

加圧流動層ボイラ部材の高温エロージョン 特性に及ぼす雰囲気ガスの影響

園家 啓嗣*・磯尾 裕幸*

The Effect of Atmosphere Gas on Hot Erosion Properties of the Materials Applied to PFBC Boiler
Keiji SONOYA and Hiroyuki ISOO

Synopsis : Three kinds of materials applied to PFBC boiler have been examined in the atmosphere of the mixed gas ($N_2-O_2-SO_2$), and the effect of atmosphere gas on hot erosion waste of the materials was studied. The results obtained are as follows.

(1) The erosion waste of materials is accelerated by SO_2 , and is restrained by O_2 .

(2) The erosion waste is small on the condition of low testing velocity below 7m/s.

The erosion waste becomes larger in proportion to the increase of the testing velocity on the condition of the high velocity beyond 7m/s.

(3) The erosion waste becomes smaller at larger Cr content because of a formation of Cr oxide at the most inner layer of an oxide scale.

Key words : PFBC boiler ; hot erosion ; velocity of powder ; Cr content ; SO_2 density ; O_2 density ; boiler material.

1. 緒言

高温において粉体をともなった流体によるエロージョンは機械・装置の寿命を決定する場合が少なくない。近年、加圧流動層式発電プラント(PFBC)などの流動層ボイラは発電効率の高さ、低公害性の点から注目されているが、熱交換チューブ、火炉壁等の構造部材は、流動媒体の衝突によるエロージョンと燃焼ガス(窒素(N_2)-酸素(O_2)-亜硫酸ガス(SO_2)雰囲気)による高温腐食(コロージョン)の複合した損傷(エロージョン・コロージョン)を受ける。

しかし、実機雰囲気の複合ガスがエロージョンに及ぼす影響は不明な点が多く、今までに複合ガス下のエロージョン損傷メカニズムについて検討された例はほとんどない。したがって、このようなエロージョン・コロージョン環境下で使用される材料の選定および寿命予測を行うためにも、実験室的な試験によって損傷機構を解明することは非常に重要である。

本研究では高温エロージョン試験機を用いて、3種類のボイラ熱交換チューブ材料について、亜硫酸ガス(SO_2)の存在する雰囲気下($N_2-O_2-SO_2$ 雰囲気)で流動層を模擬したエロージョン試験を行い、材料の高温エロージョン損傷に及ぼす雰囲気ガスの影響を調べた。

2. 供試材および試験方法

2・1 供試材

供試材料は、一般的にボイラ過熱器管材料として使用されている3種類のボイラ用鋼管材[STBA28(ASME SA213-T91), SUS347HTBおよびSUS310J1TB]を使用した。STBA28はフェライト鋼でSUS347HTBおよびSUS310J1TBはオーステナイト系ステンレス鋼である。それらの化学組成をTable 1に示す。

2・2 高温エロージョン試験

使用した高温エロージョン試験機の模式図をFig. 1に示す。

Table 1. Chemical composition of steels (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	V	Al	N
STBA28	0.10	0.41	0.39	0.011	0.001	0.08	8.57	1.05	0.08	0.21	0.01	0.051
SUS347HTB	0.07	0.50	1.48	0.021	0.001	12.30	18.35	-	0.69	-	-	-
SUS310J1TB	0.05	0.38	1.24	0.015	0.001	20.06	25.18	-	0.46	-	-	0.23

平成8年12月20日受付 平成9年5月23日受理 (Received on Dec. 20, 1996; Accepted on May 23, 1997)

* 石川島播磨重工(株)技術研究所 (Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 3-1-15 Toyosu Koto-ku Tokyo 135)

試験片はFig. 2に示すような円筒リング形状の試験片(外径15.5mm, 内径5.5mm, 高さ6mm)を用いた。試験片を試験機の回転試験片ホルダーに取り付けられたシャフトの上にボルトで固定し, 可変回転モーターによる動力で回転させ, ベット材への出入りを繰り返すことにより, 試験片表面に粒子が衝突してエロージョン損傷を生じさせる。試験速度(粒子速度)は試験片ホルダーの回転速度により調整し, 試験温度はチャンバー外にある電気ヒーターによりチャンバー全体を加熱することにより調整した。試験中はチャンバ

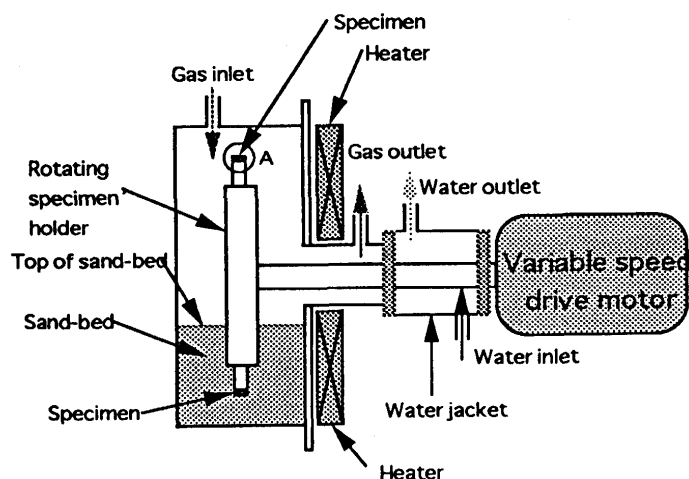


Fig. 1. Schematic representation of experimental apparatus.

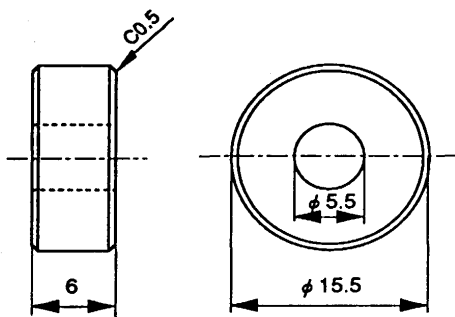


Fig. 2. Erosion test specimen.

ー内に挿入したベット材, 雰囲気ガスは試験片と同じ温度まで加熱されるようにした。

試験条件をTable 2に示す。摩耗粉体には平均粒子径45 μm の溶融石英(SiO_2)粉末を使用した。この粉体は比較的角張っている。試験速度は3, 5, 7, 10, 14m/sの5種類に変化させた。試験時間は, 5時間程度まではエロージョン損傷が時間に対してほぼ1次直線的に増加することが明らかであるので¹⁾, 各速度で摩耗粉末の劣化の影響がなく, 有効なエロージョン損傷量が得られるように0.25~1.25時間で行った。試験温度は773および973Kで行った。

試験雰囲気は N_2 -3.6% O_2 -0.01% SO_2 , N_2 -3.6% O_2 -0.10% SO_2 , N_2 -3.6% O_2 -1.00% SO_2 , N_2 -0% O_2 -1.00% SO_2 混合ガス雰囲気て, 一部PFBCボイラの実機模擬ガス条件(N_2 -15.7% CO_2 -3.6% O_2 -0.01% SO_2)下でも試験を行った。エロージョン損傷評価は試験前後の試験片の質量減少を測定することにより行った。

2.3 高温腐食試験

試験片表面の性状を評価するため, 高温腐食試験を行った。試験はシリコニット炉を用いて高温エロージョン試験と同一の雰囲気, 温度で試料を一定時間加熱することにより行った。試験条件をTable 2に示す。表面性状評価はX線回折により表面皮膜の同定を行った。回折条件は管電圧40kV, 管電流40mA, ターゲット特性線Cu, 送り速度2°/min.である。

3. 試験結果

3.1 高温エロージョン試験結果

SO_2 濃度および O_2 濃度変化によって SO_2 および O_2 分圧を変えた環境中での, 質量減少測定結果をFig. 3~5に示す。なお, 試験速度は5 m/sである。フェライト鋼であるSTBA28では試験温度が773および973Kともにエロージョン損傷は SO_2 により加速され, O_2 によりエロージョン損傷は抑制される傾向が認められた。一方, オーステナイト系ステンレス鋼であるSUS347HTBおよびSUS310J1TBの場合, フェライ

Table 2. Testing conditions.

	Erosion test	Hot corrosion test
Bed material	SiO_2	—
Average size of powder (μm)	45	—
Temperature (K)	773, 973	773, 973
Velocity of specimen (m/s)	3, 5, 7, 10, 14	0
Atmosphere	N_2 -3.6% O_2 -0.01% SO_2 , N_2 -0% O_2 -0.01% SO_2 N_2 -3.6% O_2 -0.10% SO_2 , N_2 -0% O_2 -0.01% SO_2 N_2 -3.6% O_2 -1.00% SO_2 , N_2 -0% O_2 -1.00% SO_2 N_2 -15.7% CO_2 -3.6% O_2 -0.01% SO_2	

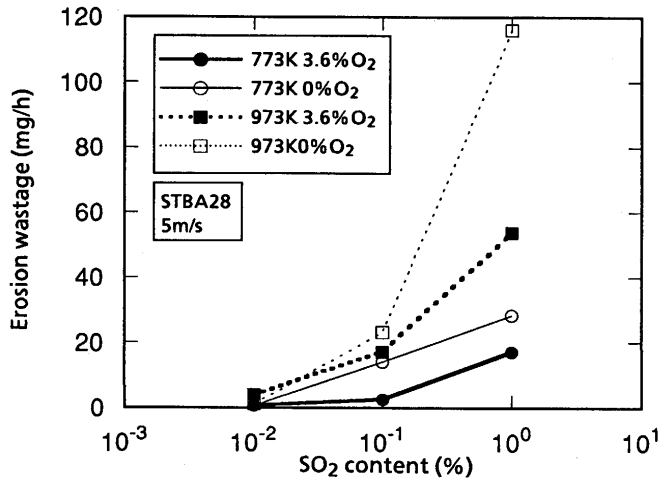


Fig. 3. The effect of SO₂ content on erosion wastage for STBA28 (testing velocity: 5m/s).

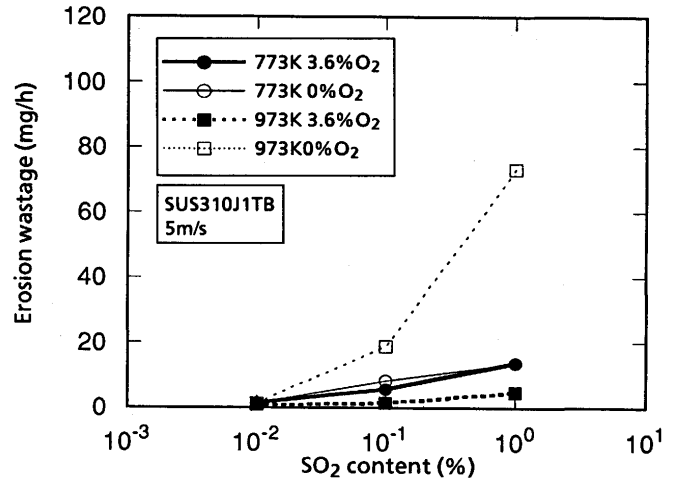


Fig. 5. The effect of SO₂ content on erosion wastage for SUS310J1TB (testing velocity: 5m/s).

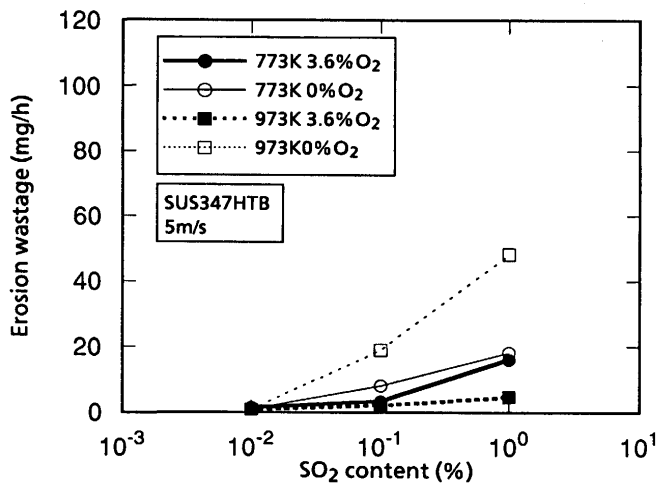


Fig. 4. The effect of SO₂ content on erosion wastage for SUS347HTB (testing velocity: 5m/s).

ト鋼と同様エロージョン損傷はSO₂により加速されO₂により抑制されるが、その傾向はフェライト鋼ほどは顕著でなかった。

試験温度の影響は、Fig. 3 に示すようにSTBA28では773 Kに比較して973Kのエロージョン損傷量が大きくなる傾向が見られた。一方、SUS347HTBおよびSUS310J1TBでは試験温度とエロージョン損傷量の関係は単純ではない。Fig. 4, 5 に示すように0%O₂の時はエロージョン損傷は773Kよりも973Kの方が大きくなるが、3.6%O₂の場合は逆に試験温度773Kの方が損傷量は大きくなる。

4. 考察

4・1 粒子の衝突速度とエロージョン損傷

固体粒子による試験片表面のエロージョン損傷量に及ぼす粒子の衝突速度および粒径の影響をSheldonらは(1)式で表している^{2,3)}。

$$W = AV^a D^b \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで

W: エロージョン損傷量 (mg/h)

V: 粒子の衝突速度 (m/s)

D: 粒径 (m)

A, a, b: 材料定数

本研究では試験に用いた粉末は溶融石英(SiO₂)の1種類であり粒径の影響は考慮しないものと考え、エロージョン損傷量は(2)式で整理できる。

$$W = BV^a \dots \dots \dots (2)$$

STBA28, SUS347HTBおよびSUS310J1TBの場合の試験速度と質量減少量との関係をFig. 6~11に示す。これらの図では、両軸とも対数で示しているのでその傾きは式(2)の指数aを表していることになる。直線の傾きは低速度側と高速度側で異なる傾向が認められるので、それぞれの傾きを最小二乗法で求めた結果をTable 3に示す。表中では低速度側の傾きをa₁、高速度側の傾きをa₂として示した。傾きが1つか示されていない試験条件は傾きが一定であったことを示す。指数aは環境の影響のない大気中での固体粒子によるエロージョン損傷の場合、2.3~2.9程度の値を示すと言われている⁴⁾。しかし、本研究では高温エロージョン試験結果から得られたaの値は低速度側では-0.74~1.28、高速度側では2.74~4.98の範囲の値と2つの領域に分かれた。

指数aが変化する境界の試験速度を境界速度としてTable 3中に示した。境界速度は鋼種にかかわらず5~7m/s程度の値であった。このように境界速度が現れるのは環境の影響によるものと考えられ、境界速度より低速度側では形成した表面スケールが保護皮膜として働き、試験速度によるエロージョン損傷量の変化は小さいのに対して、高速度側では表面スケールの形成、摩擦による脱落が繰り返されるた

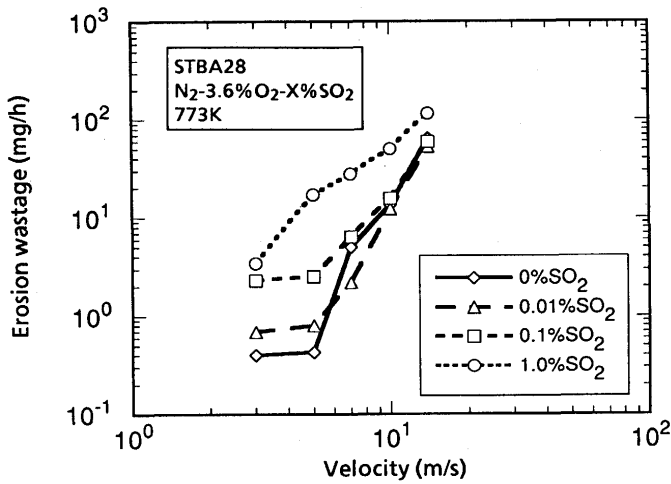


Fig. 6. The relation between testing velocity and erosion wastage for STBA28 (773K).

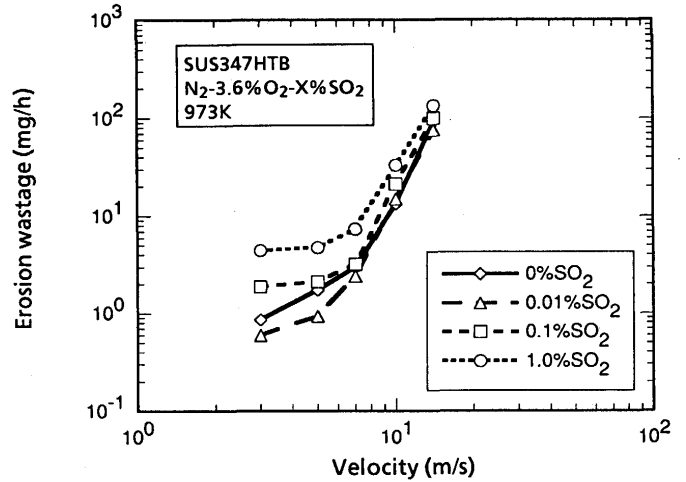


Fig. 9. The relation between testing velocity and erosion wastage for SUS347HTB (973K).

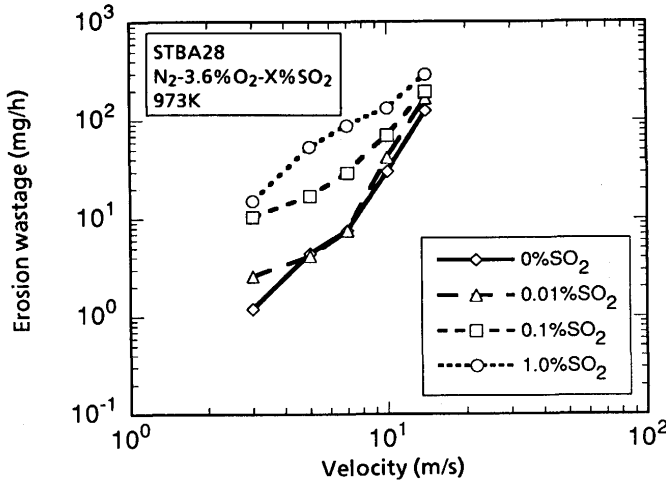


Fig. 7. The relation between testing velocity and erosion wastage for STBA28 (973K).

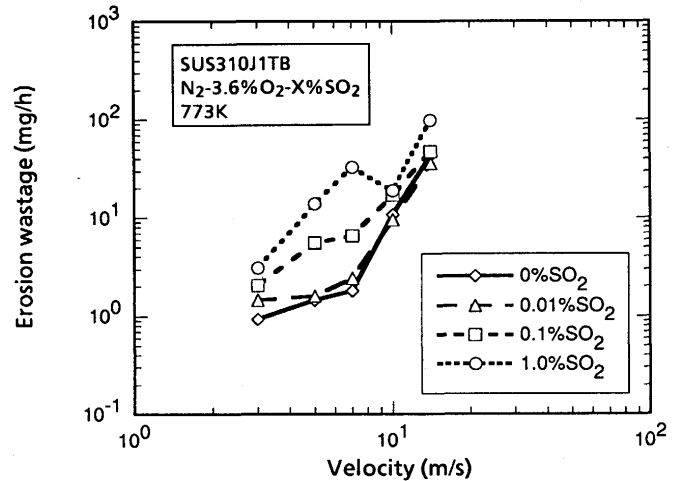


Fig. 10. The relation between testing velocity and erosion wastage for SUS310J1TB (773K).

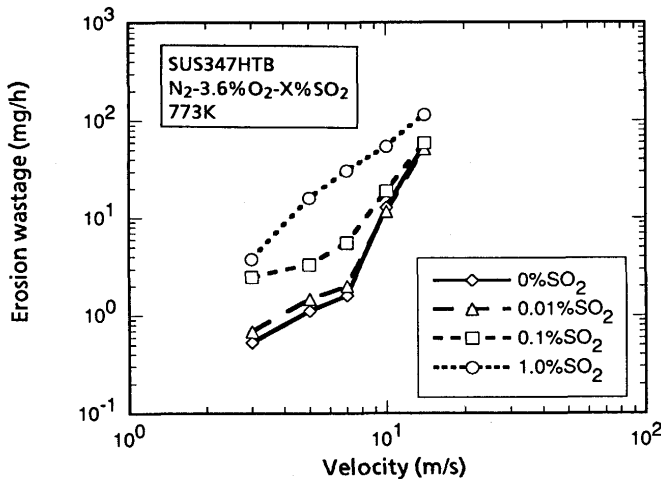


Fig. 8. The relation between testing velocity and erosion wastage for SUS347HTB (773K).

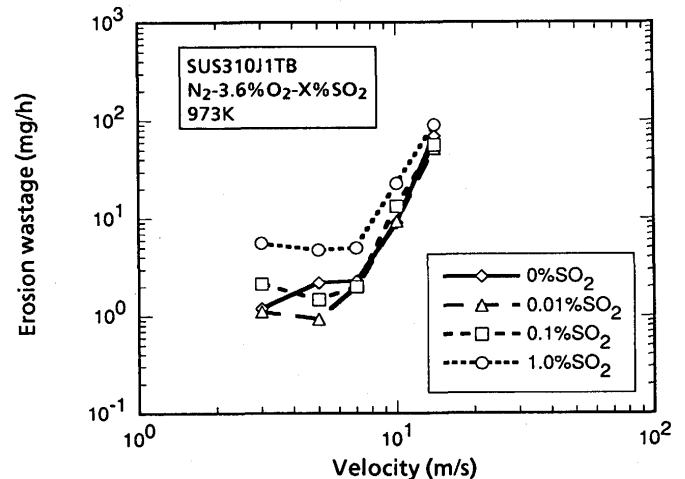


Fig. 11. The relation between testing velocity and erosion wastage for SUS310J1TB (973K).

Table 3. Index a_x and boundary velocity.

Material	Test temperature(K)	SO ₂ (mass%)	a_1	a_2	Boundary velocity (m/s)
STBA28	773	0.01	0.30	4.15	5
		0.10	0.18	3.00	5
		1.00	2.17	2.17	-
	973	0.01	1.25	4.47	7
		0.10	1.20	2.75	7
		1.00	1.83	1.83	-
SUS347HTB	773	0.01	1.28	4.69	7
		0.10	0.93	3.40	7
		1.00	2.16	2.16	-
	973	0.01	0.86	4.36	5
		0.10	0.59	4.98	7
		1.00	0.56	4.97	7
SUS310JTB	773	0.01	0.56	3.89	7
		0.10	1.95	1.95	-
		1.00	2.23	2.23	-
	973	0.01	-0.35	3.95	5
		0.10	-0.74	3.74	5
		1.00	-0.16	4.17	7

Table 4. The results of X ray diffraction analysis.

Material	Test temperature(K)	SO ₂ (mass%)	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeCr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	FeS
STBA28	773	0.01	○	○			
		0.10	○	○			
		1.00	○	○			
	973	0.01	○		○		
		0.10	○		○		○
		1.00	○				
SUS347HTB	773	0.01					
		0.10					
		1.00					
	973	0.01			○		
		0.10			○		
		1.00	○		○		○
SUS310JTB	773	0.01				○	
		0.10				○	
		1.00				○	
	973	0.01				○	
		0.10				○	
		1.00	○		○	○	○

Note: N₂-0%O₂-X%SO₂

めに試験速度依存性が大きくなるものと考えられる⁵⁾。

4・2 エロージョン損傷に及ぼすO₂の影響

O₂はエロージョンを抑制する効果が認められるが、Fig. 3～5から特に3.6%O₂-1.0%SO₂の時に973Kの試験温度でその効果が大きかった。

1.0%SO₂、試験温度973Kの条件では、O₂が含まれない条件でTable 4の試験片表面のX線回折結果に示すように表面にFeSが検出されたが、3.6%O₂の条件ではTable 5のように表面にFeSが認められていないことから、酸素の導入によりスケールの最内層においても酸素分圧が上がり、もろい硫化物の形成が抑制されたため損傷量が減少したのと考えられる。一方、他の試験条件では、Table 4から明らかなように、O₂が含まれない条件の試験片表面にもFe₂O₃、FeCr₂O₄などの酸化スケールが認められていることから、酸素の導入の有無にかかわらず、保護皮膜になりうる酸化スケールが形成され、結果として損傷量に変化が現れなかったと

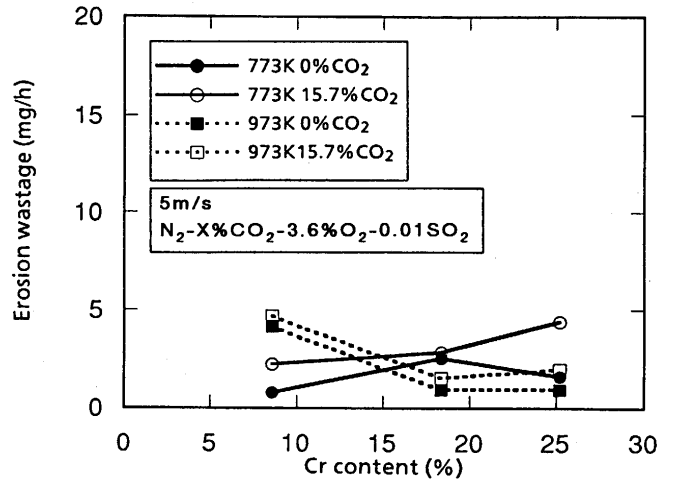


Fig. 12. The effect of Cr content on erosion wastage (testing velocity : 5m/s).

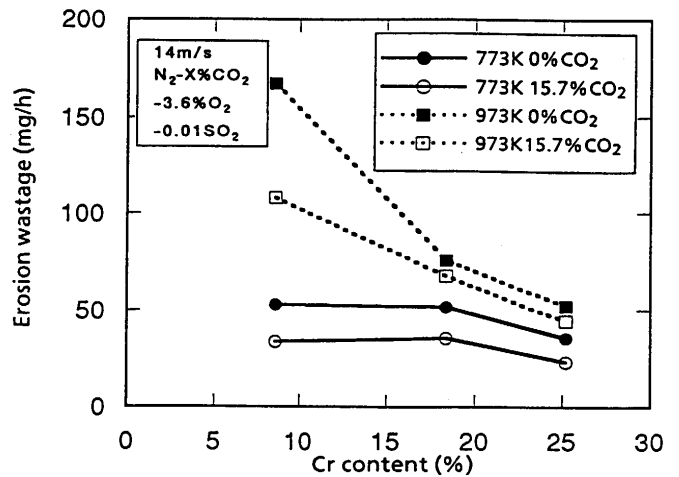


Fig. 13. The effect of Cr content on erosion wastage (testing velocity : 14m/s).

考えられる。

4・3 エロージョン損傷に及ぼす鋼中Cr含有量の影響

実機模擬ガス条件(N₂-15.7%CO₂-3.6%O₂-0.01%SO₂)下で試験速度が5 m/sおよび14m/sの場合のエロージョン損傷量を鋼中含有Cr量で整理しFig.12, 13に示す。試験温度773 KではCr量の影響がはっきりとは認められなかったが、試験温度が973Kで特に試験速度14m/sの時にCr濃度の上昇に伴ってエロージョン損傷量が低下する傾向が認められた。

Table 5に示すように、X線回折結果からCr含有量が約9%と低いSTBA28では表面にFe₂O₃、Fe₃O₄の酸化スケールが認められ、SUS347HTB(Cr含有量：約18%)、SUS310JTB(Cr含有量：約25%)のごとく高Cr濃度の鋼になるほど表面のスケールはFe₂O₃、Fe₃O₄からFeCr₂O₄、Cr₂O₃に変化していることがわかる。一般にFe₃O₄、FeCr₂O₄などのスピネル型の酸化物はFe₂O₃、Cr₂O₃などのコランダム型の酸化物に比較してイオンの拡散係数が大きく保護皮膜として働き

Table 5. The results of X ray diffraction analysis.

Material	Test temperature(K)	SO ₂ (mass%)	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeCr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	FeS
STBA28	773	0.01	○				
		0.10	○	○			
		1.00	○	○			
	973	0.01	○		○		
		0.10	○		○		
		1.00	○		○		
SUS347HTB	773	0.01					
		0.10					
		1.00					
	973	0.01			○		
		0.10	○		○		
		1.00	○		○		
SUS310J1TB	773	0.01				○	
		0.10				○	
		1.00				○	
	973	0.01			○	○	
		0.10	○		○	○	
		1.00	○		○	○	

Note: N₂-3.6%O₂-X%SO₂

にくい。また、Fe₂O₃は平衡解離圧が高く酸化皮膜の最外層にしか形成しないので、保護皮膜としての機能が小さい。つまり、Crは酸素との親和力が大きいので酸化皮膜の最内層にCr₂O₃を形成し、安定な保護皮膜を作る作用をする⁹⁾。このように、母材中のCr濃度の高いSUS347HTBおよびSUS310J1TBでは、特に試験温度が973Kで表面にCr₂O₃が形成され、それが保護皮膜として働くためにエロージョン損傷量が低下したものと推定される。

4・4 エロージョン損傷に及ぼすCO₂の影響

Fig.12, 13から、境界速度より低速度側の試験速度が5 m/sの場合はCO₂の影響は特に認められないが、高速度側の試験速度14m/sではCO₂によりエロージョン損傷量が抑制される傾向が見られた。Cr₂O₃などの酸化スケール中は炭素の拡散が遅く、CO₂はほとんど影響を及ぼさないが³⁾、酸化スケールの脱落する試験速度の速い条件では鋼の母材表面までCO₂が

到達し、CO₂中の炭素により表面が浸炭、硬化されるためエロージョン損傷量が抑制されたものと考えられる。

5. 結言

SO₂, O₂共存雰囲気下において、代表的なボイラ部材に対して高温エロージョン試験を実施し、エロージョン損傷に及ぼす雰囲気ガスの影響を調べた結果を以下に要約する。

(1) フェライト鋼およびオーステナイト系ステンレス鋼ともにエロージョン損傷はSO₂により加速され、O₂により抑制される傾向がある。

(2) 試験速度(粒子衝突速度)が7 m/s以下の低速度の条件では試験速度が変化してもエロージョン損傷量は比較的小さいが、7 m/s以上の高速度の条件ではエロージョン損傷量は試験速度に比例して著しく大きくなる傾向にある。

(3) 1.0%SO₂の雰囲気では酸素を導入することによりエロージョン損傷量が減少するが、SO₂が0.1%以下の雰囲気ではその効果は特に認められない。

(4) 材料中のCr濃度はCr酸化物の形成に大きく影響し、Cr含有量が多い程Cr酸化物が最内層に形成されエロージョン損傷量が低減することが明らかになった。

(5) CO₂ガスは、試験速度が大きい条件下ではエロージョン損傷量を抑制する効果が認められる。

文 献

- 1) エネルギー産業用材料の研究開発動向, 日本材料学会腐食防食部門委員会編, 京都, 35 (1996)192, 34.
- 2) G.L.Sheldon: Trans. ASME. J. Tribol., 92 (1970), 619.
- 3) 梅村文夫, 松倉伸二, 川本輝明: 石川島播磨技報, 25 (1985)5, 1.
- 4) G.L.Sheldon and A.Kanhere: Wear, 21 (1972), 195.
- 5) D.M.Rishel, F.S.Pettit and N.Birks: Corros. Sci., (1993)5, 1008.
- 6) 江島辰彦: 金属表面物性工学, 日本金属学会編, 仙台, (1990), 135.