

# 低カロリー石炭ガス化プラントにおける 各種金属材料の耐高温腐食性

/////////  
論 文  
/////////

板垣 孟彦\*・小林 敏治\*・石 栄煒\*<sup>2</sup>  
新井 隆\*・山崎 道夫\*<sup>3</sup>

## High Temperature Corrosion Resistance of Some Metallic Materials in Low-BTU Coal Gasification Pilot-plant

Takehiko ITAGAKI, Toshiharu KOBAYASHI, Jung Wei SHIH,  
Takashi ARAI and Michio YAMAZAKI

### Synopsis :

Exposure experiments of some metallic materials were carried out in the fluidized bed low-BTU coal gasification pilot-plant of Coal Mining Research Center. The test materials contains a carbon steel, chromium-molybdenum steels, stainless steels and superalloys along with the aluminum- or chromium-coated materials. These materials were attacked mainly with oxidation and sulfidation and the major factor of corrosion was sulfidation. It was found that the corrosion behavior of alloys was strongly dependent on the chromium content in the alloys. It was also found that alloys with lower chromium contents such as 2.25Cr-1Mo steel and SUS410 are hardly applicable for the coal gas atmosphere. SUS347 gave comparatively good results rather than the other austenitic stainless steels containing 18% chromium.

In superalloys the scaling losses of Hastelloy X, 50Ni-50Cr and S-816 were extremely low. Then it can be concluded that the chromium content in the alloys should be increased more than 20% in order to give a good corrosion performance in the coal gas environment. It was also revealed that the chromium-coated material resulted in a high corrosion resistance, whilst the aluminum-coated alloys did not show sufficient resistance to high temperature corrosion. Aluminum as an alloying element also had little effect for the increased corrosion resistance.

**Key words :** coal gasification ; high temperature corrosion ; sulfidation ; low alloy steel ; austenitic stainless steel ; superalloy ; aluminum coating ; chromium coating.

## 1. 緒 言

二度の石油危機を経た後、石油の需給関係は小康状態を保っており、現時点においてエネルギー問題は緊急の課題ではなくなつたかのごとく見える。しかし地球上の石油資源には限りがあり、長期的にみて石炭ガス化など石油代替エネルギー技術が必要とされる事情に本質的な変化があつたわけではない。

石炭ガス化には種々のプロセスがあるが、いずれの場合も転換反応は高温高压下で行われ、プラントの構成材料は酸化および硫化腐食や、エロージョンなどによる損傷を受けるものと予想される。さらに現在、各方面で廣

範に使用されている多くの耐熱、耐食合金は酸化性の強い雰囲気での使用を前提に設計されており、石炭ガス化プラントのような酸素ポテンシャルの低い雰囲気においては、十分な耐久性を示さない可能性のあることが指摘されている<sup>1)</sup>。このような理由から米国においては1970年代に種々のパイロットプラントを用いた金属材料の暴露試験が行われ、腐食試験用の標準ガス組成も提示された<sup>2)~4)</sup>。

わが国においても新エネルギー総合開発機構(NEDO)を中心に石炭ガス化プロセスの研究が進められており、上記の試験用標準ガスを用いた金属材料の腐食試験も行われている<sup>5)</sup>。しかし材料の選択にかかわる問題はプロ

昭和62年10月本会講演大会にて発表 昭和63年5月30日受付 (Received May 30, 1988)

\* 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku, Tokyo 153)

\*2 (財)石炭技術研究所 工博(Coal Mining Research Center)

\*3 金属材料技術研究所 工博(National Research Institute for Metals)

セスに依存するところが大きいので、模擬ガスによる腐食試験のみならずプロセスに即したデータを蓄積しておくこともまた重要である。ここでは(財)石炭技術研究所がサンシャイン計画の一環として開発を進めている低カロリー石炭ガス化プラントにおいて行つた炭素鋼、Cr-Mo 鋼、ステンレス鋼、耐熱合金および表面被覆材料の暴露実験を行い、これら金属材料の耐高温腐食性を検討した結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

試験に使用した材料は炭素鋼、Cr-Mo 鋼、マルテンサイト系およびオーステナイト系ステンレス鋼、耐熱合金および表面被覆材料である。供試材料の化学組成を Table 1 に示す。耐熱合金には Fe 基、Ni 基、および Co 基の合金が、表面被覆材料には拡散浸透法と熔融浸漬法による Al 被覆材料および拡散浸透法による Cr 被覆材料が含まれる。試験片は外径 30 mm、内径 15 mm、厚さ 8 mm の円環状であるが中心から直径 21 mm の範囲を厚さ 5 mm まで切除してあり、断面の形状は凹字形となつている。試験片は旋盤加工により表面粗さ  $R_{max}$

= 6.3 s に仕上げ、刻印、脱脂の後、同一の暴露条件に対して 2 個ずつ装着した。曲げ試験片は上記形状の試験片から一部を切除し、外周部の厚さ 8 mm の部分のみに曲げ応力がかかるように加工して用いた (Fig. 3 参照)。

### 2.2 装置および試験の条件

暴露実験に用いた低カロリー石炭ガス化プラントの概要を Fig. 1 に示す。このプロセスは流動床ガス化方式

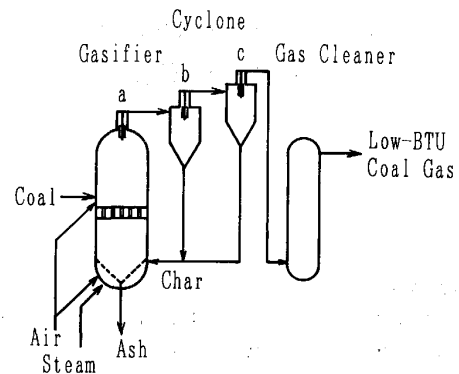


Fig. 1. Schematic drawing of the low-BTU coal gasification pilot-plant. The location for exposure are (a) gasifier, (b) first cyclone and (c) second cyclone.

Table 1. Chemical composition of the alloys (mass %).

Alloy	C	Mn	Si	Fe	Ni	Co	Cr	Others	Heat treatment
S38C	0.39	0.74	0.24	Bal.	0.01	—	0.11	0.02S	850°C/1h→AC
1Cr- $\frac{1}{2}$ Mo	0.14	0.50	0.67	Bal.	0.04	—	1.18	0.5Mo	930°C/2h→FC
2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo	0.15	0.47	0.15	Bal.	0.10	—	2.21	0.96Mo	950°C/1h→AC
SUS410	0.13	0.47	0.38	Bal.	0.50	—	11.86	0.05Mo	As roll
SUS304	0.05	0.82	0.13	Bal.	8.11	—	18.18	—	1100°C/1h→WQ
SUS321*	0.05	—	—	Bal.	8.00	—	18.00	0.4Ti	1050°C/1h→WQ
SUS347	0.04	1.59	0.40	Bal.	11.34	—	18.06	0.78Mo	1050°C/1h→WQ
SUS310S	0.016	1.13	0.43	Bal.	19.37	—	24.38	0.09Mo	1100°C/1h→WQ
HK40	0.44	—	—	Bal.	21.20	—	25.10	0.3Mo	As cast
Incoloy800	0.07	1.06	0.03	Bal.	31.86	0.32	20.30	0.04Mo	1140°C/1h→WQ
Nimonic80A	0.05	0.28	0.22	0.50	Bal.	—	19.40	2.6Ti	1065°C/1h→WQ
HastelloyX	0.07	0.34	0.23	19.05	Bal.	1.46	21.79	8.4Mo	1177°C/1h→WQ
50Ni-50Cr	0.03	0.24	0.30	—	Bal.	—	51.10	0.25Ti	As cast
S-816	0.40	1.27	0.30	3.77	19.93	Bal.	19.70	4.11(Nb+Ta)	1180°C/1h→AC

Nimonic80A(Al)-P (Pack cementation aluminized, 200  $\mu$ m in thickness)  
 SUS310S(Al)-P (Pack cementation aluminized, 175  $\mu$ m in thickness)  
 SUS310S(Al)-D (Dip aluminized, 100  $\mu$ m in thickness)  
 SUS310S(Cr)-P (Pack cementation chromized, 70  $\mu$ m in thickness)

\* Nominal composition

Table 2. Parameters for exposure of alloys in the low-BTU coal gasification pilot-plant.

Coal gas composition (vol%)							
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	Na+K(mass%)
11~14	8~14	0.9~3.5	9~13	47~55	11~19	0.03~0.07	0.0011~0.0012
Test conditions							
Condition I	II	III	IV	V		VI	
5t/day plant				5t/day plant gasifier 830°C, 1051h + 40t/day plant 1st Cy 700°C, 3064h		Annealed 820°C, 4,000h in air	
48h		600h					
2nd Cy 650°C	Gasifier 830°C	2nd Cy 650°C	Gasifier 830°C				

Cy: Cyclone Pressure: 8 atm

とよばれるもので、粉碎した石炭に空気および水蒸気を作用させ、 $\text{CO}_2$ および $\text{H}_2$ に富むガスを得るものである。暴露試験片はガス化炉本体および第1, 第2サイクロンの頂点から専用のホルダーを用いて吊り下げた。平均のガス組成および暴露の条件は Table 2 に示したとおりである。試験開始当初の暴露場所はガス化炉本体の出口および第2サイクロン出口であったが、試験が長期にわたったため途中でプラントの大幅な改造があり、条件 V でははじめの約 1000 h が 5 t/日プラントのガス化炉出口、残りの約 3000 h が 40 t/日プラントの第1サイクロン出口となつている。なおこのテストプラントでは原料その他の条件を変えた短時間の操業が繰り返されており、実験期間においてもプラントの起動、停止が多数回あった。また条件 V の暴露に対比させて、大気中 820°C, 4000 h の加熱実験も行った (条件 VI)。

### 2.3 耐高温腐食性の評価

耐高温腐食性はスケール化量 (Scaling loss) と最大内部浸食深さ (Penetration) によつて評価した。スケール化量は腐食による減肉量、すなわち試験前後の試料の金属部分の直径の差の 1/2 である。また腐食の程度がわずかな試料についてはスケール化量の代わりに表面スケール厚さ (Scale thickness) を用いた。スケール化量は金相顕微鏡の試料台の移動量により、また、スケールの厚さと内部侵食の深さは接眼レンズ内に刻まれた目盛りにより測定した。

腐食の程度がわずかな 18-8 ステンレス鋼, Fe 基, Ni 基, Co 基の耐熱合金及び Al または Cr 被覆した SUS310S についてはスケール厚さと内部侵食深さのほかに材料強度的な評価も加えるために曲げ試験を行った。材質の変化を見るには引張試験によるのが簡便であるが、今回の試験片は引張試験に対応するようにはつくられていない。そこで暴露後の試験片に多少の加工を施し、曲げ試験による材質評価をおこなった。この試験では表面に引張りモードの歪みを加えることができ、その荷重-変位曲線は Fig. 3 に示すようになる。この試験によつて得られた値を他の材料データとそのまま比較することはできないが、同一の形状、寸法をもつ試験片 (材料) 間の比較ならば十分に可能と思われる。

## 3. 実験結果

### 3.1 スケール化量, スケール厚さおよび内部侵食深さ

全試験片のスケール化量 (腐食の程度がわずかな材料に対してはスケール厚さ) および内部侵食深さを Table 3 に示す。条件 I~IV でスケール化量の大であった S38C, 1Cr- $\frac{1}{2}$  Mo 鋼, 2 $\frac{1}{4}$  Cr-1 Mo 鋼は条件 V での暴

Table 3. Scale thickness and penetration of the alloys in the low-BTU coal gasification pilot-plant.

	Condition I	II	III	IV	V	VI
S38C*	40/11 51/10	103/0 110/0	1320/28 1550/31	2130/76 3160/53	—	—
1Cr- $\frac{1}{2}$ Mo*	92/0 95/11	220/15 103/14	920/29 910/25	1920/74 1730/82	—	—
2 $\frac{1}{4}$ Cr-1 Mo*	129/0 106/0	125/33 127/25	1070/0 1030/0	1500/75 1300/0	—	—
SUS410*	—	—	—	—	950/76 1050/52	2.5/0
SUS304	0.5/0 0.5/0	1/0 1/0	2/0 2/0	3/7 3/7	72/73 46/69	2.5/0
(dummy)	1/0	1/0	2/0	3/6	—	—
(dummy)	1/0	1/0	5/0	3/8	—	—
SUS321	1/0 0/0	2/0 2/0	21/0 24/0	3/15 3/16	63/98 55/103	4/6
SUS347	1/0 1/0	1/0 1/0	3/0 2/0	3/0 2/0	25/25 25/21	10/6
SUS310S	1/0 1/0	1/2 1/2	2/4 2/3	2/4 3/4	3/24 3/26	4/3
(dummy)	—	—	—	—	3/33	—
(dummy)	—	—	—	—	3/27	—
HK40	1/0 1/0	1/0 1/0	2/3 2/0	3/5 2/5	3/55 3/48	4/0
Incoloy 800	1/3 1/2	2/8 2/12	3/15 3/17	5/25 6/33	6/69 6/87	6/30
Nimonic 80A	1/3 1/2	1/7 1/7	2/13 2/13	3/13 3/13	4/53 4/49	9/40
Hastelloy X	1/0 1/0	1/0 1/0	2/0 2/0	2/0 2/0	4/0 4/0	3/0
50Ni-50Cr	1/0 2/0	3/0 2/0	4/6 4/6	5/7 5/8	6/0 6/0	12/3
S-816	0.5/0 0.5/0	1/0 1/0	0.7/0 0.7/0	2/0 2/0	3/0 3/0	5/0
Nimonic80A (Al)-P*	—	—	—	—	417/53 403/51	-/5
SUS310S (Al)-P	—	—	—	—	0/268 0/273	-/500
SUS310S (Al)-D	0/64 0/47	0/36 0/53	0/45 0/43	7/35 0/37	0/4 0/3	-/60
SUS310S (Cr)-P	—	—	3/0 3/0	5/0 5/0	4/0 4/0	5/0

Scale thickness/Penetration ( $\mu\text{m}$ )

\* Refers to scaling loss/penetration ( $\mu\text{m}$ )

For condition I~condition VI see Table 2

露を行っていない。かわりに条件 V では SUS410 および拡散浸透法による Al 被覆材料が追加されている。SUS304 (条件 V では SUS310S) については試験片ホルダーの両端のダミー試験片による測定値も加えると、各条件で 4 個のデータが得られている。これらの値から試験片とりつけ位置による測定値のばらつきが十分に小さいことが理解される。いずれの材料においてもスケール化量 (またはスケールの厚さ) は温度および時間の増加にともなつて増加する。また、材料全体を腐食量の大小で大きく 3 群に分けることができる。腐食量の大きな材料は S38C, 1Cr- $\frac{1}{2}$  Mo 鋼, 2 $\frac{1}{4}$  Cr-1 Mo 鋼の低 Cr 合金、腐食量の小さな材料は SUS304 から S-816 に至る高 Cr 合金である。SUS410 および Nimonic 80A (Al)-P は両者の中間に、それ以外の表面処理材料は後者に分類される。

条件 IV で比較すればわかりやすいが、低 Cr 合金群と高 Cr 合金群のスケール化量には 3 桁もの違いが認められる。なお高 Cr 合金群ではスケール化量を求めることができなかつたのでかわりに表面スケールの厚さを示

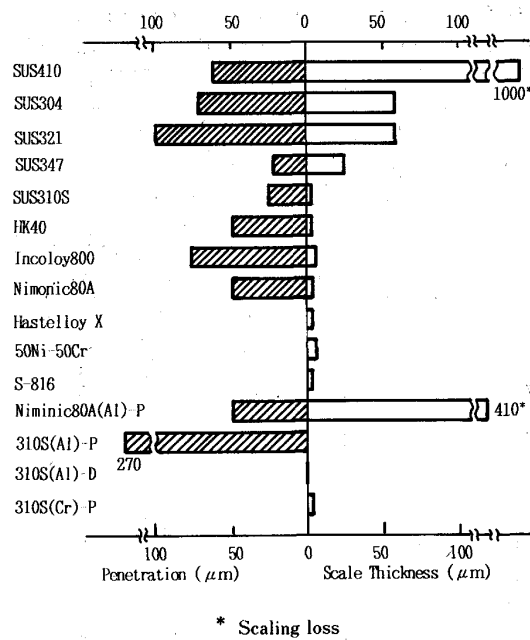
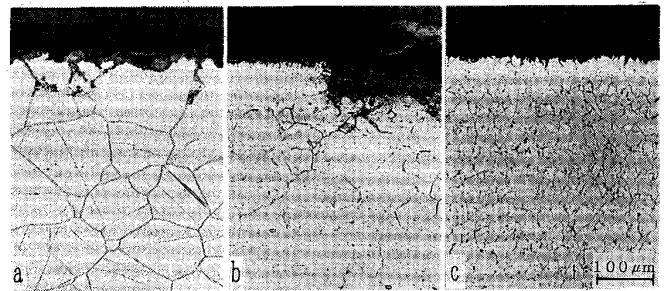


Fig. 2. Scale thickness and penetration of corrosion of the alloys exposed in condition V.

した。

条件Vのスケール厚さと内部侵食深さを Fig. 2 に比較して示す。スケール/金属界面を基準にとり、表面スケールの厚さ (SUS410のみスケール化量) を右向き、白抜き棒グラフで、内部侵食深さを左向きのハッチをした棒グラフで示す。マルテンサイト系ステンレス鋼 SUS410 のスケール化量が 1000 μm であるのに対して 3 種の 18-8 ステンレス鋼のスケール厚さは数十 μm、それ以外の高 Cr 合金のスケール厚さは数 μm にすぎない。なお、図には示さないが、条件 VI (大気中 820°C, 4000 h 加熱) における SUS410 のスケール厚さはわずか 2.5 μm であつた。内部侵食深さは材料によりさまざまであり、一見してわかるような傾向は認められなかつた。Cr を 12% しか含まない SUS410 に比べ 18% の Cr を含む SUS304、および SUS321 の方が大きな内部侵食を示す。また、Cr 量 20% の Hastelloy X、S-816 より 25% の Cr を含む SUS310S、HK40 の内部侵食が大きい。

18-8 ステンレス鋼 3 合金のなかでは SUS347 のスケール厚さが少ない。これらの合金の試験後の断面を Photo. 1 に示す。コントラストの関係で判別しにくい、いずれもスケールの生成が認められる。SUS321 のスケール/金属界面はほとんどの部分で平滑であり、その限りでは内部侵食もきわめて少ないが、局部的に深い侵食が認められる。Photo. 1b は平滑部と局部侵食部の境界領域である。平滑部には厚さ約 50 μm の脱 Cr 層



a: SUS304 b: SUS321 c: SUS347

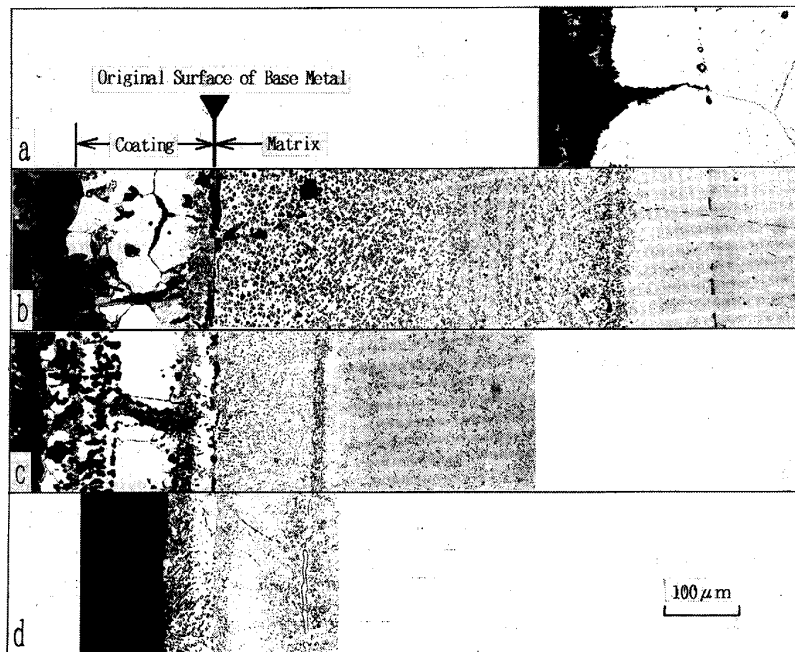
Photo. 1. Cross sections of three austenitic stainless steels exposed in condition V.

が存在する。EPMA による分析では脱 Cr 層の下に S の濃縮した層が認められた。局部侵食は粒界に沿って深く進行するが、C、S、O の侵入は侵食された粒界部分にとどまっており、金属相内での S などの濃縮は認められなかつた。SUS347 の表面には薄く緻密な酸化物が存在する。粒界侵食もわずかに認められるが脱 Cr 層はほとんど認められず、S はスケール層においてのみ認められた。これらの材料の結晶粒径は SUS304 が 150 μm、SUS321 が 100 μm、SUS347 が 20 μm となつている。供試前はそれぞれ 120 μm、20 μm、20 μm であり、SUS321 に結晶粒の粗大化が認められる。SUS321 の条件 VI における試験ではこのような結晶粒の成長は認められない。また、この写真からはわかりにくい、SUS304 と SUS321 の結晶粒界には微細な炭化物の析出が多量に認められる。類似合金である SUS321 と SUS347 の間で腐食状況に大きな差が現れた理由は明らかでないが結晶粒径となんらかの関係があるものと考えられる。

3 種の Fe 基耐熱合金 SUS310S、HK40、Incoloy800 のなかでは Incoloy800 の内部侵食が大きい。SUS310S と HK40 は C 量を別にすれば組成的にはほとんど変わらない合金である。両合金ともに条件 I から条件 IV までのいずれの試験においても腐食の程度はわずかであるが、条件 V では内部侵食が増大し、とりわけ HK40 の内部侵食が大きい。

HK40 の組織上の特徴は粗大な炭化物が粒界に網目状に析出していることであるが、この粒界炭化物に沿って内部侵食の進行しているのが認められた。

同じ鉄合金ながら、18-8 ステンレス鋼と Fe 基耐熱合金とではスケールの構造が異なる。18-8 ステンレス鋼のスケールは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を主成分としそれに少量の Cr を含む Fe の酸化物からなるのに対し、Fe 基耐熱合金のそれは主として Cr の酸化物からなつていた。



a : Nimonic80A(Al)-P b : SUS310S(Al)-P  
c : SUS310S(Al)-D d : SUS310S(Cr)-P

Photo. 2. Cross sections of aluminized and chromized alloys exposed in condition V.

Ni 基合金のなかでは Nimonic80A の内部侵食が大きかった。表面のスケールは  $Cr_2O_3$ 、内部侵食層の析出物は主として Al の酸化物（恐らくは  $Al_2O_3$ ）であり、S はスケールの外側に付着したチャー層以外からは検出されなかった。Nimonic80A は、石炭ガスと大気（条件 V と条件 VI）の両条件における金属組織とスケール構造はほぼ同じであった。Hastelloy X, 50 Ni-50 Cr, S-816 の表面は薄く緻密な酸化皮膜（おそらく  $Cr_2O_3$ ）に覆われており、内部侵食、組織変化ともほとんど認められなかった。

4 種の表面処理材料の断面を Photo. 2 に示す。この中で特異な腐食挙動を示すのは Nimonic80A(Al)-P である。この材料のスケール化量は未処理の Nimonic80A より 2 桁も大きい。厚く成長したスケールの中に Al 被覆層の破片が散在しているのが認められることから、侵食は表面被覆層と拡散層の間で急速に進行したものと考えられる。SUS310S に Al 被覆した 2 種の材料では、このような壊滅的な腐食は認められなかった。両材料とも表面被覆層を貫通する多数のき裂が認められるが、SUS310S(Al)-P の内部侵食は下地の拡散層まで、また SUS310S(Al)-D ではさらに少なく表面被覆層と拡散層の界面までである。

SUS310S(Al)-D についての EPMA 分析で表面被覆層と拡散層の界面に厚さ約  $25 \mu m$  の脱 Cr 層が認められた。この脱 Cr 層には Ni が濃縮しており、脱 Cr 層の直上でわずかに Cr 濃度が高くなっているものの酸化の形跡は全く認められない。一方、Al 被覆材料に比較

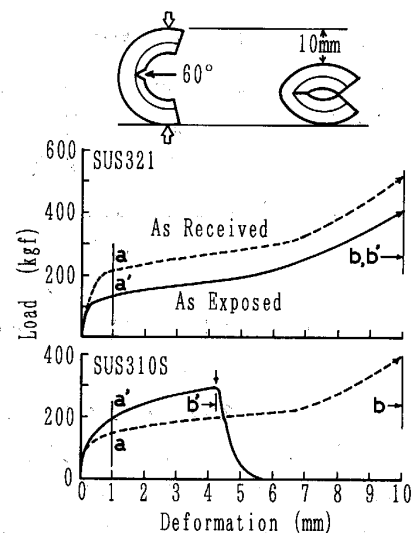


Fig. 3. Room temperature bending load-deformation curves of as-received and coal-gas-exposed specimens. Change in strength is defined as  $100(a' - a)/a$  and change in ductility is as  $100(b' - b)/b$ .

して Cr 被覆材料の耐高温腐食性は際だつている。Photo. 2 からはわかりにくいですが SUS310S(Cr)-P の表面は薄い Cr 酸化物に覆われており、試験片全体にわたって被覆層内のき裂はまったく認められなかった。

### 3.2 材質変化

暴露後の材料に対して室温曲げ試験を行うと Fig. 3 に示すような荷重-変位曲線が得られる。上のグラフは 18-8 ステンレス鋼にみられる例である。変形荷重は暴露により低下するが延性はなお十分に高く、変位量 10 mm まで破断の兆しは認められない。下のグラフは供試

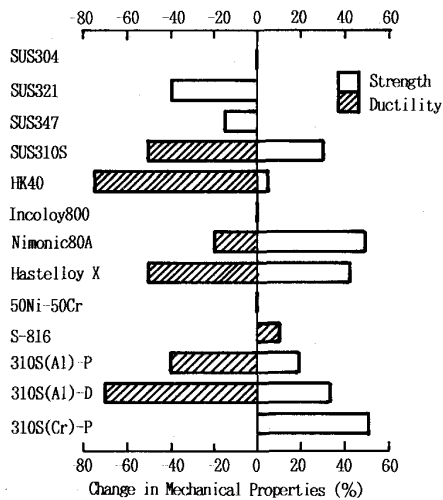


Fig. 4. Change in strength and ductility of the alloys by the condition V exposure. For definition of change in strength and ductility see Fig. 3.

合金に最も多くみられる例であり、暴露により変形荷重が増大する反面、延性が低下し矢印の位置で破断する。本研究では、変位量 1 mm に対応する変位荷重を強度の指標とし、一方、き裂が発生するまでの変位量（割れない場合は 10 mm とする）を延性の指標として、それらの値の変化量を未暴露材との比で求めた。Fig. 4 に条件 V で暴露した材料の強度と延性の変化量を示す。スケール化量が大きく試験片形状を同一と見なすことのできない SUS410 と Nimonic80A(Al)-P については曲げ試験を行わなかった。材質変化のほとんど認められない材料は SUS304, Incoloy800, 50Ni-50Cr である。軟化の傾向を示したのは SUS321 と SUS347 のみであり、S-816 を除く残りすべての材料で硬化の傾向が認められた。多くの材料で延性の低下が認められるなかで Co 基合金の S-816 のみわずかながら延性の増加を示した。

#### 4. 考 察

##### 4.1 雰囲気について

暴露試験温度における主要元素の酸化および硫化の平衡関係を Fig. 5 に示す。図中の○印の部分が発電気質の平均組成に相当する。このガス組成は、米国の高カロリー石炭ガス化プラント及びそれを基礎とする腐食試験用標準ガス組成（図中●印参照）に比べて酸素ポテンシャル、S ポテンシャルいずれも低い。図からもわかるように平衡関係は温度によつて変化するが相対的な位置関係はあまり変わらない。Co と Ni は酸化も硫化も受けないが Fe は硫化領域にある。Al と Cr は酸化と硫化の境界線から十分にはなれて酸化領域にあるので、これらの元素

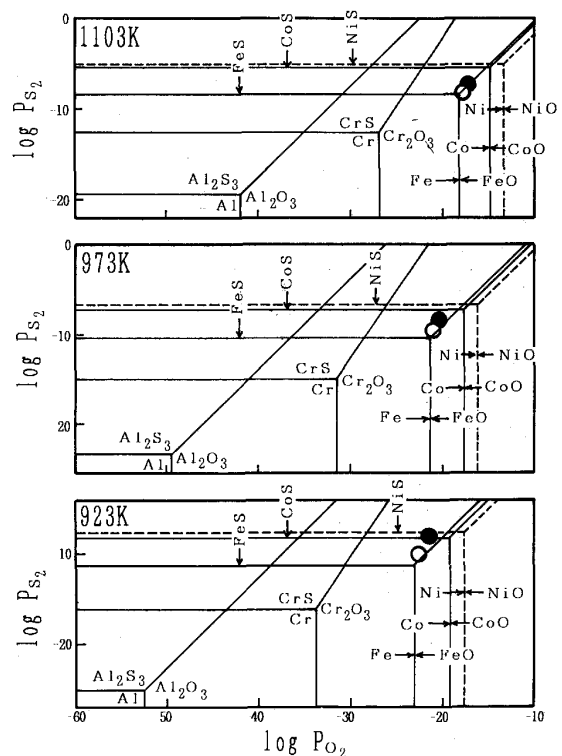


Fig. 5. Phase stability diagrams for Fe, Ni, Co, Cr and Al. ○ corresponds to mean gas composition of the low-BTU coal gasification pilot-plant. ● corresponds to some U.S. high-BTU coal gas composition<sup>4)</sup>.

による保護性酸化皮膜が形成され、すぐれた耐食性を示すことになる。しかしスケールの下など酸素ポテンシャルの低い部分に S が侵入することによつて保護皮膜の再生が阻害されることも考えられる。なお Table 2 に示したように、雰囲気には CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> などが含まれているので炭化の平衡関係も問題になるが、暴露後の試料に浸炭、脱炭いずれの形跡も認められなかつたのでここでは考察しない。

##### 4.2 Fe 基, Ni 基, Co 基合金の高温耐食性の違いについて

耐熱耐食合金の基材成分である Fe, Ni, Co の 3 元素はいずれも保護性のある酸化被膜を形成しない。Fe は Ni および Co に比べて酸化も硫化もしやすい。Ni は融点の低い硫化物をつくり (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の融点は 806°C, Ni-Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の共晶温度は 637°C) 暴露中に液相を生じて酸化被膜の保護性を害するため硫化腐食性雰囲気中でしばしば問題を起す。Co 基合金は Ni 基合金のように低融点の硫化物を作らないのですぐれた耐硫化腐食性を示す。

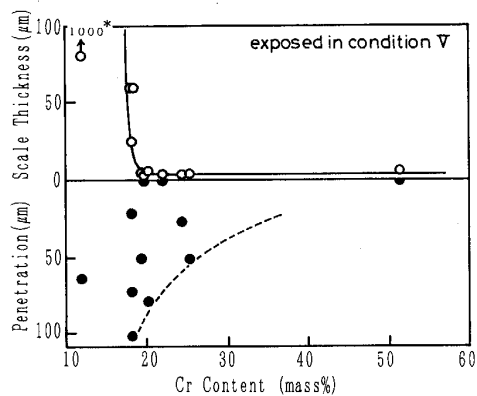
今回の試験において内部侵食のほとんど認められな

つた材料は Ni 基合金の Hastelloy X, 50Ni-50Cr, Co 基合金の S-816 それに Cr 被覆材料の SUS310S(Cr) であつた。25% の Cr を含む SUS310S および HK40 の内部侵食はこれらの合金より多かつた。Fe 基合金の耐食性が劣る点については Fig. 5 を参照すると理解しやすい。Fe はここでもつとも硫化腐食をうけやすい元素であり、それが Cr, Al など主成分とする保護皮膜の形成に障害となつている可能性がある。Fe 基合金のスケールは概略 2 層構造をとつており、表層に  $Fe_3O_4$  その下に Cr リッチの酸化物 (恐らく  $Cr_2O_3$ ) が形成されている。Fe $_3$ O $_4$  は多孔質で保護性をもたないため S の侵入を阻止することはできない。逆に皮膜の下では酸素ポテンシャルが低くなるため Cr 酸化物の安定性が損なわれることになる。

Co 基合金の S-816 のほか Ni 基合金のなかにも Hastelloy X のようにすぐれた耐食性を示す材料があることから、Ni 基合金より Co 基合金がよいとの結論は導き出せないが、Co 基合金が石炭ガス化雰囲気に対してすぐれた耐食性を示すことについては MELETIS<sup>1)</sup>, NATESAN<sup>3)</sup>, 岡田ら<sup>5)</sup>の一致して認めるところである。EPMA 分析によれば Hastelloy X, S-816 いずれも均一な Cr 酸化物に覆われており、S の侵入がまったく認められないことから、Hastelloy X 表面の保護皮膜の形成過程、構造などからの検討も必要である。

#### 4.3 Cr および Al の添加効果について

Fig. 6 は条件 V におけるスケール厚さ (\*印のデータのみスケール化量) と内部侵食深さを合金中の Cr 含有量で整理したものである。スケール厚さ (またはスケール化量) は合金中の Cr 含有量に明瞭に依存している。内部侵食深さは、ばらつきが大きくスケール厚さほど明確ではないものの、やはり Cr 量に依存して少なくなる



\* : Refers to scaling loss

Fig. 6. Effect of Cr content on corrosion behaviour of the alloys.

傾向を示している。Cr 含有量の少ない SUS410 の内部侵食が比較的少なかつたが、これは内部侵食を上回る速度でスケール化が進行したためと考えられる。総合的にみて 18% の Cr を含むオーステナイトステンレス鋼はプラント内の温度の低いところなど、比較的腐食環境の緩やかなところで使用可能と思われる。よりきびしい環境において材料がすぐれた耐食性を発揮するためには 20% 以上の Cr の添加が必要と思われる。

Cr 以外の元素についても Fig. 6 と同様の整理を試みたが Al を含めて他の元素とスケール化量あるいは内部侵食深さとの間に明瞭な関係を認めることはできなかつた。Fig. 5 からわかるように、Al は酸化能がきわめて高く非常に低い酸素ポテンシャル下においても酸化するので、緻密な酸化物皮膜が形成されれば有力な添加元素となりうる。しかし今回の結果を見る限り、Al 添加の合金にそのような効果は認められなかつた。同じことは Al 被覆材料についても言える。Photo. 2 に示したように Cr 被覆に比べて Al 被覆層には欠陥が多く、被覆層のみならず拡散層にも侵食の形跡が認められる。

Nimonic80A(Al)-P は壊滅的な腐食挙動を示した。Nimonic80A はもともと Al を多く含む合金であるが、これに Al の拡散浸透被覆処理を行うと逆に耐高温腐食性が低下する。MELETIS<sup>1)</sup> は Al 被覆材料について加熱サイクルにより被覆層が剥離し拡散層の下まで硫化腐食が進行すると述べているが、これだけで Nimonic80A(Al)-P の腐食挙動を理解するのはむずかしい。この点について以下の推論が可能と思われる。Al は酸素捕集能力が大きいので被覆層下部における酸素ポテンシャルが著しく低下しており、そのため本来ならば合金表面(あるいは被覆層/拡散層界面)で形成されるべき Cr 酸化物層の形成が妨げられる。その一方で雰囲気からの S の供給は妨げられないため被覆層の下で硫化腐食が進行する。この間接的証明は SUS310S(Al)-D の EPMA 分析結果に求められる。SUS310S(Al)-D の被覆層/拡散層界面には Ni 濃度の高い脱 Cr 層が形成されており、その外側にやや Cr 濃度の高い層が認められるものの、ここでは酸素は検出されない。つまり Al 被覆材料は酸素による侵食に対しては有効であるが緻密な保護酸化被膜を形成しないため硫化腐食に対する抵抗性をもたないものと推定される。また Ni を多く含む合金では脱 Cr 層で Ni の濃縮がおこるため、硫化腐食によつて壊滅的な侵食を受けることになる。

Nimonic80A(Al)-P に見られる腐食のメカニズムはこのように推定され、スケール中に散在する被覆層の破片がこの推論の妥当性を裏づける。岡田ら<sup>5)</sup> および

NATESAN<sup>3,4)</sup> は Al も石炭ガス中での耐食性を支える重要な元素であるとしているが、今回の実験結果は逆の結論を導くこととなった。両者の相違の原因は明らかでないが、少なくとも Al の評価が腐食環境によつて変わりうることを念頭におく必要がある。

#### 4.4 機械的性質について

SUS321 および SUS347 は暴露により軟化するがこれは焼鈍効果によるものと考えられる。それ以外の材料の変形抵抗は変わらないかもしくは増加する。また、わずかながら延性が向上する S-816 を例外として多くの材料が延性の低下を示し、室温曲げによる粒界割れの発生が認められるようになる。しかし、大気中 820°C 加熱試料でも同様の傾向が認められることから、その原因は熱履歴に帰せられよう。SUS310S は延性が低下するが SUS310S(Cr) ではそのようなことはない。したがって SUS310S の延性の低下は主として雰囲気の影響による脆化と考えられ、これを拡張して考えると Cr 被覆は材料の疲労特性などにもよい影響を与えている可能性がある。

高温の石炭ガス化炉内にあつて変形強度が低下しない材料としては Incoloy800, 50 Ni-50 Cr, S-816 があげられる。ただこれは専ら材質変化に着目した評価であり、材料特性の絶対値に着目した別な材料選択があるべきであろう。暴露後も十分な延性を保ち(破断までの変位量 8 mm 以上)かつ強度の高い材料としては Nimonic80A (315 kgf), S-816 (270 kgf), SUS310S(Cr) (195 kgf) があげられる。Incoloy800 および 3 種の 18-8 ステンレス鋼は延性にすぐれるが強度が低く (120-150 kgf), Hastelloy X, 50 Ni-50 Cr, SUS310S(Al)-D は 200~250 kgf の強度を有する反面 3~5 mm の変形量で破断する。

## 5. 結 論

低カロリー石炭ガス化プラントを用いて炭素鋼から超耐熱合金さらに表面処理材料にいたる各種金属材料の暴

露試験を行い耐高温腐食性を検討して以下の結論を得た。

(1) 石炭ガス化プラントにおける腐食の形態は酸化と硫化であり、とりわけ硫化の影響が大きい。

(2) 合金の耐高温腐食性は Cr 添加量に大きく依存しており、十分な耐食性をもつためには少なくとも 20% 以上の Cr 添加が必要である。18-8 ステンレス鋼は比較的腐食環境の緩やかなところで使用できる可能性があり、なかでも SUS347 がすぐれた成績を示す。超耐熱合金のなかでは Hastelloy X, 50 Ni-50 Cr, S-816 がすぐれた耐食性を示した。

(3) 表面被覆材料では Cr 被覆材料がすぐれた性能を示す。Al 被覆層には欠陥が多く、保護性酸化皮膜の形成が十分に行われなため、条件によつては被覆していない材料より大きな腐食を受けることがある。

(4) 試験後の曲げ試験によると多くの材料で変形抵抗が増し、延性が低下する傾向が認められた。しかし Nimonic80A, S-816 および Cr 被覆材料の SUS310S(Cr) は強度、延性の両面ですぐれた性能を示した。

本実験の遂行に当たり(財)石炭技術研究所夕張試験場の多くの方々の、また材料の調製においては大同特殊鋼(株)および三菱重工業(株)の御協力をいただきました。また、金属材料技術研究所の武井厚および小玉俊明両博士には有益な助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) E. I. MELETIS: J. Materials for Energy Systems, 8 (1987), p. 371
- 2) V. L. HILL and M. A. H. HOWES: Materials Performance, 17 (1978) June, p. 22
- 3) K. NATESAN: Corrosion-NACE, 32 (1976), p. 364
- 4) K. NATESAN: Proceedings of the NACE Conference on Corrosion/Erosion of Coal Conversion System Materials (1979), p. 223 [NACE]
- 5) 岡田道哉, 宇佐見賢一, 森本忠興: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 350