

学位論文題名

低質油燃焼ボイラ及びガスタービンにおける
高温硫化腐食の機構と抑制に関する研究

学位論文内容の要旨

ボイラ及びガスタービン等の大型発電プラントは我国産業の発展とともに規模を拡大し、主たるエネルギー供給源としての役割を担ってきた。この間ボイラ、ガスタービンともに新技術、新材料の開発が精力的に行われ、プラントの効率向上がはかれるとともに、使用される燃料は有限な化石燃料を有効に使用するため、種々の形態の油が検討されてきた。

地球環境を守るため、燃焼条件の検討と脱塵、脱硫、脱硝装置等の公害防止機器が設置されたが、近年、硫黄、バナジウムを含む低質油燃料が使用されるようになり燃焼条件は大きく変化している。このようなプラントの操業条件の変化と燃料の低質化は、従来の高温腐食では観察されなかったボイラ燃焼室の蒸発管に顕著な硫化腐食を発生させ、一方、酸素を含む燃焼ガス雰囲気においてさえも、空気冷却式ガスタービン翼には硫化を伴う著しい損傷が頻繁に発生するようになり、プラントの信頼性に重大な影響を及ぼすようになってきた。

以上のような背景から、本論文では低質油を燃焼する際にボイラ及びガスタービン翼等に発生した高温硫化腐食現象を解明するとともにその防食対策としての溶射皮膜の形成方法と実用化で得られた成果をまとめている。

本論文は10章から構成されている。

第1章は緒言で、本研究を遂行するに至った背景とボイラ、ガスタービン

の概要及びその高温腐食に関する従来の知見と本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、低質油の燃焼と NO_x 低減という社会的要求により、ボイラ運転条件が著しく苛酷となった結果、従来の高温腐食現象とは異なる新しい腐食現象が発生していることを明らかにしている

従来、腐食が比較的軽微であった燃焼室の蒸発管の外表面に高温腐食で形された顕著な減肉現象を調査した結果、バーナ付近を中心に酸素濃度の低い領域が出現し、未燃炭素を含む燃焼灰下では Na_2SO_4 等の還元作用により硫黄分圧が局部的に上昇し、高温硫化腐食反応を生じさせたことを明らかにしている。

第3章では、ボイラ蒸発管に見られる高温腐食の抑制対策として、実環境を模擬した硫黄分圧下で、ボイラ鋼管及び溶射材料である $\text{Fe}-13\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}-50\text{Cr}$ 合金の高温硫化腐食特性を明らかにした。さらに、予備酸化による Cr_2O_3 皮膜の腐食抑制効果を明らかにし、防食対策の基礎的指針を提言した。

第4章では、この燃焼室蒸発管の高温硫化腐食を抑制する方法として $50\text{Ni}-50\text{Cr}$ 合金のプラズマ溶射による燃焼室内での表面処理の実用化を検討し、燃料灰や腐食生成物の除去、ブラストおよび溶射条件の設定、ブラストから溶射までの湿度と時間の管理、溶射皮膜の膜厚測定要領等、溶射手順とその管理方法を確立した。また、それらを実缶に適用することにより蒸発管の腐食速度を大幅に低減できることを示し、低質油を低 O_2 燃焼する場合、ボイラの安全運転に大きく寄与することを立証している。

第5章から第7章では、重油燃焼ガスタービンにおける高温硫化腐食の発生とその腐食抑制対策について述べている。

本研究を着手した当時、ガスタービン翼は比較的高温で稼動していた。このタービンの一段静翼の腐食状況を調査した結果、重油中にS元素が0.1~0.5%、Na元素が0.5~2.0 ppm、V元素が0.5~1.0 ppm程度含まれるときガスタービンの入口温度が比較的低温の 800°C で激しい高温硫化腐食損傷を受けることを明らかにするとともに、ガスタービン入口温度が腐食挙動に重要な影響を与えることを示している。

さらに、重油燃焼のガスタービンにおける高温腐食挙動とMg添加剤による防食効果を把握するため、実環境を模擬した条件下で、内面空気冷却した

試験片を用いて燃焼腐食試験を行い、金属の温度を一定とした場合でも、燃焼ガス温度が上昇すると燃料灰の付着量が増加し、分解・蒸発等が活発化する等により腐食速度が著しく増加し、特に、Ni基合金ではNi硫化物を形成するためこの傾向が顕著になることを定量的に明らかにし、空気冷却式ガスタービン翼の高温硫化腐食挙動を解明している。また、 Na_2SO_4 およびNa-V-O化合物を主成分とする燃料灰に対して、Mg添加剤をMg/V重量比で3程度注入することにより腐食速度を大幅に低減できることを確認するとともに、添加剤の大量使用はガス流路を狭め、ガスタービンの効率の低下を招くため、実機への使用に際しては十分に注意する必要があることを指摘している。

第8章と第9章では、重油燃焼ガスタービン翼の高温腐食防止対策としてプレーティング法によるCoCrAlY合金の蒸着処理を実施し、そのすぐれた密着性と耐食性を確認している。

ガスタービン翼の耐食性表面処理方法として大気溶射と拡散浸透処理を組み合わせた複合表面処理方法を研究し、Ni-Cr合金をプラズマ溶射後、バックセメンテーション法によりCrまたはAlを拡散浸透させる方法、または、Alスラリーコーティング法を複合することにより、安価で密着性および耐食性にすぐれた表面処理方法を確立している。

これらの研究成果を低圧不活性ガス雰囲気でのプラズマ溶射法に発展させガスタービン翼へのMCrAlY合金コーティングに応用し、コーティング層の性状と高温耐食性を調査した。その結果、コーティング層には溶射特有の空隙は存在せず、かつ基材との密着性にも優れていることを確認した。さらに、耐食性に及ぼすMCrAlY合金組成の相違を明らかにし、実用化への基礎的な選定基準を明確にしている。

第10章は、本論文の結論であり、各章を総括している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 石 川 達 雄
副 査 教 授 古 市 隆三郎
副 査 教 授 千 葉 忠 俊

学 位 論 文 題 名

低質油燃焼ボイラ及びガスタービンにおける
高温硫化腐食の機構と抑制に関する研究

ボイラ及びガスタービン等の大型発電プラントは我国産業の発展とともに急速に規模を拡大し、主要なエネルギー供給源としての役割を担ってきた。この間、新技術及び新材料の開発が精力的に行われ、プラントの効率向上がはかれるとともに、燃料として化石燃料を有効に使用するため種々の形態の油が検討されている。近年、低質油燃料が使用されるようになるとともに燃焼条件も大きく変化している。このようなプラント運転条件の過酷化と燃料の低質化、燃焼条件の変化は従来の高温腐食では観察されなかった硫化を伴う著しい損傷が酸素を含む燃焼ガス雰囲気中でさえも頻繁に出現するようになり、プラントの信頼性に重大な影響を及ぼすようになってきている。

本論文では、低質油を燃焼するボイラ及びガスタービン等で生じた高温硫化腐食現象を解明するとともにその防食対策としての溶射方法等の実用化に成功した結果を纏めたものであり、以下のような成果が含まれている。

従来の高温腐食は主に亜硫酸ガス腐食と溶融塩によるホットコロージョンであり、本研究を遂行するに至った背景とボイラ及びガスタービンの構造とその高温腐食に関する従来の知見を整理、総轄し、本研究の目的と意義を述べている。低質油を燃料とし NO_x の発生を極力低減させることが社会的要求となっており、それだけボイラの運転条件が苛酷となり、従来の高温腐食とは異なる新しい腐食現象が出現したことを指摘している。

実機プラントの調査から、従来高温腐食損傷が比較的軽微であった燃焼室蒸発管外表面に高温腐食による顕著な減肉現象が発生しており、これはバーナ付近を中心に低 O_2 領域が出現するとともに、未燃炭素を含む燃焼灰下で Na_2SO_4 の還元等により硫黄分圧が上昇し高温硫化腐食反応が生じたことを明らかにしている。これは、著者が指摘した重要な成果の一つであり、防食技術を確立するための基礎となっている。ボイラ蒸発管の高温硫化腐食を抑制するため、実環境を模擬した硫黄分圧下でボイラ鋼管及び溶射材料であるFe-13Cr、Ni-50Cr合金の高温硫化腐食特性を明らかにするとともに予備酸化による Cr_2O_3 皮膜の腐食抑制効果を明らかにし、防食対策の基礎的考え方を明確にした。実際、Ni-50Cr合金を燃焼室内でのその場プラズマ溶射による表面処理法を考案し、燃料灰や腐食生成物の除去、プラストおよび溶射条件の設定、プラストから溶射までの湿度と時間の管理、溶射皮膜の膜厚測定要領等溶射手順とその管理方法を提案している。また、それらを実缶に適用することにより蒸発管の腐食速度を大幅に低減できることを示し、低質油を低 O_2 燃焼する場合、ボイラの安全運転に大きく寄与することを立証している。

重油燃焼ガスタービンにおける高温硫化腐食について、本研究着手当時、比較的高温で使用されていた重油燃焼ガスタービンの一段静翼(クロム拡散浸透処理翼)の腐食状況を調査し、重油中にS分が0.1~0.5%、Na分が0.5~2.0 ppm、V分が0.5~1.0 ppm程度含まれるとき、ガスタービン入口温度が800℃前後でも激しい高温硫化腐食損傷を受けることを明らかにするとともに、ガスタービン入口温度の上昇に対する対策が急務であることを示している。重油燃焼高温ガスタービンにおける腐食挙動とMg添加剤による防食効果を実環境を模擬した条件下で内面空気冷却式試験片を用いて燃焼腐食試験を行い、金属の温度を一定とした場合でも、燃焼ガス温度が上昇すると燃料灰付着量の増加や付着物の分解・蒸発の活発化等により腐食速度の増加が著しいこと、特にNi基合金はNi硫化物を形成するためこの傾向が顕著なることを定量的に明らかにしているのも価値ある成果の一つである。Na₂SO₄およびNa-V-O化合物を主成分とする燃料灰に対してMg添加剤をMg/V重量比で3程度注入することにより腐食速度を大幅に低減できることを確認するとともに、添加剤の大量使用はガスタービンのガス流路を狭め、ガスタービンの効率低下を招くため、実機への使用に際しては十分に注意する必要があることを指摘している。

重油燃焼ガスタービン翼の高温腐食は非常に厳しく、従来の腐食防止対策では不十分であり、イオンプレーティング法によるCoCrAlY合金の蒸着処理を検討し、そのすぐれた密着性と耐食性を確認し実用化が有望であることを示している。さらに、ガスタービン翼の耐食表面処理方法として大気溶射と拡散浸透処理を組み合わせた複合表面処理方法を研究し、NiCr合金をプラズマ溶射後、バックセメンテーションによりCrまたはAlを拡散浸透するか、Alのスラリーコーティングを複合することにより安価で密着性、耐食性にすぐれた表面処理方法を確立し、実機に使用することにより有益、かつ新しい技術であることを明らかにしている。これらの成果を踏まえて、低圧不活性ガス雰囲気でのプラズマ溶射(低圧プラズマ溶射)をガスタービン翼へのMCrAlY合金コーティングに実用化するため、現用されているガスタービン翼材料へ応用し、コーティング層は溶射特有の空孔もなく、基材との密着性にも優れていることを確認するとともにMCrAlY合金組成による耐食性の相違を明かにして、実用上の基礎的な選定基準を明確にし、高温ガスタービンへの実用に成功したことを述べている。

これを要するに、著者は、ボイラ及びガスタービン材料の高温腐食と防食法について新知見を得たものであり、金属材料工学と腐食防食工学に対して貢献すること大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。