

2013年11月7日

各位

大阪富士工業株式会社

### 当社社員論文表彰のお知らせ

標記の件、当社技術センター社員石橋修が、共同執筆した論文「微粉炭燃焼ボイラに適した高耐久性溶射材料の開発と実機適用」(「平成 24 年度火力原子力発電大会論文集」)について、一般社団法人火力原子力発電技術協会様から表彰を受けました。関係者の皆様に御礼申し上げますと共に、表彰を受けた論文と表彰状を添付資料として掲載させていただきます。

当社は様々な産業分野のお客様との共同開発や産学連携に基づいた技術開発に注力しております。特に今回表彰を受けた「溶射」技術は、多分野への応用可能性を秘めた将来性の高い技術であると認識し、積極的に活動しております。表面改質の研究開発において、お困りのことがありましたら是非当社までお問い合わせください。

お問い合わせ先 072-268-1666 (泉北工場)

当社溶射事業専用 HP <http://thermalspray.ofic.co.jp/>

## 微粉炭燃焼ボイラに適した高耐久性溶射材料の開発と実機適用

(Development and Application of High Durability Thermal Spray Material for Pulverized Coal Combustion Boiler)

京 将司<sup>\*1</sup>・中森 正治<sup>\*2</sup>・石橋 修<sup>\*3</sup>・黒川 一哉<sup>\*4</sup>  
(S. Kyo) (M. Nakamori) (O. Ishibashi) (K. Kurokawa)

大容量化する微粉炭燃焼ボイラにおいては、より一層の環境対策が求められ、NOx発生量を抑制する設備対策ならびに運用面での低酸素燃焼運転がなされている。その結果、火炉では、酸素不足による強い還元性雰囲気となり、H<sub>2</sub>Sによる高温硫化腐食が顕在化している。それに加え、スラグ除去を目的とするデスラッグからの蒸気噴射の影響により摩耗損傷を与え、それらが複合的に作用して損傷が認められた。それらの対策として、ボイラ伝熱管表面への溶射が高温腐食とエロージョン防止に有効であることから、本文では、実験室および実機ボイラにおける実用化試験結果と実機適用例について紹介する。

Pulverized coal firing boilers have attained larger capacities, necessitating further effective environmental measures. Coal firing facilities implement measures to inhibit the generation of NOx by operating with lowO<sub>2</sub> combustion. As a result, in the furnace, a lowO<sub>2</sub> atmosphere forms due to the lack of oxygen, and sulfide corrosion takes place due to the presence of H<sub>2</sub>S. In addition, damage is accelerated by multiple influences from the erosion damage due to steam blasts from the wall blower used to remove slag. Thermal spray coatings applied to the surface of boiler components such as heat exchanger tubes are effective for high temperature corrosion and erosion protection as those measures. This paper describes thermal spray coating for boiler components, test results in the laboratory, and actual plants and introduces boiler application examples.

## 1. はじめに

石炭火力発電プラントは、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確保の観点から重要な電源であり、東日本大震災以降、原子力発電の停止に伴い、その重要性が増している。その多くは、大出力・大容量の微粉炭燃焼ボイラが採用されており、環境対策の一環として、NOx発生量を抑制するため、低酸素燃焼運転が行われている。そのため、燃焼室は酸素不足の状態となり、火炎の揺らぎや偏流によって局部的に燃焼温度や酸素濃度が著しく不均一となり、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Sを含む高温硫化腐食環境になっている。また、高温硫化腐食に加え、伝熱管への燃焼灰（スラグ）付着防止のため、高温高圧蒸気にて伝熱管をクリーニングしているが、伝熱管表面では、噴霧蒸気およびその蒸気に吹き飛ばされた燃焼灰によるエロージョンが複合的に作用し、局部的な

異常減肉を及ぼす事象が認められ、材料にとって過酷な使用環境となっている<sup>(1)</sup>。本文においては、その損傷事例を紹介し、その対策について高耐久性溶射材料を開発し、実機において2年間の耐久試験にて効果を確認した結果、従来材料と比べ、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一連の研究成果を報告する。

## 2. 実機損傷調査

## 2.1 ボイラ管損傷状況

微粉炭燃焼による放射再熱貫流型の超臨界圧ボイラで、運用開始後2年経過して定期検査を実施したところ、燃焼灰の除去目的に設置されているデスラッグ部の蒸発管（仕様：火STBA21S：1Cr-0.3Mo、メタル温度370～470℃）において、目視点検により異常減肉が認められたため、デスラッグを中心とした蒸発管のパネルの肉厚

<sup>\*1</sup> 関西電力㈱電力技術研究所  
(The Kansai Electric Power Co., Inc.)

<sup>\*2</sup> ㈱高温腐食・防食テクノサーチ  
(High Temperature Corrosion & Protection Technosearch, Inc.)

<sup>\*3</sup> 大阪富士工業㈱  
(Osaka Fuji Co., Inc.)

<sup>\*4</sup> 北海道大学  
(Hokkaido Univ.)

原稿受付年月日 平成24年9月18日

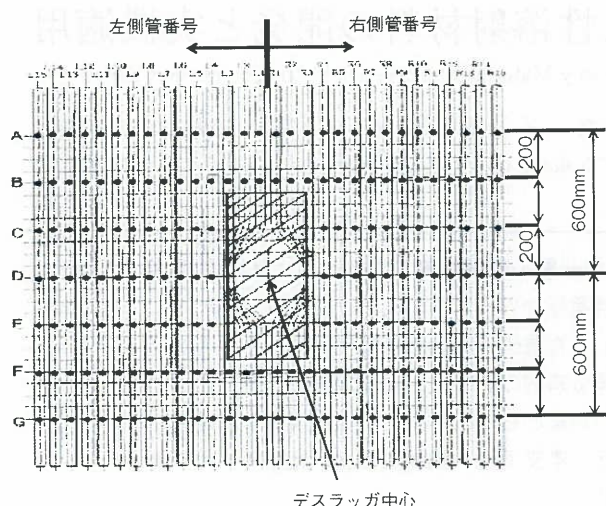


図1 デスラッグ周辺の蒸発管配置と管肉厚測定位置

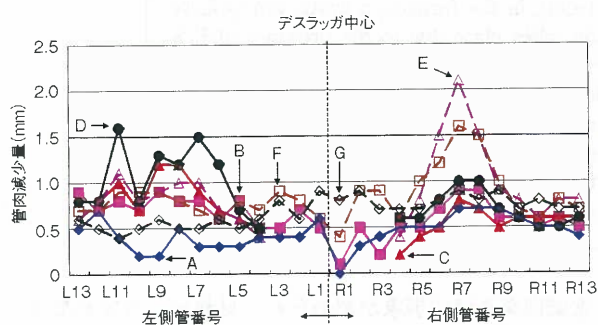


図2 デスラッグ周辺の蒸発管肉厚測定結果

測定をデスラッグ設置箇所全64パネル（蒸発管1,664本、総測定点数11,648点）について実施した。その結果、最大2.1mmに達する減肉深さを認めた。1パネル単位の測定位置を図1に示し、その減肉の最大値を示したパネルの測定結果を図2に示す。図2より、管の減肉はデスラッグ中心孔から右7番管（R7）に2.1mm、左11番管（L11）に1.6mmの最大値を認めた。このような大きな損傷を受けた蒸発管は、デスラッグ設置箇所（全64箇所）の約3割に及び、これらの管は、次回検査までに最小肉厚（Tsr）を下回る状況であったため、パネル交換により新管へ取替えまたは肉盛り溶接で応急対策を実施した。主な損傷箇所の炉内の分布は、デスラッグまわりの高温高圧蒸気が当たる箇所と火炉コーナー部に局所的な異常減肉が顕著に認められた。

## 2.2 伝熱管損傷箇所の抜管検査

### 2.2.1 外観および表面観察

写真1にボイラ蒸発管の損傷箇所の抜管部分の外観状況を示す。外観の状況は、(a)に示した火炉側の管頂部



写真1 ボイラ蒸発管の損傷箇所の抜管材外観



写真2 ボイラ蒸発管損傷箇所の表面SEM観察

において、黒灰色の溝状模様の付着物が見られ、デスラッグ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当たる箇所では付着物の溝状模様が消失している。一方、(b)に示したケーシング側においては、燃焼ガスの影響などを受けないため黒灰色の付着物はなく、設置時の状態を保持していた。

写真2にボイラ伝熱管損傷箇所の表面をSEM（電子顕微鏡）にて観察した結果を示す。写真2に示した溝状模様の凸部を拡大観察すると、凸部近傍において、粒径約2～10μmの球形粒子が残存していた。一方、平滑部では摩耗したような表面状態を呈しており、凸部近傍に石炭灰粒子が認められる。

### 2.2.2 断面観察

写真3にボイラ蒸発管の損傷箇所の断面観察結果を示す。(a)および(c)は、損傷した蒸発管を半割にし、それぞれの外観を示すとともに断面観察位置を図示した。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。(b) 管周方向の断面を示す。(d) ①部を周方向に断面観察した結果であるが、腐食生成物層の厚さが230 $\mu\text{m}$ から60 $\mu\text{m}$ までならかに減少しており減肉が顕著に認められた部位であった。一方、(e) に示した②部の軸方向の断面では、

腐食生成物層が300 $\mu\text{m}$ 、溝深さが長い部位で400 $\mu\text{m}$ 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。

### 2.2.3 EPMA分析（元素マッピング）

溝状腐食が確認された箇所について、EPMA面分析

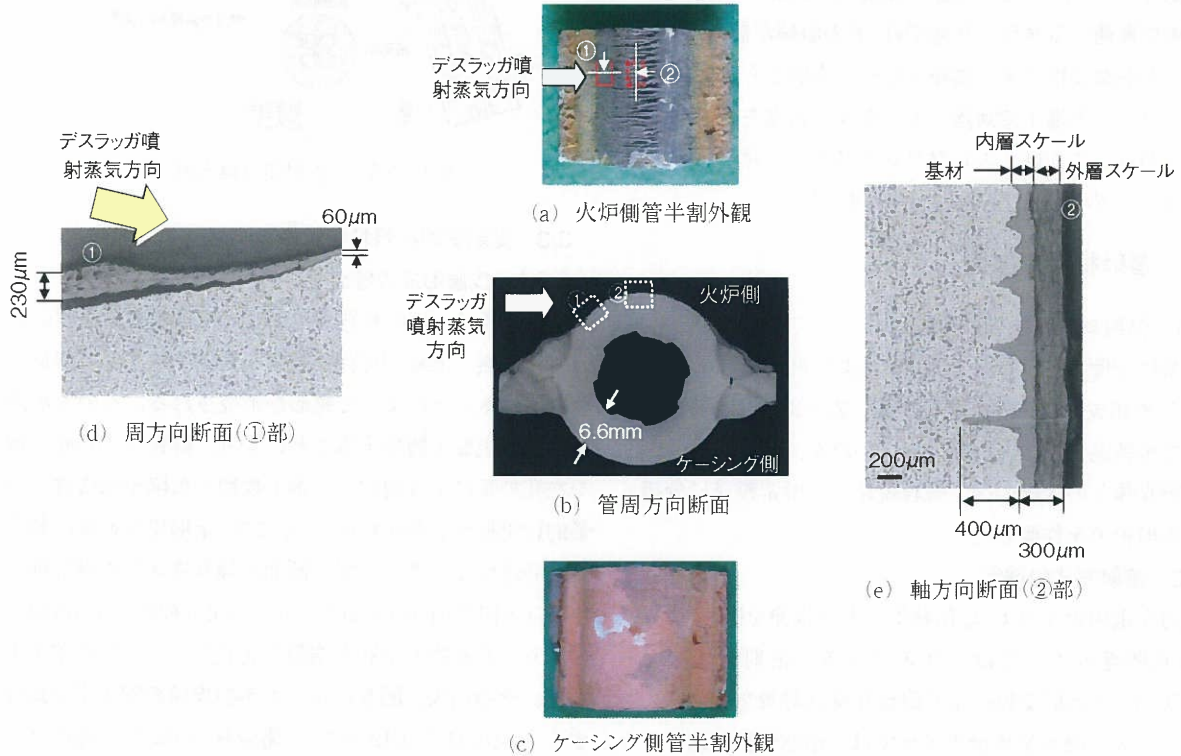


写真3 ボイラ蒸発管の損傷箇所の断面観察結果

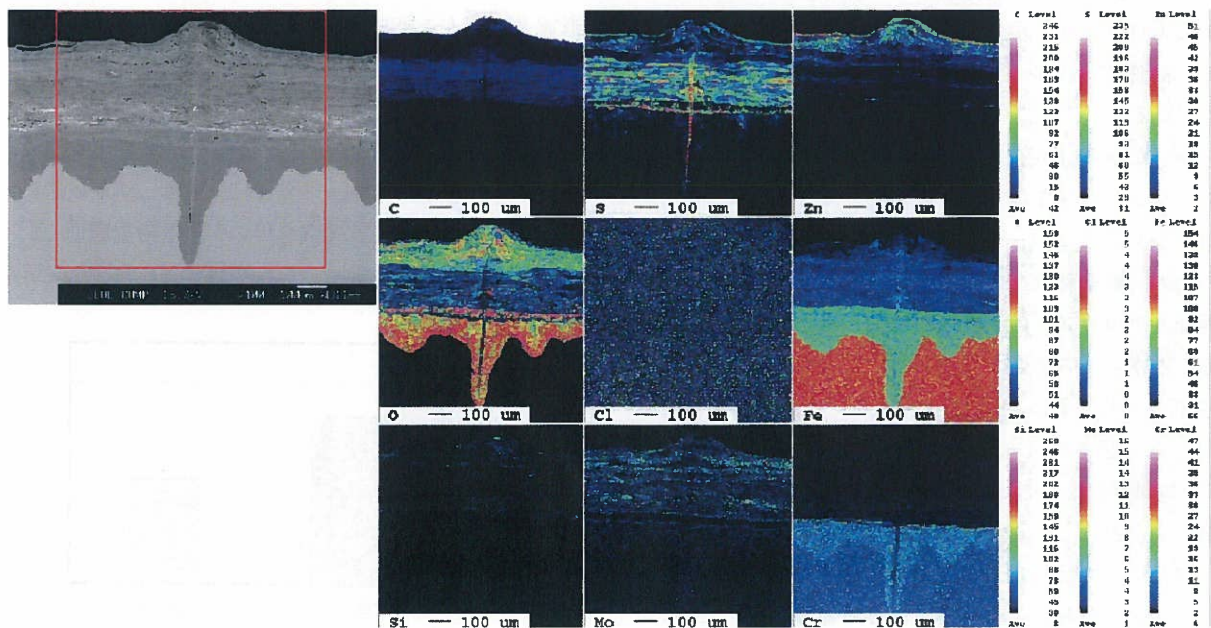


図3 ボイラ蒸発管軸方向断面のEPMA分析（元素マッピング）結果

(元素マッピング)を実施し、その結果を図3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および未燃炭素：Cから構成されている。中間層には、Sが濃縮し基材と接する最下層には、Oが濃縮している特徴が認められた。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金属を腐食させているのがわかる。これは、エレファントスキンと称される溝状腐食<sup>(2)~(4)</sup>の特徴であることが判明した。

### 3. 溶射材料の開発

#### 3.1 溶射材料（粉末の作製）

従来は市販のCr粉末、Ni粉末および炭化クロム粉末( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ )を組成比65~75% $\text{Cr}_3\text{C}_2$ に対し、25~35% (50Ni50Cr)として単純混合し溶射材料としていたが、開発材はさらに有機媒体との混練の後、造粒焼結し、所定粒径に分類して溶射粉末を作製した。

#### 3.2 溶射方法の選定

火力発電用ボイラでは、伝熱管の寿命延伸を図るため、重原油燃焼ボイラでは、ガスプラズマ溶射を用いて50Ni50Cr<sup>(5) (6)</sup>溶射皮膜により耐硫化腐食対策を実施してきた。一方、微粉炭燃焼ボイラでは、伝熱管に付着する燃焼灰に高温高圧蒸気を噴射して除去するデスラッグが設置されており、その噴射蒸気によるスチームや石炭灰によるエロージョンが生じる<sup>(7)</sup>ため、摩耗損傷の対策として、高速ガスフレイム溶射により、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCrを溶射している<sup>(8)</sup>。

しかしながら、最近の大容量の微粉炭燃焼ボイラでは、エロージョンのみならず、硫化腐食も顕著になっておりエロージョンとコロージョンの複合損傷となっている。そのため、耐摩耗性を備え、かつ、ボイラ蒸発管の金属界面と燃焼ガスとの環境遮断を図る溶射皮膜が必要であることから、さまざまな溶射方法の中で、最も緻密な皮膜形成が得られるHVOF（高速フレイム溶射）法を選定した。図4にHVOF溶射法の模式図を示す。このHVOFの特徴は、火炎温度約3,000℃により溶射材料を溶融・半溶融とし、クロム炭化物が熱分解しない温度域で、皮膜中に均等分散させ、硬度が高く保持されるとともに、緻密な皮膜が得られ基材との密着性に優れた高品質な皮膜形成が可能な溶射方法である。

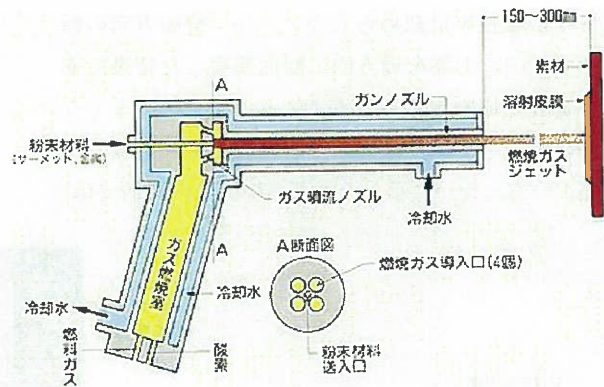


図4 HVOF溶射法の模式図<sup>(9)</sup>

### 3.3 実験室的材料特性評価

#### 3.3.1 皮膜形成の健全性

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。そのため溶射皮膜の組織を観察することにより、酸化された介在物や空孔の量により判定し、溶射皮膜の欠陥や緻密性を定量的に把握する必要がある。そこで、溶射皮膜形成の健全性を評価する手法として、断面組織写真から画像処理ソフト（米国National Institute of Health社製NHI Image）により、介在物や空孔を空隙と定義し、その空隙率を求めた。その結果、図5に示した溶射皮膜の空隙率を比較すると現用材では0.91%で、開発材は0.83%と現用材よりもやや緻密であった。また、耐高温硫化腐食に対して採用される50Ni50Crではガスプラズマ溶射法により皮膜形成されるが、空隙率は2~5%程度<sup>(10)</sup>とHVOFで形成した皮膜に対して著しく低い値であった。

#### 3.3.2 基材との密着力

溶射皮膜の性能の一つとして基材との密着が重要なファクターとなる。溶射メーカでは、通常、溶射皮膜の基材との密着性は引張試験機を用いて、溶射皮膜面と引張用治具を接着剤で固定し、その引張応力を測定して評

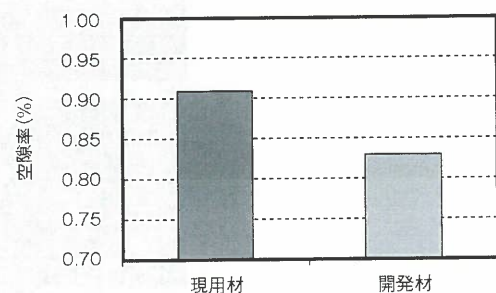


図5 溶射皮膜の空隙率

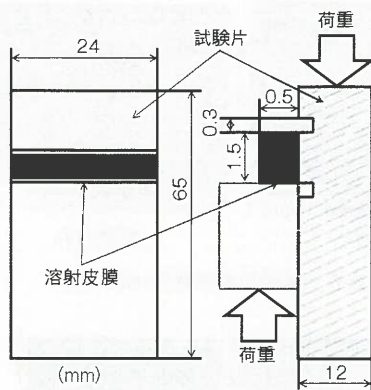


図6 せん断応力負荷試験の模式図

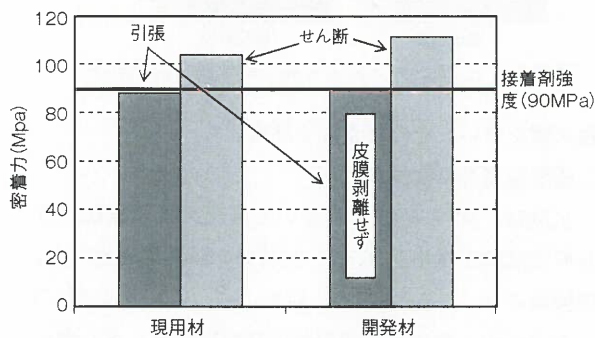


図7 溶射皮膜の密着力比較

価しているが、密着性の良好なHVOFの溶射皮膜では、接着材強度を上回り、接着材が先に破壊して測定不能となる問題がある。そのため、接着剤樹脂を使用しない方法を考案した。その試験方法は、溶射皮膜と基材界面のせん断応力を負荷することにより、密着力を測定することにより、より正確な密着力を把握できることを検証した。せん断応力負荷試験は、図6に示した試験片を加工し、引張試験機を用いて荷重負荷速度1 mm/minにてせん断応力を負荷した。

その結果を図7に引張およびせん断密着力の比較結果を示す。引張密着力は、現用材では測定範囲内であったが、開発材では接着剤の強度を上回り測定不能（皮膜剥離せず）であった。一方、せん断応力による密着力は、両材料で測定可能で、開発材は、現用材より密着力は優れていた。

### 3.3.3 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 通常のプラント運転に対して、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。

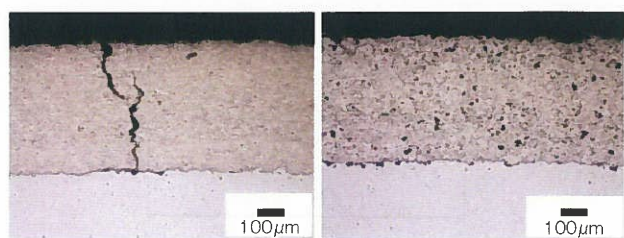
ここでは、2通りのヒートサイクル試験により、皮膜厚さに対する割れ、剥離の感受性を評価した。

#### (1) 短管ヒートサイクル試験

実機パネルより長さ450mmの単管を切り出し、溶射膜厚を300~700 $\mu$ mの範囲で100 $\mu$ mごとに皮膜形成させ、さらに供試体を30mm長さに切断して試験片とした。ヒートサイクル試験は電気炉を利用して室温 $\leftrightarrow$ 500 $^{\circ}$ C（保持20min）の加熱・冷却を10回サイクル実施した。その結果、写真4に膜厚500 $\mu$ mの溶射皮膜の断面観察状況を示す。この図から膜厚500 $\mu$ mで現用材と開発材を比較すると現用材は皮膜割れが発生し、600 $\mu$ mおよび700 $\mu$ mの膜厚でも皮膜割れが認められた。一方、開発材においては、500 $\mu$ mで皮膜割れは認められず、600 $\mu$ mおよび700 $\mu$ mにおいても皮膜割れや剥離、脱落は見られなかった。

#### (2) 3連管ヒートサイクル試験

さらに実機パネルの形状効果を考慮してパネルから3連管として、210mm程度の長さを切り出して溶射皮膜厚さ300 $\mu$ mを形成させてヒートサイクル試験を実施した。試験条件は実缶における起動停止時の経時的な温度変化を考慮して室温(RT) $\rightarrow$ 500 $^{\circ}$ C（昇温時間2.5hr、保持20min） $\rightarrow$ 300 $^{\circ}$ C（炉冷、約6hr、保持20min） $\leftrightarrow$ 500 $^{\circ}$ C（昇温時間1.5hr、保持20min）とし、500 $^{\circ}$ Cへの加熱を10回繰り返したが、溶射皮膜の剥離や脱落、クラックなど異



(a) 既存材料

(b) 開発材料

写真4 短管ヒートサイクル試験後の溶射皮膜

常は見られなかった。

### 3.3.4 硬さ試験（常温・高温）

溶射皮膜の硬さは、実機適用を考慮してボイラ蒸発管の運用温度範囲を若干超える程度とし、常温から500℃まで100℃間隔でビッカース硬さをJIS Z 2244に準じて10点測定した。その結果を図8に示す。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従い硬さは低下するが、現用材に比べ開発材は、400℃と500℃の硬さ低下勾配が緩やかになっている。このことは、高温での耐摩耗性が維持されていることにつながると考える。

### 3.3.5 常温エロージョン試験

溶射皮膜は、熔融または半熔融粒子の積層であるため、皮膜組織の強度を評価が必要となる。そこで、常温にてエロージョン試験を実施し、その結果を図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。

### 3.3.6 高温腐食試験

伝熱管の高温腐食は、管外表面へ付着した燃焼灰の硫酸塩化合物による腐食や燃焼ガス中の $H_2S$ ガスによる腐食が考えられる。そのため、以下に示した2種類の高温

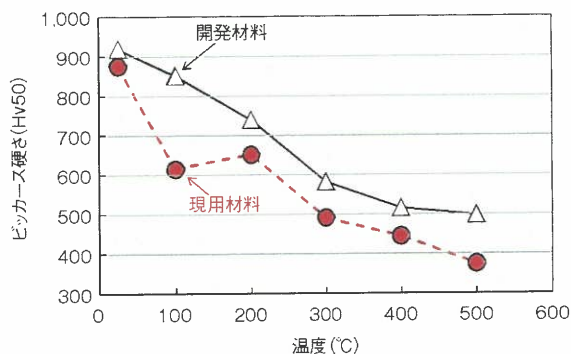


図8 溶射皮膜の硬さ特性

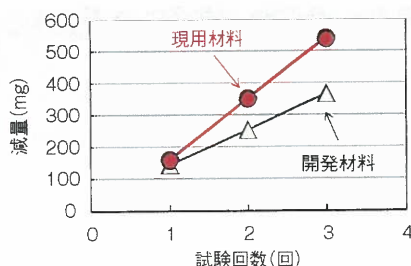


図9 常温エロージョン試験結果

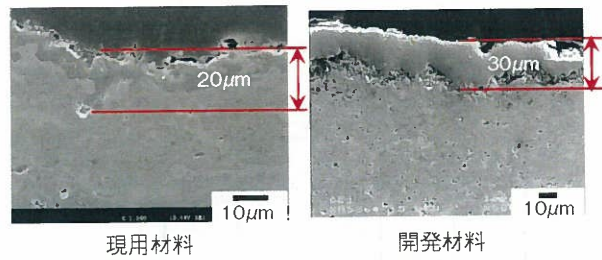


写真5 硫酸塩高温腐食試験結果

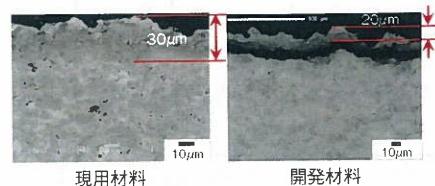


写真6  $H_2-H_2S$ ガスによる高温硫化腐食試験結果

腐食試験を行い、その耐食性を評価した。

#### ①硫酸塩高温腐食試験

試験は、JISに規定されている高温腐食試験法のうち埋没試験を採用し、650℃、20時間の試験を実施した。硫酸塩には、共晶温度620℃の $Na_2SO_4$ -25.7mass%NaClの合成灰中へ現用材と開発材の試験片をそれぞれ埋め込んだ。試験結果を写真5に示す。その結果、現用材と開発材を比較すると腐食による変質層は20～30μmと有意差はほとんど認められず、軽微な腐食量であった。

#### ② $H_2-H_2S$ ガスによる高温硫化腐食試験

試験は、500℃、 $H_2$ -1vol% $H_2S$ ガスに5時間暴露⇔炉冷（100℃）を5回繰り返し、合計25時間の暴露試験を行った。試験結果を写真6に示す。その結果、前記、硫酸塩高温腐食と同様に現用材と開発材を比較すると腐食による変質層は20～30μmと有意差はほとんど認められず、腐食量も軽微であった。

### 3.4 実機耐久試験

プラント定期点検時に開発した溶射材料を現地にて実機ボイラ蒸発管パネルへ溶射施工し、次の定期点検までの2年間（ボイラ運転時間12,998Hr）実機環境下において耐久試験を実施した。耐久試験の評価は、溶射施工後の膜厚を電磁膜厚計を用いて測定し2年後の定期点検時に同様の箇所で測定し、試験前後の膜厚減少量で評価した。その結果を図10に示す。この図より、現用材では、最大膜厚減少量は311μmと大きな摩耗量を示したのに対し、開発材では、最大膜厚減少量が137μmと約2.3倍の耐摩耗性を示した。皮膜の割れや剥離状況を外観目視

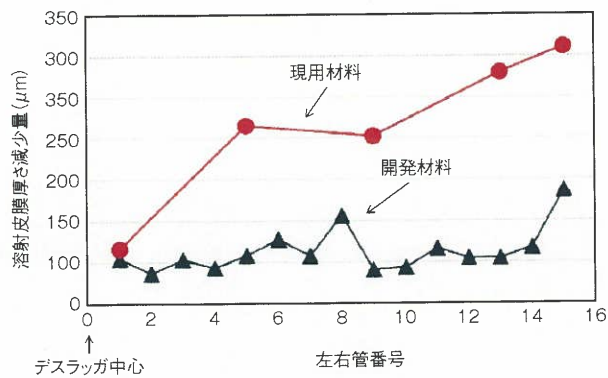


図10 実機耐久試験結果（実機耐久試験前後の溶射皮膜厚さ減少量の比較：左右管の最大値）

点検にて皮膜に異常がないことを確認し、実機環境下においても優れた耐久性があることが検証できた。

#### 4. まとめ

- 実験室の材料特性を開発材と現用材を比較して評価した結果をまとめると以下のとおりである。
  - 皮膜形成の健全性を評価するため、空隙率を画像処理により定量評価し、開発材は現用材より緻密に形成した。
  - 基材との密着力では、引張密着力試験においては、皮膜と引張治具との間に接着剤を用いるため、接着強度を上回る溶射皮膜は評価できないが、せん断応力を用いた試験を行うことにより、それら問題は解決し、密着力は開発材の方が優れていた。
  - ヒートサイクル試験では、短管および3連管の伝熱管にて溶射膜厚の割れ感受性を評価し、現用材では500μmで割れが発生したが、開発材は700μmの厚膜でも割れは認められなかった。このことは、従来よりも溶射皮膜を厚膜に形成することができ、より厳しい摩耗環境においても膜厚を増加させることによってメンテナンス頻度の低減を図ることにつながる。
  - 高温硬さは、温度が上昇するに従い、現用材は顕著に硬さ低下する。一方、開発材は400℃と500℃の硬さ低下勾配が緩やかになっており、高温での耐摩耗性の維持に寄与している特性である。
  - 常温エロージョン試験では、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を示した。

- 高温腐食試験では、硫酸塩高温腐食試験および $H_2-H_2S$ ガスによる高温硫化腐食試験の2種類の試験で評価したが、現用材、開発材ともに耐食性は良好であった。
- 実機耐久試験では、2年間の実機環境下で現用材より2倍以上の耐摩耗性を示し、皮膜の割れや剥離は認められず、皮膜と基材（蒸発管）との熱膨張・収縮に対しての追従性に問題がないことを確認した。

#### 5. おわりに

本研究では、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の開発に成功した。この溶射材料は、既存材料の組み合わせで最適な配合率を検討することにより、現用材に比べて優れた諸特性が得られた。実機耐久試験の結果でも既存材料に比べて2倍以上の耐摩耗性の向上が確認でき、修繕期間の延長により、修繕コスト削減に大きく寄与するとともに、運用・保守業務に携わる方々の負担が軽減でき、多くのボイラで採用されることを期待する。

#### 参考文献

- 京将司, 中森正治, 黒川一哉, 成田敏夫: Zairyo-to-Kankyo, vol.59, p.456 (2011).
- 腐食防食協会編: 丸善, 金属材料の高温酸化と高温腐食, p.219 (1982).
- F. Masuyama, T. Toyoda, A. L. Plumley: Proceeding of The Second Inter. Conf. on Improve Coal-fired Power Plants (EPRI), Nov. (1988).
- 日本金属学会: セミナーテキスト No. 99, p.53 (2006).
- 中森正治: Zairyo-to-Kankyo, vol.45, p.158 (1996).
- 原田良夫: 溶射技術, p.127 (1998).
- 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, p.235, (2008).
- K. Namba, Y. Mizo and I. Kajigaya: IHI Engineering Review, vol.38, No.3, p.181 (1998).
- 大阪富士工業株式会社: 溶射パンフレット
- 日本溶射協会編: 溶射技術ハンドブック, p.434 (1998).

# 表彰状

微粉炭燃焼ボイラに適した高耐久性  
溶射材料の開発と実機適用

石橋 修 殿

平成二十四年度「火力原子力発電大会  
論文集」に発表された右の論文は  
審査の結果優秀なものと認め  
ました

よって火力原子力発電大会を挙行する  
にあたりここにこれを表彰します

平成二十五年十月十六日

一般社団法人火力原子力発電技術協会

会長 岩谷 全 啓