



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

高温エロージョン・コロージョンに関する研究

Study on High-Temperature Erosion-Corrosion

米田鈴枝

Suzue Yoneda

北海道大学大学院 工学研究院

材料科学部門

助教

1 はじめに

筆者は、学生の頃から現在まで高温酸化・高温腐食に関する研究を行なっています。耐熱金属材料の研究において、高温酸化・腐食分野の研究は、機械的特性に関する研究に比べると少しマイナーかもしれません。しかし、金属材料は高温酸化・腐食により損耗するため、長時間の使用に耐えるには優れた機械的特性と耐環境特性の両方を有していることが必要であり、無くてはならない分野です。

一般的に耐環境特性の向上には、金属材料表面への保護性酸化スケールと呼ばれる成長速度の遅い酸化スケールの形成と、長時間の維持が必要であると言われ、保護性酸化スケールとして、クロミアやアルミナスケールが工業的に広く使われます。学生時代は、アルミナスケールの形成と成長におよぼすCrの影響に関する研究を行い、Crによるアルミナスケール形成促進効果を明らかにしてきました¹⁴⁾。この頃は、「保護性酸化スケールの形成こそが高温環境下で金属材料の損耗を抑制する手段である」と思っていました。しかし、後に、これが適用されない環境があることを知りました。それ

が高温エロージョン・コロージョン環境です。以下では、著者らがこれまで行なってきた流動床ボイラ環境における高温エロージョン・コロージョンに関する研究について簡単ではありますが紹介させていただきます。

2 高温エロージョン・コロージョンによる金属材料の損耗

高温エロージョン・コロージョンに関する研究は、1990年代から2000年代に多く行われていました⁴⁷⁾。これらの先行研究の多くでは、エロージョンとコロージョンの強さによってエロージョン・コロージョンのモードが異なると説明されています。例えば、エロージョンが極端に強い場合、金属材料表面に酸化スケールは残存せずに金属材料自体のエロージョンに支配され、材料は損耗します。一方、金属材料表面に酸化スケールが残存する場合、高温酸化（腐食）によるスケール形成と酸化スケールのエロージョンの両方が生じ、エロージョン・コロージョンが進行します（図1参照）。後者の場合、エロージョン・コロージョン動力学は以下に示す

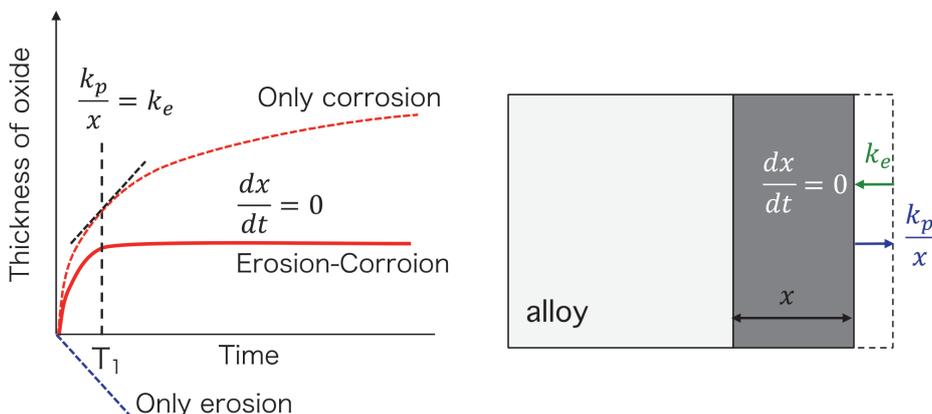


図1 高温エロージョン・コロージョンにおけるParalineerモデル(Online version in color.)

Paralinearの式で説明されます⁴⁷⁾。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{x} - k'$$

ここで、 x は腐食生成物の厚さ、 k_p は放物線速度定数、 k' は酸化物のエロージョン速度定数であり、上式に従いエロージョン・コロージョンが進行する場合、ある時間に $\frac{k_p}{x} = k'$ となった以降は残存する酸化スケールの厚さは一定となります。これを質量変化で考えると、ある時間以降、エロージョン・コロージョン速度は酸化物のエロージョン速度と等しくなることとなります。すなわち、酸化物のエロージョン支配で金属材料は損耗します。

3 流動床ボイラにおける高温エロージョン・コロージョン

流動床ボイラでは、700℃程度の高温に加熱した砂の中に燃料を投入し燃焼させ、熱回収室にて回収した熱を用いて発電を行います。砂の温度制御が容易で、多種多様な燃料を安定して燃焼させることができます。一方で、熱回収室に設置される伝熱管は砂の流動によるエロージョン（摩耗）と燃料由来のClによるコロージョン（腐食）が共存する環境に曝されているため、高温エロージョン・コロージョンによって損耗してしまいます。そのため、伝熱管表面には数mm厚の溶射が施されていますが、運転中にこの溶射皮膜が全て損耗し炭素鋼が剥き出しになる箇所もあり、溶射皮膜の耐高温エロージョン・コロージョン性の向上が求められています。流動床ボイラ環境では、溶射皮膜表面に酸化（腐食）スケールが残存していたことから、前述した酸化物のエロージョンが支配するモードでエロージョン・コロージョンが進行すると考えられるため、溶射皮膜表面にエロージョン速度の遅い酸化スケールを形成させることができれば、耐高温エロージョン・コロージョン性の向上が期待できます。しかしながら、先行研究では、酸化スケールのエロージョン速度は耐高温エロージョン・コロージョン性を説明する重要なパラメータの一つであると述べられてはいるものの⁸⁾、耐高温エロージョン・コロージョン性は合金の減肉量で評価され、どのような酸化スケールが耐高温エロージョン・コロージョン性に優れるのかについての知見はほとんどないのが現状です。そこで著者らは、高温エロージョン・コロージョン性におよぼす合金元素の影響を調査し、形成する酸化スケールと耐高温エロージョン・コロージョン性との関係について検討しています。

4 高温エロージョン・コロージョンにおよぼす合金元素の影響⁹⁾

現在広く使用されているNi基溶射合金中にはCrやFe、Moなどの元素が添加されています。今回は高温エロージョン・コロージョンにおよぼすMo影響についてご紹介します。高温エロージョン・コロージョン試験は、流動床環境を模擬した装置を用いて、砂の温度700℃、試料温度約350℃の条件で行い、試験前後の質量変化、TEMを用いた残存酸化スケールの詳細な観察および分析によって耐高温エロージョン・コロージョン性を評価しました。図2にNi-20Cr-4Fe-xMo合金のエロージョン・コロージョンによる質量変化を示します。Mo無添加合金では、Mo添加合金と比較して緩やかにエロージョン・コロージョンが進行し、グラフの傾き、すなわちエロージョン・コロージョン速度は時間の経過に伴い小さくなりました。一方、Mo添加合金では、直線的に質量は減少し、合金Mo濃度が高いほど質量減少が大きいことから、Moは耐高温エロージョン・コロージョン性を低下させることがわかりました。エロージョン・コロージョン試験後の断面組織観察より、Mo無添加合金上には150時間試験後までは外層がNiリッチ、内層がCrリッチ酸化物の2層構造の酸化スケールが残存していました、250時間後には、スケールの大部分はCrリッチ酸化物単層となっていました。上述したように、Mo無添加合金ではエロージョン・コロージョン速度は時間に伴い低下したことから、NiリッチよりCrリッチ酸化物の方がエロージョン速度が小さいということが示唆されました。Mo添加合金では、Mo無添加合金と比較して、残存する酸化スケールは薄く、完全に酸化スケールが除去されている箇所も部分的に観察されました。酸化スケールは、時間によらず外層のNiリッチ、内層のCrリッチ酸化物の2層構

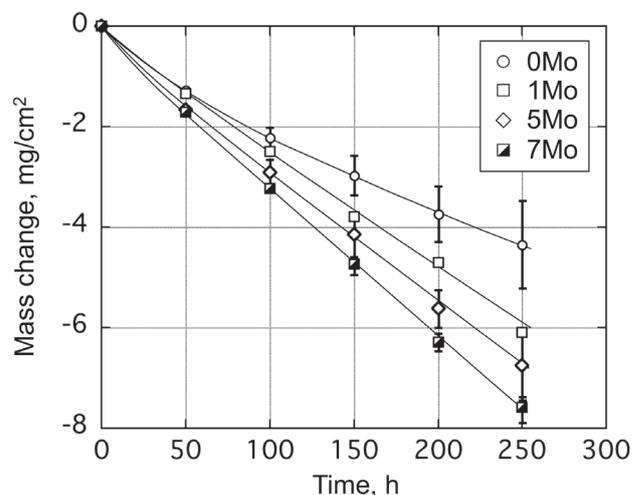


図2 Ni-20Cr-4Fe-xMo合金の250時間エロージョン・コロージョン動力学⁹⁾

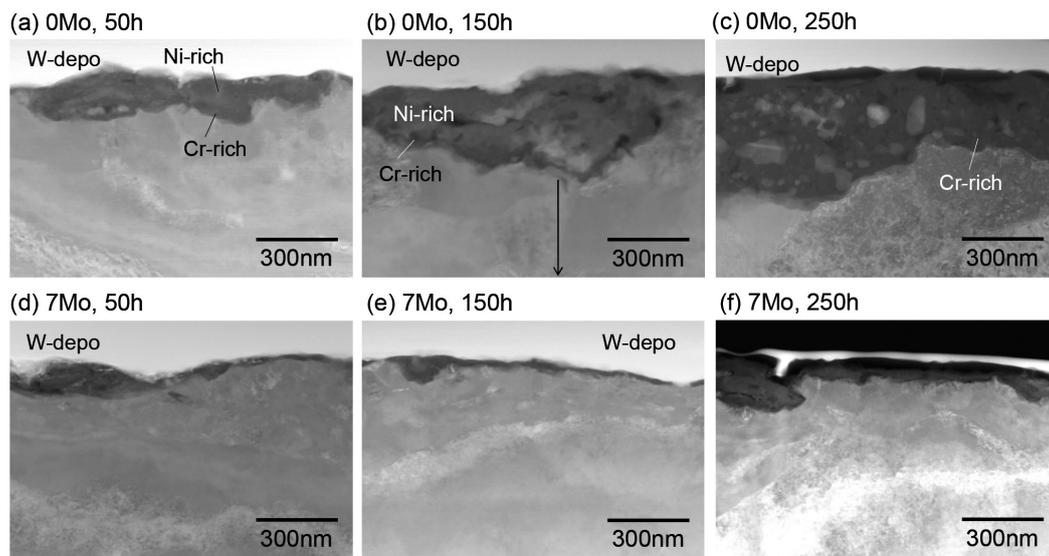


図3 50, 150 および 250 時間エロージョン・コロージョン試験後の断面組織(a, b, c) Ni-20Cr-4Fe, (d, e, f) Ni-20Cr-4Fe-7Mo⁹⁾

造であり、Moは内層Crリッチ酸化物中に分布していることがわかりました。また、Mo添加により蒸気圧の高いMoO₂Cl₂が形成するため¹⁰⁾、内層のCrリッチな酸化スケールが多孔質になったと推察されます。このような多孔質なスケールが形成すると合金/スケール間の密着性が低下するため、砂の衝突によるスケールの剥離が容易に生じる考えられます。したがって、Mo添加合金ではエロージョン速度の速いNiリッチ酸化物の形成と多孔質なスケール形成による剥離により耐高温エロージョン・コロージョン性が著しく低下したと言えます。また、これらの結果は、高温エロージョン・コロージョン機構は前述したparalinerの式だけでは説明できないことを示唆しています。現在は、酸化スケールのエロージョン速度を支配する種々の因子について検討し、高温エロージョン・コロージョン機構の解明に取り組んでいます。

5 おわりに

本稿では、現在筆者が行なっている高温エロージョン・コロージョンに関する研究について紹介させていただきました。これまでの耐高温エロージョン・コロージョン材料は、析出物等の形成により高硬度化し金属材料の耐エロージョン性を、金属材料自体をNi基やCo基とし耐食性を確保することで設計されてきました。著者らの研究より耐高温エロージョン・コロージョン性の向上には耐エロージョン性に優れた酸化スケールの形成が不可欠であることが再認識できました。高温エロージョン・コロージョンは流動床ボイラだけでなく、ガスタービンやジェットエンジンなどの高速の気体が衝突するような高温環境においても少なからず生じていると

考えられます。高温エロージョン・コロージョンの視点を取り入れることにより、耐熱金属材料の研究開発に少しでも貢献できるよう、日々研究に邁進していきたいと思えます。

参考文献

- 1) S. Yoneda, S. Hayashi, I. Saeki and S. Ukai : Oxid. Met., 86 (2016), 357.
- 2) S. Yoneda, S. Hayashi and S. Ukai : Oxid. Met., 88 (2017), 669.
- 3) S. Yoneda, S. Hayashi and S. Ukai : Oxid. Met., 89 (2018), 81.
- 4) C. T. Kang, F. S. Pettit and N. Birks : Metall. Trans. A, 18 (1987), 1785.
- 5) D. M. Rishel, F. S. Pettit and N. Birks : Mater. Sci. Eng. A, 143 (1991), 197.
- 6) R. J. Link, N. Birks, F. S. Pettit and F. Dethorey : Oxid. Met., 49 (1998), 213.
- 7) M. Noguchi, H. Yakuwa, M. Miyasaka, H. Sakamoto, S. Kosugi and T. Narita : High-Temperature Corrosion and Protection, (2000), 573.
- 8) R. G. Wellman and J. R. Nicholls : Wear, 256 (2004), 907
- 9) 米田鈴枝, 林重成, 宮腰康樹, 古吟孝, 石川栄司, 村末創: 耐熱材料第123委員会研究報告, 日本学術振興会, 63 (2022) .
- 10) H. Izzudin, S. Hayashi, S. Yoneda, T. Kogin, E. Ishikawa and M. Noguchi : Mater. Corros., 71 (2020), 1488.

(2022年5月20日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

東京工業大学 物質理工学院材料系 教授

竹山 雅夫

米田先生（僕にとっては「よねちゃん」なのですが）、今後30年間は耐熱鋼・耐熱合金の耐環境特性の分野を牽引する若手のホープです。この度、先生の「躍動」記事「高温エロージョン・コロージョンに関する研究」を読ませて頂き、エールを送る任を得たことを光栄に思います。

小職が米田先生に初めて会ったのは、まだ彼女が大学院修士の学生、2013年7月に東工大名誉教授の故丸山俊夫先生がオルガナイザーを務めたゴードンリサーチカンファレンス（GRC）「High Temperature Corrosion - Solution for Energy Issues and Future Role in High Temperature Processes」に参加した時です。釈迦に説法ですが、この会議はその分野の専門家と若手が一堂に会し、選ばれた人たちが教育的講演を朝晩に行い、昼間と夜は遊ぶ（誤解の無い表現するならば親交を深める）というもの。自身はこの分野の専門家ではないですが、丸山先生から「竹さん、この分野は材料表面の現象を化学的観点から捉える人達なので、高強度化に向けた組織設計に関するバルクの観点から話をしてくれない」と頼まれ講演しました。その時、物怖せずに海外との学生と積極的に交流している元気な学生がいると思ったその子が北大の林重成先生の秘蔵っ子米田鈴枝君でした。彼女のポスター発表は覚えていません。済みません。ただ、学位論文のテーマや現在彼女が進めているテーマとは全く異なる研究だったのは覚えています。実は、林先生は

その翌年から3年間、大学間交流の一環として東工大に赴任し、米田君は博士課程の学生として東工大に来たため、彼女が学位を取る3年間ずっとその成長を見守る機会を得ました。やはり思った通り、物怖せず、ユニーク。エピソードは枚挙に暇がありませんが、総じて言えば、一言で場の雰囲気を変えられる個性を持っているということでしょう。

米田先生は、学位論文で行った保護性アルミナ皮膜の形成機構の研究も、現在行っているエロージョン・コロージョンの研究も、いずれも組織を大切に、緻密に且つ新たな解析手法を導入しながら課題解決に取り組み、学理と応用両面からアプローチをしておられます。彼女自身が述べているように、材料の内部組織と酸化被膜の構造、その界面構造さらにはその密着性に及ぼす作動媒体の影響は、耐熱材料の高強度化、高寿命化にとって重要であり、現在我々が直面しているエネルギー/環境問題と密接に関係しています。解決すべき課題が多々あります。米田先生には、北大のポプラ並木の入口にある大先輩新渡戸稲造氏の銅像に書かれてある文言に肖って「I want you to be a bridge across the bulk and surface phenomena」をエールとして送ります。新たな学問分野を切り開き、金属材料の面白さを若者に伝える良き教育者、研究者になり、世界をリードすることを期待しています。応援してますよ、よねちゃん。

(株) 荏原製作所 技術・研究開発・知的財産統括部 戦略技術研究部 部長

野口 学

今から約8年前、流動床ボイラ向け溶射材料の開発プロジェクトを立ち上げ、高温エロージョン・コロージョン研究を開始した。共同研究相手の林研究室に当時在学されていたのが米田さんだった。アルミナスケールに関する学術的な基礎研究に取り組まれていたと記憶している。一方、我々のプロジェクトは実機の複雑環境を対象とした、いわば泥臭い研究で、しかも最初から躓きの連続だった。とにかく実験が難しい。高温エロージョン・コロージョンは昔からの課題だが、実験の困難さが問題解決の大きな障壁として立ちはだかっている。我々も同様の苦難に直面し、実機の複雑環境をラボ試験装置で再現することに四苦八苦していた。更には、研究の主担当者であった外国人ポスドクの帰国が決まり、プロジェクトは存続の危機に直面していた。

そんな折、米田さんの就職先が、以前から付き合いのある研究機関であるとの噂を耳にした。このご縁を逃す手はないと思いつつ、こんな上手いかない、しかも泥臭い研究に興味を持って貰えるか、不安は大きい。しかし、三顧の礼を尽くしてもとの気持ちが実ったのか、本人の了承、および関係者にも承諾いただき、プロジェクトメンバーとして迎えることに成功した。そしてプロジェクトも息を吹き返した。とは言え現実そんなに甘くない。あれだけ上手いかない研究が、米田さんの力のみで全てが好転する訳がない。一歩進めば新しい課題

が立ちはだかる、この連続である。理想と現実のギャップに米田さんが苦しむことも少なくないはずである。しかし感じている一番のギャップは、学生時代の理想化された基礎的な現象と、実機での複雑系における現象論の違いかと想像している。

私の学生時代、恩師から「腐食屋は材料のお医者さん」と言われた事がある。腐食工学者として、実現象を解決する事の重要性である。論語には、「学びて思わざれば則ち罔し、思いて学ばざれば則ち殆し」との言葉がある。腐食に当て嵌めると、「学ぶ＝実機理解」「思う＝基礎理論」に言い換えられる。つまり、重要な使命である実現象の解決には、基礎理論と実機理解の双方が重要、そんな理解になろうかと思う。

現在の米田さんは、実機の泥臭い現場を体験いただきながら、大学で学んだ基礎理論を元に複雑系現象のメカニズムを解明する課題に取り組んでいただいている。正に、学びながら思い、思いながら学んでおり、腐食工学者として大きく開花するその瞬間を迎えていると感じている。昨年10月には所属が変わり、米田先生としてより大きな可能性に向けた新たなチャレンジをスタートさせた。泥の中から艶やかな花を咲かす蓮のように、泥臭い研究の中から社会に貢献する大輪の成果を咲かす工学者として、更なる成長を期待している。