

## T-09 高温硫化

### 1. 概要

高温硫化は燃料中に含まれる無機および有機硫黄化合物が燃焼した時に生じる  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  による硫化、あるいは  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  のようなアルカリ硫酸塩が燃焼灰として合金上に付着溶解することにより生じる。ほとんどの硫化物は低融点で多量の欠陥構造を有するため保護性に乏しい。そのため、反応初期は、直線則に従って腐食が進行する。反応が進み皮膜が厚くなると、拡散律則となり放物線則に移行する。

### 2. 損傷を受ける材料

炭素鋼 低合金鋼 ステンレス鋼 Ni 基合金

### 3. 損傷機構、損傷事例

石油精製工業、石油化学工業、石炭、重油火力発電用ボイラー、ゴミ焼却炉、各種加熱炉から温水ボイラーに至るまで、石油、重油、石炭などの化石燃料が使用される環境での燃料ガス中には大なり小なり必ずSを含んでいる。したがって実燃焼環境では、酸化/硫化、酸化/硫化/浸炭、あるいは酸化/硫化/浸炭/塩化など、高温硫化がからむ混合雰囲気が多い。

高温硫化は燃料中に含まれる無機および有機硫黄化合物が燃焼した時に生じる  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  による硫化、あるいは  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  のようなアルカリ硫酸塩が燃焼灰として合金上に付着溶解することにより生じる。

表 1. 硫化物および共晶硫化物の融点<sup>1)</sup>

硫化物	M.P.(°C)	共晶硫化物	M.P.(°C)
FeS	1180	Ni/Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	645
NiS	787	Fe/FeS	985
Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	788	Co/CoS	880
CrS	1565		
CoS	1180		
MnS	1325		

$\text{SO}_2$  分圧が低いときは酸化が主体であるが、 $\text{SO}_2$  が 60%以上になると硫化が発生する。 $\text{H}_2\text{S}$  の場合、少量でも硫化を引き起こす。表 1 に各種硫化物および共晶硫化物の融点を示すが、ほとんどの硫化物は低融点で多量の欠陥構造を有するため保護性に乏しい。また共晶硫化物の融点はさらに低く、共晶  $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{Ni}$  の融点は  $645^\circ\text{C}$  と著しく低い。融点が低いということは、それだけ高温での安定性が低く、腐食速度が速くなることに結びつく。

酸素が共存する環境下では硫化反応は温度依存性が強く、たいていの合金は700~800°Cで極大値を示すものが多い。さらに高温になると硫化物は不安定となり、保護性の高い酸化物が形成されるようになるためである。

図2に各種ステンレス鋼、超合金の純H<sub>2</sub>S中での硫化速度を示す。比較的短時間の試験結果であり、多くの材料が、おおよそ直線則に従って腐食が進行している。腐食が進行し、皮膜が厚くなると、拡散律則となり放物線則に移行する場合が多い。

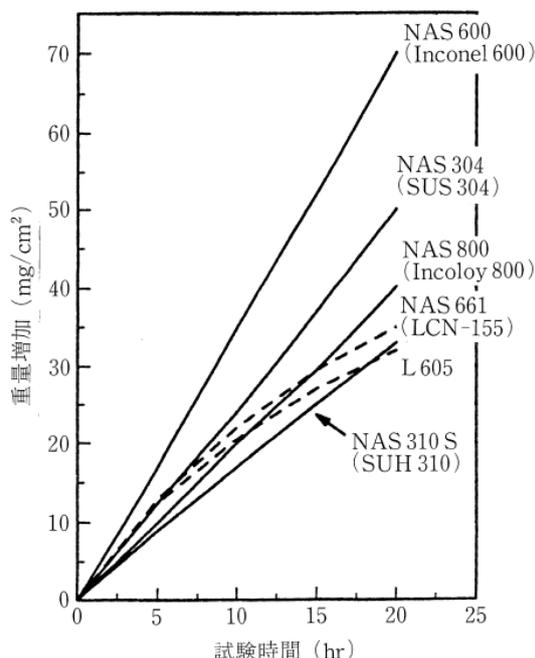


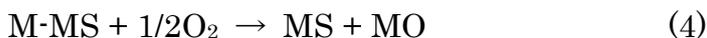
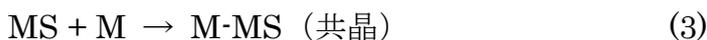
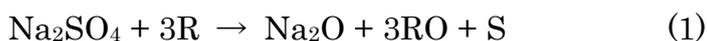
図1. ステンレス鋼および耐熱鋼の純H<sub>2</sub>S中での硫化挙動(600°C)<sup>1)</sup>

雰囲気中のS含有量が少ないときは、粒界に沿ってしばしば内部硫化物が生成されて異常酸化の原因となる。

損傷事例として、火力発電プラントで硫化が関係する腐食として石炭灰腐食とバナジウムアタックがあるが、それぞれ「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、ここではガスタービンの硫化腐食について、紹介しうる。

ガスタービンでの腐食は、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で代表される硫酸塩による高温腐食反応であり、750°C前後の比較的低温域でNiやCoの硫酸塩形成を伴うもの(タイプII)と、900°C前後で硫化物形成を伴うもの(タイプI)に大別され、それぞれ次のような腐食反応で示される。

タイプ I

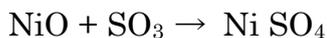


ここで、Rは還元剤(含、金属)、Mは金属である。いったん、この反応でMS(金属硫化物)が形成されると、その後、腐食成分の供給がなくてもO<sub>2</sub>が

存在すれば(2)、(3)式が繰り返され腐食は進行する。特にMがNiの場合、低融点のNi-Ni<sub>3</sub>S共晶(融点:645°C)が生成し、腐食は著しく加速される。

#### タイプII

ガス中にSO<sub>3</sub>濃度が高い条件下で、NaClとNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が存在(共晶温度:621°C)し、腐食が進行する。腐食形態は、孔食となることが多い。



#### 4. 対策

対策としては、耐硫化特性に優れた材料を選定する。あるいは表面に耐硫化特性に優れた材料を溶射などによりコーティングする方法等がある。耐硫化性改善に有効な元素はCr、Al、Siである。図2にFe-Cr、Ni-Cr、Co-Crの高温硫化に及ぼすCrの効果を示す。20%以上のCr添加で良好な耐硫化性が得られる。しかし、図3にFe-Cr系について示すが、酸化に比べると硫化速度は著しく速く、Crの硫化物でも保護性が低い。このことは、Cr単独添加では不十分で、第3、第4合金元素の添加が必要となる。

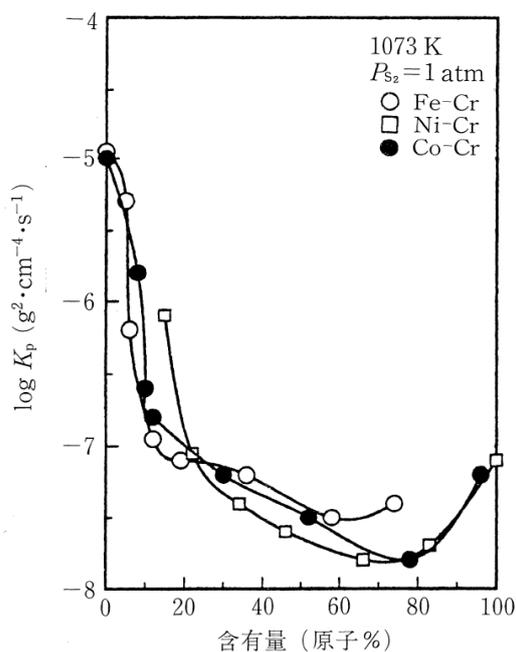


図2. Fe-Cr、Ni-Cr、Co-Crの高温硫化に及ぼすCrの効果<sup>1)</sup>

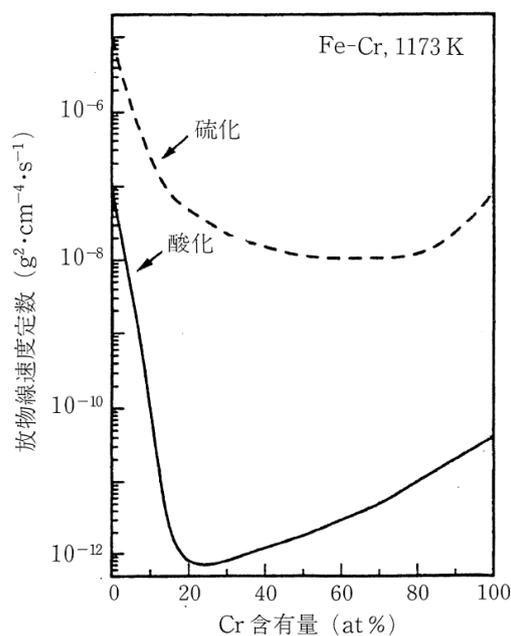
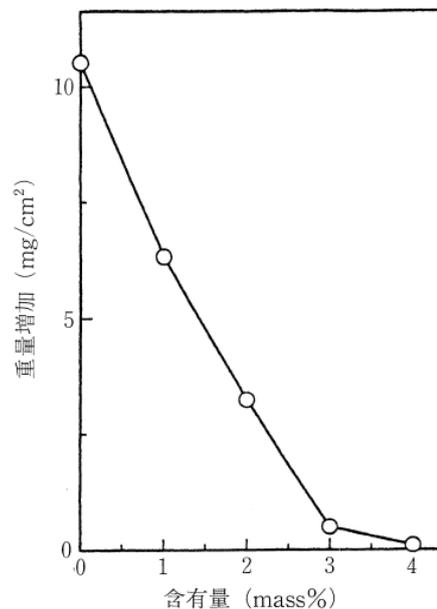


図3. Fe-Cr合金の酸化と硫化速度のCr含有量依存性<sup>1)</sup>

図4は、Fe-20Cr-32Niの硫化に及ぼすAlの効果を示す。4%以上のAl添加

で優れた耐硫化性が得られる。酸素が共存する場合、Al は優先的に緻密な酸化物を形成し、耐硫化性を著しく改善させる。さらに希土類元素を添加すると、希土類元素は高融点の硫化物を形成して、S のトラップとして働き、耐硫化性を向上させる。

図 4. Fe-20Cr-32Ni の硫化  
(純 H<sub>2</sub>S、600°C×20hr)に及ぼす Al の効果<sup>1)</sup>



## 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）
- 2) 最新・腐食事例解析と腐食診断法：石原忠雄監修、(株)テクノシステム発行（2008）