耐高温腐食性材料の選び方

根本力男*

*日本冶金工業株式会社川崎研究所

Points for Selection of High Temperature Corrosion
Resistant Materials

Rikio Newmoto*

*Nippon Yakin Kogyo Co. Ltd., Research Center

There are many high temperature corrosion environments in which several different kinds of corrosion processes occur simultaneously. Therefore, it is key point for selection of resistant material to understand the environmental chemistry, interaction mechanism, and role of alloying elements for each corrosion phenomena. On high temperature corrosion phenomena such as oxidation, sulfidation, carburization, nitriding, halogenation, V_2O_5 and Na_2SO_4 attack, their corrosion mechanisms and effects of alloying elements for each process are briefly described and discussed.

1. 緒言

石油、石炭、天然ガス等の化石燃料は有限資源であることが改めて認識され、省エネルギーと新エネルギーの開発が強く要望されるようになったが、今後とも化石燃料がエネルギー源の主役を占めることは間違いない。これらの燃料中には、微量ではあるが多種の腐食性の強い不純物が含まれているために、高温ガス及び燃焼灰によって材料は過酷な高温腐食を受ける。優れた耐高温腐食性と高温強度を得る手段が相反する性格を有しているばかりでなく、同時に生じる高温腐食現象に対する合金元素の効果が相反する場合もあるため、適材選定を著しく困難にしているのが現状である。

以下に、現在石油、化学プラント等で遭遇している高温腐食現象に触れ、これらの機構と特性を考察し、主として耐高温腐食性側から眺めた材料選定の要点、とくに合金元素の役割について解説する。

2. 高温腐食性環境と腐食形態

2.1 環境

過酷な高温腐食が遭遇する代表的環境は石油精製、化学プラント、火力発電プラント、ジェットエンジン、ゴミ焼却炉及び Ti, Zr 等の貴金属製造プラントなどがあげられる。表1に石油工業関係の腐食環境を、表2にガ

スタービンの高温腐食環境と材料に対する要求品質例を示す。石油工業では酸化、硫化、浸炭、窒化、ハロゲン腐食及び Hot-Corrosion (または燃焼灰腐食) が単独あるいは複合で生じる。一方ガスタービン材の高温腐食形態は酸化と Hot-Corrosion である。硫化や Hot-Corrosion は燃料中あるいは大気中に含まれている不純物によって引き起こされる。各種の化石燃料中に含まれている不純物と高温腐食形態を表3に示す。微量の不純物 S, Na, V 等が燃焼によって生じる SO_2 , Na_2SO_4 及び V_2O_5 が高温腐食の主原因といっても過言ではない。これら燃焼雰囲気は単純なものではなく、O-S, O-C, O-S-C, O-S-C-Cl (ハロゲンガス)系と複合雰囲気中で酸化/硫化、酸化/浸炭、酸化/硫化/ハロゲン腐食、などが同時に生じる事が多い。従って雰囲気の化学を十分に把握して、各種腐食生成物(酸化物、硫化物、炭化物、塩化物、弗化物等)の安定性を検討する必要がある。次に複合雰囲気における二、三の平衡状態図を示す。

2.2 高温腐食生成物の平衡状態図

M-O-S, M-O-C, M-C-S, 及び M-O-Cl (M; Fe, V, Cr, Co, Al, Si, Ti 等) のある温度における平衡状態図を図1～図5に示す。材料選定にあたっては、環境中の PO_2 , PS_2 (または PSO_2), PCl_2 (または P_{HCl}) あるいは a_O など各ガスや侵食性物質の分圧及び活量を算出または推定し、どの高温腐食形態が優先するか、どんな腐食生成物が安定に存在し得るかを十分考察する必要がある。

* 〒210 川崎市川崎区小島町 4-2 (4-2, Kojima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210 Japan)

表1 高温腐食環境 (代表例)

	プロセス	温度範囲 (°C)	高温腐食形態
石	エチレン水蒸気改質装置	1000	浸炭/酸化
	接触分解装置 (アンモニア, メタノール, 水素, アルコール)	1000	浸炭/酸化
	塩化ビニールモノマー製造装置 (分解炉心管)	650	ハロゲン腐食
	硝酸製造 (アンモニア酸化触媒及び反応管支持グリッド)	950	窒化/酸化
	アンモニア合成	550	窒化, 水素脆性
	二硫化炭素合成, 炉心管	850	硫化/浸炭
	スチレン製造 (過熱管)	900	蒸気酸化
油	ケトン, 無水酢酸製造反応管	850	酸化/浸炭
	メラミン合成反応管	450~500	窒化
	高温塩素化, 反応管	500	Cl ₂ 腐食
	水素化分解の加熱管, 反応管	550	H ₂ S/H ₂
	水素化脱硫装置の加熱管, 反応管, ライニング材等	550	H ₂ S/H ₂
	水素化脱アルキル装置の加熱管	750	H ₂ S/H ₂
	水素製造の触媒改質管	1000	酸化/浸炭
精	接触分解再製装置	800	酸化
	過熱管支持材	950	燃焼灰腐食 (Hot-Corrosion)
	フレアスタック塔頂部	950	硫化/酸化
	ガスタービン高温部品	950	Hot-Corrosion
	ボイラー過熱管支持材	950	Hot-Corrosion
	TiO ₂ 製造 (塩素化法) 加熱管	900	酸化
	” TiCl ₄ 循環管	900	塩化腐食
一	Mg 製造装置 (レトルト管)	1100	酸化
	Ti, Zr 金属の製造, 塩素化反応管	300~900	塩化腐食
	Al 製錬 (塩素化法)	600	塩化/酸化
	水素製造 (熱化学法) 反応管	900	ハロゲン腐食-酸化-硫化
	ウラン精製, フッ素化反応管	600	HF/F ₂ アタック
	Zr クラッド燃料棒の再生管	650	溶融塩腐食
	火力発電, 過熱管, 再熱器	650	Hot-Corrosion
学	He 冷却高温ガス炉, 熱交換器	1000	酸化, 浸炭, 脱炭
	ごみ焼却炉, 過熱管, 炉材	600~900	Hot-Corrosion
	自動車排ガス浄化装置	~ 900	酸化/Pb 腐食
	一般加熱炉高温部品	~1100	酸化, 浸炭, 硫化
	その他		

表2 ガスタービン用高温部品の要求品質

高温部品	操業条件	要求品質
燃焼室 ライニング	(ガス温) 1000~1400°C (材料温) 800~1000°C (温度勾配) 100~200°C 低圧操業	高耐熱, 高耐酸化性, 溶接性, 熱疲労強度 Fe, Ni 基合金 (圧延材) セラミックライニング 18-8, RA 33, Nimonic 75 IN 617, Incoloy 800
高温ガスダクトと 圧縮機関係	(ガス温) 900~1000°C (材料温) 700~ 800°C	
高熱 遮へい材	(高温側) 500~900°C (低温側) 400~850°C (抗張力) 200~300N/mm ²	高クリープ強度, 高温強度, 耐酸化性, 耐 Hot-Corrosion 性。 Ni or Co 基合金の鋳造品 N-155, N-188, X-45, ... IN-738 LC
ホットステージ -Vaness	(表面温度) 850~900°C (曲げ応力) 100~200N/mm ²	最高のクリープ強度, 最高の耐 Hot-Corrosion 性 中温度における強度と靱性。
ホットステージ -Blades	(表面温度) 680~850°C (抗張力) 80~350N/mm ²	析出強化型 Ni または Co 基 超合金の精密鋳造品 X-45, IN-738 LC, IN939
大型 ラスト ステージ -Blades	(表面温度) 500~700°C (抗張力) ~500 N/mm ²	良好な高温強度, クリープ強度, 良好な靱性, 良好な耐 Hot Corrosion 性 U-520, Nimonic 80 A A-286 Ni, Fe 基精密鋳造合金

ならない。図中に二, 三のある特定環境の雰囲気 が占める位置を示した。 P_{O_2} が大きい場合は常に酸化が優先し, 比較的安定な酸化物 (Cr_2O_3 , $Cr_2O_3 \cdot NiO$) を形成し, 他の高温腐食のバリエーションとして働く。例えば図3は, 純 CO ガス中に 5% 程度 CO_2 が添加されることにより P_{O_2} が高くなり安定な酸化物が形成されるようになり, 浸炭が阻止される可能性を示唆している。

燃料の違いによる環境中の P_{O_2} , P_{S_2} の値 (例) を表4に示す。石油に代わるエネルギーとして期待される石炭ガス化装置内環境は低酸素高硫化ポテンシャルであり, ガスタービン内は高酸素低硫化ポテンシャルである。後者の場合, 燃焼灰 (例えば Na_2SO_4) が合金表面に附着し溶融すると合金/附着物界面の P_{O_2} , P_{S_2} は大きく変化する。このときは, Na_2SO_4 と酸化物の平衡状態図を考えなければならない (詳細は Hot-Corrosion の項で述べる)。

これらの状態図はどのような合金元素がどんな高温腐食形態を受け易いか, 熱化学平衡を示したもので速度論的なことは一切含まれていない。腐食速度は腐食生成物の保護性, 固着性, 耐クラック性, 融点など物理的特性

ある。また, このような状態図から各種合金元素の効果を知ることもできる。とくに最初に形成されると思われる酸化物の特性が後の腐食速度に大きな影響を及ぼすので, 酸化ポテンシャル (P_{O_2}) がどの程度か知らなければ

表3 各種燃料と高温ガス中の不純物と高温腐食形態

燃料／ガス	不 純 物	濃縮状態	腐食, 劣化形態
石 炭 (直接燃焼)	Na, K, V, Pb, S, ……O ₂	燃焼灰附着, 不純物の濃 縮	Hot-Corro- sion, フォー リング, 汚染閉塞
石炭ガス化, 液化ガス	Na, K, V, Pb, S(高) ……O ₂	燃焼灰およ び不純物濃 縮附着	Hot-Corro- sion, フォー リング, エロ ージョン
原油, 残渣油 (重油等)	Na, K, V, Pb, S(高) ……O ₂	燃焼灰と濃 縮不純物の 附着	Hot-Corro- sion, エロ ージョン, フ ォーリング
精製油 (灯油, ガソリン)	Na, K, S (低) ……O ₂	大気中の不 純物を伴う濃 縮物の附着	Hot-Corro- sion, 酸化
天然ガス	S……O ₂	大気中の不 純物と一諸 に濃縮附着	Hot-Corro- sion, 酸化
高炉廃ガス	Na, K, V, Pb, S, ……O ₂	燃焼灰の附 着, 不純物 の濃縮	Hot-Corro- sion, エロ ージョン, フ ォーリング
クリーン大気	O ₂	ガス反応生成 物	酸化
工業地区大気	Na, K, Pb, Zn, S, Cl……O ₂	不純物の濃 縮附着	Hot-Corro- sion, 酸化
HTR-He	CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ O, CH ₄ (低レベル)	ガス反応生 成物	酸化／浸炭

図1 1143 K の M-O-S の安定状態図 (M=Fe, Ni, Cr)³⁾

- - - Fe を含む相境界
 - - - - Ni を含む相境界
 ——— Cr を含む相境界

に大きく左右される。次に各種高温腐食形態と合金元素の役割について述べる。

3. 高温腐食形態と合金元素の役割

3.1 高温酸化

3.1.1 現象, 機構

合金の耐酸化性は酸化物の保護性, 固着性及び熱的安定性に左右される。保護性は酸化物中の金属及び酸素イオンの拡散係数の大小によって決まる。図6に典型的酸

図2 1093°C における Ni-O-S 系の安定状態図²⁾ 図3 1366 K における Cr-C-O 系の状態図⁸⁾
A-100 CO, B-95 CO-5 CO₂, C-50 CO-50 CO₂ 図4 871°C における Cr-C-S の安定状態図⁴⁾ 図5 各種金属の酸素-塩素ガス雰囲気中における安定性⁹⁾ (温度: 1000 K)

表4 ガスタービンと石炭燃焼雰囲気中の p_{O_2} , p_{S_2}

環境	$P_{O_2}, \text{atm.}$	$P_{S_2}, \text{atm.}$
ガスタービン	1	6.7×10^{-11}
直接石炭燃焼	4×10^{-2}	1.6×10^{-5}
流動床石炭燃焼	4×10^{-2}	10^{-5}
石炭ガス化	10^{-15}	10^{-6}

図6 CoO , NiO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , $NiCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$ 酸化物中の金属イオンの自己拡散係数⁹⁾

化物の自己拡散係数を示す。 Cr_2O_3 や Al_2O_3 は保護性に富んでいることが分かる。拡散が遅いことや熱的安定性に富んでいることは必要条件であって十分条件ではない。一般に保護性に富む緻密な酸化物は塑性変形能が小さく、耐クラック性に欠け、素地との密着性が劣る。これらの欠点を改善するために種々の微量元素が添加されたり、合金元素の適量化が図られている。実用合金の設計にあたっては他の性質例えば、機械的性質（高温強度）、組織の安定性（ σ 相脆化）、成形性、溶接性などの兼合いから合金元素の適量化がなされている。耐酸化性改善に最も有効な Al , Cr , Si の多量添加は機械的性質や成形性を劣化させるために合金設計を困難にしている。

3.1.2 合金元効の効果

(a) 主要合金元素 Cr , Al , Si : Cr 含有量によって耐酸化性が評価され使用限界温度もほぼ決定される（図7）。この図から、 1000°C 大気中では 22% Cr が、 1100°C 以上では 27~30% Cr が必要であることが理解される。

図7 Cr 含有量と使用限界温度

高 Cr 含有鋼は機械的性質を劣化させるため、実用合金では Cr を減らしても使用温度を確保するため、 Al , Si 及び希土類元素などを適量添加されることが多い。 Cr 含有量の多少にかかわらず Al が 4% 以上あると表面に Al_2O_3 の単一層を形成する。実用合金では $Cr \geq 15\%$, $Al \leq 3\%$ の例が多い。耐熱強度を得るために Mo が添加されるが、 Al と共存する場合耐 Hot-Corrosion 性が損われるので、どちらかの元素に添加量が制限されることがある。 Ni 基合金の高温強度は γ' 相の析出に依存しているので、 Al , Ti は不可欠の元素であるため Mo 含有量に制限が加えられることが多い。次に Si であるが、古くは $Fe-Cr$, $Fe-Cr-Al$ 系のフェライト耐熱合金に利用され オーステナイト系合金への適用は 2~3 種（例えば $AISI\ 314$, $AISI\ 302B$ 等）に過ぎなかった。しかし近年希土類元素や Ca などを微量添加することにより、 Si の有効性が著しく発揮されることが判明してから、多くの合金系に積極的に添加されるようになった。 SiO_2 が酸化物/地金界面に形成され保護皮膜として働くと同時に Keying 効果として働き最外層酸化物 (Cr_2O_3 , Al_2O_3 など) の固着性改善に寄与している⁹⁾。この内部酸化物 SiO_2 の耐クラック性などの塑性変形能が希土類元素の添加によって大きく改善されているものと推察されている。

(b) 希土類元素の効果 上述したように、 Y や $La-Ce$ などを微量添加されることにより、外層酸化物 (Cr_2O_3 , Al_2O_3) の固着性は著しく改善されるため、加熱/冷却が繰返されるような過酷な条件下で優れた耐酸化性が得られている。金属の形ではなく Y_2O_3 , Ce_2O_3 などの酸化物の形で添加される粒子分散型強化合金の場合も同様の効果が認められている。希土類元素は耐硫化性や耐 Hot-Corrosion 性を改善するので、多くの実用耐熱合金に積極的に添加されている。このような元素の微量

図8 Ni-15Cr-Mo 合金の純酸素中での酸化試験結果 (900°C)の

添加により, Cr, Al, Si の添加量を少なくする事が出来るので, 省資源の観点からも今後ますます重要な役割を演じるであろう。

(c) Mo, W, V の効果: 固溶強化及び炭化物析出による高温強度改善のため超合金に多量添加され, Al, Ti (γ' 相析出強化) と同様に, 耐熱合金にとっては不可欠の合金元素である。しかしこれらの酸化物はいずれも高温で蒸気圧 (揮発性) が高く, 融点も低いため, 異常酸化の原因になることがある。一例を図8に示す。静的条件下では生成される MoO_3 が合金表面に集積し, 低融点の共晶を生成し加速酸化を引起すが, 動的条件下では, MoO_3 は系外に除去され, 表面に堆積することが無いので異常酸化は発生しない。Hot-Corrosion における Mo, W, V の悪影響はさらに増大することがある。

(d) C, N 及び S の非金属元素の効果: 鋼中の MnS などは高温で半溶融状態になり遊離 S が生成され硫化腐食が生じ酸化が促進される事が最近指摘された。C や N は Cr の炭窒化物を形成して有効 Cr 量を減少させて耐酸化性を劣化させる。また高 C 含有の場合は O_2 と反応し CO や CO_2 を生成し表面酸化皮膜を破壊して耐酸化性を劣化させることもある。逆に合金表面に微細な炭窒化物があると, 初期酸化皮膜の核となって, 微細な結晶粒を有する酸化物が形成され耐酸化性が改善されるという報告もあり, C, N は悪影響があると一概に断定出来ない。一般的には極低 C 及び極低 S 材の耐酸化性は良好と考えられる。

3.1.3 実用合金の選択

上述したように合金元素の役割りを十分把握すれば単純雰囲気中での耐酸化性合金の選択は容易である。Cr, Al, Si など主要合金元素の含有量, 希土類元素添加の有無, C, S, N の純度, Mo, W, V の含有量及び Fe 基, Ni 基あるいは Co 基のいずれに属するかなどが適

表5 大気中における各種ステンレス耐熱鋼の耐用温度

AISI	SUS	くり返し酸化 (°C)	連続酸化 (°C)
201	201	815	845
202	202	815	845
301	301	840	900
302	302	870	925
302B	302B	970	1050
304	304	870	925
308	308	925	980
309	309	980	1095
310	310	1035	1150
316	316	870	925
317	317	870	925
321	321	870	925
347	347	870	925
—	XM15J1	1035	1150
Incoloy 800	—	1000	1100
N-155	—	1035	1150
Inconel 601	—	1050	1175
410S	410S	815	705
—	410L	850	800
409	409(SUH)	850	800
416	416	760	675
420	420J1	735	760
440	440	815	760
405	405	815	705
430	430	870	815
442	—	1035	980
446	—	1175	1095

材選定の指標となる。各種ステンレス, 耐熱合金の大気中における耐用温度を表5に示す。たいていの合金は加熱/冷却の繰返し条件下での耐用温度は等温条件下より 100°C 以上低く見積られるが, フェライト系合金の場合は逆に 50~100°C 高く見積られる。これはフェライト合金の熱膨張係数が酸化物の値に近づいており, 繰返し加熱/冷却による熱応力の蓄積が小さいことと, このような条件下の方が純粋な Cr_2O_3 が形成され易いために耐酸化性が向上するものと考えられる。ただし加熱時間が長くなると (例えば 5~6 時間以上加熱/冷却の繰返し), 繰返しの悪影響が現われてくる。同じ Cr 含有量でも Si, Al 及び希土類元素が共存していると耐用温度も高い。

3.2 高温硫化

3.2.1 現象, 機構

化石燃料を使用する環境では大なり小なり S を含む。とくに低酸素雰囲気下では硫化腐食を受け易い。硫化機構の説明には酸化機構をそのまま適用出来る。大きく異なる点は硫化物の融点が著しく低く (表6) 欠陥濃度が高く多孔質であり保護性に欠けるため。硫化速度は非常

表6 各種硫化物及び共晶の融点

硫化物	融点 (°C)	共晶 Me-MeS	融点 (°C)
La ₂ S ₃	2100	Fe-FeS	985
Ce ₂ S ₃	2000	Co-Co ₃ S ₄	880
ThS ₂	1925	Ni-Ni ₃ S ₂	645
ZnS	1800		
CdS	1750		
MnS	1325		
FeS	1195		
MoS	1185		
CuS	1130		
PbS	1112		
CoS	1100		
Al ₂ S ₃	1100		
SiS ₂	1100		
NiS	810		
Ni ₃ S ₂	787		

図9 純S雰囲気中におけるFe, Ni およびCrの速度定数 (K_p) のアレニウスプロット⁹⁾

に大きく酸化速度より 1~2 オーダー早い。

3.2.2 合金元素の効果

耐酸化性を改善するに有効な元素は同時に耐硫化性を改善する。ただ一つ大きく異なる点は Ni が最も硫化され易い事である (Ni の硫化物及び共晶の融点は 645°C と極めて低いためである)。図9に Fe, Ni 及び Co の硫化速度定数を示す。Co, Fe, Ni の順に悪くなることが分かる。高温強度、高温靱性を得るためには Ni は不可欠の元素であり、Ni 基超合金が最も広く利用されているため、硫化性雰囲気における適材選定を最も困難にしている。Cr は耐硫化性を得るためには不可欠の元素である。Ni-Cr 合金の耐硫化性に及ぼす Cr の効果を図10に示す。Fe-Cr 系合金も同様で Cr が 20% 以上になると硫化速度は著しく低下し 50% で最低を示す。50% Cr-50% Ni 鋼が最も優れた耐硫化合金 (鋳造品のみ) として既に実用化されている。Cr-S の単一層を形成するためには 40% 以上 (Cr₂O₃ の場合は 20% 以上) 必要である。実際には酸化/硫化が同時に起こる

図10 Ni-Cr 合金の耐硫化性に及ぼす Cr の効果¹⁰⁾ 図11 高温硫化速度におよぼす SO₂ 添加効果¹¹⁾

環境が多いので最表面には酸化物、内層 (または粒界に沿って) に硫化物が形成される例が最も多い。このような環境では Cr が 20% 以上確保されれば Ni の悪影響は抑制される。従って H₂S 雰囲気 (純硫化雰囲気) の中に微量の SO₂ (酸化/硫化) が存在すると硫化速度は著しく低減される。この様子を図11に示す。

Al は Cr 以上に耐硫化性を向上させる元素であるが、多量添加は機械的性質を損うので Cr 含有量との兼ね合

いで添加量が制限される。Fe-20 Cr, Fe-Ni-20 Cr いずれの系でも 4% 以上 Al が含有されると表面に Al_2O_3 が生成され耐硫化性は著しく改善される。Al を 10% 以上含む合金例えば Ni-Cr-Al-Y 系合金は各種の表面処理用材（溶射材等）として使用されている。

Y, La, Ce 等の希土類元素は耐酸化性ばかりでなく耐硫化性を改善する。これらの元素は S との親和力が大きく、高融点の硫化物を形成して S の内部拡散のバリアーとして働く場合もあるが、実際の環境では酸化が同時に生じるので、希土類元素の直接の効果は表面生成酸化物の保護性と固着性の改善に大きく寄与しているためと考えられる。

3.2.3 実用合金

図 9 に示したように Co 基が優れた耐硫化性を示すが、耐酸化性や高温強度の面から Ni 基が広範囲に使用されている。いずれの場合も Cr, Al, Si 及び希土類元素の組合せで合金設計がなされているが、高温硫化腐食は温度依存性が大きく、各合金の使用温度は著しく限定されている。S が SO_2 の形で含まれる場合は大気中の使用温度より 100°C 程度低下するに過ぎないが、 H_2S の形で含まれる場合は硫化が優先し、 800°C 以上の高温に耐える合金を見いだす事は困難である。環境中の PO_2 , p_{S_2} 及び使用温度を十分に把握することが適材選定の第一の条件である（ Na_2SO_4 溶融塩腐食（Hot-Corrosion）については後述する）。

3.3 高温浸炭

3.3.1 現象, 機構

ガス（CO, CO_2 炭化水素等）または活性炭素が合金の表面に吸着し、C（原子状）が合金内部へ拡散し炭化物を形成する。活性炭素は次のように生成される。

浸炭による損傷は脆化による機械的なものと腐食（酸化、硫化等の高温腐食が促進される）に基づく物理的損傷の二つがあげられる。多くのプロセスガスは O, S を同時に含むために酸化や硫化が同時に生じるケースが多いので、浸炭により各種の高温腐食が促進され異常高温腐食に進展することが多い。Metal Dusting 現象は典型的な例である。この Metal Dusting は CO , CH_4 , H_2 - CH_4 , H_2 - CO など低酸素ポテンシャル高炭素ポテンシャル雰囲気中で $800\sim 1500^\circ\text{F}$ の温度範囲で生じる。全面腐食というより孔食に類似した一種の局部腐食として観察される。腐食生成物は炭化物、酸化物およびグラファイトより成るダストである。内部炭化物析出に基づく体積変化（内部応力の蓄積）による保護酸化皮膜の破

図 12 1428°F , CO_2 雰囲気中における 9% Ni 鋼の浸炭に及ぼす Cr の効果¹²⁾

図 13 オーステナイトステンレス鋼の浸炭に及ぼす Si の効果¹³⁾

壊や粒界剥落、あるいは Cr-欠乏層の異常酸化現象などが機構としてあげられているが、不明な点が多く原因が明確になっていないために材料選定を一層困難にしているのが現状である。

浸炭を防止するためには合金表面への浸炭性ガスの吸着を抑制し、さらに C の内部拡散を遅らせることである。

3.3.2 合金元素の効果

Ni, Cr 及び Si は耐浸炭性を改善する最も有効な元素である。Ni は炭化物を形成し難い元素であり、Cr と Si は表面に Cr_2O_3 や SiO_2 の緻密な保護皮膜を形成して耐浸炭性を向上させている。耐浸炭性に及ぼす Cr の効果を図 12 に、Si の効果を図 13 に示す。2~3% Si の

表7 耐浸炭性試験結果*

鋼 種	組 成	Si (%)	炭 素 の 増加量 (%)
330	15Cr-35Ni	0.47	0.23
330	15Cr-35Ni+Si	1.00	0.08
310	25Cr-20Ni	0.38	0.02
314	25Cr-20Ni+Si	2.25	0.03
309	25Cr-12Ni	0.25	0.12
347	18Cr-8Ni+Cb	0.74	0.57
321	18Cr-8Ni+Ti	0.49	0.59
304	18Cr-8Ni	0.39	1.40
302B	18Cr-8Ni+Si	2.54	0.22
446	28Cr	0.34	0.07
430	16Cr	0.36	1.03

* 1800°F 25 h×40回パック試験

図14 各種オーステナイト系耐熱鋼の耐浸炭性 (1366 K)¹⁴⁾

添加で著しい効果が得られる。一般に $\text{Cr}+\text{Si} \geq 30\%$ の合金は優れた耐浸炭性を示す。またCとの親和力の大きいTi, NbもCのゲッターとして働き(内部拡散を阻止)耐浸炭性の改善に役立つ。

3.3.3 実用合金

パック試験による各種ステンレス鋼の耐浸炭性を表7に示す。上述したようにCrが高くSi含有量の高い合金が優れた耐浸炭性を有していることがわかる。また図14に各種合金の耐浸炭性を示す。23Cr/50Ni/Fe合金が最も優れた耐浸炭性を示す。Ni基合金でもInconel 600のようにCrが15%と低い場合はMetal Dustingのような異常高温腐食を受け易い。次にMetal Dustingの防止法を示す。

図15 900°C, 1000°C及び1100°Cにおけるインコロイ800の $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{S}$ 混合ガス中(100h腐食)浸炭に及ぼす $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ の効果¹⁵⁾ 図16 インコロイ800の1000°Cにおける浸炭速度に及ぼす炭素(a_C)と硫黄(a_S)活量の効果¹⁶⁾

3.3.4 Metal Dustingの防止法

浸炭雰囲気中に H_2S , H_2O 及び NH_3 ガスを微量添加することによりMetal Dustingによる損傷を軽減出来るので、実際の環境に適用されている。Cの吸着を早く飽和させたり、また被毒効果として働きCの吸着を阻止する一種のインヒビター作用と考えられている。一例として H_2S の添加効果を図15に示す。 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2 \approx 1.35 \times 10^{-4} \text{ atm}$ のとき最小の浸炭速度を示す。これ以上 H_2S が導入されると逆に硫化反応が生じCr-Sが生成され激しい高温腐食を受ける結果になる。Inconel 800の p_{S_2} と a_C (炭素活量)の関係を図16に示す。

3.4 高温窒化

3.4.1 現象, 機構

浸炭と同時に原子状の活性Nが表面に吸着し、合金内部へ拡散して窒化物を形成して材料の機械的損傷と腐食による物理的損傷を引起す。 N_2 ガスは不活性な上に、実際の環境も単純な雰囲気が多いので材料選定は比較的容易である。

3.4.2 合金元素の効果

Niが最も優れた耐窒化性を示す。Crは窒化され易

表8 NH₃ コンバーターにおける合金の挙動

鋼 種	Ni量(wt%)	腐食量(MPY)
446	—	1.1
430	—	0.9
302B	10	0.7
304	9	0.59
316	13	0.47
321	11	0.47
309	14	0.23
310	21	0.14
37Ni-20Cr-Fe	37	0.18
314	20	0.10
330(a)	34	0.06
330(b)	36	0.02
80Ni-20Cr	80	NM
60Ni-15Cr-Fe	60	NM
Inconel 600	79	NM
70Ni-20Cr-Fe	70	NM
Monel 400	66	NM
Ni 200	99.5	NM

500°C 29,164h

く、固着性にも乏しいので、高 Cr 含有鋼は好ましくない。

3.4.3 実用合金

NH₃ コンバーターにおける各種合金の窒化試験結果を表8に示す。Ni 含有量の多い程耐窒化性に優れていることがわかる。

3.5 高温ハロゲン腐食

3.5.1 現象、機構

Cl₂, F₂, HCl, HF, I₂, Br₂ などハロゲン化物は化学工業において極めて重要な物質である事と塩化ビニルなどの樹脂が多用されているため、ハロゲンガスを含む環境は非常に多い。これらのガスは腐食性が強く、大抵の合金は高温で激しく腐食される。ハロゲン腐食の最も大きな特色は腐食生成物であるハロゲン化物あるいはオキシ・ハロゲン化物は蒸気圧が高く揮発性に富んでいるため遷移的存在で腐食を促進させている。従って最終生成物にこれらの元素が検出されないことが多い。微量のハロゲンイオンの存在で酸化、硫化あるいは Hot Corrosion が著しく促進されることが知られている。

3.5.2 合金元素の効果

Fe, Cr は容易にハロゲン腐食を受け易いが、Ni 及び Co は 500°C 以下の比較的低温では不活性でありほとんど腐食されない。今まで述べて来たように、耐酸化性、耐硫化性、耐浸炭性改善に不可欠であった Cr は、耐ハロゲン腐食性改善に対する効果は非常に少ない。希土類元素などの活性元素も揮発性の高いハロゲン化物を容易に作り易いので改善効果はほとんど有していない。

表9 Cl₂ 及び HCl ガス中における最高使用可能温度(°C)

鋼 種	塩素ガス (Cl ₂)	塩化水素ガス (HCl)
Ni	540	510
Inconel 600	540	480
Hastelloy B	540	450
" C	510	450
Chromel A	450	—
Monel(Ni-30Cu)	430	230
SUS 316	340	—
SUS 304	315	400
Cu	200	90
炭素鋼	200	260
Al	120	—

図 17 700°C における高温腐食(合成灰塗布試験)結果¹⁷⁾

ただしハロゲンイオンの濃度が低く酸素ポテンシャルが高い雰囲気中では Cr, Al, Si 等が緻密な酸化皮膜を形成してハロゲン腐食を相当抑制する事が出来る。

3.5.3 実用合金

高濃度のハロゲンガスが含まれる環境における各種合金の耐用温度を表9に示す。純 Ni 及びハステロイ系合金の耐用温度が最も高い。2% 前後の HCl ガスを含む環境では Ni 基及び Co 基超合金は 700°C でもほとんど腐食されないが Fe 基は激しい腐食を受ける。ここで最も注意しなければならない事は硫化腐食が同時に起こる環境では Ni 基合金の方が逆に過酷な高温腐食を受ける事である。一例として、1.7% HCl-5% O₂-N₂ 雰囲気中における合成灰 (80% Na₂ SO₄+20% NaCl) 塗布腐食試験結果(ハロゲン腐食/酸化/硫化が同時に生じる)を図17に示す。Ni 基合金の場合は塩化により Cr が優先腐食を受け、合金表面近傍の地金は Ni に富むようになる。この Ni 富化層が激しい硫化を受けるため耐食性が著しく劣化するものと考えられている。Fe, Cr は耐塩化性に、Ni は耐硫化性にそして Co は耐酸化性に

乏しいため、このような複雑な腐食性の強い環境（例えば都市ゴミ焼却炉）に耐える合金を見いだす事は困難であり、セラミックコーティング等の複合材料の開発が必要である。

3.6 Hot-Corrosion (V_2O_5 アタック, Na_2SO_4 アタックまたは燃焼灰腐食)

重油、石炭焚きボイラー、ガスタービン、ジェットエンジン、ゴミ焼却炉などの高温部品は附着堆積する燃焼灰によって激しく腐食される。腐食性の強い燃焼灰の主成分は V_2O_5 と Na_2SO_4 であり、いずれも燃料に含まれる微量不純物（表3 参照）の燃焼によって生成される。

3.6.1 V_2O_5 アタック

3.6.1-i 現象、機構

V_2O_5 の融点は 670°C と非常に低く Na_2O などと複合酸化物を形成すると融点は更に低くなる。また Na_2SO_4 や $NaCl$ と共存すると共晶を形成し融点はさらに低下する。 Na_2SO_4 を 15~20% 含む混合塩の腐食性が最も強く溶融時の酸素吸収能が最も高い。 V_2O_5 アタック機構は、

- (1) 溶融性バナジウム塩が、合金表面に生成されている保護皮膜 (Cr_2O_3 など) を破壊、溶解したりする。
- (2) V_2O_5 を含む融液が酸素のキャリアーとして働き酸化を促進
- (3) 酸化物/地金界面に非保護性の $V\cdot CrO_4$ などの複合酸化物を形成し耐酸化性を劣化させる。

以上のように酸化性の強い環境下で激しい腐食を引起こす。また温度効果も非常に大きく、 700°C 以上になると急速な腐食が発生する。

3.6.1-ii 合金元素の効果

V_2O_5 と高融点の複合酸化物を形成する合金元素が最も有効である。Cr と Ni の効果を図 18 に示す。50% Cr-50% Ni が最もすぐれた耐食性を示す。S が混入 (Na_2SO_4 などの形で) する場合は Cr が不可欠となり高 Cr 含有鋼の方が耐食性はすぐれている。Si や Mn も耐 V_2O_5 アタック性改善に有効な元素といわれている。

3.6.1-iii 実用合金：図 18 に示すように 50 Cr-50 Ni 鋼が優れているが、高温強度、成形加工性の兼ね合いから比較的 Cr の少ない 15~20 Cr-Ni 合金が広く利用されている。実際には、燃料中からの V-化合物除去や MgO , $Mg(OH)_2$ 等を燃料中に注入して燃焼灰を高融点の V-化合物に転換したり、あるいは低酸素燃焼法で改善したりして、 V_2O_5 アタックを抑制している。

3.6.2 Na_2SO_4 アタック

3.6.2-i 現象、機構

今日では Hot-Corrosion の代名詞となっている。燃

図 18 Ni-Cr 合金の耐 V_2O_5 アタック性及び Cr の効果¹⁸⁾

図 19 Na_2SO_4 -NaCl 相平衡

料中から S, Na イオン、大気中から NaCl (海塩粒子) を除去することはほとんど不可能なため、燃焼灰としての Na_2SO_4 の生成を避けることは出来ない。 Na_2SO_4 は極めて安定であり融点は 880°C と V_2O_5 より高い。しかし V_2O_5 や $NaCl$ と共晶を形成すると融点は低下する。 $NaCl$ - Na_2O_4 の平衡状態図を図 19 に示す。Hot Corrosion は燃焼による Na_2SO_4 の生成→合金表面への附着→溶融→酸化皮膜との反応→非保護性化（または S の素地への拡散）→異常腐食のステップで進行する。Hot-Corrosion 機構については種々提唱されているが主要な二つの機構について述べる。

(a) 硫化/酸化モデル： まず附着堆積した Na_2SO_4 がなんらかの還元剤（金属または C）で還元され S を遊離する。この S が合金中に拡散し硫化物を形成する。すなわち、

(R: 還元剤, 金属または C)

この反応（硫化/酸化）が繰返される。

(b) Acidic-Basic Fluxing Model: 既に合金表面に形成されている保護皮膜 Cr_2O_3 や Al_2O_3 が Na_2SO_4 と反応し非保護性皮膜となり、 Na_2SO_4 中に溶け出す機構である。熔融 Na_2SO_4 中の O^{2-} 活量が大きいと（すなわち硫化反応が進行し熔融塩中の SO_3 が急速に減少したとき）次のような反応で錯イオンを形成して溶解する反応を Basic-Fluxing と呼んでいる。この反応は反応初期に1回だけ生じる。

一方 O^{2-} 活量が小さいと、表面の保護皮膜（ Cr_2O_3 , Al_2O_3 等）が金属陽イオンと O^{2-} に解離して Na_2SO_4 中に溶解する反応を Acidic-Fluxing Model という。合金が W, Mo, V 等を多量含有している場合とか、 Na_2SO_4 中に WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 が混入しているところの反応が促進される。 MoO_3 や WO_3 は融点が低く、 Na_2SO_4 と同様熔融状態になる。この MoO_3 等は錯イオンを形成し易く、熔融 Na_2SO_4 中の O^{2-} と容易に反応し MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} が生成されると、熔融塩中の O^{2-}

は著しく減少し、 SO_3 濃度が増加する。この状態では

Cr_2O_3 や Al_2O_3 は不安定となり、金属イオンと O^{2-} に解離する。

この反応は Mo, W, V 等の元素が存在する限り続くので異常腐食に発展する。合金中に多量の Mo と Al が共存するときにしばしば観察される異常腐食機構はこのモデルで良く説明される。

3.6.2-ii Na_2SO_4 アタックの特色

Hot-Corrosion は極めて複雑で温度、合金組成、燃料中の不純物、操業条件などに大きく依存する。

①温度依存性: 800~900°C で最も激しく腐食される。この温度は Na_2SO_4 や各種硫化物の融点と一致する。

図 20 数種の超合金の高温腐食試験結果 (900°C, 3 mg/cm²- Na_2SO_4 塗布)¹⁹⁾

図 21 Hot Corrosion の化学 (予備酸化した B-1900 合金の 900°C における Na_2SO_4 塗布試験結果)²⁰⁾

②潜伏期間：異常腐食が発生するまで大抵の合金は大なり小なり潜伏時間を有する，一例を図 20 に示す。この時間は数分から数百時間の多きにわたっている。温度，合金組成， Na_2SO_4 濃度，合金の前処理などの多くの因子に影響される。潜伏期～異常腐食（直線則に従って腐食される）の間に，どのような化学反応を生じているかを G. C. Fryburg らが考察した結果を図 21 に示す。潜伏期間中には Na_2SO_4 の分解， Na_2CrO_4 や Na_2MoO_4 等の水溶性錯イオンの生成反応が起こり，終点で Ni, Cr, Al の硫化/酸化反応が生じ溶融塩中の O^{2-} 活量が増加して，Basic-Fluxing 反応により Al_2O_3 が溶解する。中間期では MoO_4^{2-} の形成と Al_2O_3 や Cr_2O_3 の再析出反応が起こり， O^{2-} 活量が著しく減少する。そして最終段階の Acidic fluxing 反応に引き継がれ異常腐食へ進展する。

③ NaCl の影響：NaCl の影響が非常に大きい事も特色である。NaCl の効果としては④ Na_2SO_4 と共晶を作り融点を下げる，⑤揮発性の高い酸・塩化物を作り腐食を促進させる，⑥ Na_2SO_4 の解離を助長，⑦溶融塩の粘性を下げ浸透性を良くし局部電池を作り易くする，⑧ Na_2CrO_4 の形成とスケールの剝離促進などがあげられる。

3.6.3 合金元素の効果

Hot-Corrosion 機構を硫化/酸化と考えれば，耐硫化性および耐酸化性改善に有効な Cr, Al, Si 及び希土類元素は極めて有効であることがわかる。Cr は不可欠の元素であり，Ni 基，Co 基超合金の耐 Hot-Corrosion 性はほぼ Cr 含有量で整理される。図 22 に Cr 含有量と耐食性及び高温強度を加味した最大使用温度を示す。Cr 含有量が 20% 以上になると優れた耐食性が得られる。ただし Mo と Al が多量共存した場合はこの限りではない。一方 Cr 含有量が多くなると機械的性質が劣化し使用限界温度は低下する。Al 及び Cr の多量添加は機械的性質を劣化させるので添加量が限定され，耐食性を犠牲にされることが多い。このような矛盾を解決するため，表面被覆による耐食性改善が図られている。拡散浸透法，溶射法及び蒸着法など表面被覆法には種々あるが，いずれの場合も被覆材として Ni（または Co）-Cr-Al-Y 系合金の高 Cr-高 Al 合金が使用されている。また合金に代わってセラミック（ Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC など）被覆法も開発され一部実用化されている。

Cr, Al 及び Si について有効な元素として Y, La, Ce 等の希土類元素があげられる。これら元素の添加機構は耐酸化性，耐硫化性の改善機構と同一と考えられる。 Y_2O_3 , Ce_2O_3 などを添加した酸化物分散強化合金もすぐれた耐 Hot-Corrosion を示す。最近では Pt, Pd など白金族元素を多量添加された合金が開発され，優れた

図 22 耐高温腐食性及び使用限界温度に及ぼす Cr 含有量の効果²¹⁾

耐 Hot-Corrosion 性を有することが判明し実用化試験が進められている。Pt などは希土類元素と異なり高温強度を向上させる。

3.6.4 実用合金

すぐれた高温強度（クリープ，熱疲労に対する抵抗性）と化学的安定性（高温腐食に対する抵抗性）の二つの性質を有する実用合金は少ない。既に述べたように主要合金元素，Ni, Cr, Al, Mo の中には強度と耐食性に対して相反した作用を有するものがあり，適材選定を最も困難にさせ，使用環境によって強度あるいは耐食性いずれを優先させるかによって材料を選定している。

各種ステンレス鋼，耐熱鋼，超合金の Hot-Corrosion テスト結果は宮川らの報告²²⁾，解説²³⁾に示されているが，図 22 に示したものとほぼ同一の結果が得られている。Cr を 20% 以上含有する Ni 基超合金はとくに優れた耐食性を有する。Cr 量が 15% 前後の Ni 基合金の耐食性は最も悪く，ステンレス鋼や Fe 基耐熱鋼より著しく劣る。Cr が 15% 以下でも 40% Ni-Fe 合金が比較的良好な耐食性を有する。高温強度と耐食性を満足させる目的で Y_2O_3 , ThO_2 , Al_2O_3 等を適量添加した種々の酸化物分散型強化合金が開発され，TD-Ni 合金は広く利用されている。Hyess 188 のように希土類元素添加が規定されている合金も種々開発されている。

Hot-Corrosion が遭遇する環境は種々多様で，ごみ焼却炉のように多量の Cl_2 , HCl ガスが含まれる過酷な環境もあり，このような雰囲気耐える合金を見いだすことは困難である。表面被覆などによる複合材料の開発が要望されている。

4. 結 言

耐高温腐食性材料の選択にあたっては強度と腐食の両

面から考察しなければならないが、強度については割愛し腐食挙動のみに絞った。主として環境化学と合金元素の役割割りについて解説を試みたが、適材選定に役立てば幸いである。高温腐食形態は種々あるが、いかなる場合でも耐食性を得るためには合金表面に耐クラック性、固着性に優れた緻密な酸化皮膜を形成させることにつぎ。低温でも、低酸素雰囲気中でも短時間に緻密な酸化皮膜を生成する合金元素が十分含有しているかどうかを見極めることが大切である。

(1982 年 7 月 1 日受理)

文 献

- 1) F. H. Stott & S. Smith: "High Temperature Allays in Aggressive Environments". Proceedings of the Petten International Conference, Edited by I. Kirman, Metal Society, London, p. 165 (1980).
- 2) P. L. Hemming & R. A. Perkins: "Thermodynamic Phase Stability Diagrams for the Analysis of Corrosion Reaction in Coal Gasification/Combustion Atmosphere", EPRI Publication, F. P. 539 (Dec., 1977).
- 3) R. A. Perkins: 文献 1), p. 644.
- 4) P. L. Hemming & R. A. Perkins: 文献 2).
- 5) 金属材料技術研究所, 複合加工技術により多機能化素材の創製に関する調査報告 (昭 56) 7 月。
- 6) 深瀬幸重, 根本力男: 耐熱材料第 123 委員会研究報告, **18**, No. 3, p. 309 (1977).
- 7) K. P. Peters, D. P. Whittle & J. Stringer: *Corrosion Science*, **16**, 791 (1976).
- 8) 根本力男: 日本金属学会報, **18**, No. 3, 192 (1979).
- 9) S. Mrowec & T. Werker: Gas Corrosion of Metals, chapter 7.7 (1978), p. 447, Nitional Bureau of Standards.
- 10) S. Mrowec & T. Werker: *Werkstoffe u. Korr.*, **19**, 944 (1968).
- 11) J. Lions, J. P. Trottier, D. Fellman & M. Foucault: 文献 1) p. 779.
- 12) Pecker and Bernstein: Hand Book of Stainless Steel, (1977).
- 13) L. H. Wolfe "Laboratory Investigation of High Temperature Alloys Failure Mechanisms" Paper No. 12, NACE CORROSION/77, San Francisco, CA, March (1977).
- 14) Alloy Guide for Coal Conversion Applications, Huntington Alloys, Inc.,
- 15) H. J. Grabhe, R. Möller & A. Schnaas: 文献 1) p. 767.
- 16) *Ibid.*, p. 768.
- 17) 根本力男, 足達哲男: '80 腐食防食協会春期学術講演大会予稿集, p. 193.
- 18) Hot Corrosion Problems Associated with Gas Turbines, ASTM STP No. 421, p. 266 (1966).
- 19) G. C. Fryburg, F. J. Kohl & C. A. Stearns: Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys, Ed. by Z. A. Foroulis, F. S. Pettit p. 585 (1976).
- 20) G. C. Fryburg, F. J. Kohl & C. A. Stearns: *J. Electrochem. Soc.* **129**, No. 3, 571 (1982).
- 21) H. W. Grünling: 文献 1) p. 165
- 22) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, **67**, No. 7, 996 (1981).
- 23) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, **31**, No. 6, 412 (1982).