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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.r6926
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59275
Type	doctoral thesis
File Information	Shoji_Kyo.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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

2014 年

京　将司

目　　次

第 1 章　序論

1.　研究の背景 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　1

1.1 エネルギー／電力需給

1.2 エネルギー資源問題への対応（エネルギーセキュリティー確保）

1.3 地球環境問題への対応（低炭素社会の実現）

1.4 電力のベストミックス

2.　石炭利用発電技術　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　7

3.　火力発電用石炭燃焼ボイラの概要　・・・・・・・・・・・・・・ 10

3.1 微粉炭燃焼ボイラの構造

3.2 火炉蒸発管の構造

4.　高効率化に伴う微粉炭燃焼ボイラの課題と従来の研究　・・・ 14

4.1 燃焼灰の付着による障害

4.2 燃焼灰付着特性

4.3 燃焼灰付着対策

4.4 燃焼灰付着対策によるボイラ伝熱管への影響

4.4.1 蒸発管

4.4.2 過熱器管・再熱器管

4.5 ボイラ管の高温腐食

4.5.1 蒸発管に生じる高温硫化腐食

4.5.2 過熱器・再熱器管に生じる高温硫化腐食

4.6 高温硫化腐食および溝状腐食の対策

5.　本研究の目的　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 21

6.　本論文の概要　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22

第 2 章　微粉炭燃焼ボイラ蒸発管の高温硫化腐食・摩耗損傷調査

1.緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 30

2.実機調査　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 30

2.1　火炉燃焼ガス成分測定
2.2　スラグ付着状況
2.3　伝熱管外観観察
3.　ボイラ伝熱管の高温腐食硫化腐食・摩耗損傷　・・・・・・・・　34
3.1　伝熱管損傷箇所の抜管調査
3.1.1　外観観察
3.1.2　表面観察
3.2　断面観察
3.2.1　周方向断面観察
3.2.2　軸方向断面観察
3.2.3　EPMA 分析
3.2.4　スラグ等の分析結果
3.2.5　X 線回折結果
4.　考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　44
4.1　ウォールブロワの噴射蒸気による損傷
4.2　溝状（硫化）腐食による損傷
4.3　ガス組成
5.　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　47

第3章　ボイラ伝熱管に生成した腐食性生物層を考慮した腐食環境の解析
1.　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　49
2.　腐食生成物層およびボイラ管の熱伝導率　・・・・・・・・・・　50
2.1　レーザフラッシュ法を応用した腐食生成物層の熱伝導率算出手順
2.3　熱拡散率の測定方法
2.4　厚さの測定方法
2.5　かさ密度の測定方法
2.6　BC 層のかさ密度算出方法
2.7　比熱の測定方法

2.8　BC 層の熱拡散率算出方法
2.9　熱伝導率の算出方法
3.　腐食生成物層およびボイラ管の熱伝導率の結果　・・・・・・　54
3.1　基材の熱拡散率および二層材の熱拡散率
3.2　管断面 SEM 像と BC 層の厚さ分布
3.3　かさ密度（二層材試料および BC 層）
3.4　比熱（基材および BC 層）
3.5　基材および BC 層の熱伝導率
4.　腐食生成物を考慮した腐食損傷部における温度分布の熱伝導解析
・・・・・・　60
4.1　解析手法
4.2　熱物性値
4.3　熱境界条件
5.　腐食生成物を考慮した腐食損傷部の熱伝導解析結果　・・・・　65
6.　考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　66
6.1　かさ密度の算出（二層材試料および BC 層）
6.2　比熱（基材および BC 層）
6.3　腐食生成物層およびボイラ管の熱伝導率
6.4　腐食環境の解析
7.　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　74

第 4 章　ボイラ伝熱管の高温硫化腐食機構
1.　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　76
2.　実験方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　76
2.1　供試材
2.2　硫化腐食・空気酸化・硫化腐食繰り返し腐食試験
2.3　硫化腐食・水蒸気酸化・硫化腐食繰り返し腐食試験
3.　実験結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　78
3.1　断面組織観察
3.2　SEM 断面観察および EPMA による面・線分析

4. 考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 88
4.1 硫化腐食試験後のスケール形成機構
4.2 硫化腐食→空気／水蒸気酸化のスケール形成機構
4.3 空気／水蒸気酸化→硫化腐食のスケール形成機構
4.4 実機溝状腐食の腐食機構
4.4.1 溝状腐食部の EPMA による詳細分析結果
4.4.2 燃焼ガス中の H_2S による腐食機構
5. 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 100

第 5 章 耐高温硫化腐食・耐摩耗溶射材料の実験室的評価方法
1. 緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 102
2. 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 102
2.1 溶射方法と溶射条件
2.2 皮膜断面組織観察と気孔率測定
2.3 基材との皮膜密着強さ
2.4 ヒートサイクル試験
2.5 皮膜の高温硬さ測定
2.6 耐摩耗特性試験
2.7 高温硫化腐食試験
3. 試験結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 108
3.1 皮膜断面組織と気孔率
3.1.1 皮膜組織
3.1.2 気孔率
3.2 皮膜の高温硬さ
3.3 基材との皮膜密着強さ
3.4 ヒートサイクル試験
3.5 耐摩耗，耐エロージョン特性評価
3.5.1 摺動摩耗
3.5.2 高温エロージョン
3.6 高温耐食性評価

4. 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 121

第 6 章 耐高温硫化腐食・耐摩耗溶射材料の開発と実験室的評価

1. 緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 124

2. 実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 125

2.1 溶射方法と溶射条件

2.2 皮膜断面組織観察と気孔率測定

2.3 基材との皮膜密着強さ

2.4 ヒートサイクル試験

2.5 皮膜の高温硬さ測定

2.6 耐摩耗特性試験

2.7 高温硫化腐食試験

3. 試験結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 129

3.1 皮膜断面組織と気孔率

3.1.1 皮膜組織

3.1.2 気孔率

3.3 基材との皮膜密着強さ

3.4 皮膜の高温硬さ

3.5 ヒートサイクル試験

3.6 耐摩耗特性評価

3.7 高温耐食性評価

3.7.1 H_2-H_2Sガスによる高温硫化腐食試験

3.7.2 硫化腐食試験前後の表面エレメントアナライザー測定結果

3.7.3 硫化腐食試験後の表面 SEM 観察・EDS 分析結果

3.7.4 硫化腐食試験後の断面 SEM 観察・EDS 分析結果

4. 結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 152

第 7 章　耐高温硫化腐食・耐摩耗溶射材料の実機適用と評価結果
1.　緒言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　156
2.　実機適用方法　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　156
2.1　溶射材料の作製
2.2　施工方法および範囲
2.3　ボイラ伝熱管への溶射皮膜施工対象
2.4　評価方法
2.5　抜管および供試材
3. 実験結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　159
3.1　膜厚測定結果
3.2　溶射皮膜断面観察結果（EDS および EPMA 面分析）
3.2.1　新管へ工場溶射した伝熱管（現用材 CA）
3.2.2　既設管表面へ現地溶射施工された伝熱管（現用材 CA と開発材 BB の比較）
3.2.3　肉盛溶接後に現地溶射した伝熱管
3.3 実機試験前後の溶射皮膜の硬さ特性
4.　結言　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　167

第 8 章　総括　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　171

謝辞　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　176

第 1 章　序論

1.1　研究の背景

1.1 エネルギー／電力需給

人類とエネルギーの関連は，人類の進歩が火を使用したことにあると言われる[1)]ように，エネルギーは人類にとって生活の糧ともいうべきものである。現代社会は潤沢なエネルギー供給を背景に，高度の科学技術を駆使して築き上げられたものである。

電力は社会の最重要インフラとして今後も先進国の経済体制維持のため，また新興国の経済発展に不可欠な存在であり続けることは間違いない。そして，これからも環境問題，資源問題，ライフスタイルの変化，新技術の発明など社会的，経済的，技術的な影響を受けていく[2)]。

IEA（International Energy Agency：国際エネルギー機関）では，エネルギー／電力の需給に関する基本的な考え方を Energy Security とし，その定義を「需要可能な価格で，途絶なく量的に利用可能にすること」とし，安定供給，経済性を含むものとなっている。この Energy Security に Climate Change mitigation（気候変動緩和）を組合せ，エネルギー分野の政策目標とすることが整理されている[3)]。

一方，我が国の基本的な考え方は，1973，1979 年の二度にわたるオイルショック後の「安定供給確保（Energy Security)」，1990 年代のエネルギー分野を含めた経済構造改革における「経済性（Economy)」，近年，地球温暖化等の気候変動による環境問題の高まりによって「環境性（Environment)」という”３E”の同時達成を目指したものになっており[4)]，世界的に見ても我が国の”３E”と一致した考え方である。

このような問題を経済発展と資源・エネルギーそして環境との三者が相互に影響し合っていることからトリレンマ問題[5-7)]と呼ばれている。

持続可能な社会を目指すためには，エネルギー需給自体が，将来，遭遇する様々なリスクに対し頑健なものでなければならない。

東日本大震災（2011.3.11）を契機に電力エネルギー需給の枠組み，将来計画について国を挙げて議論が進められている状況にある。我が国のエネルギー自給率

は，図 1.1[8]に主要国のエネルギー自給率を示したように 4%であり，欧米先進国と比較して最も低く，エネルギーの 96%をさまざまな国からの輸入に依存している状況にある。

その状況に鑑みて，前述の”３E”に加え，図 1.2[9]に大震災後のエネルギー・環境戦略の概念図を示す。“S＋３E”，すなわち，「安全性（Safety)」を大前提とした，「安定供給確保（Energy Security)」，「環境性（Environment)」，「経済性（Economy)」の確保の観点から長期的視野にたった基本政策の策定が求められている[9]。

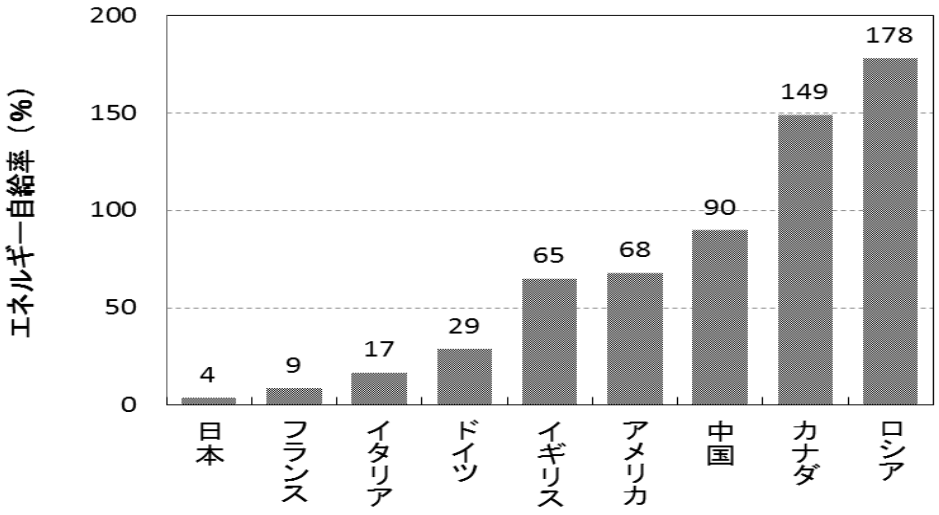


図 1.1 主要国のエネルギー自給率(2010 年)[8]

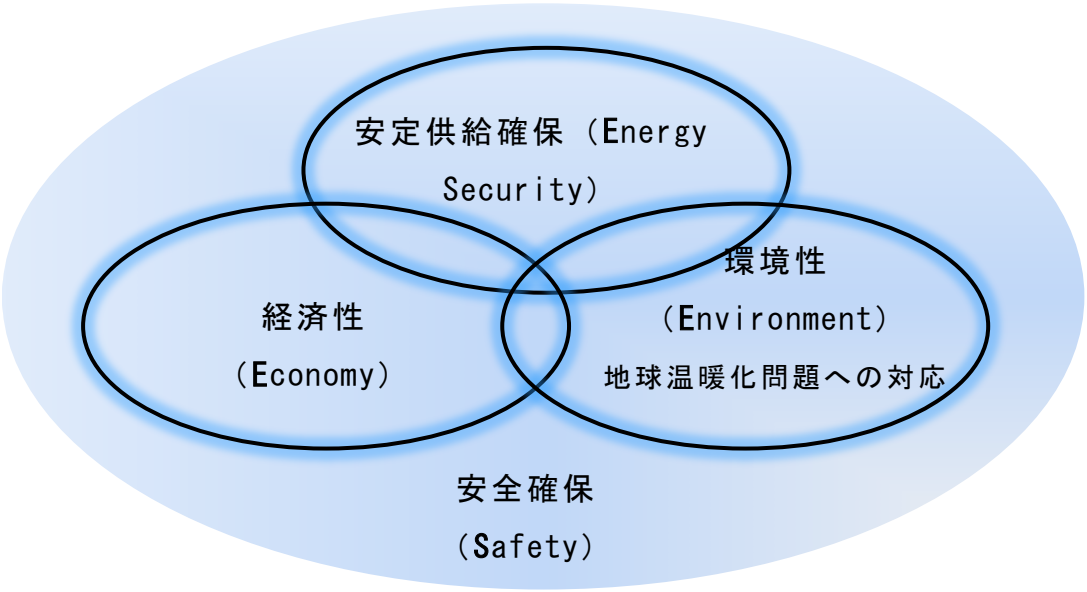


図 1.2 大震災後のエネルギー･環境戦略の概念図[9]

しかしながら，エネルギー資源価格は世界の資源消費量の増加，中東での政情不安，投機活動等により，今後も大きく変動する可能性がある。各種電源の中でも火力発電は発電コストに占める燃料費の割合が高い。エネルギー資源価格の変化は発電コストを大きく変動させるが発電方式によってその感度は大幅に異なる。

例えば，燃料費が倍増した場合，石炭火力の発電コストは約 27%，LNG（液化天然ガス）火力の発電コストは約 70%増加するが，原子力の発電コストの増加は約 11%にとどまる[10]。

そのため，価格安定性や備蓄性に優れた原子力発電や輸入燃料を必要としない太陽光・風力発電等の自然エネルギーの活用も重要となってくる。

1.2 エネルギー資源問題への対応（エネルギーセキュリティー確保）

資源に乏しい我が国は，1970 年代に二度にわたるオイルショックを経験し，石油依存度が高いことを認識させられた。それ以降，経済産業省を中心に石油代替エネルギー政策，省エネルギー政策を推進された。一方，電気事業においては，オイルショック以降，1979 年に IEA の石油火力新設禁止決議[11]がなされ，1980 年，日本政府は原則として石油火力の新設を禁止し，石炭・ＬＮＧへの転換を促進する石油代替エネルギー指針を定めた。その結果，石油代替が進み，原子力・ＬＮＧ火力・石炭火力を基軸とする電源構成とすることで，石油火力の占める割合を減少させてきた。しかしながら，東日本大震災による福島第一原子力発電所事故により，原子力の稼働を制限する情勢となり，電力需給を確保するため，休止していた石油火力発電プラントの再稼働が進められ，石油への依存度が再度増加している。

また，近年，中国・インドなどの新興国の経済発展により，世界的にエネルギー消費が増大している中で，資源国における資源ナショナリズム（エネルギーの国家管理）の台頭による動きが顕著[12]になってきており，将来にわたり持続的発展を成し遂げるためには，エネルギーセキュリティー確保の取り組みがより一層重要になってきている。

1.3　地球環境問題への対応（低炭素社会の実現）

将来の世界的な共通課題として，エネルギー消費に伴う地球温暖化対策が世界的に求められている中で，京都議定書が 1997 年 12 月に採択され，2005 年 2 月に発効されて，各国での環境負荷低減技術を導入する動機付けが進み，2009 年 12

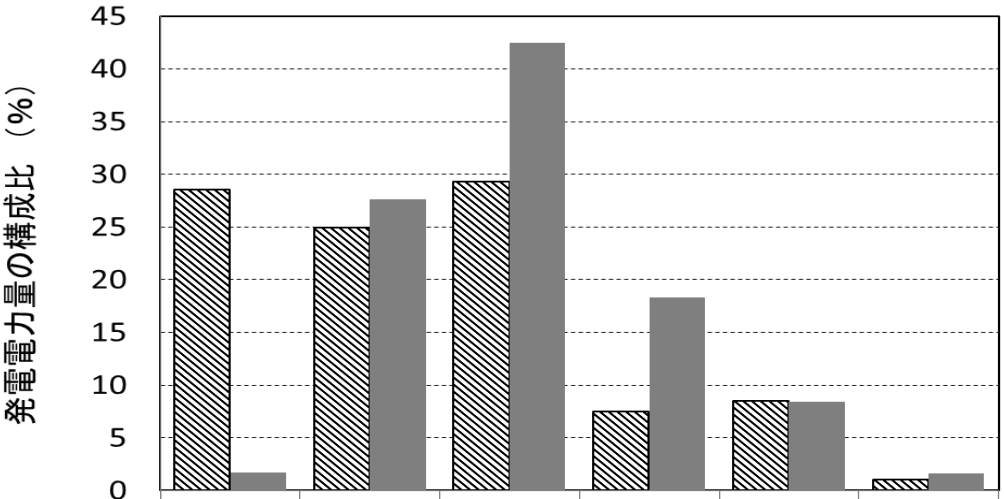
月の COP15 で表明された低炭素社会への取組みが強化される大きな潮流の中で，エネルギー産業とりわけ電力産業は，低炭素社会の実現に向けて安全性・信頼性を大前提に，エネルギーセキュリティー，環境負荷特性，経済性を総合的に検討し，原子燃料サイクルを含めた原子力発電をベースに火力発電，水力発電ならびに新エネルギー（再生可能エネルギー）などの電源を効率的に構成することにより，CO_2削減を目指していたが，東日本大震災を契機に我が国のエネルギー供給構造が原子力発電から火力発電へ移行し，石油依存度が高まり電力需給を確保するために化石燃料による発電プラントが高稼働率となり CO_2 の排出量の増加が深刻で，地球環境に与える影響が懸念される。

図 1.3 に震災前後の電源別発電電力量の構成比[13)]を示す。この図から構成比を比較すると原子力 28.6% → 1.7%(▲26.9%),石炭 25.0% → 27.6%(2.6%), LNG 29.3% → 42.5%（13.2%), 石油等（LPG およびその他のガス含む）7.5% → 18.3%(10.8%),水力 8.5% → 8.4%(▲0.1%),地熱および新エネルギー 1.1% → 1.6%（0.5%）と変化した。

特に石油火力とＬＮＧ火力が顕著に増加している。この背景として，我が国の火力発電プラントは,総発電電力量に占める割合が約 60%であり,その半数は 1970 年代以前に運転開始された小・中容量機であったことから電力各社は震災前からその老朽化した熱効率の低いプラントの改修を進めていた。既設プラントのリプレースでは，敷地面積などの制約から大容量の石炭火力へのリプレースは困難であるため，LNG 複合発電などの高効率かつ，CO_2排出などの環境負荷が少ないプラントへのリプレースを進めていたことによるものである。一方，石油火力については，先にも述べたように，休止していた石油火力を再稼働させたことによる。

このように石炭，LNG，石油等の火力発電の発電電力量はともに増加し，原子力発電の減少分を火力発電が担うエネルギー供給構造に変化した。

したがって，火力発電は，安定供給ならびに需給バランスを調整する上で重要な役割を担っていることが理解できるが，火力発電に伴う温室効果ガスの排出を抑制するためには，さらなる熱効率向上を図る発電システムの構築と設備形成が必須の課題となる。



	原子力	石炭	LNG	石油等	水力	地熱および新エネルギー
▨震災前	28.6	25	29.3	7.5	8.5	1.1
■震災後	1.7	27.6	42.5	18.3	8.4	1.6

図 1.3 震災前後の電源別発電電力量の構成比 [13)]

1.4 電力のベストミックス

我が国の電源別発電電力量の実績を図 1.4[14)]に示す。電源開発は，1940 年代の電力不足の克服のための水力開発に始まり，1960 年代の電力需要の急増に対応した石油火力の開発，1970 年代のオイルショックによる石油火力依存の見直し，1980 年代からは原子力・LNG 火力・石炭火力による電源構成へと変遷してきた。東日本大震災以降，原子力発電の長期停止により，火力発電による発電量が 89%となり大幅に増加した。これにより，輸入燃料の増大，CO_2 排出量の増加といった影響が生じている。

表 1.1 に各発電方式の特徴を“S＋３E”の観点から整理して示す[15-16)]。この表から原子力は，“安定供給確保，経済性”に優れているものの“安全性”の面で事故時や災害での被害が大きい。太陽光・風力・水力は，発電時に CO_2 を排出しないため，“環境性”に優れているが，自然条件により左右されるため，“安定供給確保”の面では劣る。一方，石油火力は，燃料調達を中東地域に依存しているため，“安定供給確保”の面では，政情不安などの要因で影響を受けやすい。石炭火力は，燃料調達では他の燃料と比べ容易で安価なため，“安定供給確保”

の面では優位性があるが，石炭火力は，発電時に排出される CO_2 量が多いため，“環境性”の面で影響を与える。LNG 火力は，石炭火力同様に“安定供給確保，経済性”の面では優位性があり，火力発電の中でも排出される CO_2 量は少ない。

したがって，各種発電方式によって一長一短があり，中長期的な需給バランスを確保するため，各種電源の特性を踏まえて，さまざまな発電方法をバランスよく組み合わせた設備構成や運用，すなわち，電力のベストミックスが“S＋３E”の同時達成には不可欠となる。

それらを追及するには，集中電源，分散電源，電力送配電の流通設備，設備・インフラ形成，需要の能動化，発電予測，電力システムの運用技術や制度の整備を，それぞれの技術開発の達成度や適用可能性，エネルギー資源の可採年数，化石燃料単価，CO_2 制約などの不確定要素などを含めた指標体系に基づいて評価・選択し，長い時間軸に沿って順次実現することが必要と考えられる。この選択においては，より長期的な視点，より多くの可能性を組合せる視点のもと，設備計画，設備形成，運用とあらゆる段階での最適化を目指す「エネルギーシステムインテグレーション」[17]が重要となると考えられる。

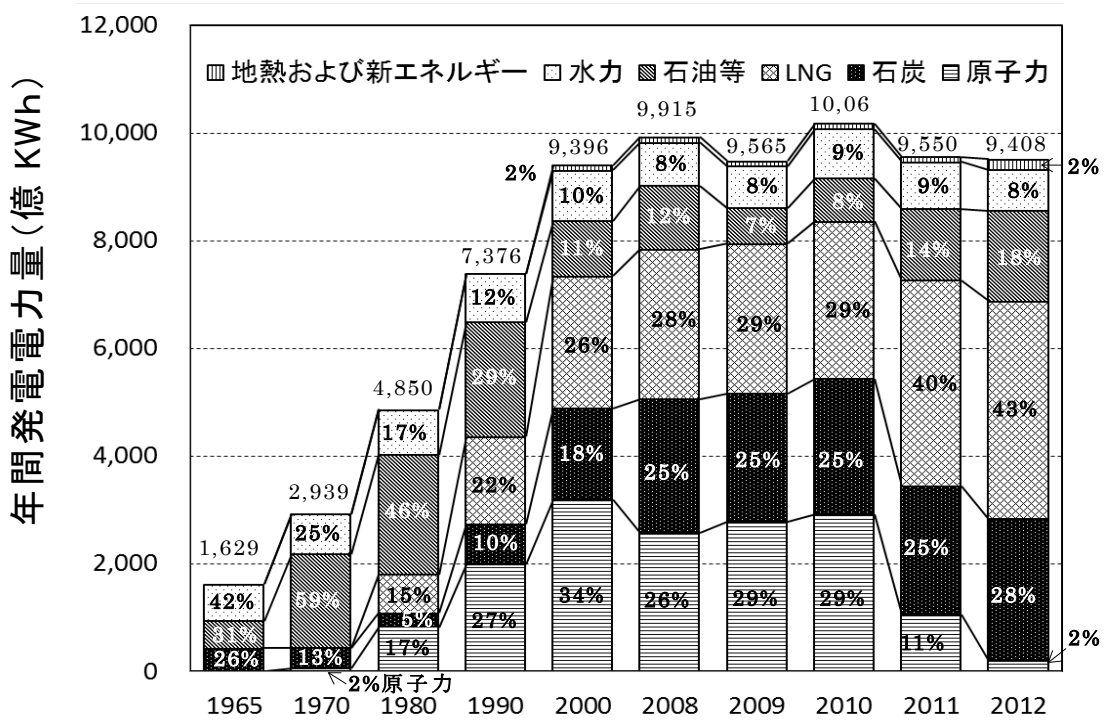


図 1.4 日本の電源別発電電力量の実績 [14]

表 1.1 各発電方法の特徴 [15-16)]

	安定供給確保 (Energy Security)	環境性 (Environment)	経済性 (Economy)		安全性 (Safety)
		1KWhあたりのCO_2排出量 単位g・CO_2/KWh【送電端】 ( )内は，発電時のCO_2排出量	2010年モデルプラント	2030年モデルプラント	
原子力	・燃料の調達先が分散している ・備蓄性に優れる ・燃料をリサイクルできる	20 （0）	8.9円～	8.9円～	・事故時の被害が大きく、影響範囲が広い ・放射線の厳重な管理が必要
太陽光	・資源が枯渇するおそれがない ・自然条件に左右される	38 （0）	33.4円～38.3円	9.9円～20.0円	・広大な土地が必要
風力		25 （0）	9.9円～17.3円	8.8円～17.3円	
水力		11 （0）	10.6円～	10.6円～	・新たに建設できる場所少ない
石油火力	・燃料の調達先が中東地域に依存している	738 （695）	36.0円～37.6円	38.9円～41.9円	
石炭火力	・燃料の調達先が分散している	943 （864）	9.5円～9.7円	10.3円～10.6円	
LNG火力		599 （476）	10.7円～11.1円	10.9円～11.4円	

2. 石炭利用発電技術

多くの石炭消費国にとって，高品位炭の調達は困難になってきており，高品位炭確保のためにはより深く，環境の悪い場所での採掘が必要である。それにより採掘コストが上がり，結果石炭価格も上昇する。採掘しやすい石炭は掘りつくされ，石炭の品位が徐々に低下している。

世界の回収可能な石炭埋蔵量の半分は低品位炭（低発熱量，高灰分，高水分，高硫黄分，高アルカリ分）から成り，それらは主に亜瀝青炭，褐炭，高灰分の瀝青炭である [18)]。

石炭利用には，次の３つの大きな利点がある。①図 1.5 に化石燃料の可採年数を示す。この図から石炭は，112 年可採可能であり，他の化石燃料に比べて最も賦存量が豊富である。②地域偏在性が少なく産炭地域の政情が比較安定しており，供給安定性が確保できる。③経済的優位性がある。（石油・ＬＮＧの約１／２の価格。）以上の利点から石油およびＬＮＧ代替エネルギーとして，我が国のエネルギーセキュリティー確保の上から有力な燃料として位置づけられている。

火力発電のコスト低減に向け，石炭火力発電はベース電源として期待されている。一方で，火力発電については，CO_2の排出量が相対的に多いという問題点がある。特に，石炭燃焼は，CO_2の排出量が他の化石燃料に比べ多く，ベース電源として利用するためには，CO_2排出抑制技術が不可欠となる。

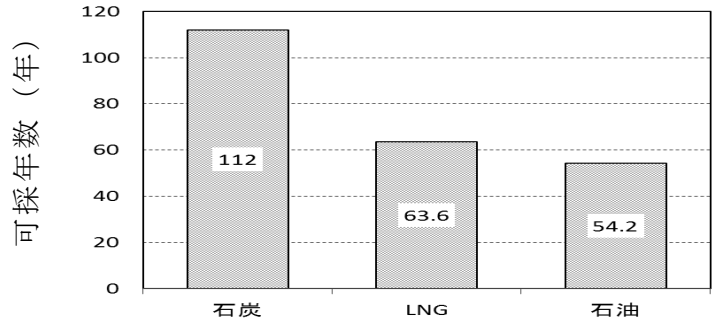


図 1.5 化石燃料の可採年数 [19)]

また，我が国は，石炭の大半を輸入に依存しているため，より効率的な石炭火力発電技術の開発に取り組んでおり，我が国の超々臨界圧石炭火力発電（USC）プラントの熱効率は，現在世界最高水準の発電効率を実現してきている。引き続き技術開発を実施・検討することによって，将来の石炭火力発電効率をさらに向上させ，環境保全対応を図って行くことになる。

図 1.6 に超臨界圧プラントの蒸気条件と送電端効率・CO_2 削減割合の関係を示す[20)]。この図から蒸気温度を高めることによって，送電端効率が向上し，CO_2 削減割合が増加していることがわかる。

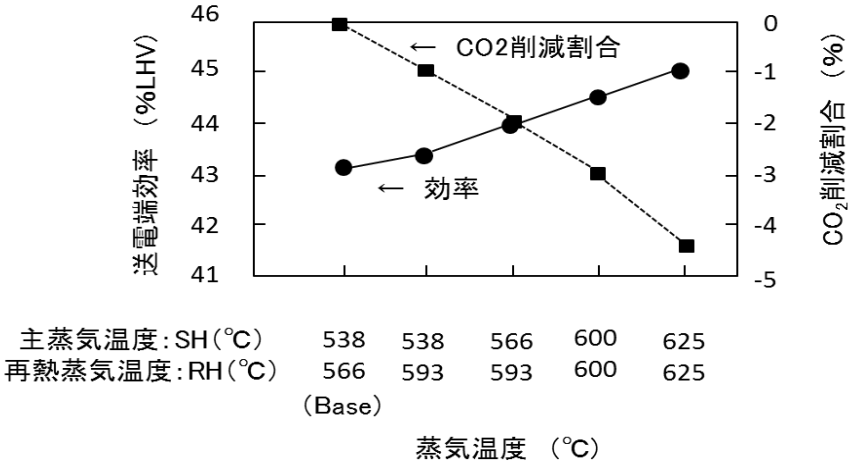


図 1.6 超臨界圧プラントの蒸気条件と送電端効率・CO_2 削減割合の関係 [20)]

経済産業省では 2050 年に向けた削減目標に対して，「Cool Earth－エネルギー革新技術計画(2008 年 3 月)」[21)]を設定し，２１の技術での目標達成を目指している。その中で，「高効率石炭火力発電」と「二酸化炭素回収・貯留（CCS)」がクリ

ーン石炭利用の具体的な技術開発目標として掲げられ，この２つの技術で，温室効果ガス削減量の 12%程度を担うことが期待されている。

図 1.7 に石炭利用発電技術開発ロードマップ[22]を示す。「高効率石炭火力発電」の体系は，以下の通りである。

① 先進的超々臨界圧発電(A-USC：Advanced Ultra Super Critical) 技術開発[23-26]

微粉炭燃焼火力においては，実用化済みの USC からより蒸気条件を向上させて高効率化を進めており，他国に先駆けて 600℃級の USC を実用化している。現在，さらに蒸気条件を上げて 700℃級の A-USC を開発[27]し，2015 年頃に発電効率 46%，2020 年頃には 750℃級の A-USC を開発して 48%の達成を目指す。

蒸気温度の高温化に伴い耐高温腐食性，耐水蒸気酸化性および加工性に優れた高強度材料の開発・実用化が電力各社，鋼材メーカおよびボイラメーカによって推進されており，650℃級用の高温材料については既に実用化段階にある。さらなる高効率化に向けて，700℃級に対応する高温材料等の検討が進められており，耐熱材料の開発が課題となっている。

② 石炭ガス化複合発電(IGCC：Integrated Coal Gasification Combined Cycle) の技術開発[28-32]

ガスタービンの高温化(1300，1500，1700℃級）による効率向上を行うもので，現在，実証プラントによる実用化に向けた技術開発が推進されている。実証プラントの規模は，石炭処理量で約 1700 トン／日，発電出力で 250MW であり，海外の酸素吹きガス化技術に比べ，送電端効率の面で有利となる我が国独自の空気吹きガス化技術を採用している。商用化段階での熱効率は 46～48%が見込まれている。2015 年頃に 1500℃級ガスタービンの開発により 48%を目指す。さらに 1700℃級ガスタービンの開発により 2025 年に発電効率 50%，2030 年以降に A-IGCC の開発により発電効率 57%の達成を目指す。

③ 石炭ガス化燃料電池複合発電（IGFC：Integrated Coal Gasification Fuel Cell Combined Cycle）の技術開発[33]

燃料電池（MCFC または SOFC）をコンポーネントにしてさらなる高効率化を行うもので，酸素吹き石炭ガス化炉システムがパイロット規模のプラントによる基盤技術開発が行われており，商業化段階において，熱効率 55%(HHV)程度の高効率

が見込まれる。既に石炭ガス化システムに燃料電池を適用した場合でも燃料電池が作動することは確認されている。実用機への展開には，信頼性の更なる向上，及びコスト低減等の課題がある。

2025 年に発電効率 55%，さらに 長期的に A-IGFC の開発により発電効率 65%の達成を目指す。

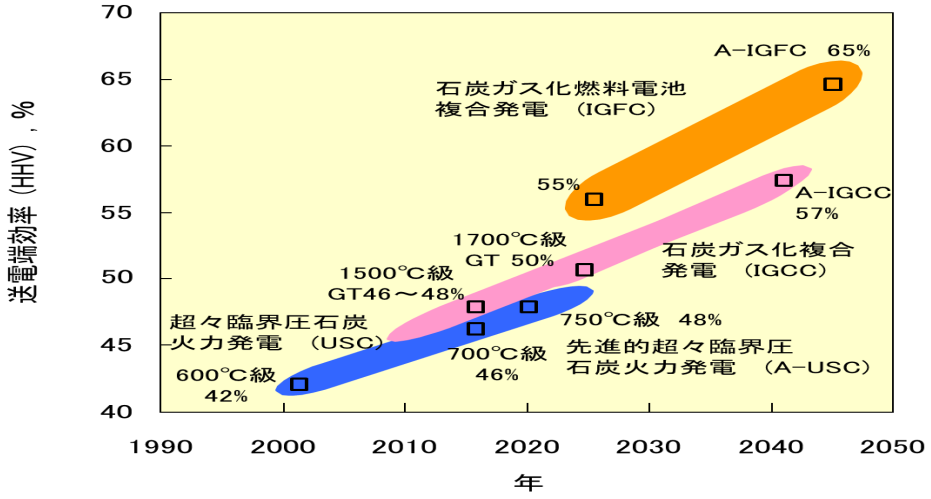


図 1.7 石炭利用発電技術開発ロードマップ [22)]

以上の技術開発目標の最終ターゲットとして，2040 年以降 2050 年までには，エクセルギー再生法を利用して，発電システムで利用されていない排熱等の未利用エネルギーを再利用することによる高効率化（A-IGCC，A-IGFC）に取り組んでいく計画である。

また，効率向上技術による効果としては，二酸化炭素排出量は，発電効率が 57%まで向上すれば約 3 割，発電効率が 65%で約 4 割の削減が可能と見込まれている[34)]。さらに，「二酸化炭素回収・貯留（CCS[35-36)]）」と組み合わせればゼロ・エミッション化が可能であることから将来的に有望な発電技術となる。

3. 火力発電用石炭燃焼ボイラの概要

図 1.8 に火力発電プラントのタービン蒸気条件と最高出力の変遷を示し，火力発電プラントの歴史的変遷を見ると 1955 年頃から急増し，高温高圧化と大容量化が進められてきた。これら技術動向は約 10 年単位で大きな変化が見られる。すなわち，1950 年～1960 年は戦後の復旧・復興，海外からの技術導入，産業活動の急

成長に伴う増設の時代，1960 年～1970 年は火力プラントが主力となり，水力プラントが需給を補う火主水従，燃料革命（石炭から石油への転換），大型化躍進の時代，1970 年～1980 年は環境問題（窒素酸化物 NOx・硫黄酸化物 SOx），燃料問題（石炭から石油への移行および燃料多様化），原子力との調和の時代，そして現在はさらなる環境問題である地球温暖化対策の一環として低炭素社会実現に向けた取り組みで，高効率化による経年火力プラントの設備更新（LNG コンバインドへのリプレース），電源立地の困難な状況もあって，石炭火力プラントの高効率化と大容量化，中間負荷運用，既設の火力発電設備の寿命延伸による長期間使用の時代となっている。

発電プラントの熱効率向上は，発電コスト低減という経済性のみならず CO_2 発生抑制の観点からも重要な課題であり，特に昨今の大型火力発電プラントの主流である石炭焚きプラントでは蒸気条件の高温高圧化が顕著である。表 1.2 に 1993 年以降に建設された国内の石炭火力発電プラントを示す。

1989 年中部電力(株)川越 1 号機(700MW)にて 31.0MPa×(SH／RH:566℃／566℃)が採用され，1993 年中部電力(株)碧南 3 号機（700MW）にて 24.1MPa×（SH／RH：538℃／593℃）と国内で初めて 593℃が再熱蒸気温度に採用された。その後，1998 年中国電力(株)三隅 1 号機（1000MW）および東北電力(株)原町 2 号機（1000MW）において，24.5MPa×（SH／RH：600℃／600℃）が採用された。次いで，2000 年には電源開発(株)(J-POWER)橘湾 1，2 号機(1050MW)において，25.0MPa×24.1MPa（SH／RH:600℃／610℃)が採用された。さらに，2009 年には再熱蒸気温度が 620℃に達する電源開発磯子新 2 号ボイラが運転を開始し，世界最高水準の蒸気条件を達成している。この間，1990 年代初頭まで主流を占めていた 24MPa/538℃/566℃の超臨界圧蒸気条件に比べ，25MPa/600℃/610℃の超々臨界圧蒸気条件では相対値で約 3%の効率改善がなされた [37]。

また，電力の安定供給と低炭素社会の実現が急務となっている中で，石炭利用拡大による燃料多様化においてエネルギーセキュリティー確保の他，大容量，負荷調整能力向上（負荷変動・起動停止回数の増加），環境保全対応（NOx，SOx，CO_2 排出など）という重要な技術改善を図ることが求められる。

大容量化，熱効率向上や負荷調整能力向上は，使用材料にとっては苛酷な環境にさらされることとなり，プラントの長期安定性・信頼性および経済性のバラン

スが損なわれ，様々な障害（クリープ，疲労，高温腐食などの損傷）を引き起こすことから材料ならびに防食技術の開発が必要である。

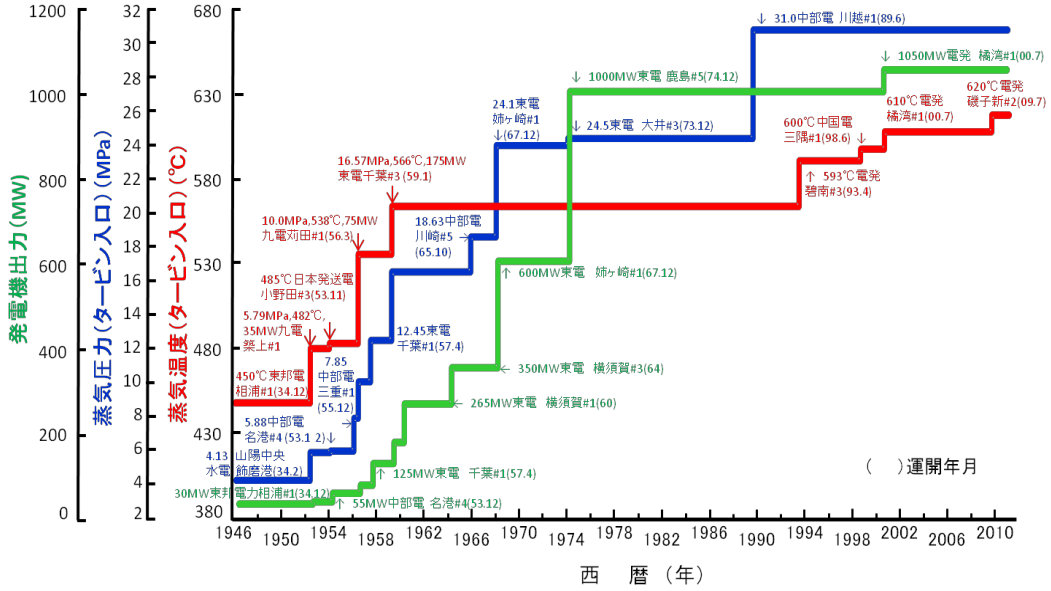


図 1.8　火力発電プラントのタービン蒸気条件と最高出力の変遷

表 1.2　国内の石炭火力発電プラント

電力会社名	発電所	ユニット	認可出力（MW）	蒸気条件	ボイラ製造メーカ	運転開始年－月
中部	碧南	3号機	700	24.6MPa：538℃／593℃	IHI	1993－04
東北	能代	2号機	600	24.6MPa：566℃／593℃	IHI	1994－12
北陸	七尾大田	1号機	500	24.6MPa：566℃／593℃	バブ日立	1995－03
J－Power	松浦	2号機	1000	24.1MPa：593℃／593℃	バブ日立	1997－07
東北	原町	1号機	1000	24.1MPa：566℃／593℃	MHI	1997－07
中国	三隅	1号機	1000	24.5MPa：600℃／600℃	MHI	1998－06
北陸	七尾大田	2号機	700	24.1MPa：593℃／593℃	IHI	1998－07
東北	原町	2号機	1000	24.1MPa：600℃／600℃	バブ日立	1998－07
四国	橘湾	1号機	700	24.1MPa：566℃／593℃	バブ日立	2000－06
J－Power	橘湾	1号機	1050	25.0MPa：600℃／610℃	IHI	2000－07
北陸	敦賀	2号機	700	24.1MPa：593℃／593℃	MHI	2000－09
J－Power	橘湾	2号機	1050	25.0MPa：600℃／610℃	バブ日立	2000－12
中部	碧南	4号機	1000	24.1MPa：566℃／593℃	IHI	2001－11
J－Power	磯子	新1号機	600	25.0MPa：600℃／610℃	IHI	2002－04
北海道	苫東厚真	4号機	700	25.0MPa：600℃／600℃	IHI	2002－06
中部	碧南	5号機	1000	24.1MPa：566℃／593℃	IHI	2002－11
九州	苓北	2号機	700	24.1MPa：593℃／593℃	MHI	2003－06
東京	常陸那珂	1号機	1000	24.5MPa：600℃／600℃	バブ日立	2003－12
東京	広野	5号機	600	24.5MPa：600℃／600℃	MHI	2004－07
関西	舞鶴	1号機	900	24.1MPa：595℃／595℃	MHI	2004－08
J－Power	磯子	新2号機	600	25.0MPa：600℃／620℃	IHI	2009－07
関西	舞鶴	2号機	900	24.1MPa：595℃／595℃	IHI	2010－08

3.1 微粉炭燃焼ボイラの構造

石炭の燃焼方式には，大別して直接燃焼方式（ストーカ式）と微粉炭燃焼方式がある。概ねボイラの蒸発量が 90ton／h 以下が直接燃焼方式で，それ以上が微粉炭燃焼方式となる [38]。

1990 年代初頭から高効率化と大容量化のニーズが高まり微粉炭燃焼方式は，現在の石炭火力発電用ボイラの主流となっている。

微粉炭燃焼は，固体燃焼方法の一つとして，効率的な固体燃焼反応を促進するための燃焼技術である。石炭を粉砕して微粉末とし，一次燃焼空気として圧縮空気と混合し，流体に近い形でバーナまで輸送して燃焼するものである。

図 1.9 に火力発電ボイラ（微粉炭燃焼ボイラの代表例）の主要構成を示す。主要構成は，高温高圧蒸気を製造するプロセス順に排ガスを有効活用して給水を加熱する節炭器，火炉燃焼ガスにより飽和蒸気を発生させる火炉壁管（以下：蒸発管とする。），さらに燃焼ガスで過熱する過熱器管（１次，２次，３次，４次過熱器）およびタービンで仕事を終えた蒸気を再度過熱する再熱器管（１次，２次再熱器）にて高温高圧蒸気を発生させて蒸気タービンに供給している。一方，燃焼排ガスの熱回収として空気予熱器を設置し，バーナに供給する燃焼空気を予熱し，燃焼およびボイラ効率を向上させている。

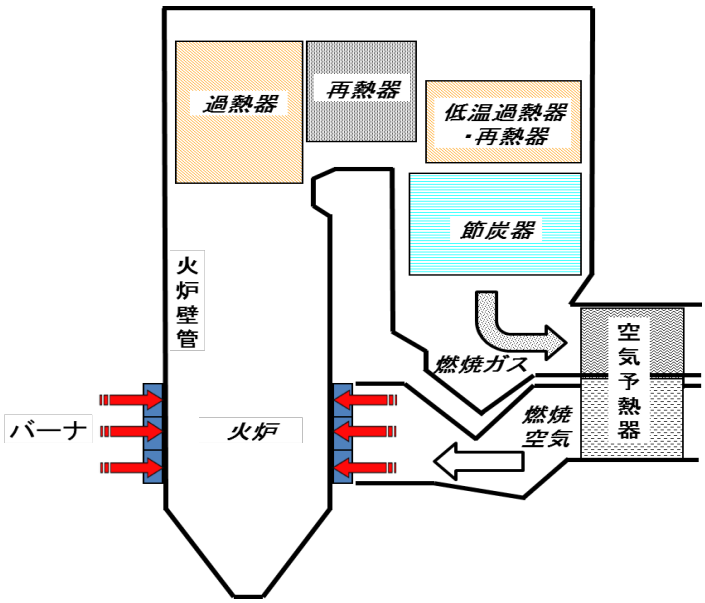
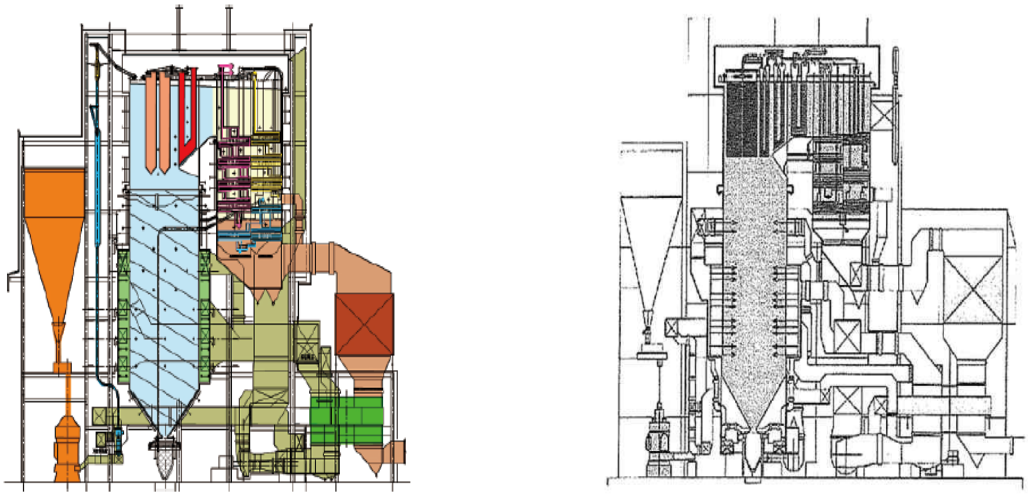


図 1.9 火力発電ボイラの主要構成

3.2 火炉蒸発管の構造

蒸発管は，火炉のバーナが設置されている熱負荷が最も高い部位に配置されている。蒸発管内部流体の温度は，亜臨界圧ボイラの場合，350℃程度であり，核沸騰による管内面の熱伝達率は非常に良いので，最も熱負荷の高い部位でも 400℃以下であるが，超臨界圧ボイラの場合は蒸発管の内部流体温度が 400℃と高く，管内面の熱伝達は亜臨界圧ボイラほど良くないので，最も熱負荷の高い部位で550℃程度まで高くなることがある [39]。

そこで，超臨界圧ならびに超々臨界圧変圧運転ボイラでは，蒸発管の内部流体が亜臨界圧となる中間負荷帯における水および蒸気側の熱伝達率低下への対策が必要となる。そのため，蒸発管の冷却に必要な流体重量速度を確保するための構造により，図 1.10（ａ）に示した蒸発管（管内面は平滑面）を傾斜させたスパイラル方式と（ｂ）に示した蒸発管内面にらせん状の溝を形成させた伝熱促進管（ライフル管）を用いた垂直方式が実用されている。



(a)スパイラル方式炉壁管構造 [37]　　(b)垂直方式炉壁管構造 [40]

図 1.10　1000MW 級超臨界圧変圧運転ボイラの構造

4 高効率化に伴う微粉炭燃焼ボイラの課題と従来の研究

4.1 燃焼灰の付着による障害

図 1.11 に微粉炭粒子の燃焼過程の概念図を示す [41]。バーナから噴射された微粉炭粒子は火炎部によって加熱され，粒子温度が約 400℃以上になると揮発分が放出され，着火に至る。その時，石炭粒子から放出された揮発分のガス相で燃焼

し，燃焼火炎に粒子が包まれた状態で 1000～1700℃に粒子温度が上昇する。揮発分が抜けたチャーは，その後も燃焼し続けフライアッシュとなって未燃分を含む燃焼灰が生成する。

微粉炭燃焼ボイラで利用されている石炭には，おおよそ 10%前後の灰分が含まれている。この灰分が付着するボイラ伝熱面の位置によって次のように分類されている[42]。燃焼室（火炉）の輻射伝熱面（蒸発管）に固形および溶融した石炭灰の粒子が付着する現象をスラッギングと呼び，燃焼室後部のガス温度が燃焼灰の軟化点以下の温度雰囲気中に設置されている対流伝熱面（過熱器管（SH)，再熱器管（RH)）に付着・堆積する現象をファウリングと呼ぶ。

これらの現象がボイラ伝熱部に起こると，伝熱阻害によるボイラ性能低下やガス流路の閉塞および付着物の落下による炉底部に配置された蒸発管に損傷を与えることが報告[43-48]されており，多くの微粉炭燃焼ボイラで経験している。

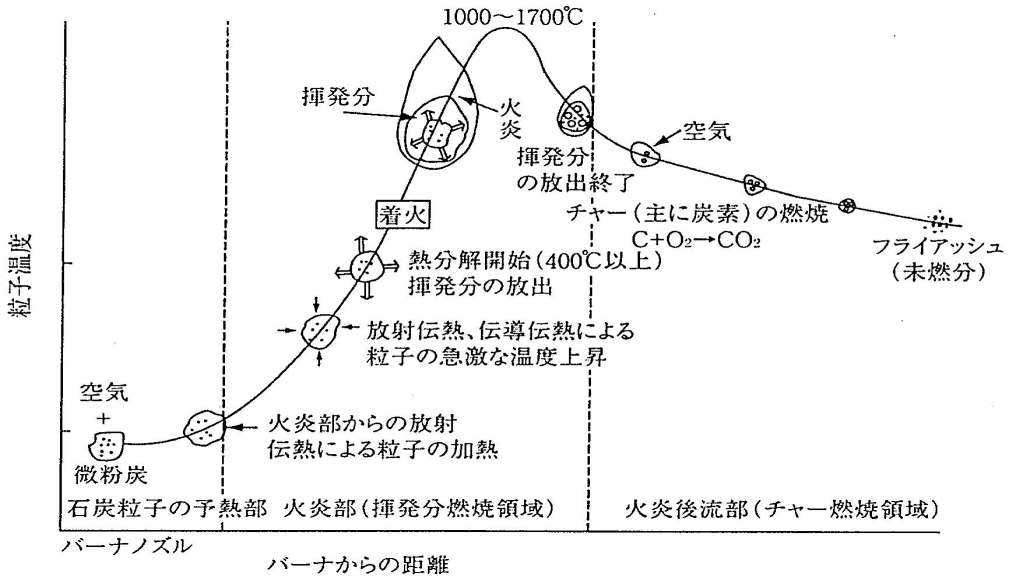


図 1.11 微粉炭粒子の燃焼過程[41]

4.2 燃焼灰付着特性

そのため，これら両現象の解明と対策が微粉炭燃焼の大きな課題となり，多くの研究が行われた。伝熱面への灰粒子の付着性を石炭中の灰組成等からボイラ内の乱流燃焼場内での灰粒子の昇温・冷却，揮発・凝縮，溶融・固化，伝熱面への

移動・到達および付着後の化学変化・焼結などを含む極めて複雑な現象を解明するため，灰の組成・融点・高温粘性といった観点からのアプローチ[49-65]がなされている。

また，付着挙動についても，神谷[66]や二宮[67-68]，Raask[69-70]等の総説にまとめられており，付着特性やメカニズムについては多くの研究成果が得られているが，スラッキングやファウリングを回避するための石炭を選定する指標が中心であり，複雑な燃焼挙動，炭種の異なる混焼など複雑な要因が多く，未解明のファクターが多々あり，未だ適切な対策技術が確立されていない。

4.3 燃焼灰付着対策

伝熱管への灰付着対策技術は，高温高圧蒸気を噴射して付着灰を除去する装置（ウォールブロワやスートブロワ）の作動による物理的除去や石炭を微粉砕する過程に燃料添加剤[71-72]を添加してフラックス効果を狙った効能を目的に石炭投入量に対しある一定比率を注入するといった化学反応を利用した対策が図られている。

しかしながら，燃料添加剤の注入に関しては，石炭投入量に対し数千分の１の添加剤量の反応を期待するもので化学量論的に効果があるものとは言えず，融点上昇やフラックス効果を確認した報告もなく，理論的裏付けがなされていない。

4.4 燃焼灰付着対策によるボイラ伝熱管への影響

このような燃焼灰の付着や除去に伴い，ボイラ伝熱管に与える影響を以下に述べる。

4.4.1 蒸発管

微粉炭燃焼時は，火炎内の粒子温度が 1000℃から 1700℃となり，灰粒子の溶融が生じる。このうち，Na，Ca および Fe を含むケイ酸塩化合物などを含む溶融が進行しやすい灰粒子が伝熱面に移動・到達して，付着層の形成が始まる。この付着層の成長により，層内の温度勾配が高くなる。これに伴い，付着層の表面は高温となり，著しい粘着性・溶融性を示すようになる。その付着層に新たに到達した灰粒子は，その灰粒子自身が粘着性・溶融性を示さなくても捕捉され，付着層の成長が加速される。

ボイラの熱負荷が高く，輻射熱の影響を受ける伝熱管（蒸発管）に付着した灰粒子が輻射熱により部分溶融や焼結しながら成長するため，蒸発管の伝熱阻害を

起こし，ボイラの性能が低下する。そのため，上記で述べたように高温高圧蒸気を噴射して付着灰を除去する装置（ウォールブロワ）の作動による物理的除去を行い，付着灰をクリーニングして伝熱改善を果たすが，高温高圧蒸気により吹き飛ばされた灰が伝熱管に衝突するアッシュエロージョンや高温高圧蒸気が管表面に直接衝突することによるスチームエロージョンが生じて，伝熱管の減肉を与えることが知られている[73]。

4.4.2 過熱器管･再熱器管

燃焼室後部のガス温度が燃焼灰の軟化点以下の温度雰囲気中に設置されている対流伝熱面（過熱器管（SH)，再熱器管（RH))に石炭に含まれるNa，Kなどのアルカリ成分が管表面に燃焼灰とともに付着・堆積するため，前述の蒸発管と同様に高温高圧蒸気を噴射して付着灰を除去する装置（スートブロワ）が設置されている。この装置の作動による物理的除去に伴う，アッシュエロージョンとスチームエロージョンを受ける他，燃焼ガス流れ中に浮遊しているフライアッシュによるアッシュエロージョンも同時に受けるため，伝熱管の減肉を与えることが知られている[74-76]。

4.5 ボイラ管の高温腐食

4.5.1 蒸発管に生じる高温硫化腐食

（1）高温ガス腐食

微粉炭燃焼ボイラにおいては，NOx排出量低減のために二段燃焼を行っており，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。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SO_2だけでなくH_2S，COSなども生成されるため，燃焼ガス中のH_2Sによる高温硫化腐食が生起する環境にあり，多くの事例が報告[77-78]されている。

（2）溝状腐食

溝状腐食は，管の円周方向に腐食生成物層の表層から基材までくさび状に貫通するクラックが認められ，そのクラックにはS（硫黄）分が濃縮する特異な腐食形態を特徴とする。これは，エレファントスキンと称され，発電用ボイラの重質油燃焼ボイラや石炭燃焼ボイラ等で多くの事例が報告されている。また，産業用ボイラでは比較的圧力や熱負荷が低い石炭燃焼ボイラなどで発生した事例がある。

これらに共通する事項として，管内面スケールが厚く付着していた[79]。

発生箇所は，燃焼室出口，すなわち，バーナ上部から二段燃焼の空気吹き込み口（OAP，OFA，AA ポート等と称される。）の比較的熱負荷の高い位置で発生しやすい。

その原因は，NOx 対策を強化するため低酸素燃焼運用を行っており，火炉は H_2／H_2S，CO／CO_2 を含む還元性ガスが共存する環境，かつ，ボイラの起動・停止やスラグ剥離，運用条件変化などの結果として生ずる温度変化が，蒸発管(パネル)が伸縮し，熱応力を発生させ，その繰り返しを受ける部位で管表面上に生成した酸化皮膜にクラックが入り，そのクラックを通して燃焼ガスに含まれる腐食性ガスが侵入し，その部分の腐食が加速されるために生じるものと考えられている[80-87]。

これら多くの溝状腐食が認められた報告をまとめると，以下のように整理できる。

① 重質油等の油燃焼ボイラ，小・中型容量の発電用石炭燃焼ボイラ（ストーカ方式）ならびに産業用ボイラの亜臨界圧ボイラで，管内面スケールが火炎側に厚く生成しており，伝熱阻害のため，メタル温度が上昇する傾向にあった。

② 発電用石炭燃焼ボイラ（微粉炭燃焼方式）では，高効率化ならびに大容量化により，超臨界圧や超々臨界圧ボイラを採用したころから散見されだした。

これらの高圧力のボイラでは，管内面スケールの生成を防止するため，水質管理が厳格化され，スケールの異常生成は認められていない。

③ 発電用石炭燃焼ボイラ（微粉炭燃焼方式）では，伝熱面に付着する付着灰の量が多く，伝熱阻害によるボイラの性能低下を防止するため，伝熱面をクリーニングする装置が設置されている。この装置から高温高圧蒸気の噴射によってスチームエロージョンやアッシュエロージョンが生じる部位に認められる。

このように，溝状腐食は，管内面スケールによる伝熱阻害もしくは，管外面の燃焼灰付着による伝熱阻害に起因する熱応力の繰り返しが関与していることは明らかであるが，溝状腐食の進行ならびに腐食挙動，腐食メカニズムについては詳細な研究はなく，未解明な部分が多い。

4.5.2 過熱器･再熱器管に生じる高温硫化腐食

伝熱面に堆積した付着灰中に吸着・滞留した燃焼ガス中の SO_2 は付着灰の触媒

作用などによって SO_3 濃度が高められ，管／燃焼灰の界面に凝縮および濃縮したアルカリ成分によって，Fe（管表面に生成した酸化スケールならびに石炭に含まれる燃焼灰中の Fe_2O_3）がその SO_3 と反応して低融点の鉄アルカリ硫酸塩を生成する。鉄アルカリ硫酸塩は比較的融点が低いため，部分溶融することが原因[88]で，特定の温度域（550～700℃程度）で強い腐食作用（鉄アルカリ硫酸塩腐食）を生じる[89-90]。

$$3M_2SO_4 + Fe_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow 2M_3Fe(SO_4)_3$$

$$3M_2S_2O_7 + Fe_2O_3 \rightarrow 2M_3Fe(SO_4)_3$$

$$2M3Fe(SO_4)_3 + Fe\text{（管材）} \rightarrow (3/2)FeS + (3/2)Fe_3O_4 + Fe_2O_3 + 3M_2SO_4 + (3/2)SO_2$$

ただし，M は，K あるいは，Na である。

しかし,これより高い温度になると反応に必要な SO_3 濃度が維持できなくなり，その結果，生成した硫酸塩は不安定になって固相のアルカリ硫化物に分解するため，腐食量が減少するいわゆる“ベル型”の腐食挙動[91-94]を示すことが知られている。

この腐食は，燃焼灰中のアルカリ成分が多いほど腐食量は増大し，燃焼ガス中の SO_2 濃度の増大とともに腐食量も増加する。最近の大塚らの研究[95]では，アルカリ鉄硫酸塩の溶融量が多いほど大きいことがわかってきた。腐食におよぼす塩の溶融量の重要性が指摘されている。

長沼による解説[96]では，ファウリングに対して木質バイオマス＋石炭混焼ボイラの過熱器管へ開発した溶射皮膜を施工し，2 年間の実機試験により付着が抑制された事例が報告されている。

4.6 高温硫化腐食および溝状腐食の対策

高温硫化腐食および硫化反応を抑制する手段として低 S 分燃料の選択や炉内の還元性雰囲気の環境改善などがあるが，ここでは，管材質の変更や表面処理などの腐食環境を遮断する対策についてまとめると以下の通りである。

（１）　高 Cr 材料への管材質仕様の変更

高温硫化腐食に対して，高 Cr 材料の適用による防食効果は建設コスト・補修

コストの上昇につながるため,費用対効果を考慮して選定する必要がある。また，損傷予測範囲も的確に選定するのは困難で，管材質の異なる管を接合することは異材継手による腐食損傷も考慮する必要がある。

（２）　表面の Cr 濃度を拡散処理によって高めたクロマイズ処理

この表面処理は，現地施工できない問題があるため，新規プラント建設時には候補となり得るが既設備に対しての施工性に適していない。

（３）　肉盛ビルドアップ

既設備では肉盛材料の管重量アップによるボイラ構造強度が問題となり，大規模な補強工事を伴い，改造工期・修繕コストの面から新管への交換費用との比較検討が必要となり，国内ではあまり採用されていないが，米国においては，恒久対策の一環として，1993 年からボイラの腐食対策として肉盛施工の実績があり，肉盛材料はステンレス鋼（SUS309：22％Cr-14％Ni-Fe 系），インコネル 625（21％Cr-9％Mo-Ni 系），インコネル 622（21％Cr-13％Mo-3％W-Ni 系）といったものが使用されている。使用実績から SUS309 およびインコネル 625 では，運転中の割れが報告されており，適用例は減少傾向にある。そのため，それら肉盛材料に代わる材料としてさらに耐食性に優れたインコネル 622 を主に超臨界圧ボイラ向けで適用され，現在では多くの石炭焚きボイラで採用されて効果が得られている[97-99)]。

（４）　溶射コーティング

溶射コーティングは，ボイラの定期点検期間（約 2～3 カ月程度）内で他の対策に比べ，短期間で作業することが可能である。また，作業スペースの狭い場所においても容易に施工できる他，発電用ボイラでは施工面積（100m^{2}を超える場合も少なくない。）が広いため，高い作業効率が得られることから国内では多くのボイラで採用されている。

しかし，１～２年という比較的短い運転期間において，溶射皮膜の剥離や割れが発生するケースが認められている。これは，運転中におけるパネルの熱変形やウォールブロワ噴射蒸気による熱衝撃が影響していると考えられるが，溶射皮膜は変形に対する追従性に乏しく，数％以下のひずみで割れが発生する。また，割れ発生限界ひずみは膜厚が厚く形成された部位では小さくなる[100-101)]ため，それら部位に生じる。

石炭燃焼ボイラでは，硫酸塩腐食に加え，スートブロワやウォールブロワなど

の付着灰除去装置から噴射される高温高圧蒸気によるスチームエロージョンや燃焼灰によるアッシュエロージョンの複合的な作用により損傷が加速されるため，耐硫化性に加えて，耐摩耗性に優れたクロムカーバイド系サーメット（Cr_3C_2-NiCr）を高速フレーム溶射（HVOF）して多くのボイラに適用されているものの，前述したように割れや剥離の問題は未解決である。

5. 本研究の目的

石炭利用発電の技術開発は，今後も長期的な取り組みがなされる予定であり，近い将来，石油やＬＮＧの需給もタイトになることが予測できる。そのため，可採年数の長い石炭は，安定供給確保の面では有利となる。現時点では，埋蔵量の豊富な石炭を選択できる時代であるため，積極的に採用することになるが，国内で発電に使用される石炭は，発電プラントを保護する観点から高品位（高発熱量，低灰分，低水分，低硫黄分，低アルカリ分）な瀝青炭を使用している。

しかしながら，世界の石炭の確認埋蔵量のうち，亜瀝青炭や褐炭などの低品位炭が約 50％を占めることから，今後も継続的に安価で高品位炭を確保することは困難であると言える。世界的に見れば，他国では自国で産出される低品位炭を消費している状況にあり，我が国のように高品位炭を発電用に利用していることは，むしろ特殊と言って過言ではない。

したがって，これまで利用していなかった低品位炭への対応を余儀なくされ，さらなる高硫黄燃料・高水分・高灰分含有量の低品位な石炭の利用拡大によるプラント操業のリスクが高まり，これらの対策技術の確立が重要となってくる。

これまで，火力発電ボイラの研究開発は，材料開発を含め，高効率化・大容量化・燃料多様化の時代のニーズに対応して，材料強度，高温腐食などさまざまな分野の課題を克服してきた。今後も将来にわたって燃料多様化ニーズは加速されて行くことと予測するが，高温腐食の分野においては，燃料転換に伴う設備対策，炉内環境改善・防食添加剤注入などハード・ソフトの両面から有効な対策の確立が望まれるであろう。

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，これらボイラの伝熱管において，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[101-106]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。

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。

6. 本論文の概要

本論文の構成を以下に示す。

第 1 章では，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，本研究の目的を明らかにした。

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，高温硫化腐食および溝状腐食に加え，伝熱管に付着した灰の除去装置から噴射される高温高圧蒸気によるスチームエロージョンや噴射に伴い吹き飛ばされた灰粒子によってアッシュエロージョンが起こり複合的に作用することを明らかにした。

第 3 章では，微粉炭燃焼ボイラの蒸発管に生成した腐食生成物による熱伝導率の測定を行い，腐食生成物を考慮した伝熱管表面温度分布や温度勾配を熱解析により求め，その温度場をもとに熱力学的に腐食環境を検討した。

第 4 章では，微粉炭燃焼における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 および実機から採取した損傷材を用いて H_2／H_2S による高温ガス腐食試験を行い，付着灰の除去装置による蒸気噴射による影響を模擬し，間欠的に水蒸気を添加して高温硫化腐食から溝状腐食のメカニズムを検討した。

有害な溝状腐食を防止するには溶射膜の付与が必要不可欠であると推察される

ため，次章以降では溶射膜の評価方法と最適な溶射材料の開発を行った。

第 5 章では,溶射皮膜を実機適用する前段階として実験室的に溶射皮膜の特性を評価する方法を確立するため，現用の耐摩耗性に優れた 75mass%Cr_3C_2-25mass%(80mass%Ni-20mass%Cr)溶射皮膜を高速フレーム溶射法（HVOF）と大気プラズマ溶射法（APS）によって作製し，それら溶射皮膜の密着力，高温硬さ，耐摩耗，耐高温腐食などの特性を評価した結果について述べ，その結果に基づいて実験室における評価法を提案した。

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の 75mass%Cr_3C_2-25mass%(80mass%Ni-20mass%Cr)溶射材料を改良し，耐硫化性と耐久性の改善を図った溶射材料を開発し，その溶射材料を実機に適用するための皮膜特性を第 5 章で提案した実験室的評価方法を用いて最適な溶射方法と溶射条件を決定した。

第 7 章では，開発した溶射材料を実機ボイラに溶射施工し，２年間にわたり実機耐久試験を行い，現用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結果をまとめた。

第 8 章では，本研究の結果を総括した。

参考文献

1) 西川兼康, 長谷川修：エネルギー変換工学（改訂版), 理工学社, pp.4(1990).

2) 松田道男：電気評論, vol.95, No.10, pp.11(2010).

3) IEA ホームページ http://www.iea.org/topics/energysecurity/, http:/www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,3689,en.html

4) 萩本和彦：電気評論, vol.97, No.12, pp7-12(2012).

5) 電力中央研究所編：“次世代エネルギー構想”, 電力新報社(1998).

6) 電力中央研究所編：“人類の危機トリレンマ”, 電力新報社(1998).

7) 電力中央研究所編：“どうなる地球環境”, 電力新報社(1998).

8) IEA:ENERGY BALANCE OF OECD COUNTRIES(2012 Edition)/ ENERGY BALANCE OF NON-OECD COUNTRIES(2012 Edition)

9) エネルギー・環境会議：革新的エネルギー・環境戦略策定に向けた中間的な整理(2011).

10) 入江一友：エネルギー経済, vol.35,No.4,pp.60-65(2009).

11) 佐藤幹夫, 牧野尚夫：電中研レビュー「3 章微粉炭火力発電技術の変遷と課題」, No.46, pp.24-27(2002.11).

12) 木舟辰平：エネルギーフォーラム, vol.54, No.639, p22(2008).

13) 電気事業連合会, 2011 年度の発電電力量構成比(HPhttp://www.fepc.or.jp/about_us/pr/sonota/__icsFiles/afieldfile/2012/06/13/kouseihi_2011.pdf).

14) 資源エネルギー庁：電源開発の概要, 供給計画の概要

15) （CO_2排出量）：電力中央研究所報告書(2010).

16) （コスト）：エネルギー・環境会議コスト等検証委員会報告書(2011.12).

17) 萩本和彦：長期エネルギー需給計画とインテグレーション, 日本原子力学会学会誌 ATOMOΣ, 7 月号(2012).

18) 石炭エネルギーセンター：JCOAL MAGAZIN,vol.83,pp.1-15(2013).

19) BP Statistical Review of World Energy 2012.

20) 石炭エネルギーセンター：日本のクリーンコール・テクノロジー, pp.1-114(2006).

21) 経済産業省ホームページ, http://www.enecho.meti.go.jp/policy/cooleart

h_energy/coolearth-hontai.pdf
22) 経済産業省ホームページ, ttp://www.enecho.meti.go.jp/policy/coolearth_energy/coolearth-roadmap.pdf
23) 福田雅文, 青木裕, 八木泰, 五十嵐正晃, 屋口正次, 高橋武雄, 岩崎淳, 齊藤英治, 高野哲, 中村真二, 田中良典：火力原子力発電, vol.61, No.10, pp.1011-1017(2010).
24) 中村眞二, 河島弘毅, 竹井康裕, 齋藤伸彦, 田中良典, 西本慎：三菱重工技報 Vol.48 No.3 , pp.8-15(2011).
25) 高橋武雄, 北村雅樹：電気評論, Vol.97, No.8, pp.42-48(2012).
26) 火力原子力発電技術協会：火力原子力発電, vol.62, No.10, pp.731-741(2013).
27) 高野伸一, 青木裕, 久布白圭司, 冨山信勝, 中川博勝：IHI 技報, Vol.49, No.4, pp.185-191(2009).
28) 長井輝雄, 山下洋：石炭ガス化発電（IGCC/EAGLE）, 火力原子力発電, Vol.60, No.10, pp.955-960(2009).
29) 坂田裕之：火力原子力発電, Vol.60, No.8, pp.728-731(2009).
30) 長井輝雄, 梶谷史朗：日本エネルギー学会誌 Vol.86 No.5, pp.315-320(2007).
31) 石渡丈夫, 谷秀久, 太田一広, 長崎伸男, 原三郎, 山下洋：火力原子力発電, vol.58, No.10, pp.963-989(2007).
32) 原三郎, 犬丸淳：火力原子力発電, Vol.61, No.10, pp.1004-1010(2010).
33) 貝原良明, 渡辺喜久：火力原子力発電, vol.64, No.1, pp.45-50(2013).
34) 資源エネルギー庁 クリーンコール技術開発研究会報告:「高効率石炭発電と石炭多用途利用の今後の技術体系と研究開発の方向　資料６(2009.6).
35) 國友宏俊：Journal of MMIJ, vol.125, pp.563-575(2009).
36) 國友宏俊：Journal of MMIJ, vol.126, pp.583-591(2010).
37) 山本健次郎, 松本一郎, 福島仁, 末光信夫, 伊藤一夫芳：火力原子力発電, vol.61, No.10, pp.898-910(2010).
38) 吉田敏明：火力原子力発電,vol.61,No.3,pp.222-235(2010).
39) 中島靖史：ボイラ燃焼ガスによる高温腐食事例とその対策, テクノシステム, pp.13(2012).

40) 佐藤進，丸田得志，松本一郎，小俣幸司，卯西宣之：火力原子力発電，vol.51，No.10，pp.1263-1292(2000).
41) エネルギー総合工学研究所石炭研究会：石炭技術総覧，電力新報社(1993).
42) 辻博文，日恵井佳子，若林信行，白井裕三：日本エネルギー学会誌，Vol.89，No.9，pp.893-902(2010).
43) 雑賀幹人，塚本繁雄，岡畑征弘，古野哲也，富永浩章：火力原子力発電，vol.46，No.12，pp.1436-1441(1995).
44) 二宮善彦，日本エネルギー学会誌，Vol.75,No.6，pp.433-440(1996).
45) Couch，G.，Understanding slagging and fouling during pf combustion，IEA COAL RESEARCH(1994).
46) 渡辺真次，氣駕尚志，R.P.Gupta，T.F.Wall：石川島播磨技報，Vol.38，No.3，pp.189-193(1998).
47) Williams，A.，Pourkashanian，M.，Jones，J. M.，Skorupska,N.，Combustion and Gasification of Coal,(Taylor & Francis，Inc.),pp.158-160(2000).
48) J.W.Norwork amd E.N.Steadman：Thermal Conductivity of Coal Ashes and Slags Proceedings of the 12th Gasification and Gas Stream Cleanup Systems Contractors Review Meeting，pp.154-164(1992).
49) Couch，G.，Understanding slagging and fouling during pf combustion，IEA COAL RESEARCH,(1994).
50) Williams，A.，Pourkashanian，M.，Jones，J. M.，Skorupska,N.，Combustion and Gasification of Coal，（Taylor & Francis，Inc.），pp.158-160(2000).
51) 寺前剛，山下亨：日本エネルギー学会誌，Vol.76,No.10，pp.988-994(1997).
52) Wall，T. F.，Lowe，A.，Wibberley，L. J.，Stewart，McC.：Progress in energy and combustion science，Vol.5，No.1，pp.1-29(1979).
53) 篠崎貞行，谷口一徳：燃料協会誌，Vol.68，No.12，pp.1020-1032(1989).
54) Smoot，L. D. ed.，Fundamentals Coal Combustion for Clean and Efficient Use，Coal Science and Technology 20,(ELSEVIER),(1993).
55) Bryers，R. W.：Progress in energy and combustion science，Vol.22，No.1，pp.29-120(1996).

56) Heap, M. P., Kramlich J. C., Pershing, D. W., Pohl, J. H., Richter, W. F., Seeker, W. R., Effects of Coal Quality on Power Plant Performance and Costs Volume 4: Review of Coal Science Fundamentals, Project 2256-1, (EPRI),(1986).
57) Su, S.:Combustion Behavior and Ash Deposition of Blended Coals, Dr. Thesis, The University of Queensland(1999).
58) 毛利慎也，福島仁，茂田潤一，羽嶋範昭，蔵田良正，山崎英幸：火力原子力発電，Vol.59,No.7，pp.601-607(2008).
59) 毛利慎也，茂田潤一，鈴木孝平，福島仁：石川島播磨技報，Vol.45,No.1，pp.36-41(2005).
60) 長沼宏，成瀬一郎，宮内良樹，河合隆之，伊藤正，三木良治，相澤威一郎，狩野勝広：日本エネルギー学会誌，Vol.86,No.2,pp.102-108(2007).
61) L. A. Scandrett, R. Clift:Journal of the Institute of Energy, Vol.57,No.433, pp.391-397(1984).
62) Linder, L. R., Manzoori and A. R., Inorg. Transform. Ash Depos.Combust., pp.565-581(1992).
63) E. Raask:Mineral Impurities in Coal Combustion,(Hemisphere Publishing Corporation),pp.169-189(1985).
64) A. K. Mozaa and L. G. Austin:Fuel,Vol.61,Issue 2,pp.161-165(1982).
65) H. Kamiya, A. Kimura, M. Tsukada, M. Naito, Energy & Fuels, Vol.16, No.2,pp.457-461(2002).
66) 神谷秀博：化学工学シンポジウムシリーズ，Vol.48,pp.249-258(1995).
67) 二宮善彦：日本エネルギー学会誌，Vol.75,No.6，pp.433-440(1996).
68) 二宮善彦：日本エネルギー学会誌，Vol.77,No.3，pp.177-186(1998).
69) Raask, E., Mineral Impurities in Coal Combustion:(Hemisphere Publishing Corporation), pp.169-189(1985).
70)Laursen,K.,Frandsen,F.J.,Larsen,O.H.,Impact of mineral impurities in solid fuel combustion,pp.357-366(1999).
71) タイホーコーザイカタログ
72) 東亜熱研カタログ

73) 山口修司：北海道電力総合研究所研究年報，Vol.35，pp.68-78(2004).
74) 高浜親雄：火力原子力発電，vol.13，No.2，pp.166-175(1962).
75) I.G.Wright:Fireside Corrosion and Fly Ash Erosion in Boiler,EPRI CS-5071 Project 2711-1 Final Report Feb. 1978.
76) 田中竑：火力原子力発電，vol.31，No.3，pp.275-280(1980).
77) S.C.Kung，D.T.Martin，L.D.Paul and K.K.Ho：Corrosion 92，Paper No.132(1992).
78) W.T.Bakker and S.C.Kung：Corrosion 2000，Paper No.246(2000).
79) 石村暁：火力原子力発電，vol.64,No.5，pp410-416(2013).
80) D.N.French: Corrosion82，Paper No.289,Houston Texas March pp.22-26 (1982).
81) A.J.B.Cutler,T.Flatley and K.A.Hay:CEGB Research No.8 Oct.pp.13-26 (1978).
82) A.J.B.Cutler,E.Raask:Corrosion Science 21,pp.789-800(1981).
83) A.J.Blanzewicz,M.Gold:”High Temperature Gas Side Corrosion in Coal-fired Boilers”ASME Winter Annual Meeting New Yowk,New York Dec.pp.2-7 (1979).
84) 火力原子力発電技術協会:火力原子力発電「入門講座　発電プラントの腐食とその防止　Ⅴ．ボイラのガス側腐食と対策」,Vol.47，No.8，pp.871-900(1996).
85) 増山不二光：日本材料学会腐食防食部門委員会資料，Vol.36,No.200,pt.5, pp.47-65(1997).
86) Electric Power Research Institute： Circumferential Cracking of Supercritical Boiler Water-wall Tubes，EPRI CS-4969 Project1890-4 Final Report,Dec.1986.
87) K.Luer，J.DuPont，A.Marder and C.Skelonis：Materials at High Temperatures,Vol.18,No.1,pp.11-19(2001).
88) Cain,C. and Nelson,W.:Trans.ASME，Series A,Vol.83,pp468-474(1961).
89) 福田祐治，佐藤靭彦，浜田幾久，坂口安英：第32回腐食防食協会,B-302, pp243-246(1985).
90) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善，pp.104(1982).

91) A.J.Blazewicz and M.Gold：ASME,No.79-WA-FU-6,pp14-(1979).
92) 木原重光, 中川清和,防食技術,Vol.37,No.9, pp566-574(1988).
93) S. Kihara, A. Ohtomo, I. Kajigaya and F. Kishimoto：Materials and Corrosion, Vol.39,Issue 2, pp69-83, Feb. 1988.
94) J. Hurly and K. Katrinak：U.S. DOE Reports, DOEMC-10637-3365(1992).
95) Otsuka,N.：Materials Science Forum,696,pp206-211(2011).
96) 長沼宏：火力原子力発電, Vol.60, No.6, pp.24-30(2009).
97) G.Y.Lai and P.Hulsizer： Corrosion 2000, Paper No.258(2000).
98) K.Luer： Advanced Materials & Precesses, Feb. 2000.
99) G.Y.Lai and N.Blogg： OMMI, Vol.3, Issue 3, Dec. 2004.
100) 上道良太, 山本健介, 梶ヶ谷一郎, 西村信一, 田中完一, 乾泰士：火力原子力発電, Vol.55, No.6, pp.618-624(2004).
101) 難波一夫, 溝豊, 梶谷一郎：石川島播磨技報, Vol.38, No.3, pp.181-188(1998).
102) 深迫紀夫, 清重正典, 岡崎章三, 長谷川潔, 常松之忠, 吉田浩二：火力原子力発電,Vol.40, No.4, pp.413-420(1989).
103) 中地域火力研究委員会：火力原子力発電,vol.50,No.2,pp.208-212(1999).
104) Si-Cheng Kung and L.D.Paul：Corrosion91, Paper No.65(1991).
105) 森永雅彦, 南島晋, 布川信, 河瀬誠：電力中央研究所報告 (M05016), pp.1-22(2006).
106) 岡塚敬明,梶ヶ谷一郎：火力原子力発電,Vol.54, No.8, pp.876-882(2003).

第２章　微粉炭燃焼ボイラ蒸発管の高温硫化腐食･摩耗損傷調査

１．緒言

緒言で述べた通り，石炭火力発電プラントのうち，大容量の微粉炭燃焼方式のボイラ設備を有するプラントは，電力の安定供給の責務を果たすべくエネルギーセキュリティー確保の観点から重要度を増しており，他の化石燃料と比べて価格優位性があり，ベースロードを担う重要な基軸電源となっている[1)]。

その最新鋭の石炭火力発電プラントの微粉炭燃焼ボイラにおいて，高温硫化腐食による伝熱管の減肉が顕在化してきている[2-5)]。

さらにその損傷形態は，高温硫化腐食に加え，伝熱管に付着する燃焼灰（以下スラグと記す。）の除去を目的としたウォールブロワ（Wall blower）からの高温高圧蒸気噴射による伝熱管のスチームエロージョンやアッシュエロージョンが複合的に作用して異常減肉する報告が散見されだした。

本章では，その損傷現象を詳細に調査し，現象の解析を行ったものである。

２．実機調査

調査したボイラは，放射再熱貫流型の超臨界圧ボイラ（蒸発量 2,570ｔ／ｈ，最高使用圧力／温度 27.1MPa／871K）で，最高出力（900MW）をベースとし，部分負荷調整を行う変圧運転型ボイラである。このタイプのボイラは,最低負荷から 1/2 負荷までは亜臨界圧，それ以降の中間負荷帯から最高負荷までは超臨界圧力で調整されている。すなわち,ボイラの調整圧力は,最低負荷(9MPa)～最高負荷(27MPa)で可変制御されており，管内を流れる流体温度は，300～400℃で管外面温度は，320～450℃程度と推定された。

伝熱管の損傷位置は，図 2.1 に示したボイラ断面の概略図のウォールブロワ設置箇所で,その周辺の伝熱管群(以下パネルとする。)に顕著な減肉が認められた。

2.1 火炉燃焼ガス成分測定

図 2.1 に示した伝熱管の損傷位置であるウォールブロワ設置箇所の A,B,C-ZONE において，炉内コーナー部および中央部に設置されているウォールブロワを取り外して，その取り付け座から燃焼ガスを採取し CO_2，O_2，CO，SO_2，H_2，COS,H_2S,CS_2，

NO_Xの分析を行った。また，一箇所だけ燃焼ガスサンプリング用に設置されていた採取口を用いて同様のガス種を分析した。表 2.1 に炉内燃焼ガス測定方法をとりまとめ，図 2.2 に炉内燃焼ガス採取要領を示す。

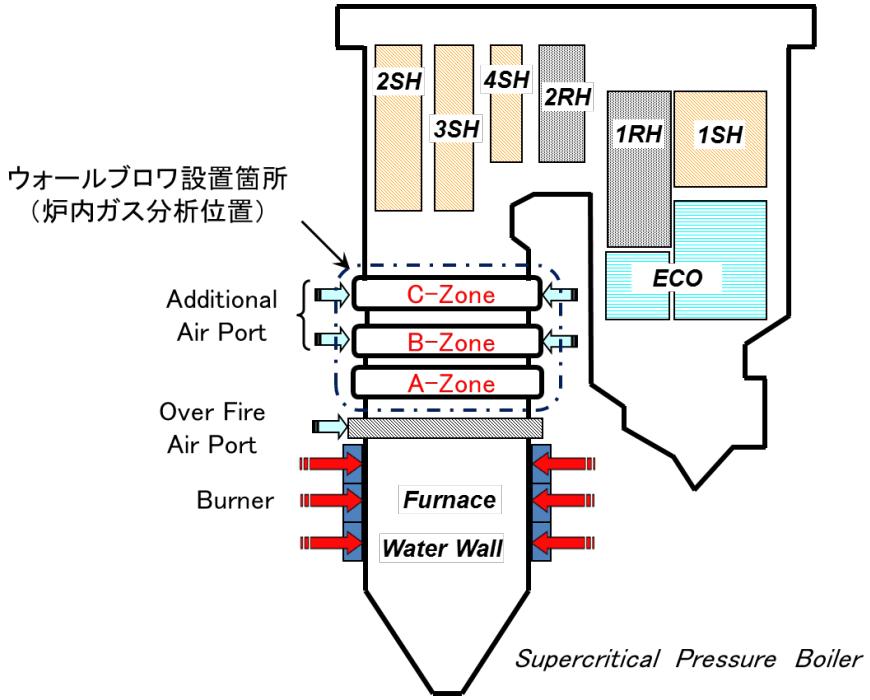


図 2.1　ボイラ断面の概略図

表 2.1　炉内燃焼ガス測定方法

測定項目	測定方法	測定規格
CO_2	非分散赤外線吸収法	JIS B 7986
O_2	ジルコニア法	JIS B 7983
	ガスクロマトグラフ分析計(熱伝導度検出器)	JIS K 0301
CO	非分散赤外線吸収法	JIS B 7987
	ガスクロマトグラフ分析計(熱伝導度検出器)	JIS K 0098
SO_2	非分散赤外線吸収法	JIS B 7981
H_2	ガスクロマトグラフ分析計(熱伝導度検出器)	JIS K 2301
COS,H_2S,CS_2	ガスクロマトグラフ分析計(炎光光度検出器)	JIS K 0108
NO_X	常圧化学発光法	JIS B 7982

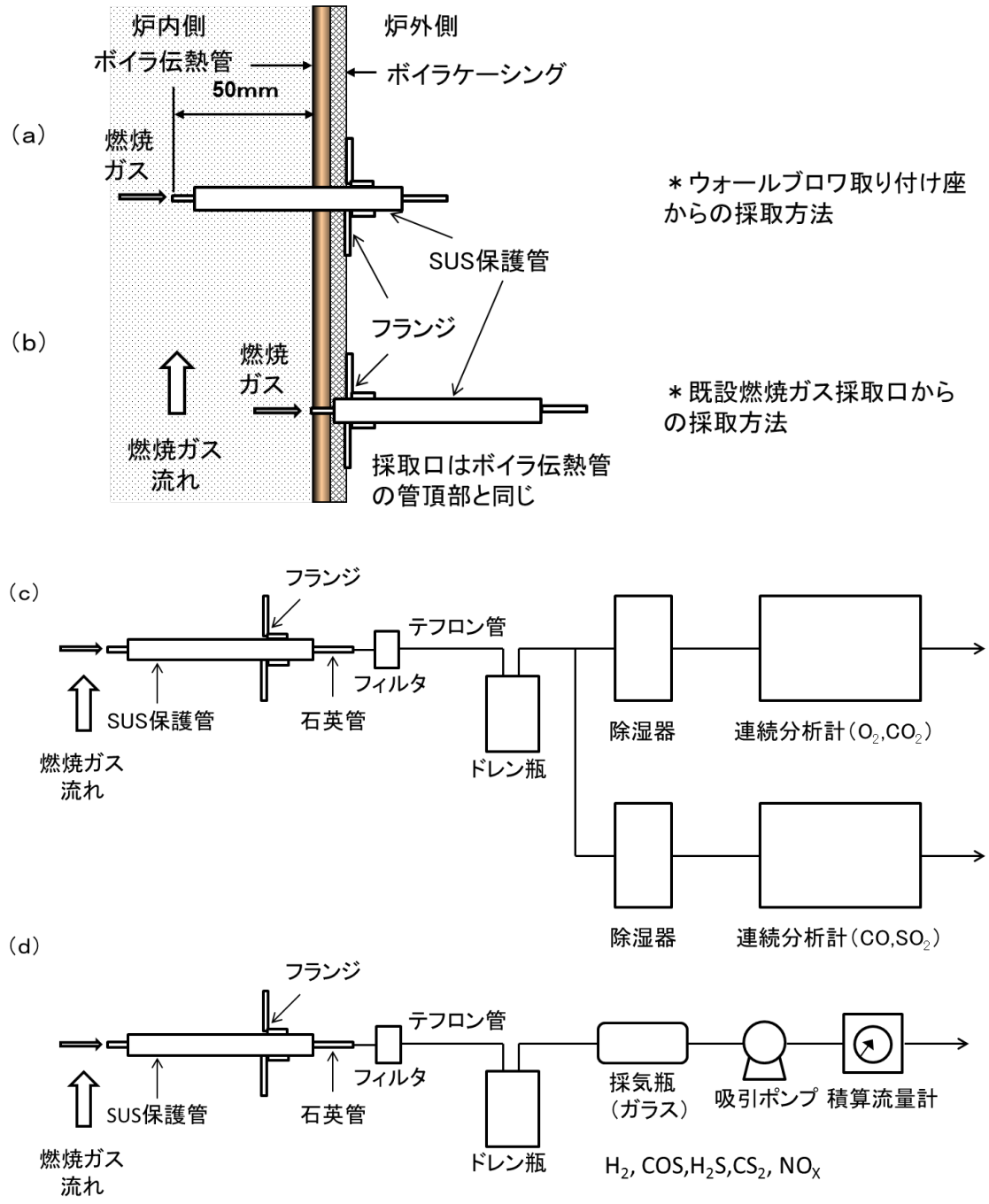


図 2.2 炉内燃焼ガス採取要領

炉内燃焼ガス採取要領は，図 2.2 (a) に示した炉内側に 50 ㎜の位置からガスのサンプリングを行い,(b)に示したボイラ伝熱管頂部近傍の位置からサンプリングを行った。各ガス成分は，(c)に示した測定系統で O_2，CO_2，CO，SO_2 を計測し，(d)に示した測定系統で H_2，COS，H_2S，CS_2，NO_x を測定した。表 2.2 に炉内燃焼ガ

スの測定結果を示す。ウォールブロワ A-ZONE で O_2 濃度が 0.5～8.7%と他の測定位置よりも高い値を示し濃度変化も大きい。H_2S 濃度については，C-ZONE で 90ppm を示し最も高い値となったが，これも濃度変化が大きい。また，既設ガス採取口（管頂部近傍）ではボイラ伝熱管表面の近傍のガス濃度と判断できるが，ここでは O_2 濃度が計測下限界と測定位置で最も低い値となっており，H_2 および H_2S 濃度も他の測定位置よりも高い濃度が測定された。このことは，ボイラ伝熱管表面での還元性雰囲気が強いことを示唆している。

表 2.2 炉内燃焼ガス測定結果

Zone	O_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	SO_2 (ppm)	H_2 (%)	H_2S (ppm)	COS (ppm)	CS_2 (ppm)	NOx (ppm)
C-ZONE	0.2 ～ 0.6	16.1 ～ 16.9	2.1～5.5	450 ～ 500	0.54 ～ 1.7	2 ～ 90	< 1 ～ 15	< 1	110 ～ 170
B-ZONE	0.2 ～ 1.8	15.2～ 16.5	0.55～ 3.8	400 ～ 480	0.14～ 0.99	< 0.1 ～ 13	< 1～2	< 1	130 ～ 160
A-ZONE	0.5 ～ 8.7	11.4～ 16.3	< 0.1～ 3.6	280 ～ 480	< 0.01～ 0.96	< 0.1 ～ 15	< 1～3	< 1	88 ～ 140
既設ガス採取口(管頂部近傍)	< 0.1	13.5 ～ 16.5	4.7～7.9	230 ～ 410	2.1 ～ 2.3	72 ～ 84	18 ～ 23	3	150

2.2 スラグ付着状況

図 2.3 にウォールブロワ廻りのスラグの付着状況を示す。伝熱管表面には，灰色と茶褐色の粒子の粗い灰の塊が付着しており，その直下には，黒色と乳白色の細かな粒子の灰付着が認められた。

2.3 伝熱管外観観察

図 2.4 に示すようにウォールブロワ廻りのスラグをナイロンブラシで除去すると伝熱管表面に溝状模様の黒色付着物が認められた。

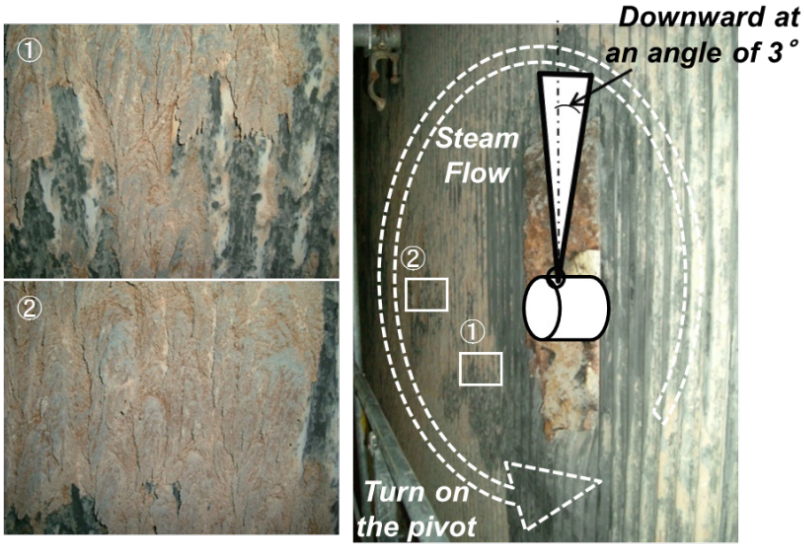


図 2.3 ウォールブロワ廻りのスラグの付着状況



図 2.4 ウォールブロワ廻りのスラグ除去前後の伝熱管表面の外観

3. ボイラ伝熱管の高温腐食・摩耗損傷

調査したボイラは，運用開始後２年経過して定期検査を実施した結果，ボイラ火炉伝熱管において，最大 2.1ｍｍの減肉が認められた。本ボイラの火炉蒸発管に使用されている伝熱管の仕様は，材質：火 STBA21S，ライフル管，管サイズφ28.6×6.6^{t}，メタル温度 673K 前後である。(以下単に伝熱管とする。) また，表 2.3 にこの供試管の材質（火 STBA21S）の化学組成を示す。

表 2.3 伝熱管(火 STBA21S)の化学組成 (mass%)

	Cr	Si	Ni	Mo	Mn	C	P	S	Fe
火STBA21S	1.0	0.50以下	—	0.3	0.30~0.60	0.10~0.20	0.035以下	0.035以下	bal.

この伝熱管のパネルの損傷状態を計測した肉厚測定位置を図 2.5 に示し,図 2.6 に伝熱管測定位置における肉厚測定結果を示す。図 2.6 より，管の減肉は，ウォールブロワ中心孔から右側に 7 番目の位置で減肉のピークが認められた。

一方，ウォールブロワ中心孔から左右にバラツキが認められるものの，中心孔近傍の 1 番管から 4 番管までの位置と中心孔より遠方の管位置では，比較的軽微な損傷であった。

本ボイラのウォールブロワ設置箇所は図 2.1 に示したウォールブロワ設置箇所における A，C-Zone で各 26 箇所，B-Zone で 12 箇所の合計 64 箇所あり，約 3 割に及んで顕著な減肉が認められた。その内，最小肉厚基準値以下のものについては，ウォールブロワを中心に，左右 15 番目の管群を 1 パネル単位として新管に交換した。

また，パネル交換に至らなかったものの管理基準値以上ではあるが，次回の定期検査までに支障がでる可能性がある 139 本については，損傷部位を肉盛補修溶接にて新管と同程度の肉盛を施工した。ウォールブロワは，高温高圧蒸気（3MPa，593K の加熱蒸気）を 0.45MPa に減圧し，ノズル径 25.4mmφを通して図 2.3 に示した噴射角下向き 3°で噴射し,旋回させながら伝熱管に付着したスラグを除去し，伝熱管の熱吸収の低下を防止している。スラグ除去性能は，有効径 1,400mm の範囲の伝熱管をクリーニングできる能力を有している。

しかしながら，ウォールブロワから噴射された高温高圧蒸気が直接あたる箇所や蒸気圧力によって，スラグが吹き飛ばされ，その粒子が伝熱管にあたる箇所，すなわち，図 2.3 に示したスラグが除去され，付着していない部分において，伝熱管の局部的な異常減肉が顕著に認められた。[6)]

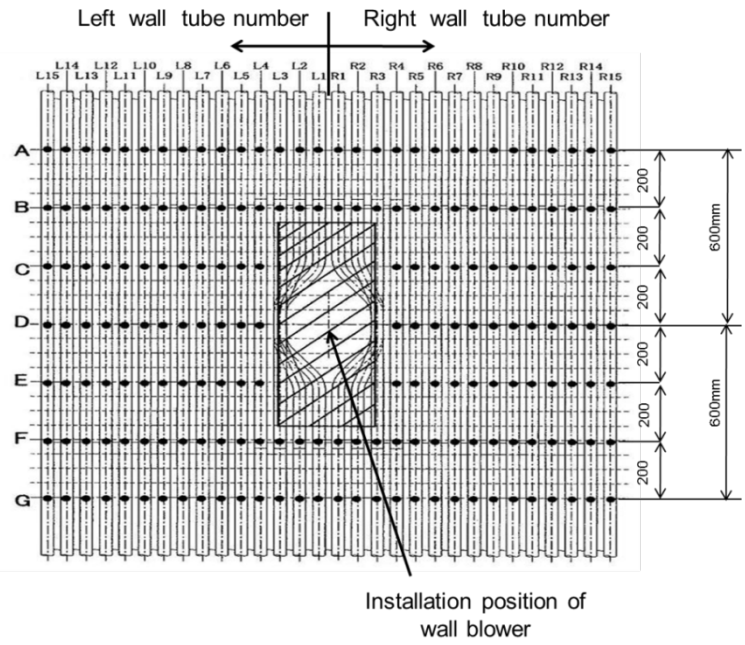


図 2.5 ウォールブロワ周辺の伝熱管肉厚測定位置

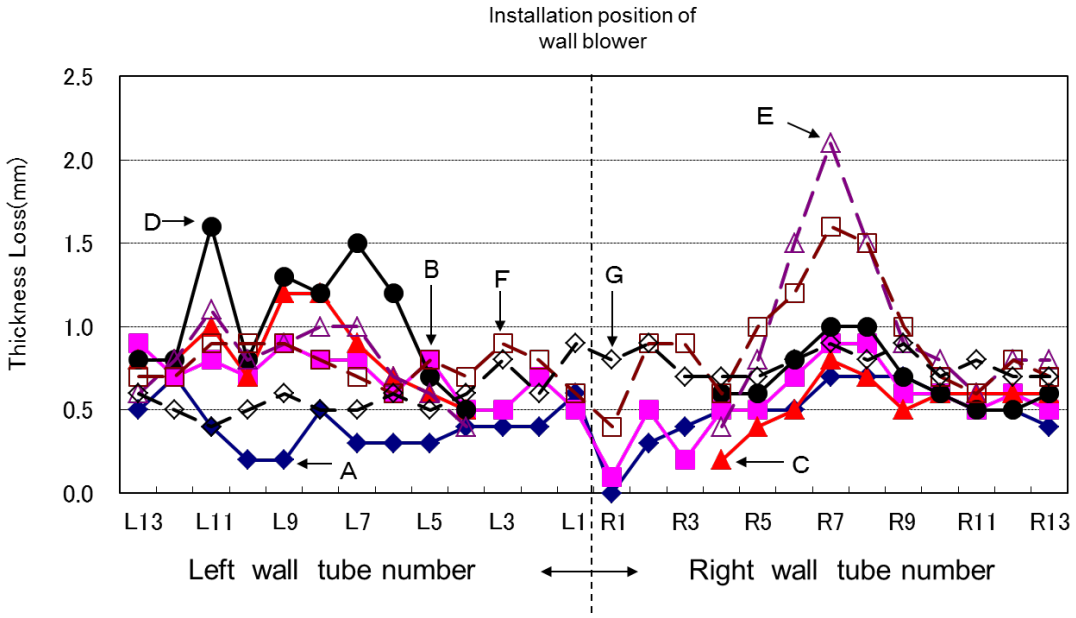


図 2.6 伝熱管測定位置における肉厚測定結果

3.1 伝熱管損傷箇所の抜管調査

3.1.1 外観観察

図 2.7 にボイラ伝熱管損傷箇所抜管部分の外観状況を示している。ウォールブ

ロワ廻りの伝熱管をパネルで実機より切り出しウォールブロワからの蒸気噴射方向に対し，図 2.7 に示した 90° の角度であたる位置から 2 箇所のサンプル（A, B）を採取した。図 2.8 にその外観状況を示す。A，B とも管外面からは，火炉側の管頂部において，溝状模様の付着物が見られ，ウォールブロワ蒸気噴射方向から直接高温高圧蒸気が当たる箇所やスラグが吹き飛ばされてあたる箇所では，付着物の溝状模様が消えている。

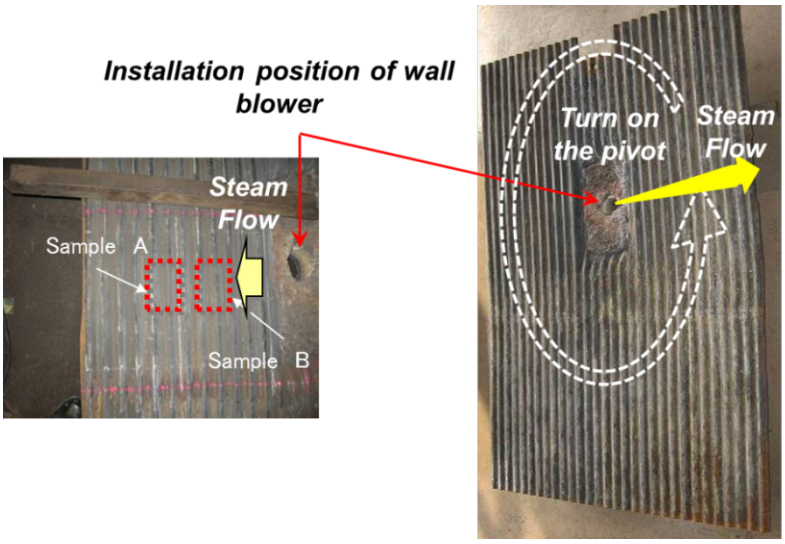
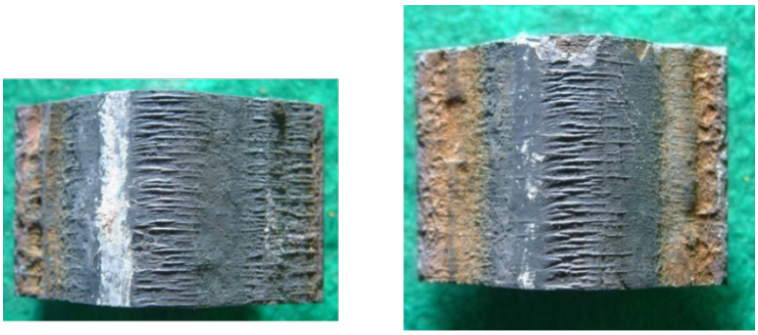


図 2.7　ボイラ伝熱管損傷箇所抜管部分の外観状況



Sample A
Wall tube number : R11

Sample B
Wall tube number : R8

図 2.8　伝熱管火炉側の外観状況

3.1.2 表面観察

図 2.9 にボイラ伝熱管損傷箇所の表面を SEM にて観察した結果を示す。図 2.9 (a)に示した溝状模様の凸部①の拡大を見ると，凸部近傍において，粒径約 2～10 μｍの球形粒子が残存していた。

一方，図 2.9 (b)に示した平滑部②の拡大を見ると，摩耗したような表面状態を呈しており，ほぼ全面に石炭灰粒子が認められる。

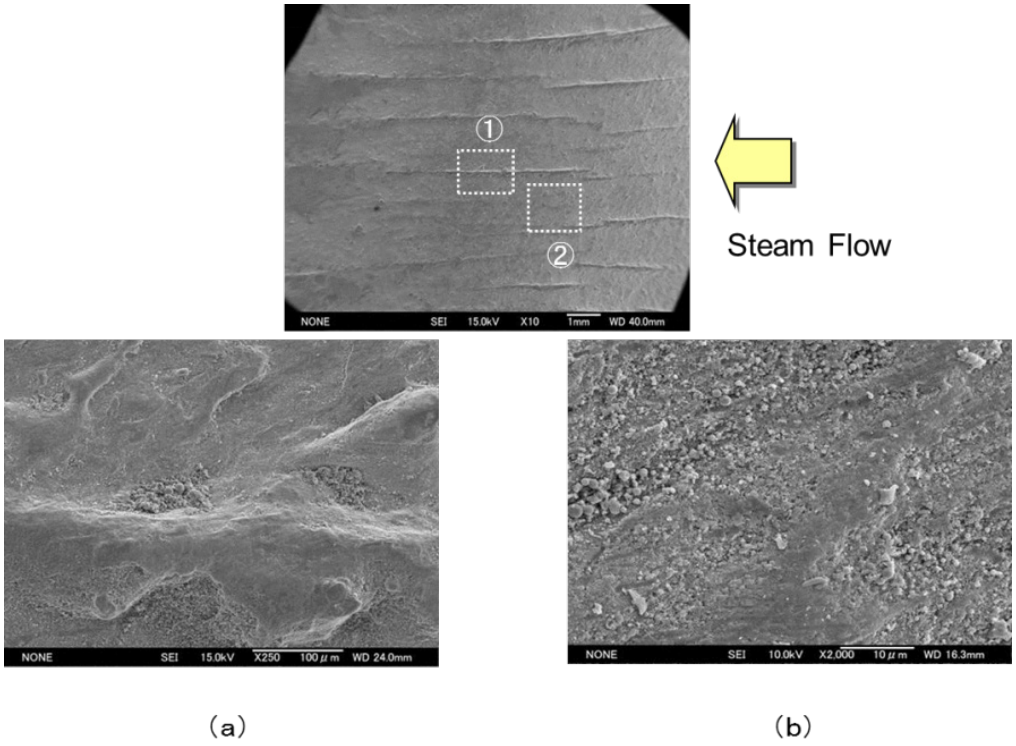


図 2.9 ボイラ伝熱管損傷箇所の表面状態の SEM 観察結果

3.2 断面観察

3.2.1 周方向断面観察

図 2.10 にボイラ伝熱管の損傷箇所（管番号 R11）の周方向断面を示す。

図 2.10 (a)より，伝熱管全体の断面ミクロ観察において，ウォールブロワ蒸気噴射方向から直接高温高圧蒸気が当たる箇所やスラグが吹き飛ばされてあたる箇所①部で，管肉厚が 5.5mm となっており，管仕様（6.6mm）より，1.1mm の減肉であった。また，表面に生成している腐食生成物層についても図 2.10 (b)より，腐

食生成物層の厚さが 230μm から 60μm までなだらかに減少しており，顕著な減肉部分は，腐食生成物層の薄い位置と一致していた。

一方，同じ火炉側でもウォールブロワ蒸気噴射方向の反対側およびケーシング側では，顕著な管の減肉は認められなかった。図 2.10 (c)に示した火炉側の管頂部の腐食生成物層は，800μm 程度と厚く形成していた。

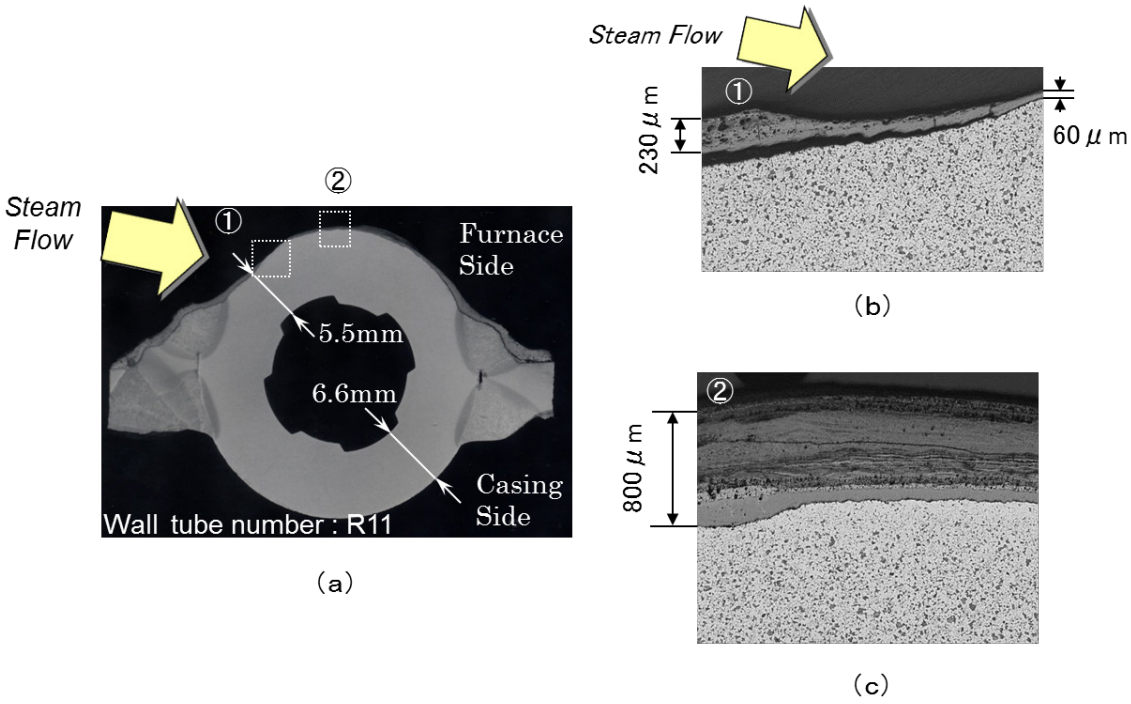


図 2.10 ボイラ伝熱管の損傷箇所（管番号 R11）の周方向断面

3.2.2 軸方向断面観察

図 2.11 にボイラ伝熱管の損傷箇所（管番号 R8）の表面外観と軸方向断面を示す。図 2.11 (a)に火炉側およびケーシング側の管表面および管の軸方向断面の状態を示す。火炉側では，管頂部に溝状模様の様相を呈している。

一方，燃焼ガスと接触しないケーシング側では，特に損傷ならびに腐食等は認められない。

図 2.11 (b)，(c)に管の軸方向断面組織を観察した結果を示す。(b)に示した火炉側に生じていた溝状模様は，(b)の断面組織観察結果よりエレファントスキンと称される溝状腐食[7-9]であることが確認された。

図 2.11 (c)にその溝状腐食部分をさらに拡大した写真を示すと腐食生成物層が

300μm，溝深さが長い部位で 400μm の腐食き裂が認められ，腐食き裂の中心部の腐食生成物内に表層から基材部まで貫通するクラックが認められた。

なお，調査した伝熱管では，ライフル管を採用しており，この管の特徴として，管内面にらせん状の溝をつけることによって，多量の蒸気を含む２相流体の場合でも常に核沸騰状態を保ち，気泡が管内面に停滞して膜沸騰現象を起こして火炉蒸発管の過熱焼損を起こすことがないよう配慮されている[10]。そのため，管内面は，腐食生成物層の形成が確認された部位でも数μm程度と薄く，腐食生成物の成長や気泡の凝縮などに起因して伝熱障害を起こすような異常は認められなかった。

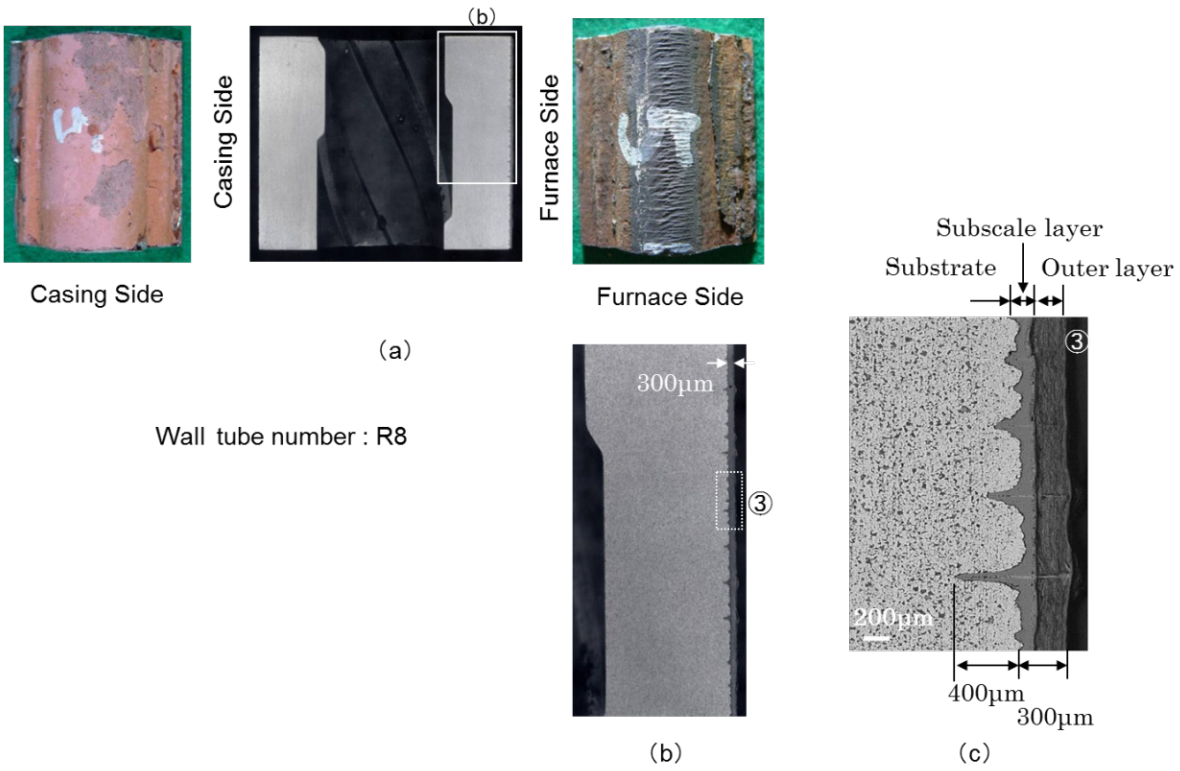


図 2.11 ボイラ伝熱管の損傷箇所（管番号 R8）の表面外観と軸方向断面

3.2.3 EPMA 分析

溝状腐食が確認された箇所について，EPMA 面分析および線分析を実施した。

その結果を図 2.12 に示す。この図より，腐食生成物層は大きく分けて３層に分かれている。最表層は，石炭灰成分と推定される Si，Zn，P および未燃炭素（C）

から構成されており，Si と O の分布から，石炭灰を腐食生成物層に巻き込んだと推察される SiO_2 の塊が認められた。Si は，表層および中間層に広く分布しているが，Zn，P は，中間層に少なく，表層に薄く層状に分布している。特に，中間層には,S が濃縮し,基材と接する最下層には,O が濃縮している特長が認められた。

また，前述の断面観察における腐食生成物層を貫通するクラック部では，S の濃縮が認められ，クラックが腐食性ガスの通路となって，表層からＳが侵入し，クラック先端まで到達してメタルを腐食させているのがわかる。

3.2.4 スラグ等の分析結果

図 2.13 に伝熱管に付着した灰白色の脆い外層スラグおよびその下層で管上に生成した腐食生成物を示した。表 2.2 にその付着物をプラズマ発光分光分析装置（ICP）にて分析した結果を示す。

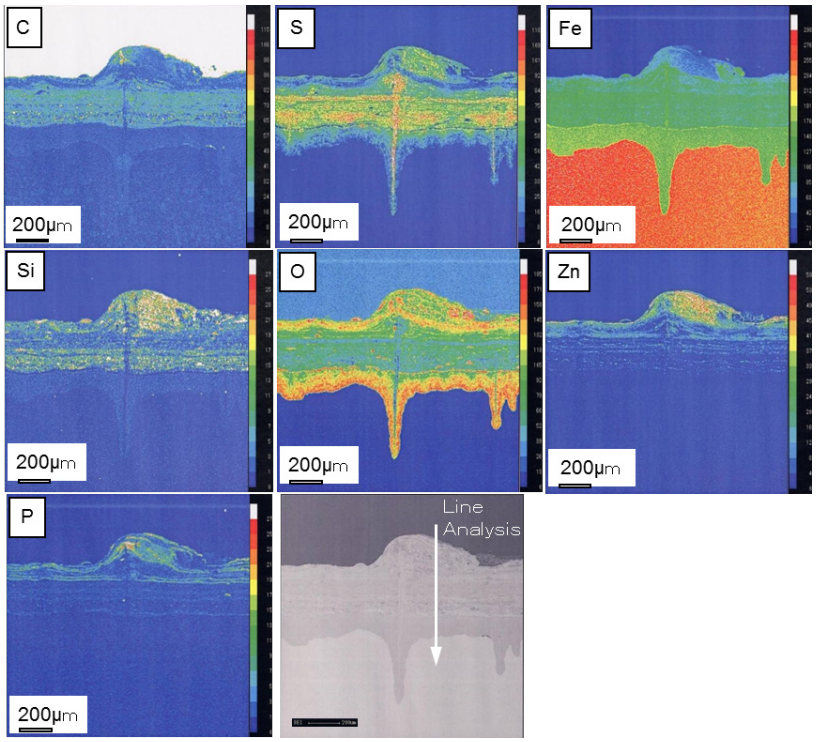
伝熱管に付着していた外層（スラグ）の主要構成元素は，Si，Al，Fe でそれぞれ 30.41，12.40，3.83（wt%）を占め，その他 S が 0.17wt%，Na が 0.01wt%，Ｋは検出下限界であった。

一方，管表面から採取した腐食生成物は，Fe，S がそれぞれ 51.75，43.1（wt%）を占め，Si，Al は 1.4 と 0.68（wt%）であった。

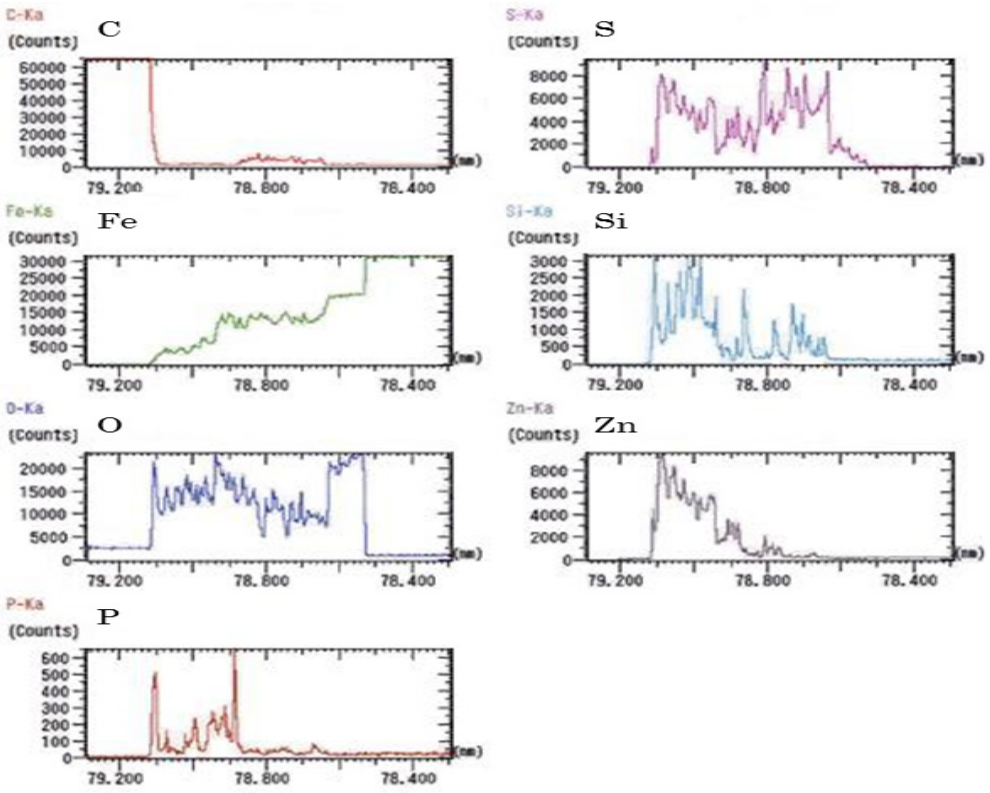
3.2.5 X 線回折結果

図 2.14 に管表面の腐食生成物断面の X 線回折結果を示す。

その結果，図 2.14 (a)の最外層では，FeS，Fe_3O_4，Fe_2O_3，(b)の中間層では，FeS，Fe_7O_8，Fe_3O_4，(c)の最下層では，FeS，Fe_3O_4 が同定され，前述の EPMA 分析結果ならびに分析結果から Fe，S，O は，硫化鉄と酸化鉄の状態で混在していることが判明した。



(a) Mapping Analysis



(b) Line Analysis

図 2.12 溝状腐食部のEPMA面分析および線分析結果

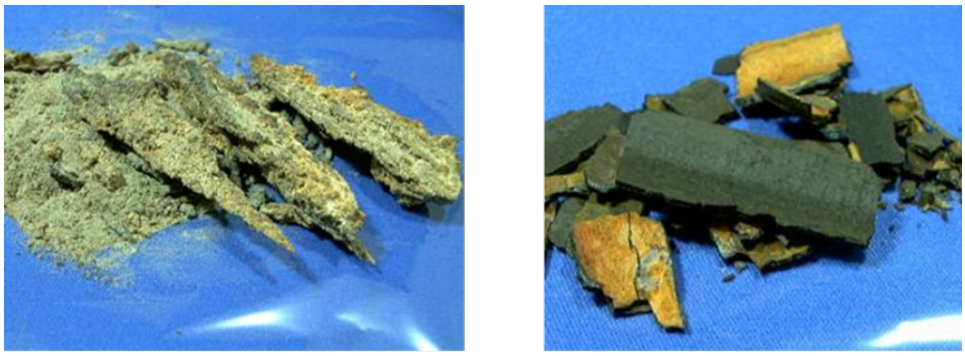


図 2.13　ボイラ伝熱管に付着した外層スラグおよび腐食生成物層の外観状況

表 2.4　付着物のプラズマ発光分光分析装置(ICP)分析結果　(wt%)

	Si	Al	Fe	S	Ca	Mg	Na	K
Slag	30.41	12.40	3.83	0.17	0.22	0.09	0.01	<0.01
Inner layer	1.43	0.68	51.75	43.10	0.07	0.01	0.01	<0.01

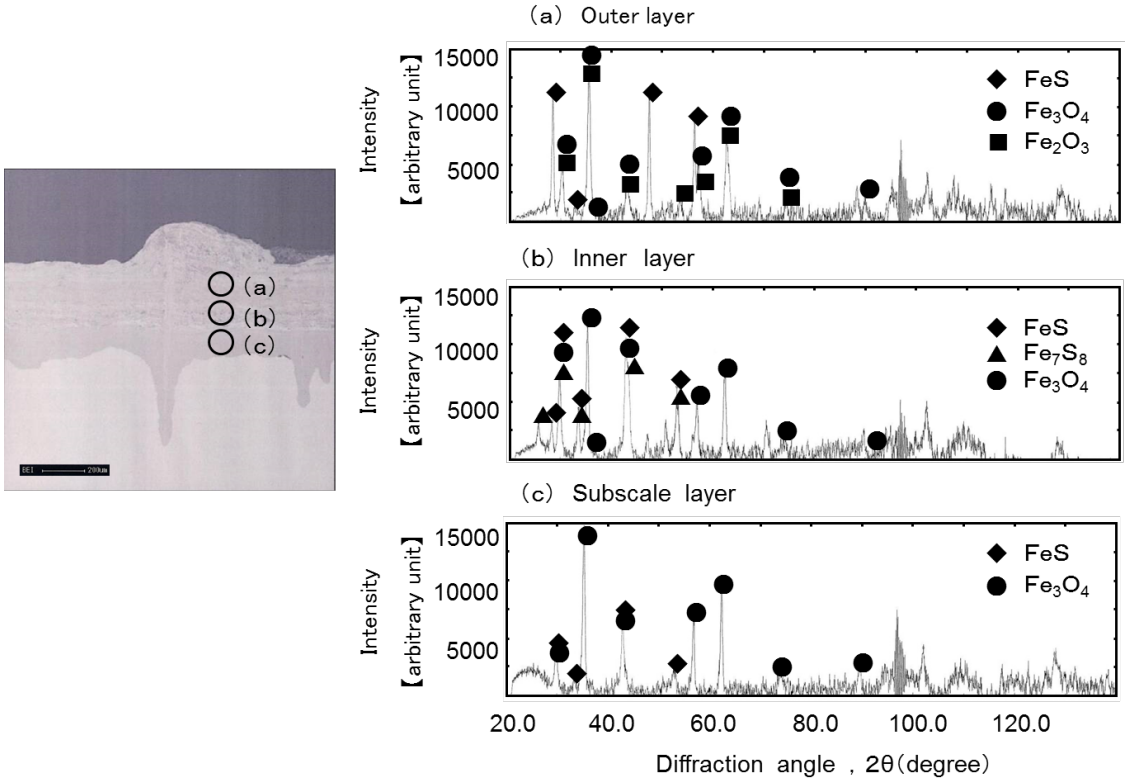


図 2.14　管表面の腐食生成物断面の X 線回折結果

4. 考察

4.1 ウォールブロワの噴射蒸気による損傷

伝熱管に顕著な損傷が発生していたウォールブロワ周辺では,図 2.10 に示したようにウォールブロワからの高温高圧蒸気流れに沿って腐食生成物層の厚さが変化し，腐食生成物層の薄い部分ほど管肉厚も減少している傾向にあった。

この結果から，ウォールブロワ周辺の減肉の原因として，①高温高圧蒸気の直接衝突によるスチームエロージョン，②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，③高温燃焼ガスに暴露されている管表面に,320℃の蒸気が衝突することによる熱衝撃などが挙げられる。

これらの因子の相乗効果によって，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，損傷が加速されたと考えられる。

4.2 溝状(硫化)腐食による損傷

ボイラ蒸発管に発生する溝状（硫化）腐食については，重質油燃焼ボイラ等で多くの事例が報告されている。発生箇所は，バーナーゾーン近傍の熱負荷の高いホットスポットで発生しやすく，その原因は，低酸素雰囲気下で，燃焼条件の若干の変化や局部的な不完全燃焼により，H_2 や H_2S が共存する環境下で，伝熱管の熱伸びや管内面の腐食生成物（Fe_3O_4），気泡の凝縮または火炎側管表面のスラグの局部的な脱落などの組合せから生じる繰返し熱応力によって管表面上の酸化皮膜にクラックが入り，そのクラックを通して腐食性ガスが侵入し，その部分の腐食が加速されるために生じるものと考えられている[11-12]。

調査ボイラでも断面ミクロ観察ならびに EPMA 分析を実施した結果,図 2.11 (c)より，腐食生成物層を貫通するクラックが認められ，図 2.12 より，そのクラック内を腐食性ガスが通り，表層からＳが侵入していることがわかる。これらは，これまでに報告[8-9]があったものとほぼ同様のメカニズムで腐食が進行したものと考えられる。

腐食生成物層は大きく分けて３層に分かれており，最表層には，石炭灰を巻き込んだ腐食生成物が形成しており，腐食生成物層の中間でＳが濃縮し，メタル界面で０の濃縮が見られ，Ｓと０は混在状態であることがわかった。

燃焼ガス中にＳ分と０が存在する場合，腐食生成物層の構造は，成田らが解説

[13]しているように熱力学的には燃焼ガス側より付着物（灰分），酸化生成物，硫化生成物，メタルと予想され，粗悪油燃焼ボイラ蒸発管の硫化腐食事例[14]ではこのような腐食生成物層の構造となっているが，溝状腐食の発生が顕著ではない。

4.3 燃焼ガス組成

燃料種別を問わず火力発電用ボイラにおいては，環境対策の一環として，低 NOx バーナの採用[15]，二段燃焼[16]および低酸素燃焼運転[17]により，NOx 発生量を抑制する対策を実施している。

この場合，ボイラ設計において，ボイラ出口（煙道）の空気比（実際の燃焼空気量／完全燃焼に必要な理論空気量の比)を 1.1～1.2 程度となるように最少の酸素量で安定な燃焼が維持できるように設計している。バーナーゾーンでは，低 NOx バーナと二段燃焼の組み合わせにより，NOx 発生を抑制しているが，低 NOx バーナでは，燃料と空気の混合を緩慢にし，燃焼の不均一化を図ったり，火炎の冷却を行うことで抑制している。

さらに，二段燃焼では，燃焼用空気を二段に分けて供給することにより，燃料過剰で一次燃焼させ，二次燃焼域で不足分の空気を供給し，完全燃焼させることで抑制している。

そのため，一次燃焼域であるバーナーゾーンでの空気比は 1.0 以下となることが多い[18]。そこで石炭の燃焼状態を空気比で整理すると，火炎中のガス種とその含有量は空気比に依存して著しく変化することが予想される。図 2.15 (a)，(b)にバルガ炭と呼ばれる炭種を模した C: 71.8mass%, H: 4.43mass%, S: 0.45mass%, N: 1.47mass%, O：7.67mass%, H_2O: 3.4mass%の組成を燃焼ガス温度 1273K および 1773K の時に生成するガス種とその存在量を Gibbs の自由エネルギー最小化法に基づいた平衡計算を行う汎用の熱力学平衡計算ソフト FactSage ver6.1（GTT Technologies 社）を使用し，その結果を種々のガス種に対する空気比とガス濃度で整理した結果を示す。

図 2.15 (a)より 1273K の場合では，過剰空気側（空気比 1.0 以上）では，CO_2, O_2, SO_2が多くなり，酸化雰囲気となる。

一方，低空気比側（空気比 1.0 未満）では，H_2O, CO_2, SO_2とともに，CO, H_2S, H_2をそれぞれ含むガス組成になることがわかる。次に，図 2.15 (b)に示した 1773K の計算結果では，図 2.15 (a)の 1273K での計算結果と比較すると SO_2, H_2S の共存

する雰囲気となる空気比が 1273K では，空気比 0.9 付近であるのに対し，1773K では，空気比 0.5～0.8 となり，低空気比側へ移行しているのがわかる。

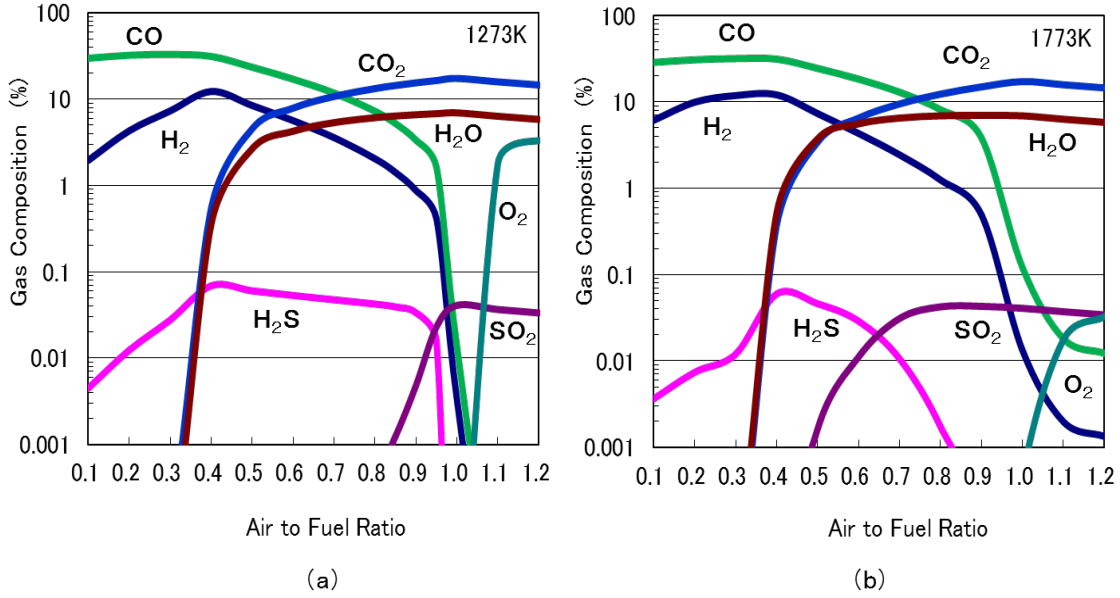


図 2.15 バルガ炭の燃焼ガス温度 1273K および 1773K の時に生成するガス種に対する空気比とガス濃度の平衡計算結果

この計算結果から，燃焼条件（火炎温度の変化，石炭混焼条件の変更等）が変化したり，不完全燃焼が局部的に生じる場合には SO_2 とともに H_2S や H_2 が腐食性ガス種として作用することは充分に予想される。

特にバーナーゾーン近傍では，これらのガス種によって低酸素雰囲気となり，高温硫化腐食環境になっている可能性が強い。これまでにも，エネルギーセキュリティー確保の観点から火力発電燃料の多様化による低質油や高硫黄含有燃料（オリマルジョンなど）などを採用し，ボイラ伝熱管の高温硫化腐食を経験してきており，実機ボイラでの H_2S によると思われる硫化腐食が報告[7-9),18)]されている。

本ボイラの燃焼条件はサーマル NOx の発生を抑制するため，図 2.1 に示したように，バーナ，Over fire air port，上下２段の Additional air port から逐次空気を付加し，ボイラ出口の煙道で，空気比 1.15 となるように空気量を制御している。このため，火炉燃焼室の燃焼状態を大別すると①還元燃焼領域（バーナゾ

ーンから Additional air port 付近）と②完全燃焼領域（Additional air port 以降の燃焼ガス下流側）に区別することができる。

また，図 2.1 に示したウォールブロワが設置された A，B，C のゾーン（特に A，B のゾーン）はほぼ①の還元燃焼領域に相当し，常に酸素不足の状態にあると推測される。

なお，前記のように腐食生成物層構成は，S 分が腐食生成物の中間層とき裂部の中央部に濃縮し，O はメタルとの界面に濃縮する傾向にあり，腐食生成物層の中間部では硫黄分圧が高く,メタル表面では酸素分圧が高いことを示唆していた。

本現象が，石炭燃焼ボイラにおける溝状腐食特有の事象であるものか，蒸気噴射などの影響を受けた結果によるものなのか，以降，腐食部の詳細調査や水蒸気の影響調査等を実施し，腐食メカニズムの解明を行う。

5. 結言

今回調査した微粉炭燃焼ボイラのボイラ火炉伝熱管（蒸発管）の損傷解析結果は，以下の通りである。

（１）ウォールブロワ周辺の減肉は，①高温高圧蒸気の直接衝突によるスチームエロージョン，②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，③高温燃焼ガスに暴露されている管表面に，593K の蒸気が衝突することによる熱衝撃と①，②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，損傷が加速されたと考察した。

（２）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，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（スラグの付着脱落による局部的な管表面温度変化，ウォールブロワ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等が原因しているものと考えられる。

また，腐食生成物層の構成に関しては実機特有の燃焼火炎の揺らぎや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ワより噴射される水蒸気が影響を及ぼしている可能性も示唆される。

参考文献

1) 京将司：Zairyo-to-Kankyo, Vol.57,pp.410-412(2008).

2) 深迫紀夫、清重正典、岡崎章三、長谷川潔、常松之忠、吉田浩二：火力原子力発電, vol.40,No.4,pp.413-420(1989).

3) 難波一夫, 溝豊, 梶ヶ谷一郎：石川島播磨技報,vol.38,No.3,pp.181-188(1998).

4) 中地域火力研究分科会：火力原子力発電,vol.50,No.2,pp.208-212(1999).

5) 岡塚敬明, 梶ヶ谷一郎：火力原子力発電,vol.54,No.8,pp.876-882(2003).

6) 京将司, 中森正治, 石橋修：第55回材料と環境討論会講演集, pp.235-238(2008).

7) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, pp.219(1982).

8) F.Masuyama,T.Toyoda,A.L.Plumley:Proceeding of The Second Inter.Conf. on Improve Coal-fired Power Plants(EPRI).Nov.(1988).

9) 川原雄三：日本金属学会セミナーテキストNo.99,pp.46-55(2006).

10) 羽田寿夫, 大黒貴：火力原子力発電,vol.34,No.10,pp.1051-1065(1983).

11) 火力原子力発電技術協会：火力原子力発電　入門講座ボイラ,vol.47,No.8,pp.871-900(1996).

12) 増山不二光：日本材料学会腐食防食部門委員会資料, vol.36,200,pt.5,pp47-65(1997).

13) 成田敏夫：腐食防食協会　第72回腐食防食シンポジウム, pp.40-47(1987).

14) 中森正治, 水田育次, 佐田哲郎, 古屋敷勇助：Zairyo-to-Kankyo,vol.42,pp.368-376(1993).

15) 小林清志, 荒木信幸, 牧野敦：燃焼工学, 理工学社,pp.216(1988).

16) 小林清志, 荒木信幸, 牧野敦：燃焼工学, 理工学社,pp.148(1988).

17) 工業技術院公害資源研究所熱管理技術講義編集委員会編：改訂7版熱管理技術講義, 丸善,pp.138(1979).

18) 中森正治, 原田良夫：腐食防食協会　第32回腐食防食討論会予稿集, pp.335(1985).

第 3 章　ボイラ伝熱管に生成した腐食生成物層を考慮した腐食環境の解析

1. 緒言

ボイラ伝熱管は，燃焼灰の付着や運転時間の経過とともに管内面に腐食生成物が堆積する。堆積量が増すと，伝熱阻害を起こし管外面温度が上昇して過熱・墳破に至り設備信頼度が低下する。

そのため，管内面を化学洗浄して堆積した腐食生成物を溶解・除去する作業を行う必要があった[1-2)]。この化学洗浄は，大量の洗浄液（酸性液）を排水するため，洗浄工期および中和処理コストを費やさねばならない。そこで，ボイラの水質管理を厳格化し，水質管理の標準化（JIS B 8223）がなされた。それ以降に建設された発電用石炭燃焼ボイラ（微粉炭燃焼方式）では，高効率化・大容量化に伴い超臨界圧ならびに超々臨界圧ボイラで設計されるようになり，水質管理もさらに強化され，管内面腐食生成物の生成は殆ど認められない程度まで抑制されている[3)]。

しかしながら，大容量化された微粉炭燃焼ボイラでは石炭燃焼量の増加に伴い，伝熱面に付着する灰の量が多く，管外面での伝熱阻害によるボイラの性能低下が懸念されるようになった。それを防止するため，伝熱面をクリーニングするウォールブロワの設置によって伝熱阻害は解消するが，この装置から噴射される高温高圧蒸気によってスチームエロージョンやアッシュエロージョンが生じ，加えて溝状腐食も顕在化している。当該部位では殆どのプラントで問題になっており，有効な対応策がない状況にある。

これら伝熱阻害要因である燃焼灰および付着灰の伝熱特性については，第1章でも述べた通り，付着・成長抑制の観点から多くの研究がなされているが，管外表面に生成した腐食生成物についての伝熱特性の報告は見当たらない。

そこで本章では，溝状腐食の腐食メカニズム解明のため，管外表面に生成した腐食生成物層の熱伝導率を測定し伝熱管表面温度や腐食生成物層の温度勾配を把握する必要がある。また，それらの熱物性値に基づき，腐食生成物層を考慮した伝熱管の温度分布を熱解析により求め，腐食環境を検討した。

2. 腐食生成物層およびボイラ管の熱伝導率

金属材料やセラミックス等の単一材質の熱伝導率は，一次元軸方向定常熱流によるフラッシュ法やカロリーメータ法 [4]等があり,中でも簡便に精度良く測定する方法としてレーザフラッシュ法がある。

その測定方法は，金属やセラミックス材料等の単一材の比熱と密度を別途求めておき，レーザフラッシュ法により求めた熱拡散率から熱伝導率を算出する方法である。レーザフラッシュ法による熱伝導率測定は，次式（１）より，単一材試料の熱伝導率を求めることができる。

$$\lambda = a \times c \times \rho \qquad (1)$$

λ ： 熱伝導率（W/m/K）
a ： 熱拡散率（m^2/s）
c ： 比熱（J/kg/K）
ρ ： 密度（kg/m^3）

しかしながら,この方法では,例えば基材にコーティングした二層材あるいは，多層材では，それぞれを分離させて測定することが困難な場合がある。そこで，基材とコーティング層が一体となった多層材試料の測定結果と，基材のみの試料の測定結果の差違から，コーティング層の拡散率，比熱容量，熱伝導率，熱抵抗を評価する手法が，JIS H 8453 により「遮熱コーティングの熱伝導率測定方法」が規格化されている。

それを参考にして，レーザフラッシュ法を応用した腐食生成物層の熱伝導率を解析的に算出する手法をとることとした。

2.1 レーザフラッシュ法を応用した腐食生成物層の熱伝導率算出手順

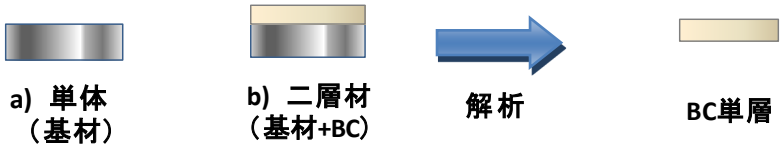
ここでは，基材と腐食生成物層（以下，BC 層）の二層材とする。BC 層の熱伝導率を算出するには,図 3.1 に示した試料および測定項目が必要となる。すなわち，基材単体の熱拡散率・密度・比熱，二層材（基材＋BC 層）試料について熱拡散率・密度および BC 層と基材部の厚さ，さらに，BC 単層の比熱の測定値から解析により求めることができる。以下にその手順を示す。

2.2 供試材

供試材は，実機より採取した火炉蒸発管（仕様：火 STBA21S；1Cr－0.3Mo，ライフル管，管サイズφ28.6×6.6^t）で，延べ運転時間 16,384 時間経過した管を

供試材とした。

伝熱管付着物の熱物性測定用に管外面の付着灰を吹き払った後に残る腐食生成物層の剥離しなかった部位を放電加工により表 3.1 に示す形状および寸法に加工した。ただし，比熱測定用の BC 層については，放電加工した試料からピンセットを用いて物理的に剥離・採取した。



測定項目
熱拡散率
密度
比熱

測定項目
熱拡散率
密度
BC層・基材厚さ

解析・測定より得られる物性値
熱拡散率（解析）
密度（解析）
比熱（測定）

図 3.1 BC 層の熱伝導率を算出するのに必要な試料および測定項目

表 3.1 熱物性測定用試料の形状・寸法

材質	測定項目	形状・寸法（mm）
基材	熱拡散率，密度	φ10.0×t1.0
	比熱	φ4.0×t1.0
BC 層	比熱	φ4.0×t0.5 を3枚重ね
二層材 （基材＋BC 層）	熱拡散率，密度， 膜厚	φ10.0×t1.0

2.3 熱拡散率の測定方法

基材試料と二層材試料を表 3.1 に示した形状および寸法に加工し，レーザフラッシュ法により熱拡散率 a_s，a_{happ} を測定する。二層材試料の熱拡散率 a_{happ} は，二層材試料としての見掛けの熱拡散率とした。測定機材ならびに条件は以下の通りである。

・測定試料：基材，二層材

・測定装置：アルバック理工（株）製　熱定数測定装置　TC-7000

・測定方法：レーザフラッシュ法

・測定温度：300～700℃（50℃毎）

・測定雰囲気：真空

2.4　厚さの測定方法

熱拡散率測定後に，二層材試料を樹脂埋めし，SEM 像より二層材試料の全厚 d_2 および BC 層と基材部の厚さ d_{BC} を測定する。

2.5　かさ密度の測定方法

試料外形寸法を採寸して体積を求め，その体積と質量から，基材試料と二層材試料のかさ密度 ρ_s，ρ を求める。

・測定試料：基材，二層材

・測定方法：試料の外形寸法による体積と重量より算出する。

なお，体積は，伝熱管の曲率を考慮し算出する。

・測定温度：室温

2.6　BC 層のかさ密度算出方法

上記 2.4 項および 2.5 項の測定値を用いて，次式（２）より，BC 層のかさ密度 ρ_{BC} を算出する。

$$\rho_{BC} = \frac{\rho(d_s + d_{BC}) - \rho_s d_s}{d_{BC}} \qquad (２)$$

$$\left(\begin{array}{ll} \rho_{BC} & : \text{BCのかさ密度（kg/m}^3\text{）} \\ \rho_s & : \text{基材のかさ密度（kg/m}^3\text{）} \\ \rho & : \text{二層材試料のかさ密度（kg/m}^3\text{）} \\ d_{BC} & : \text{二層材試料のBC層の厚さ（m）} \\ d_s & : \text{二層材試料の基材部の厚さ（m）} \end{array}\right)$$

ここでの，d_s は，上記 2.4 項の採寸による二層材試料の全厚 d_2 から d_{BC} を差し引いた値である。

2.7 比熱の測定方法

基材試料の比熱と BC 単層試料の比熱 c_s，c_{BC} を DSC（示差走査熱量計）法によって測定する。

・測定試料：基材，BC 単層

・測定装置：（基材）NETZSCH-Geratebau GmbH 製　DSC404C

（BC 層）NETZSCH-Geratebau GmbH 製　STA449C Jupiter

・測定方法：DSC 法

・測定温度：300～700℃（50℃毎）

・測定雰囲気：Ar

2.8 BC 層の熱拡散率算出方法

BC の熱拡散率は，次式（３）で表される。

$$a_{BC} = d_{BC}^2 / \tau_{BC} \qquad (3)$$

ここで，d_{BC} は二層材試料における BC 層の厚さである。

また，式（３）の τ_{BC} は，BC 層の熱拡散時間であり，次式（４）で表される。

$$\tau_{BC} = \frac{6(C_{Sa} + C_{BC})A - 6(C_{Sa} + 3C_{BC})A_s}{3C_{Sa} + C_{BC}} \qquad (4)$$

ここで，C_{BC}，C_{Sa} は，基材と BC の比熱，かさ密度，二層材試料の厚さより，次式（５）で表される。

$$\left.\begin{aligned} C_{BC} &= c_{BC}\,\rho_{BC}\,d_{BC} \\ C_{Sa} &= c_s\,\rho_s\,d_s \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

$\left(\begin{array}{l} c_{BC}：\text{BCの比熱（J/kg/K），}\rho_{BC}：\text{BCのかさ密度（kg/m}^3\text{），}d_{BC}：\text{BC層の厚さ（m）} \\ c_s：\text{基材の比熱（J/kg/K），}\rho_s：\text{基材のかさ密度（kg/m}^3\text{），}d_s：\text{基材部の厚さ（m）} \end{array}\right)$

式（３）において，A は二層材試料の面積熱拡散時間であり，A_s は基材試料の面積熱拡散時間である。

A は，図 3.2 のような二層材試料の熱拡散率測定で得られた温度上昇曲線から求められる。

A_s も基材試料の熱拡散率測定で得られた温度上昇曲線から同様に求められる。

ここでは，次式（６）より，簡易的に算出することとする。

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{d_1^2}{6a_{happ}} \\ A_s &= \frac{d_2^2}{6a_s} \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

$\left(\begin{array}{l} d_1：\text{二層材試料の全厚（m），}a_{happ}：\text{二層材試料の見掛けの熱拡散率（m}^2\text{/s）} \\ d_2：\text{基材試料の全厚（m），}a_s：\text{基材の熱拡散率（m}^2\text{/s）} \end{array}\right)$

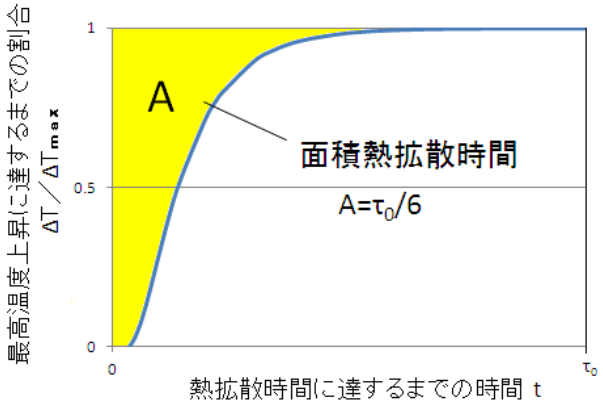


図 3.2　温度上昇曲線の面積熱拡散時間

2.9 熱伝導率の算出方法

以上より求めた BC 単層の比熱 c_{BC}，かさ密度 ρ_{BC}，熱拡散率 a_{BC} を式（１）に代入し，BC 単層の熱伝導率 λ_{BC} が得られる。また，基材の c_s，ρ_s，a_s も得られているので，同様に，基材の熱伝導率 λ_s も得られる。

3. 腐食生成物層およびボイラ管の熱伝導率の結果

3.1　基材の熱拡散率および二層材の熱拡散率

レーザフラッシュ法により熱拡散率を測定した結果を図 3.3 に基材(火 STBA21S)の熱拡散率を示し，図 3.4 に二層材試料による見掛けの熱拡散率を示す。

基材の熱拡散率は，温度上昇に伴い減少し，温度 700℃では 300℃の熱拡散率の約 1/2 となった。一方，二層材試料では，温度 650℃以降で，試料の温度上昇曲線が不安定な挙動を示した。

3.2　管断面 SEM 像と BC 層の厚さ分布

二層材試料の BC 層の厚さの測定は，熱拡散率測定後に，試料を樹脂に埋込み，SEM 像により厚さを測定した。観察の結果，試料の外周部などで，付着物と基材に隙間が空いている場合もあった。なお，この隙間が，試料加工前からあったものなのか，試料加工および熱拡散率測定時の熱変形により生じたものなのかは，現段階では定かではない。

測定に用いた SEM 像を図 3.5～3.8 に示す。また，表 3.2 に二層材 3 試料の各部の厚さを求めた結果を示す。

二層材Ａ－１と二層材Ａ－２については，BC 層の厚さ分布が平坦で，厚さの大きい部位でも，平坦部の厚さに比べ 1.5 倍以下の範囲内だった。それに比べると，二層材Ａ－３の厚さ分布は，凹凸が大きく，平坦部の厚さに対して最大厚さが 2 倍程度もある部位もあった。そこで，BC 層の平均厚さは次のように求めた。

（１）二層材Ａ－１，二層材Ａ－２

図 3.5～3.6 より，厚さ分布が平坦な部位を狙って５位置の厚さを測定し，その平均値を付着物の平均厚さとした。

（２）二層材Ａ－３

上記（１）と同様に，図 3.7 を用い，厚さ分布が平坦な部位を狙って５位置の厚さを測定し，平坦部の平均厚さ t_1 を求めた。

図 3.8～3.9 を用いて，最外面と基材境界面において，t_1 よりも厚さの大きくなる部位の総面積 A_2 を求めた。その総面積 A_2 と試料直径 d より，$t_1 + A_2 / d$ と補正した値を二層材Ａ－３の平均厚さとした。

その結果，二層材Ａ－３の腐食生成物の厚さについては，t_1 = 0.295 mm，A_2 = 0.688524 mm^2，d = 10.004 mm だったため，$t_1 + A_2 / d \fallingdotseq 0.295 + 0.069 = 0.364$ mm とした。

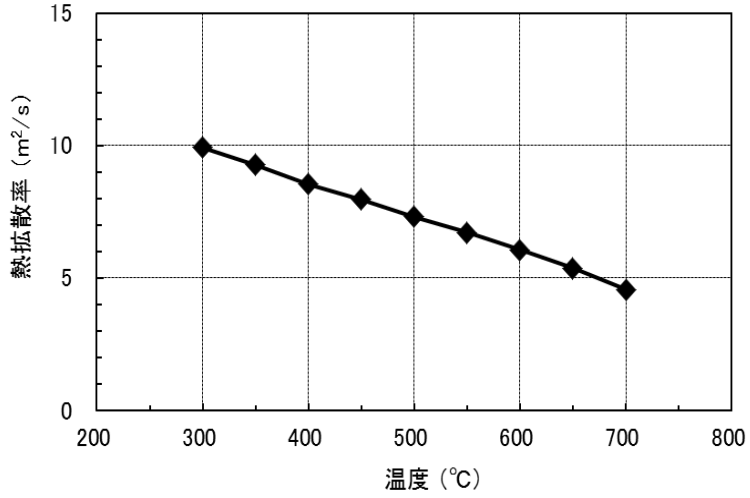


図 3.3 基材（火 STBA21S 材）の熱拡散率

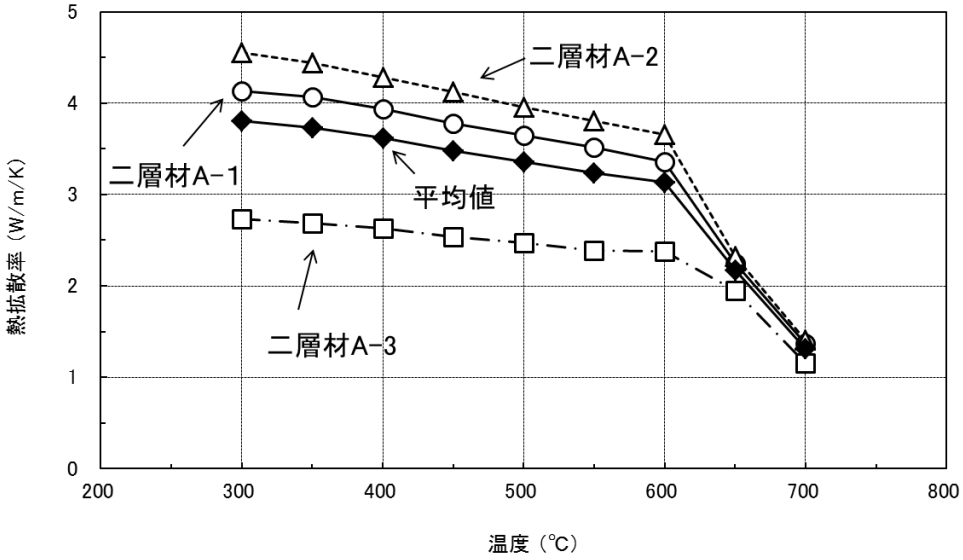


図 3.4 二層材試料の見掛けの熱拡散率

表 3.2 二層材試料の各部厚さ(測定温度:22℃)

試料	各部の平均厚さ（mm）		
	試料の全厚	付着部	基材部
二層材Ａ－１	1.060	0.210	0.850
二層材Ａ－２	0.987	0.208	0.779
二層材Ａ－３	1.117	0.364	0.753

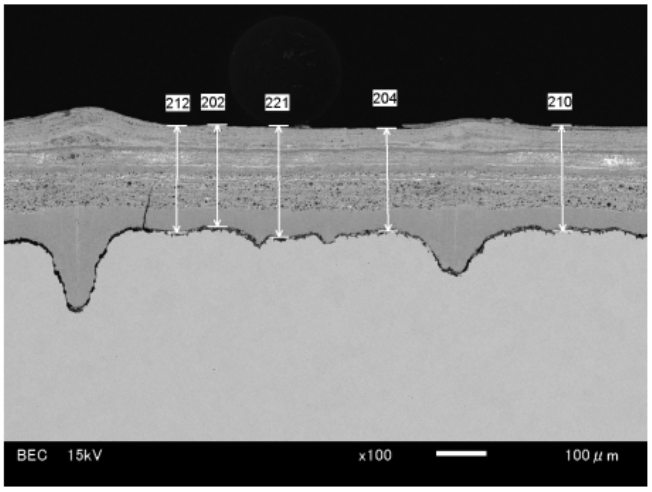


図 3.5 二層材Ａ－1断面の SEM 像(倍率:100 倍)

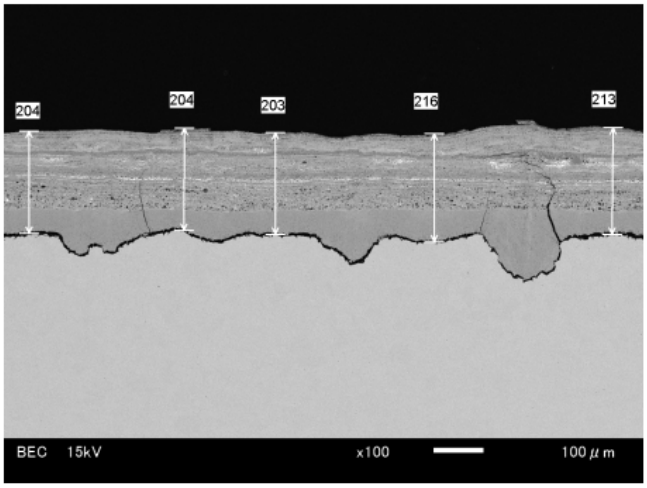


図 3.6　二層材Ａ－2断面の SEM 像（倍率：100 倍）

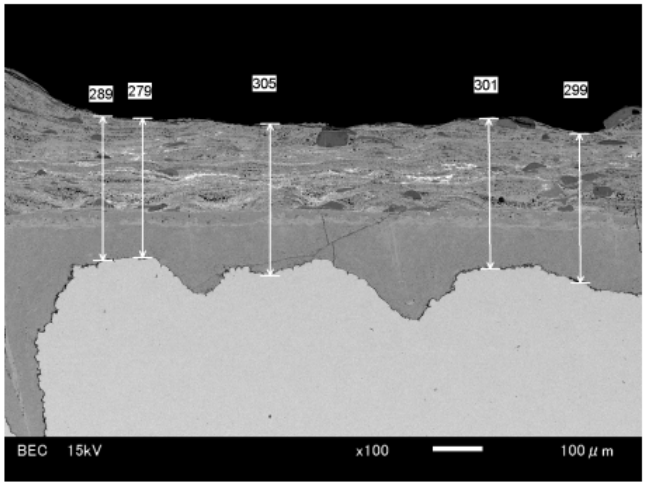


図 3.7　二層材Ａ－3断面の SEM 像（倍率：100 倍）

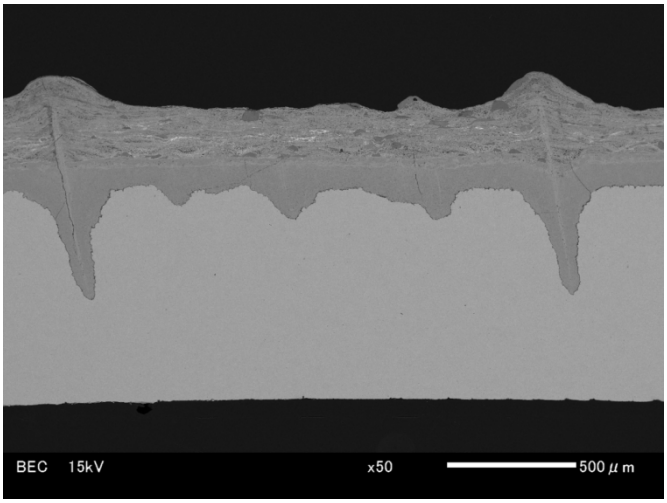


図 3.8　二層材Ａ－3断面の SEM 像（倍率：50 倍）

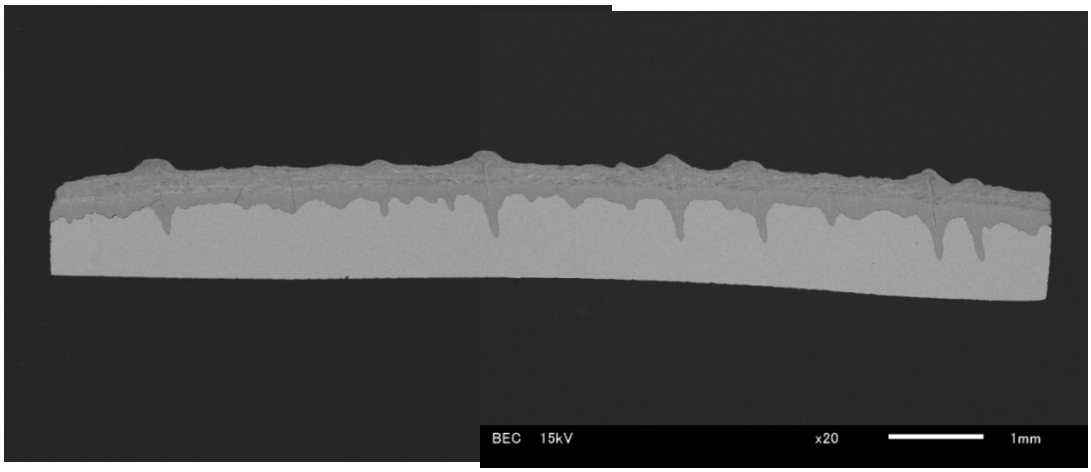


図 3.9 二層材Ａ－3断面の SEM 像(倍率:20 倍)

3.3 かさ密度(二層材試料および BC 層)

表 3.2 の厚さ測定値および表 3.3 に示した二層材試料の質量測定値を用いて，式（２）より，BC 層のかさ密度 ρ_{BC} を算出した結果を表 3.3 に示す。

3.4 比熱(基材および BC 層)

図 3.10 に基材（火 STBA21S 材）および BC 層単一試料の比熱を DSC 法によって測定した結果を示す。

基材の比熱は，温度上昇に伴い増大し，BC 層の比熱は，測定温度内において，300℃が最高値であり，温度と共に減少し，600℃以降からは若干上昇する傾向を示した。

3.5 基材および BC 層の熱伝導率

図 3.11 に腐食生成物の熱伝導率算出結果を示す。二層材Ａ－１～３より算出した付着物の熱伝導率は，３試料ともに温度に対して同じ傾向を示した。

また，二層材Ａ－３については，前述のように付着物の平均厚さに補正した値を用いたが，二層材Ａ－１と二層材Ａ－２より算出した値の間となり，３試料の平均曲線とよく一致した。ゆえに，前述の平均厚さの補正手法は，適正だったものと判断する。基材（火 STBA21S）と BC 層の熱伝導率の比較を図 3.12 に示す。基材の熱伝導率は，温度 22℃のかさ密度（$\times 10^3$ kg/m^3）＝7.7 を用いて熱伝導率を算出した。その結果，腐食生成物の熱伝導率は，基材の熱伝導率の約 1/20 の値となった。

表 3.3 二層材試料の質量・かさ密度および BC のかさ密度（測定温度：22℃）

試料	二層材試料の質量 (g)	二層材試料のかさ密度* ($\times 10^3$ kg/m^3)	BC 層のかさ密度ρ_{BC} ($\times 10^3$ kg/m^3)
二層材Ａ－１	0.5815	6.89	3.33
二層材Ａ－２	0.5421	6.90	3.64
二層材Ａ－３	0.5571	6.24	3.07

*ここでのかさ密度は，二層材試料全体の体積と質量から求めた．

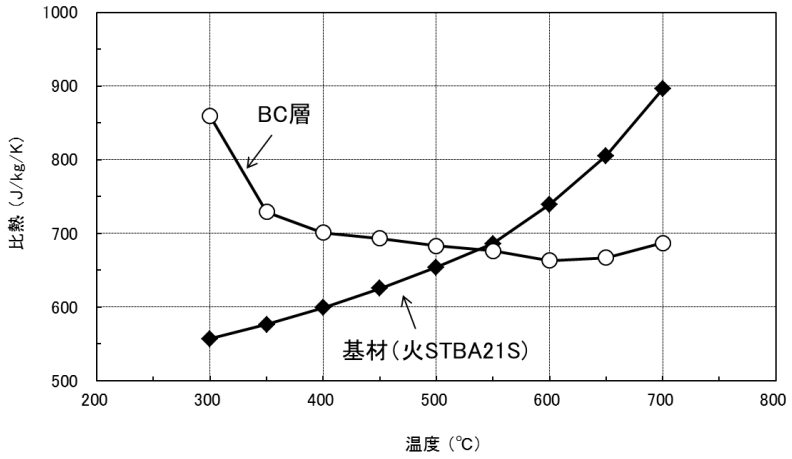


図 3.10 基材（火 STBA21S）と腐食生成物の比熱

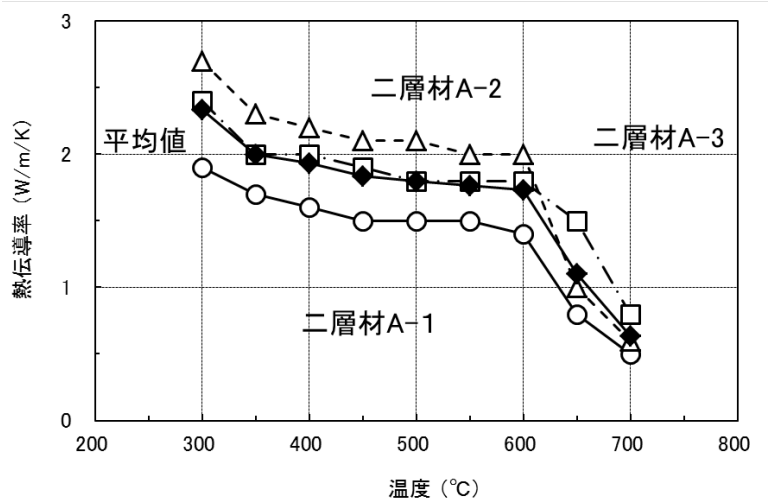


図 3.11 腐食生成物の熱伝導率（二層材Ａ－１～３測定結果からの算出値）

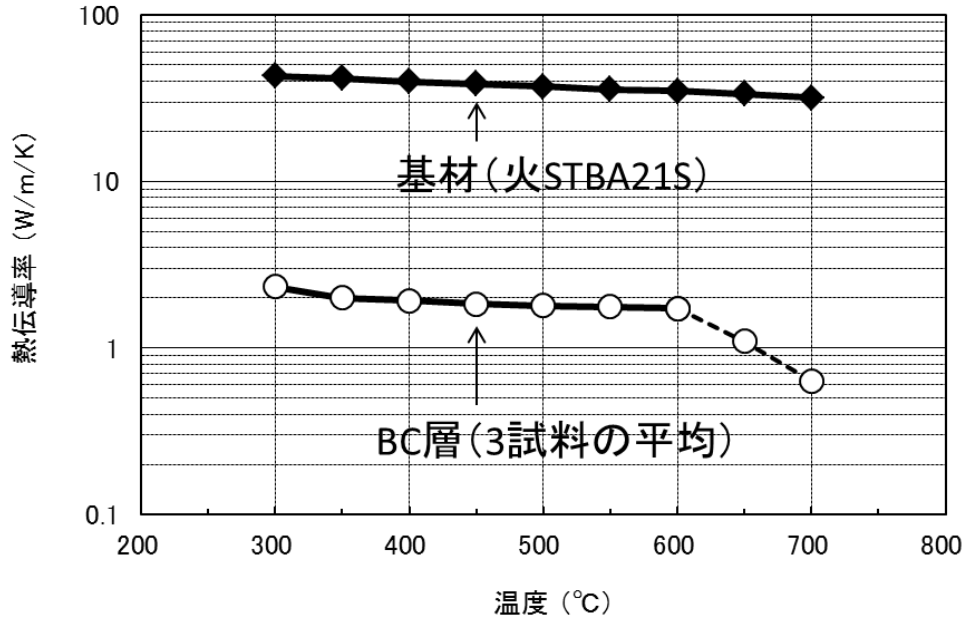


図 3.12 基材（火 STBA21S）と BC 層の熱伝導率の比較

4. 腐食生成物を考慮した腐食損傷部における温度分布の熱伝導解析

管外面に 0.261 ㎜の腐食生成物有りの伝熱管について，1 ピッチ（44.5 ㎜）分のひれ付きボイラ伝熱管を二次元モデル化し，定常熱伝導解析を実施した。

温度条件は，ボイラ運転監視のための伝熱管外面温度の計測値を参考にして，ボイラ負荷 100%における燃焼ガス温度，腐食生成物層の最外層および腐食生成物層／基材界面温度の分布を解析した。

4.1 解析手法

図 3.13 に示した腐食生成物層を考慮した熱伝導解析モデルを作製し,熱伝導解析を MSC Software 社の汎用非線形構造解析ソフトウェア Marc 2012 を用いて，8 節点四角形状平面要素（Marc 要素番号：41）により定常熱伝導解析を実施した。

4.2 熱物性値

溶接部も含めた全部材の熱物性値に，前 2 節で得られた比熱および熱伝導率を用いた。表 3.4 に解析で用いた熱物性値を示す。

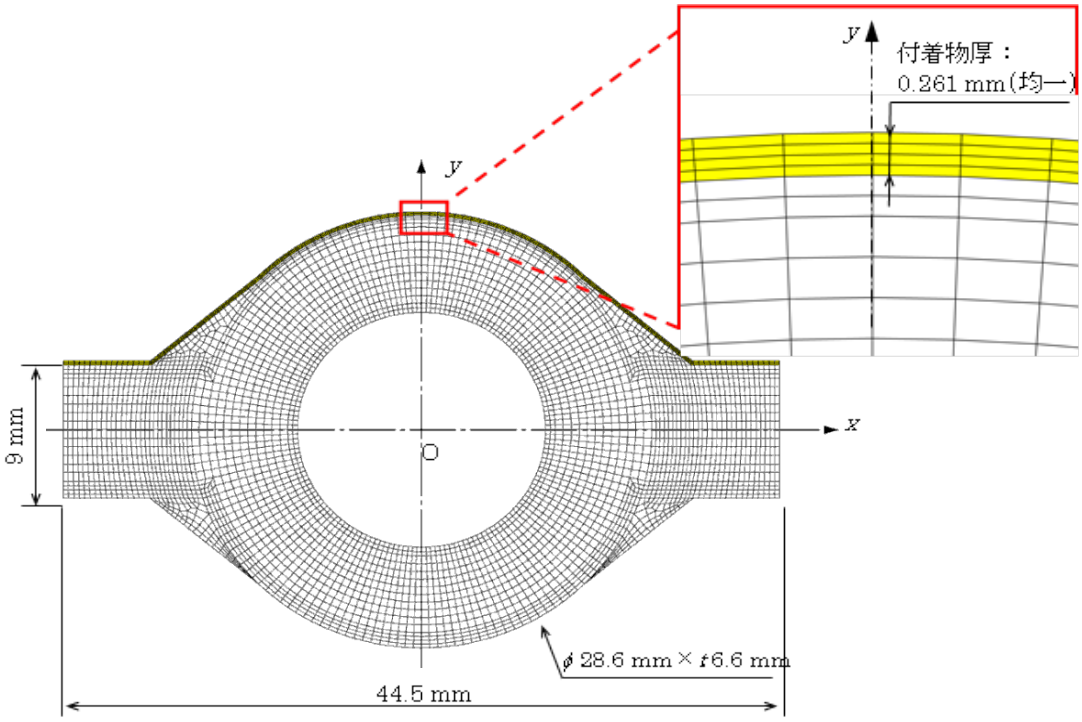


図 3.13　腐食生成物層を考慮した熱伝導解析モデルの要素分割
（総節点数 13442，総要素数 4330）

表 3.4　解析で用いた熱物性値

温度（℃）	基材*1		管外面付着物*2	
	密度： 7.77×10^3 kg/m^3		密度： 3.35×10^3 kg/m^3	
	比熱（J/kg/K）	熱伝導率（W/m/K）	比熱（J/kg/K）	熱伝導率（W/m/K）
300	557	42.9	859	2.3
350	576	41.5	729	2.0
400	599	39.7	701	1.9
450	625	38.7	693	1.8
500	654	37.2	683	1.8
550	686	35.8	676	1.8
600	739	34.8	663	1.7
650	805	33.6	667	(1.1) *3
700	896	31.8	687	(0.6) *3

＊1, 2, 3　前 3 節の結果である。ただし，密度と熱伝導率は，3 試料から得られた値の平均値，（　）内は，参考値とする。

4.3 熱境界条件

（１） 管外面（炉内側）

炉内燃焼ガスからの対流熱伝達および輻射伝熱を考える。炉内燃焼ガス温度を T_∞，管外面温度を T_{OUT}，熱伝達係数を h_{OUT}，ならびに，管外面の輻射率を ε とすると，火炎側管外面の熱流束 q_{OUT} は，

$$q_{OUT} = h_{OUT} (T_\infty - T_{OUT}) + \varepsilon \sigma (T_\infty{}^4 - T_{OUT}{}^4) \qquad (1)$$

となる。ここで，σ は Stefan-Boltzmann 定数であり，$\sigma = 5.67\times10^{-8}$ W/m^2/K^4 である。上式（１）より，T_∞が変化すると，燃焼ガスからの入熱量が変化することがわかる。

管外面においては，炉内燃焼ガスからの輻射熱を考慮した。

管外面の解析条件については，松村ら[5)]による発電用超臨界圧ボイラ火炉の水冷壁温度分布解析の輻射率 ε =0.7 を用い，炉内燃焼ガス温度をボイラ定格負荷時の設計値である 1500℃とした。熱伝達係数 h_{OUT} = 10 W/m^2/K（一定），輻射率 ε = 0.7 とし，炉内燃焼ガス温度 T_∞ = 1500℃とした。

（２） ボイラ伝熱管の管内部流体諸条件

ボイラ伝熱管の管内部流体の諸条件より，伝熱管１本当たりの質量流速 m を以下のように算定した。

ａ．ボイラ蒸発量から推定したボイラ全体の質量流量 M_t

M_t = 2570 t/h ≒ 714 kg/s

ｂ．対象ボイラ伝熱管の総数 n

n = 660×2＋298×2 = 1916 本

ｃ．伝熱管１本当たりの質量流量 M

$M = M_t / n$ ≒ 0.373 kg/s

ｄ．伝熱管内断面積 S

$S = \pi / 4\times(28.6-6.6\times2)^2$ ≒ 186 mm^2 = 186×10^{-6} m^2

ｅ．伝熱管１本当たりの質量流速 m

$m = M / S$ ≒ 2000 kg/m^2/s

（３） 管内面熱伝達係数の検討

超臨界圧変圧運転ボイラで管内部流体が亜臨界圧となる中間負荷帯以下では水および蒸気側の熱伝達率が低下する。すなわち，ボイラ伝熱管の冷却が困難とな

り伝熱管温度が上昇し，オーバーヒートすることになる。そこで，質量流速を向上させなければならないが，ボイラ最大発生蒸気量から伝熱管本数が決定されるため,構造上最大負荷の質量流速より低下することになる。調査したボイラでは，ライフル管(内面溝付きの伝熱促進管)を採用することにより亜臨界圧での必要な質量流速が低下しても伝熱流動特性の向上でボイラ伝熱管の冷却が図れるように設計されている。しかしながら，ボイラ負荷変化に伴う内部流体の状態変化により熱伝達係数は明らかではなく，ボイラ火炉内の燃焼温度場も複雑で正確に把握することは困難である。

そこで，ボイラ伝熱管構造はライフル管でなく，通常の管内面が平滑であるストレート管を用いた石川ら[6)]による超臨界圧水の熱伝達係数から前述の伝熱管1本当たりの質量流速 m の算定結果 m = 2000kg/m^2/s の場合について推定すると約 4×10^4 W/m^2/K であった。

実機におけるボイラ運転状況監視用の管外面の測温結果からボイラ負荷 100%のとき管外面温度が約 470℃前後であること。また，燃焼ガス温度は，ボイラ最低負荷（30%）時で 1000℃，ボイラ最大負荷（100%）時で 1500℃の条件で設計されていることから，燃焼ガス温度が 1000 から 1500℃に変化すると仮定し，この条件を定常熱伝導解析で，管外面温度が 470℃となる管内部流体温度 T_I を検討したところ，燃焼ガス温度 1500℃，h_{IN} = 4×10^4 W/m^2/K の条件下で，T_I = 332℃，管内面温度は 348℃であった。

この得られた結果を基準とし，ボイラ負荷 100%の場合の管内面および管外面温度を火炎側における最高温度が設定値になるように平行移動して求めた。その結果を図 3.14 に示す。

管内部流体（超臨界圧水）との強制対流熱伝達を以下のように考えた。管内面温度を T_{IN}，内部流体温度を T_I，熱伝達係数を h_{IN} とすると，管内面の熱流束 q_{IN} は，

q_{IN} = h_{IN} (T_{IN} - T_I)となる。

ここでは，h_{IN} = 4×10^4 W/m^2/K（一定）とし，T_I = 332℃にした。

（４） 管外面（炉外側）

炉外側の管外面は断熱，すなわち，熱流束 q = 0 W/m^2 とした。

（５） 周期対称面

解析モデル左右両端の周期対称面は，熱流束 q = 0 W/m^2 とした。

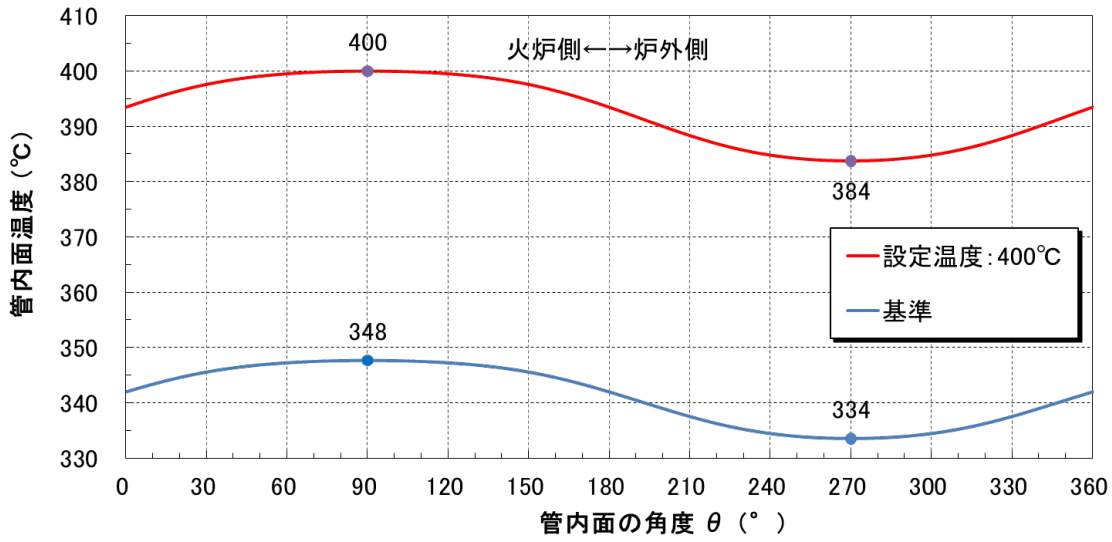


図 3.14　管内面の温度分布

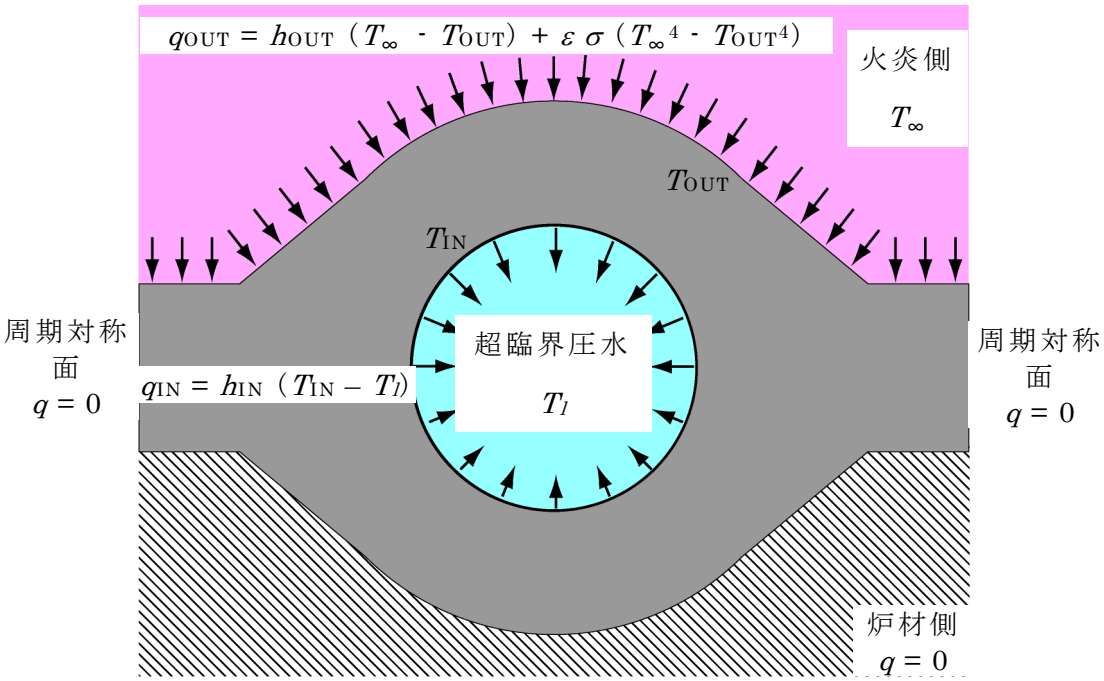


図 3.15　定常熱伝導解析の熱境界条件

5. 腐食生成物を考慮した腐食損傷部における温度分布の熱伝導解析結果

図 3.16 にボイラ負荷 100%における定常熱伝導解析結果を示し，解析モデル全体の温度分布を表した。管中央最外面の温度を 470℃，管内面温度を 400℃とした場合，本設定温度を実現する燃焼ガス温度は，1276℃となった。最高温度は，炉内側ひれ表面のモデル左右両端部で 481℃であった。最低温度は，炉外側管内面中央の 384℃で，最高温度と最低温度の差は，97℃であった。

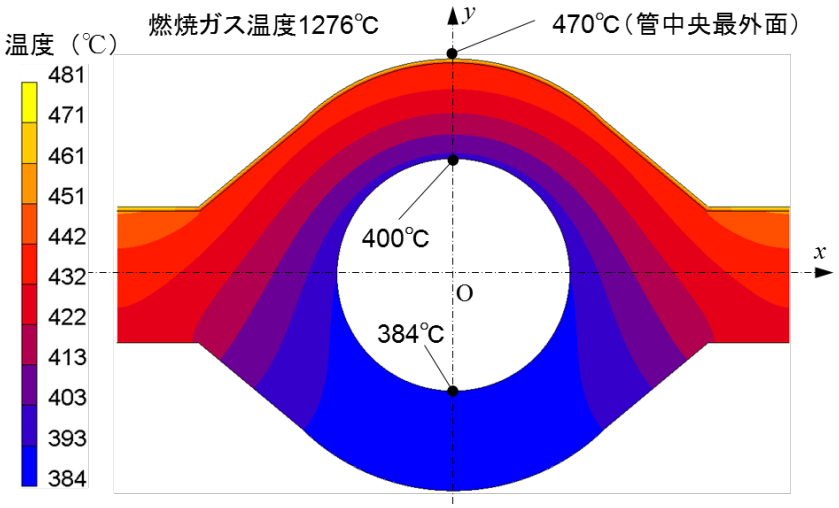


図 3.16 ボイラ負荷 100%における定常熱伝導解析結果（伝熱管温度分布）

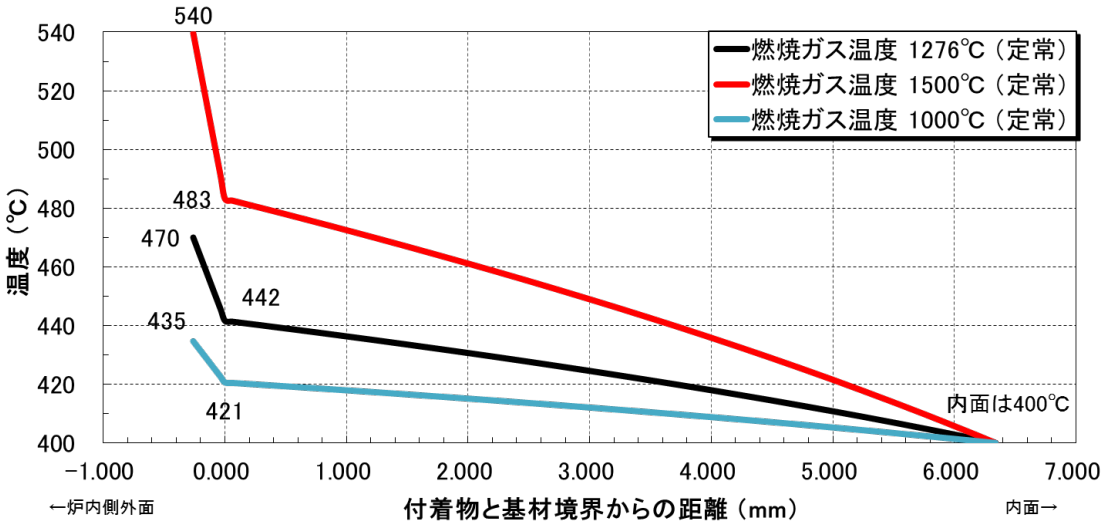


図 3.17 ボイラ負荷 100%における定常熱伝導解析結果
（炉内側管外面から管内面までの温度分布）

6. 考察

6.1 かさ密度の算出(二層材試料および BC 層)

BC 層は，FeS，Fe_3O_4，Fe_2O_3などが混在し，構成されている[7]。それらの比重は，FeS：4.8，Fe_2O_4：5.2，Fe_2O_3：5.3 であり，BC 層のかさ比重(かさ密度の約 1/1000)は 3.3 となった。しかしながら，二層材試料は，φ10×1 ^{t} mm の比較的小さな試料であるが，ボイラ管から採取したことにより曲率があり，また腐食生成物により表面に凹凸もある。このため，試料の代表寸法を測定して，管の曲率を考慮して体積を算出したが，その体積には誤差を含むと考えられる。

6.2 比熱(基材および BC 層)

これらの比熱の傾向は，一般に比熱は温度上昇と共に増大し，変態点が存在するとその温度近傍で値が急変する。測定した BC 層の比熱と文献値（Magnetite と Hematite の比熱値）[8]との比較を図 3.18 に示す。 Magnetite については 580℃が磁気変態点であり，Hematite については 688℃が磁気変態点である。そのため，Magnetite と Hematite では，その磁気変態点で比熱が極大となり，その後急激に下降している。一方，BC 層の比熱変化の傾向について，腐食生成物のような複数物質の混合物においては，主要物質単体の変態点よりも低温側に変態点がシフトすることがあること，また，付着物に磁性が認められたことから，腐食生成物についても，300℃前後に磁気変態があり，上記のような温度に対する比熱値の変化が生じたものと推測する。

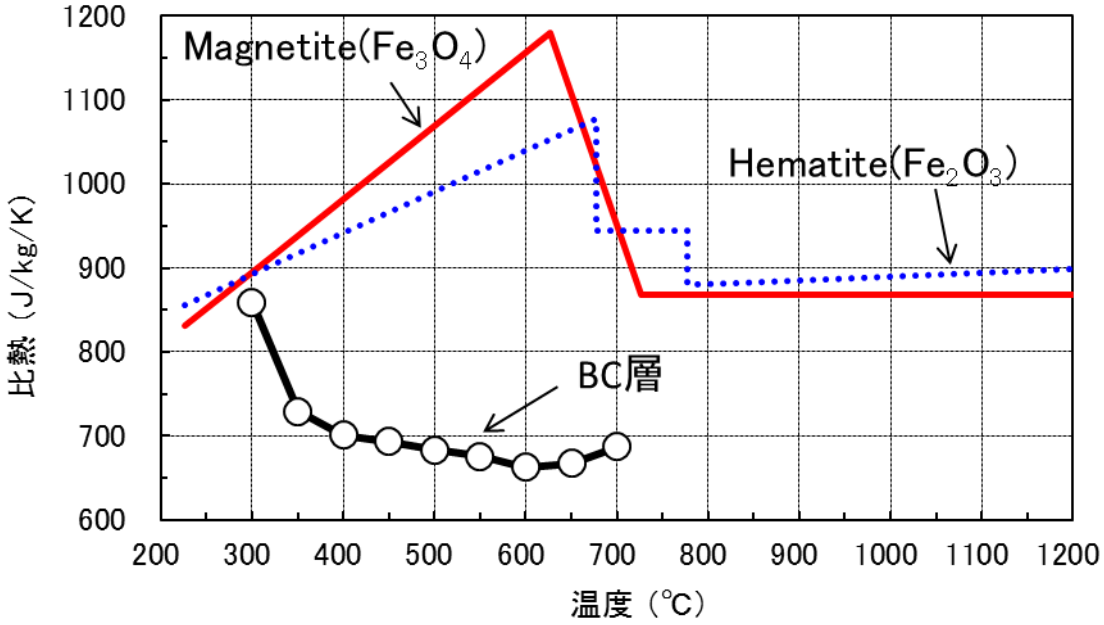


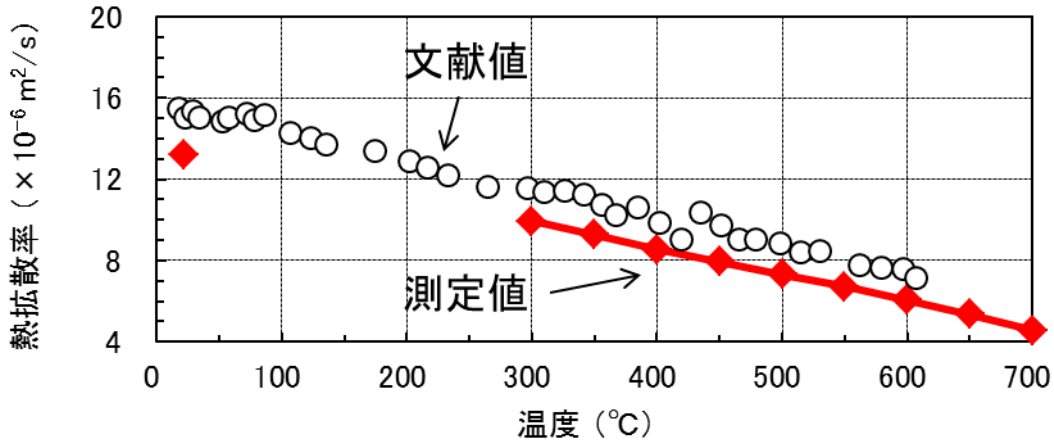
図 3.18　BC 層と Magnetite と Hematite の文献値 [8]の比熱の比較

6.3　腐食生成物層およびボイラ管の熱伝導率

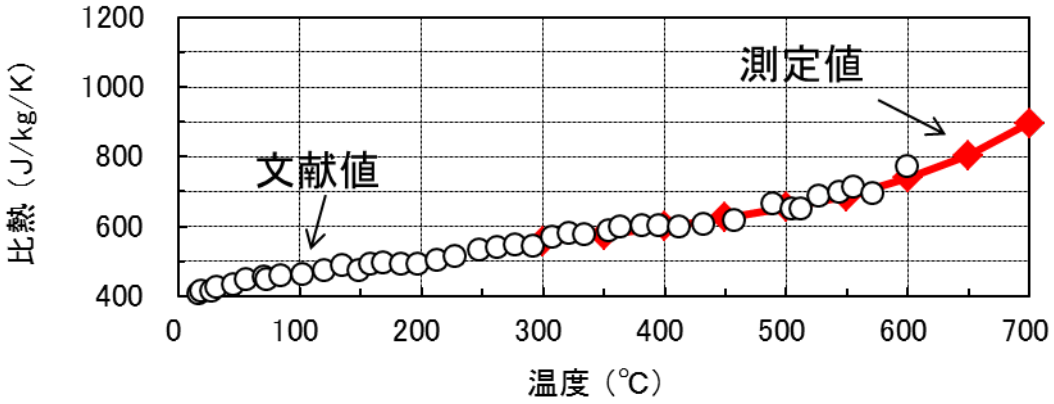
腐食生成物の熱伝導率は，基材（火 STBA21S）の熱伝導率の約 1/20 の値となった。

以下に基材および腐食生成物の熱伝導率の結果について文献値と比較して考察する。基材は，図 3.19 に示したように，測定した熱物性値は文献値 [9]とほぼ一致した。

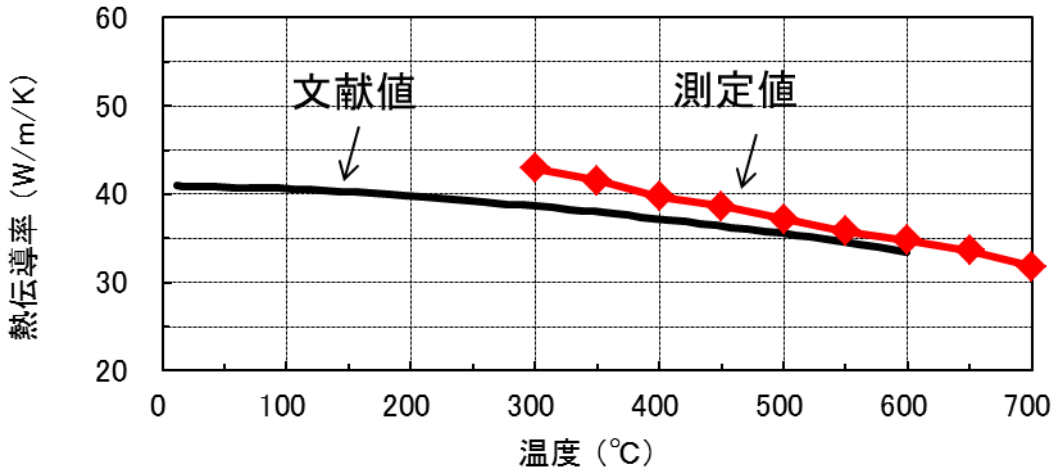
また，測定した腐食生成物の熱伝導率と文献値 [10-11]との比較を図 3.20 に示す。比較対象は，Magnetite[10]と Hematite[11]および運転実績の異なるボイラ管内面の腐食生成物 [11]の文献値と比較した。ボイラ管内面の腐食生成物は，Magnetite（Fe_2O_4）が大部分で，他に極微量の ZnO，CaO，SiO，MgO，NiO，MnO，Cu 等を含む腐食生成物である。文献値ではボイラ管内部流体温度が測定上限であったため，400℃以下の範囲での比較となるが，Magnetite の熱伝導率よりも Magnetite が主体の混合物であるボイラ管内面の腐食生成物の熱伝導率は小さく，またボイラ管内面の腐食生成物よりも管外面に生成した腐食生成物の熱伝導率はさらに小さくなった。これは，ボイラ管内面の腐食生成物よりも多種多様な物質が複雑に混ざり合っていることに起因するものと考える。



（a）熱拡散率



（b）比熱



（c）熱伝導率

図 3.19　基材（火 STBA21S）熱物性測定値と文献値 [9]の比較

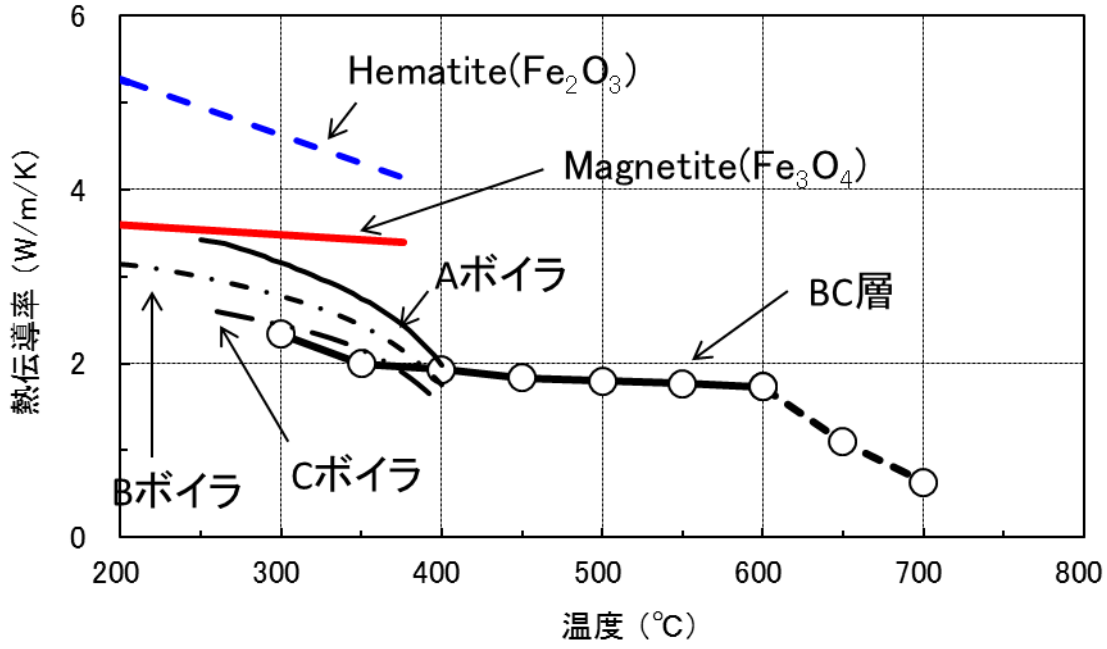


図 3.20 腐食生成物の熱伝導率の文献値 [10-11]との比較

また，かさ密度を小さめに見積もった場合も熱伝導率が小さくなる要因の一つとなる。その可能性としては，熱拡散率測定後に行った二層材試料断面の SEM 観察より，試料の外周部などで，付着物と基材に隙間が空いている場合もあった。

そのため，この隙間が，観察のための試料加工および熱拡散率測定時の熱変形により生じたものであれば影響はないものと考えられるが，試料加工前からあったとすれば，かさ密度を小さく見積もる可能性がある。

しかしながら，腐食生成物層などの基材との密着性や表面状態など熱伝導率に与える影響因子の一つであるが，管内面の腐食生成物との比較により，大きく異なることはないものと考える。

6.4 腐食環境の解析

図 3.9 で二層材Ａ－３の試料の溝状腐食のき裂深さの最大値 462μm，腐食生成物層の厚みを 261μm として図 3.21 に示した各部の温度を推定した。その解析結果を表 3.5 に示す。実機のボイラ伝熱管で実測されたＡ点：腐食生成物最外面温度は 470℃の場合，Ｂ点：腐食生成物層／基材界面の温度は 442℃，Ｃ点：溝状腐食部先端の温度は 439℃，燃焼ガス温度は 1276℃となった。また，燃焼ガス温度は常に一定温度ではなく，火炎の揺らぎ，燃焼ガスの偏流などで常に変動してい

るので,その変動をボイラ設計温度である 1000℃から 1500℃に変動したと仮定し,それぞれの燃焼ガス温度における溝状腐食部先端（C 点）の温度は，420℃から 477℃に変動することが判明した。

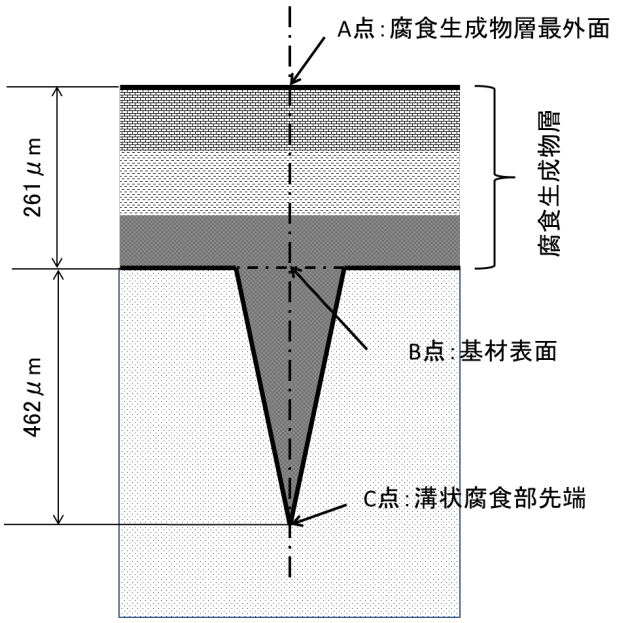


図 3.21 腐食生成物層と溝状腐食部の各部温度の解析位置

表 3.5 腐食生成物層を考慮した熱解析による溝状腐食部における各部の温度

	燃焼ガス温度（℃）		
	1500	1276	1000
A 点：腐食生成物層最外面	540	470	435
B 点：基材表面	483	442	421
C 点：溝状腐食部先端	477	439	420

次に，表 3.5 に示した各部の温度から実機で計測される伝熱管表面温度 470℃を基準に Fe-S-O 系平衡状態図に空気比 0.5 から 1.0 の酸素分圧と硫黄分圧で整理した結果を併記して考察する。なお，酸素分圧と硫黄分圧を求めるための燃焼ガス種の平衡計算温度は，第 2 章で求めたボイラ設計燃焼温度 1000℃，1500℃のときの平衡ガス組成量を基本とし，この熱伝導解析で得た腐食生成物層最外面温度

（A 点），基材表面温度（B 点），溝状腐食部先端温度（C 点）の変化する可能性のある最大温度差で検討した。すなわち，燃焼ガス温度 1500℃，A 点：540℃のときから火炎の揺らぎやボイラ負荷変動を想定し,燃焼ガス温度が 1000℃から 1500℃まで変動した場合の条件を考える。メタル表面の温度が 500℃以下であることから管表面では高温平衡から低温へのガス組成の変化が生じている可能性が考えられる。

しかし，1500℃以下の温度では，触媒がないと気相反応は比較的ゆるやかに進行するとされており[13-14]，実機ボイラにおいては，ガスの滞留時間は通常数秒以下の短時間である[15]ため，触媒作用をするものがなければメタル表面でのガス組成は高温平衡組成から大きく変化しないと考えられ，高温平衡組成のままメタル温度まで温度低下するシフト反応を考える。

さらに，両温度における高温平衡ガス組成（CO_2／CO 比および H_2S／H_2 比）から溝状腐食部先端温度（C 点）477℃（燃焼ガス温度 1500℃のとき），420℃（燃焼ガス温度 1000℃のとき）における Gibbs の自由エネルギーを用いて擬平衡酸素分圧（擬平衡 P_{O2}）と擬平衡硫黄分圧（擬平衡 P_{S2}）を下式に従って求めた。

擬平衡酸素分圧（擬平衡 P_{O2}）は，CO_2／CO 比を用いて下式より求めた。

$$CO + 1/2O_2 = CO_2 \quad (1)$$

$$\Delta G_1 = G^0{}_1 + R \cdot T \cdot \ln(P_{CO} \cdot P_{O2}{}^{1/2} / P_{CO2}) \quad (2)$$

$\Delta G_1 = 0$ から

$$\log P_{O2} = -2(\log P_{CO} / P_{CO2} + \Delta G^0{}_1 / 2.3026 \cdot R \cdot T) \quad (3)$$

また，擬平衡硫黄分圧（擬平衡 P_{S2}）も擬平衡酸素分圧と同様に H_2S／H_2 比を用い，下式により求めた。

$$H_2 + 1/2S_2 = H_2S \quad (4)$$

$$\Delta G_2 = G^0{}_2 + R \cdot T \cdot \ln(P_{H2} \cdot P_{S2}{}^{1/2} / P_{H2S}) \quad (5)$$

$\Delta G_2 = 0$ から

$$\log P_{S2} = -2(\log P_{H2} / P_{H2S} + \Delta G^0{}_2 / 2.3026 \cdot R \cdot T) \quad (6)$$

ここで，P_{O2}，P_{S2}，P_{CO2}，P_{CO}，P_{H2}，P_{H2S}：O_2，S_2，CO_2，CO，H_2S の分圧(Pa)

ΔG_1, ΔG_2：式(1)および式(4)の Gibbs 自由エネルギー(J/mol)

R　：　気体定数(8.314J/K・mol)

T　:　メタル界面温度(K)

その結果を図 3.22～3.24 に示す。この擬平衡計算結果からウォールブロワ近傍の空気比 1.0 以下では，図 3.22 では腐食生成物層界面温度が 540℃を想定しているが,燃焼ガス温度 1000℃の場合,空気比 0.5 から 0.9 まで,燃焼ガス温度 1500℃場合，空気比 0.5～0.8 まで FeS 生成領域にある。ボイラ運転中は，硫化腐食する環境にあることがわかる。また，同じ燃焼ガスが溝状腐食のクラックを通して腐食部先端まで到達するとメタル温度 477℃の場合,図 3.23 に示した状態図となり，ほぼ FeS 生成領域に位置する。一方，溝状腐食部先端のメタル温度が 420℃となった場合では，図 3.24 に示したように燃焼ガス温度 1000℃および 1500℃でも Fe_3O_4 の生成領域となり，酸化鉄の安定雰囲気になることがわかる。

しかしながら，実機においては，燃焼状態が常に一定していないため，僅かな燃焼条件の変化により酸化物が生成したり，硫化物が生成する可能性があり，それらが混在する層となると推定でき，第 2 章で腐食生成物層の X 線回折結果で示した結果と一致する。

また，実機特有の燃焼火炎の揺らぎや石炭灰に混在する未燃炭素等も酸化，硫化条件の変化に影響しているものと考える[16-17)]。

なお，腐食生成物層の構成は，S 分が腐食生成物の中間層とき裂部の中央部に濃縮し，O はメタルとの界面に濃縮する傾向にあり，腐食生成物層の中間部では硫黄分圧が高く，メタル表面では酸素分圧が高いことを示唆していた。

本現象が，石炭燃焼ボイラにおける溝状腐食特有の事象であるものか，蒸気噴射などの影響を受けた結果によるものなのか，腐食部の詳細調査や水蒸気の影響調査等を実施し，腐食メカニズムの解明を行う。

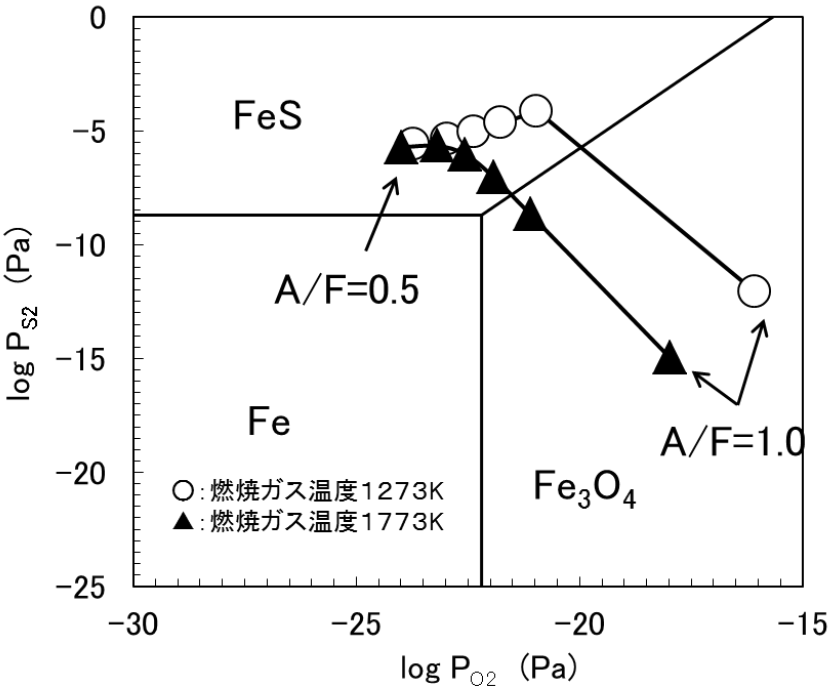


図 3.22 Fe-S-O 系状態図(540℃)

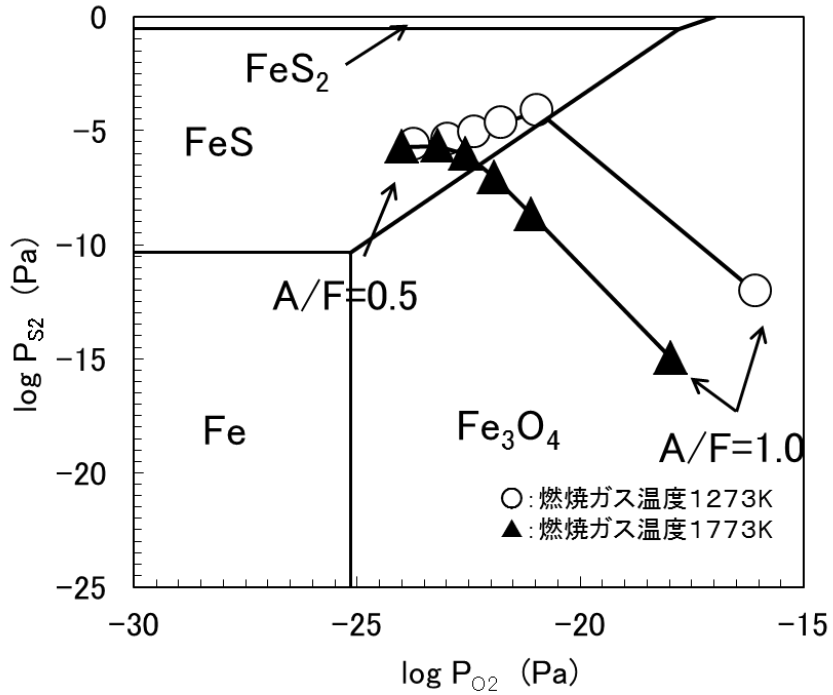


図 3.23 Fe-S-O 系状態図(477℃)

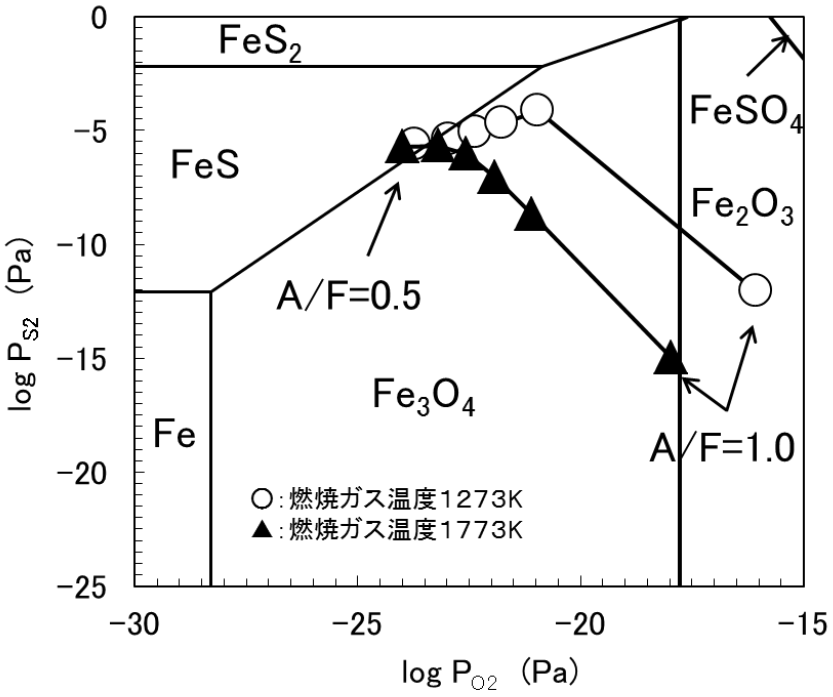


図 3.24 Fe-S-O 系状態図(420℃)

7. 結言

溝状腐食のメカニズム解明のために，管外表面に生成した腐食生成物層を考慮した熱伝導解析し腐食環境を解析した。得られた結果は以下の通りである。

（１） 腐食生成物層の熱伝導率の導出にレーザフラッシュ法を応用することにより，適切に算出できた。腐食生成物層の熱伝導率は，基材である火 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。

（２） ボイラ運転中は，常に燃焼火炎の揺らぎや負荷変動により燃焼ガス温度が変動しており，複雑な温度場が生じている。そのため，熱力学的な解析も複雑となり動的な解析は困難であるが，シフト反応を利用して熱伝導解析で得られた各部の温度推定結果に基づき，平衡計算によって，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。また，腐食生成物層のそれらの混在する可能性についてもある程度説明づけられる結果となった。

参考文献

1) 電力中央研究所ボイラ化学洗浄懇談会：火力原子力発電,vol.26,No.12,pp.1319-1334(1975).

2) 川辺允志, 唐須博基：火力原子力発電,vol.27.No.4,pp.345-360(1976).

3) 京将司,中森正治,石橋修：腐食防食協会第55回材料と環境討論会,pp.235-238(2008).

4) 三谷幸寛：IIC REVIEW,vol.45,pp.42-49(2011).

5) 松村憲秀,八木信賀,芝山宗昭,早坂洋史：日本機械学会論文集B編, Vol. 54, No.503,pp.1830-1835 (1988).

6) 石川浩,須原繁雄,阿部俊夫,高橋毅：日本機械学会論文集B編, Vol.50, No.450,pp.460-468 (1984).

7) 京将司,中森正治,黒川一哉,成田敏夫：材料と環境, vol.59, pp.456-463 (2010).

8) Y. S. Touloukian and C. Y. Ho, Thermophysical Properties of Matter, The TPRC Data Series Volume 4, Specific Heat - Meatallic Elements and Alloys (1970), IFI/Plenum・New York-Washington.

9) 高橋毅,須原繁雄,石川浩,臼井英男:電力中央研究所報告,No. 283046(1984).

10) J. Molgaard and W. W. Smeltzer, : *Journal of Applied Physics*, Vol.42, No.9, pp.3644-3647(1971).

11)石川浩,須原繁雄,阿部俊夫,高橋毅:電力中央研究所報告,No. 278038(1979).

12) R.A.Parkins and W.J.bakker：Materials for gas coolers,EPRI AP-2518. Project 1654-5 Final Report (August 1982).

13) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食,丸善, pp128(1982).

14)中川精和,梶ヶ谷一郎,田中雅,大木進:火力原子力発電, vol.48,No.5, pp.508-516(1997).

15) 中森正治：鉄と鋼,vol.6,pp.854-859(1992).

16) 中森正治：Zairyo-to-Kankyo,vol.45,pp.158-165(1996).

第 4 章　ボイラ伝熱管の高温硫化腐食機構

1. 緒言

ボイラ燃焼室の伝熱管は，NOx を抑制するための低 O_2 燃焼により，局所的(一時的)に還元雰囲気領域が出現し，硫化腐食が発生する場合がある。また，ボイラ伝熱管表面の付着，堆積灰を落とすためのウォールブロワ付近では短時間(42 秒／日)であるが，水蒸気が噴霧されることから，高濃度の水蒸気を含む腐食環境に曝される。

一般に燃焼ガスのような酸化／硫化混合雰囲気においては，腐食生成物（以下スケールと記す。）／基材界面に硫黄が濃化することが報告されている[1)]。しかしながら，顕著な減肉が発生した石炭燃焼ボイラのウォールブロワ付近の伝熱管では酸化物／硫化物が積み重なった複雑なスケール形態となり，スケール／基材界面には酸化物が形成することが報告されている[2)]。

本実験では，ウォールブロワから噴霧される高濃度の水蒸気が溝状腐食へ与える影響を調査するためにボイラ用鋼管（材質：火 STBA21S）を 500℃で硫化試験し，次いで 500℃で空気酸化または，水蒸気酸化試験し，再度，硫化試験することによって，硫化／空気酸化／硫化および硫化／水蒸気酸化／硫化が繰り返される場合のスケール形成挙動について検討し，実機に認められた溝上腐食の機構を考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

実機ボイラに使用されているボイラ用鋼管（材質：火 STBA21S）からマイクロカッターを用いて図 4.1 に示す形状および寸法に切断し，表面をエメリー研磨紙（＃600）にて仕上げた。

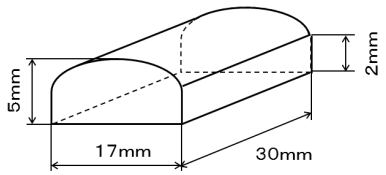


図 4.1　供試材の形状および寸法(材質:火 STBA21S)

2.2 硫化腐食･空気酸化･硫化腐食繰り返し腐食試験

試験の手順は，硫化腐食試験→空気酸化試験→硫化腐食試験の順序で行った。

高温腐食試験装置は，図 4.2 に示した概略図の装置を用いた。試験方法は，まず反応管内に試験片を配置後，ロータリーポンプで排気と Ar ガス置換を繰り返し 3 回行った後，Ar 雰囲気で 500℃まで加熱した後，炉内温度安定のため，Ar 雰囲気で 1 時間保持した。雰囲気を H_2S-H_2 混合ガスフロー（H_2S:2cc/min, H_2:200cc/min）に切り換え 5 時間硫化雰囲気で保持した後，再び Ar 雰囲気に切り換え 200℃で保持した。上記を 5 回繰り返し，累計 25 時間の硫化腐食試験を行った後，炉冷した。

次に，硫化腐食した試験片を配置し，Ar 雰囲気で 500℃まで加熱した後，炉内温度安定のため，Ar 雰囲気で 1 時間保持した。エアポンプで大気を導入し雰囲気を Ar-空気混合ガスフロー（Ar:187cc/min, 空気:15cc/min）に切り替え 5 時間空気酸化雰囲気で保持した後，再び Ar 雰囲気に切り換え炉冷した。その後，空気酸化した試験片を反応管に配置し，再び硫化腐食試験を同様の手順で行った。

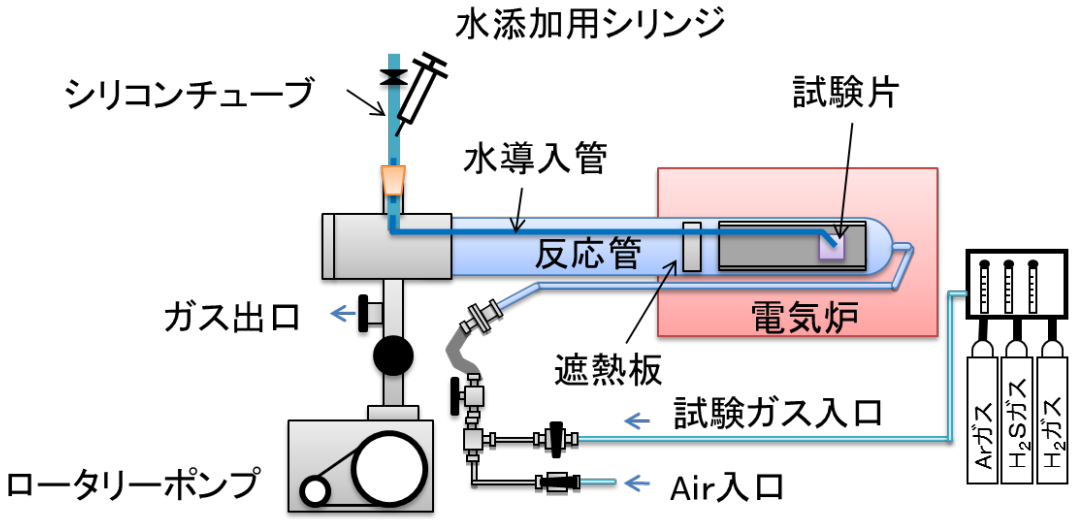


図 4.2 高温腐食試験装置模式図

2.3 硫化腐食･水蒸気酸化･硫化腐食繰り返し腐食試験

試験片の硫化腐食試験は，前記同様の手順により行い，硫化腐食試験→水蒸気酸化試験→硫化腐食試験の順序で腐食試験を行った。

次に，水蒸気酸化試験は，反応管内に硫化腐食した試験片を配置し， Ar 雰囲気で 500℃に保持した状態で，マイクロシリンジからガラス管を介して直接 2cc の蒸留水を予熱しながら蒸気化して，試験片近傍に供給し 10 分間保持した。その後再び Ar 雰囲気に切り換え炉冷した。その後，空気酸化した試験片を反応管に配置し，再び硫化腐食試験を同様の手順で行った。

3. 実験結果

3.1 断面組織観察

図 4.3 に各試験における供試材の断面組織観察結果を示す。いずれの供試体も基材の金属組織は火 STBA21S の低合金鋼に見られるフェライト・パーライト組織を呈している。

（1） 硫化腐食

図 4.3（ａ）に硫化腐食試験後の結果を示し，腐食生成物層の外層(ガス側)と内層(基材側)の二層構造になっている。それぞれ約 20μｍ程度の厚い腐食層を形成し，基材側で粒界腐食が生じているのが認められた。なお，外層スケールの大部分は脱落していた。

（2） 硫化腐食→空気酸化→硫化腐食

図 4.3（ｂ）は硫化腐食後に空気酸化した結果を示し，外層・内層の二層構造と変化はなく，基材側で見られた粒界腐食の状況は，硫化後に比べ基材粒界への腐食は幅広く，肥大化していた。（ｃ）は，硫化腐食→空気酸化→硫化腐食後の結果を示し，外層，内層ともに厚く成長していた。基材粒界への粒界腐食の様相は消失し，粒内腐食に移行しているのがわかる。

（3） 硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食

図 4.3（ｄ）は，硫化試験後に水蒸気酸化試験した結果を示すが，空気酸化後に比べ，基材粒界への明瞭な粒界腐食の様相は見られず，粒界腐食から粒内腐食に移行している。また，（ｅ）は硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食後の結果を示すが，（ｃ）で示した空気酸化からの硫化腐食後と同様に外層，内層ともに厚く成長するが，外層が多層になっていることがうかがえる。

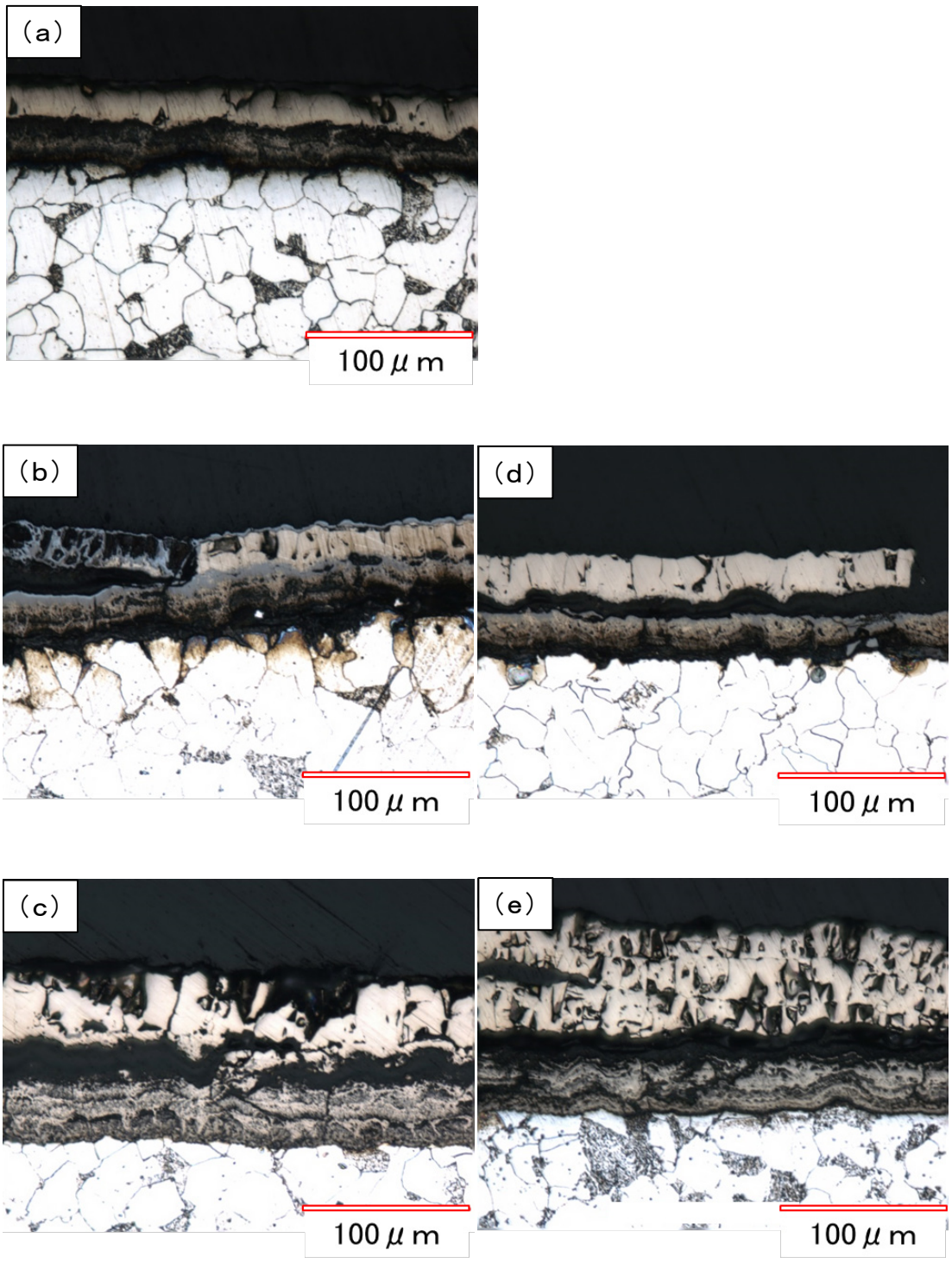


図 4. 3　高温腐食試験後の試験片断面組織

3.2 SEM断面観察およびEPMAによる面・線分析

（1） 硫化腐食

図 4.4 に硫化腐食試験後の断面観察および EPMA 面分析結果を示す。(ａ),(ｂ）は断面を低倍率および高倍率で観察した SEM の組成像を示し，（ｃ）に EPMA 面分析，（ｄ）に EPMA 線分析の結果を示す。その結果，腐食生成物層はほぼ二層構造となっており，外層は緻密な柱状組織，内層は多孔質な組織で，低合金鋼に見られる典型的な硫化スケール構造[2)]で，基材内部へ進展する選択的腐食も認められた。また，外層スケールの結晶粒界に沿って垂直なクラックが発生しており，さらに外層スケールの下部に水平方向のクラックが伝播している。

EPMA 面分析を行った結果，形成したスケールは外層，内層ともに主として FeS であった。内層は内部硫化を伴う多孔質なスケールとなっており，基材部では合金の粒界に沿って局部的に内部硫化が深くまで達し，粒界硫化となっていることがわかる。また，EPMA 線分析の結果，内層は Fe，S の濃度がやや減少し，Cr，Mo が微量検出されている。

（2） 硫化腐食→空気酸化→硫化腐食

図 4.5 に硫化腐食後，空気酸化→硫化腐食した供試体の断面観察結果を示す。（ａ），（ｂ）に硫化試験→空気酸化後の供試体の断面を低倍率および高倍率で観察した SEM の組成像を示し，（ｅ）に EPMA 面分析の結果を示している。内層部分が緻密化し，やや不明確ながら二層に分離でき，基材界面では空孔ができる傾向を示した。基材界面への腐食は幅広く，肥大化していた。また，空気酸化した場合，スケール／基材界面にクラックが入る傾向が認められた。

EPMA による面分析を行った結果，外層スケール最表層面，外層スケール下部のクラック内外層の両側，およびスケール／基材界面において０が検出される傾向が認められ，スケール／基材界面では０とＳが混在しており，Ｓが０より基材側に濃化する傾向があった。

また，（ｃ),（ｄ）に硫化腐食→空気酸化→硫化腐食後の断面を低倍率および高倍率で観察した SEM の組成像を示し,(ｆ)に EPMA 面分析の結果を示している。

基材と接する空孔を含む最下層スケールが厚く発達しており，水平方向のクラックも観察された。また硫化試験で観察された粒界腐食は認められない。

EPMA による面分析を行った結果，外層スケールの最表面および内層に０が濃縮

している。内層／基材界面にはSが濃縮し，その直上に0が濃縮しており，概ね硫化物層と酸化物層にわかれているが，硫化物層には僅かながら0が混在している。また，内層では，Fe，0，S，Cr，Moの混在が認められた。

（3） 硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食

図4.6に硫化腐食後,水蒸気酸化→硫化腐食した供試体の断面観察結果を示す。

（ａ），（ｂ）に硫化試験→水蒸気酸化後の供試体の断面を低倍率および高倍率で観察したSEMの組成像を示し，（ｅ）にEPMA面分析の結果を示している。硫化腐食試験後の組織と比較して内層スケールが緻密化している。外内層間の空隙がより明瞭となり，内層の緻密化と二層化および粒界腐食部の肥大化が明瞭に認められる。EPMAによる面分析を行った結果，内層の二層化については，空気酸化に比べより明瞭になる傾向があった。外層側ではFe酸化物，基材側では硫化物が形成しているのがわかる。外層スケールから主としてFe，Sが検出され，0は外層スケールを取り巻くように表面に濃化している。元素分布は，内層にFe，S，0，Cr，Moの混在と外層にはFe，S，Moの混在が認められた。

また,（ｃ），（ｄ）に硫化試験→水蒸気酸化→硫化腐食後の供試体の断面を低倍率および高倍率で観察したSEMの組成像を示し，（ｆ）にEPMA面分析の結果を示している。大きく分けて外層と内層の二層構造であるが，外層は四層（一層約10～20μｍの厚み）形成している。空気酸化後のスケールとほぼ同様であり，内層スケールに垂直クラックが観察された。

EPMAによる面分析を行った結果，外層および内層は，空気酸化後とほぼ同様の元素分布となった。

さらに，EPMAによる線分析の結果を図4.7，4.8に示す。図4.7は（ａ）硫化腐食→空気酸化後，（ｂ）に硫化腐食→空気酸化→硫化腐食後の結果を示し，図4.8は（ａ）に硫化腐食→水蒸気酸化後，（ｂ）に硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食後の結果である。基材／内層スケール界面に着目すると硫化腐食後に空気酸化または水蒸気酸化するといずれも酸化鉄と硫化鉄の混在となり，その供試体をさらに硫化腐食させると空気酸化→硫化腐食後ではFeS中に僅かに酸化鉄が混在するが，水蒸気酸化→硫化腐食後では基材側に酸化鉄層，その直上にFeS層となった。

以上の結果をまとめると以下の通りである。

硫化腐食試験の間に空気酸化を挿入した場合，初期の硫化で生成したスケールは緻密化し，粒界腐食部は幅広く，肥大化し，再度硫化を行うと最下層スケールはやや多孔質化するが粒界腐食はほとんど認められなくなる。一方，硫化腐食試験の間に水蒸気酸化を挿入した場合，初期硫化スケール層は緻密化し，粒界腐食部は幅広く，肥大化する傾向は空気酸化より顕著であった。

また，再度硫化を行うと最下層スケールはやや多孔質化し，基材との界面には空隙が生じるが粒界腐食はほとんど認められなかった。

すなわち，硫化腐食後に空気酸化すると基材／内層スケールとの境界では硫化鉄と酸化鉄が混在し，硫化腐食後に水蒸気酸化する場合は，基材側に酸化鉄が形成し，その上層に硫化物層を形成するスケール構造を示した。

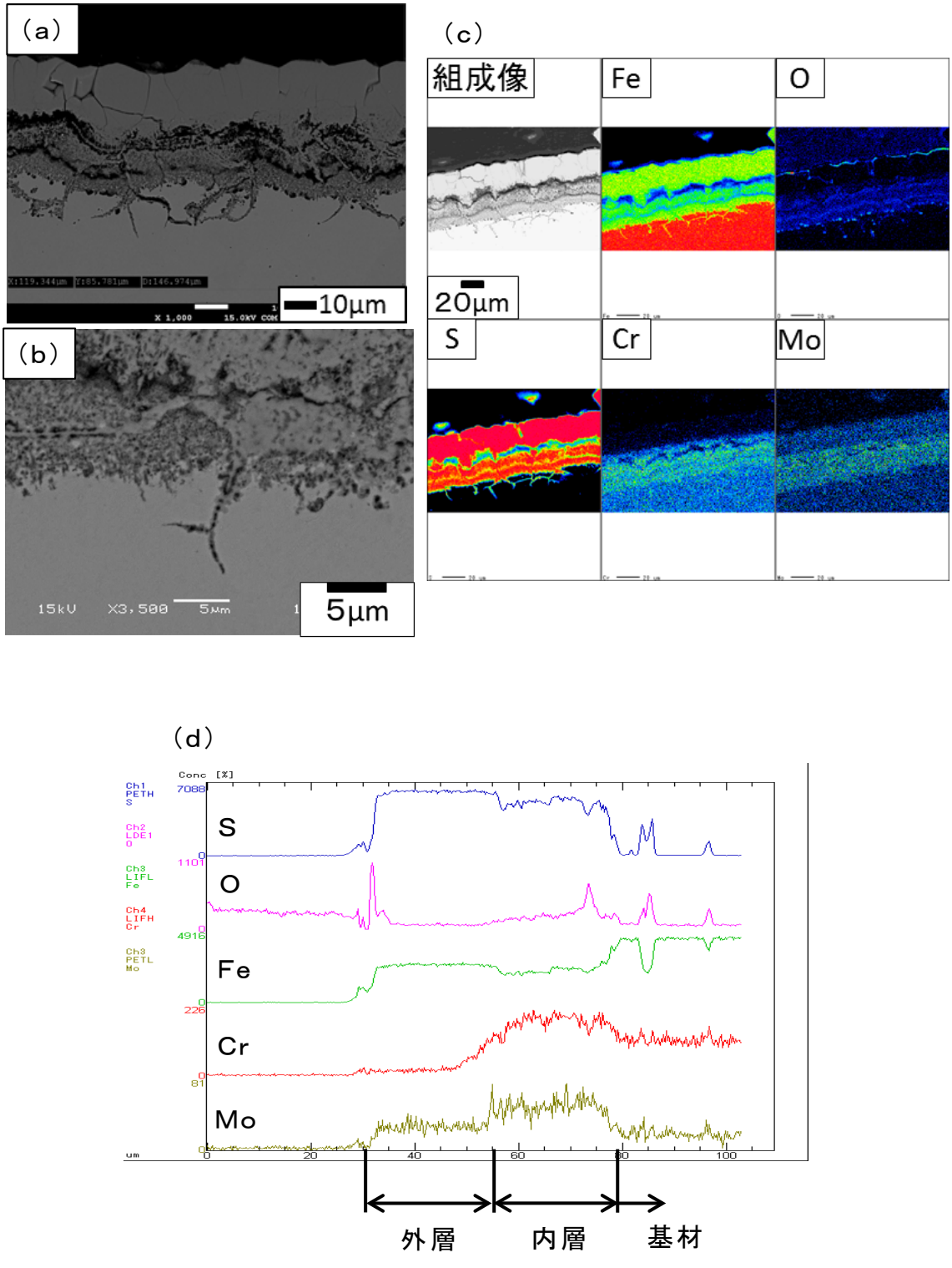


図 4. 4 硫化腐食後の EPMA 面分析および線分析結果

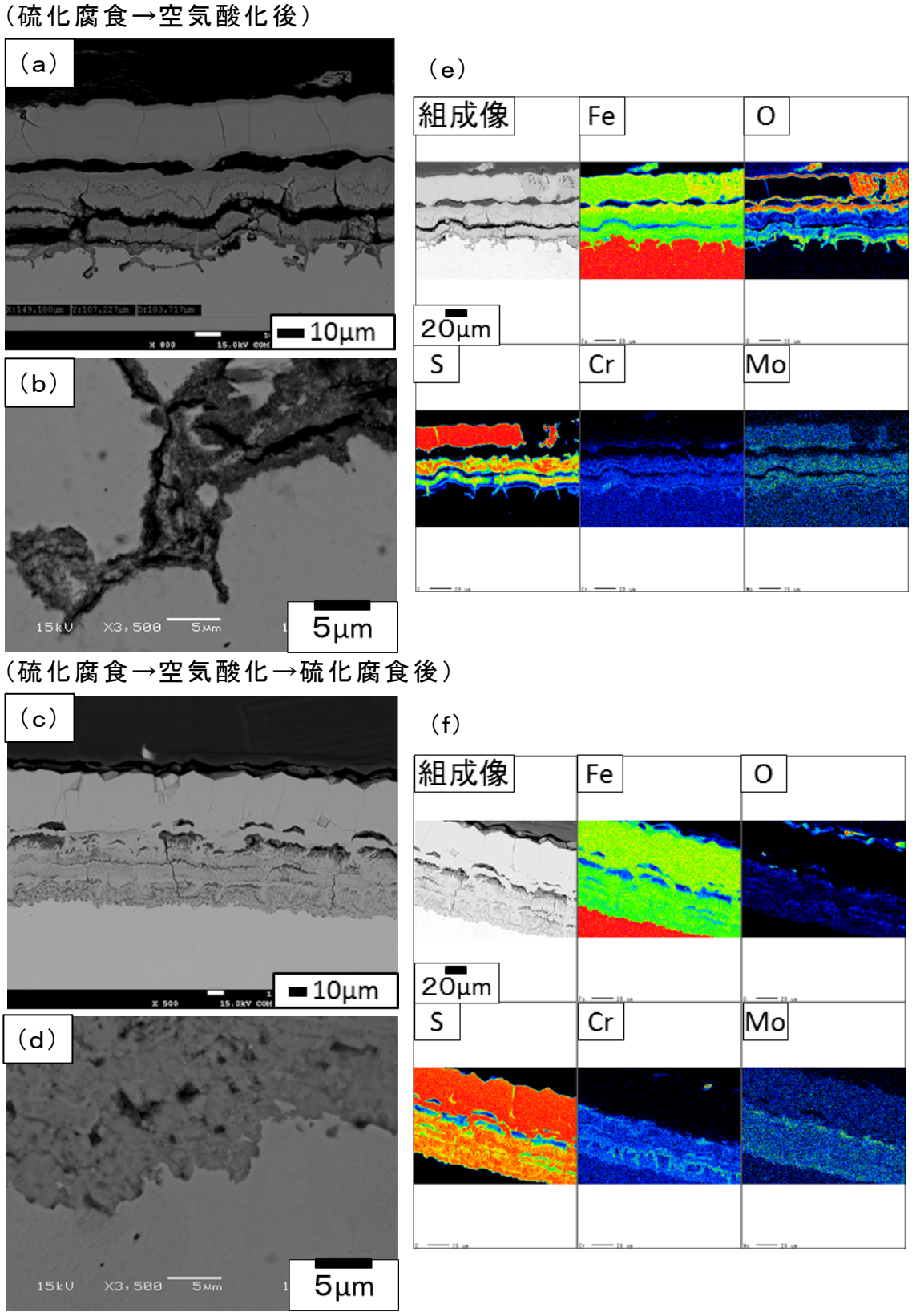
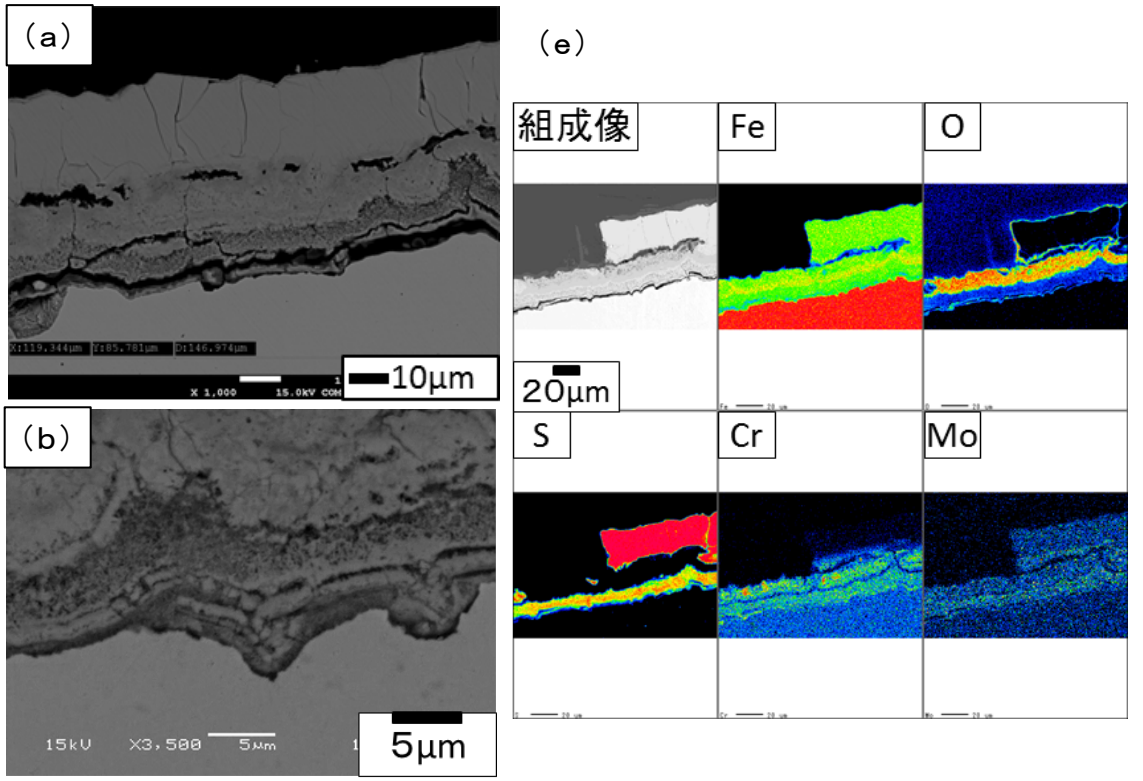


図 4．5　硫化腐食→空気酸化→硫化腐食後の EPMA 面分析結果

（硫化腐食→水蒸気酸化後）



（硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食後）

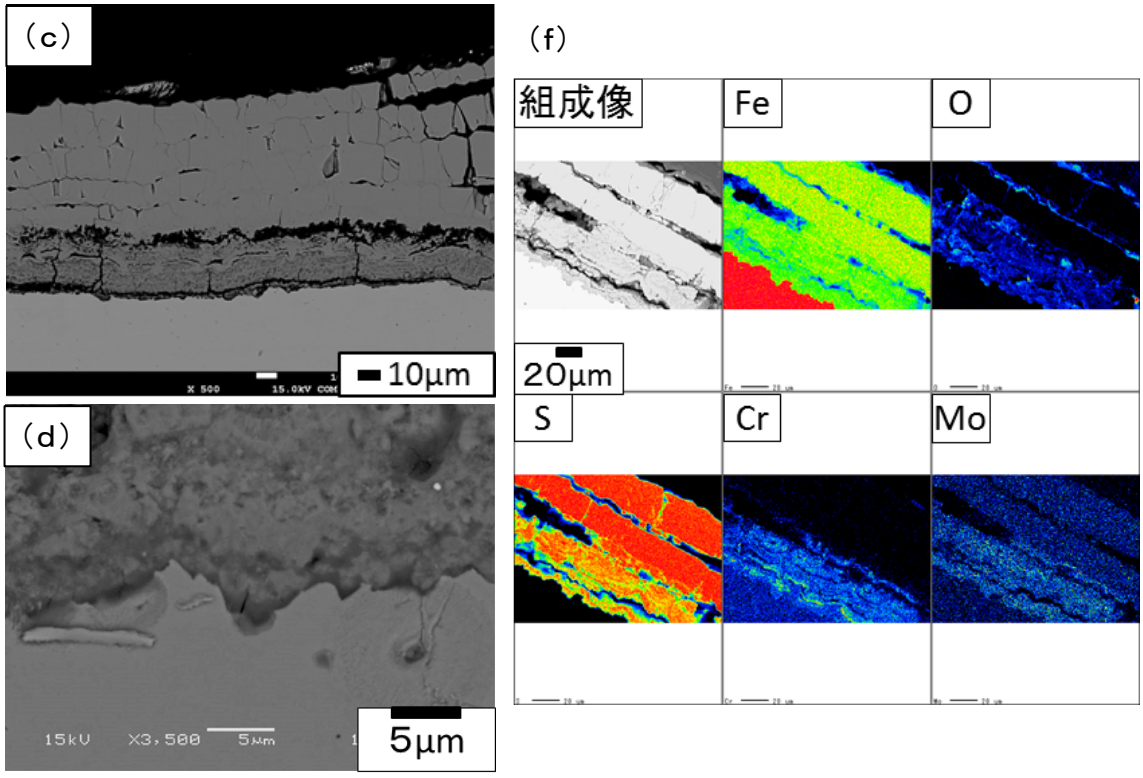
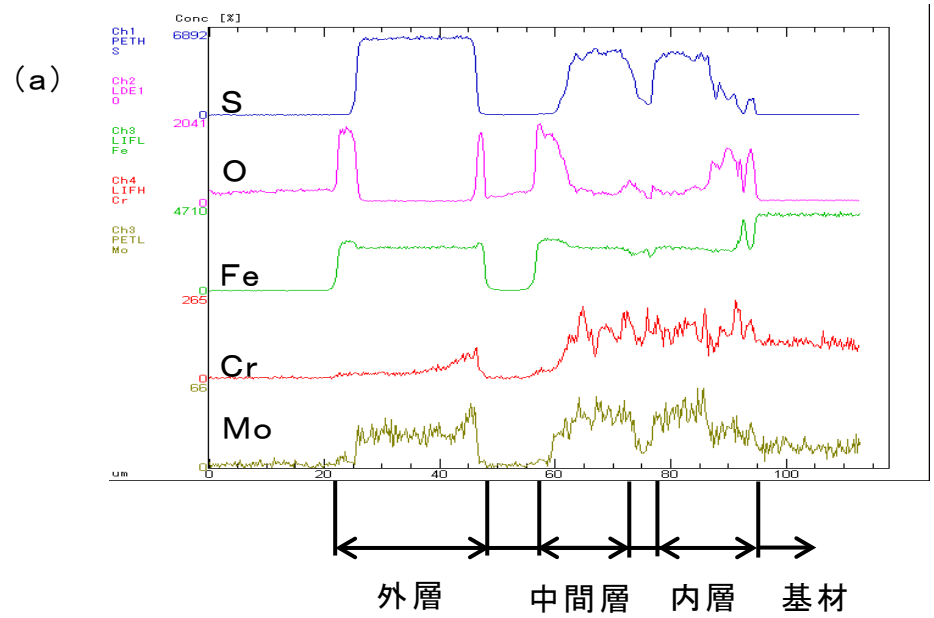


図 4．6　硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食後の EPMA 面分析結



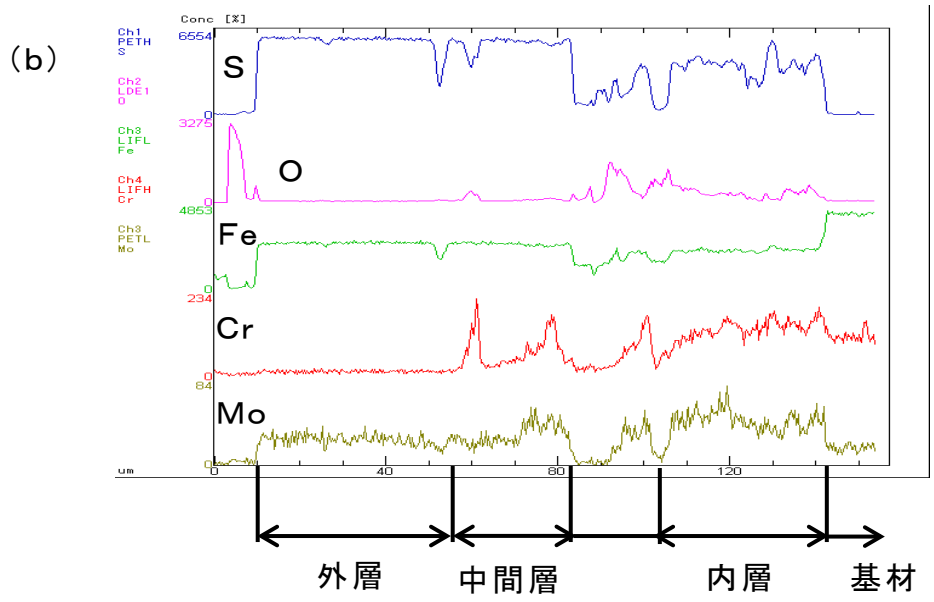


図 4. 7　高温腐食試験（硫化→空気酸化→硫化繰り返し試験）後の各腐食成物層の EPMA 線分析結果

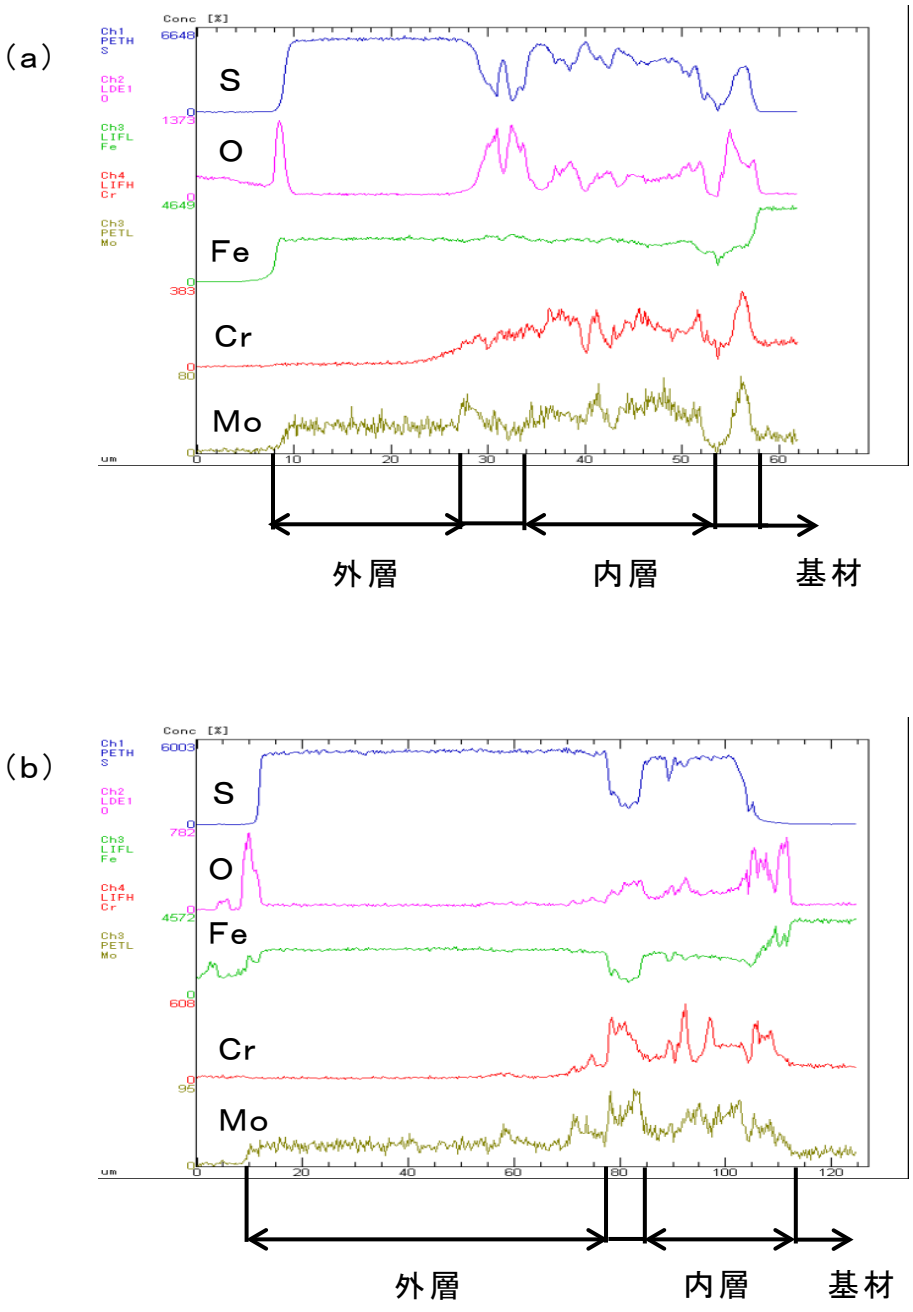


図 4. 8　高温腐食試験（硫化→水蒸気酸化→硫化繰り返し試験）後の各腐食生成物層の線分析結果

4. 考察

4.1 硫化腐食試験後のスケール形成機構

500℃における硫化試験の実験ガス（99.0%H_2-1.0%H_2S 混合ガス）組成から硫黄分圧を計算する。実験前に十分に装置内を Ar 置換しているため，不純物として含まれる可能性のある H_2O，CO_2，N_2 はないとすると，次式が成立する。

$$P_{H2} + P_{H2S} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$H_2S = H_2 + 1/2S_2 \quad (1)$$

(1)式に関する反応自由エネルギー変化 ΔG^0_{H2S} は次式で与えられる。

$$\Delta G^0_{H2S} = \Delta G_1{}^0 + R \cdot T \cdot \ln Kp = 8.9039 \times 10^4 - 95.771 \cdot T \quad (2)$$

$$Kp = P_{H2} \cdot P_{s2}{}^{1/2} / P_{H2S} \text{ より}$$

$$\Delta G^0_{H2S} = \Delta G_1{}^0 + R \cdot T \cdot \ln(P_{H2} \cdot P_{s2}{}^{1/2} / P_{H2S}) \quad (3)$$

ここで，$\Delta G_1{}^0$：標準生成自由エネルギー（J/mol），P_{H2},P_{H2S}：実験ガス組成における各成分の分圧,R:気体定数(8.314J/mol･K),T:試験片表面温度(K)である。

(3)式に $\Delta G^0_{H2S}=0$，(2)式を代入すると硫黄分圧が求まる。

$$\log P_{S2} = -2 (\log P_{H2} / P_{H2S} + \Delta G^0 / 2.3026 \cdot R \cdot T) \quad (4)$$

(4)式から実験ガス組成での硫黄分圧は，$\log P_{S2} = -6.02$ Pa となる。

そこで，金属硫化物 M の硫黄 S，1mol あたりの生成反応を，

$2M + S_2 = 2MS$ とすると，反応の平衡定数は次のように表される。

$$Kp = a_{MS}{}^2 / a_M{}^2 \cdot P_{S2}$$

試料の Fe と S との反応を考えると，$2Fe + S_2 = 2FeS$ となる。

そこで，標準生成自由エネルギー変化は，以下の(5)式となる。

$$\Delta G_{FeS} = \Delta G_2{}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{MS}{}^2 / a_M{}^2 \cdot P_{S2}) \quad (5)$$

ここで，$\Delta G_{FeS}=0$，活量：$a_{MS}{}^2, a_M{}^2 = 1$（平衡状態にある金属と硫化物が標準状態にあると仮定する。）である。

この $2Fe + S_2 = 2FeS$ の反応で 500℃における標準生成自由エネルギーは，次式で求められる。

$$\Delta G_2{}^0 = -3.1556 \times 10^5 + 209.035 \cdot T \quad (6)$$

(5)，(6)式から 500℃における FeS の平衡解離圧を計算すると，

$P_{S2}=2.32\times10^{-11}$Pa で，実験ガス組成での硫黄分圧 $P_{S2}=9.55\times10^{-7}$Pa は FeS の平衡解離圧より大きいため，硫化される。

したがって，硫化試験後の試験片表面にFeSのスケール生成が認められた事実と一致する。

4.2 硫化腐食→空気／水蒸気酸化のスケール形成機構

硫化腐食試験後の試験片の空気酸化または水蒸気酸化後の試験片断面観察結果から，空気または水蒸気はガスとして硫化物スケール中のクラックを通って多孔質な内層スケールに到達し，さらに内層スケールの空隙を通ってスケール／基材界面まで供給されることが推察される。供給された空気または水蒸気の酸素は直接基材金属を酸化する他，近傍の FeS スケールも酸化するが，両試験の酸化条件の異なるスケール形成機構を以下に考察する。

(1)硫化腐食→空気酸化

500℃における硫化試験の Ar ガス雰囲気中に空気を 15cc／min 注入した実験ガス（92.57%Ar-7.43%Air 混合ガス）組成から酸素分圧を計算する。硫化試験後，十分に装置内を Ar 置換しているため，不純物として含まれる可能性のある H_2O, CO_2, N_2 はないとすると，次式が成立する。

$$P_{Ar} + P_{Air} = 10^5 \text{ Pa} \quad (7)$$

ここで，P_{Air} は空気であるため，その組成比を O_2：21%，N_2：79%として計算すると，$P_{Ar}=9.26\times10^4$ Pa ，$P_{O2}=1.56\times10^3$ Pa ，$P_{N2}=5.87\times10^3$ Pa となる。

本実験では，硫化腐食後の試料表面にはFeSが生成しており，その表面では空気による酸化反応が起きるが，それとともに外層を通して侵入する酸素によって基材表面でもFeの酸化反応が起きると考えられる。その基材表面での酸化反応について次に考えてみる。

金属M（Fe）の酸素1molあたりの生成反応を，

（2x/y）M ＋ O_2 ＝ （2/y）MxOy とすると，反応の平衡定数は次のように表される。

$$Kp = a_{MxOy}^{2/y} / a_M^{2x/y} \cdot P_{O2} \quad (8)$$

実験温度500℃における FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 の平衡解離圧は次式から求められる。

$$2Fe + O_2 = 2FeO \qquad \Delta G_{FeO}^0 = -524409.9 + 220.346 \cdot T \quad (9)$$

$$3/2Fe + O_2 = 1/2Fe_3O_4 \qquad \Delta G_{Fe3O4}^0 = -548123.5 + 249.301 \cdot T \quad (10)$$

$$4/3Fe + O_2 = 2/3Fe_2O_3 \qquad \Delta G_{Fe2O3}^0 = -543004.0 + 263.751 \cdot T \quad (11)$$

そこで，標準生成自由エネルギー変化は，以下の(12)式となり，

$$\Delta G_{FexOy} = \Delta G_3^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{MxOy}^{2/y} / a_M^{2x/y} \cdot P_{o2}) \quad (12)$$

ここで，$\Delta G_{FexOy}=0$，ΔG_3^0：ΔG_{FeO}^0，ΔG_{Fe3O4}^0，ΔG_{Fe2O3}^0（FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 の標準生成自由エネルギー（J/mol)），活量：$a_{MxOy}^{2/y}, a_M^{2x/y}=1$（平衡状態にある金属と酸化物が標準状態にあると仮定する。）である。

(12)式から P_{02} をそれぞれ計算すると以下のようになる。

FeO : $P_{02} = 1.18\times10^{-24}$ Pa

Fe_3O_4 : $P_{02} = 9.60\times10^{-25}$ Pa

Fe_2O_3 : $P_{02} = 1.21\times10^{-23}$ Pa

以上から空気酸化試験の実験ガス条件下では，Fe 酸化物の解離圧以上であるため酸化されることになるが，酸化物中での硫黄の拡散係数は一般に小さい [3]ために，最初に生成された FeS は次の酸化過程で酸化されて消滅することはなく，酸化の進行に伴って外層表面，クラック等のスケールの欠陥部分から O_2 が内層部へ侵入して外層内側表面や内層の表面に酸化物を形成したものと考える。基材／内層スケールとの境界で硫化物と酸化物の混在することについては，次のように考えられる。図 4.9（ａ）のように FeS が酸化して発生する S は雰囲気の O_2 を消費して SO_2 を形成する [4]。

$$2FeS + O_2 = 2FeO + S_2 \quad (13)$$

$$S_2 + 2O_2 = 2SO_2 \quad (14)$$

生成した SO_2 は周辺の FeS や Fe と酸素の優先的消費によって酸化し，最終的には基材界面近傍では雰囲気の酸素分圧が低下した結果，硫黄分圧が相対的に高くなり，硫化物を形成するが実験時間に依存するものと考えられる。すなわち，スケール層を硫化物に変換するには十分な時間が必要であるが，本実験では反応時間が不十分であったため,酸化物と硫化物の混在となったのではないかと考える。

(2)硫化腐食→水蒸気酸化

一方，500℃における硫化試験の Ar ガス雰囲気中に水を 2cc 注入して蒸気化して試料に 10 分間のみ供給した場合，実験ガス（99.01%Ar-0.99%H_2O 混合ガス）組成から酸素分圧を計算する。実験前に十分に装置内を Ar 置換しているため，不純物として含まれる可能性のある H_2O，CO_2，N_2 はないものとして計算すると。

$$P_{Ar} + P_{H2O} = 10^5 \text{ Pa} \quad (15)$$

ここで，10 分間のみの水蒸気雰囲気となるがその保持されているときの Ar ガ

スと水蒸気の分圧を計算すると，P_{Ar}＝9.9×10^4 Pa,P_{H20}＝9.9×10^2 Pa となる。

そこで，実験温度 500℃における水蒸気分圧から酸素分圧を求めると，

$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ (16)

$\Delta G^0_{H20} = \Delta G_4^0 + R \cdot T \cdot \ln Kp = -492475.1 + 202.548 \cdot T$ (17)

ΔG^0_{H20}＝0 より

$\Delta G_4^0 = -R \cdot T \cdot \ln Kp$ ， $Kp = 1/P_{02}$ より計算すると

P_{02}＝2.0×10^{-23} Pa となる。

以上から，水蒸気酸化後の実験ガス条件下では，Fe 酸化物の解離圧以上であることから酸化されることになるが，H_2O の場合，図 4.9（ｂ）に示したように，FeS が酸化して H_2 と S_2 を生成する。この時 H_2(および S_2)の一部はスケール外に放出されるが，残存した H_2 と S_2 は反応して H_2S を形成する[4)]。

$FeS + H_2O = FeO + H_2 + S_2$ (18)

または

$3FeS + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2 + 3S$ (19)

$4H_2 + 3S_2 = 3H_2S$ (20)

このようにスケールと基材の界面では生成したスケールの多孔性がある程度維持されるならば H_2O，H_2S が混在し，FeO または FeS が存在可能で，その量比は僅かな環境条件に左右されると考えられる。

一方，H_2O の酸化に対する影響は，前述した硫化腐食→空気酸化では，P_{02}＝1.56×10^3 Pa で水蒸気酸化のそれよりも遥かに高く，O_2 との暴露時間も遥かに長いにも関わらず，水蒸気酸化の場合では，内層における酸化物層と硫化物層の厚さが２倍以上異なる。これは，外層は Fe の外方拡散によって成長し，内層は酸素の内方拡散により成長したということになる。生成した FeO は金属イオン不足型のｐ型半導体で[5)]，その中では空孔を通しての金属イオンの拡散が優勢で，酸素イオンの拡散は非常に遅いため，内層の成長は外層表面酸化物を通しての酸素の格子拡散のみならず，外層のクラックやスケール中の欠陥が多数存在し，酸素の拡散経路が２種類あると考えられる。外層スケール層が緻密で均一な厚い箇所では H_2O による解離機構で説明でき，スケール層の欠陥がある箇所では直接的に酸素が運び込まれると考え，その結果，O_2 ガスおよび H_2O ガスとして運ばれる O の量は増大するからである。

解離機構は，酸化層の外側ではFe0が生成し，イオン空孔と電子空孔が導入される。そのイオン空孔と電子空孔が内方へ拡散し，ボイドの表面でFe0と反応してFe0を分解し，酸素ガスを生成する。すなわち，このような機構により拡散によらずに酸素を外部雰囲気からボイド内部に輸送することができる。この酸素はボイド内をガス拡散して金属表面に達し，金属を酸化する。酸化物と金属が接触している部分では酸化層を通しての金属イオンの外方拡散は継続して起こるので，空孔は継続的に金属中に導入され，ボイドを形成する。したがって，最終的には外方拡散により形成された緻密な酸化層と，解離機構により形成された多孔質の内層からなる酸化層が形成される。H_2をキャリアにして酸素の輸送を増大することができる。この結果，解離機構による内層酸化層の成長は，10分間の短時間でもH_2Oを含む低酸素圧雰囲気中では可能性があったが，空気酸化では速度論的に不可能であることを示唆している。

4.3 空気／水蒸気酸化→硫化腐食のスケール形成機構

硫化腐食→空気酸化／水蒸気酸化→硫化腐食の繰り返しによるスケール形成機構は，図4.7および図4.8のEPMAによる線分析結果に示した通り，硫化腐食→空気酸化後の基材／内層スケールの界面ではFe硫化物中にFe酸化物が混在していたのに対し，水蒸気酸化では，その界面はFe酸化物層が形成し，その上層にFe硫化物層が形成していた。空気酸化／水蒸気酸化の両試験で基材とスケール層の酸化物形成の違いがあるものの，その後の硫化腐食試験では硫化物層の形成は同様の形態を示す結果となった。

成田ら[2)]の実験によれば，予備酸化でFe_2O_3スケールを形成させた供試体をH_2-H_2Sガス中で硫化する場合，硫化に先行して還元が生じることを動力学的結果と熱力学的考察から結論づけている。本実験においても酸化物から硫化物への変換の大部分が次の還元，硫化物の経路を経由していることにあると考えられる。

① 酸化物の還元

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O \quad (21)$$

（575℃以下では生成しえない不安定相）

または

$$3FeS + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2 + 3S \quad (22)$$

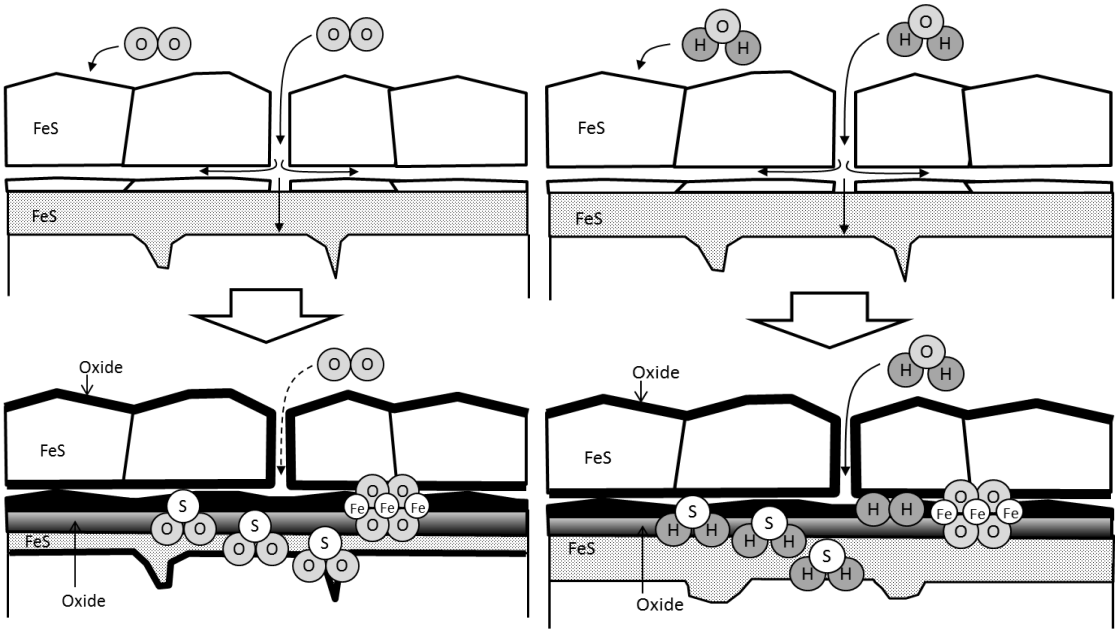
（実験温度500℃では安定相）

② 金属の硫化

$$Fe + H_2S = Fe_2S + H_2 \quad (23)$$

したがって，H_2S ガスでは硫化に先行して酸化物の水素還元が起こることと，反応によって，水蒸気が発生する。すなわち，500℃の実験温度では FeO および Fe_3O_4 の平衡解離圧から酸素分圧が 10^{-24}Pa 以下では酸化物は存在できないため，H_2-H_2S ガス中では容易に還元反応が生じる。外層の FeS スケールは断面観察結果からもわかるようにクラックやスケール中の欠陥を起点として容易に内層側へ侵入して Fe と直接 H_2S ガスが反応して硫化が進行し形成する。

しかしながら，実験結果では，水蒸気酸化した場合，基材界面に硫化物ではなく，酸化物が形成する理由は，基材の Fe は S と O では化学親和力の強い O と結合し，酸化物として熱力学的には安定相を形成する。そのため，基材界面では酸素分圧が上がり，その結果，硫黄分圧が低下し，酸化物となったものと考える。



(a)硫化腐食→空気酸化　　(b)硫化腐食→水蒸気酸化

図 4.9 硫化→空気酸化／水蒸気酸化のスケール形成機構

4.4 実機溝状腐食の腐食機構

4.4.1 溝状腐食部の EPMA による詳細分析結果

実機ボイラ伝熱管の溝状腐食部の詳細分析結果を図 4.10 に組成像を示し，組成

像（ａ）は，基材／内層／外層の二層構造に見受けられ，内層は緻密で，外層は多孔質な様相を呈している。また，外層から基材まで貫通するクラックが組成像から観察される。（ｂ）および（ｃ）に示した溝状腐食部先端のスケール層の様相は，多数のボイドが認められ，クラックを中心に串型にコントラストの交番が認められる。図 4.11 に示した EPMA による面分析結果から腐食生成物層は，三層構造であることが判明した。外層には酸化物層，中間層に硫化物層，さらに内層は酸化物層に区別できる。組成像から観察された外層から基材に達するクラックは，S がくさび状に濃化していることがわかる。溝状腐食部先端を EPMA により面分析した結果を図 4.12～4.13 に示す。溝状腐食部先端でも基材側から酸化物層，硫化物層の交番が認められ，基材まで貫通しているくさび状の S 濃化部から串型に硫化物層が形成している。また，中間層では酸化物の混在が認められる。

4.4.2 燃焼ガス中の H_2S による腐食機構

第２章の図2.15に示した燃焼ガスの各種濃度の平衡計算結果からウォールブロワ周辺部のボイラ伝熱管の設置位置ではバーナによる火炎に近いため管表面雰囲気が還元性になる可能性と第 3 章の図 3.22～3.24 に示した Fe-S-O 系状態図から FeS の生成と Fe_3O_4 の生成領域の境界域でボイラの運転がなされていることから，CO/CO_2, H_2/H_2S の還元性ガスを含む燃焼ガスに伝熱管が曝されている。

また，燃焼条件によっては燃焼ガス中に存在する H_2S, SO_2，CO による高温硫化腐食の発生も懸念され，複合ガスによる複雑な高温ガス腐食となることが予想できる。

ボイラ伝熱管では，これらガス成分と基材の Fe および基材表面に生成している Fe_2O_3 が反応し，茂田ら[6]は，下記のような反応によって，腐食生成物である FeS を生成すると考えている。

$$SO_2 + 3CO = COS + 2CO_2 \quad (24)$$

$$COS + Fe \rightarrow FeS + CO \quad (25)$$

$$2COS + SO_2 + 3Fe \rightarrow 3FeS + 2CO_2 \quad (26)$$

$$7CO + 2SO_2 + Fe_2O_3 \rightarrow 2FeS + 7CO_2 \quad (27)$$

また，燃焼ガス中の H_2S は ppm オーダの存在量であるが Fe と直接的なガス接触により反応し FeS が生じる。その反応は次式となる。

$$H_2S + Fe \rightarrow FeS + H_2 \quad (28)$$

一方，SO_2やCOが存在すれば

$$2SO_2 + 4CO = 4CO_2 + S_2 \quad (29)$$

の反応が起こり，このS_2は鉄酸化物と反応して

$$2Fe + S_2 = 2FeS \quad (30)$$

$$4FeO + 3S_2 = 4FeS + 2SO_2 \quad (31)$$

$$2Fe_3O_4 + 5S_2 = 6FeS + 4SO_2 \quad (32)$$

となり，SO_2とCOの存在によるFeSが生成するとするGerlach[7]，渡辺ら[8]の考え方によって説明される。

反応に関与するガス種は実験よりも多種となるが，H_2S の場合，金属との直接反応であるため，実機ボイラ伝熱管への腐食の影響は基材に直接的にガスが接触する必要があり，実機の溝状腐食部には，基材部に達するクラックが認められるため，そのクラックからの燃焼ガスの侵入経路が確保されるための熱応力が作用する必要があると考える。その熱応力が作用し得る実機での要因を整理すると次のようになる。

（熱応力要因）

① ボイラ起動・停止

② ボイラ運転中の負荷変動，火炎の揺らぎ，石炭混焼に伴う燃料切り換え時の燃焼不安定および燃焼性変動

③ ボイラ伝熱管表面に付着するスラグの付着，成長，脱落に伴う温度変化

④ ウォールブロワからの噴射蒸気による熱衝撃

が考えられる。

一方，クラックが外層から基材まで貫通することを考えると，相当過大な応力が作用すればき裂進展方向は，結晶粒内を貫通すると考えられるが断面組織観察においては，いずれも粒界腐食から進展していたため，過大な応力ではないことが推察される。結晶粒界の進展においては，腐食の進行に伴い応力分布が結晶粒界近傍で不連続に変化し，結晶粒界ごとに応力の大小が分かれ，局所的には応力の大きい領域と小さい領域は，結晶粒界または粒界3重点近傍で出現しやすく，粒界垂直応力は，荷重方向に対する粒界面の傾きの影響を大きく受け，荷重方向に垂直な粒界で大きくなる傾向にある[9]。そのため，粒界3重点で一旦，進行は止まるものの，腐食の進行に伴って粒界の結合力が弱まり，再び垂直方向へ進行す

るものと考えられる。

以上のことから，実験結果で得られた H_2-H_2S ガス雰囲気中の水蒸気が及ぼす内層スケール構造への影響については実機現象と一致する。溝状腐食部ではクラックを通して燃焼ガス成分が基材側に作用しなければ腐食の進行はないと考えられ，実機腐食現象と対応がとれるものと判断する。しかし，応力条件が付加され，繰り返し応力下における腐食試験の実施が望まれるが，設備の耐久性，実験装置の改良，実験精度等に問題が生じるため現段階では実施が困難である。

また，実機燃焼ガス成分は多種存在するため，例えば，酸化性ガスである SO_2 が直接侵入すれば金属／スケール界面の酸素ポテンシャルは高くなり，Fe が酸化される。SO_2 濃度が高いと通常酸化物が安定であり，硫化物が不安定となるが燃焼ガス雰囲気のような SO_2 ガスが少ないときには Fe-S-O 系で生成される化合物の安定領域は著しく変位してくる [10]。そのため，SO_2 の直接的な関与も否定できず，今後これらの影響も解明していく必要があると考える。

それ以外にも，燃料中に含まれる H_2O の影響と本実験で得られたウォールブロワによる短時間での H_2O の影響との区別，環境対策である NOx 制御やバーナ燃焼制御による複雑な O_2 濃度の変化挙動による影響，バーナ火炎の揺らぎやガス流の偏流，炭種混焼による燃焼安定性等，実機ボイラでは不確定要素が多々あり，非常に複雑で実機の溝状腐食の機構解明のためには，さらなる研究が必要と考えられる。それらの課題については，今後このような基礎的実験を積み重ねていくことにより，機構解明に取り組む所存である。

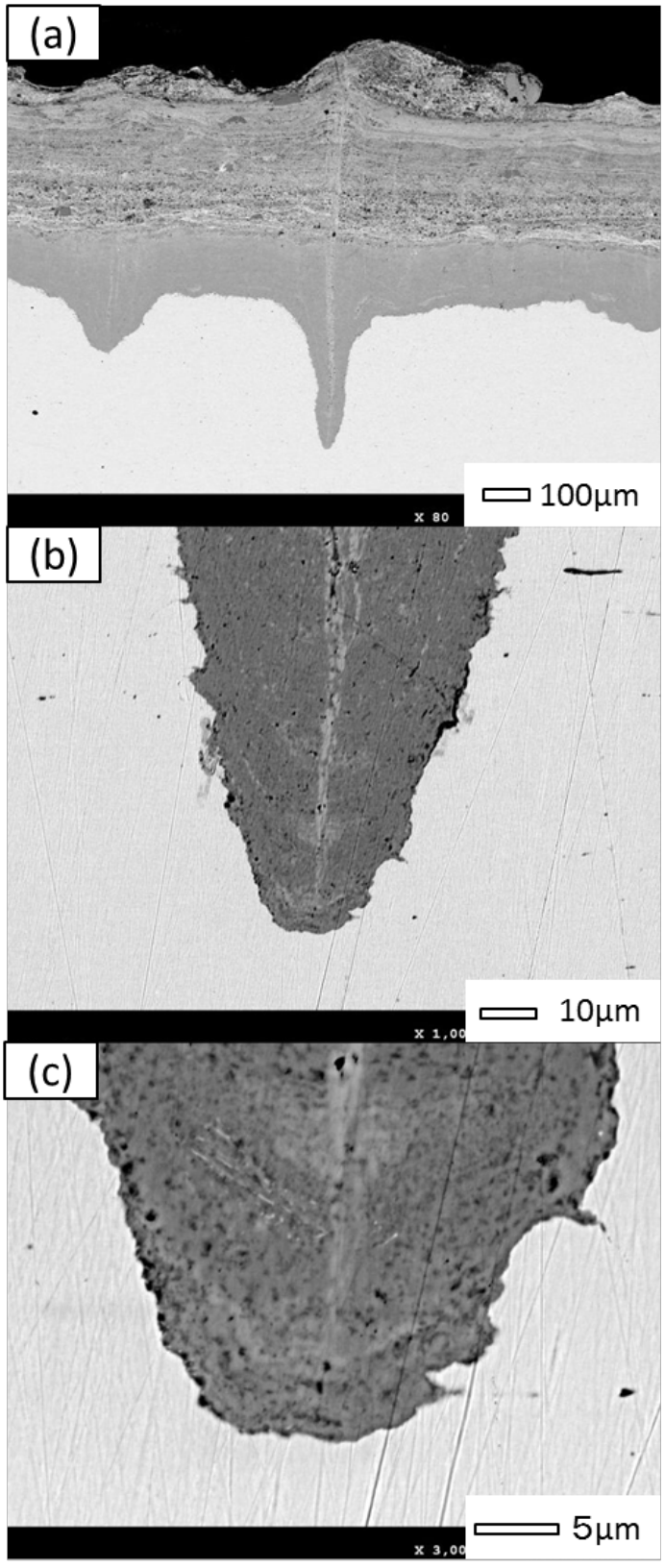


図 4.10 溝状腐食部の組成像

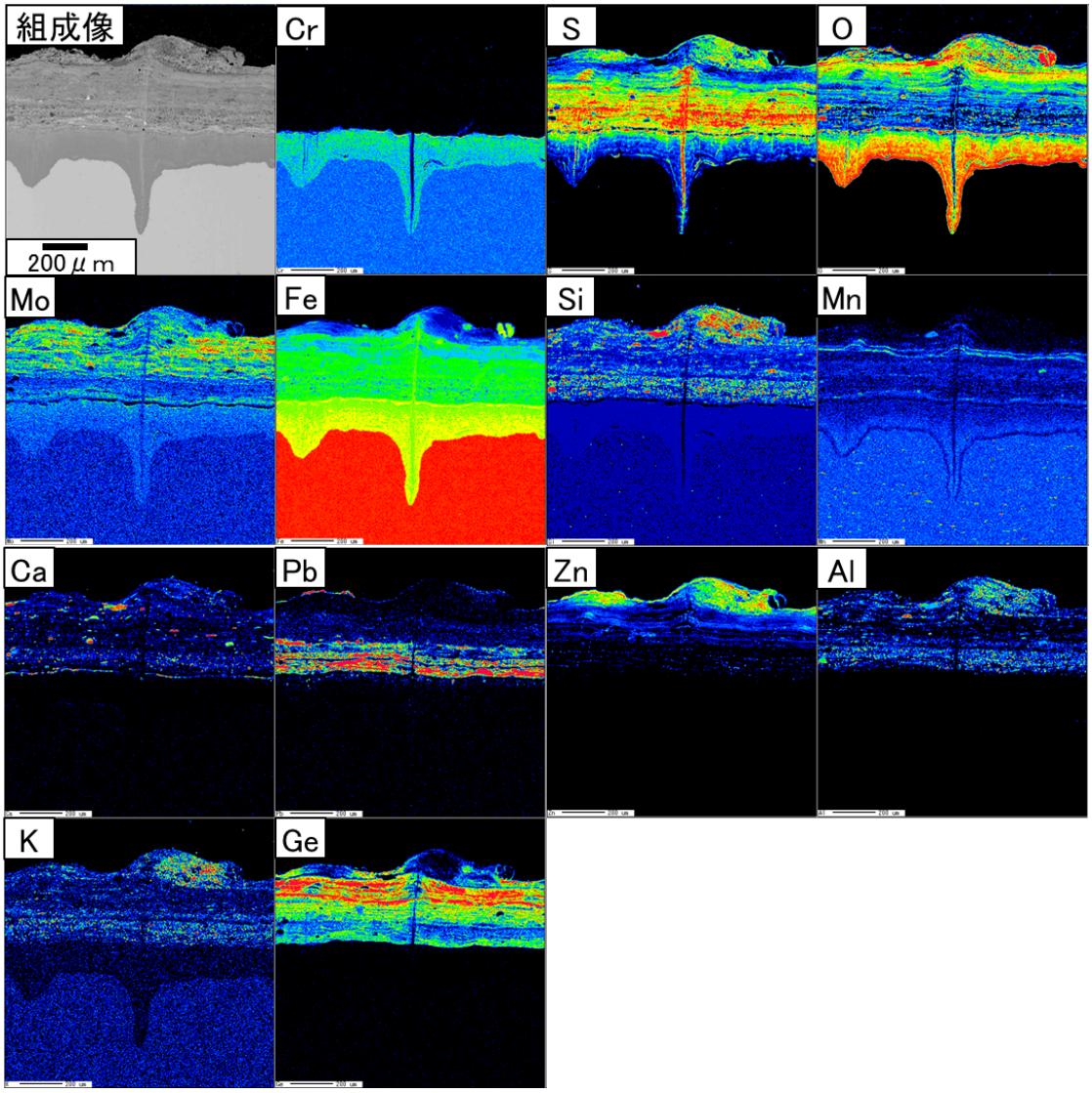


図 4. 11　溝状腐食部の EPMA 面分析

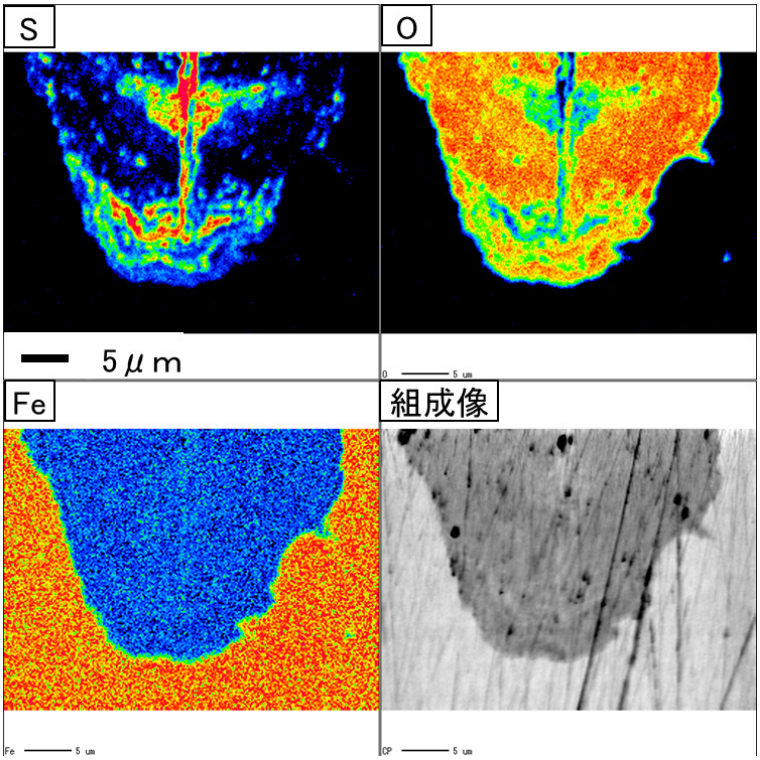


図 4. 12　溝状腐食部先端の EPMA 面分析(Fe,S,O：×3000 倍)

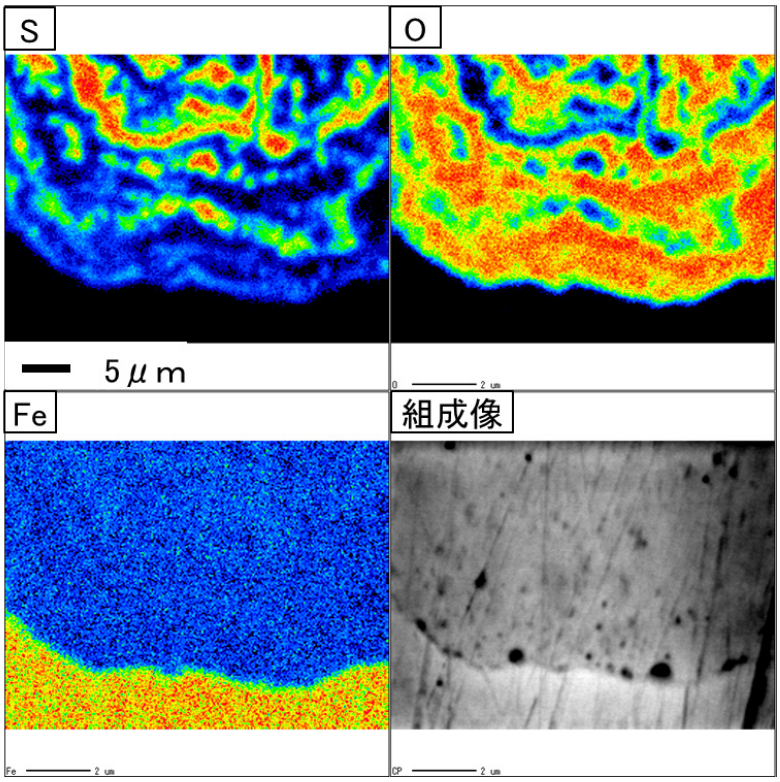


図 4. 13　溝状腐食部先端の EPMA 面分析(Fe,S,O：×10000 倍)

5. 結言

火 STBA21S を 500℃にて硫化腐食後，空気酸化試験および水蒸気酸化試験を行い，引き続き硫化腐食試験を行った結果をとりまとめると以下のとおりである。

（１） 火 STBA21S を 500℃で硫化腐食すると，結晶質で脱落し易い外層と多孔質な内層の二層構造のスケールが形成し，外層の粒界に沿った垂直クラックと外層下部に水平クラックが形成する。

（２） 硫化腐食後の火 STBA21S を引続き空気酸化すると，外層スケール最表面および外層スケール中のクラックの両側，さらにスケール／基材界面において酸化物を形成するが，酸化物と硫化物が混在する傾向があった。

（３） 一方，硫化腐食後の火 STBA21S を引続き水蒸気酸化すると，スケールの酸化状況はほぼ空気酸化と同様であったが，内層は酸化物層と硫化物層が明瞭に別れ，スケールと基材界面で硫黄が濃化する傾向にあった。

（４） 硫化腐食→空気酸化→硫化腐食，硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食の試験の結果，両者ともにスケール構造は同じ硫化物スケールとなるが基材との界面では，空気酸化した場合では硫化物と酸化物の混在層を形成し，水蒸気酸化した場合では基材界面に酸化物が形成していた。

（５） 実機の溝状腐食部の先端部（基材との界面）では，酸化物を形成し，その上層に硫化物が形成する串型の構造で，硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食の繰り返し試験の実験結果と一致する傾向を示した。そのため，実機溝状腐食の進行は，還元性雰囲気中で水蒸気が関与し，かつ，熱応力などによりボイラ管に生成したスケールにクラックや欠陥等から燃焼ガスが侵入し，そこから基材部との金属と反応して粒界硫化が生じ，そこを起点として基材の深さ方向へ進行したものと考える。

参考文献

1) 成田敏夫, 石川達雄：旭硝子工業技術奨励会研究報告,pp.99-108(1988).

2) 京将司, 中森正治, 石橋修：腐食防食協会　第55回材料と環境討論会予稿集,pp.235-238(2008).

3) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食,丸善,pp.89(1982).

4) 中森正治,京将司,石橋修,吉岡隆幸,成田敏夫：材料と環境,vol.60,pp.123-125(2011).

5) 齋藤安俊,阿竹徹,丸山俊夫：金属の高温酸化,内田老鶴圃,pp.52(1997).

6) 茂田潤一：IIC REVIEW,No.42,pp.14-18(2009).

7) J.Gerlach and F.Pawlek:Materials and Corrosion,vol.16,Issue11, pp.963-969(1965).

8) 渡辺融,大平五郎：鋳物,vol.42,pp.462(1970).

9) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食,丸善,pp.160(1982).

10) 釜谷昌幸,北村隆行：INSS JOURNAL（原子力安全システム研究所）,vol.13, pp.128-136(2006).

第５章　耐高温硫化腐食･耐摩耗溶射材料の実験室的評価方法

1. 緒言

第1章で述べたように，大容量の微粉炭燃焼ボイラは，主軸電源として長期安定運転が求められている。しかし，燃焼灰由来のボイラ伝熱管の損傷が多発し，長期安定運転に支障を来している。

そこで，伝熱管の寿命延長を図るため，現用のCr_3C_2-NiCr溶射皮膜の耐久性改善や新規溶射材料の開発が期待される。それら改善，新規開発材の実用化には，まず実験室的な評価を行い，次いで実機での検証が必要となるが，Cr_3C_2-NiCrの実機ボイラに適用するための評価プロセスを示した報告は見あたらない。

Cr_3C_2-NiCrの溶射方法は，HVOF[1-3]および大気プラズマ溶射（APS/Atmospheric Plasma Spraying：以下APSとする.）[4-6]が使用されるが，福田ら[7]によれば，溶射皮膜を形成する粒子間結合力の高いHVOFが適しているとされ，実機における同一環境下でHVOFの方がAPSに比べ５倍程度,耐摩耗性が優れている試験結果が示されている。富田ら[8]は，減圧プラズマ溶射とHVOFの皮膜の硬さ特性を皮膜組織から考察し，減圧下では皮膜組織に導入される気孔が少なく，緻密性が向上し，粒子間結合力が大きいことを報告している。一方，APSやHVOFにも溶射火炎の出力が異なるいくつかの種類があるが，それらの皮膜特性を比較した研究報告は見あたらず，皮膜組織との関連性が明らかにされていない。

また，石炭燃焼ボイラを想定した還元性雰囲気中の高温ガス腐食環境での溶射皮膜の特性の報告[9]や高温エロージョン特性の報告もほとんど見当たらない[10]ことから，石炭燃焼ボイラに適用するための溶射皮膜を総合的に評価する方法がない。

そこで，本章では石炭燃焼ボイラに適用する溶射皮膜の実験室的な評価方法を確立するため，現用のCr_3C_2-NiCr溶射皮膜をHVOFとAPSによって作製し，それら溶射皮膜の密着力，高温硬さ，耐摩耗，耐高温腐食などの特性を評価した結果について述べた。また，その結果に基づいて実験室評価法を提案した。

2. 実験方法

2.1 溶射方法と溶射条件

溶射方法としてHVOFは，スルザーメテコ社製溶射機のDJ1000およびDJ2700を使用した。また,皮膜特性を比較するため,島津工業社製溶射機のTPA1500を使用し，APS溶射を行った。(以下それぞれの溶射機で作製した皮膜をHVOF(DJ1000),HVOF(DJ2700)，APS(TPA1500)とする。)

表5.1に各々の溶射条件，溶射材料の組成および平均粒径を示した。

表5.1 溶射条件，溶射材料の組成および平均粒径

HVOF			APS	
溶射機材	DJ1000	DJ2700	溶射機材	TPA1500
燃料流量 : LPG ($\times 10^{-5}Nm^3 \cdot s^{-1}$)	117~125	117~125	電流(A)	800~850
酸素流量 ($\times 10^{-5}Nm^3 \cdot s^{-1}$)	500~517	400~417	電圧(V)	30~35
空気流量 ($\times 10^{-5}Nm^3 \cdot s^{-1}$)	667~708	583~633	Arガス流量 ($\times 10^{-5}Nm^3 \cdot s^{-1}$)	67~75
溶射材料供給流量 ($\times 10^{-5}Nm^3 \cdot s^{-1}$)	25	22	溶射材料供給流量 ($\times 10^{-5}Nm^3 \cdot s^{-1}$)	5.8
標準溶射距離(mm)	250	250	標準溶射距離(mm)	150

溶射材料製造メーカ	化学組成 (mass%)	平均粒径(μm)
FUJIMI INCORPORATED	$75Cr_3C_2$-25(80Ni20Cr)	23.5

2.2 皮膜断面組織観察と気孔率測定

溶射方法が決まれば溶射皮膜の断面組織と気孔率は適正な溶射条件が保持されたかを判定する有力な手段となる。特に耐食・耐摩耗の観点からは皮膜の緻密性が重要と考えられる。本章では以下の方法により溶射皮膜の断面組織観察と気孔率測定を実施した。試験片は，材質SS400，幅50mm，長さ50mm，厚さ4.3mmの平板上にHVOF(DJ1000，DJ2700)皮膜では，溶射距離250mm（溶射機メーカ推奨値：以下標準溶射距離とする。）および350mm，APS(TPA1500)皮膜では，150mm（溶射機メーカ推奨値：以下標準溶射距離とする。）および250mmで溶射膜厚300μmを目標に作

製した。その皮膜の断面組織観察のために，試験片をマイクロカッターで1/2に切断し，エポキシ樹脂に埋め込み，1μm粒径のダイヤモンド砥粒を用いてバフ研磨により表面を仕上げた。その断面を光学顕微鏡により皮膜のクラック発生の有無，皮膜の浮き上がり，基材と皮膜界面のブラスト材の残存状況を観察し，欠陥の有無を調査した。また，皮膜中の気孔および介在物は皮膜欠陥になるため，観察写真ではいずれも黒色で現れ，両者の区別は判別できないが，ここでは，混在割合を気孔率と定義し，光学顕微鏡により倍率105倍に統一して撮影し，画像処理ソフト（米国National Institute of Health社製NHI Image Ver1.62）を用いて画像解析により求めた。

次に，電子線マイクロアナライザ（EPMA）により溶射材料の溶融状況，溶射粒子間の密着状況，気孔や介在物（酸化物など）の分散状況を調査した。

2.3 基材との皮膜密着強さ

前項，皮膜組織と同様に溶射方法と溶射材料が決まれば，ほぼ所定の密着強さが得られるため，現用品のHVOFで作製したCr_3C_2-NiCr溶射皮膜の密着力を測定しておくことが重要であり，また前処理を含む不適切な溶射条件が適用されたか否かの判定にも有効と考える。

溶射皮膜と基材（SS400）との常温での密着強さを引張密着強さ試験およびせん断試験で評価した。両試験ともに応力負荷は，テスター産業社製(NTS-4700)引張試験機を用いて荷重負荷速度1mm/min. で測定した。

(1) 引張密着強さ試験

JIS H 8402「溶射皮膜の引張密着強さ試験方法」を参考に溶射皮膜面に接着剤を塗布し，引張用治具に固定して実施した。その模式図を図5.1に示す。

試験片は，JISに準拠して作製し，HVOF(DJ2700)皮膜とAPS(TPA1500)皮膜について，溶射距離が密着強さに及ぼす影響を調査した。溶射距離は，標準溶射距離と標準溶射距離＋100㎜の２条件で引張密着強さを評価した。

(2) せん断試験

溶射皮膜の密着強さは，皮膜または皮膜／基材界面での破壊応力が測定されるが，HVOF(DJ1000,DJ2700)皮膜では，測定する溶射皮膜と基材界面より接着剤が先に破壊（引張密着強さ：約90MPa）する場合があるため，接着剤強度を超える密着強さに対応する測定方法として，接着剤を使用しない，せん断力を溶射皮膜と基

材界面に負荷するせん断試験を実施した。図5.2にせん断試験の模式図を示す。試験片は,SS400の基材に厚さ500μmの溶射皮膜を施工し，平面研削盤により幅24mm×長さ1.5mmの溶射皮膜を残した試験片を作製した。

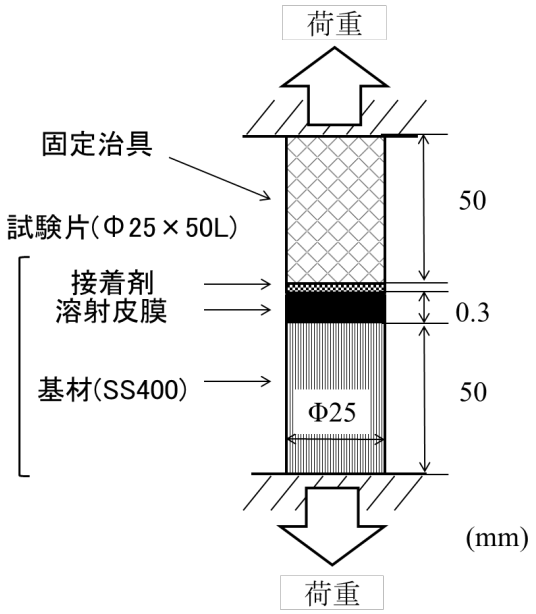


図 5.1　引張密着強さ試験の模式図

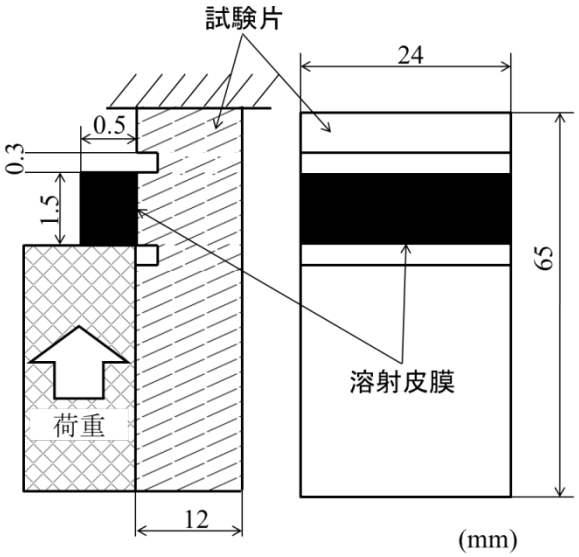


図 5.2　せん断密着強さ

2.4 ヒートサイクル試験

実機ボイラに施工された溶射皮膜の割れや剥離などの損傷は，起動停止や負荷変動などに伴い基材と溶射皮膜の熱膨張率差に伴う熱応力が加わることが一因と考えられる。そのため，溶射皮膜に実機運用範囲と同程度のヒートサイクルを負荷して皮膜の健全性をヒートサイクル試験で評価した。

試験片は，ボイラ管（材質火STBA21S，外径27mm，内径22mm）を長さ450㎜に切断加工後，その表面に溶射皮膜厚さを325，530，620，720μmに施工し長さ30mmに切断して作製した。

試験は電気炉大気中にて，室温→500℃（昇温速度0.17℃s^{-1},20分間保持）→炉外に取り出して大気冷却（500℃→室温，冷却速度約0.18℃s^{-1}）のヒートサイクルを10サイクル実施した。サイクル試験後の皮膜の割れや剥離を皮膜表面にエタノールを噴霧して損傷を確認し，損傷箇所を管周方向に切断して光学顕微鏡により皮膜の健全性を評価した。

2.5 皮膜の高温硬さ測定

現用品のHVOFで作製したCr_3C_2-NiCr溶射皮膜の常温硬さはおよそ960Hv程度[10]であるが，ボイラ伝熱面へ耐摩耗皮膜として利用する場合，伝熱管表面温度での皮膜硬さ(保持)が重要となるものの，公表されたデータは少なく本章では以下，日本工学製高温顕微硬度計（QM型）でビッカース硬さをJIS Z 2244に準じて10点測定し，平均値で評価した。試験片は，材質SS400，幅50mm，長さ50mm，厚さ4.3mmの平板上に溶射皮膜厚さ300μmを目標に施工し，幅5mm，長さ10mm，厚さ4.6mmに切断して作製した。測定条件は，4×10^{-3}Pa真空雰囲気中にて室温および100～500℃まで100℃間隔で加熱速度20℃／min，保持時間5分，試験荷重50g，荷重負荷時間30秒で測定した。

2.6 耐摩耗特性試験

(1) 摺動摩耗試験

現用品のHVOFで作製したCr_3C_2-NiCr溶射皮膜の基礎的な摩耗特性を把握するため，常温での摺動摩耗試験を実施した。スガ試験機社製スガ摩耗試験機（NUS-IS03）を用いて，試験片に#320エメリー紙を29.4Nの試験荷重で押し当てて，摺動回数400回ごとに試験片の重量変化を測定し，1600回まで実施した。耐摩耗性は，減量によって評価した。試験片は材質SS400，幅50mm，長さ50mm，厚さ4.3mmの平板上に膜厚500μmの溶射皮膜を施工して作製した。

(2) 高温エロージョン試験

前述のように実機では噴射蒸気に巻き込まれた燃焼灰の衝突摩耗（エロージョン）が想定される。溶射皮膜は溶融または未溶融粒子の積層する成膜過程より，積層粒子間の密着力に問題があり，ブラストエロージョン型の摩耗に弱点を持つと言われている[13]。特に高温環境では，皮膜特性の変化に対応してどの程度の特性を示すのか現用品でも不明な点が多い。本報では，HVOF（DJ1000）を用いて，摩耗材としてホワイトアルミナ（WA#180：平均粒径70μm）を利用して高温エロージョン試験を実施した。試験片は，ボイラ管（材質火STBA21S，外径27mm，内径22mm）を長さ75mmに加工し，その表面に溶射膜厚500μmを目標に溶射施工して作製した。試験片の温度は，試験面（溶射機側）の試験片下部から直径1.8mm，深さ7mmのキリ孔を設けて熱電対により測定し，実機使用環境である450℃を目標とするため，次の試験手順で実施した。試験開始前に試験片の予備加熱を溶射ガンか

らの燃焼火炎で加熱を行い，試験片温度が400℃に到達した後，溶射ガンにホワイトアルミナを供給して試験を開始した。図5.3に高温エロージョン試験の模式図および溶射ガンの移動パターンを示す。溶射ガンは，幅60㎜×高さ30mmの範囲を高さ方向に3mmピッチで移動させて表5.2の試験条件でブラストを行った。耐摩耗性は，試験片の減量をブラスト面積で除して試験片の単位面積あたりの減量を算出して評価した。

2.7 高温硫化腐食試験

実機では低O_2燃焼の影響で還元性雰囲気が生起し，硫化腐食の発生が想定されるため，新たに適用される耐食・耐摩耗溶射皮膜には耐硫化腐食性の付与も重要な項目である。ここでは，耐高温硫化腐食性評価の一環として現用品の硫化腐食特性を次のH_2-H_2S硫化腐食試験で調査した。

試験片は，ボイラ管（材質火STBA21S，外径27mm，内径22mm）を長さ20mmに切断加工し，その表面に溶射膜厚300μmを施工後1/2に切断したものと，無溶射施工のものを比較材として供試した。試験には，図5.4に示した試験装置を使用した。試験温度（500℃）までの昇温中はArガスを通気し，試験温度に到達後炉内温度が安定するまで1時間保持した後，Arガス雰囲気からH_2-1vol%H_2Sガスの試験ガスに切り替えて5時間保持，その後Arガスに切り替え，炉冷にて200℃まで降温するサイクルを5回繰返し，合計25時間の暴露試験を行った。

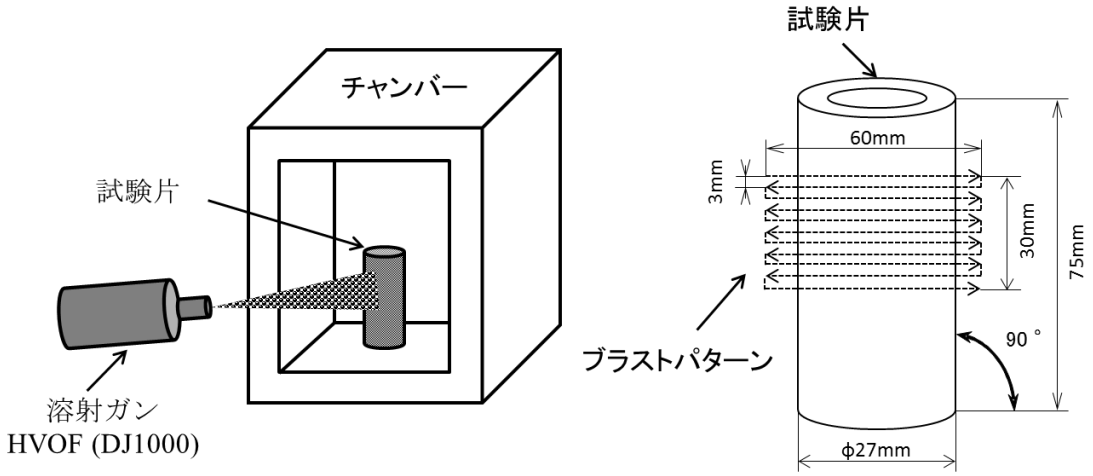


図 5.3 高温エロージョン試験模式図

表 5.2　高温エロージョン試験条件

	試験温度（≒450℃）
試験装置	DJ1000(HVOF)
噴射距離	300mm
試験片寸法	φ27mm×75mm
試験片角度	90°
ブラスト材（ホワイトアルミナ）	WA　#180
ブラスト材供給量	0.75～0.83g/s
ノズル移動速度	20mm/s
試験回数	3

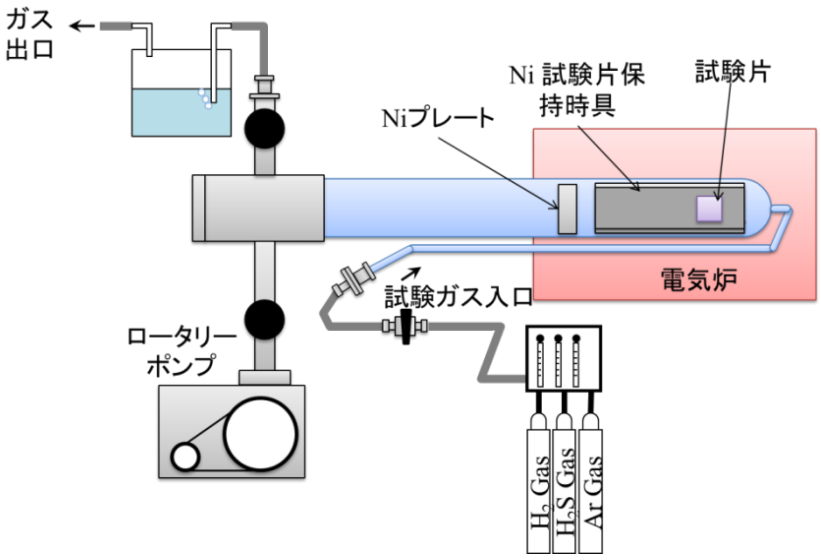


図 5.4　高温硫化腐食試験装置の模式図

3. 試験結果と考察

3.1 皮膜断面組織と気孔率

3.1.1 皮膜組織

(1) 光学顕微鏡観察

図5.5に溶射距離の異なる溶射皮膜の断面組織の観察結果を示した。(a),(b),(c)は各溶射方法の標準溶射距離で溶射した皮膜組織で,(d),(e)は標準溶射距離

より100㎜遠方から溶射した皮膜組織である。標準溶射距離で溶射した皮膜の組織は，いずれも皮膜中に割れ等は存在せず基材と密着しており，皮膜／基材界面に気孔や皮膜浮き上がり等の異常は認められなかった。また，皮膜割れについても観察されず組織観察上成膜に問題はないものと判断できる。

標準溶射距離で作製したHVOF(DJ1000,DJ2700)皮膜は，やや不明確であるが，僅かに黒色介在物または空孔が存在し，皮膜中に未溶融溶射粒子状の塊状粒子が認められるが，皮膜自体は緻密であった。また，HVOF（DJ2700）皮膜はHVOF（DJ1000）皮膜で見られた塊状粒子はより細粒化し緻密な組織を示したが，微細な黒色介在物が全体に分布していた。

一方，APS 溶射皮膜は溶射粒子が偏平したラメラ状の組織となり，やや大きな黒色介在物または空孔が皮膜全体に分布していた。

なお，溶射距離を遠方とした(d)，(e)では HVOF(DJ2700)，APS とも介在物や空孔が増加，粗大化する傾向にあったが，特に APS は顕著であった。

(2) EPMA分析結果

図 5.6 に HVOF(DJ2700)皮膜と APS(TPA1500)皮膜の EPMA による Ni，Cr，C，O の分布を調査した結果を示した。

HVOF(DJ2700)皮膜では島状の NiCr を埋めるようにＣが分布しており，バルクの NiCr にほぼ均一に C（炭化物）が分散している状況がうかがえた。また，層全体に O が分布しているが，所々，塊状に濃度が高くなっており空孔の存在を示唆していた。

一方，APS 皮膜はラメラ状組織の NiCr の分布と C の分布は大まかに分離できるが，その境界は不明確で，相互に拡散している状況がうかがえた。また，O は NiCr の分布と完全に一致しないものの，皮膜全体に鮮明に分布しており HVOF(DJ2700)皮膜に比較し，皮膜中に酸化物が多く存在することが確認できた。また，その酸化物近傍で特に O 濃度が高い位置が存在しており，これらは SEM 写真の結果と併せて，酸化物近傍に存在する空孔と確認された。

これら溶射皮膜組織の相違は HVOF と APS 溶射の違い[12)]に起因するものであると考えられる。すなわち，HVOF は火炎温度 3000℃前後，20～50μm 程度の溶射粒子を飛行速度 300～600m･s^{-1}前後で溶射するのに対し，APS は火炎温度が 10000℃近くに達し，40～150μm 程度の溶射粒子を飛行速度 150～300m･s^{-1}前後で溶射す

るため，APS 溶射は溶射時の熱影響が大きく，溶射粒子の酸化や Cr_3C_2 と NiCr の相互拡散が進行したものと考えられる。

Cr_3C_2-NiCr 溶射皮膜の高温耐摩耗性は，融点（1915℃）が高く硬度が大きい Cr_3C_2 の存在に期待しており，組織調査の結果からも相互拡散等による Cr_3C_2 消耗（変化）の少ない HVOF 溶射が優れていることが確認された。

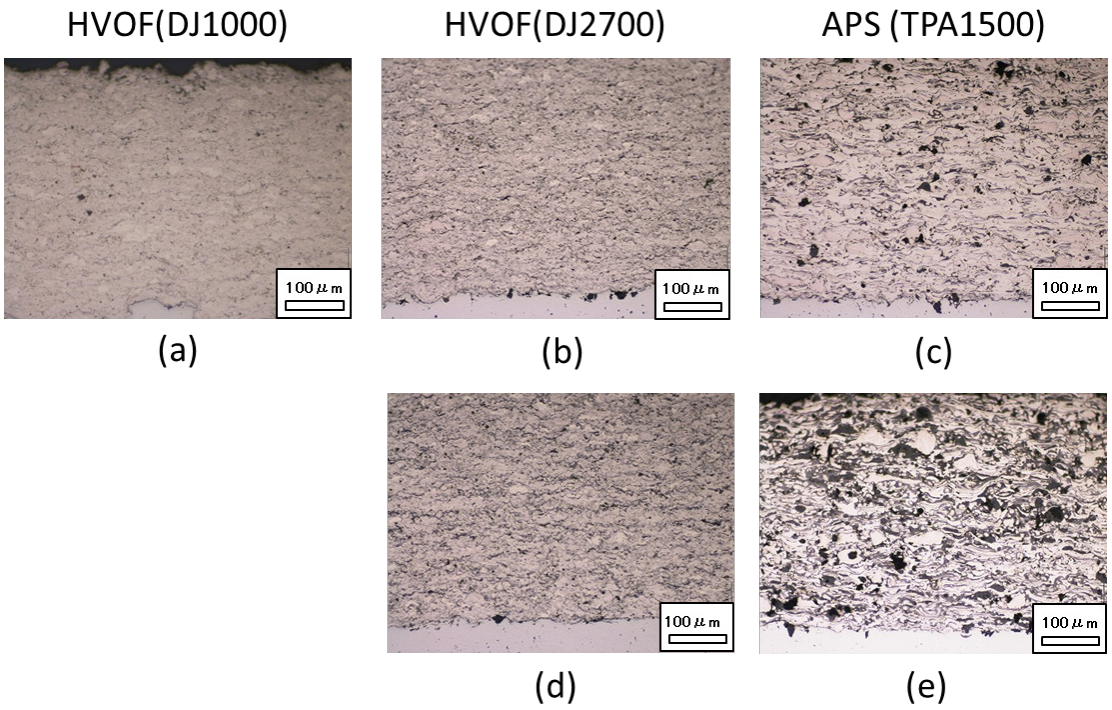
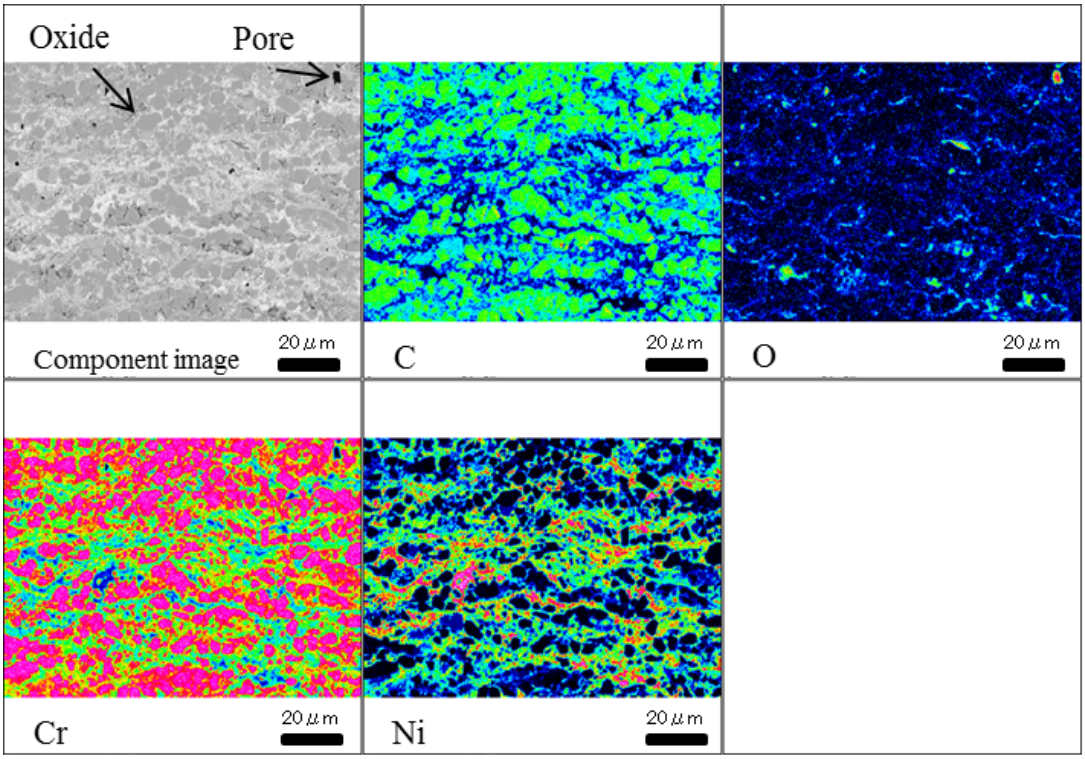
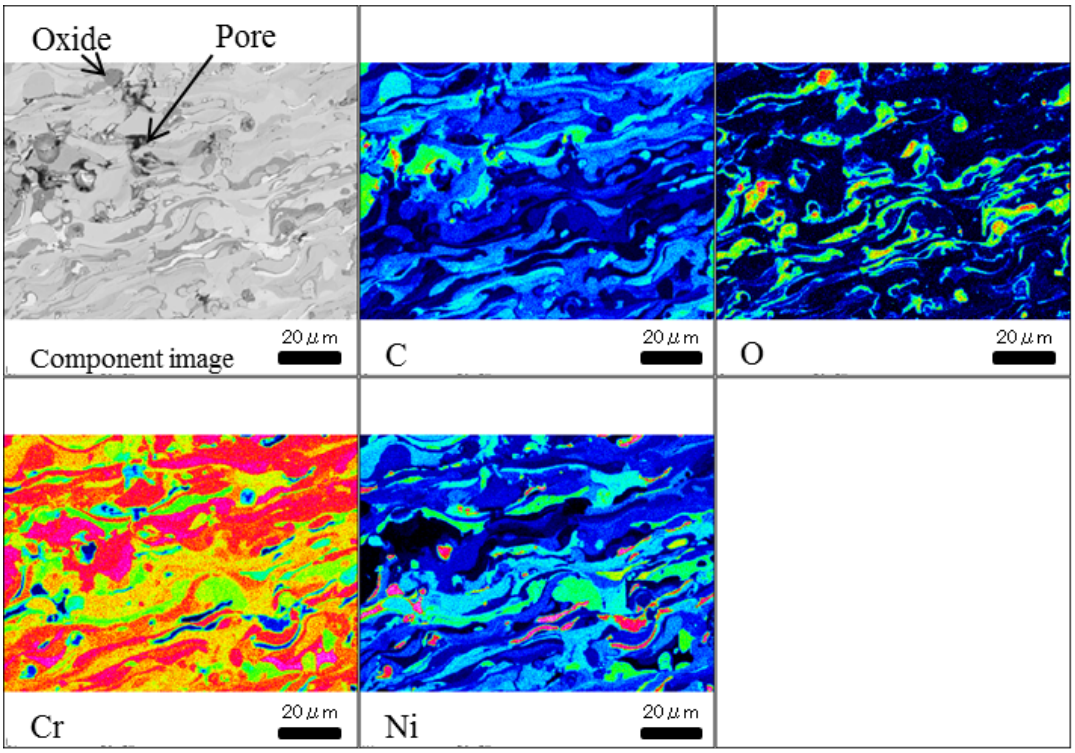


図5.5 溶射距離の異なる溶射皮膜の断面組織の観察結果



（a） HVOF(DJ2700)皮膜



（b）APS(TPA1500)皮膜

図 5.6　HVOF(DJ2700)皮膜と APS(TPA1500)皮膜の EPMA 面分析結果

3.1.2 気孔率

図5.5の溶射皮膜の光学顕微鏡写真から画像解析ソフトにより気孔率を解析し，結果を図5.7に示した。標準溶射距離のHVOF（DJ1000）皮膜およびHVOF(DJ2700)皮膜では気孔率は1%程度で,溶射距離を長くしたHVOF(DJ2700)皮膜でも気孔率はやや大きくなる程度で大きな差は見られなかった。一方，APS(TPA1500)皮膜は，HVOF(DJ1000,DJ2700)皮膜に比べ標準溶射距離で2%を超え，気孔率が2倍以上，標準溶射距離＋100mmの場合では4%を超え気孔率が4倍程度であった。

これら気孔率の違いは，前述のように HVOF では低温で比較的粒径が小さな溶射粒子を高速で溶射面に衝突させるため皮膜が緻密化したのに対し，APS は高温でやや大きな溶射粒子を十分に溶融させて溶射面に衝突させるため，空孔の巻き込みや酸化物が多くなり，結果として気孔率が大きくなったと考えられる。

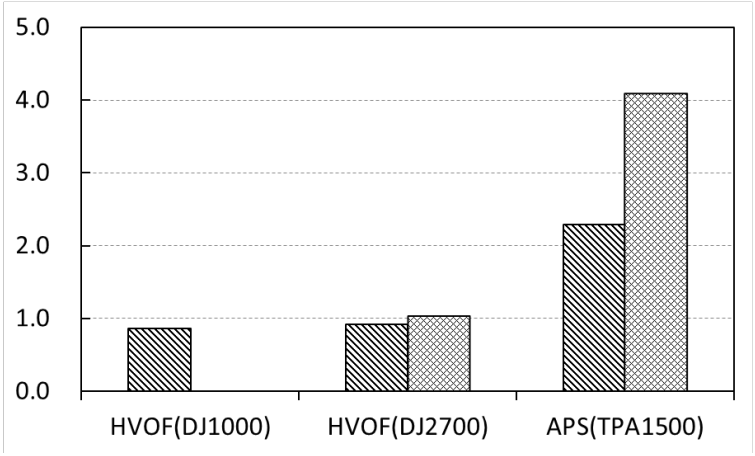


図5.7 溶射皮膜の気孔率測定結果

3.2 皮膜の高温硬さ

高温硬さ測定結果を図5.8に示す。硬さの平均値を棒グラフで示し，測定データの最大値および最小値を棒グラフ上に示した。いずれの溶射皮膜も温度上昇とともに硬さが低下する傾向を示した。測定データのバラツキは，APS(TPA1500)皮膜と比較して HVOFの方が大きい傾向を示した。これは，HVOF(DJ1000,DJ2700)皮膜中での未溶融のCr_3C_2粒の分布状態に起因している。すなわち，硬さ測定に用いる圧子の挿入位置にCr_3C_2粒の濃度が高ければ高い硬度になるが，NiCrの金属成分や気孔の濃度が高い領域では低い硬度を示す。

実機の使用温度域である300℃以上で要求される硬さはバラツキを考慮してもHVOF(DJ2700)皮膜の方がHVOF（DJ1000）皮膜より高いと判断できる。

一方,APS(TPA1500)皮膜ではHVOF(DJ1000,DJ2700)皮膜に比較してもともと硬度が低いのに加え，Cr_3C_2およびNiCrともに溶融したラメラ組織を呈していることからバラツキが小さくなったものと考えられる。

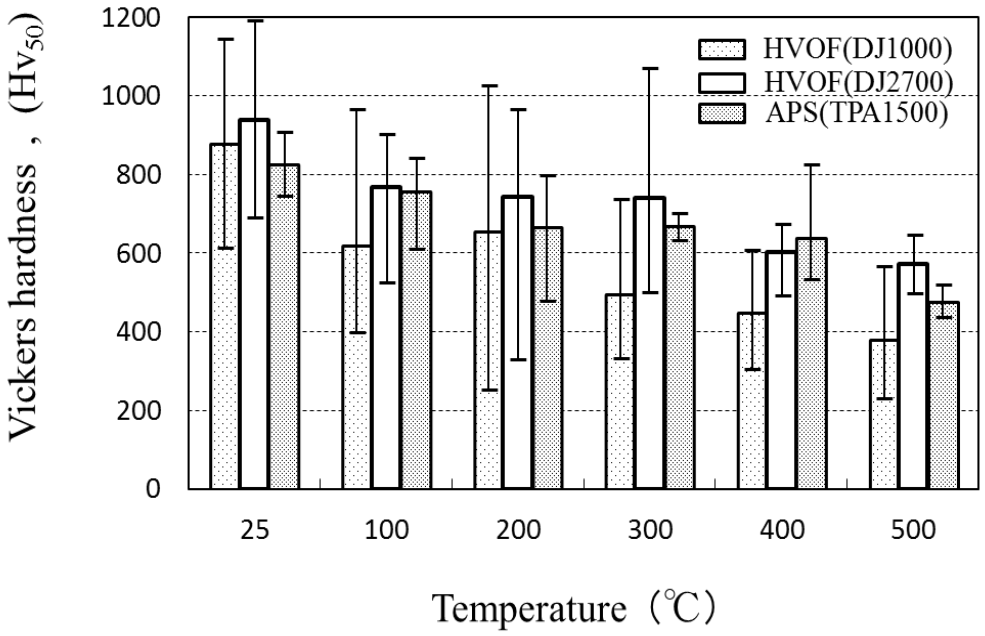


図 5.8 高温硬さ測定結果

3.3 基材との皮膜密着強さ

(1) 引張密着強さ試験

引張密着強さの試験結果を図5.9に示す。標準溶射距離の場合におけるHVOF(DJ2700)皮膜とAPS(TPA1500)皮膜を比較すると,HVOF(DJ2700)皮膜は87.5MPaであり，APS(TPA1500)皮膜（35.7MPa）と比較して約2.5倍の引張密着力を示した。

一方,標準溶射距離+100mmとした場合では,HVOF(DJ2700)皮膜は43.3MPaであり，APS(TPA1500)皮膜の29.8MPaと約1.5倍の密着力の差であった。また，標準溶射距離と標準溶射距離＋100㎜との密着力の比較では,HVOF(DJ　2700)皮膜では半減し，APS(TPA1500)皮膜では約17％減少したが，いずれの場合でも，皮膜の剥離は皮膜／基材界面で起きていた。

以上，皮膜の引張密着力はAPS皮膜に比較して　HVOF(DJ2700)皮膜が大きいことが確認されたが，HVOF(DJ2700)皮膜の密着力が大きいのは，前述のように，未溶融に近い硬い小粒子が高速で基材に衝突し積層されるためと考えられる。

また,皮膜の密着性は,溶射距離を標準条件(250mm)より100mm長くするとAPS,HVOF(DJ2700)とも大幅に低下することが判明した。この原因として溶射粒子の基材への衝突速度低下や溶射中の酸化等による介在物の増加などが考えられる。この溶射距離と皮膜密着力の関係は実機伝熱面へ手動で溶射する場合を想定すると大変重要であるが，標準溶射距離に対し現場で＋（あるいは－）100mmの範囲で溶射距離を確保するのは困難なため，実用時工場施工皮膜に比較し現場施工皮膜の劣化が早いケースがしばしば発生する一因にもなっているのではないかと推定される。これらの結果を基に今後はさらに距離範囲（標準溶射距離±）と溶射皮膜の関係を把握していくことが必要と考える。

なお，本章では溶射直後（未使用品）の皮膜密着性について評価したが，実用時を想定すると経年的な劣化をどのように評価するか，また長時間加熱後の溶射皮膜の密着性の測定や，川原ら[13)]が実施しているような炉内での直接伝熱面溶射皮膜の密着力測定の検討も必要と考えられる。

(2) せん断試験

せん断試験結果を図5.10に示す。前記の引張密着力と同様にHVOF皮膜はAPS皮膜より密着力が高くなる傾向が得られた。HVOF皮膜のせん断強さは，高出力のHVOF(DJ2700)皮膜で104MPa，低出力のHVOF(DJ1000)皮膜で93MPa，APS(TPA1500)皮膜で56.8MPaであった。各試験片の皮膜の剥離は，皮膜／基材界面で起きていた。本試験方法は，引張試験のように接着剤に由来する試験結果のバラツキを排除するため実施したものであるが,皮膜剥離機構は本質的に異なると考えられる。また，溶射ハンドブックによる溶射皮膜の密着力評価[14)]では引張試験による密着力は，せん断試験による密着力の方がやや大きくなる傾向があり，今回の試験結果とよく一致している。

溶射皮膜の密着力を比較的簡便な引張試験で評価するか，あるいは試験片加工にやや難点のあるせん断試験で評価するかは難しい選択であるが，前述のように溶射条件（溶射距離）と皮膜密着性の正確なデータを得るには試験結果にバラツキの少ないせん断試験が適当と判断した。

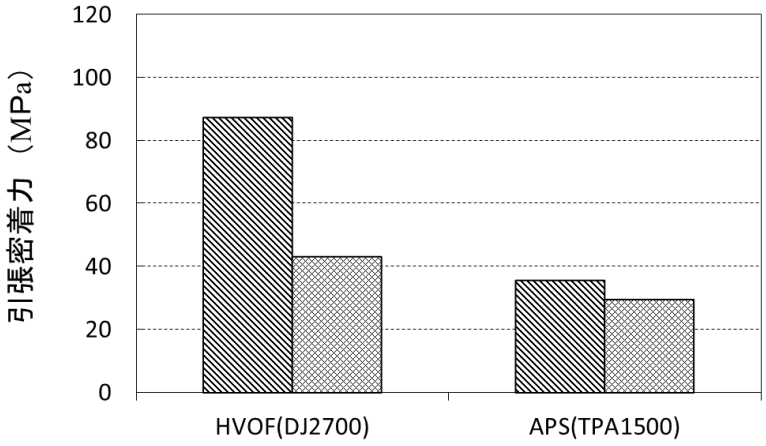


図5.9 引張密着力強さ試験結果

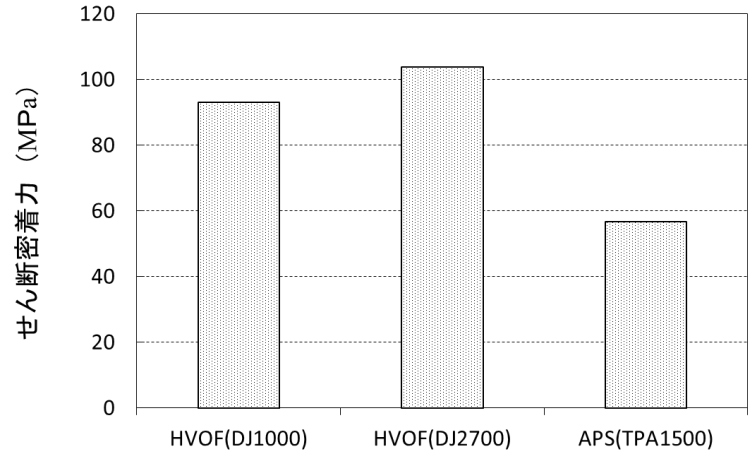


図5.10 せん断密着力試験結果

3.4 ヒートサイクル試験

図5.11にHVOF(DJ2700)皮膜に対するヒートサイクル試験後の試験片外観および溶射層の断面組織を観察した結果を示す。観察位置は，試験片表面にエタノールを噴霧し，目視によりクラック（き裂）が認められた位置で切断した周方向の断面とした。溶射皮膜の剥離や脱落は認められなかったが，膜厚が 500μmを超えるとクラックが発生しやすい傾向にあった。また，クラック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クラック内に侵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た。

一方，APS(TPA1500)皮膜は，すべての試験片でクラックは認められなかった。このことから，ヒートサイクルによる皮膜割れに対する感受性は気孔率と相関があり，気孔率の高い皮膜は，引張密着強さも小さく，粒子間結合力が弱いため，気孔が応力に対して緩衝作用を及ぼし，結果として皮膜組織に靭性を与えていると考えられる。

以上，ヒートサイクル試験では，実用上最も問題となる溶射皮膜とクラック発生の関係を把握でき，今後，高温耐食・耐摩耗溶射皮膜を選定する上での最重要試験であると考える。

3.5 耐摩耗，耐エロージョン特性評価

3.5.1 摺動摩耗

摺動試験結果を図5.12に示す。いずれの皮膜においても試験回数の増加とともに直線的に減量する傾向を示した。HVOF（DJ1000，DJ2700）皮膜はAPS(TPA1500)皮膜と比較すると1/3程度の摺動摩耗量を示した。これは，図5.7の気孔率から分かるように,HVOF(DJ1000,DJ2700)皮膜は0.91％以下とAPS(TPA1500)皮膜より２倍以上気孔率が小さく，緻密な皮膜が形成し，粒子間結合力が高い皮膜が形成されているためと考えられる。また，高硬度のCr_3C_2粒子が未溶融で均一に分散しているために平面における耐摩耗性が向上していることも影響していると考えられる。

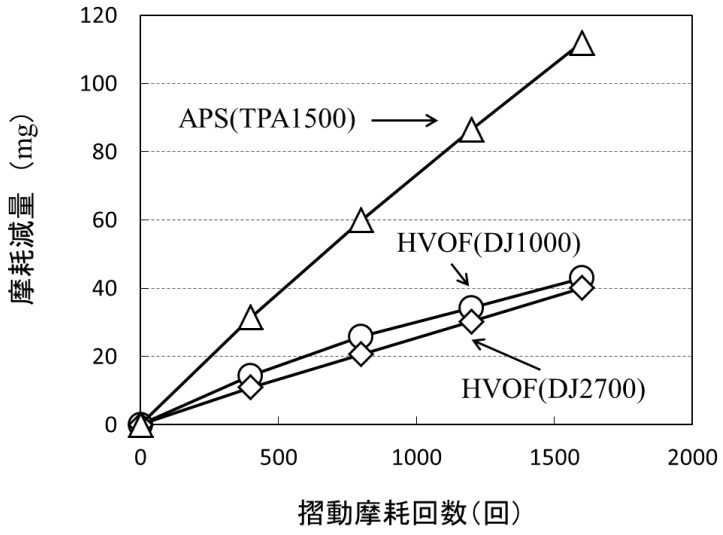


図5.12 摺動摩耗試験結果

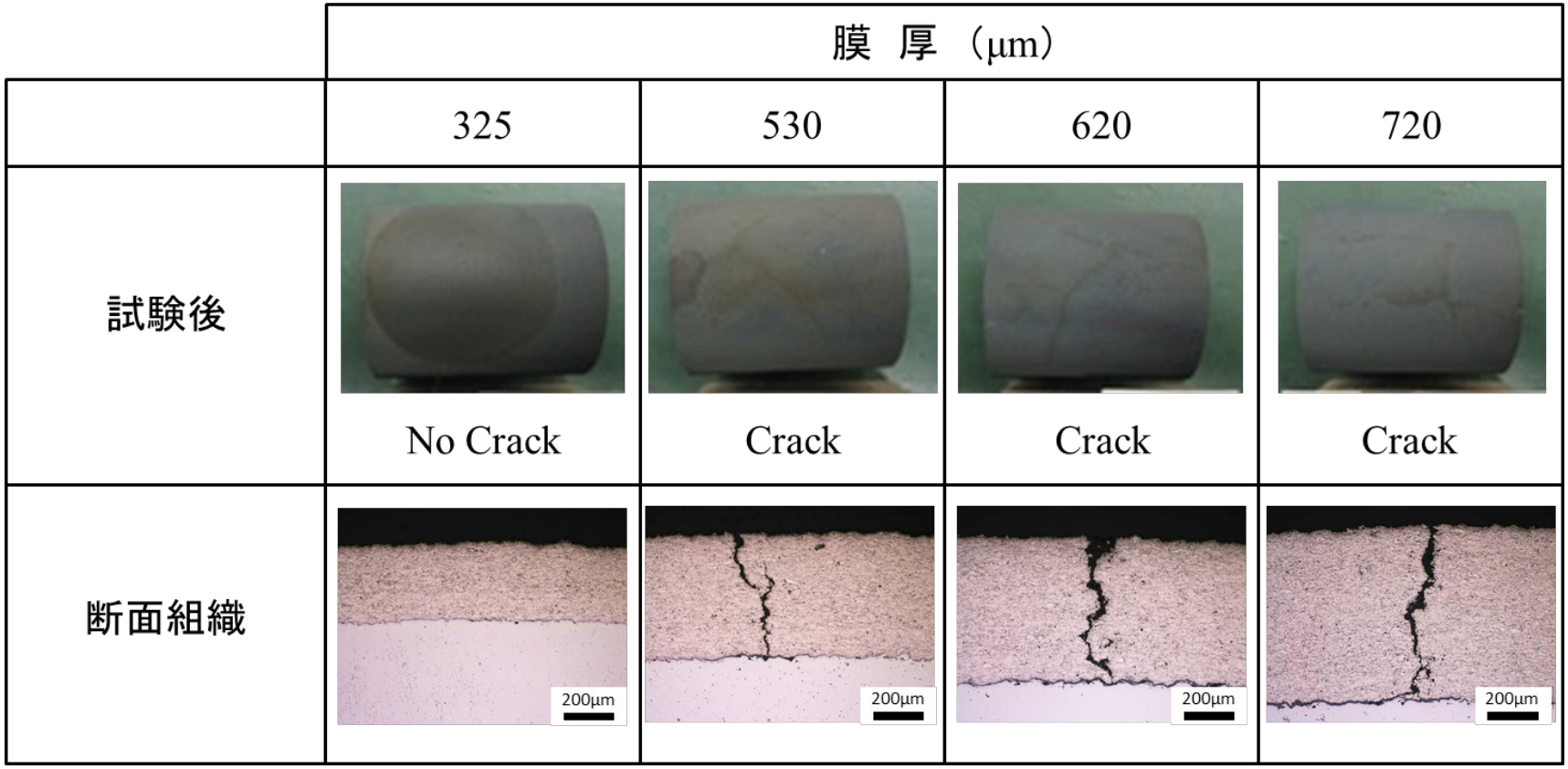


図 5.11 ヒートサイクル試験後の溶射皮膜の割れ状況

3.5.2 高温エロージョン

図5.13に高温エロージョン試験後の単位面積あたりの減量結果を示す。各試験片の減量ならびにブラスト面積はHVOF(DJ1000)皮膜=3.1358g(8.30cm^2), HVOF(DJ2700)皮膜=2.5958g(8.36cm^2) , APS(TPA1500)皮膜=4.5483g(8.29cm^2) であった。すなわち, APS(TPA1500)皮膜はHVOFで作製された皮膜より摩耗する傾向がある。試験後の各試験片の表面を目視により観察すると, HVOF(DJ2700)皮膜のみ残存が確認できた。

また, 単位面積あたりの減量結果から試験片の減肉深さを次式により算出した。

試験片の減肉深さ　$t = W/\rho A$

ここで,

W：試験片の減量

A：ブラスト面積

ρ ：CrC-NiCr溶射皮膜の比重＝7.16

(Cr_3C_2の比重[15] ＝6.68,80Ni20Crの比重＝8.6より算出) とする。

その結果, 試験後の減肉深さ(t)は, HVOF(DJ1000)＝528μm, HVOF(DJ2700)＝ 434μm, APS＝767μmに相当する。初期皮膜厚さから試験後の減肉深さを差し引くとHVOF(DJ1000)=-43μm,HVOF(DJ2700)=116μmおよびAPS=-217μmとなり, 試験後の目視よる観察結果と一致し, 気孔率が小さい, 緻密な皮膜特性に相関があると認められる。

このことは, 常温での摩耗機構ではあるが, Bitter[16],Finnieら[17]によれば, 軟質材（延性材料）は低角度側の依存性を示し, 材料表面の一部が切削除去されることによる摩耗機構に対し, 硬質材（脆性材料）は高角度側の依存性を示し, 衝突粒子による材料表面の変形が進行する摩耗機構であるとし, Hutchings[18], 岡崎ら[19]はそれを支持している。

本試験は, 試験片温度450℃を目標に噴射距離を調節し, 400℃～480℃の範囲で実機の伝熱管表面温度域で実施したもので, 高温硬さ特性で明らかなように, 溶射皮膜も温度上昇に伴い軟化し, かつ, 噴射蒸気の直接的影響（噴射蒸気は温度593K(320℃), 流速604m･s^{-1}で極めて高速流）に加え, 噴射蒸気に巻き込まれて飛来する燃焼灰の大きさ, 重量, 衝突角度ならびに速度は一定でなく, 実機現象は

極めて複雑であるが，切削型摩耗機構ではないかと考える。

しかしながら，このような実機条件を再現するには大掛かりな装置が必要となる。本試験は高温でのブラストエロージョン特性を把握するため新規に採用したもので，試験温度の制御やブラストに用いる衝突粒子径，衝突速度，高温硬さとの関係など実機との対応でいくつかの検討すべき課題もあるが，高温域で耐食・耐摩耗溶射皮膜のブラストエロージョン特性を把握する試験方法として有用と考える。

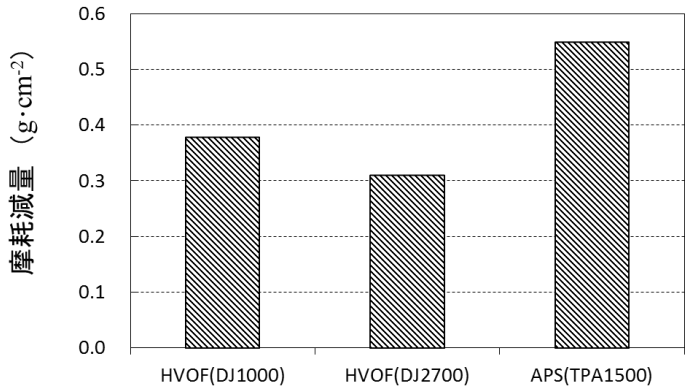


図5.13 高温エロージョン試験結果

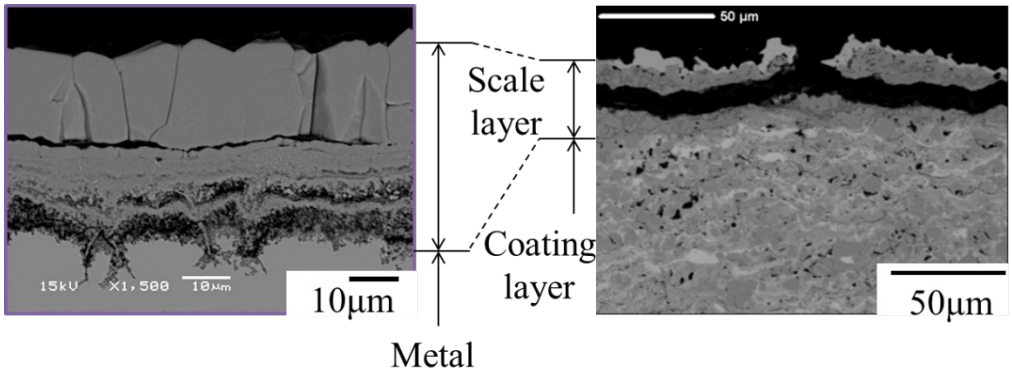
3.6 高温耐食性評価

（H_2-H_2Sガスによる高温硫化腐食試験）

図5.14に試験後の断面組織観察結果を示す。火STBA21Sは40～50μmの顕著な腐食スケール（硫化物層）が生成しているのに対し，HVOF溶射皮膜は表層に20μm程度の腐食変質層が生成している程度で溶射層内へのS分の侵入も見られなかった。このことは，気孔率が小さく，緻密な組織となっているため，皮膜中に腐食性ガスが侵入できなかったことを示唆している。その腐食変質層の腐食状況をエネルギー分散型X線分析（EDS）により元素分布を調査した結果を図5.15に示したが，試験片表面にNiリッチ層を形成しており，その直下にCrリッチな硫化物が層状に形成していた。これらは，溶射皮膜と試験ガスの反応によって形成された腐食層である。以上のように現用のCr_3C_2-NiCrは基材である火STBA21Sに比較して優れた耐高温硫化腐食性を有することが確認された。これは，Cr_3C_2が腐食に対して安定なこととバインダーとして加えられたNiCrが耐食性に良好であったことを示

している[20]。

本試験方法は石炭燃焼ボイラへ適用する耐食・耐摩耗溶射皮膜の耐食性評価に活用していく所存である。



（a） 火STBA21S材　　（b）Cr_3C_2–NiCr溶射皮膜

図5.14 高温硫化腐食試験後の断面観察結果

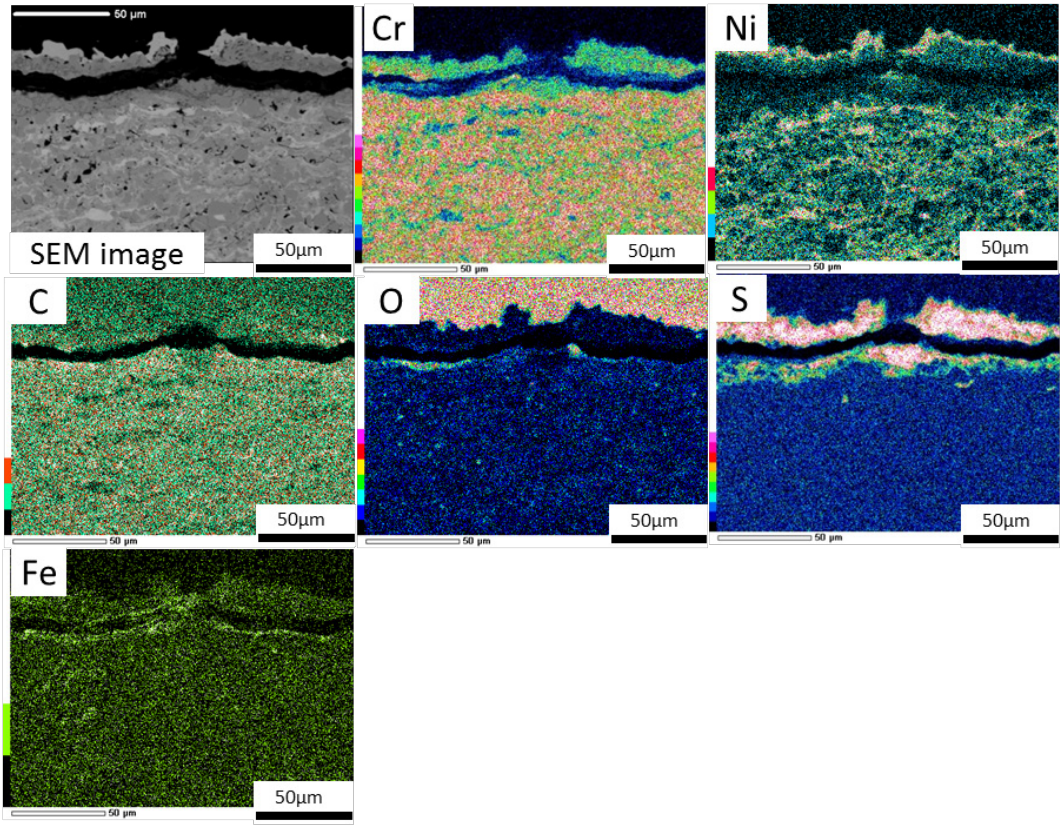


図5.15 高温硫化腐食試験後の断面EDS面分析結果

4. 結言

微粉炭燃焼ボイラにおける高温硫化腐食と摩耗により複合損傷対策として，より信頼性の高い溶射材料開発の一環で，現用品の HVOF による Cr_3C_2-NiCr 皮膜を主対象に皮膜の基礎特性（組織，気孔率，硬さ，密着性，耐摩耗性）試験やヒートサイクル試験，高温エロージョン試験，高温腐食試験等を実施した。各試験の結果をとりまとめると以下のとおりである。

（１） HVOF による Cr_3C_2-NiCr 溶射皮膜は APS による Cr_3C_2-NiCr 皮膜に比較して緻密で，硬度が高く優れた密着性を示したが，HVOF および APS ともに溶射距離が長くなると皮膜中の酸化物等や空孔が増加し，密着性も低下することが確認された。特に HVOF は密着性の低下が顕著であり，膜質管理上，実機溶射時の大きな課題であることが確認された。

（２） 実機条件を考慮したヒートサイクル試験の結果，現用品は膜厚 500μm 以上でクラック発生が確認された。溶射皮膜のクラック発生は実用上極めて重要な問題であり，ヒートサイクル試験の実施はこの種溶射皮膜の特性評価に不可欠と考える。

（３） HVOF 溶射機(DJ1000)を使用して簡易的な高温ブラストエロージョン試験を実施した。本試験方法と実現象との相関性は今後検証する必要はあるものの，試験条件の改善，改良を実施すれば，高温での耐食・耐摩耗溶射皮膜の相対的評価には有効と判断した。

（４） 溶射皮膜の高温耐食性評価として実機腐食現象（硫化腐食）を参考に，H_2-H_2S による高温硫化腐食試験を実施した。基材である火 STBA21S は顕著な高温硫化腐食を発生したのに対し，現用品の Cr_3C_2-NiCr 溶射皮膜は表層に僅かに腐食層が生成する程度で，その耐食性（耐硫化腐食性）差を十分に評価できた。

以上，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 Cr_3C_2-NiCr 溶射皮膜を主対象に各種試験を実施し，新溶射材料開発の指針と評価方法に対する検討項目を明らかにすることができた。

今後は今回得られた結果を基に，まず新規耐食・耐摩耗候補材料の実験室的評価を行い，その後実機での実証試験を経て実用化を図る予定であるが，溶射皮膜の経年劣化把握も重要な課題であり，その評価方法についても同時に検討する所存である。

参考文献

1) M.Sasaki,F.Kawakami,C.Konami and M.Ishida：Proceedings of 13th International Thermal Spray Conference(ITSC’92),ASM Intern-ational,pp.165-170(1992).

2)H.Fukumoto,H.Shimizu,N.Yamashita and Y.Shimizu：Proceedings of 14th International Thermal Spray Conference(ITSC’95),ASM International,pp.21-26(1995).

3) C.J.Li,K.Sonoya,G.C.Ji and Y.Y Wang:Proceedings of 15th International Thermal Spray Conference(ITSC’98),ASM International,pp.287-292(1998).

4) D.J.Reardon,R.Mignogna and F.N.Longo:Thin Solid Films,83,pp.345-351(1981).

5) D.L.Houck and R.F.Cheney,Thin Solid Films,118,pp.507-513 (1984).

6) P.Sahoo,Powder Metallurgy,24,pp.73-78(1993).

7) 福田祐治：火力原子力発電,vol.56,pp.723-729(2005).

8) 富田友樹,高谷泰之,谷知美,原田良夫：高温学会誌, vol.26,pp.248-253(2000).

9) 例えば, 上道良太,山本健介,梶ヶ谷一郎,西村信一,田中完一,乾泰士：火力原子力発電,vol.55,pp.618-624(2004).

10) 例えば, 林田敏雄,古江敏彦,宮崎征朗,今泉幸男,戸倉茂,大塚伸夫,丸山信幸：材料と環境1996,pp.419-420(1996).

11) 上野和夫：溶射, vol.37,pp.183-190(2000).

12) 中森正治,相坂隆行,吉川文人,高橋智,吉葉正行：Zairyo-to-Kankyo, vol.52, pp.650-655(2003).

13) 川原雄三,佐々木宏二, 中川裕二：腐食防食協会第43回材料と環境討論会, pp.195-198(1996).

14) 日本溶射協会：溶射技術ハンドブック, pp.534(1998).

15) 日本溶射学会：溶射技術入門, pp.216(2012).

16) J.G.A.Bitter：Wear6,pp.5-21(1963).

17) I.Finnie：Wear3,pp.87-103(1960).

18) I.M.Hutchings：Wear70,pp.269-281(1981).

19) 岡崎章三,長谷川潔,高森誠, 清重正典：日本機械学会論文集A編,vol.56, No.527,pp.1668-1671(1990).

20) 京将司：高温学会誌, vol.37,pp.250-256(2011).

第６章　耐高温硫化腐食･耐摩耗溶射材料の開発と実験室的評価

1. 緒言

これまで高温硫化腐食対策として 50mass%Ni-50mass%Cr の溶射材料を大気プラズマ溶射（APS）を用いて溶射施工する方法があるが，耐摩耗性に問題がある。また，燃焼灰などによるエロージョン対策として，Cr_3C_2-25mass%NiCr(Ni:Cr=80mass%:20mass%，以下 Cr_3C_2-NiCr とする)を高速フレーム溶射（HVOF）にて溶射施工する方法が採用されている[1)]。

しかしながら，微粉炭燃焼ボイラでは，高温硫化腐食およびエロージョンが複合的に作用するため，材料にとっては過酷な環境で，2 年程度でメンテナンスを余儀なくされている[2)]。そのため，伝熱管の寿命延長を図るべく，現用の Cr_3C_2-NiCr 溶射皮膜の耐久性改善や新規溶射材料の開発が期待されている。

高温硫化腐食に対しては,一般に金属材料中の Cr 量を増加させることにより耐食性が向上することから,溶射皮膜においても Cr 量を増加することにより耐食性が向上すると考えられ，現用の Cr_3C_2-NiCr 溶射材料の Cr 量を増加させた組成量を検討した。

サーメット溶射材料粉末では，製法，粒度，成分が同じであっても粉末特性，溶射特性および皮膜特性が大きく異なるとされている[3)]。また，Cr_3C_2-NiCr のような炭化物サーメットは，炭化物が高温の耐酸化性雰囲気で分解を生じやすく，溶射時に物性変化を起こすと特性が低下するため，溶射法，溶射条件などの確立が重要となる[4)]。そのため，第 5 章で炭化物サーメット活用のための最適な溶射方法ならびに溶射条件を微粉炭燃焼ボイラの使用環境を想定した溶射皮膜の評価方法を提案した。ボイラ燃焼ガス環境での腐食と摩耗現象は J.Stringer[5)]が指摘しているように相互に関連しており，ボイラ伝熱管の損傷対策として溶射を採用する場合，耐食性または耐摩耗性の両者に着目して，使用環境に合致した溶射材料および溶射方法を選定する必要がある。

そこで，本章では，現用の Cr_3C_2-NiCr 溶射皮膜の持つ耐エロージョン性を維持しつつ，かつ，高温硫化腐食に対する防食性を向上させた溶射材料を開発し，新規耐食・耐摩耗候補材料の溶射皮膜の作製ならびに皮膜の密着強さ，耐摩耗性，

耐高温腐食性などの諸特性を第 5 章で得られた結果を基に，実験室的に評価を行い，実機に適用する前段階の実機耐久試験を行う候補材料の選定を行った結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 溶射方法と溶射条件

表 6.1 に溶射条件，溶射材料の組成および平均粒径を示した。溶射方法として HVOF の一種であるスルザーメテコ社製溶射機の DJ2700 を使用した。溶射材料は市販の Cr 粉末 50mass%、Ni 粉末 50mass%および炭化クロム粉末（Cr_3C_2）を組成比 65～75mass%Cr_3C_2 に対し，有機媒体との混練の後，造粒焼結し，平均粒径の異なる 23.5 および 34.0μｍの 2 種類の粒径に分級して溶射粉末を作製した。(以下試験片記号 AA～BB をそれぞれ開発材 AA～開発材 BB とする。)

また，比較材として同様の手順により現用の 25mass%(80mass%Ni-20mass%Cr)を作製し，平均粒径 23.5μｍの粒径に分級した。(以下現用材 CA とする。)

表 6.1 溶射条件および試験片記号

溶射方法および溶射機材	HVOF (DJ2700)	
燃料流量： LPG ($\times10^{-5}Nm^3\cdot s^{-1}$)	117~125	
酸素流量 ($\times10^{-5}Nm^3\cdot s^{-1}$)	400~417	
空気流量 ($\times10^{-5}Nm^3\cdot s^{-1}$)	583~633	
溶射材料供給流量 ($\times10^{-5}Nm^3\cdot s^{-1}$)	22	
標準溶射距離 (mm)	250	
組成量 (mass%)	溶射材料の平均粒径(μm)	試験片記号
$65Cr_3C_2$-35(50Ni50Cr)	23.5	AA
	34.0	AB
$75Cr_3C_2$-25(50Ni50Cr)	23.5	BA
	34.0	BB
$75Cr_3C_2$-25(80Ni20Cr)	23.5	CA

2.2 皮膜断面組織観察と気孔率測定

第5章で現用材CAの最適溶射方法および条件は，HVOF（DJ2700）が優れていたことから，現用材料の組成からCr量を増加させたことによる溶射皮膜の形成可否について評価するため，第5章2.2項に示した方法で実施した。

2.3 基材との皮膜密着強さ

第5章2.2項に示した方法で以下の試験を実施した。

（1） 引張密着強さ試験

（2） せん断試験

接着剤を使用しないせん断強さを溶射皮膜と基材界面に負荷することにより，接着剤強度を超える密着強さに対応する測定方法として実施した。　試験片は，SS400の基材に厚さ500μmの溶射皮膜を施工し，平面研削盤により幅24mm×長さ1.5mmの溶射皮膜を残した試験片を作製した。

2.4 ヒートサイクル試験

試験片は，ボイラ管（材質火STBA21S，外径27mm，内径22mm）を長さ450mmに切断加工後，その表面に溶射皮膜厚さを300，500，600，700μmに施工し長さ30mmに切断して作製した。

試験は電気炉大気中にて，室温→500℃（昇温速度0.17℃s^{-1}： 20分間保持）→炉外に取り出して大気冷却（500℃→室温，冷却速度約0.18 ℃s^{-1}）のヒートサイクルを10サイクル実施した。サイクル試験後の皮膜の割れや剥離を皮膜表面にアルコールを噴霧して損傷を確認し，損傷箇所を管周方向に切断して光学顕微鏡により皮膜の健全性を評価した。

2.5 皮膜の高温硬さ測定

第5章2.5項に示した方法で実施した。

2.6 耐摩耗特性試験

第5章では，試験片に衝突させるブラスト角度を90°として試験したが，実機のウォールブロワから噴射される蒸気および噴射蒸気に巻き込まれた燃焼灰の衝突摩耗（エロージョン）が想定されるが衝突する角度は90°で衝突することは稀であり，実機の複雑な衝突角度を再現することは困難である。しかし，実機損傷管のエロージョンを受けて減肉した箇所の管断面観察から管水平方向に対し減肉角度を計測すると概ね衝突角度60°程度であったことからブラスト角度を変更した。

図6.1に示した常温および高温ブラストエロージョン試験の模式図および溶射ガンの移動パターンを示し，表6.2に示した試験条件でブラストを行った。また，一般的に耐摩耗性把握のために用いられている摺動摩耗試験による特性と比較検討し，耐摩耗性を評価する。

試験片は，材質SS400，幅50mm，長さ50mm，厚さ6.0mmの平板上に溶射皮膜厚さ500μmを目標に溶射皮膜を施工して作製した。

（1） 常温ブラストエロージョン試験

摩耗材として常温エロージョン試験ではホワイトアルミナ（WA#180：平均粒径65μm，WA#500：平均粒径25μm）を衝突させた。

（2） 高温ブラストエロージョン試験

摩耗材として高温エロージョン試験では電気炉内で約450℃の試験片温度を保持し，ホワイトアルミナ（WA#180：平均粒径65μm）を衝突させた。試験片の温度は，試験面（溶射機側）の試験片背面から直径1.8mm，深さ5mmのキリ孔を設けて熱電対により測定し，実機使用環境である450℃を目標とするため，次の試験手順で実施した。

試験開始前に試験片の予備加熱を溶射ガンからの燃焼火炎で加熱を行い，試験片温度が400℃に到達した後,溶射ガンにホワイトアルミナを供給して試験を開始した。溶射ガンは，幅80㎜×高さ9mmの範囲を高さ方向に3mmピッチで移動させてブラストを行った。耐摩耗性は，試験片の減量にて各溶射皮膜を相対評価した。

（3） 摺動摩耗試験

複雑な実機エロージョン条件を模擬することは困難であることからブラストエロージョン型の摩耗を想定した常温および高温ブラストエロージョン特性の把握による耐摩耗性を評価することとするが，実機に適用する皮膜の選定において，摩耗形態の異なる摺動摩耗に対する特性も把握する必要があると考えられる。そこで，溶射皮膜の一般的な摩耗特性を把握するため，常温での摺動摩耗試験を実施することとした。第5章2.6項に示した方法で実施した。

2.7 高温硫化腐食試験

第5章示した高温硫化腐食試験装置を用いて，各溶射皮膜の耐食性をH_2-H_2S硫化腐食試験で調査した。

試験片は，ボイラ管（材質火STBA21S，外径27mm，内径22mm）を長さ20mmに切断加工し，その表面に溶射膜厚300μmを施工後，1/2に切断したものを供試した。試験温度は，実機使用環境に近い500℃で行った。試験手順は次の通りである。

試験温度である500℃までの昇温中はArガスを通気し,試験温度に到達後炉内温度が安定するまで1時間保持した後，Arガス雰囲気からH_2-1vol%H_2Sガスの試験ガ

スに切り替えて5時間保持，その後Arガスに切り替え，炉冷にて200℃まで降温するサイクルを5回繰返し，合計25時間の暴露試験を行った。

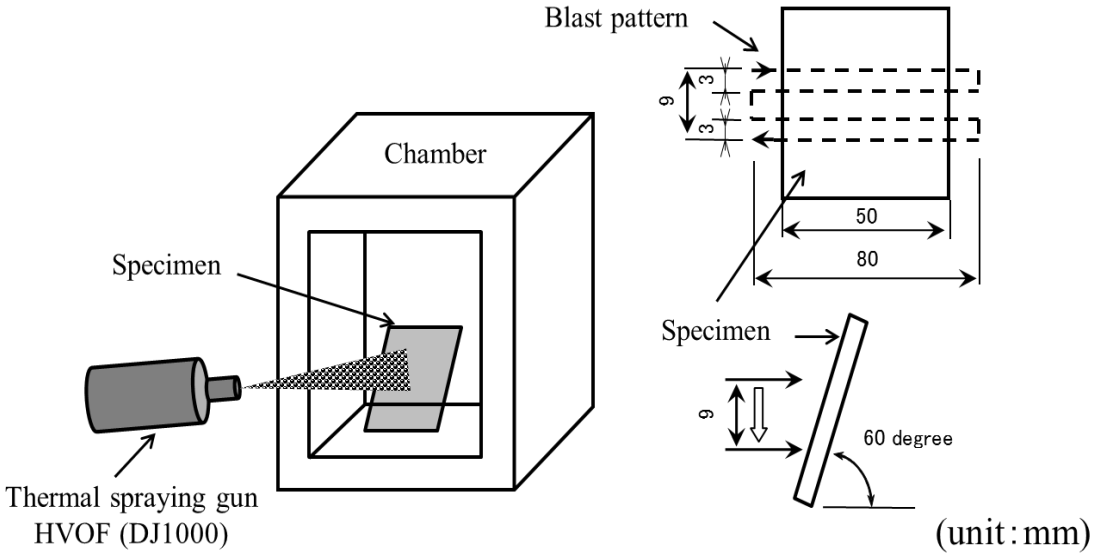


図6.1 常温および高温ブラストエロージョン試験装置および試験片配置・ブラストパターンの模式図

表6.2 常温および高温エロージョン試験条件

	常温ブラスト エロージョン試験	高温ブラストエロージョン試験（≒450℃）
試験装置	ハンディブラスタ	DJ1000(HVOF)
噴射距離(mm)	300	300
試験片寸法(mm)	50×50×6^{t}	50×50×6^{t}
試験片角度(°)	60	60
ブラスト材（ホワイトアルミナ）	WA #180	WA #180, WA #500
ブラスト材供給量(g/min)	80	45～50
ブラスト噴射圧力(kPa)	294	―
ノズル移動速度(mm/s)	20	20
試験回数	3	3

3. 試験結果と考察

3.1 皮膜断面組織と気孔率

3.1.1 皮膜組織

（1） 光学顕微鏡観察

図6.2に各溶射試験片の断面組織を示す。いずれの溶射皮膜もラメラ組織を呈していた。（ａ）～（ｄ）に示した断面組織は開発材AA～BBであり，50Ni-50Crを配合した組織である。また，（ｅ）に示した断面組織は現用材CAである。（ａ）の開発材AAおよび（ｃ）の開発材BAは50Ni-50Crの配合率はそれぞれ35mass％および25mass％であり，平均粒径が23.5μｍと同一の溶射材料である。他の皮膜に比べて黒色介在物が多く観察される。一方，（ｂ）の開発材ABおよび（ｄ）の開発材BBは50Ni-50Crの配合率はそれぞれ35mass％および25mass％であり，平均粒径が34.0μｍと同一の溶射材料である。50Ni-50Crの配合率の異なる組織観察結果では，明瞭に区別することはできないが，平均粒径が大きくなると黒色介在物が減少している傾向が観察できる。

3.1.2 気孔率

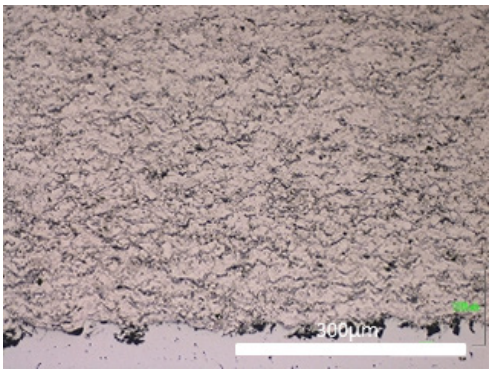
図6.3に図6.2の溶射皮膜の光学顕微鏡写真から画像解析ソフトにより気孔率を解析した結果を示す。その結果，溶射皮膜の気孔率を比較すると現用材である試験片CAは0.91％で，開発材である試験片ABが0.44％と最も気孔率が小さく，次いで試験片BBの0.83％となっており，現用材よりもやや緻密であった。

しかしながら，開発材のなかでも，前述の組織観察において黒色介在物が多く認められた試験片AAおよび試験片BAは共に現用材よりも気孔率が高く，緻密性が劣ることが判明した。

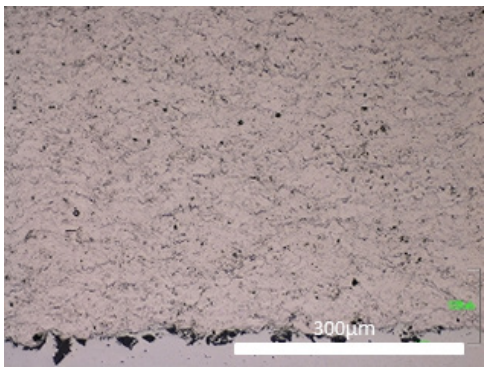
また，これらの気孔率の値は，耐高温硫化腐食に対して採用される50Ni－50Crではガスプラズマ溶射法により皮膜形成されるが，気孔率は2～5％程度[10)]とHVOFで形成した皮膜に対して著しく低い値で，それに比べると緻密な皮膜組織であった。

ここでの評価方法は，断面組織写真から画像解析により黒色に見える介在物や空孔を気孔と定義して，気孔率を求めている。溶射皮膜は，溶射材料が溶射ガンを通過する過程において，加熱，溶融（半溶融）軟化した粒子が高速で基材に積層されることによって組織が形成されるため，平均粒径が小さい溶射材料は，一

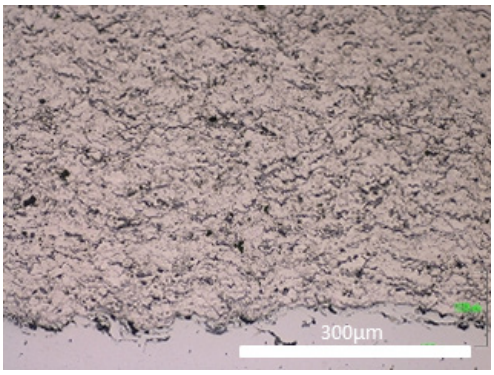
粒子あたりの大気との接触面積が増加するため，金属成分が酸化されやすく，結果として介在物や空孔として皮膜組織に導入されることが原因であると考えられる。そのことは，第5章で溶射皮膜のEPMA分析結果からも明らかなようにCr酸化物およびNi酸化物が黒色介在物となっていることから裏づけられる。



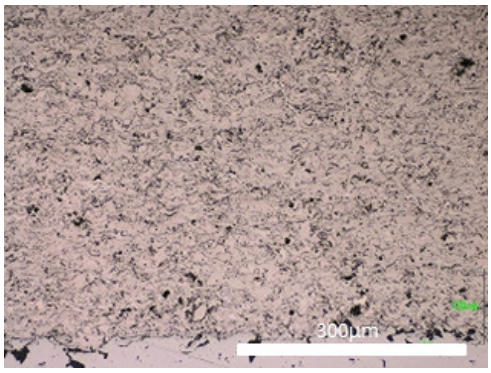
（a） 開発材AA



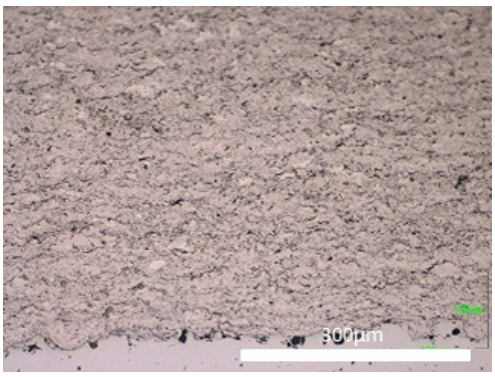
（b） 開発材AB



（c） 開発材BA



（d） 開発材BB



（e） 現用材CA

図6.2 各溶射条件において作製した断面組織

3.3 基材との皮膜密着強さ

（1） 引張密着強さ試験

図6.4に引張密着強さの試験結果を示す。引張密着力は，現用材CAおよび開発材である開発材AAおよびABは測定範囲内であったが，他の開発材BAおよびBBについては接着剤の強度（90MPa）を上回り，溶射皮膜／基材界面で剥離せず，試験治具（接着剤）／溶射皮膜の界面で破断した。

引張密着力の測定結果から，開発材AAは，現用材CAと開発材ABに比べると1/2以下の強度であったことから，実機使用環境には耐えがたいと判断し，評価対象から除外した。

（2） せん断試験

図 6.5 にせん断密着強さの試験結果を示す。せん断密着力は，すべての試験片において，溶射皮膜／基材界面からせん断しており，溶射皮膜のせん断密着力は測定可能であった。せん断応力による密着力は，開発材 BA および BB は，現用材より密着力は優れていた。また，引張試験で適切に計測できた現用材 CA および開発材 AA および AB の結果と，前述の引張密着力との傾向はほぼ一致している。

平均粒径 23.5μm と同一粒径で Cr_3C_2:NiCr の組成比（35mass%：25mass%）の異なる開発材 AA,BA について考察すると両者の気孔率は同等であるが引張およびせん断密着力ともに大差となっている。すなわち，皮膜中の粒子間結合力はともに同等であるが，基材と皮膜の界面との密着力に差があることを示している。

一方，平均粒径 34.0μm でやや大きな粒径の開発材 AB,BB を比較すると同一粒径で Cr_3C_2:NiCr の組成比（35mass%：25mass%）の異なる両者では，現用材 CA よりも気孔率は低く，緻密な皮膜を形成しており，皮膜中の粒子間結合力は現用材 CA に比べ強いと考えられる。引張およびせん断密着力は開発材 BB の方が優れている。開発材 AB については現用材 CA に比べ引張密着力は同等で，せん断密着力は低い結果であった。これは，気孔率との対比で考えると，現用材 CA と開発材 BB は気孔率が同等であり，せん断密着力との傾向も一致している。

しかし，開発材 AB は他の材料と比較して最も気孔率が低く，緻密な皮膜が形成し，皮膜中の粒子間結合力は最も高いと考えられるが，開発材 BB に劣っている結果となった。皮膜が基材に付着する気孔について，溶射施工の前処理として行うブラスト処理によって発生した表面粗さによるアンカー効果のほかに，局所溶

接効果，相互拡散効果，物理的，化学的な接合も起こっているのではないかとの指摘もある[6]。

また，皮膜とブラスト処理された基材表面間に発生する摩擦力が密着強さに貢献しているのではないかと研究結果もある[7]。さらに，密着強さはブラスト処理によって拡大した基材表面積に比例するとの報告もある[8]。そのため，密着強さは種々の要因によって影響を受けるが，ここでのせん断密着力は，皮膜／基材界面の強度を測定していることから気孔率がある一定以上低くなると緻密な皮膜形成ができる反面，皮膜／基材界面に溶射施工時に溶射粒子の冷却過程で生じる圧縮応力[9]が過度に高まったのではないかと推察する。その結果，皮膜／基材界面に作用している圧縮応力とせん断応力の方向が同じであるため，低い応力でせん断破壊したものと考えられる。

また，開発材 BA は気孔率が高く，緻密性に欠けるがせん断密着力は供試材のなかで最も強度が高かった。この要因については,気孔率だけでは説明ができず,さらなる検討が必要と考えられる。

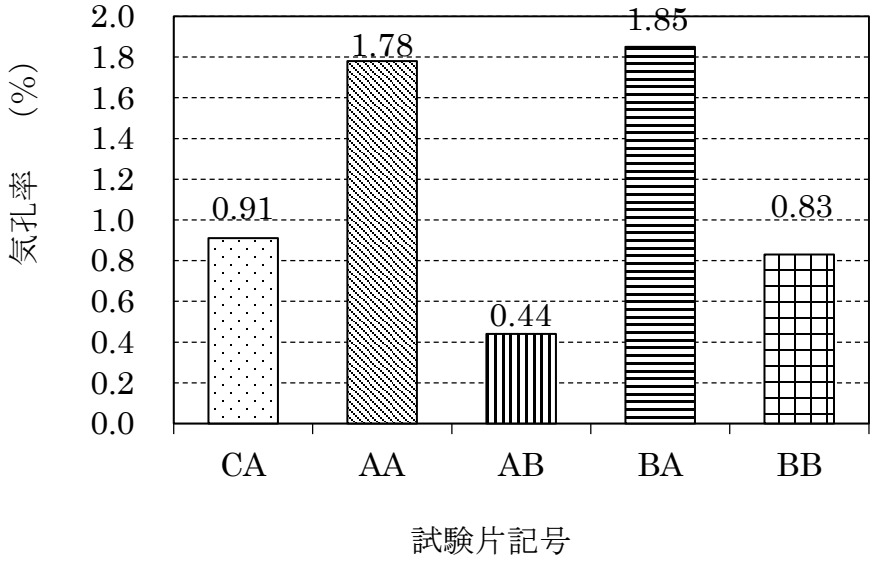


図 6.3 溶射皮膜の気孔率

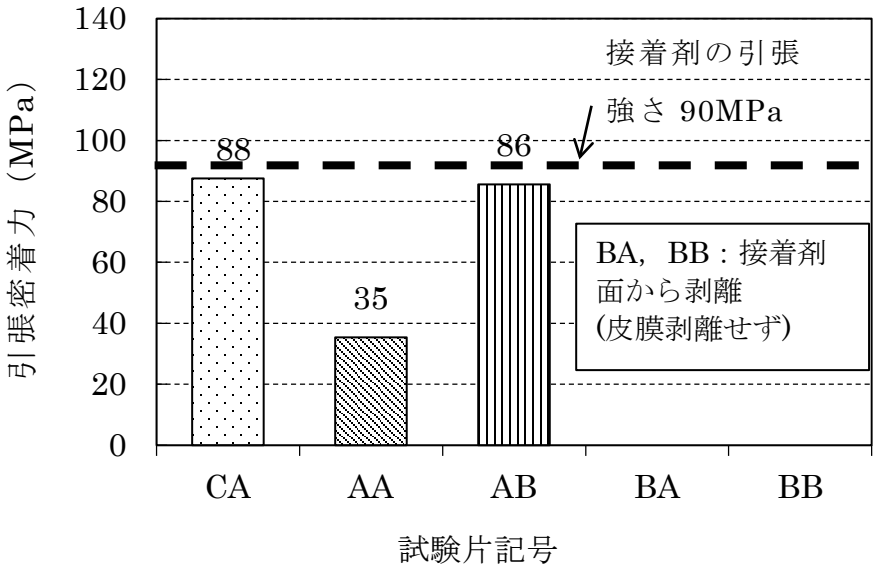


図6.4 溶射皮膜の引張密着強さ

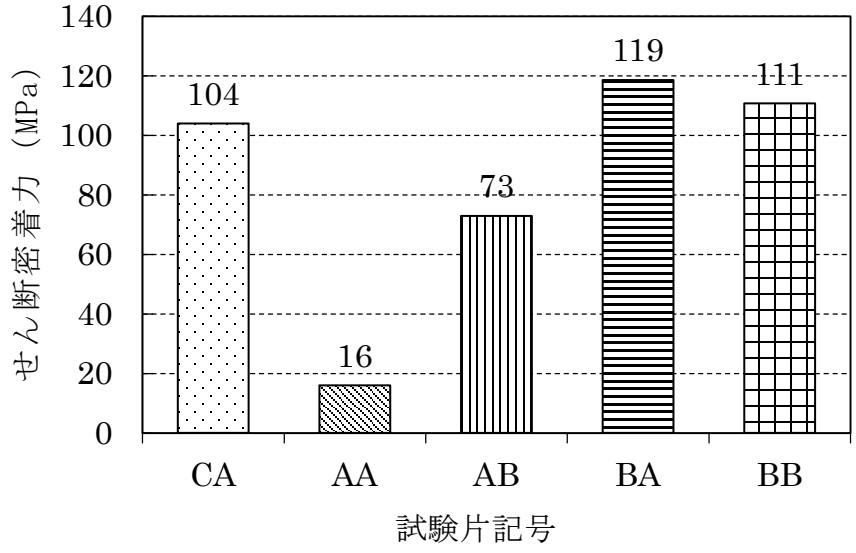


図 6.5 溶射皮膜のせん断密着強さ

3.4 皮膜の高温硬さ

図6.6に高温硬さの測定結果を示す。硬さの平均値を棒グラフで示し，測定データの最大値および最小値を棒グラフ上に示した。硬さ変化は，一般的に金属材料と同様に温度が上昇するにしたがい硬さは低下するが，溶射皮膜においても，いずれも温度上昇とともに硬さが低下する傾向を示した。

現用材CAに比べて，開発材BBはすべての測定範囲の温度域で高い硬度を示して

いた。また，開発材ABは500℃の硬さを除くと現用材CAよりも高い硬度を示した。

一方，開発材BAについては，現用材CAとほぼ同程度の硬度であったが，400℃から500℃では$50H_{V50}$の硬度上昇が見られた。この温度域での硬度の上昇または保持する傾向は，高温での耐摩耗性が維持されることを示唆しており，開発材BAおよびBBに認められ，着目すべき特性であると考える。この特性については，溶射材料の粒径よりも組成に関係がありそうである。岡田ら[10]は現用材CAの皮膜に熱処理を施すと皮膜中の粒子間結合度の強化により高度が上昇することを報告している。このことから，測定中の入熱により熱処理された効果が見られ，粒子間結合度が向上したために，400℃から500℃の間で硬度が上昇傾向になったと考えられる。

各溶射皮膜の測定値のバラツキについては,第5章でも考察したように皮膜中で未溶融のCr_3C_2粒の分布状態に起因している。すなわち，硬さ測定に用いる圧子の挿入位置にCr_3C_2粒の濃度が高ければ高い硬度になるが，NiCrの金属成分や気孔の濃度が高い領域では低い硬度を示すものと考える。

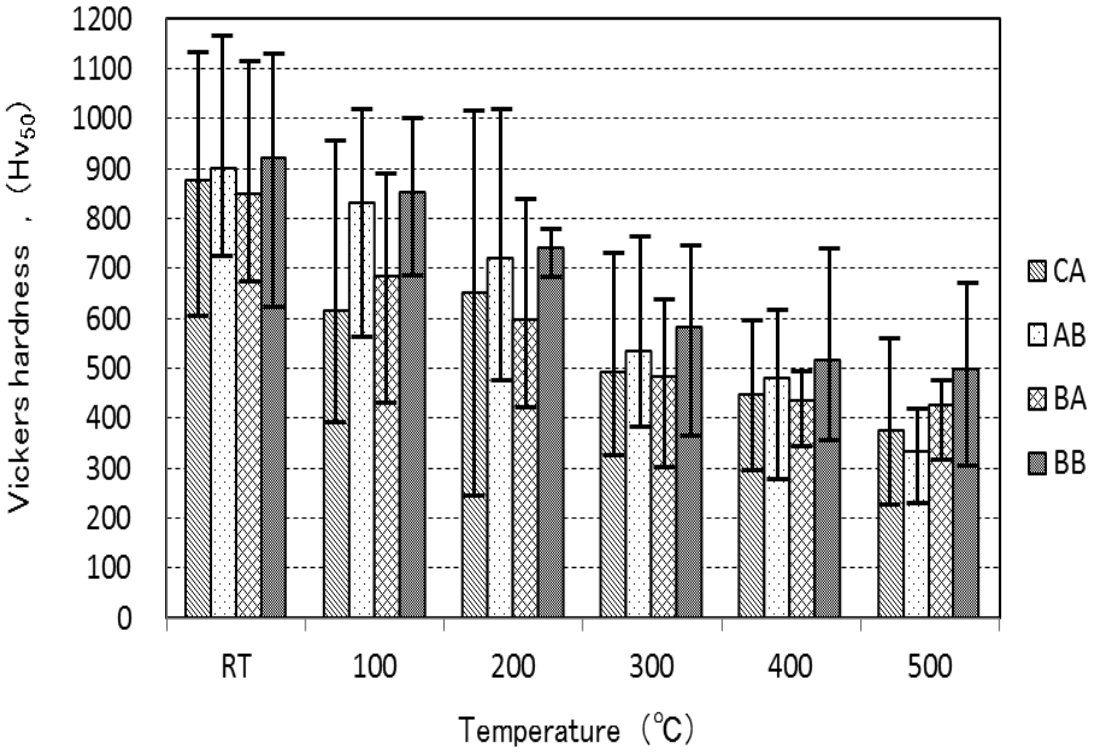


図 6.6 溶射皮膜の高温硬さ特性

3.5 ヒートサイクル試験

溶射皮膜を実機で使用する際には，以下の3項目が要求される。①実機施工の場合，現地で溶射機を手動で溶射皮膜を形成させることから，作業姿勢確保の困難な場所や伝熱管の起伏により施工斑が生じ,目標膜厚に対して2倍以上の膜厚が形成されることがしばしばあるため，膜厚変化に対して皮膜割れの感受性が必要となる。②施工膜厚を決定する際に，要求される耐用年数に応じて膜厚を増加させる必要があるため,厚膜形成による皮膜割れ,剥離に対する感受性が必要となる。③プラントの起動・停止や発電出力変化による温度変動に対して溶射皮膜の追従が必須の特性であり，皮膜厚さに対する割れ，剥離の感受性を把握しなければならないと考えてヒートサイクル試験を行った。

図6.7にヒートサイクル試験後の溶射層の断面組織を観察した結果を示す。観察位置は，試験片表面にエタノールを散布し，目視によりクラック（き裂）が認められた位置で切断した周方向の断面とした。溶射皮膜の剥離や脱落は認められなかったが，現用材CAでは膜厚が500μm，開発材ABおよびBAでは，膜厚が600μmを超えるとクラックが発生しやすい傾向にあった。一方，開発材BBは，膜厚300μm～700μmの範囲ではクラックは認められなかった。

また，クラックは基材まで貫通しており，高硬度な皮膜であるため，一度クラックが発生すれば，セラミックスなどの高硬度で靭性の低い材料と同じく，皮膜中で止まることはなく，基材まで貫通したものと考えられる。このようなクラックの発生では燃焼ガスや石炭灰中の腐食性成分がクラック内に侵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。

したがって，実機適用の選定には，ヒートサイクル試験で得られた膜厚に対する皮膜割れの感受性が重要な意味を持つことになる。

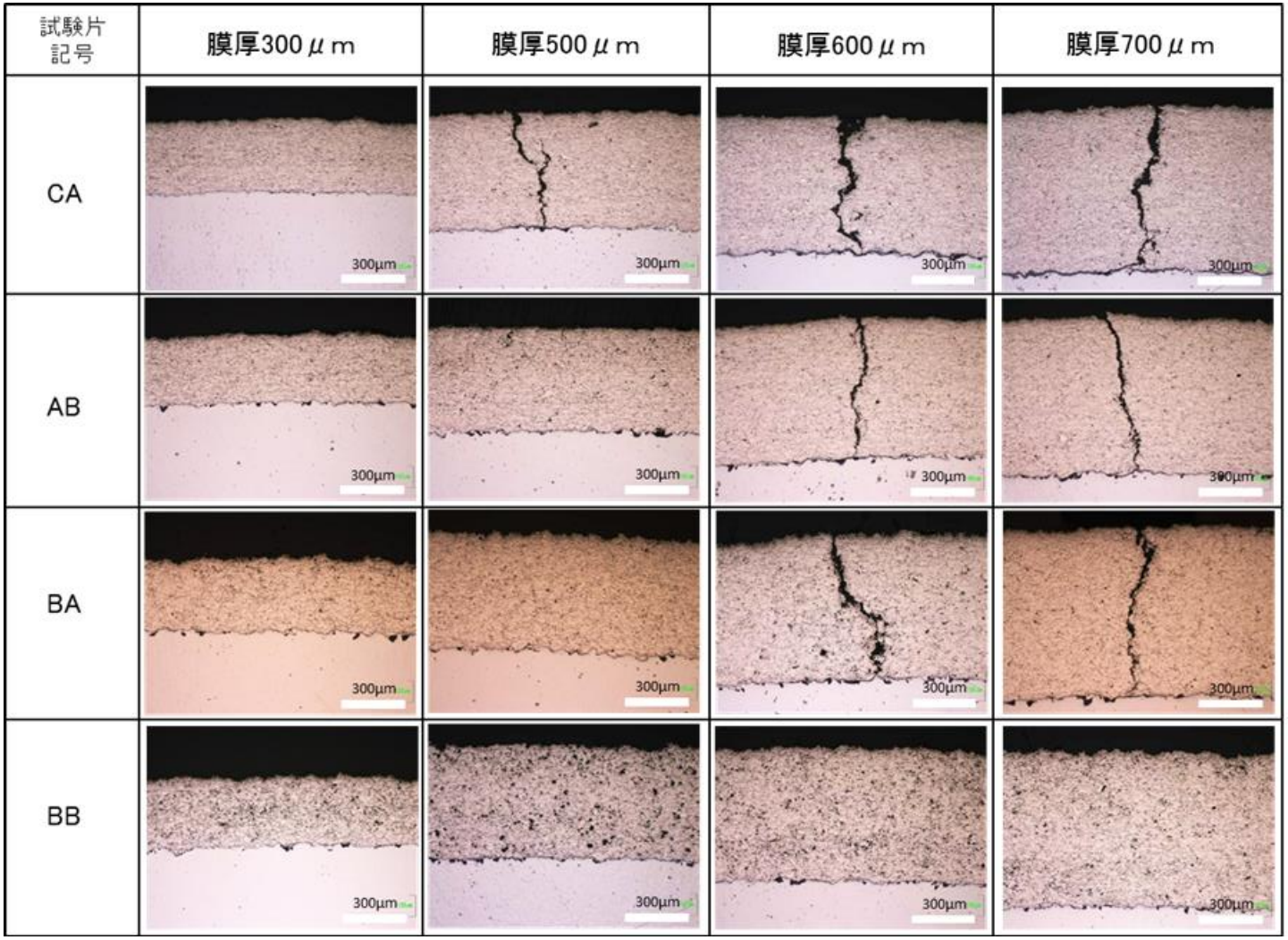


図 6.7 ヒートサイクル試験後の溶射皮膜

図6.8に溶射皮膜の線膨張率を測定した結果を示す。基材については，火STBA21Sとほぼ同じ組成の火STBA22の測定データを用いた。ヒートサイクルによるクラック発生を線膨張率の差異から検討すると，300℃から400℃の間に線膨張率の温度上昇に対する傾向が変化する。すなわち，現用材CA，開発材ABは温度300℃を超えると線膨張率は小さくなる。一方，開発材BBは500℃まで大きくなっている。

また，基材については，金属材料に見られる温度上昇とともに大きくなる傾向を示す。そのため，温度が上昇すると基材は伸びるが，現用材CA，開発材ABは300℃境に基材との伸び差が生じてクラックが発生すると考えられる。開発材BBは，それとは違い，基材の伸びに対して皮膜も伸びることから皮膜の破壊応力に達しないためにクラックが発生しなかったものと考えられる。

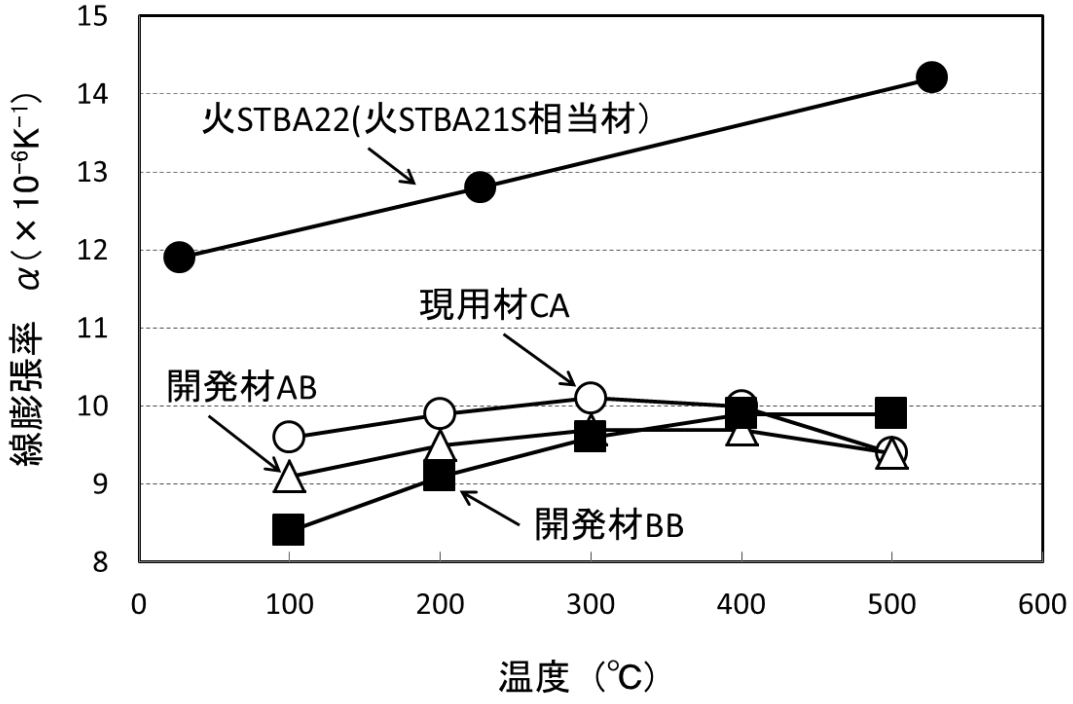


図6.8 溶射皮膜の線膨張率

3.6 耐摩耗特性評価

（1） 常温ブラストエロージョン試験

溶射皮膜は，溶融または半溶融粒子の積層であるため，基材との皮膜の密着強さに加えて，皮膜組織の強度も評価する必要である。

そこで，常温にてエロージョン試験を行い，その結果を図6.9に示す。試験機材は，溶射の前処理に使用するハンディーブラスターを用いてホワイトアルミナ（WA　#180）を用いて試験した。その結果，摩耗量は試験回数の増加とともに直線的に増加する傾向を示し，開発材は，現用材より優れた耐エロージョン性であった。

中でも，耐摩耗性に優れている順に，開発材AB＞BA＞BBであった。

磯本ら[11)]によれば軟質材料は，粒子形状の影響を強く受け，硬い材料ほどその影響を受け難いとされている。この溶射材料の場合，常温硬さは，図6.6に示したように，850Hv_{50}以上と硬質材料となり供試材間の硬度差はそれほど大きくなく，常温ブラストエロージョン試験ではその相関関係が認められなかった。これらは，開発材BAを除く他の開発材について気孔率から皮膜組織の緻密性で説明づけられる。図6.3に示した気孔率から気孔率の低い緻密な皮膜形成の順は，開発材AB＞開発材BB＞現用材CA＞開発材BAであった。

その結果から，気孔率が低いということは，空隙や酸化物などの介在物が少なく，皮膜組織を形成しているラメラ組織の粒子間結合力が強固になっているため，粒子衝突によるラメラ組織の剥離，脱落が少なくなったと考えられる。一方，気孔率が高い皮膜は，空隙や気孔率が多くなるため，衝突粒子によりラメラ組織境界内に容易にき裂が発生し，耐摩耗性が低下すると考えられる。しかしながら，開発材BAについては，密着力と気孔率の関係でも述べたが，これらでは説明することはできない。

（2） 高温ブラストエロージョン試験

図6.10～6.11に高温ブラストエロージョン試験後の減量結果を示す。

図6.11よりブラスト材に平均粒径が65μmのWA#180の場合には，耐摩耗性の優れた順にSS400＞現用材＞開発材AB＞開発材BB＞開発材BAとなり，溶射皮膜の中では，開発材はすべて現用材に比べ，耐摩耗性が劣る結果となった。また，図6.11よりブラスト材に平均粒径が25μmのWA#500の場合でも溶射皮膜の耐摩耗性の順位には影響を与えず，衝突粒子の粒径に依存していない結果となった。

これらの結果も概ね気孔率と皮膜組織から説明づけられる。開発材のエロージョン特性は，気孔率の低い緻密な皮膜組織の順にエロージョン特性が優れる傾向を示す。しかしながら，現用材と開発材の比較では，気孔率がほぼ同じ現用材CAと開発材BBでは，試験回数２回目で有意差が出ている。これについては，現用材との異なる点はNiCrのNi量と溶射材料の粒径の違いによる僅かな組織形成に差が生じるためと考えられ，今後，検討していくこととする。

また,現用材CAよりも開発材の方が高温エロージョンに対して劣る結果となり，前記，常温ブラストエロージョン試験とは反対の特性を示した。

試験片温度は，450℃を目標に噴射距離を調節し，400℃～480℃の温度範囲で実機の伝熱管表面温度域で実施したものであるが，実機では噴射蒸気の直接的影響に加え，噴射蒸気に巻き込まれて飛来する燃焼灰の大きさ，重量，衝突角度ならびに速度は一定でなく，実機現象は極めて複雑であり，実機環境を再現することは困難である。

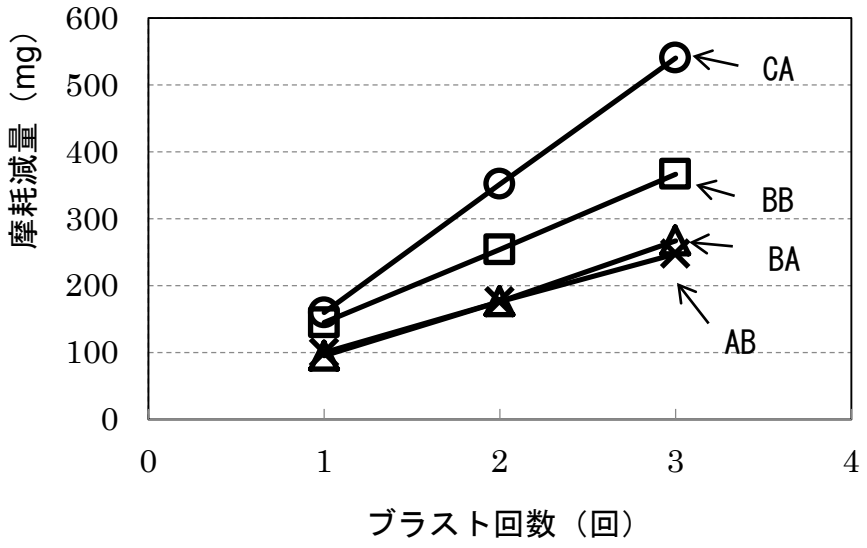


図6.9 常温ブラストエロージョン試験（ブラスト材：WA#180）

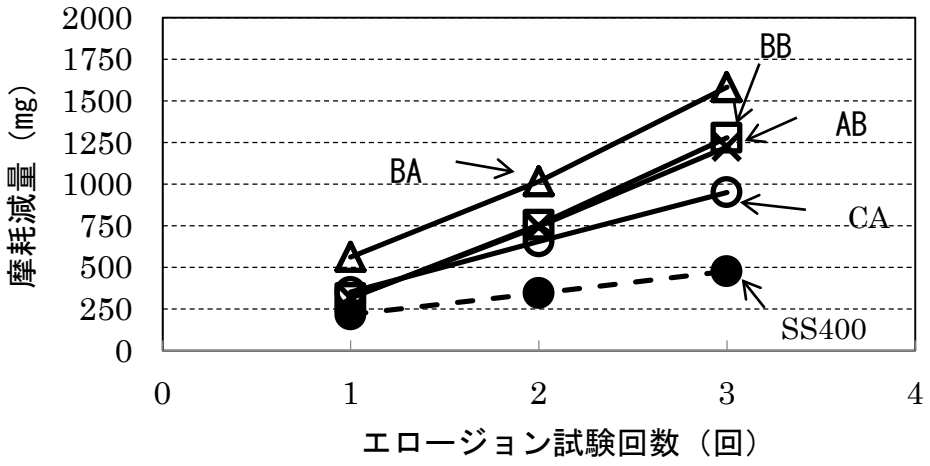


図6.10　高温ブラストエロージョン試験（ブラスト材：WA#180）

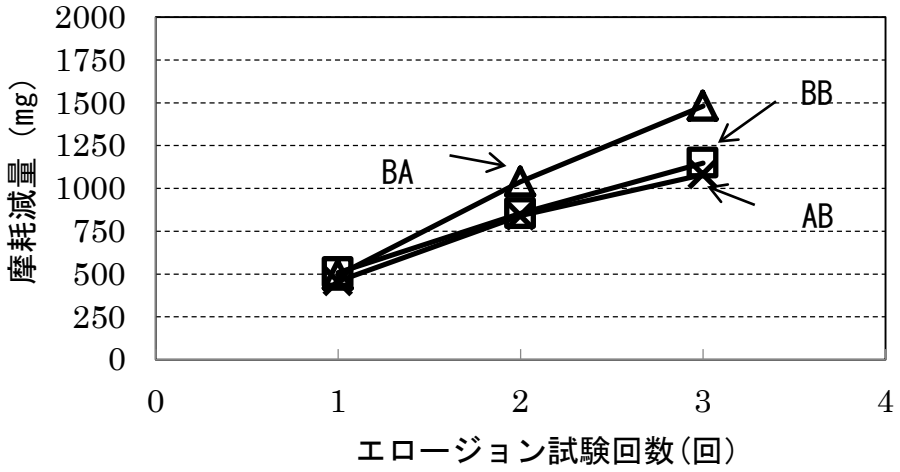


図6.11　高温ブラストエロージョン試験（ブラスト材：WA#500）

（3） 摺動摩耗

そのため，摩耗特性の異なる摺動摩耗に対する特性を調査することとし，その結果を図6.12に示す。比較材に用いたSS400ならびにボイラ伝熱管の基材である火STBA21Sも含め，いずれの試験片においても試験回数の増加とともに直線的に減量する傾向を示した。摺動摩耗に対しては，各溶射皮膜の違いによる明瞭な摩耗減量の差は認められなかった。また，金属材料であるSS400と火STBA21Sの耐摩耗性は，火STBA21Sの方が優れていることがわかる。一方，溶射皮膜は，それら金属材料より3～4倍程度優れていることがわかった。摺動摩耗の場合，ブラストエロー

ジョンと異なり，ラメラ組織の境界と摩耗を与える表面との接触角度に関係すると考えられる。すなわち，ラメラ組織境界間でき裂が平行に発生，伝播して離層が起こると考えられる[12)]。

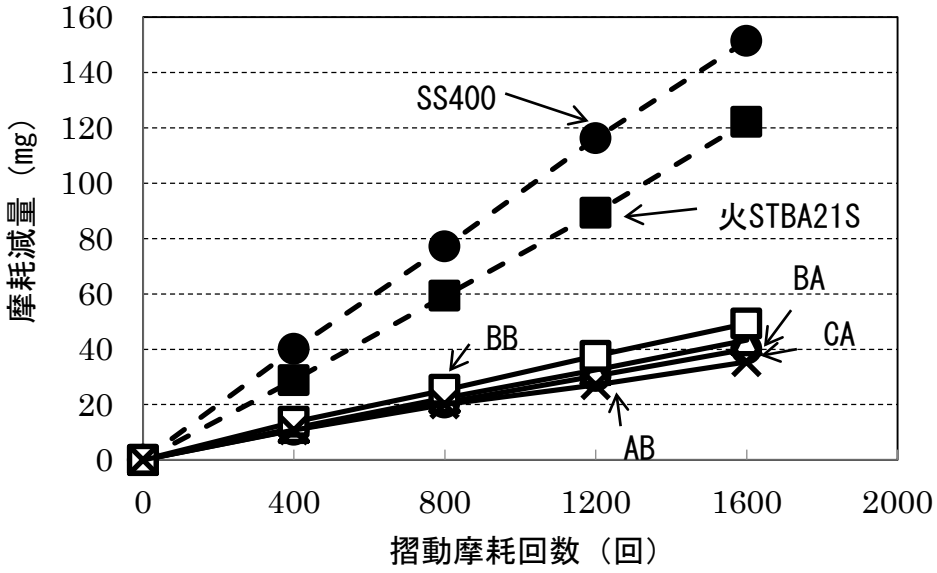


図6.12 溶射皮膜の摺動摩耗特性

3.7 高温耐食性評価

3.7.1 H_2-H_2Sガスによる高温硫化腐食試験

エレメントアナライザー（JEOL JSX-3202Z）による元素分析および腐食試験後の断面 SEM(JEOL JSM-6380LA)観察と EDS（JEOL JED-2300）による元素マッピング測定を行った。

3.7.2 硫化腐食試験前後の表面エレメントアナライザー測定結果

各試験片の硫化腐食試験前後における表面からのエレメントアナライザー測定結果を表 6.3 に示す。ボイラ管の基材である火 STBA21S 材は，硫化腐食後 FeS 相当の組成となっていた。現用材 CA および開発材 AB，BA，BB は， Cr_3C_2-NiCr 系の溶射を施した試料で，Ni，Cr，S が検出されている。

この内，現用材 CA は NiCr 相中の Ni 組成が高く，腐食後のデータにおいても他の試験片より Ni が多く検出されている。開発材 AB は NiCr 相の含有率が高めの試験片で，腐食後のデータにおいても若干 Ni の割合が高い。なお，Fe の検出量はいずれも 1at%未満であった。

表 6.3 腐食試験前後のエレメントアナライザー分析結果

（at%）

		S	Fe	Cr	Ni	Mn	Si
火 STBA21S	試験前	0.2	97.0	1.1	ND	1.1	0.5
	試験後	47.6	50.5	1.2	ND	ND	0.6
現用材 CA	試験前	ND	0.5	67.3	30.4	0.4	1.1
	試験後	32.7	0.4	20.6	45.4	0.6	ND
開発材 AB	試験前	ND	0.7	78.5	19.5	0.6	0.6
	試験後	33.1	0.4	35.5	29.6	0.8	ND
開発材 BA	試験前	0.1	1.0	81.9	15.8	0.7	0.6
	試験後	41.9	0.4	41.9	14.6	0.9	ND
開発材 BB	試験前	ND	0.5	82.1	15.8	0.6	0.7
	試験後	35.3	0.4	36.8	26.3	0.9	ND

3.7.3 硫化腐食試験後の表面 SEM 観察･EDS 分析結果

現用材 CA,開発材 BA について,硫化腐食試験の良否を確認する意味を含めて,試験後の SEM 観察および EDS 分析を行なった。

図 6.13 に現用材 CA の腐食後の表面形態（SEM 像および組成像）を，図 6.14 に表面元素マッピングおよび面分析の結果をそれぞれ示す。表面全体にファセットを呈する結晶粒が成長しており，元素マッピングおよび面分析の結果から，これらは Ni 硫化物であることが分かる。

図 6.15 に開発材 BA の腐食後のスケール健全部分の表面形態（SEM 像および組成像）を，図 6.16 に表面元素マッピングおよび面分析の結果をそれぞれ示す。

また，開発材 BA では，表面からクラックが確認された。図 6.17 に開発材 BA の腐食後のクラック部分の表面形態（SEM 像および組成像）を，図 6.18 に表面元素マッピングおよび面分析の結果をそれぞれ示す。

開発材 BA では細かな結晶が形成しており,それらが塊状になって成長している。元素マッピングおよび面分析の結果から，部分的に Ni が多く検出される箇所（組

成像で明るく見える箇所）があるが，殆どはCr硫化物であることが分かる。

なお，健全部とクラック部について確認したが，健全部においても，高倍率で観察すると微細なクラックが存在していることが認められた。クラック近傍においてNiが多く検出される傾向がある。

3.7.4 硫化腐食試験後の断面SEM観察･EDS分析結果

硫化腐食後の試験片を熱硬化エポキシ樹脂中に埋め込み，現用材CA,開発材BBの試験片中央付近で切断（半管状試験片は輪切りにする方向に切断），鏡面研磨仕上げしてSEM観察およびEDS元素マッピングを行なった。

図6.19，6.20に現用材CAの溶射皮膜全体および表層部の元素マッピング結果を，図6.21～6.24に現用材CAクラック部分の元素マッピング結果を示す。現用材CAは切断面において，クラックは図6.21に示す1箇所だけであった。

健全部においては，図6.20に示すように最表面にNiリッチ，その直下にCrリッチの硫化物が層状に形成している。Feは健全部の溶射皮膜中には殆ど検出されない。また，Oが濃化している箇所は殆ど確認されず，予備酸化処理した際の酸化物の痕跡は認められなかった。

クラックは図6.21に示すように溶射皮膜に垂直に形成し,溶射皮膜を貫通して基材まで達している。垂直クラックに沿ってSが検出され，さらに溶射／基材界面に沿ってアンダーカット腐食が認められた。図6.23はクラック部分の溶射皮膜上層部の分析結果である。これから,垂直クラックの中心部にNiリッチ硫化物が,溶射皮膜側にCrリッチ硫化物が形成している。この構造は表面健全部におけるスケール構造と類似しており，垂直クラックの空隙をSポテンシャルの高いガス体としてSが供給され,クラック中央部でNiリッチ硫化物が形成したものと考えられる。さらに図6.22に示したクラック直上にはドーム型のNiリッチ硫化物が形成している。また，クラック近傍においては，健全部と比較して明らかにFeが多く検出されている。

図6.23，図6.24はクラックの中段および基材との界面部分の分析結果をそれぞれ示している。表層部から基材界面に向かうにつれて，クラック中央のNiリッチ硫化物の割合が少なくなり，代わりにFeリッチ硫化物の割合が増えている。界面でのアンダーカット腐食部分は殆どがFeリッチ硫化物となっている。アンダーカット腐食部分にOが濃縮した部分が認められるが，これはボイドの形成を示唆

している。

図 6.25 は開発材 BB の溶射皮膜全体の分析結果を，図 6.26，図 6.27 は表層部および界面部の分析結果をそれぞれ示している。開発材 BB は切断面全体にわたって垂直クラックは認められず，溶射皮膜と基材との密着性も良好である。

表層部には図6.26に示すようにCrリッチ硫化物が連続層として形成しており，最表面に Ni および Fe が濃化している部分が検出される。

ここで，S について見ると，現用材 CA では，S は皮膜表層あるいはクラックに沿って検出されたのに対し,開発材 BB では溶射皮膜内部においても S が検出されている。溶射皮膜内部の S は図 6.27 から界面部においても検出されている。

開発材 BB は，現用材 CA に比べて，粒径の大きな溶射粒子を使用している。溶射皮膜の粒界（空隙）を介して S が供給され，粒界に沿って硫化物が形成しているものと考えられる。しかしながら，前述した垂直クラックを介して S が供給されるのとは異なり直接的に S が基材まで達していないため,界面における Fe リッチ硫化物の形成までには至っていない。

以上の結果をまとめると以下の通りである。

① 現用材 CA は，最表面に Ni リッチ硫化物，その下に Cr リッチ硫化物が形成する。Ni リッチ硫化物が厚く層状に形成した。予備酸化による垂直クラックが溶射皮膜に形成しており,クラックに沿って Fe が基材から吸い上げられるような形で硫化物を形成している。アンダーカット腐食も進行し，基材／溶射皮膜界面での剥離につながる可能性が高い。

② 溶射粒径を大きくした開発材 BB では,垂直クラックの形成が抑制されていた。

また，溶射皮膜の密着性も良好である。開発材 BB では溶射皮膜内部の粒界に沿って S が検出され，界面まで達している。アンダーカット腐食の痕跡は認められない。クラックを介しての直接的な S の供給と異なり，粒界に沿って形成した硫化物は界面近傍においてはSポテンシャルがFe硫化物を形成しないほどに下げられている可能性が考えられる。しかしながら，粒界における硫化物の形成はあまり望ましいとは言えない。

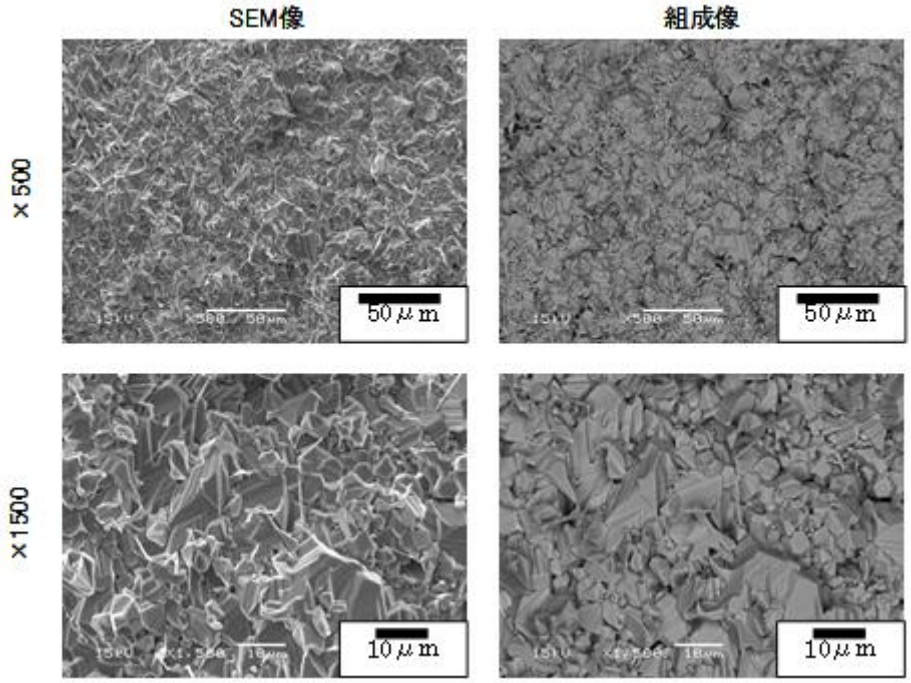
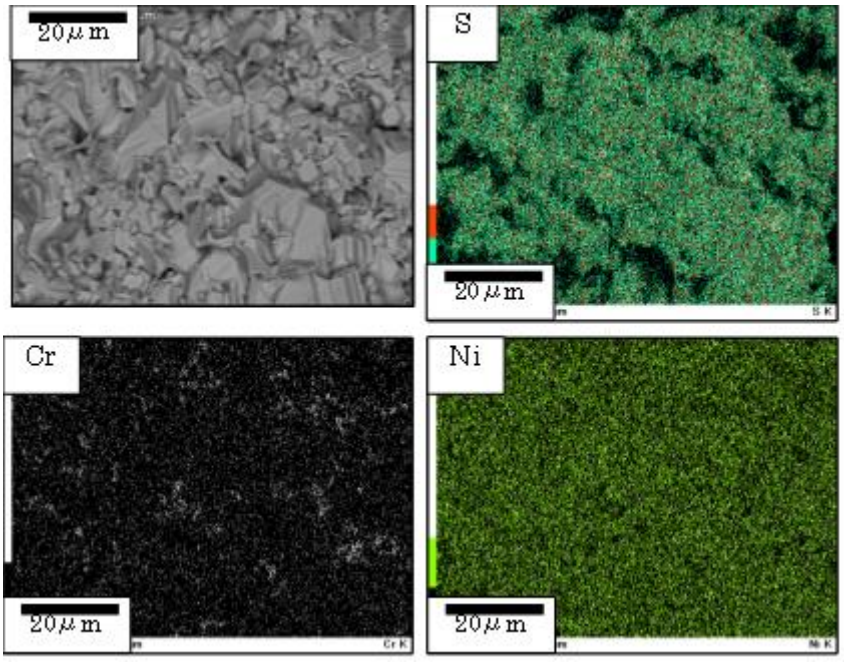


図 6.13 現用材 CA の硫化腐食後表面形態(SEM 像、組成像)



at%	S	Cr	Ni
面分析	34.6	3.4	62.0

図 6.14 現用材 CA の硫化腐食後表面元素マッピングおよび面分析結果

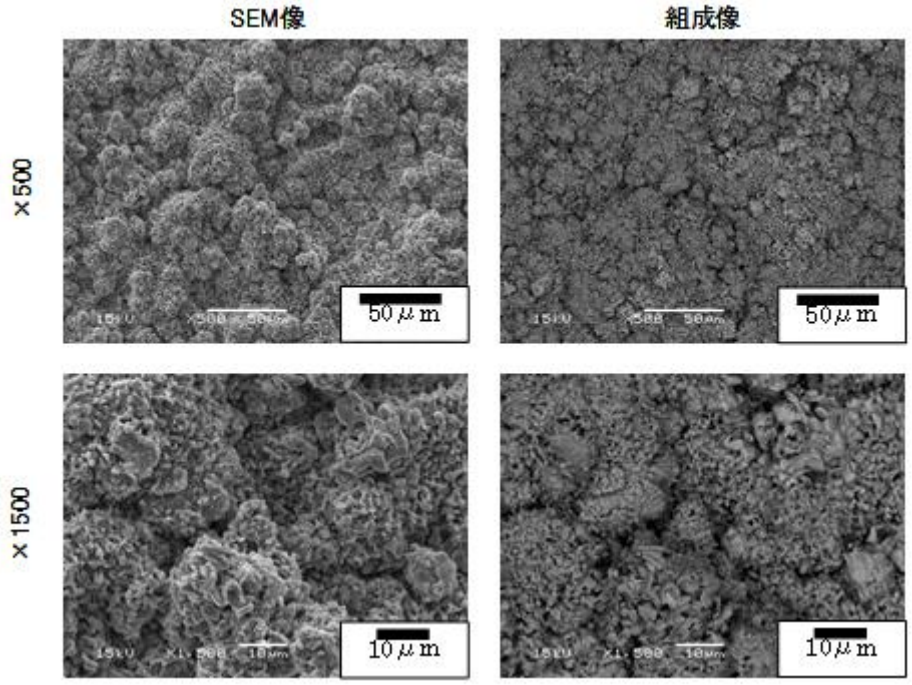
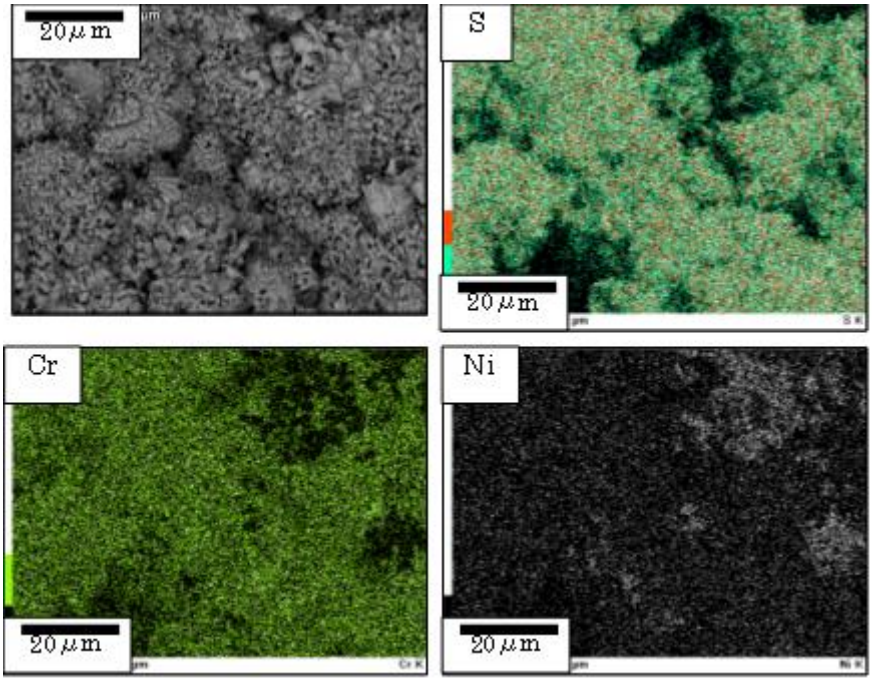


図 6.15 開発材 BA の硫化腐食後表面形態（SEM 像、組成像）



at%	S	Cr	Ni
面分析	49.0	33.4	17.6

図 6.16 開発材 BA の硫化腐食後表面元素マッピング結果

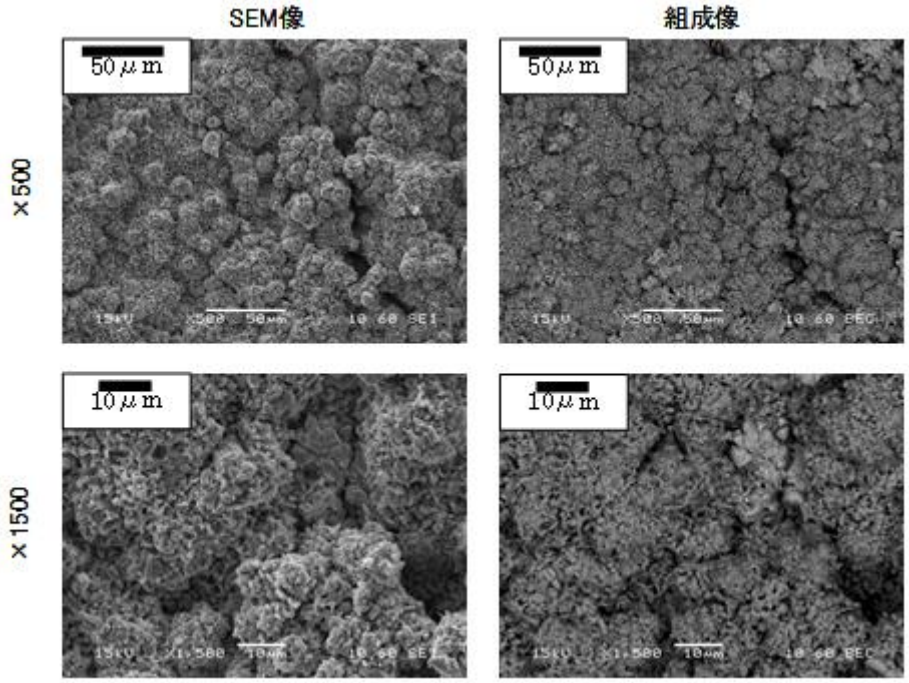
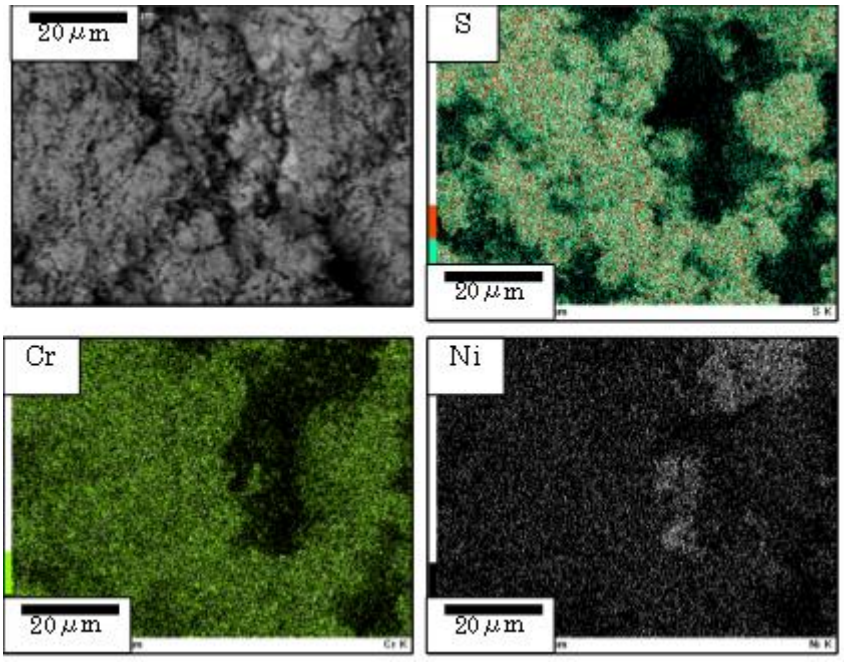


図 6.17 開発材 BA(クラック部分)の硫化腐食後表面形態(SEM 像、組成像)



at%	S	Cr	Ni
面分析	45.7	34.8	19.6

図 6.18 開発材 BA(クラック部分)の硫化腐食後表面元素マッピング結果

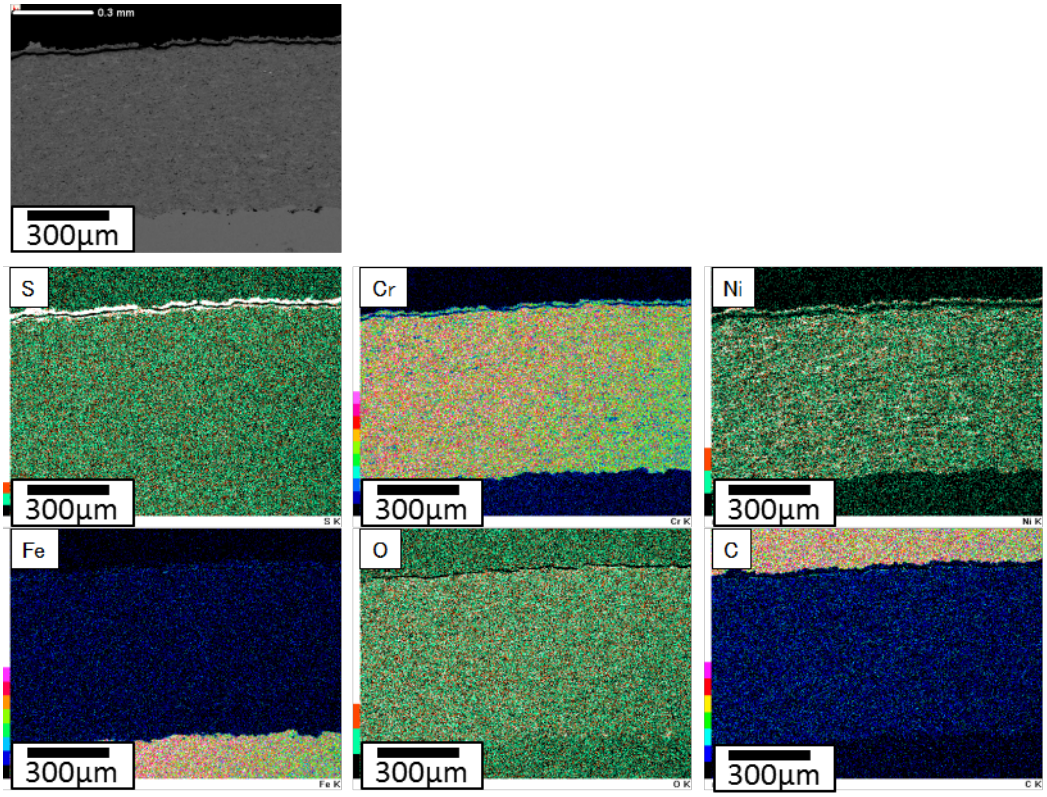


図 6.19　現用材 CA の腐食後の断面元素マッピング結果（溶射皮膜全体）

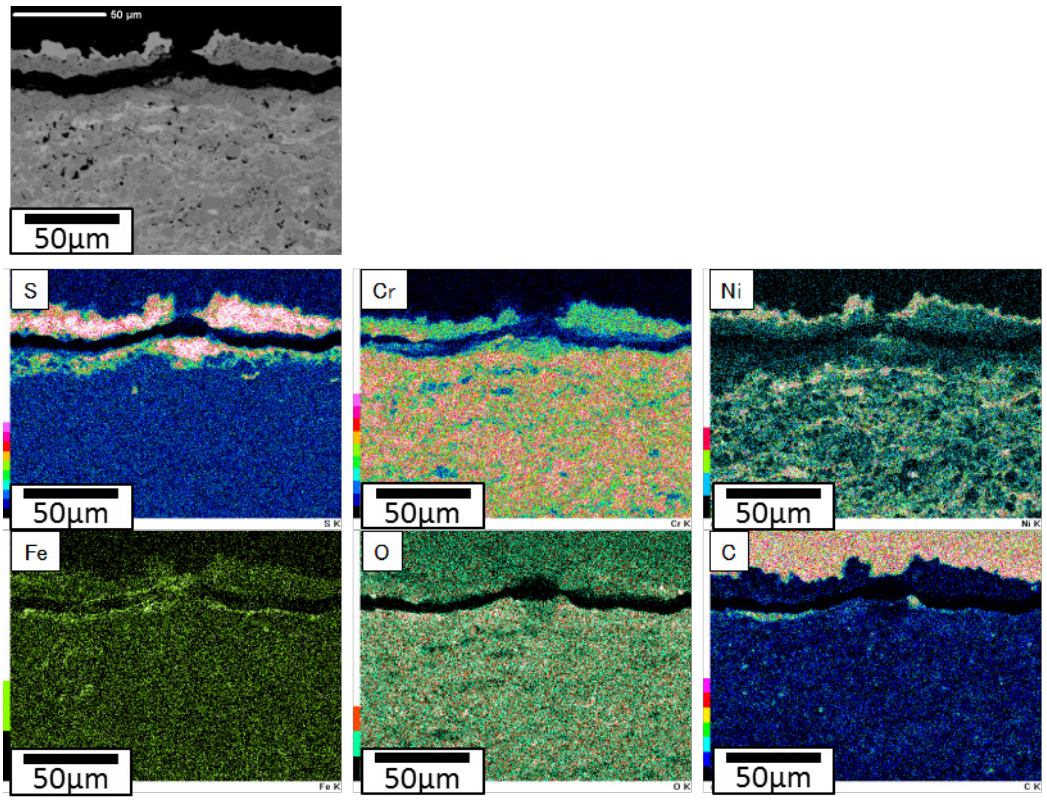


図 6.20　現用材 CA の腐食後の断面元素マッピング結果（溶射皮膜上層部）

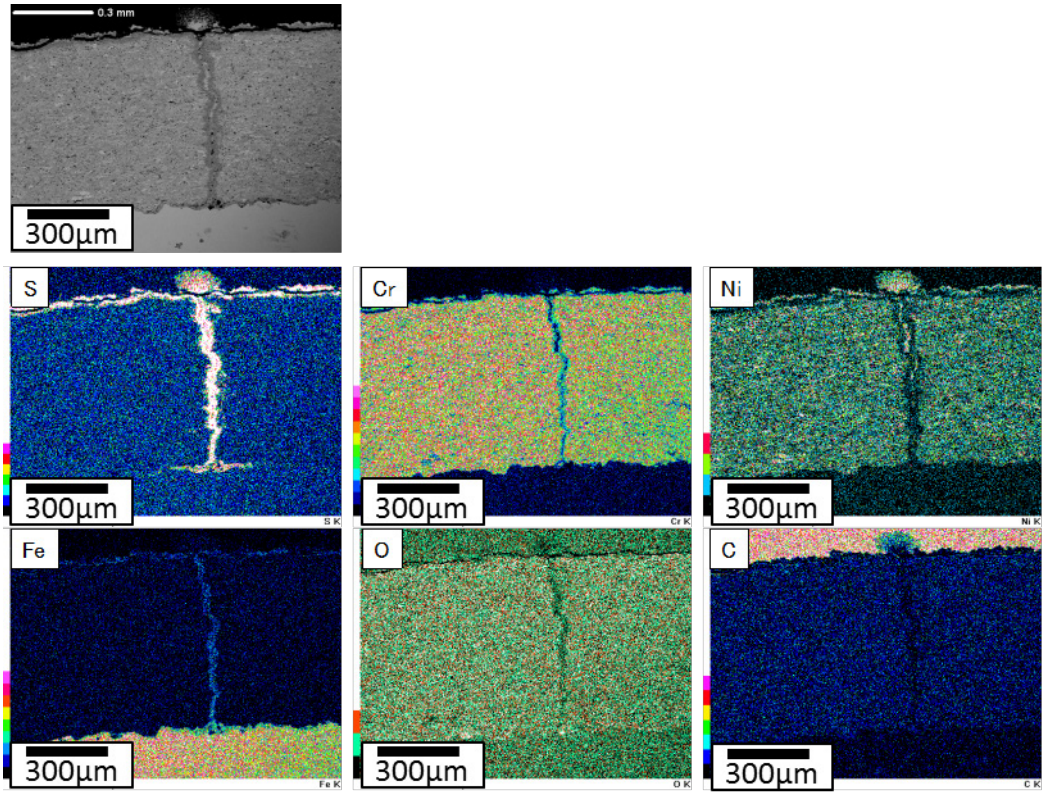


図 6.21　現用材 CA の腐食後の断面元素マッピング結果（クラック部分）

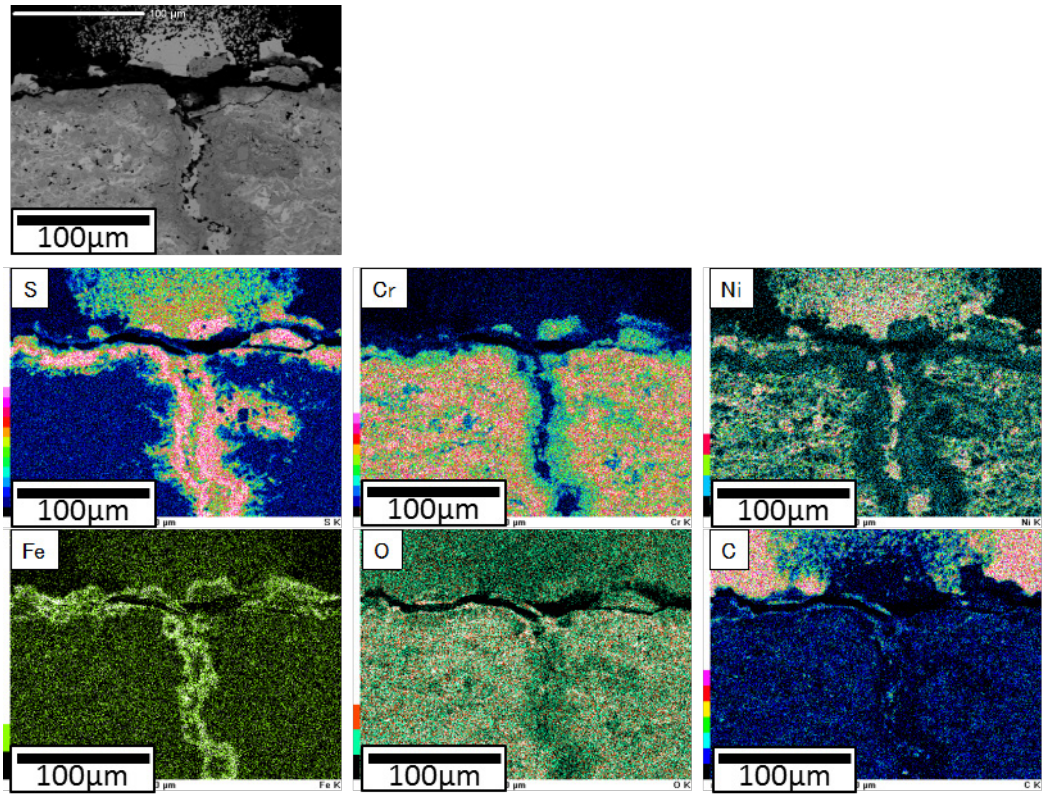


図 6.22　現用材 CA の腐食後の断面元素マッピング結果（ｸﾗｯｸ部分上層部）

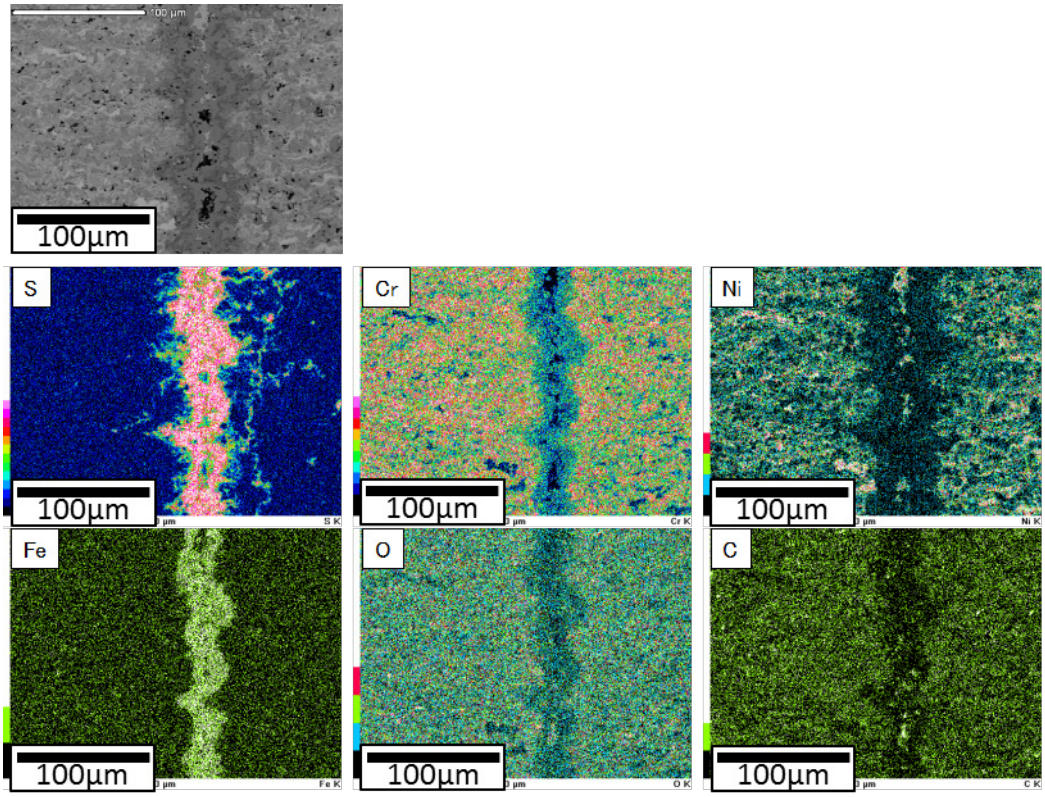


図 6.23　現用材 CA の腐食後の断面元素マッピング結果（ｸﾗｯｸ部分中段部）

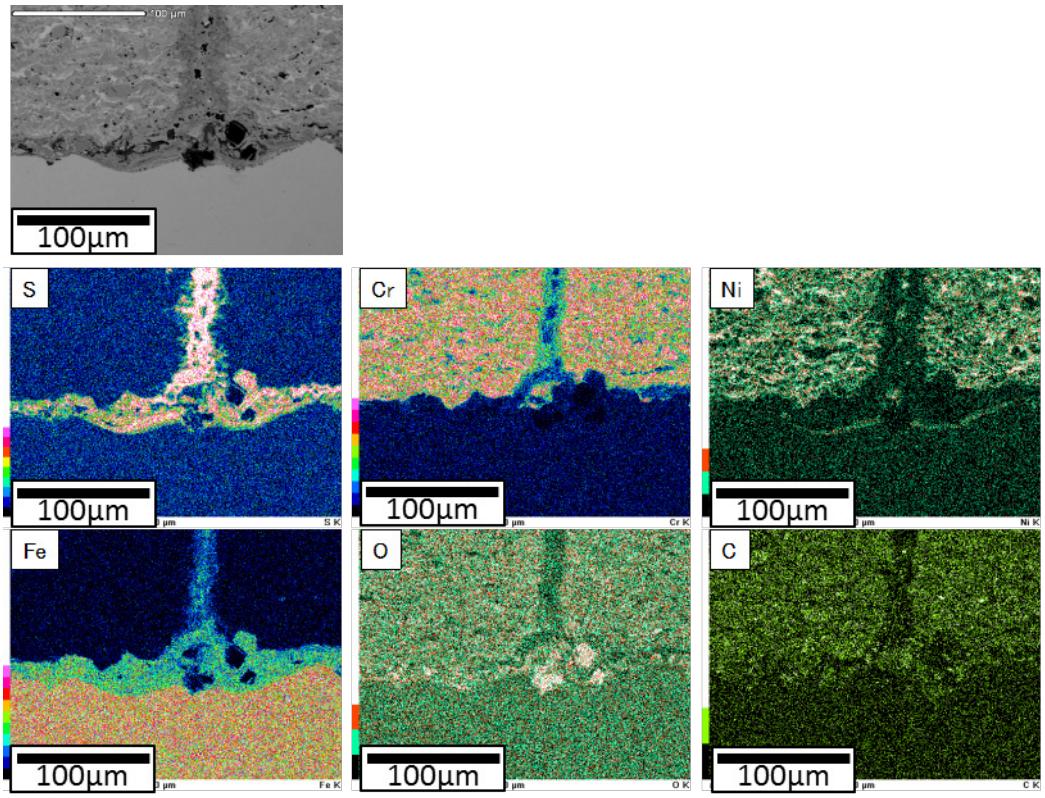


図6.24　現用材CAの腐食後の断面元素マッピング結果（クラック部分界面部）

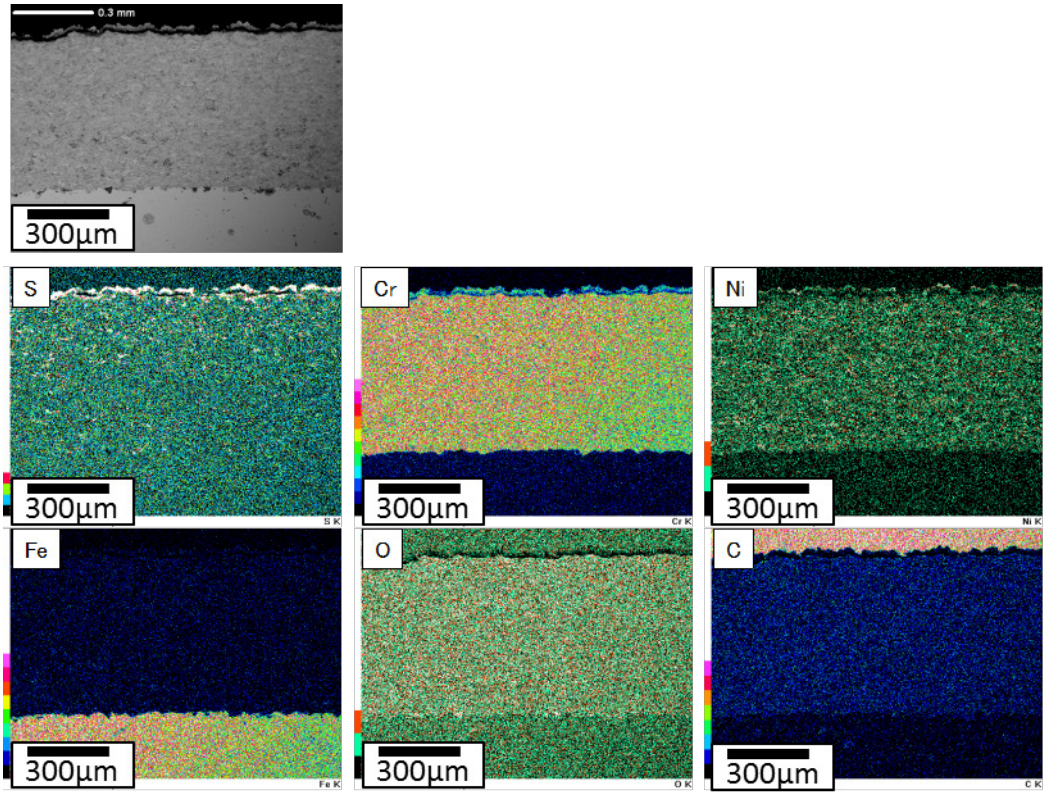


図 6.25　開発材 BB の腐食後の断面元素マッピング結果（溶射皮膜全体）

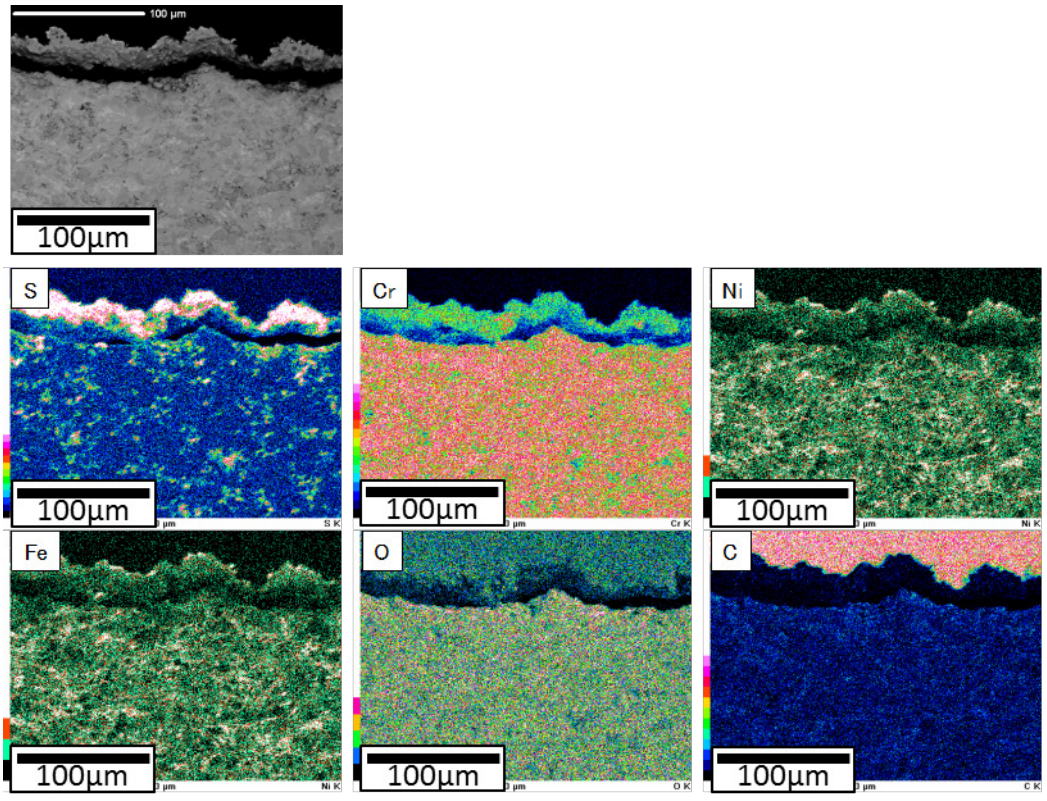


図 6.26　開発材 BB の腐食後の断面元素マッピング結果（溶射皮膜上層部）

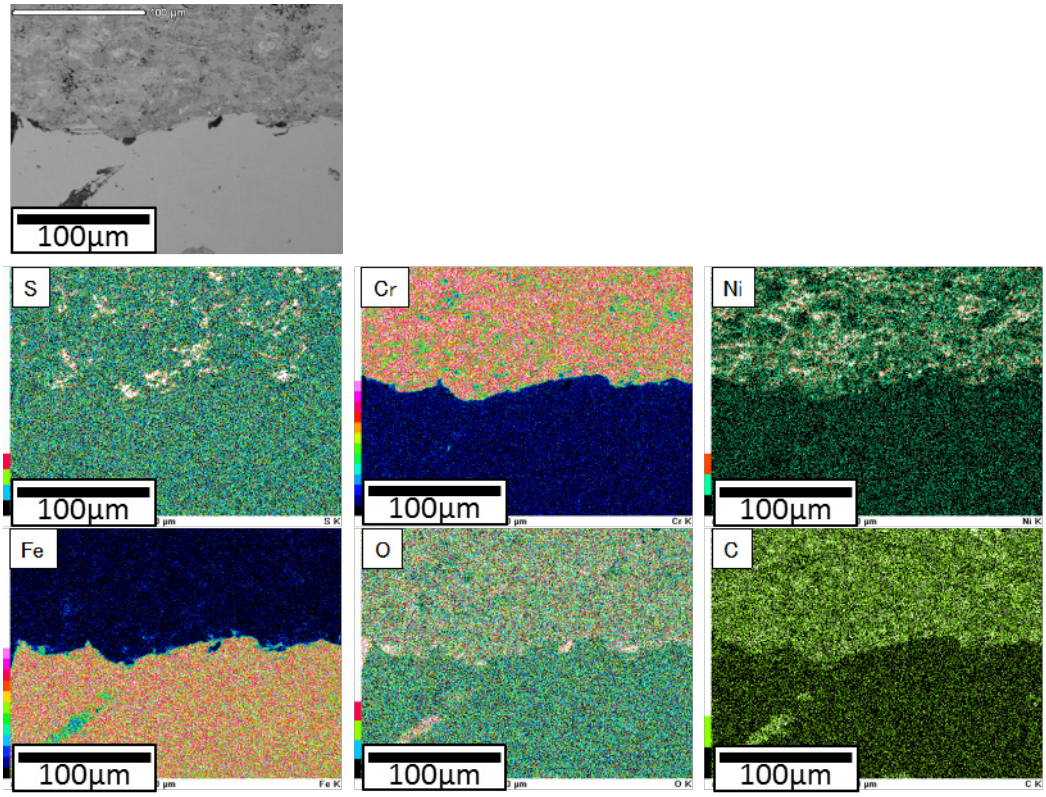


図6.27　開発材BBの腐食後の断面元素マッピング結果（溶射皮膜界面部）

4. 結言

微粉炭燃焼ボイラにおける高温硫化腐食と摩耗により複合損傷対策として，より信頼性の高い溶射材料の開発を行い，第5章に基づく評価試験の結果を以下にまとめ，実機に適用する溶射材料の候補を選定した。

（1） 基材との密着強さ

a．引張密着強さ試験では開発材BA,BBは接着剤の強度（90MPa）を上回り，定量評価はできなかったが，せん断試験において，現用材CAより密着力は優れていた。

b．高温硬さ測定の結果，高温になると入熱により皮膜中の粒子間結合度が強化され，400℃から500℃での実機使用環境下で硬度維持できる特性が認められた。

c．ヒートサイクル試験の結果，現用材CAでは膜厚が500μm，開発材ABおよびBAでは,膜厚が600μmを超えるとクラックが発生しやすい傾向にあった。

一方，開発材BBは，膜厚300μm～700μmの範囲ではクラックは認められず，皮膜と基材の熱サイクルによる追従性は良好であった。このことは，実機適用に対して，現地での手動溶射時の膜厚斑や皮膜修繕のインターバル延長のために厚膜形成できることを示唆しており，実機適用に有用な特性であることが明らかとなった。

（3） 耐摩耗性評価

a．常温ブラストエロージョン試験の結果，気孔率の低い緻密な皮膜では空隙や酸化物などの介在物が少なく，皮膜組織を形成しているラメラ組織の粒子間結合力が強固になり，衝突粒子によるラメラ組織境界内にき裂が生じ難くなり，耐摩耗性が向上する。

b．高温ブラストエロージョン試験の結果，現用材と開発材の比較では，気孔率がほぼ同じ現用材CAと開発材BBでは，試験回数2回目で有意差が出ている。これについては，現用材との異なる点はNiCrのNi量と溶射材料の粒径の違いによる僅かな組織形成の差であると考えられるが，常温ブラスト試験結果と相反する特性となったため，さらに検討が必要と考えられる。

c．摺動摩耗に対しては，各溶射皮膜の違いによる明瞭な摩耗減量の差は認められなかった。溶射皮膜は，金属材料であるSS400と火STBA21Sより3～4倍

程度優れていることがわかった。

（４）　高温耐食性評価

ａ．現用材 CA は，最表面に Ni リッチ硫化物，その下に Cr リッチ硫化物が形成する。垂直クラックが溶射皮膜に生じ，クラックに沿って腐食性ガスが侵入し，アンダーカット腐食を進行させ，基材／溶射皮膜界面での剥離につながる可能性が高い。

ｂ．溶射粒径を大きくした開発材 BB では，垂直クラックの形成が抑制されていた。しかし，粒界に沿って形成した硫化物は界面近傍においては S ポテンシャルが Fe 硫化物を形成しないほどに下げられている可能性が考えられる。

したがって，今回の試験ガス雰囲気のような還元性が強く，H_2S 濃度の高いガス中では，長期の耐食性は難しいと言えるが，現用材に見られたクラックが生じない皮膜であることから基材への直接的な腐食性ガスが与える影響はないと考えられる。

以上のことから，緻密な組織形成ができ，膜厚に対して割れ感受性が低く厚膜形成可能で耐摩耗性，耐食性に優れた最適な溶射皮膜を開発材 BB とし，実機への適用を図ることとした。

参考文献

1) 福田祐治：火力原子力発電,vol.56,pp.723-729(2005).

2) 京将司，中森正治，黒川一哉，成田敏夫：Zairyo-to-Kankyo，vol.59,pp.456-463(2010).

3) 豊田政男：高温学会誌,vol.17,supplement,pp.346-353(1991).

4) 日本溶射協会：溶射工学便覧,pp.436(2010).

5) J.Stringer：Workshop Proceedings,Direct Coal-fired Combust Turbines section6,pp.1-38(1983).

6) 上野和夫：溶射，vol.37,pp.183-190(2000).

7) 深沼博隆：日本溶射協会第74回全国公演大会講演論文集,pp.17-18(2002).

8) 丸山徹，小林武：溶射,vol.39,pp144-149(2002).

9) 日本溶射協会：溶射工学便覧,pp.343(2010).

10) 岡田亮二，田口啓二，新倉和夫，吉川次雄：日本機械学会論文集A編,63-612-A,pp.197-201(1997).

11) 磯本良則，西村美由喜，永橋和雄，松村昌信：Zairyo-to-Kankyo,vol.48,pp355-361(1999).

12) S.E.Hartfield-Wunsch,S.C.Tung:Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference,Boston,Masschusetts,USA,pp.19-24(1994).

第７章　耐高温硫化腐食･耐摩耗溶射材料の実機適用と評価結果

1. 緒言

ボイラ伝熱管の寿命延伸を図るため，耐食性および耐摩耗性の向上を目的に50mass%Ni-50mass%Cr 合金（以下単に 50Ni50Cr とする），Cr_3C_2－NiCr，Cr 基合金系溶射材料(FI-50,FI-52)を溶射している。用途別には，耐硫化腐食に対しては，50Ni50Cr，FI-50，一方,摩耗損傷の対策として Cr_3C_2－NiCr を溶射している[1)]。溶射によるこれらの対策は，多くのボイラで講じられている[2)]が，比較的短期間で修繕が必要となっており，溶射皮膜の耐久性や信頼性は低いと考えられる。

そこで，伝熱管の寿命延伸を目的に，第 6 章に示した耐食性および耐摩耗性を両立させた溶射材料を開発した[2)]。その溶射材料を用いて施工した皮膜の耐久試験を実機ボイラにて２年間実施し，ボイラ定期点検時に膜厚測定ならびに抜管検査により評価[3)]した。

その結果，従来材料に比べ,大幅な寿命延伸が図れ，多大な修繕コスト抑制に寄与することが確認できたのでその結果を示す。

2. 実機適用方法

2.1 溶射材料の作製

溶射材料の作製は，市販の Cr_3C_2 粉末と 50Ni50Cr を重量比で 75:25 の割合で混合し，有機媒体をバインダーとして混練により造粒した後，真空溶解炉において焼結する造粒焼結法を用いて粒子状に形成させた。その粉末をさらに機械的に粉砕し,所定の粒度に分級した。分級粒度は 15～53μm(平均粒径 34.5μm)とした。すなわち，第 6 章で示した開発材 BB とした。また，比較材として現用材 CA も同時に施工した。

2.2 施工方法および範囲

現用材 CA および開発材 BB を HVOF(DJ2700)にて膜厚 200～500μm を目標に1400mm×1600mm の範囲（これを伝熱管パネルと称し，ウォールブロワ設備を中心に左右 15 本の伝熱管群とする。以下，パネルとする。）でそれぞれ隣接した伝熱管パネルに溶射し，実機環境下において 2 年間の耐久試験を実施した。

2.3　ボイラ伝熱管への溶射皮膜施工対象

第 2 章で損傷調査した実機微粉炭燃焼ボイラにおいて，損傷を受けていたウォールブロワ設置部分を対象とした。全ウォールブロワ設置箇所（64 箇所）の伝熱管総数 1,644 本について超音波厚さ計にて肉厚測定を実施した。その結果，特に減肉が顕著であった最小肉厚基準値以下の伝熱管，計 18 箇所，伝熱管数 270 本を新管に交換した。このパネルは，工場内でロボット溶射機を用いて溶射施工（以下工場溶射施工とする。）したものを取り付けた。

また，新管交換に至らなかった伝熱管は 139 本あり，損傷部位を JIS Z3316 YGT1CM（1.22Cr-0.54Mo）TIG 溶接棒を用いて溶接肉盛にて管肉厚を補修し，新管の肉厚と同程度に修復した後，補修部を含む管をパネル単位で現地にて手動で溶射施工（以下現地溶射施工とする。）した。

新管への交換または，溶接肉盛補修を伴わない箇所については，既設管に現地溶射施工した。この現地溶射施工する際に，現用材 CA および開発材 BB を施工した。

2.4　評価方法

施工後２年経過後にボイラの定期点検のタイミングで現地にて溶射皮膜の割れや剥離等を検査するとともに溶射皮膜の膜厚測定（膜厚減少量把握）を行い，さらに抜管した伝熱管溶射皮膜の断面をエネルギー分散型X線分析装置付き電界放出型電子顕微鏡（SEM-EDS：JSM-7000F，日本電子製）を用いてSEM像およびCr，Ni，Fe，SおよびOの元素分布を分析し，電界放出型Ｘ線マイクロアナライザー（EPMA：JXA-8530F，日本電子製）により面分析を実施して腐食による損傷を調査した。

2.5　抜管および供試材

表 7.1 に抜管および供試材の使用溶射材料，管表面の状態，施工方法ならびに分析評価方法を示す。各々ボイラ伝熱管の表面状態の異なる管へ溶射施工（①新管へ工場溶射施工，②肉盛溶接補修部に現地溶射施工，③肉盛溶接補修部近傍で肉盛補修が必要なかった既設管への現地溶射施工）を２年間実機で使用し，それぞれの溶射施工部位を管長 1,000mm で抜管した。抜管材表面を光学顕微鏡にて溶射皮膜の剥離や浮き上がり等を観察し,密着性に問題がない部位を 20mm の長さに切り出し，供試材とした。

表 7.1　抜管および供試材

溶射材料	管表面の状態	施工方法	分析方法
現用材CA	新管 （新規入替）	工場	SEM-EDS
現用材CA	既設管	現地	EPMA
現用材CA	既設管 （溶接肉盛補修）	現地	SEM-EDS
開発材BB	既設管	現地	EPMA



（a）　施工後（実機試験前）　　（b）　耐久試験後（2年間使用）

図7.1　開発材の実機試験前後のボイラ伝熱管外観

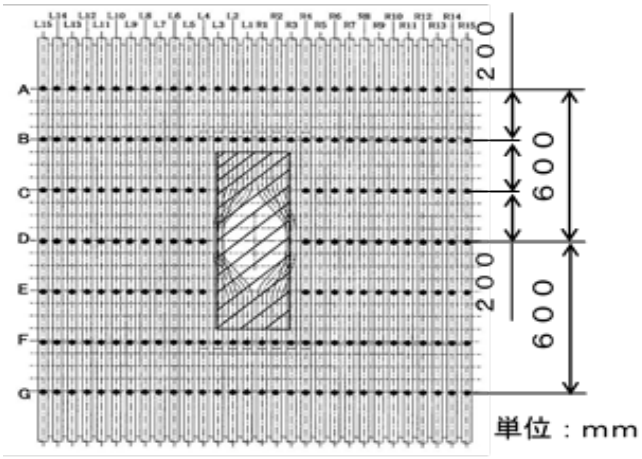


図7.2　ボイラ伝熱管肉厚および溶射皮膜の膜厚測定位置

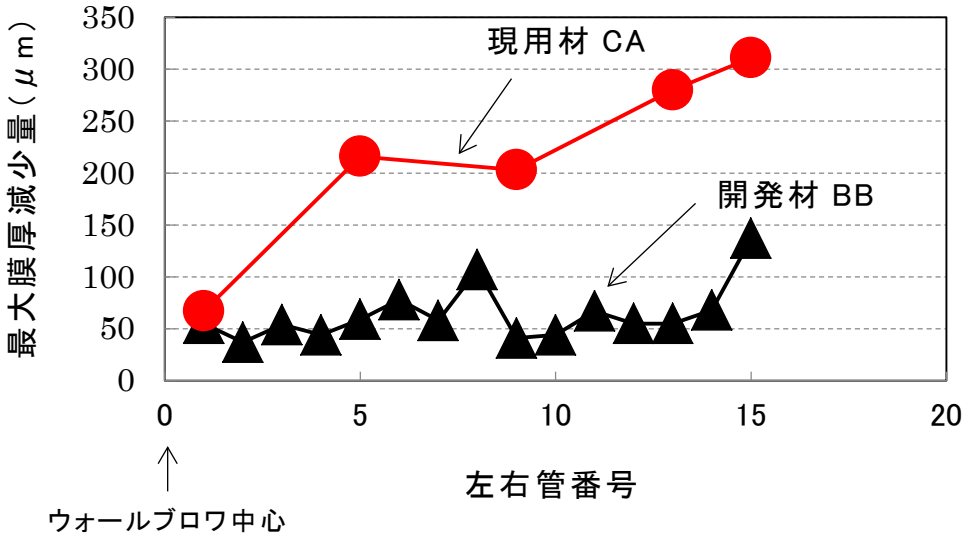


図 7.3 実機耐久試験結果（実機耐久試験前後の溶射皮膜厚さ減少量の比較：左右管の最大値）

3. 実験結果および考察

3.1 膜厚測定結果

図7.1に実験前後のボイラ管外観の状況を示す。

２年間（ボイラ運転時間12,998Hr）の実機環境下で耐久試験を実施した外観は，施工後は黄土色を呈してしていたが，耐久試験後には灰黒色を呈していた。

図7.2にボイラ伝熱管に施工した溶射皮膜の膜厚測定位置を示す。対象範囲は，ウォールブロワを中心に伝熱管左右15本ずつを上下200mm間隔でA～Gまでの合計210箇所を電磁膜厚計にて測定した。その結果を図7.3に開発材BBの膜厚を，図7.4に現用材CAの膜厚を示す。

開発材BBでは，図7.3より最大膜厚減少量137μm（伝熱管パネル右側15本目，B位置）であった。一方，現用材CAでは，図7.4より最大膜厚減少量311μm（伝熱管パネル左側15本目，F位置）であった。直接的な噴射蒸気の衝突によるスチームエロージョンやその圧力によって吹き飛ばされた燃焼灰の衝突によるアッシュエロージョンなど摩耗損傷形態が異なるため，損傷位置も一概に比較はできないが，図7.5に示す最大膜厚減少量を開発材BBと現用材CAとを比較して整理すると摩耗量は1/2以下に抑制されていた[3)]。

3.2 溶射皮膜断面観察結果（EDS および EPMA 面分析）

3.2.1 新管へ工場溶射した伝熱管（現用材 CA）

工場溶射施工された溶射皮膜断面状況を図 7.4 示す。断面観察の結果，クラック等の損傷は認められなかった。この工場溶射施工では，新管の表面にロボット溶射機を用いて溶射条件（溶射距離，溶射速度，施工膜厚等）が一定に管理されていることから，特に溶射皮膜の欠陥は認められず，健全であったものと判断できる。この要因は，①溶射品質が一定に管理され，溶射皮膜が均質であったこと。②基材が新管であることから，ボイラ運転中に生じる管表面腐食スケール等がなく，適切な前処理（ブラスト）ができた。③熱応力の繰り返しや残留応力が少なかったことにより，影響がでるレベルまで達していなかった等が考えられる[4]。

3.2.2 既設管表面へ現地溶射施工された伝熱管（現用材 CA と開発材 BB の比較）

減肉がそれほど顕著でなかった既設管に現地溶射した皮膜断面状況を図 7.5 に示す。図 7.5（a）より溶射皮膜表面に多数の溝状模様が観察され，溶射施工前の様相を呈した表面状態が観察された。図 7.5（b）より断面観察結果から，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クラックが連結していることがわかる。

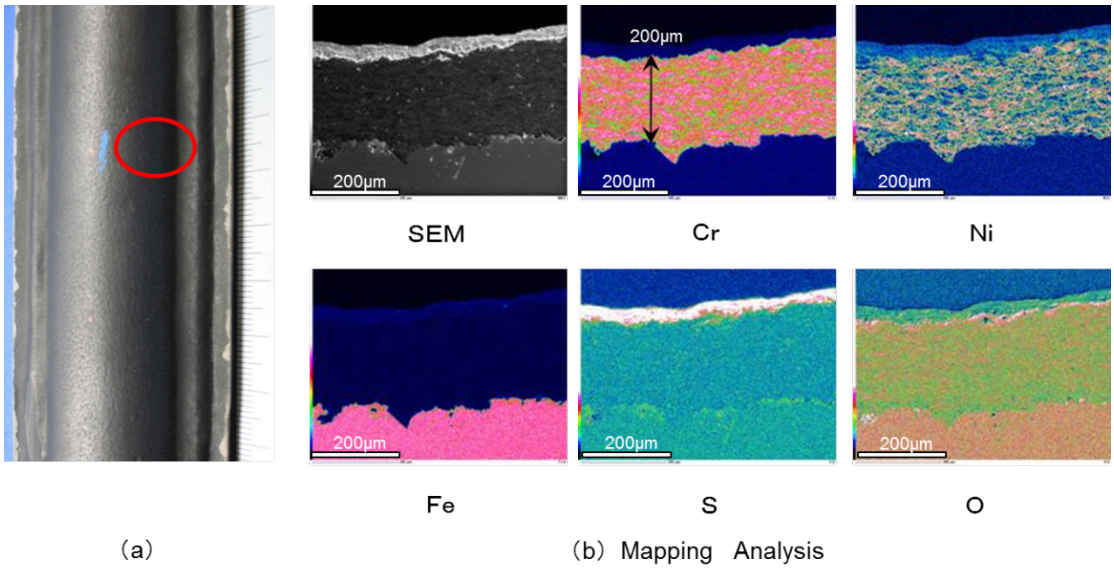


図 7.4 現用材 CA の施工後 2 年間の実機使用における EPMA 元素マッピング結果（新管工場施工）

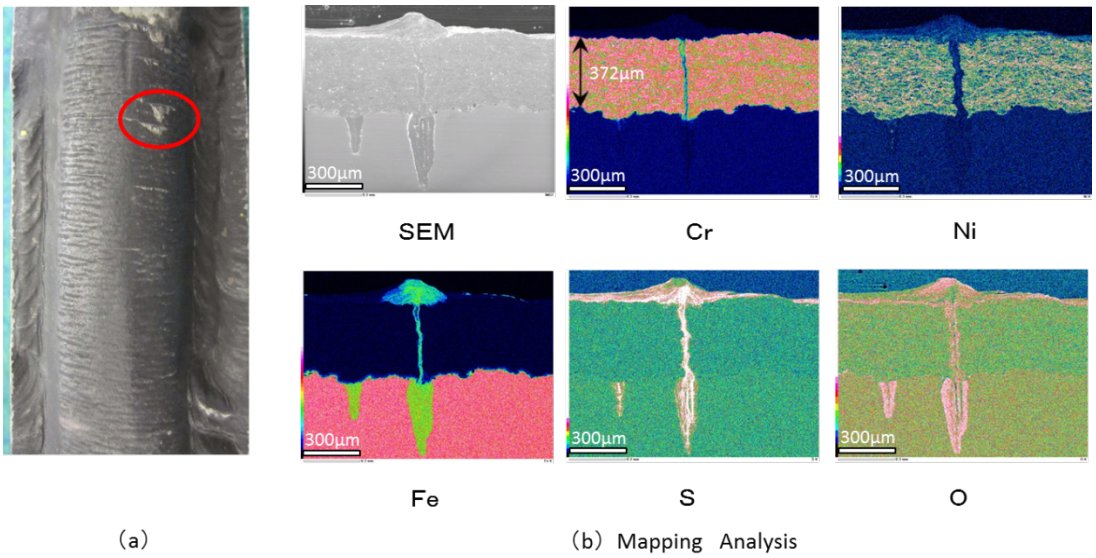


図 7.5 現用材 CA の施工後 2 年間の実機使用における EPMA 元素マッピング結果(既設管現地施工)

図 7.6～7.7 にボイラ伝熱管へ現地で溶射施工した開発材と現用材の 2 年間の実機環境下で使用した溶射皮膜断面を EPMA により面分析した結果を示す。

その結果，図 7.6 に示した現用材の溶射皮膜にはクラックが認められ，溶射施工前に基材に残存していた溝状腐食部に連結して S がくさび状に濃縮し，そのクラックを通って Fe が溶射皮膜の外側へ拡散しているのがわかる。このことから，さらに溝状腐食が進行しているものと推察する。この図では，他の分析位置で溶射皮膜に生じた貫通クラックの特徴的な 2 つの分析結果を示している。図 7.6(a)より溶射皮膜の貫通クラックは，基材に到達しクラック先端部で硫化腐食が生じている。

一方，(b) に示した溶射皮膜の貫通クラックは,図 7.5 に示したものと同様で基材部に残存していた溝状腐食部に連結しているが,溶射皮膜の表層部の Fe の拡散経路から分岐したクラックが隣接している溝状腐食部に連結していることが観察できる。しかしながら，この分岐したクラックには，Fe が基材側から拡散している様子は観察されないが，O および S の濃縮が認められることから分岐経路の形成は，新たに発生したものと推察でき，溝状腐食部の連結部との腐食反応がまだ進行していないと考えられる。そのため，クラックに燃焼ガスが侵入し，クラック面に溶射皮膜成分と反応して O および S の濃縮層が形成されたものと考える。

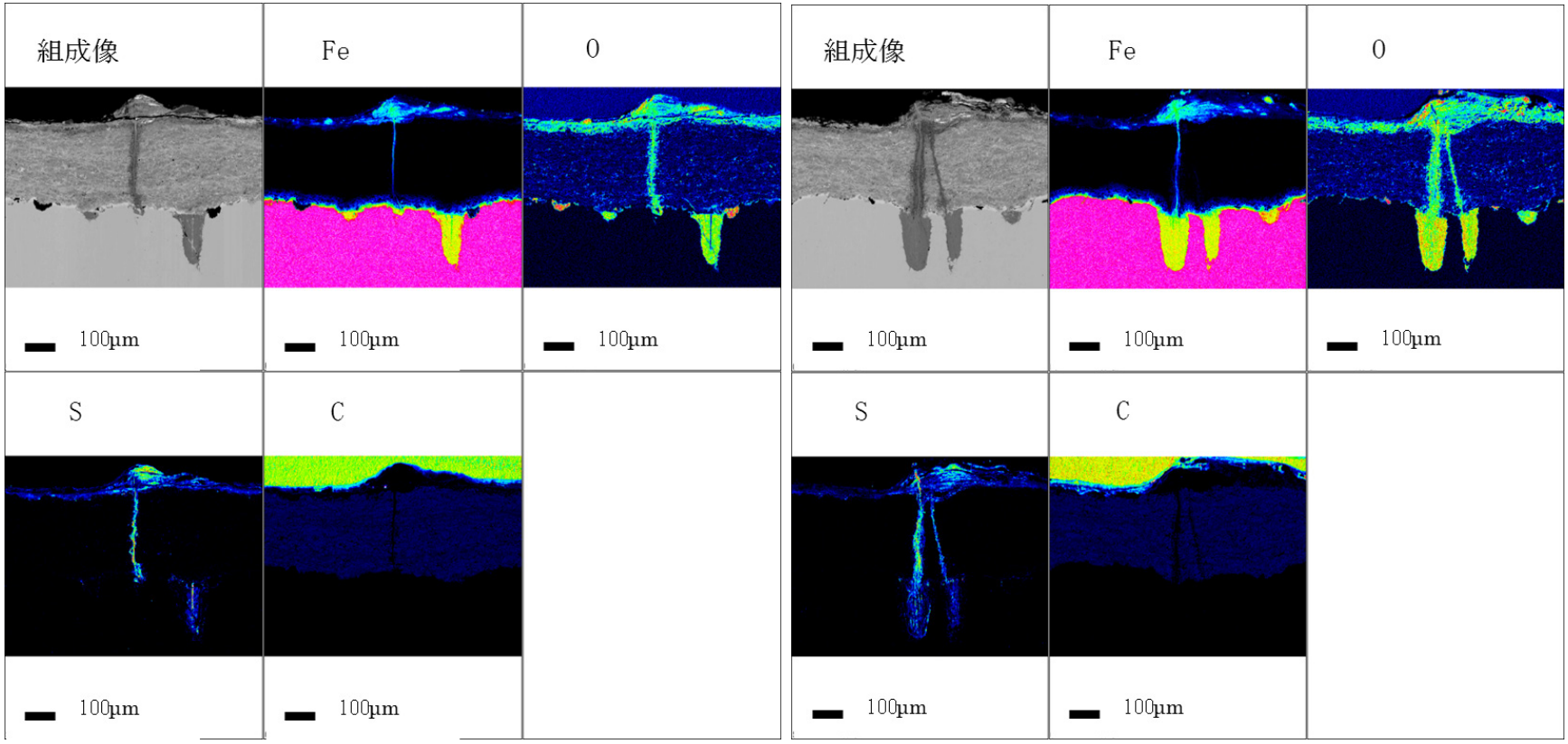
溶射皮膜のクラック発生は，皮膜内の応力解放のため，基材側に残存したすべての溝状腐食部と溶射皮膜のクラックが連結するとは言えないが，ボイラの運転が長期化すると伝熱管に生じる熱応力が溝状腐食部に集中する結果，経年的に残存している溝状腐食部の数に対応して,溶射層にクラックが生じる可能性もあり，さらなる溝状腐食の増加が懸念される[4)]。

以上のことから，溶射皮膜に発生したクラックと基材側の腐食進行を溝状腐食の発生と対比して考えると同様の現象と考えられる。

その理由として，ボイラ運転中に，まず伝熱管表面に腐食生成物層が形成される。それがある一定厚さまで成長すると成長とともに生じる歪が蓄積され，腐食生成物層にクラックや剥離が生じる。また，ボイラ運転中の熱応力などにより腐食生成物層に歪が生じてもクラックや剥離を起こす。そのクラックから腐食性の燃焼ガスが出入りするものと考える。すなわち，溝状腐食の発生は腐食生成物層を破壊する応力が不可欠であると言える。また,溶射皮膜,腐食生成物層ともに，伝熱管に生じるクラックの大きさは，燃焼ガスが容易に出入りできることを示唆しており，第 4 章でも述べたメカニズムを裏付けていると考える。

図 7.7 に示した開発材 BB の溶射皮膜にはクラックは認められず,健全な皮膜であった。分析試料の最表層には Si と O が濃縮しており，これは燃焼灰の付着層である。その直下に溶射皮膜の組成の一つである Cr の分布が認められ，その直下に S が基材界面に僅かに認められるが，溶射皮膜の表層から溶射皮膜中に S の侵入や濃縮が認められないことから表層からの侵入ではないと考えられる。

したがって,これは,現地溶射する際にブラスト材による下地処理の施工時に，管表面に残存していた燃焼灰と推定される。なお，溶射皮膜と基材である火 STBA21S の界面にくさび型の O の濃縮が認められるが，定量分析にてブラスト材の残留に使用するグレイアルミナと同定している。



（a）　　（b）

図 7.6　現用材 CA の施工後 2 年間の実機使用における EPMA 元素マッピング結果
（既設管現地施工：溶射皮膜に生じた貫通クラック部）

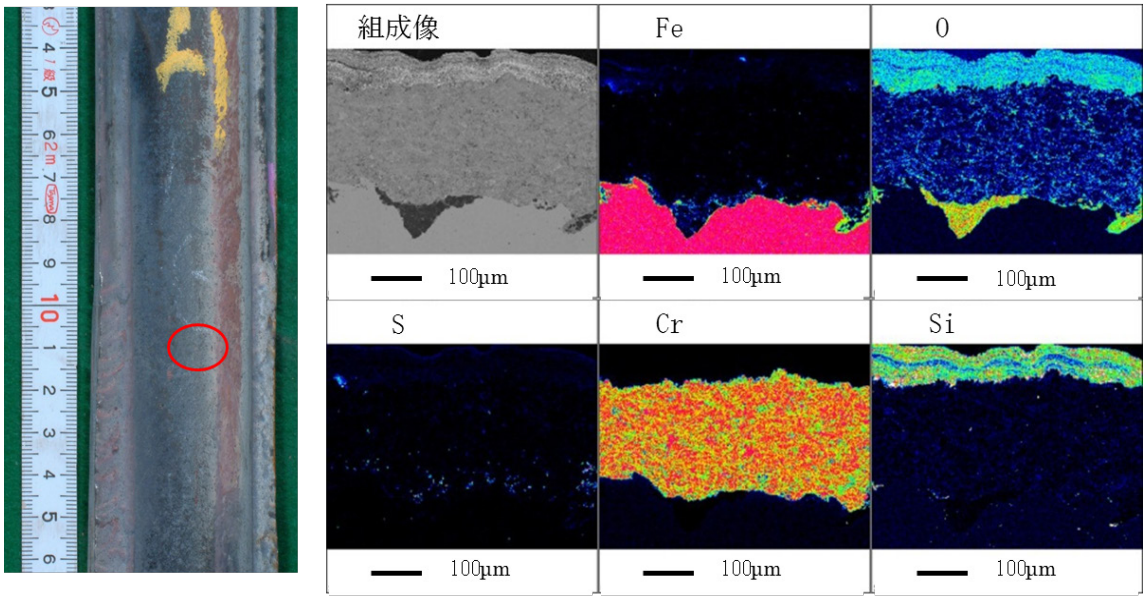


図 7.7 開発材 BB の施工後 2 年間の実機使用における EPMA 元素マッピング結果（既設管現地施工）

3.2.3 肉盛溶接後に現地溶射した伝熱管

肉盛溶接補修後の伝熱管に溶射した皮膜断面状況を図 7.8 に示す。肉盛溶接層の凹凸に対応して溶射皮膜厚さが溶接線の谷間では膜厚約 360μm で，凸部に近づくにつれて膜厚が薄く，約 150μm であった。施工膜厚基準（初期膜厚）200μm 以上で施工していることから基準よりも膜厚が減少していると考えられる。

また，肉盛溶接補修は，周方向へ一層溶接し，軸方向へ移動させながら盛金していく方法で，図 7.9 に示すように肉盛溶接補修後に溶射した伝熱管の断面金属組織において溶接線の重なり合う溶金部にクラックが認められ，その境界に沿って溝状腐食が進行している。このことは，溶接時に生じた残留応力とボイラ運転中における熱応力の繰り返しが作用して溶射皮膜にクラックを生じさせ，そのクラックから腐食性ガスが侵入して溝状腐食が発生したと考えられる[4)]。

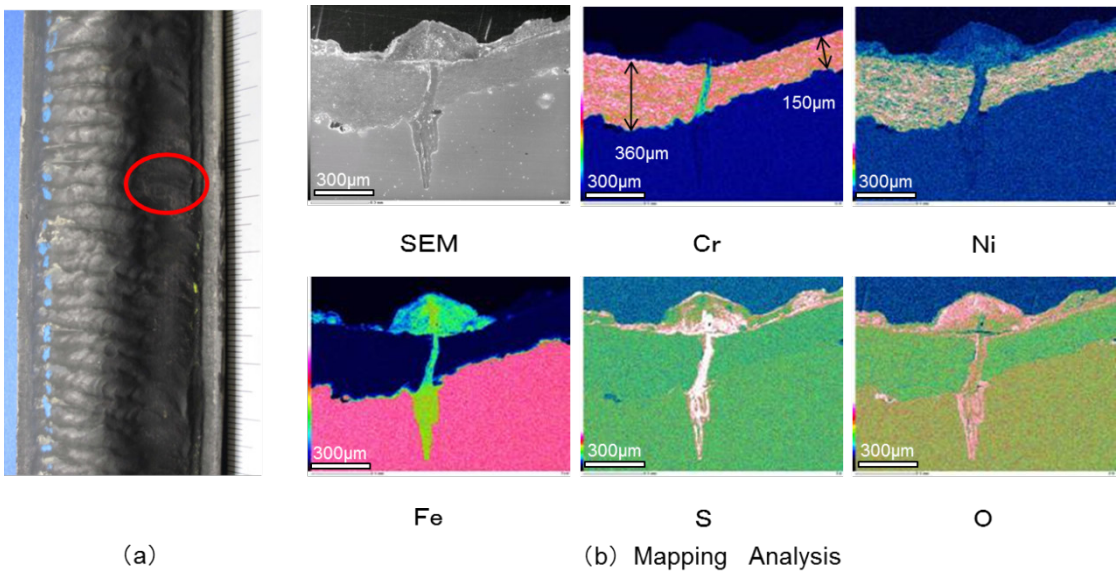


図 7.8 現用材 CA の施工後 2 年間の実機使用における EPMA 元素マッピング結果（肉盛溶接後，既設管現地施工）

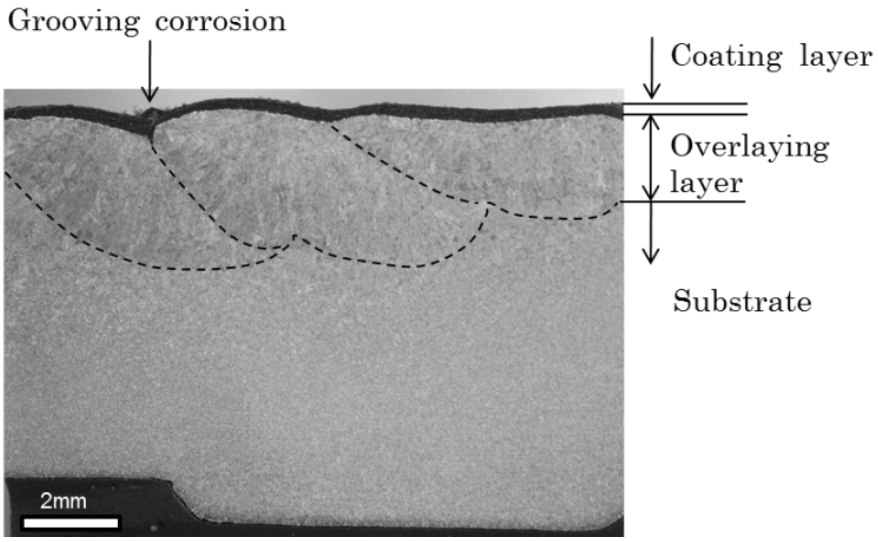


図 7.9 現用材 CA の施工後 2 年間の実機使用における断面金属組織観察結果（肉盛溶接後，既設管現地施工）

3.3 実機試験前後の溶射皮膜の硬さ特性

図 7.10 に実機試験前後の溶射皮膜表面の硬さ変化を示し，図 7.11 に実機試験後の溶射皮膜断面の基材から表面までの硬さ測定の結果を示す。

図 7.10 より実機試験前後の溶射皮膜の硬さ変化は，現用材 CA および開発材 BB ともに硬度の上昇が認められる。現用材 CA について，熱処理による硬度上昇を富田ら[5)]は 800℃と 1000℃の熱処理を加え，1000℃の熱力処理の方が高くなることを示し，岡田ら[6)]は熱処理による硬度の上昇は，粒子間結合度が強化されたことによるとされ，現用材 CA および開発材 BB に実機使用環境の入熱による皮膜組織の時効硬化と考えられる。

また，図 7.11 に実機試験後の断面硬さについて硬さ測定を行った結果，現用材 CA および開発材 BB ともに表層に近い 180μm のところが最も硬度が高く，次いで 80μm のところの硬度が高い傾向を示した。皮膜中の硬度の高低変化は，交番する傾向を示した。皮膜表面の硬さについては，ボイラ運転中の入熱による時効硬化であり，硬度変化の交番は溶射皮膜形成が積層構造でラメラ組織となるため，粒子間結合力が層別に異なったものと考えられる。

しかしながら，現用材 CA と開発材 BB では，相対的に現用材 CA よりも開発材 BB の方が高い硬度を示す傾向があるが，基材近傍の硬さが逆に開発材 BB の方が低くなっている。このことは，前 6 章で皮膜の線膨張率とヒートサイクルによる皮膜のクラック発生の関連性があると考えられ，基材と皮膜との熱伸びに対する追従性を示唆している。

すなわち，硬度が低いということは，粒子間結合力が弱く，かつ，開発材 BB の持つ特性として溶射皮膜の線膨張係数が使用環境温度でも低下しないため，基材の熱伸びに対して皮膜／基材界面で皮膜割れが生じる応力が緩和できたためではないかと考える。

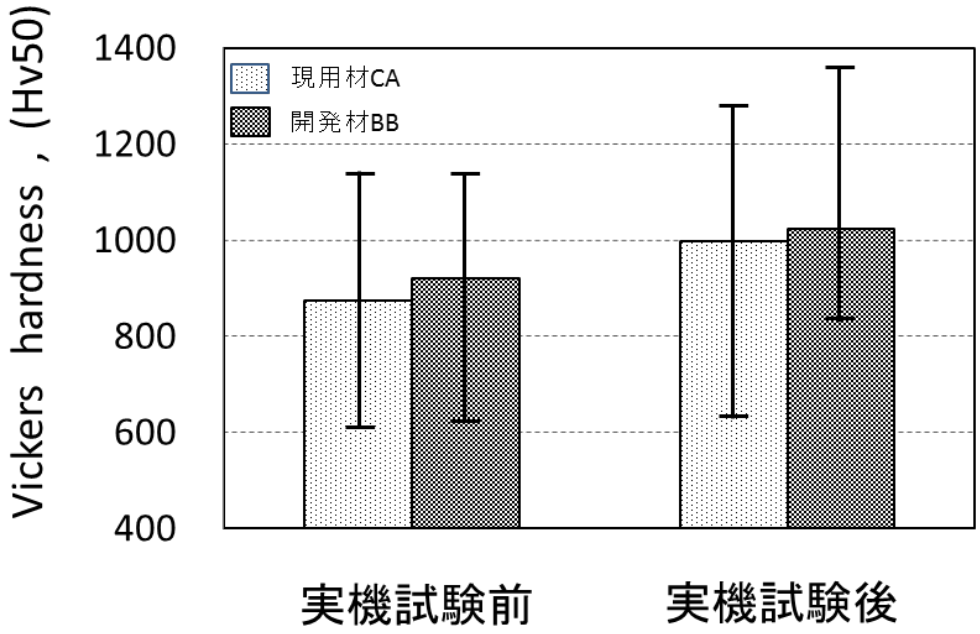


図 7.10 実機試験前後の溶射皮膜表面の硬さ変化

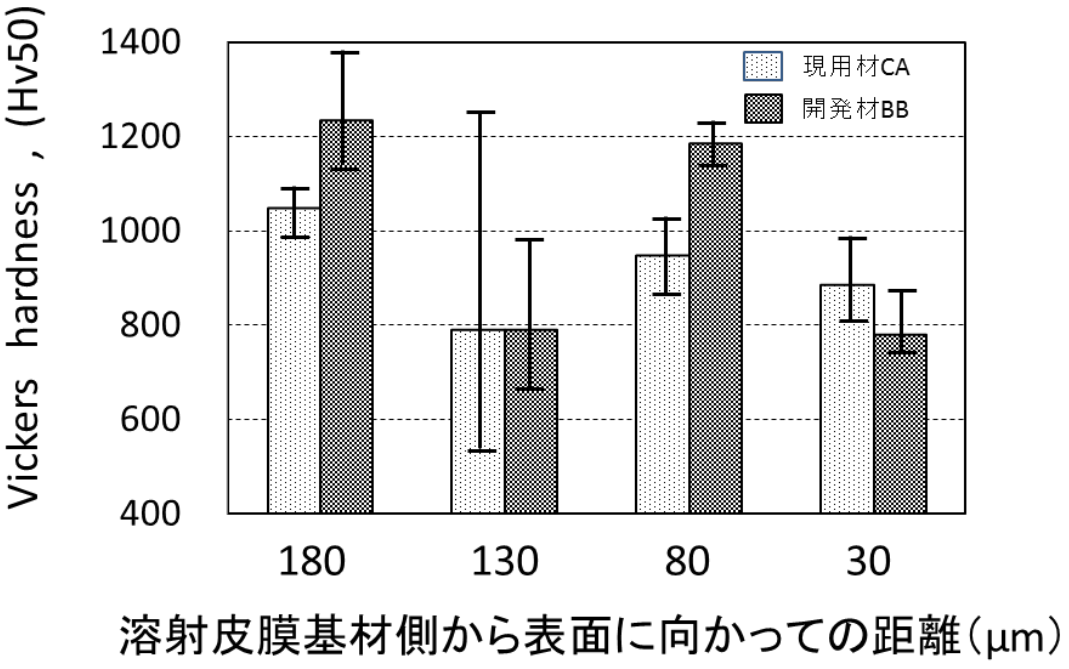


図 7.11 実機試験後の溶射皮膜断面の基材から表面までの硬さ

4. 結言

第 6 章で開発した耐摩耗性と耐高温硫化性を兼ね備えた耐久性のある溶射材料は，既存材料の組み合わせで最適な配合率，溶射方法を検討することにより，2 年間の実機環境下で暴露した結果,現用材 CA に比べて優れた耐久性があることが検証できた。

得られた結果は，以下の通りである。

（１） 開発材 BB 皮膜は,外観目視点検において皮膜の割れや剥離は認められず,皮膜に異常がないことを確認した。また，溶射皮膜の膜厚測定の結果，現用材より２倍以上の耐摩耗性を示した。

すなわち，皮膜と基材（ボイラ伝熱管）との熱膨張・収縮に対しての追従性に問題がなく，耐摩耗性に優れた耐久性が確認できた。

（２） 第 6 章で高温耐食性評価において実機環境よりも厳しい試験条件であるものの皮膜中に S が粒界を通じて基材界面まで到達する可能性が懸念されたが,EPMA による元素分布を見ると粒界を S が通じて皮膜中に侵入している様子は認められず,実機環境中での耐食性が確認でき,実用上問題のないことが検証できた。

しかし，長期の使用に対しては溶射皮膜の硫化による損傷を示唆していることから皮膜の経年劣化把握も重要な課題であり，その評価方法についても同時に検討する所存である。

（３） 現用材 CA 皮膜でのボイラ伝熱管の表面状態（新管，既設管，肉盛溶接）や工場ならびに現地の施工方法の違いによる皮膜の耐久性に与える影響は，以下の通りである。

ａ.新管への工場施工は,健全な皮膜状態で実用上問題がないことを確認した。それは，ロボット施工により膜質の均一性が高く，皮膜性能は現地施工よりも向上し，皮膜中の残留応力が少なかったことに起因しているものと考えられる。

ｂ．現地施工では，手動で施工するため，工場施工に比べ膜質が不均一で皮膜中の残留応力も導入されやすいと考えられる。EPMA を用いた溶射皮膜断面観察結果から施工前に除去できなかった溝状腐食部と連結して,腐食性ガス(燃焼ガス）を基材部へ供給し，さらに腐食を進行させることが判明した。

しかし，溶射層のクラック発生による応力解放のため，基材側に残存した

すべての溝状腐食部と溶射層のクラックが連結するとは言えないが，ボイラの運転が長期化すると伝熱管に生じる熱応力が溝状腐食部に集中する結果，経年的に残存している溝状腐食部の数に対応して，溶射層にクラック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。

ｃ．肉盛溶接した表面への現地施工では，溶接線の重なり合う境界相で溝状腐食が観察され，基材側からの熱応力などの歪が生じていた結果と考えられる。

以上のことから，実機耐久試験の結果，既存材料に比べて２倍以上の耐摩耗性の向上が確認でき，修繕間隔の延長が図れ，修繕コスト削減に大きく寄与する。

参考文献

1) 上道良太，山本健介，梶ヶ谷一郎，西村信一，田中完一，乾泰士：火力原子力発電,vol.55,pp.618-624(2004).

2)京将司，中森正治，石橋修，黒川一哉：火力原子力発電,vol.64,pp.967-973(2013).

3) 京将司，中森正治，石橋修，黒川一哉：腐食防食協会第59回材料と環境討論会2012予稿集，C-309,pp.333-336(2012).

4) 京将司，中森正治，黒川一哉：Zairyo-to-Kankyo,vol.60,pp.138-140(2011).

5) 富田友樹,高谷泰之,谷知美,原田良夫:高温学会誌,vol.26,pp.248-253(2000).

6) 岡田亮二，田口啓二，新倉和夫，吉川次雄：日本機械学会論文集A編,63-612-A,pp.197-201(1997).

第８章　総括

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 NOx 対策を強化している。火炉では NOx 排出量低減のために低 NOx 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 SO_2 だけでなく H_2S，COS なども生成されるため，燃焼ガス中の H_2S 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，８章より構成されている。

第１章は緒言であり，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，ウォールブロワ周辺の減肉は，①高温高圧蒸気の直接衝突によるスチームエロージョン，②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，③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①，②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硫化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，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（スラグの付着脱落による局部的な管表面温度変化，ウォールブロワ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ワ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り燃焼ガス温度が変動しており，複雑な温度場が生じている。そのため，熱力学的な解析も複雑となり動的な解析は困難であるが，シフト反応を利用して熱伝導解析で得られた各部の推定温度に基づき熱力学的に平衡計算した結果，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。また，腐食生成物層のそれらの混在する可能性についてもある程度説明づけられる結果が得られた。

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い，溝状腐食のメカニズムを検討した。

火 STBA21S を 500℃にて硫化腐食→空気酸化→硫化腐食，硫化腐食→水蒸気酸化→硫化腐食の試験の結果，両者ともにスケール構造は同じ硫化物スケールとな

るが基材との界面では,空気酸化した場合では硫化物と酸化物の混在層を形成し,水蒸気酸化した場合では基材界面に酸化物が形成することが明らかとなった。この現象は，実機の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する。そのため，実機溝状腐食の進行は，還元性雰囲気中で水蒸気が関与し，かつ，熱応力などによりボイラ管に生成したスケールにクラックなどの欠陥から燃焼ガスが侵入し，そこから基材部の金属と反応して粒界硫化が生じ，そこを起点として基材の深さ方向へ進行したものと考える。

第 5 章では，微粉炭燃焼ボイラにおける耐高温硫化腐食・耐摩耗溶射皮膜の開発に係る基礎データを得る為，現用品の Cr_3C_2-NiCr 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た。現用品である Cr_3C_2-NiCr の溶射皮膜を高速フレーム溶射法（HVOF）と大気プラズマ溶射法（APS）によって溶射方法の異なる皮膜の基礎特性（組織，気孔率，硬さ，密着性，耐摩耗性）試験やヒートサイクル試験，高温エロージョン試験，高温腐食試験等から諸特性を評価した結果，HVOF 皮膜は APS 皮膜に比較して緻密で，硬度が高く優れた密着性を示したが，HVOF および APS ともに溶射距離が長くなると皮膜中の酸化物等や空孔が増加し，密着性も低下することが確認された。

特に HVOF は密着性の低下が顕著であり，膜質管理上，実機溶射時の大きな課題であることが確認された。実機条件を考慮したヒートサイクル試験では，現用品は膜厚 500μm 以上でクラックが発生した。溶射皮膜のクラック発生は実用上極めて重要な問題であり，ヒートサイクル試験の実施は溶射皮膜の特性評価に不可欠と考える。

また，高温ブラストエロージョン試験においては，試験方法と実現象との相関性は今後検証する必要はあるものの，試験条件の改善，改良を実施すれば，高温での耐食・耐摩耗溶射皮膜の相対的評価には有効と判断できる。溶射皮膜の高温耐食性評価として実機腐食現象（硫化腐食）を H_2-H_2S による還元性雰囲気における高温硫化腐食試験を行うことにより，表層のみでなく，溶射皮膜中の粒界の腐食状況も評価できる。そのため，雰囲気ガス条件を実機に対応させることによって様々な条件の耐食性の評価が可能となり，長期的に実機で使用した場合の劣化挙動の評価も可能で，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の 75mass%Cr_3C_2-25mass%(80mass%Ni-20mass%Cr)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・検討した結果，耐高温硫化性と耐久性の改善を図った溶射材料の開発に成功した。開発材は現用材に比べ，基材との密着強さ，硬度に優れており，ヒートサイクル試験で膜厚に対する割れの感受性を調査すると現用材は 500μm 以下の使用限界となるが，開発材は 700μm を超えてもクラックは認められず基材との熱伸びに対する追従性は良好であった。すなわち，実機適用に対して，現地での手動溶射時の膜厚斑や皮膜修繕のインターバル延長のために厚膜形成の可能性を示唆しており，実機適用に有用な特性であることが明らかとなった。

また，耐摩耗性については，常温および高温では相反する挙動が認められたため，試験方法や条件をさらに検討する必要があることが判明し，それぞれの損傷形態の詳細な調査が今後の課題として残る。高温耐食性評価では，現用材の最表面に Ni リッチ硫化物，その下に Cr リッチ硫化物が形成し，溶射皮膜内への腐食性ガスの侵入は認められなかったが，垂直クラックが生じ，そのクラックに沿って腐食性ガスが侵入し，アンダーカット腐食を進行させて基材／溶射皮膜界面での剥離につながる可能性を示唆していた。一方，開発材では溶射粒径を大きくしたことによって，垂直クラックの形成が抑制されたが，粒界に沿って腐食性ガスが浸入し，粒界に存在する NiCr が硫化腐食していることが判明した。

したがって，実験で使用した試験ガスのような還元性が強く，H_2S 濃度の高いガス中では，長期の耐食性は難しいと言えるが，現用材に見られたクラックが生じない皮膜であることから基材へ直接的に腐食性ガスが影響を与えることはないと考えられる。

第 7 章では，開発した溶射材料を実機ボイラに溶射施工し，２年間にわたり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,第 6 章で示した開発材は,実機環境下で現用材に比べて,皮膜の割れや剥離は認められず，皮膜に異常がないことを確認した。また，溶射皮膜の膜厚測定の結果，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。第 6 章の高温耐食性評価においては，実機環境よりも厳しい試験条件で，皮膜中に S が粒界を通じて基材界面まで到達する可能性が懸念

されたが，EPMA による元素分布から粒界を S が通じて皮膜中に侵入している様子は認められず，実機環境中での耐食性が確認でき，実用上問題のないことが検証できた。

しかし，長期の使用に対しては溶射皮膜の硫化による損傷を示唆していることから皮膜の経年劣化把握も重要な課題であり，今後はその評価方法についても検討していく所存である。また，溶射施工するボイラ伝熱管の異なる表面状態（新管，既設管，肉盛溶接）や工場ならびに現地の施工方法の違いによる皮膜の耐久性に与える影響を評価した結果，以下の知見を得た。

① 新管への工場施工は，健全な皮膜状態で実用上問題がないことを確認した。それは，ロボット施工により膜質の均一性が高く，皮膜性能は現地施工よりも向上し，皮膜中の残留応力が少なかったことに起因しているものと考えられる。すなわち，溶射施工では最適条件であると言え，ボイラ新規建設の場合には建設初期から溶射施工するとボイラ伝熱管の寿命延伸が図れ，結果として将来の修繕コスト抑制につながる。

② 現地施工では，手動で施工するため，工場施工に比べ膜質が不均一で皮膜中の残留応力も導入されやすいと考えられる。EPMA を用いた溶射皮膜断面分析結果から施工前に除去できなかった溝状腐食部と連結して，腐食性ガス（燃焼ガス）を基材部へ供給し，さらに腐食を進行させることが判明した。しかし，溶射層のクラック発生による応力解放のため，基材側に残存したすべての溝状腐食部と溶射層のクラックが連結するとは言えないが，ボイラの運転が長期化すると伝熱管に生じる熱応力が溝状腐食部に集中する結果，経年的に残存している溝状腐食部の数に対応して，溶射層にクラック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。

③ 肉盛溶接した表面への現地施工では，溶接線の重なり合う境界相で溝状腐食が観察され，基材側からの熱応力などの歪が生じていた結果と考えられる。

現在，本研究で開発した溶射材料は，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。

第 8 章では，本論文で得られた結果を総括し，結論を述べた。

謝　辞

本論文を取りまとめるにあたり，終始懇切丁寧なるご指導およびご鞭撻を賜りました北海道大学　大学院工学研究院付属　エネルギー・マテリアル融合領域研究センター教授　黒川一哉博士に，深く感謝の意を表します。本論文をまとめるにあたり貴重なご助言とご指導を賜りました北海道大学　大学院工学研究院　教授　鵜飼重治博士，同大学院　教授　上田幹人博士，同大学院　准教授　林重成博士に感謝の意を表します。

本研究は，関西電力株式会社電力技術研究所における「ボイラ寿命延伸および設備信頼度向上」の研究の一環として実施されたものであり，本研究の機会とご指導と励ましを頂きました電力技術研究所　所長　佐々木鉄雄博士ならびに直属の上司としてご指導賜りました電力基盤技術研究室（発電）主席　岩本一優氏に，深く感謝の意を表します。

また，本研究の共同実施者である元北海道大学　大学院工学研究院付属　エネルギー・マテリアル融合領域研究センター客員教授　中森正治博士には，本研究を進めるに当たり，研究に対する姿勢，実際のプラントでの複雑な事象・現象の捉え方など多くの経験から得られた貴重なノウハウをご教授いただくとともに，終始懇切丁寧なるご指導を賜り，深く感謝の意を表します。北海道大学名誉教授　成田敏夫博士には，硫化腐食に関する実験結果の解析など貴重なご助言とご指導を賜り，深く感謝の意を表します。

第 3 章の腐食生成物の熱物性測定ならびにボイラ管の熱伝導解析では，日鐵住金テクノロジー株式会社　尼崎事業所　上席主幹　安樂敏郎氏，同技術評価部　主幹　佐藤登史博士，同研究支援事業部　児玉佐也子氏に，第 4 章の硫化腐食―酸化繰り返し高温腐食実験では，株式会社ＤＢＣシステム研究所　吉岡隆幸博士に，試験片作製や溶射皮膜の評価方法では，大阪富士工業株式会社　参事　石橋修氏に，EPMA 分析では，北海道立総合研究機構工業試験場　主査　高橋英徳博士に，多大なるご支援，ご協力，ご指導をいただき，深く感謝の意を表します。また，本研究の実施に際しては舞鶴発電所保修課　主任　森部正秀氏，同主任　志賀章氏には現地調査ならびに開発材適用までの種々のご助言，ご支援を賜りました。同発電課の廣野仁士氏にはプラントの運用に関するデータ採取にご協力いただき感謝の意を表します。

さらに，北海道大学　大学院生　佐野友規氏（現：三菱重工業株式会社），Toto Sudiro 博士には，実験や分析にご協力いただき，多くのディスカッションを通じて相互に研鑽できたことに感謝し，厚くお礼申し上げます。また，高温腐食研究関係者の皆様には，終始暖かい励ましをいただき心よりお礼申し上げます。

本論文が完成に至ったのは，多くの方々の温かいご支援のお蔭であることを銘記し，心より厚く御礼申し上げます。

最後に，本研究ならびに本論文の執筆にあたり，陰ながら支えてくれた妻　由美，長男　晃史，長女　あかりに深く感謝します。