

## 中分類 4 乾食 (Dry corrosion)

### 概要

金属が酸素、水蒸気（気体状態）、炭酸ガスなどの反応性気体との接触で直接反応し、金属表面に反応生成物（酸化物）の固体被膜を生成しながら金属が消耗する現象である。

### 対策

一定期間使用後、上記の検査、評価を実施し、破損の防止を行うことが必要。

中分類	損傷形態	対処方法		
	(モード)	検査	評価	対策
乾食	減肉、き裂 (水素浸食)	目視、肉厚 計測	減肉速度予測、余寿 命評価	判断基準を設けて、肉盛り 補修、き裂除去、部品の 交換、材質変更

### 1. 説明

乾食は、低温では反応速度が非常に遅く、実用上で問題となることが少ないが、高温環境で速やかに進み、実用上の不具合を生じるため、乾食は、高温腐食 (high temperature corrosion) や高温酸化ともいわれる。

液体状の水が関わる湿食 (wet corrosion) と乾食とでは、メカニズムが根本的に異なる。乾食と湿食の違いを下模式図に示す。

### 2. 乾食のメカニズム

例えば、図 1 に示すように鋼が酸素を含む高温の雰囲気中に曝された場合に、金属表面全体がアノード (anode) となり、鉄の酸化反応 ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) が進み、電子を放出しつつ鉄イオンが生成する。

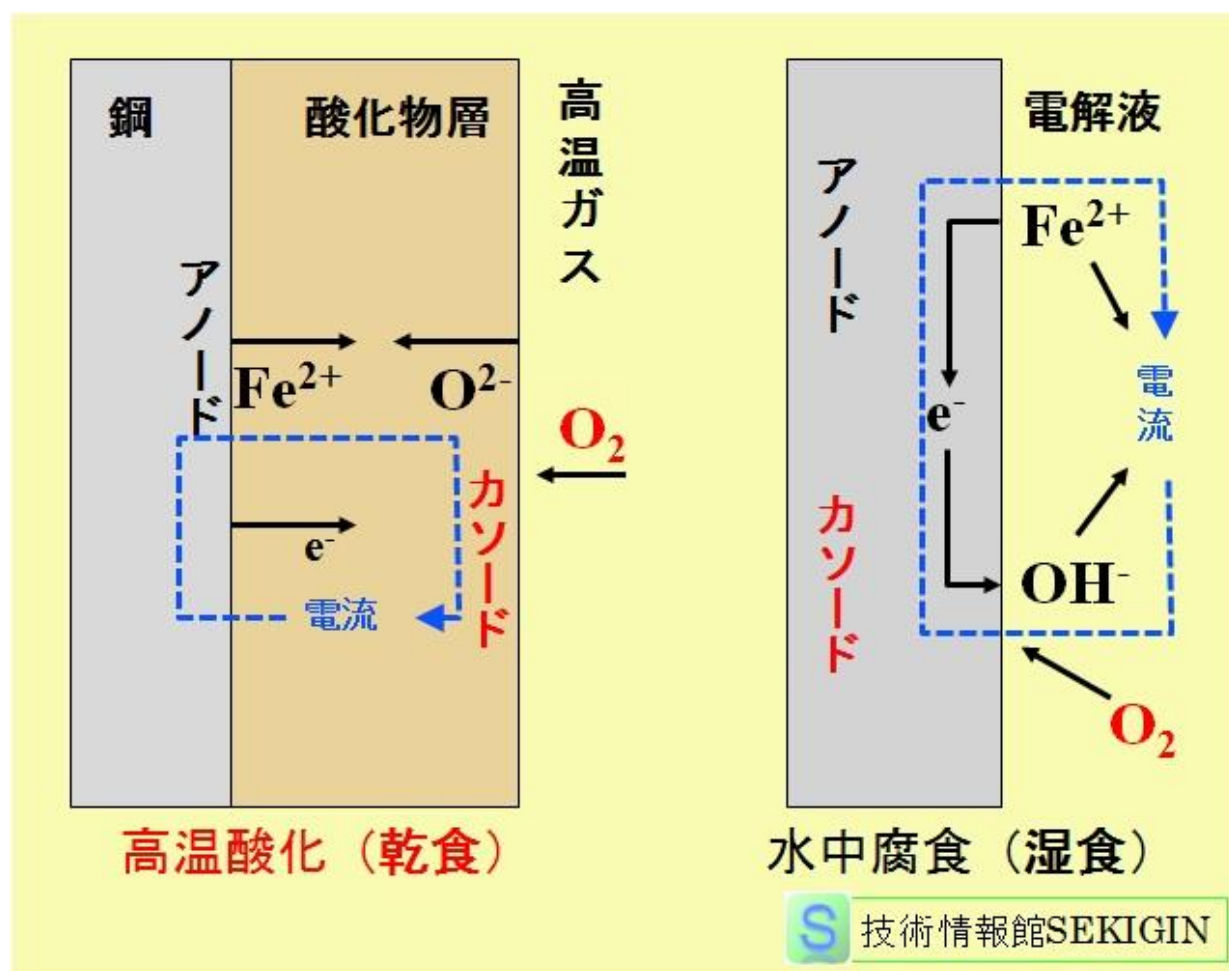
放出された電子と鉄イオンは、表面に生成した酸化物の層（格子欠陥を持ち、半導体的性質を有する。）の中を拡散 (diffusion) し、酸化物層の表面に形成したカソード (cathode) に移動する。

カソードでは、高温の酸素が電子を受け取る還元反応 ( $4\text{e}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ ) で酸素イオン ( $\text{O}^{2-}$ ) が生成する。酸素イオンは、金属表面に向かって酸化物層の内部を移動する。これにより、金属表面と酸化物層表面との間に電気回路が形成される。

酸化反応、還元反応とも直ちに進行するので、腐食速度に影響するのは、イオンサイズの大きい酸素イオンである。すなわち、乾食の速度は、酸素イオンの酸化物層（固体）内でのフィックの法則に従う拡散速度に依存する。

厳密には、酸化物皮膜が緻密な場合には固体内の拡散として扱えるが、皮膜の体積収縮などで微細な亀裂が発生すると物質の移動が容易になり、より早い速度で腐食することになる。

生成した酸化物層の内部構成は、鉄素地に近い方からウスタイト（ $\text{FeO}$ :570℃以上で生成）、マグネタイト（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）、ヘマタイト（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）と酸素濃度の異なる組成の酸化鉄（iron oxide）の層が形成され则认为られている。



### 3. 小分類

小分類には以下がある。

小分類	概要
高温酸化	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融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。
水蒸気酸化	高温の水蒸気により鋼が腐食する現象を水蒸気酸化と呼んでいる。ボイラの過熱器管、再熱器管、主蒸気管等で生じる。水蒸気酸化による主な障害は、水蒸気酸化スケールが剥離し、剥離したスケールが曲管部に堆積し、水蒸気の流路を阻害することである。水蒸気の流れが阻害されると、金属温度が上昇し、クリープ噴破、過熱墳破の原因となる。
浸炭酸化	ステンレス鋼では、浸炭によりクロム炭化物を析出するため、炭化物の近傍は Cr 欠乏層となり異常酸化を誘起する場合がある。
メタルダスティング	CO や炭化水素といったガス種を含む低酸素ポテンシャルかつ高炭素ポテンシャルの浸炭性ガス雰囲気で生じる。浸炭により炭化物が形成され、かつ炭化物はその後分解して黒鉛を生成しつつ、金属表面が減肉していく現象である。450～800℃の中温度域で生じ、しばしば、孔食を伴って進行する。
ハロゲン化腐食	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。
高温ハロゲン腐食	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。
硫化	硫酸塩還元細菌繁殖状況下で起きる腐食。すなわち、還元性環境（溶存酸素が無い／溶存酸素が消費された環境）において、生成した硫化鉄（FeS）により黒色を呈し、硫化水素臭

	<p>がする。大気中にさらすと、徐々に酸化が進み、硫化鉄が茶色の水酸化鉄に変化する。</p>
高温硫化	<p>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 <math>\text{SO}_2</math>、<math>\text{H}_2\text{S}</math> による硫化、あるいは <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> 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融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。</p>
高温硫化物腐食	<p><math>260^\circ\text{C}</math>以上 <math>\text{noH}_2\text{S}</math> 流体中の水素の存在は、高温硫化物腐食の過酷度を増大させる。一般的に硫化は水素化処理装置における高温循環系で全面腐食をもたらす。</p>
熔融塩腐食	<p>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。</p>
バナジウムアタック	<p>燃料灰腐食の一種。重油焚きボイラの過熱器管、再熱器管で生じる腐食現象で、燃料の油中に含まれるVに起因して、燃焼灰が溶融することで発生する加速酸化である。油灰腐食、重油灰腐食ともいわれるが、灰中に多量のバナジウム化合物を含むことに起因していることから、バナジウムアタックと通称よんでいる。石油精製プラントでも生じることがある。</p>
燃料灰腐食	<p>重油や石炭等の燃料を燃焼した時に生成される溶融灰による腐食を燃料灰腐食と呼び、油灰腐食（バナジウムアタック、T-12）や石炭灰腐食（T-55）等がある。</p>
石炭灰腐食	<p>燃料灰腐食の一種。石炭焚ボイラでの燃焼灰が過熱器管、再熱器管に付着堆積して生じる高温腐食である。石炭中のアルカリ（Na,K）、Fe および S によって燃焼灰中で形成されるアルカリ硫酸鉄の融点は <math>600^\circ\text{C}</math> 付近と低いため、高温部で溶融状態となり、熔融塩腐食が生じる。アルカリ硫酸鉄の融点以下および分解温度（<math>750^\circ\text{C}</math> 付近）以上では起こらない。</p>
黒液スメルト腐食	<p>パルプ工程で排出される廃液（黒液）を燃料として燃焼する黒液回収ボイラで生じる腐食現象を、黒液スメルト腐食とよぶ。</p>

高温塩化物塩腐食	金属表面における電気化学反応による 400～700℃以上の高温腐食環境で、減肉、鋭敏化が生じる。設備対象は、熔融塩プロセス、CSP(太陽熱発電)、蓄熱設備など全般に亘る。
高温炭酸塩腐食	金属表面における CO の電気化学的酸化反応による 400～700℃以上の高温腐食で、減肉、局部腐食、鋭敏化などを生じる。設備対象は、熔融塩プロセス、CSP(太陽熱発電)、蓄熱設備、燃料電池などに亘る。
水素浸食	鋼がネルソン線図上で使用限界を超えた条件下に長時間曝される場合に、水素が鋼中に侵入して結晶粒界でセメント(炭化物)と反応し、メタンガスの気泡を生成して粒界割れを発生する現象で、水素アタックとも言う。脆性的な破面を示す。

#### 【参考】

##### 酸化・還元 (oxidation-reduction)

酸化 ( oxidation ) とは、原子が電子を失うことであり、単体のときより電子密度が低くなった状態である。失った電子の数を正 ( + ) の酸化数とする。

還元 ( reduction ) とは、逆に電子を受け取ることで電子密度が高くなった状態である。受け取った電子の数を負 ( - ) の酸化数とする。

##### 酸化還元反応 (oxidation-reduction reaction)

反応物から生成物が生じる化学反応において、物質間で電子の授受のある反応である。酸化還元反応では、ある物質の酸化過程と他の物質の還元過程が並行して進行する。すなわち、一般にいうところの「酸化反応」と「還元反応」は、対象物質を見る立場で、現象の説明を容易にするために用いる便宜的な用語であり、それらを別個に扱うことはできない。

##### 電極 (electrode)

電気化学では、広義には金属などの電子伝導体の相と電解質溶液などのイオン伝導体の相とを含む少なくとも二つの相が直列に接触している系 (電極系ともいう)。狭義にはイオン伝導体に接触している電子伝導体の相。【JIS K 0213「分析化学用語 (電気化学部門) 」】

電極を示す名称には、カソード・アノード、正極 ( + 極 ) ・負極 ( - 極 ) , 陰極・陽極などの名称が使われている。特に、陰極・陽極の用語は、技術分野で示す意味が異なり、混乱した使用例が見られるので、注意が必要である。

なお、カソード (cathode) は還元反応を生じる電極、アノード (anode) は酸化反応を生じる電極をいう。

##### フィックの法則 (Fick's laws of diffusion)

気体、液体のみならず固体 (金属) にも適用できる物質の拡散に関する基本法則である。フィックの法則には第 1 法則と第 2 法則がある。

フィックの第 1 法則 : “拡散束 (流束 ; flux) は、濃度勾配に比例する”と表現される法則で、定

常状態拡散（濃度が時間で変わらない）で適用される。

拡散係数を  $D$  , 位置  $x$  での濃度  $c$  とした時, 拡散束  $J$  は,

$$J = - D \text{ grad } c \text{ あるいは } J = - D (dc/dx)$$

で与えられる。

フィックの第 2 法則 ; 実際の拡散で見られる濃度が時間に関して変わる非定常状態拡散に適用される。拡散係数  $D$  が定数のとき, 濃度  $c$  の時間変化は,

$$\partial c / \partial t = - \text{div } J = D \nabla^2 c \text{ あるいは } \partial c / \partial t = D (\partial^2 c / \partial x^2)$$

で与えられる。

酸化鉄 (iron oxide)

酸化鉄には, 鉄の酸化数と結晶構造により複数存在する。

安定, 及び準安定の化合物には, 二価鉄の  $\text{FeO}$  (酸化鉄 (II) , ウスタイト, Wüstite ) , 二価鉄と酸化鉄の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (酸化鉄 (II, III) , 四酸化三鉄, 四三酸化鉄, マグネタイト, magnetite , 磁鉄鉱) がある。

三価鉄の酸化物には, 結晶構造の違う  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$  酸化鉄 (III) , ヘマタイト, hematite , 赤鉄鉱) ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\beta$  酸化鉄 (III) ) ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$  酸化鉄 (III) , マグヘマイト, maghemite , 磁赤鉄鉱) ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\epsilon$  酸化鉄 (III) ) などがある。