

石炭だき煙突用新耐食鋼 NSL 310 MoCu の開発

Development of New Corrosion-Resistant Stainless Steel NSL310MoCu
for Coal Fired Smokestacks

技術本部 山田 義和*¹
 広島製作所 近藤 浩*²
 香川大学 江原 隆一郎*³
 日本鋼管株式会社 木村 秀途*⁴

ハステロイ C-276 及び Ti クラッド鋼に代る、シングルループ方式の脱硫装置対応低コスト新耐食鋼 NSL 310 MoCu を開発した。実験室加速試験の結果、NSL 310 MoCu は煙突模擬環境下で良好な耐食性を示した。実機石炭だき煙突環境下での腐食速度は $0.0001 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ で、すきま腐食も発生していない。熱履歴を付与したクラッド合せ材の耐食性は、母材並みで実用上問題ない。また、低コストクラッド化が十分可能である。さらに、溶接性及び溶接継手性能共に良好である。以上のことから NSL 310 MoCu は石炭だき煙突用鋼として十分適用可能との結論を得た。

Corrosion-resistant low-cost austenitic stainless steel NSL310MoCu has been newly developed to replace Hastelloy C-276 and Ti clad steel in single-loop desulfurization units. In laboratory-accelerated corrosion tests, NSL310MoCu showed good corrosion resistance in a smokestack-simulated environment. The corrosion rate of this steel in an operating coal-fired smokestack environment was $0.0001 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ and no crevice corrosion was observed. The corrosion resistance of the clad former with heat history was the same as that of the base metal, and it is fully applicable to low-cost cladding. The weldability and properties of welded joints were reliable. NSL310MoCu is therefore fully applicable for coal-fired smokestacks.

1. ま え が き

最近の石炭だき発電プラントでは、コスト低減及び節水対策の観点から、従来吸収塔と共に付設されていた冷却塔を省略したシングルループ方式の排煙脱硫装置が使用されている。

そのため石灰スラリー中の Cl^- が吸収塔から煙突排ガス中に直接キャリーオーバーされ、煙突内筒が 20 000 ppm にも及ぶ高 Cl^- を含んだ過酷な腐食環境にさらされることがあるといわれている。また、海外では海水利用の脱硫装置もあり、煙突内筒材料としてハステロイ C-276 あるいは Ti のクラッド鋼が使用されている。

しかしながら、これらの内筒材は高価であり、また溶接施工に手間がかかる等の問題がある。そこで、当社では溶接性、加工性に優れた高耐食低コストの新耐食鋼の開発を進めていたが、今般日本鋼管(株)の協力を得て石炭だき煙突用新耐食鋼として NSL 310 MoCu を完成させた。ここでは、新耐食鋼の耐食性、溶接性、クラッド化の検討及び実機煙突暴露試験結果についてその概要を報告する。

2. 新耐食鋼の基本組成及び耐食性

2.1 新耐食鋼の化学組成と機械的性質

表 1 に新耐食鋼 NSL 310 MoCu の化学組成と機械的性質を示す。

NSL 310 MoCu は 25 Cr-22 Ni-4.5 Mo-1.5 Cu-0.2 N を基本組成とするオーステナイト系ステンレス鋼である。

2.2 石炭だき煙突環境と合金設計の考え方

シングルループ方式の排煙脱硫装置を設置した石炭だき煙突の入口温度は 366~373 K である。

排ガスの代表的組成は SO_2 : 45~145 ppm, CO_2 : 12~13.5 %, H_2O : 10~14 vol %, HCl : 1 ppm 以下, O_2 : 3.6 % で、これに Cl^- が最大 20 000 ppm 含まれることが予想される。このような排ガス条件下で DSS (Daily Start and Stop) 運転により乾湿繰返しを伴う場合には、特に Cl^- による局部腐食が生じる。

このため新耐食鋼には、耐局部腐食性改善元素の Mo が有効と考えられ、煙突材料開発に関する過去の知見及びコストの観点から Cr 及び Ni 量を 25 及び 22 % とし、Mo 量を 4.5 % に定めた。さらに、Mo 量不足の場合を考え、Mo と共に耐局部腐食性改善元素の Cu を 1.5 % 添加した、石炭だき煙突用新耐食ステンレス鋼 NSL 310 MoCu を開発した。

2.3 新耐食鋼の耐食性

2.3.1 すきま腐食試験及び応力腐食割れ試験方法

煙突環境下における内筒材料の耐食性評価法は、まだ確立されていない。そこで当社では、過去に重油だき煙突用新耐食鋼 YUS 260, YUS 270 及び LNG だき煙突用 WELACC 5 の開発経

表 1 新耐食鋼 NSL 310 MoCu の化学組成と機械的性質

Chemical compositions and mechanical properties of newly developed corrosion resistant stainless steel NSL 310 MoCu

材 料	化学組成 (mass %)										機械的性質			
	C	Si	Mn	P	S	N	Cu	Ni	Cr	Mo	0.2 % 耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ HV (10 kg)
NSL 310 MoCu	0.005	0.28	1.60	0.004	0.001	0.22	1.51	21.80	25.00	4.41	346	702	63	154

*¹ 広島研究所実験課

*³ 工学部教授 工博

*² 鉄構技術部長

*⁴ 総合材料技術研究所鋼材研究部主任研究員 工博

験から、実験室加速試験として煙突環境模擬液中の腐食試験、乾湿繰返しガス環境中の腐食試験及び実機煙突暴露試験を実施し新耐食鋼を総合的に評価してきた。

本研究においても、これらの評価手法を用いて新耐食鋼の耐食性を評価した。

石炭だき煙突環境模擬液については、実機煙突から付着物を採取、分析し腐食性因子を検討した後設定した。ただし、本研究開始時にはシングルループ方式の排煙脱硫装置を設置した石炭だき煙突が稼働していなかったため、従来のダブルループ方式の排煙脱硫装置を有する実機煙突から付着物を採取し分析した。その結果、燃焼灰の主成分は SiO_2 、 Al_2O_3 であり水溶性成分としては SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} が多く検出されたことから排煙脱硫装置より反応後の CaSO_4 、 MgSO_4 が飛来し付着しているものと推測した。

本結果とシングルループ方式の排煙脱硫装置の吸収搭液の組成を併せて石炭だき煙突環境模擬液の組成を SO_4^{2-} : 800, Ca^{2+} : 2 100 ~ 8 400, Mg^{2+} : 450 ~ 1 800, Cl^- : 5 000 ~ 20 000 ppm, pH 5 とした。

石炭だき模擬液中すきま腐食試験は、オイルバスにあらかじめ幅 20×長さ 30×厚さ 3 mm の平板試験片に、幅 12×長さ 30×厚さ 3 mm の平板試験片を重ね合せ、すきまを形成させ、ボルト、ナットで締付けた試験片をビーカー内の試験液中に浸漬し温度 353 K にて最長 2 900 h まで実施した。

また、応力腐食割れ試験片は幅 10×長さ 75×厚さ 2 mm の平板試験片を 2 枚重ね合せ、半径 $R=8$ mm で曲げたダブル U ベンド試験片とした。応力は U 曲げ加工後スプリングバックで広がった端部をボルト、ナットにて 5 mm 増締めして付加した。2 枚の平板試験片の間に曲げ加工前に厚さ 0.1 mm のテフロン製シートを挟み、すきまを形成させた。本試験片をビーカー内の試験液中に浸漬し温度 353 K にて最長 2 900 h まで実施した。

乾湿繰返しガス腐食環境は実機煙突の代表的な運転条件を参考に SO_2 ガス : 200 ppm, H_2O : 20 vol %, Cl^- : 20 000 ppm, 温度サイクル 328 ~ 373 K とした。

すきま腐食試験は、乾湿繰返しガス腐食装置⁽¹⁾を用いて最長 1 200 h まで実施した。すきま腐食試験片は模擬液中の場合と同一である。

なお、加湿装置内の試験液は NaCl 試薬を用いて 20 000 ppm Cl^- に調整し排ガス洗浄ポンプにて試験セル内に導入した。模擬液中及び乾湿繰返しガス中のすきま腐食試験に使用した供試材の化学組成を表 2 に示す。

2. 3. 2 石炭だき模擬液中すきま腐食及び応力腐食割れ試験結果

石炭だき模擬液中におけるすきま腐食試験結果を一括して表 3 に示す。5 000、10 000 及び 20 000 ppm Cl^- 中のいずれにおいても新耐食鋼 NSL 310 MoCu にすきま腐食は生じていない。しかし、SUS 316 L にはすべての試験環境中ですきま腐食が生じた。650 h では 155 N にすべての試験環境中ですきま腐食が生じた。また、Alloy 904 には 10 000 及び 20 000 ppm Cl^- 中で、SUS 310 Mo には 20 000 ppm Cl^- 中ですきま腐食が生じた。YUS 260 には 1 750 h 及び 2 900 h で 10 000 及び 20 000 ppm Cl^- 中ですきま腐食が生じた。なお、いずれの環境下においても供試鋼のすべてに 2 900 h 試験後も応力腐食割れは生じていなかった。

以上の結果、石炭だき煙突模擬液中で最も厳しい 20 000 ppm Cl^- 環境中で、新耐食鋼 NSL 310 MoCu にすきま腐食は全く生じておらず石炭だき煙突用新耐食鋼として使用可能との見通しを得た。

表 2 供試材の化学組成

Chemical compositions of tested material

供試材	化 学 組 成 (mass %)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	その他
SUS 316 L	0.060	0.62	0.87	0.028	0.001	10.20	16.54	2.03	—	—	
SUS 317 LN	0.015	0.31	1.00	0.004	0.001	12.90	18.90	3.54	—	0.15	
YUS 260	0.020	0.50	0.50	0.022	0.001	15.30	20.42	3.33	1.67	0.19	
155 N	0.005	0.17	0.17	0.019	0.001	14.92	18.13	3.98	2.99	0.15	
Alloy 904	0.010	0.31	1.63	0.004	0.001	24.90	20.10	4.44	1.53	0.06	
SUS 310 Mo	0.008	0.28	1.51	0.004	0.001	21.80	25.00	4.36	—	0.22	
NSL 310 MoCu	0.005	0.28	1.60	0.004	0.001	21.80	25.00	4.41	1.51	0.22	
254 N	0.010	0.07	0.20	0.015	0.001	25.51	22.87	5.50	0.07	0.20	
YUS 270	0.014	0.55	0.57	0.017	0.001	18.15	19.98	6.02	0.74	0.22	
254	0.017	0.49	0.48	0.004	0.001	17.90	19.90	6.01	0.67	0.22	
AC 3	0.017	0.39	0.79	0.008	0.001	25.36	20.80	6.31	0.99	0.15	
AC 4	0.010	0.51	0.79	0.022	0.001	20.98	23.06	6.10	—	0.25	
インコネル 625	0.001	0.08	0.06	0.005	<0.001	60.95	21.75	9.03	—	—	Fe 4.24 Al 0.26 Ti 0.13
ハステロイ C-276	0.003	0.05	0.40	0.011	0.001	Bal.	15.40	15.40	—	—	Fe 6.45 V 0.01 Co 0.99 W 3.45
Ti	0.006	0.008	—	—	—	—	—	—	—	0.009	Fe 0.04 O 0.114 H 0.001 Ti Bal.

表 3 石炭だき煙突模擬液 (pH5, 353K) 中におけるすきま腐食試験結果
Crevice corrosion testing results in coal smokestack simulating solution (pH 5, 353 K)

供試材	Cl 値 ¹⁾	すきま腐食発生時間 (h)				すきま腐食発生時間 (h)				すきま腐食発生時間 (h)			
		Cl ⁻ 5 000 ppm ²⁾				Cl ⁻ 10 000 ppm ³⁾				Cl ⁻ 20 000 ppm ⁴⁾			
		400	650	1 750	2 900	400	650	1 750	2 900	400	650	1 750	2 900
SUS 316 L	24.9	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
SUS 317 LN	37.0					×	×	×	×	×	×	×	×
YUS 260	38.6						×	×				×	×
155 N	38.0		×	×	×	×	×	×		×	×	×	×
Alloy 904	39.7						×	×	×		×	×	×
SUS 310 Mo	48.2										×	×	×
NSL 310 MoCu	59.2												
254 N	50.2												
YUS 270	49.9												
254	49.8												
AC-3	50.3												
AC-4	54.1												
インコネル 625	58.8												
ハステロイ C-276	78.5												
Ti	—												

(注) 1) Cl 値: $\text{Cl}=\text{Cr}-4.1(\text{Mo})+24\text{N}$ 。×: すきま腐食発生有り、空白はすきま腐食発生なし

2) SO_4^{2-} : 800, Ca^{2+} : 2 100, Mg^{2+} : 450 ppm

3) SO_4^{2-} : 800, Ca^{2+} : 4 200, Mg^{2+} : 900 ppm

4) SO_4^{2-} : 800, Ca^{2+} : 8 400, Mg^{2+} : 1 800 ppm

このように新耐食鋼 NSL 310 MoCu の耐局部腐食性が優れている理由としては、表面の不動態皮膜が極めて安定であることに起因するものと推察される。Mo 4.5 % 以上の含有鋼では Mo が酸素に対し大きな親和力を有していることから、 Cl^- が不動態皮膜中の酸素と入れ替えることが難しく、不動態皮膜を破壊できないことによるものと推察される⁽²⁾。

一方、Mo 4.5 % 以下の含有鋼では、不動態皮膜が不安定で Cl^- による不動態皮膜の破壊により、局部腐食が発生するものと思われる。

図 1 には Mo 量が略同一の新耐食鋼 NSL 310 MoCu, SUS 310 Mo 及び Alloy 904 のアノード分極曲線 (5 % H_2SO_4 , 20 000

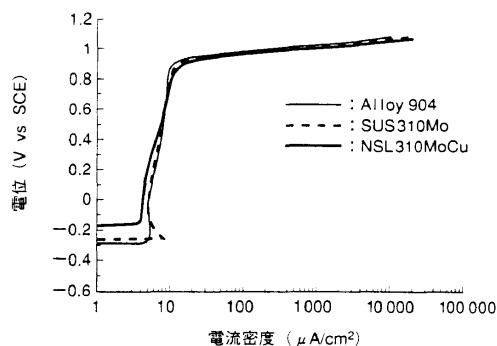


図1 アノード分極曲線 (5% H_2SO_4 , 20,000 ppm Cl^- , 室温) 新耐食鋼 NSL 310 MoCu の不動態化電流密度は $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で SUS 310 Mo 及び Alloy 904 に比し、小さく不動態化が容易である。
Anodic polarization testing results

ppm Cl^- , 室温) を示す。自然電位の値は SUS 310 Mo と Alloy 904 で差はないが、SUS 310 Mo に比し Cu が添加されている新耐食鋼 NSL 310 MoCu では -0.18 V と貴側になっている。

また、不動態化電流密度は SUS 310 Mo : $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, Alloy 904 : $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で NSL 310 MoCu は $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、最も不動態化が容易であることが分かる。Cu 微量添加結果がみられ、本結果からも新耐食鋼 NSL 310 MoCu が高耐食性を有することが裏付けられている。

なお、Alloy 904 にはすきま腐食が発生した。これは両鋼の Cr 含有量の相異によるものと推定される。すなわち Alloy 904 に比し Cr 含有量が 5% 程度多い NSL 310 MoCu では Cr 酸化物で形成されていると思われる不動態皮膜が安定であるのに対し、Alloy 904 では不動態皮膜が不安定なため Cl^- による不動態皮膜の破壊が生じたものと推察される。

次に試験時間 2900 h における新耐食鋼 NSL 310 MoCu 及び比較鋼の Cl^- 濃度別の腐食速度と耐局部腐食性指標 CI (Crevice corrosion Index) 値との関係を図 2 に示す。

ここで耐局部腐食性指標 CI 値は、本研究の候補鋼を検討した際 Cl^- を $10^2 \sim 10^3 \text{ ppm}$ 含む硫酸環境 (濃度 3%, 温度 333 K) 中で別途実施された腐食試験結果の腐食速度と、合金成分を重回帰分析により整理して得た値を用いた。CI 値が 20~60 では腐食速度は Cl^- 濃度が増加すると大きくなり腐食速度の Cl^- 濃度依存性が明らかである。また、腐食速度は 20,000 ppm Cl^- 中の SUS 316 L の $0.001 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ が最大で、新耐食鋼 NSL 310 MoCu を含め他の供試鋼の腐食速度は $0.0005 \sim 0.001 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ と極めて小さい。図 3 には試験時間 2900 h における腐食速度と耐局部腐食性指標 CI 値との関係を Cl^- 濃度 20,000 ppm について示す。腐食速度は CI 値の大きい方が小さくなっている。

全鋼種の結果を含め、CI 値が略 48 以上で腐食速度が $0.0001 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ と略一定の値になっており、すきま腐食も生じていない。 Cl^- 濃度 5,000 及び 10,000 ppm の場合も同様に腐食速度は CI 値の大きい方が小さくなっている。

全鋼種の結果を含めると Cl^- 5,000 ppm では CI 値が略 40 以上で、 Cl^- 10,000 ppm では略 48 以上で腐食速度が $0.0001 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ と一定値になるとの結果を得ている。

このように腐食速度と耐局部腐食性指標 CI 値との間には良好な相関性がみられすきま腐食を発生させないために必要な CI 値は 5,000 ppm Cl^- : 40 以上、10,000 及び 20,000 ppm Cl^- : 48 以上であることから明らかになった。

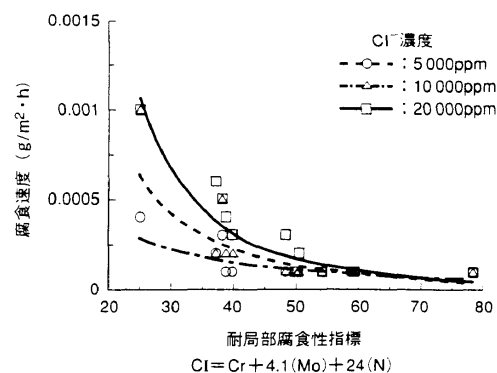


図2 供試鋼の Cl^- 濃度別の腐食速度と耐局部腐食性指標 CI との関係 (石炭だき模擬液中すきま腐食試験 2900 h) 腐食速度に及ぼす Cl^- 濃度依存性が明らかである。
Corrosion rate of tested materials in coal smokestack simulating solution contained Cl^- as function of crevice corrosion index

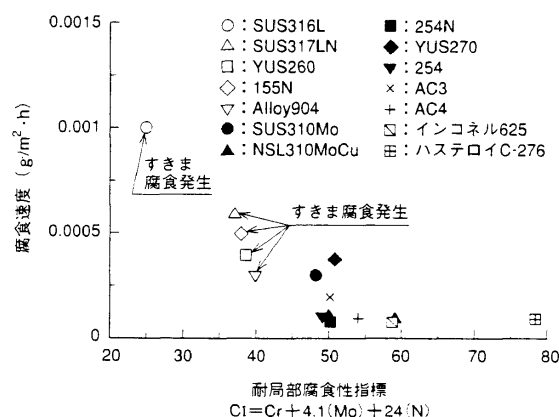


図3 腐食速度と耐局部腐食性指標 CI の関係 (石炭だき模擬液中すきま腐食試験 2900 h) 腐食速度と CI 値の間には良好な相関性がある。
Corrosion rate in coal smokestack simulating solution as function of crevice corrosion index

2.3.3 乾湿繰返しガス腐食試験

試験時間 1200 h における腐食速度と耐局部腐食性指標 CI 値との関係を図 4 に示す。新耐食鋼 NSL 310 MoCu は乾湿繰返し SO_2 ガス環境中においてもすきま腐食は発生せず、優れた耐食性を有した。

腐食速度は CI 値の大きい方が小さくなっており、全鋼種の結果を含めると CI 値が略 48 以上で腐食速度は $0.0001 \sim 0.0003 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 程度で略一定の値となっている。このように乾湿繰返しガス環境中においても腐食速度と耐局部腐食性指標 CI 値との間には相関性が見られる。

3. 溶 接 性

新耐食鋼 NSL 310 MoCu は TIG 溶接が適用可能である。溶接材料はインコネル 625 で表 4 に示す条件で溶接した継手の引張試験及び曲げ試験の結果を表 5 に示す。その結果、新耐食鋼 NSL 310 MoCu は良好な溶接施工性及び継手性能を有することが判明した。

なお、新耐食鋼 NSL 310 MoCu は後述のようにクラッド化を検討中である。クラッド鋼としての溶接性についてはさらに溶接施工の効率を向上させるために MAG 溶接を考慮し、合金系の溶接材料を現在開発中である。

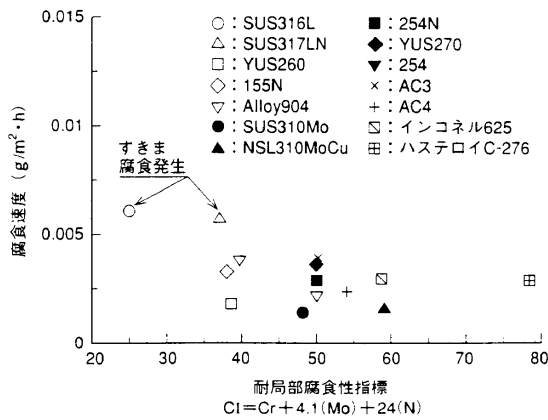


図4 腐食速度と耐局部腐食性指標 CI の関係 (乾湿繰返しガス腐食試験 1200 h) すきま腐食を発生させないために必要な CI 値は 48 以上である。
Relation between corrosion rate and crevice corrosion index

4. 新耐食鋼の低コストクラッド化検討

コスト低減のため、新耐食鋼 NSL 310 MoCu のクラッド化を検討した。

クラッド化する場合、耐食性に及ぼすクラッド製造時の熱履歴の影響が懸念される。すなわちクラッド製造時の熱履歴により母材中の Mo, Ni, Cr 等が析出し新たに Ni-Mo 系あるいは Cr-Mo 系の金属間化合物の生成による耐食性劣化の有無を検討する必要がある。そこで、新耐食鋼母材についてクラッド鋼製造時の熱履歴のみを付与した試験片を作製し腐食試験を実施した。

熱履歴は実製造条件を考慮し次の 3 条件とした。

- (1) 1373 K 加熱→1073 K 炉冷→室温
(徐冷, 冷却速度: 293 K/min)
- (2) 1373 K 加熱→1073 K 炉冷→室温
(空冷, 冷却速度: 473 K/min)
- (3) 1373 K 加熱→1073 K 炉冷→室温
(水冷, 比較条件)

熱履歴付与後の試験片はマイクロ組織観察及び EPMA (JXA-8900 RL) により元素濃度を分析した。

熱履歴を付与した試験片の表面及び断面にはオーステナイト組織中に細かな析出物が特徴的に観察された。EPMA による元素濃度マップ分析の結果、マイクロ組織において観察された細かな析出物には Cr, Mo の濃化が認められ、Cr-Mo 系金属間化合物が析出しているものと思われる。

その後乾湿繰返しガス環境 (SO₂ ガス: 200 ppm, H₂O: 20 vol %, Cl⁻: 20 000 ppm, 温度サイクル: 328~373 K) 中においてすきま腐食試験を最長 1200 h まで実施した。

乾湿繰返しガス腐食試験の結果、試験時間 1200 h における熱履歴を付与した試験片 (徐冷, 冷却速度: 293 K/min) の腐食速度は 0.0078 g/m²·h で実用上問題ないことが判明している。このように本研究の冷却条件範囲内では耐食性に及ぼす影響は小さく、耐食性の観点からは新耐食鋼 NSL 310 MoCu クラッド化は十分可能と思われる。

なお、現在クラッド化のための実機製造条件について研究開発中である。

表4 NSL 310 MoCu の溶接条件

Welding conditions of NSL 310 MoCu				
溶接方法	溶接材料	電流 (A)	電圧 (V)	速度 (cm/min)
TIG	インコネル 625	200	16	10

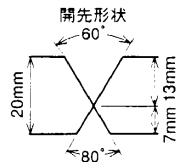


表5 NSL 310 MoCu 溶接継手性能試験結果

Welded joints properties testing result of NSL 310 MoCu

溶接方法	引張強さ (MPa)	破断位置	曲げ試験	
			表曲げ R=t	裏曲げ R=t
TIG	751	母材	良好	良好

5. 実機煙突暴露試験結果

シングループ方式の排煙脱硫装置が設置されている石炭だき煙突煙道において暴露試験を実施中である。新耐食鋼 NSL 310 MoCu の腐食速度は 0.0001 g/m²·h (3600 h 経過時) で、極めて小さくすきま腐食も全く発生しておらず実機煙突環境中においても優れた耐食性を示すことが判明した。

新耐食鋼 NSL 310 MoCu の表面には薄茶色の生成物が生じていた。蛍光 X 線分析からは Si, Al, Fe, Ca 及び S が主として検出され、X 線回析からは α-SiO₂, Al₆Si₂O₁₃ が同定された。これらは一般に燃焼灰に含まれている酸化物で暴露試験片が腐食して生じたものではなく、本分析結果からも新耐食鋼 NSL 310 MoCu が高耐食性を有することが裏付けられた。

なお、暴露試験は継続中でさらに長時間暴露した試験片の諸データを採取し新耐食鋼 NSL 310 MoCu の耐食性に関する信頼性を向上させていく所存である。

6. む す び

今般開発した石炭だき煙突用新耐食鋼 NSL 310 MoCu は、煙突環境を模擬した実験室腐食試験結果及びシングループ方式の排煙脱硫装置を設置した実機石炭だき煙突環境中での暴露試験結果から優れた耐食性を有する。

熱履歴を付与したクラッド合せ材の耐食性は実用上問題ない。

また、低コストクラッド化が十分可能である。

さらに、溶接施工性が良好で、継手性能も実用上満足できる結果が得られている。

このように、NSL 310 MoCu は石炭だき煙突用新耐食鋼として最適であるとの結論を得た。なお、本新耐食鋼 NSL 310 MoCu については特許 2 件⁽³⁾⁽⁴⁾を出願済みである。

参 考 文 献

- (1) 江原隆一郎ほか、乾湿繰返しをともなう SO₂ ガス中におけるステンレス鋼の腐食挙動、材料と環境 Vol.40 (1991) p.247~253
- (2) H. H. ユーリック、腐食反応とその制御 (第 2 版)、産業図書 (1974) p.71
- (3) 特願平 11-097849 号
- (4) 特願平 11-097850 号