

D-05 浸炭（侵炭）、浸炭酸化

1. 概要

高温の CO/CO₂ または炭化水素雰囲気中で金属表面層に炭素が侵入し、金属炭化物を生成することにより延性、靱性が低下する現象である。侵入した炭素が金属と反応することによって金属炭化物を生成した結果として、割れを誘起する場合がある。

ステンレス鋼では、浸炭によりクロム炭化物を析出するため、炭化物の近傍は Cr 欠乏層となり異常酸化を誘起する場合がある。

2. 損傷を受ける材料

炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼

3. 損傷機構、損傷事例

石油精製や石油化学プラントにおけるリフォーマー、ナフサ分解炉、エチレン、エタン分解炉などでの高温設備では、炭化水素類に起因した浸炭事例が見られる。また、化石燃料を燃やすボイラ環境では、CO、CH₄などに起因して浸炭が生じる事例がある。

浸炭現象は浸炭性ガス (CO、CO₂、CH₄ などの炭化水素) や活性炭素が金属の表面に吸着し、原子状の炭素 (C) が金属内部に拡散し、炭化物 (例えば Cr₂₃C₆、Cr₇C₃) を形成するものである。活性炭素とはある温度で分解し生成されるものである (例えば $2\text{CO}=\text{C}+\text{CO}_2$ 、 $\text{M} + \text{CO}_2=\text{C}+\text{MO}_2$)。

ガスによる浸炭速度はガス側からの活性炭素の析出速度 (吸着) と反応速度 (拡散) との兼ね合いから決定され、図 1 に示すようにピークになる温度が存在する。CO を含むガスでは 600~700°C 付近で腐食量が極大となるのに対して、炭化水素 (C_nH_m、CH₄ など) 主体のガスでは 800°C 以上の温度域で腐食が顕著となる。

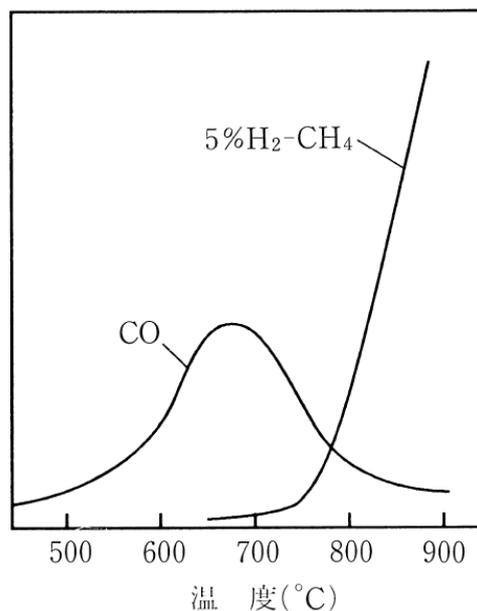


図 1. 浸炭に及ぼす雰囲気と温度の影響 (SUS316 鋼、ラボ試験結果、模式図)¹⁾

クロム合金元素を含み耐酸化性に優れているステンレス鋼の浸炭では、炭素（C）は、耐酸化性合金元素のクロムと優先的に炭化物（ Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 ）を生成する。そのため、耐酸化性合金元素が減少し、耐酸化性が劣化する。浸炭は粒界に沿って進展する場合があります、その場合、粒界近傍のCrが欠乏するため、粒界

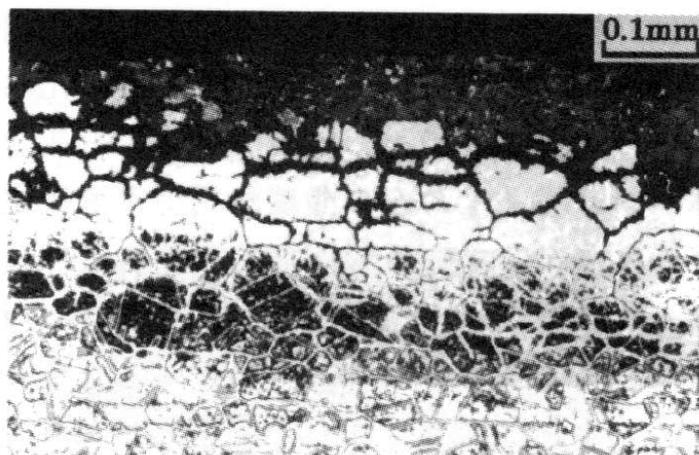


図2. SUS304の浸炭及び粒界酸化²⁾

の選択的酸化を併発することが多い。浸炭に起因する酸化を浸炭酸化とよぶ。図2は、900°C程度の温度にさらされたSUS304製ごみ焼却炉部品断面のエッチング後観察結果である。浸炭とともに粒界酸化が見られる。

浸炭層の成長に伴い金属材料内部に応力が誘発され、割れや変形を生じる。図3(a)は浸炭された金属材料を高温下に暴露した際の、浸炭層と非浸炭層部間で発生する応力に基づく変形（膨れ）、割れの概念図である。浸炭層を形成したときの体積膨張を算出すると $\Delta V = +5.2\%$ となり、非浸炭部に拘束される際には浸炭層において圧縮応力、非浸炭部において引張応力を生じる。その結果、ボイドを連鎖したフィッシャーと呼ばれる割れなどが起きやすい。図3(b)はプラント停止時などで温度が下がる際の体積収縮に伴う応力付加のされ方である。この際には非浸炭部にはさらに引張応力が負荷されることになる。

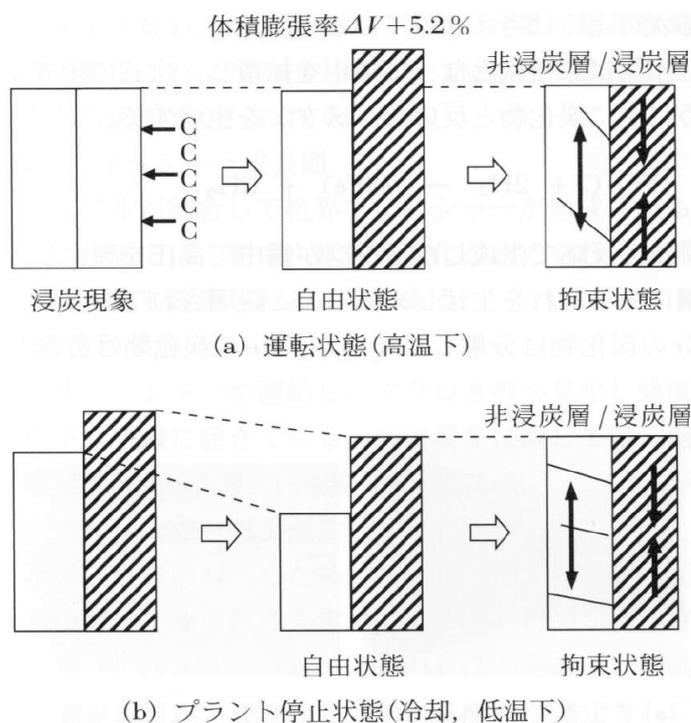


図3. 浸炭誘起応力による割れ、膨れモデル³⁾

5. 対策

耐浸炭性を改善する有効な合金元素は Ni、Si、Cr である。Ni は炭化物を形成しにくく、Cr と Si は表面または酸化物/地金界面に Cr_2O_3 や SiO_2 の緻密な保護皮膜を形成して C の侵入を阻止する (図 4)。

一般に $\text{Si} + \text{Cr} > 30\%$ の合金は優れた耐浸炭性を有する。また、安定な炭化物を生成して C をトラップする Nb、Ti 添加も有効である。これらの合金元素を調製し耐浸炭性に優れた各種材料が市販されているので、浸炭環境の厳しさに応じて、高級材料を使用する必要がある。

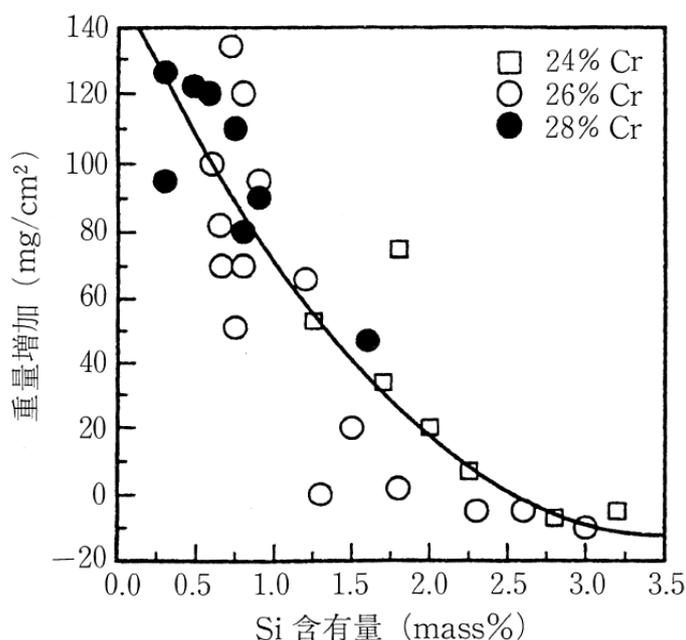


図 4. オーステナイトステンレス鋼の耐浸炭性に及ぼす Si の影響 (湿 C_2H_6 ガス、 $1093^\circ\text{C} \times 24\text{h}$)¹⁾

浸炭劣化の度合は外観ではわからないため、電磁誘導法等による非破壊検査方法が使用される。

5. 参考文献

- 1) 腐食・防食ハンドブック：編集 (社) 腐食防食協会、発行丸善株式会社 (平成 12 年)
- 2) 防錆・防食技術総覧、p 76：発行所(株)産業技術サービスセンター (2000)
- 1) 稲川哲雄：防食技術、Vol.39、556～ (1990)
- 3) 最新・腐食事例解析と腐食診断法：石原忠雄監修、(株)テクノシステム発行 (2008)