

## 微量塩化水素含有雰囲気における金属の高温腐食に関する研究

## 学位論文内容の要旨

近年、塵芥・産業廃棄物の多様化にともない、焼却炉には厳しい高温腐食が発生し、その防食対策の確立が急務となっている。この主要因は塩化水素ガスによる腐食であるが、塵芥の焼却炉環境が非常に複雑であることにも関連して、現在、このHClによる高温腐食機構については殆ど明らかにされていない。

本論文は、HClガスによる高温腐食機構の解明の基礎的研究として、酸素に微量のHClガス(1 vol%)が含まれる雰囲気での、鉄、クロム、ニッケルおよびそれらの合金の高温腐食挙動を熱重量法を用いて詳細に検討するとともに、酸素-塩素系の複合腐食機構における塩素の役割を解明したもので、全9章より構成されている。

第一章は緒論であり、環境・省資源に関する社会的背景とそれに伴う塵芥等の質的变化を示し、焼却炉の腐食を研究するに至った経緯について述べた。さらに、塩化物に起因する高温腐食に関する研究の歴史的変遷について紹介し、本研究の目的と位置づけおよびその重要性を示した。

第二章では、HClを含む雰囲気(1vol%HCl-50vol%O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)中におけるFeの高温腐食挙動を明らかにした。Feの酸化量は低温域(873K)では純酸素雰囲気に比べて大きくなり、酸化物皮膜は厚く成長した。これは、腐食の主反応は酸化であるが、金属/スケール界面の酸素ポテンシャルが酸化物の成長とともに低下するのに対して、塩素ポテンシャルは増大して塩化物が形成されるためである。一方、1073K以上の高温域では腐食は抑制される傾向にある。これは、形成したFeCl<sub>2</sub>が比較的高い蒸気圧を有するため、スケール/金属界面にガス層を形成して物質移動が妨げられる事に起因する。さらに、1173K以上ではスケールが膨れ、かつ塩化物の雰囲気への揮散が活発となり質量減少が観察された。

第三章では、HClを含む雰囲気中におけるCrの高温腐食挙動を明らかにした。Crの酸化量は時間に対して単調に増加する。一方、1100K付近の温度を境に、高温側では純酸素中の酸化量とほぼ同程度であるのに対して、低温側では酸化量が大きくなった。これは、生成するクロム塩化物(CrCl<sub>2</sub>)の蒸気圧が比較的低く皮膜を移動中に酸化されてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化するためである。しかし、高温側ではCrCl<sub>3</sub>が生成するようになり、これはCrCl<sub>2</sub>よりもさらに蒸気圧が低いいため、加速的腐食に至らなかったものと考えられる。

第四章では、Niについての腐食挙動をまとめたものである。Niの酸化量の時間変化にお

いて、いずれの温度においても、腐食の初期段階から揮発性物質の生成による質量減少が観察された。腐食スケールは多孔質で層状の酸化物スケールとなっており、Niの酸化反応と塩化反応が交互に起こっていることが明らかとなった。腐食による金属消費量を酸化と塩化の両反応に分けることによって、酸化物の形成速度は純酸素中での値と同程度であるのに対して、塩化反応が腐食の初期段階から時間に比例して進行していることを示した。これより、塩化反応が腐食を加速している要因であることを明らかにした。さらに、この腐食挙動はスケール形態と熱力学（平衡）の観点から合理的に説明できることを示した。

第五章では、Fe基-Cr合金の高温腐食に対するHClの影響を調査した。Fe-Cr合金の酸化量は、純酸素中での値に比較するといずれも大きい、Cr添加量の増大にともない低下した。さらに、Cr添加は酸化のみならず塩化反応をも抑制する効果のあることを明らかにした。Fe-Cr合金の加速腐食は $\text{FeCl}_2$ の生成に起因し、Cr添加による腐食の抑制は金属/スケール界面付近に生成した $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ スピネル酸化物が $\text{FeCl}_2$ の生成を抑制するためであることを示した。

第六章では、Ni基-Cr合金の高温腐食について調査した。Ni-Cr合金の酸化量の時間依存性は、腐食の初期に増加し、反応の進行とともに減少に転ずる。腐食による金属消費量を酸化と塩化の両反応に分けて調査した結果、腐食の初期では酸化反応が優勢であるのに対して、後期になると塩化反応が支配的になることが明らかとなった。

第七章では、高温環境ではHClと $\text{O}_2$ の反応によって $\text{H}_2\text{O}$ 蒸気が生成することに着目して、本章では、高温腐食に及ぼす $\text{H}_2\text{O}$ の影響を明らかにするため、水蒸気を12.2%添加した雰囲気において、Fe、Ni、Fe-CrおよびNi-Cr合金の高温腐食挙動を調査した。その結果、 $\text{H}_2\text{O}$ の添加は腐食速度を低下させることが示され、これは高温で発生する $\text{Cl}_2$ ガスの生成が抑制されるためであることを明らかにした。

第八章では、酸素と微量塩化水素が共存する雰囲気中に存在する各種ガスの熱力学的平衡分圧を求めた後、相安定図と金属塩化物の平衡分圧、さらにスケール中の物質移動過程に基づいて、反応速度を解析した。その結果、酸化物の塩化反応および塩化物の雰囲気への飛散は、酸化物と塩化物の相互固溶と活量を考慮することによって、熱力学的に説明可能であることを実証するとともに、塩化物の揮発をとまなう高温腐食の動力学を表現する新しい式を提案した。

第九章は、本論文の要約と結論である。

最後に、本論文はHCl含有雰囲気での金属・合金の高温腐食挙動に関する基礎的研究を纏めたものであるが、得られた成果はごみ焼却炉内環境に見られるHClを含む苛酷な腐食性雰囲気中での装置材料の腐食機構の解明に資するとともに、高耐食性金属材料の開発にも多いなる貢献が期待される。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	成田敏夫
副査	教授	石川達雄
副査	教授	瀬尾真浩
副査	教授	高橋英明
副査	助教授	黒川一哉

## 学位論文題名

### 微量塩化水素含有雰囲気における金属の高温腐食に関する研究

近年、塵芥・産業廃棄物の多様化にともない、焼却炉には厳しい高温腐食が発生し、その防食対策の確立が急務となっている。この主要因として塩化水素ガスによる腐食が挙げられるが、今までは、このHClガスによる高温腐食機構については殆ど明らかにされていない。

本論文は、酸素に微量のHClガス(1 vol%)を含む雰囲気での、鉄、クロム、ニッケルおよびそれらの合金の高温腐食挙動を熱重量法を用いて詳細・系統的に検討するとともに、酸素-塩素系の複合腐食における塩素の役割とその機構を解明したものである。その主要な成果は以下のように纏められる。

HClを含む雰囲気(1 vol% HCl-50 vol% O<sub>2</sub>-残N<sub>2</sub>)中におけるFeの腐食は低温域(873K)において純酸素雰囲気中よりも酸化物皮膜は厚く成長し、HClによって腐食が加速されることを見いだ。これは、酸化物の成長とともに金属/スケール界面の酸素ポテンシャルが低下するのに対して、塩素ポテンシャルは増大して塩化物が形成されるためであることを明らかにしている。一方、1073K以上の高温域では、FeCl<sub>2</sub>が比較的高い蒸気圧を有するため、スケール/金属界面にガス圧による膨れを形成して腐食は抑制される傾向にあること、さらに、1173K以上では、塩化物の蒸気圧が増大する結果として雰囲気への揮散が活発となり質量減少を観察している。Crの酸化量は時間に対して単調に増加し、1100K付近の温度を境に、高温側では純酸素中の酸化量とほぼ同程度であるのに対して、低温側では酸化量が大きくなることを見だし、CrCl<sub>2</sub>の蒸気圧は比較的低いため、CrCl<sub>2</sub>が皮膜を移動中に酸化されてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化するためであることを明らかにしている。しかし、高温側ではCrCl<sub>3</sub>が生成し、これはCrCl<sub>2</sub>よりもさらに蒸気圧が低いため、加速的腐食に至らなかったものと考えられる。Niの酸化量の時間変化はいずれの温度においても、腐食の初期段階から揮発性物質の生成による質量減少が観察された。腐食スケールは多孔質で層状の酸化物スケールとなっており、Niの酸化反応と塩化反応が交互に起こっていることが明らかとなった。腐食による金属消費量を酸化と塩化の両反応に分けることによって、酸化物の形成速度は純酸素中での値と同程度であるのに対して、塩化反応が腐食の初期段階から時間に比例して進行していることを示した。これより、塩化反応が腐食を加速している要因であることを明らかにしている。

Fe-CrおよびNi-Cr合金の高温腐食はいずれもCr添加量の増大にともない低下した。これより、Cr添加は塩化反応を抑制する効果のあることを明らかにしている。HClとO<sub>2</sub>の反応によって形成するH<sub>2</sub>O蒸気とCl<sub>2</sub>の影響を実験的に検討し、H<sub>2</sub>Oの添加は腐食速度を低下させるが、Cl<sub>2</sub>ガスは腐食を促進することを明らかにしたことは高く評価される。

酸素と微量塩化水素が共存する雰囲気中に存在する各種ガスの平衡分圧、相安定図、金属塩化物の平衡分圧、スケール中の物質移動過程に基づいて反応速度を解析し、塩化物の揮発をとともなう高温腐食の動力学を表現する新しい式を提案している。

これを要するに、著者はHClガス含有雰囲気での金属・合金の高温腐食挙動に関する基礎的知見を得たものであり、苛酷な雰囲気中での装置材料の腐食機構の解明に資するとともに、将来の高効率発電システムにおける高耐食性金属材料の開発にも多くなる貢献が期待される。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。