ボイラ過熱器管寿命評価のための複層合成灰腐食試験法

斉 藤 喜 久*, 庄 子 哲 雄**

* 東北電力株式会社総合研究所

** 東北大学工学部基礎工学教室

High Temperature Corrosion Test Method in Simulated Oil
Fired Boiler Environment for Service Life Evaluation
of Boiler S/H Tubes

Yoshihisa Saito* and Tetsuo Shoji*

*General Research and Development Center, Tohoku Electric Power Company.

*Department of Engineering Science, Faculty of Engineering, Tohoku University

In order to evaluate the service life of super heater tubes of oil fired boiler, a new high temperature corrosion test technique was developed where specimens were surrounded by double layer corrosives. Inner layer is 85% V_2O_5 + 10% Na_2SO_4 + 5% Fe_2O_3 (melted once at 900°C to form compounds with low melting point such as $Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$ and $NaO \cdot V_2O_4$ and crushed to powder) corrosive and outer 10% V_2O_5 + 85% Na_2SO_4 + 5% Fe_2O_3 corrosive, simulating the situation commonly observed on the S/H tubes extracted from the actual boiler. This test environment reproduced local concentration of Ni and S at the interface between scale and metal as commonly observed on damaged tubes during service operation. Corrosion resistance of some S/H tube materials are examined using this newly developed test technique. Furthermore, the effects of rare earth metal addition to 316HTB stainless steel named as 316-X on high temperature corrosion rate was examined by this technique. Results obtained showed that the 347 s.s. has higher resistance than 316 and 321 s.s. and also the addition of rare earth metal to 316 s.s. markedly improved the corrosion resistance. Some future problems which have to be solved for life prediction of boiler S/H tubes are discussed.

1. 緒 言

蒸気温度 569°C, 圧力 169 kg/cm² 級の発電ボイラ過熱器管の高温部には通常 SUS 321, 316 ステンレス鋼管が採用されている。これら鋼種は耐酸化性, クリープ特性の優れた材料であるが, 重油燃焼ボイラでは主として次のような障害が起こっている。

(1) 高温腐食減肉による管強度低下, (2) 水蒸気酸化スケール剝離堆積による管路閉塞, (3) 長時間使用にともなう材質の劣化, 実際にはこれらが複合して管噴破などの障害にいたると考えられている。

本報告では過熱器管の信頼性確保の立場から管強度に影響を及ぼす(1)に注目して, 高温腐食試験法とそれに

もとづく耐食性の改善について述べたものである。

周知のように, 火力発電用重油ボイラの過熱器ステンレス鋼管の高温腐食機構については 1940 年代より多くの研究がなされてきたが, 近年ではアルカリ硫酸塩による硫化/酸化モデルが有力な機構と考えられている¹⁾。

しかし, 雰囲気や付着物が複雑なため統一的な理論は確立されるに至っていない。実際のボイラで 36,500 時間使用した過熱器管の減肉状況は Fig. 1 に示すようにアバタ状の溝食が平均 1.5 mm の深さに達している。また, 顕著な腐食を示さない場合でも長期間使用中には Fig. 2 (a) のようにガス側表面に微細な割れを生じ, そのき裂内部は Fig. 2 (b) に示すような S の侵入が見られ管強度に著しい影響を与えていることが推察される。

このように, 高温高圧下で腐食環境におかれている過熱器管は上述の諸要因によって設計寿命よりも短い使用時間で取替えられる場合が多く, 高温腐食とクリープき

* 〒980 仙台市中山七丁目 2 番 1 号 (2-1, Nakayama 7-chome, Sendai, 980 Japan)

** 〒980 仙台市荒巻字青葉 (Aoba, Aramaki, Sendai, 980 Japan)

Fig. 1 Perpendicular cross section of penetrated tube (SUS316HTB, 36500 hrs serviced).

(a) Optical photograph of branched cracks

(b) EPMA analysis of sulfur at crack

Fig. 2 A example of crack appeared in boiler S/H tube serviced for 140,000 hrs.

裂進展の重量，経年的材質劣化としての浸炭，析出相，熱疲労あるいは溶接割れなど環境脆化を考慮した寿命評価法の確立が要望されている。本報文では実際のボイラ使用条件下における過熱器管材の寿命評価のため半円状溝を有する円筒の強度を有限変形解析で評価し，腐食溝の管強度に及ぼす影響を明らかにした。また，耐食性の向上は管寿命に著しい効果をもたらすことは既に明らかに

Fig. 3 Hot corrosion processes including oxidation and sulfidation under double layer deposits.

されている²⁾ので，研究過程で解析した Fig. 3 の高温腐食プロセスのモデル³⁾にもとづいて，実際の高温腐食現象を再現する手法として複層合成灰試験法を提案するとともに，Fig. 3 のプロセスを考慮して希土類元素を微量添加した SUS 316 X 鋼を試作し耐食性およびクリープ特性が改善されることを明らかにしたものである。

2. 高温腐食による管強度低下の有限変形解析

高温腐食減肉をうけた過熱器管の取替えは，定期検査期間を利用して外観検査あるいは，外径測定によって減肉量を実測し，基準を超えたものを対象に行われているのが現状であるが，減肉は局所的であるので，応力分布は均一でなく，平均外径による肉厚計算は妥当ではない。本節では，外壁が管軸方向に半円溝状に侵食された，内圧をうける円管の応力解析を行い，管の力学的挙動について検討した結果を示す。

Hibbitt ら⁴⁾により示された平面ひずみ状態における Lagrange 表示による弾塑性有限変形増分理論に基づいた有限要素解析プログラム⁵⁾を用い，内圧 P を受ける円管 (SUS 316 HTB) の 2 次元応力解析を行う。実際に観察された腐食溝の形状を円孔切欠きでモデル化し，切欠き深さ R が 1.6, 2.8, 4.0 mm の 3 通りの場合について計算を実施する。

円管の温度は過熱器管において測定された上限の温度 620°C である。応力-ひずみ曲線は文献⁶⁾の Hot Tensile のデータを基に，Ramberg-Osgood 型構成法則により高ひずみまで拡張し，その結果を 4 本の直線で示した。縦弾性係数，ポアソン比，および降伏応力はそれぞれ， $E=1.47 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ ， $\nu=0.34$ ， $\sigma_r=12.4 \text{ kg/mm}^2$ である。

$R=1.6, 2.8$ および 4.0 mm の切欠きを有する円管の四角形要素数はそれぞれ，202, 199, 202 であり，節点数

Fig. 4 Effects of semi-circular notch depth on internal pressure at general yielding and notch tip yielding.

は 245, 242, 244 である。

内圧 P の増加に伴って外壁の半円切欠き底より塑性域が現われ、対数らせんの形で拡がり、全断面降伏(G.Y.)時には、切欠き底から 45° の方向に材料が塑性して内壁とつながる。この傾向はすべての切欠き深さのものに共通であった。

切欠き深さ R によらず管の変形は G. Y. 以後急激に大きくなる。 $P_{G.Y.}$ と切欠き深さ R の関係を Fig. 4 (G-曲線) に示す。 G_{th} -曲線は図中に斜線で示したリガメントの肉厚を持つ円管 B が全断面降伏するときの内圧 $P_{G.Y.}$ を Mises の降伏条件を仮定して次式⁷⁾ より求めて得た曲線である。

$$P_{G.Y.} = \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_r \ln \frac{b-R}{a} \quad (1)$$

半円状溝の深さだけ、外壁が一様に減肉した円管として、上式より全断面降伏内圧を見積ることは妥当である。

Fig. 4 には切欠き底に塑性域が発生する時の内圧 P_i と R の関係を同時に示してある (I-曲線)。さらに円管 B に塑性域が発生する時の内圧 P_i と R の関係を次式⁷⁾ より求め (Mises 材に対して) I_{th} -曲線で示す。

$$P_i = \left\{ 1 - \left(\frac{a}{b-R} \right)^2 \right\} \frac{\sigma_r}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

I -曲線と I_{th} -曲線の違いは切欠き底の応力集中によるものであり、切欠き底における塑性域の発生は、その後のクリープに大きな影響を及ぼすであろうことを考えれば、切欠きの存在を考慮した I -曲線による評価が最も

Fig. 5 Relationship between notch tip plastic strain and internal pressure, and occurrence of bulge deformation at $NTOA \rightarrow \infty$.

適切であろう。ちなみに定常圧力 (169 kg/cm^2) において、半円切欠き底から塑性域が発生する限界半円半径は 1.7 mm 程度であり、この程度の溝腐食があると定常内圧のみで、切欠き底で塑性が生じてしまう。

ボイラ過熱器管の外壁が溝状に腐食され、蒸気圧により膨張し最終的に噴破に至る現象は、腐食溝の底が内圧によって局所的に大変形を受けることによるものであると考えられる。切欠き底の変形に注目し、切欠き底先端の開口角 NTOA の内圧増加に伴う変化を調べてみると全断面降伏以後 NTOA が急増し、 $P/P_{G.Y.} \approx 2.2$ において NTOA が無限に大きくなり切欠き底が突出 (バルジ変形) しはじめることがわかる。切欠き底が突出した時点で負荷段階における ϵ_p の分布は、それ以前の負荷段階における分布と異なり切欠き先端で急増する。この現象により、切欠き底が突出する時点をもって内圧により管が受ける負荷形態が大きく変化することがわかる。切欠き底先端の要素における ϵ_p の内圧による変化を Fig. 5 に示す。切欠き底が突出しはじめると同時に ϵ_p が急激に増大し、 $P/P_{G.Y.} \approx 2.2$ においてほぼ 100% にも達する。

3. 寿命評価のための複層合成灰腐食試験法の提案

過熱器管の寿命評価に際しては実際のボイラ使用状況を模擬した高温腐食試験により適切な腐食速度を求める

ことが重要である。高温腐食は管付着物の性状が重要な因子をなすが、ひと頃のような高バナジウムの付着物は少なく、近年では多量のアルカリ硫酸塩を含むものが多い。したがって、バナジウム・アタックによる加速酸化理論では説明できずアルカリ硫酸塩腐食と解釈されている。この腐食系は一般に次の反応式⁹⁾で示される。

ここに、R: 金属元素, 未燃炭素など還元剤

M: 金属元素

筆者らの EPMA による腐食管調査では管材/スケール界面に硫化物の偏析を確認し、熱化学平衡解析から Ni 硫化物であると結論⁹⁾した。この腐食プロセスは Fig. 3 に模式的に示したように、スケール/付着物界面に V-Fe-S 酸化物層 (Deposit 1) が存在する特徴がある。さらに、付着物 (Deposit 2) の主成分は Na_2SO_4 で残分 (約 14 wt%) は Deposit 1 および燃焼ガスとの界面に偏析する $\text{Na}_5\text{V}_{12}\text{O}_{32}$, $\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ などであることを X 線回折で確認した。また、腐食管の侵食溝の経路は重力方向と一致し、管壁メタル温度 $620 \sim 630^\circ\text{C}$ ¹⁰⁾を考慮すると Deposit 1/Deposit 2 界面近傍はゲル状に熔融したバナジン酸塩であると考えられる。バナジン酸塩の腐食作用については既に多くの研究^{11), 12)}が報告されており、 SO_3 及び O_2 の供給体として知られているが Deposit 1 層の触媒作用も無視できない。

上記の調査解析と管材/スケール界面に Na, V が検出されない事実は Na_2SO_4 及びバナジン酸塩が腐食に直接関与するものでないことを示唆している。

すなわち、アルカリ硫酸塩腐食は付着物中の Na_2SO_4 / V_2O_5 の構成比率によらず、 V_2O_5 の内方偏析に依存するものであり、Deposit 1/Deposit 2 界面近傍のバナジン酸塩から SO_3 , O_2 を遊離することとあいまって、外方から侵入してくる SO_2 , O_2 を Deposit 1 層の触媒作用で活性 SO_3 とし、これら SO_3 はさらにスケール層で還元されて O_2 及び S_2 を放出して気体/固体反応で腐食を促進する¹³⁾。

ここで、アルカリ硫酸塩腐食がバナジウム・アタックと本質的に異なる点は Na_2SO_4 を主成分とする付着物の存在下におけるスケール/管材界面の O_2 分圧の低下と、それに伴う S_2 分圧の昇昇が Ni を優先的に硫化する⁹⁾ことである。

以上の解析結果から実機を模擬した高温腐食試験方法としては (1) 630°C 程度の融点を持つ V 化合物を腐食剤とする, (2) 硫化ポテンシャルを高めるための被覆剤 (Na_2SO_4 系) による埋没, (3) 実機燃焼ガス条件に近似

した温度, 雰囲気の設定が重要である。

これら必要条件を考慮して採用した試験方法は次の通りである。

(1) 腐食剤: 特級試薬で調整した $85\% \text{V}_2\text{O}_5 + 10\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物を電気炉で 900°C に 1 時間保持し、放冷後ミルで粉碎した。この腐食剤の X 線回折結果は主として Na_2O , V_2O_4 , $5\text{V}_2\text{O}_5$ (mt 625°C) であった。

(2) 被覆剤: 同じ試薬で $10\% \text{V}_2\text{O}_5 + 85\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ に調整, 混合した。この構成比率は実機の付着物の平均組成に等しい。

(3) 試験片: $20 \times 25 \times 2$ mm に切り出し 0/2 エメリーまで研磨後、アセトンで脱脂洗浄した。

(4) 腐食剤の塗布: 学振法¹⁴⁾に準じて特級アセトンで腐食剤を懸濁し塗布量 20 mg/cm^2 で両面に塗布した。

(5) 被覆剤による埋没: 腐食剤を塗布した試験片は灰分測定用角形 10 号磁性皿に入れて腐食剤重量の約 10 倍の被覆剤で埋没した。

(6) 雰囲気, 温度: 実機の燃焼ガス組成に近似した $0.1\% \text{SO}_2 + 1\% \text{O}_2 + 14\% \text{CO}_2 + \text{N}_2$ 標準混合ガスを 10 ml/min 流量で石英反応管中に流し, 温度は 650°C とした。

この方法で得られた結果を Fig. 6 に示す。この場合, 比較のためにバナジウム・アタック法及び同法的气体雰囲気試験結果も併記してある。図でバナジウム・アタック法によるものは直線則に従っているが上記方法のものは二段対数則を示し長時間側で加速されている。雰囲気は同じでも被覆しない場合は腐食速度は小さいことが明らかである。一方, 各試験片の断面を EPMA 分析し

Fig. 6 Effects of test method on high temperature corrosion kinetics.

(a) Test specimen (650°C×1,000 hrs)

(b) Actual Boiler S/H tube (35,000 hrs)

Fig. 7 Comparison of sulfidation of Ni between simulated environment and actual boiler environment.

た結果、本法にのみ金属/スケール界面に Ni, S の偏析が認められ、その様子を Fig. 7 に示した。同図 (b) の実際の過熱器管腐食スケールと比較すると、本誌は実機の腐食挙動をよく再現しているものと考えてよく、さらに長時間側の腐食挙動も本法によって明らかになるものと期待される。

4. 複層合成灰腐食試験法による各種過熱器管材及び改良型 316X 材の耐食性評価

一般に耐食性を高める合金として Cr が添加されるが発電ボイラにあっては現在の 18-8 系ステンレス鋼より高級な耐食性高合金鋼はコスト的に問題があり採用されていない。また、クロムメッキなど表面処理¹⁷⁾や二重管¹⁷⁾によって耐食性を改善する試みもなされているが耐久性や経済性に疑問があり実用化されていない。

そこで、管材自身に保護被膜修復機能を持たせることをねらってクリープ特性は優れているが耐食性の低い SUS 316 HTB 鋼に Ce を添加し耐食性の改善を試みた。

元素、希土類元素の酸化物、硫化物は Ni, Cr に比べて大きい負の生成自由エネルギーを持っており、極めて安定しているので硫化、酸化雰囲気中で優先的に硫化、酸化される。また、希土類元素の酸化、硫化物は高融点 (例えば Ce_2O_3 : 1625°C) のものが多く内部金属の拡散を阻止し耐食性を向上させることが知られている¹⁸⁾。さらに、耐硫化性に及ぼす希土類元素の効果としては (1) Cr_2O_3 の密着性の改善, (2) 内部酸化物の形成促進, (3) Cr_2O_3 成長速度の向上, といったことが報告¹⁸⁾されており耐食性の改善が期待できる。

筆者らは希土類元素の中でも比較的入手容易な Ce を選び、真空溶解した SUS 316 HTB の溶湯に Ce (pure) を 20~1300 ppm の範囲で添加し、無添加材も含めて 5 種の合金を鋳造し、圧延比約 33% の供試材とした。なお、本材の固溶体化処理は 1050°C×30 分でその後水冷した。この供試材の化学組成を市販の SUS 316 HTB とともに Table 1 に示す。これら供試材の耐食性を明らかにするため、第 3 章で提案した複層合成灰試験法のもとづいて高温腐食試験を行った。

その結果、添加濃度 20 ppm までは効果は現われないが、それ以上 1300 ppm までは添加濃度の増加につれて耐食性の改善が見られた。その一例として 50 ppm 添加材の結果を SUS 316 X と表示し実用鋼管の試験結果とともに Fig. 8 に示した。図では明らかなように 500 時間における腐食速度は SUS 316 X の母材である SUS

Table 1 Chemical compositions of materials used in this experiment.

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	(WT%)	
									checked	Ce addition
316XA	0.06	0.49	1.45	0.006	0.007	12.94	18.08	2.27	< 0.001	0.001
316XB	0.06	0.49	1.45	0.005	0.008	12.95	17.99	2.23	0.002	0.005
316XC	0.07	0.48	1.41	0.005	0.007	12.41	17.97	2.21	0.005	0.025
316XD	0.08	0.48	1.44	0.006	0.004	12.02	17.93	2.20	0.130	0.125
SUS 316 HTB	0.05	0.49	1.64	0.023	0.007	13.21	16.19	2.30	—	—

Fig. 8 Corrosion weight loss of some S/H tube materials and improved 316 X s.s. under simulated oil fired boiler environment.

Fig. 9 Effect of Ce content on creep rupture time at $\sigma=25 \text{ kg/mm}^2$ (620°C).

316 HTB の約 1/8 に、優れた耐食性鋼管として普及しつつある SUS 347 HTB の約 1/4 に減少し改善されている。

このように耐食性の改善は認められたが、それに伴うクリープ特性を確認しておく必要があり以下にその結果について述べる。

クリープ試験は有効断面積 9 mm^2 の小型引張試験片で、温度 620°C 、応力 25 kg/mm^2 の条件とし、破断までの伸びと時間を計測した。Fig. 9 は得られた結果である。

図中の記号 O, A, B, C および D は各々 Ce 添加濃度 0, 10, 20, 50, 1300 ppm の材料である。Ce の添加効果は A, B では認められないが C では約 3 倍の破断強さを示した。しかし D は A, B 及び O より短い時間で破断した。

以上の試験結果から、適量の Ce を添加すると耐食

性、クリープ強度ともに改善する効果を示すが、Ce は酸素とイオウとの親和力が大きいという、炭素とも大きな親和力を有するため過度の添加は固溶体強化元素である炭素を Ce の囲りに引き寄せるため強度低下となって現われることも考えられる。なお、各添加材の組織検査および介在物検査の結果からは特段の差違は認められなかった。したがって、Ce 添加に際しては十分な注意が必要である。

5. 過熱器管の寿命評価における今後の問題点

以上 2 章～4 章において、高温腐食による局所的な減肉がある場合の管の静的強度低下を明らかにし、さらに実ボイラにおいて生じている高温腐食の機構に基づいた新しい複層合成灰高温腐食試験法を提案し、その試験法の妥当性について述べてきた。合せて同試験法によって耐食性向上のための希土類元素添加効果について検討を加え、その有効性を明らかにした。重油専焼ボイラにおける過熱器管の寿命評価においては、高温腐食減肉速度の見積りが極めて重要であることが指摘されているが²⁾、上述の試験法はあくまでも加速試験法であるので、実条件下における腐食速度との対応を明らかにすることが必要である。この場合特に留意すべき点は、材質の経年劣化をどのように考慮に入れるかである。比較的短時間の加速試験においては、材質劣化までも含めたデータを得ることは困難であり、実条件下で劣化をうけた材料についての腐食試験データの蓄積が肝要である。

本稿では全く触れなかったが、クリープ強度の経年劣化、異材継手における熱疲労さらには、管内面スケールの問題など、過熱器管の寿命評価には、さらに多くの因子に対する配慮が必要であるが、それぞれの損傷機構に照し合せて適切な評価試験および対策を施すことにより、ボイラ過熱器管の信頼性をさらに向上させることが可能であり、寿命の改善につながる事が期待される。今後、ますますボイラ高効率化などによって過熱器管の管壁温度の上昇が予測され寿命評価のための基礎的なデータの蓄積が望まれる。またそのことは、管寿命改善のための適切な指針を与えることにもなる。

6. ま と め

重油燃焼ボイラの過熱器ステンレス管外表面に発生する高温腐食は管寿命やボイラの信頼性に多大な影響を与えている。本報告は有限変形解析によって管強度低下の挙動を究明し、管寿命や耐食性評価に必要な高温腐食試験法および Ce 添加による耐食性の改善について検討した。結果は次のとおりである。

(1) 腐食溝を切欠きと見なした場合の切欠き底における塑性域の発生は、その後のクリープに大きな影響を

及ぼすであろうことを考えれば切欠きの存在を考慮した *I* 曲線による評価が最も適切であろう。

(2) 腐食管付着物の層状偏析を模擬した複層合成灰による高温腐食試験の結果は実材の腐食挙動をよく再現し、長時間側の耐食性試験手法として有効と考えられる。

(3) Ce を 50 ppm 添加した SUS 316 X は耐食性、クリープ強度に著しい効果を示したが、過剰な添加はクリープ強度の低下をもたらすので注意が必要である。

謝 辞

本研究の遂行にあたり多大の御助言を賜った豊田工業大学鈴木正彦教授ならびに東北大学高橋秀明教授に感謝の意を表します。また、熱心な協力を得た鈴木克彦氏(東北電力)並びに橋田俊之氏(東北大学[院])に感謝します。なお、本研究で用いた Ce 添加 316 X 鋼は大同特殊鋼(株)研究開発本部管理部部長荒川昭夫氏ならびに関係各位のご厚意によって試作されたものであり、ここに付記して感謝いたします。

(Received December 1, 1981)

文 献

原田良夫: 防食技術, **26**, No. 8, 471 (1977).

2) 庄子哲雄, 斉藤喜久, 高橋秀明, 鈴木正彦: 防食技術, **31**, 196-201 (1982).

- 3) Y. Saito & T. Shoji: IIW. Doc. No. IX-107-79, (1979).
- 4) H. D. Hibbitt et al.: Int J. Solids. Struct. **6**, 1069 (1970).
- 5) 坂他 3 名; 機講論, No. 800-1, 16 (1980).
- 6) ASME Boiler & Pressure Vessel Code, Sect III, Case Interpretation, 1592-7 (1975).
- 7) 竹山寿夫: 初等塑性力学 (丸善).
- 8) E. L. Simons, G. V. Browning & H. A. Liebhafsky: *Corrosion*, **11**, No. 12, 505 (1955).
- 9) 化学大辞典, No. 3, (共立出版) (1963).
- 10) 電力中央研究所報告: No. 275513, No. 277527 (1976, 1977).
- 11) Von. S. Pollman: *V.G.B.*, **94**, 7 (1965).
- 12) G. W. Cuninghame & A. deS. Brasunas: *Corrosion*, **12**, 389 (1956).
- 13) A. J. B. Cutler and C. J. Grant: *Corrosion of Iron and Nickel Base Alloys in Alkal Sulphate Metals*, p. 591, The Electrochemical Society, Princeton, N. J., USA (1975).
- 14) K. H. Stern & E. L. Weise: *NSRDS-NBS* **7**, p. 27 (1966).
- 15) P. H. Effertz & D. Wiume: 機械の損害, **2**, p. 49 (1980).
- 16) 宮川大海: 日本金属学会会報, **13**, No. 12, 882 (1974).
- 17) A. J. B. Culter & T. Flatley et al.: *CEGB Research*, Oct (1978).
- 18) 根本力男: 日本金属学会会報, **18**, No. 3, 192 (1979).