

© 1992 ISIJ

解 説

高温腐食環境における溶射技術の適用例

中 森 正 治*

Applications of Thermal Spraying for High Temperature Corrosion Environments

Masaharu NAKAMORI

1. 緒 言

ボイラーやガスタービン等に代表される高温プラントで取り扱われる燃焼ガス温度は新材料や新技術開発により年々高くなる傾向にある¹⁾。

一方、その使用燃料は運転経費を低減するため、不純物含有量の多い重油やタール系燃料²⁾、石炭等の利用が進められている。一般にボイラーやガスタービンの燃焼ガスと直接接触する部分では高温酸化に加えて燃料中に含まれる S, Na (K), V, Cl (ハロゲン) 等の腐食性不純物によりバナジウムアタックやアルカリ硫酸塩腐食、硫化、浸炭等種々の障害を生じるが、前述したようにその高温腐食環境はよりいっそう厳しくなっている。

高温腐食を防止することはボイラーやガスタービンの信頼性向上と寿命延長のため極めて重要であるため、設計上の対策や運転方法の改善、耐食(含むコーティング)材料の使用、防食添加剤の注入等種々の方法が実施されている。本報ではボイラー及びガスタービンでの高温腐食とその防止対策としての溶射法の利用状況について記した。

2. ボイラーとガスタービンの高温腐食事例

ボイラーとガスタービンで生じる高温腐食事例を以下に紹介する。

2.1 ボイラー

図1は油焚きボイラーの断面を示したが、高温腐食による損傷はバーナー部品、高温部伝熱器管である過熱器管や再熱器管及び燃焼室蒸発管で生じることが多い。

油焚きボイラーにおける高温腐食の原因は前述したように油中に含まれる S, Na, V 等の不純物により Na-V-O 系化合物(例えば $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_7$) や Na_2SO_4 を主成分と

する比較的融点の低い燃焼灰が付着堆積して引き起こされることが多いが、最近では粗悪油燃焼ボイラーの燃焼室蒸発管で従来経験されなかったような高温腐食がしばしば発生している³⁾。

写真1は腐食した蒸発管の一例であるが、表1に示したように管表面付着物の表層(ガス側)は Na-V-O 系化合物、 Na_2SO_4 、C 及び鉄酸化物と少量の硫化物から構成されていた。一方、管材と接触する下層では Na-V-O 系化合物、 Na_2SO_4 、C、鉄酸化物の割合は減少し、硫化鉄が主成分であった。このように酸化鉄と硫化物を生じる腐食反応としては例えば次のような反応⁴⁾が考えられる。

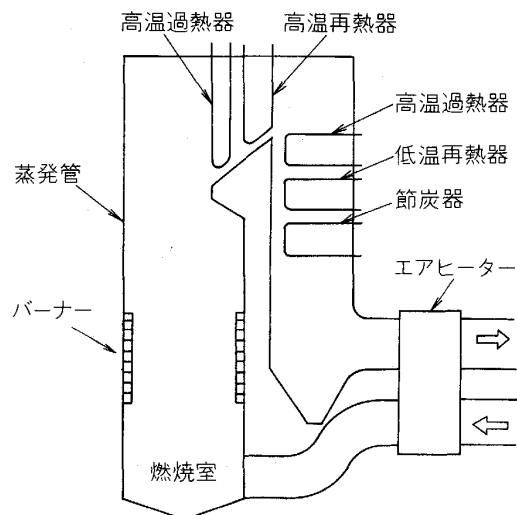
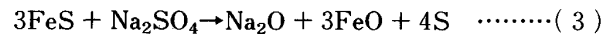
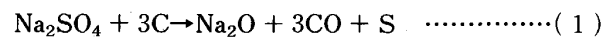


図1 油焚きボイラーの断面構造

平成3年11月8日受付 (Received Nov. 8, 1991) (依頼解説)

* 三菱重工業(株)高砂研究所化学研究室主務 (Takasago Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 2-1-1 Shinham Arai-cho Takasago 676)

Key words : boiler ; gas turbine ; oxidation ; high temperature corrosion ; thermal spray ; MCrAlY coating ; vacuum plasma spray ; thermal barrier coating.

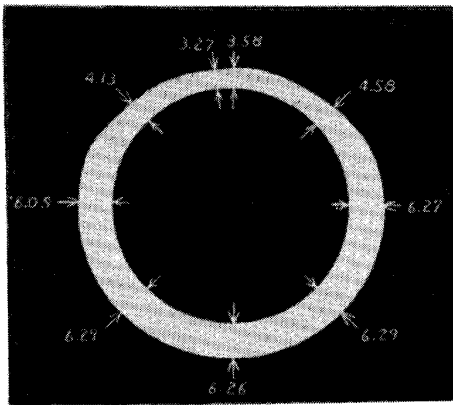


写真1 腐食した蒸発管の断面

炉内側
↑
↓
炉外側
(mm)

表1 蒸発管外表面付着物の分析結果

位置	上層	下層
組成		
pH(at 25°C)	4.5	3.8
Na ₂ SO ₄	11.0(%)	11.0(%)
Na ₂ O·V ₂ O ₄ ·5V ₂ O ₅	21.2	5.5
Fe ₂ O ₃ (Fe ₃ O ₄)	32.6	6.0
FeS	6.4	54.7
C	16.6	10.0
他	12.2	12.8
合計	100.0(%)	100.0(%)
融点	490(°C) 870	505(°C) 675

組成：化学分析及びX線回折結果より推算
融点：DTAによる融点ピーク

$2\text{FeS} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO} + 2\text{S}$ (3)'
(3), (3)'式で生成したS分は(2)式により再び、新しい管材を硫化する。このようにいったん硫化物が生成すると外部よりS分の供給がなくても硫化は進行していく可能性が強い。また、ボイラー燃焼ガス中には酸素が1.0~1.3%程度存在するが、燃料と空気が混合されるバーナー付近では局部的に酸素不足環境が構成される可能性があり、さらに燃料灰の堆積した内部では酸素が不足気味となり、未燃炭素が存在すると還元雰囲気となって(1)~(3)式を進行させる。このような傾向は低NO_x燃焼ボイラーでは燃焼用一次空気が抑制されるためいっそう顕著になる。なお燃料灰堆積下での硫化物と酸化物を形成する高温腐食反応は石炭燃焼ボイラーの過熱器や再熱器でみられるアルカリ硫酸塩による反応⁵⁾がよく知られている。

2.2 ガスタービン

ガスタービンの入口ガス温度は高温下で優れた機械的特性を有する新合金の開発と図2に示すような空気冷却翼等の使用により年々高くなり1350°Cクラスのもの実用されつつある⁶⁾が、新合金は高温特性を向上させるため、CrやAl等の高温耐食性に寄与する金属材料の含有量は抑制される傾向にあり、その耐食性はむしろ

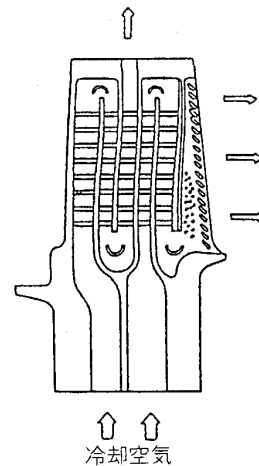


図2 ガスタービン空気冷却翼の構造 (1300°Cクラス第一段動翼)

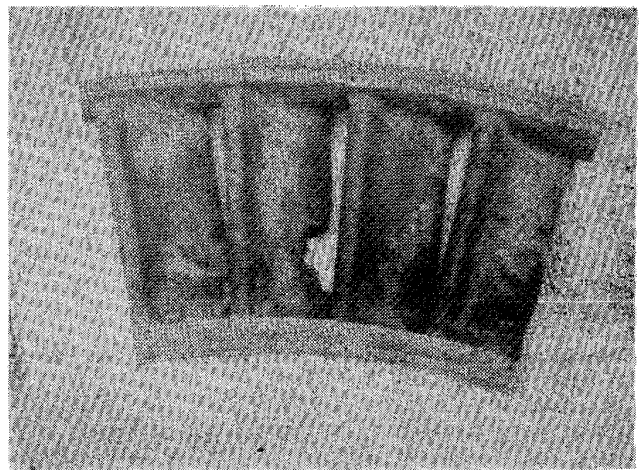


写真2 重油焚きガスタービン第一段静翼の腐食例 (翼材質：Udimet-520)

低下している。これらの結果、高温ガスタービンでは少量の腐食性不純物の混入によっても高温部では激しい高温腐食を生じる⁷⁾ことがある。写真2に重油焚き高温ガスタービンの一段静翼(Udimet-520)の損傷例⁸⁾を示したが、前縁部と腹部側後縁部の一部が消失している。この腐食部の断面組織と元素分布等を調査した結果、腐食生成物の先端ではS分が濃縮しており、高温硫化反応が重要な役割を果たしていることがうかがえた。

3. 溶射法による高温腐食防止

ボイラーとガスタービンの高温腐食を防止するための溶射法の利用状況について以下に記した。

3.1 ボイラー

ボイラーの高温腐食による損傷例は前記のとおりであるが、それぞれ腐食する位置によって次のような方法がとられている。

3・1・1 バーナー部品

バーナー部品は比較的小さくて局部的な防食処理を必要とする場合が多いため、主としてプラズマ溶射にて処理される。処理材料は NiCr 合金や FeCrAl 合金、時には MCrAlY 合金 (M = Fe, Co, Ni 等) が使用される。また、比較的腐食性成分含有量の少ない良質燃料が使用されている時は Al をアセチレン溶射後、熱拡散処理を行ったものが用いられる場合もある⁹⁾。

さらに、後記した遮熱コーティング (TBC) の利用についても多くの検討がなされている¹⁰⁾。

3・1・2 高温部伝熱器管

高温部伝熱器管もその複雑な配置や燃焼ガス流れにそって特定の位置に腐食を生じる場合が多いため、あらかじめ工場にて NiCr 合金や FeCrAl 合金を溶射して使用される¹¹⁾。

3・1・3 燃焼室蒸発管

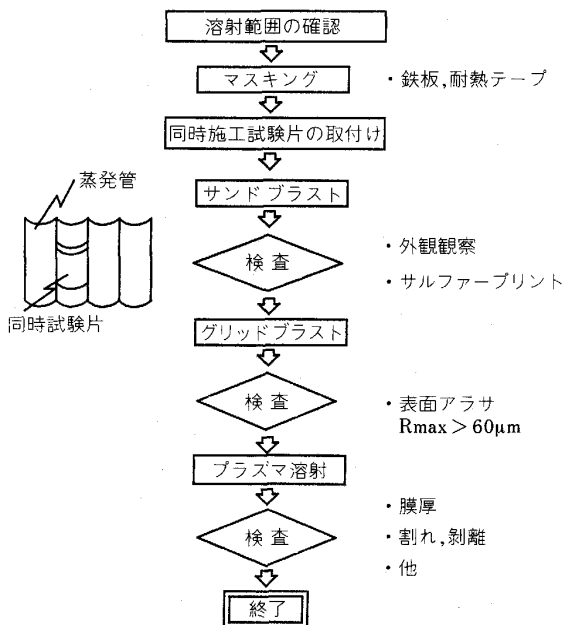
前述したように燃焼室蒸発管では時として広い面積にわたって顕著な高温腐食を生じることがある。燃焼室はその形状が比較的単純なため、工場での新管への耐食合金の溶射とともに既設ボイラーの腐食発生部に対し現地で溶射が行われる場合が多く、一工事での施工面積が 500 m² 以上に及ぶボイラーも出現している。溶射金属はバナジウムアタックや高温硫化腐食に対して優れた耐食性を示す 50Ni-50Cr 合金が用いられる場合が多い。以下に現地における燃焼室蒸発管への 50Ni-50Cr 合金のプラズマ溶射施工例¹²⁾について記した。

表 2 に施工手順を示したが、工程は前処理、溶射、後処理 (検査) に大別することができる。

(1) 前処理

溶射対象である蒸発管の外表面付着物を完全に除去す

表 2 ボイラー燃焼室蒸発管へのプラズマ溶射手順



ることが溶射皮膜の密着性を保つためにも不可欠であり、通常は作業性や溶射の前処理としての効果を考慮してサンドブラストとグリッドブラストにより行われる。

(2) プラズマ溶射

一般に工場溶射ではグリッドブラストから溶射までの時間は相対湿度 80% 以下で 4 h 以内が目安とされてきたが、ボイラー炉内では吸湿性が強く、pH が低い燃料灰粉塵が浮遊するとともに管材表面は既に硫化腐食により凹凸を有しているなど溶射環境は極めて悪い。このため、グリッドブラストから溶射開始までの時間を湿度、温度、付着した燃料灰の pH、管材表面の腐食程度を考慮し次のような実験式により、管理¹³⁾している。

$$X = 4 - 0.1(F - 70) - 0.05(T - 20) - 0.3(4 - \text{pH}) - W \dots\dots\dots(4)$$

ここで

X: グリッドブラストより溶射開始までの時間 (h),
F: 相対湿度 (%), T: 温度 (°C), W: 溶射面の腐食程度による補正係数, pH: 管表面付着物の水素イオン濃度 (pH 4 以上はすべて 4 とする)

また、同条件下での溶射皮膜の形成状況を調査するため、同時処理試験片を溶射面の代表的な位置に取り付け、溶射が行われる。

(3) 検査

蒸発管へ溶射した皮膜は目視による検査を行うとともに、電磁式膜厚計を用いて代表的な位置の膜厚が測定、記録される。さらに同時処理試験片の一部は写真 3 のように切断して溶射層の健全性が調査、確認される。

また、ボイラーは通常一定期間 (1~1.5 年) ごとに点検されるので、溶射皮膜もこの期間を利用して経年的な劣化 (減耗) が調査される。

以上、主として油焚きボイラーへの溶射技術の適用例を紹介したが、その他石炭焚きボイラーや流動層ボイラー等の伝熱管の高温腐食・摩耗対策として FeCr 合金¹⁴⁾や Cr₃C₂-NiCr 混合物¹⁵⁾等の溶射を利用する例も出現している。

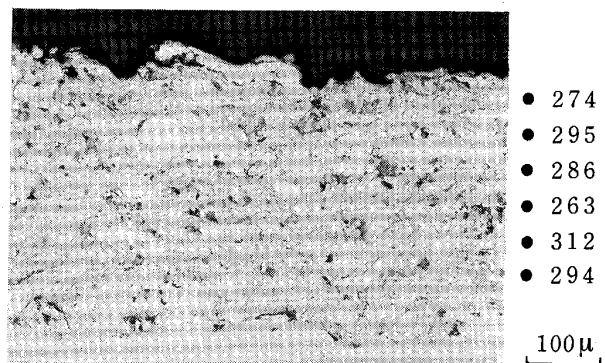


写真 3 同時処理試験片の断面マイクロ組織と硬さ (NiCr 合金プラズマ溶射)

3.2 ガスタービン

ガスタービン高温部材の高温酸化及び高温腐食を防止するための溶射法の利用例としては燃焼器や冷却翼への遮熱コーティング (TBC) と低圧プラズマ溶射の応用について記した。

3.2.1 遮熱コーティング (TBC)

TBC (Thermal Barrier Coating) は図3のごとく温度差を有する金属部品へ熱伝導率の低いセラミックをコー

ティングし、金属部品表面の温度上昇を防止するものでガスタービンへは10年以上前より使用されており¹⁶⁾、最近では冷却翼への適用もさかんに研究され実翼を用いたテストにより50~100°Cの遮熱効果が確認されている¹⁰⁾。写真4に燃焼器へ施工されたTBCの断面組織例を示したが、TBCは通常熱伝導率(cal/cm・s・°C)が0.005~0.006とAl₂O₃(0.04~0.08)やTiO₂(0.010~0.020)に比べて低く、比較的大きな熱膨張率(9~11×

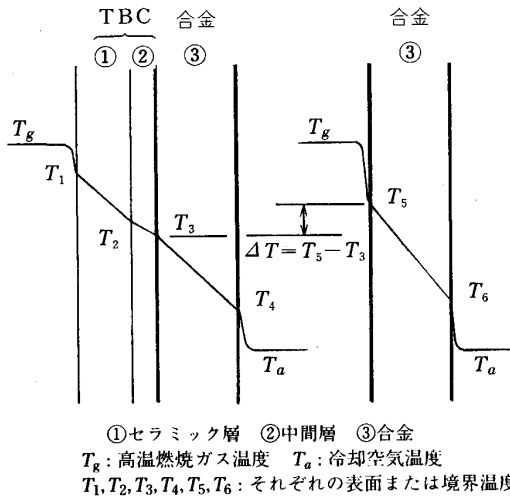


図3 遮熱コーティング (TBC) の模式図とその効果

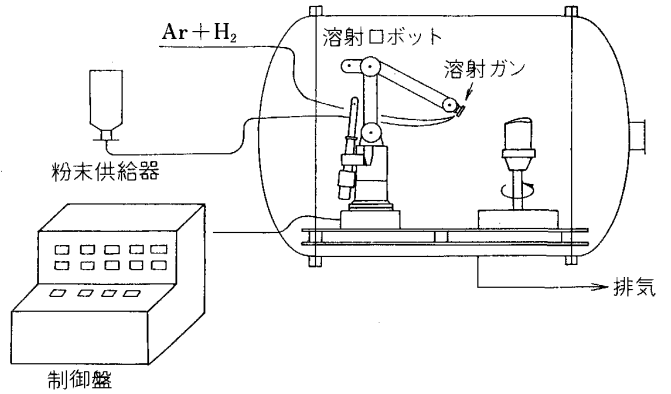


図4 低圧プラズマ溶射装置の概要

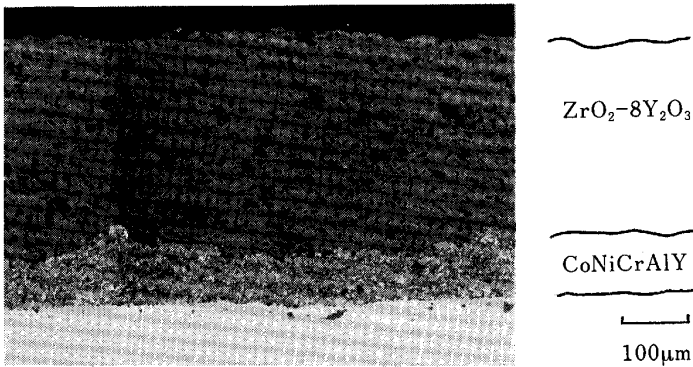


写真4 TBC コーティング層の断面組織例

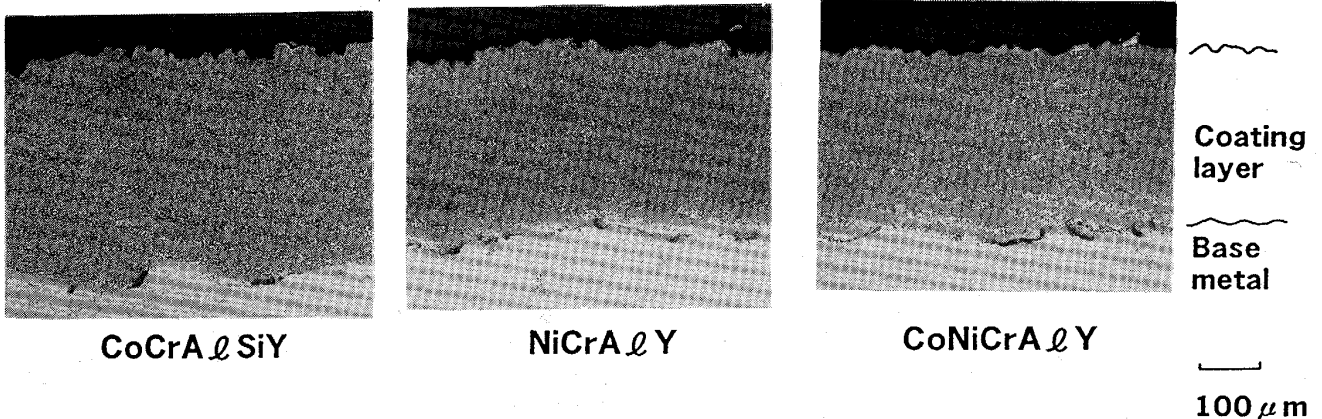
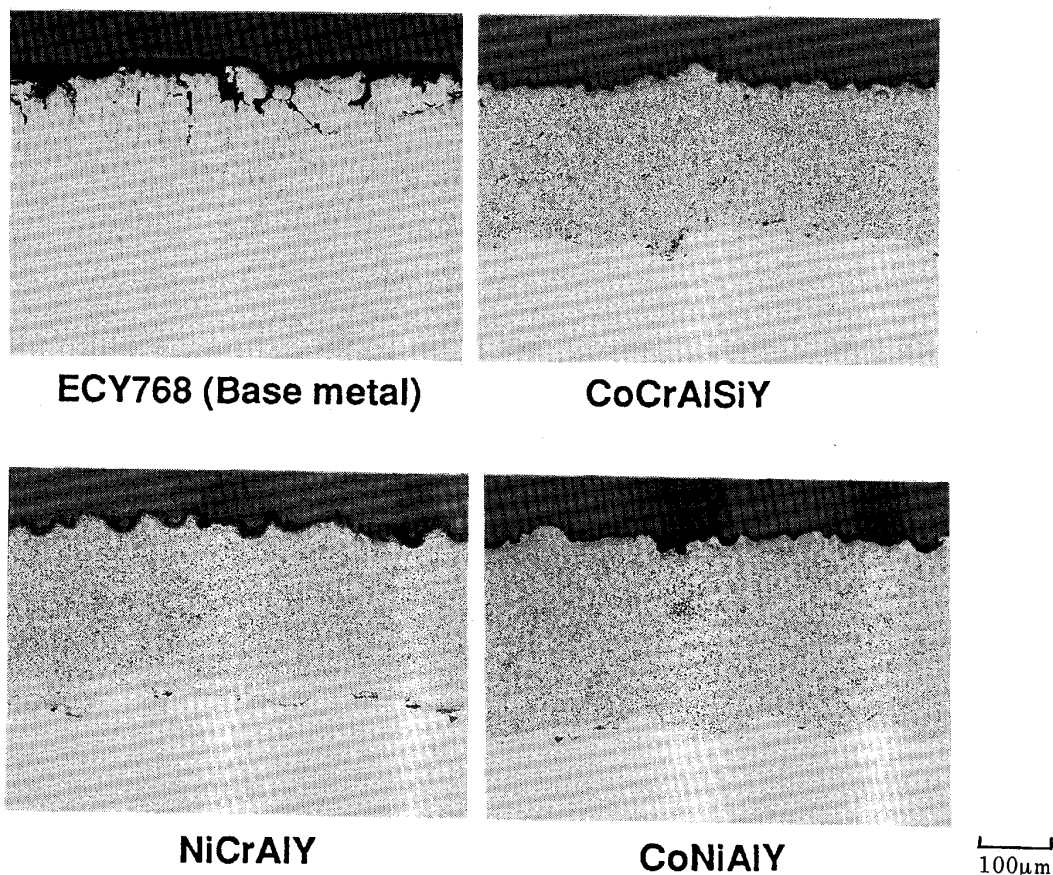


写真5 MCrAlY 低圧プラズマ溶射層の断面マイクロ組織 (基材: Co 基合金)



Gas temp. : 1200°C Metal temp. : 830°C 300 h
 写真6 燃焼腐食試験後の MCrAlY 低圧プラズマ溶射層の断面マイクロ組織

$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) を有する ZrO_2 (MgO , Y_2O_3 , CaO 等の安定化材を固溶)¹⁷⁾ を主成分とするセラミック溶射層と合金(基材)との熱膨張率差を緩和する Ni-Al, Ni-Cr, MCrAlY 合金を主成分とする中間溶射層からなり, この中間層を金属とセラミックの混合層として多層化した, 完全な傾斜組成とすること等も研究されている¹⁸⁾.

3.2.2 低圧プラズマ溶射

MCrAlY (M = Ni, Co, Fe etc.) で代表される耐食, 耐酸化性合金のコーティングは図4に示した不活性ガス (Ar , N_2 等) 雰囲気中での低圧プラズマ溶射法の発達により近年さかんに利用されている⁸⁾. 写真5は低圧プラズマ溶射による MCrAlY 合金コーティング層の断面組織例であるが, 適切な熱処理を行うことによって基材との拡散層を有する緻密な皮膜が形成されている.

写真6は低圧プラズマ溶射により CoCrAlSiY, CoNiCrAlY, NiCrAlY をコバルト合金の ECY768C へ処理し, 実機重油焚き高温ガスタービンを模擬して実施した空冷腐食試験(燃料=灯油+6.6% S, 27ppm Na, 66ppm V, 198ppm Mg, ガス温度 1200°C, メタル温度 830°C)の結果である¹⁹⁾が, CoCrAlSiY がやや大きな腐食傾向を有したものの, 各コーティング材はいずれも無処理材に比較し優れた耐食性を示した.

MCrAlY 合金は基材の種類や使用される環境によって種々の組成が提案されているが耐食性皮膜として選定する場合, その耐食性ととも皮膜と基材の密着性や延性等を考慮することが重要である.

4. 考 察

一般に溶射は処理材料を自由に選択できることや, 処理速度が速く, 膜厚も自由にとれることから防食用表面処理法としては有望であるが, 通常の大気中の溶射では溶射層内部に空孔が存在する²⁰⁾とともに基材との密着力は物理的な結合にある²¹⁾ため, 高温雰囲気中に長時間さらされると基材と溶射層の間で内部酸化を生じ, 溶射層が剥離してしまう欠陥がある. しかしボイラーへの適用例のようにその特性を十分に把握して利用すればすぐれた効果を発揮するものと考えられる. 特に, ボイラー蒸発管ではガス温度は 1000°C 以上であるが, 内部を流れる高圧水は 350~400°C にコントロールされているため, 管外表面に付着した燃料灰の表層は溶融するものの, 管表面では固化し溶射層内へ燃焼ガスが侵入して生じる内部酸化を防止し, 防食皮膜としての効果をあげていることが確認されている.

このため今後はボイラーの構造に応じたマスキング及

びプラストや溶射作業の自動化の推進、適切な溶射材料の選定、溶射皮膜補修方法の確立等により現場で施工可能な防食方法としてさらに多くのプラントに利用されるものと予想される。一方、ガスタービンでは高効率化のため入口ガス温度は今後ますます上昇する傾向にあり、金属材料の被爆温度低減のため TBC の利用が期待されているが実翼等への応用に際しては長時間使用時の剥離対策の確立が課題である。すなわち、TBC にはその低熱伝導率から前記ジルコニア系セラミック溶射層が主として用いられ、合金との熱膨張率差を緩和するために種々の工夫がなされているが、溶射層特有の多孔性に加えてジルコニアは酸素イオン導電体²²⁾でもあり長時間使用に際してジルコニアと接する溶射した合金中間層界面へ酸素を供給し内部酸化を促進する可能性が大きく、酸素拡散防止も考慮する必要があると考える。

また、高温腐食対策として低圧プラズマ溶射は緻密で耐食性に優れたコーティング層を形成させるためには極めて有効であり、使用条件に応じた溶射材料の選定とコーティング作業の効率化、品質管理手法の確立が重要であるが、今後はその特性を生かしてボイラーの高温部伝熱管への局部的な施工やバーナー部品等への応用が増加すると予想される。

5. ま と め

ボイラー及びガスタービンにおける高温腐食とその防止対策としての溶射法の利用について述べた。結果を要約すると以下のとおりである。

(1)ボイラー及びガスタービンにおける高温腐食による損傷は、使用燃料の低質化とガス温度の上昇によりさらに増加する傾向にあり、プラント寿命に重大な影響を与えるようになっている。

(2)ボイラーにおける高温腐食対策として、NiCr 合金や FeCrAl 合金のプラズマ溶射がバーナー部品や高温伝熱部管、燃焼室蒸発管に施工されている。特に蒸発管(炉壁)へは 500 m² 以上の広い面積へ、現場で施工され、優れた効果を挙げている。

(3)ガスタービンへはセラミックの低熱伝導率を利用した遮熱コーティング(TBC)や MCrAlY の低圧プラ

ズマ溶射法が利用されている。TBC は長時間使用時の信頼性等また低圧プラズマ溶射法はその処理効率の向上や大形品への施工等課題はあるもののその優れた皮膜特性よりガスタービン以外への高温機器へも適用が拡大していくと考えられる。

以上、皮膜の有孔性のため、高温腐食防止処理としての利用が比較的少なかった溶射法も新しい溶射手法、材料の出現と適切な使用条件の把握等により種々の高温機器の性能向上と寿命延長に利用されるようになっており今後さらにその利用の拡大は有望である。

文 献

- 1) 森谷新一, 堀三千男, 松隅雅治, 青柳和雄, 井上雅賀, 能勢正見: 火力原子力発電, **41** (1990), p. 86
- 2) 読売新聞(1989年8月20日)
- 3) 中森正治, 原田良夫: 第33回腐食防食討論予稿集(腐食防食協会編)(1986), p. 335
- 4) E. L. SIMONS and G. V. BROWING: *Corrosion*, **11** (1955), p. 505
- 5) W. NELSON and C. CAIN: *Trans. ASME*, 59-A-89 (1960)
- 6) たとえば, 永井康男, 森 義孝, 日浦治也, 佐藤友彦, 福江一郎: 火力原子力発電, **38** (1987), p. 883
- 7) I. DAVIES and P. W. POLFREMAN: *Deposition and Corrosion in Gas Turbine* (1972), p. 17
- 8) 金尾 博, 土井敏弘: 溶射技術, **4**, (1987), p. 57
- 9) 中森正治, 荒木剛夫, 武信弘一: 特願昭 63-002797
- 10) 辻 一郎, 高橋孝司: 高温学会誌, **16** (1990), p. 277
- 11) T. KAWAMURA and Y. HARADA: *Mitsubishi Technical Bulletin*, **139** (1980) 5, p. 139
- 12) 豊田隆治, 古屋敷勇助, 中森正治, 水田育次: 日本溶射協会第45回学術講演大会講演論文集(1986), p. 75
- 13) 中森正治, 原田良夫, 古屋敷勇助, 溝口 孝: 特願昭 61-126627
- 14) 中森正治, 水田育次, 佐田哲朗, 兼平真吾: 特願平 02-325614
- 15) 岡本正秋: 火力原子力発電, **41** (1990), p. 767
- 16) J. D. CAWLEY: *NASA Technical paper* (1984), p. 2286
- 17) たとえば, セラミック, **17** (1988) 6, p. 459
- 18) 齊藤 享, 北口三郎, 下田信之, 古賀正実知, 滝川 浩: 表面技術, **41** (1990) 10, p. 44
- 19) M. NAKAMORI: *Proc. the Inter. Symp. on Solid State Chemistry of Advanced Materials, Tokyo, Japan* (1990年12月), p. 285
- 20) 石川量大: 表面技術, **41** (1990) 10, p. 26
- 21) 清水保雄: 表面技術, **41** (1990) 10, p. 20
- 22) たとえば, 岩原弘育: 機能材料(1987) 3, p. 5