浸漬試験, 塗布試験, 埋没試験による Ni 基合金の高温耐食性評価

張 弓[†] 西方 篤 水流 徹

東京工業大学工学部金属工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 7 (1997), pp. 586-594

Evaluation of Hot Corrosion Resistance of Ni-Base Alloys Using Immersion Test, Coating Test and Embedding Test

Gong Zhang[†], Atsushi Nishikata and Tooru Tsuru

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo 152

The hot corrosion resistance of twelve Ni-base alloys was evaluated at 873 K by three different laboratory tests; immersion test, salt coating test and embedding test. In these tests, three different corrosion ashes were employed, a sulfate ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$), a chloride ($\text{NaCl-KCl-LiCl-CaCl}_2$) and a chloride/sulfate mixture ($\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$). The correlations between the ranking of the corrosion resistance of the alloys in the immersion test, coating test and embedding test were investigated using spearman's correlation coefficient. The results of the three tests were highly correlated in the sulfate and chloride/sulfate environments, whereas they were relatively poorly correlated in the chloride environment. It was found from the anodic polarization measurement and X-ray diffraction analysis of the corrosion products that the relatively poor correlation is attributed to the differences in the rate-determining steps of the corrosion. In the sulfate environment, there was small difference of the corrosion mass loss among the three tests, but in both the chloride and chloride/sulfate environments, the mass losses in the coating test and embedding test were much larger than that in the immersion test. The corrosion mechanisms under the respective corrosion test conditions were discussed.

(Received January 10, 1997)

Keywords: hot corrosion, waste incinerator, molten salt, immersion test, coating test, embedding test, nickel-base alloy

I. 緒 言

ごみ焼却炉腐食環境は非常に複雑かつ多様である。このような腐食環境因子の複雑性、多様性を実験室的に再現できるような腐食試験法は材料選択あるいは新材料開発のために非常に重要である。ごみ焼却炉環境での腐食は酸化物粒子に少量の溶融塩を含む腐食灰により引き起こされることが報告されている⁽¹⁾⁽²⁾。溶融塩による高温腐食の試験法としてよく使われているものには塗布試験、浸漬試験および埋没試験がある。塗布試験の長所は試験方法が簡便であること、腐食灰である溶融塩の組成や量を自由に調整できること、再現性が比較的良好なことなどである。また溶融塩の塩基度、腐食生成物の性状などはガス雰囲気組成の影響を受けやすいが、溶融塩が薄膜状態であるため気相/溶融塩のガス平衡がすばやく成立するなどの利点もある。短所としては、他の実験室的試験と同様、試験方法が単純なだけにかえって複合的な腐食環

境の再現が難しく、複雑な実機での評価結果とは異なった耐食性評価が下される場合も少なくない。また、電気化学的測定法の適用は電解液(溶融塩)量が極めて少ないため困難である。

浸漬試験は操作が最も簡単で、再現性に優れているため添加合金元素の耐食性改善効果に関する研究によく用いられてきた。また電気化学的測定が簡単に行えるため腐食機構に関する研究や合金の耐食性評価に使われてきた⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。しかし、この試験法は試料を多量の溶融塩中に浸漬するため実機の腐食環境と異なることが指摘されている。また、溶融塩とガス相が平衡するのに長時間かかるため雰囲気の影響を反映しにくいとも言われている。

埋没試験は廃棄物発電環境の腐食特性を調べる特有の試験法で、基本的には浸漬法の一種である。この試験では Al_2O_3 や SiO_2 のセラミックス粉末と溶融塩を混合したものを腐食灰として用いることが多い。この方法は最も実機環境を模擬しているが⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾、腐食灰中の酸化剤の物質移動過程が腐食速度に影響を及ぼすため埋没深さやアルミナと溶融塩の混合比により腐食速度が大きく変化する⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾。したがって、他

[†] 東京工業大学大学院生(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology)

の試験法と比較して再現性が悪いことが指摘されている⁽¹⁵⁾。

塗布試験と浸漬試験は、化石燃料による一般発電環境の高温腐食試験法として以前から用いられてきたが、両者で評価結果が異なる場合があることが指摘された⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。ただし、一般発電環境より温度の低い高効率廃棄物発電環境で、これらの試験法の比較を系統的に行った報告はない。特に埋没試験は高効率廃棄物発電環境でのみ用いられている試験法であるため他の二つの試験法との比較は皆無である。本研究では、熔融塩として硫酸塩、塩化物塩とその混合塩を用い、浸漬、塗布、埋没試験で Ni 基合金の耐食性を系統的に評価し、試験法による違いを明確にすることを目的とする。

II. 実験方法

1. 試料

本研究では12種類の Ni 基合金を試料として用いた。それらの試料の化学組成を **Table 1** に示す。試料のサイズは幅 10~15 mm、長さ 40~50 mm、厚さは 0.5 mm である。各試料を真空封入して、1343 K で 300 s 間保持後、急冷し、表面をエメリー紙で #600 まで研磨し、アセトンによる超音波洗浄後測定に用いた。

2. 腐食灰およびガス雰囲気

ごみ焼却炉内の腐食環境はとても複雑で焼却炉によって異なるが、基本的に腐食灰は硫酸塩、塩化物、酸化物によって構成され、炉内ガスは H_2O , O_2 , N_2 , SO_2 , HCl , CO_2 , CO を

Table 1 Chemical composition (mass%) of alloys employed in the immersion, coating and embedding tests.

Alloy	C	Cr	Ni	Co	Fe	Mo	Other
Alloy 600	0.05	15.6	Bal	—	8.0	—	—
Alloy 601	0.10	23.0	Bal	—	14.4	—	Al1.4
Alloy 625	0.10	21.5	Bal	—	2.5	9.0	Nb3.6
Alloy 690	0.02	29.0	Bal	—	9.0	—	—
Alloy 718	<0.08	19.0	Bal	—	19.0	3.0	Al0.5, Ti0.9, Nb+Ta5.2
MC alloy	0.05	45.0	Bal	—	1.0	1.0	—
Alloy 214	0.04	16.0	Bal	1.5	3.0	—	Al14.5
Alloy C-22	0.01	22.0	Bal	2.5	3.0	13.0	W3.0
Alloy C-276	0.01	15.5	Bal	2.0	5.5	16.0	W4.0
Alloy 263	0.06	20.0	Bal	14.0	—	5.8	Al0.5, Ti2.2
Waspaloy	0.07	19.0	Bal	—	1.0	4.0	—
Alloy X	0.10	22.0	Bal	2.5	18.5	9.0	W0.6

Table 2 Molten salt and gas atmosphere employed in the immersion, coating and embedding tests.

Molten salt (molar ratio)	Gas mixture
Na_2SO_4 - K_2SO_4 - $ZnSO_4$ (1:1:2)	(A): Air+20% [H_2O]
$NaCl$ - KCl - $LiCl$ - $CaCl_2$ (2:2:1:1)	(B): Air+10% [H_2O]+1000 ppm [HCl] (3:3:2:2:2)
$NaCl$ - KCl - Na_2SO_4 - K_2SO_4 - $ZnSO_4$ (3:3:2:2:2)	

含んでいる⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁴⁾。そこで本研究では硫酸塩、塩化物塩および硫酸塩と塩化物との混合塩(以後、単に混合塩と呼ぶ)の3種類の熔融塩を腐食灰として用いた。それらの組成およびガス雰囲気を **Table 2** に示す。実験の都合上、硫酸塩のみ高い水蒸気分圧を用いたが、この水蒸気分圧の範囲では腐食機構が大きく変わることはないと考えられる⁽²⁵⁾。塩はすべて市販の特級試薬を用いた。これらの腐食灰の融点は 723 K 以下であり、本実験の測定温度範囲ではすべて熔融状態にあった。

3. 浸漬試験

所定の組成に混合した塩を高純度アルミナタンマン管(高さ 150 mm、内径 35 mm)に入れ、473 K で約 43.2 ks (12 h) 間乾燥処理を行い、空気雰囲気下で 873 K まで昇温し、測定直前に所定のガスに切り替え、600 s 間バブリング後試験を開始した。試験片は熔融塩液面に完全に浸漬して、873 K で 72 ks (20 h) 間腐食試験をした。1 回の試験に用いた熔融塩量は約 80 g である。

4. 塗布試験

学振法⁽¹⁵⁾を参考して塗布試験を行った。アセトンに腐食灰を懸濁させ、これを筆で試験片の両面に塗布した後、アセトンを蒸発させた。塗布する塩の量は $130 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ である。試験片はアルミナ磁性ボートに載せて、873 K になった横型の電気炉内へ水平に挿入して、873 K で 72 ks (20 h) 間腐食試験をした。

5. 埋没試験

熔融塩と 60 g の Al_2O_3 粒子(粒径 60 μm)を混合したものを腐食灰とした。本研究では粒径 60 μm の Al_2O_3 粒子 60 g をアルミナタンマン管に詰め、その粒子間の空隙をちょうど満たすように熔融塩を浸透させた条件で埋没試験を行った。硫酸塩、塩化物塩、混合塩の量は Al_2O_3 粒子 60 g に対してそれぞれ 35.9 g, 29.2 g, 34.1 g とした。これらの混合比は 873 K での硫酸塩、塩化物塩、混合塩の比重を 2.63, 2.14, 2.39⁽²⁶⁾, Al_2O_3 粒子径を 60 μm として計算したものである。熔融塩の割合を mol% で表すとそれぞれ 36.4 mol%, 41.5 mol%, 33.9 mol% である。アルミナと熔融塩を均一になるように混合して、高純度アルミナタンマン管(高さ 150 mm、内径 35 mm)に入れ、473 K で約 43.2 ks (12 h) 乾燥処理後、試験片を腐食灰中に完全に浸漬し、所定のガス雰囲気下で 873 K まで昇温し、873 K で 72 ks (20 h) 間腐食試験を行った。

6. 腐食生成物の除去

試験後の試験片は 18% $NaOH$ + 3% $KMnO_4$ 水溶液中で 600 s 煮沸後、10% クエン酸アンモニウム水溶液中で 600 s 煮沸した。脱スケール後は十分洗浄して、乾燥後質量を測定した⁽¹⁵⁾。

7. 電気化学測定

分極曲線の測定は3電極式セルにより行った。対極に白金板、参照極は塩化物および混合塩にはAg/AgCl(0.1)電極、硫酸塩にはAg/Ag₂SO₄(0.1)電極を用いた。これはTable 2に示した熔融塩組成に0.1モル分率のAg⁺を加えた熔融塩に銀線を浸したものである⁽²⁷⁾。参照極用の隔膜としてはNa⁺伝導体であるムライト管を用いた。分極測定の際の電位走査速度は1 mV/sで、カソード分極は腐食電位から最大で-0.6 Vまで、アノード分極は腐食電位から最大で0.4 Vまで行った。分極は浸漬14.4 ks(4 h)後に開始し、アノード、カソード分極はそれぞれ別々の試料により行った。塗布条件下での腐食電位の経時変化は、130 g・m⁻²の熔融塩を塗布した試料の表面に分極測定に用いた参照極と同じものを接触させることにより測定した。また腐食電位の経時変化の測定後、塩が付着したままの状態腐食生成物をX線回折(XRD)により同定した。

III. 実験結果

1. 浸漬、塗布、埋没条件下での腐食質量減少量

(1) 硫酸塩による腐食試験

Fig. 1は硫酸塩による浸漬試験、塗布試験および埋没試験の結果である。これは浸漬試験の結果に基づき高耐食性の合金から順に並べてある。浸漬試験ではCr含有量が高くMo含有量の低いAlloy 601(23.0Cr, Mo free), MC alloy(45.0Cr, Mo free) Alloy 690(29.0Cr, Mo free), Waspaloy(19.0Cr, 4.0Mo)およびAlloy 718(19.0Cr, 3.0Mo)が高耐食性を示した。また、Cr含有量は低いがAlを含むAlloy 214(16.0Cr, Mo free, 4.5Al)も優れた耐食性を示した。一方、Cr含有量の低いAlloy 600(15.6Cr, Mo free)およびCr含有量は高いが、Mo含有量も高いAlloy C-22(22.0Cr, 13.0Mo),

Fig. 1 Mass losses of alloys after the immersion, coating and embedding tests at 873 K for the period of 72 ks (20 h). Corrosion ashes: Na₂SO₄-K₂SO₄-ZnSO₄. Atmosphere: air + 20% [H₂O].

Alloy X(22.0Cr, 9.0Mo)の耐食性が劣った。塗布試験の結果は浸漬試験と同様に低Mo(<4%)高Cr(>19%)合金が高耐食性を示し、Alloy C-22(22.0Cr, 13.0Mo), Alloy C-276(15.5Cr, 16.0Mo), Alloy X(22.0Cr, 9.0Mo)のMoの含有量の高い合金は腐食減量が多かった。また、硫酸塩(36.4 mol%)/アルミナ(63.6 mol%)混合腐食灰による埋没試験でも浸漬試験、塗布試験の結果と同様な傾向を示した。

(2) 塩化物塩による腐食試験

塩化物腐食灰による72 ks(20 h)間の腐食試験の結果をFig. 2に示す。これも浸漬試験結果の順に並べてある。高耐食性を示した合金の中で、Alloy 625とAlloy C-22は高Mo, 高Cr合金であり、Alloy 214はCr量は比較的低いがAlを含有する合金である。また、Cr量の比較的低いAlloy 600が良い耐食性を示しているのが特徴的である。一方、塩化物による塗布試験結果は硫酸塩より一桁大きく、傾向としてはMoあるいはAlを含有する合金が高い耐食性を示した。また、塩化物(41.5 mol%)/アルミナ(58.5 mol%)混合腐食灰による埋没試験では、Moを含有するAlloy 263, Alloy 625, Waspaloy, Alloy C-276, Alloy C-22, Alloy Xが高耐食性を示したが、他の試験法に比較して合金による腐食減量の差が小さいことがわかる。

(3) 混合塩による腐食試験

Fig. 3は混合塩腐食灰による72 ks(20 h)間の腐食試験の結果である。Alloy C-22, Alloy 625, Alloy C-276のMoの含有量の高いNi-Cr合金が高耐食性を示した。ただし、Fe含有量の高いAlloy Xは、これら3種の合金に比べて耐食性は劣った。また、興味深いのは、Alを含有するAlloy 214は、前述したように硫酸塩と塩化物環境では高耐食性を示したが、混合塩環境では極めて悪く、他の合金より一桁以上大きい腐食量を示した。Alloy 214の異常腐食の傾向は塗布試験および埋没試験でも同様に観察された。このことからこの環境においては、ある量以上のAlの添加は耐食性を低くす

Fig. 2 Mass losses of alloys after the immersion test, coating and embedding tests at 873 K for the period of 72 ks (20 h). Corrosion ashes: NaCl-KCl-CaCl₂-LiCl. Atmosphere: air + 10% [H₂O] + 1000 ppm [HCl].

Fig. 3 Mass losses of alloys after the immersion, coating and embedding test at 873 K for the period of 72 ks (20 h).
Corrosion ashes: NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄-ZnSO₄.
Atmosphere: air + 10% [H₂O] + 1000 ppm [HCl].

Fig. 4 Polarization curves of Alloy 601 and Alloy 625 in Na₂SO₄-K₂SO₄-ZnSO₄ melt under air containing 20% [H₂O] at 873 K.

ることが示唆された。塗布試験では、Mo 含有量の高い Ni-Cr 合金が高い耐食性を示した。この傾向は他の試験法の結果と同様である。硫酸塩と塩化物塩中の腐食量と比較すると混合塩の腐食量が最も大きいことがわかる。これは硫酸塩/塩化物混合塩中での Ni-Cr 合金の腐食量はある混合比で極大値を示すという報告と一致する⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽²⁸⁾。混合塩 (33.9 mol%)/アルミナ (66.1 mol%) 腐食灰による埋没試験の結果をみると、合金による腐食減量の差が他の試験法に比べて大きいことがわかる。この条件下では、高 Mo、高 Cr 合金である Alloy 625, Alloy C-22, Alloy X, Alloy 601 が高耐食性を示した。

2. 浸漬条件下での各種合金の分極挙動

Fig. 4~6 は硫酸塩、塩化物、混合塩浸漬下で測定した Alloy 601 および Alloy 625 の分極曲線である。溶融塩により異なる参照電極を使っているので単純に電位を比較すること

Fig. 5 Polarization curves of Alloy 601 and Alloy 625 in NaCl-KCl-CaCl₂-LiCl melt under air containing 10% [H₂O] and 1000 ppm [HCl] at 873 K.

Fig. 6 Polarization curves of Alloy 601 and Alloy 625 in NaCl-KCl-Na₂SO₄-K₂SO₄-ZnSO₄ melt under air containing 10% [H₂O] and 1000 ppm [HCl] at 873 K.

はできないが、分極挙動はそれぞれの溶融塩で大きく異なっている。特徴的なことは浸漬試験下での腐食の律速段階が各溶融塩中で異なることである。すなわち硫酸塩中での腐食がアノード支配型、塩化物中ではカソード支配型、混合塩中では混合支配型の傾向を示した。また、各溶融塩でのカソード還元電流が合金の種類にほとんど依存しないことがわかった。

3. 浸漬および塗布条件下での腐食電位の経時変化

Alloy 601 の浸漬下および塗布下での腐食電位の経時変化を Fig. 7 に示す。(a), (b), (c) はそれぞれ硫酸塩、塩化物、混合塩環境での結果である。硫酸塩浸漬下では安定な腐食電位 -155 mV を示したのに対して塗布下では +185 mV と、浸漬下に比べて 340 mV も貴な値をとった。また、塗布下の腐食電位は浸漬下の分極曲線の不働態領域に位置することが Fig. 4 からわかる。塩化物環境でも硫酸塩と同様に塗布下の腐食電位が貴な値をとった。浸漬下は安定な腐食電位

Fig. 7 Monitoring of corrosion potentials for Alloy 601 under the immersion and coating tests at 873 K.

- (a) Corrosion ashes: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$.
Atmosphere: air+20% $[\text{H}_2\text{O}]$.
(b) Corrosion ashes: $\text{NaCl-KCl-LiCl-CaCl}_2$.
Atmosphere: air+10% $[\text{H}_2\text{O}]$ +1000 ppm $[\text{HCl}]$.
(c) Corrosion ashes: $\text{NaCl-KCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$.
Atmosphere: air+10% $[\text{H}_2\text{O}]$ +1000 ppm $[\text{HCl}]$.

-370 mV をとるのに対して塗布下では-170 mV となり、約 200 mV 貴な値となった。塗布下での腐食電位は初期に急激に貴な方向に移行した後、徐々に卑な方向へと変化した。浸漬下での Alloy 601 のアノード分極曲線 (Fig. 5) には活性溶解ピークが現れ、塗布下での腐食電位はこのアノード分極曲線の不動態域から過不動態領域にあることがわかる。混合塩環境でも他の 2 種類の腐食環境と同様に浸漬下より貴な腐食電位をとった。浸漬下で安定な腐食電位 (-60 mV) を示すのに対して、塗布下では時間の経過とともに貴な方向に約 180 mV 移行し、+120 mV で安定した。

以上、3 種類すべての環境で、塗布下での腐食電位は浸漬下比べてかなり貴となることがわかった。また、塗布下での腐食電位の経時変化をみると、オキシアニオンを含む硫酸塩および混合塩中で電位が徐々に貴方向に変化するのに対して、塩化物環境では逆に卑な方向に変化した。

4. 浸漬下と塗布下での腐食生成物

各溶融塩による Alloy 601 の浸漬試験後と塗布試験後の腐食生成物の XRD 分析の結果を Table 3 に示す。硫酸塩環境では、浸漬試験の腐食生成物中に Cr_2O_3 が存在することが確認されたが、塗布試験のものからは皮膜が薄いため検出で

きなかった。塩化物浸漬下では Alloy 601 は活性溶解挙動を示すことを明らかにしたが (Fig. 5), XRD でも酸化皮膜の形成は確認できなかった。一方、塗布試験の試料からは、 NiO 、スピネル酸化物 NiCr_2O_4 、水溶性酸化物 Na_2CrO_4 が検出された。混合塩環境の場合、浸漬試験後の試料には薄い Cr_2O_3 酸化皮膜が確認されたのに対し、塗布試験後のそれには塩化物環境と同様に大量の Na_2CrO_4 、 NiCr_2O_4 などの酸化物の存在が確認された。

IV. 考 察

1. 各腐食試験の再現性

浸漬試験は試料を単に溶融した腐食灰中に浸漬するだけであり同じ腐食条件を再現するのは簡単である。一方、塗布試験は塗布した溶融塩膜中の酸化剤の拡散が腐食速度に影響を与えるため、同じ厚さの溶融塩膜を試料上に均一に塗布する必要がある。したがって、浸漬試験ほどの再現性は期待できないと思われる。これに対して埋没試験の場合、腐食量がアルミナと溶融塩の混合比で大きく変わること⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾、アルミナ粒子間の空隙 (溶融塩の存在しない空間) における酸化剤の物質移動過程が腐食速度に影響を及ぼすため腐食量が試料の埋没方法あるいは埋め込み深さにより変わるなど、同じ試験条件を再現することは他の 2 つの試験法に比べて困難であることが予想される。そこで試料として Alloy 625、腐食灰として混合塩を用いて各腐食試験の再現性の定量化を試みた。Table 4 は 5 回の腐食試験の結果である。試験温度はすべて 873 K である。平均値に対する誤差 Error (%) を次式で定義する。

Table 3 Results of X-ray diffraction for Alloy 601 after the immersion and coating tests.

	Sulfate	Chloride	Sulfate/Chloride
Immersion	Cr_2O_3	No peak	NiCr_2O_4 , Cr_2O_3
Coating	No peak	NiCr_2O_4 , Cr_2O_3 Na_2CrO_4 , NiO	NiCr_2O_4 , Cr_2O_3 Na_2CrO_4

Table 4 Results of immersion, coating and embedding tests of Alloy 625 by the chloride/sulfate mixture under the atmosphere of air+10% $[\text{H}_2\text{O}]$ +1000 ppm $[\text{HCl}]$ at 873 K for the period of 72 ks (20 h), and the errors calculated by Eq(1).

Test number	Immersion test ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	Coating test ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	Embedding test ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)
1	1.04	39.6	1.28
2	1.04	24.6	4.38
3	0.90	44.6	10.1
4	1.12	44.2	2.66
5	0.78	—	1.06
$\Delta M_{\text{average}}$	0.98	37.8	3.90
Error (%)	18	35	159

$$\text{Error}(\%) = \text{MAX}(\Delta M_i - \Delta M_{\text{average}}) / \Delta M_{\text{average}} \times 100 \quad (1)$$
 ここで, $\Delta M_{\text{average}}$ は 5 回の試験の平均値, $\text{MAX}(\Delta M_i - \Delta M_{\text{average}})$ は平均値との差の最大値を表す. $\text{Error}(\%)$ は浸漬試験で 18%, 塗布試験で 35%, 埋没試験で 159% となり, それぞれの試験法の再現性のある程度定量化できた. 各試験法で耐食性評価をする場合, また各試験法間の結果の比較をする場合, この誤差を十分考慮する必要がある.

2. 試験法による順位の相関

浸漬試験, 塗布試験, 埋没試験の結果に基づいてそれぞれの試験法の相関を検討する. 順位の相関性を表す順位相関係数として代表的なものに, スピアマンの順位相関係数とケンドールの順位相関係数がある⁽²⁹⁾. ケンドールの順位相関は順位の方向の正逆の個数で相関性を判断するが, スピアマンの順位相関係数は一つの変量の順位に対して, もう一つの変量の順位がどのくらい相関があるかを評価する方法である. ここではスピアマンの順位相関係数を用いて各腐食試験の結果の相関を調べる. スピアマンの相関係数 ρ は次式で定義される.

$$\rho = 1 - 6 \sum (a_i - b_i)^2 / n(n^2 - 1) \quad (2)$$

ここで, n は試験片の数で, 本試験では $n=12$ である. a_i, b_i は, それぞれ 2 つの試験法での耐食性の順位である. したがって, $\sum (a_i - b_i)^2$ は 2 つの試験法での順位の差の 2 乗をすべての試験片に対してたし合わせたものである. 各腐食環境での各合金の耐食性の順位および試験法間の相関係数 ρ を Table 5 に示す.

硫酸塩環境では, 浸漬試験法と塗布試験法のスピアマン相関係数は $\rho_{ic}=0.79$, 浸漬試験法と埋没試験法は $\rho_{ie}=0.78$, 塗布試験法と埋没試験法は $\rho_{ce}=0.68$ となり, 各試験法の再現性を考慮するといずれも比較的良好な相関と言える.

塩化物環境では, 浸漬試験法と塗布試験法のスピアマン相関係数は $\rho_{ic}=0.56$ で, 相関はあまり良くないが, Alloy 600 と Waspaloy を除くと, 相関係数 ρ_{ic} は 0.95 になり良い相関となる. ただし, 塗布試験法と埋没試験法では $\rho_{ce}=0.57$ と相関性が悪く, 浸漬試験法と埋没試験法では $\rho_{ie}=0.06$ で, 全く相関がない.

混合塩環境では, 浸漬試験法と塗布試験法のスピアマン相関係数は $\rho_{ic}=0.94$ で, とても良い相関性を示した. 浸漬試験法と埋没試験法では $\rho_{ie}=0.80$ で, 塗布試験法と埋没試験法でも $\rho_{ce}=0.78$ とすべての試験法で良い相関を示した. 3

つの腐食灰の中では混合塩が各腐食試験間の相関が最も良かった.

総合的に言えば, Ni-Cr 合金に関しては, 硫酸塩および混合塩環境では浸漬試験, 塗布試験, 埋没試験の間には良い相関があった. これに対して, 塩化物環境では必ずしも良い相関は得られなかった. 次に, この原因を検討するため各試験条件下での腐食機構について考えよう.

硫酸塩および混合塩中では式(3)の酸-塩基平衡が存在する.

すなわち硫酸イオンの分解により浴中に酸化物イオンが供給される. これに対し本試験で用いた熔融塩化物(10% H_2O , 1000 ppm HCl)中では式(4)のガス平衡により酸化物イオンが供給される.

本実験の条件下で各熔融塩の塩基度($= -\log a_{\text{O}^{2-}}$, $a_{\text{O}^{2-}}$: 酸化物イオンの活量)を比較することは困難であるが, 塩化物塩浸漬下でのアノード分極曲線が活性溶解挙動を示すこと(Fig. 5), XRD による分析結果(Table 3)から酸化物が検出されないことから, 用いた塩化物塩は硫酸塩および混合塩に比べて酸性(酸化物イオンの活量が低い)であり, 塩化物浸漬下では化学的に安定な保護性酸化皮膜が形成されないと言える. また酸化剤の還元反応であるカソード反応の速度は, Fig. 4~6 に示すように, 合金の種類に依存しない. このような条件下では標準電極電位の高い金属を多く含む合金ほど腐食速度は小さくなる. また, 酸化皮膜を形成できる環境(アノード支配的環境)に比べて, 合金による耐食性の差は小さくなる. 一方, 塩化物塗布下では, 熔融塩が薄膜であるため酸化剤である酸素の供給速度が極めて速いこと, Fig. 7(b)の塗布下での腐食電位が Fig. 5 の浸漬下での分極曲線の不動態電位領域にあること, Table 3 から実際に酸化物が検出されていることから, アノード反応(金属のイオン化と金属イオンの酸化皮膜中の拡散過程)の速度が腐食速度に影響を及ぼすことになり, 材料因子(合金元素)の影響が顕著に現れる. 例えば, 塩化物腐食灰による腐食減量を Mo 量に対してプロットしたのが Fig. 8 である. Mo の添加の効果は塗布試験の方が顕著に現れることがわかる.

以上の理由から酸性の塩化物環境では浸漬法と他の方法との試験結果の相関が悪くなるが, 酸化物イオンをある程度含む中性あるいは塩基性の塩化物環境では, 浸漬条件下でも酸化物形成が可能なことから各試験法間の相関は良くなるものと思われる.

3. 各試験条件下における腐食量の違い

埋没試験の腐食機構はアルミナ粒子と熔融塩の混合比により変わることを報告した⁽¹¹⁾. すなわち, 熔融塩量が多いときの腐食機構は浸漬試験に近く, 熔融塩量が少なくアルミナ粒子間にガスが通る空隙が存在する場合には, 酸素等の酸化剤の供給速度が速く, 腐食はアノード支配的になる. そこ

Table 5 Correlation between the ranking of the corrosion resistance of alloys in the immersion coating and embedding tests.

	Sulfate	Chloride	Sulfate/Chloride
Immersion-Coating	0.79	0.56	0.94
Immersion-Embedding	0.78	0.06	0.80
Coating-Embedding	0.68	0.57	0.78

Fig. 8 Effect of molybdenum on mass losses of alloys after (△) immersion test and (▲) coating test at 873 K for the period of 72 ks (20 h). Only the alloys containing (19~23%) Cr were employed.
Corrosion ash: NaCl-KCl-LiCl-CaCl₂ melt.
Atmosphere: air + 10% [H₂O] + 1000 ppm [HCl].

Fig. 9 Schematic diagram of partial anodic and cathodic polarization curves for interpreting the corrosion rates and corrosion potentials of alloys under the immersion and coating tests by the sulfate.

で、ここでは浸漬試験と塗布試験の比較を中心にその腐食機構の違いを各溶融塩環境に別けて考察する。

(1) 硫酸塩環境

各溶融塩での腐食量を比較すると、硫酸塩環境だけが浸漬試験の腐食量が塗布試験より大きくなる傾向を示した。これらは前述したように腐食がアノード支配であることと対応する。塗布下での腐食量が浸漬下より小さく、かつ塗布下での腐食電位が浸漬下より貴な電位 (Fig. 7(a)) をとることから、**Fig. 9** のアノードおよびカソード部分分極曲線の模式図により両試験環境での腐食挙動を説明することができる。すなわち、浸漬下では、Fig. 4 の分極曲線から明らかなように腐食はアノード支配となる。塗布下では溶融塩量が極めて少な

いため金属のイオン化反応(アノード反応)速度は浸漬下に比べて抑制される。つまり塗布下では合金/溶融塩界面での腐食生成物の濃度が腐食とともに上昇し、結果としてアノード過程は抑制される。これは薄い水膜下で起こる大気腐食でも同様なことが起こる⁽³⁰⁾。一方、カソード反応は、溶融塩が薄膜状態であることから酸素の供給速度が極めて速く、浸漬下に比べて加速される。混成電位説によれば、腐食はアノード反応とカソード反応の速度が等しい電位で起こる。よって Fig. 9 に示したように、カソード反応は溶融塩薄膜(塗布試験)になることにより加速されるが、アノード反応が極端に抑制されるため結果として、塗布試験での腐食速度は浸漬試験より小さくなるものと考えられる。

(2) 塩化物および混合塩環境

塩化物 (Fig. 2) および混合塩 (Fig. 3) 環境では、硫酸塩環境とは逆に、塗布下で腐食量が多く、かつ貴な腐食電位 (Fig. 7(b), (c)) をとる。カソード反応(酸化剤の還元反応)が、硫酸塩の場合と同様に、塗布下で極めて速いとなると、塗布下におけるアノード反応(金属のイオン化反応)は硫酸塩の場合ほど抑制されないことを意味する。この様子を部分分極曲線で模式的に表したのが **Fig. 10** である。この環境では浸漬下と塗布下の腐食速度の差は大きいものでは1桁以上にもなる。塩化物あるいは混合塩薄膜下でアノード反応が抑制されない理由については次の2つモデルが考えられる。

一つは従来から提案されている fluxing モデルによる説明である⁽³¹⁾。すなわち、金属/溶融塩界面では O²⁻ の活量が高くなり Cr₂O₃ の塩基性溶解 (式(5)) 領域に入り、溶融塩薄膜中に O²⁻ の負の濃度勾配が形成される⁽³²⁾⁽³³⁾。

溶解した CrO₂⁻ は溶融塩中を拡散し、O²⁻ の活量の低い溶

Fig. 10 Schematic diagram of partial anodic and cathodic polarization curves for interpreting the corrosion rates and corrosion potentials of alloys under the immersion and coating tests by the chloride or the chloride/sulfate.

融塩/気相界面で式(2)の逆反応により Cr_2O_3 として再析出する。このようにして再析出した Cr_2O_3 は多孔質で保護性がなく激しく腐食されることになる。ただし、このモデルでは、薄い熔融塩膜中の負の濃度勾配の形成過程については明確でない。例えば、Goebel ら⁽³²⁾⁽³³⁾が提案しているように、硫化反応が酸化反応と同時に進行する場合には、式(6)により O^{2-} が形成され合金表面での O^{2-} の活量が高くなる。

このような場合には、恐らく、合金表面には酸化物と硫化物の層状生成物が交互に形成されることが予想される。Fig. 11 は 873 K で 72 ks (20 h) 間の混合塩浸漬試験後の Alloy

214 の EPMA 分析結果である。Alloy 214 の混合塩中での腐食生成物にはこのような Cr および Al を含む酸化物と Ni の硫化物が交互に存在する多層皮膜が形成され、本実験で用いた合金の中で最も激しく腐食された (Fig. 2)。ただし、このような腐食生成物は浸漬下、塗布下、埋没下のいずれの場合にも観察された。Fig. 3 で示したように Alloy 214 の腐食量は試験法によらず、本試験で用いた合金の中で最大であった。したがって、浸漬下と塗布下の腐食量の違いをこのモデルにより説明することはできない。

もう一つのモデルとして Cr の過不動態溶解モデルが考えられる。Fig. 7(b), (c) で示したように、薄膜下での腐食電

Fig. 11 SEM photograph and EPMA analysis for the cross section of the corrosion products of Alloy 214 immersed in NaCl-KCl- Na_2SO_4 - K_2SO_4 - ZnSO_4 melt at 873 K for the period of 72 ks.
(a) SEM, (b) O, (c) Al, (d) Cr, (e) Ni, (f) S.

位は浸漬下のものよりかなり高い電位をとることから、塗布下ではクロム酸化物の過不働態領域に入っている可能性がある。過不働態電位域では、 Cr_2O_3 は6価のクロム酸イオン CrO_4^{2-} として次式により溶解する。

塗布下での腐食生成物中に大量の Na_2CrO_4 が存在することは過不働態溶解モデルを支持するものである。このモデルの妥当性を検討するためには、さらに熔融塩の塩基度とクロム酸化物の溶解度の関係およびクロムの各熔融塩中でのアノード反応と分極挙動を明確にする必要がある。

V. 結 論

浸漬試験、塗布試験と埋没試験により合金の耐食性を調べ、それらの試験法によって得られた結果を比較し、次の結論を得た。

(1) 試験法の再現性は埋没、塗布、浸漬試験の順で高くなる。特に浸漬法は極めて高い再現性を示した。

(2) 硫酸塩、塩化物、混合塩腐食灰のすべてにおいて、浸漬試験と塗布試験は良い相関を示した。埋没試験と他の試験法との相関は硫酸塩および混合塩環境では良かったが、塩化物ではほとんど相関がなかった。これは埋没試験の再現性の悪さにも起因するが、塩化物浸漬下では保護性酸化皮膜が形成されないため腐食はカソード支配となる。すなわち他の熔融塩に比べて材料間の耐食性の差が出にくいことにも起因している。

(3) 硫酸塩腐食灰中では、浸漬試験での腐食量は他の試験法(塗布試験、埋没試験)より大きくなる傾向を示したが、その差は比較的小さかった。一方、塩化物腐食灰および混合塩腐食灰中では、塗布試験、埋没試験での腐食量は浸漬試験のものよりかなり大きかった。特に耐食性の優れた合金は1桁以上大きい腐食量を示した。

文 献

- (1) P. D. Miller, H. H. Krause, D. A. Vaughan and W. K. Boyd: Corros., **28**(1972), 274.
- (2) P. L. Daniel, J. L. Barna and J. D. Blue: Proc. of National Waste Processing Conf., (1986), 221.
- (3) A. Nishikata and S. Haruyama: Corros., **42**(1986), 578.
- (4) G. Gao, F. H. Stott, J. L. Dawson and D. M. Farrell: Oxid. Met., **33**(1990), 79.
- (5) X. J. Zhang and R. A. Rapp: J. Electrochem. Soc., **140**(1993), 2857.
- (6) X. J. Zhang and R. A. Rapp: J. Electrochem. Soc., **142**(1995), 142.
- (7) 張 弓, 西方 篤, 水流 徹: 日本金属学会誌, **60**(1996), 970.
- (8) J. Stringer: Proc. Symposium on Properties of High Temperature Alloys, ed. by Z. A. Foroulis and F. S. Pettit, Electrochem. Soc. Inc., **77**(1976), 513.
- (9) H. Lewis and R. A. Smith: Proc. 1st Intl. Congress on Metallic Corrosion, (1961), 202.
- (10) 日下邦男, 鶴見州宏: 鉄と鋼, **57**(1971), 614.
- (11) 柴橋威光, 張 弓, 西方 篤, 水流 徹: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1996), 299.
- (12) 中川精和, 松永康夫, 湯川憲一: 第43回腐食防食討論会講演集, (1996), 177.
- (13) 松本晃一, 松永康夫, 中川精和: 第43回腐食防食討論会講演集, (1996), 181.
- (14) 川原雄三, 山田康晴: 第43回腐食防食討論会講演集, (1996), 191.
- (15) 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会: 学振123委研究報告, **14**(1979), 255.
- (16) 品田 豊, 小林紀夫, 西 義: 日本金属学会誌, **49**(1985), 273.
- (17) 品田 豊, 西 義: 日本金属学会誌, **49**(1985), 995.
- (18) J. Stringer: Ann. Rev. Mater. Sci., **7**(1977), 513.
- (19) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, **31**(1982), 412.
- (20) 基 昭夫, 吉葉正行: 防食技術, **39**(1990), 192.
- (21) 占部武生, 若林真盛: 清掃技報, **14**(1990), 12.
- (22) 占部武生: 材料と環境, **42**(1993), 393.
- (23) 林 安治, 高橋幸男: 火力発電, **21**(1970), 489.
- (24) P. D. Miller and H. H. Krause: Proceedings of 1972 National Conference, ASME, N. Y., (1972), p. 300.
- (25) A. Nishikata, G. Zhang and T. Tsuru: Mater. Trans. JIM., **38**(1997), 312.
- (26) G. J. Janz: *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York, London, (1967), p. 45.
- (27) 西方 篤, 春山志郎: 日本金属学会誌, **48**(1984), 713.
- (28) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, **67**(1981), 996.
- (29) 池田 央: 統計的方法(I)基礎, 新曜社, (1976).
- (30) N. D. Tomashov: *Theory of corrosion and protection of metals*, MacMillan, New York, (1966), 367.
- (31) R. A. Rapp and K. S. Goto: *The Corrosion of Metals by Molten Salt, Fused Salts*, ed by J. Braunstein and J. R. Selman, The Electrochemical Society, Pennington NJ, (1981), 81.
- (32) J. A. Goebel and F. S. Pettit: Met. Trans., **1**(1970), 1943.
- (33) J. A. Goebel, F. S. Pettit and G. W. Goward: Met. Trans., **4**(1973), 261.