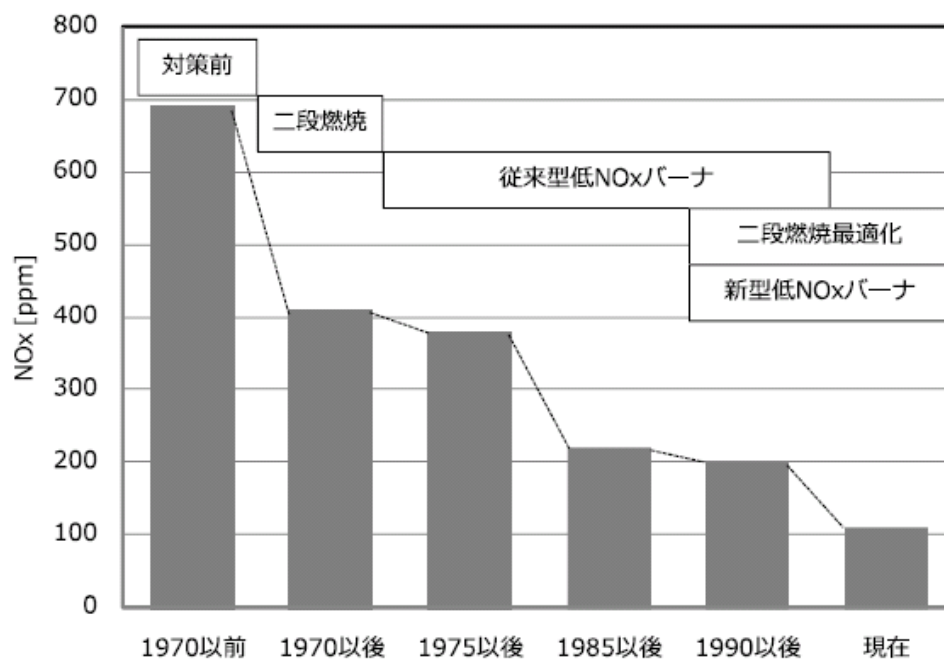


Fig.1.27 Transition of NOx reduction of Japan

### 1.2.3 石炭焼きボイラ火炉管の腐食

近年の石炭焼きボイラにおいては、環境保護の観点から低 $\text{NO}_x$ バーナの採用や二段燃焼の強化により、更なる低 $\text{NO}_x$ 化が推進されている。しかし、Fig. 1.28 に示すように、バーナゾーンからアディショナルエアポート(Additional Air port)にかけて強い還元雰囲気(低 $\text{O}_2$ 分圧環境)に曝される部位や高熱負荷部位においては、石炭中の硫黄(S)分より生成する硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )を主要因とした、還元腐食(硫化腐食や溝状腐食)によるボイラ蒸発管の損傷が顕在化し、大きな問題となっている<sup>24)</sup>。

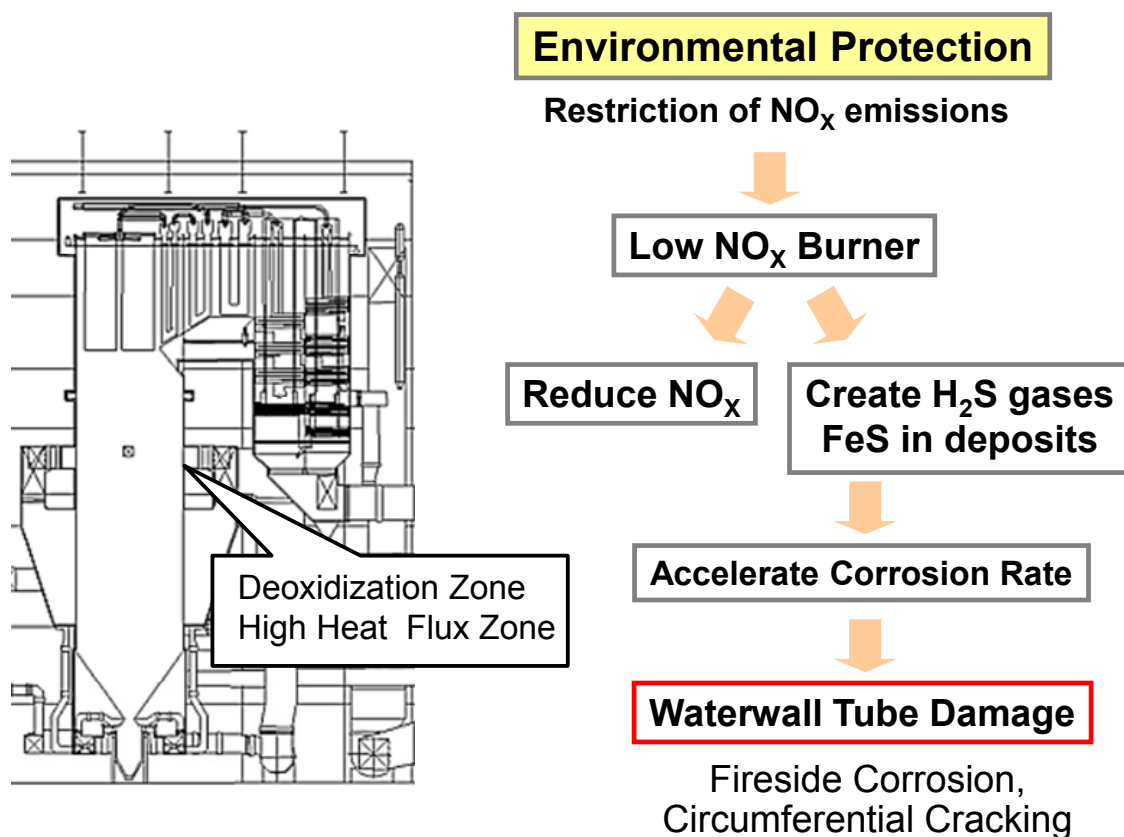


Fig. 1.28 Schematic of water wall tube damages

Fig. 1.29 にボイラの燃焼方式の違いによるバーナ配置を示す。石炭焼きボイラの燃焼方式には、バーナを火炉前後または両側壁に設け、対向して燃焼させる対向燃焼方式 (Fig. 1.29 (a)) と火炉 4 隅または、8 隅で同一高さから、火炉中央の仮想円に対して接線方向にバーナを向け行うコーナーファイアリング方式 (Fig. 1.29 (b)) がある。



Fig. 1.30 は、平面図と鳥瞰図を用いて、コーナーファイアリング方式のボイラで生じている還元腐食による主な損傷位置を示す<sup>25)</sup>。8 コーナーの場合には、前壁中央部や後壁コーナー部で損傷が生じ、ボイラの大きさがやや小さい4コーナーの場合には、各壁の中央部で損傷が生じていることがわかる。また、4 コーナーおよび8 コーナーともに、高さ方向は、バーナーゾーンからアディショナルエアポートにかけて腐食損傷が生じている。

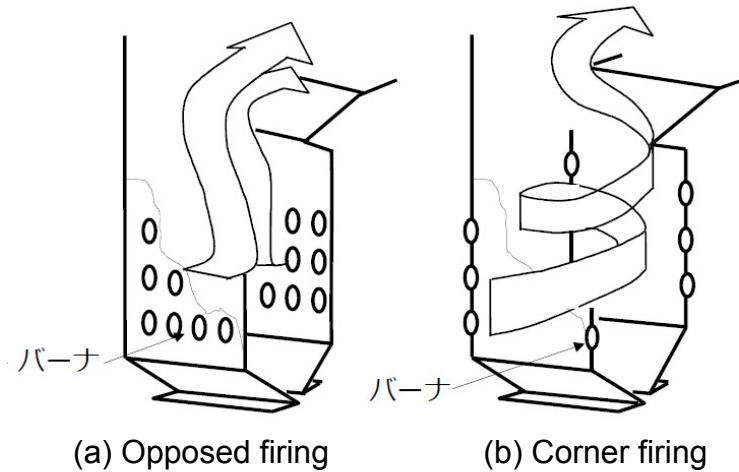


Fig.1.29 Boiler burner arrangement

	8 コーナファイアリング	4 コーナファイアリング
平面図	<p>前壁</p>	<p>前壁</p>
鳥瞰図	<p>ボイラ前</p> <p>AAポート</p> <p>バーナ</p>	<p>ボイラ前</p> <p>OFA</p> <p>バーナ</p>
損傷位置	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢高さ方向：バーナゾーンからAAポート部</li> <li>➢平面：前壁中央部や後壁コーナ部</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➢高さ方向：バーナゾーンからAAポート部</li> <li>➢平面：炉壁中央部</li> </ul>

Fig.1.30 Damaged position due to sulfidation corrosion on a corner firing boiler

### (i) 硫化腐食

硫化腐食とは、燃料中の S 分が燃焼によって生成する硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) と蒸発管の鉄 ( $\text{Fe}$ ) とが反応して、硫化鉄 ( $\text{FeS}$ ) を生成することによる腐食減肉である。

#### 【主な反応式】

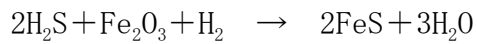
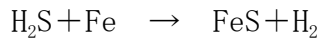


Fig. 1.31 (a) 及び (b) に石炭焼きボイラの火炉壁管における硫化腐食部の管外観写真を示す<sup>23)</sup>。Fig. 1.31 (a) に示すように、ブラスト施工前の管表面が厚いスケールや付着物等で覆われている状態では、目視点検による健全性確認は困難であるため、点検前にはブラスト施工等による管表面清掃が必須である。(Fig. 1.31 (b))

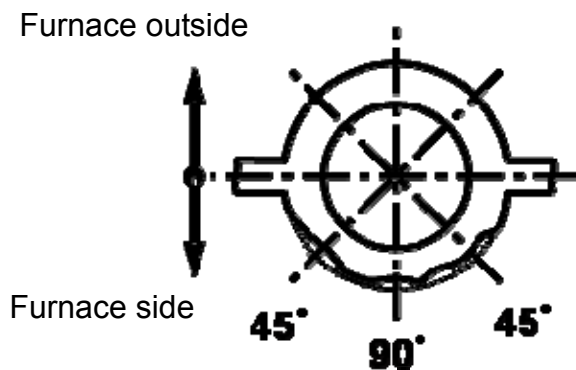
Fig. 1.31 (c) に火炉壁管の断面を示す。炉内側管頂部や左右 45° 付近で腐食減肉が著しい。



(a) Before de-scaling



(b) After de-scaling

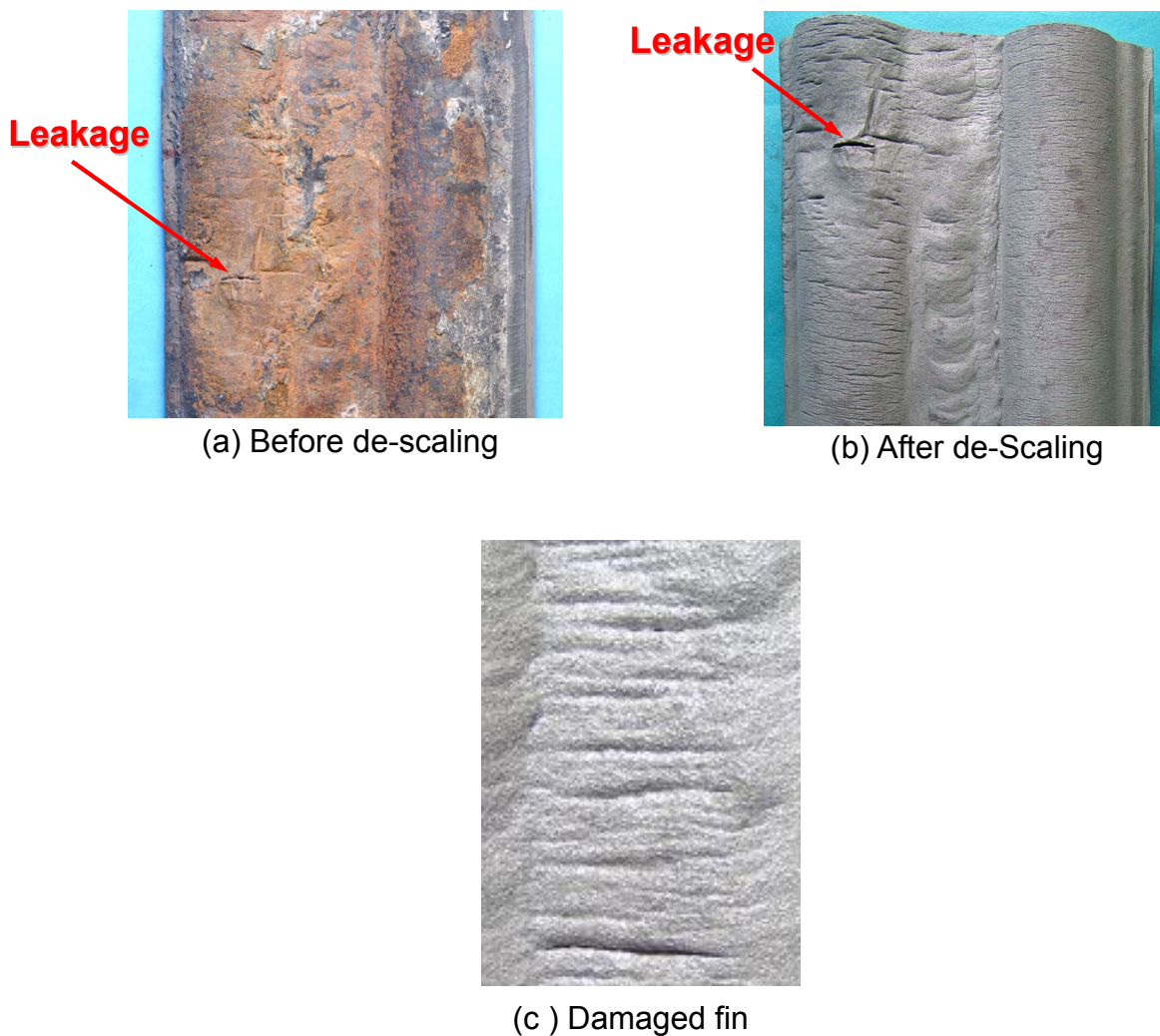


(c) Cross section of the tube

Fig.1.31 Appearance of water wall tubes damaged by fireside corrosion

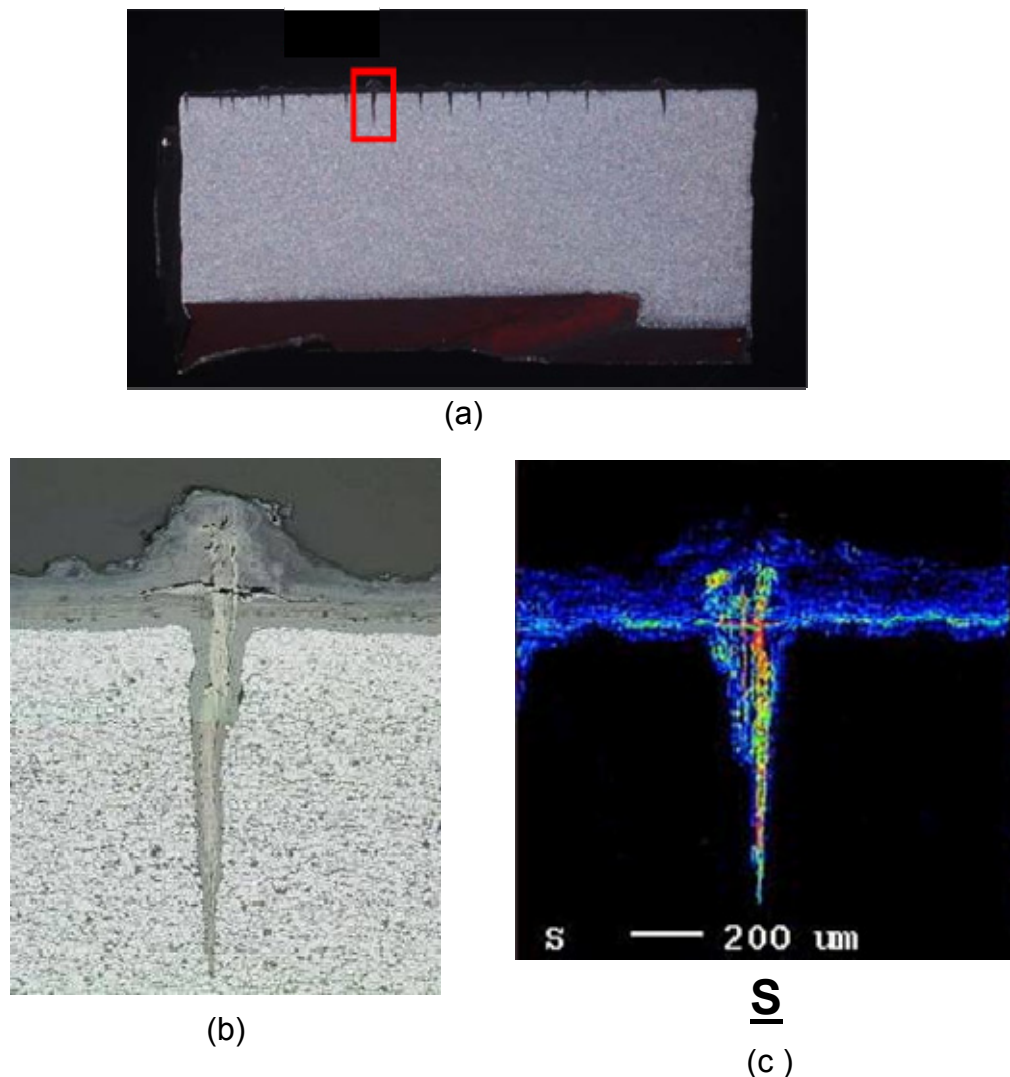
## (ii) 溝状腐食

Fig. 1.32(a)及び Fig. 1.32(b) にそれぞれブラスト処理前とブラスト処理後の溝状腐食部の外観を示す<sup>24)</sup>。硫化腐食に比べて管の減肉は比較的軽微であるものの、Fig. 1.32(c)に示すように管表面およびフィン部に多数の円周方向き裂が発生するという特徴がある。溝状腐食は、その外観から「Alligator Cracking」(鱷(ワニ)の肌から由来)や「Elephant skin」(象の肌)とか呼ばれている。



**Fig. 1.32** Photographs of circumferential cracking on tubes and fins

溝状腐食の試験片の断面組織を Fig. 1. 33 に示す<sup>24)</sup>。Fig. 1. 33 (b) に示すように、ブラスト施工前の管表面に付着物が多く付着している状態では、硫化腐食同様、目視点検による健全性確認は困難であるため、ブラスト施工等による管表面清掃が必須である。なお、Fig. 1. 33 (c) に示すように、溝部分には S が多く認められている。部位によってはブラスト未施工の状態でも管表面酸化スケールに円周方向に縞模様が確認されることもあるが、この場合には、Fig. 1. 33 (a) の断面のように管母材にかなり深いき裂が発生している可能性が高い。



**Fig. 1.33** Cross section of a tube damaged by circumferential cracking  
(a)Optical photograph of longitudinal cross section  
(b)Magnification of portion A  
(c) EPM Analysis of sulfur enrichment of circumferential crack

溝状腐食は、一般に Fig. 1. 34 に示すように、メタル温度上昇に伴う、『管表面の熱応力高』+『還元雰囲気・腐食因子の存在』+『熱応力の繰り返し』の3つの条件が重なりあった場合に生じると考えられている。

熱応力の繰り返しは、スラッグの付着・脱落による局所的な管表面温度変化またはデスラッグ（炉壁に付着した灰を除去するために、炉壁表面に蒸気を吹き付けて灰を飛散させる装置）作動中や運転中の管表面温度変化などにより生じるものと考えられている。

円周方向にき裂が発生するメカニズムを Fig. 1. 35 に示す<sup>25)</sup>。通常運転中には管外表面に酸化スケールが生成する。管と外面スケールには熱膨張差があるため、ボイラ起動停止時や負荷変化時、或いはクリンカの付着・脱落等による温度変化により、①剛性の低い外面スケールの円周方向に割れが発生し、②外面スケール割れ部より燃料中の腐食成分（S分等）が進入し、その部分の母材が選択的に腐食され、切り欠き（ノッチ）となる。運転中の管表面には管内温度差や内圧等による熱応力が作用しており、③その熱応力がノッチ部に応力集中することにより、き裂が発生・進展すると考えられている。

溝状腐食は、き裂が無数に、かつ広範囲にわたって発生するため、グラインダ等でき裂を除去することが現実的に困難であり、新管に取り替えることが不可欠である。

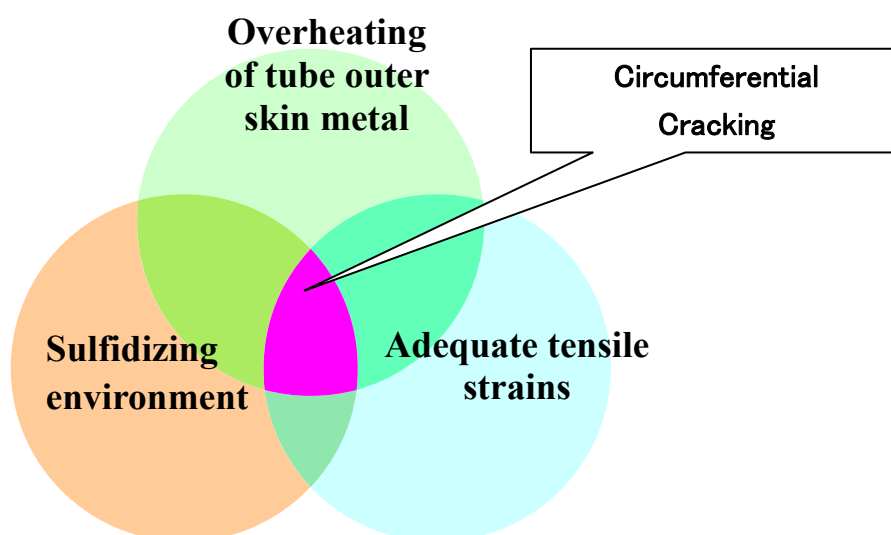
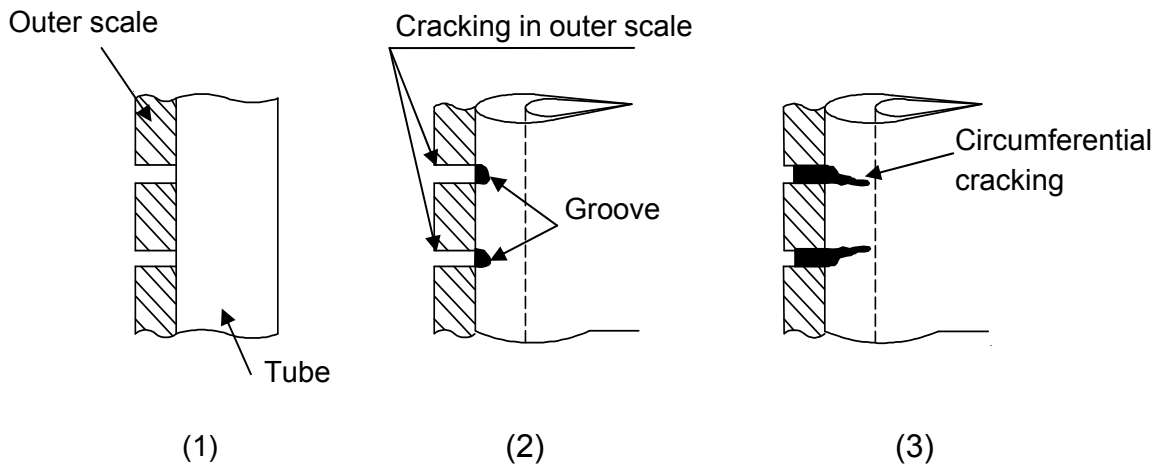


Fig.1.34 Diagram of circumferential cracking damage



**Fig.1.35** Damage mechanism of circumferential cracking

なお、これらの還元腐食（硫化腐食と溝状腐食）については、後述するように、米国では、耐食性の高い材料を火炉管に肉盛溶接する方法が採られている。しかし、欧州、特にドイツでは、火炉を還元腐食雰囲気にするると還元腐食（硫化腐食と溝状腐食）が避けられないとの経験から、火炉近傍の酸素濃度を+0.2%に設定するように規定されている。このように、材料面からだけでなく、運用面からの対策も採られている。

## 1.2.4 国内外の腐食防止対策の現状

### 1.2.4.1 国内

国内ユニットにおける設備面での還元腐食における対策状況を **Table 1.4** に示す。現状では、損傷が激しい部位のパネル取替や短管取替を一般的に実施している。取替管が不足していたり、工程が短い場合においては、硫化腐食による損傷に限り、現地溶射や管と同材による肉盛溶接といった補修方法を応急的に実施している。

溝状腐食の場合には、き裂の上から溶射すると、き裂が残存することとなり、運転中に、そのき裂が起点となって損傷することが懸念される。また、き裂の上から肉盛溶接すると、溶接熱の影響で、き裂が進展することが懸念される。したがって、溝状腐食の場合には、現地溶射や管と同材による肉盛溶接は実施されていない。

**Table 1.4** Countermeasures against corrosion of water wall in domestic boilers

Countermeasure	Sulfide corrosion	Circumferential cracking	Remarks
Tube replacement and/or Panel replacement	○	○	
Thermal spraying	△	×	No circumferential cracking
Build up welding	△	×	No circumferential cracking
Thermal sprayed panel replacement	○	○	

○ : Commonly conducted    △ : Temporally conducted

石炭焚きボイラでは、燃焼ガスに含まれる  $H_2S$  に起因する硫化腐食と石炭の燃焼灰によるエロージョンによる減肉の抑制のため、HVOF 溶射やプラズマ溶射が適用されている。

京ら<sup>26)</sup>は  $Cr_3C_2$ -25mass%NiCr (Ni:Cr = 80mass%:20mass%, 以下  $Cr_3C_2$ -NiCr) を用いて HVOF 溶射と大気プラズマ溶射 (Atmospheric Plasma Spraying) した溶射皮膜の調査を行った。溶射皮膜は、摩耗減肉, 腐食減肉, 割れ, 剥離などにより著しく損傷を受け, 2年程度の使用でメンテナンスが必要となったことが報告されている。

Fig. 1.36 は 1%Cr 鋼管 (火 STBA21S) に溶射皮膜の厚さを変えて施工し, 電気炉大気中で室温→500°C (昇温速度 0.17°C/s) →炉外に出して大気冷却(冷却速度約 0.18°C/s) のヒートサイクルを 10 回繰り返したものである<sup>27)</sup>。膜厚が 500  $\mu m$  を超えると割れが発生しやすい傾向にある。また, 割れは基材まで貫通しており, 燃焼ガスや石炭灰中の腐食性成分が割れの中に浸入すると, 基材との界面で腐食が進行し, 溶射皮膜の剥離を促進する可能性を示唆している。

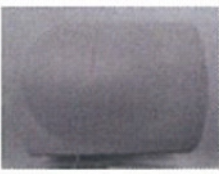
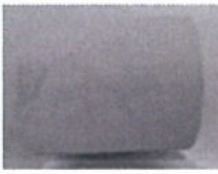

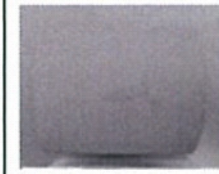
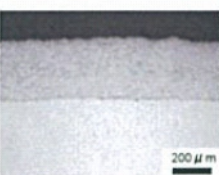
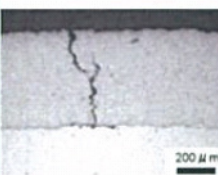
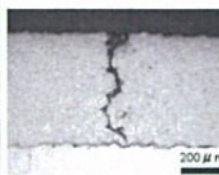
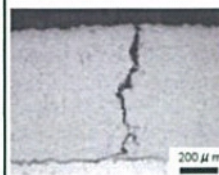
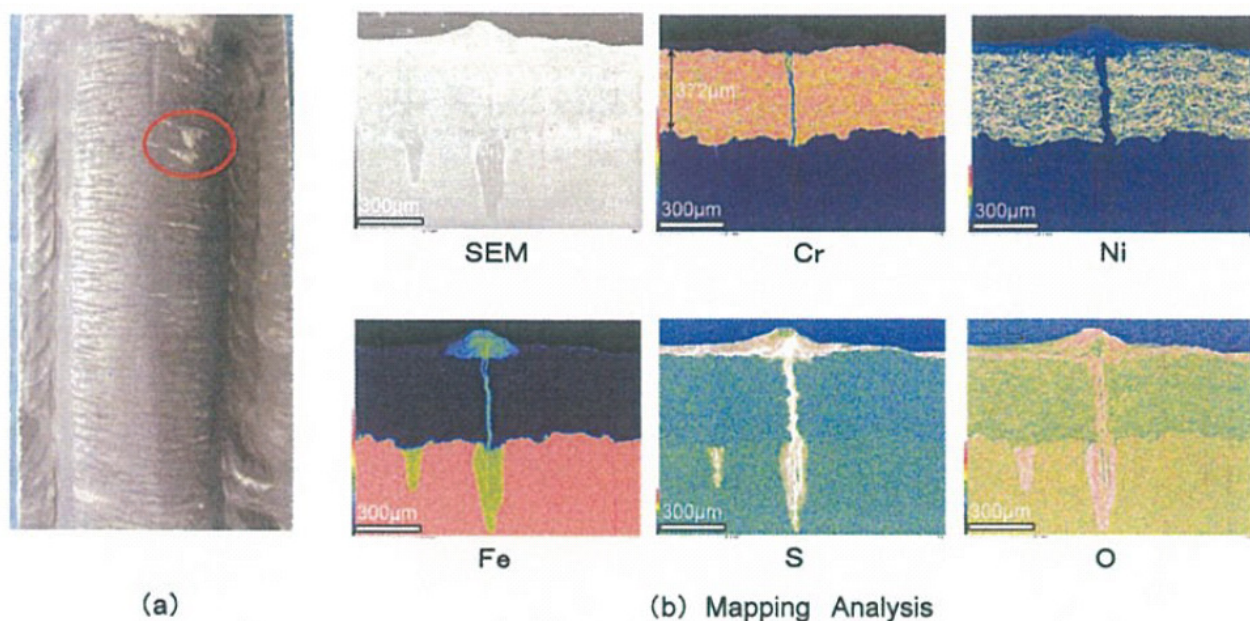
		Thickness of spray coating ( $\mu m$ )			
		325	530	620	720
Appearance after heat cycle test.		No Crack			
	Cross-section microstructure.				

Fig.1.36 Receptivity to crack of thermal sprayed coatings after heat cycle test



減肉がそれほど顕著でなかった既設管に現地溶射し、2年を経過した溶射皮膜の断面状況を Fig. 1.37 に示す<sup>27)</sup>。溶射皮膜表面に多数の溝状模様が観察され、断面調査結果から、溶射前にブラスト処理して除去できなかったと考えられる溝状腐食部と溶射層に生じた割れが連結していることがわかる。ボイラの運転が長期化すると蒸発管に生じる熱応力が溝状腐食部に集中するため、経年的に残存している溝状腐食部の数に対応して、溶射層に割れが生じる可能性もあり、さらなる溝状腐食の増加が懸念される。

新管への溶射については、蒸発管の減肉をある程度、軽減できると考える。しかし、一度腐食減肉が発生した蒸発管に対しての溶射は、その腐食箇所への熱応力の集中に起因して溶射皮膜に割れが伝播するため、溝状腐食の進行を抑止できなかった。

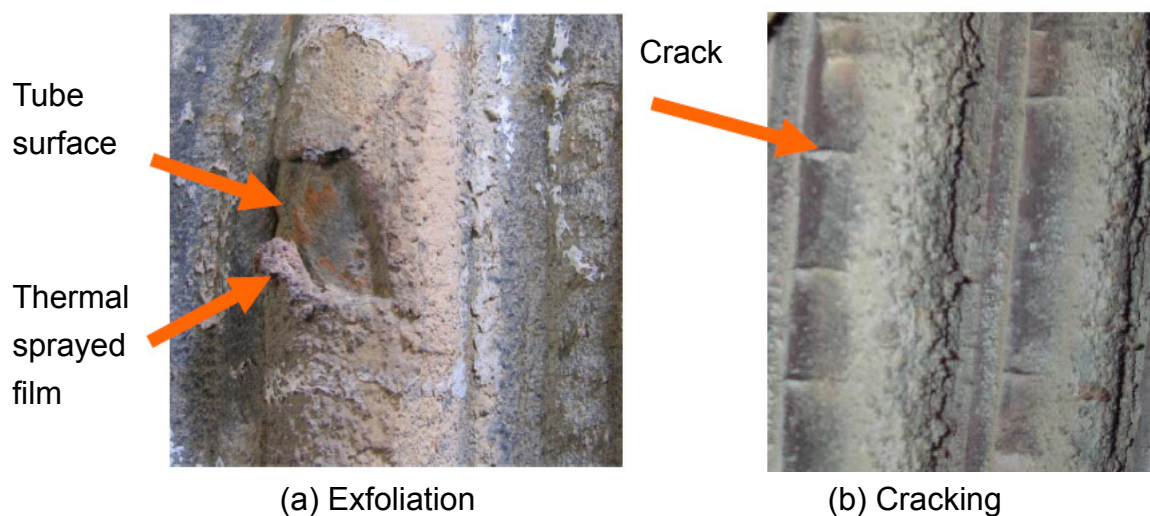


**Fig.1.37** External view and cross-sectional EDS elemental mapping of furnace side of water wall tube after 2 year service. Thermal spray coatings were constructed on an existing tube at site.

その他の溶射材料として、実績のある  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ,  $50\text{Cr-50Ni}$ <sup>28)</sup> の他、Fe-Si 系化合物<sup>29)</sup> が紹介されている。他にスプレー方式による低コストかつ施工が容易な耐硫酸化腐食コーティングとして、 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{C}_3/\text{TiO}_2$ <sup>30)</sup> などが報告されている。

石炭焚きボイラへ適用し、数年が経過した溶射膜の外観状況を Fig. 1.38 に示す。図に示すように溶射膜に剥離や割れが認められた<sup>25)</sup>。

現状では、いずれの溶射材料も、剥離せず、例えば10年以上安定して存在したという報告はなされていない。石炭焚きボイラ火炉壁で生じる熱応力やその繰り返しに対して、上記のように、溶射施工は恒久的な減肉対策ではなく、あくまでも応急的な対策であると考えざるを得ない。



**Fig.1.38** Case of exfoliation of thermal sprayed film

#### 1.2.4.2 米国

Chou ら<sup>31)</sup> は比較的高い濃度の硫化水素を用いて様々な材料の腐食試験を行った。**Table 1.5** にその結果を示す。炭素鋼や低合金鋼の腐食量は1~1.3mm/y であり, SUS304 では0.2~0.3mm/y と著しく低下する。これは腐食生成物がFeの硫化物からCr酸化物に替わったからである。Cr酸化物やCr硫化物はFeの酸化物や硫化物と比べて成長速度がかなり小さいためである。SUS309はさらに低い腐食速度を示し, Alloy 671 (48%Cr-51.5%Ni-0.05%C)やCrコーティングした炭素鋼はさらにずっと低い腐食速度を示している。Cr量が増えるにしたがって合金の耐食性が向上するのがわかる。

**Table 1.6** は酸化による重量増を示している。Cr量の比較的多いSUS310, SUS446, Alloy 671では, 炭素鋼よりもずっと低い酸化量を示し, 耐食性が良好であることがわかる<sup>32)</sup>。

**Table 1.5** Corrosion of various materials in N<sub>2</sub>-5CO-16CO<sub>2</sub>-10H<sub>2</sub>O-0.5H<sub>2</sub>-2H<sub>2</sub>S at 482°C for 4000h

Alloy	Corrosion rate, mm/yr (mpy)
Carbon steel	1.04 (41)
2.25Cr-1Mo	1.32 (52)
Type 304	0.2 (8.2)
Type 304L	0.3 (12.0)
Type 309	0.04 (1.6)
Alloy 800	0.33 (13.0)
Alloy 671	0.005 (0.18)
Chromized carbon steel	0.006 (0.25)
Chromized carbon steel	0.008 (0.32)
Chromized 2.25Cr-1Mo	0.007 (0.28)

Source: Ref 26

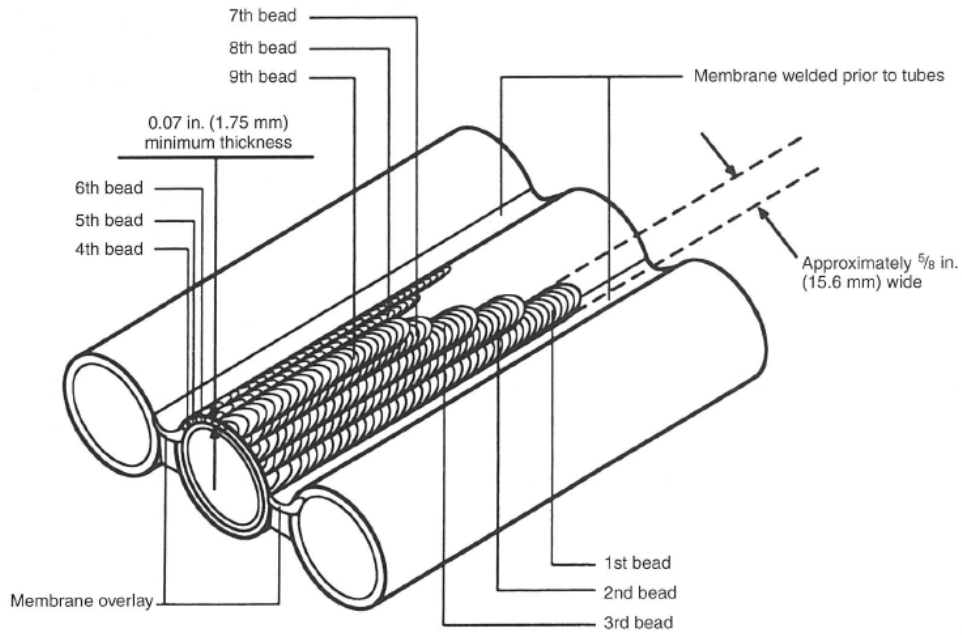
**Table 1.6** Weight gain ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) of several alloys after testing in  $\text{N}_2$ -10 $\text{CO}$ -5 $\text{CO}_2$ -10 $\text{H}_2\text{O}$ -0.1 $\text{H}_2\text{S}$ -600ppm HCl at 400 and 500°C for 3000h

Alloy	400 °C (752 °F)	500 °C (932 °F)
Carbon steel	25.0	90.0
50Ni/50Cr, sprayed coating	...	9.5
Aluminized (A)	8.0	...
Aluminized (B)	5.5	8.8
Fe-27Cr-6Al-2Mo	...	3.8 (2000 h exposure)
FAL (Fe-13Cr-4Al)	3.1	0.1
Ferralium (Fe-25Cr-5Ni-4Mo)	0.7	2.1
44-LN (Fe-26Cr-5Ni-1.5Mo)	0.8	0.5
Monit (Fe-25Cr-5Ni-4Mo)	0.3	0.7
29-4-C (Fe-28Cr-4Mo)	0.2	1.1
29-4-2 (Fe-29Cr-4Mo-2Ni)	0.2	0.9
E Brite (Fe-26Cr-1Mo)	0.7	0.8
Fecralloy (Fe-16Cr-5Al-0.35Y)	0.6	0.6
Fecralloy (Fe-19Cr-5Al-0.32Y)	0.7	0.7
Fecralloy (Fe-20Cr-5Al-0.34Y)	0.7	0.4
Fecralloy A (Fe-16Cr-4.5Al-0.26Al)	0.2	0.2
GE2541 (Fe-26Cr-5Al-0.45Y)	0.6	0.4
Type 310	0.7	0.6
Type 310Nb (0.8Nb)	0.4	0.3
Alloy 800H	0.3 (1500 h exposure)	0.3 (1500 h exposure)
Type 446	0.5	0.3
Alloy 671	0.6	0.5
Chromized 2.25Cr-1Mo	0.3	0.2
Chromized carbon steel	0.2	0.3

Source: Ref 27

初期のころの肉盛溶接は手溶接による一時的な補修溶接であったが、米国では1980年代中ごろより、多くの種類の燃料を燃やす産業用ボイラを対象に、Fig. 1.39に示すように、MAG溶接を用いた管肉盛溶接技術が適用され<sup>33)</sup>、やがて大型の石炭焼きボイラへと適用が展開されるようになった。

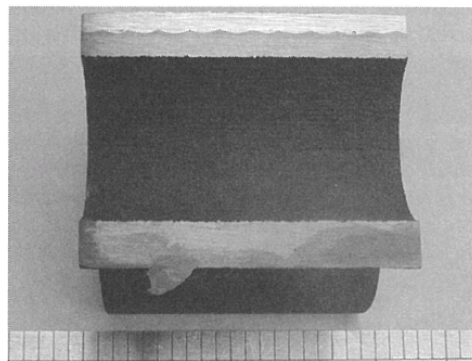
例として、Fig. 1.40は、SUS312を肉盛溶接し、超臨界圧ボイラに挿入し、6.5年後に抜き取って調査した火炉壁管の断面を示す<sup>34)</sup>。Fig. 1.40(a)は管の横断面を示し、Fig. 1.40(b)は長手方向の断面を示す。肉盛溶接部は優れた耐食性を示し、割れは全く認められなかった。



**Fig.1.39** Overlay weld beads applied to cover the water wall during GMAW overlay welding process



(a) Transverse cross section



(b) Longitudinal cross section

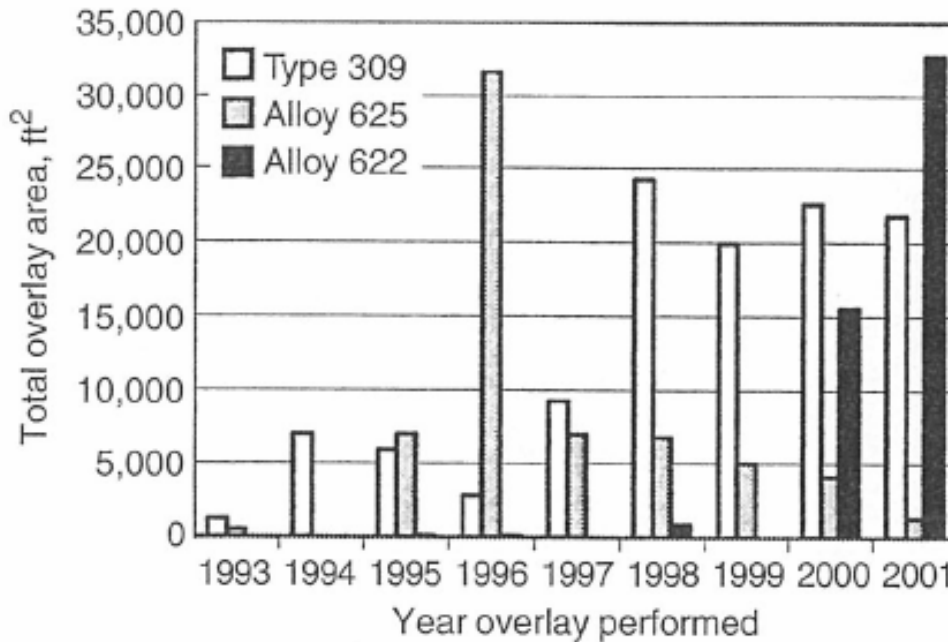
**Fig.1.40** Macro cross section cut from a Type 312 overlay waterwall panel sample obtained from a supercritical unit showing the overlay after 6.5 years of service the scale is in inches, 1.0in=25.4mm

MAG溶接による管への肉盛溶接技術は、1993年より肉盛溶接施工の実績があり、肉盛溶接材料としては、SUS309、Alloy 625、Alloy 622といった溶接材料が多く実機ボイラへ適用されている<sup>35)</sup>。Table 1.7に上記3種類の溶接材料の成分を示す。

Fig. 1.41は石炭焚きボイラ（亜臨界圧や臨界圧ボイラを含む）火炉壁への肉盛溶接適用の総面積の推移を示したものである<sup>35)</sup>。SUS309は主として亜臨界圧ボイラ向けで使用された。またAlloy 625は最近、使用中の割れが報告されており、その適用が減少傾向にある。そしてAlloy 622は、SUS309に比べて母管との熱伸び差が小さいため、主として超臨界圧ボイラで2003年頃から適用されるようになった。Alloy 622は、現在でも多くの石炭焚きボイラで採用され、耐食性に優れていることが明らかにされつつある。

**Table 1.7** Chemical compositions of the overlay welded metal (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Co	V	Fe	W	Nb+Ta	Al	Ti	Ni
Alloy622 wire rod deposit metal	0.003	0.04	0.15	0.010	0.001	21.2	13.4	0.05	1.0	0.05	4.6	3.0	-	-	-	Bal.
Alloy625 wire rod deposit metal	0.01	0.02	0.01	0.003	0.001	22.1	8.2	0.01	-	-	0.31	-	3.4	0.2	0.28	Bal.
SUS309 wire rod deposit metal	0.05	0.44	1.58	0.018	<0.001	23.2	-	-	-	-	Bal.	-	-	-	-	13.7



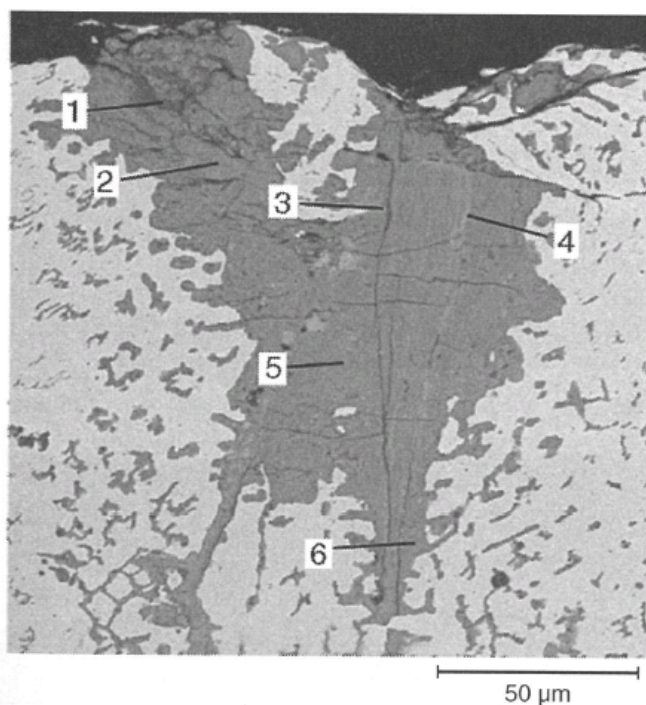
**Fig.1.41** Chronology of total area of the weld overlay applied to the water walls of coal-fired boilers (both subcritical and critical units) from early 1990s to 2001 as a function of the year of application for Type309, Alloy 625, Alloy 622 by a weld overlay application company. The data covers only field application overlays.  $1.0\text{ft}^2=0.093\text{m}^2$

次項以降は、実機ボイラへの適用実績の多い、SUS309 肉盛溶接部、Alloy 625 肉盛溶接部の長時間使用における問題点について、文献調査の結果をそれぞれ述べる。

## 1.2.5 肉盛溶接材料の問題点

### 1.2.5.1 SUS309

超臨界圧ボイラ火炉壁の SUS309 肉盛溶接管において、10 年使用後に溝状腐食が認められた。Fig. 1.42 は走査電子顕微鏡による溝状腐食割れ部の組織分析結果を示す<sup>36)</sup>。円周割れ中の腐食生成物は、S 分を伴い Cr と Fe が豊富である。SUS309 の割れ部に存在する腐食生成物は、酸化物と硫化物を伴っており、これにより SUS309 の溝状腐食の割れ部先端では硫化と酸化の両方が生じていると考えられる。



**Fig.1.42** Scanning electron micrograph (backscattered electron image) showing the corrosion products in a circumferential groove formed in Type 309 overlay on the water wall of a supercritical boiler after 10 years of service. The results of the semi-quantative EDX analysis of the corrosion products at different locations are as summarized bellow.

- 1: 62.2%Cr, 29.2%Fe, 4.6%Mn, 1.7%Ni, 1.4%S
- 2: 40.7%Cr, 39.5%Fe, 4.2%Mn, 4.1%Ni, 8.4%S,2.4%Si
- 3: 28.0%Cr, 59.8%Fe, 2.6%Mn, 4.5%Ni, 2.9%S,1.5%Si
- 4: 18.1%Cr, 62.4%Fe, 1.5%Mn, 4.7%Ni, 11.6%S,1.0%Si
- 5: 46.8%Cr, 40.2%Fe, 2.3%Mn, 2.2%Ni, 5.8%S,2.2%Si
- 6: 45.8%Cr, 43.2%Fe, 3.2%Mn, 2.3%Ni, 3.5%S,1.5%Si

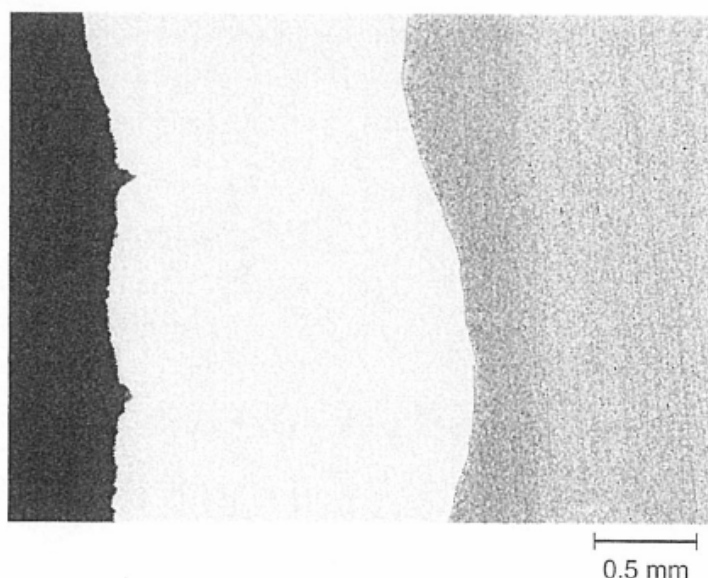


### 1.2.5.2 Alloy 625

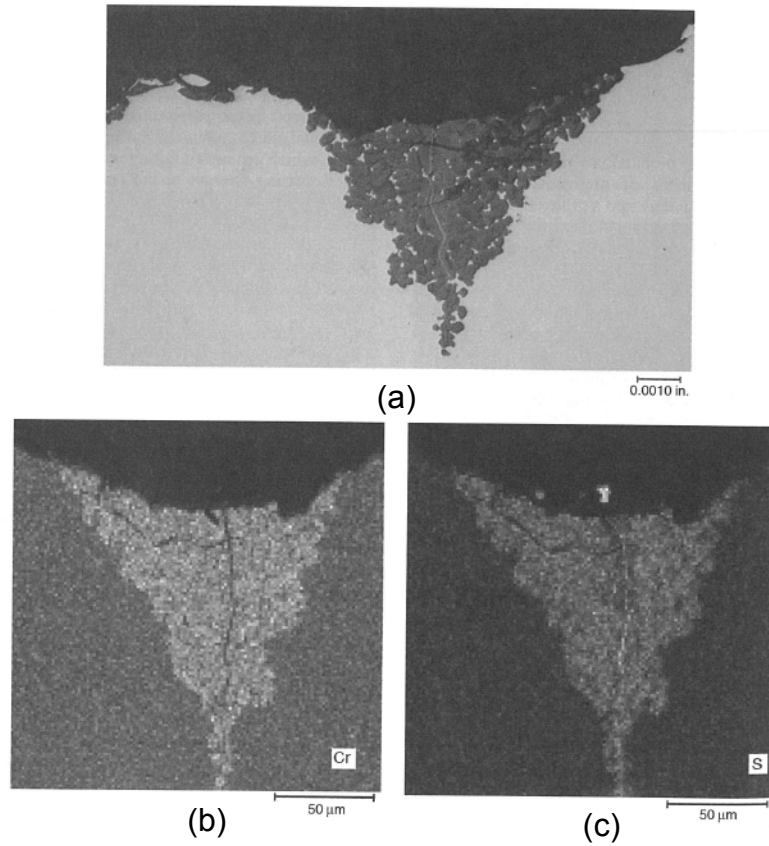
超臨界圧ボイラで1年使用後のAlloy 625肉盛溶接管のクラウン部に認められた鋭い小さな溝状腐食の割れをFig. 1.43に示す<sup>35)</sup>。円周方向に小さなくぼみが2つ認められている。Fig. 1.44に示すように、この部分を電子顕微鏡で元素分析をした結果、2つの割れ部には主に高Cr硫化物が生成していることがわかる<sup>35)</sup>。

Luerら<sup>37)</sup>は、Alloy 625肉盛溶接部で、主にCrが多い硫化物の中にNiが多い硫化物の形成を観察している。Alloy 625肉盛溶接部のように、60%程度のNiを含んだNi基合金では、538°C以上の温度で硫化の感受性が高くなることが言われている。Ni硫化物は、Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の共晶温度635°C以上で溶けるため、Ni硫化物の生成により、硫化が急速に加速すると考えられている。

また、Alloy 625は593°C以上の温度で $\gamma''$  (Ni<sub>3</sub>Nb)の析出が生じ、時効硬化することが知られている。Fig. 1.45に肉盛溶接部表面からの硬さ分布を示す<sup>35)</sup>。MAG溶接で肉盛溶接したAlloy 625肉盛溶接部の硬さは通常HRC23~25(245HV程度)である。図から、肉盛溶接部のごく表面近傍ではHRC45(450HV)程度に硬化していることがわかる。このように、ボイラ内の火炎に局部的に曝され、593°C以上に加熱されたAlloy 625肉盛溶接部の表面では、時効硬化が生じ、やがて割れが生じるものと考えられている。

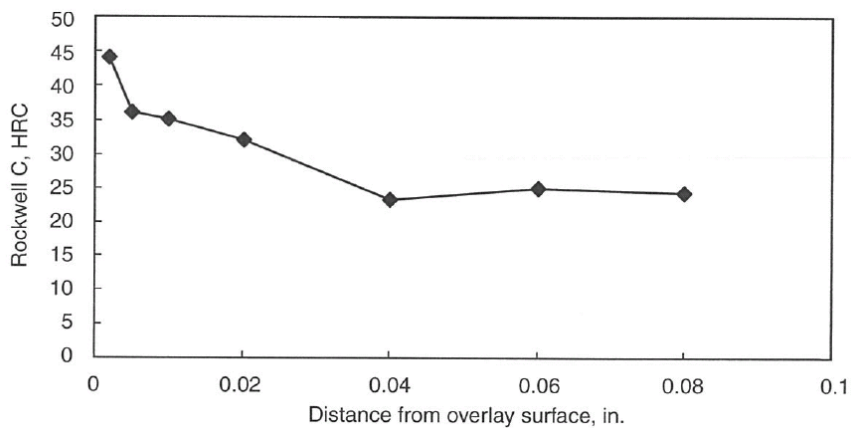


**Fig.1.43** Optical micrograph showing the initial development of two tiny circumferential grooves formed on the Alloy 625 overlay at the crown bead of a waterwall tube in a supercritical unit after 1 year of service. The metallographic mount was in the longitudinal cross section.



**Fig.1.44** Optical micrograph showing circumferential groove formed on the Alloy625 in Fig.1.45.

- (a)Optical micrograph of a circumferential groove
- (b)Chromium x-ray dot map for the corrosion products inside the groove
- (c) Sulfur x-ray dot map for the corrosion products inside the groove.



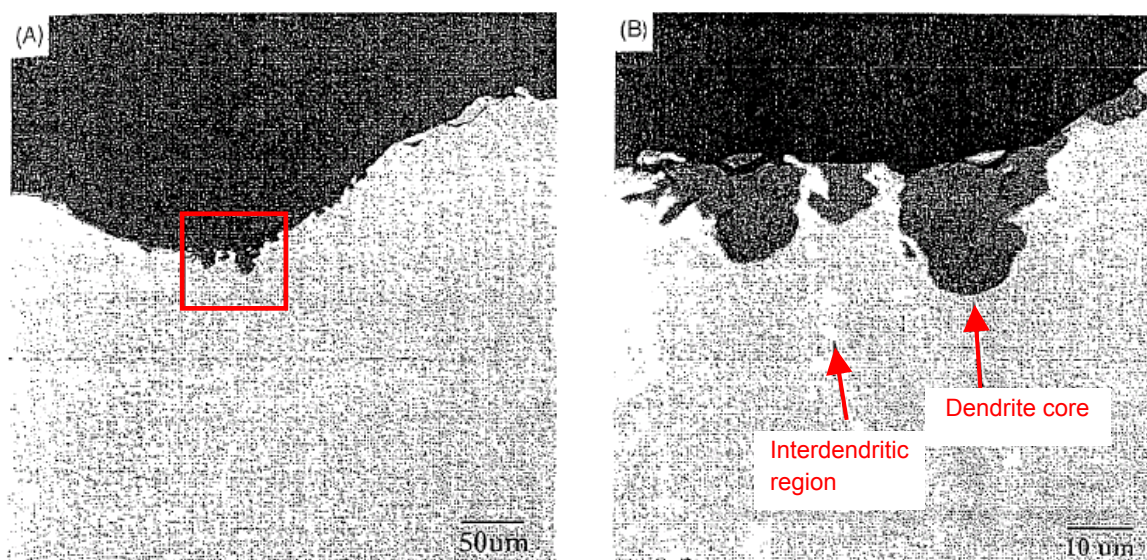
**Fig.1.45** Hardness profile measured using Vickers hardness tester with a 500g load as a function of the distance from the overlay surface for Alloy 625 weld overlay on the water wall of a supercritical boiler after 1 year of operation when circumferential grooves

Table 1.8 に Alloy 625 溶接金属部の成分分析結果を示す<sup>37)</sup>。Alloy 625 については、凝固過程の溶接金属中において、凝固組織であるデンドライトコアとデンドライト間領域で Mo および Nb の偏析が生じ、デンドライトコアの方がデンドライト間領域よりも、Mo は約 2~4%、Nb は 4~5%程度低下する。これによってデンドライトコアの先端部分では局部的に耐食性が減少し、腐食がより進行することになる。

**Table 1.8** EPMA spot analysis results for Alloy625 weld metal (mass%)

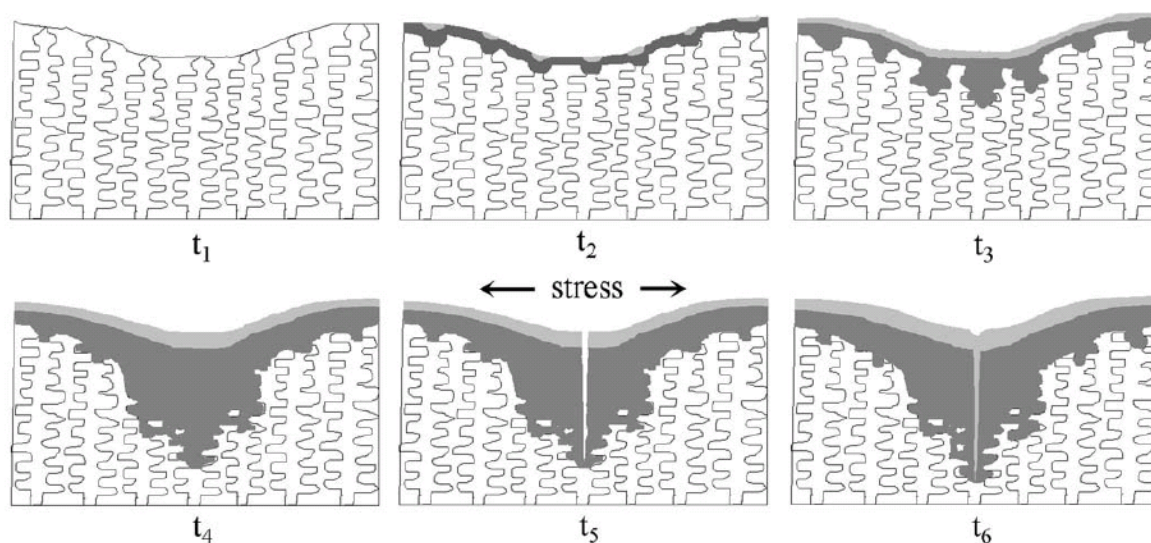
Location	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb
Dendrite core	65.7-66.0	21.0-22.4	7.9-8.1	1.6	1.8-1.9
Interdendritic region	58.4-59.7	18.9-20.8	9.7-12.0	1.3-1.4	5.8-7.1
ERNiCrMo-3 Filler metal	58 min.	20-23	8-10	5 max.	3.15-4.15

Fig. 1.46 に Alloy 625 溶接金属部に生じた溝状腐食のごく初期の状態の電子顕微鏡組織を示す<sup>37)</sup>。Table 1.8 に示したように、Mo および Nb 量の比較的低いデンドライトコアの先端部分で腐食が進行している様子がわかる。



**Fig.1.46** Backscattered electron images showing preferential corrosion of dendrite cores in the valley of weld ripples in Alloy625 weld metal

石炭焚きボイラの Alloy 625 肉盛溶接部の溶接金属において，酸化および硫化が時間ともに進行し，割れが生じる様子を模式的に示した図を Fig. 1.47 に示す<sup>37)</sup>。最初に表面に酸化スケールが生じ ( $t_1$ - $t_3$ )，それらが徐々に成長してついに連結する ( $t_4$ )。スラグがはがれたり，応力が作用して酸化スケールに引張応力が作用すると，脆い酸化スケールに割れが生じる ( $t_5$ )。硫黄 (S) は酸化スケールの割れを通して内部まで拡散するため，酸化スケールの割れの中に S の突起状の分布が認められるようになる ( $t_6$ )。



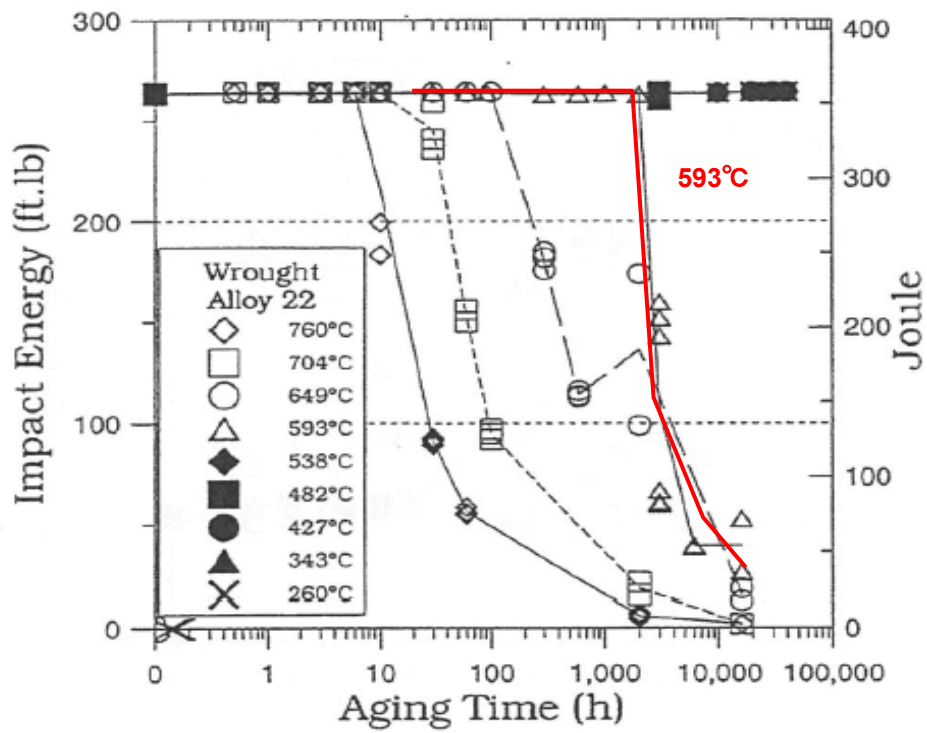
**Fig.1.47** The proposed model shows preferential attack of the dendrite cores and a bilayered multiphase corrosion scale that eventually cracked at some critical combination of environmental, mechanical, and metallurgical factors

### 1.2.5.3 Alloy 622

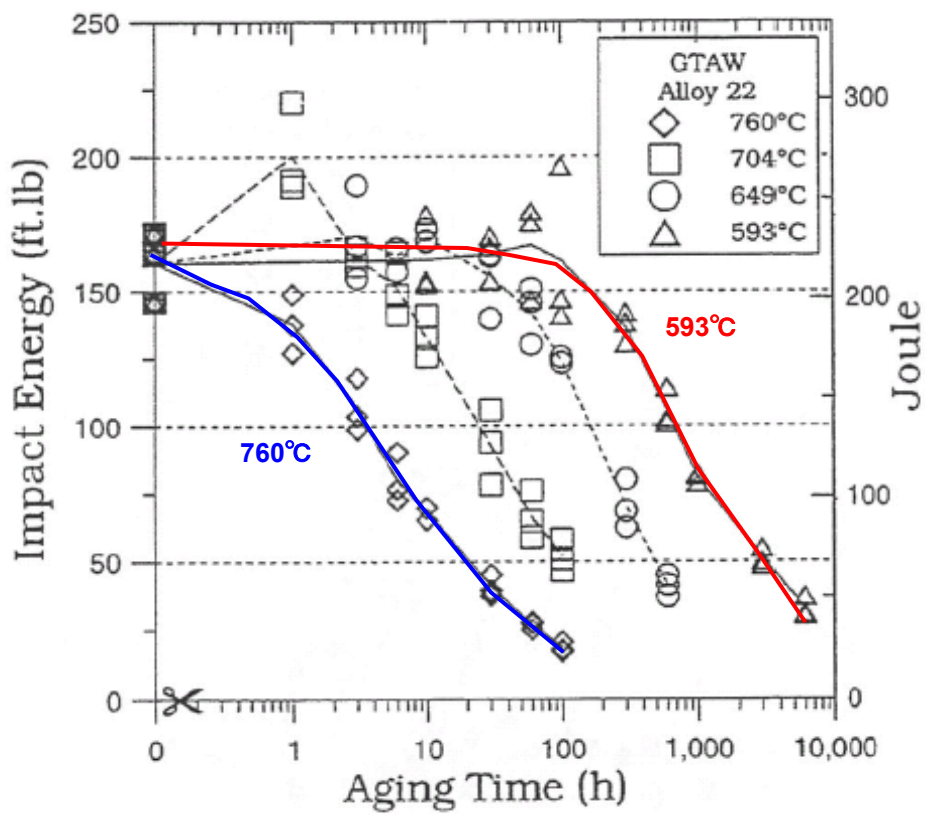
石炭焚きボイラの火炉壁の耐食肉盛溶接材料として、米国の適用実績を検討すると、Alloy 622 は最も広く適用され、現在の時点では、石炭焚きボイラの腐食環境下で最も高い耐食性を有している。

Alloy 625 に比べ、Alloy 622 の時効試験データは少ないが、**Fig. 1.48 (a)**に Alloy 622 板材の時効時間と吸収エネルギーのグラフを示す<sup>38)</sup>。593°C (符号：△) では 3000 h 以上で吸収エネルギーは低下し始め、15000 h では 100J 以下になる。また、538°C (符号：◆) 以下の温度では長時間の吸収エネルギーは低下しない傾向にある。このように 550～600°C 付近に吸収エネルギーの低下限界すなわち、析出物析出による時効脆化の境界があると考えられる。

また、**Fig. 1.48 (b)**に Alloy 622 の TIG 溶接部の時効時間と吸収エネルギーのグラフを示す。593°C (符号：△) では 100h 以上で吸収エネルギーは低下し、760°C (符号：◇) では直ちに吸収エネルギーが低下することがわかる。



(a) Wrought Alloy 622



(b) GTAW Alloy 622

**Fig. 1.48** Impact energy for Alloy 622 as a function of aging temperature and aging time

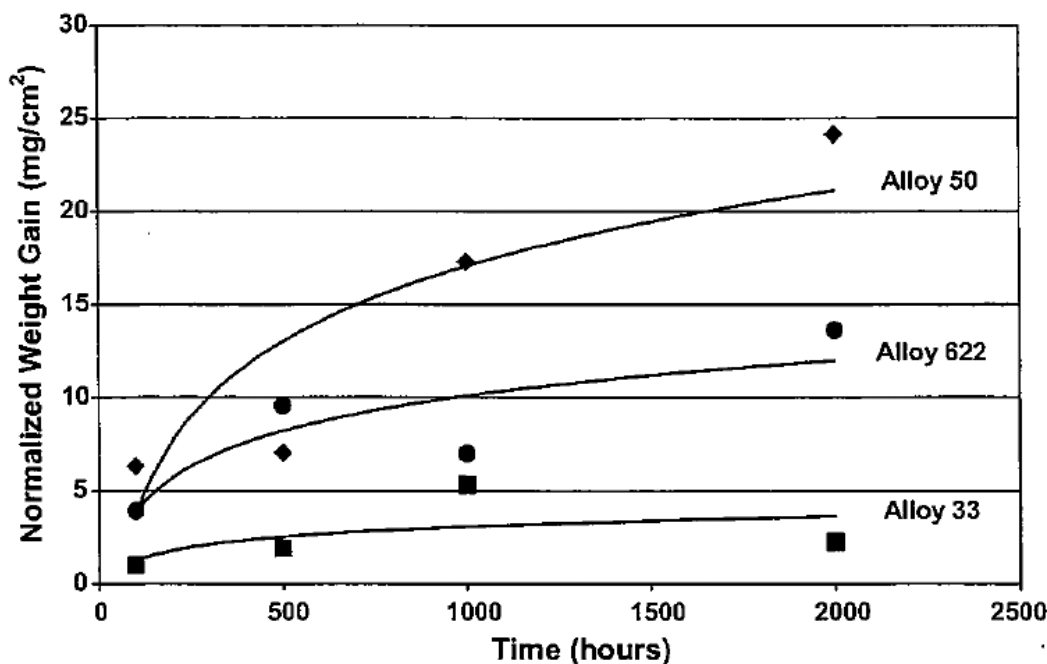
すでに示したように SUS309 肉盛溶接部および Alloy 625 肉盛溶接部の溝状腐食による割れが石炭焚きボイラの火炉壁管で認められたため、Fig. 1.41 に示したように、米国では近年 Alloy 622 の実機ボイラへの適用が進められている。本論文でも、第4章～第5章で詳細に述べるが、Alloy 622 肉盛溶接パネルの実缶試験を実施中である。

米国では、日本国内よりもさらに5分の高い石炭を使用しており、Alloy 622 に替わる新しい材料の研究も盛んに行われている。一例として、近年、米国で行われている、33%Cr を含む Alloy 33 について次項で述べる。

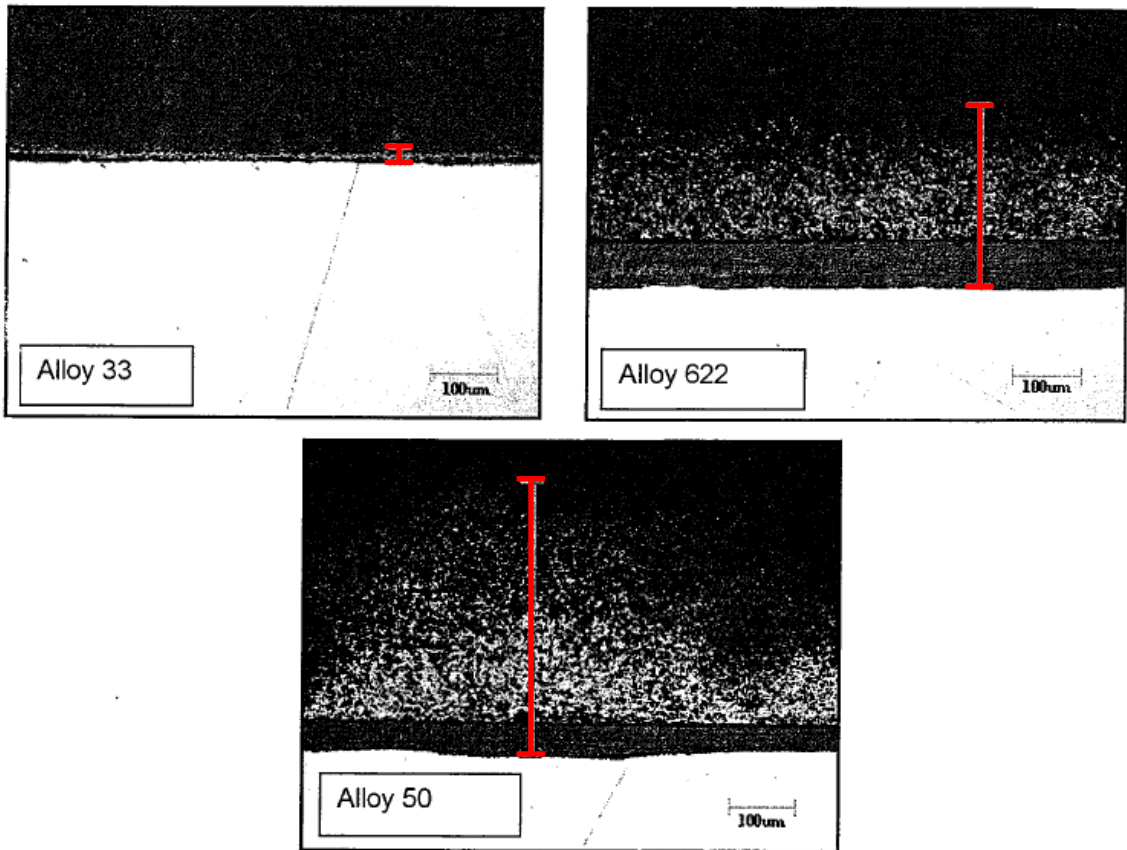
#### 1.2.5.4 Alloy 33

Alloy 33 の代表成分は、33%Cr-32%Ni-Fe で、Cr-Ni-Fe 系で構成され、それぞれをほぼ同量ずつ含む材料である。Alloy 622 よりも Cr 量が多いので耐食性が良好で<sup>39,40)</sup>、Ni 量が少ないため、材料コストが安価であるという特徴をもつ。

Fig. 1.49 に示すように、最大 2000h までの腐食試験では、Alloy 622 よりも耐酸化性に優れている。なお、比較材の Alloy 50 の代表成分は、20%Cr-11%Mo-14%Fe-Ni である。2000h での腐食試験片の断面組織を Fig. 1.50 に示す。表面の酸化スケールは、Alloy 622 に比べ、Alloy 33 の方がかなり薄いことがわかる。



**Fig.1.49** Normalized weight gain data for 100,500,1000 and 2000h exposures to the mixed oxidizing/ sulfidizing simulated combustion gas comprised of  $82.88\text{N}_2+10\text{CO}+5\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O}+0.12\text{H}_2\text{S}$  at  $500^\circ\text{C}$



**Fig.1.50** Cross section micrographs of as exposed coupons from 2000hr isothermal exposure to mixed oxidizing/ sulfidizing gas  
(a) Alloy 33 (b) Alloy 50 and (c )Alloy 622  
Red line indicates thickness of total corrosion scale



石炭焚きボイラ向け火炉壁の耐食材料について一般論文を調査した。材料系と成分、該当する論文につき、その調査結果を Table 1.9 に示す。

**Table 1.9** Candidate of corrosion-resistant materials for the coal fired boiler

<b>Alloy</b>	<b>Chemical composition</b>	<b>Corresponding Report</b>
Type 430	18%Cr-Fe	Ref.41
Alloy 446	26.5%Cr-0.2%N-Fe	Ref.42
Type 309	22%Cr-14%Ni-Fe	Ref.35, 43
Type 312	29%Cr-9%Ni-Fe	Ref.44
HR3C	25%Cr-20%Ni-0.25%N-Fe	Ref.42
Alloy 625	21%Cr-9%Mo-4%Fe-4%Nb-Ni	Ref.35,37
Alloy 622	21%Cr-13%Mo-4%Fe-3%W-Ni	Ref.39,40
45TM	27%Cr-23%Fe-2.8%Si-Ni	Ref.42
Alloy 33	33%Cr-33%Ni-Fe	Ref.39,40
Alloy 50	20%Cr-14%Fe-12%Mo-2%W	Ref.39,40

### 1.2.6 石炭焚きボイラ火炉腐食に関する本研究の目的

近年の石炭焚きボイラにおいては、環境保護の観点から低NO<sub>x</sub>化が推進されており、それによって、石炭中のS分により生成するH<sub>2</sub>Sを主要因とした、還元腐食（硫化腐食や溝状腐食）によるボイラ火炉壁管の損傷が顕在化してきている。

米国では火炉壁管損傷対策として、ステンレス鋼やNi基合金の肉盛溶接が盛んに行われており、また国内では、肉盛溶接に比べて比較的安価な溶射が先行して採用されていた。しかし、溶射皮膜では数年後に割れが認められ、溝状腐食による割れを完全に抑制することはできないことがわかってきた。

文献調査等の結果、先行する米国では、肉盛溶接材料としてNi基合金 Alloy 622 が最も実績があり、信頼性の高い肉盛溶接材料であることがわかった。

そこで、本研究では、Alloy 622 肉盛溶接管を用いて耐食性評価試験を行い、Alloy 622 の耐食性を確認する事を目的とした。さらに Alloy 622 肉盛溶接パネルを国内の超臨界圧ボイラの火炉壁に一部挿入して実機試験も行い、長時間における耐久性の評価を行った。

## 第2章 回収ボイラ向け 25%Cr 系被覆アーク溶接棒の開発

### 2.1 緒言

ソーダ回収ボイラは、パルプ工程で排出されるナトリウム塩と硫黄からなる薬品とパルプ原料（主として木材）中の有機分を含む廃液（黒液）を燃焼させることにより薬品を回収するとともに蒸気を発生させる役目を持っている。

回収ボイラ火炉へ供給される黒液は 25～35%前後の水分を含むため、これを燃焼させることにより黒液中の水分を取り除き乾燥させる。水分が取り除かれた黒液の大部分は、チャーと呼ばれ、再び燃焼させることにより、硫化ソーダ ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) に還元される。

このような過酷な環境で使用される回収ボイラには、以下のような問題が発生することが報告されている<sup>6)</sup>。すなわち、①火炉下部還元ゾーンにおける燃焼ガスによる高温腐食、②火炉下部に滞留するスメルト（硫化ソーダ ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) と炭酸ソーダ ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )）による火炉管の腐食、③回収薬品である  $\text{Na}_2\text{S}$  によるイオウ蒸気および硫化水素による硫化腐食などである<sup>6, 7)</sup>。

スメルト腐食による火炉管の腐食防止のため、従来より管表面を高 Cr 系ステンレス鋼で被覆した二重管（コンポジット管）の採用<sup>10)</sup>、火炉管表面への高 Cr 鋼溶射<sup>11)</sup>あるいは高 Cr（18%Cr）系の肉盛溶接などが行われている<sup>8)</sup>。

ところが近年では、黒液を高濃度化する試みや高温高圧の回収ボイラが採用されており、火炉下部の腐食環境が一層厳しくなっている。そのため、前述の 18%Cr 系肉盛溶接材料を用いた火炉管は腐食量 0.3mm/年以上の大きな減肉速度となる場合がある。これは、スメルトによる腐食が、材料中の Cr 量に強く依存しており、Cr 量が 12～18%では腐食量が大きくなるためである<sup>45)</sup>。そのため現用の 18%Cr 系肉盛溶接管は、すでに海外で採用されている SUS304 あるいは SUS310 を外層とする二重管に比べて耐食性が劣っていると言われている。

以上のことから、現用の 18%Cr 系肉盛溶接材料に替わる新しい耐食肉盛溶接材料の開発が望まれている。そこで、本研究では、18%Cr 系肉盛溶接材料よりも高い耐食性を持ち、これと同等の曲げ加工性および溶接作業性を有する 25%Cr 系肉盛溶接材料の開発を行った<sup>46)</sup>。

## 2.2 新肉盛溶接材料の開発方針

新溶接材料に必要な化学組成および特性は以下の方針により決定した。

### (i) 化学組成

十分な耐食性を確保するため、炭素鋼管に肉盛溶接を行った際の溶接金属中の Cr 量は 20%以上とする。

### (ii) 曲げ加工性

火炉管パネルに肉盛溶接後、火炉壁製作のためパネルを曲げるので、肉盛溶接部の曲げ特性として、表曲げおよび側曲げ試験において溶接ままで曲げ角度は 60° 以上とする。

### (ii) 溶接作業性

工場での肉盛溶接施工の効率を考えると、溶接作業性は重要な因子である。溶接士の技量にもよるが、溶接作業性が悪く、ビード外観が良好でないと、肉盛溶接施工の後、補修溶接等の付帯作業が生じ、施工効率の低下を招くこととなる。そこで、現用材（市販の 18%Cr 系肉盛溶接棒：ES430Nb-16）と同等以上の溶接作業性を有することとした。

さらに、現場での溶接条件のばらつきを考慮し、広い溶接条件（溶接姿勢、溶接電流、溶接速度等）範囲を有するものが望ましい。

## 2.3 供試材料および実験方法

### 2.3.1 供試材料

Table 2.1 に本研究で試作した 21~25%Cr 系溶接材料および母材炭素鋼 SS400 ならびに炭素鋼管 STB410 の化学組成を示す。溶接棒はすべて  $\phi$  3.2mm の被覆アーク溶接棒である。本研究では 8 種類の溶接棒を試作した。それぞれ溶接棒の溶接作業性において、フラックス成分を最適化している。AMF-1~AMF-4 は 21~22%Cr を含み、3~9%の Ni と少量の Cu を含んでいる。一方、F-1~F-4 は 23~25%Cr で Ni を含まないフェライト系の溶接棒である。フェライト系ステンレス鋼溶接金属の微細化には、Nb, Al の添加が有効であることが知られている<sup>47)</sup>。そこで Al を 0.01~0.16%, Nb を 0.36~0.92% と変化させた、4 種類の溶接材料を用いた。さらに比較のため、市販の 18%Cr 系溶接棒 ES430Nb-16 を用いた。

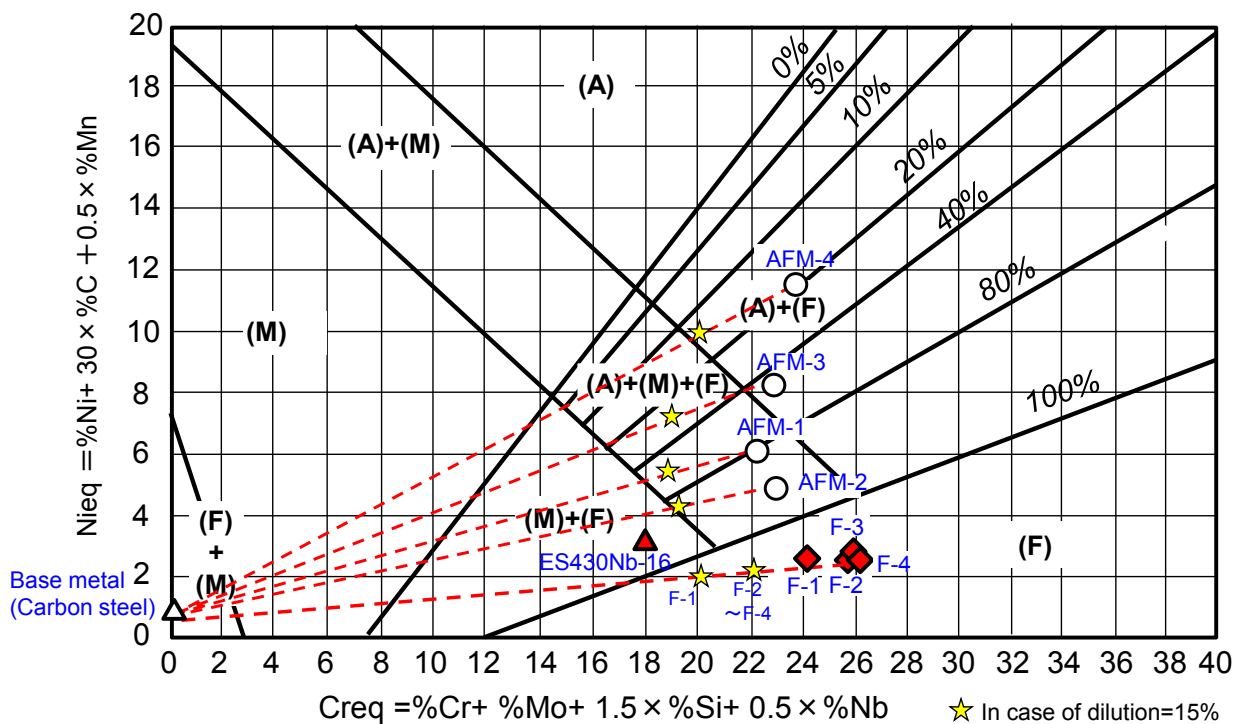
試作した 8 種類の溶接棒をシェフラー組織図上にプロットしたものを Fig. 2.1 に示す。AMF-1 および AMF-2 は、オーステナイト (A) + マルテンサイト (M) + フェライト (F)

の3相組織であり、AMF-3およびAMF-4は、A+Fの2相組織である。これら溶接棒を用いて炭素鋼の上に肉盛溶接を行った場合、たとえば、炭素鋼との希釈率を15%とすれば、その組成は図中の星印で示した位置になる。すなわち、AMF-1~AMF-3の肉盛溶接金属はA+M+Fの3相組織、AMF-4の肉盛溶接金属は、M+F 2相組織、F-1~F-4の肉盛溶接金属は、F単相組織になることが予想される。

**Table 2.1** Chemical compositions of welding rods

Welding Rod No.		Chemical Compositions (mass%)															Creq. <sup>*1</sup>	Nieq. <sup>*2</sup>
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Ti	Nb	N	O	Others		
Austenitic +Martensitic +Ferritic system	AMF-1	0.051	0.33	0.56	0.017	0.006	2.95	22.13	0.003	0.03	-	0.00	0.52	0.083	0.062	-	22.63	4.76
	AMF-2	0.051	0.43	0.82	0.016	0.005	4.08	21.33	0.01	0.35	-	<0.01	-	0.040	0.052	-	21.99	6.02
	AMF-3	0.042	0.30	0.65	0.016	0.006	6.57	22.00	0.001	0.03	0.010	0.00	0.01	0.083	0.062	-	22.45	8.16
	AMF-4	0.054	0.35	1.51	0.022	0.005	9.40	22.76	0.01	0.04	-	0.00	-	-	-	-	23.30	11.78
Ferritic system	F-1	0.069	0.19	0.31	-	-	-	25.23	-	-	0.01	-	0.36	-	-	-	25.52	2.23
	F-2	0.076	0.34	0.38	0.026	0.007	-	25.22	-	-	0.013	-	0.66	-	-	-	25.73	2.47
	F-3	0.069	0.55	0.45	0.024	0.003	-	23.25	-	-	0.16	-	0.89	-	-	-	24.08	2.30
	F-4	0.071	0.55	0.40	0.009	0.008	-	25.05	-	-	0.089	-	0.92	-	-	-	25.88	2.33
	ES430Nb-16	0.09	0.46	0.40	0.020	0.002	-	17.24	-	-	-	-	0.80	-	-	-	17.93	2.90
Base metal	SS400	0.11	0.10	0.55	0.024	0.032	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tube	STB410E	0.21	0.19	0.63	0.010	0.002	-	-	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-
Tube	KA-SUS410J2TB	0.10	0.30	0.55	-	-	-	12.0	1.0	-	-	-	0.05	-	-	-	W: 1.0 V: 0.25	-

\*1: Creq. = %Cr + %Mo + 1.5 × %Si + 0.5 × %Nb    \*2: Nieq. = %Ni + 30 × %C + 0.5 × %Mn



**Fig.2.1** Scheffler diagram

### 2.3.2 溶接方法

Fig. 2.2 に被覆アーク溶接法による肉盛溶接方法を示す。現地での補修溶接性を考慮して溶接姿勢は下向き姿勢と横向き姿勢で行った。図のように炭素鋼 SS400 鋼板(縦 250×横 260×板厚 21mm)の表面に溶接ビードが1/2ずつ重なるように1層肉盛溶接を行った。溶接条件は、下向き溶接では溶接電流 120～130A、横向き溶接では溶接電流 105～140A、溶接速度は  $1.7\sim 2.5\times 10^{-3}$  m/s である。なおパス間温度を一定にするため、5～6 パス溶接後、表面温度が 50℃以下になるまで空冷した。

なお、予備試験の結果、溶接前後の Cr 量から算出すると、下向き溶接では母材との希釈率は 20～25%であった。また、横向き溶接では、入熱量が大きいと垂落ちが生じ易く、溶接速度も下向き溶接に比べ、やや速くする必要があり、母材との希釈率は 10～15%程度となることがわかっている。

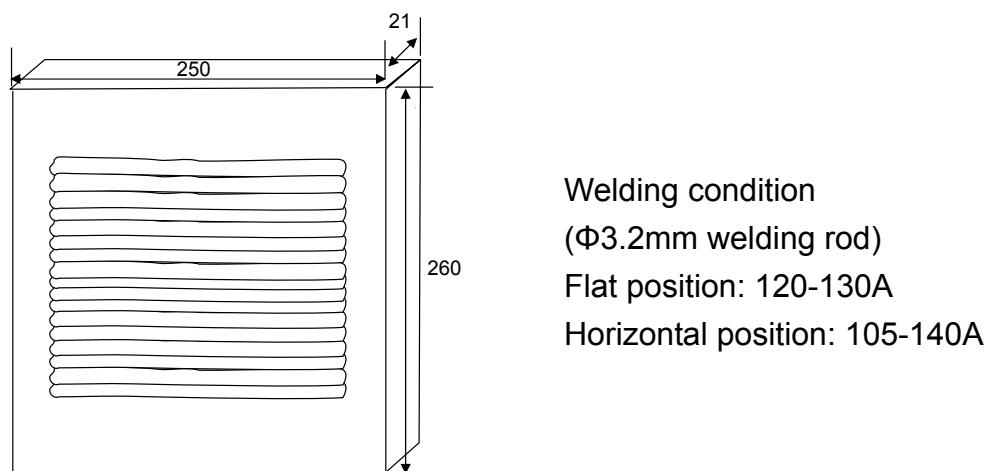
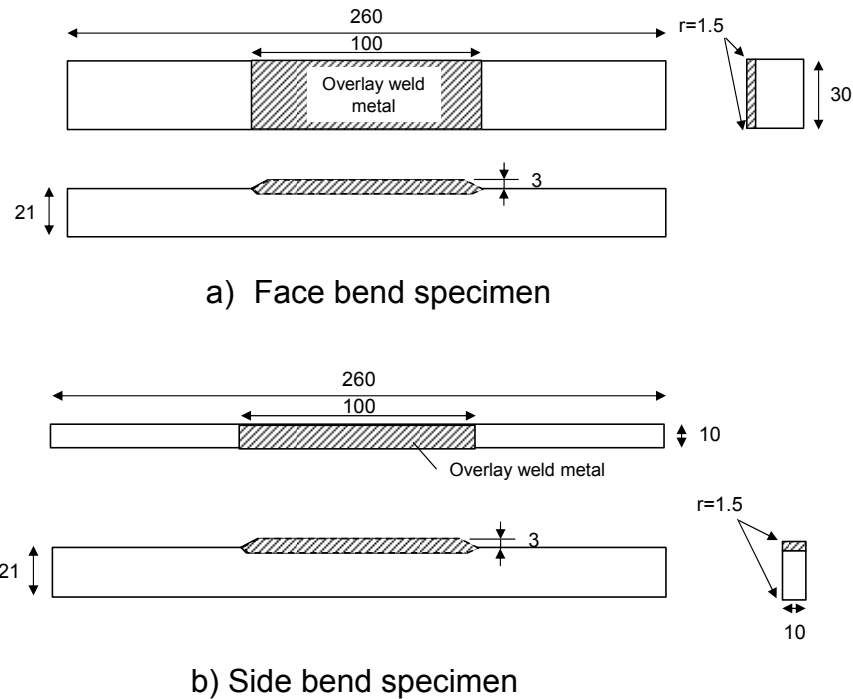


Fig.2.2 Test specimen of overlay welding

### 2.3.3 試験片採取方法

Fig. 2.3 に表曲げおよび側曲げ試験片の形状を示す。Fig. 2.2 で示した肉盛溶接試験片において、48 時間後、割れがないことを確認した上で曲げ試験片を採取した。

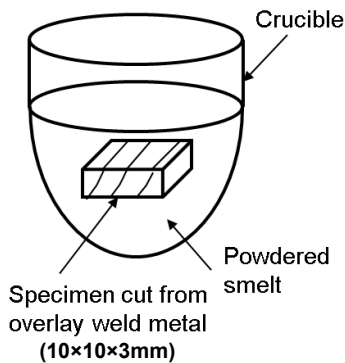
曲げ試験は JIS Z3122 に準拠し、曲げ試験中に割れが発生した場合は、破断後の試験片の曲げ角度を測定し、曲げ試験中に割れが発生しなかった (U 字型に曲げることができた) 場合には曲げ角度を 180° とした。



**Fig.2.3** Bend test specimens of overlay weld metal

#### 2.3.4 腐食試験方法

腐食試験は、Fig. 2.4 に示すように、実機回収ボイラから採取したスメルト灰を用いて JIS Z2290 に準拠した塩埋没高温腐食試験を行った。管に溶接した肉盛溶接金属中より試験片を採取し、実機回収ボイラから採取した灰の中に試験片を埋没させ、電気炉を用いて 400°C に加熱し、1%SO<sub>2</sub>-2%O<sub>2</sub>-15%CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> bal. の腐食性ガスを流して腐食試験を行った。腐食試験の前後での試験片重量の差から腐食量を求めた。なお、比較材として、18%Cr 系溶接材料 ES430Nb-16 の肉盛溶接金属および 13%Cr 鋼の SUS410J2TB 鋼管より試験片を採取し、腐食試験に供した。



#### Corrosion test conditions

- Corrosive gas: 1%SO<sub>2</sub>-2%O<sub>2</sub>-15%CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> bal.
- Smelt: Sampling from the recovery boiler
- Exposed temperature and time : 400°C-1hr

**Fig.2.4** Corrosion test procedure

## 2.4 実験結果および考察

### 2.4.1 溶接作業性の評価

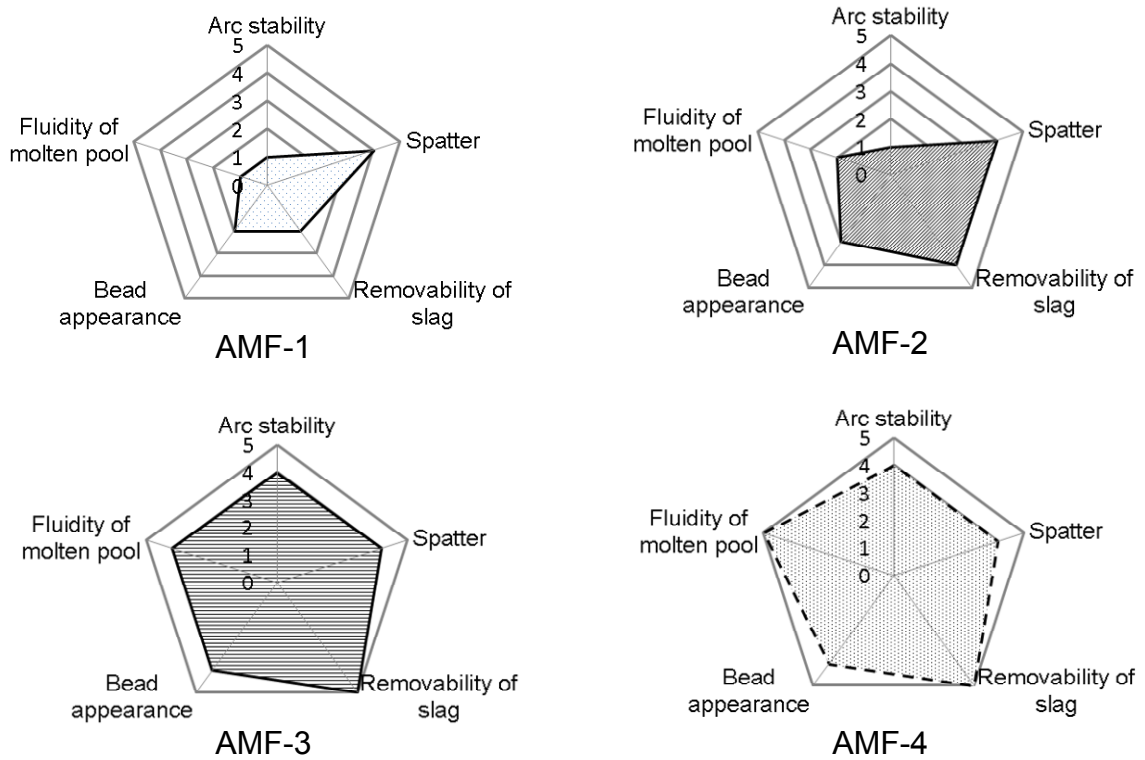
溶接作業性の評価項目は、アークの安定性、スパッタの発生状況、ビード外観、溶融池の流動性およびスラグの剥離性の5項目とした。評価は市販の18%Cr系溶接材料ES430Nb-16を基準(3:良好)とし、特に良好の場合を5、やや良好の場合を4、やや不良の場合を2、不良の場合を1とした。さらに総合評価を1~5の5段階で評価し、評価値3以上を問題なしとした。溶接作業性については、明確な基準があるわけではなく、評価者(溶接士)の主観によってその評価が変わるため、複数の溶接士によって評価試験を行うこととし、さらに現用の18%Cr系溶接材料を基準(3:良好)として、相対比較によって評価することとした。なお、各々の溶接材料で最も適正な溶接条件で溶接を行い、その際の溶接作業性を評価した。

Fig. 2.5にAMF-1~AMF-4を、Fig. 2.6にF-1~F-4の各溶接材料の溶接作業性の結果をそれぞれレーダーチャートで示す。レーダーチャートの面積の大きさから各溶接材料の溶接作業性の評価がわかり易く表示できると考えた。

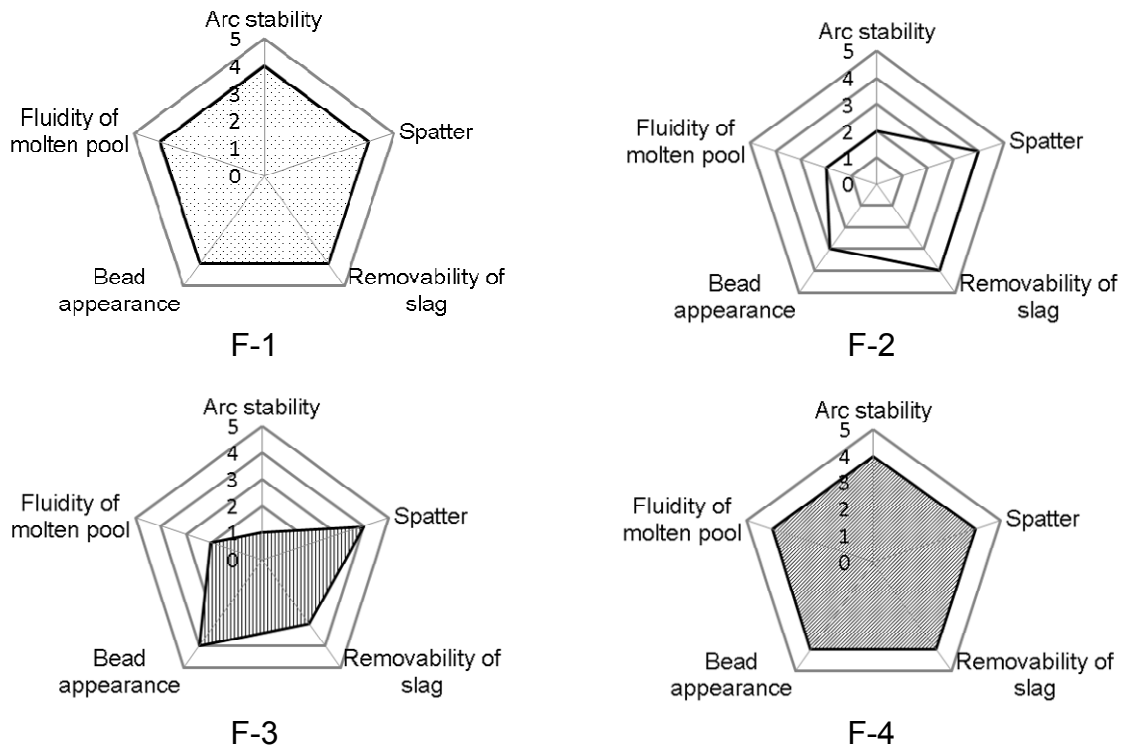
Fig. 2.5に示すように、チャートの面積を比較するとAMF-3、AMF-4は、ほぼ同じ面積で、AMF-1およびAMF-2よりチャートの面積が大きいことから溶接作業性は優れていることがわかる。

また、Fig. 2.6に示すように、F-1~F-4においては、F-1、F-4のレーダーチャートの面積は同一で、F-2、F-3に比べるとはるかに大きい。F-2、F-3はともにアークの安定性が低く、溶接性に問題があることがわかった。以上の結果から溶接作業性の観点において、AMF-3、AMF-4、F-1およびF-4が良好と判断した。





**Fig.2.5** Evaluation of weldability for each welding rod (AMF-1~AMF-4)



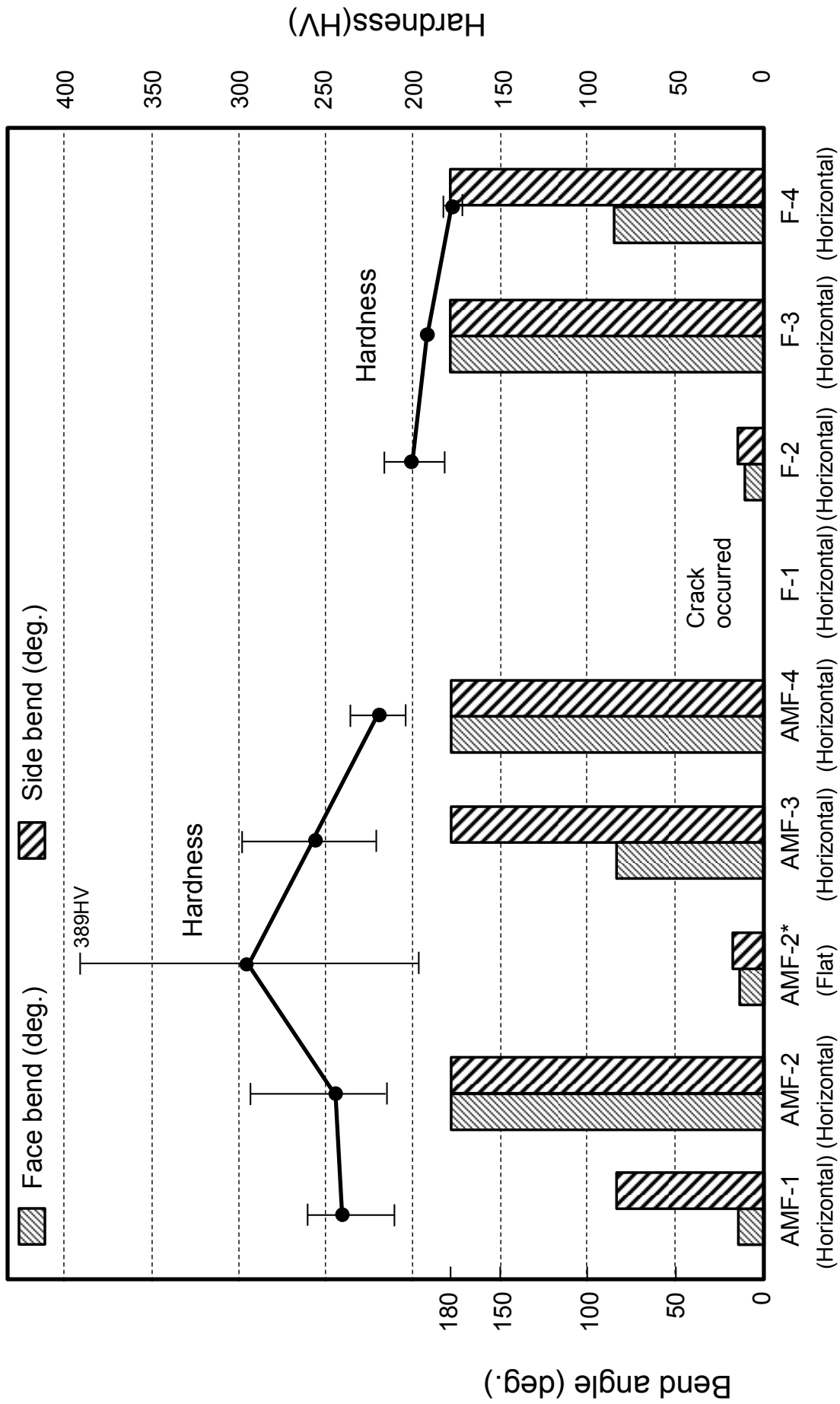
**Fig.2.6** Evaluation of weldability for each welding rod (F-1~F-4)

## 2.4.2 曲げ試験および硬さ

Table 2.1 に示した被覆アーク溶接材料の表曲げ，側曲げ試験結果および肉盛溶接部硬さ試験結果を Fig. 2.7 に示す。肉盛溶接施工上，比較的低電流の横向溶接では，AMF-2，AMF-3，AMF-4，F-3 および F-4 の 5 種類において表曲げおよび側曲げ試験で曲げ角度  $60^\circ$  以上を満足した。特に，AMF-4 および F-3 においては，表曲げ，側曲げともに  $180^\circ$  U字型に曲がっており，曲げ加工性は良好であった。

ただし，AMF-2 の下向き溶接 (AMF-2\*) では曲げ試験途中で割れが生じ，曲げ角度は，表曲げ試験で  $15^\circ$  ，側曲げ試験では  $13^\circ$  であった。これは，AMF-2 の場合，比較的大電流の下向き溶接では，母材との希釈が大きくなるために組織が硬化(最高硬さ 389HV)して，横向き溶接に比べて，著しく曲げ加工性が悪くなったと考える。

F-1 においてはミクロ組織中に割れが見られたため，曲げ試験は実施していない。F-2 では，曲げ角度は，表曲げ試験で  $11^\circ$  ，側曲げ試験では  $15^\circ$  と小さく，曲げ加工性が悪かった。F-3，F-4 においては，表曲げおよび側曲げ試験において曲げ角度  $60^\circ$  以上を満足した。F-3，F-4 のいずれにおいても，溶接金属の硬さは溶接ままで  $170 \sim 190\text{HV}$  程度の範囲になっていた。



**Fig.2.7** Result of bend testing and hardness testing

### 2.4.3 組織調査

Fig. 2.8にAMF-1～AMF-4の肉盛溶接金属のマイクロ組織を示す。AMF-1～AMF-4はA+M+Fの3相組織であり、Fig. 2.1のシェフラー組織図の希釈率15%の☆の位置で示したように、それぞれの組織の割合が異なっている。

AMF-1の組織は、大半がフェライトの組織であり、結晶粒の中に析出物はほとんど認められず、結晶粒界近傍にわずかに生じたマルテンサイト組織により、通常のフェライト組織に比べて平均240HV程度に硬さが硬化しているものとする。

AMF-2では、AMF-1に比べてフェライト量が減少（60%程度）し、粒界近傍に生じた筐の葉状のマルテンサイト量が多くなっている。希釈によってマルテンサイト量が変化するため、硬さのばらつきが大きい。

AMF-3では、さらにフェライト量が減少して30%程度となり、AMF-2に比べてややマルテンサイトが増え、硬化する傾向にある。

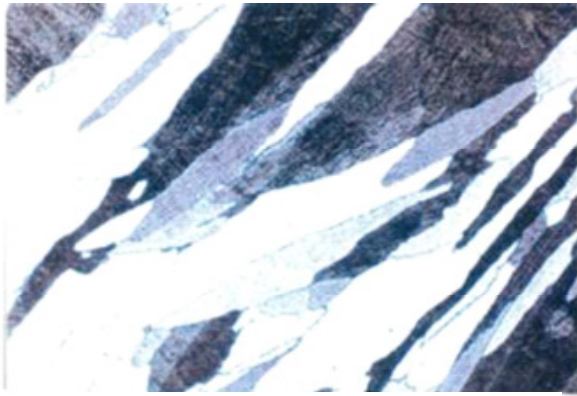
AMF-4では、フェライト15%程度まで減少し、硬さが220HV程度に低下していることから、AMF-3よりは、マルテンサイト量が減って、大半がオーステナイト組織であることがわかる。

後述するように、A+M+Fの3相組織は、母材との希釈により曲げ延性が大きく変化するため、肉盛溶接材料として使用不可と判断したため、これ以上の詳細な検討は行わなかった。

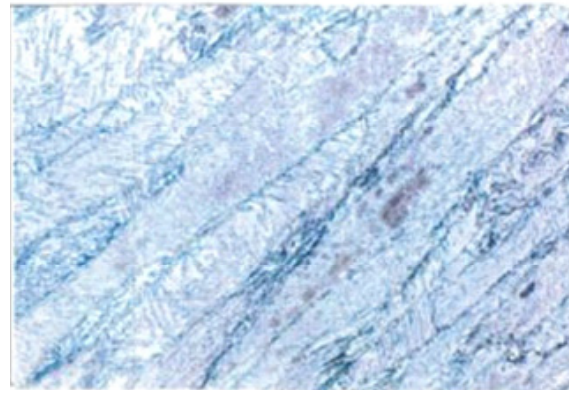
Fig. 2.9にF-1～F-4の肉盛溶接金属のマイクロ組織を示す。F-1～F-4の順にNb量が増えるにしたがって、結晶粒が細かくなっていることがわかる。さらに、Nb量はほぼ同じ0.9%程度でAl量が異なるF-3、F-4を比較すると、Al量の多いF-3の方が結晶粒がやや細かくなっている。Fig. 2.7で示したように、F-2～F-4は、硬さはほぼ同等であるが、結晶粒が微細なF-3およびF-4では曲げ加工性が向上する傾向にあることがわかる。

すでに、近年、自動車排気系用に18%Crを有しNbを0.5%添加し、C、Nを低減したフェライト系ステンレス鋼板<sup>47)</sup>および鋼管、さらに溶接ワイヤ<sup>48, 49)</sup>が開発されている。これらの溶接金属は、Nbによる結晶粒の微細化が行われ、さらに、Al、TiおよびNを適正量添加し、結晶粒の微細化が図られ、酸素および窒素量の影響について報告されている<sup>48)</sup>。

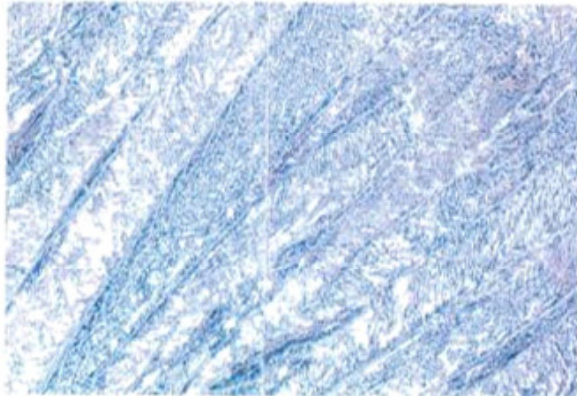
本研究の供試材とはCr、Al、Nb量がそれぞれ異なるが、Tiを除き、Nb添加およびAl添加による微細化の効果については同じ傾向が見られている。



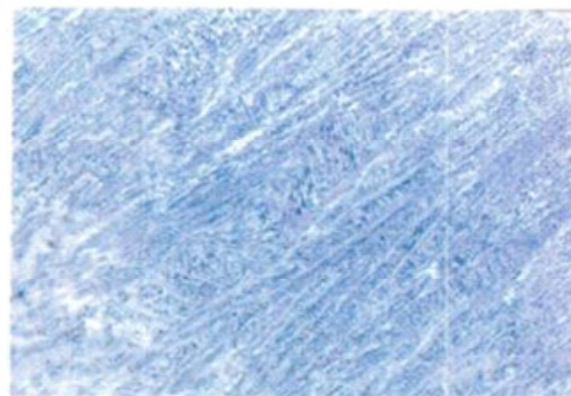
AMF-1



AMF-2



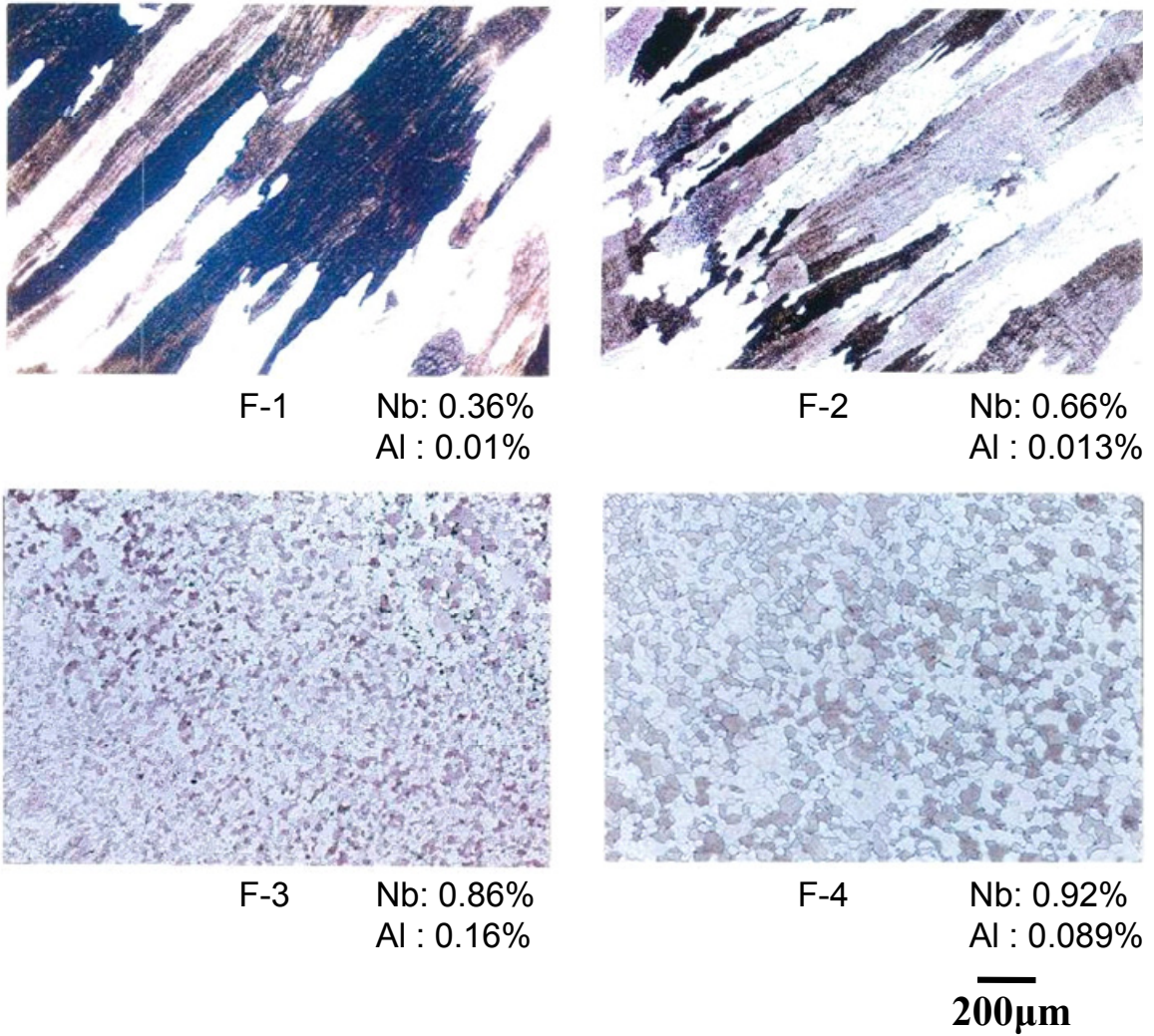
AMF-3



AMF-4

—  
200μm

**Fig.2.8** Optical microstructures of overlay welded metals  
(Austenitic + Ferritic + Martensitic)



**Fig.2.9** Optical microstructures of overlay welded metals (Ferritic)

#### 2.4.4 溶接材料成分の選定

これまでの溶接作業性、曲げ試験および組織調査の結果をまとめたものをTable 2.2に示す。

A+M+F 3相組織のAMF-1～AMF-4において、AMF-3、AMF-4の溶接作業性は良好で、また曲げ加工性も満足した。しかし、AMF-2とAMF-2\*の例で示したように、現場での溶接施工を考慮すると、溶接条件（姿勢、溶接速度、溶接入熱等）は一定ではなく、AMF-1～AMF-4においては、同一の供試材を用いても、溶接条件によって母材の希釈率が変わるため、それにより3相の組織の割合が変化し、曲げ加工性も変わることであり、一定の性質をもった肉盛溶接金属を確保できなくなる恐れがあると考えた。

一方、フェライト単相組織のF-1～F-4においては、Fig. 2.7で示したように、F-1およびF-2は結晶粒が粗大化しており、曲げ加工性は極端に低下した。F-3およびF-4では良好な曲げ加工性が得られており、溶接金属の硬さも問題はなかった。

また、Fig. 2.8で示したように、F-3およびF-4の結晶粒は、F-3の方がわずかに微細であるが、どちらも細かくなっていることがわかった。さらに、Fig. 2.6ではF-3の溶接作業性が極端に悪いことを示した。F-3のAl量が0.16%とF-4のほぼ2倍であり、このように多くのAlを含むと、被覆アーク溶接棒の場合、アークが不連続となり、アークの安定性や溶融池の湯流れの点で溶接作業性が著しく悪くなることがわかっている<sup>50,51)</sup>。

以上の結果より、溶接作業性、曲げ試験、組織調査等の結果において、すべての仕様を満足する供試材としてF-4を選択した。

**Table 2.2** Summary of evaluations of weldability, bend test and microstructures

Rod No.	AMF-1	AMF-2	AFM-3	AFM-4	F-1	F-2	F-3	F-4
Weldability	Not good	Not good	good	good	good	Not good	Not good	good
Bend test	Not good	good	good	good	Not good	Not good	good	good
Microstructure	Not stable for welding condition				Large grain	Large grain	Fine grain	Fine grain

## 2.4.5 腐食試験結果

Fig. 2.9 は、腐食試験によって得られたスメルト灰中の F-4 の腐食量を示す。比較材として現用の 18%CrMAG 溶接材料による肉盛溶接部および火 SUS410 J 2TB を用いた。新しく開発した 25%Cr 系溶接材料 F-4 の腐食量は、火 SUS410 J 2TB の約 1/6 であり、また、現用の 18%CrMAG 肉盛溶接部の約 1/2 であり、優れた耐食性を示していることがわかる。

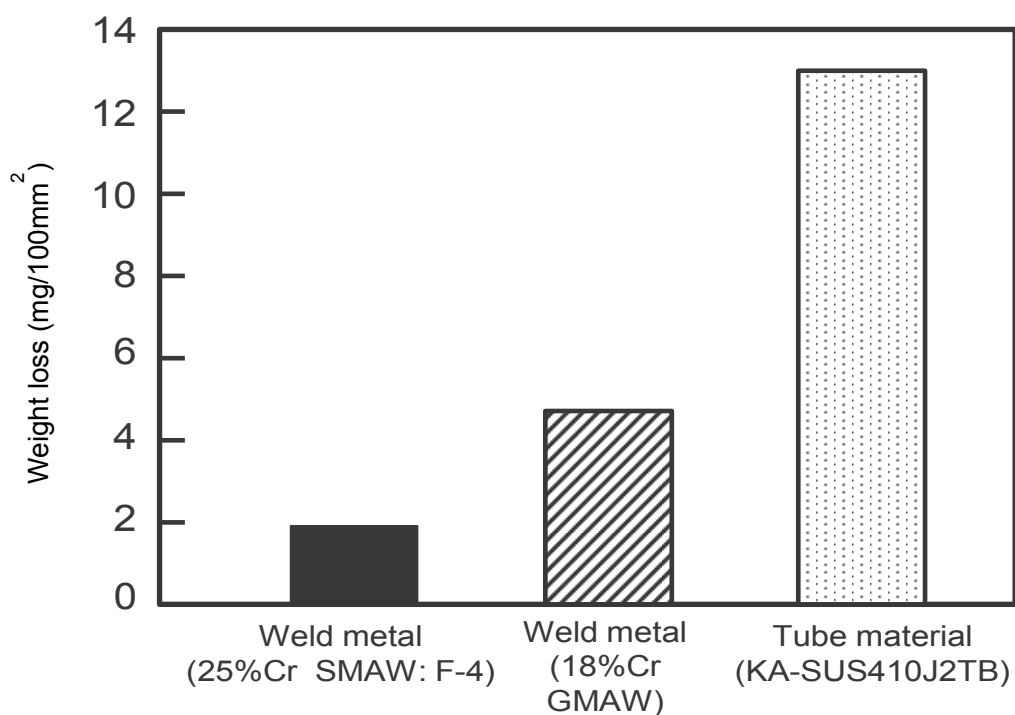


Fig.2.10 Weight loss of the overlay weld metals in the corrosion test



## 2.5 結 言

本研究では、従来の18%Cr系肉盛溶接材料より高い耐食性を持ち、18%Cr系と同等の曲げ加工性を有する25%Cr系肉盛溶接材料の開発を行った。以下に得られた結果を要約する。

- 1) 試作したオーステナイト+マルテンサイト+フェライト 3相系の被覆アーク溶接棒は、溶接条件（溶接姿勢）による母材との希釈の影響によって、3相の割合が変化し、それにより、硬さ、曲げ加工性も変化するため、肉盛溶接金属は安定な材料特性を得ることができないため、採用できないと判断した。
- 2) アークの安定性等の5項目で評価した溶接作業性および曲げ加工性のいずれの仕様も満足する高耐食肉盛溶接材料として、Cr: 25%, Nb: 1.0%およびAl: 0.1%を含むフェライト単相の被覆アーク溶接棒 F-4 を開発した。この溶接棒の組織は、Nb および Al 添加により組織の微細化が起こり、良好な曲げ加工性が得られていることがわかった。
- 3) 本研究で開発した 25%Cr 系肉盛溶接部の腐食量は、現用の 18%CrMAG 溶接材料による肉盛溶接部の約 1/2 であり、優れた耐食性を示していることがわかった。

## 第3章 回収ボイラ向け 25%Cr 系溶接材料の開発

### 3.1 緒言

黒液回収ボイラは、過酷な環境で使用され、火炉下部還元ゾーンにおける燃焼ガスによる高温腐食、火炉下部に滞留するスメルト（硫化ソーダ（ $\text{Na}_2\text{S}$ ）と炭酸ソーダ（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ））による火炉管の腐食、回収薬品である  $\text{Na}_2\text{S}$  によるイオウ蒸気および硫化水素による硫化腐食環境に曝されている。

スメルトによる火炉管の腐食防止のため、従来より管表面を高 Cr（18%Cr）系の肉盛溶接が行われてきた<sup>8)</sup>。

第2章では、18%Cr 系肉盛溶接材料よりも高い耐食性を持ち、これと同等の曲げ加工性を有する 25%Cr 系被覆アーク溶接材料の開発を行い、主に溶接性、曲げ加工性および耐食性について評価を行った。その結果、溶接作業性および曲げ加工性のいずれの仕様も満足する高耐食肉盛溶接材料として、Cr:25%、Nb:1.0%および Al:0.1%を含むフェライト単相の被覆アーク溶接棒を開発した。この溶接棒による肉盛溶接部組織は、Nb および Al 添加により組織の微細化が起り、良好な曲げ加工性が得られていることがわかった。

実用上、回収ボイラの火炉管への肉盛溶接施工においては、さらに高効率な溶接方法として、自動溶接装置に適用する MAG 溶接法および粉体プラズマ肉盛溶接法、自動溶接装置では施工できない曲がり部管への適用を図るための半自動溶接法、さらには始末端部の補修用として TIG 溶接法と、その用途に応じて必要な溶接材料を開発する必要がある。

そこで、本章では、被覆アーク溶接棒と同様の開発方針により、Nb, Al, Ti を含む 25%Cr フェライト単相の MAG 溶接ワイヤ、粉体プラズマ溶接用粉体、TIG 溶接ワイヤの火炉壁の肉盛溶接施工に必要な溶接材料を開発し、組織、硬さおよび曲げ加工性の調査を行った。また、これら溶接材料を用いて肉盛溶接パネルを試作し、2年間の実機回収ボイラに供試し、肉盛溶接部の健全性および耐食性を調査した<sup>52)</sup>。

### 3.2 供試材料および実験方法

#### 3.2.1 開発した 25%Cr 系 溶接材料

第2章で示した 25%Cr 系肉盛被覆アーク溶接棒（ $\phi 3.2\text{mm}$ ）の他に、最終的に決定した 25%Cr 系肉盛溶接材料の全溶着金属および1層肉盛溶接金属の化学組成を Table 3.1 に示す。被覆アーク溶接棒の他に、火炉壁パネルの管軸方向に自動溶接装置で適用する MAG 溶接ワイヤ（ $\phi 2.0\text{mm}$ ）、粉体プラズマ溶接用粉体、半自動溶接用 MAG 溶接ワ

イヤ（φ1.2mm）および主に補修用として用いるTIG溶接ワイヤの計5種類の肉盛溶接材料を示す。

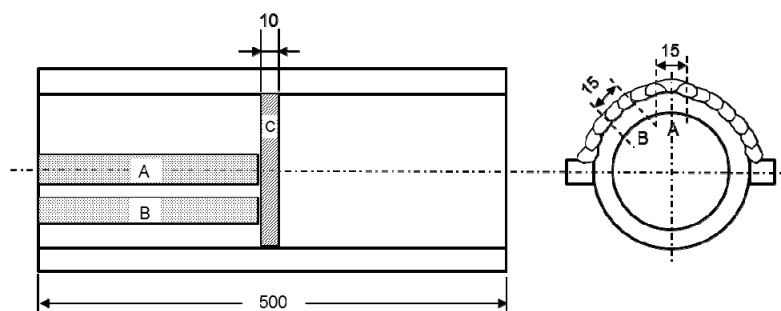
自動肉盛溶接装置で用いるMAG溶接ワイヤは長尺の管（炭素鋼管）とフィンで構成される火炉壁パネルへの大溶着連続溶接を図るため、比較的太径のφ2.0mmの溶接ワイヤとした。MAG溶接による長尺の多層肉盛溶接の場合、施工上、スラグの剥離性が良好でなければならない。一方、曲がり管への肉盛溶接のように、多電極の自動肉盛溶接装置が使えないような箇所への肉盛溶接施工は、半自動溶接とし、一般に使用されるφ1.2mmの溶接ワイヤとした。さらに肉盛溶接部のビード外観が不良な箇所、局部的に窪みが生じた箇所など、部分的に肉盛補修溶接が必要な箇所へはTIG溶接ワイヤを用いた。このように実機肉盛溶接施工においてはその用途に応じて溶接材料を使い分けることが必要となる。さらに、自動肉盛溶接で使用するφ2.0mmのMAG溶接ワイヤの場合、溶接速度を速く、溶接電流を比較的高く設定出来るため、母材との希釈が大きくなり易い傾向にある。1層肉盛溶接部のCr量を20%以上に保つため、管との希釈を考慮して、肉盛溶接部のCr量を全溶着金属で27~29%と比較的高めに設定した。一方、半自動溶接用のMAG溶接の場合、手動による運棒で、溶接速度は自動溶接ほど速くできず、母材との希釈をできるだけ少なくするために電流値を低く抑えざるを得ない。そこで、全溶着金属中のCr量を25~27%に設定した。表中に示すように、溶接材料のCr量をそれぞれ規定することで、1層肉盛溶接部のCr量は20%以上が得られている。

**Table 3.1** Chemical compositions of welding materials

	Location	Chemical compositions (mass%)												
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	Al	Ti	Others	N(ppm)	O(ppm)
GMAW Wire φ2.0mm	All deposition	0.086	-	-	-	-	-	29.9	1.15	-	-	-	-	-
	1layer overlay weld metal	0.09	0.45	0.56	0.022	0.004	0.07	24.7	0.79	<0.085	0.20	-	200	890
GMAW Wire φ1.2mm	All deposition	0.068	0.64	0.50	0.018	0.004	0.14	24.0	0.70	0.10	0.23	Ta 0.17	-	-
	1layer overlay weld metal	0.083	0.52	0.48	0.005	0.006	0.069	22.2	0.78	0.13	0.19	-	303	503
PTA Powder (63~210μm)	All deposition	0.094	-	-	-	-	-	24.2	0.92	0.07	0.15	-	-	-
	1layer overlay weld metal	0.10	0.32	0.25	0.005	0.004	0.02	20.4	0.79	0.037	0.11	-	410	145
GTAWRod φ2.0mm	All deposition	0.055	0.4	0.73	0.018	0.006	0.09	21.28	0.93	0.11	0.24	-	-	-
SMAWRods φ3.2mm	All deposition	0.094	0.58	0.40	-	-	-	24.9	0.88	0.095	0.08	-	-	-
	1layer overlay weld metal	0.11	0.57	0.45	0.022	0.003	0.14	21.0	0.79	0.12	0.09	-	260	780
Carbon steel tube STB410E	-	0.21	0.19	0.63	0.010	0.002	-	-	-	-	0.002	-	-	-

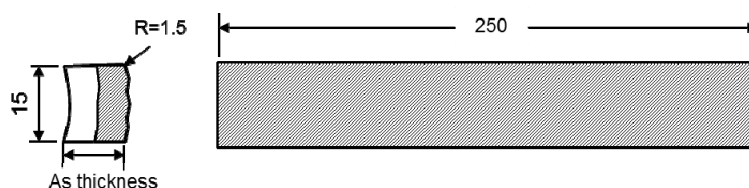
### 3.2.2 肉盛溶接試験片形状

Fig. 3.1 に炭素鋼管 STB410E(管径  $\phi 63.5\text{mm}$ , 管厚  $6.4\text{mm}$ )への肉盛溶接を行い, それから採取した表曲げおよび側曲げ試験片の形状および断面マクロ試験片の採取位置をそれぞれ示す。肉盛溶接は両側のフィン部から順にビード幅を  $1/2\sim 2/3$  程度重ねながら, 溶け込み深さ  $1.0\text{mm}$  以下, 余盛  $3.0\text{mm}$  以上を目標に行った。



A,B: Face bend specimen C: Specimen of cross section

(a) Location of specimens cut from overlay welded tube



(b) Bend test specimen

Fig. 3.1 Test specimens of overlay welded tube

Table 3.2 には, Table 3.1 に示した溶接材料を用いて, 管上に肉盛溶接した際の溶接条件を示す。いずれも 1 層肉盛溶接金属で Cr 量 20%以上を確保するための溶接条件である。

Table 3.2 Welding conditions of each welding method

Welding method	GMAW wire $\phi 2.0\text{ mm}$	GMAW wire $\phi 1.2\text{ mm}$	PTA	GTAW $\phi 2.0\text{ mm}$	SMAW $\phi 3.2\text{ mm}$
Welding speed (mm/s)	10~15	1.7~2.5	4.2~5.8	1.7~2.5	1.7~3
Shielded gas	80%Ar + 20%CO <sub>2</sub>	80%Ar + 20%CO <sub>2</sub>	100%Ar	100%Ar	-
Flow rate of Shielded gas (ℓ/min)	20~25	20~25	Plasma gas: 2~3 Carrier gas: 3~6 Shielded gas: 20~25	20	-
Welding current (A)	250~300	160~190	370~420	100~120	120~130
Welding Voltage (V)	28~32	23~27	-	-	-

### 3.2.3 実機テストパネル製作

Fig. 3.2 に実機試験用肉盛溶接パネルの外観を示す。曲がり管 2 本，直管 2 本を含む計 4 本の火炉壁パネルを製作し，Table 3.1 に示した肉盛溶接材料のうち，3 種類（MAG 自動溶接（ $\phi 2.0\text{mm}$ ），粉体プラズマ溶接および被覆アーク溶接）の溶接材料を用いて，図のように肉盛溶接パネルを製作した。

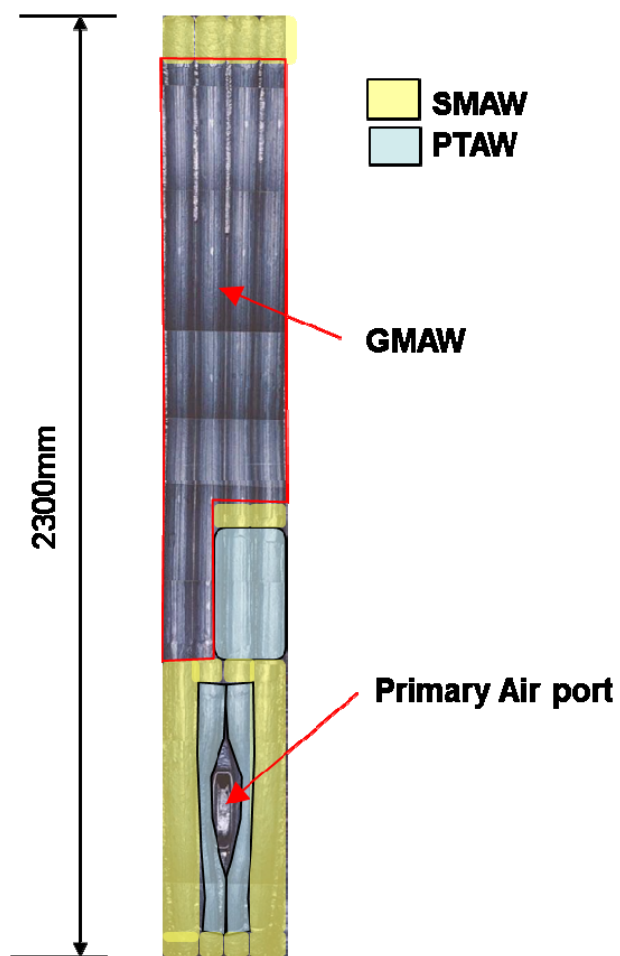


Fig. 3.2 Appearance of the 25%Cr overlay welded test panel


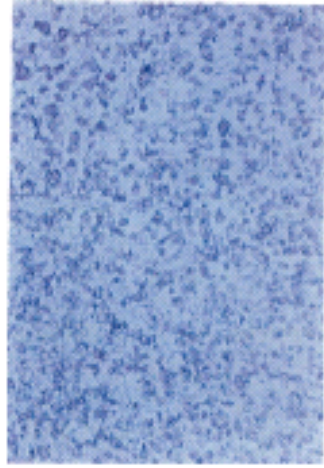
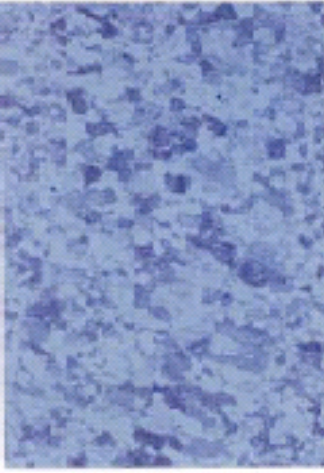


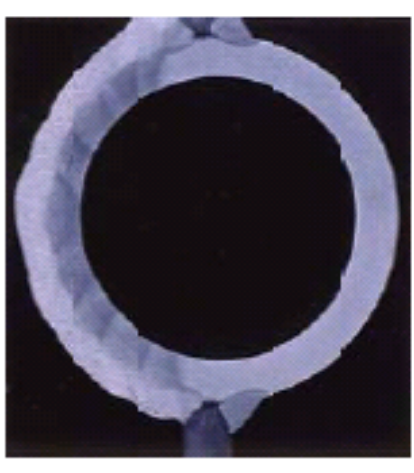
### 3.3 実験結果および考察

被覆アーク溶接法, MAG自動溶接法および粉体プラズマ肉盛溶接法による肉盛溶接部について, 断面組織, 曲げ試験, 時効試験を行うとともに, 試作パネルを実機回収ボイラに設置し, 約2年間の実機試験を行った。

#### 3.3.1 断面組織

肉盛溶接部表面はいずれの溶接法においてもスパッタの付着は少なく, すべて良好なビード外観を呈していた。

Fig. 3.3 に被覆アーク溶接, MAG自動溶接および粉体プラズマ溶接による肉盛溶接管のビード外観断面マクロ組織およびミクロ組織をそれぞれ示す。いずれの溶接部にも融合不良等の内部欠陥は無かった。肉盛溶接部表面はいずれの溶接法においてもスパッタの付着は少なく, すべて良好なビード外観を呈していた。また, いずれの肉盛溶接金属も粒径  $20\sim 30\mu\text{m}$  の微細なフェライト単相組織である。

	SMAW	GMAW	PTAW
Micro-structure			
Cross section			

**Fig.3.3** Microstructure and cross section

### 3.3.2 曲げ試験結果

Table 3.3 に被覆アーク溶接，MAG自動溶接および粉体プラズマ溶接の25%Cr系肉盛溶接材料による肉盛溶接部の表曲げ試験結果を示す。いずれの試験片もU字型に180°曲がっており，25%Cr系肉盛溶接部は18%Cr系肉盛溶接部と同様に良好な曲げ加工性を持つことがわかる。

**Table 3.3** Results of face bend testing for overlay welded tube

	Bend angle(deg.)	
	SMAW	180
GMAW	180	180
PTAW	180	180



### 3.3.3 時効試験結果

高温耐食性の観点より、肉盛溶接材料として 25%Cr 系のフェライト系ステンレス鋼を開発した。一般にフェライト系ステンレス鋼の場合、特に Cr 量を多く含む場合においては、400°C 付近やそれ以上の高温における使用時に  $\sigma$  相脆化および 475°C 脆化が起こりやすいことが報告されている<sup>53)</sup>。

#### $\sigma$ 相脆化

フェライト相は、700~800°C の温度域で長時間保持されると分解し、 $\sigma$  相が析出する。この  $\sigma$  相が析出するとわずか数%でも、衝撃値が著しく低下し、じん性が極めて低くなる。これを  $\sigma$  相脆化という。したがって、フェライト単相の 25%Cr フェライト系ステンレス鋼の場合には、この温度域での使用は不可能である。

#### 475°C 脆化

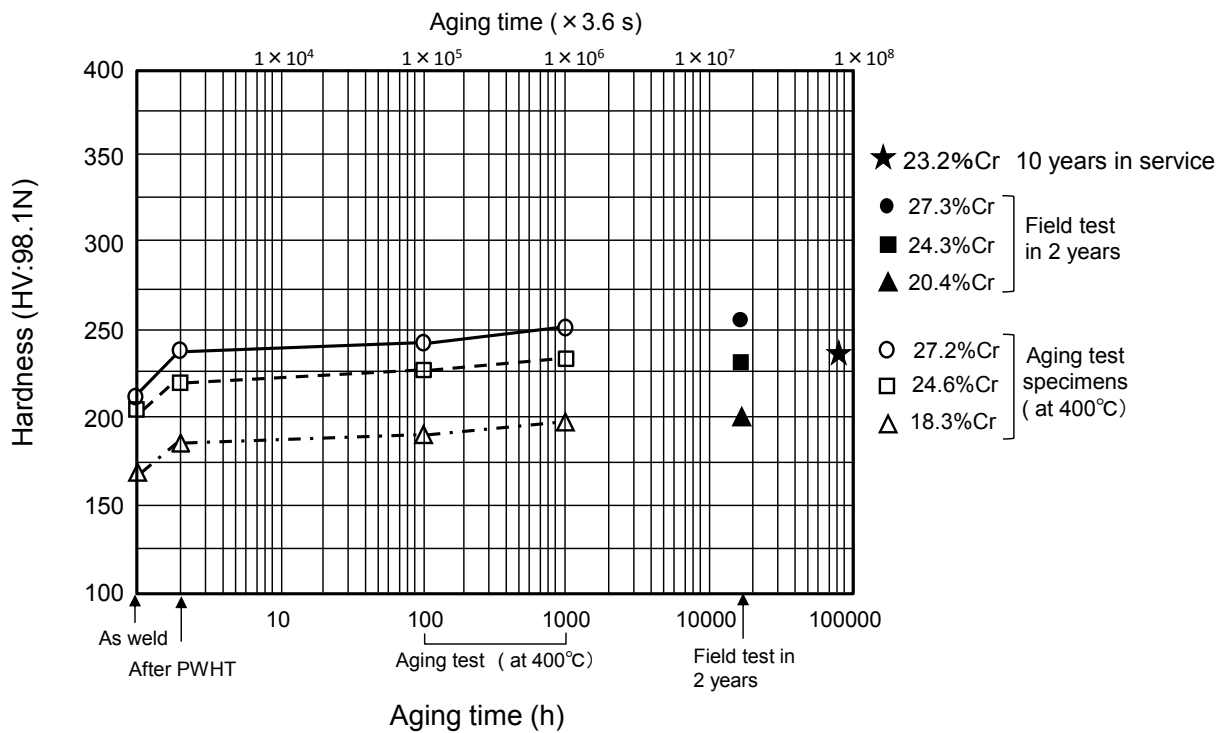
フェライト相を含むステンレス鋼では、475°C 付近の温度に保持すると、Cr 濃度の低い  $\sigma$  固溶体と Cr 濃度の高い  $\alpha'$  固溶体の二相に分解する。 $\alpha'$  固溶体が析出すると、材料が硬化すると同時に衝撃値が著しく低下する。 $\alpha'$  固溶体の析出に起因する脆化はその発生が最も顕著である温度が 475°C 付近であることから、475°C 脆化と呼ばれている。この二相分離は、スピノーダル分解によって生じることが明らかにされている。スピノーダル分解は不安定状態から平衡状態への状態変化に対応する相分離のことであり、核生成を経ずして、固溶体から濃度の変動が増大する結果、析出が完了するため、析出時間が早く、析出相も微細に分散するのが特徴である。

実機回収ボイラでは、火炉壁の表面温度が 400°C を大きくは超えないように蒸気温度等が設計されているため、 $\sigma$  相脆化の懸念はないものの、400°C 付近やそれ以上の温度に長時間保持されることによる 475°C 脆化の影響が懸念される。<sup>54-56)</sup>

また、実機ボイラでは長時間の温度計測が運用上困難であり、設計上、火炉壁表面温度が 400°C を超えないようにしているものの、稼働中の温度変化等も考えられることから、温度をモニターする何らかの方策が必要である。そこで、取り出した後の硬さ計測結果から、肉盛溶接部の暴露温度を推定することにした。

以上のような背景から、成分をほぼ一定としたフェライト系肉盛溶接材料について、400°C で 100h および 1000h の時効試験を実施した。時効時間に伴う硬さの変化を Fig. 3.4 に示す。いずれの Cr 量においても溶接後熱処理 (625°C × 0.5h) により溶接まま材よりも 10~20HV 程度硬化している。また、肉盛溶接金属の Cr 量が高いほど、400°C 時効における硬さは、高い傾向にある。また、時効時間 1000h では、硬さは PWHT 直後から 10~20HV 上昇している。

これらの結果より、400℃時効によりスピノーダル分解によると思われるわずかな硬さの上昇は見られるものの、400℃以下での稼働においては、本溶接材料を実機に用いても、肉盛溶接部の長時間使用に伴う硬化の危険性は少ないと判断できる。このことから、試作パネルの実機試験を行うこととした。



**Fig.3.4** Hardness of 25%Cr overlay weld metal in aging test

### 3.3.4 実機試験結果

以上の肉盛溶接部の組織，曲げ加工性ならびに時効試験結果より，本肉盛溶接施工部は実機に適用できると判断し，試作パネルを実機ボイラに挿入し，2年間の試験を実施した。

Fig. 3.5 に実機試験で供試した肉盛溶接パネルの外観を示す。2年を経過しても肉盛溶接金属表面には，割れ，剥離，肌荒れ等の減肉の兆候は認められず，溶接ビードのリプル線が認められており，ほとんど減肉していないことがわかった。また，肉厚計測の結果も計測下限値以下であることを確認した。

また，実機試験に入れた試作パネルの肉盛溶接部の硬さを Fig. 3.4 に併記している。これより，2年間 (16500h) の実機試験用テストパネルの肉盛溶接金属の硬さは，400℃で 1000h の硬さとほぼ同じ値である。さらに，参考として，本試作パネルとは異なるが，実機で 10 年間使用した肉盛溶接管の硬さ計測結果も Fig. 3.4 に示す。10 年間使用しても硬さにはほとんど変化が認められていない。通常，475℃脆化が起きると，硬さが 100HV 程度は上昇すると報告されている<sup>54-56)</sup> ので，上記のように，10 年経過後の実機肉盛溶接部では硬さの上昇が認められていないことから，475℃脆化を懸念する必要はなく，また，実機肉盛溶接部の暴露温度は 400℃以下と推定できた。

以上の結果により，本研究で開発した各種溶接材料は実機においても適用できることがわかった。



Fig. 3.5 Appearance of overlay welded panel in field test after 2 years

### 3.4. 結言

本研究では、従来の18%Cr系肉盛溶接材料より高い耐食性を持ち、18%Cr系と同等の曲げ加工性を有する25%Cr系肉盛溶接材料の開発を行った。以下に得られた結果を要約する。

- 1) Cr: 25%, Nb: 1.0%およびAl: 0.1%を含むフェライト単相のMAG自動溶接法, MAG半自動溶接法, 粉体プラズマ肉盛溶接法およびTIG溶接法用の肉盛溶接材料を開発し、肉盛溶接部の組織ならびに表曲げ試験を実施した結果、微細なフェライト組織を示し、良好な曲げ加工性を示した。
- 2) 開発した25%Cr系肉盛溶接材料を用いて、実機テストパネルを製作し、2年間の実機試験に供試した。その結果、2年を経過しても肉盛溶接金属表面には、割れ、剥離、肌荒れ等の減肉の兆候は認められず、溶接ビードのリップル線が認められており、ほとんど減肉していなかった。
- 3) 400℃で1000hまでの時効試験、2年間の実機試験および10年間の実機使用において、25%Cr肉盛溶接部の硬さの上昇は10~20HV程度であり、実機使用時に475℃脆化を起こす可能性は低いことを明らかにした。

以上のことより、本研究で開発した各種溶接材料は実機においても適用できることがわかった。

## 第4章 石炭焚きボイラ火炉壁向け Ni 基合金肉盛溶接部の腐食特性

### 4.1 緒言

石炭焚きボイラにおいては、管とフィンで構成される火炉壁は高温のガス雰囲気曝される。火炉壁は一般的に炭素鋼や低合金鋼で構成されており、火炉壁は、高い熱流束に曝され、高温の腐食環境や飛散した灰による腐食環境下にある。

近年、日本の石炭焚きボイラでは、米国のボイラに比べると石炭中の硫黄 (S) 分は低いにも拘らず、低 NO<sub>x</sub> 環境下において、バーナゾーンからアディショナルエアポートにかけて強い還元雰囲気 (低 O<sub>2</sub> 分圧環境) に曝される部位や高熱負荷部位においては、石炭中の S 分より生成する硫化水素 (H<sub>2</sub>S) を主要因とした、還元腐食 (硫化腐食や溝状腐食) により、ボイラ火炉管の損傷が顕在化し、大きな問題となっている。<sup>57-59)</sup>

これらの腐食損傷の対策として、国内では溶射は最も一般的な方法であり、火炉管に用いられている<sup>25-30)</sup>。しかし、溶射においては、広範囲にわたる溶射膜の割れや剥離といった損傷が認められている。運転中の温度変化に起因する応力の変動により、溶射膜の割れや剥離に至ることが報告されている<sup>25)</sup>。

別の解決策として、腐食や摩耗に強い合金の肉盛溶接が適用されている。低 NO<sub>x</sub> の石炭焚きボイラにおいて腐食から火炉管を守るために、米国では SUS309 や Ni 基合金の Alloy 625 や Alloy 622 のような耐食材料の肉盛溶接が一般的になっている。<sup>43), 60-62)</sup>

米国の実績を踏まえ、現在、国内の超臨界圧石炭焚きボイラにおいて、Alloy 622 肉盛溶接パネルの実機試験が7年以上続けられている。また、Alloy 622 の高温での腐食特性を調査するために、腐食試験や長時間時効材の機械的強度の基本的な検討が行われている<sup>24)</sup>。

本章では、Alloy 622 肉盛溶接材料を火炉壁に適用するため、実験室レベルでの腐食試験、肉盛溶接部の腐食に及ぼす希釈率の影響、さらに国内の超臨界圧ボイラに挿入した Alloy 622 肉盛溶接パネルの腐食に関する実機検証結果について述べる。

### 4.2 供試材料および実験方法

#### 4.2.1 供試材料

肉盛溶接材料として使用した市販の Ni 基合金 Alloy 622, Alloy 625 およびステンレス鋼 SUS309 の M I G 溶接ワイヤ (直径 1.2 mm) の溶着金属の化学組成を Table 4.1 に示す。また、母材として使用した炭素鋼 SS400 ならびに 1.25%Cr 低合金鋼管 STBA23 (1.25%Cr-0.5%Mo) の化学組成も併せて Table 4.1 に示す。

**Table 4.1** Chemical compositions of welding materials

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Co	V	Fe	W	Nb+Ta	Al	Ti	Ni
Alloy622 wire rod deposit metal	0.003	0.04	0.15	0.010	0.001	21.2	13.4	0.05	1.0	0.05	4.6	3.0	-	-	-	Bal.
Alloy625 wire rod deposit metal	0.01	0.02	0.01	0.003	0.001	22.1	8.2	0.01	-	-	0.31	-	3.4	0.2	0.28	86.9
SUS309 wire rod deposit metal	0.05	0.44	1.58	0.018	<0.001	23.2	-	-	-	-	Bal.	-	-	-	-	13.7
SS400 Carbon plate	0.11	0.10	0.55	0.02	0.03	-	-	-	-	-	Bal.	-	-	-	-	-
STBA23 tube	0.11	0.56	0.43	0.008	0.004	1.12	0.47	-	-	-	Bal.	-	-	-	-	-

#### 4.2.2 肉盛溶接

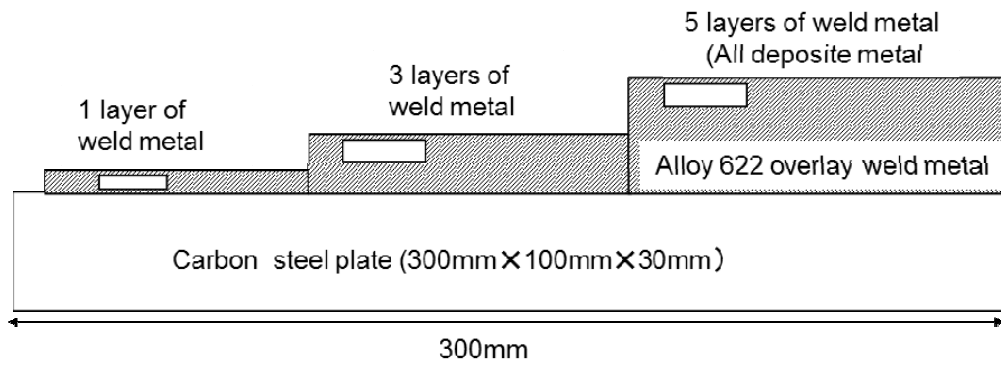
Alloy 622 溶接材料については、母材との希釈による溶接金属の Cr 量の変化が腐食速度に及ぼす影響を調査するため、Fig. 4.1 (a) に示すように 1 層、3 層および 5 層の肉盛溶接を行った。肉盛溶接は M I G 溶接とし、できるだけ母材の溶け込みを抑えるために、溶接条件は電流値を低めに設定し、下向溶接で電流 260~280A、電圧 27~30V、溶接速度 8~12 mm/s とした。この場合の母材の希釈率は、10~20%であった。

SUS309 および Alloy 625 溶接材料については、Fig. 4.1 (b) に示すように、1.25%Cr 低合金鋼管への 1 層の M I G 肉盛溶接を行った。溶接条件は、Alloy 622 と同じ、電流 260~280A、電圧 27~30V、溶接速度 8~12mm/s とした。

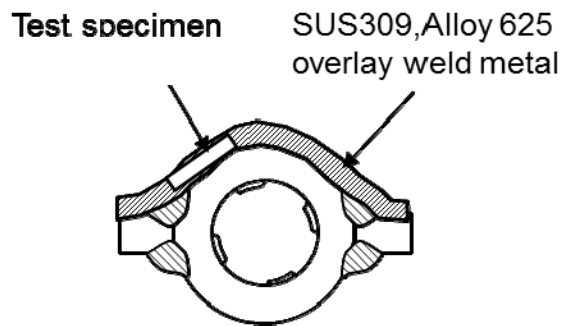
#### 4.2.3 腐食試験

前項で述べたそれぞれの肉盛溶接部から試験片を採取して腐食試験に供試した。腐食試験片の大きさはすべて 10 mm×10 mm×厚さ 2 mm である。なお、腐食試験に参考試験片として供試したステンレス鋼 SUS430 板材および SUS347 板材の腐食試験片の大きさは 14mm×14mm×厚さ 3mm である。

すべての試験片は腐食試験の前にエタノールで洗浄した後、重量を計測した。腐食試験片は、Fig. 4.2 に示すように、アルミナ製のつぼに入れ、腐食ガス中に暴露した。腐食ガスとしては、低 NO<sub>x</sub> ガス雰囲気模擬して 960ppmH<sub>2</sub>S - 6.6%CO - 2.5%H<sub>2</sub> - 13.4%CO<sub>2</sub>- 71%N<sub>2</sub> のガスを用いた。実際のボイラ炉内の H<sub>2</sub>S 濃度は 300~400ppm であるが、本研究では、H<sub>2</sub>S 濃度を 2 倍以上の 960ppm にして腐食試験を加速した。腐食試験時の雰囲気温度は 500℃、650℃の 2 種類とした。試験片を 200h 保持後、18%NaOH-3%KMnO<sub>4</sub> 溶液に浸漬した後、10%のアンモニア・クエン酸溶液を用いて、脱スケールを行った。腐食試験前後での重量を比較して、腐食速度を算出した。

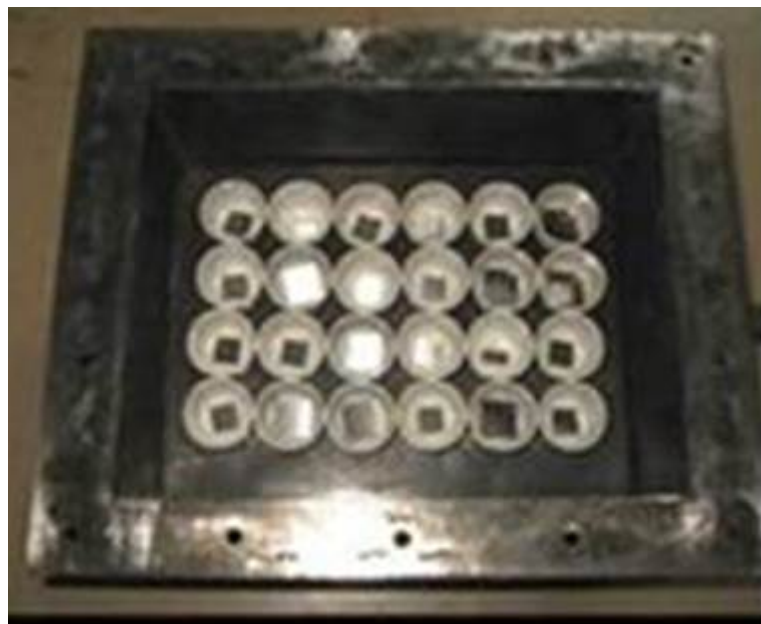


(a) Overlay welded plate specimen



(b) Overlay welded tube specimen

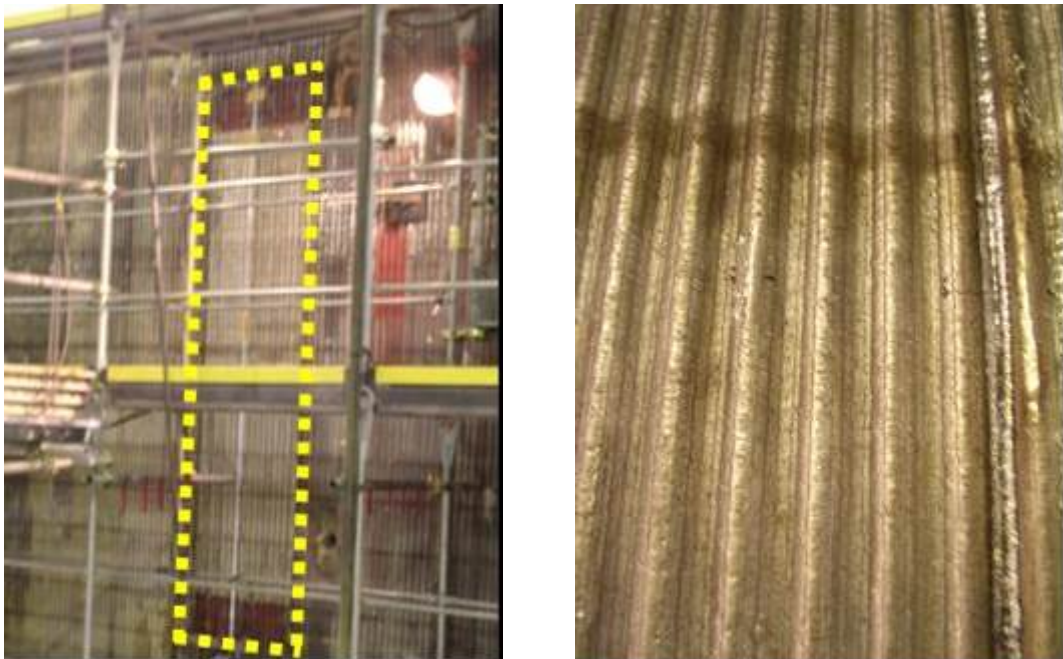
**Fig. 4.1** Overlay welded specimens



**Fig.4.2** Corrosive specimens before test

#### 4.2.4 実機テストパネル製作

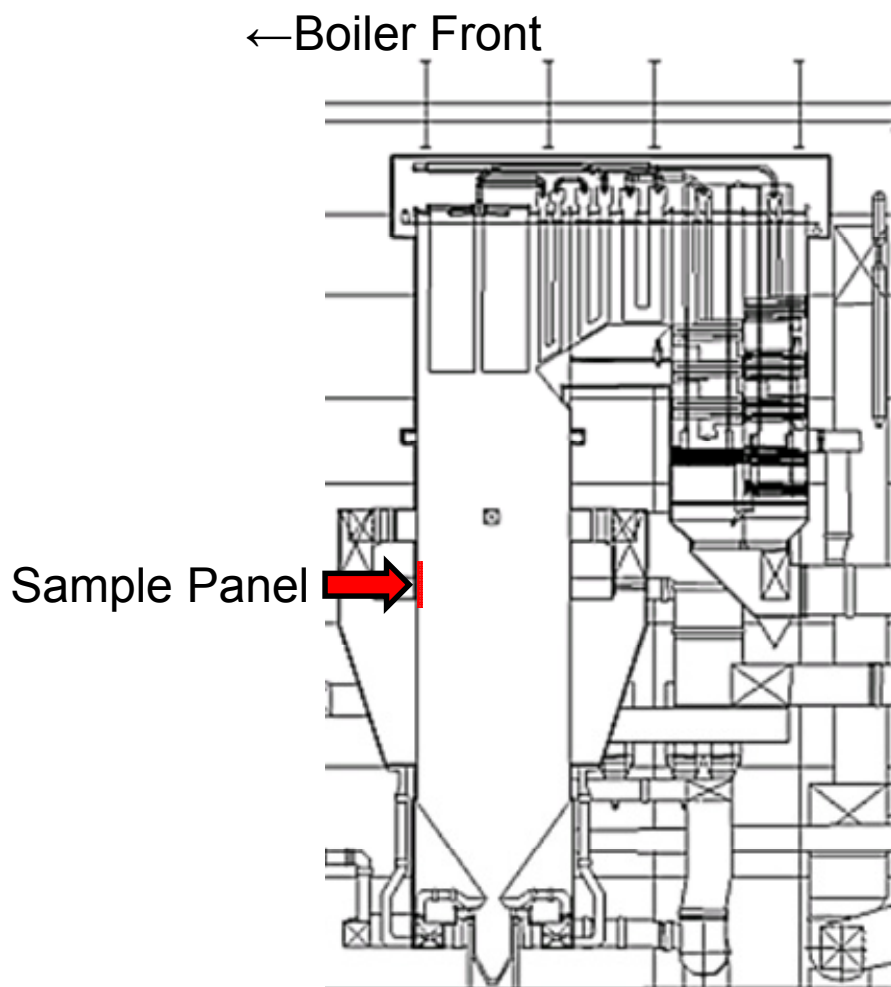
実機試験で用いた Alloy 622 肉盛溶接テストパネルを Fig. 4.3 に示す。テストパネルは、16本の鋼管で構成され、幅 710 mm、高さ 3000 mm である。管の材質は 1.25%Cr-0.5%Mo（規格は SA213-T11）鋼管で、外径は  $\phi 28.6$  mm である。ライフル管であり、リブの底の厚さは 5.7 mm である。テストパネルの肉盛溶接は Alloy 622 の  $\phi 1.2$  mm M I G 溶接ワイヤを用いて行った。



**Fig. 4.3** Appearance of sample panel installed for field testing



実機ボイラに挿入したテストパネルの位置を Fig. 4.4 に示す。テストパネルは国内の超臨界圧ボイラで、腐食と割れが認められている比較的高い熱流束の領域である、前壁バーナとアディショナルエアポートの間に挿入した。



**Fig. 4.4** Location of the installed sample panel in 2006

#### 4.2.5 肉盛溶接管の表面温度解析

Alloy 622 肉盛溶接管の長時間の耐食性・耐久性の評価温度・応力を推定するため、温度解析により、肉盛溶接部のメタル温度・発生応力を推定した。

温度解析は2次元の定常解析計算とした。管は外径φ28.6 mm, 管厚5.7 mmの1.25%Cr鋼管(STBA23)を用いた。その上に4 mmのAlloy 622による肉盛溶接層があるとした。炉内側には、ボイラ火炎による外面熱流束を与え、管内面は、水または水蒸気を流して、たえず冷却しており、この場合の温度を一定とした。

温度解析で使用した1.25%Cr鋼管(STBA23)および肉盛溶接部(Alloy 622)の熱伝導率はTable 4.2に示す値を使用した。<sup>61, 62)</sup>

**Table 4.2** Thermal conductivity of each material

(a) Alloy 622<sup>63)</sup>

Temperature (°C)	Thermal conductivity	
	(W/cmK)	(W/mK)
23	0.07995	7.995
50	0.08911	8.911
100	0.10148	10.148
200	0.12328	12.328
300	0.14089	14.089
400	0.15274	15.274
500	0.1640	16.40
600	0.17919	17.919
700	0.22733	22.733
800	0.24579	24.579
900	0.23696	23.696
1000	0.25484	25.484
1100	0.2756	27.56
1150	0.28479	28.479

(b) STBA23<sup>64)</sup>

Temperature (°C)	Thermal conductivity
	(W/mK)
200	40.9
300	40.0
400	38.3
500	36.4
600	34.4
700	31.0
800	27.7

### 4.3 実験結果および考察

#### 4.3.1 腐食試験結果

Fig. 4.5 に、酸化スケール剥離処理後の腐食試験片の外観を示す。Alloy 622 試験片は Fig. 4.1(a) に示した 5 層の肉盛溶接金属部より採取したものである。Alloy 622 1 層肉盛溶接部、3 層肉盛溶接部および 5 層肉盛溶接部の Cr 量は成分分析の結果、それぞれ、17.6%、21.5% および 22.1% であった。Alloy 622 の酸化スケールは薄く、均一であるのに対して、1.25%Cr 鋼(1.25%Cr-0.5Mo 鋼)の酸化スケールは均一で厚く、SUS309 肉盛溶接部の酸化スケールは厚さにムラがあるように見える。

Fig. 4.6 (a) および (b) は、それぞれ試験温度 500 および 650°C において、低 NO<sub>x</sub> 環境下で 200h 保持し、試験前後の腐食減量から腐食速度を算出した結果を示す。図に示すように、Alloy 622 の腐食速度は SUS309 の腐食速度よりも小さい。

Fig. 4.6 (a) に示すように、500°C での 1.25%Cr 鋼の腐食速度は年間 0.48 mm であるのに対し、Alloy 622 の腐食速度は年間 0.04 mm であり、1.25%Cr 鋼の腐食速度の 1/10 以下であることがわかる。また、Fig. 4.6 (b) に示すように、650°C においては、1.25%Cr 鋼の腐食速度は年間 2.9 mm であるのに対し、Alloy 622 の腐食速度は年間 0.05 mm である。これらの腐食試験の結果から、Alloy 622 は硫化腐食環境下で優れた耐食性を示すことがわかる。

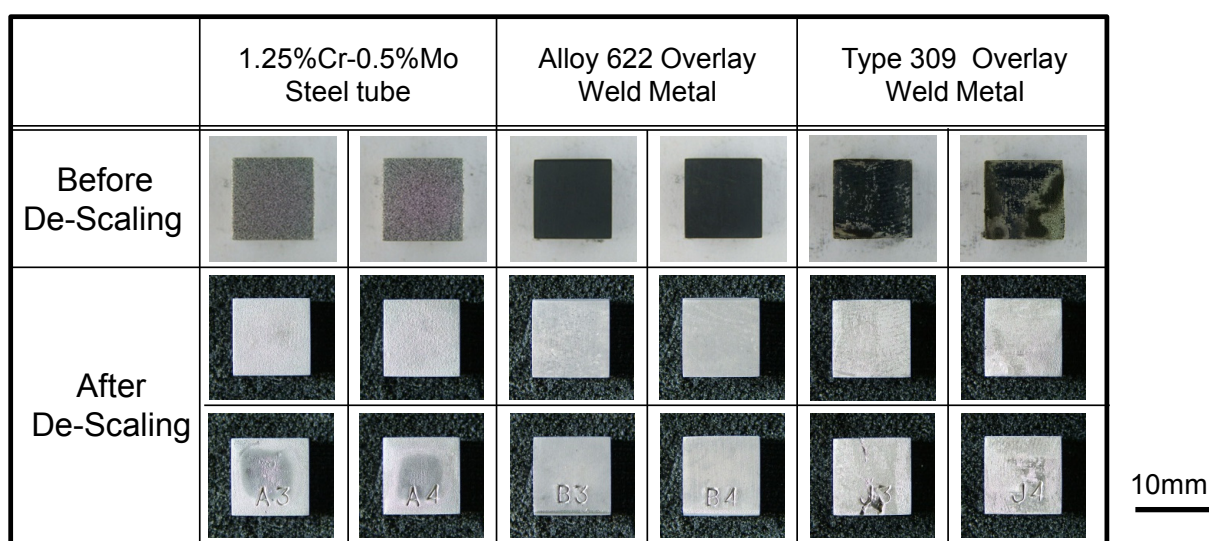
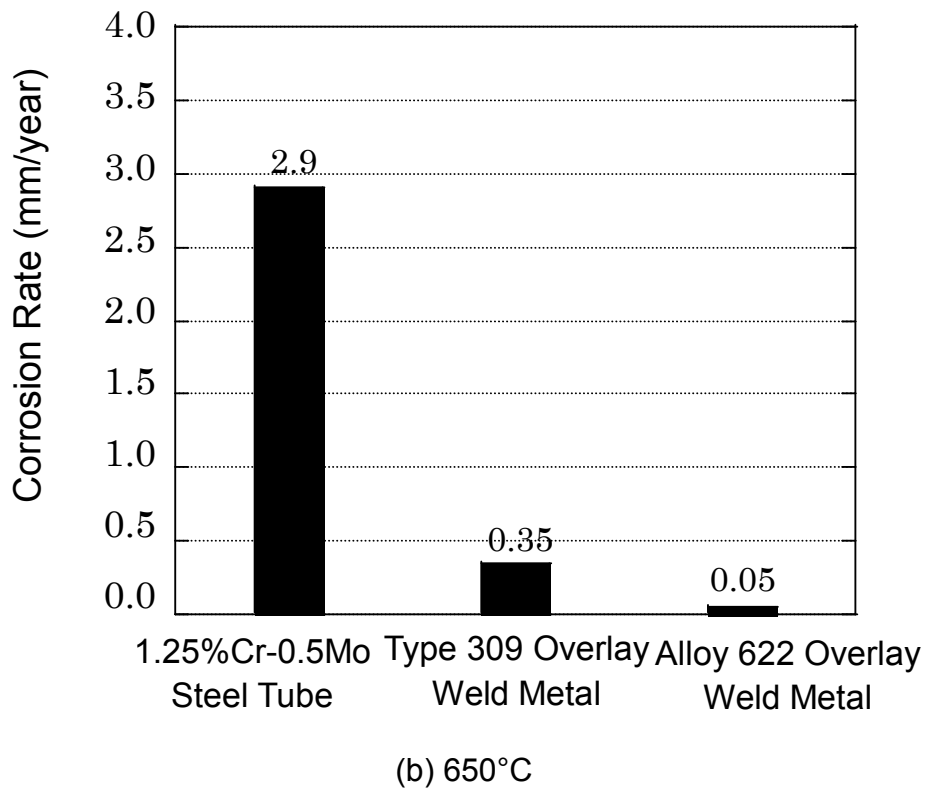
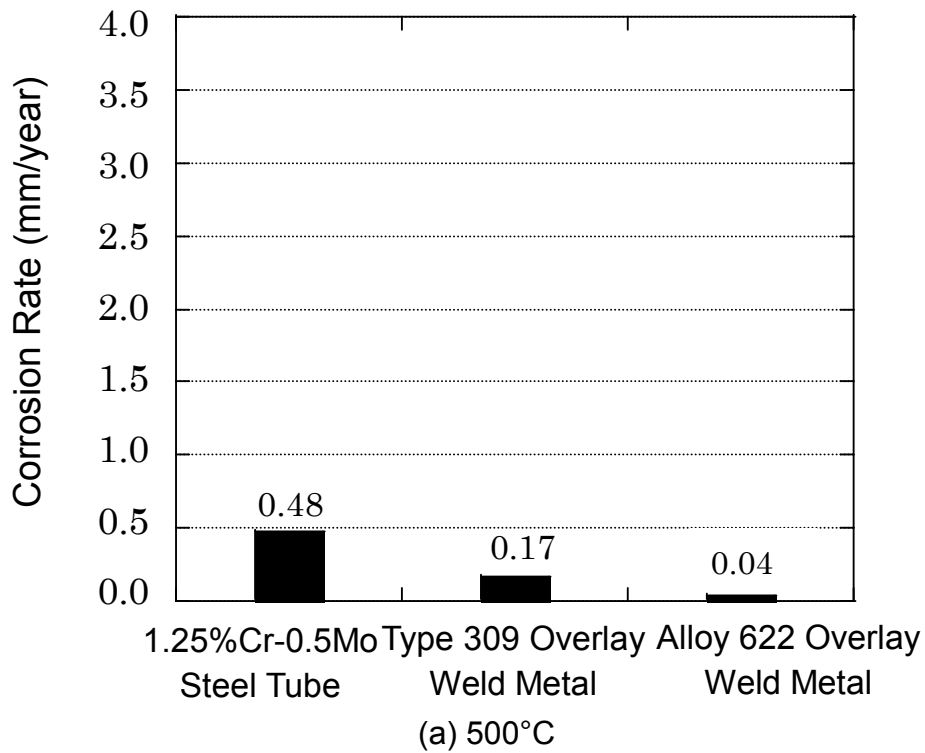


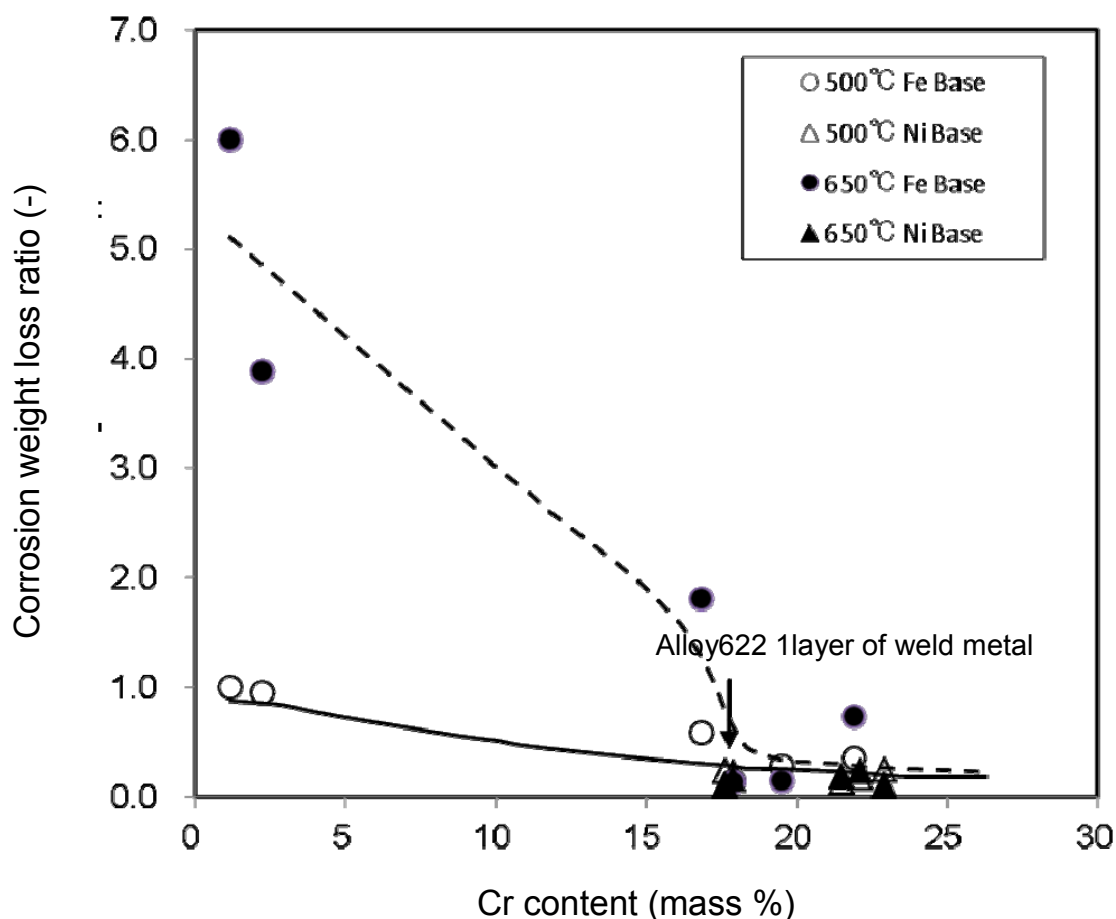
Fig. 4.5 Appearance of corrosion test specimens after de-scaling treatment



**Fig.4.6** Corrosion rates resulting from corrosion testing in a sulfidizing atmosphere consisting of 960ppmH<sub>2</sub>S-6.6%CO-2.5%H<sub>2</sub>-13.4%CO<sub>2</sub>-71%N<sub>2</sub> for 200hr at 500°C and at 650°C

量との関係で整理したものである。図より、腐食速度比は、溶接金属中のCr量が17～18%までは、腐食温度650℃の方が500℃に比べ遙かに大きいですが、18%以上では、腐食温度500および650℃よらず、一定の値に減少していることがわかる。

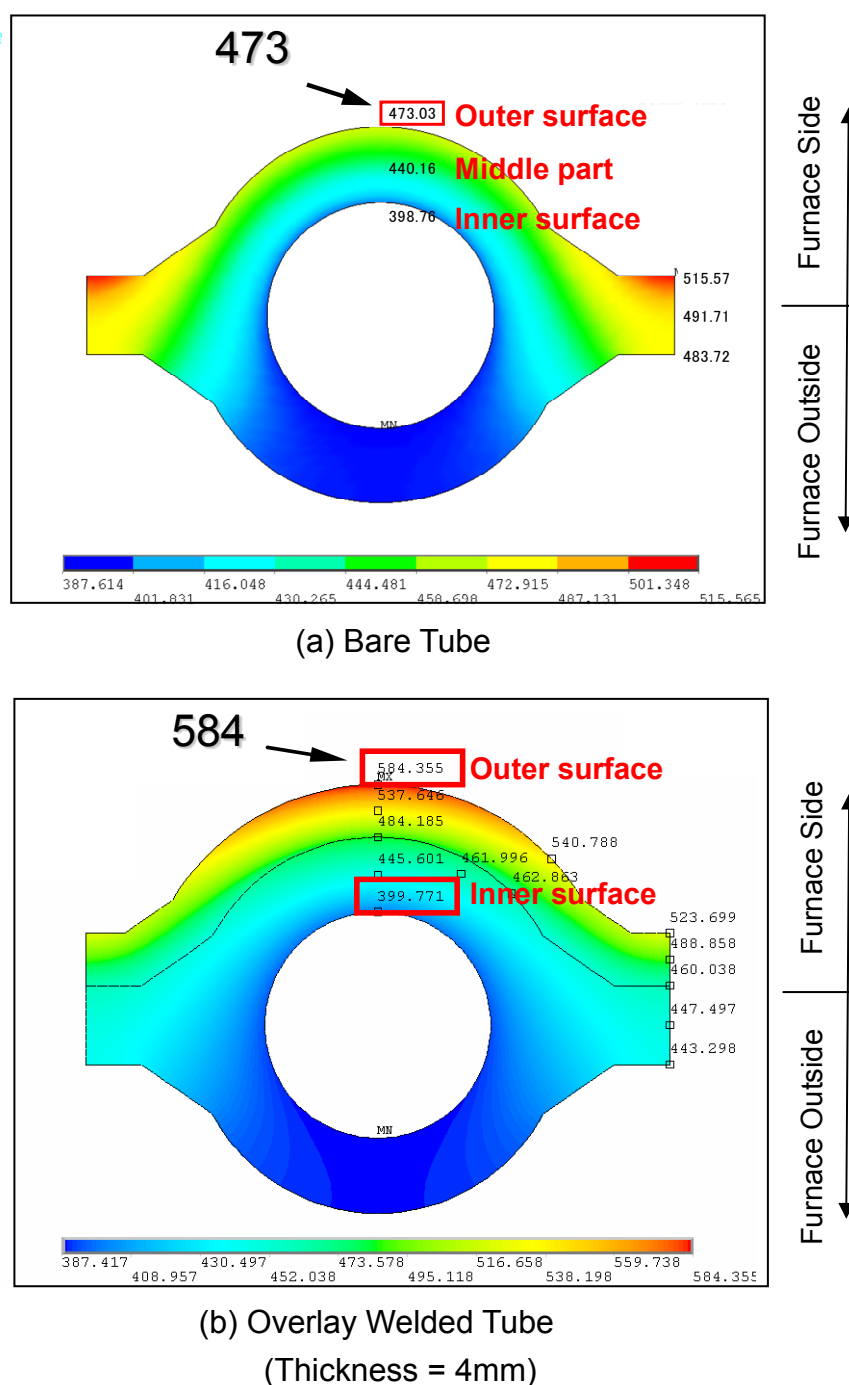
Alloy 622の1層肉盛溶接部のCr量を17%以上にするには、Alloy 622ワイヤのCr量は、Table 4.1から21.2%であるため、希釈率は $(21.2-17) / 21.2 = \text{約 } 20\%$ となり、それ以下に抑える必要がある。



**Fig.4.7** Corrosion weight loss ratio on effect of Cr content  
Corrosive gas : 960ppmH<sub>2</sub>S-6.6%CO-2.5%H<sub>2</sub>-13.4CO<sub>2</sub>-71%N<sub>2</sub>

### 4.3.2 肉盛溶接管の表面温度解析結果

肉盛溶接層のない素管と厚さ 4mm の肉盛溶接層のある管の温度解析を簡単なモデルを用いて行った。その結果を Fig. 4.8 に示す<sup>24)</sup>。どちらの場合も、炉内側からの熱輻射は同じと仮定している。Alloy 622 の熱伝導率が低合金鋼よりも小さいので、肉盛溶接管の表面温度は上がる傾向にある。肉盛厚さ 4 mm の肉盛溶接管の場合、管表面の最高温度はおよそ 584°C となっている。なお、実機ボイラでは時間に対する温度変化が大きく、この簡易なモデルでは解析できないため、本解析結果の検証は行っていない。



**Fig.4.8** Metal temperature estimation comparing bare tube and overlay welded tube

### 4.3.3 肉盛溶接における肉盛厚さの考え方

肉盛厚さが 4 mm の場合、肉盛溶接表面温度が上昇して 600℃ 近傍の高温になり、腐食速度が大きくなるため、肉盛厚さには上限値がある。Fig. 4.6 に示したように、650℃×200h の厳しい条件下で、Alloy 622 の 1 層肉盛溶接金属の腐食速度が 1 年間で 0.05 mm であれば、1 つの目安として、例えば 20 年間での腐食量は理論上 0.05 mm×20 年 = 1.0 mm となり、最低限 1.0 mm の肉盛厚さは必要である。耐食性を維持できる肉盛溶接金属の組成を保ちながら肉盛厚さを最適化するための溶接施工条件を見出す必要があることがわかる。

また、第 5 章の 5.3.3 項で詳細を説明するが、高温引張試験において、550～600℃ の間で急に伸びが低下する傾向にある。したがって、Fig. 4.8 で示したように、肉盛厚さ 4 mm の場合、表面温度がほぼ 600℃ に達するため、肉盛厚さは 4 mm 以下に抑えるのが望ましい。

なお、Fig. 4.7 で示した腐食試験は、硫化水素 (H<sub>2</sub>S) 濃度を実機ボイラで計測された値の 2 倍以上に高めた加速試験であること、実機においては管表面の温度のばらつきにより腐食速度がばらつくこと、さらに、肉盛溶接施工においては、希釈率も一定ではなく、ばらつくこと等を考慮して、肉盛厚さは裕度を持たせて規定することが肝要と考える。

### 4.3.4 実機テストパネルの調査結果

Fig. 4.9 に、1 年経過後の実機試験用パネルの外観を示す。Alloy 622 の肉盛溶接パネルには腐食の痕や割れは認められなかった。溶接ビードのリップルや溶接時に付着したスパッタが認められた。

Fig. 4.10 に染色探傷試験後の外観を示す。染色探傷試験においても 1 年経過後のパネルに割れは認められなかった。さらに超音波探傷装置により、肉盛溶接パネルの 1 年経過後の管厚計測を行った。その結果、管厚は装置の誤差範囲であり、元の管厚と比較しても 1 年経過後の肉盛溶接パネルに腐食による減肉は認められなかった。実機試験の結果、Alloy 622 肉盛溶接パネルは、全面腐食や円周割れに対して優れた耐久性をもつことが確認できた。



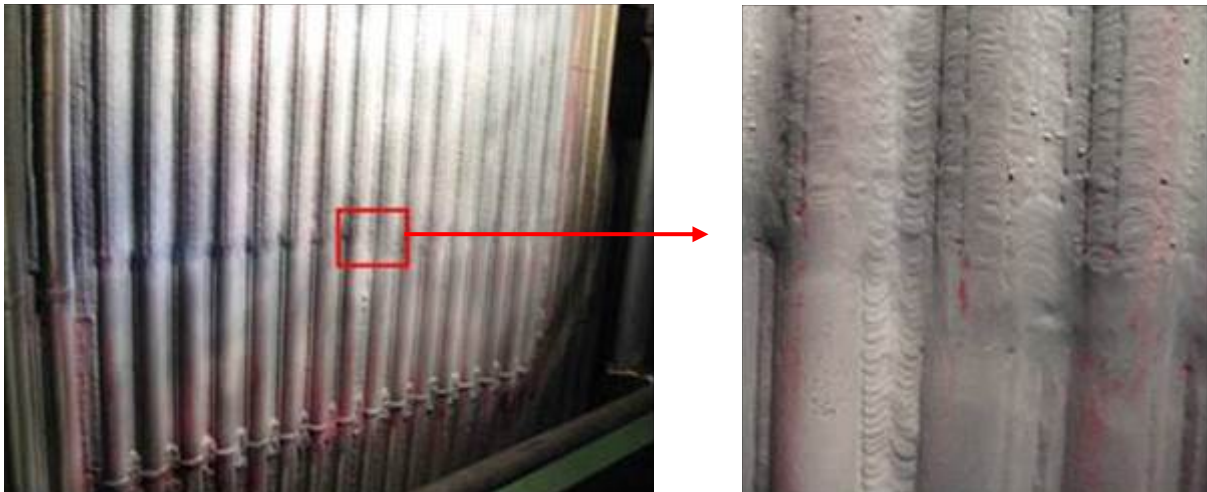
(a) After de-scaling



(b) Indentation

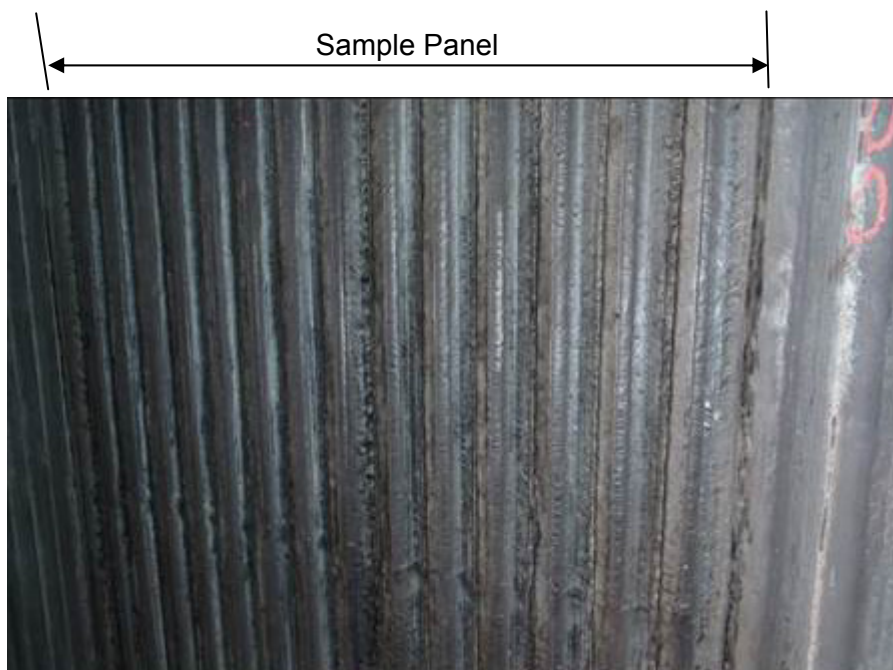
**Fig. 4.9** Appearance of installed sample panel after one-year exposure





**Fig. 4.10** Appearance of installed sample panel after one-year exposure  
(After penetration test)

Fig. 4.11 に、実機に供試して7年を経過した肉盛溶接テストパネルの外観写真を示す。調査の結果、Alloy 622 肉盛溶接部に割れや剥離は認められなかった。また、溶接ビード表面のリップルが観察され、腐食減肉はほとんどないことが確認できた。また、染色探傷試験においても割れは検出されなかった。

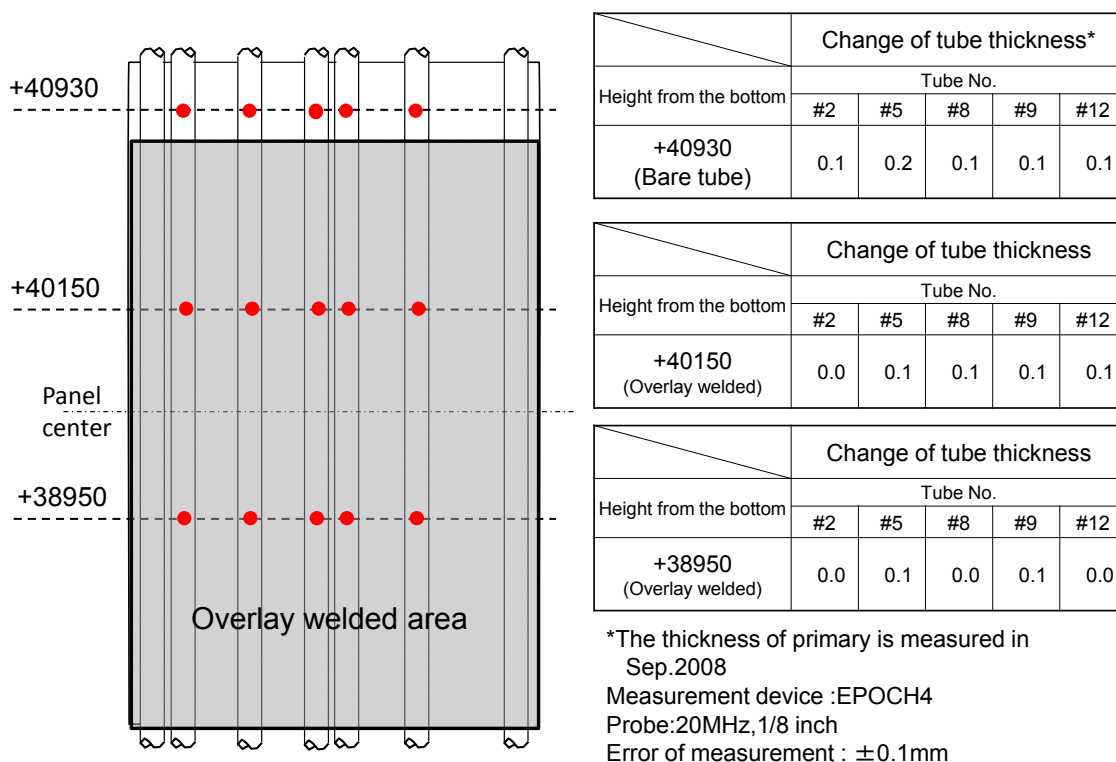


**Fig.4.11** Appearance of sample panel installed for field testing  
( 7 years in service)

肉盛溶接テストパネルの肉厚計測結果の代表値を **Table 4.3** に示す。素管（表の上段列）および Alloy 622 肉盛溶接部における肉厚計測値は、ともに計測器の誤差範囲内にあり、ほとんど減肉は認められない。今後、さらに長時間の実機における耐食性の調査が必要と考える。

また、**Fig. 4.11** に示したように、溶接ビード表面のリップルが観察されていることから、腐食減肉はほとんどないものと考えられる。

**Table 4.3** Change of thickness of the overlay welded tubes for sample panel (7 years in service)



#### 4.4 結 言

Alloy 622 肉盛溶接部の実験室レベルでの腐食試験，腐食に及ぼす希釈率の影響，さらに国内の超臨界圧ボイラに挿入した Alloy 622 肉盛溶接パネルの腐食に関する実機検証の結果，以下の結論を得た。

- 1) Alloy 622 の腐食速度は，500℃において 1.25%Cr 鋼の 1/10 であることがわかった。また，Alloy 622 は硫化腐食環境下で優れた耐食性を有することがわかった。
- 2) 腐食試験において，H<sub>2</sub>S 濃度を実機ボイラで計測される値の 2 倍程度に高めた加速条件で行った結果，腐食速度は，溶接金属中の Cr 量が 17%程度までは，腐食温度 650℃の方が 500℃に比べ遙かに大きい，18%以上では，腐食温度 500 および 650℃によらず，一定の値に減少していることがわかった。
- 3) 実機に供試して 7 年を経過した肉盛溶接テストパネルの調査の結果，Alloy 622 肉盛溶接部に割れや剥離は認められなかった。また，溶接施工時の溶接ビード表面のリップルが観察され，腐食減肉はほとんどないことが確認できた。

## 第5章 石炭焚きボイラ火炉壁向け Ni 基合金溶接部の機械的特性

### 5.1 緒言

近年の石炭火力ボイラにおいては、環境保護の観点から低 NO<sub>x</sub> バーナの採用や二段燃焼の強化により、更なる低 NO<sub>x</sub> 化が推進されているが、石炭中の硫黄 (S) 分より生成する硫化水素 (H<sub>2</sub>S) を主要因とした、還元腐食 (硫化腐食や溝状腐食) によるボイラ火炉壁の損傷が顕在化している。還元腐食による損傷は、広範囲に及ぶため、一旦、この損傷が発生すると多大な点検・修理費用を要することから、火炉壁管保護対策のニーズは非常に高い。

現在、運用面および設備面からの対策が考えられている。運用面では、NO<sub>x</sub> 排出量を抑えつつ、損傷を抑制することが有効と考えられる。しかしながら、運転条件の変更に伴う損傷の程度を定量的に評価することは困難であるとともに、効果が確認できるまでに数年の期間を要することから、これらの対策は確立されていない。

米国では、ゴミ焚きプラントのボイラ火炉壁において早くから耐食用材料を用いた肉盛溶接が着目され、現在でもゴミ焚きプラント<sup>65)</sup>のみならず、石炭焚きプラントにおいても、新設用・補修用ともに肉盛溶接が盛んに行われている<sup>66-69)</sup>。一方、日本では、試験的に Ni 基合金 Alloy 622 肉盛溶接材料を用いた肉盛溶接パネルをボイラに挿入し、その運用実績から既に実機運用が図られている<sup>24)</sup>。

本章では、火炉壁管保護対策として Alloy 622 肉盛溶接材料を火炉壁に適用するため、肉盛溶接継手の疲労試験、内圧破壊試験および長時間の時効試験を行い、Alloy 622 肉盛溶接管の耐久性を検討した結果について報告する<sup>70)</sup>。

### 5.2 供試材料および実験方法

#### 5.2.1 供試材料

肉盛溶接材料として使用した市販の Ni 基合金 Alloy 622 の M I G 溶接ワイヤ (直径 1.2mm) の溶着金属の化学組成を Table 5.1 に示す。また、母材として使用した 1.25%Cr 低合金鋼管 STBA23 の化学組成も併せて表中に示す。

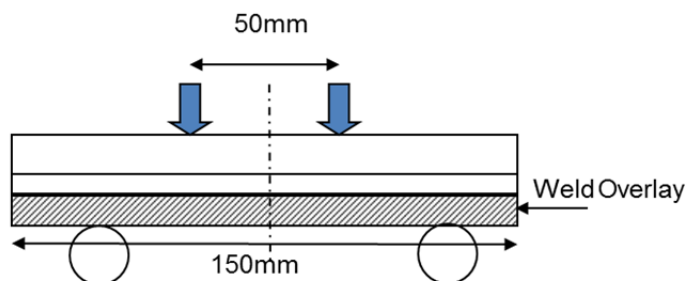
Table 5.1 Chemical compositions of weld wire and tube (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu	Co	V	Fe	W	Al	Ti	N
Alloy622 wire rod deposit metal	0.003	0.04	0.15	0.010	0.001	21.2	13.4	0.05	1.0	0.05	4.6	3.0	-	-	Bal.
AWS code (ERNiCrMo-10)	≤0.015	≤0.08	≤0.50	≤0.02	≤0.010	20.0~ 22.5	12.5~ 14.5	≤0.50	≤2.5	≤0.35	2.0~ 6.0	2.5~ 3.5	-	-	Bal.
STBA23 φ28.6 Tube	0.11	0.56	0.43	0.008	0.004	1.12	0.47	-	-	-	Bal.	-	-	-	-

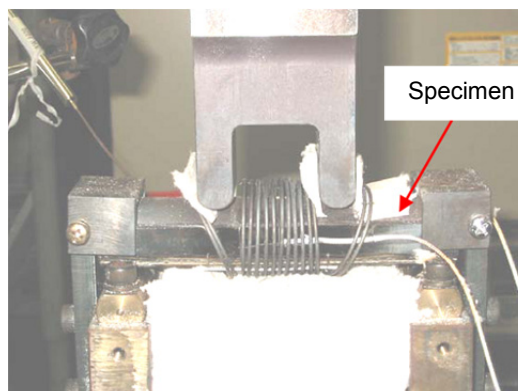
## 5.2.2 高温4点曲げ疲労試験

実際のボイラにおいては、火炉壁に付着した灰を蒸気を噴霧して除去する装置（「デスラッガー」と呼ぶ）を用いるため、火炉壁表面では温度の急変が起こりうる。また、付着灰（以下、クリンカと称す）の自然脱落によっても、炉壁の表面温度の急変が起こることが知られている。既に、第1章の Fig. 1.35 で示したように、溝状腐食は、腐食と温度の急変による熱応力（疲労）の重畳した環境下で発生すると言われている。しかし、腐食環境下での疲労試験は、機械設計上、装置トラブルによる腐食ガスの漏洩を招くリスクが比較的高いことから、一般には行われていない。そこで、本研究では、大気中での高温疲労による肉盛溶接管の損傷を評価することとした。

温度の急変で生じる熱応力によるチューブの損傷を評価するため、Fig. 5.1 に示すように、加熱ヒータによって肉盛溶接管を加熱した状態で4点曲げ疲労試験を行い、Alloy 622 肉盛溶接管の高温疲労強度を評価した。試験温度は 500°C とした。これは、Fig. 4.8 に示したように、温度解析の結果、肉盛溶接部の無い素管の場合、表面で 473°C であり、4mm の肉盛溶接を行った場合には、肉盛溶接部中央位置で 537°C で、その両方に近い値として、500°C を選んだ。負荷したひずみは疲労試験機の変位計から計測し、変位が一定になるように荷重を制御した。使用した管は 1.25%Cr 鋼で、外径  $\phi 28.6$  mm、管厚 6.0 mm、長さ 300 mm である。



(a) Schematic diagram



(b) Appearance of the equipment

Fig.5.1 Procedure of thermal fatigue bending test

### 5.2.3 内圧破壊試験

エロージョンや局部腐食，あるいは製作中の傷などを管と同材の溶接材料を用いて，肉盛溶接または補修溶接を行う場合，その溶接部は強度部材として取り扱われている。しかしながら，母材と成分が異なる Alloy 622 溶接材料で肉盛溶接を行った場合には，母材溶け込み部分は母材と成分が異なるため，当該部を強度部材（=管厚）として扱えるか否かが問題となる。そこで，管内面に高温の蒸気で圧力を負荷し，内圧破壊試験を行い，肉盛溶接管と素管（肉盛溶接前の管）との強度比較を行った。使用した管は 1.25%Cr 鋼の STBA23 鋼管で，外径  $\phi 28.6$  mm，管厚 6.0 mm，長さ 300 mm である。

Fig. 5.2 (a) に素管，Fig. 5.2 (b) に素管の両側に肉盛溶接を行った両側肉盛溶接管，Fig. 5.2 (c) に肉盛溶接後素管の管径まで削り込んだ管，それぞれの断面の模式図を示す。これら 3 種類の管状試験片を用いて，内圧破壊試験を行った。短時間で破壊させるため，温度と圧力は，1.25%Cr 鋼管のクリープデータを用いて，温度 675°C，圧力 28.15 MPa と定めた。

内圧破壊試験片は両端に補助管を取り付け，片端は栓をして，もう片端より水を入れ，電気炉で高温に加熱・保持し，水圧ポンプを用いて圧力の制御を行った。破断時に試験片が飛散しないように，加熱炉および試験片を覆う扉がついた箱状の装置の中で破壊試験を行った。

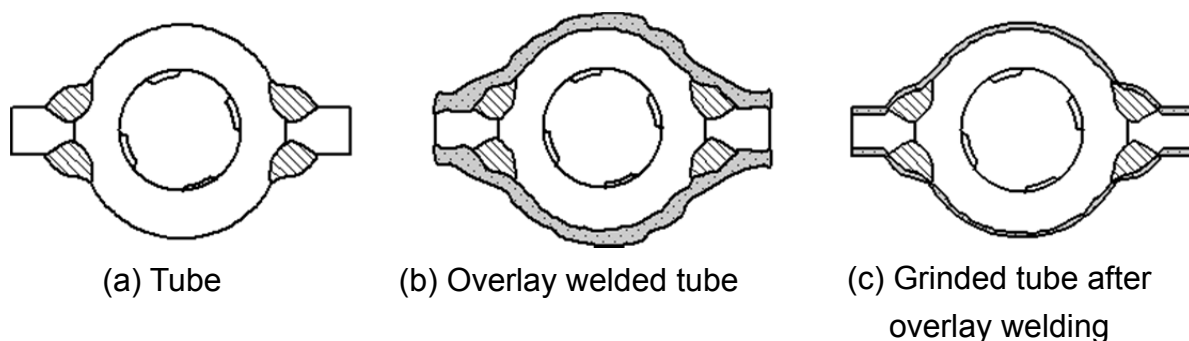


Fig.5.2 Schematic drawing of cross section of creep burst test specimens

#### 5.2.4 時効試験による硬さ計測

すでに、第1章 Fig. 1.48(b)で示したように、Alloy 622のTIG溶接部では593°Cで100h以上保持した場合、衝撃値は急激に低下し始めることが明らかになっている。1.25%Cr鋼管上にAlloy 622を肉盛溶接した場合、1層目の肉盛溶接金属は母材との希釈のため化学組成が変化する。そこで、1層肉盛溶接を行い、希釈された肉盛溶接金属の時効試験を行い、硬さの変化を調査した。

実機環境下におけるAlloy 622肉盛溶接部の表面最高温度を500°Cとして長時間の使用を模擬するために、温度加速による時効試験片を作製した。時効試験片は、1.25%Cr鋼管上に1層肉盛溶接した試験片を時効試験のため、500~750°Cに最大10000h保持し、所定の時間が経過した後、試験片を切り出して、肉盛溶接部断面の硬さを計測した。

#### 5.2.5 時効試験片の引張試験

肉盛溶接した鋼管を加熱炉で所定の温度に保持し、時効試験片を作製した。時効試験片は500~750°Cの各温度に1000h保持した。時効試験片の引張試験片は、試験片(幅10mm×長さ100mm×厚さ2mm)全体が肉盛溶接部となるように、肉盛溶接部よりワイヤカットにより切り出し、母材部分の1.25%Cr-0.5%Mo鋼はすべて除去した。

## 5.3 実験結果および考察

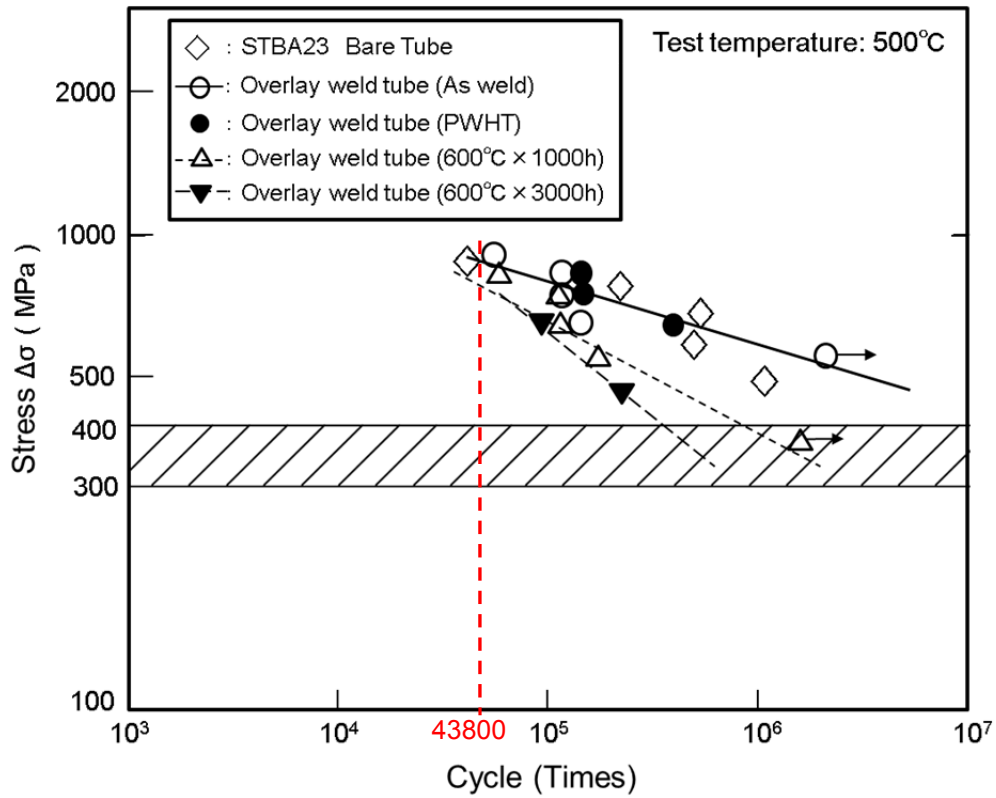
### 5.3.1 高温 4 点曲げ疲労試験結果

Fig. 5.3 に Alloy 622 の肉盛溶接管の高温曲げ疲労試験結果を示す<sup>71)</sup>。疲労試験においては、表面から疲労き裂が進展し、25%ひずみが低下した時間を破断時間とみなした。また、チューブに作用する応力は、肉盛溶接金属の断面積から断面係数を考慮して算出した。図に示すように、溶接ままの Alloy 622 肉盛溶接管は母管 1.25%Cr 鋼 (STBA23) とほぼ同等の疲労曲線を示している。しかし、時効条件が  $600^{\circ}\text{C} \times 1000\text{h}$ 、 $600^{\circ}\text{C} \times 3000\text{h}$  と長時間側になるにつれて、疲労曲線の傾きが大きくなり、疲労強度は低下する傾向にある。

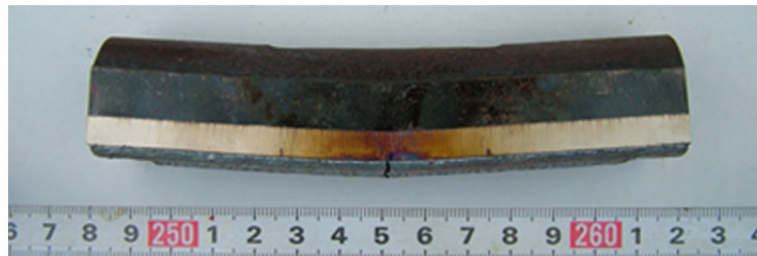
実機の温度急変による作用応力は、応力解析結果より最大  $300 \sim 400\text{MPa}$  と計算されている。デスラッガーあるいはクリンカの自然脱落による温度急変を 6 回/日程度とすると、1 年間で  $365 \text{日} \times 6 \text{回} = 2190 \text{回}$ 、10 年間では 21900 回、20 年間では 43800 回となる。図中に示すように、長時間使用により Alloy 622 肉盛溶接部の疲労強度は低下するが、温度急変による実機作用応力が十分小さいため、実運用上は問題なく、Alloy 622 肉盛溶接部は十分な耐久性を持つと考えられる。米国での実機適用状況を考慮しても、Alloy 622 肉盛溶接部の長時間の耐久性は問題ないとする。

なお、Fig. 5.4 に、高温曲げ疲労試験後の試験片外観を一例として示す。疲労き裂は Alloy 622 肉盛溶接部に発生しているが、1.25%Cr 鋼までは達していない。





**Fig.5.3** Results of thermal fatigue bending test



(a) Specimen viewed from the side



(b) Specimen viewed from the front

**Fig. 5.4** Appearance of test specimen after thermal fatigue bending test

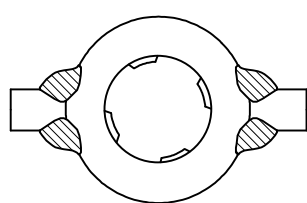
### 5.3.2 内圧破壊試験結果

Table 5.2 は、内圧破壊試験における各試験片の破断時間を示す。両側肉盛溶接管 (Fig. 5.2(b)) は、表中の図に示すように、素管 (肉盛溶接前の管) に比べて、管の全厚が大きいことから、強度が増しており、破断時間も長くなっていることがわかる。また、肉盛溶接後に素管と同じ外径まで削り込んだ管 (Fig. 5.2(c)) は、内圧破壊試験において、素管とほぼ同等の破断時間が得られた。

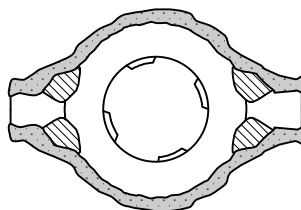
この結果から、母材の溶け込み部は、母材と成分が異なるが、当該部を強度部材 (= 管厚) として扱うことが出来、肉盛溶接管が内圧による破壊をまぬがれる必要最小厚さを満足していれば、母材の溶け込み分は考慮しなくてもよいと考える。

**Table 5.2** Results of creep burst test  
(Temperature 675 °C, Pressure 28.15 MPa)

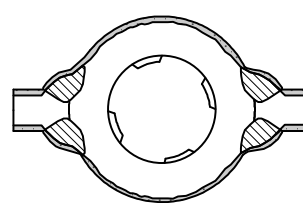
Test specimen	Number	Ruture time(h)
(a) Tube (1.25%Cr Steel)	1	411
(b) Overlay welded tube	1	1560.2
(c) Grinded tube after overlay welding	2	432.5 591.9



(a) Tube



(b) Overlay welded tube



(c) Grinded tube after overlay welding

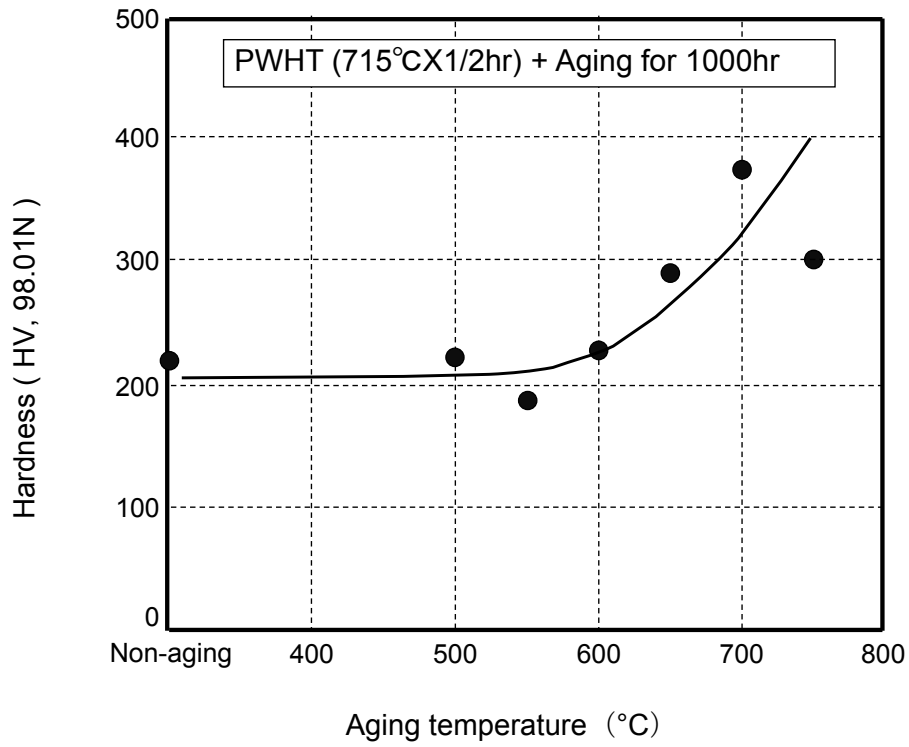
### 5.3.3 時効試験片による硬さ計測結果

Fig. 5.5 に、1000h 時効後の Alloy 622 肉盛溶接金属の硬さを示す。450～600℃において、硬さはほぼ一定であり、200～220HV であった。時効温度が 650℃以上になると、硬さは上昇し 700℃における時効試験片の硬さは、ほぼ 380HV となった。

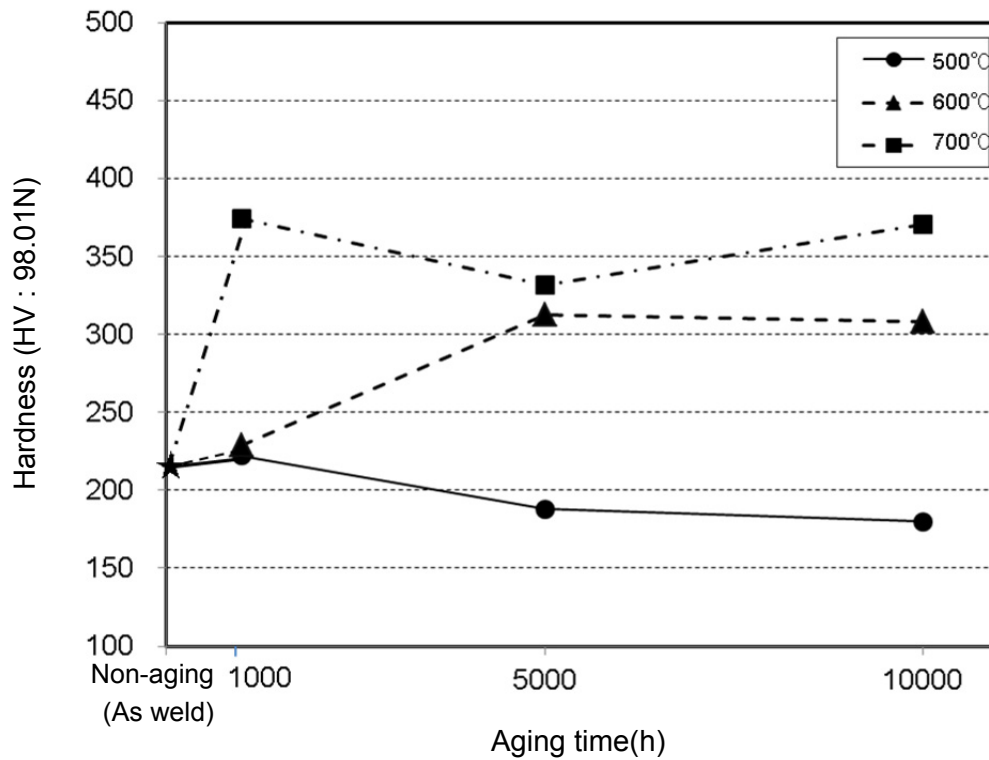
Alloy 622 肉盛溶接管において、500, 600 および 700℃で 1000, 5000 および 10000h 時効した試験材の硬さ計測結果を Fig. 5.6 に示す。溶接ままでは 220HV であるがこれを 500℃で時効した場合、5000h, 10000h と長時間側でやや軟化する。一方、600℃の時効の場合では 5000h, 10000h と長時間側では、320HV 程度に硬化している。また、700℃では 1000h で 380HV となった後、長時間側でもほぼ同様の硬さ分布となった。

Alloy 622 は、600℃以上の長時間時効において、 $M_6C$ ,  $Ni_7Mo_6$  ( $\mu$ 相)等が析出することが知られている<sup>72)</sup>。このことより、時効試験における、600 および 700℃の時効時間に伴う硬化現象は、上記の析出物による時効硬化によるものと推察できる。

第4章の Fig. 4.8 で示したように肉盛溶接管表面の最高温度は肉盛厚さ 4mm の場合、600℃程度と想定しており、長時間側では Alloy 622 肉盛溶接部の硬さは 320HV 程度になるものと考えられる。



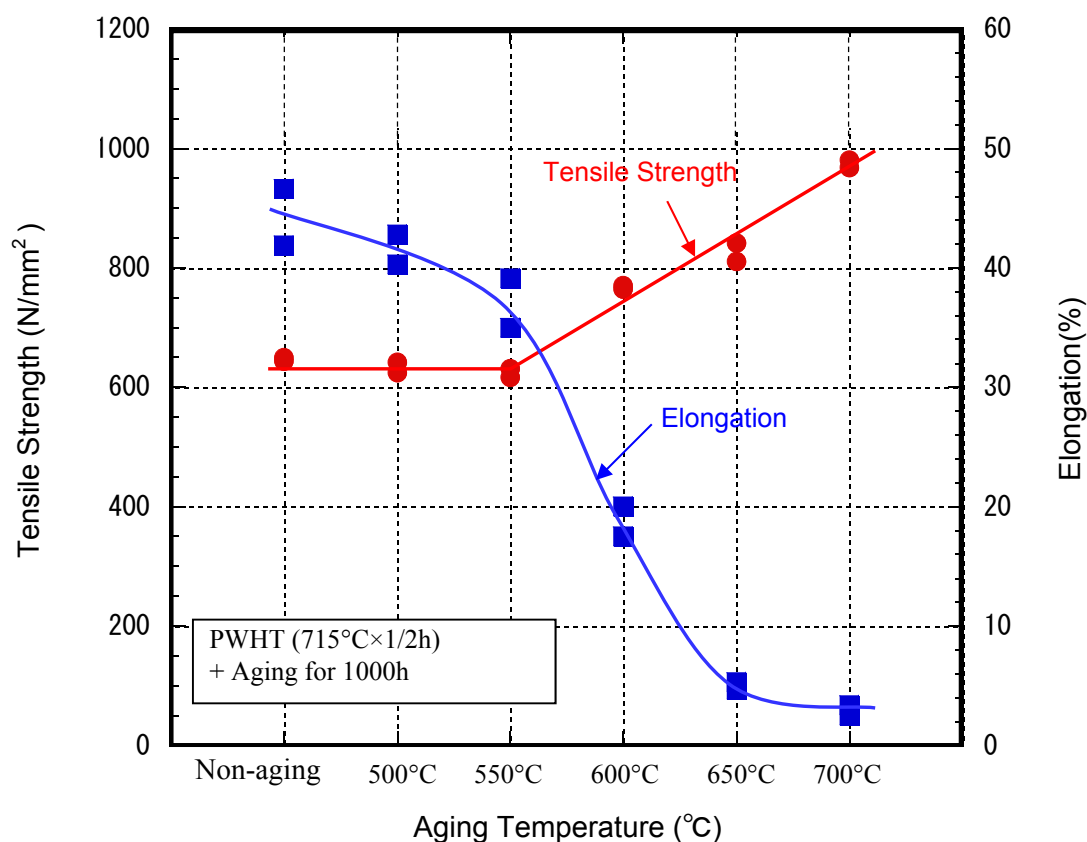
**Fig.5.5** Hardness of Alloy 622 as function of aging temperature (1,000h)



**Fig.5.6** Hardness of Alloy 622 weld metal as function of aging time

### 5.3.4 時効試験片の機械的特性

Fig. 5.7 に、Alloy 622 肉盛溶接部の 1000h 時効試験における室温での引張強さと伸びを示す。溶接ままと 500 および 550°C の時効試験において、引張強さは同じである。しかし、時効温度が 600°C 以上になると、時効温度の上昇とともに、引張強さは徐々に大きくなる傾向にある。時効温度が 600°C 以上になると、伸びは急激に減少し、650°C および 700°C では伸びは 10% 以下になる。よって、Alloy 622 肉盛溶接部は 600°C 以上の温度域においては、その使用が望ましくないと判断される。



**Fig.5.7** Tensile strength and elongation of Alloy 622 as function of aging temperature (aged for 1000h)

## 5.4 結 言

Ni 基合金 Alloy 622 肉盛溶接部の高温曲げ疲労試験，内圧破壊試験および長時間時効試験を行い，Alloy 622 肉盛溶接部の耐久性を検討した結果，以下の結論を得た。

- 1) 高温曲げ疲労試験の結果，長時間使用により Alloy 622 肉盛溶接部の疲労強度は低下するが，実運用上(1日6回×20年間=43800回相当)の疲労回数に対して温度急変による実機作用応力（応力振幅 300～400MPa に相当）よりもかなり大きく，十分な耐久性を持つと考えられた。
- 2) 高温内圧破壊試験の結果，肉盛溶接後に素管と同じ外径まで削り込んだ管においても，素管とほぼ同等の破壊時間が得られた。この結果から，肉盛溶接管が，内圧による破壊をまぬがれる強度上必要な最小厚さを満足していれば，特に肉盛溶接による Alloy 622 の溶け込みは考慮しなくてもよいと判断した。
- 3) Alloy 622 肉盛溶接部の時効試験片を用いて，最大 10000h までの硬さ計測を行った結果，溶接ままで 220HV であるが，500℃では析出硬化は生じず，600℃では 5000 h 程度の長時間側から，700℃では 1000h の短時間側の領域で，Alloy 622 の組織は硬化することがわかった。時効試験における 600 および 700℃の時効時間に伴う硬化現象は，析出物による時効硬化によるものと推察できる。
- 4) 時効材の引張試験において，溶接ままと 500 および 550℃の時効試験においては，引張強さは同じである。しかし，時効温度が 600℃以上になると，時効温度の上昇とともに，引張強さは徐々に大きくなり，それに対して伸びは急激に減少し，650 および 700℃では伸びは 10%以下になる。よって実機においては，Alloy 622 肉盛溶接部は 600℃以下に保つ必要があると考えた。

## 第6章 総括

今後、ますます電気量の需要増加が見込まれる中で、燃料を燃やして蒸気を得るボイラにおいては、高温・高圧の蒸気条件のもと、さらに高効率でかつ、長時間の耐久性が求められている。特に、ボイラの火炉壁を構成する火炉管は、近年、高効率化による厳しい腐食環境に曝されるようになってきている。

本研究はこのような背景のもと、ボイラ火炉管を腐食減肉から守り、長時間の運転を可能にするため、ボイラ火炉管への肉盛溶接技術に着目し、

① ソーダ回収ボイラ向け高 Cr 肉盛溶接材料の開発

② 石炭焚きボイラ向け Ni 基合金の実機適用検討

という2つの異なるボイラ向けの肉盛溶接技術について研究開発を行った。

ソーダ回収ボイラでは、スメルトによる厳しい腐食環境下で火炉管を腐食から守り、長時間の運転を可能にするため、従来材よりも高い耐食性を有し、さらに、製造においては良好な加工性を有する新しい25%Cr系肉盛溶接材料の開発を行った。

また、石炭焚きボイラでは、自然環境に対する規制の強化により、低NO<sub>x</sub>型のボイラが開発された結果、火炉壁の一部で硫化腐食の発生が顕著に認められるようになり、この腐食対策として、米国での例を参考に、Ni基合金 Alloy 622 肉盛溶接管の実機ボイラへの適用検討を目的に、Alloy 622 肉盛溶接管の耐食性および強度評価を行った。

本研究で得られた結果は、各章毎に要約しているが、ここでは得られた主たる知見を総括して述べる。

第1章は緒論であり、回収ボイラ用高 Cr 系肉盛溶接材料の開発の背景と目的、また、石炭焚きボイラ火炉壁への Alloy 622 肉盛溶接管適用の背景と目的について、それぞれ述べた。

第2章では、回収ボイラ火炉肉盛溶接管の耐食性を向上させるため、従来の18%Cr系肉盛溶接材料より高い耐食性を持ち、18%Cr系と同等の曲げ加工性を有する25%Cr系肉盛溶接材料の開発を行った。以下に得られた結果を要約する。

1) 試作したオーステナイト+マルテンサイト+フェライト3相系の被覆アーク溶接棒は、溶接条件（溶接姿勢）による母材との希釈率の影響によって、3相の割合が変化し、それにより、硬さ、曲げ加工性も変化するため、肉盛溶接金属は安定な材料特性を得ることができないため、採用できないと判断した。

- 2) アークの安定性等の5項目で評価した溶接作業性および曲げ加工性のいずれの仕様も満足する高耐食肉盛溶接材料として、Cr: 25%, Nb: 1.0%およびAl: 0.1%を含むフェライト单相の被覆アーク溶接棒 F-4 を開発した。この溶接棒の組織は、Nb および Al 添加により組織の微細化が起こり、良好な曲げ加工性が得られていることがわかった。
- 3) 本研究で開発した 25%Cr 系肉盛溶接部の腐食量は、現用の 18%CrMAG 溶接材料による肉盛溶接部の約 1/2 であり、優れた耐食性を示していることがわかった。

第3章では、第2章で述べた被覆アーク溶接棒の材料成分をもとに、MAG自動溶接法、MAG半自動溶接法、粉体プラズマ肉盛溶接法およびTIG溶接法用の溶接材料を開発した。以下に得られた結果を要約する。

- 1) Cr: 25%, Nb: 1.0%およびAl: 0.1%を含むフェライト单相のMAG自動溶接法、MAG半自動溶接法、粉体プラズマ肉盛溶接法およびTIG溶接法用の肉盛溶接材料をそれぞれ開発し、肉盛溶接部の組織ならびに表曲げ試験を実施した結果、微細なフェライト組織を示し、良好な曲げ加工性を示した。
- 2) 開発した25%Cr系肉盛溶接材料を用いて、実機テストパネルを製作し、2年間の実機試験に供試した。その結果、2年を経過しても肉盛溶接金属表面には、割れ、剥離、肌荒れ等の減肉の兆候は認められず、溶接ビードのリップル線が認められており、ほとんど減肉していなかった。
- 3) 400℃で1000hまでの時効試験、2年間の実機試験および10年間の実機使用において、25%Cr肉盛溶接部の硬さの上昇は10~20HV程度であり、実機使用時に475℃脆化を起こす可能性は低いことを明らかにした。

以上のことより、本研究で開発した各種溶接材料は回収ボイラ実機においても適用できることがわかった。

第4章では、石炭焚きボイラ火炉壁の防食対策として、Alloy 622肉盛溶接材料の適用を目指し、Alloy 622肉盛溶接部の実験室レベルでの腐食試験、腐食に及ぼす希釈率の影響、さらに国内の超臨界圧ボイラに挿入したAlloy 622肉盛溶接パネルの腐食に関する実機検証の結果、以下の結論を得た。

- 1) Alloy 622の腐食速度は、500℃において1.25%Cr鋼の1/10であることがわかった。  
また、Alloy 622は低NO<sub>x</sub>環境下、すなわち硫化腐食環境下で優れた耐食性を有することがわかった。
- 2) 腐食試験において、H<sub>2</sub>S濃度を実機ボイラで計測される値の2倍程度に高めた加速



条件で行った結果、溶接金属中の Cr 量が 17%程度までは、腐食温度 650℃の方が 500℃に比べ遙かに大きいですが、18%以上では、腐食温度 500 および 650℃によらず、一定の値に減少していることがわかった。

- 3) 実機に供試して 7 年を経過した肉盛溶接テストパネルの調査の結果、Alloy 622 肉盛溶接部に割れや剥離は認められなかった。また、溶接施工時の溶接ビード表面のリップルが観察され、腐食減肉はほとんど無いことが確認できた。

第 5 章では、第 4 章で述べた Alloy 622 肉盛溶接部の耐食性評価に対して、Alloy 622 肉盛溶接部の高温曲げ疲労試験、内圧破壊試験および長時間時効試験を行い、Alloy 622 肉盛溶接部の耐久性を検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) 高温曲げ疲労試験の結果、長時間使用により Alloy 622 肉盛溶接部の疲労強度は、低下するが、実運用上(1日6回×20年間=43800回相当)の疲労回数に対して温度急変による実機作用応力(応力振幅 300~400MPa に相当)よりもかなり大きく、十分な耐久性を持つと考えられた。
- 2) 高温内圧破壊試験の結果、肉盛溶接後に素管と同じ外径まで削り込んだ管においても、素管とほぼ同等の破壊時間が得られた。この結果から、肉盛溶接管が強度上必要な最小厚さを満足していれば、特に肉盛溶接による Alloy 622 の溶け込みは考慮しなくてもよいと判断した。
- 3) Alloy 622 肉盛溶接部の時効試験片を用いて、最大 10000h までの硬さ計測を行った結果、溶接ままで 220HV であるが、500℃では析出硬化は生じず、600℃では 5000h 程度の長時間側から、700℃では 1000h の短時間側の領域で、Alloy 622 の組織は硬化することがわかった。時効試験における 600 および 700℃の時効時間に伴う硬化現象は、析出物による時効硬化によるものと推察できる。
- 4) 時効材の引張試験において、溶接ままと 500 および 550℃の時効試験においては、引張強さは同じである。しかし、時効温度が 600℃以上になると、時効温度の上昇とともに、引張強さは徐々に大きくなり、それに対して伸びは急激に減少し、650 および 700℃では伸びは 10%以下になる。よって実機においては、Alloy 622 肉盛溶接部は 600℃以下に保つ必要があると考えた。

以上、本研究では、回収ボイラ用 25%Cr 系溶接材料を開発し、実機に適用することにより、回収ボイラ火炉壁肉盛溶接管で問題となっていた腐食減肉を抜本的に改善できることを示した。

また、石炭焚きボイラ火炉壁で問題となった硫化腐食の対策として、Alloy 622 肉盛

溶接管の適用に目処を得て，実機ボイラに適用し，長時間使用しても問題の無いことを明らかにした。

## 参考文献

- 1) 三菱製紙ホームページ [www.mpm.co.jp/env/pdf\\_ex/2006/2006-09.pdf](http://www.mpm.co.jp/env/pdf_ex/2006/2006-09.pdf)  
2006年環境報告書「紙ができるまで」より抜粋
- 2) 三菱レーヨンアクア・ソリューションズ ホームページより抜粋  
[www.mras.co.jp/products/removal-of-chlorine-and-potassium-from-black-liquor/](http://www.mras.co.jp/products/removal-of-chlorine-and-potassium-from-black-liquor/)
- 3) T. Shiomi, M. Yada, M. Yagi: Introduction of Mitsubishi Chemical Recovery Boiler, 紙  
パ技協誌 No.47, No.9, 1993, p1100-1012 (in Japanese)
- 4) 出展：社団法人日本有機資源協会パンフレットより抜粋
- 5) 経済産業省ホームページ ppt 資料「製紙産業の現状と今後の方向性」より抜粋  
[www.meti.go.jp/policy/economy/keiei\\_innovation/sangyokinyu/GB/02.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/economy/keiei_innovation/sangyokinyu/GB/02.pdf)
- 6) 火原協会講座 24：発電プラントの腐食とその防止,社団法人 火力原子力発電協会  
(1997) ,70-75 (in Japanese)
- 7) A.L. Plumley and W.R. Rocznik: Recovery Unit Waterwall Protection, a Status Report,  
TAPPI,Vol.58,No.9 (1975), 188-121
- 8) T. Kaibara, T. Yoshii, T. Hayashi: On Smelt Corrosion Resisting Overlay-Weld for  
Furnace Tubes of Recovery Boilers, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review,  
Vol.6,No.3 (1969), 271-274 (in Japanese)
- 9) Mitsubishi Hitachi Power Systems ホームページより抜粋  
[www.mhps.com/products/detail/chemical\\_recovery\\_boiler.html](http://www.mhps.com/products/detail/chemical_recovery_boiler.html)
- 10) M.A. Lunn, W.B.A. Sharp, J.D. Andrews, H.N. Tran and D. Barham : Corrosion of  
Composite Tubes at Recovery Boiler Air Ports –A Case History-, 6<sup>th</sup> International  
Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Part A(1989), 151-162
- 11) R.A. Miller: A Sulfidation -resistant, Iron-base, Plasma-spray Coating for Fireside  
Protection of Black Liquor Recovery Boiler Tube Walls, TAPPI Journal,Vol.67,No.7  
(1984), 50-53

- 12) G.Y. Lay: High-Temperature Corrosion and Materials application,p.364
- 13) J.R. Keiser, D.L. Singbeil, G.B. Sarma, J.R. Kish, K.A. Choudhury, L.A. Fredrick, J. Yuan, F. Jette, C.R. Hubbard, R.W. Swindeman, P.M. Singh: Current Understanding of Crack of Recovery Boiler Primary Air Port Composite Tubes, 2003 TAPPI Engineering conference
- 14) H. Akiyama, T. Hasegawa, M. Uchimura, A. Iwanaga, S. Osawa : Recovery Boiler with Higher Pressure, Temperature and Thermal Efficiency, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, Vol.25,No.2 (1988),p84-90
- 15) G.Y. Lay and A. Wensley, Metallurgical Characteristics and Performance Experience of Spiral Overlay Tubes in Black Liquor Recovery Boilers,2005 TAPPI Engineering, Pulping and Environmental Conference (Conf. Proc.),TAPPI Press, 2005
- 16) G.Y. Lay: High-Temperature Corrosion and Materials application,p.369
- 17) M. Tateishi, H. Matsumoto, K. Suga, Y. Arakawa, S. Yamamoto and T. Maeda: Development and Operation Results of Mitsubishi High Efficiency Recovery Boiler, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, Vol.36,No.1 (1999), p30-33 (in Japanese)
- 18) 経済産業省 資源エネルギー庁 エネルギー白書 2016 「国内エネルギー動向」 p186.  
[http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/whitepaper2016pdf\\_2\\_1.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/whitepaper2016pdf_2_1.pdf)  
(in Japanese)
- 19) 経済産業省 資源エネルギー庁 エネルギー白書 2016 「国際エネルギー動向」  
p.232-233  
[http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/whitepaper2016pdf\\_2\\_2.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2016pdf/whitepaper2016pdf_2_2.pdf)
- 20) 一般社団法人石炭エネルギーセンターホームページ 資料 第5回石炭基礎講座  
「石炭発電技術」 [http://www.jcoal.or.jp/coaldb/shiryo/material/09\\_tsuji.pdf](http://www.jcoal.or.jp/coaldb/shiryo/material/09_tsuji.pdf)
- 21) 2014年10月30日 第6回東大エネルギー・環境シンポジウム@東京大学伊藤国際  
学術研究センター 「日本の火力発電技術の世界展開」  
<https://www.kaneko-lab.iis.u-tokyo.ac.jp/event/20141030/20141030-6.pdf>
- 22) 環境省ホームページより参考資料 5-1 P.6  
[https://www.env.go.jp/council/06earth/y060-108/ref05\\_1.pdf](https://www.env.go.jp/council/06earth/y060-108/ref05_1.pdf)
- 23) 一般社団法人石炭エネルギーセンター ホームページより 「石炭の燃焼化学とプロ

- セス開発」 [www.jcoal.or.jp/coaldb/shiryu/other/c3-4.pdf](http://www.jcoal.or.jp/coaldb/shiryu/other/c3-4.pdf)
- 24) M. Matsui, N. Komai, T. Miyazawa and Y. Kaji: Corrosion Characteristics and Mechanical Properties of Inconel622 Weld Overlay of Waterwall tubes in Coal Fired Boilers, Quarterly Journal of The Japan Welding Society, 27-22 (2009), p.149-153
- 25) 経済産業省九州産業保管監督部ホームページ 資料「ボイラの保守・予防保全について」 [www.safety-kyushu.meti.go.jp/denki/shiryu/26bt-shiryu3.pdf](http://www.safety-kyushu.meti.go.jp/denki/shiryu/26bt-shiryu3.pdf)
- 26) S. Kyo, M. Nakamori, O. Ishibashi and K. Kurokawa: Laboratory Evaluation of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Spray Coatings for Water Wall tubes of Coal Firing Boiler. Zairyo-to-Kankyo, 63(2014), p.401-409 (in Japanese)
- 27) S. Kyo, M. Nakamori, and K. Kurokawa: Investigation of Thermal Spray Coatings on Furnace Water Wall in Pulverized Coal Fired Boiler, Zairyo-to-Kankyo, 60(2011), p.138-140 (in Japanese)
- 28) S. Phillips, N. Shinotsuka, K. Yamamoto and Y. Fukuda: Application of High Steam Temperature Countermeasures in High Sulfur Coal-Fired Boilers, Electric Power (2003), p4-6
- 29) T. Okagaito and Y. Fukuda: Fe-Si Thermal Spray Coating for Corrosion and Erosion Protection of Coal-Fired Boiler Tubes, 溶接学会全国大会講演概要集, 2008, 308 (in Japanese)
- 30) M. Kawase and M. Morinaga: Development of Coating Technology for Preventing Sulfide Corrosion on Boiler Tubes in Thermal Power Plants, Energy Engineering Research Laboratory Rep.M04, 2015 (in Japanese)
- 31) S.F. Chou and P.L. Daniel, in High Temperature Corrosion in Energy Systems, M.F. Rothman. Ed., The Metallurgical Society of AIME, 1985
- 32) K.S. Gilroy, Laboratory Evaluation of Candidate Materials for Furnace Wall Applications in High Temperature Corrosion in Energy Systems, M.F. Rothman, Ed., The Metallurgical Society of AIME, 1985
- 33) G.Y. Lai : High-Temperature Corrosion and Materials Applications, p.276
- 34) G.Y. Lai, presented at WSI Boiler Tube Overlay Forum (Atlanta, GA) July 10-12, 2006

- 35) G.Y. Lai : Fireside Corrosion and Erosion/Corrosion Protection in Coal-Fired Boilers, Paper No.4522,Corrosion/2004,NACE International,2004
- 36) G.Y. Lai :High-Temperature Corrosion and Materials Applications,p.282
- 37) K. Luer, J. Dupont, A. Marder and C. Skelonis: Corrosion Fatigue of Alloy 625 Weld Cladding in Combustion Environments, Materials at High Temperatures, 18(1),2001,p11-19
- 38) R.B. Rebak, P. Crook: Mechanical Properties and Corrosion Characteristics of Thermal Aged Alloy 22,PVP-Vol.449, Transportation, Storage, and Disposal of Radioactive Materials,2002, p111-117
- 39) L. Paul, G. Clark, M. Eckhardt, R. Deacon, J. Dupont and A. Marder: Performance of Weld Overlay Materials in a Simulated Coal Fired Combustion Environment, Paper No.4523,Corrosion/2004,NACE International,2004
- 40) R.M. Deacon, J.N. DuPont, A.R. Marder: High temperature corrosion resistance of candidate nickel-based weld overlay alloys in a low NOx environment, Material Science and Engineering A 460-461(2007), 392-402
- 41) E.C. Lewis and A.L. Plumley: Chromizing for Combating Fireside Corrosion, in Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, R. Viswanathan and R.I. Jaffee, Ed., ASM International,1987,p.291
- 42) V.Guttman, K.Stein, and W.T.Bakker,Deformation-Corrosion Interactions in Selected Advanced High Temperature in Selected Advanced High Temperature Alloys, Mater.High.Temp.,Vol14 (No.2/3),1997,P61
- 43) G.Y. Lai : Performance of Automatic GMAW Overlays for Waterwall Protection in Coal-Fired Boilers, presented at EPRI fifth International Conference on Welding and Repair Technology for Power Plants, June 26-28,2002
- 44) A.J. Bonnigton and M.S. Brennan: Type 312 Stainless Steel Laser Cladding for Waterwalls in Supercritical Units, presented at the EPRI/DOE Conference on Advanced in Life Assessment and Optimization of Fossil Power Plants (Orlando, FL)

- 45) H. Akiyama, T. Hasegawa, M. Uchimura, A. Iwanaga, S. Osawa : Recovery Boiler with Higher Pressure, Temperature and Thermal Efficiency, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, Vol.24, No.5 (1987), 481-486 (in Japanese)
- 46) M. Matsui, K. Shinozaki: Development of 25%Cr SMAW Welding Materials: Quarterly Journal of The Japan Welding Society, Vol.34, No.3(2016), 175-180(in Japanese)
- 47) M. Oku, Y. Fujimura, S. Nakamura, K. Itou, T. Nagoya, Y. Uematsu : Development of Heat-Resistant Ferritic Stainless Steel, NSSEM-3, Nisshin Steel Technical Review, No.80 (2000), 32-39 (in Japanese)
- 48) K. Inui, M. Nagata: Development of the Ferritic Stainless Steel Welding Wire for Automotive Exhaust Systems, Denki Seiko, Vol.72, No.3 (2001) , 155-162 (in Japanese)
- 49) M. Takenouchi, Y. Takeuchi, R. Satoh, R. Takagi : Development of Ferritic Stainless MIG Welding Wire Applied on Exhaust Manifold with Welded Structure of Cars, Denki Seiko, Vol.61, No.4 (1990) , 278-284 (in Japanese)
- 50) M. Matsui, K. Shinozaki: Development of 25%Cr GMAW Welding Materials -Development of high Cr ferritic Overlay Welding Materials for Recovery Boiler-, Quarterly Journal of The Japan Welding Society, (掲載予定) (in Japanese)
- 51) K. Nishimoto: Welding of Stainless Steels, Journal of The Japan Welding Society, Vol.66, No.3 (1977), p.24-41) (in Japanese)
- 52) T. Miyazaki, M. Nakagaki and E. Yajima: Phase Decomposition and 475°C Embrittlement in Fe-Cr and Fe-Cr-Co Alloys, J. Japan Inst. Metals, Vol.38, No.1(1974), 70-77 (in Japanese)
- 53) A. Hoshino, K. Nakano and M. Kanao: Influence of the Amount of Austenite on the Toughness of Two Phase Stainless Steel, Tetsu-to-Hagane, Vol.65, No.1(1979), 70-79 (in Japanese)

- 54) H. Kuwano, S. Ohkido, Y. Ishikawa, T. Yoshimura and Y. Hamaguchi : Phase Decomposition of Ferrite in SUS329J2L Steel, J. Japan Inst. Metals. Vol.57, No.5(1993), 509-514 (in Japanese)
- 55) S.C. Kung, D.T. Martin, L.D. Paul and K.K. Ho: Corrosion Resistance of Four Iron-base Alloys for the Waterwall of Low-NO<sub>x</sub> Cyclone Boilers, Corrosion 92, Paper No.132, 1992
- 56) W. T. Bakker and S.C. Kung: Waterwall Corrosion in Coal-fired Boilers --A New Culprit: FeS, Corrosion 2000, Paper No.246, 2000.
- 57) Electric Power Research Institute: Circumferential Cracking of Supercritical Boiler Water-Wall Tubes, EPRI CS-4969 Project 1890-4 Final Report Dec. 1986.
- 58) L. Paul, G. Clark, M. Eckhardt :Laboratory and Field Corrosion Performance of a High Chromium Alloy for Protection of Waterwall tubes from Corrosion in Low NO<sub>x</sub> Coal Fired Boilers, NACE International Conference in Corrosion 2006, Paper 06473, p.1-14
- 59) L. Paul, G. Clark: A Higher Chromium Weld Overlay Alloy for Water Walls and Superheaters, Welding and Fabrication Technology for New Power Plants: First International EPRI Conference, Sanibel Harbor, FL, June 22-24, 2009, p.1-11
- 60) J.N. Dupont, A.W. Stockdale, A. Caizza and A. Esposito: High-Temperature Corrosion Behavior of Alloy 600 and 622 Weld Claddings and Coextruded Coatings, Welding Journal, Vol.92(2013), p.218-224
- 61) Special metals カタログ 「Inconel alloy 22」  
<http://www.specialmetals.com/assets/documents/alloys/inconel/inconel-alloy-22.pdf>
- 62) 旧住友金属 「住友シームレス鋼管のクリープデータシート」 表 29.熱伝導率 p.345
- 63) M. Montgomery, O.H. Larsen :Field Investigation of Various Weld Overlays in a Waste Incineration Plant, NACE International Conference in Corrosion 2005, Paper 05309, p.1-17
- 64) G.Y. Lai and P. Hulsizer : Corrosion & Erosion/Corrosion Protection by Modern Weld Overlays in Low NO<sub>x</sub> Coal-Fired Boilers, Corrosion 2000, Paper No.258(2000)



- 65) K. Luer: Corrosion Fatigue of Alloy 625 Welded Claddings Exposed to Combustion Environments, *Advanced Materials & Processes*, Feb.(2000)
- 66) K. MacLean, E. Fourier, J. Gomez-Grande, T. Scandroli: Worlds Largest Inconel Waterwall Weld Overlay -11,000 ft<sup>2</sup> Belledune- an Engineered Repair of Severe Wastage Caused by Low NO<sub>x</sub> Firing With Coal/Petcoke, *Power-Gen International*, Dec.2-4,2008, Orland, FL, p.1-14
- 67) D.D. Agan, P. M. Bsuner, K.J. Clark, et al.: Root Cause Evaluation of Waterwall Tube Circumferential Thermal Fatigue Damage in Supercritical Boilers, *Electric Power Research Institute, Intl. Conference on Boiler Tube and HRSG Tube Failures and Inspections*, Calgary, Oct. 2007.
- 68) M. Matsui, K. Shinozaki : Strength evaluation of Ni-base alloy overlay welding tubes for the coal-fired boiler furnace *Quarterly Journal of The Japan Welding Society*, (投稿予定) (in Japanese)
- 69) M. Matsui, H. Matsumoto, T. Miyazawa: Corrosion Characteristics of Alloy 622 Weld Overlay for Waterwall Tubes in Coal Fired Boilers: EPRI 7<sup>th</sup> *International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Proceedings*, Oct.22-25, 2013, p1388-1396
- 70) スーパーアロイの溶接 : 日本溶接協会特殊材料溶接研究委員会 (in Japanese)

## 本論文に関連した発表論文

1) M. Matsui, N. Komai, T. Miyazawa and Y. Kaji : Corrosion Characteristics and Mechanical Properties of Inconel 622 Weld Overlay of Waterwall Tubes in Coal Fired Boiler, 溶接学会論文集, 第 27 卷 (2009) , 第 2 号, p.149-153

(第 4 章)

2) M. Matsui, H. Matsumoto and T. Miyazawa : Corrosion Characteristics of Alloy 622 Weld Overlay for Waterwall Tubes in Coal Fired Boilers EPRI 7th International Conference on Advanced in Materials Technology for Fossil Power Plant, Proceedings (2013), p.1388-1396

(第 4 章)

3) 松井正数, 篠崎賢二 : 25%Cr 被覆アーク溶接棒の開発 —回収ボイラ向け高 Cr フェライト系肉盛材料の開発—, 溶接学会論文集, 第 34 卷 (2016) , 第 3 号 p.175-180

(第 2 章)

4) 松井正数, 篠崎賢二 : 25%Cr 系溶接材料の開発 —回収ボイラ向け高 Cr フェライト系肉盛材料の開発—, 溶接学会論文集, 第 35 卷 (2017) , 第 1 号 p.1-5

(第 3 章)

5) 松井正数, 篠崎賢二 : 石炭焚きボイラ火炉向け Ni 基合金肉盛溶接管の強度評価, 溶接学会へ投稿中。

(第 5 章)

## 謝 辞

本論文は、広島大学大学院教授 篠崎 賢二博士の懇切な粘り強い御指導と御鞭撻により、広島大学大学院工学研究科 博士課程後期において、完成し得たもので、ここに謹んで深甚なる感謝の意を表します。

本論文の作成にあたり、広島大学大学院教授 菅田 淳博士、佐々木 元博士、松木 一弘博士、准教授 山本 元道博士より有益な御助言と御討論を戴き、心から感謝の意を表します。

本論文をまとめる機会を与えていただきました三菱重工業(株) 総合研究所 材料研究部部長 鎌田 政智博士に心より感謝の意を表します。論文作成に関して終始御高配を賜りました材料第一研究室室長 榊原 紀幸博士、前室長 駒井 伸好博士には、心から深く感謝の意を表します。特に研究の遂行にあたり、惜しみない御支援・御協力・激励をいただきました三菱日立パワーシステムズ(株) ボイラ技術本部主席技師 西尾 敏昭氏、宮澤 敬之氏、松本 拓俊博士には、心から深く感謝の意を表します。

最後に、本論文の提出にあたり、御支援・御協力を賜りました三菱重工業(株) 総合研究所 長崎の各位に厚く御礼申し上げます。