

© 1990 ISIJ

 ///////////////  
 論 文  
 ///////////////

# 低カロリー石炭ガス化発電用ガスタービン 材料の評価

 小林敏治\*・新井 隆\*・板垣孟彦\*・山崎道夫\*<sup>2</sup>

## Evaluation of Gas Turbine Materials for Low BTU Coal Gasification Generation

Toshiharu KOBAYASHI, Takashi ARAI, Takehiko ITAGAKI and Michio YAMAZAKI

### Synopsis:

The low BTU coal gasification-complex generation technique was the national project in Japan. In the project, selection of materials for the gas turbine was done. Coal gas which was supplied by gasifier of Coal Mining Research Centre was cleaned up, and then exposure of samples was done under combusting condition close to actual apparatus gas. Specimens of commercial superalloys which were diffusion-coated by aluminium or chromium were evaluated by appearance and by weight change after exposure. Maximum weight loss at 1 000 h was very small to be 11 mg/cm<sup>2</sup>. But, under certain circumstances, weight loss of base alloys was considerably larger than coated samples. Therefore, the effectiveness of diffusion coating was recognized. The combustion gas was found to be oxidative, because of formation of oxide scale. Sulfur was detected in a scale formed in both dry and wet cleaning methods of gas, and alkali metals were also detected in a scale formed in dry-cleaned gas. It was shown that there was influence of sulphuric corrosion on high temperature oxidation. If present samples are evaluated by estimating maximum scaling loss at 10 000 h, there will be no problems from a view point of material deterioration.

**Key words:** low BTU coal gasification; materials for the gas turbine; commercial superalloy; diffusion-coating by Al and Cr; Maximum weight loss; cleaning methods of gas; sulphuric corrosion; high temperature oxidation.

### 1. 緒 言

石炭ガス化複合発電技術は、高効率かつ低公害であることを期待し、次世代の石炭火力の中核を担う技術として注目されている。我が国においても国家プロジェクトとして、通商産業省・資源エネルギー庁の主導下、(財)石炭技術研究所が中心となり、1 000 ton/day (以下、t/d と略す) の流動床型低カロリーガス化炉の開発を目指して行われた。各種の開発要素のうち、電源開発(株)が受託したガスタービン要素試験を(株)日立製作所、(株)東芝及び三菱重工業(株)が担当し、科学技術庁金属材料技術研究所はその材料選定試験について協力した。

石炭ガスを発電用ガスタービン燃料として使用する場合にも、重油焚きの場合と同様に、ガス中に含まれる硫黄(S)、及びナトリウム(Na)、カリウム(K)などのアルカリ金属不純物がNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及びK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として金属表面に付着し、高温酸化を加速する<sup>1)</sup>ことが考えられる。

そこでこれらの不純物を除去する必要がある、湿式法及び乾式法によるガスの清浄化が行われている。発熱効率の点では乾式ガス清浄化法(以下、乾式法と略す)が、そしてアルカリ金属の捕集効率の点では湿式ガス清浄化法(以下、湿式法と略す)が、勝るとされている。

暴露試験には上記3社による独自の材料が提案され、これに対し8種類の既存耐熱合金を標準合金として選定した。このうちの5合金に対しアルミニウム(Al)及びクロム(Cr)の拡散浸透被覆処理(以下、被覆と略す)を施したものを、金属材料技術研究所における供試材(基材の5合金に関するデータを引用する都合上、混乱を避けるため被覆材と呼ぶ)とした。(財)石炭技術研究所により行われたガス化実験で、石炭ガス化炉から発生する石炭ガスを清浄化し、これを燃焼したガス雰囲気中で上記被覆材を暴露し、その劣化挙動を検討した。

平成元年9月本会講演大会にて発表 平成元年11月6日受付 (Received Nov. 6, 1989)

\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

\*2 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals)

## 2. 実験方法

### 2.1 燃焼試験装置の概略及び試験条件

(財)石炭技術研究所・夕張試験所の40 t/d ガス化炉(湿式法による試験の初期段階では、一部5 t/d のガス化炉が使用された)から発生した石炭ガスを湿式法及び乾式法で清浄化したものを空気と混合して燃焼ガスとした。試験温度(900°C, 700°C)とガス流速(100 m/s, 3 m/s)とを組み合わせた4種類の試験帯で、被覆材を公称300, 700及び1000 h 暴露した。試験帯へのガスの導入は常圧で行った。また石炭ガスと燃焼ガスの成分分析を随時行った。

### 2.2 被覆供試材

Table 1 に被覆材とその略記号(試験片への刻印などに用いた)を、また Table 2 に被覆材の基材である5種類の耐熱合金(以下、基材合金と略す)の化学組成を示した。被覆材は基材合金にAl及びCr被覆した(Cr被覆はIN617合金のみに行った)6種類である。Table 3 に(株)東芝が行った被覆処理法の内容を示した。また、試験片は直径20 mm, 厚さ5 mmのコイン状で中央に支持用の直径4.5 mmの孔を二つ設けた。同一試験帯に対して各2個宛暴露した。

### 2.3 試験片の評価法

暴露した試験片の評価は肉眼による外観観察及び暴露前の試験片と脱スケール処理(学振法 No. 2)した試験片の重量変化とにより行った。さらに、微視的な腐食挙動を知るため光学顕微鏡による断面組織観察、EPMAによる断面の元素分析及びX線回折による表面生成物の構造解析を行った。また、暴露時間と酸化減量との関係が放物線則に従う<sup>2)</sup>と仮定し、両者の両対数グラフから $1 \times 10^4$  hの平均腐食量を外挿によりまず求め、被覆材の平均密度を $8 \text{ g/cm}^3$ として計算した平均侵食深さに対

Table 1. Specimens and their simplified signs.

Specimen	Simplified sign
IN939C-Aluminized	IN-Al
MarM247-Aluminized	MM-Al
IN738LC-Aluminized	LC-Al
HA188-Aluminized	HA-Al
IN617-Aluminized	I6-Al
IN617-Chromized	I6-Cr

Table 2. Chemical compositions of base alloys (wt%).

	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ta	Hf	Ti	Al	B	Zr	Fe	La
IN-939C	0.15	22.4	Bal.	19.0	—	2.0	1.0	1.4	—	3.7	1.9	0.009	0.1	—	—
Mar-M247	0.15	8.3	Bal.	10.0	0.7	10.0	<0.1	3.0	1.5	1.0	5.5	0.015	0.05	—	—
IN-738LC	0.17	16.0	Bal.	8.5	1.8	2.6	0.9	1.8	—	3.4	3.4	0.01	0.01	0.05	—
HA-188	0.08	22.0	22.0	Bal.	—	14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08
IN-617	0.07	22.0	Bal.	12.5	9.0	—	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—

し、実用時のばらつきを最大5倍程度見込んだ $1 \times 10^4$  hの最大侵食深さを推定し、これにより最終評価を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 暴露時間

総暴露時間はほぼ公称時間と同程度行われたが、腐食量を定量的に取り扱うための、試験温度の $\pm 50^\circ\text{C}$ に維持された時間は湿式法の場合で公称時間の約66%、乾式法の場合で約87%であった。また試験の起動・停止回数は湿式法の場合1000 hで最高40回、乾式法の場合1000 hで最高110回と多いが、この理由はガス化炉側の試験に合わせて暴露が行われたためである。

### 3.2 ガス組成

石炭ガスと燃焼ガスについて行った分析結果は示さないが、湿式、乾式ガスとも組成にはかなり大きなばらつきがみられた。これはガス組成が、ガス化炉側での試験内容に依存して変化したためである。ガス清浄化法の違いによる燃焼ガスの性質の差から生ずる腐食性について、あらかじめ言及することはできない。

### 3.3 試験片の装着

縦に4個、横に3個の合計12個の試験片から成る面をガス流に対し直角に前後2面並べて金属製のカセット内に収容した。このカセット2個を一組にしたブロックを前後、左右に各2組並べ、その前面にガス流を拡散させるためのダミーブロックをそれぞれ1個宛設置したものを一つの試験帯とした。また重量変化に及ぼす同一試験帯内での装着位置の影響を検討し、無視できることを確認した。

### 3.4 外観観察

外観観察によれば、試験片表面がかなり変色された

Table 3. Methods of diffusion coating.

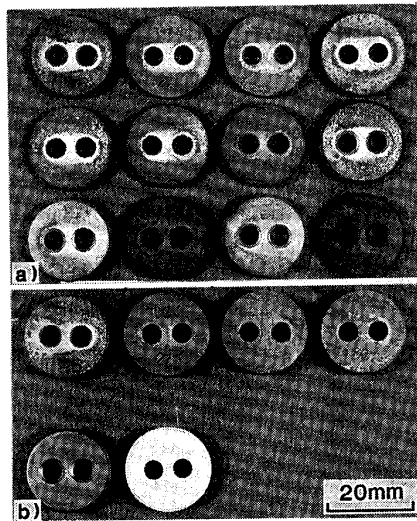
	Treatment materials(%)	Condition
Aluminizing	Al powder	Gas velocity : 3 l/min 1 100°C-4h in H <sub>2</sub> with purity of 99.99%
	Fe powder	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder	
	NH <sub>4</sub> Cl	
Chromizing	Cr powder	Ditto
	Fe powder	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> powder	
	NH <sub>4</sub> Cl	

程度の変化が認められた。しかし湿式、乾式法いずれの場合にも、700°C-3 m/s 帯には付着したダストのものとされる褐色の斑点が多くみられた。この部分は脱スケール処理により小孔となった。Photo. 1 に乾式法の場合におけるこの試験帯で 1000 h 暴露した試験片の暴露状態及び脱スケール処理後の表面写真を示した。

3.5 重量減

暴露試験片の重量変化を、脱スケール処理することにより求め、Fig. 1 (湿式法による場合) 及び Fig. 2 (乾式法による場合) に示した。暴露時間が増加すると重量

減が増加する傾向がほぼ認められる程度である。試験温度の影響も明確には現れていないが、IN617-Cr 材に限り 900°C での減量が多い。ガス流速の影響もほとんどみられない。前述した 700°C-3 m/s 帯でダストの付着が多く脱スケール処理後に小孔になった現象 (Photo. 1) の影響もみられなかった。また供試材別に減量の少なかった順に並べるとガスの清浄化法に関係なく (MarM247-Al, IN738LC-Al) < (939C-Al, HA188-Al) < IN617-Al < IN617-Cr となった。IN617-Cr 材の減量は特に多かったが、それでも最大 11 mg/cm<sup>2</sup> (900°C-100 m/s 帯) であり重油焚きボイラーなどの常識からは非常に少量であるといえる。この IN617-Cr 材は、最初かなり減量するがその後、暴露時間が経過してもあまり重量減が増加しない。これは Cr 被覆層の酸化挙動の特徴といえ、後述の最大侵食深さに影響する。ここで、基材合金 (Table 2) を暴露した場合の重量変化を Fig. 3 (湿式法によるガスの場合) 及び Fig. 4 (乾式法によるガスの場合) に示した<sup>3)</sup>。暴露時間の増加に伴う重量減の増加は、被覆材の場合と同様明らかではない。ただし、900°C-100 m/s 帯では、湿式及び乾式法によるガスの両方の場合に、暴露時間の増加に伴う重量減の増加が、一応は認められる。試験温度及びガス流速についての影響も明らかでないが、900°C-100 m/s 帯のみ明確に認められた。基材合金別に重量減の少ない順に並べると、ガスの清浄化法に関係なく、MarM247 < (IN738LC, HA188) << (IN939C, IN617) となる (Fig. 3 d), Fig. 4 d)。しかし、基材合金の場合も 10 mg/cm<sup>2</sup> 以上の減量を示



a) As-exposed b) As-descaled

Photo. 1. Appearances of as-exposed and as-descaled specimens exposed for 1000 h at 700°C-3 m/s zone.

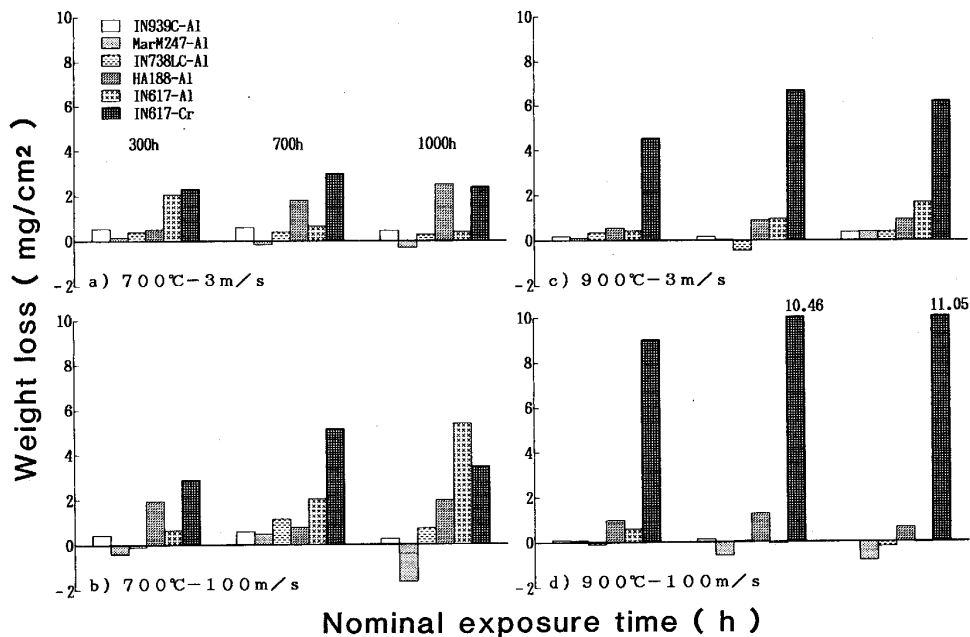


Fig. 1. Weight loss of coated specimens exposed in wet-cleaned up gas.

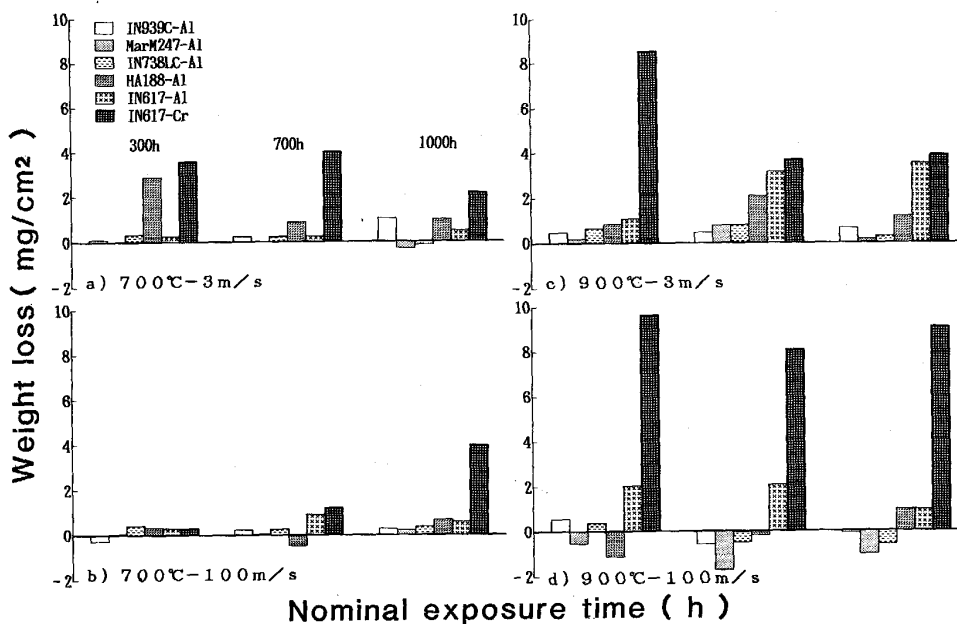


Fig. 2. Weight loss of coated specimens exposed in dry-cleaned up gas.

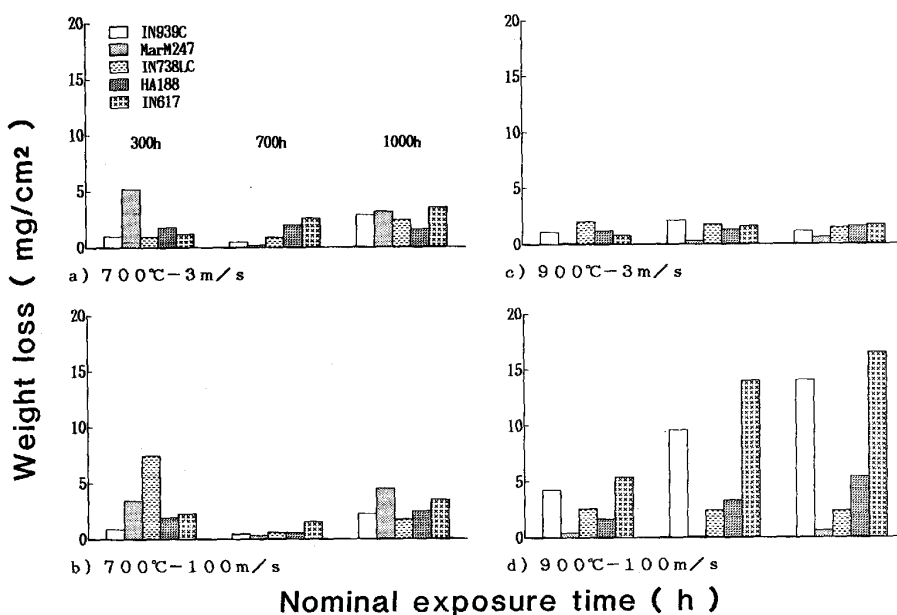


Fig. 3. Weight loss of base alloys exposed in wet-cleaned up gas.

したのは湿式法によるガスの場合の 900°C-100 m/s 帯で 700 h 以上暴露した IN939C 及び IN617 合金のみであった (Fig. 3d)。また、基材合金の場合は総体的に湿式法によるガスの場合に重量減が若干多い傾向がみられる。

基材合金と被覆材の重量減とを比較し、被覆処理の効果が明確に認められたのは 900°C-100 m/s 帯のみであるが、これは基材合金の減量がこの試験帯に限り特に多かったことによると思われる。

### 3.6 腐食挙動

供試材表面のミクロ的な変化を調べるため、乾式法によるガスの場合 900°C-100 m/s 帯で 1000 h 暴露した試験片断面の表面近傍の光学顕微鏡組織を Photo. 2 に示した。検鏡位置は Fig. 5 に示したガス上流側 (上流, 下流側の酸化状態に差のないことを確認した) である。被覆材のすべてにスケール及び粒界酸化と思われる部分がみられ、全面酸化の形態を示している。同様に乾式法によるガスの場合、ダストが多く付着した 700°C-3m/s 帯で 700 h 暴露した IN738LC-Al 材の EPMA 特性 X 線

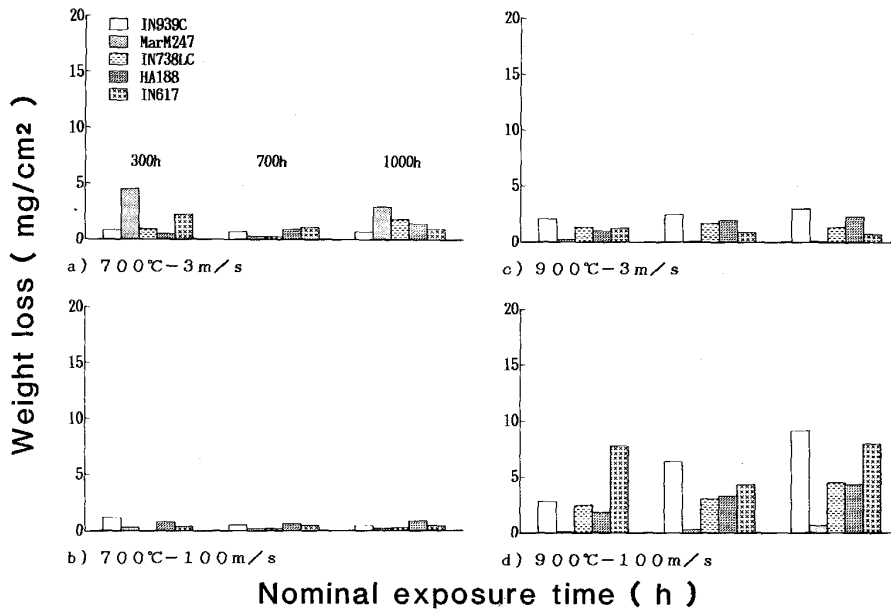
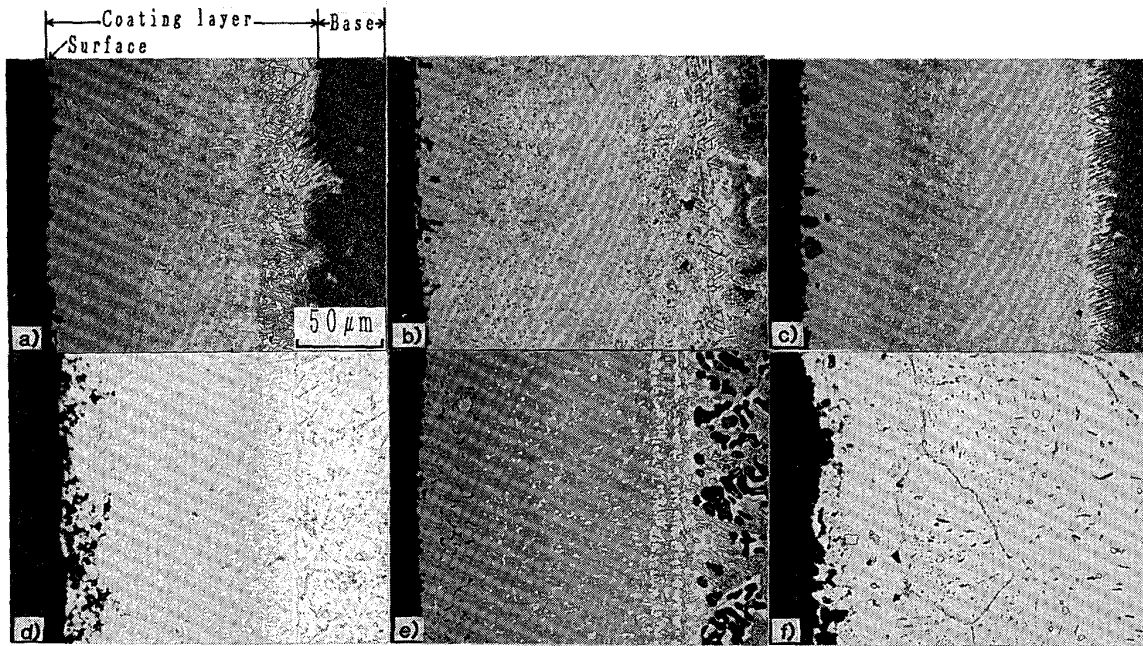


Fig. 4. Weight loss of base alloys exposed in dry-cleaned up gas.



a) IN939C-Al b) MarM247-Al c) IN738LC-Al d) HA188-Al e) IN617-Al f) IN617-Cr

Photo. 2. Photomicrographs of coated specimens exposed for 1000 h at 900°C-100 m/s zone in dry-cleaned up gas.

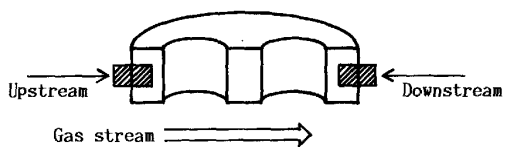


Fig. 5. Locations observed by an optical microscope and EPMA.

像を Photo. 3 に示した。SEI に示した局部的に変質してみえる部分はダストが付着した部分であり、この部分には Al 及び O が濃縮されており、被覆層 (NiAl 層) の酸化生成物は  $Al_2O_3$  相である。この局部的に変質した部分には S 及び Ca の存在も認められる。またアルカリ金属の存在は判然としないが、ビームを直接この部

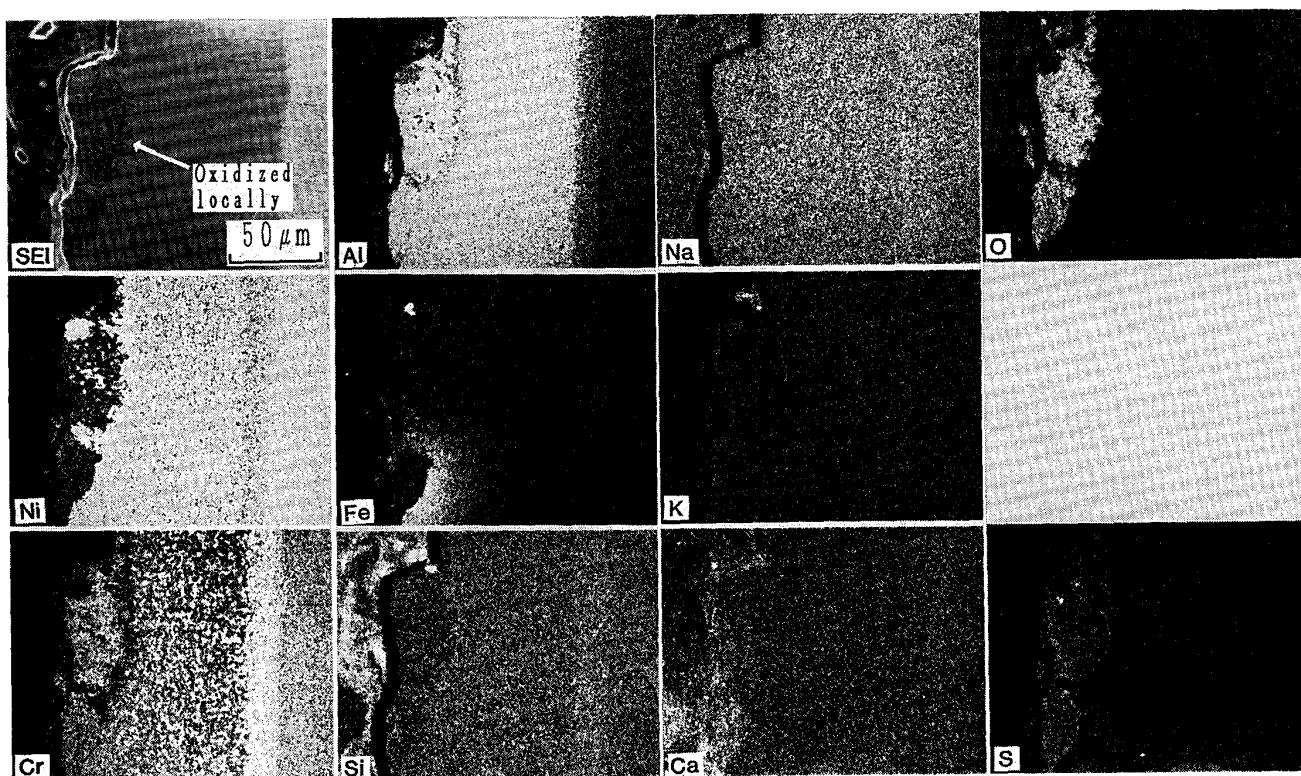


Photo. 3. EPMA characteristic X-ray images of IN738LC-Al exposed at 700°C-3 m/s zone in dry-cleaned up gas.

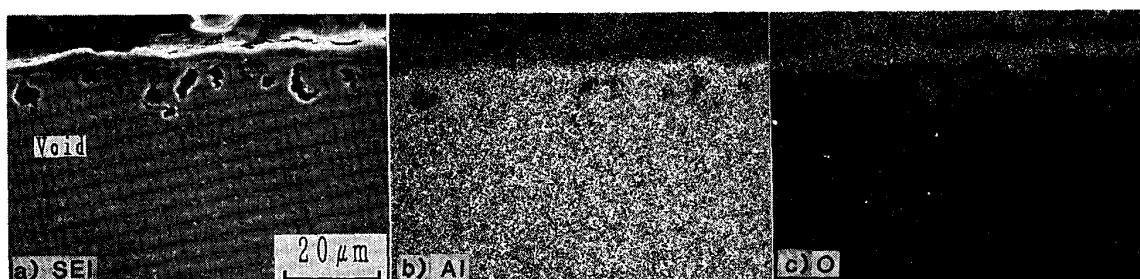


Photo. 4. EPMA characteristic X-ray images of MarM247-Al exposed for 1 000 h at 900°C-100 m/s zone in dry-cleaned up gas.

分に当てた定性分析では、アルカリ金属が検出された。高温酸化に対するアルカリ金属の影響も考えられるが、今回の試験では確認できなかった。しかしより長時間の暴露試験を行った場合には影響が現れる可能性は十分ある。

被覆材中で重量減が最も少なかった MarM247-Al 材について、湿式ガス中の 900°C-100 m/s 帯で 1 000 h 暴露した表面近傍の EPMA 特性 X 線像を Photo. 4 に示した。試験片表面には Al 及び O が連続して検出され、層状 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形成が示された（この層のすぐ内部には塊状のカーケンダールボイドが生成している）。この被覆材の重量減が少なかった理由は、連続した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の

形成によるといえる（後述）。しかしこの被覆材にもダストの付着により局部的に酸化が促進された部分もみられた（データは示さない）。

次に IN617-Cr 材を湿式法によるガス中の 700°C-100 m/s 帯で 1 000 h 暴露した表面近傍の EPMA 特性 X 線像を Photo. 5 に示した。表面と粒界に形成された変質部 (Photo. 5 a)) には Cr と O が濃縮され (Photo. 5 b), d)), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が生成したことを示している。またこの部分には S は検出されているが (Photo. 5 c)), K は検出されていない (Photo. 5 f))。これは今回の湿式法がアルカリ金属の除去に対しては有効であったことを示している。以上の結果から、変質部の成分は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

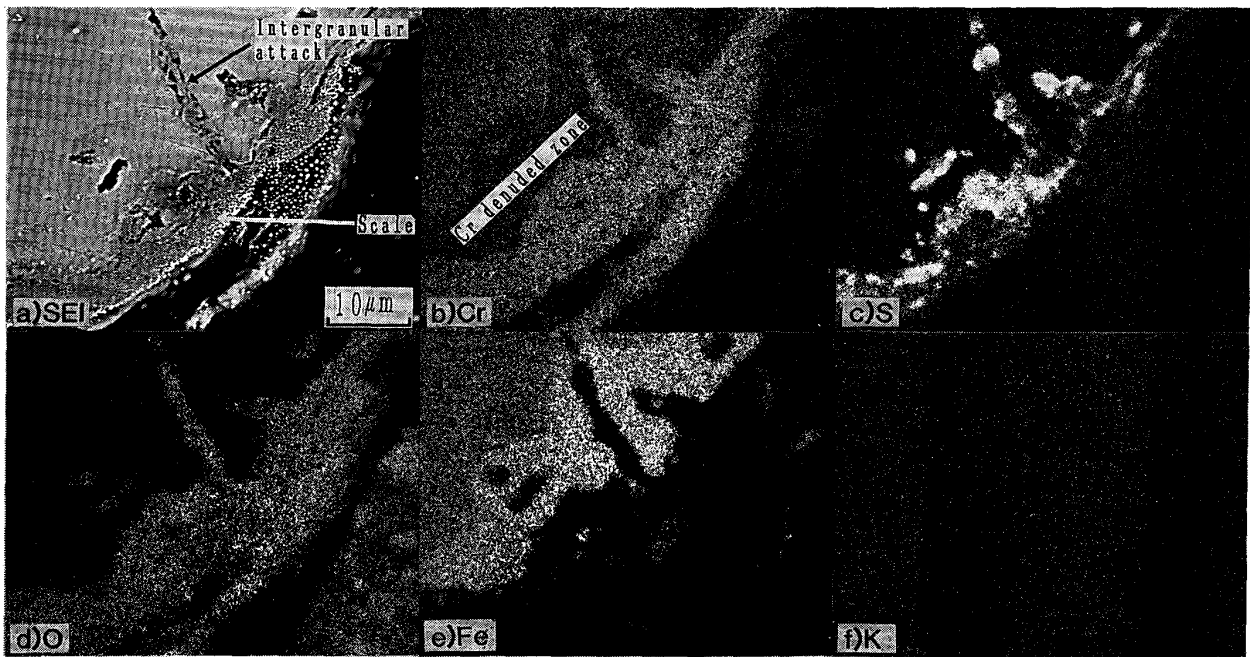


Photo. 5. EPMA characteristic X-ray images of IN617-Cr exposed for 1000 h at 700°C-100 m/s zone in wet-cleaned up gas.

相と硫化クロム相から成ると考えられる。変質部の周辺にみられる Fe の濃縮部分 (Photo. 5 e) は,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相の生成に伴い生じた Cr の欠乏域である。

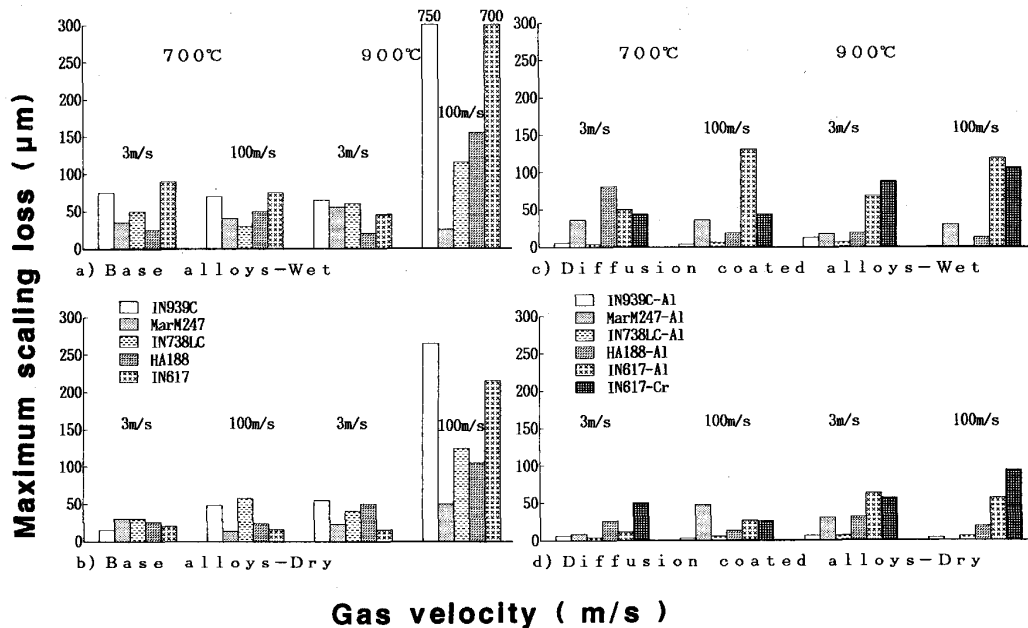
ここで被覆材が基材合金より暴露による減量が少なかった (特に 900°C-100 m/s 帯) 理由について考察する。まず被覆材を 900°C-3 m/s 帯で 1000 h 暴露 (乾式法によるガスの場合) した表面を X 線回折した結果, Al 被覆材の被覆層 (AlNi 相に少量の  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  が混在したもの) の表面には,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及びスピネル型の酸化物 ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ) が形成されていた (この酸化反応に伴い  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  は消失した)。一方 Cr 被覆材の被覆層 ( $\sigma\text{FeCr}$  相) の表面には,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及びスピネル型酸化物が形成されていた。湿式法によるガスの場合についても, 同様の結果が得られた。被覆層の表面に形成された上記の酸化物はいずれも熱力学的に安定であり, これらが欠陥のない連続した皮膜となった場合にはその後の酸化を抑制する効果がある。一方, 基材合金を暴露 (湿式法によるガス中) した表面に形成される酸化物が被覆材のものと異なるかどうかを X 線回折により調べた結果<sup>3)</sup> によると, スピネル型酸化物は被覆材の場合と同様に, すべての基材合金に形成されていた。しかし  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は IN617 及び 188 にのみ形成され,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は全く形成されなかった。さらに Ni 基合金のすべてに被覆材の場合には形成されなかった酸化物である NiO が形成されている。この NiO は前述の酸化物に比べ熱力学的に不安定である

ので高温酸化に対する保護性が少ない<sup>4)</sup>。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成されず, NiO が形成された基材合金の場合, 重量減が多かったことは当然といえる。

ここで, 基材合金の化学組成中の Al の原子%と暴露による重量減の間には相関がみられた。この結果から, 基材合金の 900°C-100 m/s 帯での重量減 (Fig. 3) が IN617 及び IN939C の場合に多かったのは, これら合金中の Al 含量が少ないこととの関連が考えられる。また, IN617 の場合はさらに耐酸化性に有害な Mo<sup>5)</sup> を多量に含有していることも理由の一つであろう。一方 HA188 は Al を全く含有しないにもかかわらず保護性が比較的良かったのは, NiO が生成されなかったことと関連するであろう。反対に, MarM247 の保護性が 900°C で特に良かったのは Al を多量に含有する効果と思われる。基材合金中の Al 含量と重量減との間にみられた相関から, Al 被覆が Cr 被覆に比べ保護性に優れていることが示唆される。

### 3.7 最大侵食深さによる評価

最後に,  $1 \times 10^4$  h の最大侵食深さを基材合金<sup>3)</sup> 及び被覆材について求めた結果を Fig. 6 に示した。全体的にみると最大侵食深さは湿式ガスによる場合が概して大きい。基材合金の場合には, 900°C-100 m/s 帯が特に大きく, 試料別では IN939C と IN617 が大きかった (Fig. 6 a), b)。一方被覆材の場合には, 試験条件の影響は明確には認められないが, 試料別では IN617-Al と

Fig. 6. Maximum scaling loss at  $1 \times 10^4$  h.

IN617-Cr が同程度に大きかった。IN617 合金の Al 及び Cr 被覆材は、1000 h までの重量減は明らかに Cr 被覆材が大きかった。最大侵食深さでこの差がなくなった理由は、Cr 被覆材が短時間での減量が特に大きかったが、その後時間が経過してもあまり減量が増加しなかったことによる (Fig. 6c, d)。

#### 4. 結 言

低カロリー石炭ガス化複合発電用ガスタービン材料の評価のため実機ガスに近い条件下で、Al 及び Cr 被覆した既存耐熱合金を暴露し、次の結論を得た。

1) すべての試験帯で公称 1000 h まで暴露した被覆材を外観観察した結果、変色が認められた。

2) 暴露後の被覆材を脱スケール処理した後重量変化を測定すると、石炭ガスの清浄化、試験条件及び被覆材別による差が認められた。しかし最大の重量減を示した IN617-Cr 材でも 1000 h の暴露で  $11 \text{ mg/cm}^2$  であり、材料劣化の観点からは全く問題がない。一方、基材合金は被覆材に比べ若干重量減が多い場合もみられ、被覆処理の効果が認められた。

3) 被覆材表面にミクロ的に認められたスケールもしくは粒界酸化層の組成は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  及びスピネル型酸化物であり、燃焼ガス雰囲気酸化性であることを示した。Al 被覆材には連続した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜が試料最外層に形成される場合が多く、これが保護性を示す理由である。一方、IN617-Cr 材に形成された  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層はあまり保護性を示さないことがわかった。基材合金の場合、

その耐酸化性は合金成分中の Al の濃度に依存することが認められた。

4) ダストが付着した部分は局部的に酸化が加速された。この部分には S が検出され高温酸化に対する硫化腐食の影響も認められた。また、乾式法によるガスの場合には、アルカリ金属も検出された。より長時間の暴露では、これらが劣化に対し影響することが考えられる。

5)  $1 \times 10^4$  h の最大侵食深さによって評価すると、基材合金に対する被覆の効果が重量減の多い  $900^\circ\text{C}$ -100 m/s 帯の場合特に顕著に認められた。しかし、基材合金のままでも総体的には非常に少なかった。

終わりに、本実験を行うにあたり通商産業省・資源エネルギー庁、(財)石炭技術研究所及び電源開発(株)の各位殿、並びに実験データを引用させていただいた(株)日立製作所、(株)東芝及び三菱重工業(株)殿に深く感謝いたします。また、X線回折、EPMA で協力していただいた金属材料技術研究所、土肥春夫、木村隆両氏に深く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 新居和嘉：金属材料の高温酸化と高温腐食 (1982), p. 106 [丸善]
- 2) C. WAGNER: Z. Phys. Chem. (B), 21 (1933), p. 25
- 3) 電源開発株式会社 (私信)：石炭ガス化技術の研究開発総合成果報告書 (高温低  $\text{NO}_x$  ガス燃焼器の開発) (昭和 63 年)
- 4) F. S. PETTIT and G. W. GOWARD: Coating for High Temperature Applications ed. by E. LANG (1983), p. 1 [Applied Science Publishers]
- 5) K. R. PETERS, D. P. WHITTLE and J. STRINGER: Corros. Sci., 16 (1976), p. 791