UDC 661.96.012-03: 620.193
620.193.5: 661.471+661.937
669.15'24'26-194.3

ヨウ素と酸素を含む高温ガス (第2段階反応環境) に対する 25 Cr-20 Ni 系鋼の耐食性*

福 塚 敏 夫**, 下 郡 一 利**, 佐 藤 広 士**上 窪 文 生**

**株式会社神戸製鋼所中央研究所

Corrosion Resistance of 25 Cr-20 Ni Steels in High Temperature Gases Composed of Iodine and Oxygen (Environment of the 2nd Stage Reaction)*

Toshio Fukuzuka**, Kazutoshi Shimogori**, Hiroshi Satoh**,
and Fumio Kamikubo**

**Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.

The corrosion resistances of Fe-Cr-Ni alloys in high temperature gases composed of iodine and oxygen have been investigated in order to develop the construction materials for the second stage reaction of the magnesium-iodine thermochemical cycle. The results obtained are summarised as follows; (1) The corrosion of Fe-Cr-Ni alloys is appreciably accelerated by coexistence of I_2 and O_2 gases. (2) Cr is the most predominant alloying element that improves the corrosion resistance of Fe-Cr-Ni alloys, and this beneficial effect of Cr is considered to be related to the formation of the protective layer of chromium oxide. (3) The corrosion resistance of 25 Cr-20 Ni steel, which has been selected as the most practical material, can be improved by the alloying of small amounts of Si+Al, Y or Ca. For example, the tendency toward uneven attack of 25 Cr-20 Ni steel was appreciably reduced. The effect of such alloying elements may be attributed to the characteristics of protective layer improved. (4) The addition of H_2O vapor (up to 10 vol. %) to the gas mixture of I_2 and O_2 and the deposit of $Mg(IO_3)_2$ on the metal surface have little influence on the depression of the corrosion resistances of 25 Cr-20 Ni steels.

1. ま え が き

熱化学法による水素製造プロセスの一つとして、マグネシウム-ヨウ素サイクルが通産省工業技術院のサンシャイン計画の一環として研究されている。このサイクル各段の構成・基礎反応式、化学工学的物質移動及び研究実施機関については第1報¹⁾で述べられているとおりである。この報告は第2段階反応に対する装置用金属材料の

研究結果であるが、第2段階反応に対する材料研究としては、第2報²⁾で報告されているように、当初2年間三菱重工業(株)広島研究所が市販の金属材料と無機材料を対象として実施しており、この第3報はそれに引続き(株)神戸製鋼所中央研究所が金属材料に限定して別の観点から実施した研究結果である。第2段階反応は次式で表わされるように、ヨウ素酸マグネシウム $Mg(IO_3)_2$ (固体) の熱分解反応であり

反応生成物として MgO (固体) と I_2 (気体) 及び O_2 (気体) が生ずる。(1) 式には示されていないが、反応原物質の $Mg(IO_3)_2$ には結晶水が含まれる可能性もあり、その場合には気相中に水蒸気が混在することになる。このように第2段階反応装置の使用環境は固体と気体が共

* マグネシウム-ヨウ素サイクルによる熱化学的水素製造法の装置材料研究 (第3報) (Study on Construction Materials for the Magnesium-Iodine Cycle of Thermochemical Hydrogen Production Process (Part 3))

一部を第27回腐食防食討論会で発表(東京・全共連ビル)

** 〒651 神戸市中央区脇浜町 1-3-18 (1-3-18, Wakinohama-cho, Chuo-ku, Kobe, 651 Japan)

Table 1 Chemical compositions of tested materials.

No.	Material (Nominal Composition)	Chemical Composition (%)									
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	Other(s)	Fe
1	Fe-15Cr	0.016	0.20	0.20	0.005	0.005	—	15.54	—	—	Bal.
2	Fe-15Cr-25Ni	0.014	0.13	0.25	0.005	0.005	27.56	16.13	—	—	Bal.
3	Fe-15Cr-50Ni	0.013	0.21	0.20	0.003	0.002	52.48	14.96	—	—	Bal.
4	Fe-15Cr-75Ni	0.011	0.18	0.20	0.005	0.001	72.53	16.14	—	—	Bal.
5	Fe-23Cr	0.016	0.15	0.20	0.005	0.005	—	21.61	—	—	Bal.
6	Fe-23Cr-25Ni	0.018	0.24	0.20	0.005	0.005	26.82	22.56	—	—	Bal.
7	Fe-23Cr-50Ni	0.013	0.32	0.19	0.005	0.005	50.36	22.02	—	—	Bal.
8	Fe-30Cr	0.021	0.18	0.24	0.005	0.005	—	30.49	—	—	Bal.
9	Fe-30Cr-25Ni	0.020	0.16	0.17	0.005	0.005	24.84	26.35	—	—	Bal.
10	Fe-30Cr-50Ni	0.029	0.12	0.20	0.003	0.002	50.01	29.71	—	—	Bal.
11	Fe-50Ni	0.027	0.047	0.20	0.002	0.001	50.37	—	—	—	Bal.
12	Ni-15Cr	0.010	0.13	0.21	0.003	0.008	Bal.	15.07	—	—	—
13	Ni-23Cr	0.018	0.039	0.21	0.003	0.001	Bal.	23.91	—	—	—
14	Ni-30Cr	0.024	0.064	0.20	0.003	0.001	Bal.	28.60	—	—	—
15	Ni-50Cr	0.036	0.077	0.21	0.003	0.002	Bal.	46.56	—	—	—
16	Ni-17Cr-17Mo-5Fe-4W (Hastelloy C)	0.002	0.15	0.18	0.009	0.004	Bal.	17.57	—	Mo16.4 W3.73	5.22
17	Fe-25Cr-20Ni (SUS 310 S)	0.019	0.60	0.50	0.011	0.005	20.08	24.66	—	—	Bal.
18	Fe-25Cr-20Ni-Si	0.018	1.82	0.53	0.010	0.005	19.95	24.50	—	—	Bal.
19	Fe-25Cr-20Ni-Al	0.019	0.56	0.45	0.012	0.005	21.10	24.76	2.87	—	Bal.
20	Fe-25Cr-20Ni-Si-Al	0.016	1.05	0.50	0.011	0.005	20.12	24.68	1.07	—	Bal.
21	Fe-25Cr-20Ni-Y	0.026	0.54	0.49	0.019	0.005	20.73	24.64	—	Y0.24	Bal.
22	Fe-25Cr-20Ni-Ca	0.016	0.55	0.49	0.008	0.005	20.63	24.66	—	Ca0.018	Bal.
23	Fe-25Cr-20Ni-Nb	0.019	0.61	0.53	0.013	0.007	20.18	24.93	—	Nb0.91	Bal.
24	Fe-25Cr-20Ni-N	0.017	0.61	0.56	0.010	0.005	20.12	24.44	—	N0.35	Bal.

存する条件であるが、腐食現象としては高温ガス腐食が大きな問題になると考えられ、装置材料には高温のヨウ素と酸素との混合ガスに対する耐食性が要求される。従来、ハロゲン系ガス環境での高温腐食に関しては、塩素ガス雰囲気を対象とした研究例は比較的多く見られる^{3),4)}が、ヨウ素ガスを扱ったものは数少なく⁵⁾、金属材料の耐食性に関する知見も非常に乏しいように思われる。

著者らは、この第2段反応に適合する耐食性金属装置材料を開発するため、ヨウ素と酸素を含む 600~700°C の高温ガス中において、主として Fe-Cr-Ni 系合金及びこれらに微量元素を添加した合金の耐食性を検討し、結果として、Si+Al, Y, Ca 等の合金元素を微量添加した 25Cr-20Ni 系鋼が有望であるとの結論を得た。本報はそれらの研究結果をまとめたものである。

2. 実験方法

2.1 供試材と試験片

供試した材料の種類と化学組成を Table 1 に示す。

まず No. 1~15 は、基本合金成分である Cr 及び Ni の効果を調べるため各々の含有量を変えた Fe-Cr-Ni 系合金である。No. 16, 17 は各々代表的な市販 Ni 基合金 (Hastelloy C) 及びオーステナイトステンレス鋼 (SUS 310 S) であり、比較材として供試した。No. 18~24 は第一次試験で選定された 25Cr-20Ni 鋼 (SUS 310 S 相当) に耐食性の改善をはかるため各種合金元素を微量添加した材料である。

各材料とも実験室規模で約 20 kg のインゴットを溶製し、No. 15 を除いて熱間鍛造を行い 30³×50⁷×500¹ の大きさにした。次いで所定の熱処理 (No. 1, 5, 8 は焼なまし; 850°C AC, 他は固溶化: 1050°C WQ) を施した後機械加工により 3³×20×40 mm の短冊状試験片を作製した。No. 15 についてはインゴットから直接機械加工により試験片を採取した。試験片表面はすべて #400 エメリ紙で湿式研磨仕上げを行い、アセトンで脱脂した後供試した。

Fig. 1 Schematic diagram of test apparatus for high temperature corrosion in iodine-containing gas mixtures.

2.2 腐食試験

腐食試験に用いた装置の概略を Fig. 1 に模式的に示す。

電気環状炉内に内径 87 mm、長さ約 650 mm の石英管（試験管）を設け、試験片を石英製ホルダにのせて装入了。試験ガス供給系にはガスボンベ (O_2 及び Ar)、加湿器及び I_2 ガス発生器を配した。水蒸気及び I_2 ガスは、各々セパラルフラスコに水及び固体 I_2 を入れ、マントルヒータで加熱して発生させ、試験ガス中の濃度は加熱温度を一定とする蒸気圧コントロールにより調節した。石英試験管内温度が所定値 (600, 650, 700°C) に達したところで試験ガス（混合ガス）を 30 cc/min (at 25°C) の流量で連続的に管内に導入した。試験ガスは $I_2 + O_2$ の混合ガス ($I_2/O_2 = 2/5$, モル比) を主体にしたが、いずれか 1 成分を Ar で置換した試験も実施した。又、気相中の水分量は最高 10 vol. % とした。試験管を出た排ガスは I_2 を回収除去した後大気中に放出された。すなわち管内のガス圧（全圧）は約 1 気圧であった。なお、加湿器からヨウ素発生器、試験管及びヨウ素トラップまでのガラス配管にはリボンヒータを巻き付け、その温度を約 150°C に保ち、水及びヨウ素が凝縮するのを防止した。試験時間は 48~192 h とし、連続加熱による恒温試験を主として行ったが、熱サイクルを付与した断続加熱試験もあわせて行った。また、試験前に試験片表面に $Mg(IO_3)_2$ を付着させた状態（アセトン法で約 20 mg/cm² の $Mg(IO_3)_2$ を塗布した。）における実験も実施した。所定時間経過後、試験ガスの供給を停止し、次いで Ar ガスで試験管内ガスをパージした後、室温まで炉冷して試験片を取り出した。試験片の評価としては、表面に生成したスケールを沸騰した 18% NaOH+3% $KMnO_4$ 混合溶液中で除去した後秤量し、重量減から平均腐食速度を算出するとともに、一部の材料については、断面ミクロ組織の観察及び X 線回折、EPMA によ

Fig. 2 Effect of gas composition on average corrosion rates of some Fe-Cr-Ni alloys (600°C×120 h).

るスケールの解析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 I_2 と O_2 の混合ガス中における Fe-Cr-Ni 系合金の高温腐食挙動

数種の Fe-Cr-Ni 系合金の腐食速度に及ぼす混合ガス組成の影響を Fig. 2 に示す。いずれの合金についても、腐食速度は Ar+ O_2 混合ガス中では極めて小さかったが、 I_2 +Ar 混合ガス中では腐食速度が Ar+ O_2 中で

Fig. 3 Results of electron-probe microanalysis for surface scale on Fe-15Cr alloy specimen exposed to a gas mixture of I_2 and O_2 ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio) at 600°C for 120 h.

の値の数倍となり、さらに I_2+O_2 混合ガス中では急激に増大した。このように I_2 ガス中に O_2 が混在すると金属材料の腐食が著しく促進されることが判明した。

Fig. 3 は、 600°C の I_2+O_2 混合ガス中において Fe-15Cr 合金表面に生成したスケールを EPMA により解析した結果である。このスケールは、X線回折試験結果を考えあわせると、 Fe_2O_3 -rich な外層部と Cr_2O_3 -rich な内層部の二重構造になっており、またスケール中にはヨウ化物が存在しないことが認められた。このような傾向は Cr 含有量の多い合金についても同様に認められたが、Cr 含有量が多くなるにつれて外層部の Fe_2O_3 層が薄くなるという特徴が見られた。Cr 酸化物が高温酸化や高温腐食の抑制に有効であることはよく知られているが、 I_2 を含むガス中においても同様の保護効果を有することが判明するとともに、この環境中では Cr_2O_3 層を通して鉄が優先的に腐食していく様子がうかがわれた。

一般に、金属材料がハロゲンガス系雰囲気において厳しい高温腐食をうけるのは、ハロゲン化物が昇華し易いこと、及びハロゲン化物中に原子空孔が多くハロゲンイオンが拡散し易いことなどによるものとされている⁹⁾。金属ヨウ化物として FeI_2 、 CrI_2 及び NiI_2 の諸物性を調べたところ⁷⁾、いずれも融点が低く、本試験条件の温度域では金属酸化物に比べ極めて不安定であることが分かった。前述のようにスケール中にはヨウ化物の存在は

Fig. 4 Average corrosion rates and tendency toward uneven attack of various materials in a gas mixture of I_2 and O_2 ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio, $600^\circ\text{C} \times 120$ h).

認められなかったが、これは腐食の進行過程においては遷移的にヨウ化物が形成されるものの直ちに酸化物に変化したり、あるいは昇華したものと推定された。

3.2 Fe-Cr-Ni 系合金の耐食性に及ぼす Cr 及び Ni 含有量の影響

600°C の I_2+O_2 混合ガス中における Fe-Cr-Ni 系合金及び比較材としての市販合金の平均腐食速度と腐食の不均一化傾向の相対比較を Fig. 4 に示す。

この図から、Fe-Cr-Ni 系合金については、概して高 Cr-高 Ni になるほど平均腐食速度は小さいものの、Ni 含有量を多くすると不均一な腐食をうける傾向は大きくなることが認められた。また比較材の中では、ハステロイ C のように平均腐食速度は 0.06 mm/y と小さいが孔食状の不均一な腐食を起こしたのものもあった。

Fig. 4 に示したデータから、Fe-Cr 二元合金の平均腐食速度と Cr 含有量の関係をみると、平均腐食速度は Cr 含有量の増加につれて著しく減少しており、Cr が耐食性に大きく寄与する成分元素であることがわかる。このような傾向は、Croll ら⁸⁾が 1000°C の O_2 ガス中において Fe-Cr-Ni 系合金の耐酸化性挙動を調べた結果と比較的良好一致しており、Cr の効果は前述のように保護性の Cr 酸化物層の形成に起因しているものと考えられる。同様に Fig. 4 のデータから Fe-Cr-Ni 合金

Fig. 5 Average corrosion rates of 25 Cr-20 Ni steels containing various alloying elements in a gas mixture of I_2 , O_2 and H_2O ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio, H_2O : 10 vol%, $650^\circ C \times 96$ h).

の平均腐食速度に及ぼす Ni 含有量の影響をみると、Ni 含有量の影響は Cr レベルにより異なった傾向が認められた。すなわち Cr レベルが 15% 及び 23% では、Ni を 25% 添加することにより腐食速度は大きく減少したが、それ以上に添加してもあまり変化しなかった。これに対し Cr レベルが 30% では、Ni 含有量の影響はほとんど認められなかった。このことから Ni は Cr 量が比較的低レベルの合金に添加した場合に耐食性改善効果を発揮するが、25% 以上の Ni 添加はさほど効果がなく、また前述のように高 Ni 化は不均一な腐食を助長するため、Ni 添加量としては約 25% 程度までに抑えるべきであると判断された。

Fig. 4 に示した材料の中では、Ni-50 Cr 合金が平均腐食速度及び不均一腐食の傾向ともに小さく、高耐食性材料であることがわかったが、この材料は通常鋳造材であり、従って板材への加工が困難なこと、遠送管としてもその製作費が高いことなどから、装置材料としては実用性に限界がある。そこで、Fe-Cr-Ni 系合金の中から、前述の Cr, Ni 含有量の影響及び加工性、溶接性等の諸特性を考慮して、耐食性は Ni-50 Cr 合金より多少劣るものの、より実用性の高い材料として SUS310 S 相当の 25 Cr-20 Ni 鋼をとりあげた。25 Cr-20 Ni 鋼自体

Fig. 6 Surface appearance of 25 Cr-20 Ni steel specimens after corrosion test in a gas mixture of I_2 , O_2 and H_2O ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio, H_2O : 10 vol%, $650^\circ C \times 96$ h, after descaling).

の耐食性は Fig. 4 に示したとおり、装置材料として未だ十分なものではないので、以下に述べるように微量元素を添加して耐食性の改善を図った。

3.3 25 Cr-20 Ni 鋼の耐食性に及ぼす合金元素微量添加の影響

各種合金元素を微量添加した 25 Cr-20 Ni 系鋼の、 $650^\circ C$ の $I_2+O_2+H_2O$ 混合ガス (H_2O 10 vol %) 中における平均腐食速度を Fig. 5 に示す。まず Nb(1%) 及び N(0.3%) の添加は耐食性改善効果が全くなく、むしろ腐食速度を増加させた。Si 及び Al (いずれも 2%) を各々単独で添加した場合は標準材と比較して腐食速度はあまり変らなかったが、両者を複合添加 (1% Si+1% Al) すると腐食速度が減少し、耐食性を向上させる効果のあることが認められた。一方、Y 及び Ca については、極く微量 (Y 0.2%, Ca 0.02%) の添加により腐食速度は Si と Al の複合添加の場合と同程度に減少し、耐食性改善に効果的であることがわかった。

Fig. 6 に、各種 25 Cr-20 Ni 系鋼腐食試験片の試験後 (脱スケール後) の表面状況を示す。標準材 25 Cr-20 Ni には孔食状の腐食が見られ、Nb や N 添加鋼はそのような不均一腐食の程度が激しくなっていた。Si 添加鋼は標準材とほぼ同様であったが、Al, Si+Al, Y 及び Ca 添加鋼は比較的均一な腐食状況を呈していた。すなわち 25 Cr-20 Ni 系鋼の耐食性は、概して不均一腐食の傾向が小さくなるほど腐食速度も減少するようであり、相関性があると思われた。

次に各種 25 Cr-20 Ni 系鋼試験片の腐食試験後 (脱スケール前) の断面ミクロ組織を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 Cross-sectional microstructures of 25 Cr-20 Ni steel specimens after corrosion test in a gas mixture of I_2 , O_2 and H_2O ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio, H_2O : 10 vol%, $650^\circ C \times 96$ h).

標準材及び Si 添加鋼では、組織的には通常のオーステナイト粒が見られるが、試験片表面部に $30 \sim 40 \mu$ 程度の厚いスケール層がやや凹凸状に生成しており、前述のように不均一な腐食を起こしていることがうかがわれる。Nb や N 添加鋼はオーステナイト粒が微細化しており、表面スケールも薄くなっている。また Nb 添加鋼には明らかに孔食状の腐食が見られる。Al 添加鋼 (Si との複合添加鋼を含む) では、細長く伸展したフェライト相が黒色に観察されるが、表面スケールは標準材に比べて薄く、しかもより均一に生成しており、腐食が均一化していることがうかがわれる。Y 及び Ca 添加鋼については、Ca 添加鋼はほぼ標準材と同様のオーステナイト組織を呈しているが、Y 添加鋼では粒内に細かい粒状の Y 化合物が分散して析出している。しかし、いずれも表面スケールは比較的均一に生成しており、Al 添加鋼と同様に腐食が均一化していることが認められる。

Si+Al, Y 及び Ca 添加鋼試験片表面のスケールには、X線回折及び EPMA による解析の結果、Si, Al, Y 及び Ca は同定されなかったが、内層部の Cr 酸化物層が標準材と比較してより均一に形成されていることが認められた。このことから、Si+Al, Y や Ca の添加により 25 Cr-20 Ni 鋼の耐食性が改善されるのは、保護性の Cr 酸化物層がより緻密かつ均一に形成され、結果的に腐食の不均一化傾向が小さくなることによるものと推定される。

3.4 改良型 25 Cr-20 Ni 系鋼の耐食性に及ぼす環境側諸因子の影響

25 Cr-20 Ni 鋼標準材及び Si+Al, Y 又は Ca を添加した 25 Cr-20 Ni 系鋼 (以下改良型 25 Cr-20 Ni 系鋼と呼ぶ) の耐食性に及ぼす温度の影響を Fig. 8 に示す。各材料とも総じて温度が高くなるほど平均腐食速度が増大し、特に $650^\circ C$ までと比べ $700^\circ C$ で急に腐食

Fig. 8 Influence of temperature on average corrosion rates of some 25 Cr-20 Ni steels in a gas mixture of I_2 , O_2 and H_2O ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio, H_2O : 10 vol%, $T^\circ C \times 96$ h).

速度が大きくなる傾向がみられたが、いずれの温度においても改良型 25 Cr-20 Ni 系鋼は標準材より小さな腐食速度を示した。

Fig. 9 は、標準材及び改良型 25 Cr-20 Ni 系鋼の平均腐食速度の経時変化を示す。いずれの鋼種についても、平均腐食速度は時間の経過とともに次第に減少する傾向が得られた。これは恒温連続試験の場合、材料表面に形

Fig. 9 Time-dependence of average corrosion rates of some 25 Cr-20 Ni steels in a gas mixture of I_2 , O_2 and H_2O ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio, H_2O : 10 vol%, $650^\circ C$).

Table 2 Influence of thermal cycle on average corrosion rates of some 25 Cr-20 Ni steels in a gas mixture of I_2 , O_2 and H_2O ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio, H_2O : 10 vol %).

Specimen	Average Corrosion Rate (mm/y)	
	Isothermal ⁽¹⁾	Intermittent ⁽²⁾
25Cr-20Ni	0.20	0.33
25Cr-20Ni-Y	0.09	0.12
25Cr-20Ni-Ca	0.12	0.19
25Cr-20Ni-Si-Al	0.12	0.16

(1) $650^\circ C \times 96$ h

(2) $(650^\circ C \times 8$ h $\rightarrow$ Furnace Cooling (16 h) to R.T.) $\times 12$ times

成される保護性の Cr 酸化物スケールの成長につれてスケール中の金属イオン及びガス成分の拡散が次第に抑制されるようになり、その結果腐食速度が経時的に漸減するためと考えられる。

Table 2 に、断続加熱により試験片に熱サイクルが加わった場合の平均腐食速度を、恒温試験結果の値と比較して示す。いずれも恒温連続試験より断続加熱試験の方が平均腐食速度はやや大きくなったが、その増加の程度は約 1.3~1.6 倍と比較的小さい値であった。一般に熱

Fig. 10 Influence of H_2O content in gas mixture of I_2 and O_2 on average corrosion rates of some 25 Cr-20 Ni steels ($I_2/O_2=2/5$ in molar ratio, $650^\circ C \times 96$ h).

サイクルが付与されると、金属表面の保護性スケールに機械的な脱落等が生じ素地金属への保護能力が低下することにより耐食性、耐酸化性が劣化することが知られているが、本試験では、熱サイクルを加えた試験片表面の様相は熱サイクルを加えない場合と比較して大きな差はなく、保護性スケールの脱落等も見られなかった。このことから、本試験で、熱サイクルによって腐食速度がわずかに増大したのは、保護性スケールの脱落等によるものではなく、むしろ熱サイクルによって保護性スケールに微小な割れなどの欠陥が発生し、それを通して素地の腐食が促進されたことによるものと思われる。

Fig. 10 は、腐食速度に及ぼすガス中の水分量の影響を示す。標準材のように、水分添加により腐食速度が減少する傾向を示す場合もあったが、総体的には水分量の影響は非常に小さいものと判断された。

Table 3 は、25 Cr-20 Ni 系鋼の耐食性に及ぼす $Mg(IO_3)_2$ 付着の影響を示す。 $Mg(IO_3)_2$ は試験前に試験片表面にアセトン法により約 20 mg/cm^2 付着させ供試した。標準材、改良型鋼いずれについても、 $Mg(IO_3)_2$ 付着による顕著な影響は認められなかった。金属灰付着による高温腐食加速現象としては、ボイラなどにおけるバナジウムアタックや廃棄物焼却プラントにおけるアルカリ塩化物誘起高温腐食などがあり、金属材料は異常に

Table 3 Influence of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ deposit on average corrosion rates of some 25 Cr-20 Ni steels in a gas mixture of I_2 , O_2 and H_2O ($\text{I}_2/\text{O}_2=2/5$ in molar ratio, H_2O : 10 vol%, $650^\circ\text{C}\times 96$ h).

Specimen	Average Corrosion Rate (mm/y)	
	Mg (IO_3) ₂ deposit	
	No	Yes ⁽¹⁾
25Cr-20Ni	0.20	0.18
25Cr-20Ni-Y	0.09	0.09
25Cr-20Ni-Ca	0.12	0.13
25Cr-20Ni-Si-Al	0.12	0.10

(1) About 20 mg/cm² of $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ was deposited on the surface of specimen before test by acetone method.

激しい腐食を被むことが知られている。これらの腐食現象では、金属表面に付着した灰が金属表面で低融点化合物を形成し、その中の腐食性ガスイオンの拡散速度が速いこと等により苛酷な腐食をもたらすとされている。 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ の場合は、金属表面で前述の (1) 式によって単に熱分解し、 $\text{MgO}(\text{S})$ と $\text{I}_2(\text{g})$ 及び $\text{O}_2(\text{g})$ を生ずるだけで Mg-Me-O 系 (Me: 金属) 低融点化合物も知られておらず、従って腐食速度にほとんど影響を及ぼさなかったものと考えられる。

以上の結果から、改良型 25 Cr-20 Ni 系鋼はマグネシウム-ヨウ素サイクルの第 2 段反応環境中で、耐食装置材料として十分使用できる性能を有することが明らかとなった。改良型 25 Cr-20 Ni 系鋼について強いて耐食性の序列をつけると、① Y 添加鋼、② Si+Al 添加鋼、③ Ca 添加鋼の順となり、Y 添加鋼の耐食性が多少優れているように思われる。またこれら改良型鋼種の機械的性質、溶接性、造管性等を別途検討した結果、通常の SUS 310 S 鋼とほぼ同等の特性を有していることがわかった。

4. ま と め

マグネシウム-ヨウ素サイクルによる熱化学法水素製造プロセスの第 2 段反応装置用金属材料の開発を目的として、 I_2 と O_2 を含む高温ガス中で主として Fe-Cr-Ni 系合金の耐食性について検討した。得られた結果は次のように要約される。

(1) I_2 と O_2 が共存する高温ガス中において Fe-Cr-Ni 系合金の腐食は著しく加速される。

(2) Fe-Cr-Ni 系合金の耐食性に寄与する合金成分としては Cr が最も支配的であり、これは保護性の Cr

酸化物層の生成と関連しているものと考えられる。一方 Ni は、Cr レベルが比較的低い場合は 25% までの添加は耐食性に寄与するが、それ以上の高 Ni 化はむしろ不均一な腐食を増長させる傾向がある。又 Cr レベルが高い場合は Ni の添加量は耐食性に影響しない。結局、25% Cr をベースとした場合 Ni は 20~25% 程度に抑えるべきである。

(3) 実用的な材料のベースとして選定された 25 Cr-20 Ni 鋼 (SUS 310 S 相当) の耐食性は、Si+Al, Y 又は Ca の添加により改善される。これは、保護性の Cr 酸化物層の性状が改善され、結果的に腐食の不均一化傾向が抑制されるため耐食性が向上するものと思われる。又これらの添加元素の中では Y が多少優れているように思われる。

(4) Si+Al, Y 又は Ca を添加した改良型 25 Cr-20 Ni 系鋼の腐食速度は温度の上昇とともに増大し、特に 700°C で急に増大する。恒温連続試験においては腐食速度は経時的に減少する。また、熱サイクルが付与されると腐食速度は多少増加する傾向にあるが、その程度は比較的小さい。

(5) 改良型 25 Cr-20 Ni 系鋼の腐食速度に対し、ガス中の水分は 10 vol% までほとんど影響を及ぼさない。また金属表面への $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ の付着も顕著な影響を与えない。

最後に、本研究は通産省工業技術院のサンシャイン計画委託開発研究として実施したものであることを付記する。

(Received July 8, 1982)

文 献

- 1) 佐々木英次, 神田幸雄, 今井庸二, 梶野秀夫: 防食技術, **31**, 691 (1982).
- 2) 山崎 章, 長谷川繁夫, 志田 恵, 梶野秀夫: 防食技術, **31**, 699 (1982).
- 3) E. Ruedl, C. De Asmundis & F. Coeh-Porisini: *Werkstoffe u. Korrosion*, **28**, 827 (1977).
- 4) F. Gesmundo, C. De Asmundis, F. Coeh-Porisini & E. Ruedl: *Br. Corr. J.*, **15**, No. 1, 15 (1980).
- 5) V. I. Ginzburg & O. I. Kabakova: *Zashchita Metallov*, **5**, No. 6, 627 (1969).
- 6) 崎山和孝, 伊東義尚: 第 25 回腐食防食シンポジウム資料, p. 41 (1979).
- 7) 日本化学会編: 化学便覧基礎編, 改訂 2 版, p. 123~4 丸善 (1975).
- 8) J. E. Croll & G. R. Wallwork: *Oxidation of Metals*, **4**, 121 (1972).