6. 高温腐食*

原田良夫**

High Temperature Corrosion

by

Yoshio HARADA

(Takasago Technical Institute, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Takasago)

6・1 ま え が き

金属を空気中で加熱すると、空気と接触している表面に薄い酸化膜が生成し、これがある程度厚く成長するといわゆるスケールとなり、その量が多くなって金属が消耗すると酸化腐食とよばれるようになる。

高温腐食の基礎となる金属酸化の理論は幾つか提案されている。例えば、酸化膜が比較的厚く、その成長速度が各種の化学種（イオンまたは電子）の膜内移動速度に律せられ、膜厚に逆比例するとする Wagner の理論¹⁾や、酸化膜が薄く、表面に形成される電気二重層の強い電場の影響が無視できない場合についての Mott の理論²⁾などが有名で、また多くの優れた解説書も出版されている³⁾⁻⁵⁾。

ここでは実プラントを取扱う立場に立って、高温腐食の代表事例として、酸化、硫化、浸炭、水素侵害(食)および窒化腐食の機構とその特徴について述べる。

6・2 酸化腐食

6・2・1 酸化反応の概要

金属 (M) と酸素 (O_2) が反応して酸化物を生成する場合の反応式は、一般に次のように表される。

この反応は条件によって右方向に移行したり(酸化)、左方向(還元)へ進む可逆反応であり、条件が一定に保持されていると次第に平衡状態に近づく。この反応系では温度が与えられると平衡酸素圧は一定値をとることとなるので、これを解離圧とよび、環境中の酸素圧が解離圧より高ければ酸化反応が進行し、低ければ還元反応が起る。

(1)式の平衡定数を K_a とすれば、

$$K_a = a(MO_2)/a(M)a(O_2) \quad (2)$$

a はそれぞれの成分の活量を示す。(2)式は次のように書き直すことができる。

$$K_a = 1/f(O_2) \cdot a'(MO)/a'(M) \quad (3)$$

ここでは M および MO はいずれも 1 (固体の活量は 1 である) であり、 O_2 を理想気体であるとすれば、 K_a は単に、

$$K_p = 1/p_{O_2} \quad (4)$$

となる。ここに p_{O_2} は O_2 分圧。すなわちこの種の平衡定数では固体の活量を 1 とし、反応物の項を含めなくてもよいのが通則である。

したがって、自由エネルギーの変化 ΔF は次のようになる。

$$-\Delta F = RT \ln K = RT \ln p_{O_2} \quad (5)$$

ここで R は気体定数、 T は絶対温度である。

この結果から明らかなように、酸化反応の進行に伴う自由エネルギーの変化が大きいくほど p_{O_2} は小さくなり、その酸化物は安定であることとなる。

また、解離圧 p と酸化熱 W とは次のような関係にあり、酸化熱の大きいほど解離圧は小さく、金属と酸素との親和力が大きく、その酸化物は安定であることとなる。

$$\log p = -W/4.578T + 1.75 \log T + 2.8 \quad (6)$$

ここで、 W は酸素 1 分子当りの酸化熱である。

金属の酸化、還元反応に伴う ΔF は、温度に対して $\Delta F = a + bT$ のように表されるので、酸化物に対しては図 6・1 のような関係にある。この図は金属と酸素が反応する場合の平衡状態を見出すのに便利であり、引いては腐食反応の可能性や腐食環境を推定するのに役立つ場合が多い。

たとえば、ニッケル酸化物 NiO の 1000°C における解離圧は図から次のように求められる。すなわち ΔF の直線から、

$$\Delta F_{1273^\circ\text{K}} = RT \ln p_{O_2} - 57\,000 \text{ cal/mol} \quad (7)$$

$$p_{O_2} \doteq 1 \times 10^{-10} \text{ atm}$$

となるが、これは図の左側縦軸上の O 点と NiO 線上の 1000°C における ΔF とを結んで、右側縦軸の p_{O_2} 線まで延長した交点の値を読むことによって容易に求められる。 H_2/H_2O 比および CO/CO_2 比の線は、そ

* 原稿受理 昭和52年11月29日

** 三菱重工業(株)高砂研究所 高砂市荒井町新浜

図 6・1 酸化物の自由エネルギー温度図

それぞれ酸素および CO で還元する場合の条件を求めるもので、前者は左縦軸の H 点、後者は C 点と NiO 線上の 1000℃における ΔF 点を結んで、それぞれの延長線の交点を結べばその値が読める。

6・2・2 酸化腐食の機構および速度

金属を空气中で加熱すると、その表面に酸化膜を生成して次第に消耗して行く。しかし酸化膜が形成した後の金属と O_2 との反応は、酸化膜を介して行われるため、一般に反応速度は遅くなるとともに、酸化膜内部の各位置における酸素解離圧 (p_{O_2}) は空気/酸化物界面 (p_{O_2}') を最大として、酸化物/金属界面側 (p_{O_2}'') へ移るに従って小さくなり、それぞれの p_{O_2} に対応する酸化物が安定相となって膜内に存在することとなる。鉄を空气中で加熱すると図 6・2 に示すように、空気側から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 層の順に構成されるが、これらは前述の理由から説明することができる。このような多層構造を有する酸化膜では、緻密で最も厚く発達する酸化物層中での拡散速度が、その金属の酸化速度を律速することとなり、一般に $x^2 = K_p t$ なる放物線則で表すことができる。ここで x は単位面積当りの重量増加 (mg/cm^2)、 t は時間 (h)、 K_p は定数である。

金属イオンの拡散のみによって酸化膜が成長する場合

図 6・2 酸化膜の構造例

合には、この K_p は酸化膜中における金属イオンの自己拡散係数 (D_M) により次のように表される。

$$K_p = C \int_{p_{O_2}''}^{p_{O_2}'} D_M \ln p_{O_2} \quad (8)$$

ここで C は金属イオン濃度である。この式から明らかなように、酸化膜の成長速度は D_M の大きいほど大となる。表 6・I に実用されている耐熱金属材料を空气中で加熱した場合に生成される酸化物について、金属イオンの自己拡散係数を示した。

金属の酸化速度は、金属の種類、温度、時間および酸素分圧などの条件によって変化するが、表 6・II に示すような速度式が知られている。同一金属であっても、低温では対数則に従い、高温になるに従って放物線則、直線則に変化することがあるので、一つの式で表現することが困難な場合が多い。たとえば一定温度で加熱すると、その表面に生成される酸化膜が緻密で様に金属表面を覆うと、以後の反応はこの酸化物を通しての拡散速度に律速されて放物線則となるが、酸化膜の成長過程では応力が発生して膜にき裂ができたり、はく離したりするとこれらの欠陥部から酸素が侵入し、再び金属と直接反応することとなるので酸化速度は再び大きくなる。このようなことから金属の耐酸化性が良好であるためには、次のような条件を具備する必要がある。

- (1) 表面に形成される酸化膜が緻密で均一であり、さらに膜内における金属イオンや酸素イオンの拡散係

表 6・I 酸化物中の金属イオンの自己拡散係数 (1000℃)

酸化物	自己拡散係数 (cm^2/sec)
FeO'	9×10^{-8}
Fe_3O_3	2×10^{-9}
$\alpha-Fe_2O_3$	2×10^{-13}
CoO	3×10^{-9}
NiO	1×10^{-11}
Cr_2O_3	3×10^{-14}
$\alpha-Al_2O_3$	3×10^{-17}
$CoCr_2O_4$	Co: 1.7×10^{-13} , Cr: 1.9×10^{-12}
$NiCr_2O_4$	Ni: 1.4×10^{-13} , Cr: 2.8×10^{-13}
$NiAl_2O_4$	Ni: 1×10^{-13}
SiO_2	O: 1.3×10^{-18} , Si はこれより小さい
MnO	1×10^{-10} ($p_{O_2} = 10^{-10} atm$)

表 6・II 酸化現象の関係式

法則の種類	表現式	備考
直線則	$x = K_L t$	表面反応律速型
放物線則	$x^2 = K_p t$	拡散律速型 (厚いスケール)
三乗根則	$x^3 = K_c t$	同上 ($x \sim 1000 \text{ \AA}$)
対数則	$x = K' \log(t_0 + t) + A$	電子のトンネル効果律速型 ($x < 100 \text{ \AA}$)
逆対数則	$1/x = A' - K'' \log t$	強電場内移動型 ($x < 100 \text{ \AA}$)

注) x はスケール厚、 K_L 、 K_p 、 K_c 、 K' および K'' は各法則式の速度定数、 A 、 A' は定数。

面に接触した熔融状のV化合物によって、絶えずふん囲気中の酸素が運び込まれるので、この酸素によって金属が酸化されるとともに、生成した酸化物がV化合物の融体によって破壊され、多孔質となって保護皮膜としての効果を消失する。また融体の表面張力が低く、フラックスとしての作用も具備しているため、酸化物が化学的に溶解除去される傾向が強く、苛酷な腐食が発生することとなる。⁸⁾

6・3 硫 化 腐 食

6・3・1 ガス／金属系の腐食

金属を高温の SO_x , H_2S およびアルカリ硫酸塩化合物などのS化合物を含む環境に置くと、硫化物を生成して消耗するが、反応機構および速度はS化合物の種類によってかなり異なる。

SO_x /金属系における腐食では、次のような反応によって金属硫化物および硫化物を生成するとともにSを遊離する。 $p_{\text{S}_2}/p_{\text{O}_2}$ の関係から酸化鉄が環境側に、硫化物は金属側に存在することとなる。

この系の腐食は一般に緩やかであり、問題となることは少ない。

H_2S /金属系の腐食反応は、 H_2S 濃度、水素分圧および温度の影響を強く受ける。水素分圧の腐食に対する影響は次のように表されている。

$$R = aP^{0.4}C^{0.4} \quad (18)$$

ここに R は腐食度、 P は全圧、 C は水素モル分圧、 a は定数である。

このように水素分圧の高いほど腐食量は増加するが、これは硫化反応によって生成した硫化物が水素によって還元される反応が局部的に行われる結果、多孔質で保護性のない腐食層が生成されるためである。

S/金属系の反応によって生成した硫化物層の断面は図6・3に示すとおりであり、¹²⁾ Fe-Cr 合金鋼の例では、外側から FeS , Cr_3S_4 , (FeS , Cr_xS_y) の順に p_{S_2} 分圧に見合う硫化物が腐食層となって構成される。中間層の Cr_3S_4 は、外層から供給されるSと合金からのCrによって生成し、外層の成長は中間層を拡散してくるFeによってのみ成長するので、中間層にお

図 6・3 Fe-Cr 合金鋼のSによる腐食層の構造例

るFeの拡散速度は、Cr よりも早い (10^3 倍) ことになり、このような系における硫化腐食も放物線則に従うこととなる。しかしその速度は、酸化の場合の約 10^6 倍大きいといわれ格子欠陥が大きく、耐熱性に乏しい腐食層を形成する特徴がある。

6・3・2 熔融塩／金属系の腐食

この系の腐食は、燃焼ガス中に含まれる Na_2SO_4 による硫化腐食や、石炭焼きボイラの高温腐食におけるアルカリ硫酸塩錯化合物による作用が有名である。腐食反応は一般に次のように示され、腐食生成物は硫化物と酸化物であるが、V化合物と異り酸素が存在しない環境でも腐食が進行する特徴がある。

ここにRは不特定の還元剤、Mは金属元素である。Ni および Cr を例にとってこの反応を示すと、

結局

また

の反応を認められており、低熔点(645℃)のNi-Ni₃S₂ 共晶体の生成と、耐酸化および耐食性の要因であるCrの硫化物への変化が顕著な腐食を誘発したり、消耗を促進させる原因となっており、硫化腐食の大きな特徴といえる。

6・4 浸 炭 腐 食

ナフサや LPG などの石油系原料を熱分解する石油化学プラントでは、浸炭腐食が問題となる。浸炭現象が発生するためには、(1)環境中または金属表面におけるCの析出、(2)浸炭を妨げる表面酸化物の還元、(3)金属中へのCの拡散と炭化物の形成などの作用が必要である。Cの析出は環境を構成するC化合物の炭素析出反応の K_P を、酸化物の還元性は、同じように酸化物と還元性ガスとの酸化-還元反応の K_P を、また炭化物の生成反応は、金属元素とCとの炭化物生成反応の K_P をそれぞれ求め、使用温度環境組成の K_P' が各反応の K_P とどのような関係にあるかを求め、 K_P'/K_P が1より大きい場合はそれぞれの反応が進み、小さい場合は進まないことで、おおよその反応の進行を推定することが可能である。たとえば図6・4に浸炭-脱炭反応および炭化物生成反応における熱力学的平衡例を示したが、使用温度における環境ガスの K_P' が各反応の平衡定数 K_P より下にくる場合は反応は右へ、上にくる場合は左方向へ進むこととなる。

図 6・4 浸炭-脱炭反応，炭化物生成反応の熱力学的平衡図

浸炭現象が過度に発生し腐食として問題となる場合の原因として、(1)浸炭による耐熱，耐食性の低下，(2)浸炭-脱炭または浸炭-酸化などの交番作用による腐食の促進，(3)浸炭による密度，硬さ，伸びなどの物理的性質の変化により，環境の温度変化に伴う浸炭部の結晶の崩れやき裂の発生などが挙げられる．一般にこの種の環境には Cr-Ni 鋼が用いられているが，表面から浸入した C は耐熱，耐食性を営む Cr と選択的に反応し， $M_{23}C_6$ あるいは M_7C_3 型で代表される炭化物を形成する． $M_{23}C_6$ 型炭化物中の Cr 濃度は析出温度によって異なるが，60～75% の範囲にあり，鋼中の Cr 濃度に比べはるかに高くなっている．いま $M_{23}C_6$ 中の M がすべて Cr であるとする，C 1% に対し約 17% の Cr が消費されたこととなるので，金属内部からの Cr の供給が充分でない場合は，析出した炭化物周辺は甚だしい Cr 欠乏領域を形成することとなり，耐熱，耐食性は著しく低下することとなる．実際に浸炭腐食を受けた炭素鋼は全面腐食，ステンレス鋼は Cr 欠乏部が腐食されたと思われる点食を示すことが多い．

6・5 水 素 侵 害

アンモニア，メタノールおよび尿素合成，石油の改質，脱硫などの石油化学プラントでは高温高压の H_2 を使用する，構成材料が H によって化学的侵食を受けぜい化，破損する障害がある．一般に H によるぜい化現象には，水素ぜい化とよばれる常温における鋼材の伸びおよび絞りを著しく低下させたり，あるいは遅れ破壊 (Delayed failure) を誘発するものと，鋼中に浸入した H が高温下で鋼中の不安定な炭化物と反応して炭化水素を生成し，そのガス圧によって粒界き裂を発生したり，脱炭を促進させて鋼材の強度とじん性を甚だしく低下さす水素侵害現象に分けられる．水素ぜい化は可逆的現象で，鋼中の水素を加熱などによって放出させるとぜい性は回復するが，水素侵害は非可逆的であり問題が頗る大きい．このような現象は H の化学的作用に起因するもので，原子半径の小さい H 原

子は容易に鋼中に拡散浸透し，高温状態で鋼に含まれている各種の元素および化合物と反応するためである．C および C 化合物と反応する場合は脱炭反応 (Decarburization)，S および S 化合物との反応は脱硫 (Desuphurization)，P および P 化合物との反応は脱磷 (Dephosphorization)，N および N 化合物との反応は脱窒 (Denitriding)，酸化物との反応を脱酸 (Deoxidation) 現象として知られており，種々な障害を与えることが知られている．

水素侵害の機構は，鋼中に侵入した H と鋼中の固溶炭素および炭化物が反応して CH_4 を生成するために起るが，脱炭や粒界割れ現象が発生するかどうかは，粒界部への H および C の供給速度，粒界部の CH_4 反応速度と平衡 CH_4 圧力に支配される¹⁸⁾．

$$\log (P_{CH_4}/P_{H_2}^2) = 9.980/T - 9.20 + \log [C] \quad (27)$$

ここに， $[C]$ ：粒界部の炭素濃度 (%)， P_{H_2} は粒界の空げき内の水素圧力 (atm)， P_{CH_4} は同メタンガス圧力平衡値 (atm)， T は絶対温度 (°K) であり，平衡 CH_4 圧力は空げき内の水素圧力と温度の関数であるとともに，粒界周辺の鋼中の炭素濃度の関数である．

(26) 式の反応速度は 500～700℃ では次のように与えられている．

$$v = K' P_{CH_4} / P_{H_2}^{1/2} - K'' [C] P_{H_2}^{3/2} \quad (28)$$

ここに K' は脱炭速度定数である．

炭化物と H との反応は炭化物の種類によって異り，一般に炭化物形成元素である Mn，Cr，W，Mo，Nb，Zr，V，Ti は安定度の高い炭化物を形成するため，耐水素限界温度が高くなり，Si，Ni，Cu などの非炭化物形成元素では効果は認められていない．表 6・Ⅳは炭化物と H との反応の ΔF を示したもので， Fe_3C の一部でも Mo，Cr，Ti などの炭化物で置換されるとより耐水素性が向上することとなる．耐水素侵食鋼には，Mo，Cr，Ti などが添加されているのは，以上のような理由によるものである．

鋼材を高温高压水素中に暴露してもすぐに水素侵食を受けず，ある期間経過した後に割れを発生する．こ

表 6・Ⅳ 炭化物と水素との反応の標準自由エネルギー

反 応 式	適用温度範囲 (°K)	標準自由エネルギー (ΔF Cal/mol)
$Fe_3C + 2H_2 \rightleftharpoons 3Fe + CH_4$	463～1115	-27 930+32.08T
$MoC + 2H_2 \rightleftharpoons 2Mo + CH_4$	500～1273	-14 850+26.16T
$7/5 Cr_3C_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 3/5 Cr_7C_3 + CH_4$	500～1673	-18 350+26.36T
$23/27 Cr_7C_3 + 2H_2 \rightleftharpoons 7/27 Cr_{23}C_6 + CH_4$	500～1673	-11 500+29.01T
$1/6 Cr_{23}C_6 + 2H_2 \rightleftharpoons 23/6 Cr + CH_4$	500～1673	-5 170+27.07T
$VC + 2H_2 \rightleftharpoons V + CH_4$	500～2000	-9 050+24.56T
$TiC + 2H_2 \rightleftharpoons Ti + CH_4$	500～1160	22 200+23.75T
$WC + 2H_2 \rightleftharpoons W + CH_4$	500～2000	-12 450+25.74T

の期間を潜伏期間とよび、(20)式の反応によって生成した CH_4 の圧力が高くなり、粒界割れが発生するまでの時間に当る。潜伏時間の温度依存性については、Arrhenius の式が成立することが知られ、また潜伏過程における反応速度は水素圧の 3 乗に比例すると云われている。¹⁹⁾

水素侵害の実用上の潜伏期間を示すものに Nelson 線図が有名である。実プラントで発生した水素侵害の事例を収集して作図したものであるが、事例の増加およびその分布などによって若干の変遷を重ねるとともに、(1)炭素鋼について溶接部、熱間加工部の安全域を母材より低水素側へ移す、(2)微量成分の影響の明示、(3)炭素鋼および 0.5Mo 鋼について時間寿命を示すなどの改善が行われている。

6・6 窒 化 腐 食

窒化腐食はアンモニア合成塔内の高温高压下における NH_3 とその解離ガスの共存環境で発生するのが有名である。この環境における窒化反応は、 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2\dot{\text{N}} + 3\text{H}_2$ によって発生した原子状の窒素 ($\dot{\text{N}}$) が鋼中に拡散浸透することによって起るが、この反応から明らかのように、H による障害も同時に発生することが多い。²³⁾²⁴⁾ 鋼中に侵入した $\dot{\text{N}}$ は、安定な酸化物を形成しやすい合金元素たとえば Cr, Al, Ti, Si などと硬い窒化物を形成するのみならず、Cr 炭化物 (Cr_7C_3) と反応することが知られているので、 $\dot{\text{N}}$ とともに侵入した H がこの不安定な炭化物と反応して CH_4 の発生を促す結果、水素侵害が促進されることとなる。したがって、窒化腐食と水素侵害が同時に発生するような環境では、 $\dot{\text{N}}$ によって Cr の消費が促されるので、Nelson 線図どおりの材料選択では水素侵害を受けることがある。

鋼が窒化されるとじん性を失い、熱膨張率の異なる化合物が形成されるため、温度の変化に伴ってひずみを生じ、これに耐えられなくなった窒化層はき裂を起したり脱落する。欠陥部では再び窒化反応が激しくなるので、このような現象が繰返し行われることによって腐食が進行する。現象論的には酸化腐食における酸化膜や、浸炭腐食における浸炭層の破壊による腐食促進過程と同様である。

窒化腐食の速度は鋼中における $\dot{\text{N}}$ の拡散速度に支配されるが、 $\dot{\text{N}}$ の拡散係数 (D) は Al, Si, Cr などの添加元素に比べかなり大きい (たとえば 900℃ における $D \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{day}$ は N : 520, Al : 33)。また $\alpha\text{-Fe}$ 中の D は $\gamma\text{-Fe}$ 中より 950℃ において約 50 倍も大きいので、鋼種によって腐食速度の変化は大きい。一般に、Ni 含有量の多い鋼種ほど窒化層の生成が少なくなっている。

6・7 あ と が き

実プラントでしばしば遭遇する主要な高温腐食現象の概要を説明した。高温腐食の個々の現象および機構などはいかなり明かにされているとはいえ、水溶液腐食に比べると不明な点が少くない。とくに実際の腐食障害は、必ずしも単独現象ではないので、障害を律速する原因の究明がより重要になってくる。またプラントでは原因の究明のみならず、実用的な対策を確立することが急務であるが、防食の実際的な方法、操作を研究開発する背景には、腐食反応およびその機構を理解することが前提条件であると思われるので、この方面の一助となれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) Wagner, C., Z. Phys. Chem., **21**, 25 (1933).
- 2) Mott, A.F., Trans. Faraday Soc., **35**, 1175 (1936); **36**, 472 (1940).
- 3) 吉沢四郎, 日本材料学会第 7 回腐食防食に関する講習会テキスト (1968).
- 4) 西田恵三, 防食技術, **23**, 507 (1974).
- 5) 新居和嘉, 防食技術, **26**, 389 (1977).
- 6) Cunningham, G.M., and A. des Brasunas, Corrosion, **12**, 389t (1956).
- 7) Von. S. Pollmann, V.G.B., **94**, 7 (1965).
- 8) Fitzer, E., J. Schwab, Corrosion, **12**, 459t (1956).
- 9) Simons, E. L., and G. V. Browning, Corrosion, **11**, 505t (1955).
- 10) Danek, G.J., Naval Eng., **77**, 859 (1965).
- 11) Nelson, W., and C. Cain, Trans. ASME, 59-A-89 (1960).
- 12) 成田敏夫, 西田恵三, 第17回腐食防食討論会講演集, B-2-9; B-2-10 (1970).
- 13) 大久保勝夫, 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, **13**, 73, 23 (1975).
- 14) Lefrancois, P. A., and W.B. Hoyt, Corrosion, **19**, 360t (1963).
- 15) 西野知良, 佐藤綱一, ケミカル・エンジニアリング, p. 838 (1966).
- 16) 矢島悦次郎, 日本金属学会刊行, 鋼の浸炭および窒化
- 17) 笹木和雄, 日本金属学会報, **14**, 125 (1975).
- 18) 山崎大蔵, 新川利和, 三菱重工技報, **13**, No. 1 (1976).
- 19) 石塚 寛, 千葉隆一, 石油学会誌, **11**, 838 (1968).
- 20) 西野和良, 賀川直彦, 石油学会誌, **11**, 865 (1968).
- 21) 根本 正, 正岡 功, 田野崎和夫, 日立評論日立研究所創立30周年記念論文集 (1964).
- 22) 木島 茂, 日本材料学会第36回腐食防食部門委員会資料, p. 12 (1968).
- 23) 岡 光, 高压ガス, **13**, 299 (1976).
- 24) 谷口豊吉, 山形幸蔵, 石坂兼雄, 高压ガス協会誌, **18**, 154 (1954).