一酸化炭素と水素を含有する高温ガス中における金属の侵食*

W. B. Hoyt** & R. H. Caughey**

緒 言

ここに述べるタイプの金属の侵食は化学侵食による一般腐食あるいは粒子によるエロージョンではないように思える。この場合金属は、与えられた温度圧力で単独では腐食性がないと知られている組成からなる混合ガスによって侵食された。これらのガスの主成分は水素、一酸化炭素、蒸気、メタンで、その他少量の炭酸ガス、窒素、重炭化水素を含んでいる。この報告は Synthol 法によって石炭からガソリンおよび種々の石油化学製品を製造する装置に生じた金属の侵食について記述したものである。

プラントの概要

このプラントは種々のプロセスが行なわれる幾つかの単位装置からなっている。この報告に最も関係ある部分はガソリンおよび関連炭化水素の合成反応用にガスが調整されるリフォーミング装置である。第1図はそのフロ

ガスの組成

	供給ガス—水蒸気	生成ガス
H ₂	35.0-48.0	47.0-48.0
CO	13.0-20.0	14.0-17.0
CO ₂	0.8-3.0	5.0-7.5
CH ₄	10.0-18.0	4.0-6.0
C ₂ -C ₄ ***	0.0-3.0	0.0
N ₂	0.5-4.0	0.5-4.0
水蒸気	20.0-24.0	19.0-30.0
S	なし	なし

第1図 侵食を受けた装置の一般的フロープラン

ープランでガス組成と平均温度圧力が付記してある。この装置は供給ガス組成の変動を調整し生成ガス組成をある要求範囲内に収めるため、条件を多少変動させながら

運転されたのでガス組成は%範囲で示してある。もっとも金属の侵食度に対するこの範囲内のガス組成変化の影響を検討することは实际的でなかった。知り得た限りでは、侵食はこの範囲内の全てのガス組成条件で起るかもしれない、あるいは特定の条件でのみ生ずるかもしれない。

侵食の経過

このプラントにおける金属材料の侵食は二次予熱器の310 ステンレス鋼管の高温端部で約 3,000 hr 運転後初めて見出された。侵食は供給ガスに露出されたチューブの内面に生じており、その部分の金属温度は約 1,200~1,300°F であった。この同じ二次予熱器の高温出口側ヘッダーにおける 25 Cr-20 Ni 鋼のライニング板は激しい孔食を受けた。しかし二次予熱器とリフォーミング反応器間の 304 ステンレス鋼製高温 ガスパイプでは同一環境に露出されているにもかかわらず侵食は認められなかった。またこの輸送パイプにおけるストップバルブ・プラグの表面硬化当り面は激しく潰食を受けた。この表面硬化部は Co を含む外国の組成のものであった。

この装置は、その前方に連なる装置から製造される供給ガス量の変動を調整するため併列にならんだ5組の予熱器と反応器とから構成されている。従って全ての予熱器は数度運転と中止とを繰返す。最初、運転開始と中止の操作では加熱用およびバーササイクルの一部として空気を使用した。従って金属の侵食が滲炭と酸化の繰返しによって引き起こされると推定された。そこで装置温度 500°F 以上では空気の代りに窒素を使うことに変更された。

その後約1年の運転後一次予熱器のステンレス管に洩れを生じ、これらは二次予熱器の場合と同様に高温側端部の内面で侵食を受けていた。一次予熱器の供給ガス組成は蒸気が含まれない点を除いて二次予熱器と同一である。管の温度はほぼ 900~1,000°F である。

ある期間、リフォーミング反応器からのガスによっては侵食は全く起らないものと信ぜられた。しかし一次予熱器の管に侵食が見出されたときに、二次予熱器の外殻側のステンレス鋼隔壁に二、三の滲炭個所が観察された。また最近になって一次予熱器の管の高温端外面に侵食の開始が認められた。

高温ガス侵食によるステンレス鋼の破壊に加えて、合成用ガス炉内の炭素鋼管にも激しい損耗が生じた。この場合のガス組成は水分の大部分が凝縮している点を除いてはリフォーマーから出るガスと同一である。

* 訳者：梅野秀夫 東京工業試験所

** M. W. Kellogg Co. New York

(原文) High Temperature Metal Deterioration in Atmospheres Containing Carbon-Monoxide and Hydrogen. Corrosion, Vol. 15, No. 12, 627t~630t (1959) Dec.

(注：原文における緒言の一部および第2,3,5,8,12図を省略した。)

*** 訳註：C₂ から C₄ までの炭化水素の混合物

冶金的検査

侵食を受けた装置から多くの試料を切り取り、侵食機構と材料の化学組成、顕微鏡組織、機械的性質との関連性に主眼を置いて冶金的検査を行なった。

検査した試料

二次予熱器から取出した管は外径 $1\frac{1}{4}$ "、肉厚最少 12 ゲージの 310 不銹鋼製である。内面は供給ガスに、外面は生成ガス、すなわち流出ガスにさらされた (第 1 図参照)。侵食域における金属の温度は $1,200\sim 1,300^{\circ}\text{F}$ と推定される。約 3,000 hr 運転した多数の管の下流側、すなわち高温端には管壁を通じて成長した孔によって実証されるように内面の激しい孔食と金属の損耗が生じている。管の外面对する流出ガスによる影響は、表面を黒変させた軽微な酸化物スケール以外全く認められなかった。

第 4 図は上述の管を取付けてあった同じ予熱器の高温

第 4 図 二次予熱器 高温出口側 ヘッダー における 310 ステンレス鋼ライニングの孔食 (供給ガスに暴露)

出口側ヘッダーから取出したステンレス鋼ライニングを示す。このライニングは管と同一環境にさらされたが金属の温度は低い。表面は激しく孔食を受けているが全面的な侵食は激しくなかった。鉬の継目の溶着金属は腐食していなかった。また侵食は、ある局所では著しく進行するが他の部分はほとんど影響を受けないという散在的なものであった。

一次予熱器のある管は約 $1\frac{1}{2}$ yr 使用後大きな貫通孔を生じた。このチューブは外径 $1\frac{1}{8}$ "、肉厚 0.123" の 310 ステンレス鋼管である。これらの管は、蒸気を混入していない点を除いて二次予熱器の管の場合と同一組成の供給ガスにさらされた。管の侵食部の温度は $900\sim 1,000^{\circ}\text{F}$ であり、二次予熱器で破損した管よりも 300°F 低かった。侵食はこの装置の下流側すなわち高温端に限定されている。

第 6 図は上述の例と同様一次予熱器から取った管であり、これは初めの 310 ステンレス鋼管が破損したのち高 Si 302 B ステンレス鋼の短管をつぎ足したものである。このつぎ足し管をわずか 1,700 hr ($2\frac{1}{2}$ ヶ月) 使用

第 6 図 一次予熱器の供給ガスにさらされた 310 鋼管の破損 (金属の温度、 $900\sim 1,000^{\circ}\text{F}$) 下方の断面の右側は 302 鋼でつぎ足してある

したときに古い 310 ステンレス鋼管側の溶接部から直ぐ上流側で激しい侵食が起ってその管全体を除去する必要を生じた。この 310 ステンレス鋼の部分はつぎ足し以前には 10,240 hr (14 ヶ月) の運転後でも全く侵食を受けていなかった。写真の 310 ステンレス鋼部分における顕著な肉厚減少と孔食は 302 B ステンレス鋼のつぎ足し部分と比べて著しい対照を示している。

しかしながら、この 310 ステンレス鋼管は過去に 15 ヶ月も侵食を受けなかったのにわずか $2\frac{1}{2}$ ヶ月で第 6 図に示するような破損を経験したということの方がたぶん一層重大である。このことは、示された様式の迅速な破壊的腐食が起るにはある不確定な潜伏期間を必要とするのか、あるいは操作の変化により高熱端の高い金属の温度がつぎ足し部に対して上流側に移行したことを暗示しているとも考えられる。この場合 302 B 鋼のつぎ足し部は短時間の暴露後散在的な滲炭と孔食の様式で軽微な侵食を示した。したがってこの段階においては、経験された破損を軽減するのに 302 B 鋼組成が満足すべき代替材料であると結論できない。

生成ガスにさらされた管の外表面はほとんど侵食を受けないことが経験されたが、過去において一次予熱器の管の下流側すなわち高温端の外表面に孔食が見出されたことがある。第 7 図はこの状態を示す。

第 7 図 一次予熱器で生成ガスにさらされた 310 ステンレス鋼管の破損。金属の温度 $900\sim 1,000^{\circ}\text{F}$

二次予熱器で供給ガスにさらされた管とライニングには侵食を生じたが、この装置からの 304 ステンレス鋼ガス輸送管には全く侵食を生じなかった。しかしこの管につけられたストップバルブ・プラグの表面硬化された

当り面は著しい侵食を受けており、これは外国産でステライト類似の組成を持ち Co を含有していた。

試験結果

各試料から調製した試片について顕微鏡組織検査を行なう外、化学分析、X線回折、スペクトル分析等により試片をチェックした。ある場合には観察された結果を更に実証するため補助的な機械試験も行なった。

顕微鏡検査の結果、根本的に滲炭と決定された表面現象に伴って全ての場合に激しい孔食と金属の損耗が見出された。第9,10,11図は観察された代表的な表面状況の例である。表面滲炭は均一というよりはむしろ散在的であり、ピットの境界面では著しいが、ピット相互の中間部すなわちピットを囲む平坦面では顕著でない。第10、

第9図 310 ステンレス鋼管内面の顕微鏡写真。二次予熱器内で 1,200~1,300°F の供給ガスにさらされた。×225, 王水エッチ

A: 断面, ×5, (マクロエッチ), B: 管内面, ×45, 王水エッチ
第10図 二次予熱器中で 1,200~1,300°F の供給ガスにさらされた 310 ステンレス鋼管の顕微鏡写真

第11図 310 ステンレス鋼ライニング面。二次予熱器の高温出口側ヘッダーとして用いられ、1,200~1,300°F の供給ガスにさらされた。×225, 王水エッチ

11図はこの例で、第11図は極度に局所化した表面スポット内のピット生成の初期段階を示すものと考えられる。これはまた孔食が肉眼で認めたい部分を表わしている。激しく滲炭した外面から金属地金中への炭素の拡散は専ら粒界に沿って進行し、第9図はこの代表例である。表面からへだたった金属内部の方から取られた試料の一般的組織は多くは粒界炭化物の析出のみを示す。なお二次予熱器から取った管の試料では粒界炭化物の外に σ 相が発達していたが、第13図はこの両相を示す。これらの相の存在はこの温度条件と運転時間から見て予想されないものではなかった。

選ばれた試片の化学分析により、これらの結果は滲炭に基づくことが確認された。分析試料のドリル採取は第

A: 一次予熱器, B: 二次予熱器 (σ 析出)
第13図 310 ステンレス鋼製熱交換チューブの顕微鏡写真。×225, 王水エッチ

9 図に示した予熱管内面で実施された。同様の分析が新しい未使用の予備管についても行なわれた。C と N₂ に特に着目した結果が第 1 表に示されている。侵食された管の内面の高い炭素含量は滲炭の影響について確証を与えるものである。

第 1 表 新しい管と滲炭侵食を受けた管の C と N₂ 含量

元 素	新 し い 管	滲炭された管の内面
C.....	0.09 %	0.83 %
N ₂	0.072%	0.079%

これと同一材料の適当な試片および管の内面から注意深く削り取った付着物に対し補助的に実施した X 線回折およびスペクトル分析の結果は、地金組成からは予想されない、すなわち異常な残留元素の存在（これは重要因子として評価される）を示すのに失敗した。つまり、この侵食機構の手掛りとなるに相違ない異常な腐食生成物は見出されなかった。X 線回折は表面に Fe 酸化物の存在を示すのみで、塩化物も硫酸塩も認められなかった。

曲げ試験および硬度試験も侵食材料の適当な試片についてなされ、その結果は侵食されない材料についてなされた同様な試験と比較された。侵食材からの試片は脆く硬度が大であった。侵食試片の内面に引張応力を与えるように曲げ試験を行なうと破損してしまうが、侵食されない管の外面に引張力を与えると破損することなく 180° 曲げが可能であった。侵食試片の内面硬度はブリネル 382~393（マイクロピッカース硬度から換算）の範囲であり、一方侵食を受けない管の方はブリネル 205 を示し、これは市販の管における普通の硬度である。

可能な説明の討論

上述の金属の損耗は化学的侵食による腐食あるいは粒子によるエロージョン等の一般的定説に適合しない。残念なことに、実装置で運転条件を変えて別個に、あるいは同一条件下で多くの異なった材料の耐食性を比較することによってこのような破損を研究することは実際的でないと考えられた。

このプラントを良好に運転するには運転条件を明らかに変えることは好ましくなく、またこの装置の特質から一定のガス組成条件の下で連続運転を行なうことはできない。さらに管の材料を変えるためあるいは試片の設置と除去のための運転中止は相当経済的損失を伴うので新材料による実験は制限を受ける。ただ、一次予熱器の高温出口側ヘッダーに種々の試料を暴露し、また数本の管は高 Si 含有 302 B ステンレス鋼、アルミナイズド 304 ステンレス鋼、インコロイ 804 でつぎ足した。しかし、まだ試験時間が短かいので明確な結論を得るに至っていない。

この種の腐食を説明するために幾つかの説が提出され

た。まず、これは供給ガス中に混入した酸成分によって引き起された酸腐食の一形式であるとする説が考えられた。供給ガスは生成ガス回収装置から再循環するガスを一部含み、この供給ガスはリフォーマーに入る前に汚染物を数 ppm に引下げるため大型水洗塔に通される。水分の幾らかはこの際ミストになってガス中に入り、一次予熱器の管を通るときに蒸発して加熱面上に酸滴を凝縮させる。しかし表面の顕微鏡組織と管外面に全く腐食生成物が検出されないことからこの説を支持することは困難である。

今一つの説は、この侵食はまず金属表面が滲炭を受け次いで酸化する¹⁾という循環条件の結果であるとするもので、この場合滲炭は Cr 含量と強く結びついており、それによりステンレス鋼の通常の酸化抵抗が破壊される。滲炭、酸化のこの順序は二次予熱器における初期の管の破損に重要な役を演じたかもしれないが、運転サイクルから空気が除去された後において起った侵食を説明できない。同様に、環境ガスによる金属の直接滲炭が因子であるとすれば、ピットに関連した局部的スポットだけでなく管の全表面が均一に滲炭されるはずである。

第 3 の説は次のごときもので、これは慎重に考察する価値があると考えられる。

ある温度圧力条件下で、ある種の金属と金属酸化物は $2CO \rightarrow CO_2 + C^{2, 3)}$ の反応を接触的に促進する。もっとも活性の強い金属は Fe, Ni, Co で、Cr と Mo は比較的不活性である。この反応によって生ずる C は化学的に活性であり、これは金属の表面に形成されるので容易に金属と結合して金属炭化物を形成し、これによって金属組織が滲炭される。この反応により生ずる C は繊維状のフィラメントを形成し、その中に金属炭化物の核を含んでいる^{4, 5)}。

それゆえ、ガス組成、温度、圧力のある範囲内において金属容器が CO の分解に接触的に関与するかもしれないと理論立てることは合理的であるように思える。したがって少量の金属粒子は、脆くて容易にガス流中にまきこまれる繊維状 C を構成することによって表面から離れるであろう。境界条件下では、接触的活性は表面の局所でスタートし、接触的活性が初めの点から直径方向に拡がるにつれピットを形成する。この活性反応が生ずる場合のみ金属の滲炭に利用できる炭素が存在することになる。

以上の説は、管の内面の外観、すなわち侵食部が管の比較的低温側のピットから個々のピットが相互に密接する高温側の激しい侵食へ変化する状況によって支持されるように思われる。ガス組成によって侵食に対する最適温度が異なっており、このことは一次、二次予熱器（両者のガス組成はこの中間で蒸気で添加されるので相違し

ている)の異なった金属温度部分にそれぞれ激しい侵食が生じていることからわかる。

この説の接触の見解は二次予熱器とガス輸送管における種々のステンレス材料の相対的耐食性によって支持されるように思える。もっとも激しく侵された材料は Co 含有の表面硬化バルブ当り面であるが、304 鋼のバルブ本体、輸送パイプ予備バルブ当り面は侵食されなかった。これに比べて二次予熱器の高温出口における 310 鋼板ライニングは激しい孔食を受けた。この劣った耐食性は大量の Ni 含量とそれよりわずかに多い Cr 含量がバランスしていないことに基因しているのかもしれない。

総 括

この報文は 800°~1,300°F の温度で CO と H₂ を含有するガスにさらされるステンレス鋼装置で経験された異常な様式の侵食について述べたものである。この侵食は密着したスケールの存在しない孔食と全面腐食の様式

を取り、侵食金属表面には滲炭を伴っている。この形式の侵食を説明するため幾つかの仮説に考察を加えた。

文 献

- 1) H. K. Uhrig: High Temperature Corrosion of Metals under Alternate Carburization and Oxidation, *Trans. Electric Soc.*, 91, 641, 154 (1941)
- 2) W. Baukloh: Destructive Effects of Gases Containing Carbon Monoxide and Carbon Dioxide, *Die Chemische Fabrik*, 13, 101~104 (1940) Mar. 23.
- 3) A. Jullard, R. Rayet & A. Lunde: A Kinetic Study of Dissociation of Carbon Monoxide Accompanying the Reduction of Metallic Oxides, University of Brussels, June, 1948.
- 4) L. J. E. Hober, E. Sterling & J. T. McCartney: Structure of the Carbon Deposited from Carbon Monoxide on Iron, Cobalt and Nickel, *J. Phys. Chem.*, 59, 1153 (1955) Nov.
- 5) P. H. Emmett (editor): Catalysis, Vol. 4, Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization, Rheinhold Publishing Corp., 1956

溶接した低合金鋼の腐食挙動*

D. C. Briggs** J. U. McEwan*** & H. H. Yates***

緒 言

MacEwan と Yates¹⁾ は、先の論文で一連の溶接鋼板の腐食挙動について述べている。12ヵ月間 3% NaCl 溶液中へ交互浸漬したすべての軟鋼板は、溶接部近辺の母合金の腐食が増進しているのを認めた。これとは対照的に、SAE 4130 鋼板 (0.55% Mn, 1.0% Cr, 0.2% Mo, 0.3% C) はすべて、溶接部の両側に保護領域のあることを示した。保護領域の広さはガス溶接鋼板 (第1図の試料A) の約 1/2 in から、電気溶接鋼板 (第1図の試料B) での 1/8 in, またはそれ以下まで変化している。顕微鏡検査の結果、保護領域は溶接操作の熱影響によって引き起こされた金相学的組織変化領域と非常に

A: ガス溶接, B: 電気溶接
第1図 4130 鋼の交互浸漬パネル

良く一致することがわかった。本論文はかかる現象に対する 4130 鋼の電池作用腐食性に及ぼす熱処理の影響の研究に基づく可能な説明を与える。

実 験

標準母合金と溶接部に接する熱処理を受けた金属の間には一定の陽極陰極関係が存在することが、4130 試験パネルの一般的外観 (第1図) から推測された。この関係の性質を、標準金属板と種々の熱処理を受けた試料間の短絡電流を測定することによって調べた。先の実験に用いた溶接試験パネルは 1/8 in 板より得たが、本研究の試料はより容易に入手できる 1/4 in 板から切り出した。化学分析および顕微鏡検査ともに、この二つの試料間に何ら重要な相違を認めることができなかった。

Brown と Mears³⁾ によって考案された無抵抗電流計

回路が、溶接部の電池作用の定性的表示を確立するのに用い得るということはずでに研究されていた²⁾。本実験にも同一の方法が採用された。与えられた一对の金属を第2図に示すように、ルーサイト中に埋め込んだ。露出表面積はそれぞ

C: 埋込みカップル, L: 導線
第2図 ルーサイト試料埋込みと支持台

* 訳者: 中山忠行 早稲田大学第一理工学部

** Physical Metallurgy Div. Mining Branch Dept. Mines & Technical Survey, Ottawa Canada.

*** McGill Univ.

(原文) The Corrosion Behavior of Welded Low Alloy Steel, *Corrosion*, Vol. 16, No. 4, 205t~208t (1960) Apr.