

D-06 窒化

1. 概要

金属表面層に窒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り、窒化腐食とも言う。高温のアンモニアガスを取り扱うプラントでは、表面で解離した窒素が内部に侵入して固溶し、または窒化物を形成する。また、合金成分の Cr、Al などが優先的に窒化物を形成することにより、耐熱性が低下する。窒化物は脆く、温度変化により窒化がさらに促進され、著しい減肉を生じる場合がある。窒化時に生成される水素が内部へ侵入し、炭化物と反応してメタンを生成するので、窒化はしばしば水素侵食を伴う。窒化層の厚さは断面の元素分析と硬さ分布で調べることが出来る。

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、細損傷事例

金属の窒化現象は、窒素が金属中に侵入する現象で、高温のアンモニアガス (NH_3) を取り扱うプラントで生じ、大気や窒素ガス環境で顕著な現象を起こすことはない。化学措置では、アンモニア合成管、メラミン反応器、ピリジンあるいはシアン化水素の合成反応、プロピレンのアンモニア酸化反応など、高温・高圧下での NH_3 を処理するプロセスで生じる。

窒化が生じると、炭素鋼や Cr-Mo 鋼では著しく脆化する。窒化層はもろく剥離しやすいので窒化を受けると、金属の減肉が進む。耐熱材料には合金元素としてクロムが含有されているが、窒化が生じると、窒素はクロムと化合物 (Cr_2N) を形成する。そのため、合金中のクロム濃度は低下（脱クロム）し、所要の Cr 量によって維持されている諸特性（耐酸化性、耐水素侵食性）が低下することになる。

窒化機構は、① 金属表面への NH_3 分子の吸着、② 吸着 NH_3 の解離、③ 活性化した N 原子の金属拡散、金属成分との反応による窒化物の形成の過程を経る。

窒化速度は、一般に温度が上昇するにしたがって増大するが、 $550\sim 700^\circ\text{C}$ でピークを示す。また、はアンモニア分圧が高いほど速くなる。図 1 に窒化損傷の一例を示す。炭素鋼や低合金層の窒化層では、窒素濃度は表面から肉厚内部に向かって放物線的に減少し、これに対応した硬さ変化を示す。これに対し、

ステンレス鋼の場合は、窒化層と母材と境界は明確となる、硬い層（Hv800～1000）が表面に形成される。

汎用ステンレス鋼（18Cr-8Ni ステンレス鋼）はアンモニア合成条件（490℃、300kg/cm²、NH₃16%）で、良好な耐食性を示す。しかし、NH₃ 濃度がさらに高くなると窒化層が剥離するようになり、例えば 400℃、100kg/cm²、NH₃100% 条件化では、20Cr-35Ni 合金でも耐用せず、時間経過に対して直線的に腐食が進展する。このような過酷な環境では Ni 基合金を使用する。

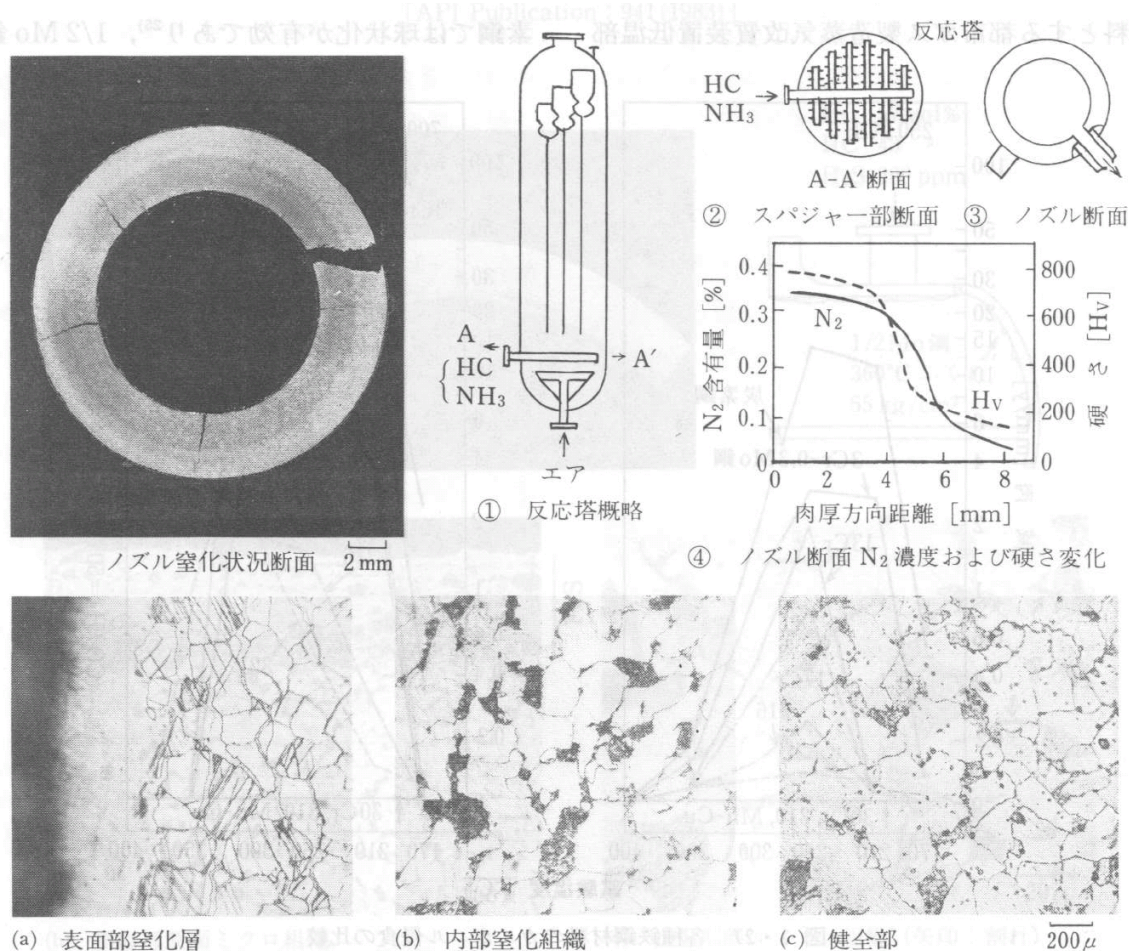


図 1．有機合成反応塔スパジャーノズル（11/4Cr-1/2Mo 鋼）の窒化事例¹⁾

4. 対策

対策としては、材料選定が重要となる。図2は、低合金鋼の窒化挙動である、約400℃以上で窒化が進む。図3はステンレス鋼の結果である。ステンレス鋼の場合、厳しい条件を除いて、耐窒化性を有する。窒素がクロムと反応し、ごく表面近傍に窒化クロムの硬い層を形成するとどまり、靱性の低下は少ない。図4は各種ステンレス鋼の窒化速度であり、ステンレス鋼の中では310鋼が最も優れている。

窒化に対して最も有効な元素はニッケルであり、ステンレス鋼が使用できない高温域ではインコロイやインコネルなどが使用される。

図4. 各種ステンレス鋼の窒化挙動²⁾

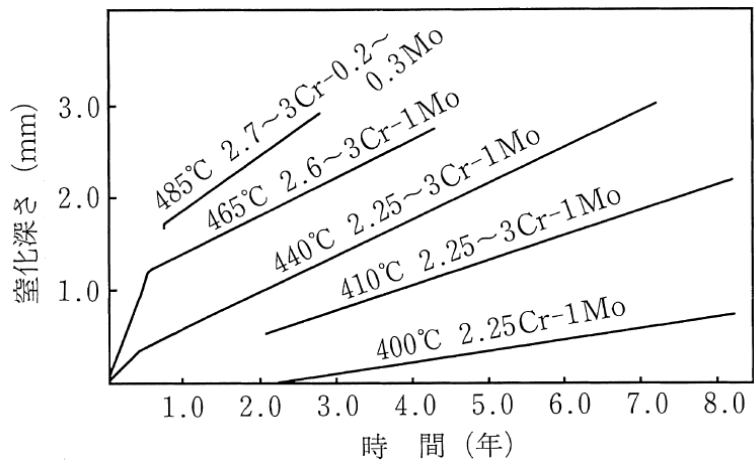


図2. 低合金鋼の窒化に対する時間の影響²⁾

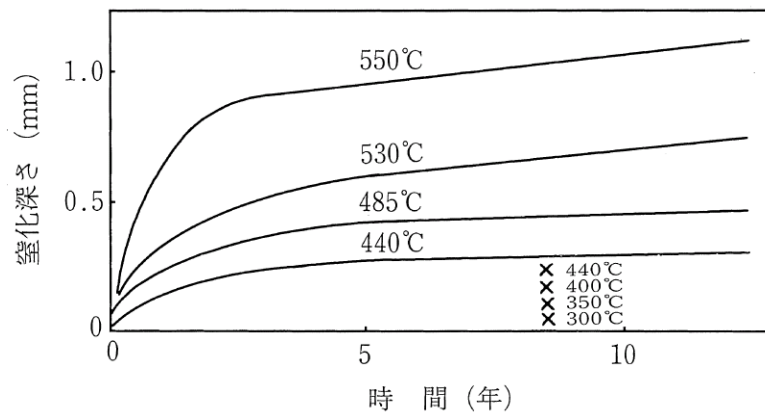
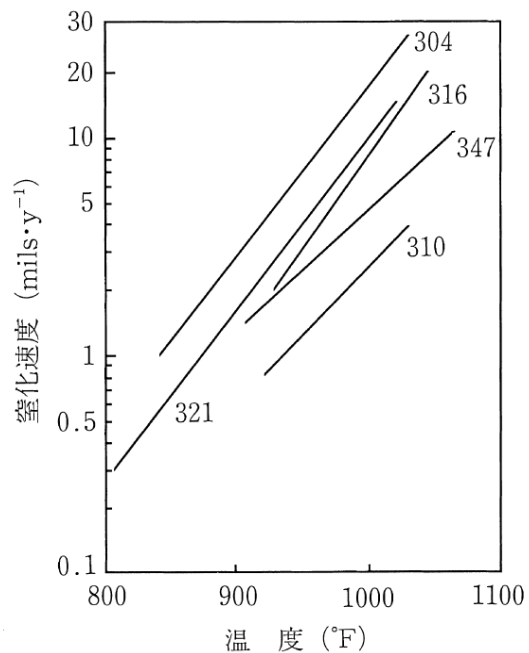


図3. 16~24%Cr-8~13%Ni ステンレス鋼の窒化に対する温度の影響²⁾



5. 参考文献

- 1) 化学装置便覧：化学工学協会編集、改定第2版、平成元年発行
- 2) 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）