



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 京 将司

審査担当者 主 査 教 授 黒川 一哉
 副 査 教 授 鵜飼 重治
 副 査 教 授 上田 幹人
 副 査 准教授 林 重成

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)

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いる。このような現象は、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。特に、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。このような背景のもと、本研究は、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の低減を目的としている。

本論文は 8 章から構成されており、その骨子は、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とその機構、ボイラ伝熱管の耐摩耗性、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とともに本研究の目的について述べている。

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、ウォールブロー周辺の減肉は、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、それに伴う新生金属面の露出と燃焼ガスとの直接接触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明らかにしている。

また、溝状腐食はバーナーゾーンやその近傍の熱負荷の高い部位に発生し、その発生原因

は、 H_2 , H_2S が混在する低 O_2 雰囲気下で火炉側管表面に生じる繰り返し熱応力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ウ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ている。

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している。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を明らかにしている。

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、続いて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た間欠の水蒸気酸化を繰り返した実験を行った。その結果、還元性雰囲気中での水蒸気の関与、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するという溝状腐食発生のメカニズムを提案している。

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ため、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ている。

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に基づいて新たな溶射材料を開発した経緯を述べている。

第7章では、本研究で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2倍以上の耐摩耗性を示し、優れた耐硫化性および耐久性を有していることを実証している。

第8章は本研究の総括である。

これを要するに、本研究は、微粉炭燃焼ボイラで生じるエロージョン、高温硫化腐食、溝状腐食等が相互に関連した伝熱管の損傷メカニズムを解明するとともに、それに基づいた対策技術の確立を行い、設備信頼度の向上と巨額の修繕費用の低減の達成に大きな寄与を果たしており、材料工学分野において貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。