

論文の要旨

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 Furnace)

氏名 松井 正数

今後、ますます電気量の需要増加が見込まれる中で、ボイラにおいては、高温・高圧の蒸気条件のもと、さらに高効率で長時間の耐久性が求められている。

本研究では、このような背景のもと、製紙工程において、黒液を燃料とするソーダ回収ボイラ(以下、「回収ボイラ」と称す)で求められるスメルトによる腐食環境下で火炉壁管を腐食から守り、長時間の運転を可能とするため、従来の18%Cr系肉盛材料よりも高い耐食性を有し、さらに、製造上において18%Cr肉盛材料と同様に、良好な曲げ加工性を有する新しい高Crの25%Cr系肉盛材料を開発した。

また、東日本大震災以降、石炭はLNGに次ぐ国内の主要な発電エネルギーとして注目されているが、その石炭焼きボイラにおける、低NO_x化による還元腐食によるボイラ蒸気管の損傷が顕在化し、大きな問題となっている。そこで先行する米国の例を基に、肉盛材料としてNi基材料のAlloy622が最も実績があり、信頼性の高い肉盛材料であることがわかった。そこで、Alloy 622肉盛管を用いて耐食性評価試験を行い、Alloy 622の耐久性を確認する事を目的とした。さらに肉盛パネルを国内の超臨界圧ボイラの火炉壁に一部挿入し、実機試験も行った。

いずれも、ボイラ火炉壁管への肉盛溶接を行うことにより、耐食性の向上を狙った研究である。

1. 回収ボイラ用25%Cr系肉盛材料の開発

回収ボイラは、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によって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、燃焼によ

り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、還元された硫化ソーダ (Na_2S) と炭酸ソーダ (Na_2CO_3) を主成分とし、未還元のマングア (Na_2SO_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おり、回収ボイラ火炉壁管下部では、このスメルトによる腐食が生じる。そこで、火炉壁管の腐食防食の対策として、従来から、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)、あるいは高 Cr (18%Cr) 系肉盛溶接が採用されている。

近年では、黒液を高濃度化する試みや高温高压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、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り、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して耐食性が劣っているとされている。

そこで、本研究では、現用の 18%Cr 系肉盛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 系肉盛材料の開発を行った。

試作材として、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を評価した。しかし、母材 (炭素鋼) との希釈によって 3 相の割合が変化し、それによって、硬さ、曲げ加工性も変化し、安定な材料を得ることができないため、3 相系の採用はできないと判断した。一方、フェライト単相の 25%Cr 系溶接材料では、現用の 18%Cr フェライト系溶接材料の耐食性の向上のため、Cr 量を増やし、Nb および Al 添加によって組織を微細化させ、良好な曲げ加工性が得られていることを確認した。具体的には、Cr : 25%、Nb : 1.0%、Al : 0.1%を含むフェライト単相の被覆アーク溶接を開発した。

また、アーク安定性の他、溶接作業性においても、仕様を満足することを確認した。腐食試験の結果、この 25%Cr 系溶接材料による肉盛部の腐食量は、現用の 18%Cr 系溶接材料の肉盛部の約 1/2 であり、優れた耐食性を有していることがわかった。

さらに、被覆アーク溶接棒の材料成分をもとに、回収ボイラの製作上必要な 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 溶接法の肉盛溶接材料を開発し、それぞれの材料で良好な曲げ加工性を有すること

がわかった。

これら開発した 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金属表面には、割れ、剥離、肌荒れ等の肉の兆候は認められず、良好な耐食性を有していることがわかった。

また、400℃での 100 および 1000 h の時効試験の結果、25%Cr 肉盛部の硬さの上昇はわずかであることがわかった。実機回収ボイラでは、火炉壁の表面温度が 400℃を大きくは超えないように蒸気条件等が設計されているが、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が、硬さの計測結果から、肉盛部の暴露温度を推定することにした。

その結果、10 年間の実機使用においても、硬さの上昇がほとんど認められていないことから、フェライト系ステンレス鋼で問題となる 475℃脆化を起こす可能性は低いことを明らかにした。

以上のことにより、本研究で開発した 25%Cr 系溶接材料は、回収ボイラ実機においても適用できることがわかった。

2. 石炭焚きボイラ火炉腐食に関する Ni 基合金の適用

石炭焚きボイラにおいては、近年、環境保護の観点から低 NO_x バーナの採用や二段燃焼の強化により、更なる低 NO_x 化が推進されている。しかし、石炭焚きボイラの火炉壁の一部の強い還元雰囲気（低 O₂ 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 (H₂S) 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。

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が、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。

使用する石炭中の S 分の多い米国では、日本よりも早く還元腐食問題に直面し、SUS309, Alloy 625, Alloy 622 といった耐食材料の肉盛溶接が一般的に実機ボイラへ適用されている。そこで米国での報告例を参考に、防食対策として、Ni 基合金 Alloy 622 肉盛材料が現状では最も耐食性に優れていることがわかつ

た。そこで国内の石炭焚きボイラ火炉壁の防食対策として、Alloy 622 肉盛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を調査した。

腐食試験の結果、Alloy 622 の腐食速度は母材 (1.25%Cr 鋼) の 1/10 であり、硫化腐食環境下でも優れた耐食性を有することがわかった。また、 H_2S 濃度を実機ボイラの計測値の 2 倍程度に高めた加速条件で腐食試験を行った結果、溶接金属中の Cr 量が 17%程度までは、腐食温度 650°Cの方が 500°Cに比べ遙かに大きい。17%以上では、腐食温度 500 および 650°Cにかかわらず年間 0.2 mm 程度に減少していることがわかった。このことから、Alloy 622 の 1 層肉盛部の Cr 量を 17%以上とするには、希釈率を約 20%以下に抑える必要があることがわかった。

さらに、高温曲げ疲労試験の結果、長時間使用により Alloy 622 肉盛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。

また、高温内圧破壊試験の結果、肉盛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、肉盛対象管が必要最小厚さを満足していれば、肉盛溶接による Alloy 622 の溶け込みは特に考慮しなくてもよいと判断した。

長時間の耐久性については、Alloy 622 肉盛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、500°Cでは析出硬化は生じず、600°Cでは 5000h 程度の長時間側から、700°C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°C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。また、時効材の引張試験において、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り、それに対して伸びは急激に減少し、650 および 700°Cでは伸びは 10%以下になる。よって実機においては、Alloy 622 肉盛部は 600°C以下に保つ必要があると考えた。

これらの結果を基に、Alloy622 溶接材料による肉盛テストパネルを製作し、実機に供試した。これまでに最長 7 年を経過した肉盛テストパネルの調査の結果、Alloy 622 肉盛部に割れや剥離は認められなかった。また、腐食減肉はほと

んどないことが確認できた。

このように、石炭焚きボイラ火炉壁で問題となった硫化腐食対策として、Alloy 622 の適用に目処を得て、実機ボイラに適用し、長時間使用できることを明らかにした。

以上のように、本研究では、回収ボイラにおいて、現用 18%Cr 系肉盛材料に変わる新しい肉盛材料として 25%Cr フェライト系肉盛材料を開発し、耐食性、溶接作業性、曲げ加工性を調査し、実機適用が可能であることを明らかにした。さらに、実機ボイラにテストパネルを挿入し、実機において適用可であることを示した。

また、石炭焚きボイラにおいて、低 NOx 環境下で生じた硫化腐食対策として、1Cr 鋼母材に Alloy 622 の肉盛を行った Alloy622 肉盛管の適用を検討するため、その耐食性および耐久性を調査して適用可能性を明らかにした。さらに Alloy622 肉盛管を国内では初めて実機ボイラへ適用して、最大 7 年の実機適用を果たした。