熔融 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ によるステンレス鋼および Cr-Mo 鋼の高温腐食の電気化学的研究*

沼田 博雄** 山之内直次*** 布村 恵治***
田村 学*** 松島 巖*** 春山 志郎**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 4 (1987), pp. 342-349

Electrochemical Study of Hot Corrosion of Stainless Steels and Cr-Mo Steel in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Melt

Hiroo Numata**, Naotsugu Yamanouchi***, Keiji Nunomura***,
Manabu Tamura***, Iwao Matsushima*** and Shiro Haruyama**

Corrosion of iron, nickel, chromium, stainless steels and Cr-Mo alloy in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt has been studied with the electrochemical polarization technique at 923 and 973 K under $\text{SO}_2\text{-O}_2\text{-CO}_2$ atmosphere. The rate of corrosion estimated from polarization resistance was consistent with that obtained from mass loss. With the increase in chromium content of the alloys, the rate of corrosion decreases shifting the corrosion potential to anodic direction. This behavior was well explained by the superposition of the partial anodic and cathodic polarization curves. The partial cathodic reaction is the cathodic reduction of ferric ion in the melt, which was independent of the composition of the alloys. The anodic polarization curves exhibit a passive region. Both the currents at the peak and the passive state decrease with the increase in chromium content of the alloys. Therefore, high chromium alloys are highly corrosion resistant in molten sulfate. The result is well consistent with that obtained by Salt-coating test.

(Received September 29, 1986)

Keywords: electrochemical study, hot corrosion, alkali ferric sulfate, polarization resistance method, stainless steel, chromium-molybdenum steel, polarization measurement, effect of chromium content

I. 緒 言

近年、火力発電用および汎用ボイラの燃料は、省資源対策により石炭あるいは微粉炭と重油の混合燃料が使用されている。現在、過熱器管材料としてステンレス鋼あるいはCr-Mo 鋼が使われているが、過熱器管表面に燃焼灰分である‘White layer’と呼ばれる層が付着し著しい高温腐食をひき起こしている⁽¹⁾。この型の腐食については、これまで実環境を模擬した条件での腐食灰塗布試験、バーナーリグ試験が行なわれ⁽²⁾、合金元素のCrが耐食性改善に効果があることが示された。

熔融塩における金属の腐食は、Rahmel, Janz, Rapp および筆者ら⁽³⁾により、水溶液におけると同様電気化学的測定による解析が有効であることが明らかにされた。しか

し、アルカリ鉄硫酸塩における電気化学的測定は実験的困難さのため比較的測定例が少ない⁽⁴⁾。本研究では、アルカリ鉄硫酸塩による各種過熱器管材料の腐食について、電気化学的測定を行い、分極抵抗法による腐食速度の推定法の検討を行い、さらに合金元素のCrの耐食性への影響を考察した。

II. 実 験 方 法

1. 電気化学測定

(1) 電解浴の調製

本研究では、燃焼灰分の主成分であるアルカリ鉄硫酸塩を電解浴として用いた。浴の組成は $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3=3:3:2$ (モル分率比)であり、次に示す方法で合成した。通常、アルカリ硫酸浴への Fe_2O_3 の溶解速度は遅

** 東京工業大学工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

*** 日本鋼管株式会社中央研究所(Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., Kawasaki)

* 1985年10月 日本金属学会新潟大会に発表

いため、アルカリピロ硫酸塩と Fe_2O_3 を熱処理する手法が用いられる。

(1) 特級 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ および Fe_2O_3 を所定量秤量後、粉碎、混合を 2 時間行う。(2) 混合塩(約 $6 \times 10^{-5} \text{ m}^3$) をアルミナタンマン管に入れ、十分な SO_2 ガス流通下、573~673 K で反応を完了させ、溶解する。昇温時、混合塩は、(1a) および (1b) 式の反応で SO_3 ガスを生じ、共存する Fe_2O_3 と反応し、アルカリ鉄硫酸塩となる。

(3) 混合塩はピロ硫酸塩の分解反応およびアルカリ鉄硫酸塩の生成反応を完了させるため、所定温度で 1 晩保持した。(4) 本実験では混合ガス(流量比: SO_2 ; 0.01, O_2 ; 0.02, CO_2 ; 0.15, N_2 ; 0.79) を CaCl_2 , P_2O_5 塔を通し、乾燥して測定セルに送り、雰囲気を調整した。

(2) 電極の作製

試料極として Table 1 に示す化学組成を持った熱間圧延板から機械加工により Fig. 1 に示す形状のものを作製した。電極表面はエメリー紙で 1500 番まで研磨した。電極の枝の部分($\phi 1.5 \text{ mm}$)は熔融塩の浸透を防ぐため、熔融パイレックス管を融着させ、アルミナ管に挿入し、その管同士のすきまにジルコニアセメントを充填した。試料極は、電解浴に浸せき前にメタノールで超音波洗滌を行った。参照極としてはムライト一端閉管(外径 $6 \times 10^{-3} \text{ m}$)中の Ag_2SO_4 (0.1 m.f.)-($\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ の熔融塩中に Ag 線を浸せきしたものを用いた。本文中の電位は全て Ag/Ag^+

(0.1) 電極電位基準で示す。対極は $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times t 0.5 \text{ mm}$ の白金板に $\phi 1 \text{ mm}$ の白金線を接続し、これをアルミナ管に挿入し、すきまをジルコニアセメントで被覆したものを用いた。

測定セルは、Fig. 2 に示すように、内径 41 mm、高さ 53 mm のアルミナルツボ(日本化学陶業, SSA-H)で、電気炉心管の中央に設置した。分極特性の測定は電極系を電解液に浸せき後、腐食電位の測定を行い、電位の安定を確認後行った。

(3) 電気化学的測定

(a) 分極曲線

分極曲線の測定は電位走査法により行った。測定装置は関数発生器(興和電業, FG-101), ポテンショスタット(日厚計測, NPGS-303)および X-Y レコーダー(理研電子, F-42)により構成し、電位走査速度 $1 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ で電流-電位曲線を記録した。

(b) 分極抵抗法による腐食速度の推定

電気化学的分極抵抗法に基づく腐食速度の推定では、式(2)に示す Stern, Geary の式⁽⁵⁾を用いて、電流-電位曲線の腐食電位近傍の直線部分の勾配 $(\Delta E / \Delta i)_{E_{\text{cor}}}$ から腐食速度 i_{cor} を算出する。すなわち

$$R_p = (\Delta E / \Delta i)_{E_{\text{cor}}} = K / i_{\text{cor}} \quad (2)$$

ここで、 R_p : 分極抵抗, K : 材料、温度および反応の種類によって決まる定数である。 K の値は系の種類によって大きく異なっているが、多くの系において式(2)は良く成立していることが西方ら⁽⁶⁾により報告されている。本報では質量減測定により i_{cor} を求め、 R_p の逆数に対しプロットすることにより式(2)の検証を行い、 K の値を決定した。

Table 1 Chemical composition of alloys(mass%).

Alloy	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	C	S	P	Other element
STBA24	Bal.	2.20	—	0.40	0.47	0.09	0.006	0.013	Mo 1.10
SUS304H	Bal.	18.22	8.75	0.63	1.61	0.06	0.005	0.024	
SUS310S	Bal.	24.40	20.85	0.68	1.67	0.06	0.002	0.016	
CR 35A	Bal.	36.59	44.95	0.04	tr.	0.05	0.001	0.003	Nb 0.49 Al 0.12

— Without analysis

Fig.1 Working electrode covered by alumina tube.

Fig.2 Electrolytic cell for electrochemical measurement.

III. 結 果

1. 電解浴の調製

電解浴であるアルカリ鉄硫酸塩は、アルカリピロ硫酸と Fe_2O_3 の混合塩を熱分解して合成した。アルカリピロ硫酸塩 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ および $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ の混合塩) は約 733 K ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$), 573 K 以上 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)⁽⁷⁾ で分解し, SO_3 ガスを大量に発生する。それは混合塩を加熱する際, 白煙を発生し, 塩が膨張することで確認した。白煙の発生は 573~673 K で数時間続き, 約 773 K 以上で減少した。アルカリ鉄硫酸塩の合成反応は Fe_2O_3 1 mol に対し, 3 mol の SO_3 ガスを必要とするが, Fe_2O_3 とピロ硫酸塩を混合したことで効率良く進行したものと考えられる。さらに未反応の Fe_2O_3 は, 雰囲気中の SO_2 と O_2 から Fe_2O_3 を触媒として形成された SO_3 により $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ となる。浴はさらに反応を完了させるため 1 晩 773 K に保持した。浴の色は初期に赤褐色を示すが, 最終的には黄色から白色へと変化した。本実験では, 浴の色および反応の進行度などから判断して, アルカリ鉄硫酸塩が合成されたものと考えられる。

2. 電気化学的測定

(1) 腐食電位

各試料の腐食電位は浸せき後, 0.10~0.15 V 程度貴な方向に移行して, 安定な値を示した。Fig.3 は 923 K と 973 K における腐食電位の Cr 含有率依存性を示す。图中, エラーバーは同一試験条件での腐食電位のバラツキを示す。SUS304H の腐食電位は比較的不安定であった。各試料の腐食電位は, 基準電極の温度依存性を考慮しても, 973 K

Fig.3 Dependence of corrosion potential on chromium content of alloys in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ -25 m/o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt at 923 and 973 K.

のほうが 923 K よりも貴な値を示した。また, 腐食電位は STBA24 を除いて, Cr 含有率が増加するに従い, より貴な電位を示した。STBA24 の腐食電位は同じ Cr 含有率の Fe-Cr 合金の値より貴な値を示すが, これは Mo 成分の影響であると考えられる⁽⁸⁾。

(2) アノード分極曲線

Fig.4~7 に 923 K および 973 K におけるアルカリ鉄硫酸塩中の各試料のアノード分極曲線を示す。分極測定はアノード, カソード両方向共に 6 V まで行った。全試料極は腐食電位から, アノード溶解によるピーク電流 (i_p) および不動態電流 (i_{pp}) を示す。アノード溶解電流は 973 K において STBA24 および SUS304H では 0.22 V 付近から上昇し, 約 0.8 V で減少するのに対し, SUS310S および CR35A では, 0.4 V 付近から上昇し, 約 0.7~0.8 V で減少し鋭いピークを示す。923 K におけるアノード溶解電流は 973 K の場合より低い値をとり, 形状はほぼ同様である。Fig.8 および 9 はそれぞれ 923 K および 973 K における i_p , i_{pp} および前述の分極抵抗法によって求められた

Fig.4 Anodic polarization curves of STBA24 in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ -25 m/o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt.

Fig.5 Anodic polarization curves of SUS304H in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ -25 m/o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt.

Fig.6 Anodic polarization curves of SUS310S in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4\text{-25 m/o Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt.

Fig.7 Anodic polarization curves of CR35A in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4\text{-25 m/o Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt.

i_{cor} の Cr 含有率依存性を示す。923 K および 973 K 共に Cr 含有率の増加とともに、アノード溶解電流は減少し、また、 i_{pp} も減少する。従って、腐食電流についても同様の傾向が見られる。

また、973 K において、各試料電極は約 2.5 V より貴な電位でアノード電流の上昇を示し、2.7 V で $0.3 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上の極大 (SUS310S では 2.65 V で $0.045 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) を示す。これは、硫酸イオンのアノード酸化反応の可逆電位が 2.487 V であることから式 (3) に示す反応と考えられる。

このアノード電流値は皮膜の性質に依存して、Cr 含有率が増加するに従い減少する。(SUS304H; $950 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, SUS310S; $450 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, CR35A; $95 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$)

Fig.8 Dependence of corrosion current, anodic peak current and passive current on chromium content of alloys at 923 K.

Fig.9 Dependence of corrosion current, anodic peak current and passive current on chromium content of alloys at 973 K.

試料の電気化学的特性は Fe 含有率の多い STBA24 および SUS304H を A 合金, Cr および Ni 含有率の多い SUS310S および CR35A を B 合金と分けて説明できる。A 合金は 923 K および 973 K においてターフェル勾配の小さな急激なアノード溶解を示し、カソード電流も電位を卑にすると急上昇を示し、また、温度による溶解電流の差は大きい。すなわち、A 合金は Fe と同様にアノード溶解

抑制作用に乏しい皮膜を有すると考えられる。B 合金のアノード溶解はゆるやかに起こり、カソード電流は限界電流を示し、温度による電流値の差は小さい。B 合金では、アノード溶解抑制作用の強い皮膜が形成されていると考えられる。

(3) カソード分極曲線

Fig.10 は 973 K における Fe および各試料のカソード分極曲線およびアルカリ硫酸塩における Fe の分極曲線を示す。923 K における分極曲線は全試料において 973 K のそれより低い値を示し、形状は 973 K とほぼ同様である。各試料は浸せき電位から -0.5 V 付近までカソード電流の上昇を示し、さらに卑な電位で電流の上昇を示す。 -0.5 V より卑な電位のカソード反応は図中破線で示す Fe^{3+} を含まない浴でも同様な電流上昇が起こることから、式(4a)および(4b)で示される浴中の SO_3 または SO_2 の還元反応と考えられる⁽³⁾⁽¹¹⁾。

また、 -0.5 V より貴な電位においては、 Fe^{3+} を含む浴中におけるカソード電流が Fe^{3+} を含まない浴より高い値を示しているが、これは Fe^{3+} がカソード還元されることによると考えられる。平能ら⁽⁹⁾は腐食電位と -0.5 V の範囲におけるカソード反応は Fe^{3+} の式(5)によるカソード反応と報告している。

Fig.10 Cathodic polarization curves of Ni-Cr steels and Fe in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ -25 m/o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt and Fe in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ melt at 973 K.

Fig.10 中の $E_{\text{cor}} \sim -0.5$ V の電位範囲において、A 合金である STBA24 のカソード電流と B 合金のそれを比較すると前者が数倍大きな値である。ここで、溶液沖合からの Fe^{3+} の拡散を考慮すると、拡散限界電流値(i_d)は約 $0.4 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ となる(ただし、 $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\delta = 0.01 \text{ cm}$ と仮定した.)。A 合金の i_d は $0.2 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ではば計算値と一致している。一方、分極測定後、黒色の高抵抗皮膜が観測された B 合金では $2.5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (SUS310S), $5.0 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (CR35A) の明確な拡散限界電流が得られた。これらの値は i_d の計算値の 1/10 程度で、B 合金では皮膜内の電子あるいは Fe^{3+} の泳動が律速していると考えられる。また、B 合金では -0.5 V より卑な電位で電流の振動が見られる。これは皮膜の部分的還元あるいは変質によるものと考えられる。

IV. 考 察

1. 腐食電位、腐食電流の電気化学的説明

高温における熔融塩腐食の測定は、これまで主に腐食灰塗布試験による質量減測定により行われてきた。ここでは、電気化学的測定によって得られた腐食電位および腐食速度を電気化学的に部分アノード電流とカソード電流の重ね合わせとして説明する。

熔融塩における腐食反応は水溶液におけると同様部分アノード電流(i_a)と部分カソード電流(i_c)の重ね合わせとして説明できる⁽¹⁰⁾。そして、腐食電位(E_{cor})における両者の絶対値の等しい電流が腐食電流(i_{cor})すなわち、 $i_{\text{cor}} = i_a = |i_c|$ となる。実測される分極曲線は各々の部分分極曲線の和であるが、外挿法などにより部分分極曲線が推定できる。Fig.11 は分極曲線の結果から、 i_c を一定として推定した i_a の Cr 含有率による変化を模式的に示す。ここで、 i_c 一定の仮定は腐食反応が部分アノード反応律速であるアルカリ硫酸塩や熔融 V_2O_5 における例⁽¹¹⁾と同様である。また、 i_a はアルカリ硫酸塩や熔融 V_2O_5 腐食性の浴中で示されたように、浸せき初期、表面に形成された酸化物および硫化物を通して起こる金属の溶解反応であり、一方、 E_{cor} 近傍の i_c は Fe^{3+} の還元反応であり、基本的には合金によって変わらないとしている。図中、矢印で示す部分分極曲線の重ね合わせによって得られた E_{cor} および i_{cor} は Cr 含有率の上昇に伴い E_{cor} は貴な値となり、 i_{cor} は減少している。これは実際に測定された腐食電位および腐食速度の Cr 含有率依存性(Fig.3, 8 および 9)と一致する。従って、Cr 含有率の高い合金ではアノード溶解反応が抑制されることにより耐食性の改善がなされている。Fig.7, 8 で示されたようにアルカリ鉄硫酸塩において、Cr 含有率が増加するに従い、腐食速度が減少する結果は木原ら⁽¹²⁾の報告と一致する。しかし、本研究で得られたように、高 Cr 合金ではアノード溶解の極大電流が抑制され、

Fig.11 Schematic diagram for illustrating the dependence of corrosion current on chromium content of alloys.

L_{Cr} : low chromium content alloy.

H_{Cr} : high chromium content alloy.

低い不動態電流が観測され、電気化学的測定により耐食性の良好な不動態皮膜の存在を示した報告は他に見られない。

2. 合金と Fe, Ni および Cr のアノード分極挙動の比較

前節で合金の腐食挙動において、合金のアノード分極特性が重要であることが示された。一方、合金の耐食性について、添加した合金元素(例えば Cr)の役割が問題となる。そこで、合金のアノード分極特性における合金元素の役割を明らかにするため、合金、Fe, Ni および Cr の分極曲線を電位軸をそろえて比較した (Fig.12)。図中上図は各合金元素の分極曲線を示す。Fe, Ni および Cr の E_{cor} はそれぞれ 0.230, 0.055~0.227, 0.460 V で Cr が最も貴な電位を示す。Fe のアノード溶解挙動は大きな極大電流 (i_p , $9.0 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 0.76 V) を経て大きな不動態電流 ($3.0 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) を示す。Ni は浸せき後、腐食電位が貴な電位へ移行し、0.055~0.227 V の安定な電位を示す。アノード電流は振動を伴い上昇し、約 0.65 V で $2.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の限界電流を示す。これは、初期の Ni 酸化物が容易に破壊され、基地の Ni の溶解が起こったことを示す。Cr は 0.450 V からアノード電流が増加し、0.9 V ではほぼ一定となり、さらに 1.2 V 以上では高次の Cr 酸化物の形成あるいは過不動態溶解が起こると考えられる。A 合金の場合、Fe と類似の腐食電位およびアノード溶解曲線を示すこと、Ni が大きな溶解反応を起こすことから、表面は Fe 酸化物を主成分とする皮膜に覆われていると考えられる。図中、点で示した Fe の i_p は STBA24 と等しく、SUS304H の場合 Cr が添加されたことにより Fe より低いアノード溶解電流を示す。また、SUS304H の i_{pp} は Cr の値と等しく、

Fig.12 Characterization of E_{cor} , i_p and i_{pp} with regard to alloying elements in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4\text{-25 m/o Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt at 973 K.

1.2 V 近傍の小さいピーク電流は Cr の過不動態溶解電位にはほぼ一致している。図中に示したように、Mo のアノード溶解は Cr に比べてかなり貴な電位で起こると考えられる。すなわち A 合金では Cr の添加による耐食性の向上が認められる。

B 合金の腐食電位は 0.46 V で Cr の値にはほぼ等しく、従って、浸せき初期は Cr 酸化物皮膜が形成されていると考えられる。そして、Cr の添加により、腐食電位近傍の大きな極大電流は現われず、さらに、SUS310S, CR35A の i_{pp} はそれぞれ 7×10 , $2.5 \times 10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (1.2~1.3 V) と Cr の値より低い (図中、矢印)。1.2 V 以上では Cr と同じ電流増加を示す。初期の保護性の Cr 酸化物は、Strafford らによる、973 K, $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ 雰囲気における Ni-25Cr 鋼の低い初期腐食速度は保護性 Cr_2O_3 皮膜によるという報告⁽¹³⁾と一致する。一方、Cr より低い i_{pp} は Cr 単独の効果では説明できない。山之内⁽¹⁴⁾は、同じ腐食環境で Fe-18 および 20%Cr 合金の Ni 含有量を変えた測定から、20%Cr 合金で Ni が約 40% で明確な腐食速度の最少値を得たと報告した。つまり、B 合金 (24%Cr 以上) において、CR35A が最低の i_{pp} (または i_{cor}) を示したのは Ni の効果に外ならない。しかし、この耐食性は、Ni および Cr のアノード分極挙動の重ね合わせからは推定できず、Cr と Ni の協同効果と言える外は何ら明らかではない。

このように、合金のアノード溶解挙動を Fe, Ni および Cr のそれぞれの役割で説明することができた。アルカリ鉄硫酸塩における合金の腐食反応は基本的にかソード反応が合金の種類に依存しないことから、自然浸せき状態に近い、つまり腐食電位からあまり離れない電位範囲における合金および合金元素のアノード溶解特性により考えることができる。

3. 腐食電流と質量減少

本研究では、腐食速度を分極抵抗法ならびに腐食灰塗布試験の 2 つの方法により推定した。腐食灰塗布試験は約 $2.3 \times 10^{-1} \text{ g}$ の $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ の混合塩を表面積 $1.15 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ の試料に塗布し、試験後、脱スケールを行い、100 時間の質量減少を測定した⁽¹⁴⁾。分極抵抗測定は浸せき後、数時間以内で行ったので、推定した腐食速度はその時の瞬間値である。一方、塗布試験では 100 時間の平均の腐食速度が測定される。そこで、100 時間の長時間腐食試験の結果を短時間の分極抵抗測定で代用できるかという点を考えねばならない。Fig.13 は分極抵抗の逆数と質量減少から得られた腐食電流の相関図を示す。温度により K の値が異なるが、いずれも傾き 45° の直線にのっており Stern-Geary の式が成立していることがわかる。このように、あらかじめ Fig.13 の方法で K の値を求めておけば分極抵抗の測定により短時間に材料選択のデータを得ることができる。

Fig.13 Relationship between polarization conductance and corrosion current density estimated from mass loss in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ -25 m/o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt.

分極抵抗法により求められた CR35A の 923 K における腐食速度は 973 K の値と比べて、ほぼ同じあるいは小さい値である。それに対し、100 時間後の質量減少値は 923 K のほうが 973 K の 1.8 倍となっている⁽¹⁴⁾。その理由としては長時間測定では 923 K における腐食のアノード反応が変化したことによると考えられる。Fig.14 は 923 K および 973 K における CR35A の分極曲線を示す。973 K の場合、カソード分極曲線およびアノード分極曲線共に腐食電位近傍から急激に上昇しており、電流ピークは大きく、腐食電位は長時間安定である。それに対し、923 K の場合は、アノード溶解電流は極めて小さいピークを示すのみで、腐食の進行に伴い点線で示すカソード分極曲線がより貴な電位に移行し、腐食電位が部分アノード分極曲線における過不動態領域に入るため腐食速度が増大したものと考えられる。923 K の CR35A では、Cr と Ni の協同作用により耐食性が良いはずであるが、浴中に Fe^{3+} の存在する系では Fe^{3+} が強力な酸化剤として働き腐食電位は貴に移行するため Cr の過不動態溶解が起こるものと考えられる。

4. 腐食電位および腐食速度の温度依存性

各試料の 923 K および 973 K の分極曲線を比較すると、温度上昇と共に電流は増加し、また、腐食電位は貴に移行することがわかる。A 合金である STBA24 および B 合金である CR35A の腐食挙動の温度依存性は部分分極曲線を用いて Fig.15 に示すように模式的に表わされる。すなわち、A 合金では、アノード電流が急激に上昇し、高い i_p

Fig.14 Anodic and cathodic polarization curves of CR35A in $(\text{Na}, \text{K})_2\text{SO}_4$ -25 m/o $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ melt at 923 and 973 K.

Fig.15 Schematic representation of temperature dependence of corrosion current.

i_a : partial anodic current. i_c : partial cathodic current. T : temperature.

に達し、温度増加と共に両曲線の交点から求められる腐食電位は貴な電位に移行し、腐食電流は増大する。しかし、B合金のCR35Aでは、STBA24と比較してアノード電流はゆるやかに上昇し、 i_p も小さく、また、 i_c は拡散限界電流に近い挙動を示し、温度上昇と共に腐食電位は貴となるにもかかわらず、腐食電流の温度依存性は不明確となる。このようにして、A、B両合金の腐食挙動に及ぼす温度の影響は定性的に部分分極曲線から理解することができる。

V. 結 論

アルカリピロ硫酸塩と Fe_2O_3 の混合塩から、アルカリ鉄硫酸塩を合成し、この浴における過熱器管材料の高温腐食の電気化学的測定を行い次の結論を得た。

(1) 電気化学的測定から求められる腐食電位は、973 Kのほうが923 Kよりも貴な値を示した。また、腐食電位はCr含有率が増加するに従い貴な値に移行し、腐食速度は減少した。腐食電位および腐食電流のCr含有率および温度依存性は、 i_c を Fe^{3+} のカソード還元反応として、 i_a を合金のCr含有率および温度で変わるアノード溶解反応として両者の重ね合わせにより説明できた。

(2) 100時間の腐食灰塗布試験による腐食減量は分極抵抗の逆数と良い対応関係を示し、Stern-Gearyの式が成立する。これにより分極抵抗の測定により腐食速度を推定できることが分かった。

(3) 合金のアノード分極曲線は明確なアノード溶解の極大電流および不動態電流を示し、それらはCr含有率が増加するに従い減少した。そして、高Cr鋼では低いアノード溶解電流および不動態電流が観測され、電気化学的測定により耐食性の良い不動態皮膜の存在が確かめられた。

著者の一部は本研究が文部省科学研究費(奨励研究A)の援助を受けたことに対し感謝する。

文 献

- (1) J.Stringer et al.: EPRI CS-1653 "Corrosion Problems in Coal-Fired Boiler Super heater Tubes Fireside Corrosion", Nov. (1980).
- (2) P.A.Alexander, R.A.Marsden, T.M.Nelson-Allen and W.A.Stewart: J. Inst. Fuel., 44 (1964), 59.
- (3) A.Rahmel: Werkst. Korros., 28(1977), 299; G. J. Janz and A. Conte: Corrosion, 20(1964), 237t.; R.A.Rapp: Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, Vol. 24 (1983), p.23; H.Numata, A.Nishikata and S.Haruyama: ibid, (1983), 303.
- (4) 中川精和, 木原重光, 川本輝明, 大友 暁: 防食技術, 35(1986), 149.
- (5) M.Stern and A.Geary: J. Electrochem. Soc., 104(1957), 56.
- (6) A.Nishikata and S.Haruyama: Corrosion, 42 (1986), 578.
- (7) 日本化学会編, 化学便覧基礎編I, 改訂3版, 丸善, 昭和59年.
- (8) H.Makiura, J.Murayama and H.Fujikawa: Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, Vol.24 (1983), p.623.
- (9) 平能康夫, 沼田博雄, 松島 巖, 春山志郎: 日本金属学会講演概要, (1985.10月), p.525.
- (10) 沼田博雄, 西方 篤, 春山志郎: 防食技術, 33 (1984), 103.
- (11) 西方 篤, 春山志郎: 日本金属学会誌, 48(1984), 713.; 沼田博雄, 比良康夫, 春山志郎: ibid., 44 (1980), 703.
- (12) S.Kihara, T.Isozaki and A.Ohtomo: Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, Vol.24 (1983), p.655.; 牧浦宏文, 富士川尚男: '86春季鉄鋼協会要旨集, (1986), p. 261.
- (13) K.N.Strafford and K.Upadhy: Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, Vol.24 (1983), p.481.
- (14) 山之内直次, 田村 学: 第32回腐食防食討論会予稿集, (1985), p.354.