鉄-クロム合金の高温酸化に及ぼす微量の塩化水素の影響†

佐藤 芳幸* 原 基*
品田 豊**†† 成田 敏夫**

*秋田大学鉱山学部物質工学科

**北海道大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 9 (1996), pp. 841-847

Effect of a Small Amount of Hydrogen Chloride on High Temperature Oxidation of Iron-Chromium Alloys

Yoshiyuki Sato*, Motoi Hara*,
Yutaka Shinata**†† and Toshio Narita**

*Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University, Akita

**Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo

High temperature oxidation behavior of Fe-1, 2, 5 and 18 mass%Cr alloys was examined by thermogravimetry in 1% HCl-50% O₂-N₂ and 100% O₂ atmospheres at temperatures between 973 and 1173 K. Corrosion products were analyzed by XRD and EPMA. The mass gain of Fe-Cr alloys increased with time and temperature, and it decreased with the Cr content in the alloys. The mass gains for Fe-Cr alloys at various temperatures in a 1% HCl-50% O₂-N₂ atmosphere were larger than those in 100% O₂, while the Cr content dependence of mass gains of Fe-Cr alloys in 1% HCl-50% O₂-N₂ had almost the same tendency as that in 100% O₂. Namely, the mass gain decreased with the Cr content of the alloy and the 18 mass% addition of Cr was effective to reduce the corrosion rate. In the 1% HCl-50% O₂-N₂ atmosphere, the scale formed on Fe-5%Cr alloy consisted of two layers of thick and dense Fe oxides and a porous Fe-Cr spinel oxide (FeCr₂O₄). The scale formed on the Fe-18%Cr alloy was a single layer of Fe oxides with segregation of Cr₂O₃ in the bottom part of the scale. From the results obtained and a thermodynamic discussion, it was suggested that the accelerated oxidation was due to the formation of volatile FeCl₂ in addition to the oxidation of Fe and Cr, and that the Cr addition to the alloy led to reduce the corrosion rate because of the formation of a protective FeCr₂O₄ layer or a Cr₂O₃ layer in the scale.

(Received March 7, 1996)

Keywords: high temperature oxidation, iron-chromium alloy, hydrogen chloride, thermogravimetry, chlorination

I. 緒 言

HCl ガスによる高温腐食性環境は、ごみ焼却炉内などにみられる腐食環境であり、その環境下における構成金属材料の高温腐食メカニズムの解明が強く望まれている⁽¹⁾。酸素と HCl ガスが共存する雰囲気中では、高温化学反応により Cl₂ ガスが発生し、この Cl₂ による金属の塩化反応が起こるために金属材料が加速的腐食を受けると言われている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。著者らはすでに、酸素中に微量の HCl を含む雰囲気中における純 Fe, Cr および Ni の高温酸化挙動を調査し、酸化皮膜形態と塩化物生成が酸化速度に重要な影響を及ぼすことを明らかにするとともにこの雰囲気における各純金属の高温酸化機

構を提案した⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。

Fe は最も基本的な構成金属材料であり、Cr はその耐食性を向上させるために添加される最も一般的な元素である。Fe-Cr 合金は、フェライト系、オーステナイト系ともに高耐食性合金として広く用いられている。しかし、塩化反応を併発するような高温酸化性環境中での腐食挙動はよく知られておらず、それを把握することは高温腐食性環境下で動作するプラントの適切な材料設計を行う上で重要な指針となる。

本論文では、酸素中に微量の HCl ガスを含む雰囲気(1 vol% HCl-50 vol% O₂-N₂)における Fe-Cr 合金の高温酸化挙動を、熱重量法により調査した。また、表面に生成したスケールを、X 線回折法、電子線マイクロアナリシス法などにより解析した。得られた結果をクロムの添加量について整理し、酸素中に微量の HCl ガスを含む雰囲気における Fe-Cr 合金の酸化機構を検討した。

† 1993年10月日本金属学会秋期大会において一部発表

†† 1995年1月逝去(Passed away in January, 1995)

II. 実験方法

供試材には、電解鉄(純度99.9%)および電解クロム(純度99.4%)を用いて真空溶解炉により作製した、Fe-1, 2, 5, 18 mass%Cr 合金を用いた。それらの化学組成を **Table 1** に示す。これらの合金のインゴットから、10 mm×10 mm×1 mm の試料片を切り出し、表面をエメリー紙で800番まで研磨した。研磨後の試料はアセトン中で超音波洗浄してから実験に供した。

高温酸化実験は、あらかじめ雰囲気調整した電気炉内で行った。雰囲気は100%O₂および1 vol% HCl-50 vol% O₂-N₂ 混合ガス(以下1% HClと表記する)の2種類とした。100%O₂ 雰囲気では自動記録型熱天秤(理学電機 CN8086 型)を用い、1% HCl 雰囲気では既報⁽⁵⁾に示した横型電気炉を用いて、バッチ法により実験を行った。酸化温度は973 K から1173 K までの範囲とし、酸化時間は57.6 ks までとした。

酸化実験終了後、試料の酸化増量を測定した。また、1% HCl 雰囲気中での試料は、脱スケールし、酸化前の質量との差から金属消費量も求めた。生成した酸化皮膜の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、その一部については電子線マイクロアナリシス(EPMA)およびX線回折(Co および Cu ターゲット使用)により同定を行った。

III. 実験結果

1. 酸化増量曲線

Fig. 1 に、1073 K における、100%O₂ および1% HCl 雰囲気中での Fe-1, 2, 5 および 18%Cr 合金の酸化増量曲線を

Table 1 Chemical composition of Fe-Cr alloys.
(mass%)

	Cr	C	Si	Mn	S	P	Al
Fe-1%Cr	0.71	0.004	0.0013	0.0002	0.0059	<0.001	0.0004
Fe-2%Cr	1.59	0.004	0.0010	0.0003	0.0115	<0.001	0.0004
Fe-5%Cr	4.36	0.009	0.0014	0.0002	0.0048	<0.001	0.0002
Fe-18%Cr	17.47	0.004	0.0015	0.0005	0.0074	<0.001	0.0006

Fig. 1 Mass gain curves of Fe-Cr alloys at 1073 K in 1% HCl and 100%O₂.

Fig. 2 Temperature dependence of mass gain curves of Fe-5%Cr and -18%Cr alloys in 1% HCl and 100%O₂.

示す。いずれの曲線も酸化増量は時間とともに増加し、両雰囲気とも Cr 含有量が多くなるほど酸化増量が減少している。また、いずれの合金においても、100%O₂ 雰囲気中に比べ1% HCl 雰囲気中の酸化増量の方が大きい。

Fig. 2 に、Fe-5 および 18%Cr 合金の酸化増量曲線の温度依存性を示す。いずれの合金、いずれの温度においても酸化増量は100%O₂ 中よりも1% HCl 中の方が大きい。また、両雰囲気とも温度の上昇とともに酸化増量が大きくなっている。

2. Cr 含有量に対する酸化増量の変化

Fig. 3 に、両雰囲気中、1073 K で28.8 ks 酸化させた場合の酸化増量を、合金の Cr 含有量に対して示す。なお、同条件の純 Fe⁽⁵⁾ および純 Cr⁽⁶⁾ の結果もあわせてプロットした。1% HCl 雰囲気での酸化増量は純 Fe の場合を除いて常に100%O₂ 中よりも大きくなっている。純 Fe の1% HCl 雰囲気での酸化増量が負の値を示しているのは、FeCl₂ の生成・揮発による重量減少が起こるため⁽⁵⁾である。Fig. 3 は、1% HCl 雰囲気中においても100%O₂ 中と同様に、Cr の合金添加量とともに酸化増量が小さくなり、18%の Cr 添加量で顕著な耐食性改善の効果があることを示す。また、1%程度の少量の Cr 添加で、FeCl₂ の揮発による重量減少が起きなくなるのがわかる。

Fig. 3 Mass gains of Fe-Cr alloys after oxidation at 1073 K for 28.8 ks in 1% HCl and 100% O₂ as a function of Cr content.

Fig. 4 Measured and calculated metal consumption of Fe-Cr alloys after oxidation at 1073 K for 28.8 ks in 1% HCl as a function of Cr content.

Fig. 4 に、1% HCl 雰囲気中、1073 K で 28.8 ks 酸化させた場合の金属消費量を、Cr 含有量に対して示す。また、比較のため Fig. 3 に示した酸化増量の値から計算で求めた金属消費量を破線で示した。計算は、生成するスケール組成を、後述の Fig. 6 から $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{FeO}=1:6$ と仮定し、酸化増量はスケール中の酸素質量であることを考慮して行った。この図より、金属消費量は、1% Cr 付近で最大値をとり、酸化増量の Cr 濃度依存性と同様の Cr 濃度依存性を示すことが明らかである。また、Fe-Cr 合金では酸化増量の値から見積もられる金属消費量と、測定された金属消費量がほぼ同じ値となっている。反応生成物の揮発が起これば実測された金属消費量の方が大きくなることから、Fe-Cr 合金においては、塩化反応による金属成分の揮発がほとんど起こっていないことが推察される。

以上の動力学的結果より、1% HCl 雰囲気ではいずれの合金においても 100% O₂ 中に比べて酸化速度が大きくなり、

Cr 添加量の増加はこの酸化反応を抑えることがわかる。

3. 酸化皮膜の形態と組成

1% HCl 雰囲気中で Fe-Cr 合金上に生成する酸化皮膜形態を、100% O₂ 雰囲気中で生成する皮膜形態と比較して調査した。

Fig. 5 および Fig. 6 に、それぞれ 100% O₂ および 1% HCl 雰囲気中において、1073 K で 57.6 ks 酸化した後の Fe-5%Cr ならびに 18%Cr 合金の表面近傍の断面写真(反射電子像)を示す。Fig. 6 には断面写真に対応する Fe および Cr の特性 X 線像も併せて示す。100% O₂ 雰囲気中では (Fig. 5), Fe-5%Cr 合金上には薄い緻密な皮膜が生成しており、Fe-18%Cr 合金では Fe-5%Cr 合金に比べ一層薄い酸化皮膜が生成している。

一方、1% HCl 雰囲気中では (Fig. 6), 両合金上に生成したスケールとも 100% O₂ 雰囲気中で生成したスケールよりも厚くなっているのがわかる。また、Fe-5%Cr 合金に比べ Fe-18%Cr 合金に生成したスケールは薄く、この結果は Fig. 1~3 に示した動力学的結果とよく対応する。

さらに、1% HCl 雰囲気中において Fe-5%Cr 合金に生成したスケールは 2 層から成り、外層は緻密、内層は比較的多孔質な形態をとっている。下地合金と内層の界面および内層と外層の界面には、空間が観察される。また、外層スケールの最外部にはガス/スケール界面に平行なクラックが観察される。これらの空間およびクラックは、酸化増量曲線が実

Fig. 5 Cross-sectional micrographs of Fe-5%Cr and -18%Cr alloys after oxidation at 1073 K for 57.6 ks in 100% O₂.

Fig. 6 Cross-sectional micrographs of the oxide scales formed on Fe-5%Cr and -18%Cr alloys after oxidation at 1073 K for 57.6 ks in 1% HCl . (a) Back scattered electron images, (b) $\text{Fe } K_{\alpha}$ images and (c) $\text{Cr } K_{\alpha}$ images.

Fig. 7 Scanning electron micrographs of surfaces of scales formed on Fe-5%Cr and -18%Cr alloys after oxidation at 1073 K for 43.2 ks in 1% HCl .

験時間範囲で停滞を示さないことから、試料を炉から取り出す時の冷却過程で形成されたものと考えられる。一方、Fe-18%Cr 合金に生成したスケールは、比較的薄く多孔質な形態をとっている。このスケールにはうねりが認められ、金属/スケール界面には空間が観察される。この空間も Fe-5%Cr 合金と同様に試料の冷却時に形成されたものと推察される。

特性 X 線像より、Fe-5%Cr 合金では外層スケールには Fe 成分が、内層スケールには Cr 成分が多く含まれることがわかる。外層スケールは外層部のクラックを隔てて反射電子像のコントラストにわずかの差がみられる。Fe-18%Cr 合金では、スケール内層部に Cr 成分の濃化が見られる。

Fig. 7 は Fig. 6 と同様の試料のスケール表面および裏面の SEM 写真である。Fe-5%Cr 合金の外層スケールでは、表面・裏面とも比較的大きな結晶粒が認められ、このスケールは緻密な形態をなす。また裏面には、粒界に溝が認められる。これに対し内層スケールは表面・裏面とも結晶粒は微細で多孔質である。一方、Fe-18%Cr 合金ではスケール表面は緻密であるが、裏面には比較的大きな孔が見られる。

Table 2 は、Fig. 7 に示した各表面の X 線回折による同定結果をまとめたものである。この結果と Fig. 6 に示した Fe と Cr の特性 X 線像より、Fe-5%Cr 合金に生成した外層スケールは Fe 酸化物(FeO , Fe_2O_3 および Fe_3O_4)から成り、内層スケールは Fe と Cr のスピネル酸化物(FeCr_2O_4)から成ることがわかる。一方、Fe-18%Cr 合金では、ガス/スケール界面付近に Cr_2O_3 を含む Fe 酸化物層が、金属/スケール界面付近に FeO および FeCr_2O_4 を含む Cr_2O_3 層が生成している。

以上の結果より、1% HCl 雰囲気中において Fe-Cr 合金上に形成されるスケールの金属/スケール界面近傍は Cr 酸化物で構成されており、この Cr 酸化物は合金中の Cr 含有量の増加により FeCr_2O_4 から Cr_2O_3 に変化することがわかる。また、1% HCl 雰囲気中で生成するスケールは、100% O_2 雰囲気中で生成するスケールに比べ厚く、その内層部が多孔質である。

Table 2 Composition of the scales formed of Fe-5%Cr and -18%Cr alloys at 1073 K after 43.2 ks in a 1% HCl atmosphere, identified by X-ray diffraction method using Co and Cu targets. (Scale (I) and (II) correspond to the illustration in Fig. 7.)

	Fe-5%Cr		Fe-18%Cr	
	top surface	bottom surface	top surface	bottom surface
scale (I)	Fe_2O_3 * Fe_3O_4	Fe_3O_4 FeO	Fe_2O_3 Fe_3O_4 Cr_2O_3	Cr_2O_3 * FeO * FeCr_2O_4
scale (II)	FeCr_2O_4	FeCr_2O_4	—	—

* : weak peak

N. 考 察

1. HCl による加速酸化機構

本実験の雰囲気、1% HCl -50% O_2 - N_2 中では、実験温度範囲において O_2 , Cl_2 , HCl および H_2O の各分圧は Table 3 に示すとおりとなる⁽⁵⁾。このうち本論文では、酸化反応に加えて起こる Cl_2 による塩化反応に着目して、1% HCl 雰囲気中で起こる Fe-Cr 合金の加速酸化機構について考察する。

Fig. 8 は、1073 K における Fe-O-Cl 系および Cr-O-Cl 系の平衡状態図⁽⁸⁾である。実線および破線はそれぞれ Fe-O-Cl 系および Cr-O-Cl 系を表す。図中の×印は、1% HCl 雰囲気における 1073 K での O_2 および Cl_2 分圧を示す。この平衡状態図に基づき、酸化反応は以下のように進行すると考えられる。

×印が Fe_2O_3 および Cr_2O_3 安定領域にあることから、酸化の初期段階では、Fe-Cr 合金上には Fe および Cr の酸化物からなる皮膜が生成する。しかし、Cr 酸化物中の Cr イオンの拡散に比べて Fe 酸化物中の Fe イオンの拡散が速いため、Fe 酸化物の成長は速く、FeO 層を主体とする厚い酸化

Table 3 Calculated partial pressures of species in the experimental atmosphere.

Temperature	(Pa)			
	873 K	973 K	1073 K	1173 K
p_{O_2}	5.1×10^4	5.1×10^4	5.1×10^4	5.0×10^4
p_{HCl}	3.7×10^2	4.8×10^2	5.7×10^2	6.4×10^2
$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}}$	3.3×10^2	2.7×10^2	2.2×10^2	1.9×10^2

Fig. 8 Phase stability diagram for the Fe-O-Cl and Cr-O-Cl systems at 1073 K (Symbol × represents O_2 and Cl_2 potentials in the experimental condition.).

物層が生成する。合金/FeO 界面の O_2 分圧は FeO の解離圧, 1.1×10^{-14} Pa 付近となり, 低 O_2 分圧でも生成可能な Cr 酸化物が形成される。Fig. 6 および Table 2 に示したように, Fe-5 および -18%Cr 合金では, 金属/スケール界面近傍において, それぞれ, $FeCr_2O_4$ および Cr_2O_3 の生成が認められた。 $FeCr_2O_4$ は下記のような FeO と Cr_2O_3 の固相反応により生成すると考えられる⁽⁹⁾。

一方, 酸化皮膜の成長は金属/スケール界面付近の O_2 および Cl_2 分圧を低下させる。Fig. 8 より O_2 および Cl_2 分圧がともに低下した場合, $FeCl_2$ および $CrCl_2$ の両方が生成し得ることがわかる。金属/スケール界面近傍で起こり得る $FeCl_2$ ならびに $CrCl_2$ の生成反応には次の反応が考えられる。

これらの反応のうち, 式(4)および(5)の $CrCl_2$ 生成反応は, O_2 分圧がそれぞれ 10^{-25} および 10^{-15} Pa 以下で起こることが Fig. 8 より理解できる。したがって, 合金/FeO 界面で Cr 酸化物が生成し始めるような FeO の解離圧 (1.1×10^{-14} Pa) 付近の O_2 分圧では, Cl_2 分圧も O_2 分圧と同様に小さくなっていると考えられるため, この界面付近では $CrCl_2$ は生成しないと推察される。スケールの内層に Cr_2O_3 が連続的に生成すれば, 合金/ Cr_2O_3 界面の O_2 分圧は低下し, $CrCl_2$ の生成も可能であると考えられるが, 実際は Fe-18%Cr 合金においても緻密かつ連続的な Cr_2O_3 皮膜の生成は認められず (Fig. 6), このため, 本実験条件では $CrCl_2$ は生成しにくいものと推察される。したがって, 金属/スケール界面近傍で生成し得る塩化物は $FeCl_2$ であるとして考察を進める。

式(2)および(3)により, 金属/スケール界面付近で生成した $FeCl_2$ はガス状態でスケール中の孔を外方へ拡散移動する。スケール中の O_2 分圧は, ガス/スケール界面に近づくほど大きくなる。このため, $FeCl_2$ の外方拡散の途中で式(3)の逆反応が起こり, Cl_2 が遊離して FeO を生じる。このような FeO の生成は酸化増量を増大させる。遊離した Cl_2 は, スケール中を内方へ拡散し, 再度, Fe および FeO の塩化反応に関与する。Fig. 6 および 7 に示したように, Fe-5%Cr 合金においてスケール内層の $FeCr_2O_4$ 層が多孔質になるのは $FeCr_2O_4$ 層中の FeO 成分が式(3)により塩化反応を起こしたものと推察される。このような $FeCr_2O_4$ 層の多孔質化は $FeCl_2$ の外方拡散をさらに促進する。以上のような塩化反応と酸化反応の繰り返しは 1%HCl 雰囲気中における加速酸化の一因と考えられる。

また, $FeCr_2O_4$ 層の多孔質化は, この層のマイクロ組織にも影響を及ぼしていると考えられる。すなわち, 式(3)の反応はスピネル組織中に, 多数の欠陥を生じさせ, スピネル層

Fig. 9 Accelerated oxidation mechanism of Fe-Cr alloys in a 1%HCl atmosphere at high temperature.

が本来持つ Fe イオンの外方拡散に対する障壁効果を低減させると考えられる。このことも, 酸化が促進される一つの原因と考えられる。Fig. 9 に, これまで述べた HCl による加速酸化機構を模式的に示す。

Fe-18%Cr 合金においては, Table 2 に示すように, 皮膜の最内層には Cr_2O_3 の生成が認められた。しかし, Fig. 7 に示したように Fe-18%Cr 合金に生成する皮膜の裏面は多孔質な形態となる。これは, Fe-5%Cr 合金と同様に, 皮膜内層部に含まれる FeO および $FeCr_2O_4$ 中の FeO 成分が式(3)により塩化反応を起こしたことによると考えられ, Fe-18%Cr 合金の場合も上述した Fe-5%Cr 合金の場合と同様の理由で酸化が促進されると考えられる。

2. Cr 添加の効果

100% O_2 雰囲気中では, Fe に Cr が合金添加されることによって耐酸化性が向上し, その効果が顕著になる Cr 添加量は 20 at% 以上とされている⁽⁹⁾。Fig. 3 に示したように, 1%HCl 雰囲気中においても Cr 添加量とともに酸化増量は減少し, 18 mass% の Cr 添加で大きな酸化抑制効果が認められる。これは, 100% O_2 雰囲気中における Cr 添加の効果⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾と同様に, Fe イオンの拡散障壁として働く Cr_2O_3 層が Cr 含有量の増加とともに多くなるためと考えられる。

純 Fe では, 1073 K の 1%HCl 雰囲気中で平衡蒸気圧の高い $FeCl_2$ を金属/スケール界面に形成し, 金属とスケールの間に空間を生じるため酸化速度は抑制され, かつ, $FeCl_2$ の揮発により質量減少がみられる⁽⁵⁾。しかし, Fe に少量でも Cr が添加されると, 質量減少を起こさず, 大きな質量増加を起こす。これは, スケールの最内層での $FeCr_2O_4$ 層の形成に起因すると考えられる。この層は下地金属との密着性が良好であると考えられ, 純 Fe の場合のような空間を生じさせないため, 純 Fe で観察された酸化速度の抑制は起こらず, $FeCl_2$ の揮発による質量減少が起こらないものと推察される。

V. 結 言

1%HCl-50% O_2 - N_2 雰囲気中における Fe-Cr 合金の高温酸化挙動を 100% O_2 雰囲気中と比較して調査し, 以下のことが明らかとなった。

(1) 1% HCl 雰囲気中における Fe-Cr 合金の酸化増量は、100% O₂ 雰囲気中に比べ大きくなる。

(2) Fe に Cr を合金添加することにより酸化速度は低下し、Cr 添加量 18 mass% で大きな効果が認められた。

(3) 生成するスケールは、低 Cr 合金では緻密な Fe 酸化物と多孔質な FeCr₂O₄ スピネル酸化物から成る 2 層構造をとり、高 Cr 合金では金属/スケール界面に Cr₂O₃ の濃化した多孔質形態の単層構造をとる。

(4) 熱力学的考察により、1% HCl 雰囲気中での酸化速度の増大は FeCl₂ の生成とその酸化反応および FeCl₂ 生成によるスケールの多孔質化が原因であると考えられた。

実験遂行にあたり御協力いただいた、加藤一郎大学院生に感謝します。

文 献

- (1) 石川禎昭：これからの廃棄物処理と地球環境，中央法規，(1992)，307.
- (2) A. Pourbaix: *Werkst. Corros.*, **40**(1989), 157.
- (3) A. S. Kim and M. J. McNallan: *Corrosion*, **46**(1990), 746.
- (4) V. A. C. Haanappel, T. Fransen and P. J. Gellings: *High Temperature Materials and Processes*, **10**(1992), 67.
- (5) 佐藤芳幸，原 基，品田 豊：日本金属学会誌，**58**(1994)，654.
- (6) 佐藤芳幸，原 基，品田 豊：日本金属学会誌，**59**(1995)，1036.
- (7) 佐藤芳幸，原 基，品田 豊：日本金属学会誌，**60**(1996)，192.
- (8) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry* 5th Ed., Pergamon Press, (1979), 378.
- (9) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善，(1982)，62, 71.
- (10) 西田恵三，成田敏夫共訳：金属の高温酸化入門，丸善，(1988)，116.
- (11) 齊藤安俊，阿竹 徹，丸山俊夫編訳：金属の高温酸化，内田老鶴圃，(1986)，101.