廃熱回収装置用材料の溶融塩腐食*

江 原 隆一郎** 中 嶋 宏**
少 前 大 作** 山 田 保**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 52, No. 5 (1988), pp. 508-516

Molten Salt Corrosion of Heat Recovery Plant Materials

Ryuichiro Ebara**, Hiroshi Nakajima**, Daisaku Shouzen**
and Tamotsu Yamada**

Molten salt corrosion behaviour of heat transfer plant materials, SS41, 2¼Cr-1Mo Steel, SUS304 and Inconel 625, was studied in a molten salt environment of (50%KNO₃ and 50%NaNO₃) at temperatures of 450 and 550°C.

The corrosion rate in the molten salt decreased in the decreasing order of SS41, 2¼Cr-1Mo Steel, SUS304, Inconel 625. And the corrosion resistance of SS41, 2¼Cr-1Mo Steel and SUS304 strongly depended on the temperature and Cl⁻ content of the molten salt, while Inconel 625 showed high corrosion resistance in the molten salt environment.

The morphology of corrosion products were examined by electron probe microanalysis (EPMA), X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and auger electron spectroscopy (AES). Corrosion products of SS41 and 2¼Cr-1Mo Steel consisted of porous and easy-pearling multilayer films of α -Fe₂O₃, KFeO₂, NO₂O-Fe₂O₃, and Fe₃O₄. While, the corrosion products of SUS304 and Inconel 625 consisted of compact and well-sticked iron oxide films which contain Ni and Cr.

The materials containing much more than 10 wt%Cr showed high corrosion resistance against the molten salt.

(Received September 17, 1987)

Keywords: molten salt corrosion, statistics of extremes, Inconel 625, chromium-molybdenum steel, Auger electron spectroscopy, oxide scale

1. 緒 言

溶融塩は、熱伝導性に優れ、且つ高温溶融状態においても熱分解せず安定であることから化学工業関連分野での高温熱媒体或いは、原子力をはじめとしたエネルギー関連機器の蓄熱媒体として利用されている。

特に硝酸塩系の溶融塩は、低融点、常圧で使用可能なため、表面処理、熱処理用の熱媒体、廃熱回収の中間熱媒体として使用されている。

溶融硝酸塩には、組成中に Cl⁻ が含まれるため溶融塩中の Cl⁻ による使用材料の腐食が問題となる。そのため溶融硝酸塩中における、各金属材料の腐食⁽¹⁾⁽²⁾および電気化学的挙動⁽³⁾⁽⁴⁾に関する研究が行われている。

しかし、装置材料の溶融硝酸塩中における実用条件下の腐食挙動に関する報告は少ない。

そこで、著者らは廃熱回収装置等に用いられている実用装置材料 SS41, 2¼Cr-1Mo 鋼, SUS304 および Inconel 625 の Cl⁻ 濃度および温度等実用条件を想定した溶融硝酸塩中における耐食性および耐応力腐食割れ性について検討した。耐食性は主として平均腐食速度により評価したが、実機への適用を考慮し、極値統計解析手法⁽⁵⁾による検討も行った。また、溶融硝酸塩中で生成される酸化スケールの構造を実験的に解析し、腐食挙動を現象論的に検討した。

II. 実 験 方 法

1. 供試材および試験片

実験に使用した材料は、市販の炭素鋼; SS41, 低合金鋼(2¼Cr-1Mo), ステンレス鋼; SUS304 および Ni 基合金; Inconel 625 である。

供試材の化学組成および機械的性質を一括して Table 1

** 三菱重工業株式会社広島研究所(Hiroshima R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Hiroshima)

* 1987 年 4 月日本金属学会東京大会に発表

Table 1 Chemical compositions of base metal and filler metal and mechanical properties of base metal.

Materials		Chemical compositions(wt %)												Mechanical properties of base metal			
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb-Ta	Al	Ti	Fe	Yield stress, $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Ultimate tensile strength σ_B (MPa)	Elongation δ (%)	Reduction of area φ (%)
SS41*1	Base metal	0.17	0.01	0.54	0.017	0.007	—	—	—	—	—	—	Bal.	328.5	474.7	34.4	69.5
2 1/4Cr-1Mo*2	Base metal	0.10	0.07	0.51	0.006	0.004	—	2.12	0.99	—	—	—	Bal.	465.8	582.5	25.8	78.8
	Filler metal	0.11	0.31	0.75	0.006	0.005	—	2.30	1.00	—	—	—	Bal.				
SUS304*3	Base metal	0.65	0.71	0.97	0.022	0.006	8.48	18.48	—	—	—	—	Bal.	297.2	658.1	62.0	74.4
INCONEL 625*4	Base metal	0.022	0.34	0.33	0.008	0.0005	61.15	21.34	9.52	3.73	0.12	0.18	3.25	508.0	939.5	48.4	60.2
	Filler metal	0.020	0.20	0.08	0.006	0.002	61.58	22.11	8.96	8.55	0.15	0.27	2.84				

Heat treatments *1 Normalizing—1133 K-14.4 ks Air cool

*2 Normalizing—1203 K-3.6 ks Air cool

Tempering—1013 K-1.8 ks Air cool

Stress relief—963 K-10.8 ks Furnace cool

*3 Normalizing—1423 K-3.6 ks Water cool

*4 Normalizing—1323 K-5.4 ks Water cool

Table 2 Welding conditions.

Materials	Welding method	Filler metal	Layer	Welding conditions			Preheating temperature (K)	Postweld heat treatment
				current (A)	voltage (V)	velocity (cm/min)		
2 1/4 Cr-1Mo	TIG	㊦N-2S	1	150	11~13	5	>473	998 K±288-3.6 ks, FC
			2	170	11~13	5		
INCONEL 625	TIG	N-625	1	150	11~13	5	<373	As weld
			2	170	11~13	5

Fig.1 Plate specimen. (a) Corrosion test (Base metal), (b) Corrosion test (Welded), (c) Stress corrosion cracking (Base metal), (d) Stress corrosion cracking (Welded).

に示す。試験片としては、SS41とSUS304は母材、2 1/4Cr-1Mo鋼とInconel 625は、母材のほかにTIG-2層の溶接継手を製作し、実験に供した。溶接棒の化学組成をTable 1に溶接条件を、Table 2に示す。

腐食試験片は、長さ50 mm、幅30 mm、厚さ3 mmの平板試験片として機械加工後エメリー0番まで研磨した後、試験前の板厚および重量を測定した。SCC試験片は、長さ100 mm、幅25 mm、板厚5.5 mmの板状試験片とし機械加工後バフ研磨にて表面仕上げ後、10Rの曲げ加工を行い、その後ボルトにより一定締付けトルク(40 kg・cm)を負荷した。

腐食試験片およびSCC試験片共、試験前にアセトンにより脱脂、洗浄し、試験に供した。試験片の形状および寸法をFig.1に示す。

2. 腐食環境

溶融塩としては、市販の硝酸塩(NaNO_3 : KNO_3 = 1:

1)を用いミルスケール(Fe_3O_4)を重量比で 0.67 wt% 添加した。溶融塩中の Cl^- 濃度は試薬特級の NaCl を用い 550, 1100 および 2200 ppm に調整した。

試験温度は, 723 K および 823 K とした。

腐食および応力腐食割れ試験は本研究のために特に試作した温度制御装置, Cl^- 濃度別に分割した浴槽および溶融塩加熱炉から成る溶融塩腐食試験装置を用いて行った。

試験片は, 腐食および応力腐食割れ試験片共に石英管により絶縁された SUS304 製フックで吊り下げ, 塩浴中に浸漬した。

試験期間は腐食および応力腐食割れ試験共に最長 4 ケ月とし, 腐食試験片は 1 ケ月毎に, 応力腐食割れ試験片は 4 ケ月毎にそれぞれ取出し評価した。

3. 腐食および応力腐食割れの評価方法

平均腐食速度は, 腐食生成物の脱スケール処理後電子天秤により腐食減量を測定し, 次式から算出した。

$$C = \frac{(W - W') \times Y \times 10}{S \times d \times D} \quad (1)$$

ここで, C : 平均腐食速度 (mm/year),

W : 試験前の試験片重量 (g),

W' : 試験後の試験片重量 (g),

S : 表面積 (cm^2), Y : 年間日数,

d : 密度 (g/cm^3), D : 試験日数

なお, 脱スケール処理は 333 K の 5% 塩酸にイビット 700 (中和剤)を加え超音波洗浄後, 恒温槽で 473 K-3.6 ks 乾燥することにより行った。腐食深さは, 腐食試験片の吊り下げ穴部を除く表, 裏の全表面積 (24 cm^2) を 8 区画 (3 cm^2 /区画)に分割してそれぞれの区画内に生じた腐食深さを触針式形状測定器を用いて測定した。

次いで各区画内で得られた最大腐食深さ x を平均ランク法に基づいて整理し Gumbel の極値解析手法⁽⁵⁾を用いて対象とする実機(管の肉厚 4.5 mm, 面積 41.8 m^2)に生ずる最大腐食深さを求めた。

応力腐食割れ試験片については, 腐食試験片と同様の脱スケール処理を施した後, 染色浸透探傷法および拡大鏡観察により割れ発生の有無を確認した。

4. 腐食生成物の同定

各供試材に生じた腐食生成物は, 走査型電子顕微鏡, (JSM-P15), EPMA (JXA-733) および AES (EMAS-II) を用いて腐食層の形態や元素分布を観察し, さらに X 線回折 (RAD-rA) によって結晶構造を同定した。

III. 実験結果および考察

1. 腐食速度に及ぼす試験温度, Cl^- 濃度, 試験時間の影響

各供試材の腐食速度と試験温度の関係を Fig.2 に示す。

Fig.2 Corrosion rates of tested materials at various testing temperatures.

同図から SS41, 214Cr-1Mo 鋼および SUS304 鋼の腐食速度は温度の上昇に伴い加速し, 腐食速度に及ぼす温度の影響が認められる。腐食速度の加速は溶融硝酸塩中の Cl^- 濃度によって異なり SS41, 214Cr-1Mo 共に $\text{Cl}^- \geq 2200$ ppm で顕著に認められた。SUS304 での腐食速度は, 全般に小さいが, 温度の上昇に伴い増加する傾向にある。Inconel 625 の腐食速度はいずれの試験温度においてもき

Fig.3 Corrosion rates of tested materials at various Cl^- concentrations.

わめて小さく、温度の影響は認められない。

各供試材の腐食速度と Cl^- 濃度の関係を Fig.3 に示す。

SS41, 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼, SUS304 鋼共に腐食速度の Cl^- 濃度依存性が認められる。 Cl^- 濃度依存性は 823 K で顕著に認められる。

これに対して Inconel 625 では、腐食速度に及ぼす Cl^- 濃度の影響は全く認められない。

各供試材の腐食速度と試験時間の関係を Fig.4 に示す。同図から SS41, 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo および SUS304 鋼の腐食速度は試験時間が長くなるほど低下することが明らかである、この傾向は温度が高いほど顕著に認められる。

一方、Inconel 625 では、腐食はほとんど生じず腐食速度の時間依存性は全く認められない。

溶接継手の腐食速度におよぼす試験温度、 Cl^- 濃度および試験時間の影響は母材の場合と全く同様であった。

Fig.4 Corrosion rates of tested materials at various testing times.

2. 最大腐食深さ

腐食試験片に発生した腐食深さをもとに実機に発生する最大腐食深さを推定した結果を Fig.5 に示す。

腐食試験時間が長いほど平均的な腐食データが得られ、極値解析の精度が高くなるため、試験時間: 10368 ks で比較した。試験温度: 823 K, Cl^- 濃度: 2200 ppm の条件下では母材の最大侵食深さは SS41: 3.34 mm, 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼: 1.67 mm, SUS304: 0.019 mm, Inconel 625: 0.006 mm となった。最大腐食深さは SS41 > 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼 > SUS304 > Inconel 625 で順次減少し、腐食試験結果と一致した。

母材と溶接継手を比較すると試験温度: 823 K, Cl^- 濃度: 2200 ppm の条件下で 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo の場合最大侵食深

Fig.5 Maximum corrosion depth analyzed by use of statistic of extremes.

さは母材: 1.671 mm, 溶接継手: 2.666 mm となり、溶接継手は母材よりも約 63% 最大腐食深さが深くなっている。

一方、Inconel 625 では、母材: 0.006 mm, 溶接継手: 0.005 mm で母材と溶接継手で最大侵食深さの差異はほとんど認められない。

3. 耐応力腐食割れ性

応力腐食割れ試験後に染色浸透探傷試験および拡大鏡による観察をおこなったが、いずれの条件下においてもいずれの供試材にも応力腐食割れは発生しなかった。

4. 腐食挙動

(1) 表面および断面の観察結果

走査型電子顕微鏡による腐食生成物の表面観察結果を Fig.6 に示す。Inconel 625 および SUS304 鋼には共に緻密な六方晶系のスピネル立方型酸化物が生成している。

一方、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼および SS41 には三方結晶系の酸化物が支配的に生じている。

走査型電子顕微鏡および拡大鏡による腐食生成物の断面観察の結果、試験温度: 823 K, Cl^- 濃度: 2200 ppm, 試験時間: 10368 ks の試験条件における腐食生成物の酸化スケール厚さは、SS41: 最大約 0.7 mm, 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼: 最大約 10 mm, SUS304: 最大約 10 μm , Inconel 625: 最大約 3 μm であった。このように供試材の Cr 含有量が増加するに従い酸化スケールの厚さが薄くなる傾向が認められた。なお、SS41 は、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼に比べて腐食が激しく生じていたにもかかわらず酸化スケールの厚さは 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼よりもうすくなっていた。これは、SS41 の酸化スケールは 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo に比して多孔性で且つ剥離性の高い

Fig.6 SEM observation results of oxide film surfaces.(a) Inconel 625, (b) SUS304 steel, (c) 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel, (d) SS41.

ことを示唆するものである。断面のマクロおよびミクロ組織の観察結果 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼と SS41 は、いずれの試験条件下においても孔食若しくは全面腐食により腐食減肉した状況が観察された。腐食減肉は試験温度、Cl⁻ 濃度および試験時間が大なるほど顕著である。一方、SUS304 と Inconel 625 では、腐食による減肉およびミクロ組織の変化は全く認められなかった。

腐食減肉の大きい 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼では、外表部の組織が内部と異なったために、硬さ測定を行った。その結果、Fig.7 に示すように、外表部の腐食面から約 0.8 mm 内部まで硬化層が認められた。EPMA による分析結果では、硬さ測定結果と良く対応して腐食面から約 0.8 mm 内部まで N が検出され、窒化により硬化していることが明らかになった。窒化の程度は Fig.8 に示すように母材よりも溶接継手で、また Cl⁻ 濃度および試験温度が大なるほど著しいことが明らかである。SS41 は硝酸塩の加熱・分解により生じた発生機の窒素により窒化が生ずるが、本研究においては窒化層が認められなかった。これは、SS41 に生じた FeN 系の窒化物が化学的に不安定で、酸化物になり剥離したことによるためと考えられる。

(2) 酸化スケールの解析

Inconel 625 の表面に生成した酸化スケールのオージェ分析による各元素の深さ方向分布を Fig.9 に示す。

Inconel 625 の酸化スケールの厚さは酸素元素が検出限界以下となったイオンスパッタ時間 (42~105 ks) から約

Fig.7 Microstructure and hardness of a corroded specimen of 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo steel.

Fig.8 Nitrided depth of tested materials as a function of Cl^- concentration.

Fig.9 AES analytical result of oxide film produced on Inconel 625

1.4~3.5 μm と推定される。

O の外に主として Ni, Fe および Cr が検出されていることから酸化スケールは Ni, Fe, Cr の酸化物で形成されていると推定される。

また、酸化スケールにおける Ni 濃度および Fe 濃度の深さ方向変化はイオンスパッタ時間 60 s から 12 ks までの間で Ni 濃度は約 40~50 at% から最大約 97 at% まで増加し、Fe 濃度は約 50~60 at% から約 5 at% に激減し

た。それ以後 Ni 濃度は減少傾向を示したが、Fe 濃度では顕著な変化は認められない。一方、Cr 濃度はイオンスパッタ時間 12 ks~24 ks までの間では検出限界以下でありそれ以後は増加傾向を示している。

N は O の減少に伴いイオンスパッタ時間 87 ks まで増加し、その後減少している。この N の濃度変化は Cr 濃度の変化と類似していることから酸化スケールの下層に Cr を含む窒化物が形成しているものと推察される。窒化は、 Cl^- の影響を強く受けるものと考えられる。すなわち、 Cl^- は酸化被膜生長過程において酸化スケール中の割れ等の欠陥部に入り込み塩化腐食を発生させ、硝酸塩の分解を加速させることにより窒化を促進させるものと思われる。また、この窒化層より下層では Cr 濃度が母材の Cr 濃度 (約 28 at%) よりも低い値を示していることから脱 Cr 現象が生じているものと考えられる。

次いで SUS304 の酸化スケールの EPMA による分析結果を Fig.10 に示す。酸化スケールは 2 層構造で最表層 (第 1 層) は Fe と O、最表層の下層 (第 2 層) では Fe, Cr, Ni および O が検出されている。

この結果から最表層は Fe の酸化物、最表層の下層では、Fe, Cr および Ni の酸化物で構成されているものと推定

Fig.10 EPMA analytical result of oxide film produced on SUS304 steel.

される。

また、酸化スケール下層の母材表層部には Ni 濃化層、次いで Cr 欠乏層が認められる。

次に、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の EPMA による分析結果を Fig.11 に示す。 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼は多孔性酸化スケールの連続層から形成されており、この連続層には主として Fe と O が多く、その他 Cr, N, Na および K が検出されている。また連続層と母材の境界には Cr, Fe および O が検出されることから Fe, Cr の酸化物が形成されているものと思われる。

SS41 の酸化スケールの EPMA による分析結果を Fig.12

Fig.11 EPMA analytical result of oxide film produced on $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ steel.

に示す。SS41 の酸化スケールには主として Fe と O が多くその他に Cl および N が検出されている。また、Cl⁻ は $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼と同様に酸化スケールの層間で特に濃度が高くなっている。

各供試材に生成した酸化スケールの X 線回折結果を Table 3 に示す。Inconel 625 には (Ni, Fe)(Fe, Cr)₂O₄ と NiO, SUS304 には (Ni, Fe)(Fe, Cr)₂O₄ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の化合物が同定された。一方、 $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ 鋼の場合には試験温度：823 K で $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, KFeO₂ および Na₂O-Fe₂O₃, 723 K で Fe₃O₄ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が同定された。

SS41 の場合には試験温度 823 K および 723 K 共、Fe₃O₄ が主成分として同定された。また、推定化合物として

Fig.12 EPMA analytical result of oxide film produced on SS41.

Table 3 X ray-Diffraction result of oxide film produced on tested materials.

Materials	Testing conditions		Testing duration (ks)	Chemical compound					
	Testing temperature (K)	Cl ⁻ concentration (ppm)		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (HEMATITE)	Fe ₃ O ₄ (MAGNETITE)	KFeO ₂	Na ₂ O-Fe ₂ O ₃	(Ni, Fe)(Fe, Cr) ₂ O ₄	NiO
SS41	723	2200	10368	△	○	—	—	—	—
	823	2200	10368	△	○	△	—	—	—
$2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$	723	2200	10368	△	○	—	—	—	—
	823	2200	10368	○	—	○	○	—	—
SUS304	823	2200	10368	○	—	—	—	○	—
INCONEL 625	823	2200	10368	—	—	—	—	○	○

* ○-Identified compound △-Presumed compound

は 823 K : α -Fe₂O₃ と KFeO₂, 723 K : α -Fe₂O₃ が同定された。

以上の結果から各供試材の溶融硝酸塩中で生成した酸化スケールの構造は Fig.13 に模式的に示すように推定される。すなわち、腐食がほとんど生じていない Inconel 625 の表面は、比較的平坦で緻密な六方晶或いは三方晶のスピネル型酸化物が生成している。腐食生成物の厚さは最大約 3 μ m であり大別して 3 層より構成される。すなわち第 1 層の表層部は Ni と Fe の酸化物((Ni, Fe)(Cr, Fe)₂O₄)、第 2 層は Ni を主とした酸化物(NiO)、第 3 層は、Ni, Cr および Fe の酸化物(Ni(Cr, Fe)₂O₄/(Cr, Fe)₂O₃)である。また、酸化スケールと母材の境界には窒化物および Cr 減少層が確認されている。

次に SUS304 鋼は、六方晶あるいは立方晶のスピネル型酸化物が観察され、その厚さは最大 10 μ m である。酸化スケールの第 1 層は、 α -Fe₂O₃、第 2 層は(Ni, Fe)(Cr, Fe)₂O₄ である。また、母材の最表層には Ni の濃化層および Cr 欠乏層が生成していた。

次に、2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼では、酸化スケールは KFeO₂, α -Fe₂O₃ および Na₂O-Fe₂O₃ の連続層と (Fe, Cr)₃O₄ の Fe, Cr の酸化物から構成されている。また、母材の最表層部には Cr 欠乏層および窒化層が形成していた。

SS41 の表面には剥離性の高い腐食生成物が生成しておりその構造は KFeO₂, α -Fe₂O₃ および Fe₃O₄ の連続層である。

Fig.13 Structure of oxide film.

5. 溶融硝酸塩中での腐食機構

溶融塩腐食は水溶液における腐食と同様、金属のアノード溶解反応と浴中の酸化体のカソード還元反応の組合せと

して電気化学的に理解されている⁽⁶⁾。すなわち、一般には水溶液腐食における電位-Pourbaix(PO²⁻)線図と同様に金属-溶融塩間の可能な反応についてそれらの可逆電位を PO²⁻(酸化物イオン濃度指数)に対して表わした電位-PO²⁻線図を用いて腐食反応を知ることが可能である。

腐食試験後の硝酸塩の組成を分析した結果、試験前に比して試験後には Fe が 1.8 mg/kg から 0.1 mg/kg に減少していたが Ni : 0.1 mg/kg から 2.3 mg/kg, Cr : 0.1 mg/kg から 210 mg/kg, NO₃⁻ : 67.0 wt% から 69.0 wt%, NO₂⁻ : 2.12 wt% から 5.13 wt% で Ni, Cr, NO₃⁻ および NO₂⁻ 等はそれぞれ増加していた。このことは硝酸塩系溶融塩における腐食は、主に次式の NO₃⁻ のカソード腐食反応が

主体として進行することを示唆するものである。

通常、硝酸塩は、低融点(500 K)の強酸化性の浴であり、ほとんどの金属材料で(2)と(3)のカソード還元反応の電位は極めて貴であるため、自発的に不動態化する。そのため、一般に熱処理浴や伝熱媒体として硝酸塩浴が使用されている。然し、浴中に Cl⁻ 等のハロゲン化合物が混入あるいは Cl⁻ が濃縮した場合、水溶液腐食と同様に不動態被膜は破壊され、その腐食量は直線的に増大する。このことは、Cl⁻ 濃度依存性が顕著であった SS41 と 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo 鋼の腐食状況と良く一致するものである。

これに対して、SUS304 と Inconel 625 では、腐食量は少く、Cl⁻ 濃度依存性が認められなかった。これは Cr あるいは Ni 等の合金元素により耐食性および耐酸化性に優れた非常に緻密な Cr, Ni および Fe の酸化物が Fig.13 に模式的に示したように形成されたためと考えられる。

Fig.14 Corrosion rates of tested materials as a function of Cr equivalent.

従って、ハロゲン化合物が混入した場合、不動態被膜の性状および構造の違いにより腐食の進行度合いが決定されることが明らかである。

高温硫化腐食では Cr 量が 20% 以上になると耐食性が向上することが知られている⁽⁷⁾。そこで溶融塩中の腐食速度と Cr 当量の関係について実験により求めたところ、Fig. 14 に示すように腐食速度は Cr が増加するに従い低下する傾向を示した。特に Cr 当量が約 10% 以上では腐食量の低下は顕著であり、耐食性に優れていることが明らかである。

これは溶融塩腐食も高温硫化腐食と同様に Cr 量により整理できることを示すものである。

IV. 結 言

装置材料の Inconel 625, SUS304, 2¼Cr-1Mo 鋼, SS41 の高 Cl⁻ 濃度の溶融硝酸塩における腐食挙動を、腐食速度、最大腐食深さと生成スケールの組成および構造解析から検討した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 腐食速度は、SS41 ≫ 2¼Cr-1Mo 鋼 > SUS304 > Inconel 625 であり、Cr 当量が 10 wt% 以上の高 Cr 合金になると極度に減少し耐食性が向上する。温度および Cl⁻ 濃度の影響は、SS41, 2¼Cr-1Mo 鋼および SUS304 で認められ、Cr 当量の減少に伴い、顕著となる。Inconel 625 は、腐食速度に及ぼす温度依存性ならびに Cl⁻ 濃度依存

性が認められず、耐食性に優れている。

(2) 試験温度：823 K, Cl⁻ 濃度：2200 ppm, 試験時間：10368 ks 最大腐食深さは、SS41：3.34 mm, 2¼Cr-1Mo 鋼：1.671 mm, SUS304：0.019 mm, Inconel 625：0.066 mm であり、腐食試験結果を反映して低 Cr 鋼になるほど孔食の進行度合いが大きいことが明らかである。

(3) Inconel 625 と SUS304 の生成スケールはそれぞれ 3 層構造、2 層構造で共に密着性の高い緻密な Ni と Cr が富化した Fe 酸化物から形成されている。

SS41 と 2¼Cr-1Mo 鋼の生成スケールは多孔性で且つ剥離性が高い α-Fe₂O₃, KFeO₂, Na₂O-Fe₂O₃ および Fe₃O₄ の酸化物を主体とした積層構造である。

文 献

- (1) 竹原勝治郎, 上柴富三: 材料, 17(1968), 755.
- (2) 能登谷武紀, 石川達雄, 緑川林造: 電気化学, 40(1972), 62.
- (3) A. Baraka, A. I. Abdel-Rohman and A. A. El Hosary: British Corrosion J., 11(1976), 161.
- (4) 西方 篤, 沼田博雄, 春山志郎: 日本金属学会誌, 45(1981), 610.
- (5) E. J. Gumbel: *Statistics of Extremes*, Columbia Univ. Press, (1958).
- (6) 西方 篤, 沼田博雄, 春山志郎: 防食技術, 33(1984), 103.
- (7) 吉葉正行, 宮川大海: 鉄と鋼, 67(1981), 156.