Ar-SO₂ 雰囲気中における鉄-クロム合金の高温腐食

中井 弘* 杉野 智幸** 岡田 健***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 1 (1988), pp. 65-71

High Temperature Corrosion of Fe-Cr Alloys in Ar-SO₂ Atmosphere

Hiroshi Nakai*, Tomoyuki Sugino** and Ken Okada***

The corrosion behavior of Fe-Cr alloys containing up to about 20 mass%Cr have been studied at 1123 K mainly in the Ar-SO₂ atmospheres as a function of SO₂ partial pressures in the range 10³-10⁵ Pa. Thermogravimetry, metallography, X-ray and electron probe microanalyses have been employed to clarify the oxysulfide scale growth on these alloys. The Fe-Cr alloys exhibited linear and or parabolic kinetics and are classified as follows; single parabolic kinetic (pure iron and Fe-1.9 mass%Cr alloy), two or more step parabolic kinetics (Fe-5.5 mass%Cr alloy), linear parabolic kinetics (Fe-11.8 mass%Cr alloy and more Cr containing Fe-Cr alloys). The parabolic reaction rates for pure Fe and Fe-Cr alloys are almost independent of SO₂ partial pressures⁽¹⁾.

The Fe-Cr alloys exhibit exponential decrease in the rates of reaction with the increase in the chromium content. The corrosion resistance of these alloys appears to be associated with the formation of a protective Cr₂O₃, the inner layers of which contain coarsely dispersed (Fe, Cr)₃O₄. The interpretation of the oxidation, and sulfidation of the Fe-Cr alloys are considered in some detail.

(Received June 22, 1987)

Keywords: high temperature sulphur-dioxide corrosion, iron-chromium alloys, corrosion kinetics, sulfide, microstructure of scale

I. 緒 言

これまで金属の SO₂ 雰囲気中における高温腐食の研究は比較的多く、鉄に関しては、Rahmel⁽²⁾は、CO-CO₂ 雰囲気中に、SO₂ を 2% 以下添加し、923~1173 K の温度で純鉄を腐食させ、反応が直線則に従うことを示し、このとき生成被膜は FeO と FeS からなると報告している。また、1173 K、O₂-SO₂-N₂ 雰囲気中で腐食させ⁽³⁾約 7%O₂ より多い酸素を含む雰囲気中では、SO₂ の添加は腐食量に影響を及ぼさないことを示し、約 30%O₂ 以下の酸素を含む場合は、金属と被膜の境界に 5~20 μm の厚さの FeS を含有した、FeO 層が形成されると報告している。Flatley と Birks⁽⁴⁾は Ar-SO₂ 雰囲気中で 873~1273 K での純鉄の腐食を行い、初期の速度則は放物線速度則に従うと報告しており、直線則段階の存在は、SO₂ 濃度の増加とともに重要性を失い、FeS と Fe₃O₄ および FeO が共に層状の duplex 構造中に認められたと報告している。Chattrjee

と Dowell⁽⁵⁾は 773~1158 K でやはり純鉄の SO₂ 腐食を行い、被膜が酸化物と FeS との混合物で、これは高温では FeO との duplex 構造中に観察されると報告している。Gesmundo ら⁽⁶⁾は 973 K で異なる分圧下での SO₂ と鉄の反応を研究し、熱力学的に安定な条件を越えた鉄硫化物の形成は SO₂ の解離によるものでなく、むしろ SO₂ と金属との直接反応によるものだとして述べている。一方、Cr に関しては、Asmundis と Gesmundo ら⁽⁷⁾は 10⁵ Pa の SO₂ 雰囲気中で 973~1273 K にわたって Cr の腐食に関する検討を行い、1273 K においては放物線則に従い、数時間で腐食の進行が止るとしている。更に動力学から得た放物線速度定数 K_p は同一温度、純酸素雰囲気中におけるよりもかなり大きく腐食は迅速であるとも述べている。

Fe-Cr 合金の高温腐食では、Cr は 20% 以上含有される場合、鉄基合金の耐食性を発揮すると言われている。しかしながら、Ni 基合金、Co 基合金においても、同様な傾向が知られるものの、Cr 添加量および雰囲気中の SO₂ 分圧をそれぞれ変化させて Cr 含有合金の耐 SO₂ 高温腐食

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

** 早稲田大学大学院生、現在：トヨタ自動車株式会社 (Graduate Student, Waseda University, Tokyo. Present address: Toyota Motor Corporation, Toyota)

*** 早稲田大学大学院生 (Graduate Student, Waseda University, Tokyo)

性について系統的に検討した例は少ない⁽¹⁾⁽⁸⁾．そこで本実験ではそれらを調査する一環として従来より知られている純鉄⁽²⁾⁻⁽⁷⁾⁽⁹⁾，あるいはクロム⁽⁷⁾等の耐 SO_2 高温腐食性の知見を基礎に，種々の Fe-Cr 合金における耐 SO_2 腐食に関して，その生成被膜，動力学を中心に検討を行った．

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-Cr 合金を $10 \times 15 \text{ mm}^2$ の方形に切り出し使用した．これらの試片は 1223 K で 86.4 ks 真空焼鈍後，#2000 までエメリー紙研磨およびバフ研磨後，アセトンで脱脂し，乾燥後秤量し実験に供した．

腐食試験に用いた装置，方法等は前報⁽¹⁰⁾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ーンゲージより吊し，試験片の質量増加を測定し，腐食時間とともに自動記録した．腐食雰囲気は，Ar と SO_2 を所定の流量比で混合し，腐食温度は 1123 K を中心として実験を行った．使用した Ar は市販のアルゴン(99.99%)を， SO_2 は市販のガス(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 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ となる様に調整し，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ま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より，腐食終了のあと雰囲気ガスを Ar で置換した．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ー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覆面に対して直角に切り出し，同断面を光学顕微鏡および EPMA 等を用いて生成物に対する調査を行った．

Table 1 Chemical composition of specimens (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
Fe	0.005	tr.	tr.	0.0004	0.0024	0.0007	bal.
Fe-1.0%Cr	0.005	tr.	tr.	0.0004	0.0024	0.95	bal.
Fe-1.9%Cr	0.010	tr.	tr.	0.0003	0.0009	1.88	bal.
Fe-5.5%Cr	0.006	tr.	tr.	0.0002	0.0002	5.49	bal.
Fe-6.6%Cr	0.004	0.12	tr.	<0.001	0.0005	6.58	bal.
Fe-8.6%Cr	0.005	0.12	tr.	<0.001	0.0006	8.62	bal.
Fe-11.8%Cr	0.003	0.10	tr.	<0.001	0.0006	11.75	bal.
Fe-20.2%Cr	0.006	0.04	0.044	0.0025	0.0018	20.18	bal.

III. 結果および考察

1. 腐食の動力学

Fig.1 は 1123 K における Fe-Cr 合金の腐食の動力学の例である．直線則に従う被膜の成長は Fe-8.6%Cr 合金，Fe-11.8%Cr 合金において， SO_2 分圧が $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下の場合に，それも反応の初期約 1 ks に示された． SO_2 分

圧が $5.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上になると，その直線則に従う領域は判別しにくかった．また，1273 K 以上の腐食温度では，本実験での SO_2 分圧，いずれでも 8.6%，11.8%Cr を含有する Fe-Cr 合金では，試料の溶融が認められた(Fe-FeS-FeO 系の共晶温度は 1198 K である⁽¹¹⁾)．同図(a)，(b)からもわかる様に，10% 以下の Cr 含有合金では， SO_2 分圧が $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以下の場合，比較的腐食増量も大きく，しかも腐食反応初期にかなりの立ち上りを見せている．更に腐食時間の延長に伴って腐食速度は減少して放射線則的な被膜成長へと移行している．また， SO_2 分圧が $5.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上の場合の被膜の成長は比較的反応初期より放物線則に従う傾向が示された．このような動力学に見られる傾向は純鉄の場合でのそれ⁽⁹⁾と類似していると言える．

Fig.1 の結果をまとめてみると次の様になる．すなわち，Fe-1.9%Cr，Fe-8.6%Cr 合金： P_{SO_2} の低下につれて腐食量は増大する傾向．

Fe-20.2%Cr 合金： P_{SO_2} の低下につれて腐食量は減少する傾向．

にあるということになる．更に，Fe-8.6%，11.8%Cr 合金の腐食の動力学は Fe-1.9%Cr 合金と類似の傾向が示され，Cr 含有量が 20.2% の場合は，その様相に違いが見られる．すなわち，高 Cr 合金では， SO_2 分圧が $5.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ で，反応初期より放物線則的な被膜の成長を示した．しかしながら，1123 K， SO_2 分圧が $5.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ における各 Fe-Cr 合金の腐食の動力学を示した Fig.2 からわかるように，高 Cr 合金における腐食量は，Fe-1.9%Cr 合金，Fe-5.5%Cr 合金と比較してかなり少ない．これは低い SO_2 分圧 ($P_{\text{SO}_2} = 5.1 \times 10^3 \text{ Pa}$) においても Fe-11.8%Cr 合金 Fe-20.2%Cr 合金などに形成される硫化物が，Fe-1.9%Cr 合金，Fe-5.5%Cr 合金と比べて少ないことと対応し，Cr 含有量の増加が，生成被膜の保護性を増したことを意味する．また，Fig.3 は 1123 K で得た各 Fe-Cr 合金の放物線速度定数の Cr 濃度依存性を示したものである．この図から放物線速度定数は合金の Cr 濃度の増加に伴って Cr 量が 8.6% 付近まで大きく減少し，それ以上の Cr 含有量に対して減少の割合は小さくなる傾向が示された．すなわち，純鉄⁽¹²⁾と Fe-8.6%Cr 合金を比較すると 3~4 オーダーもの減少があるのに対し，Fe-8.6%Cr 合金と Fe-20.2%Cr 合金では 1 オーダーの減少もない．Fig.2 においては Cr の添加による耐 SO_2 性の向上が見られるものの，8.6%あるいは 11.8% 程度の Cr 含有量では腐食反応初期より耐食性の大きい Cr_2O_3 で金属面すべてを覆うには不十分な傾向がある．また Fig.3 にしても明らかであるが，本実験範囲では SO_2 分圧 ($5.1 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) は腐食反応に対して大きな影響は与えていない．しかしながら腐食時間が長くなった場合は影響をおよぼす可能性はある．また，Fig.3 に見られる K_p の Cr 濃度依存性は，Fe-Cr 合金の高温酸化の場合とその傾向は非常に類似しており，酸化反

Fig.1 Scaling kinetics of Fe-Cr alloys at 1123 K for 7.2 ks.
(a) Fe-1.9 mass%Cr alloy, (b) Fe-8.6 mass%Cr, (c) Fe-20 mass%Cr alloy.

Fig.2 Scaling kinetics of Fe-Cr alloys in $P_{\text{SO}_2} = 5.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ at 1123 K for 7.2 ks.

Fig.3 Dependence of parabolic rate constants of Fe-Cr alloys on composition.

応が主反応であり Cr_2O_3 の形成に依存していると言える。たとえば、1273 K での高温酸化では⁽¹³⁾、純鉄の $10^{-8} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ より Cr の増加に伴って K_p は大きく減少し 5%Cr 合金で $10^{-11} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ オーダーとなり、さらに Cr の増加した 15%Cr 合金付近で $10^{-13} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ オーダーとなりこの Cr 含有量付近から Cr の増加に伴う K_p の減少は留り定常になる傾向が示されている。これは、本実験結果において示された K_p の Cr 濃度依存性と類似している。本腐食速度に及ぼす主反応は酸化物の生成であり、かつ K_p 値における差(本実験の場合 10^4 オーダー程 K_p が大きい)は硫化物の同時形成によるものと考えられる。

2. 被膜構造と腐食生成物

$5.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上の SO_2 分圧で生成した被膜構造に関しては、いずれの Fe-Cr 合金においても腐食生成物は酸化物が主体であり、X 線回折結果から、Cr 含有量が 8.6% 以下の合金では、主として Fe_3O_4 と FeO が、Cr 含有量が 11.8% 以上の合金ではこれら鉄酸化物に加えて Cr_2O_3 が同定された。したがって、合金の耐 SO_2 性の良し悪しはこの Cr_2O_3 被膜の生成状態に左右されると言える。代表的な例を Fig.4 および Fig.5 に示した。Fig.4 には低 Cr 合金である Fe-1.9%Cr 合金を、Fig.5 に高 Cr 合金として Fe-20.2%Cr 合金をそれぞれ示した。いずれも外

Fig.4 Electron and X-ray images, as indicated, from the Fe-1.9 mass%Cr alloy after exposure for 7.2 ks in $P_{\text{SO}_2} = 5.1 \times 10^4$ Pa atmosphere at 1123 K.

Fig.5 Electron and X-ray images, as indicated, from the Fe-20.2 mass%Cr alloy after exposure for 7.2 ks in $P_{\text{SO}_2} = 5.1 \times 10^4$ Pa atmosphere at 1123 K.

側被膜はCrをほとんど含まず、鉄酸化物(Fe_3O_4 , FeO)が生成している。また、内層生成物はいずれのFe-Cr合金にも認められる。ここで大きな相違はFe-1.9%Cr合金には内層に酸化物と硫化物の混合相が、それも硫化物 rich であるのに対して、Fe-20.2%Cr合金においての内層はそのほとんどがCr酸化物でありしかも粒界と思われる箇所での生成が認められた点である。この様な内層腐食生成

物は、 SO_2 あるいは S_2 , O_2 などの内方への拡散によって形成されたものと考えられる。すなわち、外側被膜のクラックを通して SO_2 が侵入して形成されたもので、合金素地への SO_2 による腐食反応は外側被膜/合金界面で

が進むものと考えられる。この時、高Cr合金では FeCr_2 -

Fig.6 Development of scale structure of an Fe-5.5 mass%Cr alloy, $P_{\text{SO}_2} = 5.1 \times 10^4$ Pa, 1173 K.

Fig.7 Electron and X-ray images, as indicated, from the Fe-1.9 mass%Cr alloy after exposure for 7.2 ks in $P_{\text{SO}_2} = 5.1 \times 10^3$ Pa atmosphere at 1123 K.

O_4 等が多く生成されることが推測される。この時 SO_2 の侵入経路は不明確であるが、Mrowec ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾によると、スケールの塑性変形能による金属/被膜界面の局部的な剥離によるボイドの形成とそこでの解離反応があり、これが粒界部分で速く生じると粒界に沿って被膜表面まで到達する大きな欠陥を起こすと説明されているが、この説に良く対応した現象を示しているようである。また、低 Cr 合金の場合は、外層被膜に多数発生したマイクロクラックを通して侵入した SO_2 が、初期生成被膜/合金界面で (1)、(2) の反応を促したものと考えられる。さらに、高温で、Cr 含有量が少し多い 5.5%Cr 合金における腐食時間の変化とともに被膜の成長がどの様に示されるかを Fig.6 に示した。 5.1×10^4 Pa の SO_2 分圧であるから主として酸化反応が進み酸化物被膜が形成される。腐食時間の経過に伴って SO_2 の侵入による合金素地が侵される。次いで、酸化物、硫化物の生成による混合相の形成に到る。

2.5×10^4 Pa 以下の SO_2 分圧で生成した被膜の例として、Fig.7 および Fig.8 に、 SO_2 分圧が 5.1×10^3 Pa で生成した Fe-1.9%Cr 合金と Fe-8.6%Cr 合金の被膜断面における 2 次電子像と同面での各元素の分布状態をそれぞれに示した。いずれも被膜の生成がニードル状あるいはノジュール状と特徴的な被膜の形態を呈している。

Fig.7 に示された被膜は、ニードル状の生成物を含む部分が外層部図の (b) と、内層部図の (c) との二層構造である。特性 X 線の分布から、Cr は外層部にはほとんど含まれておらず、内層部に濃化した傾向が見られ、しかも不連続な様相を示していた。

また、ニードル状の外層部は主として鉄酸化物でありそ

の内部は鉄硫化物と鉄酸化物の混合相になっていることがわかる。これらの被膜形態から、この程度の Cr 含有合金では、合金中から被膜/合金界面への Cr の供給量が不十分であり、耐食性の高い Cr 酸化物層の形成が不連続になる。そのために局部的な鉄酸化物、鉄硫化物の生成を誘起し、ニードル状の腐食生成物が形成されたものと考えられる。

一方、Fig.8 に示した被膜は 8.6%Cr 合金に生成したものである。これら高 Cr 合金の場合、ノジュール状の腐食生成物が特徴的であり、主に鉄酸化物であることが特性 X 線像からわかる。また、その内部にはごく僅かであるが鉄硫化物あるいは Cr 硫化物の存在も認められる。さらに、Cr 含有量の高い Fe-Cr 合金 (Cr 濃度 20% 以上) においては、外層が鉄酸化物で、内部は Cr 硫化物が主体になるノジュールあるいはニードル状の腐食生成物が形成されることも予想できる⁽¹⁶⁾。また、この図における Cr の分布状態は、多少不連続性を持つものの比較的均一な濃化が示され、合金表面をほぼ全面 Cr 酸化物で覆ったものと思われる。これらの結果より被膜生成を、模式図に示したものが Fig.9 である。従来より、耐食性を向上させる Cr の添加量は Fe-Cr 合金で 20% 以上、Co-Cr 合金で 25% 以上などと言われている⁽¹⁶⁾。図からもわかるように低 Cr 合金では保護性被膜である Cr_2O_3 の形成が不十分なため十分な添加効果が得られない。また、本実験では、8.6%Cr を含有する Fe-Cr 合金でも比較的均一な Cr_2O_3 が形成され、同被膜には硫化物の生成も認められた。さらに高 Cr 含有合金においても硫化物の生成は認められた。すなわち、低 Cr 合金の場合、 Cr_2O_3 の生成は図に示すように離散的で

Fig.8 Electron and X-ray images, as indicated, from the Fe-8.6 mass%Cr alloy after exposure for 7.2 ks in $P_{SO_2} = 5.1 \times 10^3$ Pa atmosphere at 1123 K.

Fig.9 Schematic morphology of scales formed on Fe-Cr alloys up to 2.5×10^4 Pa SO₂ partial pressures.

ある。腐食の進行は純鉄の場合に準ずる機構により、被膜表面では硫化物、酸化物の同時生成が、さらに合金中からの Cr と表面付近で先の鉄硫化物と置換反応を起こす。そのため被膜表面は、そのほとんどが鉄酸化物となる。また、5.5% あるいは 8.6%, 11.8% Cr 含有合金などの場合、Cr₂O₃ の形成は一応均一であったが局所にその不連続性が認められた。これは、反応初期において完全なる Cr₂O₃ の生成はなく、腐食の進行に伴って鉄酸化物あるいは鉄硫化物との置換反応が、合金内部より拡散して来た Cr と、被膜/合金界面近傍で起きて Cr₂O₃ あるいは CrS を形成したためと考えられる。従って、この程度の Cr 含有量の Fe-Cr 合金では、腐食反応の進行に伴って、Cr の添加効果が表れてくる。また、20% 以上 Cr を含有する場合、腐食反応初期よりほぼ全面に渡り Cr₂O₃ の形成は完了する。しかしながら Cr₂O₃ の有する欠陥濃度の密な部分が被膜中に存在するとそこでの Cr 活量は小さく同じ箇所でもジュール状に鉄酸化物が発達する場合が考えられる⁽¹⁷⁾。そのために、10% Cr 合金などと類似した腐食状態を示す場合がある。

IV. 結 言

(1) Fe-Cr 合金の腐食動力学は以下のように要約される。

Fe, Fe-1.9%Cr 合金：単一の放物線則。

Fe-5.5%, Fe-8.6%Cr 合金：2段階もしくはそれ以上の多段階放物線則。

Fe-11.8%, Fe-20.1%Cr 合金：短い直線則過程を経て放物線則へ移行。

(2) 純酸化、純硫化腐食においては、それぞれ反応の放物線速度数は O₂ あるいは S₂ 分圧に大きく影響されるが本実験の場合、腐食の動力学に対する SO₂ 分圧依存性は小

さかった。腐食被膜は SO₂ 分圧の低い場合、ニードル、ノジュール状となり特徴的であった。

(3) いずれの Fe-Cr 合金においても Fe と比較した場合、反応速度は減少した。これは、Cr₂O₃ の生成あるいは内層に見られる Fe, Cr の複酸化物の形成による。

文 献

- (1) K.N.Strafford and R.Mamifold : Corros.Sci., 9(1969), 489.
- (2) A.Rahmel : Proc 4th Inter. Cong. on Metallic Corrosion, Amsterdam, September, (1969), 228.
- (3) A.Rahmel : Werkst. Korros., 23(1972), 272.
- (4) T.Flatley and N.Birks : J. Iron Steel Inst., 209 (1971), 523.
- (5) B.Chatterjee and J. Dowell : Corros. Sci., 15 (1975), 639.
- (6) F.Gesmundo, C.de Asmundis, S.Merlo and C.Bottino : Werkst. Korros., 30(1979), 179.
- (7) C.de Asmundis, F.Gesmundo and C.Bottino : Oxid. Met., 17(1980), 127.
- (8) 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三 : 北大工学部研究報告, 110(1982), 187.
- (9) 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三 : 防食技術, 30 (1981), 396.
- (10) 中井 弘 : 日本金属学会誌, 40(1976), 466.
- (11) T.Rosenqvist : J.Iron Steel Inst., 176(1954), 37.
- (12) 腐食防食協会編 : 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), p.73.
- (13) G.C.Wood, I.G.Wright, T.Hodkies and D.P. Whittle : Werkst. Korros., 21(1970), 900.
- (14) S.Mrowec : Corros. Sci., 7(1967), 563.
- (15) S.Mrowec and T.Werber : Gas Corrosion of Metals, U.S.Department of Commerce National Technical Information Service, (1978), 32.
- (16) 腐食防食協会編 : 金属材料の高温酸化と高温腐食, 丸善, (1982), p.15.
- (17) 山本章夫, 泉 総一, 管原克俊, 伊藤幸良 : 防食技術, 30(1981), 508.