



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	耐高温硫化腐食・耐摩耗溶射材料の開発と実用化に関する研究〔論文内容及び審査の要旨〕
Author(s)	京, 将司
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第6926号
Issue Date	2014-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/56713
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Shoji_Kyo_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 京 将司

学 位 論 文 題 名

耐高温硫化腐食・耐摩耗溶射材料の開発と実用化に関する研究

(Study on Development and Practical Use of Thermal Spray Material with Resistance to High Temperature Sulfidation and Abrasion)

近年、最新鋭の石炭火力発電プラントでは超臨界圧や超々臨界圧の微粉炭燃焼ボイラが多く採用されており、これらボイラ蒸発管において、燃焼灰によるエロージョン損傷、高温硫化腐食および溝状腐食等が相互に関連した伝熱管の減肉が顕在化してきており、電力の供給構造上、安定供給に必要な長期安定運転の信頼性を損なっているばかりか、巨額の損失を与えている。発電用ボイラでは、環境対策の一環として NO_x 対策を強化している。火炉では NO_x 排出量低減のために低 NO_x バーナ、二段燃焼の採用や低酸素燃焼運用を行っており、バーナ付近から二段燃焼空気口までの領域は強い還元性雰囲気となる。そのため、この領域では、燃料起源の窒素酸化物による NO の生成は抑制されるが、燃料起源の硫黄酸化物としては SO₂ だけでなく H₂S、COS など生成されるため、燃焼ガス中の H₂S による高温硫化腐食が生起する環境にある。

ボイラ蒸発管に生じる溝状腐食については、古くから油焚き亜臨界圧ボイラから最新鋭の超臨界圧や超々臨界圧の微粉炭燃焼ボイラでも経験しており、腐食メカニズムが複数存在する可能性があり、明らかになっていない。またボイラの基本構造上回避できないメカニカルな因子と相まって、未だ多くのボイラで経験され有効な対策が困難な状況にある。

そのため、本研究では微粉炭燃焼ボイラで生じる燃焼灰によるエロージョン、高温硫化腐食、溝状腐食等が相互に関連した損傷のメカニズムの解明とその対策技術の確立を行い、設備信頼度向上ならびに巨額の修繕費用の低減を目指すことを目的に研究を行った。

本論文は、火力発電用微粉炭燃焼ボイラのボイラ蒸発管に生じる腐食・摩耗の複合損傷挙動を調査し、その機構を検討した。次いで、ボイラ伝熱管の耐摩耗性向上のために現行使用されているクロムカーバイト系溶射皮膜の耐摩耗性、耐食性ならびに耐久性を向上させるための新たな溶射材料の開発を目的に行われた内容をまとめたものである。

第 1 章では、本研究の背景として、火力発電の現状と概要ならびに高効率化に伴う微粉炭燃焼ボイラの課題と従来の研究について述べるとともに本研究の目的を述べた。

第 2 章では、微粉炭燃焼ボイラの蒸発管に生じる異常減肉現象について実機損傷管を調査し、ウォールブロウ周辺の減肉は、高温高圧蒸気の直接衝突によるスチームエロージョン、噴射された蒸気流れに石炭灰が巻き込まれ、管表面に衝突することによるアッシュエロージョン、高温燃焼ガスに暴露されている管表面に、温度の低い蒸気が衝突することによる熱衝撃と、の物理的衝撃が相乗された結果、腐食生成物層に生じる亀裂や剥離、さらに新生金属面が露出すると、直接燃焼ガスと接触することによる高温腐食反応の促進などが重畳し、損傷が加速されることを提案した。

また、溝状腐食はバーナーゾーンやその近傍、熱負荷の高い部位に発生し、その発生原因は、H₂、H₂S が混在する低 O₂ 雰囲気下で火炉側管表面に生じる繰り返し熱応力（スラグの付着脱落による局所的な管表面温度変化、ウォールブロウ作動中や運転中の管表面温度変化など）に起因する腐食生成

物層のき裂発生、石炭灰に混在する未燃炭素、酸化、硫化条件の変化ならびにウォールブローより噴射される水蒸気が影響を及ぼしている可能性を示唆した。

第3章では、レーザフラッシュ法を応用し、ボイラ蒸発管に生成した腐食生成物の熱伝導率を適切に導出した結果、基材（火 STBA21S）の 1/20 程度であり、燃焼灰の付着と同様に伝熱阻害の一要因であることが明らかとなった。また、ボイラ運転中は、常に燃焼火炎の揺らぎや負荷変動によって、燃焼ガス温度が変動しており、熱伝導解析で得られた結果からシフト反応を用いた熱力学的平衡計算を行った結果、酸化鉄および硫化鉄の生成領域の境界域に位置していることが明らかとなった。

第4章では、ボイラ蒸発管に生じる高温硫化腐食および溝状腐食のメカニズムを解明するため、ボイラ管材料である火 STBA21S を用いて H_2/H_2S による高温ガス腐食試験を行い、付着灰の除去装置から蒸気噴射される水蒸気の影響を模擬し、高温硫化腐食と間欠的に水蒸気を添加した水蒸気酸化を繰り返した実験を行った結果、実機溝状腐食部の先端部（基材との界面）に見られるスケール構造と一致し、実機溝状腐食のメカニズムは、還元性雰囲気中で水蒸気が関与し、かつ、熱応力などによりスケール層に生じるクラックなどの欠陥から燃焼ガスが侵入したことによって、粒界硫化が生じ、そこを起点として基材側の深さ方向へ進行したものと考える。

第5章では、高温耐食・耐摩耗皮膜の開発に係る基礎データを得る為、現用品のクロムカーバイト系溶射皮膜を主対象に各種試験を実施し、新溶射材料の開発の指針と評価方法に対する検討項目を明らかにし、実験室にて容易に評価できる方法を提案した。

第6章では、耐高温硫化腐食・耐摩耗を兼ね備えた特性を溶射皮膜に付与するため、耐摩耗性に優れた現用品のクロムカーバイト系溶射材料を改良し、Cr, Ni 量の配合率、溶射材料の粒子径、最適な溶射方法、溶射条件を第5章で提案した実験室的評価方法を用いて皮膜特性を評価・検討して溶射材料を開発した。

第7章では、開発した溶射材料を実機ボイラにおいて2年間にわたる実機耐久試験を行い、既存材料に比べ耐高温硫化性ならびに耐摩耗に優れた耐久性を確認した。その結果、現用材より2倍以上の耐摩耗性を示し、優れた耐久性があることが実証できた。

最後に、本研究で開発した溶射材料は、現在、実証試験を終えて順次、定期点検のタイミングで他のボイラにも適用拡大中であり、発電用ボイラ以外の石炭燃焼の産業用ボイラでも適用計画が進行中である。また、同時に特許出願を行った。