

A-01 メタルダスティング

1. 概要

CO や炭化水素といったガス種を含む低酸素ポテンシャルかつ高炭素ポテンシャルの浸炭性ガス雰囲気で生じる。浸炭により炭化物が形成され、かつ炭化物はその後分解して黒鉛を生成しつつ、金属表面が減肉していく現象である。450～800℃の中温度域で生じ、しばしば、孔食を伴って進行する。

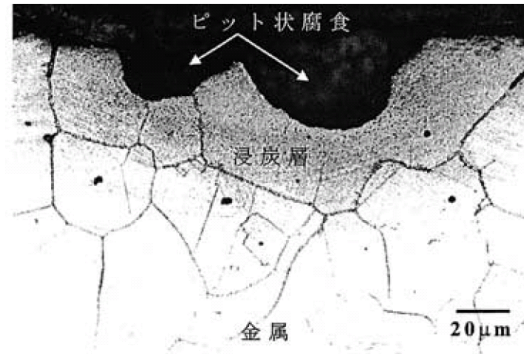


図1. SUS304 鋼のメタルダスティング (断面観察) ¹⁾

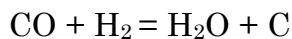
2. 損傷を受ける材料

炭素鋼、低合金鋼、
ステンレス鋼、Ni 基合金

3. 損傷機構

浸炭は、雰囲気ガス中の炭素活量が金属炭素活量より大の場合に発生し、さらに雰囲気ガス中の炭素活量が1を超えると、グラファイトが析出し始める。

図2は炭素鋼、低合金鋼のメタルダスティングの発生メカニズムを模式的に示した図である。炭素活量が1を超える浸炭性の強いガス雰囲気において、CO ガスが金属表面に吸着分解し、原子状Cが金属中に侵入する。



侵入CとFeが反応し、セメンタイト

(Fe_3C) を金属表面に生成する。 Fe_3C 上に気相から分解した炭素が堆積する。その結果、 Fe_3C は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。微粒子Feが触媒となり、

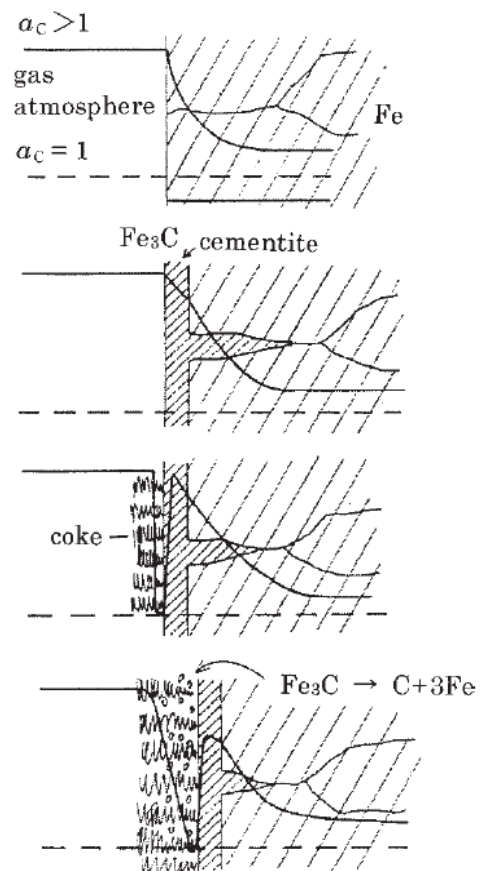


図2. 炭素鋼、低合金鋼におけるメタルダスティング発生メカニズム ¹⁾

コーキングが促進される。

図3は、ステンレス鋼あるいはNi基合金のメタルダスティングの発生、成長を模式的に示す。通常ならば表面に酸化皮膜 (Cr_2O_3) が形成され、保護皮膜として働き炭素の鋼中への侵入を妨げ、浸炭およびメタルダスティングは発生しない。しかしながら、酸化皮膜に割れや剥離などが生じると、その欠陥部に解離・吸着した炭素が侵入し、炭化物 ($\text{Cr}_{23}\text{C}_6, \text{Cr}_7\text{C}_3$) が生成される。さらに表層近傍には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、鉄やニッケルが脱落する。脱落した鉄やニッケル粒子が触媒となり、金属上へのガス雰囲気からの炭素堆積 (コーキング) が促進される。

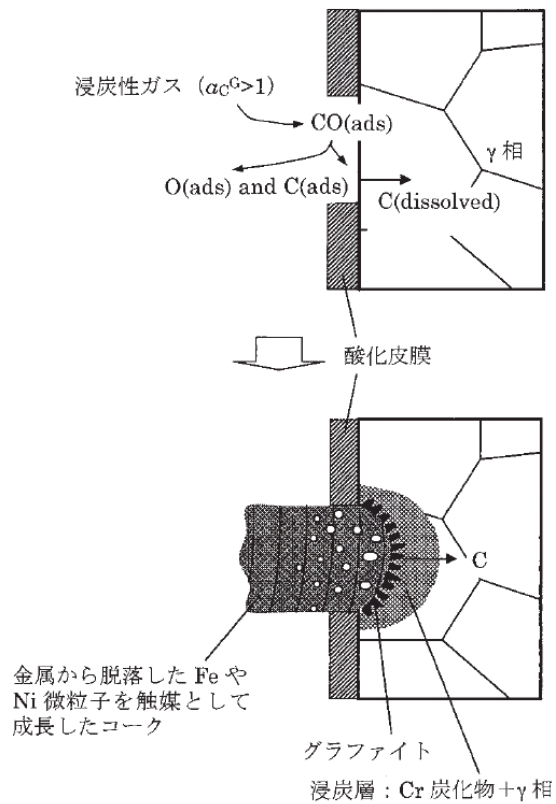


図3. ステンレス鋼およびNi基合金のメタルダスティング発生・成長模式図¹⁾

4. 損傷事例

メタルダスティングの代表的な発生事例を表1に示す。

ナフサ分解装置での18-8ステンレス鋼のメタルダスティングが最初の報告事例である。18-8ステンレス鋼の腐食は750~800°Cにピークを持つベル型の温度依存性が見られている。

その後、アンモニアやメタノール製造装置でのメタルダスティング事例が報告された。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-31Ni-Ti,Al)合金に腐食が発生した。浸炭性ガス ($\text{CO}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ 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。炭化水素系のガス環境におけるメタルダスティング事例も石油精製の接触改質炉で報告されている。生産量上げるため操業温度を625°Cから645°C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

なお、図1は実験室的に再現した SUS304 鋼のメタルダスティングの断面観察結果である。

表1. メタルダスティングが発生する機器・装置の一例¹⁾

機器・装置	製造ガス	使用材料
ナフサ分解	Hydrocarbon	18-8
メタン-酸素燃焼	CO, H ₂ , H ₂ O	AISI Type310
石炭液化プラント	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂	AISI Type310
アンモニア製造	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂	Alloy800H, SUS310S, SUS310
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
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
合成ガス (GTL) 製造	CO, H ₂ , CO ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂	Alloy600, Alloy800
接触改質	Hydrocarbon	2.25Cr-1Mo

5. 対策

対策としては、耐メタルダスティング性の優れた材料の使用となる。メタルダスティング環境の厳しさに応じては、高級材料を使用する必要性が生じる。厳しい環境で、耐メタルダスティング性を発揮するためには、保護性の高い Cr₂O₃ 皮膜が均一に形成される必要があり、下記 Cr 当量 (Cr_{eq.}) が 24 を超える必要がある。

$$\text{Cr 当量 (Cr}_{eq.}\text{)} = \text{Cr}\% + 3(\text{Si}\% + \text{Al}\%)$$

Si は Cr₂O₃ 皮膜と母材の境界に Si₂O₃ を形成し補助皮膜として遮断効果を有する。Al は Al₂O₃ の皮膜を形成することで、Cr₂O₃ 皮膜と同様に耐メタルダスティング性を発揮する。

合金中に Cu が含まれていると、金属表面での CO ガスの解離性吸着が抑制され、その結果メタルダスティングが生じにくい。一例として、Cu が添加された次のような耐メタルダスティング合金が開発されている。

UNS No N06696 : 30%Cr-61%(Ni+Co)-2%Cu-1.5%Si-その他 (Mo 等)

6. 参考文献

- 1) 西山佳考：材料と環境、Vol.56、No.3、p84～ (2007)