

中高温度の塩素含有環境下における金属材料の腐食と防食

Metal corrosion and the prevention at medium-high temperature in chloride environments

三井化学 本社 生産・技術企画管理部 松田宏康 Hiroyasu Matsuda Director

In petro-chemical industries, a lot of corrosion exist caused by chlorides. The author investigated the two cases of corrosion and prevention at 160-450 celsius degree in HCl-O₂-H₂O gases environments with another elements.

At the first case, corrosion of 304L stainless steels covered with / without Fe₂O₃, FeCl₂ or FeCl₃ powder was investigated for 5 days in O₂-H₂O-HCl atmospheres at 160 - 210 celsius degree under heat transfer conditions. Corrosion rate of SUS304LSS was enhanced considerably by covering with FeCl₃. The enhanced corrosion rate on the FeCl₃-covered specimen was due to the formation of concentrated FeCl₃ / HCl solution by absorbing H₂O and HCl into FeCl₃. Corrosion mechanisms of stainless steels are discussed thermodynamically in terms of oxychlorination of iron.

At the second case, the corrosion of Ni-and Fe-based alloys, pure metals of Ni and Cr, and metal sprayed coatings was investigated in 26%Cl₂-21%O₂-21%H₂O-12%HCl(vol%) atmospheres with/without erosion condition at 415celsius degree using a laboratory apparatus and an industrial plant. Pure Ni metal was the most anti-corrosive. Nickel component in Ni-based alloys showed less anti-corrosive properties than pure Ni.

Key words: OxyChlorination、Heat Exchange Surface、Dew Point、Nickel based alloy、oxygen、chlorine、hydrogen chloride、hydrogen oxide、erosion、corrosion

1. 緒言

我が国の石油精製を含む化学工業全体における'97年の腐食コストは、約1兆円であり、売上高67兆円の1.6%を占める。これは、'74年時の腐食コスト1500億円の約6倍であり、売上高19兆円の0.8%と比較し2倍に増えている¹⁾。また、既存の腐食防食技術で損傷全体の25%は解決できると言われているが、20年前から腐食傾向に変化はない²⁾。その原因の一つとして、石油化学プラントでは、腐食形態および腐食環境が多種多様であることである。中でも、塩素による腐食は、温度、水蒸気圧、他の化学成分濃度、腐食生成物などにより影響され、メカニズムが複雑であるため、完全な解決に至っていない。従って、本研究においては、最も腐食事例の多い色々な塩素含有雰囲気における各種金属材料の腐食および防食技術について研究した。

連絡先：松田宏康、〒105-7117 東京都港区東新橋 1-5-2 汐留シーセンター、三井化学(株) 生産・技術企画管理部、電話：03-6253-2504、
e-mail：Hiroyasu.Matsuda@mitsui-chem.co.jp

2項、3項において、最近環境、省エネルギー問題から注目を浴びているゴミ焼却炉を中心とした中高温塩素環境下での腐食問題を取り上げた。

2. HClを含む高温湿潤ガス環境におけるステンレス鋼及びINi基合金の腐食および酸化物及び塩化物の影響

2.1 はじめに

塩素ガス系でのステンレス鋼の湿食について研究した。HCl、O₂ガス系におけるステンレス鋼の乾食は、オキシクロリネーション反応により進行し、揮発性のFeCl₃の生成により高い速度を示すと一般に説明されている⁴⁶⁾。しかし、露点に近い比較的低温では、あまり述べられておらず⁴⁷⁾、ゴミ焼却処理施設、ボイラーなどに代表される伝熱面腐食はあまり取扱われていない。そこで、180℃前後のHCl、O₂及びH₂O混合ガス中におけるSUS304Lステンレス鋼伝熱面の腐食挙動に着目し、伝熱面を模擬した

試験装置を用いて腐食速度を調べるとともに、熱力学検討を加えて、腐食メカニズムを推定した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 高温ガス腐食試験

HCl、O₂ 及び H₂O を含む高温ガスに暴露される伝熱面を模擬した試験装置を製作し、高温ガス環境下で伝熱面腐食試験を行うとともに、その腐食メカニズムに検討を加えた。Fig.2.1 に高温ガス腐食試験装置を示す³⁾。

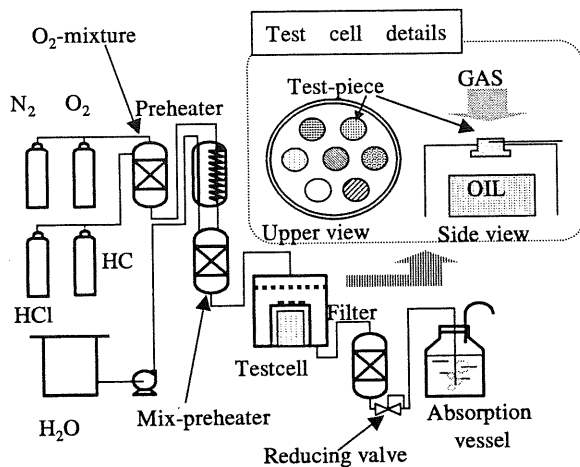
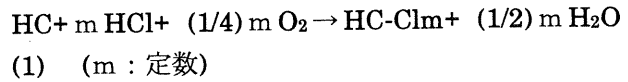


Fig.2.1 Schematic drawing of high temperature corrosion test apparatus 腐食実験にさいしては、7個の試験片を伝熱板上に置き、材質の違い及び試験片上での触媒の有無、化合物の有無の腐食に対する影響を調査した。化合物は、試験片表面に生じる腐食生成物を模擬した鉄酸化物あるいは鉄塩化物の粉末(試薬)であり、これらを試験片上に付着させて腐食試験を行った。化合物物は、試験片面10mmφを中心として周囲にその面積の10倍程度までほぼ均一に付着させた。試料室に供給するHCl等の供給ガス温度を230~250℃とし、試験片を乗せた伝熱板の裏からオイルバスによる冷却を行い、試験片の温度を130~210℃に保った。試験室におけるガスの圧力は大気圧、ガス流速は2mm/sec以下、試験期間は5日間である。

反応ガス組成の制御を以下のようにして行った。



ガス濃度の制御はHClの反応率が30-40%になるように温度、触媒量、供給ガス量およびガス組成を変化させ、所定のHCl、O₂、H₂O組成を得た。また、HCを供給しない場合には、(1)式の反応が生じないため、混合プレヒーターにH₂Oを補給した。そのさい補給したH₂Oを補給水と記し、(1)式の反応により生成するH₂Oを生成水と記して区別することにする。

2. 2. 2 液相形成温度の測定

腐食生成物による吸湿現象に着目し、HClを含む湿潤ガス環境中に置かれた各種金属塩化物の液相形成温度の測定を行った。金属塩化物として、FeCl₂、FeCl₃、NiCl₂、CrCl₂およびCuCl₂粉末を用い、それぞれの粉末を成型器にセットして10mmφ×5mmHのペレットにした。

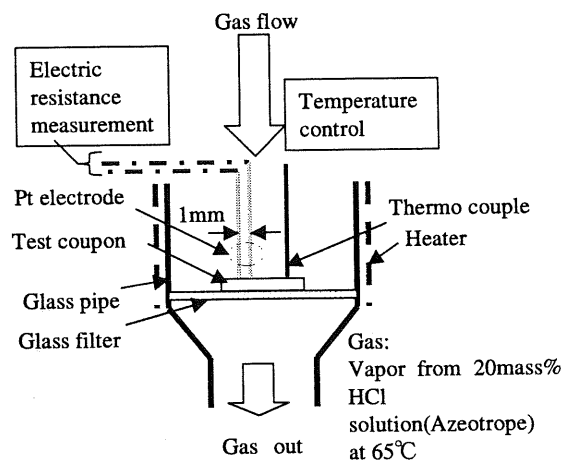


Fig. 2.2 Schematic drawing of apparatus for the measurement of liquid phase generation temperature. Nitrogen gas which passed through 20wt% HCl solution at 65 °C was supplied at 2.5mol / hr.

測定方法は、以下のようなものである (Fig.2.2)。金属塩化物ペレットを一定温度に保ったガラスフィルター上にセットし、ペレット表面に2本の Pt ワイヤ電極を 1mm 間隔で接触させる。その後、65℃の 20wt%HCl 溶液中をバブリングさせた窒素ガスを試料表面に対して垂直に流した。全圧は 100kPa、ガス分圧は HCl 1.6kPa、H₂O 13kPa である。流量は 2.5mol/hr である。白金ワイヤ電極間に、電流の時間変化を測定して電極間の抵抗値の変化を追跡した。塩化物試料が湿潤 N₂ ガスにより、吸湿すると、抵抗値が時間とともに減少するので、抵抗値が 1MΩ になる時間を計測し、吸湿開始時間とした。吸湿開始時間と温度との関係をプロットし、吸湿開始時間が無限大となる温度を液相形成温度とした。

2.3 結果

2.3.1 高温ガス腐食試験結果

Fig.2.3 に示すように、腐食減量より求めた腐食速度を比べると、付着物なしの試験片においては、腐食速度は 0.1mm/y 程度であるのに対し、鉄化合物 (FeCl₂、Fe₂O₃、FeCl₃ : 各 1g) を付着させた試験片の場合には、腐食速度は FeCl₂、Fe₂O₃、FeCl₃ の順で増加し、最高で 0.8mm/y まで増加していることが明らかである。

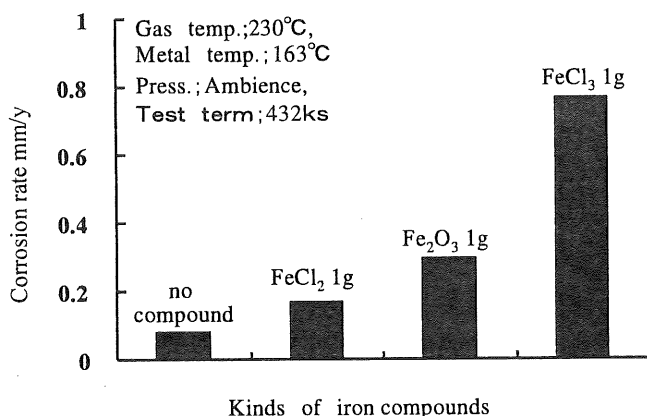


Fig.2.3 Corrosion rate of SUS304L covered with/without FeCl₂, Fe₂O₃, and FeCl₃ in N₂-HCl-O₂ gas at 162 °C for 5 days

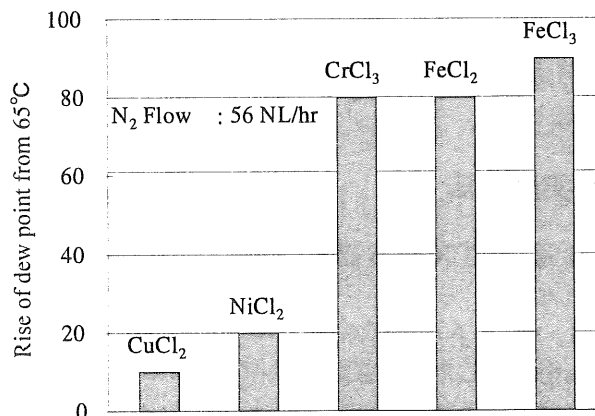


Fig.2.4 Liquid phase generation temperature of various metal chlorides exposed to a wet HCl gas stream. Nitrogen gas which passed through 20mass% HCl solution at 65 °C was supplied at 56l / min.

2.3.2 液相形成温度測定結果

FeCl₂、FeCl₃、NiCl₂、CrCl₂ および CuCl₂ の液相形成温度を Fig.2.4 に示す。縦軸には、液相形成温度とガス飽和温度(65 °C)の差をプロットしてある。各種金属塩化物により液相形成温度は大きく異なる。CuCl₂ や NiCl₂ においては、液相形成温度は、ガス飽和温度よりも 10~20°C 高いだけであるが、CrCl₂、FeCl₂ 及び FeCl₃ においては、液相形成温度は、露点より 80~90°C も高い。FeCl₃ は最も高い値を示し、他の金属塩化物に比べて吸湿性が極めて高いことがわかる。このことから FeCl₃ を含む腐食生成物が試験片表面に存在すると、露点よりも高い温度で湿食環境が生じることが明らかである。

2.4 伝熱面での腐食メカニズム

HCl、O₂ 環境での腐食は鉄のオキシクロリネーション反応に起因すると言われている⁴⁾。腐食試験後の 304L の観察及び分析より、一例として、以下のガス組成の高温ガス (160~200 °C) 中、伝熱条件下における 304L の腐食メカニズムについて熱力学的考察を加える (Fig.2.5)。圧力比は、以下である。

$$p(\text{H}_2\text{O}) : p(\text{HCl}) : p(\text{O}_2) = 0.15 : 0.9 : 0.3 \quad (4)$$

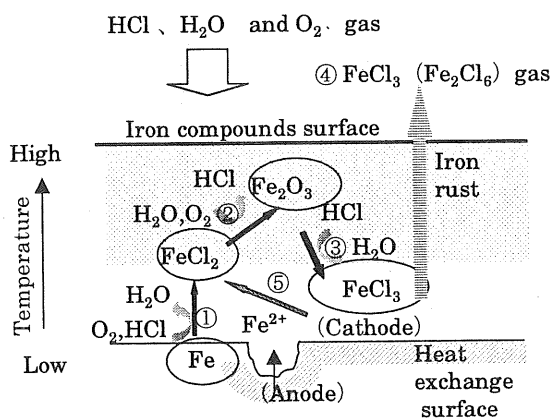


Fig.2.5 Schematic drawing of the corrosion mechanism of stainless steels in HCl- H₂O-O₂ gas at high temperature.

304L を蒸気ガス雰囲気中に保持すると、まずステンレス鋼に含まれる Fe が HCl と反応し、表面に FeCl₂ が生成して時間とともに成長していく (Fig.2.5 プロセス①)。

FeCl₂ は温度が低いほど安定であり、高温になると、FeCl₂ 外層は、Fe₂O₃ に変化していく (Fig.2.5、プロセス②)。

外層に生成した Fe₂O₃ は緻密でないため、保護皮膜としては不完全であり、HCl ガスが FeCl₂ 層を浸透し、FeCl₂ / 素地金属界面に新たな FeCl₂ を生成する。この反応の繰り返しにより付着物層は、Fe₂O₃ / FeCl₂ 二層構造となり、時間とともに成長して厚さを増していく。

Fe₂O₃ / FeCl₂ 層の二層構造の成長は、断熱効果により促進し、Fe₂O₃ 層の内部の温度を低下させる。また、それと同時に、液相形成温度以下では多孔質の Fe₂O₃ 層に HCl が特異的に吸着し、FeCl₃ を形成する (Fig.2.5、プロセス③)。

Fe₂O₃ 層の内部において Fe₂O₃ あるいは FeCl₂ から生成した FeCl₃ は、比較的低い温度域で蒸気圧が高いので、著しく腐食が進行する (Fig.2.5、プロセス④)。

また、FeCl₃ は吸湿性が高く、露点より最大 90℃ 高い温度においても吸湿・溶解して濃厚 FeCl₃ 溶液を形成する。FeCl₃ 溶液中の Fe³⁺ イオンは、加水分解により、塩酸水溶液環境を作り出すとともに^{5),6)}、Fe の酸化剤として作用し、ステンレス鋼を激しく腐食させる。上述の作用に加え、FeCl₃ 溶液が HCl

ガスを吸収し、溶液の pH が低下することも腐食を促進する要因となろう。

溶液中に溶解した Fe²⁺ イオンは、FeCl₂ となり (Fig.2.5、プロセス⑤)、Fe₂O₃ の形成を促進することになる (Fig.2.5、プロセス②)。

2.5 結論

160~200℃前後の HCl、O₂ 及び H₂O 混合ガス中におけるステンレス鋼 (SUS304L) の伝熱面の腐食挙動を調べるとともに、熱力学的考察により腐食メカニズムを検討した結果、次のことが結論づけられた。

- (1) ステンレス鋼の腐食は、Fe のオキシクロリネーション反応により進行し、腐食生成物として FeCl₂、Fe₂O₃ を経て FeCl₃ が最終的に生成する。これら化合物の生成は、熱力学的に合理的に説明できる。
- (2) FeCl₃ は露点よりも 90℃ 高い温度以下または熱力学的に FeCl₃ が安定な領域において、ガス中の H₂O を吸収し、吸湿・溶解する。これが、HCl 酸性湿式腐食環境を形成し、ステンレス鋼の腐食を促進する。上述のステンレス鋼の腐食速度が温度依存性を持つことは、FeCl₃ の溶解速度が、温度が低いほど大きいためと理解できる。
- (3) ステンレス鋼表面上では、HCl が特異的に吸着して塩化物が濃縮し易く、比較的低温では酸化物安定相を形成することにより防食するのは、難しい。

3. 高温 O₂-Cl₂-HCl-H₂O 混合ガス環境での金属元素および合金のエロージョン・コロージョン

3.1 はじめに

第3項では、2項より高温、高濃度の塩素ガス環境中における各種材料のエロージョン・コロージョンを取り上げた。1000℃近くの高温で、低塩素高酸素濃度腐食環境において、Crを含むNi基やCo基合金の腐食速度が数mm/y程度の大きな値を示すことが知られている⁸⁾⁻¹²⁾。一方、500℃以下で塩素濃度が高く、酸素、水分濃度が低い環境下においては、金属塩化物が安定になるため、その腐食速度は0.1mm/y前後で小さく、腐食はあまり重要な問題とはならない^{7),13)-16)}。そこで、著者らは、実験室および実機での415℃のCl₂-O₂-HCl-H₂O混合ガス環境において、NiおよびCrの純金属、Ni基合金、またはNiおよびCo基溶射各種材料の腐食挙動を調べるとともに、粒子流動の有無によるエロージョンを検討した。

3.2 実験方法

実験は実験室試験と実機試験を行った。実験室試験では反応器形状と塩素供給以外は2項と同じ試験装置を用いた。

実機は、粒子流動を伴うエロージョン・コロージョン環境を有する円筒形流動相と粒子流動のない装置出口ガス相から構成されている。2種の試験片(板材、溶射材)を流動相に、比較として、板材をガス相に取り付けた。

実験室、実機試験とも415℃の26%Cl₂-21%O₂-12%HCl-21%H₂O混合ガス環境である。但し、圧力は、実験室では常圧であり、実機では0.5MPaである。流速は、実験室では、3mm/sであり、実流速を約100mm/sとした。試験期間は、実験室では、約10³ksであり、実機では約2.9×10⁴ks(1年間の試験を行った)。

板状試験片は、純Ni金属、Ni基合金(HA214、In600、In625、In686、C-22、C-276)、Incoloy 825(以下、In825とする)およびFe基合金SUS329J1である。またいくつかのNi基合金にCrまたはAl拡散浸透処理を、1000-1100℃で10時間施し、実験に供した。

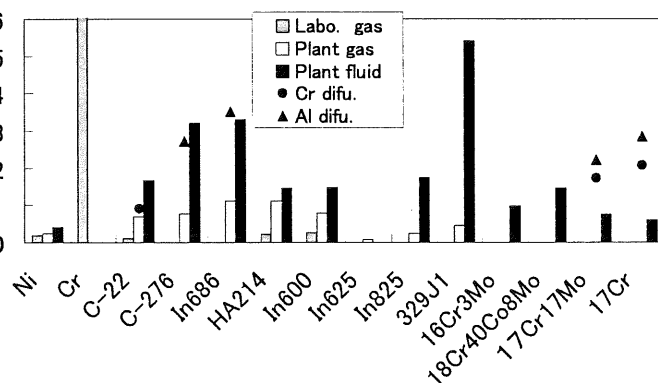


Fig.3.1 Comparison of the corrosion rate among several metals(plates) with / without metal spray coatings in HCl-Cl₂-O₂-H₂O hot gas atmosphere at 415℃. Marks(Labo. gas: □ Laboratory test without erosion, Plant gas □/fluid ■: Test without/with erosion in the industrial plant, Cr ●/Al ▲ difu.: Cr or Al diffusion coating material in the industrial plant with erosion)

(Fig.3.1 中、それぞれ、● Cr Dif. ▲ Al difu.と表わす)

溶射試験片は、母材として純NiおよびFe基合金を用い、これに17Cr6Mo(数値はmass%を示し、Ni濃度はバランス量とした。以下同様)、18Cr40Co6Mo、16Cr3Mo、C-276相当品である17Cr17Moを数百μm厚で溶射した。いずれの溶射材料もシリコンを3-4%前後含む自溶合金であり、ガスフレーム溶射後、970-1100℃で再溶融した。また、一部の溶射した試験片にCrおよびAlを、1000-1100℃で10時間、拡散処理を施した。

3.3 実験結果

Fig.3.1に実験室および実機腐食試験によって得られた各種材料の腐食速度を示している。その結果、以下のことが明らかになった。

実機での粒子流動を伴わないガス相における腐食速度は、流動相における腐食速度の数分の1である。さらに、実験室では、その約1/10である。

純Niの腐食速度がNi基合金よりも小さく(0.04mm/y)、気相部と同じ傾向である。