

## T-10 ハロゲン化腐食、高温ハロゲン腐食

### 1. 概要

HCl や Cl<sub>2</sub> に曝される鋼材では腐食生成物となる金属塩化物の蒸気圧が高いため、使用温度によっては腐食スケールが蒸発してしまい、保護皮膜として安定に存在できず、鋼材が腐食損傷を受けることがある。ガスの腐食性は HCl より Cl<sub>2</sub> のほうが高く大きい。Cl を含むガス中に酸素が共存する場合、ステンレス鋼のように Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜が鋼表面に均一生成するような材料は、ガスが Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 皮膜と反応して蒸気圧の高い CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> を生成するため、腐食が加速される。

### 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

ポリビニルモノマー分解炉、廃却炉、都市ごみ焼却炉等でしばしば遭遇する高温腐食である。Cl<sub>2</sub>、HCl などのハロゲンガスは腐食性が強く、たいていの金属、合金は激しく腐食される。腐食生成物である金属ハロゲン化物、例えば FeCl<sub>2</sub>、CrCl<sub>3</sub> は融点および沸点が低く、その上蒸気圧が高く揮発性に富み容易に昇華するため、遷移的存在で腐食を著しく促進させる。腐食生成物となる金属塩化物の融点、沸点を表 1 に、また蒸気圧を図 1 に示す。もう一つの特徴は、Cr や REM のような活性合金元素が容易にハロゲン化腐食を受けやすいことである。酸素と共存する場合は、さらに低融点で揮発性の高いオキシ塩化物 (CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) を生成する。また、KCl や NaCl が共存しているとより蒸気圧の高い錯化合物 (例えば Na<sub>3</sub>CrCl<sub>6</sub>、NaFeCl<sub>4</sub>) を生成し

表 1. 塩化物の融点および沸点<sup>1)</sup>

材 質	M.P. (°C)	B.P. (°C)
FeCl <sub>2</sub>	677	1012
FeCl <sub>3</sub>	308	315
CrCl <sub>2</sub>	815	1300
CrCl <sub>3</sub>	昇華	945
NiCl <sub>2</sub>	963	915
CoCl <sub>3</sub>	740	1053
MoCl <sub>4</sub>	317	410

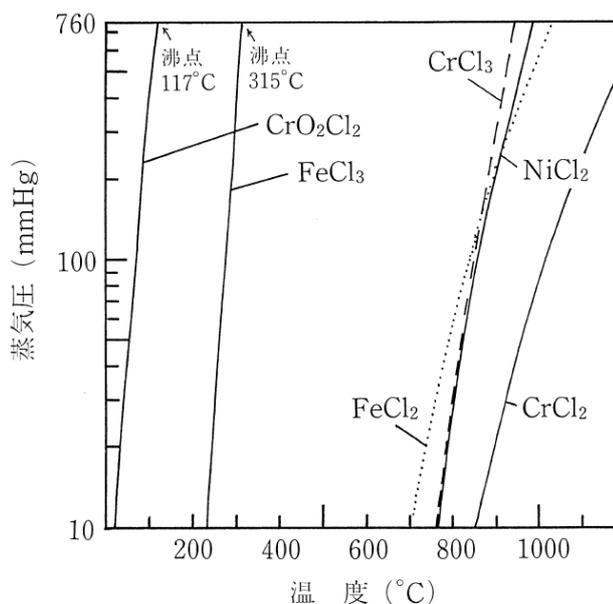


図 1. Fe、Cr、Ni 塩化物の蒸気圧<sup>1)</sup>

(ただし、Na<sub>3</sub>CrCl<sub>6</sub>、NaFeCl<sub>4</sub> を生成し

て腐食を促進する。HCl ガスも Cl<sub>2</sub> ガスと同様な挙動を示す。

#### 4. 損傷事例

損傷事例を表 2 に示すが、広範な化学プロセスでハロゲン腐食が生じている。

表 2. ハロゲン腐食が関与するプロセスの例<sup>2)</sup>

プロセス	温度範囲	腐食条件
鈹石の塩素化 ・ 貴金属, Ti や Zr の製造 塩素化装置	300 ~ 900℃	塩素
高温塩素化装置	< 500℃	塩素
塩化ビニルモノマーの製造 二塩化エチレン分解用チューブ	< 650℃	ハロゲン化物ガス
エチレンのオキシ塩素化 エチレンの塩素化 (二塩化エチレンの製造)	280 ~ 480℃	HCl, 空気, エチレン
酸化チタンの製造(塩素法) TiCl <sub>4</sub> 循環系の加熱用チューブ	> 900℃	酸素, 塩素
アルミニウム溶解 塩素吹き込みによる Mg の除去	< 850℃	Cl <sub>2</sub> , HCl, S などを含む 煙道ガス
ガラスファイバー製造 ・ 熱交換器	< 900℃	ハロゲン化物と硫化物を 含む煙道ガス
ごみ焼却 ・ プラスチックごみ焼却 ・ 燃料に混合して燃焼する廃棄物	< 850℃	塩素と硫黄を含む種々の 煙道ガス
ウランの精製 ヒドロフッ素化および フッ素化装置	600℃	HF, フッ素
燃料の改質 ヒドロフッ素化装置	650℃	フッ化物溶融塩 HF
核熱/太陽熱を熱源とした 熱化学法による水からの 水素 製造プラント	< 900℃	HCl
火力発電 ・ 石炭焼きボイラー ・ 重油焼きボイラー 加熱器支持部ガスタービン	< 950℃	HCl, 燃焼灰, 硫酸塩, 塩化物を含む燃焼ガス
流動床燃焼器 熱交換器用チューブ	850℃	石炭からの HCl, CaSO <sub>4</sub> , CaO(S, O, Cl)

#### 5. 対策

対策としては、適切な材料選定が求められる。表3に各種金属、合金の  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  ガス中での耐用温度を、図2に  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$  の高温塩素ガス中での腐食速度を示す。 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  はハロゲンガスに対してやや不活性であるのに対して、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$  は活性であり激しく腐食される。したがって  $\text{Ni}$  基超合金の耐用温度は高いが、ステンレスは  $350^\circ\text{C}$  以上で激しく腐食される。ハロゲン腐食は酸化や硫化を促進させる。酸化/硫化/塩化が同時に生じる環境での ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  塗布、 $5\%\text{O}_2\text{-}1.7\%\text{HCl-N}_2$  ガス雰囲気) での高温酸化試験の結果を図3に示す。ほとんどの合金が激しく酸化される。 $\text{Cr}$  は塩化で  $\text{Ni}$  は硫化でより激しく腐食されるからである。図3の結果では、 $\text{Si}$  含有ステンレス鋼  $\text{SUSXM15J1}$  や  $\text{SUS302B}$  は比較的良好な耐食性を有している。

表2. 金属および合金の塩素ガスおよび塩化水素ガス中での耐用温度<sup>1)</sup>

材 質	$\text{Cl}_2(^\circ\text{C})$	$\text{HCl}(^\circ\text{C})$
Ni	540	510
Inconel 600	540	480
Hastelloy B	540	450
Hastelloy C	510	450
Mg	450	—
Monel	430	230
SUS 316	340	430
SUS 304	310	400
Pt	260	1200
Cu	200	90
Carbon steel	200	260
Al	120	—

図2.  $\text{Cl}_2$  ガス中での  $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$  の腐食速度<sup>1)</sup>

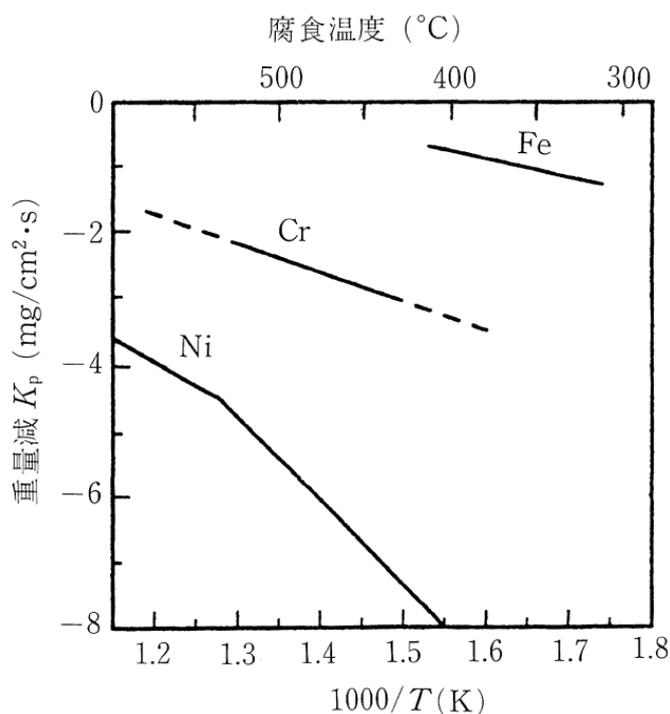
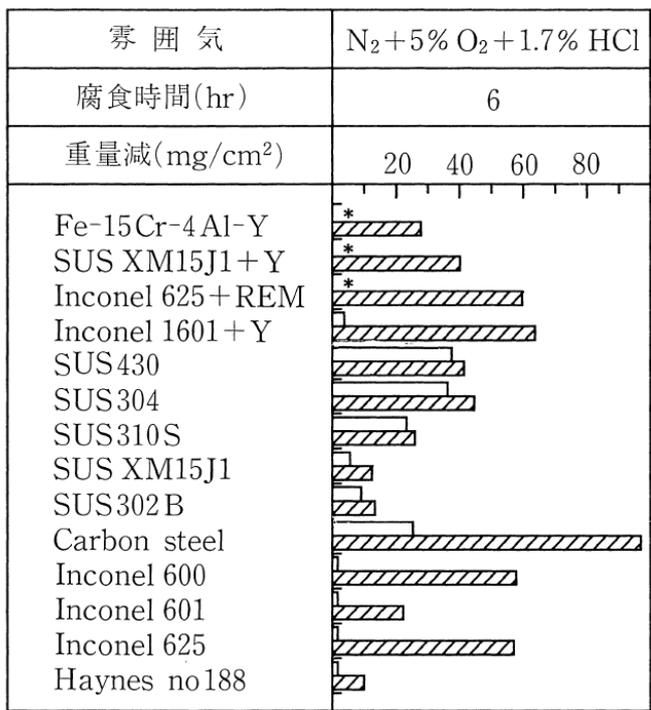
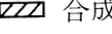


図3. Hot corrosion 試験結果 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 塗布、5%O<sub>2</sub>-1.7%HCl-N<sub>2</sub> ガス) <sup>1)</sup>



□ 合成灰塗布せず     合成灰塗布  
 合成灰：85% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+15% NaCl  
 \* 合成灰なしでは試験せず

6. 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）