

## 論 文

石炭ガス化雰囲気における金属材料の  
高温腐食

岡田 道哉\*・宇佐美 寛一\*・森本 忠興\*

High Temperature Corrosion of Alloys in a Simulated Coal Gasification  
Atmosphere

Michiya OKADA, Ken'ichi USAMI and Tadaoki MORIMOTO

## Synopsis :

The corrosion resistance of commercial grades stainless steels, Fe-base, Ni-base, and Co-base alloys and that of the pack coated alloys with Cr, Al, or Si were investigated in a simulated coal gasification atmosphere in the temperature range of 200 to 850°C for 100 to 500 hours. Fe- and Co-base alloys and high Cr (>20%) stainless steels exhibited good corrosion resistance to sulfur attack. Ni-base alloys were rapidly sulfurized above 600°C. Pack aluminizing of alloys with high Cr was the most effective in improving the resistance to sulfidation attack comparing with pack chromizing and pack siliconizing. In order to clarify the effects of alloying elements to sulfur attack, additional experimental heats in which the content of Cr, Ni, Co and Al was individually changed were examined in the same corrosive condition. Addition of Cr, Co or Al to Fe-Cr alloys was effective against sulfidation. It was observed that addition of 2 to 3% of aluminum to Fe-Cr or Fe-Cr-Ni alloys promoted the formation of protective oxide scale. A discussion was made on the effect of these alloying elements in Fe-base alloys on the corrosion behavior in the coal gasification atmosphere.

**Key words :** corrosion ; corrosion resistance ; oxidation ; stainless steel ; alloying element.

## 1. 結 言

1970年代の石油危機を契機として、石油代替エネルギー技術の開発が進められている。中でも、石炭のガス化はプロセス制御技術及び装置化技術が石炭液化に比べて簡明であるほか、経済的かつ高効率なシステム化が可能のため、その商業化時期は比較的早いと期待されている。米国では、天然ガス代替資源として石炭のガス化がいち早く取り上げられ、装置材料についても種々の関連データ及び知見が蓄積・公表されている<sup>1)~3)</sup>。

このような背景の中で、筆者らは石炭ガス化装置材料の評価・選定を目的とする国の委託研究に参画する機会を与えられた。研究着手に当たり、上記先進技術を調査した結果、研究課題としては、石炭ガス化装置材料の中で、材料的に対応が難しく、かつ既存の化学装置とは比較的特異なプロセス環境であるガス化炉内構成材料の、高温高压還元性雰囲気下でのガス腐食現象を取り上げることとした。この種の研究は既に一部で行われているが<sup>4)~10)</sup>、合金中の主要成分であるCr, Ni, Co等、個々の元素が腐食に及ぼす影響については必ずしも明らかで

ない。本研究では、まず、模擬石炭ガス化雰囲気中での市販耐熱合金の腐食挙動を実験室的に検討した。次に、個々の主要合金元素の含有量を単独に変化させた一連のFe基合金を溶製し、腐食挙動に及ぼすそれらの効果を検討した。さらに、得られた実験結果を主として熱力学的側面から考察した。

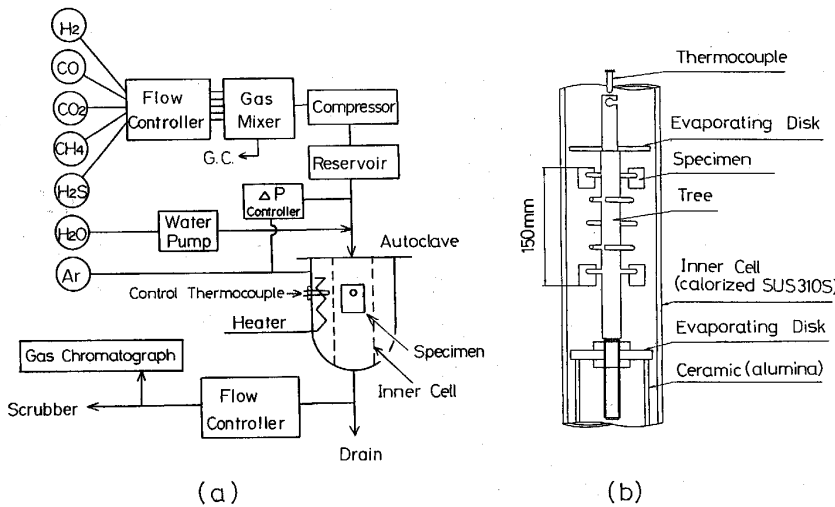
## 2. 実 験

## 2.1 高温高压ガス腐食試験装置

Fig. 1 (a) は、本研究のために新たに設計・製作した高温高压ガス腐食試験装置の構成である。装置の設計に際し、HOWES ら<sup>8)</sup>の報告を参考にした。試験槽内で模擬石炭ガス化雰囲気を実現させる方法は以下のとおりである。まず、単体ガスボンベからマスフローコントローラーを経て所定組成の低压 (9 atm) の混合ガスとし、ガス圧縮機及び蓄圧器により 100 atm の乾燥高压ガスを作成した。腐食試験槽は、その内部に気密性の内筒セルを設けた内熱式オートクレーブである。セル外面に近接して上、中、下の三段に分割巻きした発熱体を配置し、低熱容量の断熱材をセルの外部空間に充填した。セル内部に

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 11 月 7 日受付 (Received Nov. 7, 1986)

\* (株)日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1 Saiwai-cho Hitachi 317)



(a) Gas supply system (b) Specimen assembly  
 Fig. 1. Schematic drawing of the high temperature corrosion test apparatus.

において腐食性の高い高温高压ガスを安全に流通させるためには、セルに外的応力を作用させない工夫が必要である。本装置では、オートクレーブの後流にマスフローコントローラーを設けることにより、試験雰囲気ガスを一定速度でセル内部から排出する一方、試験圧力に設定した Ar ガスを試験槽と内筒セルの間に封入し、内筒セル内外の差圧 ( $\Delta P$ ) が 1 atm を超えないように差圧制御弁を駆動させる構成とした。なお、試験雰囲気ガスへの水蒸気の添加は、高压定量ポンプにより、設定されたモル数の蒸留水をセル内に圧入し、Fig. 1 (b) に示すように内筒セル内の試験片ツリー上下の蒸発皿で気化させることよって行った。試験槽後流でこの水分は凝縮水として回収し、ガス中の水分添加量を検定することができる。内筒セル内部試験空間の温度分布は、上下方向の均熱性が最も劣る高温かつ高压状態 (1000°C, 30 atm) においても、設定試験温度  $\pm 15^\circ\text{C}$  以内であり、本報の試験条件範囲 (最高 850°C, 30 atm) では  $\pm 5^\circ\text{C}$  以内であった。

2.2 実験方法

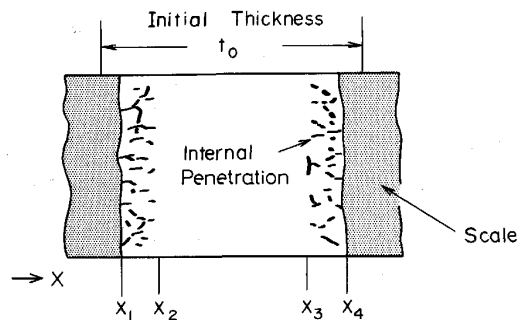
Table 1 はガス腐食試験における雰囲気ガスの組成及び試験条件とその範囲を示す。試験雰囲気ガス組成として MPC-CGA を選んだのは次の理由による。第1に国内の石炭ガス化プロセスは、各種ガス化方式についてプロセス技術の開発段階にある。そのため、ガス化炉内雰囲気についても現状では未決定と考えられる。第2に、米国の材料研究では MPC-CGA が広く採用され、既に相応のデータ蓄積がある。本研究で得られるデータ、知見についてもそれらと比較しうることを望ましい、などである。

試験中のガス流量はセル内の試験片取付空間 (上、下蒸発皿の間) を 30 atm の加圧状態で 2.6 回/h 置換さ

Table 1. Test conditions.

Gas composition (MPC-CGA)* (vol%)		Pressure : 30 atm
H <sub>2</sub>	24	Temperature : 200~850°C
CO	18	
CO <sub>2</sub>	12	Duration : 100~1000 h
H <sub>2</sub> O	Bal.	
H <sub>2</sub> S	0, 0.1, 0.5 or 1.0	Gas flow rate : dry : 100NI/h wet : 167NI/h
CH <sub>4</sub>	6	

\* Standard gas composition of high calorie-simulated coal gasification atmosphere, authorized by Metal Properties Council in the U.S. for studying gasifier materials (MPC-CGA).



$$\text{Scaling loss}/D_S : (t_0 - |x_1 - x_4|)/2$$

$$\text{Internal penetration}/D_P : (|x_1 - x_2| + |x_3 - x_4|)/2$$

$$\text{Total corrosion}/D_T : D_T = D_S + D_P$$

Fig. 2. Schematic cross section of corroded specimen.

せ得る値である。最大の腐食性化学種と考えられる H<sub>2</sub>S 濃度は、この流量で実質的に変化しないことを別途確かめた。

試験片は、市販鋼については受入状態の素材から、25 × 20 × 6 mm の板状試料に切削加工した。実験溶製鋼については後述する。素材表面は研削により約 0.1 mm 除去した後、エメリー紙で # 800 まで研磨して脱脂洗浄後、質量及び寸法測定を行って実験に供した。

実験は、試験片をセットし、セル内を 10<sup>-2</sup> torr まで

排気した後、乾燥状態の雰囲気ガスを封入して炉を加熱した。H<sub>2</sub>Oの添加及びガス流通は設定温度に昇温したのち行つた。試験終了後、外観観察による腐食スケール生成状態の観察、記録、質量測定を行い、さらに板厚方向断面を研磨し、10<sup>-3</sup> mmまで読み取れる微動ステージ付光学顕微鏡によつて腐食量測定を行つた。Fig. 2は腐食試験後の試験片断面模式図であり、腐食量の測定法及び定義を示す。

### 3. 実験結果

#### 3.1 予備実験

本研究で目的とする試験研究に先立ち、開発した腐食試験装置及び試験方法によつて得られる腐食試験データの信頼性を調べるため、若干の予備実験を行つた。主な項目は、(1)雰囲気ガス組成のセル入口、出口側での変化及び、(2)その時間的変動、(3)温度及び雰囲気圧力の安定性、(4)試験片のツリーへの取付位置、及び(5)試験ロット間による腐食量の差など試験技術の信頼性に関する項目のほか、(6)基本的な腐食性因子(H<sub>2</sub>S濃度、試験温度及び時間、ガス圧力)の影響評価に関する検討である。これらのうち(1)及び(6)以外の項目は、通常の実験で十分容認されうる変動あるいは精度の中にあると考えられたので、それらの結果は割愛する。

(1)項については次の方法によつた。Fig. 1(a)に示したように、セルの入口及び出口側で雰囲気ガスをサンプリングし、ガスクロマトグラフ(GC)によりその組成を求めた。その結果、入口側のガス組成に対し、出口側のガス組成には、一般に若干の変化が認められた。その変化は、試験温度及びガス流速により異なつたが、例えば温度1000°C、ガス流量(wet); 167 l/hの場合、各

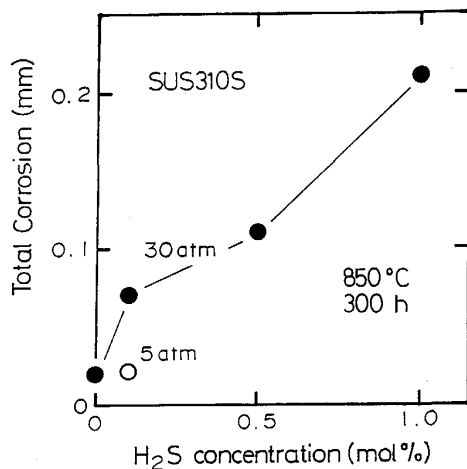


Fig. 3. Effect of H<sub>2</sub>S concentration and test pressure on the total corrosion of SUS310S (850°C, 100 h).

ガスの濃度(dry)はH<sub>2</sub>が38%から45%へ、CO<sub>2</sub>は28%から30%へそれぞれ増加し、COは26%から18%へ、CH<sub>4</sub>は8%から5%へ、H<sub>2</sub>Sは0.25%から0.17%に減少した。後述するが、この変化は熱力学的に妥当なものである。

次に、(6)項のうち試験温度及び時間の腐食挙動への影響については4.2項で述べる。Fig. 3は腐食量に及ぼすH<sub>2</sub>S濃度の影響を、SUS310Sにつき示したものである。また図には圧力効果を併示した。H<sub>2</sub>S濃度の増加により腐食量はほぼ比例的に増加し、若干の圧力効果も認められる。以下の実験では、H<sub>2</sub>S濃度を0.5%、圧力を30 atmと一定にして行つた。なお、H<sub>2</sub>S濃度は、石炭ガス化プラントで想定される値が0.2~0.3%であることを考慮して決定した。

#### 3.2 市販合金の腐食特性

試料には、Table 2に示すフェライト系及びオーステナイト系ステンレス鋼、Fe基合金、Ni基合金、Co基合金、さらに表面処理材として、SUS310SにAl、Cr、Siをパッキンコートしたものをを用いた。

Fig. 4に、850°Cで300 h腐食試験した後の腐食量を示す。

各合金系についてみると、Fe-Cr系のフェライト系ステンレス鋼では、含有するCr量に応じて耐食性が向上する傾向を明瞭に示している。オーステナイト系ステンレス鋼では、20%以上のCrを含む合金が良好である。同様の傾向はFe基の超合金にも見られる。Ni基

Table 2. Chemical compositions of alloys for typical elements.

Alloy		Composition (wt%)			
		Cr	Ni	Co	Fe
Ferritic stainless steel	SUS405	13.73	—	—	Bal.
	SUS430	16.22	0.10	—	Bal.
	SUH446	24.11	0.24	—	Bal.
Austenitic stainless steel	SUS304	18.21	8.79	—	Bal.
	SUS347	17.76	9.43	—	Bal.
	SUS310S	25.28	19.38	—	Bal.
Fe-base alloy	SUH660	15.15	25.44	—	Bal.
	IN800H	19.94	33.69	—	Bal.
	SUH661	20.75	19.78	18.98	Bal.
50Cr-50Ni	IN657	48.37	Bal.	—	0.07
Ni-base alloy	IN617	21.55	Bal.	11.91	1.55
	IN600	15.04	Bal.	—	9.31
	IN690	28.82	Bal.	—	8.98
Co-base alloy	HAY188	21.89	22.42	Bal.	1.55
	S816	19.89	20.11	Bal.	4.43
	STEL6K	29.93	2.57	Bal.	0.14
Coating	SUS310S	Al	*		
		Cr	**		
		Si	***		

\* Calorized at 950°C for 10h (110 μm) \*\* Chromized at 1070°C for 10h (70 μm) \*\*\* Siliconized at 1100°C for 1h (25 μm)

合金は、ほぼ完全にスケール化している。一方、Co 基合金はいずれもほとんど腐食を受けていない。また、コーティング層は Al が最も優れ、次いで Cr, Si の順となつた。

Fig. 5 は、Ni 基を除く各合金の腐食量を含有する Cr 量によつて整理したものである。20% 以上の Cr を含

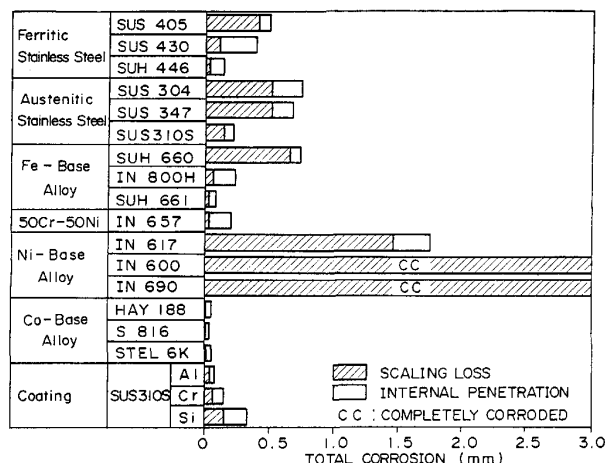


Fig. 4. Total corrosion of commercial alloys in a simulated coal gasification atmosphere (850°C, 300 h).

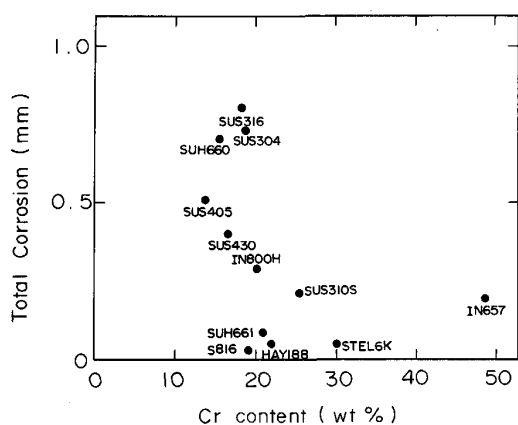


Fig. 5. Effect of Cr content on the total corrosion of alloys (850°C, 300 h).

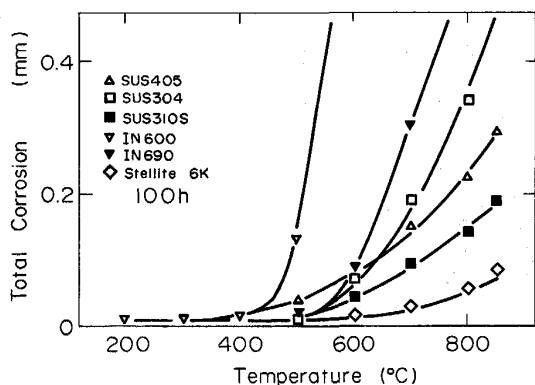


Fig. 6. Effect of temperature on total corrosion of typical alloys.

有する Fe, Co 基合金は石炭ガス化雰囲気中で良好な耐食性を示すことが分かる。

Fig. 6 は、Table 2 の中の代表的な合金の腐食量と温度の関係を示す。試験時間は 100 h である。850°C では著しいスケールリングを起こす Ni 基合金も、500°C 以下では比較的軽微な腐食しか受けない。

以上の実験結果は、供試合金、試験温度、試験時間等に若干の相違があるものの、BLOUGH ら<sup>5)</sup>の報告と定性的に良く一致した。次節では、主要合金成分を調整した実験室的組成の合金によつて、耐熱合金の腐食挙動に及ぼす合金元素の効果をさらに詳細に検討する。なお、腐食表面の顕微鏡観察並びに SEM, EPMA 分析結果からは特に新規な知見は得られなかつた。

### 3.3 高温腐食に及ぼす合金元素の効果

3.2 の結果を総合すると、Cr, Co, Al は石炭ガス化雰囲気での耐食性向上に有効であり、逆に Ni は有害であると推察される。しかし、以上の結果のみでは合金元素効果の定量的な把握は困難である。そこで、Table 3 に示す合金を実験室的に溶製し、腐食に及ぼす合金元素の効果をさらに検討した。

供試材は Fe をベースとし、Cr 量を変化させた Fe-Cr 系、Ni 量を変化させた Fe-30Cr-Ni 系、Co 量を変化させた Fe-30Cr-20Ni-Co 系、さらに Al 量を変化させた Fe-30Cr-Al 系、Fe-25Cr-20Ni-Al-Ce 系、Fe-18Cr-8Ni-Al-Ce 系である。

各合金は真空溶解炉により 1 kg のインゴットに溶製し、これを鍛造した後、1050°C で 30 min 溶体化処理後試験片を採取した。なお、高 Al 添加合金 (No. 11,

Table 3. Chemical composition of alloys used.

No.	Composition (wt%)							Alloy
	C	Cr	Ni	Co	Al	Ce	Fe	
1	<0.01	9.74	—	—	0.01	—	Bal.	Fe-Cr
2	<0.01	19.58	—	—	<0.01	—	Bal.	
3	<0.01	29.30	—	—	0.01	—	Bal.	
4	0.01	38.53	—	—	0.01	—	Bal.	
5	0.01	49.15	—	—	0.02	—	Bal.	
6	0.01	30.16	19.17	—	0.01	—	Bal.	Fe-30Cr-Ni
7	0.01	29.74	28.98	—	0.01	—	Bal.	
8	0.01	29.67	39.48	—	0.04	—	Bal.	
9	0.01	30.00	—	—	2.39	—	Bal.	Fe-30Cr-Al
10	0.01	29.86	—	—	4.99	—	Bal.	
11	0.02	29.94	—	—	9.98	—	Bal.	
12	0.01	30.02	—	—	13.97	—	Bal.	
13	0.02	29.90	20.00	9.87	0.05	—	Bal.	Fe-30Cr-20Ni-Co
14	0.01	29.90	19.28	19.82	0.06	—	Bal.	
15	0.01	29.76	19.00	29.83	0.06	—	Bal.	
16	0.01	30.08	19.47	39.95	0.20	—	Bal.	
17	0.01	28.50	19.36	—	0.08	0.058	Bal.	Fe-25Cr-20Ni-Al-Ce
18	0.01	25.78	20.32	—	2.31	0.045	Bal.	
19	0.01	24.85	20.28	—	4.78	0.208	Bal.	
20	0.01	17.85	8.19	—	0.08	0.156	Bal.	Fe-18Cr-8Ni-Al-Ce
21	0.02	18.24	8.19	—	2.30	0.011	Bal.	
22	<0.01	18.21	8.00	—	4.75	0.182	Bal.	

12) は鍛造が困難であり、試料を採取できなかつたので除外した。

Fig. 7 に腐食量と Cr, Ni 及び Co 含有量の関係を示す。Fe-Cr 合金は、含有する Cr 量が 20% 以上で著しく耐食性が改善されるが、この傾向は Fig. 5 に示した市販合金の結果と定性的に良く一致する。一方、30% と多量の Cr を含む合金においても、Ni 量が 20% を超えると耐食性に悪影響を及ぼすことが分かる。更に、合金への Co 添加は耐食性向上に有効であることが分かる。

Fig. 8 は、30Cr, 25Cr-20Ni 及び 18Cr-8Ni 合金に Al を 2~5% 添加した合金の Al 量と腐食量の関係を示す。各合金とも Al 添加量が増すとともに腐食量は減少し、耐食性を改善する効果が大きい。Cr を同時添加すれば、Al 添加は少量でも耐食性改善に有効である。特に、18Cr-8Ni 合金は、一般に広範囲に使用されている SUS 304 を想定し、それに Al を添加したものである。この Al 添加効果を確認するために、市販の SUS 304 ステンレス鋼に 3% の Al を添加して、通常の SUS 304 とその腐食挙動を比較した。Table 4 に、

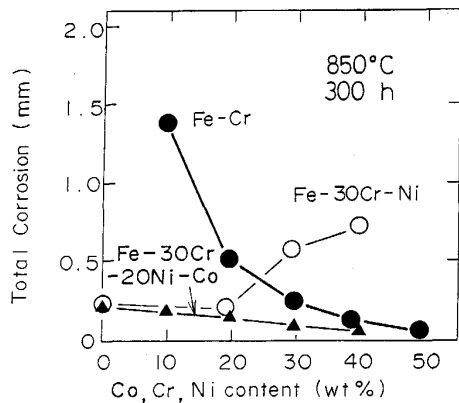


Fig. 7. Effect of Cr, Ni and Co content on the total Corrosion (850°C, 300 h).

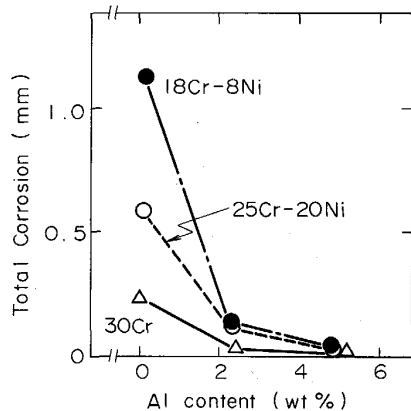


Fig. 8. Effect of Al content on the total corrosion of alloys (850°C, 300 h).

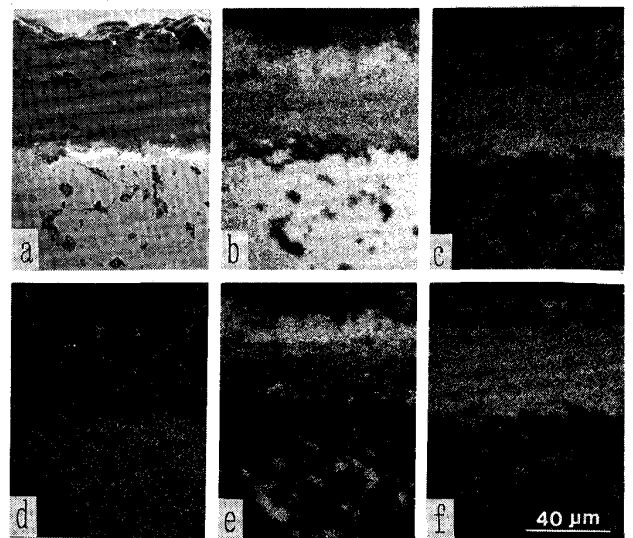
これらの組成を示す。Photo. 1 は、850°C で 100 h 腐食試験後の SUS 304 表面の EPMA 分析結果を示す。スケールの外側は Fe と S に富み、内側は Cr と O に富む構造となつている。スケール内には Ni がほとんど観察されない。また、スケールから合金内部に向かって粒界に沿つた S の侵入が認められ、Cr 硫化物を形成している。

Photo. 2 は、3% Al を添加した SUS 304 表面の EPMA 分析結果を示す。Photo. 1 と比較して、3% Al 添加によつて著しく硫化腐食が抑制されている。スケールの外側は、Fe と S に富み、内側は Cr, Al と O に富む構造となつている。また、Ni はスケール内にはほとんど観察されない。

スケールと合金の界面に着目すると、Fe は Photo. 1, 2 いずれにおいても界面で濃度低下を示し、不連続な分布を示している。一方、Cr は、Photo. 1 では濃度分布に不連続性が見られるが、Photo. 2 では大きな不連続性は見られない。しかし、Al はスケールと合金の界面に濃縮している。Fig. 9 にこの試料表面の線分析結果を示す。3% Al 添加した SUS 304 表面に生成する腐食スケールの最も内側には微量の Al を含む密な Cr

Table 4. Chemical compositions of SUS304 and modified SUS304 with 3% Al used.

Alloy	Composition (wt%)						
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Fe
SUS304	0.071	0.41	1.59	9.80	19.15	—	Bal.
SUS304+3%Al	0.072	0.40	1.49	10.00	19.13	3.02	Bal.



a: BEI b: Fe-K $\alpha$  c: Cr-K $\alpha$   
d: Ni-K $\alpha$  e: S-K $\alpha$  f: O-K $\alpha$

Photo. 1. SEM photograph and X-ray images of the cross section of SUS304 corroded at 850°C for 100 h.

酸化物層が形成され、硫化腐食が抑制されている。

なお、今回の実験では、Al 添加による耐食性改善効果が著しく、Table 3 の No. 9~11, No. 17~22 及び Table 4 の各合金の腐食スケールの比較において、Ce の効果を確認できなかった。

## 4. 考 察

### 4.1 試験雰囲気の特性

3.1 節でのべたように、試験槽出口の雰囲気ガス組成

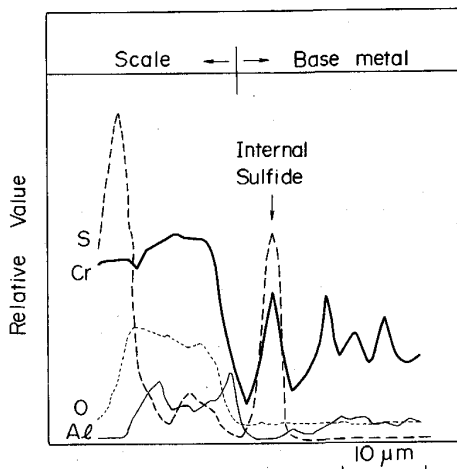
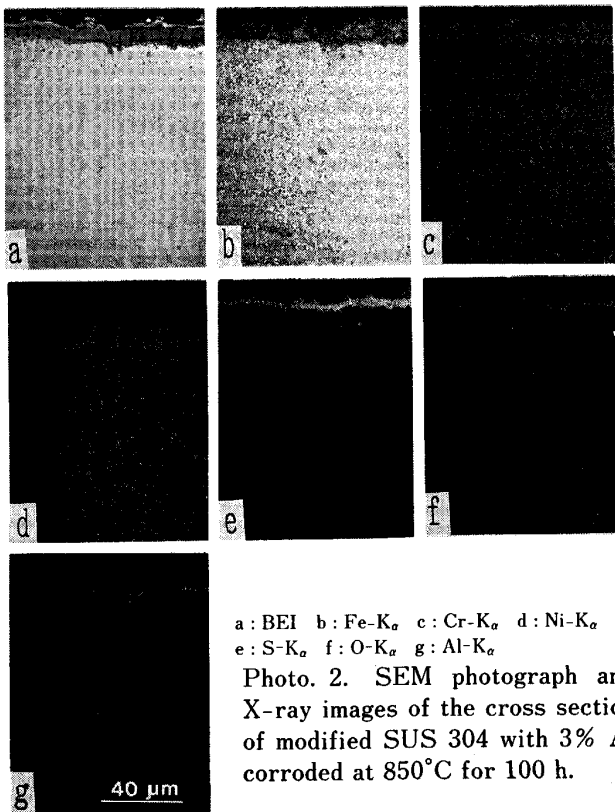


Fig. 9. EPMA profiles of the scale formed on modified SUS304 with 3% Al after 100 h at 850°C.

は入口ガス組成とかなり異なる。これは、所定の温度に昇温された雰囲気ガスが、その温度で反応して新たな平衡に達するためと考えられる。高温腐食を理解するには、このような雰囲気ガスの高温における平衡反応を明らかにしておく必要がある。そこで、Table 1 に示したガス組成を初期値とし、BRINKLEY の方法<sup>11)~14)</sup>を用い、各温度における平衡ガス組成及び腐食因子<sup>†</sup>として酸素、硫黄ポテンシャル ( $P_{O_2}$ ,  $P_{S_2}$ ) を算出した。なお、計算に必要な平衡定数は JANAF のテーブル<sup>15)</sup>から得た。この計算結果から、3.1 節で述べた雰囲気の変化は平衡論的に予測される組成変化と一致することが分かった。Fig. 10 に、雰囲気中の  $P_{O_2}$ ,  $P_{S_2}$  と温度の関係を示す。H<sub>2</sub>S 濃度は 1% である。雰囲気圧の効果も併せて示した。さらに、800°C における H<sub>2</sub>S 濃度の影響を付記した。図から、試験環境は  $P_{S_2}$  が高く  $P_{O_2}$  の低い環境であることが分かる。腐食が顕著に現れる 800°C 以上の高温では  $P_{O_2}$ ,  $P_{S_2}$  に及ぼす雰囲気圧の効果は無視し得る。Fig. 3 では 0.1% H<sub>2</sub>S での圧力効果を示したが、30 atm から 5 atm に圧力が低下すると腐食量は約 1/3 に減少している。これは  $P_{O_2}$ ,  $P_{S_2}$  の低下というよりはむしろ圧力低下が腐食速度に影響していると推察される。一方、腐食量の H<sub>2</sub>S 濃度依存性については、雰囲気中の H<sub>2</sub>S 量の増加による速度論的な寄与だけでなく、 $P_{S_2}$  上昇による効果を考慮する必要がある。Fig. 10 に明らかかなように、H<sub>2</sub>S 濃度が 0.1% から 1% と 1 桁増加すると  $P_{S_2}$  は約 2 桁上昇する。

### 4.2 合金元素効果

各合金元素が腐食挙動に及ぼす影響を理解するには、まず、各元素と雰囲気ガスとの平衡反応及び反応によって生成する最も安定な化合物を知る必要がある。それは、それぞれの元素の金属-酸素-硫黄系相平衡図と雰囲気ガスの  $P_{O_2}$ ,  $P_{S_2}$  を一つ一つ比較することで可能であるが、幾種類もの元素の特性を同時に比較するには不便であり、実際的でない。このような場合には Fig. 11 のように作図することによって各元素の持つ性質を同時に比較することができる。Fig. 11 の横軸及び縦軸はそれぞれ酸素、硫黄分圧の正負を通常の相平衡図とは逆に目盛つてある。また、図中の各点は 800°C でのおのおのの元素

† 石炭ガス化雰囲気における環境側の腐食因子には、 $P_{O_2}$ ,  $P_{S_2}$  のほか炭素ポテンシャル  $a_C$  を考慮する必要がある。しかしながら、実験結果から明らかかなように、腐食は酸化と硫化が主体であり、とくに浸炭等は認められなかつたので除外する。なお、平衡論的には、ガス化雰囲気中で炭化物を安定に生成する合金元素はない。なお、実プラント雰囲気では、これらのほか塩素の効果を検討する必要がある。この問題は別途取り扱うこととし、本報では  $P_{O_2}$ ,  $P_{S_2}$  に限って述べることにする。

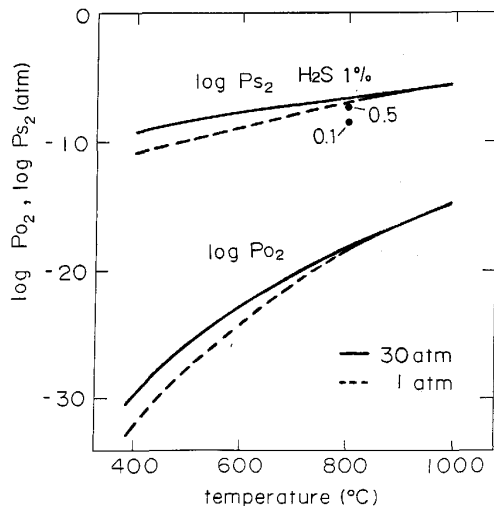


Fig. 10. Variation of oxygen and sulfur partial pressures of CGA with temperature.

の酸化物及び硫化物の酸素、硫黄解離圧の値を示している<sup>16)17)</sup>。図中の縦軸に垂直な破線、直線、点線はそれぞれ、この温度における H<sub>2</sub>S 濃度が 0.1, 0.5, 1% の時の試験雰囲気中の硫黄分圧を示しており、横軸に垂直な直線は雰囲気中の酸素分圧を示している。両者の交点から延びた斜めの線は酸化物と硫化物の境界を示し、その傾きは厳密には生成する化合物によつて各元素ごとに異なるが、化合物を MO, MS とすれば、図に示すような 45° の直線で表すことができる。この図から、H<sub>2</sub>S 濃度 1% の雰囲気ガスは大部分の元素に対して硫化性の環境であることが分かる。注目すべきことに、H<sub>2</sub>S 濃度が 1% から 0.1% と変化することによつて、Fe, Ni をはじめとする主要な合金元素に対して雰囲気が硫化性から酸化あるいは還元性へと変化する。すなわち、硫化腐食に対して穏やかな環境になる。この意味において、H<sub>2</sub>S 濃度が 1% から 0.1% にわずか 1 桁変化することが、石炭ガス化雰囲気における材料の腐食挙動に大きな影響を及ぼすと考えられる。

以下、各合金元素効果を実験結果と比較しながら考察する。

(1) Ni: Ni 基合金の耐食性が Fe 基及び Co 基合金に比べて劣ること、また、Fe 基合金へ Ni を添加すると耐食性が低下する原因は、雰囲気ガスと Ni が反応して低融点の Ni 硫化物を生成し、保護性皮膜の形成を妨げ、耐食性を低下させるためと思われる。本試験雰囲気 (0.5% H<sub>2</sub>S) での 800°C における純 Ni の安定相は、Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の共晶反応によつて生ずる溶融相である。このことは、Ni 基合金試料にしばしば観察される液滴状のスケールをよく説明できる。

(2) Co: Co 基合金が良好な耐食性を示すこと及び

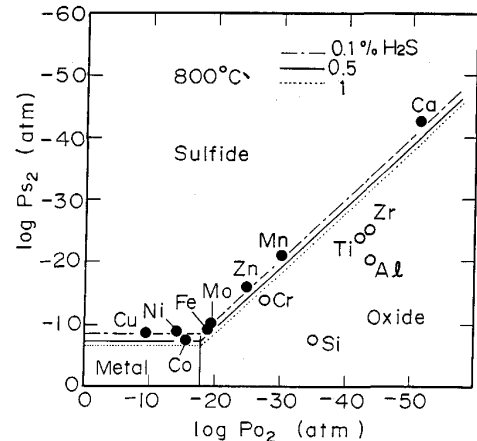


Fig. 11. "Reciprocal" phase stability diagram for various pure metals at 800°C. The circles represent the dissociation pressures for each pure metal. The line perpendicular to the axis of abscissa indicates the equilibrium partial pressure of oxygen and the lines perpendicular to the axis of ordinate indicate the equilibrium partial pressure of sulfur in the MPC-CGA. Corresponding to the change of the partial pressures of the atmosphere, the lines (metal/oxide/sulfide boundary) will shift.

Fe 基合金への Co 添加が耐食性向上に有効であることを示したが、この原因は従来明らかにされていない。硫黄解離圧の点からみると、Co は Fe よりも硫化物を形成しにくい元素である。従つて、腐食皮膜の内側など試験雰囲気よりわずかに P<sub>S<sub>2</sub></sub> が低下した箇所における硫化が進行しにくいと思われる。さらに、皮膜の性質、高い Cr 含有量等が相乗して Co 基合金の耐食性を高めていると推察する。

(3) Cr: 石炭ガス雰囲気中で良好な耐食性を得るには、少なくとも 20% 以上の Cr が必要であることが、先に述べた一連の実験により示されたが、この原因としては、緻密な Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜を形成するには、Fe, Co 基においては少なくともこの濃度の Cr が必要なことを示している。また、熱力学的にみると、Cr は石炭ガス化雰囲気において酸化物を生成し得るとはいうものの、雰囲気中の酸素、硫黄ポテンシャルは Cr の酸化/硫化境界のやや酸化側に位置しており、腐食皮膜の内側など、酸素ポテンシャルが局所的に低下している箇所でも硫化を起こしやすい。これは、Photo. 1 における Cr の選択的な内部硫化の原因の一つと考えられる。

(4) Al: Fig. 10 に示したように、Al は雰囲気中のわずかな変動に対しても極めて安定な酸化物を形成し得る。このことが、Al を添加することによる耐食性改善効果の一因と考えられる。さらに、Al を添加すると生成する酸化物がち密となることも重要である。Photo. 1, 2

を比較すると、皮膜直下での硫化物の形態から、Al 添加 SUS 304 表面に生成する酸化物が、合金/スケール界面における硫黄ポテンシャルを著しく低下させていると推察される。この合金/スケール界面をさらに詳細に分析した Fig. 9 の結果によると、皮膜内部への S の侵入が、微量の Al を含む Cr 酸化物によつて抑制されていることが分かる。Al の存在により、生成する Cr 酸化物がち密となる原因は、いくつか考えられる。その一つは、腐食初期の皮膜形成過程において、酸化物を生成しやすい Al が酸化物の核となつて Cr の酸化を促進し<sup>10)</sup>、ち密な酸化物を形成するという考え方、また、酸素親和力の強い Al の存在によつて、生成する Cr 酸化物が Cr 単独の場合よりも熱力学的に安定化する等のメカニズムが考えられる。

## 5. 結 論

石炭ガス化雰囲気における金属材料の高温腐食評価方法と腐食に及ぼす合金元素の効果を検討した。まず、市販の耐熱材料の腐食挙動を模擬石炭ガス化雰囲気中で評価し、合金を構成する主要成分が耐食性に及ぼす影響について調査した。その結果、Cr, Co, Al は合金の耐食性向上に好ましく、Ni は有害であると推察された。これらの元素の含有量を変化させた一連の Fe 基合金を溶製し、その効果を実験的に明らかにした。その結果を要約すると以下のとおりである。

(1) Cr は合金の耐食性向上に有効である。20%以上の Cr を含有する Fe 基及び Co 基合金は良好な耐食性を示す。

(2) Ni 基合金の耐食性は Fe 基、Co 基に比べ著しく劣る。また、Ni を Fe 基合金に過剰に添加すると耐食性を低下させる。これは、腐食により低融点の Ni 硫化物を生成して腐食を促進するためと思われる。

(3) Co は Fe 基合金の耐食性向上に有効である。この原因は、Co の硫化に必要な硫黄ポテンシャルが Fe よりも高く腐食皮膜の内側などでの硫化の進行が起りにくいことに起因するものと思われる。

(4) Al は、20% 程度の Cr を含む Fe 基合金の耐食性向上に有効である。18 Cr-8 Ni 鋼及び 25 Cr-20 Ni 鋼に Al を 2~5% 添加すると著しく耐食性が改善される。これは、Al 添加によつて、保護性の高いち密な Cr 酸化物の形成が促進され、硫化腐食を抑制するためと推察される。

終わりに、本研究を進めるにあたり、新エネルギー総合開発機構委嘱材料委員会委員各位に研究課題の設定、材料問題の調査研究等について御指導・御助言をいただいた。(株)日立製作所佐々木良一博士、桐原誠信博士には研究推進につき終始御支援いただき、田代賀津次氏、菊地 仁氏には実験を助成していただいた。以上の方々に深甚なる謝意を表します。

本研究は通商産業省のサンシャイン計画の一環として新エネルギー総合開発機構の委託研究を受けて行つたものである。

## 文 献

- 1) Construction Materials for Coal Conversion, ed. by H. M. ONDIK, B. W. CHRIST and A. PERLOFF (1982) [NBS]
- 2) Construction Materials for Coal Conversion Supplement 1, ed. by H. M. ONDIK, B. W. CHRIST, T. R. SHIVES, A. PERLOFF and B. A. BECK (1983) [NBS]
- 3) Construction Materials for Coal Conversion Supplement 2, ed. by H. M. ONDIK (1985) [NBS]
- 4) A. J. MACNAB, C. A. SHULTZ and H. L. BLACK: The Properties and Performance of Materials in the Coal Gasification Environment, ed. by V. L. HILL and H. L. BLACK (1981), p. 7 [ASM]
- 5) J. L. BLOUGH, V. L. HILL and B. A. HUMPHREYS: The Properties and Performance of Materials in the Coal Gasification Environment, ed. by V. L. HILL and H. L. BLACK (1981), p. 225 [ASM]
- 6) K. NATESAN: Proc. Conf. on Corrosion/Erosion of Coal Conversion System Materials, ed. by A. V. LEVY (1979), p. 222 [NACE]
- 7) R. A. PERKINS: Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion Systems, ed. by D. B. MEADOWCROFT and M. I. MANNING (1983), p. 219 [Appl. Sci. Pub.]
- 8) M. A. H. HOWS and V. L. HILL: The Properties and Performance of Materials in the Coal Gasification Environment, ed. by V. L. HILL and H. L. BLACK (1981), p. 203 [ASM]
- 9) D. J. BAXTER and K. NATESAN: Corros. Sci., **26** (1986), p. 153
- 10) A. S. NAGELBERG and R. W. BRADSHAW: J. Electrochem. Soc., **128** (1981), p. 2655
- 11) 後藤佐吉, 吉沢昭宣: 日本鉱業会誌, **88** (1972), p. 587
- 12) 後藤佐吉, 吉沢昭宣: 日本鉱業会誌, **88** (1972), p. 809
- 13) 後藤佐吉, 吉沢昭宣: 日本鉱業会誌, **88** (1972), p. 891
- 14) 岡田道哉, 宇佐美賢一, 森本忠興: 鉄と鋼, **13** (1986), S 1484
- 15) Joint-Army-Navy-Air Force Thermochemical Tables 2nd Ed., ed. by D. R. STULL and H. PROPHET (1971) [NBS]
- 16) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer-Verlag]
- 17) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances Supplement (1977) [Springer-Verlag]