

(692) 石炭ガス化雰囲気における金属材料の高温腐食

日立 日立研 ○岡田道哉、宇佐美賢一、森本忠興、小倉慧

1. 緒言 石炭ガス化のプロセス環境は、CO、H₂に富む還元性雰囲気であり、さらに微量の硫化水素を含むことから、金属材料の高温腐食が懸念されている。これまでも、Perkins*ほか多くの研究者によって、既存の耐熱材料の多くは耐食性の点に問題があることが指摘されているが、その腐食挙動については不明な点が多い。そこで本研究では、石炭ガス化雰囲気における金属材料の高温腐食を解明するための基礎的検討として、模擬石炭ガス化雰囲気中において各種既存材料の腐食挙動を比較し、その結果を熱力学的に考察した。

2. 実験方法 実験には高温高压ガス腐食試験装置を用い、雰囲気はH₂:24%, CO:18%, CO₂:12%, CH₄:6%, H₂S:0.5%, Bal.H₂O (vol%)とし、圧力3MPa、温度473~1123Kとした。試験片は、25mm×20mm×6mmとし、エメリー紙で#800まで研磨し実験に供した。試料には、炭素鋼(SM41)、低合金鋼(2.25Cr-1Mo)、フェライト系ステンレス鋼(SUS405)、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304, SUS310S)、さらにNi基合金(IN600, IN690)、Co基合金(Stellite 6K)を用いた。試験時間は100時間とし、腐食量の評価は試験終了後、腐食表面の断面観察によって行った。

3. 実験結果 Fig.1は、腐食量の温度依存性を示す。合金の耐食性は含有するCr量に依存し、Cr量が高いほど耐食性は向上する傾向にある。また、同程度のCr量であれば、Ni基、Fe基、Co基の順に耐食性は良くなるが、Ni基合金は、約800K以上で著しく腐食される。実験終了後の腐食表面の断面EPMA分析結果によると、いずれの温度においても腐食は硫化と酸化が主体であり、浸炭は認められなかった。

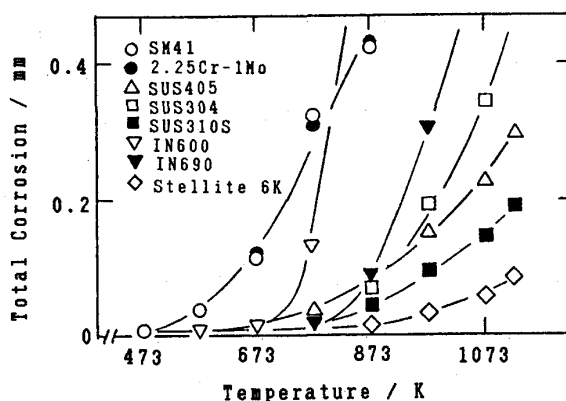


Fig.1 Effect of temperature on the total corrosion of alloys

4. 考察 石炭ガス化雰囲気中での腐食挙動を明らかにするために、雰囲気中の酸素、硫黄ポテンシャルをNewton-Raphson-Brinkley法によって得た。さらに、耐熱合金のbase metalであるFe, Ni, Co及び基本的な合金元素であるCr, Al, Ti, Siと酸素、硫黄ポテンシャルの関係を示す相平衡図を作成し、各合金元素の腐食挙動を熱力学的に検討した。その結果を要約すると以下の通りである。

(1) Fe, Ni, Coはいずれも石炭ガス化雰囲気中で熱力学的には硫化物を生成する。とくに、Ni硫化物は約600℃以上で溶解する。一方、Coは硫化に必要な硫黄ポテンシャルが最も高く硫化されにくい。したがって、熱力学的に予測される耐食性序列は、Ni>Fe>Coとなり実験結果と定性的に良く一致する。

(2) Cr, Al, Ti, Siはいずれも石炭ガス化雰囲気中で熱力学的には酸化物を生成するが、Cr酸化物はAl, Tiの酸化物に比べてあまり安定でない。一方、Al, Ti, Siは、還元性といわれる石炭ガス化雰囲気中でも十分に安定な酸化物を生成し得る。したがって、石炭ガス化雰囲気中での合金の耐食性向上には、Al, Si等の添加あるいはコーティングが有効であると考えられる。

本研究は、新エネルギー総合開発機構の委託により行ったものである。

(*) R.A.Perkins : DOE Rep AP-2394 (1982), p17.0.