

新S-TEN1鋼管

耐硫酸露点腐食鋼S-TEN1 リニューアル

New S-TEN1 Steel Tubes

—Renewing Sulfuric Acid Resistance Steel S-TEN1—

岡本潤一^{*(1)} 宇佐見明^{*(2)} 添野明雄^{*(3)} 三村裕幸^{*(4)}
Junichi OKAMOTO Akira USAMI Akio SOENO Hiroyuki MIMURA
 石塚哲夫^{*(5)}
Tetsuo ISHITSUKA

抄 録

耐硫酸露点腐食鋼S-TEN1は、排煙処理設備(空気予熱器、煙道、煙突等)の硫黄酸化物による低温腐食対策として幅広く使用されてきた。しかしながら最近のごみ焼却施設などでは、排ガス低温化に伴う塩酸露点腐食環境に対しても耐食性を有する鋼材が要求されている。そこで新日本製鐵では、従来の耐硫酸性に加え、耐塩酸性も大幅に向上した新S-TEN1鋼を開発した。新S-TEN1鋼を用いた電気抵抗溶接(ERW)鋼管の品質特性を従来品と比較しながら解説した。

Abstract

S-TEN1, a corrosion resistant steel for sulfuric acid dew, has been widely used in flue gas treating equipments such as air preheaters, smoke stacks and ducts as a countermeasure for low temperature corrosion caused by sulfur oxides. However recently, the steel also is required to corrosion resistance against hydrochloric acid dew corrosion resulting from lower-temperature waste gas at waste incinerating facilities. So, Nippon Steel Corporation has just developed "New S-TEN1" steel having not only corrosion resistant for sulfuric acid, but also excellent corrosion resistant for hydrochloric acid. This paper explains qualitative characteristics of electric resistance welding tube made of New S-TEN1 steel, combining the comparison New S-TEN1 with S-TEN1.

1. S-TEN1鋼と新S-TEN1鋼の開発経緯について

重油、液化天然ガス、石炭などの硫黄(S)を含む燃料を燃焼させると、硫黄酸化物 SO_x を生じ、その一部が SO_3 となる。排ガス温度が露点以下になった場合、またはガスが低温の壁面に接触した場合に、ガス中の SO_3 と H_2O が結合して高濃度の硫酸を形成し、鋼を腐食させる。これが硫酸露点腐食である。通常の大気腐食と異なり、普通鋼ばかりでなくステンレス鋼も激しく腐食される。

Cuを添加した耐候性鋼が、硫酸露点腐食環境においても有効であることは米国で発見されたが、さらに我が国において1960年ころに、耐候性鋼をベースに硫酸露点腐食性に及ぼす合金元素の影響に関する研究が進められ、より優れた耐食鋼が開発された¹⁾。特に、新日本製鐵で開発したS-TEN1鋼²⁾は、鋼中のCu、Sbそれぞれがアノード反応を抑制すると共に、鋼材表面に Cu_2Sb の被膜を形成してカソード反応も抑制するため、酸露点の腐食環境に対し最も有効である。S-TEN1鋼は厚板、薄板製品において広く活用されてきた

が、1980年ころから商品範囲を鋼管にも広げてきた。

一方、ごみ焼却施設では、2002年より施行させたダイオキシン規制によって排ガスの急速冷却低温化が求められたため、食品ごみやプラスチックから生成される塩酸による新たな腐食環境が生まれてきた(図1)。こうした課題にも応えるために開発、商品化されたのが「新S-TEN1」である。この新S-TEN1は、S-TEN1の従来性能に加えて、耐塩酸露点腐食性を大幅に向上させた鋼材で、2002年10月より鋼板・鋼管同時に販売を開始している。

新S-TEN1鋼管は、特に、発電用ボイラやごみ焼却ボイラ、各種加熱炉の空気予熱器において、小口径の電気抵抗溶接(ERW)鋼管が広く適用されている。このERW鋼管は、発電用ボイラ鋼管と同様の品質管理のもとで製造された高品質の鋼管である。また、蒸気非耐圧部用途ばかりでなく、ボイラ節炭器管などの耐圧部にも適用できるよう、新日本製鐵では、「発電火力設備の技術基準」の適合材料として、当材料の一般使用の認可を取り付け、2001年より耐圧部の使用も可能とした。さらに、2002年5月に、火技解釈材料

^{*(1)} 鋼管営業部 プラント鋼管グループ マネジャー
 東京都千代田区大手町2-6-3 〒100-8071 TEL:(03)3275-7582

^{*(2)} 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員

^{*(3)} 君津製鉄所 鋼管工場 鋼管管理グループ マネジャー

^{*(4)} 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主幹研究員

^{*(5)} 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員

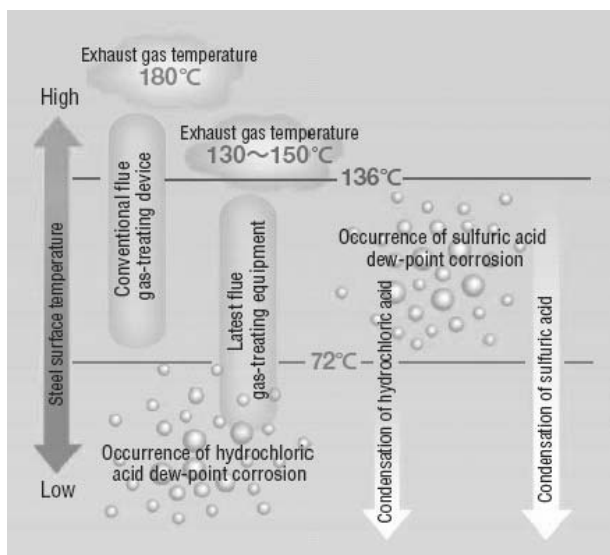


図1 廃棄物焼却施設 排煙系統で生じる硫酸 塩酸露点腐食のメカニズム

(排ガス成分 SO₃:6ppm, HCl:300ppm, H₂O:30%のケース)
Mechanism of sulfuric- and hydrochloric-acid dew-point corrosion occurring in flue-gas treating equipment at waste incineration plants (In the case of exhaust gas comprising SO₃: 6 ppm, HCl: 300 ppm, H₂O: 30%)

“火STB 380J1”として規格化されている。

本稿では、ERW製法の新S-TEN1鋼管の品質特性を、従来のS-TEN1鋼管と比較しながら解説する。

2. 新S-TEN1鋼管の品質特性

2.1 化学成分，機械的性質と実用試験

表1(a)に新S-TEN1鋼管の化学成分を示す。従来のS-TEN1に対し、新S-TEN1はC量を低下させ、代わりにMn量を増やしている。さらに、微量の合金元素の組合せにより耐食性能を向上させている。

表1(b)に機械的性質の例を示す。新S-TEN1鋼管の引張強度仕様は、従来S-TEN1鋼管と変わらず、引張強さ 380N/mm²とし、STB 340とSTB 410の中間的な強度としている。また、その実績も従来材と変わっていない。

外径89.1mm，肉厚5.0mmの新S-TEN1鋼管のへん平，押し広げ，展開試験結果を表2及び写真1に示す。いずれの場合もERW溶接部に亀裂の発生は全くなく，良好な加工性を有していることが分かる。

2.2 高温強度とクリープ特性

S-TEN1鋼管 / 新S-TEN1鋼管の室温から500 までの引張試験結果

表1(a) S-TEN1 / 新S-TEN1の化学成分 (溶鋼分析値)
Chemical compositions of S-TEN1 / New S-TEN1 (ladle analysis) (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Sb	Ni
Specification	0.14	0.55	1.60	0.025	0.025	0.25-0.50	0.15	0.50
S-TEN1 example	0.096	0.19	0.35	0.009	0.006	0.26	0.096	0.18
New S-TEN1 example	0.029	0.21	0.89	0.010	0.006	0.32	0.097	0.21

表1(b) S-TEN1 / 新S-TEN1の機械的性質
Mechanical properties of S-TEN1 / New S-TEN1 tubes

	Yield strength (N/mm ²)	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)	Hardness (HRB)
STB 340 specification	215	340	35	77
STB 410 specification	245	410	35	79
New S-TEN1 / S-TEN1 specification	230	380	35	-
S-TEN1 example	281	415	52	70
New S-TEN1 example	293	404	53	69

Test specimen : JIS Z 2201 No.11 or No.12B

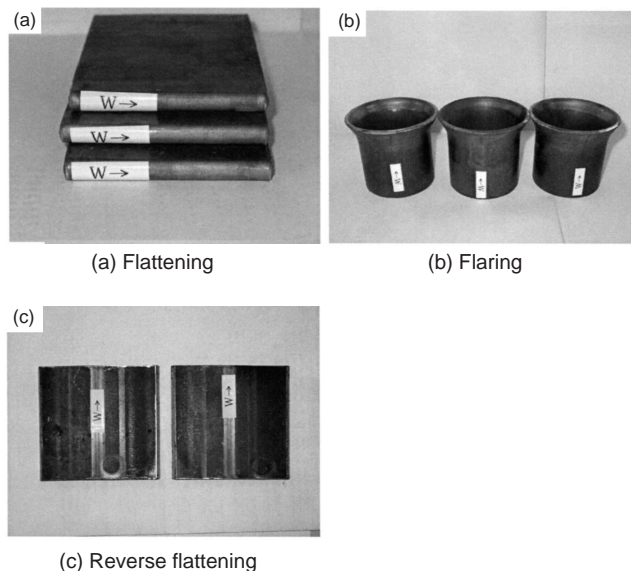


写真1 新S-TEN1鋼管の実用試験結果
Formability test result of New S-TEN1 tubes

表2 S-TEN1 / 新S-TEN1鋼管の実用試験結果
Formability test of S-TEN1 / New S-TEN1 tubes

	Flattening*1	Flaring	Reverse flattening
Specification	No evidence of cracks to flattening height H $H = \frac{(1+e)t}{e+t/D}$ e = 0.09	1.2 times of outside diameter	No evidence of cracks
S-TEN1 example	No crack	No crack	No crack
New S-TEN1 example	No crack*2	No crack*2	No crack*2

*1 H: distance between flattening plates (mm)

D: specified outside diameter of the tube (mm), t: specified wall thickness of the tube (mm)

*2 See photograph 1

を図2に示す。両者の強度はほぼ同レベルになっている。なお、各温度におけるS-TEN1鋼管の最小引張強さ及び最小0.2%耐力を、発電用火力設備の技術基準に則って求め、図中に示している。

新S-TEN1鋼管のクリープ破断強度につき、負荷応力と破断時間の関係を図3に示す。400 から550 の温度範囲で最長約9 000時間の試験結果が得られている。従来のS-TEN1鋼の平均値を実線で示すが、クリープ破断強度においても同レベルとなっている。

ただし、当鋼材の使用範囲(425 以下)においては、S-TEN1鋼の許容引張応力は、クリープ破断強度ではなく高温引張強度で決定される。すなわち最高使用温度まで非クリープ温度領域である。

高温引張、クリープ破断強度の各試験結果から求めたS-TEN1鋼管の許容引張応力(火力設備技術基準)を図4に示す。最高使用温度の425 まで、許容引張応力は室温引張強さ、高温引張強さ又は高温0.2%耐力で決まる。クリープ破断強度はこの温度範囲では十分

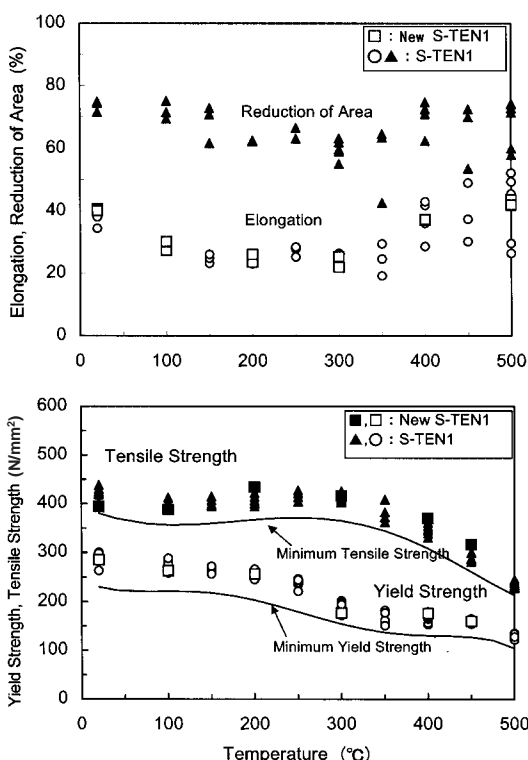


図2 S-TEN1 / 新S-TEN1鋼管の高温引張特性
Tensile properties at elevated temperatures for S-TEN1 / New S-TEN1 tubes

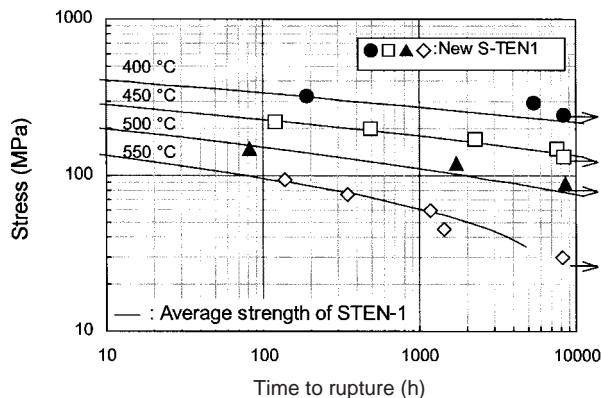


図3 S-TEN1鋼管のクリープ破断強度
Stress-rupture plot for New S-TEN1 tubes

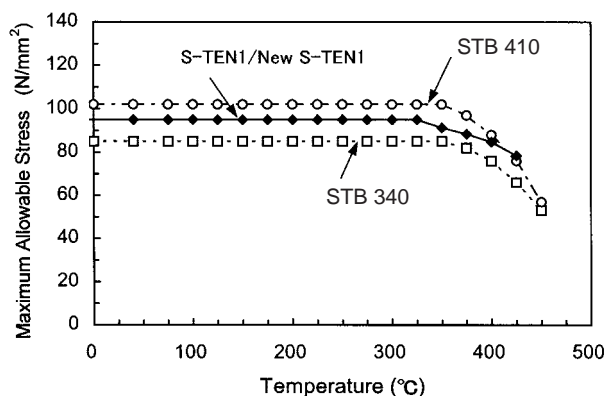


図4 各鋼種の許容引張応力の比較
Comparison of maximum allowable stress values for different steels

に高く、許容引張応力の値には影響を与えない。

2.3 鋼管の工作性³⁾

従来のS-TEN1鋼と同様、新S-TEN1鋼は、Cr等の合金元素を含まず、さらにC量を低く抑えたため、同一強度レベルの普通鋼と同等の条件で溶接することができる。鋼管どうしを継手溶接し、引張試験を実施した結果を図5に示す。溶接継手の破断位置は全て母材となっており、強度は母材と変わらない結果となり、良好な溶接強度が得られていることが分かる。なお、溶接部の耐食性も考慮し、溶接材料は日鐵住金溶接工業製FGC-55(耐食性鋼用)を用いている。最近では、耐塩酸腐食の溶接材料も開発されており、環境によっては開発材料を推奨している。

写真2に31.8mm径×2.9mm厚の鋼管を2.0D(D:半径×65R)冷間曲げ加工した結果を示す。加工後に実施した染色浸透探傷検査にお

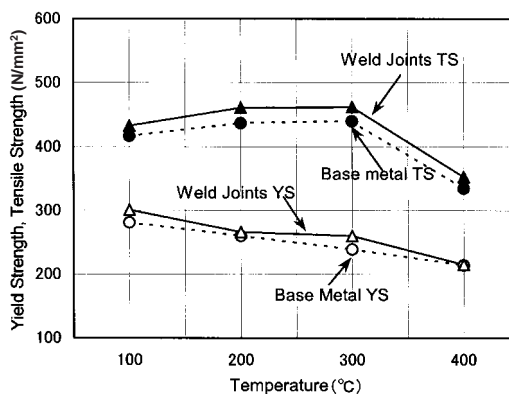


図5 新S-TEN1鋼管の溶接継手の高温引張特性
Tensile properties at elevated temperatures for weld joints of New S-TEN1 tubes

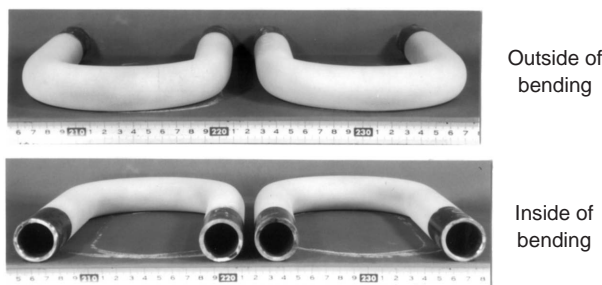


写真2 冷間曲げ試験(曲げ半径65R(2.0D)、染色浸透探傷検査後)
Cold bend test (bend radius: 65R(2.0D), after liquid penetrant testing)

いても、ひび割れ、しわの無い良好な加工が得られている。管全体を焼準熱処理しているため、ERW溶接部に関係なく曲げ加工性に優れている。

3. 新S-TEN1鋼管の耐食性について

3.1 耐硫酸露点腐食性⁵⁾

各種鋼材を硫酸 / 水蒸気平衡条件で最も腐食環境の厳しい70℃、50%硫酸浸漬試験を6時間実施した結果を図6に示す。このような環境ではステンレス鋼(SUS 304, SUS 316L)でも著しい腐食が生じるが、新S-TEN1鋼は従来S-TEN1同様、良好な耐食性を示している。

硫酸露点腐食が生じる代表的な装置に、重油専焼ボイラの鋼管型空気予熱器が挙げられる⁴⁾。一般的に低温側で腐食がより厳しい。鋼管型空気予熱器リヒーターの最前列に、S-TEN1鋼管と普通鋼管STB 340-EG(60.3mm径×3.2mm厚×6080mm長)を使用し、1年経過後に一部を抜管して腐食状況を調査した結果を表3に示す。管内面が燃焼排ガスに接し、外面は予熱空気に接する構造である。S-TEN1鋼管の年間推定腐食量は、0.04~0.22mmと普通鋼管の同0.46~1.13mmの1/5程度であった。管内面の腐食生成物は、硫酸露点腐食特有の $FeSO_4 \cdot H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ が主体であり、硫酸露点腐食環境であったと考えられる。これらの結果より、実機設備においても、S-TEN1鋼管が耐硫酸露点腐食性に優れていることがわかる。

3.2 耐塩酸露点腐食性⁶⁾

塩酸の露点温度は硫酸より低く、72℃以下とされている。廃棄物焼却施設の排煙系統において、従来は硫酸露点腐食のみ生じた装置

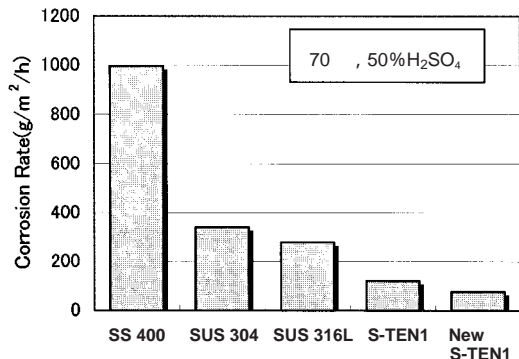


図6 各種鋼材の硫酸浸漬試験結果
Sulfuric acid immersion test results for different steels

でも、ダイオキシン対策改修工事後、排ガスの低温化にともない、塩酸露点腐食が生じることがある(前述図1)。

各種鋼材を塩酸露点腐食環境に相当する10.5%、80℃塩酸浸漬試験を6時間実施した結果を図7(上)に示す。硫酸環境と同様に、新S-TEN1鋼はステンレス鋼よりも優れた耐食性を示している。この条件で鋼管材をさらに長時間浸漬した結果を写真3に示す。普通鋼では元厚の1/10程度に減肉し、ステンレス鋼でも激しい孔食が生じ

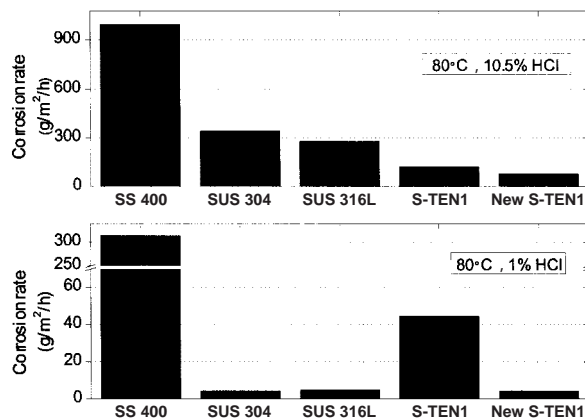


図7 各種鋼材の塩酸浸漬試験結果
Hydrochloric acid immersion test results for different steels

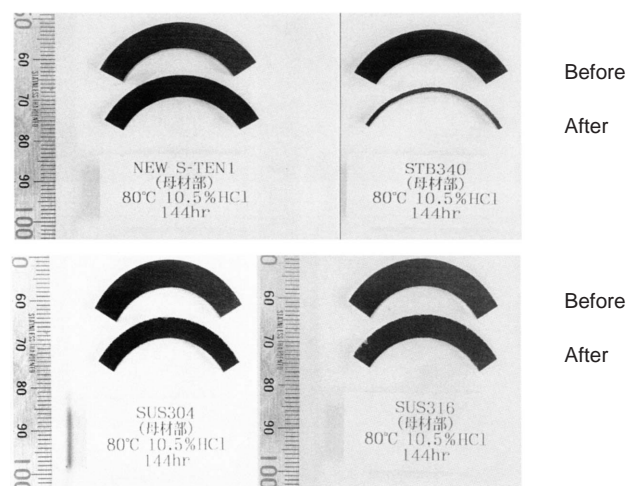


写真3 各種鋼管材の塩酸(80℃, 10.5%)浸漬試験結果
Hydrochloric acid (80℃, 10.5%) immersion test results for different tubes

表3 S-TEN1鋼管の実管試験結果
Field test results of S-TEN1 tubes

Test location		Tube type air preheater at heavy oil-fired boiler of power plant A				
Test specimen attachment		Air preheater tubes of low-temperature side at front line				
Test condition	Flue gas temperature	124-130	Gas composition	SO _x	360 ppm	
	Estimated dew point of flue gas	130		H ₂ O	About 10%	
	Test specimen temperature	70-80	Test duration		4,808 h	
				Times of interval		35 times
Test results	Measure corrosion mass (mm/4,808 h)		Estimated annual corrosion mass (one side) (mm/y)			
	Grade	Maximum	Average			
	S-TEN1	0.12	0.02	0.04-0.22		
	STB 340	0.62	0.25	0.46-1.13		

ているが、新S-TEN1はほとんど腐食していない。

新S-TEN1の新しい特徴として、図7(下)に示すような、pH 1レベルの希塩酸においても良好な耐食性を示していることが確認されている。従来S-TEN1は、このような希塩酸環境において、さほど耐食性を示さなかったが、新S-TEN1はステンレス鋼と同等の耐食性を有している。

一方、実際のごみ焼却施設などの排ガス処理設備では、金属塩化物を含む灰が鋼材表面に付着し、その上で硫酸露点が生じ、塩化物イオン(Cl⁻)を溶解した硫酸による腐食を生じることがある。そこで、各種鋼材の塩化物イオンを含んだ硫酸環境での腐食試験結果を図8に示す。新S-TEN1鋼はこの環境でも抜群の耐食性を有しており、実環境でも大きな効果が期待できる。また、オーステナイト系ステンレス鋼は、塩酸または塩化物を含む環境では応力腐食割れ(SCC)が懸念されるが、新S-TEN1鋼はフェライト系のため、SCCの心配が不要であることも大きな特色である。

実環境における評価として、コークス工場の集塵機ダクト内部に炭素鋼とS-TEN1及び新S-TEN1鋼の試験片を取り付け、約6か月経過後の肉厚減少を測定した結果を図9に示す。コークスの原料となる石炭は、飛散防止のため海岸ヤードで海水散水されている。これらを燃焼した排ガス中には通常の硫黄酸化物以外に海水からの塩化物も含まれる。この塩化物を含む硫酸露点腐食環境において、実験室での結果同様、新S-TEN1鋼は抜群の耐食性を示していることが確認されている。

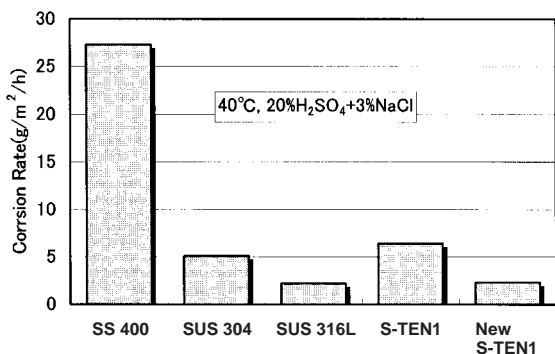


図8 各種鋼材の塩化物を含む硫酸溶液中での浸漬試験 Sulfuric acid with NaCl immersion test results for different steels

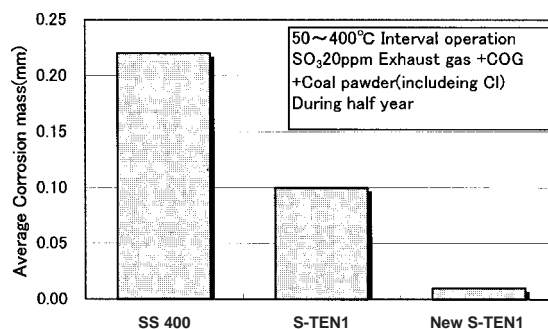


図9 塩化物を含む硫酸露点実環境での耐食性(6か月) Field test results of New S-TEN1 under sulfuric-acid dew-point with chloride during half year

4. おわりに

以上のように、新S-TEN1電気抵抗溶接(ERW)鋼管は、ごく微量の合金元素を添加された低炭素鋼鋼管でありながら、優れた耐食性を有し、且つ機械的特性や工作性にも優れている経済的な鋼管である。2002年10月に販売開始以降、ごみ焼却施設だけでなく、バイオマス発電の廃棄物焼却ボイラ空気予熱器などに多く適用され、好評を得ている。2003年度より、火技解釈材料「火STB380J1」も新S-TEN1用の化学成分へ規格改訂が認可されており、今後、耐圧部用途にも多く適用されるものと思われる。

また、熱交換器用チューブでは伝熱面積を増やすために、フィンチューブがよく適用される。新日本製鐵では、極小径フィン巻きチューブ用のフィン材用途に考案された、極めて加工性の優れた、S-TEN1-EXも販売メニューにある。

このように、環境対策に貢献する経済的な鋼材新S-TEN1鋼は、常に進化しており、鋼管、鋼板ともに今後ますます適用範囲が広がるものと予想する。

参考文献

- 1) 松島: 鉄鋼技術の流れ. 日本鉄鋼協会, 1995 p.1-7, 139
- 2) 寺前ら: 富士製鉄技報 .17, 103(1968)
- 3) 溶接, 曲げ加工試験は三菱重工業(株)長崎造船所による
- 4) 飯島ら: 石油学会誌 8, 610(1965)
- 5) 岡本ら: 新日鐵技報 (377) A2(2002)
- 6) 岡本ら: 配管技術 45 (11) 602(2003)