浸炭性ガスにおける金属材料のメタルダスティング

西山 佳孝*

* 住友金属工業株式会社 総合技術研究所

Metal Dusting of Steels and Alloys in Carbon-bearing Gases

Yoshitaka Nishiyama*

* Corporate R&D Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd.

A severe corrosion “Metal Dusting” occurs on metals in carbonaceous gas environments. Thermodynamic considerations have been reviewed to shed light on the corrosion phenomenon. Solutions to prevent metal dusting have also been presented in terms of protective oxide scale formation and atomistic interaction of carbon-bearing gas with a metal surface.

Key words : carburization, metal dusting, hydrocarbon, synthetic gas, oxide scale, surface, dissociative adsorption, electronic structure

1. はじめに

メタルダスティングという言葉から、その腐食形態や腐食メカニズムを思い浮かべることができるだろう。高温酸化・高温腐食に精通している技術者にあっても十分に認識されていないかもしれない。例えば、1982年に発行された(社)腐食防食協会編集「金属材料の高温酸化と高温腐食」¹⁾の索引にメタルダスティングの文字は見当たらない。これは、メタルダスティングが浸炭性ガス環境において発生するため、浸炭という腐食現象に一括されたからかもしれない。しかしながら、1959年の第15回NACE年会でメタルダスティングに関する腐食事例が報告^{2)~4)}され、その後も化石燃料の改質(リフォーミング)プラントおよびそれに付随する周辺機器において本腐食が取り上げられている。また近年、化石燃料の供給チェーン安定確保や環境問題の高まりから、天然ガスを利用したクリーン燃料のひとつとしてGTL(Gas To Liquids)^{5), 6)}およびDME(ジメチルエーテル)⁷⁾が注目されている。これらの製造においても装置材料のメタルダスティングが懸念されている。さらには、次世代発電システムであるSOFC(固体電解質型燃料電池)の電池セル内金属セパレータがメタルダスティングを受ける可能性も指摘されている⁸⁾。

本稿では、メタルダスティングという腐食現象について理解できるように、腐食事例と提案されている腐食メカニズムを概説する。さらに、材料防食の観点から腐食に及ぼす影響についてまとめる。

2. 発生事例

メタルダスティングは金属が減肉する現象であり、図1に示すようにpit状に進行する場合が多い。さらに、pit部は触媒性コークが気相に向かって成長している(コーキング)のが特徴である。本現象はCOや炭化水素と

図1 メタルダスティング腐食の一例(SUS304鋼の模擬合成ガス腐食試験後の断面観察)

いったガス種を含む浸炭性ガス雰囲気中で400~800℃の中温度域で顕著に見られる。これまでに報告されているメタルダスティングの発生事例のうち代表的なものを表1にまとめる。1945年にCampら⁹⁾の、ナフサ分解装置の18-8鋼管でメタルダスティング腐食が見られたという報告が最初である。18-8ステンレス鋼の腐食は、750~800℃にピークを持つベル型の温度依存性が見られている。'90年代に入り、アンモニアやメタノール製造装置でメタルダスティングが発生したと報告されている^{10)~14)}。プラントの高効率化を図るために廃熱回収ボイラの後段に過熱器を付帯したところAlloy800H(20%Cr-31%Ni-Ti, Al)合金に腐食が発生したようであり、浸炭性ガス(ここでは、CO, H₂, CO₂, H₂Oなどからなる合成ガス)が装置内でメタルダスティングを発生しやすい温度域となったことに起因する。GTLおよびDMEも改質および合成プロセスを経て製造される。これらの改質条件ではSteam/Carbon比が低く、メタルダスティング腐食が起こりやすい厳しい環境となることが予想される¹⁵⁾。一方、炭化水素系のガス環境におけるメタルダスティングの報告もある^{9), 16)}。Ravestein¹⁶⁾は、石油精製の接触改質炉の生産量を上げるため操業温度を625℃から645℃に高めた結果、2.25%Cr-1%Mo鋼に激しいメタルダスティングが生じたと報告している。このように、メタルダスティングの発生は操業条件に対し敏感であり、環境側と材料側の両側面から解析を進め、対策を講じること

* 〒660-0891 尼崎市扶桑町1-8 (1-8 Fusocho Amagasaki, 660-0891 Japan)

表1 メタルダスティングが発生する機器・装置の一例

機器・装置	製造ガス	使用材料	Ref.
ナフサ分解	Hydrocarbon	18-8	9)
メタン-酸素燃焼	Co, H ₂ , H ₂ O	AISI Type310	3)
石炭液化プラント	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂	AISI Type310	4)
アンモニア製造	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂	Alloy800H, SUS310S, SUS310	10)-13)
直接還元鉄プラント	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂	AISI Type321H, HP-NbTi	12)
メタノール製造	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂	Alloy600, Alloy800H, P22 SS310, アルミナイズド 304SS	13), 14)
合成ガス (GTL) 製造	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂	Alloy600, Alloy800	13), 15)
接触改質	Hydrocarbon	2.25Cr-1Mo	16)

図2 炭素活性に関する反応式の平衡定数の温度依存性

図3 ガス反応速度のガス分圧および温度依存性¹⁷⁾

(a) 10%CO-88.3%H₂-0.3%CO₂-1.4%H₂O, 11.7%CH₄-88.3%H₂
 (b) 60%CO-26%H₂-11.5%CO₂-2.5%H₂O, 74%CH₄-26%H₂

が重要となる。

3. メタルダスティング現象

3.1 ガス雰囲気中の熱力学的解析

浸炭は、雰囲気ガス中の炭素活性 a_C^G と金属中の炭素活性 a_C^M が式(1)の関係にあるとき発生する。

$$a_C^G > a_C^M \quad (1)$$

さらに、 a_C^G が1を超える*1と、炭素が析出するようになり、メタルダスティングが発生する必要条件となる。 a_C^G に関するガス反応式として、式(2)～(4')が与えられる。

式(2)～(4)の平衡定数 K の温度依存性を図2に示す。COを含有する合成ガスの a_C^G は、式(2)および式(3)であらわすことができ、図2から低温ほど K が大きい、すなわち浸炭性が強くなることを示す。一方、炭化水素系のガス雰囲気では高温ほど浸炭性が強くなることわかる。筆者ら¹⁷⁾は石英板を用いたガス反応試験から、CO系の合成ガスは熱力学的な完全平衡のガス雰囲気になく、 a_C^G は式(2)のCO還元反応に律速されることを明らかにしている。これはガスの反応速度に因るところが大きい。Collinら¹⁸⁾は、Feおよび低合金を用いた式(2)～(4)の

反応速度 r を求め、それぞれ式(5)～(7)で整理している。

$$r_1 = [4.75 \times 10^5 \times \exp(-27150/T) \times P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2}^{-1/2}] \times [1 + 5.6 \times 10^6 \times \exp(-12900/T) \times P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2}^{-1}]^{-1} \quad (5)$$

$$r_2 = 184 \times (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})^{-0.3} \times P_{\text{CO}_2} \times \exp(-22400/T) \quad (6)$$

$$r_3 = 1.96 \times 10^{-2} \times P_{\text{H}_2}^{3/2} \times \exp(-17600/T) \quad (7)$$

ここで、 r の単位は $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ である。例えば、CO濃度が10 vol%の合成ガスの反応速度 r_1 および r_2 を計算し、図3(a)に示す。反応式(2)の反応速度 r_1 の方が r_2 より速いことが分かる。なお、合成ガス中のCO濃度が高い場合、 r_2 は上昇し r_1 に近づく(図3(b))。

メタルダスティングはpit状になる場合が多いが、このような腐食形態は表面の酸化皮膜が深く関係している。すなわち、表面に生成する保護性酸化皮膜は炭素の鋼中侵入を妨げ、浸炭およびメタルダスティングとも発生しない。しかしながら、酸化皮膜に割れや剥離などが生じた場合、その欠陥を通してCが金属内に侵入することが可能となる。このような欠陥を起点として、メタルダスティングが進行するためpit状となる。このことは、加熱-冷却のサイクリック条件下でメタルダスティングが促進されることから理解できる。冷却過程で発生する熱応力により酸化皮膜が破壊されやすく、腐食起点が増大するからである。

酸化/還元はガス雰囲気中の酸素ポテンシャル $P_{\text{O}_2}^G$ と酸化皮膜の平衡解離圧(酸素ポテンシャル) $P_{\text{O}_2}^M$ の大小で判断され、式(8)の関係にあるとき酸化が起こる。

$$P_{\text{O}_2}^G > P_{\text{O}_2}^M \quad (8)$$

$P_{\text{O}_2}^G$ に関するガス反応式として、式(9)および式(10)が与えられる。

*1 熱力学的に活性が1を超えることはない。ここではグラファイトの析出がないと仮定したときの値を意味する。

表2 各種酸化物の平衡解離圧^(A) (at 650℃)

Oxide	P_{O_2}/atm
NiO/Ni	1.9×10^{-17}
NiCr ₂ O ₄ /(NiO+Cr ₂ O ₃)	1.8×10^{-17}
FeO/Fe	4.8×10^{-23}
FeCr ₂ O ₄ /(FeO+Cr ₂ O ₃)	2.1×10^{-27}
Mn ₃ O ₄ /Mn	6.3×10^{-28}
MnO/Mn	1.3×10^{-32}
Cr ₂ O ₃ /Cr	1.2×10^{-33}

(A): Ni, Fe, Mn および Cr の活量 a_M は、それぞれ 0.35, 0.4, 0.01 および 0.25 を用いている。

各種酸化物の平衡解離圧は熱力学データを基に計算できる。一例として、650℃における平衡解離圧を表2に示す。ガス雰囲気中の $P_{O_2}^G$ と比較することで使用環境における酸化皮膜の生成を熱力学的に推定することができる。

GTL や DME の場合、天然ガスなどを数 MPa 下で改質し H₂/CO モル比が 2 の合成ガスを必要とする。この合成ガスの a_C^G および $P_{O_2}^G$ は、650℃でそれぞれ 10~30 (式(2)による計算) および $10^{-22}/\text{atm}$ と見積もられる。すなわち、浸炭およびメタルダスティングが発生し得、同時にスピネル型酸化物 M₃O₄ (M=Fe, Mn, Cr) や Cr₂O₃ が生成し得るガス雰囲気とわかる。このような解析を行うことで、例えば発生条件と温度の関係をj知することもでき、腐食発生位置の予測が可能となる。

3.2 発生メカニズム

Hochman ら^{19), 20)} は、炭素鋼を用いた腐食試験からメタルダスティング発生について、セメントライト (Fe₃C) の生成と式(11)に示す分解が連続的に起こることで金属が崩壊していくと述べている。

Grabke ら²¹⁾⁻²³⁾ は Hochman らの考えを進め、Fe や低合金鋼におけるメタルダスティングについて図4に示す反応機構を体系化している。すなわち、以下の過程で進行する。

- 式(2)の平衡反応において、合成ガス中の炭素活量 a_C^G は 1 を超える。CO ガスが金属表面に吸着分解し、C が金属中に侵入する。
- 侵入 C と Fe が反応し、Fe₃C を金属表面に生成する。
- Fe₃C 上に気相から分解した炭素が堆積し、炭素/Fe₃C 界面の炭素活量が 1 になる。
- Fe₃C の生成自由エネルギー ΔG_f は 0 (650℃で 2.4 kJmol⁻¹) に近い擬安定相であるため、Fe と C (グラファイト) に再分解し、微粒子 Fe が金属から脱落する。これが繰り返され、金属が減肉していく。

ステンレス鋼や Ni 基合金の場合、浸炭性ガス環境で金属表面に酸化皮膜を形成する。また、金属内に侵入した C は Cr と結合しやすい。このときのメタルダスティングの発生、成長は、以下のように進行する^{24), 25)} (図5)。

- 金属表面に形成する酸化皮膜 (例えば Cr₂O₃) に割れ、剥離が生じると、金属が露出した欠陥部を通して C が侵入する。
- 侵入 C と Cr が反応し、M₂₃C₆ および M₇C₃ を生成

図4 Fe および低合金鋼におけるメタルダスティング発生メカニズム²¹⁾

図5 ステンレス鋼および Ni 基合金のメタルダスティング発生・成長模式図

する (浸炭)。

- さらに表層近傍にグラファイトが析出する。グラファイトが内方に成長することで Fe-Ni 相が脱落する。
- 脱落した Fe や Ni 粒子が触媒となり、金属上へのガス雰囲気からの炭素堆積を促進する。

図6 ステンレス鋼およびNi基合金におけるグラファイト析出メカニズム³⁰⁾
(写真はpit表面に析出したグラファイトのSEM観察)

ステンレス鋼やNi基合金のグラファイト析出については低合金鋼と同様に、 M_3C ($M = \text{Fe, Mn, Ni}$) の生成と再分解によるとの提案²⁴⁾もあったが、このモデルで説明することは難しい。また、 $M_{23}C_6$ や M_7C_3 は熱力学的に安定であり再分解し難い。Pippel ら^{26), 27)} や Chun ら^{28), 29)} は、TEM 観察を通してグラファイトが金属表面に“直接”析出している可能性を示唆している。筆者ら³⁰⁾ は、グラファイトはpit/金属界面に沿ってラメラ状に析出していること、さらに界面近傍のC濃度は計算状態図から予想される2相 (γ matrix + Cr carbide) 域のC固溶限に達していることを明らかにした。このことから、ステンレス鋼やNi基合金では、C侵入により表層近傍のマトリクス相の固溶Cが過飽和となり、式(12)に示すように炭素過飽和相 γ' からの共析反応によって、グラファイトが直接析出するというモデルを提案している(図6)。

この反応において、表層近傍の固溶Cの過飽和度 ΔC が駆動力となり、グラファイトが直接析出すると考える。この冶金学的モデルは、Pippel や Chun らの観察結果を支持するものである。

Szakalos ら^{31), 32)} は、炭化物の選択酸化によるメタルダスティング発生を提案している。金属中にCr系炭化物 (M_7C_3 や M_3C) が形成されるとともに、その一部が炭素と金属に分解し、分解金属はFe, Cr含有スピネル型酸化物として表面に生成すると述べている。

4. 防食手法

メタルダスティングから金属材料を防ぐための研究はこれまでに多くの報告、総説がある^{33), 34)}。ここではメタルダスティングの発生を抑制するための手法について述

図7 60 vol%CO₂-26%H₂-11.5%CO-2.5%H₂O ガス中 650℃ における pit 発生に対する Cr および Ni の影響³⁸⁾

べる。メタルダスティングが発生した後の成長に関する速度論的取り扱い、および合金元素の影響については、文献 34)～38) を参考にしていただきたい。

4.1 保護性酸化皮膜の形成

表面に保護性を有する酸化物を形成することは、炭素の侵入を遮断することができ効果的である。前述のように、合成ガス環境ではFe, Mn およびCrを含有するスピネル型酸化物を形成する。しかしながらスピネル型酸化物は保護性に乏しいため、保護性を有するCr₂O₃を均一に形成することが必要である。Cr およびNi量の異なる材料に対し、模擬合成ガス環境中で腐食試験を行った結果³⁸⁾を図7に示す。腐食は表面の酸化皮膜に生じた欠陥を起点とするため、ある“潜伏期間”を経て発生する。Cr およびNiともに含有量が高いほどpit発生が長時間側に移行する。本結果からCrが25%以上で、かつNiが60%近く含有することが有効といえる。

図8 SUS304 鋼の機械研磨および化学研磨表面による生成酸化皮膜の違い⁴⁶⁾ (600℃, 300hの模擬合成ガス中腐食試験に Auger 電子分光により深さ方向の組成分析を実施)

Schueler³⁹⁾ は浸炭およびメタルダスティングに対する合金元素の効果を Cr 当量 ($Cr_{eq.}$) であらわし、この値が 22 を超える材料が耐性を有するとしている。

$$Cr_{eq.} = Cr\% + 2Si\% \quad (13)$$

Parks と Schillmoller⁴⁰⁾ は、さらに Al の効果も含めた $Cr_{eq.}$ として式 (14) を提案し、24 を超える材料が耐メタルダスティング性に優れると述べている。

$$Cr_{eq.} = Cr\% + 3(Si\% + Al\%) \quad (14)$$

これらは、酸化皮膜形成の観点からの効果を半経験的に示したものである。Gommans ら¹¹⁾ や Shibasaki ら¹²⁾ は、アンモニアプラントにおいて長期試験を行い、市販材のメタルダスティング挙動を調べている。評価材料の腐食結果はおおむね $Cr_{eq.}$ の大きさと相関が見られる。Si は Cr_2O_3 と金属界面に SiO_2 を形成し補助皮膜としての遮断効果を有している⁴¹⁾。また、Al を含有することで Cr_2O_3 に代わり Al_2O_3 皮膜を形成することで耐メタルダスティング性を高めている^{37), 42)}。

メタルダスティングが起こりやすい 700℃ 以下では、金属中の Cr の拡散が遅く保護性酸化皮膜を均一に形成し難い。上述のように Cr 含有量を高める以外に、高速拡散パスを与えることが有効となる。金属結晶粒を微細にすることで粒界拡散パスを増やすこと^{12), 43), 44)} や、冷間加工などで金属表層部にひずみを導入すること^{12), 45), 46)} が試みられている。図 8 は、表面ひずみの有無により生成する酸化皮膜の違いを Auger 分析にて調べた結果⁴⁶⁾ である。機械研磨によりひずみを導入した表面と、化学研磨表面の SUS304 試験片を作製し、600℃ 模擬合成ガス中で腐食試験を実施している。ひずみのない化学研磨表面材は Fe 主体の酸化皮膜であるのに対し、機械研磨表面材は Cr および Mn 主体の酸化皮膜を形成している。

4.2 金属表面へのガス解離性吸着制御

ガス環境が式 (2) の平衡関係にあるとき、炭素が金属に侵入するまでの素過程は以下ようになる。気相からの CO 分子が金属表面に吸着 (Reaction Step I) し、ついで解離 (Step II) した C 原子が金属中に侵入 (Step III) する。また、解離した O 原子はガスと反応する。

図9 Fe 上の硫黄吸着およびメタルダスティングに対するガス中硫黄活量の影響³⁴⁾

ここで、(ads) は吸着を、(dissolved) は金属中への固溶を意味する。ガスの吸着現象の詳細な説明はここでは行わないが、例えば本会誌で南雲⁴⁷⁾ が気相水素の吸着に関し非常に分かりやすく解説している。理解を深めたい方はぜひ読まれることをお勧めする。上記素過程から、CO の金属表面への解離性吸着、すなわち式 (2a) および式 (2b) を抑制することができれば、浸炭およびメタルダスティングを抑制することが期待できる。

金属の表面は原子結合が欠けており、バルクに比べ高いエネルギー状態にある。この単位面積当たりの過剰エネルギーに相当する表面張力を下げるために、表面に気相ガスなどからの原子を吸着しようとする。また 2 元素以上の合金では、表面張力の小さい元素が表面に濃縮 (表面偏析) しようとする。換言すれば、金属表面に吸着しやすいガス成分を気相に存在させる、もしくは表面張力を下げる元素を金属に含有することで CO の吸着を制御することが期待できる。Camp ら⁹⁾ は、ナフサ分解炉で使用する 18-8 ステンレス鋼の腐食抑制に原料ナフサへの S 添加が有効で、0.05 mass% 以上の S 添加は腐食を大幅に抑制すると報告している。Grabke^{34), 48)} は、合成ガス系における H_2S の効果を調べ、Fe 上の反応について論じている。 H_2S から解離する S が金属表面に吸着することで CO の吸着が抑制する。また S の被覆率 θ が大きいほど浸炭速度が低減しており、 θ は pH_2S/pH_2 比、すなわち硫黄活量に依存すると述べている。図 9³⁴⁾ は Fe に発生する現象を pH_2S/pH_2 比と温度の逆数の関係で整理している。硫黄活量の上昇とともに S が Fe 表面に吸着する。図中で斜線領域の θ は 0.9 以上となり、メタルダスティングが低減されている。さらに、その上の領域では発生しなくなることを示す。実際、石油化学の分解炉において、原料とともに薬液 DMDS (ジメチルジサルファイド) を注入し、分解炉管の炭素堆積を抑制している。一方、合成ガスを製造する改質炉では、触媒被毒の問題から S 添加は行われていない。

金属元素として Cu がメタルダスティング抑制に効果

を発揮する^{49), 50)}。筆者ら⁴⁹⁾は、Ni-Cu 二元系合金を用いメタルダスティング腐食試験を行った。Cu 量の増大とともに合金への炭素堆積が著しく低下し、約 20 mass% 以上の Cu 含有でほとんど堆積が見られなくなる (図 10)。また、メタルダスティングも同時に抑制されている。Ni-Cu 合金は本環境で表面に酸化皮膜を形成しないため、CO ガスの解離性吸着が抑制されたと考える。このことを DV- $X\alpha$ 法による第一原理分子軌道計算から調べている。図 11⁴⁹⁾は、Fe および Cu に CO が吸着するときの状態密度の変化である。bcc-Fe(100) 面上に CO 分子が平衡状態の距離まで近づくと、CO 分子の 5σ 軌道の状態密度が小さくなるとともに、 2π 反結合軌道と金属の d 軌道間で混成が見られ、軌道の再配列がおきている。この再配列により C-O 結合が弱まり、金属面で解離吸着する。一方、fcc-Cu(100) 面上に CO 分子が近づいた場合も CO 分子の 5σ 軌道の状態密度が小さくなる。但し、 2π 反結合軌道はフェルミレベルよりかなり上にあり、相互作用で分裂するものの C-O 結合が保たれている。このように、CO 分子の解離性吸着は、金属

d 軌道から CO の 2π 反結合軌道への電子逆供与による C-O 結合の弱化と言え、金属のフェルミレベルが高いほど逆供与し難くなる。

上述のように、金属表面におけるガス解離性吸着現象は表面張力と関係があり、解離性吸着を抑制する元素は表面に偏析し表面張力を下げる。Ni-Cu 二元系合金において Cu が表面偏析することは知られており⁵¹⁾、筆者らも表面数原子層で Cu が偏析していることを角度分解 XPS から明らかにしている⁵²⁾。また、CO ガス解離性吸着の制御は、金属表面に保護性酸化皮膜を形成する実用合金系においても発揮し得る⁵³⁾。実用合金系では保護性酸化皮膜によるガス遮断効果とともに、腐食初期の酸化皮膜形成の段階、および酸化皮膜に欠陥が生じ再生するまでの金属表面が露出する段階において本制御が作用し、複合的防食を付与することができるだろう。このように表面に酸化皮膜を形成する場合も、酸化皮膜/金属界面に Cu が偏析することが、高エネルギー X 線を用いた分析から調べられている⁵⁴⁾。

5. お わ り に

浸炭性環境で発生するメタルダスティングは、400～800℃ といった中温度域で pit 状に減肉するユニークな現象であるが、浸炭性が厳しい条件では材料損傷が激しく寿命を著しく低下させる。本稿ではメタルダスティング現象に対する基礎的な考え方を概説するとともに、材料の防食に対する手法を紹介した。なお、装置ごとにガス組成、温度や圧力条件が異なるため、対象とするガス雰囲気熱力学的解析が重要となる。その上で、“Fit for Purpose” の材料選定を行うことが有効と考える。

参 考 文 献

- 1) JSCE: “High Temperature Oxidation and Hot Corrosion of Metals,” (Jpn.) Maruzen (1982).
- 2) F.A. Prange, *Corrosion*, **15** [12] 619t (1959).

図 10 Ni-Cu 二元系合金のコーク堆積と Cu 量の関係⁴⁹⁾
(60 vol%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O 模擬ガス中 650℃, 100 h)

図 11 遷移金属 (a) bcc-Fe(100), (b) fcc-Cu(100) と CO 分子の吸着反応による電子状態密度の変化⁴⁹⁾

- 3) F. Eberle and R.D. Wylie, *Corrosion*, **15** [12] 622t (1959).
- 4) W.B. Hoyt and R.H. Caughey, *Corrosion*, **15** [12] 627t (1959).
- 5) Y. Tsukazaki, *J. Soc. Automob. Eng. Jpn.*, **55** [7] 67 (2001).
- 6) S. Suzuki, *Clean Energy*, **15** [7] 68 (2006).
- 7) Jpn DME Forum: "DME Handbook," (Jpn.), Ohmsha (2006).
- 8) Z. Zeng and K. Natesan, *Solid State Ionics*, **167**, 9 (2004).
- 9) E.Q. Camp, C. Phillips and L. Gross, *Corrosion*, **1**, 149 (1945).
- 10) J. Dejaeger, L. Guns, and J. Korkhaus, *Ammonia Plant Safety & Related Facilities*, **35**, 135 (1995).
- 11) R.J. Gommans and T.L. Huurdeman, *Ammonia Plant Safety & Related Facilities*, **35**, 145 (1995).
- 12) T. Shibasaki, K. Takemura, T. Mohri and H. Hashimoto, *Ammonia Plant Safety & Related Facilities*, **36**, 165 (1996).
- 13) H. Stahl and S.G. Thomsen, *Ammonia Plant Safety & Related Facilities*, **36**, 180 (1996).
- 14) K.L. Baumert and J.J. Hoffman, *CORROSION/97*, paper no.493, Houston, TX: NACE (1997).
- 15) M.L. Holland and H.J. de Bruyn, *Int J. Pres. Ves. & Piping*, **66**, 125 (1996).
- 16) M.H. Ravestein, *CORROSION/97*, paper no.496, Houston, TX: NACE (1997).
- 17) Y. Nishiyama, T. Kudo and N. Otsuka, *Corrosion*, **62** [1] 54 (2006).
- 18) R. Collin, S. Gunnarson, and D. Thulin, *J. Iron and Steel Inst.*, **210**, 785 (1972).
- 19) R.F. Hochman and J.H. Burson, "The fundamentals of metal dusting," API Division of Refining Proc., 46, p.331 (1966).
- 20) R.F. Hochman, Proc. of the 4th International Congress on Metallic Corrosion, p.258, NACE (1972).
- 21) J.C. Nava Paz and H.J. Grabke, *Oxid. Met.* **39** [5/6] 437 (1993).
- 22) H. J. Grabke, R. Krajak and J.C. Nava Paz, *Corros. Sci.*, **35** [5-8] 1141 (1993).
- 23) H. J. Grabke, *Mater. Corros.*, **49**, 303 (1998).
- 24) H. J. Grabke, R. Krajak and E.M. Müller-Lorenz, *Werkst. Korros.* **44**, 89 (1993).
- 25) H.J. Grabke, R. Krajak, E.M. Müller-Lorenz and S. Strauß, *Mater. Corros.*, **47**, 495, (1996).
- 26) R. Shneider, E. Pippel, J. Woltersdorf, S. Strauß and H.J. Grabke, *Steel Res.*, **68**, 326 (1997).
- 27) E. Pippel, J. Woltersdorf and R. Schneider, *Mater. Corros.*, **49**, 309 (1998).
- 28) C.M. Chun, T.A. Ramanarayanan and J.D. Mumford, *Mater. Corros.*, **50**, 634 (1999).
- 29) C.M. Chun, J.D. Mumford and T.A. Ramanarayanan, *J. Electrochem. Soc.*, **147** [10] 3680 (2000).
- 30) Y. Nishiyama, T. Kudo and N. Otsuka, *Mater. Trans.*, **46** [8] 1890 (2005).
- 31) P. Szakalos, R. Pettersson and S. Hertzman, *Corros. Sci.*, **44**, 2253 (2002).
- 32) P. Szakalos, *Mater. Sci. Forum*, **522-523**, 571 (2006).
- 33) R. T. Jones and K.L. Baumert, *CORROSION /2001*, paper no.1372, Houston, TX: NACE (2001).
- 34) H. J. Grabke, *Mater. Corros.*, **54** [10] 736 (2003).
- 35) H. J. Grabke, "Carburization, A High-Temperature Corrosion Phenomenon," no. 52 (St. Louis, MO: Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc., 1998).
- 36) Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Nishizawa, *Corrosion* **59** [8] 688 (2003).
- 37) B.A. Baker, G.D. Smith, V.W. Hartmann, L.E. Shoemaker and S.A. McCoy, *CORROSION /2002*, paper no.2394, Houston, TX: NACE (2002).
- 38) Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo, *Corros. Sci.*, **48**, 2064 (2006).
- 39) R.C. Schueler, *Hydrocarbon Process.*, p.73 (1972).
- 40) S.B. Parks and C.M. Schillmoller, *Ammonia Plant Safety & Related Facilities*, **37**, 220 (1997).
- 41) D.L. Klarstrom, H.J. Grabke and L.D. Paul, *CORROSION /2001*, paper no.1379, Houston, TX: NACE (2001).
- 42) J. Klöwer, H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, and D.C. Agarwal, *CORROSION /97*, paper no.139, Houston, TX: NACE (1997).
- 43) M. Kowaka and S. Nagata, *J. Jpn. Inst. Met.*, **36**, 486 (1972).
- 44) H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, S. Strauß, E. Pippel and J. Woltersdorf, *Oxid. Met.*, **50**, 2241 (1998).
- 45) W.E. Ruther and S. Greenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1116 (1964).
- 46) H.J. Grabke and E.M. Müller-Lorenz, *CORROSION /2001*, paper no.1373, Houston, TX: NACE (2001).
- 47) M. Nagumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 92 (2006).
- 48) H.J. Grabke, *Materiali in Tehnologije*, **36** [6] 297 (2002).
- 49) Y. Nishiyama, K. Moriguchi, N. Otsuka and T. Kudo, *Mater. Corros.*, **56** [11] 806 (2005).
- 50) J. Zhang, D.M.I. Cole and D.J. Young, *Mater. Corros.*, **56** [11] 756 (2005).
- 51) M.J. Kelly and V. Poncet, *Progress in Surface Science*, **11**, 139 (1981).
- 52) Y. Nishiyama, T. Doi, K. Kitamura and N. Otsuka, to be submitted.
- 53) Y. Nishiyama and N. Otsuka, *Mater. Sci. Forum*, **522-523**, 581 (2006).
- 54) T. Doi et al., Proc. JSCE Materials and Environments 2006, p.393 (2006).

(2006年9月5日受理)

要 旨

浸炭性ガス雰囲気において“メタルダスティング”とよばれる厳しい腐食が金属材料に発生する。この腐食現象を熱力学的観点から概説した。また、メタルダスティングの防止法として、保護性酸化皮膜の形成と、金属とガスの相互作用について紹介した。

キーワード 浸炭, メタルダスティング, 炭化水素, 合成ガス, 酸化皮膜, 表面, 吸着, 電子構造