

論 文

UDC 669.14.018.85 : 669.15'24'26-194.56 : 620.193.53 : 546.22

製鉄ガス-重油混焼ボイラーにおけるオーステナイト
ステンレス鋼管の高温腐食*

梶 間 透**

High Temperature Corrosion of Austenitic Stainless Tubes in
BFG, COG and Oil Mixed Fired Boilers

Tohru KAJIMA

Synopsis:

Changes of appearances and metallurgical structures occurred by high temperature corrosion in austenitic stainless steel tubes during long time use for superheaters and reheaters of BFG, COG and oil mixed fired boilers were investigated. Corrosion of this type is occurred by molten deposit containing Na, V, Fe, S and SO₂ in combustion gas, and is accelerated after long time operation over 20 000 hours.

In corroded tubes, sulfidization, carburization and Cr-depletion were always observed, and corrosion is progressed by the cycles of (sulfidization→carburization→Cr-depletion→oxidization).

On the basis of these results, the model of corrosion mechanism is presumed that scale on the tubes is changed and desolved into molten deposit at early stage and Cr in carburized zone under sulfidized layer is rapidly consumed through molten Ni-Ni₃S₂-eutectic by SO₂, CO₂ from molten deposit at progressed stage, and discontinuous oxidization of these Cr-depleted zones follows.

1. 結 言

重油あるいは石炭を燃料とするボイラーに使用される高温用鋼が比較的短期間のうちに激しく腐食された例は従来より多数報告されている¹⁾。これらの腐食はいずれも燃料に含まれる灰分が金属表面に付着し、燃焼ガスとの相互作用によつて生じるもので、燃料の種類によつて腐食性に若干の差がある。たとえば、低S重油だきの場合の灰分中にはVの酸化物が多量に含まれ、Na₂SO₄はあまり含まれない²⁾⁻⁴⁾。一方、石炭だきの場合にはNa₂SO₄が多く、その他にFeやAlの酸化物が含まれている²⁾。このため、石炭だきの場合には腐食の上限温度が割合に低く、シールドによつて腐食を軽減させることができるが、重油だきの場合には非常に高温まで溶融灰が安定でシールドによつては軽減されない²⁾。しかし、これらの腐食は低融点の複塩による液相腐食である点では共通している。

これらの腐食の機構についてはこれまでに諸説が出されている³⁾が定説はないようである。本報告に関係が深いと思われるアルカリ硫酸塩が主成分である場合についてみると、500°C~700°Cの温度範囲において(K or Na)₂Fe(SO₄)₃溶融塩による腐食が激しくおこると言わ

れ²⁾、この場合何らかの還元剤によりSO₄が還元されて生じるSが重要な役割を果しており、自己触媒的に反応が進行することによつて著しい腐食がおこるとされている⁵⁾⁶⁾。

しかしながら、通常の高温酸化に比べ、これらの腐食速度がきわめて速いとは言え、実際に観察される場合にはかなりの長時間を要する。その意味では実験室における腐食試験は加速試験であり実際の場合とはある程度の差がでてくる。従来の研究では、実験室におけるデータが主で、その他にある時点における実際の腐食現象の観察がなされていても腐食状況の推移を観察した報告はみあたらない。

本報告では、製鉄ガス(高炉ガス(BFG)、コークス炉ガス(COG))と重油を混焼したボイラーの過熱器管あるいは再熱器管において認められる高温腐食および腐食をおこした管にみられる金属組織の推移を長時間にわたつて観察した結果について述べる。

2. 腐食状況の調査方法と調査結果

2-1 調査したボイラーの操業条件および調査方法

調査したボイラーの操業条件をTable 1に示す。いずれのボイラーも蒸気温度は再熱器(RH)および過熱器

* 昭和53年10月9日受付(Received Oct. 9, 1978)

** 新日本製鉄(株)光製鉄所(Hikari Works, Nippon Steel Corp., 3434 Oaza Simada Hikari 743)

Table 1. Operating conditions of investigated boilers.

Boiler No.	A1	A3	B2	B3
Generating capacity kw	156000	250000	125000	350000
Evaporation ton/hr	510	840	400	1130
Steam pressure kg/cm ²	174	176	144	194
Steam temperature °C	569/541	569/541	541/541	569/569
Fuel	oil+BFG	oil+BFG + COG	oil+BFG + COG	oil+BFG + COG

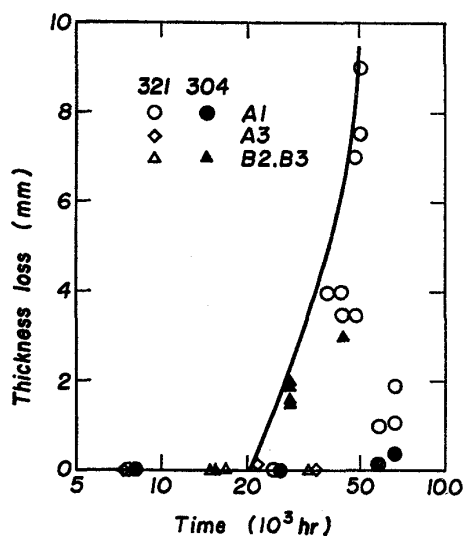


Fig. 1. Relation between maximums of thickness loss and operating times.

(SH) で 541°C/569°C で、燃料は (重油+BFG) あるいは (重油+BFG+COG) の混焼である。これらのボイラーより 67 000 h までの各時間使用した RH 管 (SUS 304 HTB) および SH 管 (SUS 321 HTB) を採取し、表面に付着した灰の分析および腐食状況の調査を行うとともに外表面層の金属組織を観察した。なお、通常 SH および RH での燃焼ガス温度は 800~900°C とされている。

2.2 腐食状況

各時間使用後の調査管 1 000~1 500 mm のなかの最大減肉量と使用時間の関係を Fig. 1 に示す。ここで示した減肉はいずれも外面からおこっており、高温腐食による減肉である。減肉は 20 000 h より短時間ではほとんど認められず、20 000 h より長時間で急激におこっている。また、20 000 h 以上の長時間でもサンプル採取位置によつて減肉量に大きい差がある。

つぎに、1 本の管の円周方向では、いずれの管においても特定の側のみ腐食減肉が著しくなっている。Fig. 2 は一例として A1 缶で 58 800 h で使用した SH 管の腐

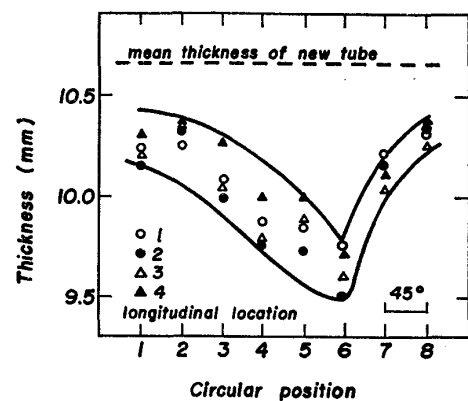


Fig. 2. Circular thickness changes of superheater tubes SUS321HTB used in A1-boiler for 58800h. (The upper stream of combustion gas is circular location 5).

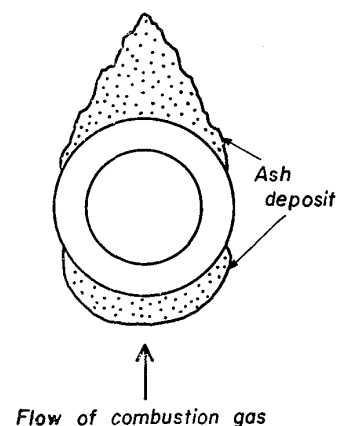


Fig. 3. Illustration of ash deposit.

食状況を示したものであるが、長手方向位置にかかわらず燃焼ガスの上流側での腐食減肉が大きい。

また、付着灰の多少と腐食減肉量との関係はあまりはつきりしない。付着灰がほとんどない場合には腐食はほとんどおこっていないが、ある程度の量の灰が付着している場合には位置あるいは方向によつて腐食減肉量に著しい差がある。

Table 2. Chemical composition of ash deposits (wt. %).

Boiler No.	Time hr	Location	Na	V	S	K	SO ₄	Cl	Mg	Ca	Fe	Cr	Ni	C	V/Na	SO ₄ /Na
A1	7935	SH	14.0	4.5	9.9	0.7	30.7	—	1.30	1.0	1.7	1.1	5.6	—	0.14	0.52
	25120		14.0	12.4	11.4	0.9	34.1	—	0.44	0.88	8.0	0.31	5.3	—	0.40	0.58
	58822		12.7	4.0	19	0.9	47.0	Tr.	6.78	1.15	3.92	0.26	2.58	0.09	0.14	0.89
	67204		15.0	3.7	18.9	0.7	51.6	Tr.	5.75	1.10	4.10	0.43	3.18	0.04	0.11	0.82
	67204		19.5	3.3	17.7	0.6	53.9	Tr.	3.95	0.80	3.98	0.60	3.00	0.01	0.08	0.66
A3	34675	1)	15.5	6.8	15.9	0.7	38.8	—	0.5	0.7	9.9	3.4	3.0	—	0.20	0.59
B2	32908		15.9	15.0	12.4	0.5	36.1	—	0.5	1.2	5.8	1.2	4.3	—	0.43	0.54
A1	7935	RH	8.1	7.0	8.5	0.4	21.6	—	2.00	1.2	1.6	0.2	8.50	—	0.39	0.64
	25120		10.8	18.9	10.0	0.7	29.9	—	0.47	0.85	4.7	1.52	6.10	—	0.79	0.66
	58822		5.7	8.0	22	0.8	50.2	Tr.	6.85	0.89	6.53	0.71	4.10	0.20	0.63	2.11
	67204		11.4	4.5	18.6	0.9	49.6	Tr.	7.15	0.95	3.20	0.30	3.18	0.02	0.18	1.04
B3	42831	2)	18.0	6.5	13.0	1.5	41.8	Tr.	0.3	0.7	9.8	2.6	3.5	—	0.16	0.56
A1	67204		12.1	4.5	12.2	0.3	34.8	Tr.	5.42	2.10	14.5	0.75	9.20	0.02	0.17	0.69
		3)	20.0	8.0	13.2	0.6	35.5	Tr.	2.75	2.45	3.89	0.22	1.14	Tr.	0.18	0.43
		4)	4.55	0.5	—	—	15.0	—	1.56	6)	38.6	—	—	—	0.05	0.79
		5)	8.9	20.1	—	—	33.8	—	1.40	7.0	—	—	—	1.02	0.91	

1) bottom line of SH, 2) surface layer of furnace bottom, 3) bottom layer of furnace bottom, 4) ref. 7: oil and coal mixed fired, 5) ref. 8: oil fired, 6) Mg+Ca

2.3 付着灰の性状および組成

付着灰はいずれも白色ないしはうす茶色で表面層は粉末状であるが、管壁に近い層では非常に密着性の良い硬質の層になつている。付着状況は Fig. 3 に示すように、燃焼ガスの上流側および下流側に付着し、下流側では上部より熔融した灰が落下して堆積したような形状になつている。また、付着量は上流側の方が若干多めではあるが大差はない。

管およびボイラーの炉床より採取した灰の組成を Table 2 に示す。比較として、重油専焼および重油・石炭混焼ボイラーで観察された付着灰の組成の一例⁷⁾も示した。製鉄ガスを混焼したボイラーの付着灰の中には Na, SO₄, V, Fe, Ni が多く含まれており、重油、石炭火力の場合に比較して Na がとくに多いが、V は重油専焼の場合よりも若干少ない。また、V/Na mol 比は 0.1~0.8 で、(Na₂SO₄-V₂O₅) 系の灰でもつと腐食性が大いと言われている組成 V/Na₂SO₄⁸⁾ の 1/10 程度になつており、V/Na 比で言えば重油・石炭混焼ボイラーと重油専焼ボイラーの間にある。SO₄/Na mol 比はいずれの灰も 0.5 に近い値になつており、Na, SO₄ のほとんどが Na₂SO₄ として存在しているようである。なお、A1 缶の 58822 h および 67204 h の灰では SO₄/Na 比がかなり大きくなつているが、これは高温腐食を抑制する目的で燃焼ガスと同時に吹込んでいる Mg(OH)₂ が燃焼ガスと反応して MgSO₄ の形で管に付着したためである。また、灰の組成はそれぞれのボイラー間でかなり差があるが、運転時間あるいは採取位置によつて定まった傾向はないようである。ボイラーの運転中には SH, RH に付着した灰は熔融状態にあり、その一部は下へ滴

下しているので Table 2 に示した炉床の灰は主に SH, RH より溶け落ちたものである。この灰の組成は表面と底でかなり異なり、表面では Fe, Ni がとくに多く含まれ、底では Na, V が多く、Mg が少ないが、平均すれ

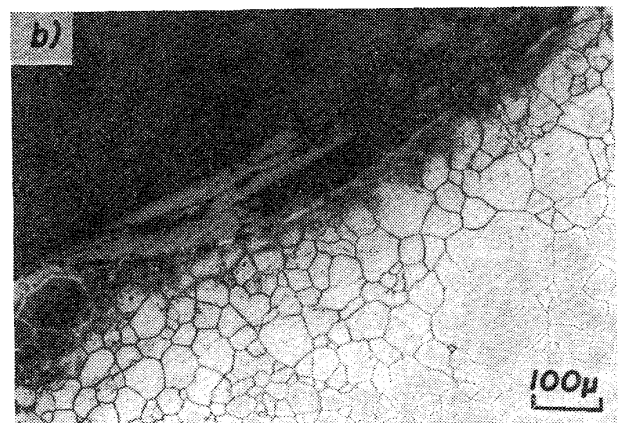
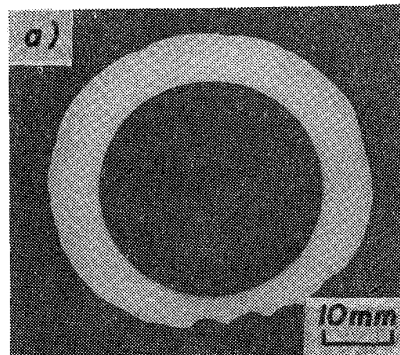


Photo. 1. Cross section and surface structure of high temperature corroded tube used for 48152 h in A1-boiler. a) cross section, b) surface structure.

ば SH, RH 管の付着灰と比較して V, Fe, Ca, Ni が若干多い程度であり差はないようである。

X線回折によれば、いずれの場合も主成分は Na_2SO_4 (Thenardite) で、この他に (Na-V-O) 系あるいは (Na-Fe-SO₄) 系の化合物が認められるが、付着灰の回

折パターンは非常に複雑で同定できないピークがかなり存在する。Mg が多く含まれる灰では $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が主成分である。

2.4 腐食管の性状および金属組織

高温腐食をおこした管の表面性状を Photo. 1 に示す。

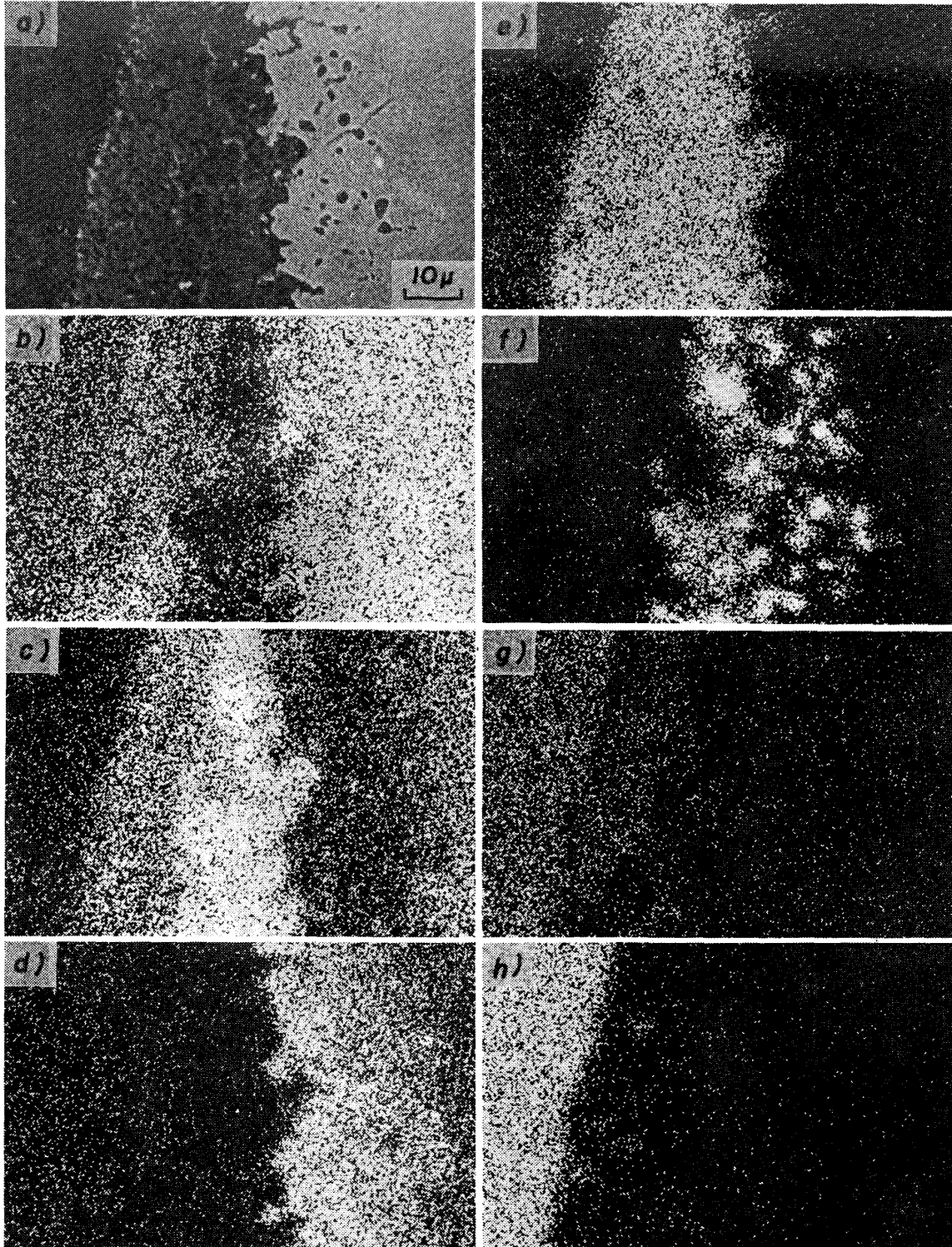


Photo. 2. X-ray images of surface layers in SUS 304 HTB after 67 204h used as RH tube in AI-boiler. a) secondary electron, and characteristic X-ray beams of b) Fe, c) Cr, d) Ni, e) O, f) S, g) Na, h) V.

目視では表面の凹凸が著しくアバタ状に腐食されているが、断面を光学顕微鏡で観察するとスムーズな表面になつており全面腐食であることがわかる。高温腐食の著しい管の外表面側には常に Photo. 1 (b) に示すような〈スケール/白色層/浸炭層/地〉の特徴的な組織が認められる。この場合、白色層の厚さと浸炭深さは経年時間にあまり関係なくそれぞれ $10\sim 20\ \mu$ および $100\sim 200\ \mu$ 程度である。

外表面層を EPMA にて観察した特性 X 線像を Photo.

2 に示す。比較的腐食の軽い場合のスケールは、水蒸気酸化によるスケールと同様に内外 2 層に分かれ、外層は Fe の酸化物で V, Na の含まれている場合もあるが、内層は Fe と Cr の酸化物で S と Ni がかなり含まれている。しかし、腐食の比較的進んだ場合には内外層の区別はなく、全体的に Fe と Cr の酸化物で S がかなり認められ、Na, V の侵入している場合もある。どちらの場合もスケールとメタルの境界に白色層が存在し、この層には Ni がきわめて多く含まれ、Cr はほとんど含ま

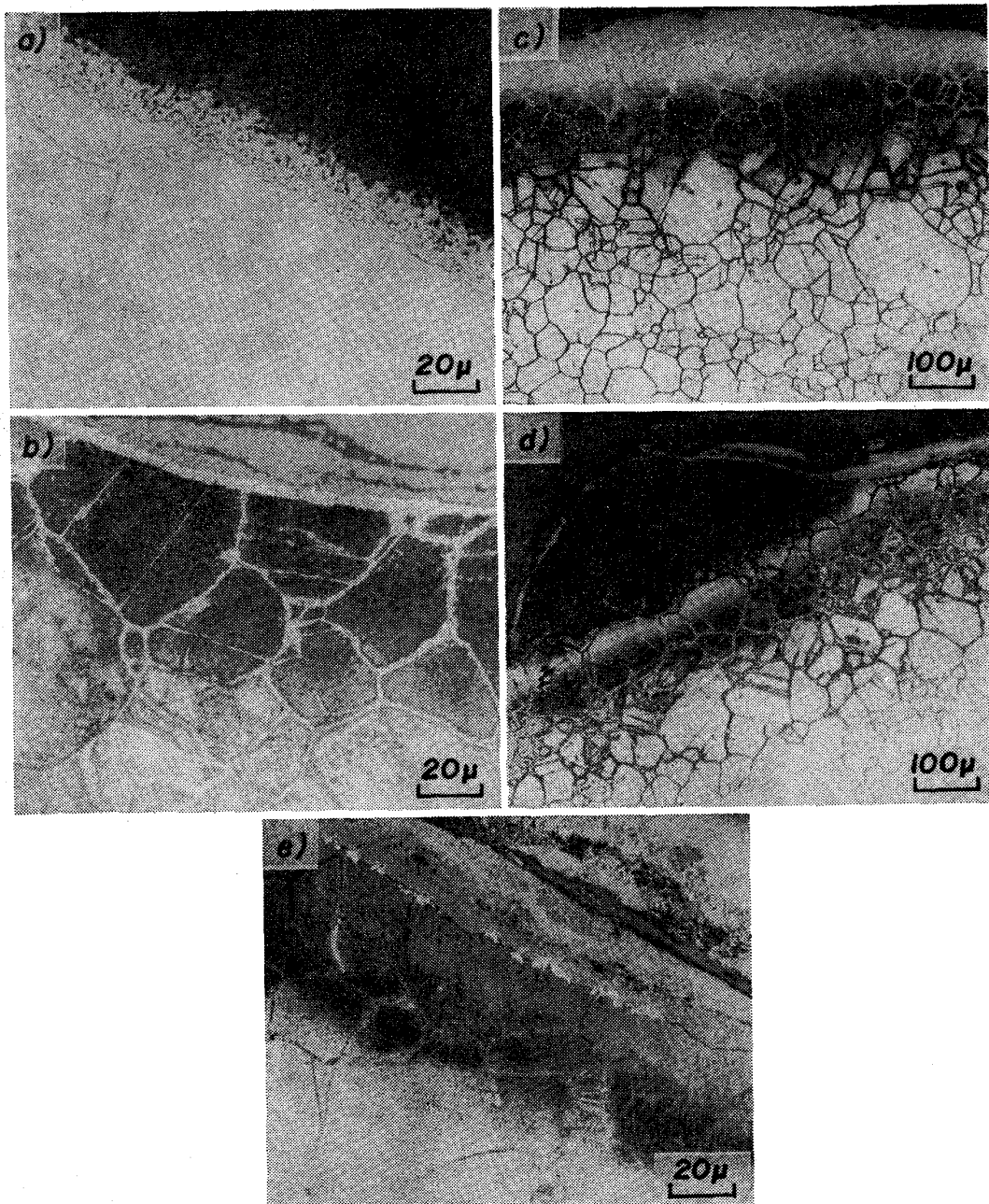


Photo. 3. Changes of surface structure of high temperature corroded tubes. a) continuous white layer (21723h), b) white layer and carburized zone (48152h), c) Cr-depleted zone and carburized zone (50 009h), d) change to scale from Cr-depleted zone (50 009), e) discontinuous white layer and carburized zone (50 009h).

れない。また、S もかなり含まれており、白色層中の析出物を電解抽出して分析した結果、数 μ 程度の大きさの Cr, Mn の硫化物として存在していることがわかった。

2.5 外表面組織の推移

前述のように、高温腐食をおこした管にはきわめて特徴的な外表面組織が認められるが、これらの諸層の生成について推移をたどつてみるときわめて興味深い事実がわかった。Photo. 3 は腐食管に認められるこれらの組織の推移を示したものである。スケール/メタル境界に認められる白色層は 7900 h 使用した管においてすでに認められるが、この時点においては未だ浸炭層は認められない。Photo. 3 (a) の約 22000 h 使用した時点でも浸

炭層は認められず白色層のみが存在している。さらに長時間使用すると (b) にみられるようにメタル中に浸炭が生じている。しかし、この段階までは腐食量はきわめて小さく、ほとんど減肉を検出することはできない。さらに長時間になると (c), (d) に示すようにメタルの最外層 100~200 μ 程度がスケール状に変化してくる。後述するように、この部分ではメタルに比較して Cr がきわめて少量しか含まれておらず、そのために容易に酸化しスケールに変化してしまう。このようにして生成したスケールとメタルの新しい境界には (e) に示すように新たに白色層が生成し、時間の経過につれてこれが成長、連続し、再び同じ過程を経て酸化がすすむ。

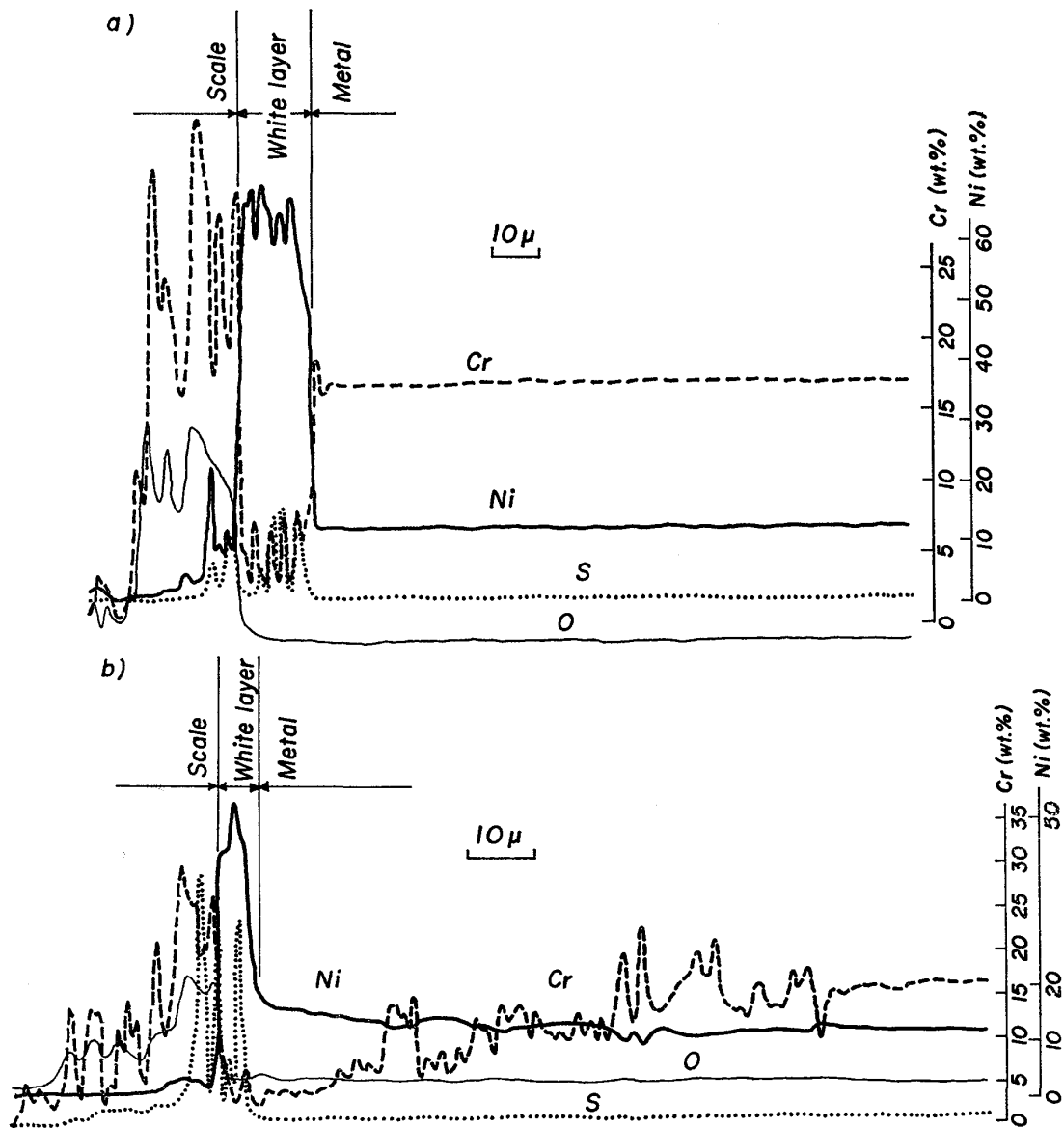


Fig. 4. Changes of chemical composition in surface layers (by EPMA).

a) no Cr-depleted zone at early stage (A3, 34 675h)

b) heavy Cr-depleted zone at progressed stage (A1, 50 009h)

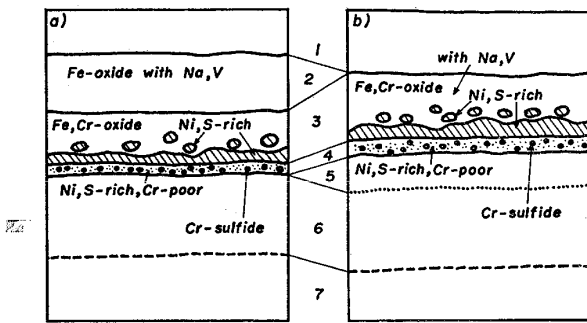


Fig. 5. Scheme of surface layers. a) at early stage, b) at progressed stage. 1: ash deposit, 2: scale I, 3: scale II, 4: white layer, 5: Cr-depleted zone, 6: carburized zone, 7: metal.

Fig. 4 は Photo. 3 の (d) および脱 Cr がおこる前の表面層について EPMA で線分析した結果である。白色層中には Ni と S が含まれ、Cr がきわめて少ないことはすでに述べたが、量的には Ni は 50 wt.% 前後にも達し、Cr は 5 wt.% 以下に減少している。また、この部分には S が均一に含まれるのではなく、Cr, Mn の硫化物として存在している。一方、スケール中には Cr が 30 wt.% 前後含まれるが Ni はほとんど含まれず、この中にも部分的に、とくに白色層に近い部分で S の多い部分があり硫化物が存在していることがわかる。Fig. 4 (a) では白色層のすぐ内側のメタル中には地のメタル中と同程度の Cr が含まれているが、(b) では白色層のすぐ内側で白色層中と同程度の Cr (約 3 wt.%) しか含まれず、内側に入るにつれて他のメタル中の 18 wt.% まで連続的に増加し、表面側約 100 μ にわたって著しい脱 Cr がおこっている。これらの結果を整理すると Fig. 5 のようになる。

3. 考 察

3.1 付着灰の組成と腐食挙動

腐食はアバタ状におこっているので付着灰の組成と腐食量の関係をミクロ的に対応させることは非常にむずかしい。また、付着灰は組成により融点が異なり、管表面温度と燃焼ガス温度との差によつて熱対流を生じ、メタルに近い部分と遠い部分とで組成がかなり異なっている⁵⁾。Table 2 に示した付着灰の組成は、このような腐食状況からみればかなり広範囲から採取した付着灰の平均的な組成であると言える。このようなマクロ的な組成で製鉄ガス・重油混焼の場合と重油専焼あるいは重油・石炭混焼の場合を比較してみると、重油専焼の場合には V がきわめて多く、石炭との混焼の場合には Na が多く V はかなり少ない。また、混焼の場合には Fe の酸化物がかなり多く含まれている。もちろん、これらの現象は燃料で

ある重油あるいは石炭の品質によるが、一般的には、重油専焼の場合の腐食性主成分は V_2O_5 であり、混焼の場合は Na_2SO_4 である。製鉄ガスを混焼する場合には Na の方が多く、(V/Na) mol 比で言えば重油専焼の場合と重油・石炭混焼の場合の中間にあたる。

G. W. CUNNINGHAM ら⁹⁾によれば、 Na_2SO_4 と V_2O_5 の混合塩中での SUS 304 の腐食速度は 700°C 以下の温度においてはこれらの mol 比にあまり影響されない。ここでとりあげたボイラーはいずれも蒸気温度が 541°C ~ 569°C で燃焼ガス温度が 800°C ~ 900°C であることから管の外表面温度は 700°C 以下と推定されるので、これらの各ボイラーの付着灰の (V/Na) 比が若干異つても腐食速度にそれほど差がないことがうなづける。しかしながら、750°C をこえると低 Na_2SO_4 側に腐食速度のピークがあらわれ、高 Na_2SO_4 側ではほとんど腐食速度の増加がみられない。これは通常 V_2O_5 による腐食の場合は温度の上昇につれて腐食速度は大きくなるのに対し¹⁰⁾、 Na_2SO_4 による腐食はある上限温度以上ではおこらない³⁾と言われていることからすれば当然予想される。

Table 2 の値から各灰の中に含まれる Na と Mg がすべて硫酸塩として存在すると仮定した場合に必要な SO_4 量と実際の分析値を比較してみると、SH, RH に付着した灰の場合には両者はほぼ同程度の値になるのに対して、炉床の灰では実際に検出された SO_4 量が非常に少ない。このことは炉床の灰では Na-V-O 系の化合物をかなり含むことを示しているものと思われる。すなわち、SH, RH で形成された Na-V-O 系の化合物は融点がかきわめて低いので容易に溶融滴下し、SH, RH 管上にはあまり残らず Na-Mg- SO_4 系および Na-Fe- SO_4 系化合物が主に残存し、むしろこれらの溶融塩によつて高温腐食が生じていると考えることができる。

原田らによれば、これらの溶融塩による腐食に対しては Mg, Ca 等の灰の溶融点を上昇させる元素を添加すれば防食効果があり⁷⁾、実際にこのような対策が実施され重油専焼ボイラーでは効果をあげている場合もあると言われている²⁾。しかし本調査では Table 2 に示すように Mg, Ca 量はかなり広範囲に変化しているが、Mg, Ca 量と腐食速度との関連性は明らかではない。また、 $Mg(OH)_2$ の添加によつて付着灰中の Na 含有量が減少することもないので、これらの添加物の効果については、製鉄ガス・重油混焼ボイラーでは現在のところはつきりしないと考える方がよいと思われる。

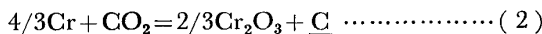
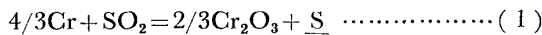
3.2 表面組織

腐食管の外表面に観察される白色層は形状から推定す

ると使用時には溶融していたものと思われる。しかしながら、白色層の主成分は Ni, Fe であり, S はほとんど Cr_2S_3 の硫化物として存在するだけである。Ni-Fe 合金系では SH, RH の温度域で溶融するような相は知られていない¹²⁾ので、使用時にはむしろ Ni-Ni₃S₂ の共晶として溶融しており、冷却途中で Cr の硫化物として析出したものと思われる¹³⁾。このように硫化物が存在するような環境においては p_{O_2} に比べて p_{S_2} が非常に高いことが必要である¹⁴⁾が、酸化物中の S の拡散は O の拡散に比べて 10 倍以上速い¹⁵⁾ので、管の表面にスケールの生成した状態では、スケール外表面において S の供給があるかぎり、スケール/メタル境界における p_{S_2} は p_{O_2} に比べてかなり大きくなるのが予想される。

熱力学的にはボイラーの SH, RH の温度においては Fe, Cr, Ni の酸化物は SO₂ よりも安定で、溶融灰を通して供給される SO₂ が管の金属原子によつて還元されて固溶 S ないしは硫化物を形成しうる¹⁶⁾。使用初期においてはまず管表面にガス相によつて酸化されたスケールが生成すると考えられるので、この上に Na₂SO₄ 等の溶融灰が付着しても金属原子の供給がスケール中の拡散によつて支配され、SO₂ の還元によつてスケール/メタル境界に硫化物層が生成しても腐食速度は比較的小さい。しかし、時間の経過につれスケールが改質されて多孔質になつてくると外側からの SO₂ の供給が容易におこりうるので、スケール/メタル境界に溶融した白色層が生成した状態では、SO₂ の還元はメタル中の金属原子の拡散のみによつて支配され腐食速度は大きくなると思われる。

浸炭も同様な考察によつて説明される。すなわち、金属原子による CO₂ の還元によつて C が生成し浸炭が生じる。すでに述べたように、通常はマクロ的には白色層が観察されたのちに浸炭が生じているが、これは上に述べた硫化、浸炭の機構から容易に説明される。すなわち (1), (2)



式において、 $\Delta G^{(1)}_{600^\circ\text{C}} = -73\,443 \text{ cal/g atm-S}$, $\Delta G^{(2)}_{600^\circ\text{C}} = -50\,047 \text{ cal/g atm-C}$ とすると¹⁶⁾, $a_{\text{S}}/a_{\text{C}} \approx p_{\text{SO}_2}/p_{\text{CO}_2}$

$\times 10^6$ (a_{S} , a_{C} は S, C の活量, p_{SO_2} , p_{CO_2} は溶融灰中の SO₂, CO₂ の分圧) となり硫化の方がはるかに速くおけると言える。

このようにして白色層および浸炭層が生成し、腐食がかなり進行してくると、Fig. 4 に示したように白色層の内側のメタル部分では著しい脱 Cr がおこっている。白色層中では Cr が約 3 wt% しか含まれておらず、脱 Cr 層では他の 18 wt.% まで連続的に変化している。このような脱 Cr 層が生じるためには、表面付近での Cr の消費がメタル中の拡散速度に比べてきわめて速いことが必要で、腐食がかなり進行した段階ではスケールが多孔質になつているので白色層の外側での SO₂, CO₂ 等と金属原子の反応が容易におこることと対応している。白色層のすぐ外側のスケール中には Cr が約 30 wt.% 含まれているが、これは脱 Cr 層がスケールになつた後に白色層を介してメタル中より Cr が拡散してきたことを示すと考えられる。このようにして脱 Cr がおこるとメタル中の等 Cr 濃度線はメタル表面にはほぼ平行なスムーズな線になると考えられるので、このような低 Cr 層が一気にスケールになるとすれば腐食形態としてはアバタ状に、ミクロ的にはスムーズな全面腐食となるであろう。

3.3 腐食機構のモデル

以上に述べた表面組織の生成プロセスを整理すると、Fig. 6 のようになる。初期の段階では通常の場合と同様に外層が Fe₂O₃, 内層が (Fe, Cr)₂O₃ の 2 層スケールが形成され保護性がある。その後時間の経過につれてスケール上に灰が付着し、前述のようにして硫化がおこり溶融白色層が生じ浸炭が進行する。それと同時に溶融灰とスケールとの反応によつて Na₃Fe(SO₄)₃ 等の低融点の複塩が形成されスケールが徐々に改質、溶解されていく¹⁷⁾。このようにして改質されたスケールは多孔質でもはや保護性はなく、スケールを通しての SO₂, CO₂, O₂ 等の供給が可能となり、メタルの表面層から脱 Cr が進行する。脱 Cr が著しく進行した部分では耐酸化性がきわめて低く、一気に 100 μ 近いスケールが生成するものと思われる。その後、新たなスケール/メタル境界に白色層が再生され、再び同じサイクルをえ

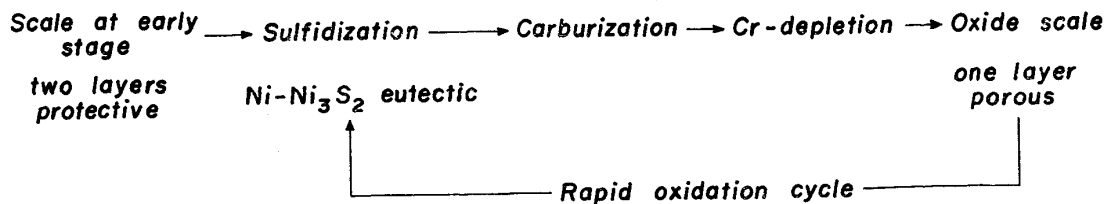


Fig. 6. Growing process of surface structure in high temperature corroded tube.

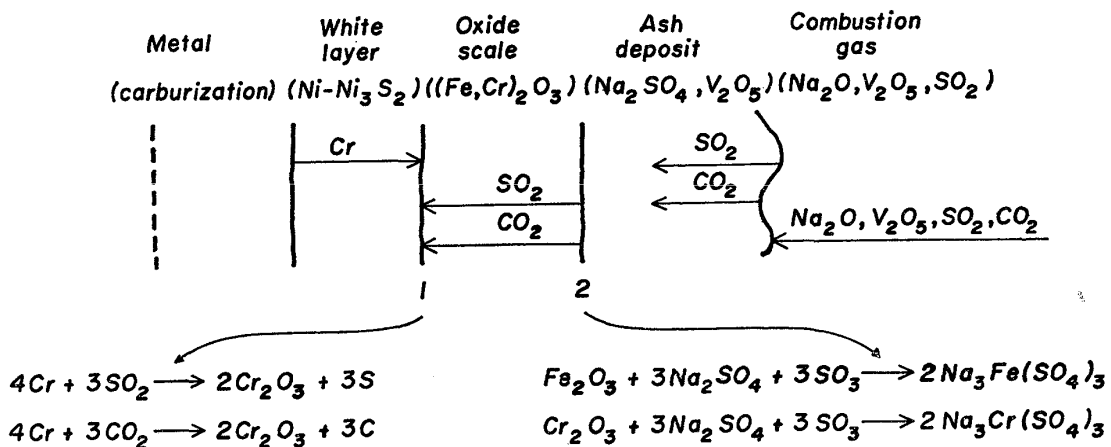


Fig. 7. Model of reactions between tube metals and combustion products at steady state.

がいて急速に酸化が進む。Fig. 1 に示したように、今回報告した高温腐食は 20 000h 以下の短時間側ではほとんど検出されず、それよりも長時間側で急速に進み、しかも長時間側でも腐食速度に大きいばらつきがある。これらのことから、この種の高温腐食では初期の比較的腐食速度の遅い段階と腐食が急速に進行する定常的な段階の 2 段階の腐食機構を考えることができる。すなわち、第 1 段階はごく初期に形成されたスケールを溶融灰が改質、溶解するプロセスで、第 2 段階は溶融白色層を介した Cr の急速な消費による不連続な酸化であり、本質的には後者の急速酸化サイクルによる腐食と考えられる。

定常的な段階における反応を整理すると Fig. 7 のようになる。したがって、この腐食反応において溶融灰の果す役割としてはスケールと反応してこれを改質、溶解するとともに燃焼ガス中の SO₂, CO₂ を吸収し白色層前面にこれらを供給することであると思われる。また、このプロセスで重要なことは SO₂ と金属原子との反応によつて Ni-Ni₃S₂ 共晶が生じ溶融することによつて定常状態では保護被膜が生成しないことと、メタル中の Cr 濃度の低下によつて一気に 100 μ 近いスケールが生じ、しかも腐食前面は Cr の拡散面によつて支配されるためにミクロ的には比較的スムーズで、脱 Cr 層がスケールになるときは多孔質なスケールになりその後 Cr の拡散によつて组成的には Fe と Cr の酸化物になつても保護性を示さないことであると思われる。

4. 結 論

製鉄ガスと重油を混焼するボイラーの過熱器管あるいは再熱器管として長時間使用したオーステナイト系ステンレス鋼管の腐食状況および腐食管の金属組織の時間変化を調査して次のような特徴がわかつた。

(1) 今回調査したボイラーの条件下では、この種の

高温腐食は 20 000h 程度の短時間ではほとんど検出されず、これよりも長時間側で急速におこる。また、腐食形態は全面腐食でとくに火炎側（燃焼ガス上流側）で激しい。

(2) この腐食は Na, V, S, Fe 等を多く含む溶融灰と燃焼ガス中の SO₂ とによるもので、付着灰の組成は重油専焼ボイラーや石炭混焼ボイラーの場合と若干異なるが、本質的には同様の腐食である。

(3) 高温腐食をおこした管には必ず硫化、浸炭が認められ、スケールは多孔質である。また、腐食の著しい部分では硫化層下のメタル中より脱 Cr がおこり一気に 100 μ 近いスケールが生成するようである。

(4) これらの表面組織の変化は硫化→浸炭→脱 Cr →酸化の順におこり、その後このサイクルを繰り返すことによつて高温腐食が進行する。

以上のような事実よりこの種の高温腐食の機構を考察し、初期の段階は溶融灰がスケールを改質、溶解するプロセスで腐食速度は比較的小さく、その後溶融 Ni-Ni₃S₂ 共晶層を介して、溶融灰中に吸収された SO₂, CO₂ によつて Cr が急速に消費され硫化層下のメタルの脱 Cr がおこり不連続に急速酸化がおこると推定した。

最後に、本研究を行うにあたり御協力いただいた君津共同火力(株)、戸畑共同火力(株)の方々には深く感謝します。

文 献

- 1) NACE T-5B-3 Technical Committee Report: Corrosion, 14 (1958), p. 369
- 2) W. NELSON and C. CAIN, Jr.: Trans. ASME, 195 (1961), p. 468
- 3) P. HANCOCK: Corrosion of Alloys at High Temperatures in Atmospheres Consisting of Fuel Combustion Products and Associated Impurities, Her Majesty's Stationery Office,

- London (1968)
- 4) 原田良夫, 阿部堅司: 防食技術, 20 (1971), p. 516
 - 5) W. NELSON and C. CAIN, Jr.: Trans. ASME, 194 (1960), p. 194
 - 6) E. L. SIMONS, G. V. BROWNING and H. A. LIEBHAFSKY: Corrosion, 11 (1955), p. 505
 - 7) 原田良夫, 田中健司, 徳田満穂: 三菱重工技報, 4 (1968), p. 574
 - 8) 中沢 脩, 原田良夫, 鮎 元一: 三菱重工技報, 5 (1969), p. 30
 - 9) G. W. CUNNINGHAM, A. BRASUNAS: Reported in Corrosion Resistance of The Austenitic Cr-Ni Stainless Steels in High Temperature Environments, INCO publication 6410
 - 10) K. WICKERT: Forms of Corrosion and Behavior of Metals and Additions in Firing Installations, D. A. C. H. E. M. A. Conference, Frankfurt, April, (1965)
 - 11) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, Amer. Cera. Soc., INC, (1964, 1969)
 - 12) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co., INC (1958)
 - 13) P. HANCOCK: First International Congress on Metallic Corrosion, (1961), p. 193
 - 14) 杉本正勝, 新井 宏: 日本鉄鋼協会第76回講演大会予稿集, (1968), S 597, S 598
 - 15) 根本力男, D. R. CHANG, J. B. WAGNER, Jr.: 耐熱金属材料委員会研究報告, 16 (1975) 2. p. 229, 学振 123 委員会
 - 16) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER: Thermochemistry for Steel Making, vol. 1, Addison-Wesley Pub. Co., INC, (1960)
 - 17) R. C. COREY, B. J. CROSS, W. T. REID: Trans. ASME, 67 (1945), p. 289