

# 合成ガス製造装置用耐メタルダスティング合金 「NSSMCT<sup>TM</sup> 696」の開発

西山佳孝<sup>\*1)</sup> 森口晃治<sup>\*2)</sup> 岡田浩一<sup>\*2)</sup> 小薄孝裕<sup>\*3)</sup> 栗原伸之佑<sup>\*4)</sup>

## 1. はじめに

地球温暖化問題の解決に向けた二酸化炭素排出量の削減の取り組みやエネルギーの安定供給の観点から、新エネルギー技術、省エネルギー技術が盛んに研究されている。ひとつとして、天然ガスを原料としたクリーン燃料としてGTL(Gas To Liquids)<sup>(1)</sup>や水素が注目されている。GTLはアンモニアやメタノールと同様に、改質および合成の両工程を経て生産される。天然ガスは1000℃以上で改質されCOやH<sub>2</sub>等を含む合成ガスとなり、400～800℃の領域でメタルダスティング(Metal Dusting: 以降、MDと略す)と呼ばれるピット状の腐食が発生する<sup>(2)(3)</sup>(図1)。MD腐食は著しい減肉による材料寿命低下となる他、材料表面から脱落した塵状金属(これゆえ、ダスティングと呼ばれる)が触媒となり、多量の炭素析出を招き操業効率を低下させる。そのため、改質出側のガスを急冷しMD発生域を狭めるなど装置設計に制約があった。そこで、機器信頼性と装置高効率化の観点から、耐MD性に優れた材料が強く求められている。筆者らは今回、新しい防食思想を見出し、成分設計に反映した耐MD合金

を開発したので、その概要を紹介する。

## 2. 従来技術

MD腐食は、COから解離した原子状炭素が金属中に侵入(浸炭)することから始まる。Crを含有する金属はCr炭化物を析出するが、金属表面近傍で過飽和となる結果、共析反応によりグラファイトが析出し、母相のFeやNiが塵状に脱落することで減肉が進行する(図2)<sup>(4)</sup>。そのため、合成ガス環境中で金属表面に保護性酸化スケールを形成することで炭素侵入を抑制できる。高Cr含有Ni基合金は保護性Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成する<sup>(5)</sup>。さらに、保護性を向上する目的でSiを添加し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と母材界面にSiO<sub>2</sub>を形成することが図られた<sup>(6)</sup>。また、Alを添加してCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に代わりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を形成する合金も提案されている<sup>(7)(8)</sup>。

しかしながら、酸化スケールに割れや剥離といった欠陥が生じると、露出金属表面から即座に炭素が侵入し腐食が進行する。そのため、保護性酸化スケールによる耐MD性向上はあるものの、本質的に割れや剥離を避けることは困難であり、飛躍的な性能向上に限界があった。そこで、従来の手法とは異なる防食設計の指導原理を確立すべくモデル合金を用いた基礎検討を進め、さらに得られた知見を実用合金に反映することを目的とした。

## 3. モデル合金を用いた指導原理の確立

筆者らは、金属とCOガスの反応性に着目し、種々の遷移金属を用いて合成ガス中での反応挙動を調べた。図3に60 vol% CO-26% H<sub>2</sub>-11.5% CO<sub>2</sub>-2.5% H<sub>2</sub>O模擬合成ガス中650℃で100h加熱後の、遷移金属上に堆積した炭素析出量

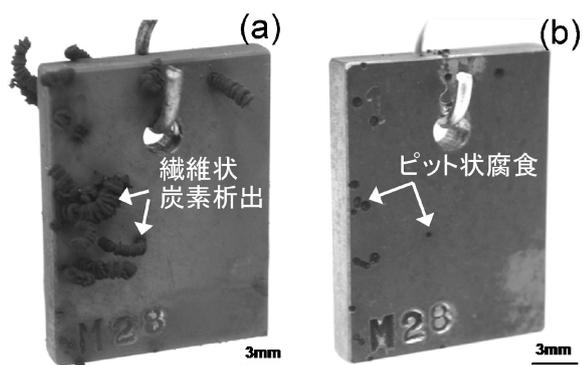


図1 23%Cr-60%Ni-1.5%Al合金上に発生したMD腐食の一例。(a)試験炉内から取り出しのまま(b)析出炭素除去後。

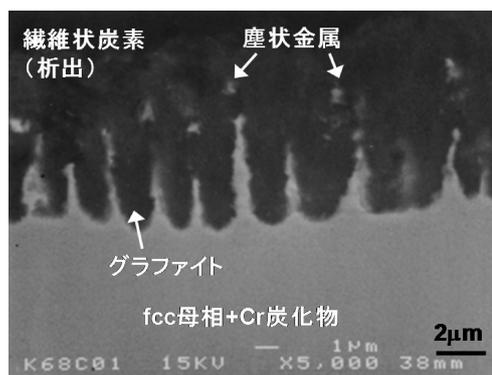


図2 MD腐食ピット底部の断面SEM観察。

\* 新日鐵住金株式会社 技術開発本部鉄鋼研究所：  
1)水素・エネルギー材料研究部 上席主幹研究員  
2)鋼管研究部 主幹研究員  
鋼管事業部尼崎製造所：カスタマー技術部 3)主幹4)担当  
Development of NSSMCT<sup>TM</sup> 696 Alloy Resisting in Metal Dusting for Synthetic Gas Production Plants; Yoshitaka Nishiyama, Koji Moriguchi, Hirokazu Okada, Takahiro Osuki, and Shinnosuke Kurihara (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation)  
2012年10月29日受理

および試験片重量変化を示す<sup>(9)</sup>。Cr および Mn は、本環境で酸化物を形成するため炭素析出は少ない。一方、Fe より右に記載の金属は、酸化物を形成せず CO と金属の反応性そのものをみている。Fe, Co および Ni は、CO と反応し炭素析出が起こるのに対し、Cu, Ag および Pt 上に炭素がほとんど析出しないという興味深い結果が得られた。さらに、酸化スケールを表面に形成しない Ni-Cu 2 元系合金を作製し同様の試験を行った。これより、合金中に添加しても反応抑制効果を有することが確認できた(図 4)。Ni-Cu 2 元系では Cu を 20 at% 以上含有することで、酸化スケールによる CO ガス遮断の効果を活用せずに反応を抑制することができる。

CO ガスと金属の反応は、金属の *d* 軌道電子状態と CO ガスの反結合軌道の混成が関係していると考え、電子状態密度の変化を DV-X $\alpha$  法を用い計算した。図 5 に示すように、bcc-Fe(100) 面に CO を近づけると、Fe の *d* 軌道から CO の  $2\pi$  反結合軌道に電子が逆供与 (Back donation) され、C と O の結合が弱くなり解離吸着 (原子状の C と O に分かれる) が起こる<sup>(9)</sup>。一方、*d* 軌道に電子が充満している Cu に CO が近づいても相互作用が小さく解離し難いことがわかる。ガス解離吸着現象は金属の表面張力 (エネルギー) と関係があり、表面張力の小さい元素は解離吸着を抑制する。これら元素が合金に添加されると、高温加熱により表面数原子層に偏析する。Ni-Cu 2 元系合金において高温真空中 (酸化スケールは生成しない) で加熱した後の表面を、角度分解 XPS により測定した<sup>(10)</sup>。その結果、Ni-18 at% Cu 合金の表面数原

子層は約 65 at% の Cu 偏析となることが判明した。このように、ガスの解離吸着を抑制する元素は合金表面 (もしくは酸化スケールと母相の界面) で添加量以上に偏析し効果を発揮する。

#### 4. 開発鋼の特徴

上述の検討から、CO 解離吸着を抑制するには約 20 at% の Cu 添加が必要であるが、高温強度や組織安定性、さらに溶接性の点から高温構造部材として適用できない。そこで、従来の防食手法である保護性酸化スケールの形成と本手法を、ハイブリッドに組み合わせた。表 1 に開発合金の主要化学成分を示す。保護性酸化スケール形成の点から、Alloy690: 30%Cr-60%Ni をベース組成とし、Si を 1.5% 添加した。さらに解離吸着抑制の点から Cu を 2% 添加したのが特徴である。

MD 腐食抑制のためのハイブリッド防食手法の考え方を図 6 に示す。高温合成ガス環境において、Cr および Si の酸化物からなるスケールを形成し CO ガスを遮断する。一旦、割れや剥離が生じると金属が露出するが、露出表面において酸化スケール/母相界面に偏析する Cu が CO ガスの解離吸着を抑制する。開発合金の Cu 添加量は 2% であるため、上述の Ni-20 at% Cu のように反応を完全に抑制することはできないが、抑制している間に保護性酸化スケールが再生 (修復) することで CO ガスを遮断する。この考え方によれば、酸化スケールの割れや剥離の課題を克服することなく永続的に耐 MD 性を維持することが可能となる。模擬合成ガス中 650°C で 1000 h 加熱後の酸化スケールを TEM にて観察した (図 7)<sup>(11)</sup>。酸化スケールは、外層が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、内層が SiO<sub>2</sub> からなる。解析の結果、酸化スケールと母相界面近傍に析出物等は認められず、Cu は母相に固溶状態で存在していることがわかる。

開発合金の MD 腐食評価の結果を図 8 に示す。開発合金

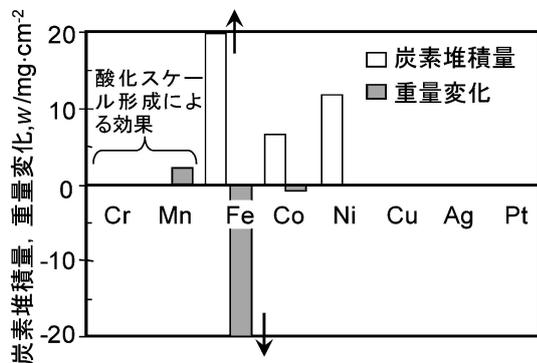


図 3 遷移金属の 60 vol% CO-26% H<sub>2</sub>-11.5% CO<sub>2</sub>-2.5% H<sub>2</sub>O 模擬ガス中 650°C, 100 h 試験後の炭素析出量および重量変化。

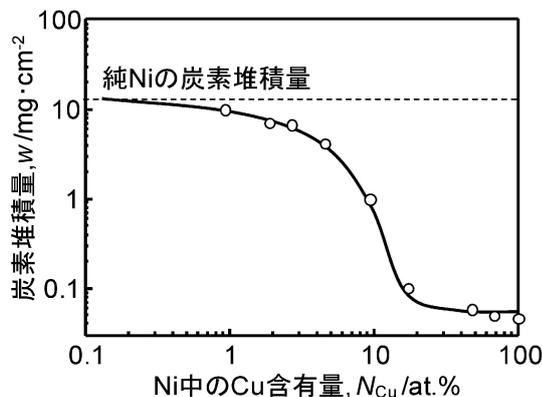


図 4 Ni-Cu 2 元系合金の炭素析出量 (60 vol% CO-26% H<sub>2</sub>-11.5% CO<sub>2</sub>-2.5% H<sub>2</sub>O 模擬ガス中 650°C, 100 h)。

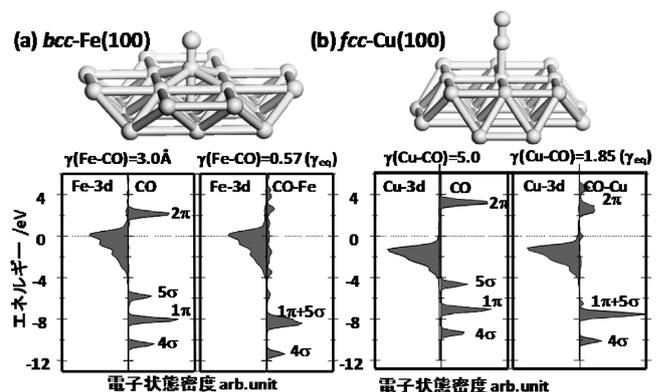


図 5 DV-X $\alpha$  法による CO と (a) Fe(100) および (b) Cu(100) の電子状態密度の変化。各々、左は CO 分子が遠い場合、右は CO 分子が表面に近づいた場合を示す。フェルミレベルは 0 に規定している。

表 1 開発合金の主要化学成分 (mass%)。

C	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
0.06	1.5	2	60	30	2

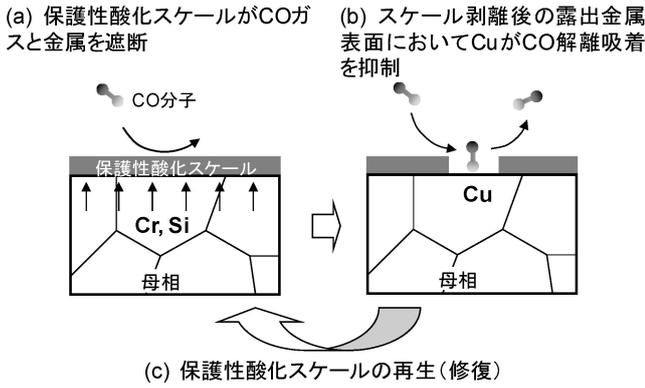


図6 開発合金のハイブリッド防食手法の考え方.

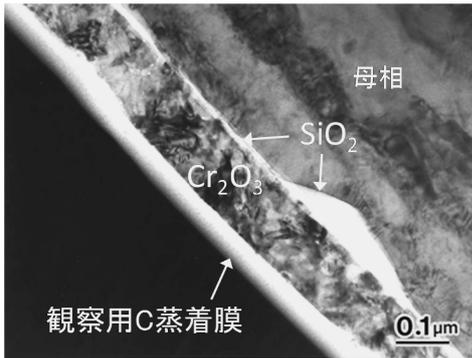


図7 開発合金の60 vol% CO-26% H<sub>2</sub>-11.5% CO<sub>2</sub>-2.5% H<sub>2</sub>O 模擬ガス中 650°C, 1000 h 試験後の断面 TEM 観察.

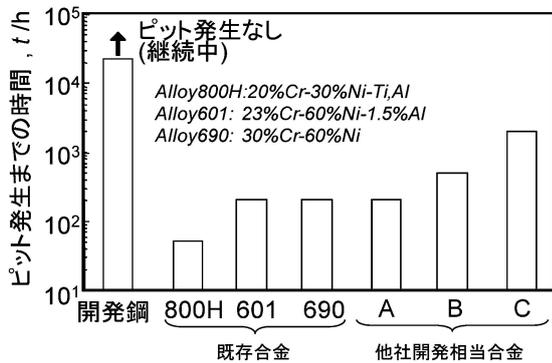


図8 MD腐食試験結果. (60 vol% CO-26% H<sub>2</sub>-11.5% CO<sub>2</sub>-2.5% H<sub>2</sub>O 模擬ガス中 650°C)

のベース組成である Alloy690 をはじめ、既存合金は数 100 h でピットが発生している。Si を含有している他社開発相当合金 A や、Al を含有している同合金 B と C は寿命向上が見られるが、1000 h 程度でピットが発生している。一方、開発合金は20000 h を超えてなおピットは発生しておらず、耐 MD 性能差は歴然である。開発鋼は客先の実プラントにおける評価試験も実施しており、良好な結果を得ている<sup>(12)</sup>。このように、ハイブリッド防食を用いることで解離吸着抑制手法を実用合金に適用することが可能となり、耐 MD 性を飛躍的に向上させた革新的合金を開発するに至った。

## 5. その他の性質

高温で使用する上で強度特性は重要である。開発合金は Mo の固溶強化により強化を図っており、最長 4 万時間のク

表2 開発合金の規格登録.

規格	No.
ASTM	UNS N06696, B-163, 166, 167 and B-168
ASME	Code Case 2652 Section I and Section VIII, Division 1

リーブ破断データを採取している。現在、ASTM International に登録されており、さらに米国機械工学会 ASME に登録され許容応力が設定されている(表2)。また、ドイツ検査協会 TÜV にも登録中である。

開発合金は Si および Cu を含有するため、溶接性について対策が必要であった。凝固割れ、HAZ 割れに対し十分な研究を重ね、合金設計に反映している。共金溶接材料の商品化にも目途を得ており、異材との溶接も含めた溶接施行法仕様書(WPS)を作成している。

## 6. 実用化状況

開発合金はすでに実用化、量産されており、GTL プラントに採用されている。同製品を用いることでプラント機器の寿命向上、操業効率化に寄与している。熱交換タイプの改質装置は高効率化が期待できるが、従来優れた耐 MD 性を有する合金が存在しなかったため商業化が見送られていた。本合金が開発されたことで実用に向けた検討が開始された。MD 腐食は直接還元製鉄設備等でも問題となっており、開発合金による解決が期待できる。このように、地球温暖化防止のための二酸化炭素排出の低減に積極的に取り組む新エネルギー、省エネルギー技術を支える材料として貢献している。

また、電子論に基づく界面反応制御は、MD 以外の腐食現象の抑制に応用できる普遍原理の可能性があり、さらなる展開も期待できる。

## 7. 対外発表および特許

開発鋼に係る研究は、金属学会講演大会や金属学会セミナー<sup>(13)</sup>における 6 件の発表をはじめ国内外で多数発表があり、論文誌等<sup>(9)-(11)</sup>へも多数投稿されている。新製品に関連する特許は、特許第3952861号、特許第4280898号、特許第4415544号、特許第4506958号などが国内、海外で権利化されている。

## 文 献

- (1) S. Suzuki: Clean Energy: **15**, 7(2006), 68-74.
- (2) H. J. Grabke: Carburization, A High Temperature Corrosion Phenomenon, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, Inc. No. 52 (1998).
- (3) 西山佳孝: 材料と環境, **56**(2007), 84-90.
- (4) Y. Nishiyama, T. Kudo and N. Otsuka: Mater. Trans., **46**(2005), 1890-1893.
- (5) Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo: Corros. Sci., **48**(2006), 2064-2083.
- (6) A. S. Fabiszewski et al.: CORROSION/2000, no. 532, NACE (2000).
- (7) B. A. Baker and G. D. Smith: CORROSION/2000, no. 257, NACE (2000).
- (8) J. Klöwer et al.: CORROSION/97, no. 139, NACE (1997).
- (9) Y. Nishiyama, K. Moriguchi, N. Otsuka and T. Kudo: Mater. Corros., **56**(2005), 806-813.
- (10) T. Doi et al.: Surf. Interface Anal., **40**(2008), 1374-1381.
- (11) Y. Nishiyama and N. Otsuka: Mater. Sci. Forum, **522-523**(2006), 581-588.
- (12) S. Kurihara et al.: CORROSION/2012, no. 1473, NACE (2012).
- (13) 西山佳孝: 金属学会セミナー, 高温過酷環境を制する耐食材料/コーティングのさらなる挑戦, 日本金属学会, (2012).