ごみ焼却炉環境における溶射皮膜の耐高温腐食性

森本純司*, 山口昭雄*, 山田勝弘**, 清水重雄**

Hot Corrosion Resistance of Thermal Sprayed Coating in Refuse Incineration Environment

Junji MORIMOTO*, Akio YAMAGUCHI*, Katsuhiko YAMADA** and Shigeo SHIMIZU**

Key Words Refuse Incineration Plant, Ni-Cr Alloy Coating, Detonation Gas Spraying, Hot Corrosion Resistant

1. 緒 言

エネルギーの有効利用, 地球環境の問題などによりごみ焼却炉プラントの燃焼条件は苛酷になっており, 耐熱性, 耐酸化性に優れた部材が要求されている。しかし, このような燃焼環境における金属材料の高温腐食挙動については発電プラント, ガスタービンなどに比較するとあまり報告されていない。溶射加工法はセラミックおよび金属の構成成分を微視的に制御し, 各種環境に対応した保護皮膜を材料表面に形成できる利点並びに保守管理の簡便性からごみ焼却炉ボイラー伝熱管などの高温腐食防止皮膜の形成に有効と考えられる¹⁾。

そこで, 本研究では, ガス爆発溶射法により作製したNi-Cr合金溶射皮膜, 自溶合金溶射皮膜のごみ焼却炉ボイラーへの適用に関して検討する。なお, 溶射皮膜の高温腐食防止機能についてはごみ焼却炉から採取した燃焼灰を用いて求めた。

2. 実験方法

被溶射体は, 直径: 15mm, 長さ: 50mmの棒状に切り出した炭素鋼 (SS 400) であり, 被溶射面はアルミナ研削材 (#54) により粗面化処理した。溶射材料は市販の80mass%Ni-20mass%Cr合金粉末, 50mass%Ni-50mass%Cr合金粉末およびNi基自溶合金粉末 (Ni: Bal. Cr: 10mass%, B: 2.5mass%, Fe: 2.5mass%, Si: 2.5mass%, C: 0.15mass%) である。溶射皮膜の作製はガス爆発溶射法により鋼棒の全面に対して行い, その皮膜厚さは300~350 μ mとした。溶射条件はC₂H₂, O₂, N₂のガス総流量を6000L/hに設定し, その混合比率を1:1.2:0.8とした。なお, 比較検討のためプラズマ溶射法 (Ar+H₂) により同じ形状の試験片

を作製した。高温腐食実験は, ごみ焼却炉ボイラー部から採取した燃焼灰 (主成分, Cl: 15.8mass%, S: 6.41mass%, Na: 5.25mass%, Si: 4.36mass%, Al: 4.04mass%, K: 5.45mass%, Ca: 17.45%) およびNaCl, PbCl₂を5mass%, 10mass%添加した灰による全浸せき試験法を採用した。試験温度はごみ焼却中においてボイラー部分が受けるガス温度に相当する873Kに設定し, 大気雰囲気において20h腐食試験 (5h $\times$ 4サイクル) を行った。溶射皮膜の腐食防止効果は, 侵食量の経時変化により求めた。併せて, 腐食実験前後の溶射皮膜の侵食状態, 物性変化について光学顕微鏡観察, EPMA分析した。

3. 実験結果および考察

ガス爆発式溶射法およびプラズマ溶射法によるNi-Cr合金溶射皮膜, Ni基自溶合金溶射皮膜の高温腐食実験結果を図1に示す。燃焼灰中における溶射皮膜, 素地鋼の侵食量は, ほぼ直線則に近い経時変化を示したので, 侵食速度 (k) は $\Delta W = kt$ の直線式 (ΔW ; 侵食量, t ; 試験時間) を適用して求めた。図から認められるよう各

Fig. 1 Hot corrosion rate of thermal sprayed coatings in refuse incineration ash immersion test.

* 近畿大学 理工学部 (〒577 大阪府東大阪市小若江3-4-1)
Kinki Univ. (3-4-1, Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka 577)

** 日立造船(株) 生産技術研究センター (〒551 大阪府大阪市大正区船町2-2-11)
Hitachi Zosen Corp. (2-2-11, Funamachi, Taisho-ku, Osaka-shi, Osaka 551)

Fig. 2 Result of EPMA analysis of detonation sprayed 50%Ni-50%Cr alloy coating tested for 20h at 873K.

溶射皮膜を形成した炭素鋼の侵食速度はステンレス鋼 (SUS 304) の約1/20に減少しており、腐食防止皮膜として適用可能と思われる。その中でも50%Ni-50%Cr合金溶射皮膜およびNi基自溶合金溶射皮膜の侵食速度は最も少なくなっており、ごみ焼却環境における金属材料の保護皮膜として有効と考える。なお、ボイラー伝熱管の保守管理などの容易性を考慮すると前者の溶射皮膜が有用である。

ごみ焼却炉における構造材料の侵食は、一般家庭などから排出される調味料類、塩素系プラスチック類などに加えて、缶詰などの金属類も含まれることから燃焼ガス中のHCl並びに燃焼残渣物中に含まれる各種金属塩化物によって起こると述べられている²⁾。そこで、ガス爆発式溶射法により作製した50%Ni-50%Cr合金溶射皮膜についても高温腐食試験後の侵食状態をEPMA観察した。図2の皮膜断面の元素分析結果からも認められるように皮膜表面部(約10μm)では、塩化物溶融塩との腐食反応によると想定されるCl元素の分布が認められる。しかし、溶射皮膜の中心部においては塩素は観察されておらずNi-Cr合金皮膜が素地鋼までの侵食を阻止している。塩化腐食に対してNi、Crなどを含む金属材料が耐食性に優れているのは、これら金属塩化物の融点が高他の金属に比較して高いこと(CrCl₃: 1423K, NiCl₂: 1273K)が寄与していると述べられている³⁾。Ni-Cr合金溶射皮膜の防食機能が優れているのはこれらの金属塩化物が表面部に形成されるためと推考される。

Fig. 3 Relationship between hot corrosion rate of coatings and PbCl₂ content in refuse incineration ash.

また、高温加熱によって皮膜中の積層粒子間に形成されるクロム酸化物も塩素イオンの侵入阻止に寄与したと思われる。

図3は、塩素イオンがNi基自溶合金溶射皮膜の高温腐食反応に及ぼす影響を明らかにするため採取した燃焼灰に対してPbCl₂を添加した灰より高温腐食試験した結果を示した。各溶射皮膜の侵食速度は塩化物含有量の増加とともに大きくなる傾向を示しており、10mass% PbCl₂添加した燃焼灰での各試験片の侵食速度は、採取した状態のごみ焼却灰における侵食速度の約3倍になることが分かった。これらの実験結果は溶射皮膜の耐食性に対して燃焼灰組成が大きく影響することを示唆している。

4. 結 論

ごみ焼却炉から採取した燃焼灰を用いて溶射皮膜の高温腐食防止効果について検討した結果、ガス爆発溶射法による50%Ni-50%Cr合金溶射皮膜およびNi基自溶合金溶射皮膜が耐食性に優れていることが分かった。

(Received May 29, 1997; Accepted July 7, 1997)

文 献

- 1) 高橋孝二, 辻 一郎; 高温学会誌, 16, 277 (1960)
- 2) 基 昭夫, 吉葉正行; 防食技術, 39, 196 (1990)
- 3) 原田良夫; 溶射, 33, 274 (1996)