

## T-07 熔融塩腐食

### 1. 概要

水溶液中の腐食が水溶液を電解質としての電気化学的反応であると同様に、熔融塩腐食も熔融塩を電解質とする電気化学的な腐食現象である。熔融塩中の酸化反応としては金属の熔融塩中への溶出とそれに引き続く酸化物形成であるが、硫酸塩系での熔融塩では、酸化物に加えて硫化物を形成することがある。腐食生成物としては、酸化物、硫化物などが生じる。

### 2. 損傷を受ける材料

炭素鋼      低合金鋼      ステンレス鋼      ニッケル基合金

### 3. 損傷機構、損傷事例

熔融塩腐食の典型的な事例としては、

- ① ガスタービンにおける、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で代表される硫酸塩による高温腐食反応。
- ② 石炭焚ボイラで、石炭中のアルカリ (Na,K)成分からなるアルカリ硫酸鉄による高温腐食。
- ③ 燃料の油中に含まれるVに起因して、燃焼灰が熔融することで発生するバナジウムアタック (油灰腐食、重油灰腐食)。

これらに①、②、③については、それぞれ、「T-09 高温硫化」「T-55 石炭灰腐食」「T-12 バナジウムアタック」で解説されているので、本解説では、熔融塩腐食の基礎的なメカニズムとして、熔融硫酸ナトリウムを主成分とする塩を例として、熔融塩による高温腐食メカニズムについて解説する。

硫酸ナトリウム熔融塩腐食では、塩が完全に熔融する場合と、塩が部分的に熔融する場合がある。まず、完全に熔融する場合の腐食メカニズムから説明する。

塩が熔融する場合は、図1に示すように、金属と金属表面の酸化物層を熔融塩が完全に覆う。酸化皮膜は皮膜界面で熔融塩中に溶出するが、熔融塩を雰囲気ガス側に移行する過程で、多孔質な酸化物として析出する。 $\text{SO}_3$ などの酸化剤成分のポテンシャル(分圧)は雰囲気/塩界面で高く、塩/酸化物界面で低くなっている。この場合、塩基度は雰囲気/塩界面で低く、塩/酸化物界面で高くなる。酸化物の溶解が継続的に進行するためには熔融塩中の酸化物界面( $X=0$ )側で溶解度が高く、雰囲気側( $X>0$ )で溶解度が低くなるような溶解度の勾配が存在する必要がある。酸化物の溶解が塩基性溶解域にあると、この条件を満たすことになる。なお、塩基性溶解とは酸化物が次の式のように錯イオンを形成して

溶解する挙動を示す。



酸化物は塩/酸化物界面で錯イオンとして溶解し、雰囲気/塩界面に移動するにしたがって溶解度が減少することから、逆反応により酸化物として再析出する。ここで析出する酸化物は多孔質であり、保護性をもたない。

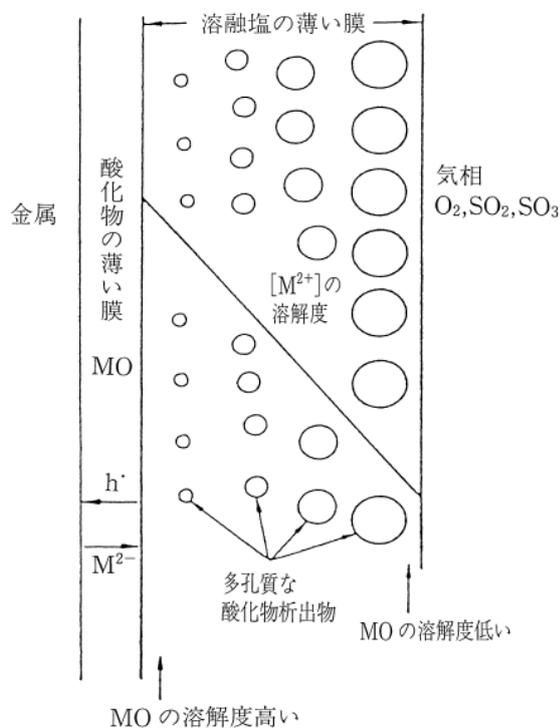
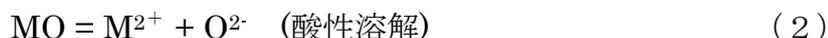


図1. 多孔質な酸化物を生成して継続的に腐食が進行する機構<sup>1)</sup>

塩が部分的に溶融する場合の高温腐食は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の融点以下で起こるものであり、 $\text{SO}_2\text{-SO}_3\text{-O}_2$ 雰囲気中で、合金の主成分であるNiやCoの硫酸塩の生成により、低融点の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ との混合溶融塩が生成することによるものである。

ところで、溶融塩中への金属酸化物の溶解挙動の理解を深めるため、塩基性溶解と酸性溶解について説明する。塩基性溶解に関しては既に(1)式で述べた通りである。一方、 $\text{O}^{2-}$ イオンの活量が低い( $\text{Na}_2\text{O}$ 活量が低い、 $\text{SO}_3$ (g)分圧が高い)場合は、(2)式のような酸性溶解となる。



(1)(2)の溶解式は、金属の価数が変化しない場合について反応式であるが、溶解時に価数が変化する反応もある。

図2は、金属の価数が変化しない場合と変化する場合について、金属酸化物

の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中へ溶解度の塩基度 ( $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ ) 依存性と溶解挙動 (塩基性溶解、酸性溶解) の模式図である。

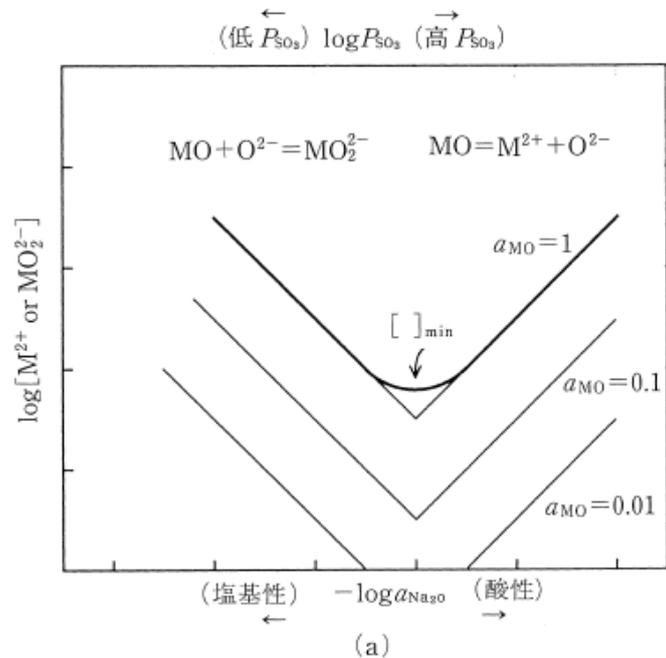
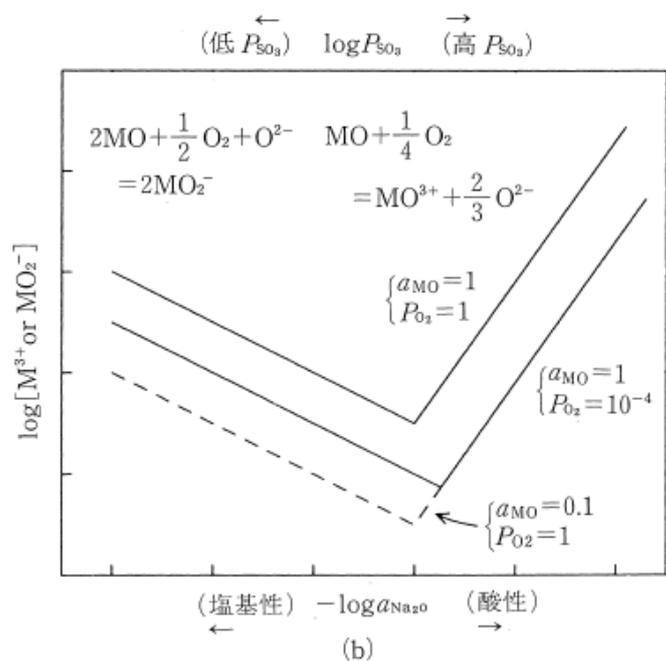


図 2 . 金属酸化物の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中へ溶解度と溶解挙動 (塩基性溶解、酸性溶解) の模式図

(a) 溶解時に金属イオンの価数が変化しない場合  
(b) 溶解時に金属イオンの価数が変化する場合<sup>1)</sup>



また、幾つかの金属酸化物の溶解度と塩基度 ( $-\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$ ) の関係を図 3 に、また、酸化物の溶解挙動を表 1 に示す。

図3. 溶融 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中へ金属酸化物の溶解度 (1200K、1atmO<sub>2</sub>)<sup>1)</sup>

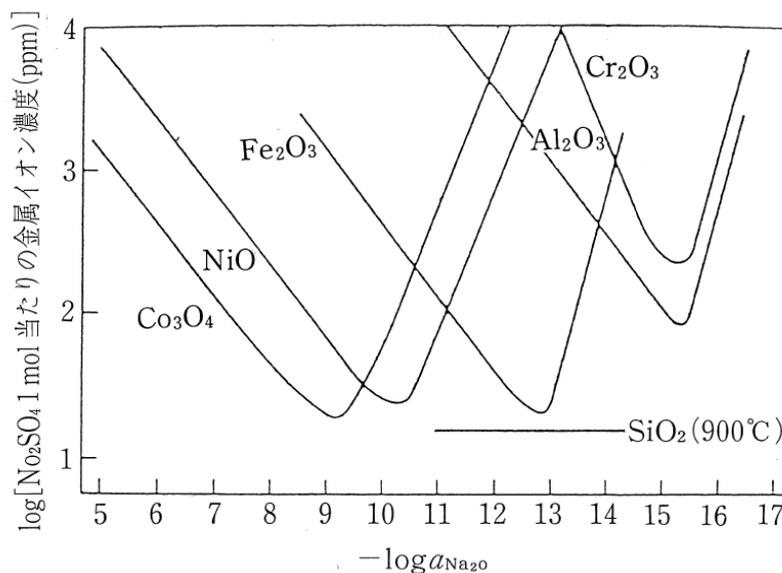


表1. 金属酸化物の溶融 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中へ溶解挙動 (図3に対応)<sup>1)</sup>

酸化物	酸性溶解		塩基性溶解	
	価数変化なし	価数変化あり	価数変化なし	価数変化あり
NiO	$\text{NiO} = \text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-}$ $\log[\text{Ni}^{2+}] \propto -\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$			$2\text{NiO} + \text{O}^{2-} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = 2\text{NiO}_2^-$ $\log[\text{NiO}_2^-] \propto \begin{cases} \frac{1}{2} \log a_{\text{Na}_2\text{O}} \\ \frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} \end{cases}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ $\log[\text{Fe}^{3+}] \propto -\frac{3}{2} \log a_{\text{Na}_2\text{O}}$		$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{O}^{2-} = 2\text{FeO}_2^-$ $\log[\text{FeO}_2^-] \propto \frac{1}{2} \log a_{\text{Na}_2\text{O}}$	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ $\log[\text{Al}^{3+}] \propto -\frac{3}{2} \log a_{\text{Na}_2\text{O}}$		$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}^{2-} = 2\text{AlO}_2^-$ $\log[\text{AlO}_2^-] \propto \frac{1}{2} \log a_{\text{Na}_2\text{O}}$	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ $\log[\text{Cr}^{3+}] \propto -\frac{3}{2} \log a_{\text{Na}_2\text{O}}$			$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{O}^{2-} + \frac{3}{2} \text{O}_2 = 2\text{CrO}_4^{2-}$ $\log[\text{CrO}_4^{2-}] \propto \begin{cases} \log a_{\text{Na}_2\text{O}} \\ \frac{3}{4} \log P_{\text{O}_2} \end{cases}$
SiO <sub>2</sub>	中性で溶解するので塩基度依存性なし			

#### 4. 対策

各種耐熱材料、コーティング材、表面処理材を使用することになる。なお、具体的な対策は、個別事象毎に、実際の事例（「T-09 高温硫化」「T-55 石炭灰腐食」「T-12 バナジウムアタック」）で説明してある。

#### 5. 参考文献

1) 腐食・防食ハンドブック：編集（社）腐食防食協会、発行丸善株式会社（平成

12年)