

学 位 論 文 題 名

石油精製プラント用動力回収タービンにおける
高温硫化腐食の防止に関する研究

学位論文内容の要旨

ガスエクスパンダタービンはガソリン製造に使用されている流動接触分解装置の触媒再生塔からの排ガスを動力源として電気エネルギーを回収する装置であるが、Ni 基超合金(AISI685)製の動翼が破断する事故例が報告された。このガスエクスパンダの運転温度は比較的低温(動翼植え込み部: 823~893 K)、当時、その破断原因については不明であったが、雰囲気に含まれる硫黄化合物 (H_2S , SO_2) と遠心力による応力の複合作用によって発生したことが推定された。

本論文は、AISI 685 合金の硫化挙動に及ぼす環境因子(応力、温度、時間およびガス環境)および合金元素の影響を明らかにし、その成果を基礎にして耐硫化性に優れた超合金を新しく開発し、実機のガスエクスパンダの動翼に応用した結果をまとめたもので、全七章から構成されている。

第一章は緒論であり、ガスタービンやボイラなどに見られる Ni 基超合金の高温硫化腐食とガスエクスパンダタービンの高温硫化腐食との差異、および高温硫化腐食の問題点を指摘し、本論文の目的と内容について述べた。

第二章では、673~873 K における AISI 685 の硫化挙動を把握するため、実機の雰囲気に含まれる硫黄分圧を基準とし、硫黄分圧を $10^{-7.2} \sim 10^{-0.5}$ Pa に、酸素分圧を $10^{-12.4}$ Pa 以下に制御した $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{S/SO}_2\text{-(O}_2\text{)}$ 混合ガス中で、AISI 685 の硫化挙動に及ぼす温度、時間、応力および雰囲気の影響について調査した。その結果、AISI 685 は、Ni/Ni₃S₂ の解離圧以下では、通常の内部硫化を生じるのに対して、それ以上の硫黄分圧では、(Ni, Co) 硫化物の外層/(Co, Cr) 硫化物の中間層/Cr 硫化物の内層/(Cr, Mo, Ti, Al) 硫化物の最内層からなる硫化物スケールを生成することが分かった。さらに、応力負荷条件下では、特に、硫黄分圧が高く、酸素分圧の低い環境では、粒界の選択的な侵食が顕著になることを明らかにした。その粒界侵食は、ほぼ放物線則にしたがって成長した。

第三章では、Cr, Mo, Ti および Al 硫化物が合金/スケール界面に濃縮していることから、硫化腐食にこれら元素が大きな影響を与えると予想し、AISI 685 の硫化挙動に及ぼす合金元素の影響、特に、Ti と Al 添加の影響について詳細に検討した。その結果、AISI 685 の基本組成である Ni-20Cr-13.5Co-4Mo 合金は、873 K; 硫黄分圧 $10^{-5.5} \sim 10^{-4}$ Pa の $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 混合ガス雰囲気下で、Ti 添加により硫化量が増加し、Al 添加によって硫化量が減少すること、さらに、 10^{-7} Pa で生成する内部硫化層の厚さは、Al 添加量の多い合金ほど薄くなることが明らかとなった。Al 添加合

金は、合金表面に Al-rich で緻密な硫化物スケールを生成して、 $10^{-5.5}$ Pa 以上では金属イオンの外方拡散を抑制し、 10^{-7} Pa では硫黄の内方拡散を抑制すると結論づけた。

第四章では、前章までに得られた知見を基に、ガスエキスパンダタービンロータへの適用を念頭において、耐硫化性 Ni 基超合金の開発を行った。実用合金では、耐硫化性に加えて強度特性および加工性が重要となることから、AISI 685 の基本組成に対して Ti を 1.5~2.0 mass%、Al を 2.0~3.0 mass% に変えた 6 種類の合金を試作鍛造し、それぞれの耐硫化性、高温強度特性および熱間加工性を調査した。その結果、Al 添加量の多い合金ほど硫化が抑制され、Ti 添加量が 2% 以下で Al 添加量が 3% 以上の合金では、硫化量およびスケール各層の厚さが AISI 685 の約半分以下となった。しかし、Al 添加量の多い 2Ti-3Al 合金および 1.5Ti-3.5Al 合金は、同時に γ' 析出量が多いため、熱間加工性がやや劣る。強度と加工性、耐硫化腐食性から判断して、1.5Ti-3.0Al 合金が、ガスエキスパンダタービンロータ材として最適であると判断した。硫化腐食量の時間依存性が放物線則に従うと仮定すると、本合金は、AISI 685 よりも、腐食寿命が約 4 倍延伸されることになる。

前章で開発したガスエキスパンダタービンロータ用耐硫化性 Ni 基超合金（以下、開発合金）を、873 K；硫黄分圧 $10^{-3.6}$ Pa，588 Pa の応力負荷条件下で 345.6 ks 硫化させたところ、100 μ m 以上の深い粒界侵食を発生してしまった。これは、C 量および溶体化温度がそれぞれ高めであることに起因することを見いだした。

第五章では、C 量と溶体化温度の差異による合金粒界のマイクロ組織に注目し、耐硫化性 Ni 基超合金および AISI 685 合金の耐粒界硫化腐食性について比較検討した。すなわち、C 量のほぼ等しい開発合金と AISI 685 を用い、溶体化材と溶体化後に時効処理を施したもの、および溶体化温度を 1283~1353 K に変えたものを供試材として、粒界硫化挙動に及ぼす炭化物析出の影響を調べた。その結果、開発合金および AISI 685 とともに、溶体化材の合金は、時効材と比較して、粒界侵食を発生しにくい、時効材は溶体化温度が高いほど粒界侵食が顕著となった。これら粒界硫化挙動は、合金結晶粒界における Cr-rich な $M_{23}C_6$ 型炭化物の固溶/析出挙動に依存し、開発合金は、AISI 685 と比較して、 $M_{23}C_6$ 型炭化物がより高温まで固溶しにくいため、時効時に合金結晶粒界に $M_{23}C_6$ 炭化物が連続して析出しにくい。従って、C 添加量が同程度であれば、炭化物の優先的な硫化が起こりにくく、AISI 685 よりも耐粒界硫化性が優れることが分かった。

第六章では、開発合金を実機ガスエキスパンダタービンへ適用するため、まず、実機サイズのロータディスクを製作し、その強度特性を検討した。その結果、ガスエキスパンダタービンロータとして十分な強度特性を有することが確認できた。そこで、実際に、実機のロータディスクおよび動翼を製作し、いずれも、ガスエキスパンダタービンとして十分な強度特性を有することを確認した後、現在、その性能試験を行っており、良好な結果が得られている。

第 7 章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	成田 敏夫
副査	教授	瀬尾 眞浩
副査	教授	高橋 英明
副査	教授	大塚 俊明
副査	助教授	黒川 一哉

学位論文題名

石油精製プラント用動力回収タービンにおける 高温硫化腐食の防止に関する研究

近年、ガソリン製造過程で流動接触分解装置の触媒再生塔から発生する排ガスを動力源として電気エネルギーを回収するガスエクスパンダー装置が稼働しているが、Ni 基超合金(AISI685)製の動翼が硫化腐食によって破断する事故例が報告された。本論文は、AISI 685 合金の硫化挙動に及ぼす環境因子(応力, 温度, 時間およびガス環境)および合金元素の影響を明らかにし、その成果を基礎にして耐硫化性に優れた超合金を新しく開発し、実機のガスエクスパンダーの動翼に応用した結果をまとめたもので、全七章から構成されている。

第一章は緒論であり、ガスタービンやボイラなどに見られる Ni 基超合金の高温硫化腐食とガスエクスパンダータービンの高温硫化腐食との差異、および高温硫化腐食の問題点を指摘し、論文の目的と内容について述べた。

第二章では、673~873 K における AISI 685 の硫化挙動を把握するため、実機の雰囲気に含まれる硫黄分圧を基準とし、硫黄分圧を $10^{-7.2} \sim 10^{-0.5}$ Pa に、酸素分圧を $10^{-12.4}$ Pa 以下に制御した $N_2-H_2-H_2S/SO_2-(O_2)$ 混合ガス中で、AISI 685 の硫化挙動に及ぼす温度, 時間, 応力および雰囲気の影響について調査した。その結果、AISI 685 は、Ni/Ni₃S₂ の解離圧以下では、通常の内部硫化を生じるのに対して、それ以上の硫黄分圧では、(Ni, Co) 硫化物の外層/(Co, Cr) 硫化物の中間層/Cr 硫化物の内層/(Cr, Mo, Ti, Al) 硫化物の最内層からなる硫化物スケールを生成することが分かった。さらに、応力負荷条件下では、特に、硫黄分圧が高く、酸素分圧の低い環境では、粒界の選択的な侵食が顕著になることを明らかにした。その粒界侵食は、ほぼ放物線則にしたがって成長した。

第三章では、Cr, Mo, Ti および Al 硫化物が合金/スケール界面に濃縮していることから、硫化腐食にこれら元素が大きな影響を与えると予想し、AISI 685 の硫化挙動に及ぼす合金元素の影響、特に、Ti と Al 添加の影響について詳細に検討した。その結果、AISI 685 の基本組成である Ni-20Cr-13.5Co-4Mo 合金は、873 K ; 硫黄分圧 $10^{-5.5} \sim 10^{-4}$ Pa の H_2-H_2S 混合ガス雰囲気下で、Ti

添加により硫化量が増加し、Al 添加によって硫化量が減少すること、さらに、 10^{-7} Pa で生成する内部硫化層の厚さは、Al 添加量の多い合金ほど薄くなることが明らかにした。Al 添加合金は、合金表面に Al-rich で緻密な硫化物スケールを生成して、 $10^{-5.5}$ Pa 以上では金属イオンの外方拡散を抑制し、 10^{-7} Pa では硫黄の内方拡散を抑制すると結論づけている。

第四章では、前章までに得られた知見を基に、ガスエキスパンダタービンロータへの適用を念頭において、耐硫化性 Ni 基超合金の開発を行っている。実用合金では、耐硫化性に加えて強度特性および加工性が重要となることから、AISI 685 の基本組成に対して Ti を 1.5~2.0 mass%、Al を 2.0~3.0 mass% に変えた 6 種類の合金を試作鍛造し、それぞれの耐硫化性、高温強度特性および熱間加工性を調査した。その結果、Al 添加量の多い合金ほど硫化が抑制され、Ti 添加量が 2% 以下で Al 添加量が 3% 以上の合金では、硫化量およびスケール各層の厚さが AISI 685 の約半分以下となった。しかし、Al 添加量の多い 2Ti-3Al 合金および 1.5Ti-3.5Al 合金は、同時に γ' 析出量が多いため、熱間加工性がやや劣る。従って、強度と加工性、耐硫化腐食性から判断して、1.5Ti-3.0Al 合金が、ガスエキスパンダタービンロータ材として最適であると結論している。硫化腐食量の時間依存性が放物線則に従うと仮定すると、本合金は、AISI 685 よりも、腐食寿命が約 4 倍延伸されることになる。

第五章では、C 量と溶体化温度の差異による合金粒界のミクロ組織に注目し、耐硫化性 Ni 基超合金および AISI 685 合金の耐粒界硫化腐食性について比較検討した。すなわち、C 量のほぼ等しい開発合金と AISI 685 を用い、溶体化材と溶体化後に時効処理を施したもの、および溶体化温度を 1283~1353 K に変えたものを供試材として、粒界硫化挙動に及ぼす炭化物析出の影響を調べた。その結果、開発合金および AISI 685 とともに、溶体化材の合金は、時効材と比較して、粒界侵食が発生しにくい、時効材は溶体化温度が高いほど粒界侵食が顕著になることを明らかにしている。これら粒界硫化挙動は、合金結晶粒界における Cr-rich な $M_{23}C_6$ 型炭化物の固溶/析出挙動に依存し、開発合金は、AISI 685 と比較して、 $M_{23}C_6$ 型炭化物がより高温まで固溶しにくいため、時効時に合金結晶粒界に $M_{23}C_6$ 炭化物が連続して析出しにくいと結論している。従って、C 添加量が同程度であれば、炭化物の優先的な硫化が起こりにくく、AISI 685 よりも耐粒界硫化性が優れることが分かった。

第六章では、開発合金を実機ガスエキスパンダタービンへ適用するため、まず、実機サイズのロータディスクを製作し、その強度特性を検討した。その結果、ガスエキスパンダタービンロータとして十分な強度特性を有することが確認できた。そこで、実際に、実機のロータディスクおよび動翼を製作し、いずれも、ガスエキスパンダタービンとして十分な強度特性を有することを確認した後、現在、その性能試験を行っており、良好な結果が得られている。

これを要するに、著者は耐硫化腐食性に優れたタービン動翼に関する新知見を得たものであり、材料工学と界面制御工学に対して寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。