Ar-SO₂ 雰囲気中における鉄-ニッケル合金の高温腐食

中井 弘* 奥畑孝浩** 岡田 健**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 11 (1987), pp. 1045-1053

High Temperature Corrosion of Some Fe-Ni Alloys in Ar-SO₂ Atmosphere

Hiroshi Nakai*, Takahiro Okuhata** and Ken Okada**

The corrosion of Fe-Ni alloys containing up to 40 mass%Ni at 873-1073 K under mainly 10⁴ Pa SO₂ partial pressure was studied by thermogravimetry, X-ray diffraction, SEM, and EPMA. The effect of pre-oxidation on the corrosion of the alloys was also determined.

The addition of Ni caused significant deterioration in the corrosion resistance of these alloys. The linear and parabolic rate constants obtained at given SO₂ partial pressures increased with the nickel content.

The decreased corrosion resistance was related to the formation of nickel sulfide and the increased transport of nickel ions through the scale.

The pre-oxidation treatment for the alloys yielded a remarkable decrease in corrosion rates and sulfide content in the scales was low during the subsequent corrosion in SO₂.

(Received May 6, 1987)

Keywords: elevated-temperature corrosion, iron-nickel alloys, sulfur dioxide gas, pre-oxidation, nickel sulfide

I. 緒 言

SO₂ 雰囲気中における高温腐食のような酸化と硫化が同時に起こる系での腐食の反応挙動は一般に複雑であるので、その詳細な研究は主として純金属⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾についてなされおり合金についての研究は少なく、Fe-Cr⁽⁶⁾、Co-Cr⁽⁷⁾、Ni-Cr⁽⁸⁾⁽⁹⁾、Fe-Al⁽¹⁰⁾等に関するものがあるだけである。

酸化以外にも硫化も起こる腐食環境においては、耐熱合金の基本成分として知られている Co, Ni などでは硫化物と金属との共晶温度⁽¹¹⁾ (Fe-FeS 系は 1258 K, Co-CoS 系は 1153 K, Ni-NiS 系は 918 K) が低く、そのため鉄基合金が実用に際しては有効である。

Fe-Ni 合金は、酸化と硫化が同時に起こる環境においても優れた耐食性が期待できる、Fe-Ni-Cr 系合金の基本合金である。同合金は耐酸化性⁽¹²⁾ (とくに FeO の生成抑制) が比較的優れていることが報告されている。しかし、酸化と硫化の同時に起こる環境においては、純鉄⁽¹³⁾、純ニッケル⁽¹⁴⁾ の腐食挙動から類推して耐食性は期待できない。しかし同合金を対象にした、SO₂ 中での腐食挙動に関する系統的な調査は無い。

そこで Ni 濃度 1~40 mass% の各種 Fe-Ni 合金の Ar-SO₂ 混合雰囲気における高温腐食の反応挙動、すなわち腐

食の動力学、被膜構造について検討を行い、同合金の耐高温腐食性について明らかにした。

また、純鉄、純ニッケルに関する研究結果から⁽¹⁰⁾⁽¹⁴⁾、前酸化処理により外層被膜中のカチオンの拡散能を低下させることによって硫化物の生成を抑制できることが結論されているので、その結果についても検討を加えた。

II. 実 験 方 法

腐食試験片は、Table 1 に示した組成の板厚 1.0 mm の各種 Fe-Ni 合金を 10×15 mm² の方形に切り出し使用した。これらの試験片は 1223 K で 86.4 ks 真空焼鈍後、エメリー紙研磨および、バブ研磨後、アセトンで脱脂、乾燥後、腐食実験に供した。腐食試験に用いた装置、方法等は前報⁽¹⁵⁾ とほぼ同様である。すなわち、試料を石英製懸垂棒でストレインゲージより吊し、試料の質量増加を自動

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

Designation	C	Si	Mn	P	S	Ni	Fe	Sol. Al	T.N
Fe-1%Ni	0.006	<0.005	0.003	—	0.0004	1.00	bal.	0.003	0.0027
Fe-2%Ni	0.006	<0.005	0.003	—	0.0003	2.00	bal.	0.003	0.0026
Fe-5%Ni	0.009	<0.005	0.002	—	0.0003	4.80	bal.	0.003	0.0025
Fe-10%Ni	0.006	0.005	0.007	—	0.0006	8.10	91.90	<0.003	0.0062
Fe-20%Ni	0.006	0.007	0.016	—	0.0003	20.24	79.79	<0.003	0.0026
Fe-40%Ni	0.003	0.005	0.009	—	0.0004	36.37	63.20	<0.003	0.0012

* 早稲田大学理工学部材料工学科 (Department of Materials Science & Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学大学院理工学研究科 (Graduate Student, Waseda University, Tokyo)

記録した。腐食雰囲気は Ar と SO_2 を所定の流量比で混合し、各種温度条件下で実験を行った。使用した Ar は市販のアルゴン (99.99%) を、 SO_2 は市販の SO_2 (99.98%) をそれぞれ、塩化カルシウムと五酸化リンで脱水して使用した。これらのガスをそれぞれの流量計によって調節し、すべての実験において全流量が $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ となるようにし、反応管内へ導入した。反応の開始は、あらかじめ反応管内を雰囲気ガスで置換しておき、つぎに反応管のところで加熱炉を上昇させることによった。反応の終了は炉を反応管の下方に下げることににより、そのあと雰囲気ガスを Ar 置換した。反応ガスは SO_2 分圧 10^4 Pa 以下で、特に硫化物の生成が顕著であった純鉄⁽¹⁾、純ニッケル⁽³⁾に関する結果に基づき、腐食雰囲気は主として 10^4 Pa SO_2 を用いた。腐食温度は、Ni-NiS 系共晶温度、Fe-FeO-FeS 系の共晶温度 (1198 K) を考慮して 1173 K 以下、1073 K、そして、973 K、さらに純ニッケルに関する結果で最も腐食量の大であった 1123 K とした。

前酸化処理は、大気圧酸素素中で行い、反応管内を、Ar で置換後、所定の SO_2 分圧下で腐食試験を行った。この時、冷却中に起こる可能性のある、前酸化生成物の剥離を防止するため、これらの操作を連続的に実施できるようにした。前酸化時間は 0.6~3.6 ks の範囲で行い、前酸化量がその後の、 SO_2 腐食に対していかなる影響をおよぼすのかを調べた。

腐食後の試料は表面のマクロ観察の後、X 線ディフラクトメータによって腐食生成物の同定を行ったほかエポキシ樹脂で固定し、被膜面に対し直角に切断し、同断面を、SEM および EPMA を用いて生成物に対する調査を行った。

III. 結果および考察

1. Fe-O-S 系および Ni-O-S 系の状態図

Fig.1 は 1073 K における Fe および Ni に関する熱力学

Fig.1 Isothermal phase-stability diagrams for the Fe-S-O & Ni-S-O system at 1073 K.

Fig.2 Scaling kinetics of some Fe-Ni alloys at 1073 K in 10^4 Pa SO_2 .

の平衡状態図である。図中に示した印は主に使用した SO_2 分圧で平衡論的に求められる酸素および硫黄分圧を示している。この腐食条件では Fe と Ni は酸化物 (Fe_3O_4 , NiO) が唯一の安定相であることがわかる。前報⁽¹⁴⁾にも示した通り、Ni は Fe と同様に⁽¹⁾、 SO_2 による腐食で硫化物生成が顕著に認められる。

Ni の被膜構造は、単純ではないが、主として被膜の金属側に硫化物 Ni_3S_2 の生成が認められ、外側は NiO で覆われていた (腐食条件は 1073 K, 10^4 Pa の SO_2 分圧)。

2. 腐食反応

(1) 腐食の動力学と被膜構造

Fe-Ni 合金の SO_2 分圧 10^4 Pa における腐食の動力学を、

Fig.3 Variation of the linear rate constants at 1073 K in 10^4 Pa SO₂ with Ni concentration in Fe-Ni alloys.

Fig.4 Variation of the parabolic rate constants at 1073 K in 10^4 Pa SO₂ with Ni concentration in Fe-Ni alloys.

Fig.5 Cross-sectional micrographs and SK_a images of the scales formed on Fe-Ni alloys at 1073 K for 7.2 ks in 10^4 Pa SO₂.

- (a) Fe-5%Ni alloy
- (b) Fe-10%Ni alloy
- (c) Fe-20%Ni alloy
- (d) Fe-40%Ni alloy (scale of inner part)

Fig.6 Scaling kinetics of Fe-Ni alloys at 1073 K in various SO_2 partial pressures.

Fig.7 Cross-sectional micrographs and K_α images of Fe, Ni and O in the scale formed on Fe-Ni alloys for 7.2 ks at 1073 K in 10^5 Pa O_2 . (a) Fe-5%Ni alloy, (b) Fe-40%Ni alloy.

Fig.2に示す．ここでは Fe-40%Ni 合金をのぞいて Fe のそれとはほぼ類似している．しかも、この図から Fe-Ni 合金は概ね放物線則に従って、被膜成長することが認められる．同程度の SO₂ 分圧における純鉄の腐食の動力学は、反応初期にわずかに直線則に従う過程に続いて放物線則、さらに腐食速度が減少し異なる速度定数を有する放物線則、すなわち直線則過程 → 第 1 次放物線則過程 → 第 2 次放物線則過程という複雑な、被膜成長挙動を示す⁽¹⁾と言われている．本実験では低ニッケル合金系では、これと類似の傾向を有するが直線則過程は反応初期において若干認められるに留った(本条件の場合、各速度則を有する時間が短く、図中では明瞭に示されていないが、さらに低い SO₂ 分圧では時間的に長く明瞭に現われる)．その後 2 段階の放物線則過程に従うスケール成長を示唆する傾向が得られた．

一方、低温度、とくに 873 K では、直線則に従う腐食の進行が顕著であった．Fig.3 に各 Fe-Ni 合金の直線速度定数を示した．直線則過程は Ni 含有量の増加に対して指数関数的に大幅な腐食速度の増大が示された．とくにこれは Ni 濃度による腐食生成物の差異に起因すると考えられる．すなわち、本実験で用いた Fe-Ni 合金で生じた腐食生成物は、後述するように、Ni 濃度が 1~20% までの合金と 40%Ni を含有する合金とで異なり、後者は、Ni 主体の化合物(NiO と Ni₃S₂ の混合組織構造)であり、鉄化合物(FeO, Fe₃O₄, FeS)の生成は、合金濃度に比べて少ない傾向が示された．すなわち 40%Ni を、含有する Fe-Ni 合金では純 Ni での、腐食挙動に類似した傾向を有するものと考えられる．なお、Ni 濃度の増加とともに直線則に従う被膜成長過程は見出し難くなるが、これは、Fe への Ni の添加により酸化物、硫化物の同時生成に対応すると考えられる第 1 次放物線則過程への移行を速めるためである．

Fig.2 から得られる放物線速度定数を Ni 濃度に対して示したものが Fig.4 である．1~10%Ni の低 Ni 合金でも、20%Ni 含有 Fe-Ni 合金のいずれの場合においても大幅な変化は認められず、40%Ni 含有合金において急激に増加する傾向が見出されただけである．

被膜構造は、第 1 次放物線則過程、に対して塊状に近い硫化物の生成を伴う酸化物の生成が、一方第 2 次放物線則過程に対応して酸化物の生成が見出された．

すなわち、Fe に対する Ni の添加は 20% 程度までならば鉄の耐食性の大きな悪化を促さず、40% の含有において著しい耐食性の低下の様相が見出されている．これは、Fe への Ni の添加による被膜中の、鉄カチオン拡散能が Ni イオンの拡散能と相俟って増加する傾向を示唆した．一方、被膜表面における腐食反応から、被膜中のカチオン拡散へと律速過程の移行の促進に Ni が影響するものと考えられる．

Fig.5 は 1073 K SO₂ 分圧 10⁴ Pa の腐食条件下で得られた被膜の断面を示しており、2 次電子線像と、X 線像(硫黄の分布図)である．Ni 濃度の増加にともなって、各種 Fe-Ni 合金で外部被膜中の硫化物の生成量に減少している傾向が見られる．また純鉄の場合に反応初期過程で形成される特徴的なラメラ構造は 5%Ni においても多少その傾向を残しているにとどまり、Ni が 10% 以上含まれる Fe-Ni 合金では認められなかった．これらの被膜構造と腐食の動力学は、比較的良好な対応を示しており、腐食速度の増加すなわち被膜表面へのカチオンフラックスの促進がはたらき、純鉄における様な連続的な硫化物の生成⁽¹⁾が抑制される傾向が見出された．なお Fe-Ni 合金では外部被膜への Ni の拡散は無視出来ず、硫化物は FeS と Ni₃S₂ である．しかし Ni は合金/被膜界面付近に富化している

Fig.8 Scanning electron micrographs of the external surface of the scale formed on Fe-Ni alloys in the same condition as in Fig.7.
(a) Fe-5%Ni alloy, (b) Fe-40%Ni alloy.

ことが EPMA により認められた。この傾向は高 Ni 合金ほど顕著であるもののスケール外方への拡散も促されるため、鉄硫化物からニッケル硫化物へと生成硫化物に変化を

示したものと考えられる。

Fig.6 に Fe-5%Ni 合金および Fe-40%Ni 合金について、腐食の動力学の、 SO_2 分圧依存性を示す。Fe-5%Ni

Fig.9 Scaling kinetics of Fe-Ni alloys, pre-oxidized for 3.6 ks at 1073 K in 10^5 Pa O_2 at 1073 K in various SO_2 partial pressures.

(a) Fe-5%Ni alloy, (b) Fe-40%Ni alloy.

Fig.10 Cross-sectional micrographs and K_α on Fe-Ni alloys, pre-oxidized for 3.6 ks at SO_2 . (a) Fe-5%Ni alloy, (b) Fe-40%Ni alloy

合金では、 10^4 Pa の SO₂ 分圧下では反応初期における直線則過程は短時間であるが、SO₂ 分圧の低下に伴ってこの過程が長くなる傾向が示された。また、Fe-40%Ni 合金では、純 Ni のそれと類似した傾向と言える。

Fe-Ni 合金の SO₂ による高温腐食で形成される被膜は、上述したように、特に合金/被膜界面で Ni 元素の濃化が EPMA による分析から認められ、この合金/スケール界面の Ni 化合物層の生成が、カチオンの外方拡散を増加したと考えられる。しかしながら X 線回折の結果からは NiO あるいは (Fe, Ni)O などの複酸化物は検出されず、これは、ニッケルの硫化反応を、起こしたことに起因すると思われる。このニッケルの反応が Fe の硫化をも促したため腐食速度は大きく変化せず、ある程度、鉄の酸化、硫化を増加する挙動を呈したものと考えられる。しかし、40%Ni 含有の Fe-Ni 合金においては、Ni の硫化が Fe の酸化、硫化反応とは比較にならない程大きく進むため腐食速度が大幅に増加し、従って他の合金と異なり直線則過程が長くなる様相を呈した。したがって硫化物の生成が促進され、急激な硫黄消費を生じると同時に酸化反応も激しく進んだものと考えられる。

3. 前酸化処理による硫化物生成の抑制

鉄硫化物 (Fe_{1-x}S) は鉄イオンの大きな拡散能⁽¹⁶⁾を持つことおよび Fe-FeS 系で 1261 K に共晶温度があること等のため耐食性の観点から非常に有害な生成物である。ニッケル硫化物に関しても同様のことが考えられ、Ni-Ni₃S₂ 系融点の低さから考えて、鉄の場合以上に有害である。また、前述までの鉄基 Fe-Ni 合金では、鉄、ニッケル両硫化物の生成は確認されており、耐高温腐食性の低さは純鉄以上であることが見出された。すなわち、その主たる要因は、硫化物の生成であると言える。したがって、本 Fe-Ni 合金でも、硫化物の生成を抑制することが必要である。

前酸化処理はこれまで Ni⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ および Co⁽¹⁹⁾ について、報告されており、そのあとの SO₂ による腐食に対して大きな、腐食の抑制効果が認められている。これは、酸化物中におけるカチオンの拡散能⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ が著しく小さく、したがって、酸化物層が、カチオンの拡散に対する障壁となり、被膜/ガス界面での硫黄活量の、相対的な上昇を抑制し、それが硫化物生成の抑制ひいては腐食速度の低下を促したものと考察している。また、純鉄の場合⁽¹⁰⁾ 前酸化処理後、SO₂ 腐食を行った場合について知見が述べられてい

images of Fe, Ni, O and S in the scales formed
1073 K in 10^5 Pa O₂ for 7.2 ks at 1073 K in 10^4 Pa

るが、そこでは、反応は放物線則に従い、酸化物生成が主たる反応であるものの、X線回折結果からは硫化物の生成も認められ、また腐食速度は減少するものの前出のNi, Coなどに見られた様な多大な耐硫化効果はないとされている。

(1) Fe-Ni 合金の前酸化生成物

前酸化生成物が効果的であるためには、拡散能が低く素地と良好な密着性を有することなどが考えられる。Fe-Ni 合金における前酸化生成物の表面はX線回折の結果からグスタイト(FeO)の生成は少なくマグネタイト(Fe_3O_4)とヘマタイト(Fe_2O_3)が同定された。EPMAによる濃度分布の測定からも合金/被膜界面においてNi富化層が認められ、Niが保護的性質をもつ被膜NiOを形成していると考えられる。このようなNi富化層の一例を示したのがFig.7であり、被膜断面の2次電子像とFe, Ni, Oの特性X線像を示している。酸化被膜は、比較的薄いですが、Niが優先的に酸化している様子がわかる。またNi濃度の影響としては、Fe-5%Ni合金では酸化被膜の厚さに局部的な差異が認められ、高いNi合金ではその均一性が増加している。Fig.8はFig.7と同じ条件で、前酸化処理を施した試料の被膜の表面状態である。酸化後の試料表面は、概ね(a)で示した様な均一粒径を有する酸化物で覆われる傾向であるが、(b)(c)で示す様に局部的に酸化が進行する場合、ブレイクアウェイのハクリを呈する場合を伴う酸化挙動も同一表面内で見出された。このような傾向は高Ni合金ほど、酸化時間の長い程著しい。また、ブレイクアウェイはNi酸化物層の外側で生じる傾向も見られた。

(2) 前酸化処理後の SO_2 による腐食のカイネティクスと被膜構造

Fig.9はFe-5%、40%Ni合金で、3.6 ksの前酸化処理

後の各 SO_2 分圧下での腐食の動力学を示している。ここで縦軸は3.6 ksの前酸化による質量増加を示すが、前出の局部的酸化の進行に起因してか若干のパラッキがある。同合金で前酸化処理を施さない場合、腐食速度に SO_2 分圧依存性の傾向を見出したが、この前酸化処理を施すことによりその傾向は減少し、その放物線速度定数は $2.03 \times 10^{-14} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度であった。この値は前出の前酸化処理を施さない場合より大きく減少している。

前酸化処理後の SO_2 による腐食量は少なく、腐食被膜の構造は単層であるが、X線回折の結果から硫化物の存在はほとんどなく、 Fe_3O_4 と、前酸化過程で生成したものが還元されず局部的に残留したと思われる Fe_2O_3 およびNiOの存在が認められた。

Fig.10には、前酸化処理後、7.2 ks, SO_2 腐食で得られた、被膜断面の2次電子線像と各元素の分布状態を示した。被膜はそのほとんどが酸化物であるが、局部的な硫黄の内方への拡散を示唆する様子もわずかに見出された。これは、腐食時間が延長されれば、硫黄の内方への拡散も考えられる現象であると言える。

(3) 前酸化時間依存性

Fig.11はFe-5%Niおよび40%Ni合金の 10^4 Pa SO_2 分圧における腐食の動力学に及ぼす前酸化処理時間の影響を示している。この場合、0.6 ksの前酸化処理では十分な効果を示さないが、1.8 ks以上の前酸化処理を施した場合、ほぼ同一の腐食速度(約 $2.03 \times 10^{-14} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)を有し、前酸化処理時間は1.8 ks程度でも効果的であるといえる。また、前出の前酸化処理を施さない場合の動力学と比べてみると、高Ni合金程、本処理の効果は明らかであり、その一例をFig.12に示した。同図に示される差異は、Fe-5%Ni合金の場合、前酸化により形成された酸化物が主と

Fig.11 Scaling kinetics of Fe-Ni alloys at 1073 K in 10^4 Pa SO_2 for various pre-oxidation times.

(a) Fe-5%Ni alloy, (b) Fe-40%Ni alloy.

Fig.12 Scaling kinetics of Fe-Ni alloys, pre-oxidized for 3.6 ks at 1073 K in 10⁵ Pa O₂ at 1073 K in 10⁴ Pa SO₂.

して鉄酸化物で、Fe-40%Ni合金において形成した酸化物が、鉄酸化物とニッケル酸化物との両方であり、前者がより大きい拡散能を有した結果、SO₂による酸化物の成長も40%Niより大となったものに帰因すると考えられる。

IV. 結 言

1073 Kを中心に、973~1173 Kの温度範囲で、腐食雰囲気はSO₂分圧10⁴ Paを中心としてFe-Ni合金の腐食挙動を調べ、さらに硫化物生成の抑制という目的で前酸化処理を試みた。その結果は次のようである。

(1) Niの増加はSO₂雰囲気での合金の耐食性に悪影響を与える傾向にある。これは高Ni含有合金のNi硫化物の形成に関係する。

(2) 直線速度定数及放物線速度定数はNi含有量の増加に伴って増加した。これは、被膜中に生成されるNi硫化

物の増加に起因する。

(3) 前酸化処理を施した場合、その後のSO₂腐食による腐食量は大きく減少した。また、その時硫化物の生成はほとんど認められなかった。

文 献

- (1) T.Flatley and N.Birks: J. Iron Steel Inst., 209(1971), 523.
- (2) P.Singh and N.Birks: Oxid. Met., 12(1978), 22.
- (3) M.R.Wootton and N.Birks: Corros. Sci., 12(1972), 829.
- (4) C.Asmunds, F.Gesmurdo and C.Bottino: Oxid. Met., 14(1980), 351.
- (5) F.Gesmurdo, C.Asmunds and C.Bottino: Oxid. Met., 14(1980), 15.
- (6) P.Salisbury and N.Birks: J. Iron Steel Inst., 209(1971), 534.
- (7) P.Singh and N.Birks: Oxid. Met., 13(1979), 457.
- (8) M.R.Wootton and N.Birks: Corros. Sci., 15(1975), 1.
- (9) A.Arderson and P.Kofstad: Corros. Sci., 24(1984), 8.
- (10) 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三: 防食技術, 31(1982), 133.
- (11) T.Rosenqvist: J. Iron Steel Inst., 176(1954), 37.
- (12) 松野二三郎, 錦田俊一, 原田武男: 鉄と鋼, 67(1981), 11.
- (13) 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三: 防食技術, 30(1981), 396.
- (14) 中井 弘, 高沢寿佳: 日本金属学会誌, 40(1976), 466.
- (15) 中井 弘, 所 哲也, 岡田 健: 日本金属学会誌, 50(1986), 403.
- (16) R. H. Condit, R. R. Hobhins and C. E. Birchenall: Oxid. Met., 8(1974), 409.
- (17) P.Kofstad and G.Akesson: Oxid. Met., 12(1978), 57.
- (18) 中井 弘, 竹内秀明, 岡田 健: 早稲田大学理工学研究所報告, 117(1987), 42.
- (19) 中井 弘, 安宅英二, 三枝利有: 日本金属学会誌, 44(1980), 207.
- (20) W.K.Chen, M.L.Peterson and W.T.Reeves: Phys. Rev., 186(1969), 887.
- (21) A.Atkinson and R.I.Taylor: J. Mater. Sci., 13(1978), 427.