

© 1992 ISIJ

解 説

高温設備の損傷と表面改質の適用

安 齊 利 男*・柴 田 啓 一*2

Material Problems in High Temperature Corrosive Environments and Their Solution by Surface Technologies

Toshio ANZAI and Keiichi SHIBATA

1. はじめに

高温設備の材料は、特殊な腐食環境を除いて、ふつう耐熱強度で一義的に決まる。高温腐食を考慮するのは、炉・ボイラーで石炭や重油、残渣油のような低質燃料を使用する場合であった。低質油は石油価格の下落、環境汚染への認識といった背景から最近では回避されるようになった。事情はガスタービンでも同様であるが、ジェットエンジン用の場合には燃料はクリーンでも、設計温度の上昇とかインテーク・エアから混入する海塩粒子によって高温腐食が顕在化してきたとされる。以上は熱エネルギーの発生場所における酸化性雰囲気での問題であるとも言える。一方、石油精製や化学のプロセスにおいては、高温の炭化水素や高温高圧水素などを扱うが、ここでは水素侵食、浸炭、窒化などの現象に脅かされている。これらを高温腐食の概念に含めると、ここに高温腐食のもう一つの問題分野があると言える。すなわち熱エネルギーを消費するプロセス側での問題である。これらのプロセスは製品の高付加価値化にかかわる部分であって最近とくに重要性を増している。

高温腐食の研究はまた新しいエネルギーシステムの実現にとって重要な課題である。熔融炭酸塩型燃料電池、微粉炭焚きによる超超臨界圧発電、そして開発にブレーキがかかってはいるが高温ガス炉などはその代表的なものである。

本誌にはこれまでも高温腐食に関するいくつもの優れた論文が掲載されている(高温硫化¹⁾、熔融塩腐食²⁾³⁾、応力との相互作用⁴⁾、水素侵食⁵⁾)。これら高温腐食の問題に対して材料技術はどういう役割を果たし、これからどう対処していこうとしているだろうか。本報は、化学

プラントの材料に携わる立場から、実際に経験した現場事例を考察し、高温腐食に対する材料技術の可能性を展望してみたい。

2. 高温環境における腐食現象

高温腐食の基本的なかたちを高温酸化と考えると、装置材料として“耐酸化性がある”ということは表面皮膜が形成されて酸化が事実上停止した状態である。言い換えると、酸化皮膜がバリアーとなってそれ以上の酸化が防がれる。これを皮膜の“保護性”というが、その要件は皮膜に欠陥が少ないこと、しかもそれが表面に密着、保持されることである。こういう条件が揃うかどうかは広い意味での環境と材料の性質によって決まる。そのうち一つでも欠けると急速な酸化(加速酸化)を生じるが、ここに環境の化学的な条件(雰囲気)が絡んだものが高温腐食であると考えられる。

周知のとおり、現実の材料や雰囲気ではこのように明快に割り切れない場合が多い。耐熱鋼・耐熱合金の場合で考えると、その高温耐食性を担っているのはCrである。Crは十分な酸素と触れて保護性に富む酸化物の皮膜を生成する。しかしながら酸化皮膜を外部から破壊する因子が存在する場合がある。例えば、重油を焚いた場合の燃焼ガスなどがこれに当たる。ガス中の重金属酸化物または硫酸塩は伝熱面などで冷却され、凝縮して溶融灰になって付着する。このとき溶融灰は酸化物保護皮膜を溶かすフラックスとしての作用と酸素を運ぶ媒体としての役割を果たしている。これはいわゆる溶融塩腐食の一形態である⁶⁾。硫化物、ハロゲン化物などの雰囲気では、形成される皮膜は酸化物皮膜に比べて保護性に乏しい。さらに、酸素分圧の低い還元性の環境では酸化皮膜

平成3年7月19日受付(Received July 19, 1991)(依頼解説)

* 東洋エンジニアリング(株)技術研究所材料技術部グループリーダー (Materials Technology Department, Research Center, Toyo Engineering Corporation, 1818 Fujimi Togo Mobara 297)

*2 東洋エンジニアリング(株)技術研究所材料技術部技師長 (Materials Technology Department, Research Center, Toyo Engineering Corporation)

Key words: coking; protective coating; ceramics; coke; fuel; steel for elevated temperature; corrosion resistance; oxidation; hydrogen attack; oxychlorination; chemical vapor deposition; thermal spray coating.

Table 1. Classification of high temperature corrosion and related equipment.

Forms of corrosion	Environment	Related equipment
1)High temperature Oxidation	Air, flue gas(O ₂) Steam	Direct fired heater Boiler
2)Sulfurization	H ₂ S, S H ₂ S/H ₂ Flue gas(SO ₂)	Atomospheric/Vacuum distillation Hydrodesulfurization Direct fired heater
3)Carburization and metal dusting	Hydrocarbons CO/CO ₂ , CO/H ₂	Thermal cracking Steam reforming
4)Nitriding	NH ₃	Ammonia synthesis, Melamine synthesis
5)Carbonyl attack	CO	Methanol synthesis
6)Hydrogen attack	H ₂	Hydrodesulfurization, Hydrocracking, Catalytic reforming
7)Halogenation attack	Cl ₂ , HCl F ₂ , HF HBr	CCR(Continuous Catalyst Regeneration) Flon(fluorocarbon) synthesis Thermochemical process for hydrogen production using hydrogen bromide cycle
8)Naphthenic acid corrosion	Naphthenic acid	Vacuum distillation
9)Fuel ash corrosion Vanadium attack Sulfidation Molten salt attack	V ₂ O ₅ , NaSO ₄ NaSO ₄ (+NaCl) Li ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃	Boiler Boiler, Gas turbine Fuel cell

そのものが形成されなかつたり、皮膜の保護性を内部から劣化させる作用が働く。すなわち材料中に炭素、窒素、硫黄などが侵入する結果として、内部に冶金的な変化を生じ、酸化皮膜をつくるべき Cr の欠乏を招く。このような物質移動、すなわち水素侵食、浸炭・脱炭、窒化などはそれ自体として材料に有害である。

実際の装置では高温腐食はどのような現れ方をしているであろうか。化学装置の事例を扱った報告はそれほど多くない^{7)~9)}。Table 1 に改訂 2 版化学装置便覧⁸⁾の分類にならって高温腐食の生じやすい雰囲気と装置とを列記した。以下にこのうちのいくつかの事例を具体的に記す。

3. 高温設備と腐食事例—化学プラントの事例から—

3.1 重油燃焼にともなう燃焼灰腐食

3.1.1 水蒸気改質炉における重油燃焼

水蒸気改質炉は工業的な規模で水素を製造する装置であって、Ni 系の触媒を充填した反応管を配列した外熱式の炉である。流体温度は 800°C 以上、管壁温度は 900°C 以上、圧力は(最終製品によって) 10~40 atm に達する。したがって、反応管は耐熱合金製であって、寿

命はふつうクリーブ破断が支配する。

一方燃料の品質についてはガスタービンと違って金属含有量の規制はないが (ASTM D-396), ボイラーをはるかに上回る高温だけに燃料のコンタミネーションによる高温腐食が懸念されるため、現実には各社ごとに厳しい基準を適用している。例外として主に米国で、燃料のコストや冬季の需要逼迫に対処するため、天然ガスと燃料油との併用が試みられたことがある¹⁰⁾¹¹⁾。しかし結果は HK-40 管が 5~6 年で著しく腐食し、結局金属含有量を厳しく管理することに落ち着いた¹²⁾。NACE の T-5B 委員会では燃焼灰腐食に関する文献レビュー “Hot Ash Corrosion of High Temperature Equipment” の見直しを進めてきたが、最近出た試案の中で示された不純物の規制値は次のようである：

$$Na + V < 2 \text{ ppm}$$

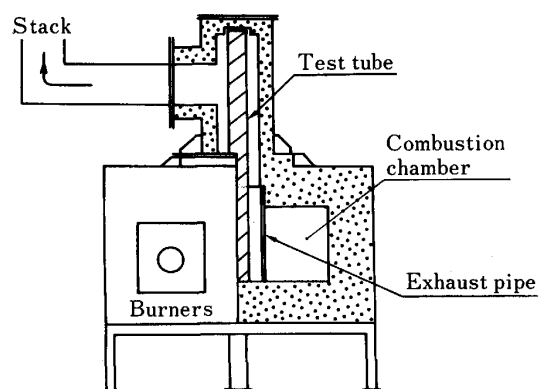
S については 10~40 ppm とする必要があるが、このレベルまで脱硫するのは現実的でないとしている。

東洋エンジニアリング(株)ではリフォーミング原料に原油その他の重質油を使用するプロセスの開発に乗り出したことがあったが、その関係から燃料の重質化も検討した。そのなかで燃焼灰腐食の実験も計画した。以下はリフォーマーチューブ材料の燃焼灰腐食に関して著者らが行った研究の一端である¹³⁾¹⁴⁾。

3.1.2 重油燃焼炉による金属の燃焼灰腐食試験

試験炉は対向する位置に接線方向のふたつのバーナーを備えた円筒型であり、燃焼室中央の円筒は燃焼ガスを煙道に導くとともに試験片のホルダーを兼ねている (Fig. 1)。供試材は HK-40, HP 系などリフォーマーチューブ用鑄造合金および IN-657, UHM など高温用耐食合金として当時開発されて間もない合金である。

燃料には市販の A 重油 (Na : 0.18 ppm, V : 0.30 ppm, S : 0.74%), C 重油 (Na : 37 ppm, V : 75 ppm, S : 2.3%) の他、A 重油に V, S を有機化合物として、Na を食塩水



Two tangential burners
Combustion chamber, diam. 1m
Test tube or exhaust pipe equipped with test pieces

Fig. 1. Test apparatus (Fuel oil firing furnace).

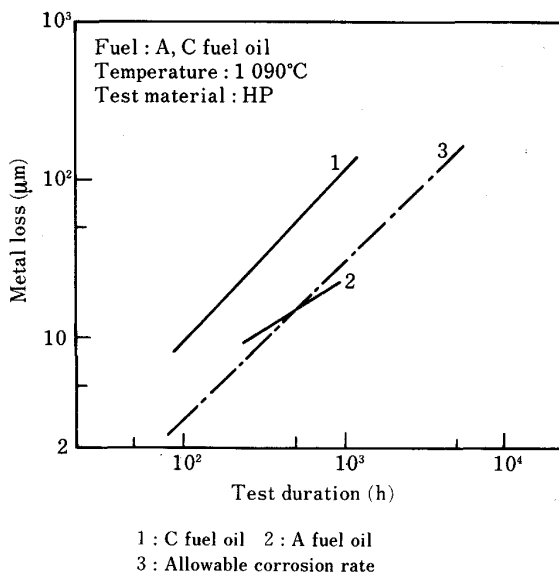


Fig. 2. Corrosion rate of HP alloy in fuel oil firing furnace.

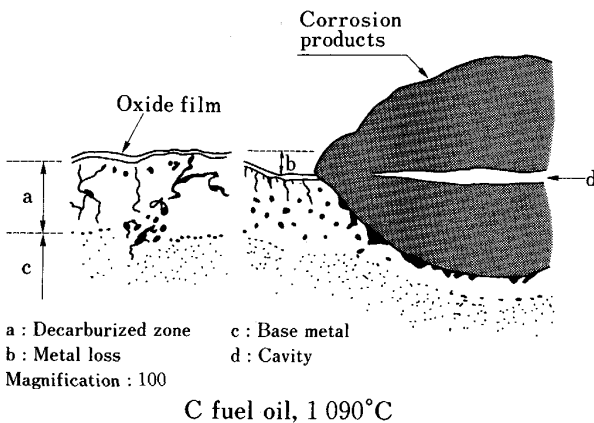


Fig. 3. Cross-section of the metal (HP) exposed to fuel oil combustion gas.

溶液としてブレンドして用いた。試験条件は試験片の温度 900~1 120°C 範囲とし、時間は最短 100 h から最長は A 重油で 3 000 h まで、C 重油で 1 000 h までとした。

Fig. 2 は A 重油および C 重油を燃焼させた時の試験片の侵食度の時間変化を示す。侵食度はアルカリ溶液による脱スケール後の重量変化から算出した。図は両軸とも対数でとっており、侵食速度は A 重油および C 重油でそれぞれ放物線則（傾き約 0.5）、直線則（傾き約 1）に従っていることがわかる。Fig. 3 は試験後の HP 試験片断面ミクロ組織のスケッチである。C 重油では局部的に酸化皮膜が破壊され腐食が内部に向かって進行している。健全部の皮膜は主として Cr_2O_3 であるが、腐食部には V が濃縮しており、 FeV_2O_4 などバナデートが生成している。

この試験結果から判断して、 $\text{Na} + \text{V} < 1 \text{ ppm}$ である A 重油では合金の種類によらず腐食速度に差がなく、いく分の腐食しろをつけて使用できるが、C 重油は IN-657

を例外として長期の使用は難しい。C 重油燃焼での IN-657 の使用上限は 950°C くらいでこれは実績データと一致する¹⁵⁾。

3・1・3 セラミックコーティングによる防食¹⁴⁾

この結果では金属を使用する限り上記プロセス原料と同じもの、主として残渣油、を燃料にすることが難しいことになる。そこでガスタービンなどに使用され成果を挙げ始めていたセラミック・コーティングを適用した。いろいろ試したなかでアルミナのプラズマプレーが良好であった。このときの仕様は次のとおりである：

トップコート：アルミナ (100 μm)

アンダーコート：50Cr-50Ni 合金 (200 μm)

実際にはこれらの組成を順次変化させた Graded coating とした。

このコーティング仕様の信頼性は重油燃焼試験炉における他、実機においても C 重油燃焼ボイラーで耐食性を、ガス燃焼エチレン分解炉で熱サイクル下での密着性を評価し確認した。

3・2 ナフサ水蒸気改質その他プロセス側での浸炭、硫化、酸化

水蒸気改質炉やエチレン分解炉は、プロセス系内が酸化性成分である水蒸気 (H_2O) と還元性成分である H_2 、 H_2S 、 CO が共存する低酸化性雰囲気であるため、浸炭、酸化が同時に進行し、場合によっては高温硫化、溶融塩腐食などを招くこともある。問題となるのは原料のコンタミネーションとかボイラー水のキャリーオーバーといった不測の事態である。例えば水蒸気改質プロセスの初期の頃、反応管 (800 合金) の多くで入口部 (温度 649~816°C) に著しい腐食減肉が見出されたことがある¹⁶⁾。これはボイラー水中の混入によりソーダ分と原料中の硫黄分との反応で硫酸塩を生じたためと推定された。主に硫酸塩のデポジットの下で、肉厚の大半が浸炭、硫化、酸化をこの順に受けていた。具体例として著者らの経験した高温硫化腐食を紹介する。

3・1 で述べた重質油のガス化装置で廃熱ボイラーのチューブ閉塞がおりプラントの運転が不可能となった。水蒸気改質炉につづく 2 次改質炉の出口部とその下流の廃熱ボイラーを結ぶ配管内面の 800 H 合金製シュラウド、および廃熱ボイラーチューブ入口に装着した 800 H 合金製フェルールが激しく腐食し、大量の腐食生成物を生成したためである。シュラウドは腐食により溶け落ちその役目を全く果たさなくなり、フェルールは Photo. 1 に示すようにつばの部分および先端部が腐食で損耗した。

重質油に含まれる硫黄は改質反応時に硫化水素となるが、それが 1 000°C を超える高温下で 800 H 合金と反応して高温硫化腐食をおこしたものと推定した。シュラウドは、腐食生成物の流れた跡がみられる部分で特に激しく腐食しており、高温の H_2S と接触して Ni 硫化物

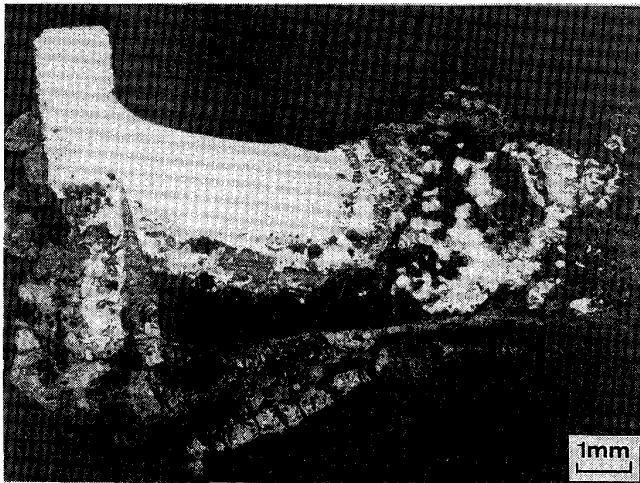


Photo. 1. Alloy 800H ferrule damaged in hot sulfidic atmosphere.

さらには Ni 硫化物-Ni 共晶が生成し溶融相を形成したことにより、腐食が加速度的に進行したと考えられる。

加速度的な腐食を避けるには Ni 含有量の高い耐熱合金の使用を避けざるを得ないため、セラミックス材料を活用することにした。具体的にはフェルールについてはアルミナ系の焼結体を用いた。

その他にも文献 17) に記されたような事例がある。

3・3 熱分解その他の反応におけるコーキングと浸炭

炭化水素を高温で扱うプロセスでは炭素の析出をいかに抑えるかが操業上の重要なポイントである。析出した炭素は触媒の性能を低下させて運転温度の上昇を強いるだけでなく、器壁に付着、堆積して（コーキングという）装置上のさまざまな障害を引き起こす。

実際の操業となると、熱分解では炭素析出は避けがたく、器壁へのコーキングは伝熱管の場合、伝熱阻害の原因となる。炭化水素の水蒸気改質、水素添加のプロセスでは平衡上問題ない条件でなされるが、ミクロ的には触媒内、マクロ的にはデッドスペースといった局所で平衡が破れて炭素が析出する。すなわち局所平衡の問題がつかまとう。以下では熱分解（エチレン製造）、炭化水素への水素添加処理、水蒸気改質の各プロセスで経験した事例と研究報告を紹介する。

3・3・1 エチレン分解炉：表面改質による炭素析出の抑制

エチレン、プロピレン等のオレフィン類は炭化水素の

熱分解によって製造される。スチームと混合して原料炭化水素の分圧を小さくする。反応条件は圧力が圧力損失の程度（～3 atm）、流体温度 800～850℃であるが、管壁温度はコーキングのため運転時間とともに上昇し、生産スタート時 1000℃ 以下から停止時には 1100℃ に近くなる。反応管の材料は 1040℃ までは HK-40、これ以上では各種の HP 系合金が用いられる。最近の設計では最高温度 1100℃ 以上を見込む場合が出てきており、耐熱合金の限界に近づいているといえる。炭化水素は金属表面（とくに Fe, Ni）との接触反応によって活性な炭素を析出するが、その一部は炭素活量の差異によって金属に溶解し（浸炭）、一部は表面に止まって重合反応によって固形炭素として堆積する（コーキング）。そこで熱の供給量を増すことになるため管壁温度が上昇し、一定期間ごとに運転を停止して燃焼除去（デコーキング）することを強いられる。管壁温度の上昇は浸炭を促進し、材質を脆化させ、分解管の寿命を短縮する。コーキングと浸炭との悪循環である。

このように分解炉管材料の合金設計はジレンマを抱えている。この点に関する著者らの研究¹⁸⁾¹⁹⁾を述べたい。鋼と比べて Fe-Cr-Ni 合金は浸炭に対して格段に強い。これは Cr の酸化皮膜（侵入の抑制）と Ni で維持されるオーステナイトマトリックス（拡散の抑制）によるものである。一方、コーキングについては材質と関係づける考え方は希薄だった。Ni は脱水素触媒として実

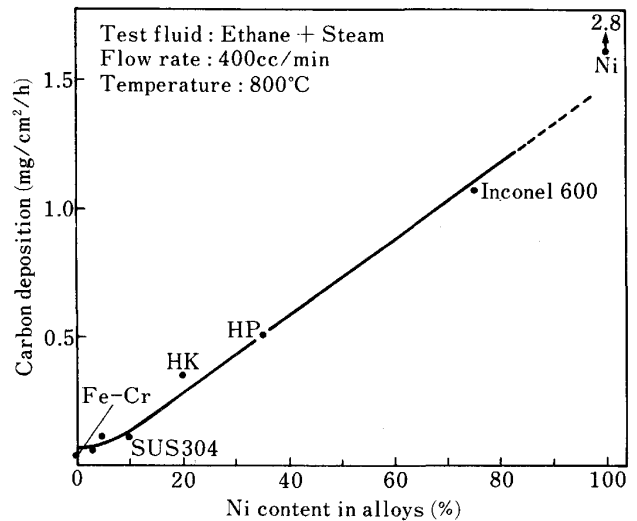


Fig. 4. Deposition rate of carbon on the specimen surface of Ni-containing alloys.

Table 2. General feature of the double-layered cast tube, CORET.

Layer	C	Fe	Chemical composition (wt%, max)				Nb, etc.	Dimension (mm) OD/ID/TH	Note
			Cr	Ni	Mn				
Inner	0.60	rem	25	5	10	total, 3.0	—/40 min/2.0 avg		
Outer	0.40	rem	25	35	—	total, 3.0	60 min/—/—	*	

* KHR-35 CW (Kubota)

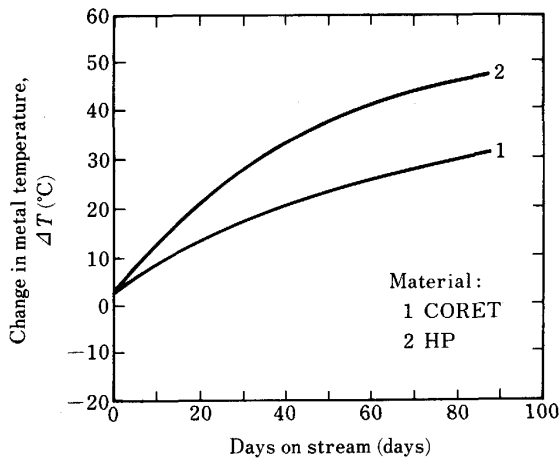


Fig. 5. Increase in tube metal temperature of two alloys with service time.

用に供されているが、著者らは経験と類推とから実験を行い、炭素析出に速度と材料の Ni 含有量とのあいだに密接な関係のあることを確かめた (Fig. 4)。そして材料メーカーとともに合金設計を行い、Ni をできるだけ減らした特殊な組成の铸造合金を開発した。これを用いた分解炉管はこれを内層とする二層铸造管として製造される (Table 2)。Fig. 5 は実際の炉に組み込んで、生産をしながら観測したコーキングの様子である。二つの炉の一方に二層铸造管 CORET を用い、他方に HP 系の KHR-35CW 単層管を用いて、両炉とも同じ操業条件で動かした。図は熱電対で測定した管壁温度の変化であるが、前者のコーキングが少ないことがこれで間接的に示される。このタイプの炉で3年間使用したが、浸炭その他の耐久性の面でも現行単層材と同等以上の結果だった¹⁹⁾。しかし、その後のより高温の炉では必ずしも満足いく結果ばかりではない。

この他にも金属 (管壁) の触媒作用を抑制するという発想による材料開発の試みがいくつかある。樺木らは酸化皮膜を強化して保護性を高める立場から高 Cr オーステナイト合金を設計し、これを内層とし HP 系熱間押し管である HPM を外層としたクラッド合金管を開発した²⁰⁾。この他にもアルカリまたはアルカリ土類金属を添加したり、これらの酸化物をコーティングするというアイデアがある。水性ガス反応を促進してカーボン析出を抑制しようというものである。海外では Al 拡散浸透処理の効果が報告されているが²¹⁾、著者らの試みた限りでは Al の破覆では分解炉の設計条件に耐えない。

3.3.2 水蒸気改質炉: すき間でのコーキング

滞流をつくるすきま構造では炭素析出を促し、コーキング障害を招きやすい。著者らの経験した事例の一つを以下に記す。類似の事例が前田らによって報告されている²²⁾。

大型のアンモニアプラントに用いられる水蒸気改質炉

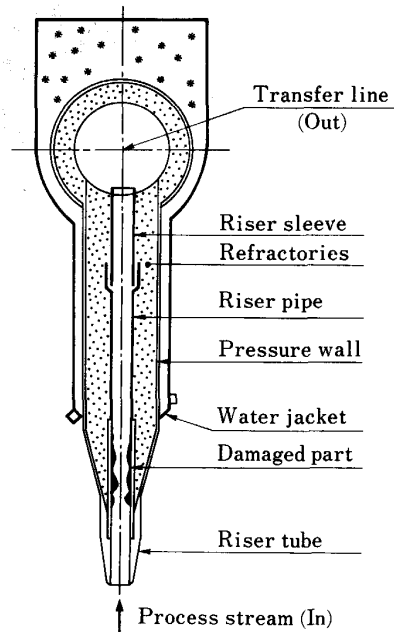


Fig. 6. Coke formation at the outlet piping of steam reformer furnace.

(1次改質炉)のうち反応管をマニホールドに連結させるタイプのもでは、時折、出口のライザーパイプがコーキングして閉塞を起こし反応管のオーバーヒート、ひいては破損を招くことがある。ライザーパイプはトランスファーライン (炉外集合管) との接続部に当たり、Fig. 6 に示すように三重管構造になっている。

Photo. 2 は典型的な事例の一つであって、Fig. 6 で最も内側にある 800 H 合金製のライザーパイプと耐火物のすきまにカーボンが析出、成長し、この固体の成長する力でライザーパイプは内側に座屈変形し、さらに析出したカーボンと接していた側には浸炭が生じていた。ライザーパイプの変形があまり大きくない状態では特に問題はないが、変形が進み管が閉塞すると炉内の反応管やマニホールドに影響が及ぶ。最も大きな被害の例としては、これらチューブが過熱して加速的なクリープ損傷を受け、ついに噴破したケースである。

プロセス流体中には改質生成物である H_2 、 CO 、 CO_2 の他、改質しきれない残留炭化水素 (主としてメタン) が含まれている。コーキング発生の原因は、こういうガスが行き止まりのすきま部に入り込んで滞留することであり、そこに金属の触媒作用が加わっていることも考えられている。

カーボン析出はすきま部で、かつ行き止まりの部分で起きやすい。したがって、この種のコーキングを防ぐには、すきま構造をなくすこと、あるいはすきま構造が避けられない場合にはガスが入り込んでも行き止まりにならないように、ガスの抜け道を積極的に作るものが対策となる。

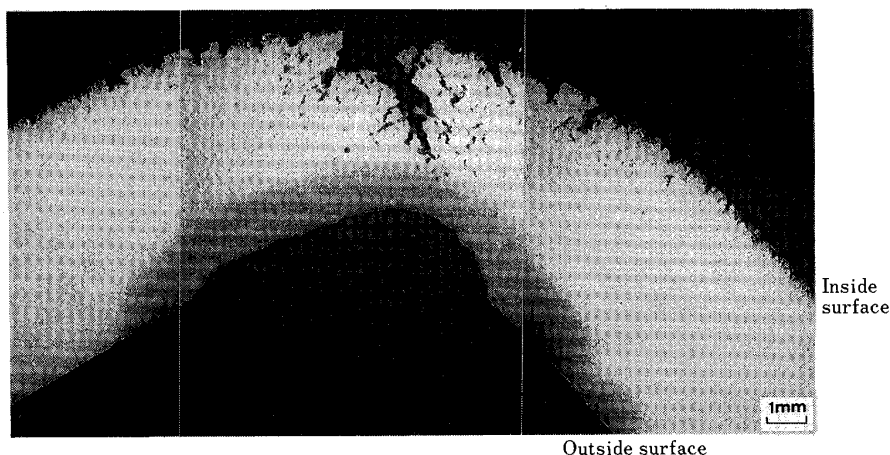


Photo. 2. Alloy 800H pipe buckled by coke build-up.

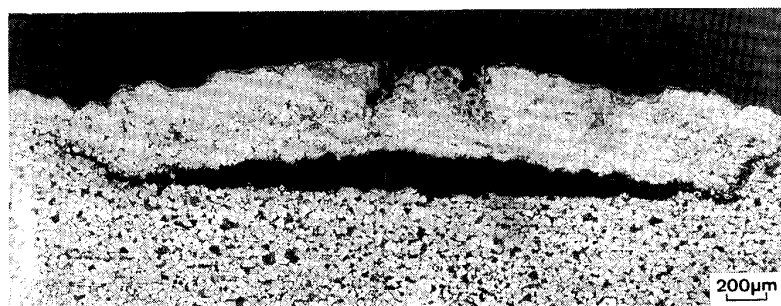


Photo. 3. 0.5Mo steel WHB tube blistered by hydrogen attack.

3.4 改質炉ガスによるボイラー管の水素侵食

水蒸気改質プロセスの大型アンモニアプラントでは、2次改質炉中で部分燃焼したガスは出口温度で1000°Cを超えており、下流の廃熱ボイラーでその廃熱を回収し高圧スチームを発生させている。この高圧スチームを、大型圧縮機のタービン等に供給しエネルギーバランスをとっている。その廃熱ボイラーのチューブに水素侵食が発生した。

損傷は、廃熱ボイラーのガス入口部に近い位置のチューブ(0.5Mo鋼)にPhoto. 3に示した水素侵食によるブリストアおよび割れが発生した。損傷がさらに進行しチューブに貫通割れが発生すると高圧のボイラー給水あるいはスチームが廃熱ボイラーに吹き出し、非常に危険な状態になる。また、廃熱ボイラーはプラントへの高圧スチーム供給源であり、これがトラブルとプラント全体の停止につながる。

チューブの設計条件は高温高圧水素環境の材料選定基準であるネルソン線図を満足していた。しかし、BFWの水処理(りん酸塩処理)が不適切でチューブ内面にスケールが厚く成長し、その結果伝熱が阻害されチューブの温度が上昇、さらに高温のガスが直接チューブバンドルに当たらないように設置されていた。プロテクターが脱落していたためにチューブの温度が上昇し、過熱したために水素侵食の発生に到った。

したがって、チューブの温度が設計条件を超えないように適切な水処理を実施することおよびプロテクター等の機能を確保すること。また、材料側にも安全をみて耐水素侵食性の高いCr-Mo鋼を用いること等が対策となる。

3.5 都市ごみ焼却炉発電用ボイラーの防食(ハロゲン化腐食)

都市ごみ焼却においては、ごみ中の塩素系プラスチックおよび無機塩の燃焼等にもない発生する塩酸による腐食が大きな問題となり、高温での熱回収をあきらめ低レベルのエネルギー回収しか行っていないのが現状である。しかし、環境問題、省資源等の観点から、ごみのエネルギー源としての有効利用が叫ばれている。

現状では、熱回収用ボイラーチューブの高温腐食を避けるため、200~250°C(20 kg/cm²・G)程度の低いスチームでしか回収しておらず、発電に用いた場合、効率が一般火力発電の1/3どまりである。効率改善のためには高温での熱回収が不可欠であるが、従来の研究結果からは金属温度316°C以下では高Ni-Cr鋼で使えるものもあるが、これ以上の温度領域ではいずれの材料も実用上は使用が難しい²³⁾。Photo. 4に、都市ごみ焼却炉雰囲気を模擬した環境で、金属温度600°Cで腐食試験を行ったSUS321試験片の試験後の腐食状況を示す。ここに見られるように、都市ごみ焼却炉の中の金属材料

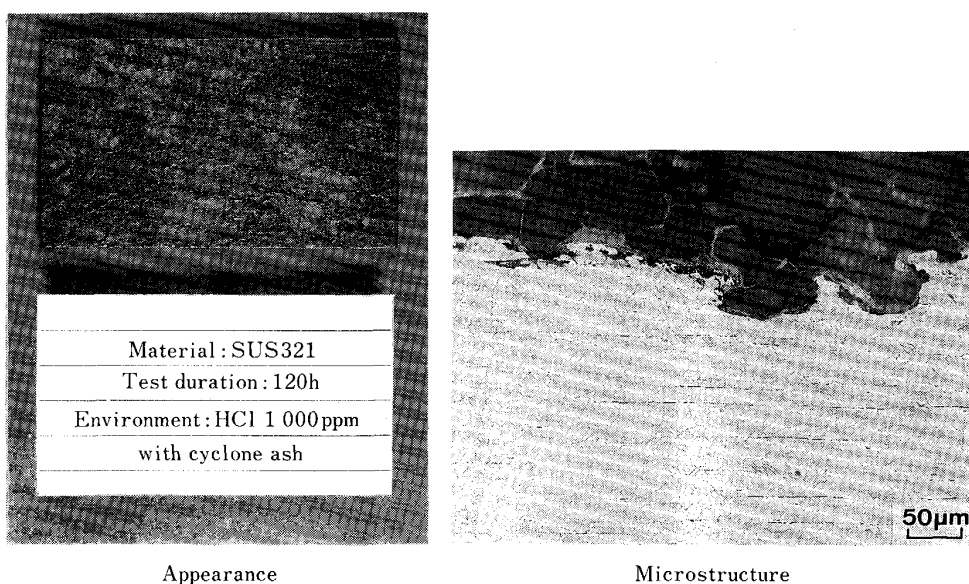


Photo. 4. Stainless steel (SUS321) corroded by municipal waste incinerator ash containing chlorides.

は、ごみ中の塩ビ等のプラスチックの燃焼により発生する塩酸ガス、さらには堆積灰中のアルカリ塩化物の、加水分解によってあるいは燃焼ガス中の SO_2 と反応し生成する塩酸により、激しく腐食する。

防食対策を施しボイラーの管壁温度を上げ発電効率を改善することが必要であり、その対策としていくつかの方法が提唱されている。例えば、焼却炉の燃焼雰囲気への塩酸中和剤の投入²⁴⁾、特に、流動床焼却タイプの炉へのアルカリ中和剤の投入は操作が容易であり、かつ効果が高い。また、ボイラーチューブ表面へのセラミックス等耐食材料のコーティング、アルカリ中和剤等の防食剤を含む耐食材料のコーティングが有効である²⁵⁾。

4. 防食対策としての材料技術

3章で述べた高温損傷の事例を通してみると、その対策は次の三つのいずれかに帰着される。

- 1) 環境の制御
- 2) 材料のグレードアップ
- 3) 表面の改質

環境を制御して腐食要因を取り除くのは腐食防止の基本である。そういった例には燃焼灰対策としての炉内への水酸化物の投入、またある種のゴミ焼却炉への中和剤の投入などがあつた。ただ実際の運転に差し障りが出がちであるため、限定的にしか使用できない。すなわち、添加剤が付着して伝熱の障害となったり、運転上のコスト負担が増す。また硫黄化合物は炭素析出に対する触媒作用をもつ Ni を被毒する効果をもっていて、これを分解炉のプロセス系内に投入することはコーキング防止対策として確立しているが、その効果は限定的である。

そこで材料のグレードアップを考えることになるが、

高温環境の難しさは、耐食性と高温強度、脆性との両立を図らなければならない点である。タービンブレードにおいて耐食性に有効な Cr の量に制約が加わるのはその一例である。

こういった複数の要求のトレードオフを解消する方法として期待されるのが表面改質技術である。すでにタービンブレードではアルミニウムの拡散浸透処理、アルミナのプラズマ溶射などが定着し、これからは PVD, CVD に向かおうとしている。これらドライプロセスはエレクトロニクス方面で蓄積された技術をより大規模な構造材料へ適用する研究が近年一段と進んでいる。

さて実際、3章に挙げた事例の多くは表面改質技術に活路を求めた。ここではさらに一つの研究事例を加えたい。石炭液化反応器は高温高圧水素環境として従来の石油精製より一段と厳しいものになるとみなされているが、深井らはこれをセラミックス皮膜によって防食することを試みた。各種のドライコーティングを適用した $2\frac{1}{2}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼基材の試験片について水素透過度を測定したところ、コーティングままの状態では CVD 試験片がとくに優れていた²⁶⁾。さらに、実際の雰囲気を考えてあらかじめ高温の ($\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$) 雰囲気中で処理した状態では、CVD 試験片の性能は落ちるが、プラズマ溶射の性能が向上して前者を上回った²⁷⁾。よい結果を示したコーティング材料は、CVD ではチタン、珪素の炭化物・窒化物、プラズマ溶射ではアルミナである。このようなコーティングによる防食の試みは、同じ石炭液化プラント反応系の減圧弁におけるエロージョン²⁸⁾、熱化学法による水からの水素製造における H_2-HBr 系の腐食²⁹⁾などに対して報告されている。

ドライプロセスには高温環境ゆえの難しさがいくつか

ある。すなわち、温度変動下での密着性の確保、プロセス側の場合は管内面への適用、還元性環境での有効性、など。これらの課題の達成度がこれからの高温プロセス技術、エネルギー革新の成否に影響を与えるものと思われる。

5. 終わりに

本稿で述べたことを簡単に要約しておく。

1) 化学プラントにおいては、高温腐食の問題は次の二つに分かれる。

- ・重油、都市ごみ等の低質燃料の使用（酸化性環境）
- ・合成、分解等のプロセス系内の問題（還元性環境）

地球環境の保全からくる向かい風と石油製品の高付加価値化への追い風から、問題の中心は今や後者へとシフトしている。

2) 高温材料は単に耐食性だけでなく強度・靱性、環境によっては触媒作用など、とかくトレードオフの関係にある諸要求の折り合いをつけざるを得ない。これらの要求を別々の材料に分散し複合化して用いること、すなわち表面改質による耐食性や機能の付与がその有力な打開策となるものと考えている。

高温腐食の研究は石炭を焚いていた時代に準備され、燃料油が盛んに焚かれた頃を経て石油代替エネルギーの技術開発が本格化した現在に至って、腐食機構がかなり明らかにされ、研究方法論も整備されてきたように思う。今後は装置材料としての寿命評価³⁰⁾、その基礎の一つとしての腐食環境と応力との相互作用⁴⁾、などに期待したいが、表面改質についても化学装置向きのエンジニアリングとして確立していく必要がある。

本稿は材料を利用する側から、高温腐食を中心として当面している諸問題を議論した。これらが新しい材料やその加工技術を開発する側の方々の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 西田恵三：鉄と鋼，**61** (1975)，p. 411
- 2) 室井新一郎，染野 檀：鉄と鋼，**58** (1972)，p. 317
- 3) 川上正博，後藤和弘，R. A. RAPP，梶山文夫：鉄と鋼，**65** (1979)，p. 811

- 4) 吉葉正行：鉄と鋼，**75** (1989)，p. 1839
- 5) 椿野晴繁，山川宏二：鉄と鋼，**71** (1985)，p. 1070
- 6) 大塚伸夫：日本金属学会誌，**28** (1989)，p. 828
- 7) 金属材料の高温酸化と高温腐食（腐食防食協会編）(1982)，p. 213 [丸善]
- 8) 化学装置便覧改訂二版（化学工学協会編）(1989)，p. 129 [丸善]
- 9) G. SWALES: Proc. of 1979 Petten Int. Conf., Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environments (1980)，p. 45
- 10) K. D. DEMAREST: Ammonia Plant Safety, **17** (1975)，p. 24
- 11) E. R. JOHNSON: Ammonia Plant Safety, **19** (1977)，p. 26
- 12) J. J. DEMO: Materials Performance, **19** (1980) 3, p. 9
- 13) 安斉利男，三井謙治，篠原孝順：石油学会装置部会研究討論会 (1983)，p. 35
- 14) T. SHINOHARA, T. ANZAI, K. SHIBATA, G. MITSUI, Y. KITA and T. SHINOGAYA: Proc. of 9th International Congress on Metallic Corrosion, Toronto, Canada, Vol. 2 (1984)，p. 452
- 15) G. SWALES and D. M. WARD: Materials Performance, **19** (1980) 12, p. 20
- 16) J. J. FITZHARRIS and D. B. BIRD: Materials Protection, **7** (1968) 9, p. 24
- 17) 北条英光：水蒸気改質炉・熱分解炉ハンドブック（高圧ガス保安協会編）(1985)
- 18) 篠原孝順，柴田啓一，篠谷谷達司，杉谷純一，土田公司：日本学術振興会第 123 委員会研究報告，**29** (1988)，p. 51
- 19) K. TSUCHIDA, J. SUGITANI, T. SHINOHARA and K. SHIBATA: Advanced Casting Technology (1987)，p. 111 [ASM]
- 20) 榎木義淳，西 旭夫，矢野芳則，前田啓吉，石井邦雄，飯島隆裕：材料とプロセス，**3** (1990)，p. 1961
- 21) L. F. ALBRIGHT: Oil & Gas Journal, **85** (1987) 35, p. 46
- 22) 前田啓吉，飯島隆裕：防食技術，**33** (1984)，p. 232
- 23) Battelle Columbus Report to the Solid Waste Research Division, EP-00325 (1972)
- 24) 「廃プラスチック焼却および排ガス中の塩化水素ガスの除去技術開発」報告書（プラスチック処理促進協会編）(1981)
- 25) 特許公報平 2-54423
- 26) 深井利嗣，松本桂一，柴田啓一，石塚正英：化学工学協会第 55 年会講演要旨集 (1990)，p. 224
- 27) 深井利嗣，松本桂一，柴田啓一，石塚正英：化学工学協会第 56 年会講演要旨集 (1991)，p. 207
- 28) S. MATSUMIYA, Y. KITA, H. SUGIMURA and S. WASAKA: CORROSION/85, NACE, No. 96 (1985)
- 29) 平井敏雄，後藤 孝：文部省科研費研究成果報告書 (1990)，p. 237
- 30) 木原重光：防食技術，**38** (1989)，p. 168