

(144) 高温高圧下のアンモニアガス雰囲気における各種耐食合金の挙動  
(ステンレス鋼および超合金の高温ガス腐食の研究-I)

日本冶金工業, 川崎製造所 PP1963-1965  
工博 横田 孝三・工博 加藤 正一

○根本 力男

Behavior of Stainless Steel and Other Corrosion Resisting Alloys in Hot and High Pressure Ammonia Atmospheres.

(Study on high temperature gas corrosion on stainless steel and super alloy-I)

Dr. Kozo YOKOTA, Dr. Shoichi KATOH and Rikio NEMOTO

I. 緒言

近時、尿素、青酸、メラミンおよびカプロラクタムなどに関する化学工業において、高温高圧のアンモニアガスを取扱う装置が開発されつつある。Haber-Busch や Casale Process<sup>1)</sup> によるアンモニア転化炉の腐食については、古くから研究され、適材選定試験もすでに行なわれており、ステンレス鋼は優秀な耐食鋼であることが示されている。また、高温高圧のアンモニアガス下における各種耐食合金の挙動についての研究は近年、Inco の研究者<sup>2)</sup> によつてなされ、アンモニアガスによる腐食は Ni 量によつてのみ左右され、Ni 量が 60~70% (重量) を含有する耐食鋼がもつとも優秀な耐食合金であると述べている。例外は AISI 316 ステンレス鋼にみいだされ、著しい腐食度を示した。純ニッケルも耐食性は悪かつた。しかし、その理由は不明であると報告している。たまたまある化学会社でメラミン合成のため、高温高圧アンモニア加熱管としてステンレス鋼を使用したところ、異外に腐食度が大きく使用に耐えられなかつた。われわれはこの事故を契機に、各種市販耐食合金のプラント試験を行ない、その適合性を追求するとともに、経済的に安価な耐窒化鋼の開発を試みた。その結果、耐窒化性は Ni 量のみでなく、Ni と Cr の相対量に依存することが認められた。高ニッケル・ステンレス鋼(Incoloy や Carpenter Steel など) は必ずしも耐食性はよくない。一方、純ニッケルは最高の耐食性を示した。すなわち、ニッケル基耐食合金の高温高圧アンモニアガス下における挙動は、Inco の実験結果と一致するが、各種ステンレス鋼や純ニッケルの挙動については異なつた結

果をえた。また、各種ステンレス鋼上に生成される窒化物は単純な  $\gamma$ -CrN でなく、高窒素含有の構造不明の窒化物であつた。また、試作鋼は 25Ni-5Cr-1.5Cu が耐食性よく、経済的に安価な耐食鋼であるという結論がえられた。

II. 研究方法および供試材

供試材を Table 1 に示す。試片はいずれもを板材を使用し、窒化試験の方法はパイロット・プラントのアンモニア加熱炉出口の配管に接続した高压容器の中に各試片をならべ、加熱炉試験条件はつぎのように保たれる。

|         |           |
|---------|-----------|
| 温度      | 400~420°C |
| 圧力      | 95~105 気圧 |
| アンモニア流量 | 30 kg/hr  |
| アンモニア流速 | 88cm/sec  |

試験は数次にわたり行なわれ、試験時間は 135 hr, 400 hr, 535 hr, 765 hr および 1481 hr ごとに試片を取出して調べた。

III. 試験結果

1) 侵食度 (Corrosion rate)

試験片は窒化により重量増加を示すので、緻密な窒化層を形成する試片については、重量増加をもつて腐食度を評価した。各種オーステナイト・ステンレス鋼からニッケル基合金および純ニッケルにいたる実用市販合金についての窒化増量を Fig. 1 に示す。Ni 含有量に比して Cr の多い合金すなわち、AISI 304 や 316 などの侵食速度は直線的な増加を示すが、Ni 基合金や Ni 高合金は複雑な放物線側にしたがって進行する。

Table 1-1. Chemical compositions of materials comprising rack

| Sign | Material    | Corresponding alloy | Major composition                               |
|------|-------------|---------------------|---|
| 1    | NAS 8 L     | SUS 28              | 19Cr-11Ni-Fe balance                            |
| 2    | NAS 8 X     | SUS 43              | 17Cr-12Ni-Fe balance                            |
| 3    | NAS 84 L    | SUS 33              | 17Cr-14Ni-2Mo balance                           |
| 4    | NAS 84 S    | SUS 32              | 17Cr-14Ni-2Mo balance                           |
| 5    | NAS 85 L    | SUS 36              | 18Cr-14Ni-2 <sup>Mo</sup> <sub>Cu</sub> balance |
| 6    | NAS 305     | Carpenter 20        | 20Cr-30Ni-3 <sup>Mo</sup> <sub>Cu</sub> balance |
| 7    | NAS H 30 E  | Incoloy T           | 20Cr-35Ni-Fe balance                            |
| 8    | NAS 60 B    | Hastelloy B         | 67Ni-28Mo-5Fe                                   |
| 9    | NAS 60 C    | Hastelloy C         | 15Cr-64Ni-16Mo-5Fe                              |
| 10   | NAS 605     | Illium R            | 21Cr-64Ni-16Mo-5Fe                              |
| 11   | NAS H 70    | Inconel             | 15Cr-70Ni-5Fe                                   |
| 12   | Pure Nickel |                     | 99.5% Ni  |
| 13   | NAS 175 M   |                     | 10Cr-20Ni-4 <sup>Mo</sup> <sub>Cu</sub> Fe bal  |
| 14   | NAS 20      |                     | 25Cr-20Ni-Fe balance                            |
| 15   | NAS 204     |                     | 25Cr-22Ni-2Mo-Fe bal                            |

Table 1-2. Chemical compositions of new alloys.

| Sign | New materials     | C     | Si   | Mn    | P     | S     | Ni    | Cr   | Others             |
|------|-------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|--------------------|
| A    | 21 Ni-10Cr-3.2 Cu | 0.055 | 0.26 | 1.49  | 0.003 | 0.007 | 21.16 | 9.99 | Cu 3.18            |
| B    | 21 Ni-8 Cr-1.5 Nb | 0.056 | 0.22 | 0.94  | 0.003 | 0.007 | 20.96 | 7.96 | Nb 0.67            |
| T    | 21 Ni-8 Cr        | 0.055 | 0.73 | 0.69  | 0.003 | 0.006 | 20.88 | 7.50 | —                  |
| M    | 25 Ni-5 Cr-0.5 Nb | 0.050 | 0.29 | 0.98  | 0.003 | 0.007 | 24.85 | 5.13 | Nb 0.53            |
| S    | 25 Ni-5 Cr-1.5 Cu | 0.081 | 0.90 | 0.006 | 0.005 | 0.006 | 24.54 | 4.91 | Cu 1.34<br>Nb 0.75 |
| O    | NAS MA 25         | 0.01  | 0.06 |       | tr.   |       | 25.5  | —    | Ti 1.5<br>Al 0.25  |

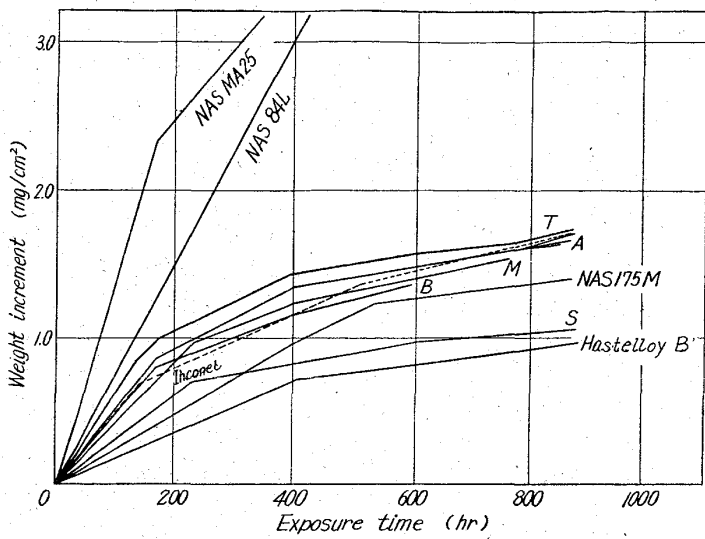


Fig. 1. Amount of nitriding in hot ammonia atmosphere.

2) 検鏡試験 (Metallographic examination)

AISI 304, 316, 321 および Incoloy T などの合金上に生成される窒化物は、機械的に簡単にはくりする脆弱層であり、ほとんど保護性を有していないが、Inconel や Hastelloy B およびクロムを含むニッケル高合金 (25Ni-5Cr や 20Ni-10Cr など) は、緻密な保護性のある窒化物を生成する。しかし、Cr を全然含まない 25Ni-Fe 合金は緻密な窒化物を形成するが、侵食は著しく大きい。(Photo. 1a, 1b に 25Ni-Fe と 25Ni-5Cr-1.5Cu-Fe の合金の窒化層を示す)

3) X線回折試験

表面生成物 (窒化物) の構造を決定するため X 線回折を行なった。AISI 304 や Incoloy 鋼などに生成される簡単にはくりする脆弱な窒化物は構造不明であったが、Hastelloy B には d-MoN が、Hastelloy C には  $\gamma$ -CrN が認められた。また、25Ni-Fe 合金には  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N のみが、25-Ni-5Cr-1.6Cu-0.5X 合金には  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N と構造不明の窒化物 2 種類確認された。その他ニッケル基合金を長時間試験すると、ステンレス鋼などに生成される窒化物とは異なつた種類の構造不明な窒化物が現われた。Fig. 2 に X 線回折像を示した。

4) 分析結果

構造不明な窒化層を機械的にはくりして化学分析し、窒素を定量したところ、窒素は 11~13% (重量%) と

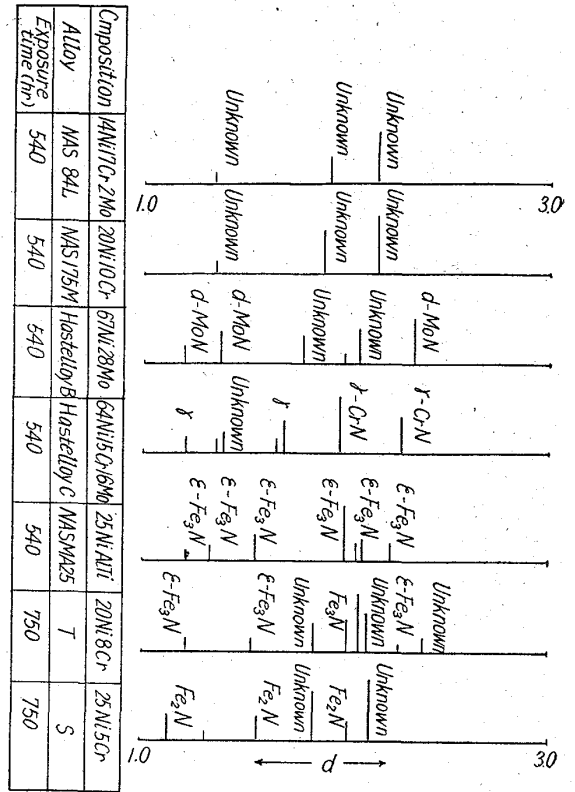


Fig. 2. X-ray diffraction pattern.

非常に多かつた。この窒化物の組成は M<sub>3</sub>N<sub>2</sub> なる型のものと推定される。

IV. 結 言

以上の結果によると、400~420°C, 95~105 気圧のアンモニア雰囲気中におけるステンレス鋼の窒化には従来、文献に報告されている Haber-Busch や, Casale Process の Converter の腐食挙動とかなり異なつてゐることが認められた。高ニッケル・ステンレス鋼の耐食性は必ずしもよくない。25Cr-20Ni や Carpenter 20, Incoloy T などは、18-8 ステンレス (304) と同じ位の侵食度を示す。ニッケル基合金の耐食性は文献とよく一致し良好である。しかし、鉄基ニッケル高合金 (25Ni-Fe balance) は Cr が入らないとかなり大きな侵食度を示す。Cr が数% 含有するこれらの合金の耐食性はかなり良好で、Incoloy や Hastelloy C に匹敵する。試験結果を詳細にまとめると、つぎのような結論がえられる。

- (1) ニッケル量が高いほど耐食性がよい。純ニッケルが最高の耐食性を示す。
- (2) クロム量の低いほど耐食性はよくなる。ただし生成窒化物が保護膜の役目をするには、ある程度 (5~10%) の Cr を必要とする。
- (3) ステンレス鋼の窒化機構はいずれも同じで、生成物は容易にはくりされるポロポロの窒化物 (構造未知, M<sub>3</sub>N<sub>2</sub> type) である。ニッケル量が高くと、相対的にクロム

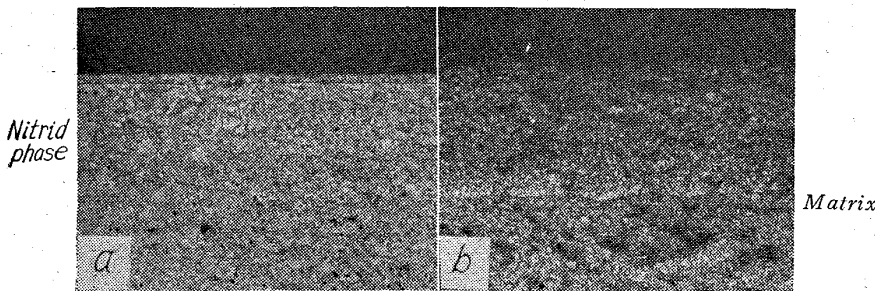


Photo. 1. High temperature corrosion of alloys by ammonia gas. Exposure; 765 hr at 400°C.

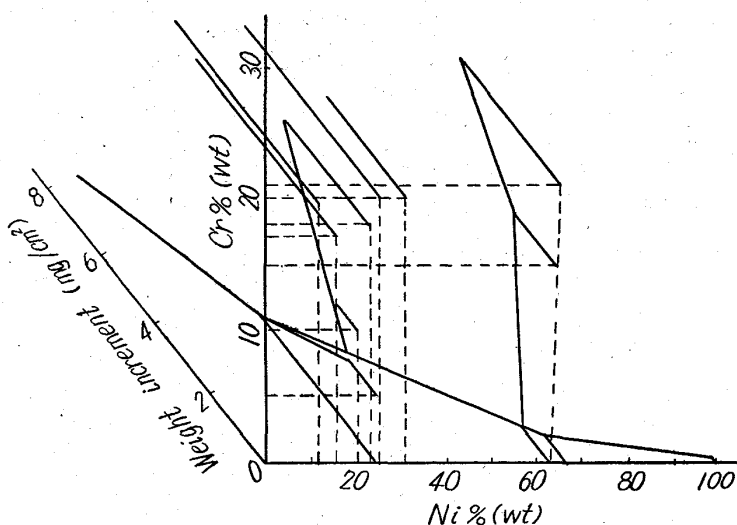


Fig. 3. Effect of chromium and nickel on nitriding in hot Ammonia atmosphere.

含有量の大きい鋼種は耐食性がよくない。

(4) ニッケル基合金の窒化合金はステンレスの場合と異なり耐食性がよい。Hastelloy C は  $\gamma$ -CrN の緻密層を生成した耐食性がよい。Hastelloy B は d-MoN の緻密層を生成し、耐食性はさらによくする。長時間試験すると構造不明の窒化物が現われるが、緻密層のためステンレスのごとく耐食性は劣化しない。

(5) 鉄基ニッケル高合金の窒化機構はステンレスの窒化機構と似ているが、Cr 量のはるかに低いいため表面に緻密な保護性のある窒化物を生成し、耐食性は良好である。Hastelloy C や Inconel に匹敵するほどの耐食性を示す。

(6) 銅の効果もある程度認められた。1.5% 程度の銅が入ると耐食性は向上する。

#### V. 考 察

ステンレスおよびニッケル基合金の高温高压アンモニアガス腐食が、Cr と Ni 量の変化によつてどのように変化するか Fig. 3 に示す。これによると Cr が多くなると侵食度は大きくなる。一方鉄基ニッケル高合金（試作鋼）は Cr をある量添加しないと侵食を抑制することができない。すなわち、生成窒化物が保護性を有するためには、Cr または Mo を必要とすることが認められた。しかし、あまり Cr 量が增大すると、生成窒化物の母材との密着性が劣化するため侵食が増加するものと思われる。次に窒化機構であるが、アンモニアガスによる腐食は、アンモニアガスの分解によつて生じる活性窒素（または原子状窒素）の活性吸着および拡散によつて生じる。ステンレス鋼および鉄基ニッケル鋼のアンモニアガス腐食生成物は、Fe-Ni 系状態図によつて基礎的に知ることができる。この状態図によると、窒化温度が 400°C 程度で窒素が 30%（原子%）以上固溶すると、相当複雑な相が現われるようである。窒素固溶量の増加にともない Fe-窒化物は  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N $\rightarrow$  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N $\rightarrow$  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N へと変化する。構造は cubic structure ( $\gamma'$ ) から hexagonal structure ( $\epsilon$ ) へ、さらに orthorhombic structure ( $\xi$ ) と変化する。このときの窒素固溶量は

11.1% (Weight %) に達する。今回のプラント試験でえられた窒化物は、窒素を 11%~13% 含有するにもかかわらず、X 線回折でこの  $\xi$ -相は認められず、全く構造不明の窒化物がえられた。おそらくこの  $\xi$ -相に近い窒化物と考えられる。一方ニッケル基合金の短時間試験では、 $\gamma$ -CrN や d-MoN などの緻密な窒化層を生成するが、長時間試験するとステンレス鋼とは異なつた構造不明な窒化物が現われる。少量含まれる鉄が Cr や Mo の窒化物を通して、次第に外方へ拡散して表面に Fe の窒化物を形成する結果だと思われる。

最後に本研究は日産化学工業株式会社富山研究所との共同実験により成つたもので、本実験に関し、終始熱意ある御協力を賜つた日産化学工業株式会社富山研究所長をはじめ、村田研究室長ならびに小久保研究員に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) International Nickel Company Inco, Materials Protection, 19 (1962) July.
- 2) J. J. MORAN, J. R. MIHALISIN and E. N. SKINNER: Corrosion, 17 (1961), 191 t.

669/10:620,172,251,225:669,786

#### (145) 低炭素鋼の高温強度におよぼす窒素の影響について

住友金属工業, 中央技術研究所 No.64307  
工博 三好 栄次・行俊 照夫  
○岡田 隆保

#### Some Effects of Nitrogen on High Temperature Strength of Low Carbon Steels. PP1965~1968

Dr. Eiji MIYOSHI, Teruo YUKITOSHI and Takayasu OKADA

#### I. 緒 言

低炭素鋼の高温強度のバラツキの主因が脱酸法にあることが明らかにされて以来、鋼中の N と Al の高温強度におよぼす影響について多数の研究が行なわれ<sup>1)~7)</sup>、もつとも一般的に支持されている結論として、1) 低炭素鋼の高温強度は固溶窒素の影響を大きく受ける。2) Al 添加の作用は、Al が地鉄中に固溶する N と結合して、AlN 化合物を形成し、固溶窒素量を減少することによる。3) したがつて、Al と N が共存する場合の高温強度は

$$'active N' = Total N - (N as AlN)$$

で求められる 'active N' によつて決定されること、が得られている。

しかし、従来の実験の多くは N 量が通常の溶解に含まれる範囲、(すなわち約 0.01% 以下) に限定されており、N を多量に添加した場合の影響についての報告は少ない。このため、0.01% 以上の N の影響とくに N と Al が共存する場合の強度への影響は十分に明らかであるとはいえない。そこで N と Al のさらに広い領域で種