

熱を制する革命的
コーティング剤

COSMO COAT(JPN PAT.filed)

大幅なコスト低減、低環境負荷、
稼働率の大幅向上

溶射代替新技術

Presented by

Trade Service Corporation

溶射に代わる新しい被膜

超耐熱コート剤“コスモコート”的ご提案

メリット:

- (1)高作業性による低コストの実現(目標:溶射の50~60%)状況による
- (2)施工の短工期(溶射の1/3~1/4)による稼働率向上
- (3)エミッシビティー効果による省エネ効果、CO₂削減効果
- (4)コーティング被膜の部分的な補修が可能
- (5)ボイラー水管の減肉による抜管の大幅減
(メンテナンス時間とコストの大幅削減)
- (6)狭窄部位も塗布可能
- (7)1350°C迄の高温に対応し、サーマルショック、ヒートサイクルに対応
- (8)SS,炭素鋼、ステンレス鋼、ニッケル合金等に対応

特徴及び実績

- ・ 特徴:
 - ・ (1)金属の膨張係数に追従しサーマルショック、ヒートサイクルに追従
 - ・ (2)高密着性で酸素カットによる金属の高温酸化を防ぐ
 - ・ (3)特に800°C以上1350°Cの高温域での使用に強み
- ・ 実績:
 - ・ * 自治体ごみ焼却炉
 - ・ (ボイラー水管、スタッドピン、熱電対、耐火物、煙突内面壁等)
 - ・ * バイオマス発電所(ボイラー水管、耐火物等)
 - ・ * その他熱炉、工業炉、斎場等
 - ・ 热炉全般

導入目的とその手順:

目的;

ボイラー水管の減肉による抜管の大幅な低減を主たる目的とし
更には、クリンカの付着遅延効果にも期待

手順;

- ・(1)現場視察(TSC),図面等により試験施工範囲の検討及び提案
- ・(2)試験施工(2~3m²)...約ヶ月後に被膜の残留点検
- ・(3)炉開放時に試験施工部位の点検(被膜の剥離、割れ点検)
- ・(4)お客様の判断により見積書提示
- ・(5)施工実施

施工；

お客様側ご準備

- (1)電源(100v),水
- (2)足場(炉内外)
- (3)施工部位のブラスト処理(ガーネットorビーナスサンド)

ブラスト処理ができない場合は、当方にてお見積りします。

作業内容(施工面積が100m²以下の場合)

- (1)コスマコート施工準備
- (2)コスマコート塗布作業(1日目)
- (3)コスマコート塗布作業(2日目)重ね塗布
- (4)塗布状況点検、仕上処理、補正
- (5)片づけ作業

* ブラスト作業を当方が行う場合はコスマコート塗布前に行います。
(ブラスト残査はお客様側で処理お願いします)

超耐熱・耐酸化被覆材（金属用・耐火物用・カーボン用）

金属の高温酸化防止・クリンカ付着遅延・
耐サーマルショック性セラミックスコート剤

Model;Cosmo327,327B、

COSMOSIC(SCG)

Model;KH-400

1. 商品説明

セラミックス化合物粉体と水性無機溶剤の2種混合型で、高温雰囲気下の金属酸化防止及び耐火物のスポーリング、損耗軽減、クリンカ付着の遅延効果を主目的としている。又、輻射熱効果による省エネ、Co₂削減にも寄与できる。

特に、ボイラー水管表面への施工により水管内蒸気圧を上昇することが可能で発電効率向上を見込んでいる。

2. 適用基材

* SUS,SS,耐熱合金等

* 耐火物（耐火レンガ、キャスタブル等）

* カーボンブロック

3. 施工方法

基材により異なる：

* スプレー塗布

* ローラー塗布

* 刷毛塗り等

4. 商品性質

組成	セラミックス粉 体+水性無機溶 剤2種混合型	塗布方法	スプレーガン、 ローラー、刷毛 塗り等
pH	水性無機溶剤 12~	硬化	強制加熱/炉 内温度で硬 化
金属へ の膜厚	70~200 μ m	耐火物へ の塗布量	1kg/1 m ²

5. 使用適用具体例金属基材；

* 溶融炉熱電対保護管、

* ボイラー水管、

* 加熱炉油管

* その他高温酸素雰囲気使用金属

耐火物

* ごみ焼却炉炉壁

* 加熱炉炉壁

施工例；熱電対保護管

B型 (Cosmo327) (~1200°C)



W型 (KH-400) (1200~1350°C)

ごみ焼却炉キャスタブル表面

ごみ焼却炉ボイラー水管

ごみ焼却炉ボイラー水管・スタッド

206 流動式ガス化溶融炉での超耐熱熱電対の実用化技術
耐熱・耐酸化被覆（耐火コート剤）による熱電対の耐久性向上による大幅なコスト削減

Practical Technology of Super Heat-resisting Thermocouple
at Fluidized-bed Type Gratified Scourifier

Greatly Lowing in cost by Improved Durability of Thermocouple
by Heat and Oxidation Resistant Coating Agent (Heat Resistant Coating Agent)

南雲 嘉弘（流山市） ○金子 佳久（流山市） 大澤 和彦（流山市）
正 石川 賢昭（株エックス都市研究所） 岸本 克己（株トレードサービス）
伊東 耕一（株トレードサービス）

Yoshihiro NAGUMO, Yoshihisa KANEKO, Kazuhiko OHSAWA, Nagareyama City, Nagareyama
Clean Center, 191 Shimohanawa Nagareyama-city, Chiba Prefecture
Yoshiaki ISHIKAWA, EX Research Institute Ltd., 2-17-22 Toshima-ku Tokyo, Japan
Katsumi KISHIMOTO, Kouichi ITO, Trade Service Corporation, 6-10-5 Higashimikuni Yodogawa-ku
Ohsaka- city, Ohsaka- Prefecture

In the upper register (about 1350°C) in "Fluidized-bed gasification melting furnace" that melted and processed home refuse of the municipality, the erosive environment was severe, and thermo-couple (SUS316) for the combustion temperature measurement was the unavailability on about seven days. Then, the improvement of about five times or more durability was able to be confirmed by coating it by "Heatproof and oxidation-proof coating material (fireproof courting material)" that was a new technology through the proving test. Afterwards, the practical application was made, and continues to use today. By this change cost savings of thermocouple has led in Nagareyama City, Chiba Prefecture.

Key Words : Waste Incinerator, Fireproof Courting, Thermo-couple, Cost Saving

1. はじめに

ガス化溶融炉や灰溶融炉では、1200°C～1350°Cの高温域となり、炉内で使用される熱電対は極めて短期間で熱劣化により使用不能になる。

そのため熱電対の取替頻度が激しく、熱電対の購入費用が、かさむことになる。

なお、焼却炉の温度管理は、ダイオキシン類などの有毒な物質の排出を抑制するために法律で義務付けられている。

千葉県流山市の「流動床式ガス化溶融炉」では、最高温度域が、約 1350°C と高温なため熱電対は熱損傷により、使用可能期間が非常に短く、1 週間程度で使用不能になっていた。

そこで、高価な熱電対（鋼材）では最高許容温度⁽¹⁾は、1100°Cで、何らかの対策が必要であることは明らかである。

発表者らは、熱電対の耐用期間を、少しでも長くするため熱電対の保護管に無機系の耐熱・耐酸化被覆剤（以下、「耐火コート剤」という。）を被覆し、その効果を明らかにするために実証実験を行った。

2. 実証実験の方法

熱電対の保護管は、ステンレス鋼の SUS316⁽²⁾である。

その保護管に、耐火コート剤を被覆し、熱電対の使用期間をより長期化することで熱電対のコスト削減を試みた。

2.1 実証実験の概要

流動床式ガス化溶融炉で、実際に使用されている燃焼温度測定用の熱電対を耐火コート剤で被覆したものと、未被覆の熱電対と比較する実証実験を行った。

なお、この耐火コート剤は「膨張係数追従性セラミック被膜剤」である。

①実証実験の期間

平成 22 年 6 月 27 日から 8 月 3 日まで

②実証実験の内容

耐火コート剤を被覆した熱電対と未被覆の熱電対との比較を、耐用期間、熱劣化の状況（目視）、写真撮影、コスト削減効果（B/C）について比較検証を行った。

2.2 実証実験の進め方

未被覆熱電対は、従来使用されていた熱電対で、SUS316である。

耐火コート剤を被覆した熱電対を、流動床式ガス化溶融炉の2か所に設置し劣化状況を調査した。

被覆した熱電対は、Fig.1に示す2タイプである。熱電対の設置場所は、Fig.2に示す。

①TI-342C：溶融炉 第1次燃焼室（約1200°C）に設置
②TI-345C：溶融炉 第2次燃焼室（約1300°C）に設置

流山市クリーンセンターの3号炉ガス化溶融炉の第1次燃焼室（1200°C～1350°C）で使用していた熱電対（SUS316製保護管）にFig.1のB型の被覆剤を施した熱電対とFig.1のW型の被覆熱電対を設置した。

1号炉ガス化溶融炉の第1燃焼室には、未被覆の熱電対を設置し、耐久性を比較した。

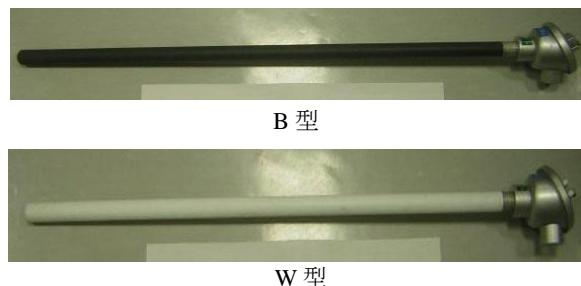


Fig.1 Thermo-couple coated by the fireproof coating material
(図1 耐火コート剤被覆熱電対)

2.3 実証実験による耐久性の検証方法

- ①実証実験開始前に写真を撮影（保護管）した。
- ②熱電対の温度表示に注視した。
熱電対が異常になると、突然、予期せぬ温度が表示されるので、この現象を確認した。
- ③全炉停止時（平成22年7月30日）に劣化状況を観察した。

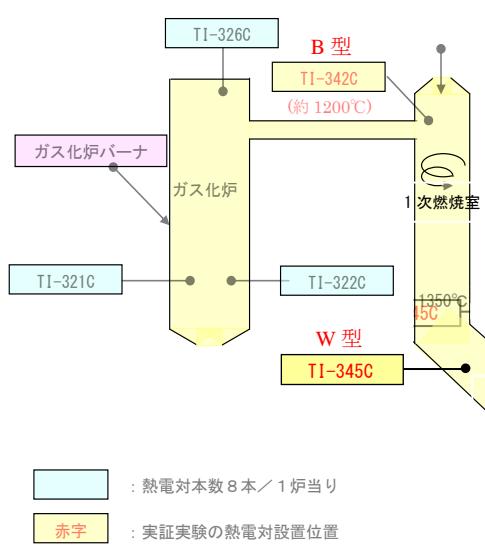


Fig.2 Installation position of thermo-couple coated by the fireproof coating material and thermo-couple without the fireproof coating material
(図2 耐火コート剤の被覆熱電対と未被覆熱電対の設置場所)

3. 热電対への被覆方法

被覆剤は、アルカリ金属ケイ酸塩化合物水溶液に塗料化して被処理物への塗布を容易にするとともに、粉末無機耐熱骨材が溶融する一定の温度帯まで接着剤として、被処理物の表面にガラス状被覆として高温ふ食ガスの侵入防止及び耐酸化防止の役目を果たす。

被処理物である金属に塗布する場合はスプレーガン、刷毛、ローラーなどの使用が可能だが、スプレーガン塗布が効果的である。塗布後、十分に自然乾燥するかあるいは低温にて強制乾燥を行った後、耐熱・耐酸化被覆材被覆内に含まれる水分を十分乾燥させた後、アルカリ金属ケイ酸塩化合物が強固なシロキサン結合物となる物温200°C以上で20～30分仮焼成する。

この段階で空気中の水分を吸着してチョーキングをおこすことなく長期保存が可能となる。

また、仮焼成しておくことにより、余熱対応等温度を上昇させても形成被覆が被処理物と剥離、割れ、クラックを生じない。

「耐熱・耐酸化被覆材断面（耐火コート剤）」の走査顕微鏡写真をFig.3に示す。

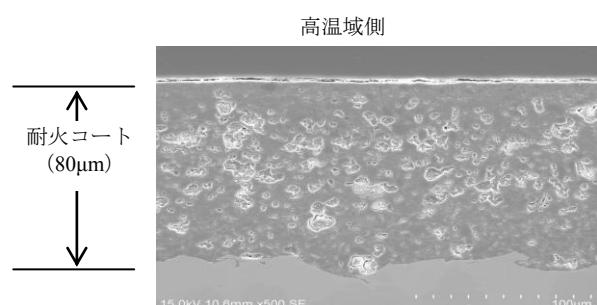


Fig.3 The scanning microscope photograph of the fireproof coating material
(図3 耐火コートの断面の走査顕微鏡写真)

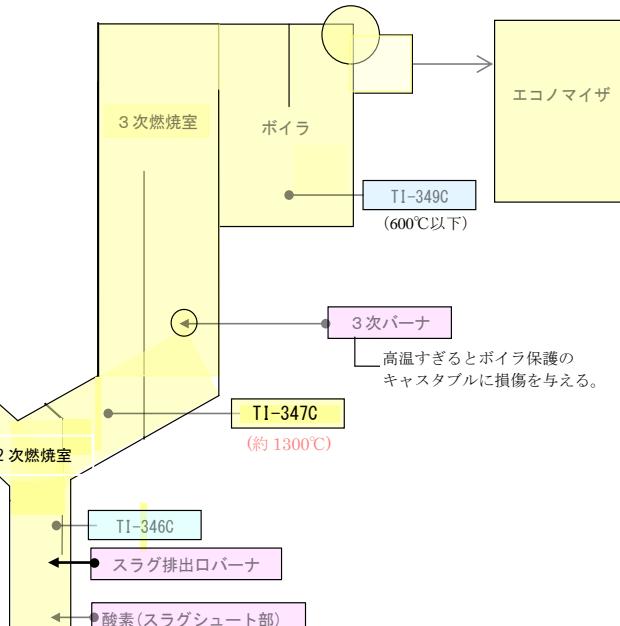


Table 1 Durability comparison of thermocouple
(表1 热電対の耐久性の実証実験結果の比較)

焼却炉	耐久性の実証実験結果の比較		
	1号炉	3号炉	
熱電対の種類	未被覆・熱電対	B型・被覆熱電対	W型・被覆熱電対
熱電対の温度域	1200°C～1350°C	1200°C～1350°C	1200°C～1350°C
実証耐久期間	7日間	36日間	36日間
①連続運転期間		33日	33日
②停止期間		2日	2日
③再稼働後 不具合発生期間		3日間	3日間

4. 実証実験の結果

未被覆熱電対は、設置後7日間で熱電対先端が溶解し不具合を発生した。

B型の被覆熱電対とW型の被覆熱電対は、合計で36日間使用可能(耐久性能は未被覆熱電対の5倍)となつた。

ただし、これらの被膜表面と被膜断面を解析した結果、B型の被覆熱電対はW型の被覆熱電対にくらべクラック量が多く、クラック巾や深度も大きいことが判明した。

炉を一旦停止し再稼働をした場合にはB型の被覆熱電対はW型の被覆熱電対も同時期に不具合の発生を見たが、炉停止を行わずさらに長期間の連続運転を行った場合にはB型の被覆熱電対の方がW型の被覆熱電対より耐久性に欠けると思われた。

また、未被覆熱電対の不具合は先端部が、ラツパ状態に破裂する。その状態はFig.4に示した。

そこで、発表者らは使用保護管に技術改善を加えることで、先端部分より破壊することなく、使用期間もより長くなつた。



Fig.4 Non-coated thermo-couple damaged from tip of the same
(図4 未被覆熱電対は先端部分が破裂した状態)

5. 热電対の耐久性が向上した理由とその考察

金属との結合層を形成させるためには、従来コバルトが必要とされてきたが、B型の被覆熱電対（コスモ327）ではマンガンを添加し界面において金属表面の酸化による酸化物と添加した金属酸化物の反応により複合組織層を形成させる。

セラミックス粉体の粒子径をやや揃えることにより液相焼結により粒子の再配列が起こった時には、粒子間に空隙が発生する、この空隙が金属の膨張係数を吸

収しクラックや割れを防止する役目を果たしている。
(ホールの残留泡の原理)

また、W型の被覆熱電対(KH-400)の金属の界面で金属酸化物を形成させなくても耐火コートの被膜自体が金属の膨張係数を吸収する役目を果たしている。

金属とセラミック被覆の膨張係数によるクラックの拡大を吸収し、金属の酸化防止を可能にする耐熱・耐酸化被覆剤の水溶液及び被覆の処理方法に関するものである。

B型の被覆熱電対は、1200°C以上の温度帯で長時間にわたり連続使用すると、炉内より発生する塩基性ガスと被覆構成要素のカリウムが反応し、被覆表面に塩化カリウム結晶ができ、これが被覆表面に細かなクラックを発生させることが判明した。

これは、金属表面に高温酸化に有用なマンガンを配合し、かつ、骨材となる粉末無機耐熱材料の粒子やマンガン粒子の大きさを変えることにより、高温時の焼成により緻密なセラミック被覆が形成され、高温ガスが被覆内部に侵入しない構造になっている。

しかし、1200°C以上の高温下で長時間の連続運転では、緻密なセラミック被覆は金属の膨張係数を完全に吸収することは困難で被覆表面のクラック発生は避けられない問題がある。

しかし、W型の被覆熱電対は、Fig.3で示す断面のように、皮膜内部に微細な空隙を形成し、膨張係数の違いによる耐火コートした表面にマイクロクラックが発生しても、この空隙で吸収され熱電対金属表面まで影響がなく耐久性の向上につながっている。

6. 热電対のコスト削減効果

被覆熱電対のコスト削減効果を実証実験のデータに基づきコスト分析した。

被覆熱電対を1炉当たり2か所で被覆熱電対を使用した場合は、未被覆の熱電対の約2割のコスト（購入費）で、対応できました。すなわち、熱電対の購入コスト削減効果は、従来より8割減となった。

結果より、流動式ガス化溶融炉内の高温域には、耐火コート剤の被覆熱電対を使用することで、熱電対の年間の交換回数が、大幅に減少（約5分の1）し、コスト削減効果は非常に大きい。

7. おわりに

全国自治体では、高温域のある灰溶融炉やガス化溶融炉が全国に約200施設あり、これらの施設でこの超耐熱・耐酸化熱電対（商品名：スーパーサーモ）を使用することにより、大きなコスト削減効果が得られる。

地方財政が厳しい折、この耐火被覆技術を採用することをお勧めする。

この技術は、廃熱ボイラのふ食防止にも大きな効果が得られる技術と考えており、現在、実証実験中である。

脚注

(1) 鋼材の使用限界温度は、最高の許容温度は負荷なしの場合、インコロイ800(25Cr-32Ni)で、1100°Cである。熱電対の耐久性を金属の材質のみで延長するのは困難である。

(2) 流山市で使用している熱電対は、SUS316で、最高許容温度は負荷なしの場合、870°Cである。

COSMO COAT

耐熱試験

NEW

TECHNOLOGY

溶射代替のご提案

株式会社トレードサービス



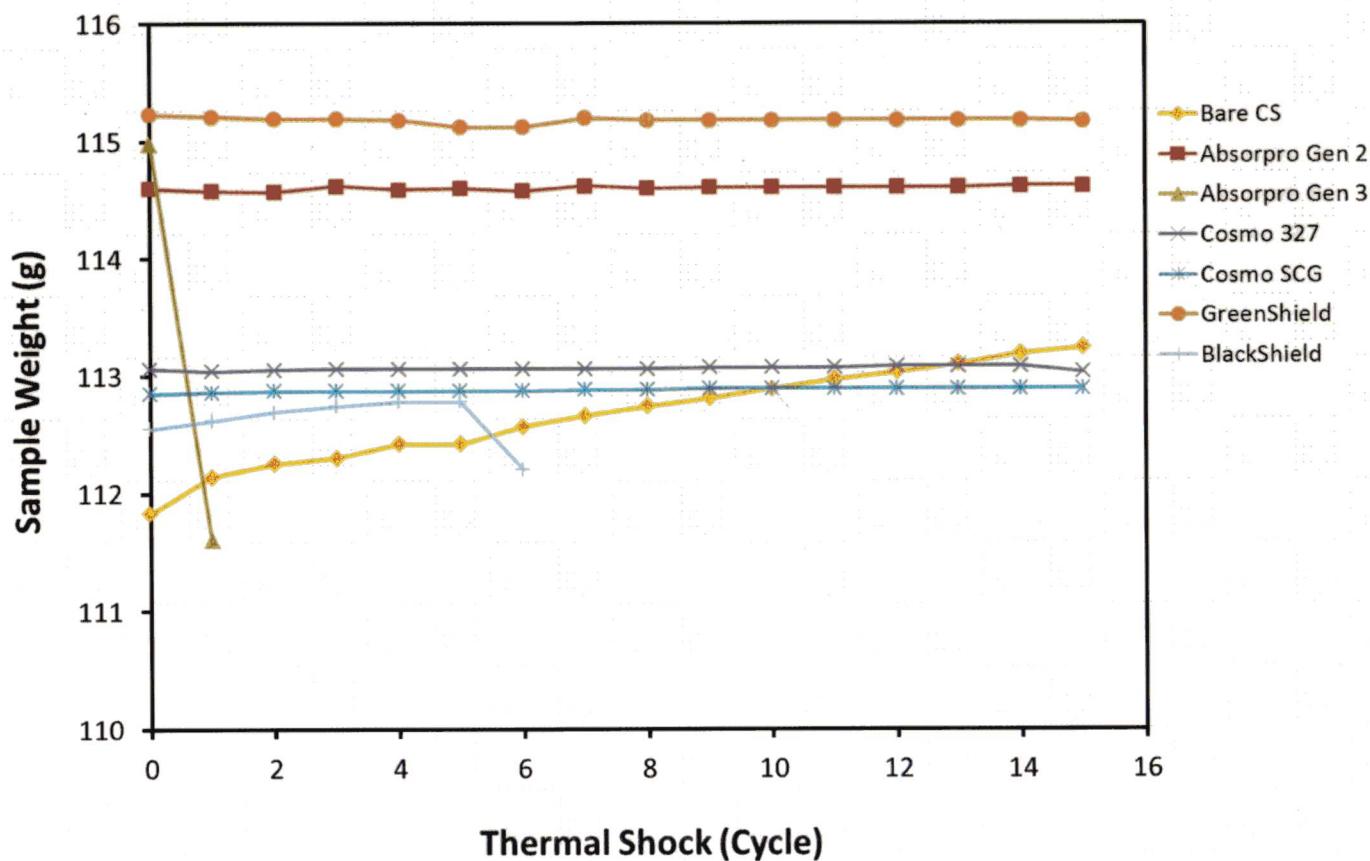
試驗材料

- 試驗材料：COSMO327(TSC製、金屬用)
- COSMOSCG(COSMOSIC)(TSC製、金屬用)
- Absorpro Gen2(海外製)
- Absorpro Gen3(海外製)
- GreenShield(海外製)
- BlackShield(海外製)
- Bare CS(炭素鋼生地)

- 試験内容：
 - (1) Thermal Shock Resistance(耐ヒートショック性)
常温～800°C 15回繰返しサンプルの重量を計測する。
 - (2) Absorptivity at Wide Wavelength in Infrared Region
各材料の波長毎の赤外線吸収率の比較（全赤外線放射率）
エミッシビティー向上による省エネ効果
 - (3) Adhesion Test(ASTM D4541 Standard)密着性試験
- 各材料の密着性の検証
- (4) Comparison of Coating Surface Appearance Before and After Oxidation Testing
- 各材料の加熱600°C、800°Cにおける加熱前と加熱後の目視状況
- (5) Oxidation Results
- 加熱後の試験結果；800°C、純酸素下における酸化耐久性試験結果
- (6) High Temperature Corrosion Test
- 800°C x 24時間、大気雰囲気下における酸化耐久試験結果

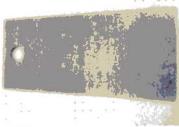
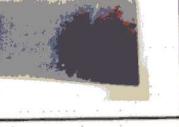
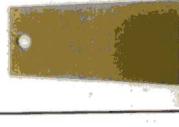
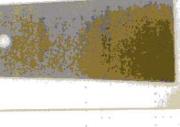
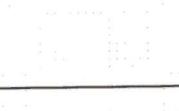
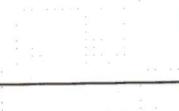
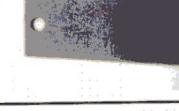
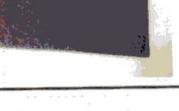
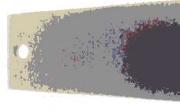
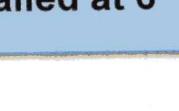
Thermal Shock Resistance

Coating sample was heated up to 800 C with the increasing rate of 8 C/min. Then it was held at 800 C for 15 min before it was taken out of the furnace for cooling down at ambient temperature. The sample weight was measured in every single round of thermal shock cycles.

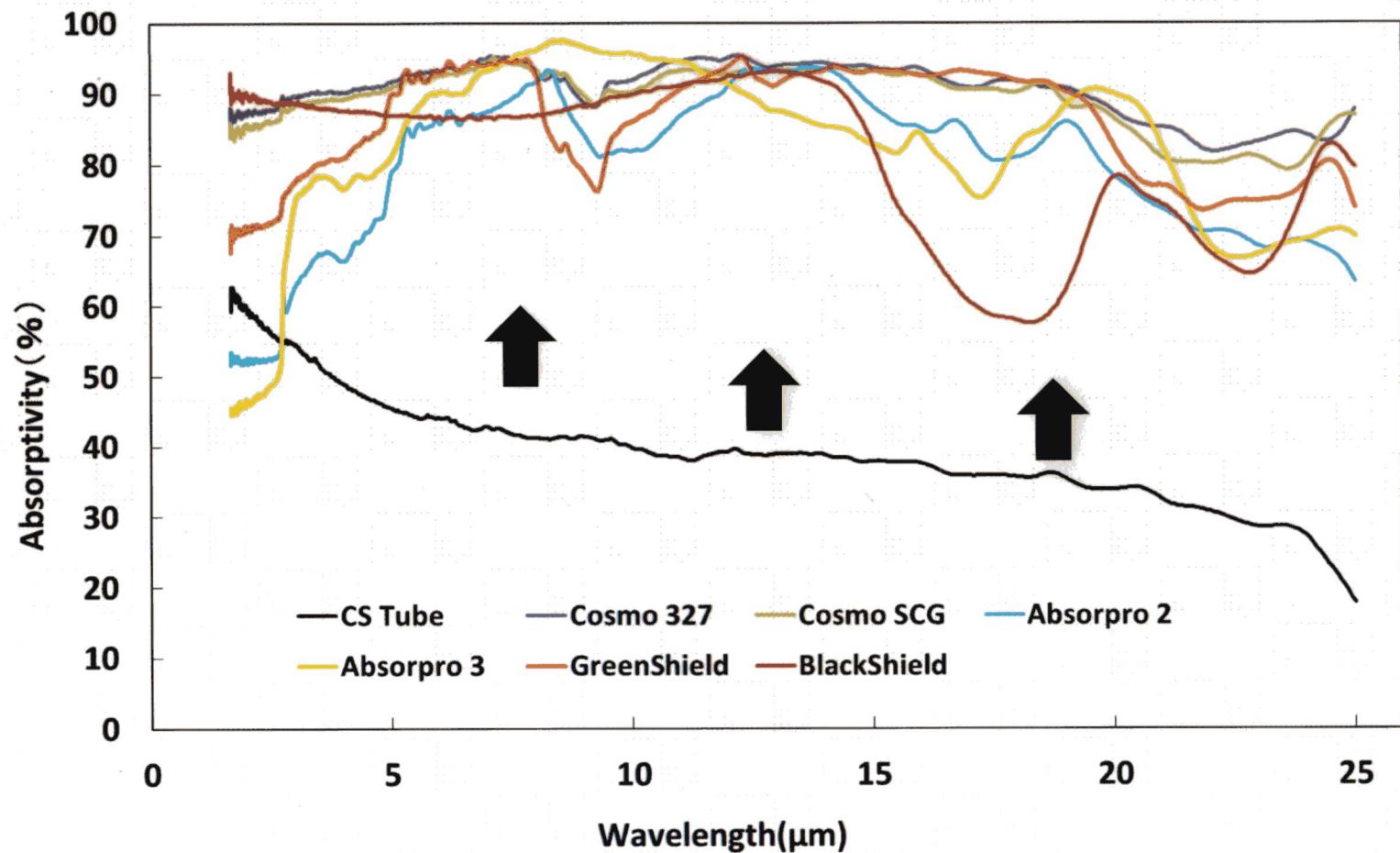


- ✓ Both Cosmo SCG and 327 coatings survived in thermal shock test for at least 15 cycles with constant sample weight

Thermal Shock Resistance

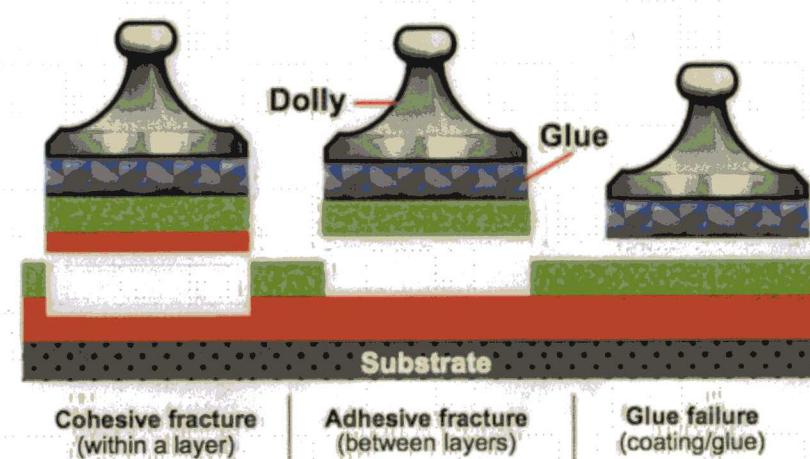
Samples Name	Before test	1st Cycle	5th Cycle	10th Cycle	15th Cycle
Bare CS					
Absorpro 2					
Absorpro 3					
Cosmo 327					
Cosmo SCG					
Green Shield					
Black Shield					 Failed at 6 th cycle

Absorptivity at Wide Wavelength in Infrared Region



- ✓ Both Cosmo SCG and 327 coatings enhanced absorptivity of the carbon steel for whole wavelength in infrared region. This is main benefit of the coating in terms of energy.

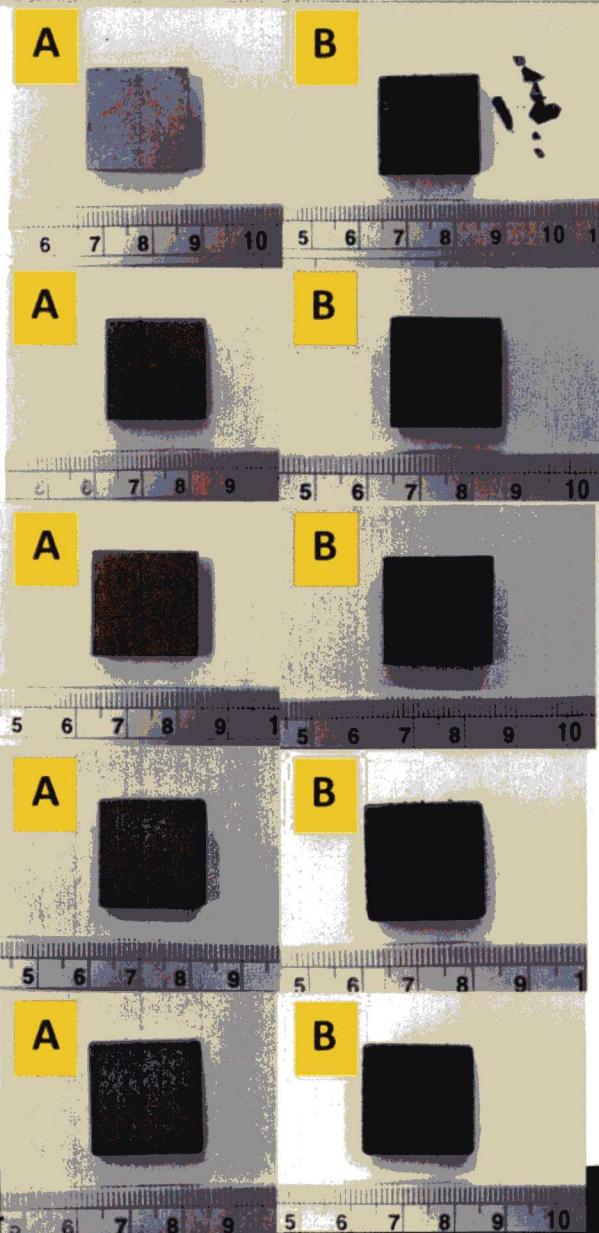
Adhesion Test (ASTM D4541 Standard Test Method for Pull Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers)



- ✓ Both Cosmo SCG and 327 coatings show visible separation of the glue from themselves (no coating visible on the dolly face)

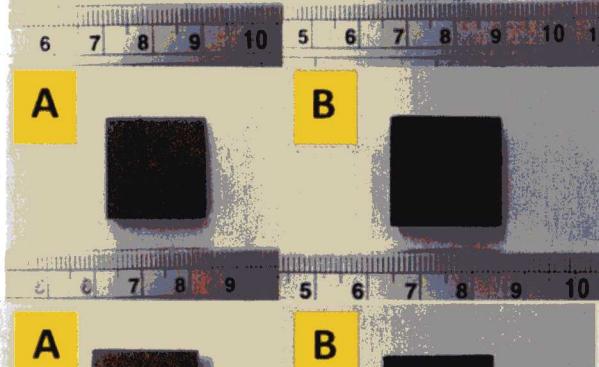
Comparison of Coating Surface Appearance Before and After Oxidation Testing (Retest)

Bare CS

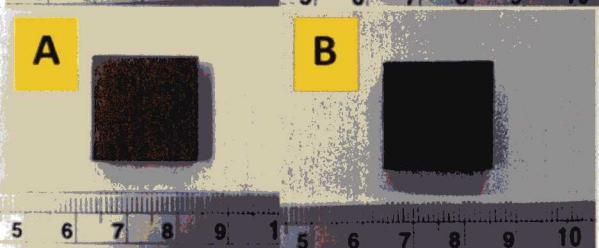


A : Before Oxidation
B : After Oxidation

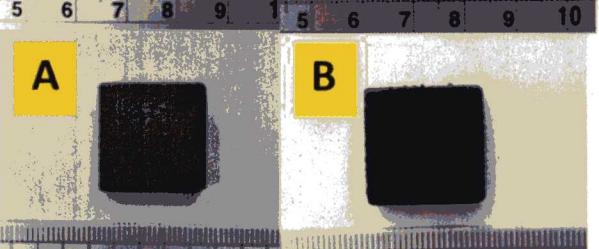
Cosmo SCG
(Sintering at 600 C)



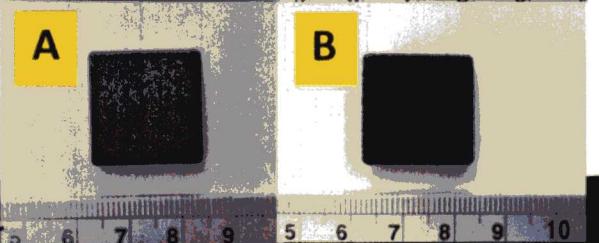
Cosmo 327
(Sintering at 600 C)



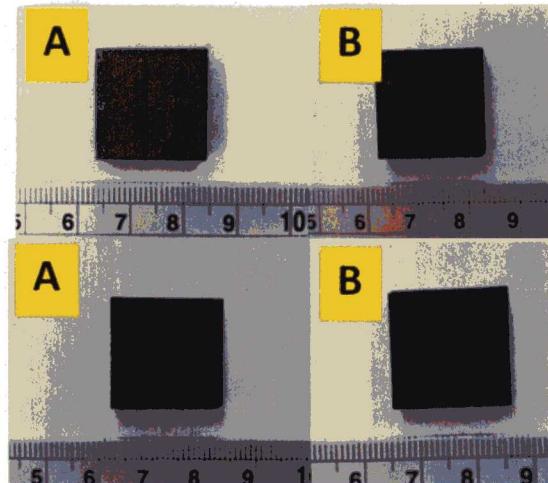
Cosmo SCG
(From TSC)



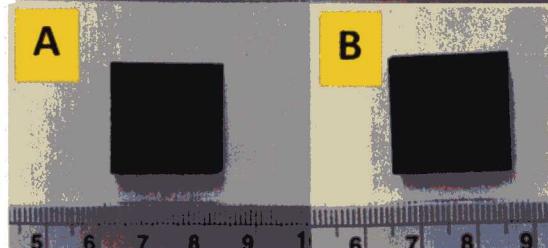
Cosmo 327
(From TSC)



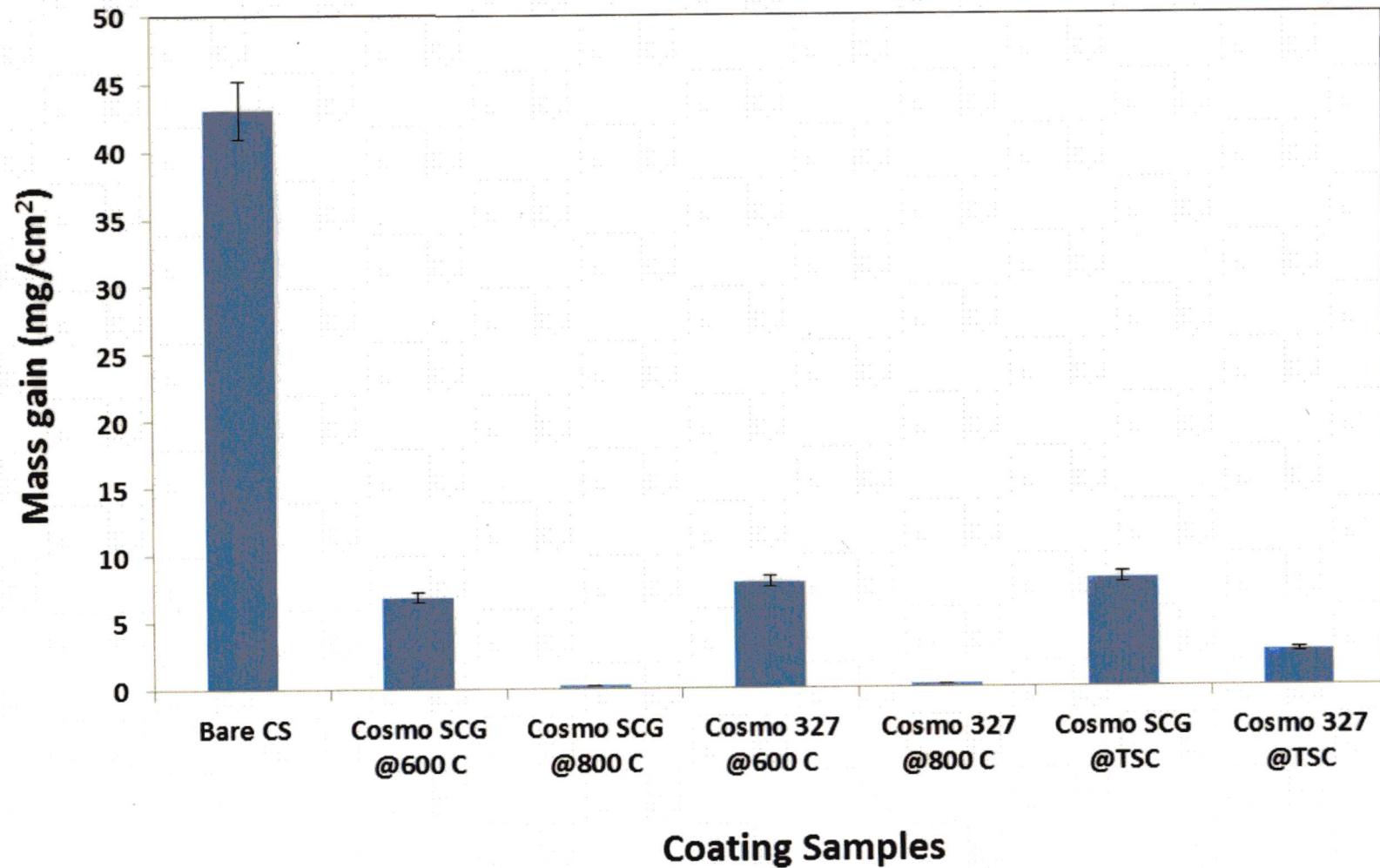
Cosmo SCG
(Sintering at 800 C)



Cosmo 327
(Sintering at 800 C)



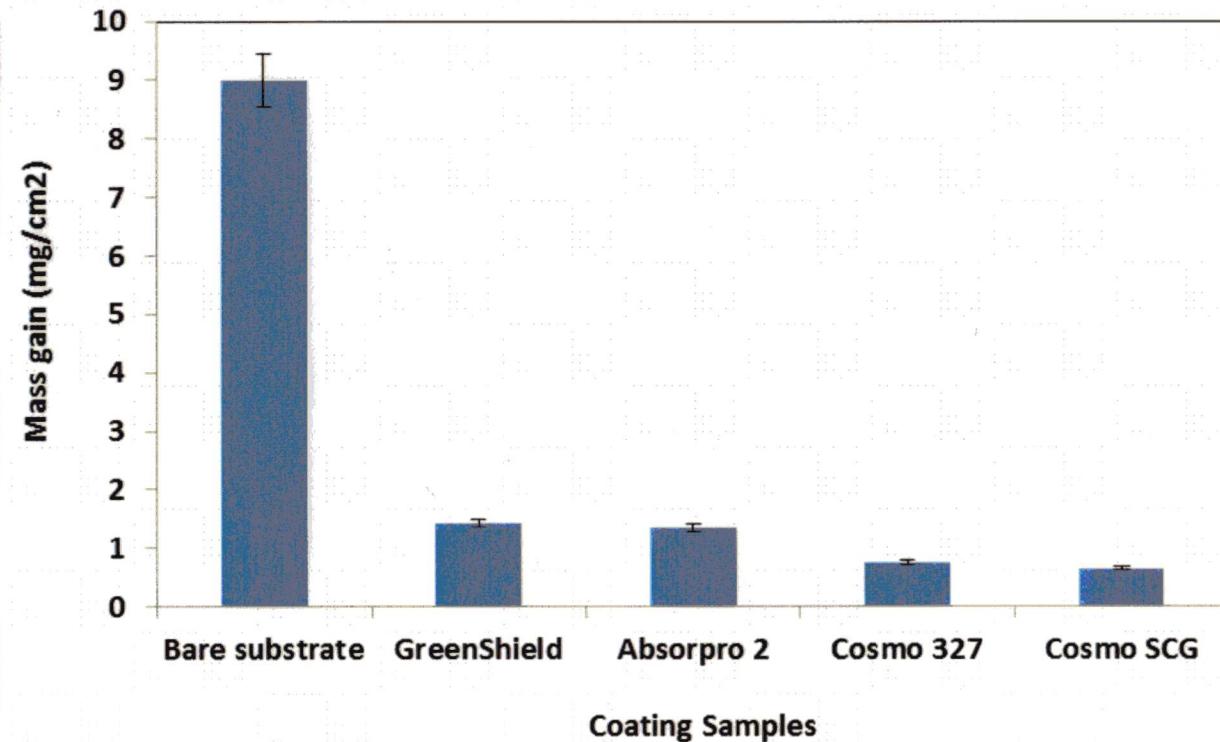
Oxidation Results (Retest)



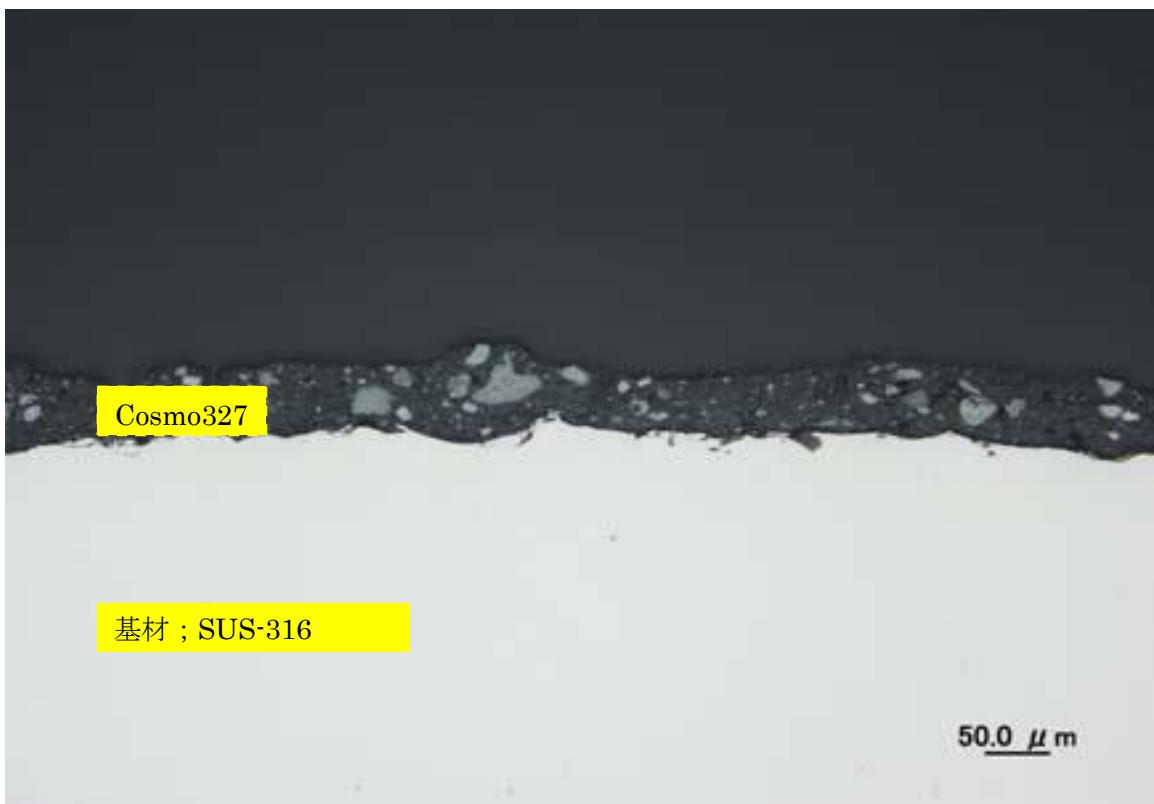
- ✓ Both Cosmo SCG and Cosmo 327 present the impressive preventive corrosion performance against pure oxygen gas at 800 °C

High Temperature Corrosion Test (Ambient Gases)

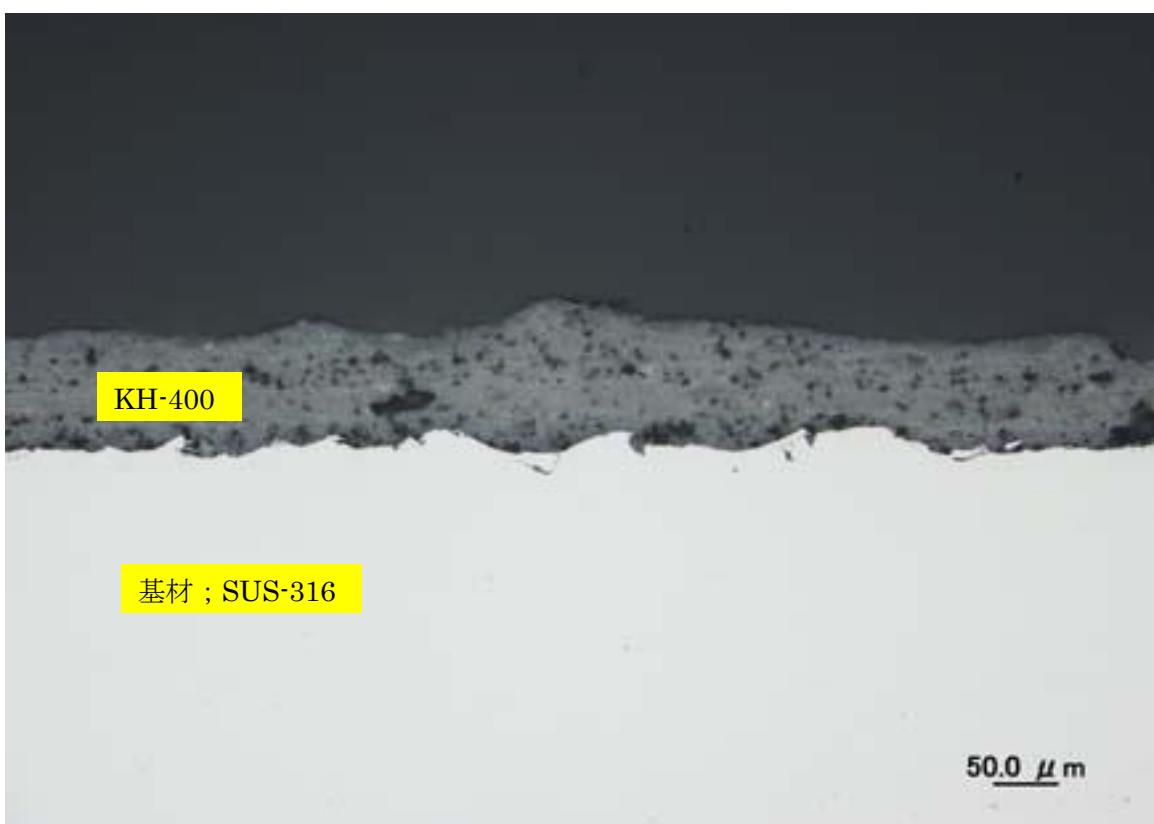
- Heat to 800 °C (Temp ramp for 40 mins) for 24 hours



- ✓ Our developed coatings present the impressive preventive corrosion performance against ambient gases at 800 °C

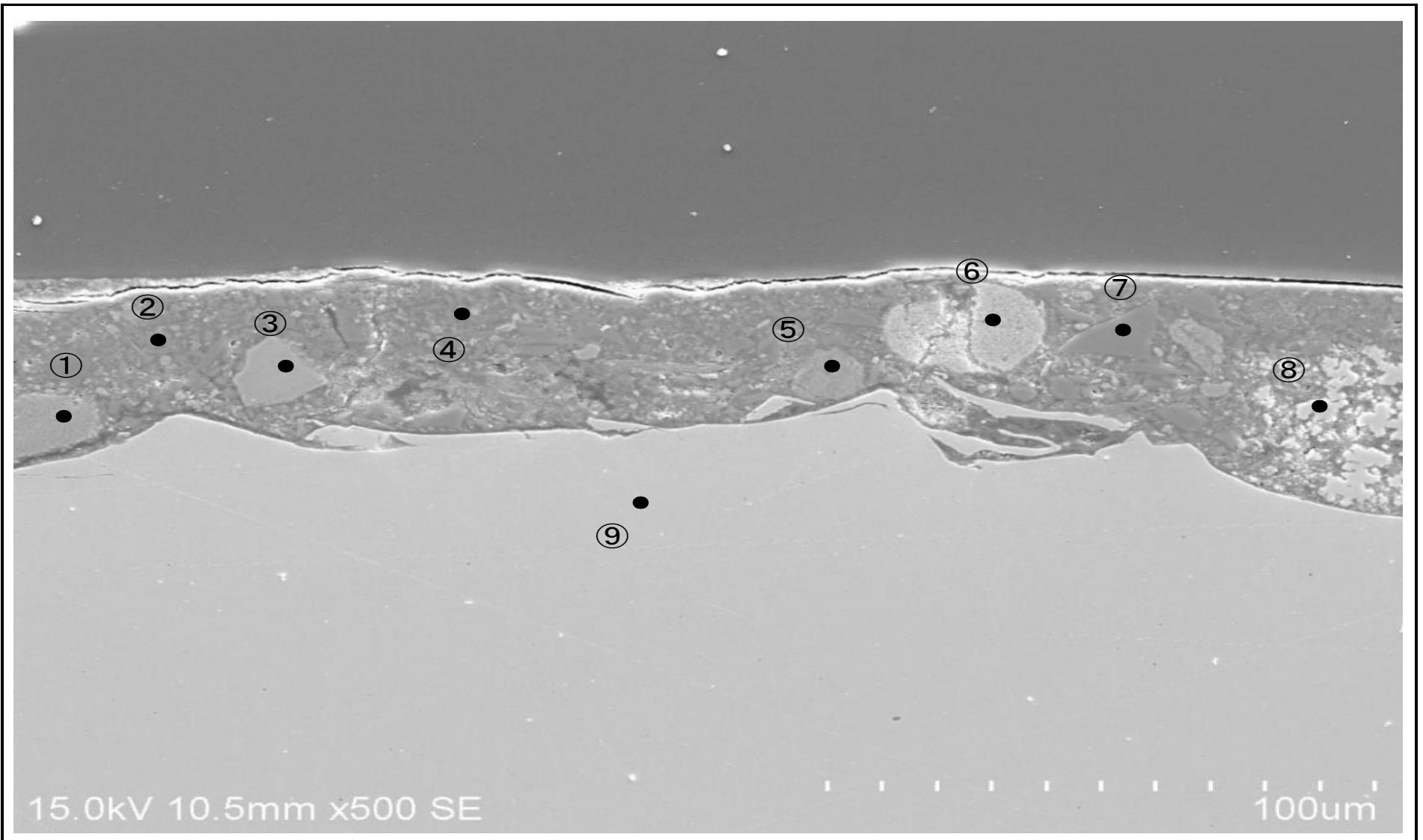


Cosmo327(SUS 表面密着状況...粗面性極めて良好) 溶融炉熱電対 1320°C x 864Hr 後



CosmocoatKH400(SUS 表面密着状況...粗面性極めて良好)溶融炉熱電対 1320°C x 864Hr 後

Cosmo327(A1) 1350°Cx864Hrs稼働後の被覆状況
用途;ガス化溶融炉熱電対保護管表面塗布
基材;SUS-316



A1部
炉内より最も遠い
部位

各部位の主たる元素分析					
①	Mn	②	Si	③	Mn
④	Si	⑤	Mn	⑥	Pt/Si
⑦	Si	⑧	Pt	⑨	Fe/Cr

耐火コート表面にはクラックは見られない。
被膜内部に少量の空隙が見られる。
使用材料粒子の大きいものが見られる。
基材との粗面化は極めて上手くできている。