

合成ガス製造装置用耐メタルダスティング合金の開発

Development of Metal Dusting Resistant Alloy for Synthesis Gas Production Plants

西山佳孝* Yoshitaka NISHIYAMA
 森口晃治 Koji MORIGUCHI
 岡田浩一 Hirokazu OKADA
 小薄孝裕 Takahiro OSUKI
 栗原伸之佑 Shinnosuke KURIHARA

抄 録

クリーン燃料等の製造プロセスにおける合成ガス製造装置では、浸炭性ガスに起因するメタルダスティング腐食が材料損傷を引き起こす。金属表面におけるCOガス非解離吸着現象に着目し、メタルダスティング腐食を抑制する新手法を世界で初めて提案した。さらに、保護性酸化スケールの形成と新防食手法をハイブリッドに適用した耐メタルダスティング合金NSSMC™696の開発に成功した。開発合金は、優れた高温強度、加熱後の組織安定性および十分な溶接性も備えており、プラントの信頼性と高効率化に寄与する。

Abstract

Metal dusting, a type of corrosion resulting from carbonaceous atmosphere, is a prominent cause of damage for high temperature components of synthetic gas production plants in a process of producing clean fuel. A novel approach to resist against metal dusting has been newly proposed based on the non-dissociative adsorption of CO gas on the metal. Excellent metal dusting resistant alloy NSSMC™696 has been developed with a hybrid-suppression technique; formation of protective oxide scales and the reduction of reactivity with CO gas. The developed alloy also has excellent high temperature strength, good thermal stability and good weldability, leading to enhanced reliability and high-efficiency plants.

1. 緒 言

地球温暖化問題の解決に向けた二酸化炭素の排出量の削減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、クリーン燃料であるGTL (Gas To Liquids)¹⁾や水素が注目されている。GTLの製造工程を図1に示す。天然ガスもしくはシェールガス/オイルを原料として、改質と合成の工程を経て生産される。アンモニア、メタノールやDME (Dimethyl Ether) も同様の製造工程を経る。原

料は1000℃以上で改質されCOやH₂等を含有する合成ガスとなり、降温過程800~400℃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^{2,3)} (図2)。

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、新しい防食手法を見出して成分設計に反映した耐MD合金NSSMC™696を開発した。

2. 従来技術の課題と新防食法の提案

2.1 保護性酸化物形成によるCO遮断

Crを含有するステンレス鋼およびNi基合金における

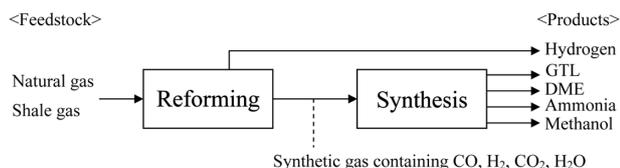


図1 水素およびクリーン燃料製造工程
 Production flow of Hydrogen and clean fuels

* 鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部 上席主幹研究員 博士 (工学) 兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891

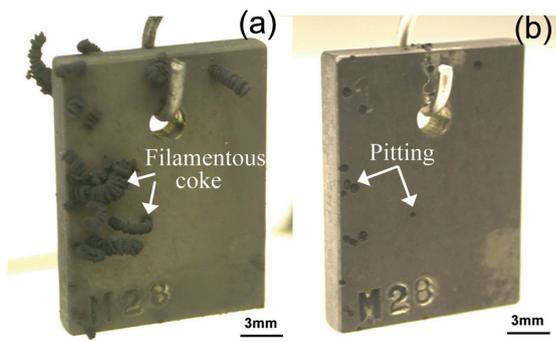


図2 23%Cr-60%Ni-1.5%Al 合金上に発生した MD 腐食一例
 (a) 試験炉内から取り出しのまま (b) 析出炭素を除去後
 Example of MD corrosion on the alloy containing 23%Cr-60%Ni-1.5%Al
 (a) As exposed in a carbonaceous environment and (b) After removing coke on the test specimen.

MD 腐食は、以下の機構で発生する⁴⁾。

- (a) CO から解離した原子状 C が金属中に侵入 (浸炭) する。
- (b) 侵入 C が Cr と結合し Cr 炭化物を析出する。
- (c) 金属表面近傍で炭素過飽和組織 γ' となると、共析反応 (式 1) によりラメラ状にグラファイトを析出する。

$$\gamma' + \text{Cr carbide} \rightarrow \gamma + \text{graphite} + \text{Cr carbide} \quad (1)$$
- (d) グラファイトが成長する結果、ラメラ間の母相 (Fe や Ni からなる) はやせ細る。一部は基材から脱落し微粒子となる。これが繰り返されて減肉が進行する。
- (e) 落下して微粒子となった Fe および Ni は触媒となり、MD 腐食部で繊維状のコークが堆積する。

MD 腐食を抑制するために従来は、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により炭素侵入を遮断する試みをしている。高 Cr 含有 Ni 基合金は保護性 Cr_2O_3 を形成する⁹⁾。さらに、保護性を向上する目的で Si を添加し、 Cr_2O_3 と母材界面に SiO_2 を形成することを図っている⁹⁾。また、Al を添加して Cr_2O_3 に代わり Al_2O_3 を形成する合金が提案されている^{7,8)}。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 MD 腐食に進展する。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。

2.2 金属表面における CO 解離吸着抑制

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。表 1 に 60%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O (in vol%) 模擬合成ガス中 650°C で 100h 加熱後の、遷移金属上に堆積した炭素析出量および試験片重量変化を示す⁹⁾。Cr および Mn は、

表 1 遷移金属の炭素析出量および重量変化 (60%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O ガス中 650°C, 100h)
 Amount of coke deposition and mass change of the test specimen for transition metals exposed in a 60%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O gas mixture at 650°C for 100h

| | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Ag | Pt |
|--|-----|------|--------|------|-------|-----|------|------|
| Amount of coke in $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ | 0.6 | <0.1 | 14340 | 65.5 | 119.5 | 0.3 | <0.1 | <0.1 |
| Mass change in $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ | 1.4 | 22.2 | -371.5 | -8.3 | -1.5 | 0 | 0 | 0 |

* Specimens of Cr and Mn formed oxide scale on the surface in the test gas environment.

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, Co, Ni, Cu, Ag および Pt 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ことになる。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。そこで、Cu に着目して Ni-Cu 2 元系合金を作製し同様の試験を行った。この合金系も試験ガス環境で酸化スケールを形成しない。図 3 に炭素析出量と Ni 中の Cu 濃度の関係を示す。Cu を 20at% 以上含有することで炭素析出はほとんど起こらない。これより、合金に添加しても Cu は CO との反応を抑制することが確認できた。

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。図 4 は、DV-X α 法を用いた CO/金属の表面反応による電子状態密度の変化である。bcc-Fe(100) 面に CO を近づけると、Fe の d 軌道から CO の 2π 反結合軌道に電子が逆供与 (Back donation) されるため、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⁹⁾。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

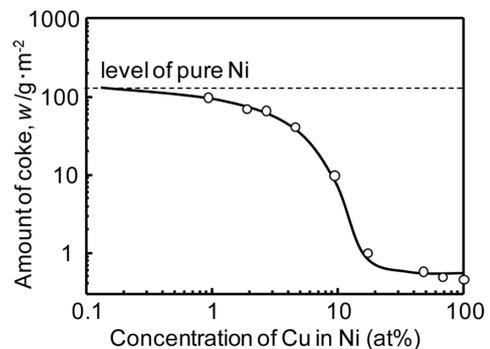
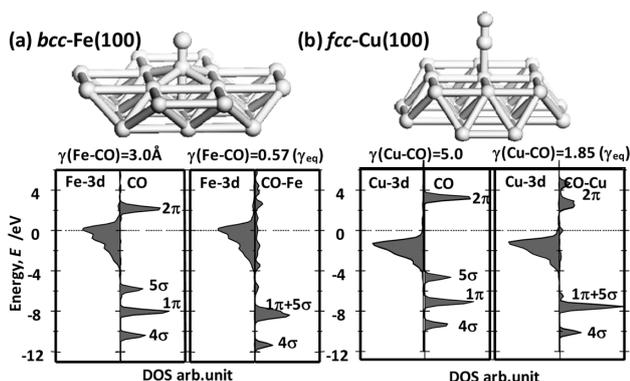


図 3 Ni-Cu 2 元系合金の炭素堆積と Cu 量の関係 (60%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O ガス中 650°C, 100h)
 Amount of coke deposited on the Ni-Cu binary alloys exposed in a 60%CO-26% H_2 -11.5% CO_2 -2.5% H_2O gas mixture at 650°C for 100h



Remarks: The partial DOSs projected to 3d states of metal elements (left panels) and to total ones of CO molecule (right panels) are shown. Energy is measured from the Fermi level, which is denoted by horizontal broken line.

図4 CO と (a) Fe(100) および (b) Cu(100) の相互作用による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平衡状態を示す)

Electronic density of states (DOS) for the cluster models which mimic the adsorption of CO (a) On bcc-Fe(100) and (b) On fcc-Cu(100) surfaces as a function of $r(M-CO)$, the distance between CO and metal (M) surfaces in Å

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 X 線光電子分光法 (XPS) により測定した¹⁰⁾。その結果、Ni-18at%Cu 合金の表面数原子層は約 65at% 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。

3. 耐MD合金NSSMC™696の開発

3.1 成分設計思想

基礎検討の結果、CO 解離吸着を抑制するには約 20at% の Cu 添加が必要と判明した。しかしながら、多量添加は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¹¹⁾。ハイブリッド防食手法の考え方を図5に示す。高温合成ガス環境において、Cr および Si の氧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ものの、露出表面で Cu が CO ガスの解離吸着を抑制する。この間に保護性酸化スケールが再生 (修復) して 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を懸念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。

表2に開発合金の化学成分規格値を示す。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、さらに Si を添加した。また、CO 解離吸着抑制の点から Cu を約 2% 添加している。さらに、高温強度を高めるため Mo の固溶強化を図るとともに、溶接性の点から C, Ti および Fe 量を決定している。開発合金は現在、ASTM

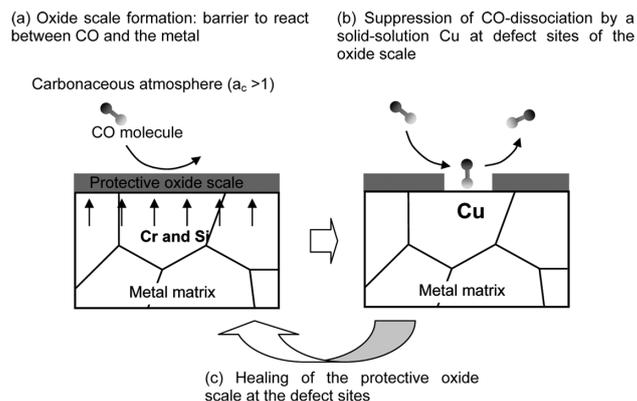


図5 開発合金のハイブリッド防食手法の考え方
Concept of a new preventing technique against metal dusting for the developed alloy

表2 開発合金の化学成分規格値
Limiting chemical compositions of the developed alloy

| | | | | | | | | (mass%) |
|------|------|------|------|---------|-------|------|------|---------|
| C | Si | Mn | Cu | Ni | Cr | Mo | Ti | Fe |
| 0.15 | 1.0- | 1.0 | 1.5- | Remain- | 2.80- | 1.0- | 1.0 | 2.0- |
| max. | 2.5 | max. | 3.0 | der | 32.0 | 3.0 | max. | 6.0 |

(米国試験材料協会)に UNS N06696 として登録されており、管材、薄板、および厚板に適用可能である。

3.2 耐 MD 性

開発合金の長時間試験による MD 腐食挙動を調べた。60%CO-26%H₂-11.5%CO₂-2.5%H₂O (in vol%) 模擬合成ガス中 650℃ で 50h 加熱-冷却のサイクリック試験を行った。サイクリック加熱-冷却試験は、酸化スケールの剥離を助長して MD 腐食を促進する目的である。20 サイクル(1000h 加熱に相当) 毎に試験炉から取り出してピット発生有無を観察するとともに、発生したピットの深さを測定して成長挙動を調べた (図6)¹²⁾。

既存合金 800H および 601 は、早期にピットが発生する

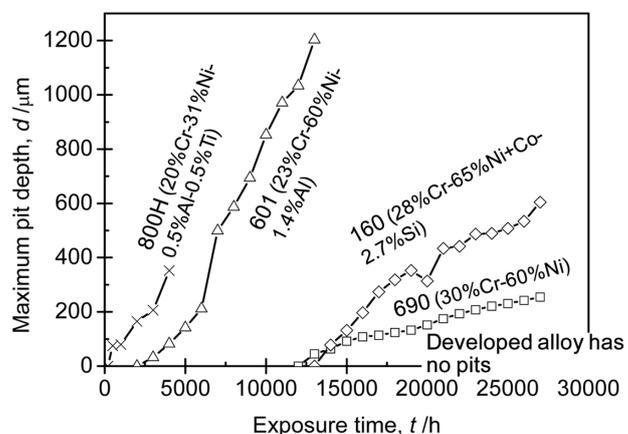


図6 各種合金のピット深さの経時変化 (模擬合成ガス中 650℃×50h 加熱-冷却サイクリック)
Vertical growth of pit on the test specimens reacted with the simulated syngas at 650℃ upon cyclic heating

とともにその成長速度は大きい。Cr を 30% に高めた 690 および 2.7% Si を含有する 160 は、ピット発生までの潜伏期間を有していることから、耐 MD 性は向上している。しかしながら、一旦ピットが発生すると時間とともに成長しており、保護性酸化スケールによる再生は期待できない。一方、開発合金は 27000h 後もピットの発生無く、優れた耐 MD 性を示す。図 7 にピットの断面観察結果を示す。MD 腐食は開口部が広く、かつ深い円弧状のピットを形成するのが特徴である。ピットが発生していない表面は保護性酸化スケールが形成している。

開発合金表面に形成する酸化スケールの走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 観察およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 分析結果を図 8 に示す。酸化スケールは Cr からなり、内層に Si の酸化物を形成する。Cr の酸化スケール下

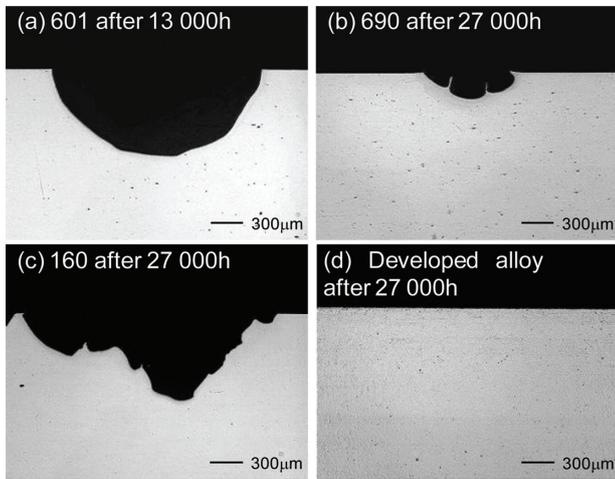


図 7 長時間試験後の pit 断面観察 (模擬合成ガス中 650°C × 50h 加熱 - 冷却サイクリック)
開発合金はピット発生無し

Metallographic cross sections of the test specimens reacted with the simulated syngas at 650°C upon cyclic heating

The developed alloy has no pits.

部には金属 Fe, Ni および Cu がスケール中に取り残された形で点在している。このように、開発合金は保護性酸化スケールの均一形成と、酸化スケールに欠陥が生じても欠陥部の表面が CO 非解離吸着を有することによって、優れた耐 MD 性を発揮する。

3.3 クリープ特性および組織安定性

500°C ~ 1100°C の広範囲でクリープ破断試験を実施している (図 9)¹³⁾。最長 40000h のデータを取得しており、いずれの温度でも長時間における破断強度は安定している。開発合金は米国機械学会 ASME の Section I および Section VIII, Div. 1 に Code Case 2652 として登録され許容応力が設定されている。さらに、ドイツ検査協会 TÜV にも登録中であり、海外で広く適用することが可能である。

開発合金は長時間使用における組織安定性に優れる。650°C および 800°C で最長 10000h の時効加熱を施した後、25°C でシャルピー衝撃試験を行った結果を図 10¹³⁾ に示す。開発合金は 650°C 時効でわずかに衝撃値が低下するものの、60 J·cm⁻² を有しており十分である。650°C では Cr や

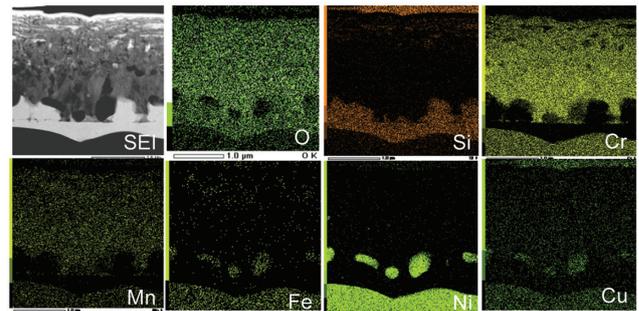


図 8 開発合金の 17000h (340 サイクル) 試験後の断面スケール STEM/EDS 分析 (模擬合成ガス中 650°C × 50h 加熱 - 冷却サイクリック)

STEM/EDS analysis of the cross section for the developed alloy reacted with the simulated syngas at 650°C for 17000h (340cycles)

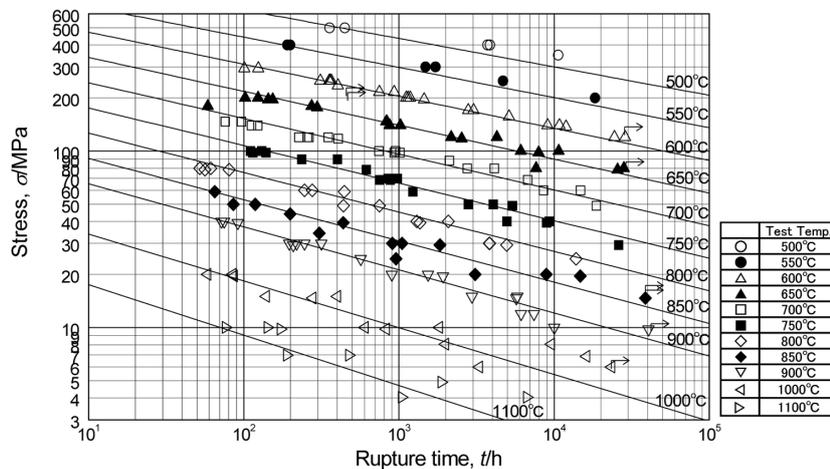


図 9 開発合金のクリープ破断試験
Stress versus time to rupture curves of the developed tubes and plates

Fe などからなる $M_{23}C_6$ のみが析出する。一方、比較として評価した 3%Al を含有する Ni 基合金はいずれの温度でも 1000h 加熱で衝撃値は著しく低下した。合金中に γ' (Ni_3Al) 金属間化合物が微細析出することで脆化を引き起こす。以上より、Si と Cu を含有した開発合金は、Al を含有する Ni 基合金に比し、優れた組織安定性を有する。

3.4 溶接性

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。凝固割れおよび溶接熱影響部 (HAZ) 割れに対し十分な研究を重ねた結果を合金設計に反映している。合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工法仕様書 (WPS) を作成している。

4. 開発合金の実炉評価

開発合金の実環境への適用可否検討のため、世界最大の GTL プラントの一つを保有する南アフリカの PetroSA 社の実プラント炉で MD 試験を行った。改質炉の後段に位置

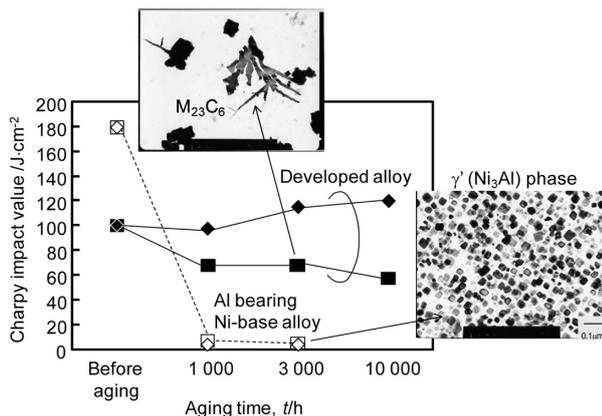


図 10 開発合金および Al 含有 Ni 基合金の 650°C (■, □) および 800°C (◆, ◇) 時効試験後のシャルピー衝撃値 Charpy impact value of the developed alloy and Al bearing Ni-base alloy aged at 650°C (■, □) and 800°C (◆, ◇)

する廃熱回収ボイラの出口付近、およびそれに続く蒸気過熱器管の入口付近に試験片を取り付けた (図 11)。この部位は約 520°C の合成ガスが通気する条件となる。合成ガスは、48.2% H_2 -16.6% CO -6% CO_2 -26.8% H_2O -1.1% CH_4 の組成からなり、累計 15000h の試験を行った⁴⁾。実炉試験後の試験片断面組織を図 12 に示す。800H は激しい MD 腐食が発生したため、試験片がすべて消失した。2.3%Al を含有する 602CA は 30 μm のピットが発生した。さらに、各種試験片を取り付けた 601 製銅板も MD 腐食が発生した。一方、開発合金はピットの発生はなく、優れた耐 MD 性を示している。また、試験後にシャルピー衝撃試験を行い、開発合金は組織安定性に優れることを確認した。

GTL 以外に、アンモニア、メタノール、および水素製造プラントを保有する顧客に対しても、同様の評価試験を進めている。開発合金は各種合成ガス分野で高い評価を得ており、適用の目途を得ている。

5. 結 言

CO ガスに起因するメタルダスティング腐食の抑制機構

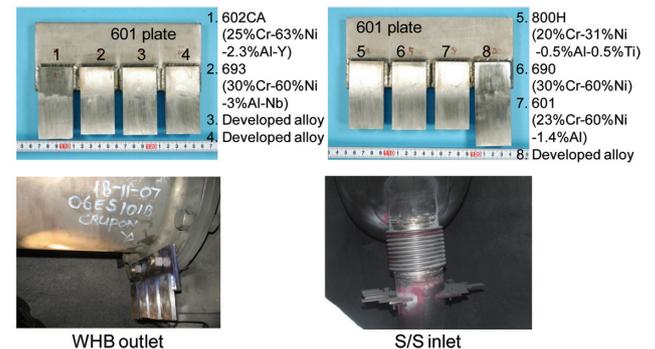


図 11 廃熱回収ボイラ出口および蒸気過熱器管入口付近における試験片取付け状況 (Petro SA 社 GTL プラント, モッセルベイ, 南ア)

Appearances of the test specimen before testing at waste heat boiler (WHB) outlet and at steam superheater (S/S) inlet in the GTL plant (Petro SA, Mossel Bay, South Africa)

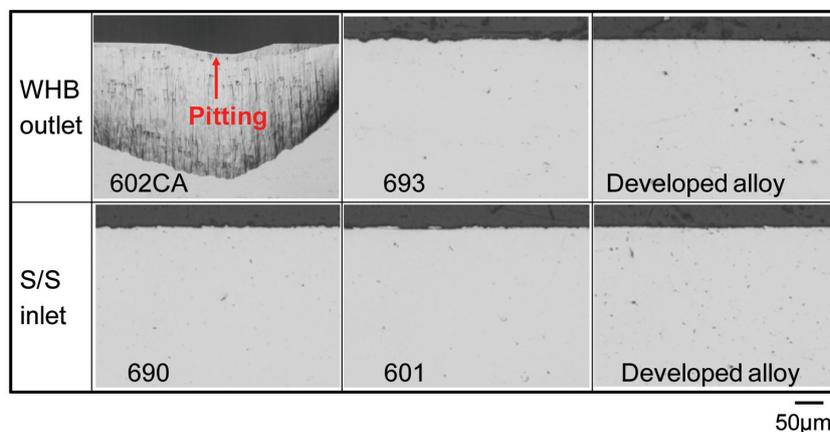


図 12 GTL プラントにおける合成ガス中 520°C, 15000h 試験後の試験片断面組織 Cross section of the test alloys exposed at 520°C for 15000h in the synthetic gas of the actual GTL plant

に関し、CO 解離吸着抑制という新手法を見出して実用合金の成分設計に反映した。開発合金を適用することでプラント機器の寿命向上および操業効率化に寄与する。特に熱交換タイプの改質装置は高効率化が期待できるものの、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て大きく前進している。

MD 腐食は直接還元製鉄設備や、太陽の集光熱を熱源に利用して天然ガスを改質する（ソーラーケミストリーと言われている）分野でも問題となるため、開発合金による設備保全が期待できる。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、電子論に基づく表界面反応制御は、MD 腐食以外の腐食抑制技術に応用できる可能性があり、さらなる展開も膨らむ。

参考文献

1) Suzuki, S.: Clean Energy. 15 (7), 68 (2006)

- 2) Grabke, H.J.: 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 (3), 84 (2007)
- 4) Nishiyama, Y., Kudo, T., Otsuka, N.: Mater. Trans. 46 (8), 1890 (2005)
- 5) Nishiyama, Y., Otsuka, N., Kudo, T.: Corros. Sci. 48, 2064 (2006)
- 6) Fabiszewski, A.S. et al.: Corrosion/2000. No.532, NACE, 2000
- 7) Baker, B.A., Smith, G.D.: Corrosion/2000. No.257, NACE, 2000
- 8) Klöwer, J. et al.: Corrosion/97. No.139, NACE, 1997
- 9) Nishiyama, Y., Moriguchi, K., Otsuka, N., Kudo, T.: Mater. Corros. 56 (11), 806 (2005)
- 10) Doi, T. et al.: Surf. Interface Anal. 40, 1374 (2008)
- 11) Nishiyama, Y., Otsuka, N.: Mater. Sci. Forum. 522-523, 581 (2006)
- 12) Nishiyama, Y. et al.: Corrosion/2009. No.09157, NACE, 2009
- 13) Nishiyama, Y. et al.: Corrosion/2011. No.11158, NACE, 2011
- 14) Kurihara, S. et al.: Corrosion/2012. No.C2012- 0001473, NACE, 2012



西山佳孝 Yoshitaka NISHIYAMA
鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部
上席主幹研究員 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



小薄孝裕 Takahiro OSUKI
尼崎製造所 カスタマー技術部 製品技術室
主幹 博士(工学)



森口晃治 Koji MORIGUCHI
先端技術研究所 数理科学研究部
主幹研究員 博士(工学)



栗原伸之佑 Shinnosuke KURIHARA
尼崎製造所 カスタマー技術部 製品技術室
主査



岡田浩一 Hirokazu OKADA
鉄鋼研究所 鋼管研究部
主幹研究員 博士(学術)