

金属材料の
高温酸化と高温腐食

腐食防食協会編

丸善株式会社

金属材料の
高温酸化と高温腐食

定価 6,500円

昭和57年7月20日発行

©1982

編者 社団法人 腐食防食協会

発行者 飯 泉 新 吾

発行所 丸善株式会社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋二丁目3番10号

印刷 富士美術印刷株式会社・製本 株式会社松岳社

3057-2690-7924

序

社団法人腐食防食協会では、その専業活動の一環としていくつかの分科会をもち、当面する腐食問題についてこれを共同研究により解決の目処をつけることを行っている。その一つとして昭和50年3月に発足した“耐熱金属材料の高温酸化”を掲げた分科会は、当時の腐食防食協会を構成する会員が、主として“湿食”の研究者であったことに鑑み、高温腐食の将来における重要性にそなえて、関連研究者の連繋を企てたことがその主なねらいであったろう。当初は早稲田大学の中山忠行教授を主査としてその活動が始められたが、不幸、中山教授の急逝に会い、その後は本書の取りまとめをされた金属材料技術研究所現腐食防食研究部長 新居和嘉博士がこれをつがれて運営されている。この分科会は特定問題の解決というよりは、高温腐食に対して実用的に立ち向うための学問の相互認識ということに目的を置いたと思われ、その成果の一部をいまここに一書にまとめて問うというのである。

わが国の腐食防食に関する書物にも高温酸化に関する1章が割り当てられているものが多いが、Wagnerが1933年に発表した高温酸化理論の説明以上にできるものは少ない。高温酸化のみについての書物としては、戦前の加瀬勉著“鋼の加熱と焼滅”がその最初であり、その後、昭和30年の楢山正孝著“金属材料の加熱と酸化”が刊行されたただけであらう。

ところがよく御承知のように、近年ガスタービンの高温化、各種化学物質製造装置の多様化、代替エネルギーとしての石炭液化・ガス化、ごみ燃却炉特に廃熱利用による発電、その他において、これまでになかった新しい高温腐食環境が出現し、これまでの腐食環境より、さらにいっそう苛酷な条件が課せられ、かくして高温腐食が問題になる領域はますます拡大し、その対策の重要性が刻々と増しつつある。

このような高温腐食環境での実用金属材料の腐食挙動は、Wagnerの酸化理論すなわち均一酸化皮膜の成長だけでは十分説明しえない。それよりは、むしろ皮膜の破壊と再生が

重要な問題となっているように思われる。

本書の特長は、高温腐食環境における腐食現象について、最新の知識を整理して提供するため、各執筆者が自己の専門とする分野を担当し、Wagner の酸化理論を始め、皮膜の破壊と再生や、さらに複雑な現象の解析を非常に基礎的に記述しているところにある。これまでの書物では、純金属の高温酸化についての Wagner 理論に多くのページをさいているが、合金の酸化についての記述は少なかったといえよう。実際の高温腐食においては、純金属よりも合金特に耐熱金属材料の腐食が問題になるので、本書ではこの種の合金の腐食を整理し、その記述にかなりの力点がおかれている。

実用の燃焼ガス中には H_2O , CO , CO_2 , 硫黄化合物、ハロゲン化合物などが存在するので、このような複合雰囲気中での金属材料の腐食挙動を明らかにするため、複合雰囲気中の平衡酸素分圧などを求める方法が述べられ、腐食機構が熱力学的に考察されている。しかしたとえば SO_2 中の高温腐食において、熱力学的平衡固相としては FeO や NiO などの酸化物が生成するはずであるが、通常は酸化物と硫化物の混合したスケールが生成する。本書ではこのような反応が起るための条件を、スケール中の拡散またはスケールの亀裂などを考慮して検討している。

実環境下での高温腐食として燃焼ガス、水蒸気その他の事例がとり上げられているが、特にボイラ、ガスタービン、化学装置の高温腐食については、執筆者による写真の提供もあって非常にわかりやすいことも喜ばしいところである。

本書は、高温腐食の実際に立ち向っている技術者にとって、真に武器として役立つものであろうことを信じて、序とする。

1982年5月

東京大学名誉教授 久松 敬 弘

序

金属の高温酸化がはじめて理論的に取り扱われるようになったのは、G. Tammann(1920年)、または N.B. Pilling, R.E. Bedworth (1923年)らによる放物線速度則の提案、およびその実験的な実証以後のことであろう。その後、C. Wagner が1933年(昭和8年)に放物線速度定数 k_p の内容を酸化皮膜中の物質輸送という観点から解析し、金属の高温酸化の理論的基礎を確立した。もちろんそれ以後も Wagner を含めた多くの人達が種々の酸化モデルに立脚した初期酸化速度則の提案や、合金酸化の理論的解析などを試みて、金属、合金の酸化理論を徐々に完成していった。

さて、そのような論文が発表された当時の実際の高温酸化の環境、たとえば昭和8年頃の日本で使われていた火力発電所のボイラの腐食環境はどのようなものであったろうか。認可出力1000kW以上の事業用発電所のボイラの当時の蒸気温度と圧力はそれぞれ約430°Cと40atmであり、この条件は高温腐食が大きな問題になるような環境ではなかったと思われる。実際、昭和9年に“鉄と鋼”に掲載された網川武良司氏の論文によれば、ボイラの故障の原因は、大別して(1)鋼管自身のきず、(2)湯あかの沈着による過熱、(3)水質不良のための腐食が挙げられており、火炎側からの腐食については言及されていない。このような時代に Wagner が何に触発されて高温酸化の研究を始めるようになったかは興味のあるところである。

このような低い蒸気温度、圧力は昭和30年頃まで続き、それ以後急上昇し、現在の火力発電所の蒸気温度565°C、蒸気圧力246atmに達している。このようなボイラの高圧高温化による高効率化、さらに最近ではエネルギー効率の向上、公害防止という観点からの装置の複雑化や新しい燃料の利用、腐食物質の多い環境での熱回収など、高温腐食環境はますます広範囲に、ますます厳しくなっている。しかしこれらの高温腐食環境での腐食挙動は Wagner の酸化理論では十分説明しえない場合が多い。Wagner の酸化理論は純金属表面

上の均一酸化皮膜の成長速度を定量的に表現したものであり、実際の高温腐食ではその速度は合金表面上の酸化皮膜の破壊と再生に支配されることが多いからである。すなわち、高温腐食挙動を全体として正確に記述しようとすれば酸化皮膜の成長のみならず、その破壊と再生を含めた酸化皮膜全体の経時変化を記述する必要がある。このうち酸化皮膜の成長を取り扱った Wagner の酸化理論は完全に体系化されているのに対して、皮膜の破壊と再生は多くの因子が複雑に絡んだ確率的な現象であり、いまだ体系化されていない。そのためこれまで刊行された書物では酸化皮膜の破壊と再生について記述されることが少なく、これらの書物から高温腐食を考えるうえでの何らかの手掛りを得ようとする人にとってはもどかしい思いをすることが多かった。

これまで高温酸化、高温腐食については、楢山 (1955年)、Kubaschewski と Hopkins (1962年)、Hauffe (1965年)、Kofstad (1966年)、ASM (1971年)、Mrowec (1975年)らによって書物が刊行されているが、おおまかに言って年代が下がるにしたがって、酸化皮膜の破壊や、実際の腐食環境に近い環境下での腐食現象の解析的取扱いが増加している。

本書はこれらの状況を念頭に置いて、実際に起っている金属材料の高温腐食現象をできるだけ基礎的に解析し、体系化して提供しようと試みた。このような意図から I 編 基礎では酸化皮膜の生成のみでなく、皮膜の破壊と再生までを含めて全体の酸化挙動をとらえようと試みている。また合金酸化の機構には特に重点を置いた。さらに実環境での腐食挙動を理解するため、各種雰囲気中での腐食機構を熱力学的に考察し、実際に生成するスケール形態との対応や加速酸化機構を検討した。また II 編 実環境下での高温腐食では代表的な環境としてボイラ、ガスタービン、化学装置などの環境をとりあげ、それらの腐食、防食について深い実務経験を有する人が執筆者となり、損傷事例を挙げながら記述している。以上のような意図のもとに各執筆者がおのおの自分の専門とする部分を執筆したが、出来上がったものはいは“意余って力足りず”という結果になったかも知れない。意のあるところだけでもお読みとりいただき、読者諸賢の御叱声をいただければ幸いである。

本書の刊行に当って、新日本製鐵株式会社技術本部技術企画管理部課長東松良光氏に非常にお世話になった。氏は丸善株式会社と執筆者の間にたち、企画の段階から刊行に至るまですべての調整を図って下さった。また、丸善株式会社出版部の方々にも大変お世話になった。ここに付記して感謝する。

1982年5月

新 居 和 嘉

編 集 責 任 者

新 居 和 嘉 科学技術庁 金属材料技術研究所

執 筆 者

池 田 雄 二 科学技術庁 金属材料技術研究所
泉 山 昌 夫 日 揮 株 式 会 社
岡 田 雅 年 科学技術庁 金属材料技術研究所
新 居 和 嘉 科学技術庁 金属材料技術研究所
原 田 良 夫 三 菱 重 工 業 株 式 会 社
山 崎 桓 友 新 日 本 製 鐵 株 式 会 社

丸善の刊行図書

日本鉄鋼協会編	第3版 鉄鋼便覧 <全6巻7冊>		
	I 基	礎	定価 29,000 円
	II 製	鉄・製 鋼	定価 23,000 円
	III (1) 圧延基礎・鋼板		定価 22,000 円
	(2) 条鋼・鋼管・圧延共通設備		定価 24,000 円
	IV 鉄鋼材料, 試験・分析		定価 18,000 円
	V 鑄造・鍛造・粉末冶金		近刊
	VI 二次加工・表面処理・熱処理・溶接		定価 25,000 円
日本金属学会 日本鉄鋼協会 編	鉄鋼材料便覧		定価 15,000 円
Von F.K. Naumann 著 橋本宇一 監修	機械部品・鉄鋼材料の事故例集 ——原因と対策——		定価 16,000 円
F.B.Pickering 著 藤田・柴田・心野 訳	鉄鋼材料の設計と理論		定価 4,000 円
A. Kelley 著 村上陽太郎 訳	複合材料 ——強靱化の理論と応用——		定価 2,000 円
日本金属学会編	金属材料の強度と破壊 若い技術者のための		定価 4,000 円
矢島・市川・古沢 著	機械・金属材料 増補版		定価 1,900 円
音谷登平 著 形浦安治 著	カルシウム鋼 ——清浄化と介在物制御——		定価 4,000 円

定価は変更されることがありますのでご了承下さい。

昭和57年7月現在

目 次

I 編 基 礎

1. 高温腐食の概要と耐熱合金の組立て	(新居和嘉)	3
1.1 各種高温腐食環境における腐食挙動		3
1.2 耐熱合金の組立て		8
文 献		19
2. 金属の高温酸化	(新居和嘉)	21
2.1 金属/ガス反応の熱力学		21
2.1.1 酸化反応の熱力学		21
2.1.2 金属または酸化物の蒸気圧		30
2.2 金属の高温酸化		31
2.2.1 酸化物の欠陥構造と拡散		31
2.2.2 緻密な保護性酸化皮膜の形成——Wagner の酸化理論		35
2.2.3 多層酸化皮膜の形成——酸化皮膜の破壊と再生		42
文 献		56
3. 合金の高温酸化	(新居和嘉)	59
3.1 合金化による耐酸化性の改善		59
3.2 保護性酸化皮膜の形成		61
3.3 保護性酸化皮膜の破壊と再生		69
3.4 合金の高温酸化挙動		72
3.5 金属の高温酸化挙動に影響する因子		78

vii 目 次

文 献	82
4. 金属, 合金の高温硫化	(新居和憲) 85
4.1 金属, 合金の高温硫化と高温酸化の比較	85
4.2 合金の高温硫化挙動	89
文 献	92
5. 高温腐食	(原田良夫) 95
5.1 パナジウムアタック	95
5.1.1 燃料中のバナジウム化合物	95
5.1.2 パナジウムアタックの機構	98
5.2 高温硫化腐食	103
5.2.1 燃料中の硫黄化合物と硫酸塩の形成	103
5.2.2 高温硫化腐食の機構	105
5.3 金属酸化物による高温腐食	109
5.3.1 金属酸化物の腐食性	109
5.3.2 鉛酸化物による腐食の機構	110
5.4 合金の高温腐食挙動	112
文 献	115
6. 各種の混合ガス雰囲気における金属, 合金の腐食挙動	117
6.1 複合ガス雰囲気の平衡論的考察	(山崎恒友・岡田雅年) 117
6.1.1 種々の複合ガスの高温平衡	118
6.1.2 複合ガス雰囲気の平衡組成の図式的表現法	130
6.2 水蒸気および炭酸ガスによる高温酸化およびその加速機構	
(山崎恒友・池田雄二) 136	
6.2.1 水蒸気による酸化	136
6.2.2 H_2O-H_2 による酸化	139
6.2.3 O_2-H_2O による酸化	141
6.2.4 CO_2 による酸化	151
6.2.5 O_2-CO_2 による酸化	156

6.3	SO ₂ を含むガス雰囲気による酸化と硫化	(山崎恒友・池田雄二)	158
6.3.1	鉄		158
6.3.2	ニッケル		170
6.3.3	SO ₂ を含む雰囲気による Cr 含有合金の酸化		175
6.3.4	CO ₂ -CO-SO ₂ による酸化		177
6.4	ハロゲンによる腐食	(山崎恒友・池田雄二)	179
6.4.1	各種金属と塩素との反応		179
6.4.2	塩素による金属の腐食速度		184
6.4.3	各種金属と塩化水素との反応		186
6.4.4	各種金属と H-Cl-O 系複合ガスとの反応		188
6.4.5	臭素による腐食		193
6.5	鉄鋼の浸炭と脱炭	(山崎恒友・池田雄二)	194
6.5.1	気体雰囲気炭素活量		194
6.5.2	鋼の炭素活量		195
6.5.3	鋼の a _c に及ぼす合金元素の影響		196
6.5.4	脱炭、浸炭と酸化との関係		199
6.5.5	炭素鋼の脱炭		200
6.5.6	鉄と鋼の浸炭		202
6.5.7	合金鋼の浸炭		203
	文 献		205

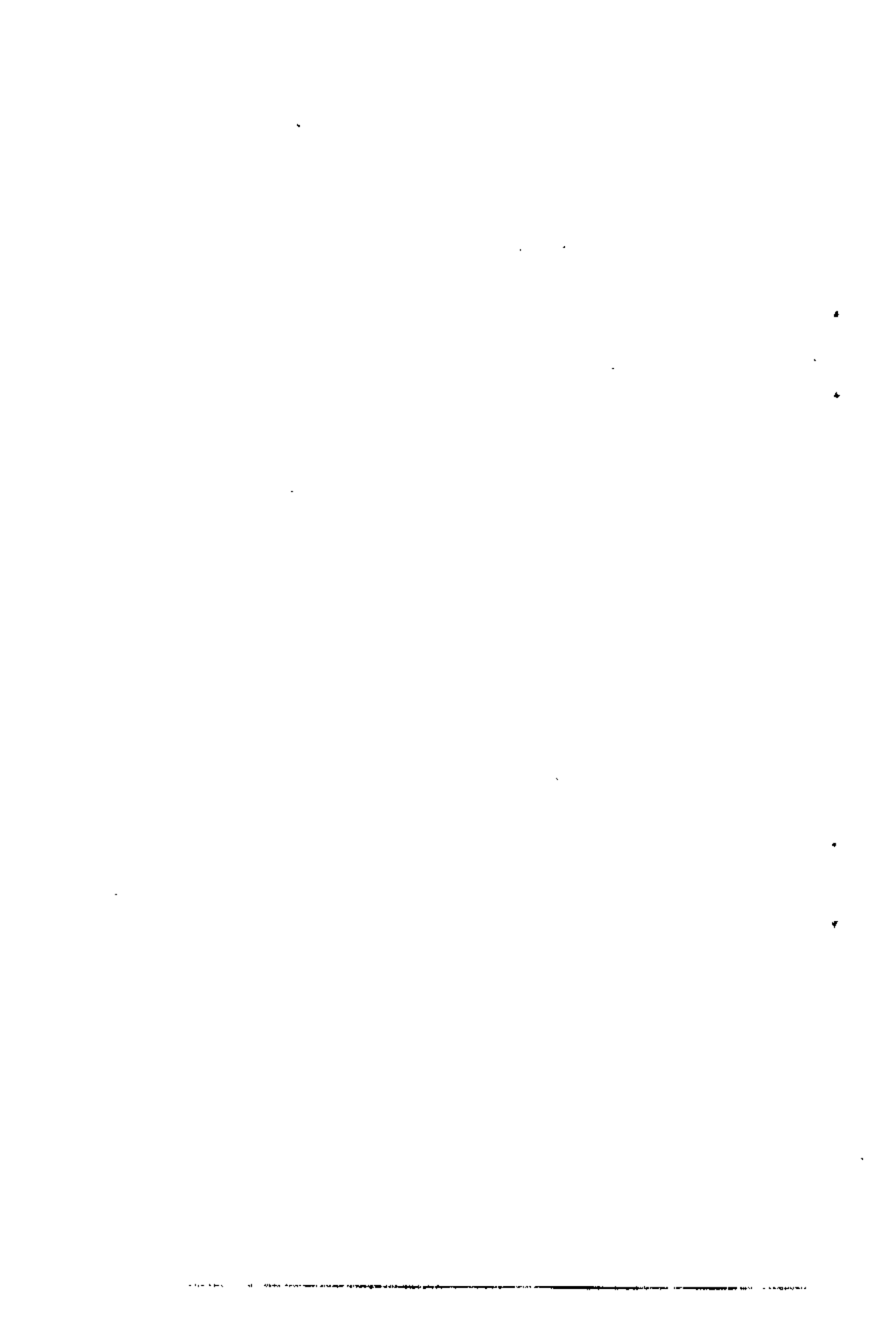
II 編 実環境下での高温腐食

7.	燃焼ガス中における高温腐食挙動	(原田良夫)	213
7.1	溶融灰による腐食		214
7.1.1	バナジウムアタック		214
7.1.2	高温硫化腐食		223
7.1.3	その他の低融点金属化合物による腐食		234
7.2	硫酸露点腐食		236
7.2.1	硫酸の発生機構		236

目 次

7.2.2	ボイラにおける硫酸露点腐食	238
7.2.3	腐食対策	241
	文 献	247
8.	高温高圧水蒸気による腐食 (原田良夫)	249
8.1	腐食事例	249
8.2	腐食対策	252
8.2.1	内層スケール層の利用	252
8.2.2	表面加工管の採用	252
8.2.3	細粒管の使用	254
	文 献	254
9.	化学装置の高温における腐食損傷 (泉山昌夫)	257
9.1	硫化腐食	258
9.2	浸炭ともなる腐食損傷	265
9.3	水素損傷	270
9.4	バナジウムアタック	271
9.5	酸化による損傷	272
9.6	ナフテン酸腐食	274
	文 献	283
10.	原子炉冷却材中での腐食 (岡田雅年)	285
10.1	液体金属冷却材中の腐食	285
10.1.1	液体金属中の材料の腐食様式	285
10.1.2	液体ナトリウム中の腐食	286
10.1.3	液体リチウム中の腐食	287
10.2	熔融塩中の腐食	289
10.3	不純ヘリウム中の腐食	290
	文 献	292
	索 引	293

I 編 基 礎



1 高温腐食の概要と耐熱合金の組立て

1.1 各種高温腐食環境における腐食挙動

金属材料が高温で実際に使用される環境は非常に複雑である。たとえば、ガスタービンやボイラ、または各種エンジン、ごみ焼却炉などの高温機器は各種燃焼ガス中で使用され、そこでの腐食雰囲気は、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 、ハロゲン化合物などからなり、単純な空気中または酸素中での酸化に比較して非常に激しい腐食環境である。さらに低融点の燃料灰 (V_2O_5 、 Na_2SO_4 、 PbO など) が付着すると、保護性の酸化皮膜がこれらの溶融灰により破壊されるため高温酸化は著しく促進される。通常、このような溶融灰の付着した環境での腐食は高温腐食 (hot corrosion) と呼ばれる*。

一方、石油精製や石油化学、また石炭液化・ガス化などにおける高温装置は、 H_2 、炭化水素、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 H_2S などを含む低酸素ポテンシャルの複合雰囲気中にさらされ、腐食現象としては硫化、浸炭、脱炭、水素侵食などが起る。

各種高温機器またはプロセスにおける腐食環境の代表的なものと、そこで起る典型的な腐食現象をまとめて表1.1¹⁾に示す。

このような高温機器に使用される金属材料はその材料特性として、主として高温強さと耐高温腐食性が要求される。また材料特性のうち比較的穏やかな腐食環境においては、高温強さにより決る使用限界温度が耐高温腐食性により決るそれより低いため、高温強さの方がより重要な材料特性となる。しかし、たとえば燃焼ガス中に硫黄化合物やハロゲン化合物などを含み激しい加速酸化を起すような環境中では耐高温腐食性がより重要となる。

* 一般に、高温で起る腐食現象を総称して高温腐食 (high-temperature corrosion) と呼ぶ。またボイラの高圧部などで、低融点の燃料灰の付着した状態での加速酸化 (V_2O_5 の付着した状態でのバナジウムアタック、 Na_2SO_4 の付着した状態での高温硫化腐食など) も高温腐食 (hot corrosion) と称する。本書においては適当な訳語がないためこれらいずれに対しても“高温腐食”という言葉を用いたが、文章の中で十分判断できるよう注意して記述した。一方、ボイラ低温部での腐食には低温腐食または硫酸露点腐食がある。

表 1.1 高温の腐食環境と腐食現象¹⁾

機器またはプロセス	腐食環境	腐食現象	主要使用材料・表面処理
ガスタービン 航空機用動翼	金属温度 $\sim 1300\text{K}$; 燃焼ガス(O_2 , CO , H_2O , SO_2 などを含む複合雰囲気); Na_2SO_4 系溶融灰の付着; 遠心力, 熱応力の負荷	複合雰囲気中における高温酸化, 高温硫化腐食; エロージョン	Ni 基耐熱合金; Cr, Si などの表面被覆
発電用動翼	金属温度 $\sim 1050\text{K}$; 燃焼ガス; V 化合物・ Na_2SO_4 系溶融灰の付着; 遠心力, 熱応力の負荷	複合雰囲気中における高温酸化, 高温硫化腐食, バナジウムアタック; エロージョン	Ni 基耐熱合金; Cr, Al などの表面被覆
蒸気タービン動翼	高温高圧水蒸気 ($\sim 840\text{K}$, $\sim 24.6\text{MPa}$)	高温高圧水蒸気による酸化; エロージョン	フェライト系ステンレス鋼
ボイラ 過熱器管(火災側)	金属温度 $\sim 880\text{K}$; 燃焼ガス(燃焼方法によっては, ボイラ内で局部的に還元性雰囲気が生ずることがある.); V 化合物・ Na_2SO_4 溶融灰の付着(石炭燃焼の場合には Fe, K 化合物が多い.)	複合雰囲気中における高温酸化, 高温硫化腐食, バナジウムアタック, 浸炭; エロージョン	Cr-Mo 鋼, オーステナイト系ステンレス鋼
過熱器管(蒸気側) 空気予熱器など	蒸気温度 $\sim 840\text{K}$; 圧力 $\sim 25\text{MPa}$ 温度 470K 以下; 硫酸凝結	水蒸気酸化 硫酸露点腐食	低合金鋼
自動車 排気ガス用サーマルリアクタ	温度 $\sim 1370\text{K}$; 燃焼ガス(Pb, P, S, Cl, Br 化合物の存在); 加熱, 冷却の繰返し; 振動	複合雰囲気中における高温酸化; PbO による加速酸化	フェライト系, オーステナイト系ステンレス鋼; Cr, Al 表面被覆
触媒コンバータ	温度 $\sim 1120\text{K}$	複合雰囲気中における高温酸化	フェライト系, オーステナイト系ステンレス鋼
ごみ焼却炉ボイラ過熱器管	燃焼室温度 $1020\sim 1220\text{K}$; 燃焼ガス(重油燃焼ボイラに比較して SO_2 は少ないが, HCl , Cl_2 が著しく多い. 局部的に還元性雰囲気になることがある.)	複合雰囲気中における高温酸化. 特に, HCl , Cl_2 による加速酸化, アルカリ溶融塩による高温腐食; エロージョン	Cr-Mo 鋼; Cr 表面被覆
石油精製・石油化学 原油蒸留	温度 $570\sim 720\text{K}$; 常圧または減圧; H_2S , HCl の発生	硫化	Cr-Mo 鋼; 溶融 Al めっき

機器またはプロセス	腐食環境	腐食現象	主要使用材料・表面処理
接触改質	温度 690~850 K; 圧力 1.5~5 MPa; H ₂ および炭化水素雰囲気	水素損傷	Mo鋼, Cr-Mo鋼
接触分解	温度 720~820 K; 常圧; 流動触媒の存在	硫化; 触媒によるエロージョン	Cr-Mo 鋼, ステンレス鋼
水添脱硫	温度 470~770 K; 圧力 3.5~20 MPa; H ₂ , H ₂ S, 炭化水素	硫化, 水素損傷	Cr-Mo 鋼, ステンレス鋼; Al, Cr 表面被覆
エチレン製造	温度 970~1170 K; 圧力 0.2~0.5 MPa; H ₂ , H ₂ O, C ₂ H ₄ , その他炭化水素	酸化, 浸炭損傷	HK 40, Incoloy 800など
原子炉用熱交換器 軽水冷却炉	温度 530~570 K; 水および水蒸気	高温水による応力腐食割れ	オーステナイト系ステンレス鋼, Ni 基合金
液体金属冷却	温度 670~970 K; 液体ナトリウム	脱浸炭, アルカリ腐食	オーステナイト系ステンレス鋼
ヘリウム冷却	温度 1020~1270 K; 不純ヘリウム	ヘリウム中微量不純物による酸化 (内部酸化), 脱浸炭	Fe-Ni 基耐熱合金 Ni 基耐熱合金
石炭液化・ガス化	温度 液化~720 K, ガス化~1300 K; H ₂ , H ₂ O, CO, H ₂ S の存在する雰囲気, 固体微粒子の存在	高温硫化; エロージョン	Cr-Mo 鋼, ステンレス鋼
MHD 発電	ガス温度 2000~3000 K; 燃焼プラズマガス	エロージョン; 高温酸化	Ni-Cr-Fe 系耐熱合金
熱処理用炉 (浸炭炉, ソルトバスなど)		浸炭, 窒化損傷, 熔融塩腐食	耐熱鋼物など

このような環境下における金属材料の耐高温腐食性は主として Cr や Al, Si の添加により付与される。たとえば Fe-Cr 合金では, Cr は酸素との親和力が大きいと選択的に酸化される。Cr 添加量が少ないときはスケール内層にスピネル型酸化物 $Fe[Fe_{1-x}Cr_x]O_4$ を生成し, それにより耐酸化性が改善されるが, Cr 添加量が約 20% 以上になるとほぼ完全な Cr_2O_3 スケールを生成する。この Cr_2O_3 スケールは非常に優れた保護性を持っており, これにより合金は保護され優れた耐酸化性を示すようになる。また Cr は耐硫化にたいしても非常に有効である。一方, Al_2O_3 は単純な酸化においては優れた保護性を示すが, 溶融灰の付着した高温硫化腐食などに対しては Cr_2O_3 より劣る。

各種金属および合金の空気中またはハロゲン化合物中の高温腐食による使用限界温度を