

解 説

UDC 669.14.018.8 : 620.193.5

アメリカにおける石炭ガス化、液化に用いる鉄鋼材料の問題点*

三 島 良 直**

Materials Problem in Coal Gasification and Liquefaction Processes

Yoshinao MISHIMA

1. 緒 言

アメリカにおける石炭利用開発は石油万能の 1960 年代からすでに広範囲にかつ大規模に行われていることは周知である。1979 年度の石炭利用研究開発予算は総額約 1500 億円であり、石炭採掘・運搬技術の改良にはじまり公害をおさえたより効率のよい燃焼技術、液化・ガス化から MHD 発電に至るまでの種々のプロジェクトが同時進行している。液化・ガス化技術については 1979 年度研究開発予算はそれぞれ 250 億円および 300 億円であり¹⁾、すでにパイロットプラントでの材料試験と並行しながら信頼性と経済性を備えたプロセスについて実用プラントへの移行期に入りつつある。

液化・ガス化ともに種々のプロセスが実用化へ向け開発されているが、どのプロセスが最良かを判断するという問題でなく、使用する石炭の品種と生成する気体または液体燃料の品質・用途により幾つかのプロセスが並行して開発され淘汰されてきている。ガス化の場合は粉碎した石炭を高温の空気（または酸素）および水蒸気と反応させ、その後硫化物を取り除き CO および H₂ に豊む気体を生成するのが素過程であり、高カロリーの天然ガス品質の気体を生成する場合のみこれを触媒を用いたりしてメタン化する。素過程に対し流動床、固定床などといったプロセスがあるが、石炭の品種や砕いた石炭の粒径等により一長一短があるわけである。液化の場合は従来南ア連邦で工業化されている Fischer-Tropsch 法のように一度石炭をガス化し、その気体をメタノール合成し液体とする方法や、やはり歴史の古い Pyrolysis のように石炭を酸素のない雰囲気中で熱して分解し液体を抽出する方法が採られてきた。しかしアメリカでは石炭の品種、プロセスの経済性（人件費を含む）、副生成物の商品価値等の理由から粉碎した石炭を溶媒と混ぜ、高温・高圧化で水素を付加して水素/炭素比を石炭の場合の 1 に満たぬ値から 1 以上の種々の値に上げる方法 (Hydro-

liquefaction) が最も有望視されている。

液化・ガス化いずれにせよ、高温・高圧下で固-気あるいは固-液-気体反応が行われること、そして経済性の観点から多量の粉碎された石炭を連続して長期間供給し反応させねばならぬことから化学的・機械的に耐久性を持った材料が必要であり、その研究開発が種々のプロセスの発達、実用化へ向けての律速段階になっている。

以下第 2 章において一般的材料諸問題およびアメリカでの研究体制を述べ、第 3 章では鉄鋼材料に重点をおき最近の研究動向を解説したい。

2. 材料の諸問題および研究開発体制

ガス化・液化にともなう材料の問題は広範にわたり、個々の問題は素過程に対する短期間の試験結果に対する情報があつても、実際に必要な複雑かつ長期間にわたる過程に対してほとんど情報のないものが多い。材料特性の問題としては高温・高圧の固-液混合流体および特殊な気体雰囲気に対する耐久性の問題が主であるが、プロセス全体を経済的に現存燃料と競合させるため実用プラントにおいては機材の大型化が必須でありたとえ現在確立された技術でも未経験の分野に拡張せねばならず、それにともなう設計・製造上の問題も多々ある。

はじめに述べたように石炭の品種、生成気体あるいは液体の品質により幾つものプロセスが並行して開発されているため、個々の材料問題はそれぞれのパイロットプラントで実際に試験し改良されねばならない。したがって本来ならガス化・液化にともなう材料問題は各プロセスに対応して述べるべきかも知れないが、個々のプロセスの解説は他にゆずり^{1)~4)}、この章では一般的な問題をとらえるためまず DOE (U.S. Department of Energy) による材料開発プログラムにしたがつて問題点を分類し、次いでそれに対応して全国的に種々の研究機関で進行中のプロジェクトを概観し、根本的かつ種々のプロセスに共通な問題について次章で詳述したいと思う。

* 昭和 55 年 4 月 24 日受付 (Received Apr. 24, 1980) (依頼解説)

** Science and Mineral Engineering, University of California, Berkeley Ph. D (Hearst Mining Building, Berkeley, California 94720)

表 1 DOE による液化, ガス化用材料開発研究の主なもの

研 究 題 目	研 究 機 関
1. 高温材料部門 (600°C 以上)	Battelle-Columbus 研究所 Argonne (アルゴンヌ) 国立研究所
(1) ガス化雰囲気中での鋼材の耐エロージョン/腐食	
(2) 耐硫化鋼の開発およびクラディング材への適用法	Lockheed Palo Alto 研究センター
(3) 耐エロージョン/腐食のためのセラミック材によるコーティング法の開発	Solar Turbines International Lockheed Palo Alto 研究センター
(4) Coal-Char による鋼材の腐食メカニズム	カリフォルニア大学ロスアンジェルス
(5) コーティングに用いるセラミック材の腐食試験	Pratt and Whitney
(6) 圧力容器内壁のステンレス鋼によるライニング法 (Weld-Overlay 法) の開発	International Nickel
2. 低温材料部門 (600°C 以下)	
(1) 厚肉圧力容器用合金開発	カリフォルニア大学バークレー
(2) 厚肉 $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼の破壊靱性の評価	カリフォルニア大学バークレー Oak Ridge 国立研究所
(3) 厚肉圧力容器の溶接	Oak Ridge 国立研究所 Babcock & Wilcox (電子ビーム溶接) Colorado School of Mines (エレクトロスラグ溶接) EG & G Idaho
(4) 水素による脆性 (Hydrogen Attack)	カリフォルニア大学バークレー カリフォルニア大学サンタバーバラ コーネル大学 Oak Ridge 国立研究所 Westinghouse
(5) $2\frac{1}{4}\text{Cr-1Mo}$ 鋼の焼もどし脆性	ペンシルバニア大学
(6) 液化における応力腐食・エロージョン	Lawrence Berkeley Laboratory Oak Ridge 国立研究所

ガス化・液化のための材料開発は大きく次の3つの分野に分けることができる。

- (1) 高温用金属材料 (使用環境 600°C 以上)
- (2) 低温用鉄鋼材料 (使用環境 600°C 以下)
- (3) ライニング, クラディング, コーティング材料および方法

(1)の分野は主に反応圧力容器内あるいは周辺に用いられる鋼材の高温・高圧下, 特殊な雰囲気中での腐食, エロージョンに対する耐久性に関する研究である。これに当然(3)の分野が関連し, 地の材料そのもので耐えられぬ部分はライニングやセラミック材によるコーティングが必要であり, それらの候補材に対する腐食試験や実際にコーティングする方法の開発がこの分野の主眼である。(2)の分野は大型, 厚肉となる圧力容器用材料の開発, 溶接法, そして使用環境での耐久性の評価が主である。また液化のプロセスに特有な固-液混合流体による応力腐食およびエロージョンの問題もこの分野に入る。

このような材料の問題に対する研究体制はDOEを主としたスポンサーのもとに全国的に企業および大学で行われている。大学での研究はより基礎的な視野で行われることは当然であろうが, ともかく研究は1年ないしは2年契約で行われ, 3ヶ月ごとにスポンサーであるDOEへの報告が行われチェックが行われると共に, 大学-企業間の必要な連携がとられる。このような体制のもとで行われている各種のプロジェクトを先に述べた分類にしたがい要約すると表1のようである¹⁾⁵⁾⁶⁾。表1により全体的な研究動向, 問題点を見ていただけたと思うので第3章で鉄鋼材料に重点をおき幾つかの重要な点を解説したいと思う。

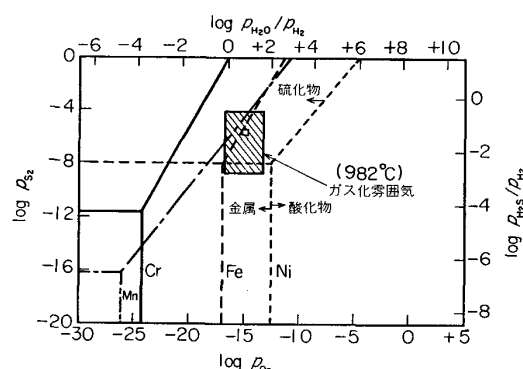
3. 鉄鋼材料の問題点

3.1 ガス化雰囲気中の鉄鋼材料の高温腐食

ガス化反応容器中の温度, 圧力, 気体組成は種々のプロセスにより異なるが幾つかの代表的なプロセスと他の

表2 ガス化反応容器用の雰囲気例と石油化学系反応容器雰囲気との比較

気体組成 (%)	低カロリーガス Lurgi プラント	低カロリーガス Winkler プラント	高カロリーガス Synthane プラント	高カロリーガス Hygas プラント	液体触媒を用いた 石油分留プラント	アンモニア生成 プラント 2次変換器
CO	13.3	19.0	10.5	7.4	7	6.4
CO ₂	13.3	6.2	18.5	7.1	9	3.9
H ₂	19.6	11.7	17.5	22.5	—	28.0
H ₂ O	10.1	11.5	37.1	32.9	17	50.8
CH ₄	5.5	0.5	15.4	26.2	—	0.1
C ₂ H ₆	—	—	0.5	1.0	—	—
H ₂ S	0.6	1 300ppm	0.3	1.5	—	—
他の水素化合物	—	—	0.5	1.4	—	—
その他	37.5 N ₂	51.1 N ₂	—	—	61 N ₂	10.8 N ₂
プロセス温度 °C	620-760	815-982	982	537-927	648-760	788
プロセス圧力 atm	24-30	1	34-68	68	2.7	14-20

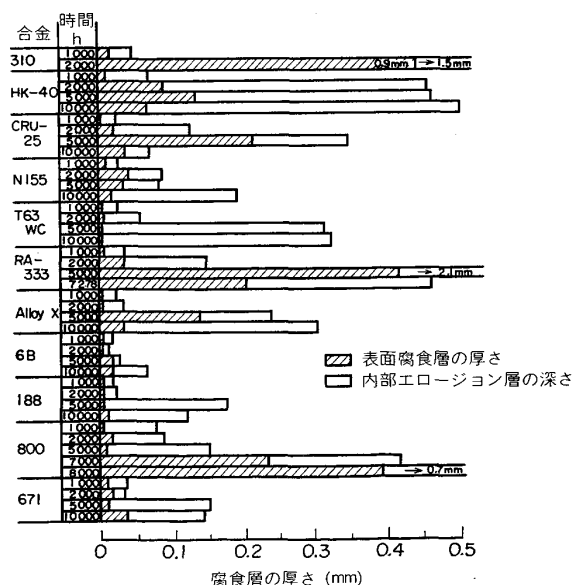
図1 P_{O_2} と P_{S_2} の関数で示される Fe, Ni, Cr および Mn の酸化物および硫化物形成境界 (斜線部は予想される 982°C におけるガス化雰囲気領域)

石油化学反応における環境の差を表2に示す⁶⁾。この表で明らかなようにガス化に特有な成分は H_2S であり、したがってガス化にともなう腐食の問題は酸化とともに硫化が含まれる。低カロリーあるいは中カロリーのガスを生成する場合と高カロリーのガスを生成する過程で異なるのは、砕いた石炭に水蒸気と空気を反応させるか、水蒸気と酸素を反応させるかにあり、この差は反応容器中での酸素分圧 P_{O_2} を変える。硫黄の分圧 P_{S_2} と P_{O_2} との相関関係による腐食生成物を Fe, Mn, Cr, Ni に対して計算した結果は NETESAN⁷⁾により図1のようになる。この国で斜線の領域は高カロリーガス生成の際の条件を示しており、Ni について硫化物を生成する状況が考えられる。

このような雰囲気中での実際の鋼材の腐食についてはまず IITRI (Gas Research Institute of Technology Research Institute) による結果がある⁸⁾⁹⁾。この研究では表3に示す吹き込み口でのガス組成を用い 68 気圧のもとで2種の温度における平衡状態を作り、その時の H_2S の組成(体積) 1%および0.5%に対する腐食の程度を約 60 種の高圧用材料について調べている。良好な結果を示した鋼材の組成を表4に、そして光学顕微鏡に

表3 腐食試験に用いた気体雰囲気と68気圧における2種の温度における平衡組成

成分	化 学 成 分 (vol%)		
	平 衡		
	入口	900°C	982°C
H ₂	24	27	31
CO	18	14	17
CO ₂	12	17	15
CH ₄	5	6	3
NH ₃	1	1	1
H ₂ S	0.5-1.0	1.0	0.5
H ₂ O	bal.	bal.	bal.

図2 982°C, 0.5 vol% H_2S , 68 気圧における腐食試験の結果

より調べた表面腐食層の厚さと表面より侵入した腐食層の厚さに対する結果を図2および図3に示す。1万hに対する結果をもとに単純計算で 0.5 mm/y 以内の腐食層形成速度をもつ材料は図3に示される 309を除く鋼種と図2にあつて図3に示されていないものになる。この

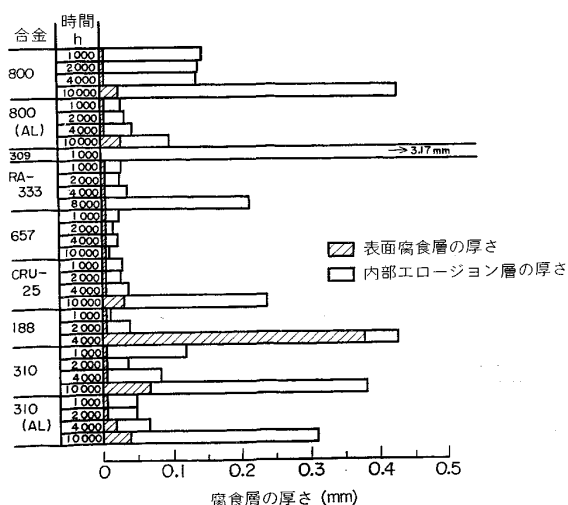
表 4 腐食実験に用いられた 60 種の鋼材中, 良好な結果が得られた数種の鋼材の組成

合 金 名	化学組成 (wt%)									
	C	Mn	Si	Fe	Ni	Cr	Co	Al	Mo	そ の 他
309	0.11	0.54	0.74	60.5	14.7	23.0	—	—	—	
310	0.06	1.71	0.68	52.2	20.2	25.0	—	—	—	
IN-800	0.03	0.80	0.33	47.1	30.8	20.6	0.10	0.32	—	0.42 Ti
IN-671	0.06	0.06	0.39	1.1	47.8	50.2	—	—	—	0.24 Ti
IN-657	—	—	—	—	50	48	—	—	—	1.5Nb
HK 40	0.4	2.0	2.0	BAL	20	28	—	—	0.5	
RA 333	0.05	1.5	1.4	15.5	45.0	26.2	2.5	—	3.8	2.7W
CRU-25	0.07	1.5	0.6	47.2	24.8	25.4	—	—	0.4	
N 155	0.10	1.3	0.6	29.0	19.8	20.9	19.5	—	3.0	1.1Nb+Ta, 2.8W
HAYNES 188	0.09	0.6	0.4	1.2	22.9	22.0	BAL	0.22	0.6	0.07La, 14.5W
63WC	0.52	0.10	1.4	BAL	36	28.2	15	—	—	5W
STELLITE6B	1.0	1.4	0.5	1.9	2.8	28.1	57.1	—	1.2	4.8W
ALLOY X	0.09	0.69	0.44	19.5	44.6	21.9	2.5	0.21	9.1	0.5W

表 5 4 種の仮想ガス化雰囲気での 1000 h 後の腐食層の厚さ (左表で a_c は, 炭素活量, 右表で U S 18-18-2 は 18Ni-18Cr-2Mn 鋼で他の鋼種の成分は表 4 参照)

実験 番号	全圧力 atm		温 度 °C		
			750	871	982
1	35	$\log P_{O_2}$	-19.19	-17.31	-16.10
		$\log P_{S_2}$	-6.05	-3.55	-5.07
		$\log a_c$	2.86	1.98	2.02
2	35	$\log P_{O_2}$	-19.21	-17.32	-16.11
		$\log P_{S_2}$	-6.32	-5.83	-5.35
		$\log a_c$	1.92	1.97	2.01
3	105	$\log P_{O_2}$	-18.67	-16.68	-15.34
		$\log P_{S_2}$	-5.61	-5.15	-4.75
		$\log a_c$	1.91	1.95	1.99
4	105	$\log P_{O_2}$	-18.68	-16.70	-15.35
		$\log P_{S_2}$	-5.93	-5.42	-5.08
		$\log a_c$	1.91	1.94	1.98

実験番号	合 金	腐食層の最大深さ		
		温度, °C		
		750	871	982
1	US18-18-2	44	67	171
	IN800	109	101	185
	310	227	126	267
	IN671	88	80	229
2	US18-18-2	23	35	147
	IN800	54	118	186
	310	22	70	111
	IN671	33	58	155
3	US18-18-2	51	55	106
	IN800	42	42	77
	310	34	75	122
	IN671	14	30	155
4	US18-18-2	24	36	45
	IN800	42	75	108
	310	42	64	75
	IN671	61	115	91

図 3 900°C, 1 vol% H_2S , 68 気圧における腐食試験の結果 (AL はアルミ合金によるコーティングを示す)

結果, ここでの試験条件に対し長期間にわたる良好な耐食性を示す材料は最低 20% の Cr (25% 以上が望まし

い) を含有せねばならぬことがわかる. この研究に加え酸素分圧をも変化させての実験が Battelle-Columbus 研究所で行われている¹⁰⁾. まだ実験期間が 1000 h と短い, 試験条件および数種の材料についての結果を表 5 に示す.

以上のような商用の高温材料の評価とともに高価な Cr 含有量を減らし, 先に述べた硫化物を作る可能性のある Ni を含め合金の開発が Lockheed Palo Alto 研究所で 1976 年から行われて来た¹¹⁾. この結果, Fe-18Cr-5Al-1Mo-1Hf 合金が開発され, 表面にアルミ酸化物層を作ることにより前記のどのフェライト系合金よりもよい耐食性を持つものができたが, 650°C 以上でクリープ強度が減少し, 急激に他のフェライト系鋼材の 980°C

表 6 代表的な鋼種の高ス化雰囲気、760°Cにおける Al_2O_3 粒子によるエロージョン実験の結果。
エロージョンを起こす粒子速度のしきい値 $V_T(\text{m/s})$ と試験温度における硬さ (Hv)。

合 金 名	$V_T(\text{m/s})$	790°Cにおける硬さ (Hv)
Inconel 671 (48%Cr)	37.5m/s (30°)~30m/s (90°)	110
Inconel 754 (20%Cr-1% Y_2O_3)	31.5m/s	114
Haynes 188 (Co-22%Ni-22%Cr-14%CrW-0.02%La)	31.5m/s	167
Haynes 1 675 (Co-15%Cr-4%Al-1%Y)	28.5m/s (30°)~24m/s (90°)	198
Haynes 8 077 (Ni-15%Cr-4%Al-1% Y_2O_3)	30m/s	192
Stellite 6B (Co-28%Cr-3%Ni-5%W)	~24m/s	167
AISI 446 (0.2%C-25%Cr-1%Si-1.5%Mn)	27m/s	34

でのクリープ強度以下に落ち込んでしまうことから、他の鋼材の被覆材としての方法開発に方向転換している。

耐食性に対しては当然セラミックス材によるコーティング法が考えられるべきであるが、先に述べた機材の大型化の要求があるため現存の方法ではそれに対処できぬ部分も多い。コーティング法の開発も鋭意進められているが、それについてはこの稿では述べる余地がないので参考文献を参照されたい⁵⁾⁶⁾。

3.2 高温におけるエロージョン/腐食

石炭ガス化・液化のように固・液・気体混合による反応が高温・高圧下で行われる場合、化学的な腐食とともに固体粒子による機械的損傷、すなわちエロージョンが同時に問題となる。液化やガス化の場合、高温では双方が関連して起こることになり、このような経験が今までにないため材料の耐久性に関しては全く情報がないと言つてよい。実験をする立場としても長期にわたり、特定の雰囲気中で、ある種の固体粉末を一定の速度や角度で材料に照射し続けること自体難しいし、実際に起こることは粒子の種類、速度、照射角度が一定ではあり得ないため情報が少ないのもやむを得ない。研究の方向としては、したがってある程度単純化した状況で短期間の実験をし、その結果から材料選択をし、その上でパイロットプラントで実際に試験してみるしかない。そのような条件のもとではあるが、アルゴン国立研究所やBattelle-Columbus 研究所を主体として種々の高温用材料が気体組成、温度、圧力、固体の種類、流速を変えて試験されている。一般的な結論として現在までに挙げられているのは、

- (1) 流速および温度の増大、そして雰囲気中の H_2S の体積率の増大によりエロージョンが大きい。
- (2) 全圧の高いほどエロージョンも大きい。
- (3) 耐腐食性のよい材料は耐エロージョン性もよい。などとなっている。

具体的なデータはあまり多くないが、Battelle-Columbus 研究所での約 10 種の高温材料について 760°C におけるガス化雰囲気中の Al_2O_3 (約 15 μm 径) 粒子によるエロージョン実験の結果がある⁶⁾。粒子の入射角を 30 度および 90 度とした場合の差はあまり大きくなく、表

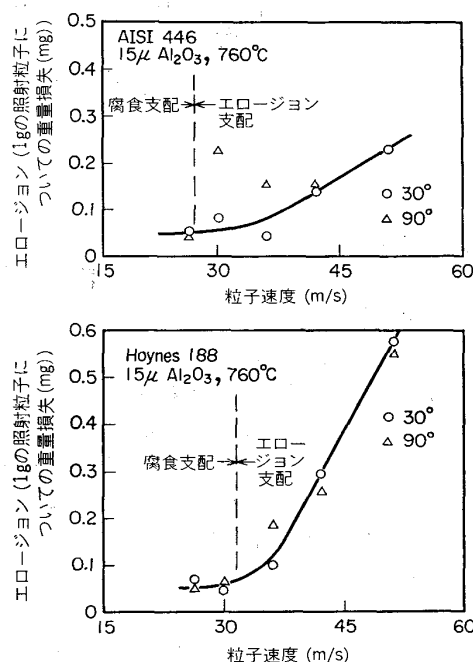


図 4 AISI 446 および Haynes 188 材の粒子速度とエロージョンの関係

6 に示すようにエロージョンを起こす粒子速度のしきい値では最大 7.5m/s の違いしか見られない。また代表的な鋼種について図 4 に示したようにエロージョンの進行はしきい値を越えたあと、粒子速度に対しほぼ直線的に増加することがわかる。

ともかくエロージョンの問題に関しては Lawrence Berkeley Laboratory などで鋼材の組織、硬さなどの基本的性質と粒子の硬さ、直径、入射角、速度などに関連させる実験も継続されているが、複雑な条件下での十分なデータがないため、耐腐食性のよい材料を中心とし、セラミックス材によるコーティングにより耐久性を特たせる、という傾向である。

3.3 反応圧力容器

石炭ガス化においては反応容器中の温度および圧力は 550°C、70 気圧に及び、液化の場合では 650°C 300 気圧に達することもある。このような条件および反応の効率の向上のため、用いられる圧力容器は直径 4.5m から

表 7 母材 A542 および少量の Ni, Mn を添加した鋼の化学組成 (wt%)

	C	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	P	S	Al
BASE A542	0.15	0.42	0.10	2.18	0.91	0.30	0.015	0.009	0.019
BASE+0.5Mn+0.5Ni	0.16	0.92	0.51	2.27	1.03	0.28	0.013	0.008	0.021

表 8 0.5%Ni および 0.5%Mn を添加した A542 と母材との引張試験結果の比較 (スプレィ焼入れした 30cm 厚肉材の, 表面から 1/4 の厚さにおける 650°C 4 h の焼もどし後の結果)

合金	降伏応力 (kg/mm ²)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)
Base A542	41.4	71.4	21.5	69.4
Base+0.5Ni +0.5Mn	62.2	74.5	24.1	70.0

7.5m, 高さ 40m そして肉厚は 25cm~40cm にもなる可能性がある. このような巨大な压力容器には当然現場での良好な溶接性が要求される.

このような压力容器用材料としてはいわゆる 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo合金, すなわち A542 (焼入れ焼もどし) ないしは A387 (焼ならし) が現存の压力容器材として最も経験も多く有望である. したがってこの鋼種に対するガス化, 液化への応用についての研究が広く行われつつある. その中の幾つかの重要な研究の動向を以下に述べる.

3.3.1 合金開発

A542 について, より厚肉に適用する場合の焼入性向上の研究が筆者の在籍するカリフォルニア大学バークレーで行われてきた¹³⁾¹⁴⁾. この研究では少量の Ni および Mn を添加することにより, 連続冷却曲線における亜共析フェライト領域を長時間側にずらし厚肉材の中心部における表面に比べずつと遅い冷却速度でもベイナイトのみを生成させることに成功している. 実験に用いた市販 A542 および研究室で溶製した 0.5%Mn, 0.5%Ni を添加した合金の組成を表 7 に示し, 連続冷却曲線の比較を図 5 に示す. 図 5 で示される冷却曲線は種々の厚肉材をスプレィ焼入れした場合の表面から 1/4 の場所における冷却速度を計算により求めたものであり, 例えば 5 で示される曲線は 20cm, 6 で示される曲線は 30cm の肉厚に対応する. 冷却曲線 6 に対応する機械的性質の比較は引張試験について表 8 に, シャルピー遷移曲線について図 6 に示した. 引張試験における降伏応力の上昇とシャルピー試験による遷移温度の下降, および上部シェルフエネルギーの上昇が顕著であり, 基材と比較し亜共析フェライトの除去がこれらの原因とされている. この結果を受け同大学で現在鉄鋼メーカーとの提携により溶接性, 焼もどし脆性等の実用上の問題に対する研究が継続中である.

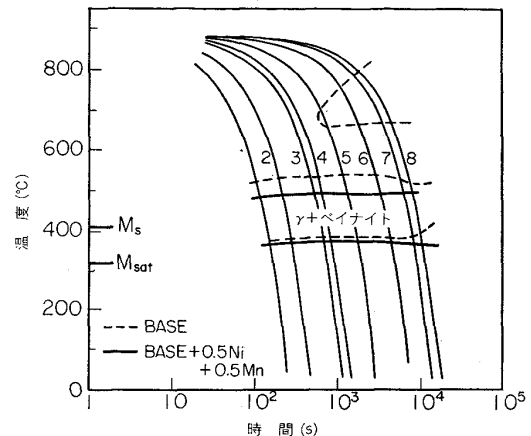


図 5 0.5%Ni および 0.5%Mn を添加した A542 と母材の連続冷却曲線の比較

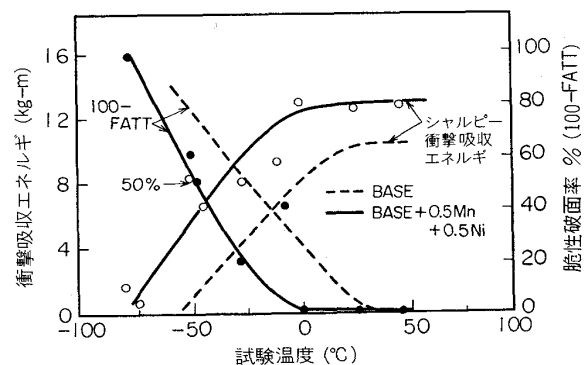


図 6 0.5%Ni および 0.5%Mn を添加した A542 と母材のシャルピー遷移曲線の比較—スプレィ焼入れした 30cm 厚肉材の, 表面から 1/4 の厚さにおける 650°C 4 h の焼もどし後の結果

3.3.2 水素による脆性 (Hydrogen Attack)

石炭液化・ガス化で問題になる水素脆性は Hydrogen Embrittlement として知られるものと異なり, 反応雰囲気中の水素が鉄鋼材料中に入り, メタンガスの泡を作ることにより脆性を起こすもので, 問題となる温度域は 300~600°C である. これ以上の温度では脱炭が起こるが通常それは Hydrogen Attack とは呼ばない. この現象は石油化学系プラントで古くから知られており, このような水素による脆性に対する材料選択基準としてネルソン曲線が使用されてきた¹⁵⁾. しかしこの情報は過去に起こった破壊の例を温度と水素分圧の 2 条件についてプロットしたもので, あくまで目安となるのみである. ただこの曲線によると 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 合金は炭素鋼など

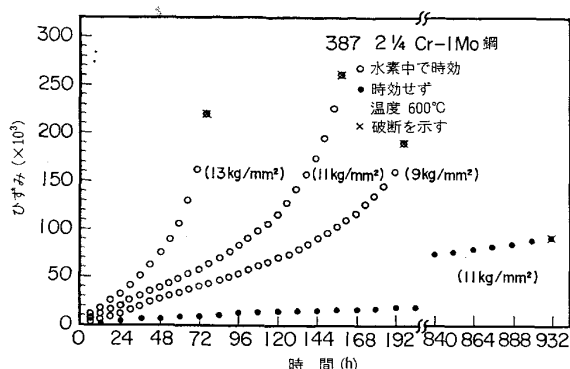


図7 600°C, 135 気圧の水素分圧で 480 h の処理を行った 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 合金の 600°C でのクリープ試験の結果

と比べて格段に水素脆性を起こしにくいことは分かり、したがってこの系の合金が石油化学系反応容器に広く使われていたことがうなずける。

液化・ガス化の環境におけるこの問題は現在、より詳細な情報、例えば時間、応力状態を考慮に入れた上での材料の信頼性に対する評価が要求されている。例えば 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 合金においても 600°C, 135 気圧の水素分圧で 480 h おかれた試料をクリープ試験した結果を図7に示す⁶⁾。上記の水素雰囲気におかれなかつた試料が 11 kg/mm² の圧力下、試験温度 600°C で約 1 000 h 後に破断するのに対し、水素により脆化した試料は約 160 h 後に破断している。この実験結果は水素雰囲気さらされている状態で応力は受けておらず、そのような状況ではさらに低いクリープ強度となるであろう。

水素によるこのような脆性については表1に示したように多くの研究が行われているが、いまだにデータは誠に少ない。大学で行われている基礎的研究の結果では、鉄鋼中の炭素量を減少させる合金元素添加が水素脆性に対する耐久性を増大させる、ということになるが、もつと具体的には合金炭化物形成元素の添加によるセメントタイトに比較して安定な炭化物を形成する傾向をもつ鋼種が望ましい、と言えるであろう^{16)~18)}。

3.3.3 厚肉圧力容器の溶接

2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 合金がガス化・液化の圧力容器材料の第一候補であることはすでに述べた。この材料は石油化学系プラントで従来圧力容器として使用されているし、ある程度の厚肉に対してまでの溶接法もすでに実用となっている。ガス化・液化に特有な問題としては肉厚が 20 cm 以上、そして容器そのものが超大型になることであつて、あくまで現場での溶接が要求されることである。原理的には高エネルギー密度の熱源を用い溶接部の幅を極少とし、その結果 HAZ 範囲を最少に押さえることが溶接においては理想の形であり、これを厚肉材、そして現場溶接に適用できるかどうか問題である。この節では、電子ビーム溶接法の厚肉 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 合金への適用に

関する研究を紹介する⁶⁾。この研究では 20cm の肉厚の A 387 鋼を 2 回のパスで溶接する方法の開発を主眼とし、真空度の影響、脱磁の必要性、方法についての情報を得ることを目的としている。約 450 に及ぶ試験片に対する結果、1 回のパスで 10 cm 以上の溶接厚さを作り、溶接欠陥を生じないための条件として約 5 cm/min の溶接速度で馬蹄型にビームを移動させることを 0.03 Torr 以下の真空中で行うべきことが示された。脱磁については、電子ビーム先端と溶接部の磁場の強さが 1 gauss を越えたとき磁場しゃへいが必要とし、40 gauss までの磁場しゃへい装置を作成しているが、溶接材そのものの脱磁は必要ない、としている。

エレクトロスラグ溶接に関する研究は Colorado School of Mines で行われており⁵⁾⁶⁾、入力エネルギー密度と電流、電圧および試片の形状とを関連づける実験式を作り、一定の電圧では少ない電流により深い溶融部が形成されることを示し、10 cm の肉厚の 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼でそれを証明しているが、具体的データは多く示されるに至らない。

4. 終わりに

以上石炭ガス化・液化にともなう材料問題につき、アメリカにおけるなるべく最近の研究動向を眺めながらまとめ来たつもりであるが、材料問題としては実に広範にわたる上、部材の製造上の問題でも未経験の分野も多く、筆者の知識の及ばぬところも多かつたと思う。材料問題のとらえ方として、そして材料屋としての筆者の感想を述べさせていただくならば、材料固有の強度、特性に対する理解と共に、特殊な環境、例えば高温かつある種の腐食環境などのもとで耐える機能材料の要求に、よりよく対応していく知識の広さと、研究協力態勢の必要を改めて感じる次第である。拙稿であるとは思いつつ、少しでも石炭液化・ガス化に対する材料問題の概要をつかんでいただけることの助けとなれば筆者の幸いとするところである。

文 献

この稿の性質上、参考文献はアメリカ政府刊行物および各研究機関による発行のことが多い。したがってその種のもの是最も新しいもので、しかも各研究を要約したものを選んだ。いわゆるジャーナルのようなものに属さぬ参考文献については下に示す政府関係の文献配布センターに求められるようお願いしたい。

National Technical Information Service (NTIS)
U.S. Department of Commerce
5285 Port Royal Road
Springfield, Virginia 22161

より詳細なデータは表1に示した研究機関に直接問い合わせるのがよいと思う。

1) Fossil Energy Research and Development Program of the U. S. Department of Energy,

- FY1979, DOE/ET-0013 (78)
- 2) SNG Special Report, The Oil and Gas Journal, (August 26, 1974) p. 73
 - 3) D. R. NESKORA et al.: Science, 206 (1979), p. 1029
 - 4) J. T. STEWART and M. G. KLETT: Mechanical Engineering, 101 (1979) 6, p. 34
 - 5) Materials for Coal Conversion and Utilization, U. S. Department of Energy, CONF-78018, (1978)
 - 6) 同上, CONF-791014, (1979)
 - 7) K. NATESSAN: Proceedings of the NACE Conference on Corrosion/Erosion of Coal Conversion System Materials, January, 1979, Berkeley, California
 - 8) "A Program to Discover Materials Suitable for Service under Hostile Conditions Obtaining in Equipment for the Gasification of Coal and Other Solid Fuels", ed. by A. O. SCHAEFER FE-1784-36, (February, 1978)
 - 9) V. L. HILL and A. H. HOWES: Material Performance, 17 (1978) 6, p. 22
 - 10) I. G. WRIGHT: Twelfth Quarterly Report on DOE contract EY-76-C-02-0092. A001 (June, 1978)
 - 11) R. A. PERKINS, S. J. VONK, and M. S. BHAT: "Sulfidation Resistant Alloy for Coal Gasification Service", FE-2299-12 (December, 1978)
 - 12) A. V. LEVY: "Erosion-Corrosion Behavior of Metals", MMRD Annual Report, LBL-7355, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, (1977)
 - 13) R. M. HORN, E. R. PARKER, and V. F. ZACKAY: "Low Alloy Steels For Thick Section Pressure Vessel Steel", Quarterly Report, (Jan. 1-Mar. 31, 1979) UCID-3928, University of California, Berkeley
 - 14) R. KAR: Ph. D Thesis, Department of Materials Science and Mineral Engineering, University of California, Berkeley, (1979)
 - 15) G. A. NELSON: Proceedings of American Petroleum Institute, 45, (1965), III, p. 190
 - 16) C. Y. LI: "Hydrogen Attack in Cr-Mo Steels", Quarterly Report No. 4, (June-August, 1979) COO-3299-4
 - 17) C. SUNDARARAJAN and P. G. SHEWMON: Met. Trans. 11A (1980), p. 509
 - 18) P. J. KLENN: Masters Thesis, Department of Materials Science and Mineral Engineering, University of California, Berkeley, (1980)