

Title	Studies on Thermodynamic Considerations and Effects of Alloying Elements upon Carburization, Coking, and Metal Dusting for Fe-Ni-Cr Alloys
Author(s)	西山, 佳孝
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/46942
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	にしやまよし たか 西 山 佳 孝
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 19877 号
学位授与年月日	平成 17 年 12 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Studies on Thermodynamic Considerations and Effects of Alloying Elements upon Carburization, Coking, and Metal Dusting for Fe-Ni-Cr Alloys (Fe-Ni-Cr 合金の浸炭、コーキングおよびメタルダスティング腐食に関する熱力学的解釈および合金元素の影響に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 藤本 慎司 (副査) 教授 碓井 建夫 教授 田中 敏宏 助教授 谷口 滋次

論 文 内 容 の 要 旨

金属材料が炭化水素 (H_mC_n) や CO を含有する高温のガス環境にさらされると、金属内部および表面で“浸炭”、“コーキング (炭素析出)”あるいは“メタルダスティング (pit 状腐食)”といった腐食が起きる。工業炉や改質炉といった高温反応部材は、これら腐食により機械特性が劣化し、また腐食減肉を引き起こし、寿命が著しく低下する。本研究では、ガス環境が炭化水素系の石油化学工業/エチレン分解炉と、GTL、DME 等の次世代クリーン液体燃料合成に利用する合成ガス (CO 、 H_2 、 CO_2 、 H_2O) 製造装置を対象とし、(1)両環境の高温腐食性を判断する熱力学的因子 (a_c 、 P_{O_2}) について、計算および実験からの解析を行い、腐食メカニズムを明らかにすること、(2)腐食抑制技術として、表面酸化スケール形成、腐食速度、およびガス/金属解離性吸着反応に着目した合金元素の影響を明らかにすることを目的として、研究を行なった成果をまとめたものである。

第 1 章では、本研究の背景およびこれまでの研究について詳述した。

第 2 章から第 4 章は、エチレン分解炉を対象に、 $H_mC_n-H_2O$ ガス中の浸炭、コーキング現象を扱った。

第 2 章では、熱力学的解析を行い、保護性 Cr_2O_3 スケールは $1,030\sim 1,040^\circ C$ 以上で Cr 炭化物に変化、耐浸炭性が低下することを示した。また、Fe-Ni-Cr-(Si) 鋼の浸炭試験を行い、浸炭に及ぼす Cr、Si、Ni の影響を明らかにした。さらに、その成長速度を C. Wagner の内部酸化モデルを適用し、実験結果との良い相関を得た。

第 3 章では、 Cr_2O_3 形成ステンレス鋼の浸炭、コーキング加速現象について、浸炭 (cracking) と酸化 (decoking) のサイクリックを模擬した試験を行い、鋼表面に形成する酸化スケールの経時劣化との関係を明らかにした。さらに、スケールの変質は浸炭層の表層近傍の固溶 Cr 量に依存しており、浸炭の進行に伴い固溶 Cr が低下することに起因することを示した。

第 4 章では、高温でのスケールの安定性の観点から、 Al_2O_3 スケールに着目した。Ni-Cr-Al 合金の浸炭試験より、均一 Al_2O_3 形成に 3% の Al 添加と 10% 以上の Cr が必要と判明した。Ni-20%Cr-3%Al-Mo 新合金は、従来の Cr_2O_3 形成鋼に対し約 3 倍の耐浸炭性を得ることに成功した。

第 5 章から第 7 章は、合成ガス製造装置を対象に、合成ガス中のメタルダスティング腐食を扱った。

第 5 章では、熱力学的因子を実験的に調べ、本ガス環境は完全平衡ではなく、ガス中の a_c は $CO+H_2=H_2O+C$ 、

Po_2 は $\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+1/2\text{O}_2$ に律速されることを見出した。また、Ni 基合金の腐食解析から、腐食メカニズムとして、表層の炭素過飽和組織 (γ' 相) 形成後に $\gamma'+\text{Cr}$ 炭化物 $\rightarrow \gamma + \text{graphite} + \text{Cr}$ 炭化物の共析反応が起こり、**graphite** が直接析出することで金属が減肉することを提案した。

第6章では、メタルダスティングの発生は高 Cr、高 Ni ほど遅延し、 Cr_2O_3 スケールの剥離抑制と再生能向上に寄与することを示した。また、加熱-冷却サイクリックは発生を加速することを示し、メタルダスティングがスケールの損傷を起点にしていることを支持した。一方、成長は、高 Ni ほど低下することを示し、放物線則から予想される pit 成長速度定数 k_p を明らかにした。

第7章では、金属表面における金属/CO ガス間の反応に着目した腐食抑制手法を検討した。純金属および Ni-Cu 2 元系合金を用いた腐食試験から、Cu が有効との知見を得た。さらに、電子論的解釈から DV-X α 法およびバンド計算を行い、CO 分子の 2π 軌道への電子の逆供与が結合弱化的原因となり、フェルミレベルが高い元素ほど電子を供与し難いことを見出し、実験結果の妥当性を示した。

第8章は、第2章から第7章で得られた知見をまとめた。

論文審査の結果の要旨

石油化学等の高温反応装置用金属材料が炭化水素 (H_mC_n) や CO を含有する高温のガス環境に曝されると、金属内部および表面で浸炭、コーキング (炭素析出) あるいはメタルダスティング (pit 状腐食) が生じ、寿命が著しく低下する。本研究は、エチレン分解炉と次世代クリーン液体燃料合成に利用する合成ガス (CO、 H_2 、 CO_2 、 H_2O) 製造装置を対象とし、実験および熱力学的計算に基づく検討より腐食メカニズムを明らかにするとともに、耐食材料の開発を目的として、表面酸化スケール形成、腐食速度、およびガス/金属解離性吸着反応に対する合金元素の影響を明らかにしている。本論文で得られた成果の要約は以下のとおりである。

- (1) $\text{H}_m\text{C}_n\text{-H}_2\text{O}$ ガス中の浸炭、コーキング現象に関して熱力学的解析を行い、 Cr_2O_3 スケールは $1,030\sim 1,040^\circ\text{C}$ 以上で Cr 炭化物に変化し耐浸炭性が低下することを示すと同時に、浸炭に及ぼす Cr、Si、Ni の影響を明らかにしている。さらに浸炭層の成長速度を内部酸化モデルの適用により解析している。
- (2) Cr_2O_3 形成ステンレス鋼での浸炭、コーキング加速現象について、浸炭と酸化 (decoking) のサイクルを模擬した試験を行い、鋼表面に形成する酸化スケールの経時劣化過程を明らかにするとともに、スケールの変質は浸炭層の表層近傍の固溶 Cr 量に依存することを示している。
- (3) 浸炭防止被覆として Al_2O_3 スケールに着目し、Ni-Cr-Al 合金の浸炭試験より、均一 Al_2O_3 形成には 3% の Al と 10% 以上の Cr 添加が必要なことを明らかにしている。これらの成果を基にして新合金 Ni-20%Cr-3%Al-Mo 開発し、従来の Cr_2O_3 形成鋼に対し約 3 倍の耐浸炭性を得ている。
- (4) 合成ガス中のメタルダスティング腐食の熱力学的因子を実験的に調べ、本ガス環境は完全平衡ではなく、ガス中の炭素活量は $\text{CO}+\text{H}_2=\text{H}_2\text{O}+\text{C}$ 、酸素分圧は $\text{H}_2\text{O}=\text{H}_2+1/2\text{O}_2$ によって、それぞれ決定されることを見出している。また、Ni 基合金の腐食挙動解析から、表層の炭素過飽和組織 (γ' 層) 形成後に $\gamma'+\text{Cr}$ 炭化物 $\rightarrow \gamma + \text{graphite} + \text{Cr}$ 炭化物の共析反応が起こり、**graphite** が直接析出することで金属が減肉する機構を提案している。
- (5) 金属/CO ガス間の反応に着目した腐食抑制法を検討し、Cu 添加が有効との知見を得ている。さらに、DV-X α 法計算から、CO 分子の 2π 軌道への電子の逆供与が結合弱化的原因となり、フェルミレベルが高い元素ほど電子を供与し難いことを見出し、実験結果を電子論的に解釈している。

以上のように、本論文は化学プラントにおける炭素系高温ガスが関与する金属材料の劣化過程を実験的に示すとともにその熱力学的解釈を行い、さらに高耐食性新合金の開発にも成功している。これらの成果は装置材料の健全性維持に広く貢献するとともに、さらに優れた耐食材料開発への指針を与えている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。