

石炭火力における耐硫化腐食コーティングの開発

背景

近年、多くの石炭火力ボイラでは、NO_x発生量を抑制する運転が推進されてきている。この低NO_x運転のため、バーナゾーン近傍が強い還元雰囲気となり、ボイラ側壁中央部の水冷壁管を中心に硫化腐食による著しい減肉が認められるようになった。硫化腐食が顕在化したボイラでは、定期検査時に肉盛り補修、パネル交換または保護皮膜溶射等の対策のため数千万円から数億円程度の補修コストが必要となっており、低コストで硫化腐食低減に効果的な手法の開発および実機適用が望まれている。

目的

低コストかつ施工が容易な耐硫化腐食皮膜の形成技術開発を目指し、酸化チタンおよびスプレーコーティング法に着目した皮膜を開発すると共に、耐硫化腐食膜としての機能を検証する。

主な成果

1. 酸化チタン皮膜の有効性を確認

施工コストは高いが緻密な皮膜形成が可能な酸化チタン溶射法およびTiCN物理蒸着（PVD）法、低コスト化を目指した酸化チタン溶液によるスプレーコーティング法の3手法を用い低合金鋼に酸化チタン皮膜を施工し、硫化腐食試験を行った。酸化チタン溶射皮膜およびTiCN皮膜では硫化鉄層およびCr酸化物層は観察されず、酸化チタン皮膜が耐硫化腐食膜として機能することが分かった（図1（b）、（c））。しかし、スプレーコーティング法による酸化チタン皮膜では、未施工時と比べて硫化鉄の生成量は減少するものの、硫化鉄層の剥離が生じ易く、硫化鉄の生成と剥離を繰り返すため、目立った効果は得られなかった（図1（d））。

2. スプレーコーティング法による耐硫化腐食膜の開発

スプレーコーティング法において施工時に生成され、環境遮断機能を低下させるマイクロクラックの影響を抑制するため、酸化チタンと炭素皮膜の複合膜を考案し*1、酸化チタン皮膜と炭素皮膜を交互に積層させた複合膜（図2）を用いた硫化腐食試験を実施した。その結果、酸化チタン皮膜単層の場合と比較して、硫化鉄層の生成が抑えられるとともに腐食層および複合膜の剥離も認められず、硫化腐食を低減できる見通しが得られた（図1（e））。

3. 実機石炭火力ボイラ環境に近い条件での開発した複合膜の耐久性評価

当所の石炭燃焼特性実証試験装置（MARINE炉）にて開発した複合膜の曝露試験を行った結果、未施工部では腐食が著しく進行し、腐食生成物の剥離が観察されたが、開発した複合膜部では腐食生成物はほとんど観察されず、開発した複合膜が耐腐食膜として有効である見通しが得られた（図3）。

今後の展開

MARINE炉における実機石炭火力ボイラ模擬環境下での曝露試験結果および長時間の実験室実験結果を蓄積・分析し、当所開発複合膜の実機適用性を評価する。

主担当者 エネルギー技術研究所 エネルギー変換工学領域 主任研究員 河瀬 誠

関連報告書 「石炭火力のボイラ蒸発管における耐硫化腐食コーティングの開発」電中研研究報告：W05018（2006年4月）

*1：耐硫化腐食性高温部材及びその製造方法並びに高温部材の硫化腐食防止方法（特許出願中）

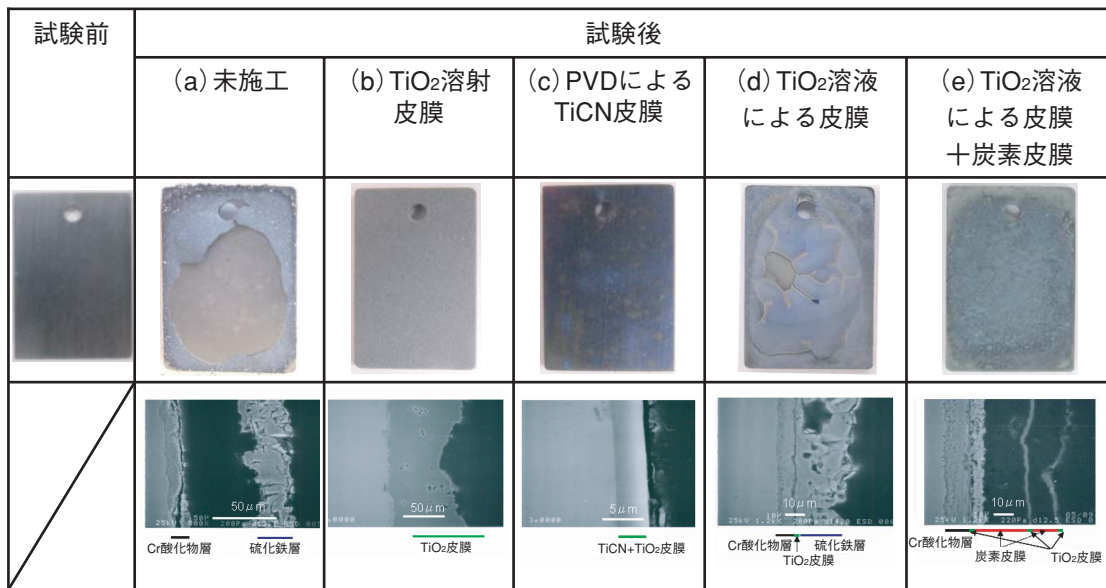


図1 硫化腐食試験前後の腐食状況比較（表面および断面、基材：STBA24）

試験時間：200hr、温度：500℃、雰囲気：N₂/H₂/CO/CO₂/H₂O=73.1/2.7/6.8/8.8/8.6、H₂S：290ppm

施工コストが安いスプレーコーティング法により、酸化チタン皮膜と炭素皮膜を交互に積層させた複合膜を形成させることにより硫化腐食を低減できる見通しが得られた。

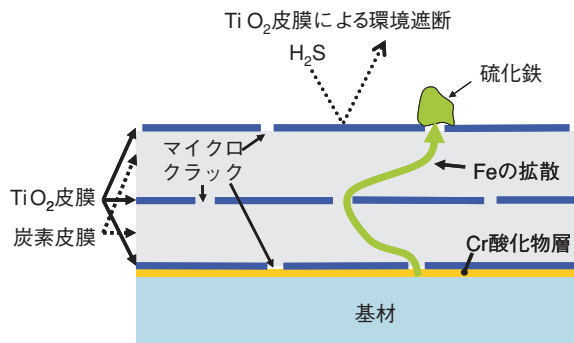


図2 当所開発の酸化チタンと炭素皮膜の複合膜イメージ図

酸化チタン皮膜と炭素皮膜を交互に積層させることで、環境遮断機能を低下させるマイクロクラックの影響が抑制され、硫化鉄層の生成、腐食層および複合膜の剥離も抑えられた。

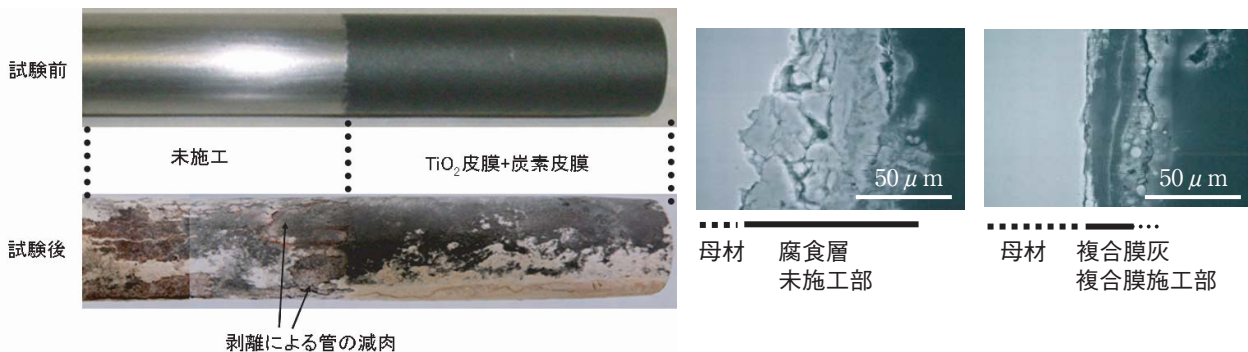


図3 MARINE炉での曝露試験前後のプロブ外観写真と試験後の断面SEM写真

開発した複合膜を当所MARINE炉にて曝露試験を行った結果、開発した複合膜は耐腐食膜として有効である見通しが得られた。