



Title	硫黄含有雰囲気における金属材料の高温腐食に関する基礎的研究
Author(s)	黒川, 一哉; Kurokawa, Kazuya; 成田, 敏夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 187-198
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41750
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_187-198.pdf



硫黄含有雰囲気における金属材料の高温腐食 に関する基礎的研究

黒川 一哉 成田 敏夫 西田 恵三
(昭和57年6月15日受理)

High Temperature Corrosion of Metals and Alloys In Sulfur-Containing Atmospheres

Kazuya KUROKAWA, Toshio NARITA, and Keizo NISHIDA
(Received June 15, 1982)

Abstract

In order to clarify the mechanism of simultaneous oxide and sulfide formation in metals and alloys at high temperatures in sulfur-containing atmospheres, the corrosion of iron and chromium in SO_2 atmospheres was studied by thermogravimetry, X-ray diffraction, SEM-EDAX, optical microscopy, EPMA and Auger electron spectroscopy. The scale formed on iron at 1073K consisted of iron oxides (FeO , Fe_3O_4) and sulfide (FeS), while only chromium oxide (Cr_2O_3) was formed on chromium at 1273K in any SO_2 atmosphere. Especially, the iron oxides and sulfide showed the lamellar structure only in low SO_2 partial pressures where the sulfur partial pressure was lower than the dissociation pressure of FeS .

The formation of the lamellar structure on iron is explained by a rapid consumption of oxygen causing the sulfide formation, as a result of a local rise in the activity of the sulfur adsorbed on the scale surface, and the fluctuations in the adsorbed oxygen and sulfur activities. Thus, in order to control of the sulfide formation, the following methods were attempted.

- (1) The increase of oxygen potential in atmosphere.
- (2) The formation of a scale having a low cation diffusivity with some Fe-Cr alloys.

Finally, the latter exhibited a more remarkable control of the sulfide formation than in the former.

1. はじめに

ジェットエンジン, ガスタービン, ボイラー等の各種高温装置に使用されている耐熱合金はクリープ特性等機械的強度特性のみならず, それに重大な影響を及ぼす高温腐食の問題に関し

表1 各種酸化物、硫化物中のカチオンの自己拡散係数¹⁾

	Temperature K	D_{Me} m^2/s		Temperature K	D_{Me} m^2/s
Fe _{1-x} O	1073	1.3×10^{-12}	Fe _{1-x} S	1073	3.5×10^{-11}
Co _{1-x} O	1273	1.9×10^{-13}	Co _{1-x} S	993	7.0×10^{-11}
Ni _{1-x} O	1273	1.0×10^{-15}	Ni _{1-x} S	1073	1.4×10^{-12}
Cr ₂ O ₃	1273	1.0×10^{-16}	Cr ₂ S ₃	1273	1.0×10^{-11}
Al ₂ O ₃	1273	1.0×10^{-19}	Al ₂ S ₃	873	1.0×10^{-17}

でも十分な注意を払う必要がある。特に昨今のエネルギー情勢を反映し、各種高温装置には熱効率の増加および低品位燃料の使用が要求され、その腐食環境は高温化、高圧下、さらに数%にもおよぶ多量の硫黄を含む複合雰囲気という、より苛酷な条件のもとでの操業が強いられ、高温腐食に関する問題は今後ますます重要性を増すものと考えられる。

このような腐食環境においては、特に硫黄成分の存在が重要であり各種金属材料の腐食挙動に与える影響は大きい。すなわち表1で示した代表的な耐熱合金における主要成分の各酸化物、硫化物中のカチオンの自己拡散係数¹⁾の値からわかるように、後者の値は前者の値と比較して著しく大きな値を有しており、硫化物生成によって腐食速度の著しい増加、さらに金属と硫化物の共晶により低融点²⁾(例えばFe-FeS系1261 K, Co-Co₄S₃系1153 K, Ni-Ni₃S₂系918 K)を有することが予想できる。これらの観点から、純酸化の場合に良好な耐食性を示す合金であっても、硫黄含有雰囲気では使用出来ない場合も生じてくることになり、従って硫化物生成を出来るだけ抑制することが必要である。また各金属-硫化物の共晶点の値から、耐食性および機械的強度両面に関し硫黄含有雰囲気においてはNi, Coを基本成分とした高価な耐熱合金よりも、むしろ鉄基合金の方が有効であると考えられる。

以上のような背景にもとづき、著者らは硫黄含有雰囲気、特に平衡論的に求められる酸素分圧および硫黄分圧からは酸化物生成のみで硫化物生成が予想されない雰囲気(そのような一例としてSO₂ガス雰囲気、高温ではSO₂-O₂-S₂)を用いて鉄鋼材料の高温腐食に関する基礎的研究を系統的に行なってきた^{3,4)}。このような複合雰囲気における腐食現象は単一酸化剤のみを含む雰囲気でのそれとかなりの差違があり、動力学的挙動も一般に複雑で、しかも酸化物と同時に硫化物生成が認められることが多い。硫化物解離圧以下の硫黄分圧を有する雰囲気における硫化物の生成は、スケール表面上での各酸化剤のポテンシャルが常に一定ではなく、数オーダーにもわたって変動し得ることを示しており、これまでの単一酸化剤による高温酸化の理論^{5,6)}の適用を困難なものとしている。

本研究ではAr-SO₂系における純鉄と純クロムの腐食例を挙げ、その比較から複合雰囲気中では、平衡論的考察のみで腐食生成物を予想するのは危険であり、動力学的因子すなわちスケール中でのカチオンの拡散係数を相補的に考察する必要があることを示唆し、またそれに基づき硫化物生成を抑制するためには如何なる方法が有効であるかを検討した。

2. 実験方法

腐食試験に用いた試料は純度99.9%の純鉄と純クロムで、またFe-10, 18, 25 Cr二元合金も硫化物生成抑制試験のために使用した。これらの純金属および合金を1273 Kで48時間真空焼鈍後、

腐食試験直前に #1,000 まで湿式エメリー紙で研磨し、その後トリクロロエチレンで脱脂を行なった。反応ガスは Ar-1% SO₂ 混合ガス (SO₂ 分圧: 10³Pa) と純 SO₂ ガス (同: 10⁵Pa) の二種類を使用し、一部の試験ではさらに高純度 Ar ガスを添加し種々の SO₂ 分圧を得、また酸素ガスの添加も行なった。腐食による質量増加の測定にはマイクロバランス (島津製作所製 RMB-50 V) を用いて連続的に自動記録した。

上記の試料を白金線を介してマイクロバランスにとりつけ石英管 (直径 35 mm) 中に吊り下げた。この管中に所定の反応ガスを 200 ml/min 以上の割合で流し、あらかじめ所定の温度に保持した電気炉を試料部まで上昇させることによって腐食開始とした。この際、腐食開始前 1 時間以上反応ガスを流し管内の純化を行ない、また試料部が所定の温度に達するのに要した時間は約 3 分であった。腐食温度は融点および腐食量を考慮し、純鉄では主として 1073 K、純クロムでは 1273 K を用いたが、一部の試験ではその他の温度でも行なった。なお、全ての試験において全圧は一気圧である。

腐食後の試料はスケール保護のためニッケルめっきを施し、樹脂で固定した後切断、アルミナ粉末で研磨を行ないスケール断面を光学顕微鏡で観察した。腐食生成物の同定には主として X 線回折装置を用い、その他 EPMA, SEM-EDAX, マイクロオージェ電子分光装置等を用い総合的に検討を行った。

3. 結 果

3. 1 純鉄と純クロムの腐食増量曲

線と皮膜 (スケール) 形態の比較

純鉄における 1073 K での腐食の動力学的挙動は前報³⁾で詳細に報告したが、それを要約すると、SO₂ 分圧が 10³Pa 以下では反応初期の直線則過程の後第一次放物線則に従い、その後次第に腐食速度を減じ最終的に第二次放物線則に従うスケール成長挙動を示した。このような挙動において SO₂ 分圧の増加とともに初期過程は消失する傾向にあり、10³~10⁴Pa の SO₂ 分圧下では直線則過程は見出されず、また 10⁴Pa 以上の SO₂ 分圧下では直線および第一次放物線則両過程とも見出されず反応初期短時間における若干の急激な質量増加を除き第二次放物線則に従うことが認められた。ここで第一次、第二次放物線則過程の区別はスケール構造と動力学的挙動の対応によって得たもので、前者では直線則過程と同様に酸化物と硫化物の同時生成、後者では酸化物が主体の

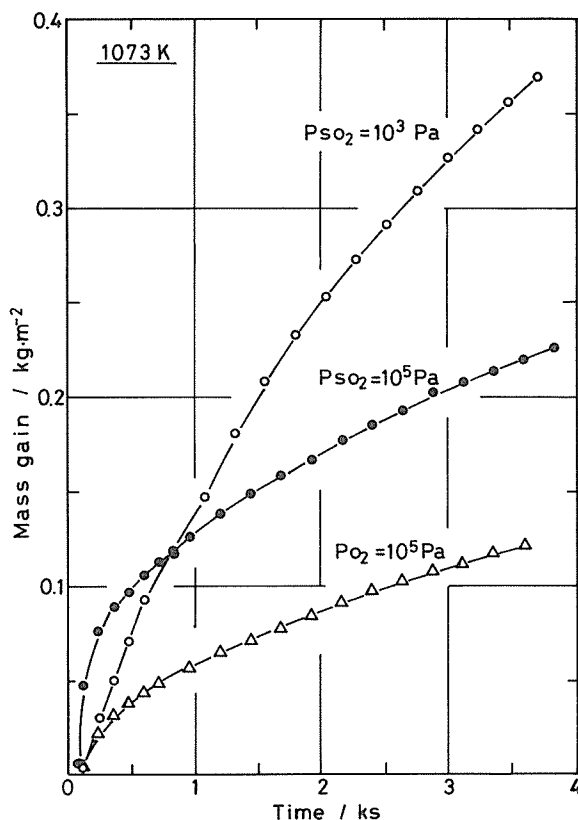


図 1 純鉄の1073Kにおける腐食量の時間変化。

生成であった。また SO_2 分圧の低下とともに直線および第一次放物線則過程の両速度定数は減少するが、一方その過程の持続時間は逆に増加することが認められた。図1はこのような純鉄の 1073 K における腐食挙動の一例を示したもので、比較のため大気圧純酸素中での挙動も併せて示した。なお、図1における腐食時間では、 10^3 Pa の SO_2 分圧下において第二次放物線則過程は見出されていない。 SO_2 ガス雰囲気においては反応初期の腐食速度が大きく、しかも低 SO_2 分圧下では、長時間にわたって大きな腐食速度を持続すること、また高 SO_2 分圧下では腐食反応初期短時間を除き純酸化とほぼ同様な速度定数を有する放物線則に従うことがわかる。このような動力的挙動は腐食生成物と密接な関係を有しており、図2で上記の SO_2 ガスによる腐食で得られたスケールの断面構造を示したように、低 SO_2 分圧下では酸化物と硫化物の同時生成が顕著で、高 SO_2 分圧下では酸化物が主体である。ここで 10^3 Pa の SO_2 分圧下では全面にわたって FeO (ガス側では Fe_3O_4) と FeS が後述するようにラメラ状に分布しており、一方 10^5 Pa の SO_2 分圧下ではスケールのメタル側に FeS (図中白色部) の存在が若干認められる程度である。なおこれらの硫化物は腐食反応初期に酸化物と同時に生成したものであり、硫黄成分の内方拡散により後から生成したものではないことが種々の腐食時間におけるスケール構造の観察から認められ

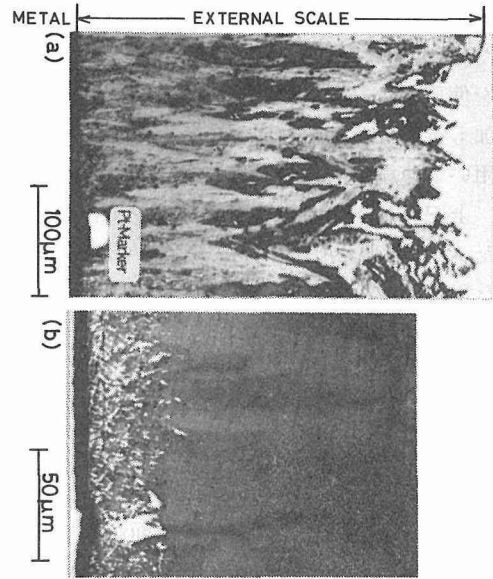


図2 1073K, 各 SO_2 分圧下で純鉄上に形成されたスケールの断面組織。 SO_2 分圧 (Pa) と腐食時間 (分) は (a) 10^3 , 92 (b) 10^5 , 64。

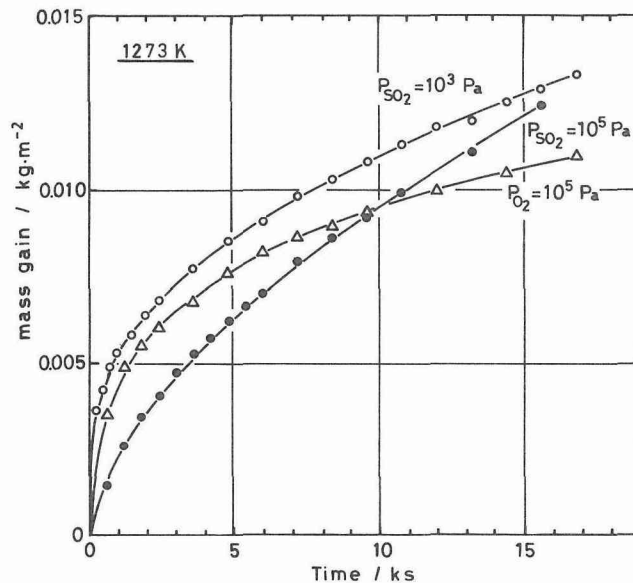


図3 純クロムの1273Kにおける腐食量の時間変化。

た。このような硫化物生成に関する知見を要約すると以下の通りである：

- (i) 酸化物と硫化物の同時生成は反応初期過程で起こる。
- (ii) SO_2 分圧が低いほど酸化物と硫化物の同時生成層は厚く成長する。
- (iii) 腐食時間の経過とともに酸化物生成が主体のスケール成長へ移行する。

一方、純クロムにおける腐食の動力学的挙動は図3で示したように、純鉄の場合と異り、両 SO_2 分圧下で挙動に大きな差違は認められずおおむね放物線則に従うスケール成長が認められた。また、その放物線速度定数 (10^3Pa : $k_p=9.0\times 10^{-9}\text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$, 10^5Pa : $9.6\times 10^{-9}\text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$) も純酸化における $5.2\times 10^{-9}\text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ よりも幾分大きな値を有しているがほぼ同程度であった。なお純Crの酸化速度は研究者によって大きな差違があり、Caplanらがまとめたものによると⁷⁾ 1273 Kでの放物線速度定数はおよそ $10^{-11}\sim 10^{-7}\text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$ の間でバラツキを示している。図4は上記の腐食で得られたスケールの断面構造を示しており、X線回折およびEPMAによる元素分析の結果を総合して両 SO_2 分圧下で硫化物の存在は認められず、生成スケールは Cr_2O_3 であった。ここで図4(a)で示したように Cr_2O_3 皮膜はかなり褶曲した部分も観察され、これはCrの高い揮発性⁸⁾による原因と思われる。

3. 2 純鉄における酸化物と硫化物の分布形態

純鉄上に形成された酸化物と硫化物の同時生成層は両相が特異な分布をし、それらはラメラ組織を形成している。そこでこのラメラ組織についての詳細な情報を得るため、種々の SO_2 分圧および温度で腐食を行ない、得られたスケールを金属素地面に平行に研磨し同時生成層におい

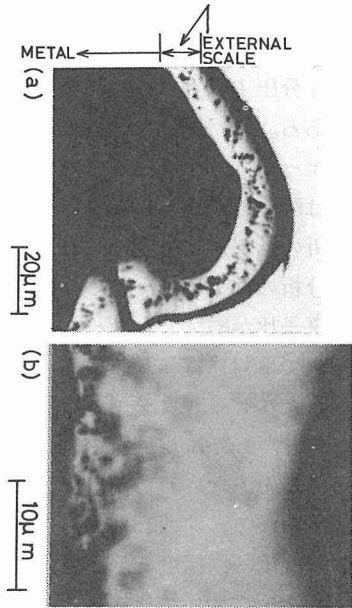


図4 1273K, 各 SO_2 分圧下で純クロム上に形成されたスケール断面組織。 SO_2 分圧(Pa)と腐食時間(時間)は(a) 10^3 , 38(b) 10^5 , 38。

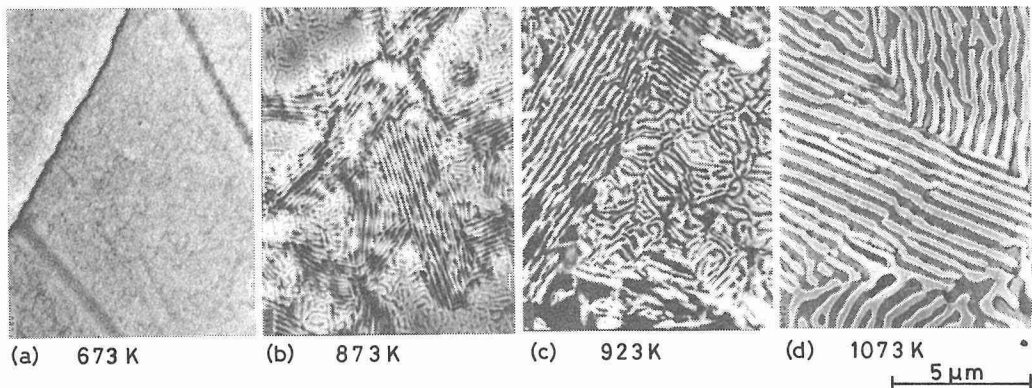


図5 SO_2 分圧 10^3Pa , 各温度下で純鉄上に形成されたラメラ組織。素地表面に平行に研磨した後、酸化物をエッチングしたものである。

て酸化物を優先的にエッチング⁹⁾した面をSEMを用いて観察した。その一例を示したのが図5であり、SO₂分圧 10²Paにおいて種々の温度で得られた組織である。また図6は図5(d)の明色部と暗色部におけるオージェスペクトルで、前者は硫化物(FeS)、後者は酸化物(FeOまたはFe₃O₄)であることが、X線回折の結果からも認められ、さらにEPMAによる元素分析の結果から、この同時生成層では酸素と硫黄の原子比が約2であると求められ、従ってほぼSO₂の割合で反対に寄与していることがわかった。図5に示したスケールは全て酸素と硫黄の原子比がほぼ2であり、またX線回折の結果からも組成的には同一であるとみなされたが、温度によって形態に差違が認められる。すなわち高温ほどラメラ組織の相間隔は広く、温度の低下とともにそれは減少し、特に673 Kにおいてはラメラ組織は全く認められず酸化物(Fe₃O₄)と硫化物(FeS)両相が微細に分布している様子がうかがえる。なお相間隔の厚さ方向(素地に垂直な方向)による変化は認められなかった。

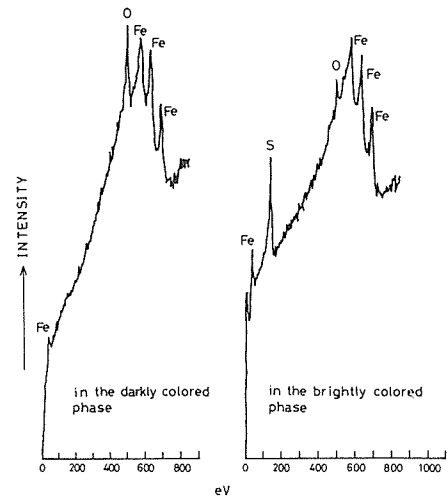


図6 図5(d)の暗色部と明色部におけるオージェスペクトル。

4. 考察

4.1 硫化物生成の機構

表2に1073 Kと1273 Kにおける各SO₂分圧下での酸素分圧と硫黄分圧¹⁰⁾を、また表3には鉄およびクロムの酸化物¹⁰⁾と硫化物¹¹⁾の平衡解離圧を示した。1073 Kでの純鉄、1273 Kでの純クロム

表2 1073 K, 1273 Kにおける10³ Pa, 10⁵ Pa SO₂分圧雰囲気中の平衡酸素, 硫黄分圧

	P _{O₂} , P _{S₂}	P _{SO₂}	
		10 ³ Pa	10 ⁵ Pa
1073 K	P _{O₂} / Pa	3.4 × 10 ⁻⁶	7.2 × 10 ⁻⁵
	P _{S₂} / Pa	1.7 × 10 ⁻⁶	3.6 × 10 ⁻⁵
1273 K	P _{O₂} / Pa	1.1 × 10 ⁻³	5.1 × 10 ⁻³
	P _{S₂} / Pa	5.5 × 10 ⁻⁴	2.6 × 10 ⁻³

表3 1073 KにおけるFeOとFeSおよび1273 KにおけるCr₂O₃とCrSの平衡解離圧

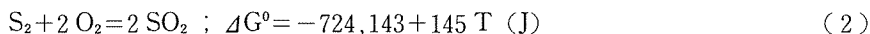
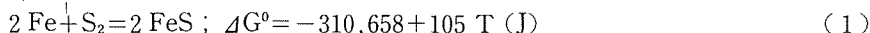
1073 K	Fe _{1-x} O	1.9 × 10 ⁻¹⁴ Pa
	Fe _{1-x} S	7.2 × 10 ⁻⁵ Pa
1273 K	Cr ₂ O ₃	1.1 × 10 ⁻¹⁹ Pa
	CrS	1.7 × 10 ⁻⁶ Pa

のSO₂ガスによる高温腐食においては、平衡論的には両者とも酸化物(Fe₃O₄およびCr₂O₃)が唯一の安定な相であるが、雰囲気中の硫黄分圧のみに着目すると、それはFeSの解離圧以下であるがCrSの解離圧以上の値である。従って金属素地から常に金属イオンの供給がある動力学的状態においては、CrSの生成する可能性が強いと考えられるが、一方FeSの生成は予想されない。しかしながら図2と図4で示したスケール断面構造からわかるように硫化物の生成はクロムでは認められず、純鉄においては特に低SO₂分圧下で顕著に認められた。このような腐食現象から、複合雰囲気における金属材料の高温腐食では単に熱力学的考察のみで腐食生成物を予想することは危険であり、動力学的因子であるスケール中のカチオンの拡散能についても十分な検討を

要することが示唆される。ここでは以下に純鉄における硫化物生成の機構について詳細に検討を行なった。

純鉄の低 SO_2 分圧下における腐食反応の初期（直線則および第一次放物線則過程）では特に顕著に酸化物と硫化物の同時生成が認められる。著者らは前報³⁾で、一般的に高温腐食において特異な挙動である直線則過程に注目し、この直線速度定数 k_1 の SO_2 分圧依存性 ($k_1 \propto P_{\text{SO}_2}^{0.63}$) に関する考察から酸化物と硫化物の同時生成はスケール表面上で SO_2 分子の解離によって生じた O_2 および S_2 分子の吸着酸素原子 $\text{O}_{(\text{ad})}$ および吸着硫黄原子 $\text{S}_{(\text{ad})}$ への解離過程が律速となる場合に起こることを示唆した。この過程においては、スケールを介してのカチオンの流束が反応に寄与する吸着酸素原子の生成速度 (SO_2 分圧の $2/3$ 乗に比例) よりも大きいために優先的な酸素の消費（酸化）によって相対的にスケール表面上での硫黄活量が上昇し硫化物生成に至るものと考えられる。またこのような過程においては、各吸着原子は脱離する前にほとんど全てが酸化、硫化反応を起こし、ほぼ SO_2 の原子比で反応に寄与していることがスケール組成から認められた。以上の考察に基づくと、低 SO_2 分圧下では吸着酸素原子の生成速度がカチオンによるその消費能力よりも小さいために硫化物生成の起こる条件の成立が容易となる。しかしこれはスケール成長とともにカチオンの流束が減少し次第に酸化物生成が主体の成長をするが、一方高 SO_2 分圧下ほど酸化物生成を主体とする成長への移行が早くなるという説明ができる。

本報では、さらに上記のような動力学的考察とは別の観点すなわち酸化物と硫化物の特異な分布形態であるラメラ組織から硫化物生成の機構についての詳細を検討してみた。図5と同様な観察結果をもとにラメラ組織の認められる領域を示したのが図7である。ここで図中実線は次の熱力学データ¹⁰⁾を連立させることによって得た相境界線である。



この相境界線は雰囲気中の硫黄分圧が硫化物の解離圧と等しい状態を示しており、すなわち実線より右側の領域（高温度側）では雰囲気中の硫黄分圧は FeS の解離以下であり、左側領域では FeS の解離圧以上であることを示している。この図中破線内の影をつけた部分がラメラ組織の観察

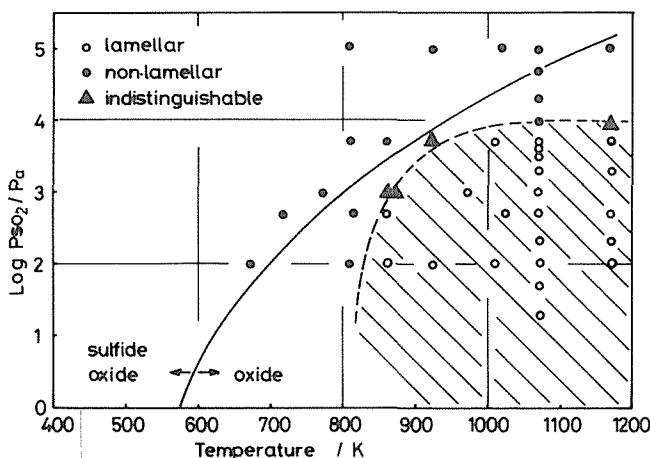


図7 スケール構造の SO_2 分圧および温度による変化。

図中○印はラメラ組織、●印は非ラメラ組織、▲印は両者の区別が出来なかった組織を示す。

された領域である。ラメラ組織はほぼ反応初期から酸化物の生成が主体である高 SO_2 分圧下では認められない。図7からわかるようにラメラ組織は雰囲気中の硫黄分圧では熱力学的に硫化物生成が不可能な条件下でのみ形成され、しかも SO_2 分圧が低く、また腐食温度が高い、すなわち実線で示した相境界線から離れた条件下であるほど相間隔は大きくなることが認められた。一方、相境界線よりも左側の領域では図5(a)の例で示したように組成的にはラメラ組織を示すスケールと同一であってもその組織は認められず酸化物と硫化物が微細に分布している。また相境界線付近で形成されたスケールはラメラ組織であるか否か判別できなかった。

このような相間隔の温度による変化を示したのが図8であり、 SO_2 分圧 10^2 Pa における変化を例としている。ここで縦軸は観察視野内最小の間隔を採用しており、横軸は FeS の解離圧と SO_2 分圧 10^2 Pa における平衡硫黄分圧の比（温度のみで決まる）である。この図から同一 SO_2 分圧下であっても温度の低下（雰囲気の硫黄分圧が FeS の解離圧に近づく）に伴ない相間隔は狭くなり、特に 673 K にこの直線を外挿することによって計算上その間隔は原子サイズ程度と求められた。このことからラメラ組織はスケール表面上における硫黄活量（平衡状態では硫黄分圧の平方根として定義される）が硫化物解離圧に対応した活量の値以上と以下の領域を変動した結果形成されたものであり、その変動における硫黄活量の差が駆動力となって相間隔を決定しているものと考えられる。なお、ここで「活量」としたのは、前述の動力学的挙動からの考察に基づくものである。このような変動は特に低酸素ポテンシャルおよび高温において顕著であり、多種の酸化剤を含む複合雰囲気では十分注意すべき問題であろう。また以上のような現象は純鉄に形成される腐食生成物がカチオンの大きな拡散能を有していることに起因するもので、一方クロムの場合には、表1で示した値からわかるようにカチオンの拡散能が著しく小さい Cr_2O_3 皮膜の反応初期における形成によってスケール表面上での硫黄ポテンシャルの上昇を抑制し、ほぼ平衡論的に考えられる条件が成立したものと考えられる。さらに耐酸化性の良好な合金の基本成分であるコバルト、ニッケルにおいては特に硫化物中のカチオンの拡散能が非常に大きく（表1参照）、純鉄の場合と同様に硫化物の生成が局部的にでも起こると自己促進的に硫化物の生成を起し易い状況をスケール表面上で助長するものと考えられる。

4.2 硫化物生成の抑制

前節における考察から、硫化物生成を抑制するためには雰囲気中の酸素ポテンシャルの増加によって相対的に硫黄ポテンシャルを減少させる環境側因子の制御とあるいは純クロムにおける腐食生成物でみられるように保護性の強い皮膜の形成によってスケール表面上での硫黄活量の上昇を抑制し平衡論的条件に近い状態に導く金属側因子の制御という二つの方法が考えられる。

4.2.1 環境側因子の制御

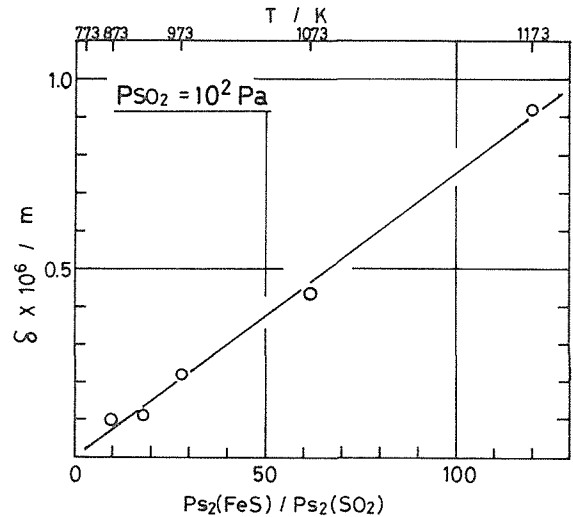


図8 SO_2 分圧 10^2 Pa において形成されたラメラ組織の硫化物-硫化物相間隔の $P_{\text{S}_2}(\text{FeS})/P_{\text{S}_2}(\text{SO}_2)$ 比依存性。

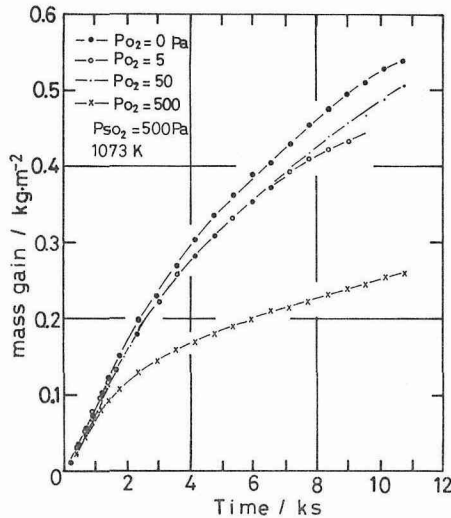


図9 純鉄の1073K, SO_2 分圧500Pa下における腐食量の時間変化に及ぼす酸素添加の影響。

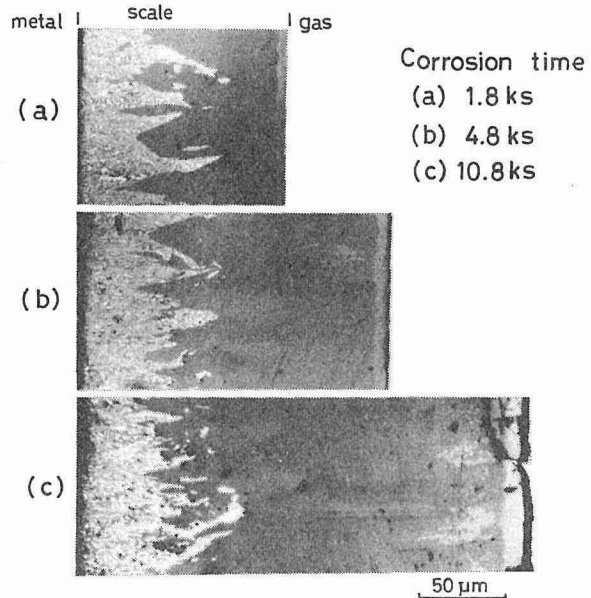


図10 1073K, $[\text{Ar}+\text{O}_2(8\times 10^2\text{Pa})+\text{SO}_2(2\times 10^3\text{Pa})]$ 混合雰囲気において種々の腐食時間で得られたスケールの断面組織。

図9は SO_2 分圧 $5\times 10^2\text{Pa}$ 一定とし雰囲気中の酸素分圧を $5\sim 5\times 10^2\text{Pa}$ に変化させた場合における純鉄の1073Kでの腐食増量曲線であり、酸素の添加には $(\text{Ar}-0.1\%\text{O}_2)$ と $(\text{Ar}-1\%\text{O}_2)$ 混合ガスを用いた。 $5\sim 50\text{Pa}$ の酸素添加の腐食動力学に及ぼす影響はほとんど認められず、スケール構造も同一であった。また SO_2 分圧と同程度の酸素添加によって初めて影響が見出され、酸化物生成が主体の方向への移行を早めているが、腐食反応初期においては酸化物と硫化物の同時生成が顕著に認められた。さらにこのような現象は高い酸素ポテンシャル雰囲気においても同様で、 $[\text{Ar}+\text{O}_2(8\times 10^2\text{Pa})+\text{SO}_2(2\times 10^3\text{Pa})]$ 混合雰囲気における腐食例を図10に示した。この酸素分圧および SO_2 分圧は室温における値であり、1073Kでは計算上 $P_{\text{SO}_2}=1.9\times 10^3\text{Pa}$, $P_{\text{O}_2}=7.3\times 10^2\text{Pa}$, $P_{\text{SO}_3}=1.4\times 10^2\text{Pa}$ となり、 Fe_2O_3 が平衡論的に安定な相である。しかしながら、スケールの金属側に酸化物 FeO (図中暗色部)と硫化物 FeS (明色部)の混在した組織が認められ、この硫化物は腐食反応初期に生成したものであることが腐食時間によるスケール構造の変化からわかる。なお、スケールのガス側でみられる明色部は Fe_3O_4 である。種々の (O_2+SO_2) 混合雰囲気におけるスケール構造の観察から、硫化物生成量は所定の温度における $P_{\text{O}_2}/P_{\text{SO}_2}$ 比によって変化するが、硫化物生成の完全な抑制のためには1073Kではその比の値がおよそ5以上必要であり、高温度ではやや大きな値を必要とする傾向がみられた。このような挙動は、複合雰囲気においては酸素ポテンシャルがかなり高い場合であっても平衡論的条件がスケール表面上では成立し難いことを示しており、硫化物生成の抑制に対し有効な方法とはいえない。

4.2.2 金属側因子の制御

硫化物生成を抑制する他の方法として、出来るだけカチオンの拡散能を低下させることによってスケール表面上での硫黄活量の上昇を抑えることが考えられる。一般に Cr_2O_3 あるいは Al_2O_3 等はこのような特性を有する保護性の強い皮膜として知られている。そこでFe-Cr合金におけるCrの選択酸化によって硫化物の生成を抑制することが期待出来、Fe-10Cr, Fe-18Cr, Fe-25Crの

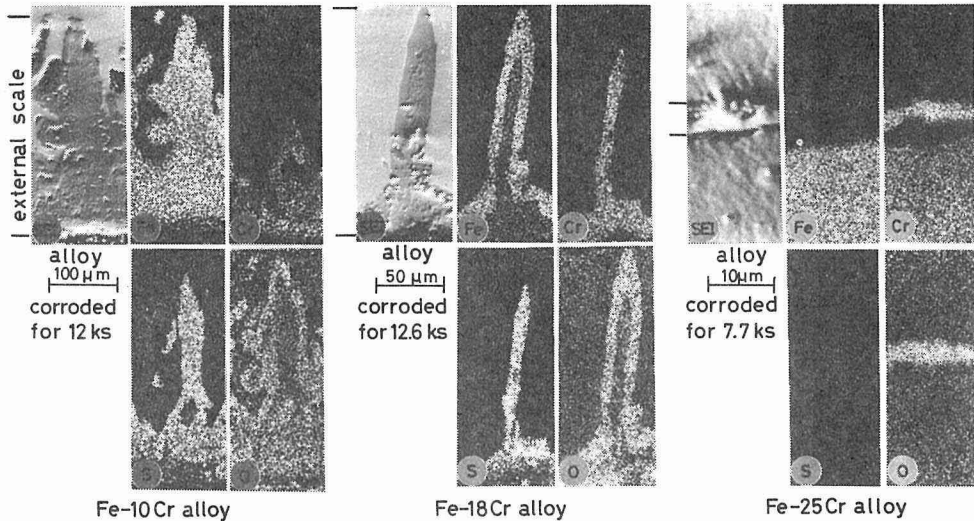


図 11 1173K, SO_2 分圧 $5 \times 10^2 \text{Pa}$ において種々の Fe-Cr 合金上に形成されたスケールの断面 2 次電子線象と各元素の分布図。

諸合金を用いて種々の SO_2 分圧下で腐食を行ない、その程度を調査した。

全ての Fe-Cr 合金において高 SO_2 分圧下では、純鉄と同様に、酸化物生成が主体であり、特に Fe-18Cr, Fe-25Cr の高 Cr 合金では Cr_2O_3 (低 Cr 合金では鉄酸化物) が形成され良好な耐食性を示したが、酸化物中のマイクロクラック等を通っての SO_2 ガスの侵入によると考えられる合金へのアタックによってそこでは若干の硫化物も形成されており、これは低 Cr 合金、高温程度顕著であった。このような SO_2 ガスによるアタックでは合金/スケール界面において主として次の反応が起こることが熱力学的に考えられる (特に高 Cr 合金において)。



一方低 SO_2 分圧下では、各合金に形成されたスケールの断面における各元素の分布図を図 11 に示したように、特に Fe-10Cr 合金で、純鉄と同様に、酸化物と硫化物の同時生成が顕著に認められ、しかも needle 的に成長しているのが特徴的であった。このような Fe-10Cr 合金に形成されたスケールを EDAX によって詳細に調査したのが図 12 であり、(a)はスケール破面、(b)はその拡大写真、(c)はスケール底面、(d)は合金中に形成された内層のスケール側表面である。また図中の各符号に対応した位置での EDAX による元素分析の結果を下段に示した。図 11 における各元素の分布図をも考慮して、needle 的な生成物は内部に Fe (Cr) S と考えられる硫化物と鉄酸化物 (図 11 の分布図では判然としないが組織観察から認められる)、外殻は Cr をほとんど含まない酸化物 (熱力学的に Fe_3O_4 であろうと思われる) のみであることが A, B で示した位置における元素分析の結果からわかる。また Cr は合金/スケール界面付近に濃縮していることが図 12 C および D で示した結果から認められるが、全面にわたる Cr_2O_3 皮膜の形成は認められない。一方 Fe-25Cr 合金では図 11 で示されたようにほぼ全面にわたって Cr_2O_3 皮膜 (局部的に硫化物の存在しているのが EPMA による分析から認められた) の形成が認められ、これは Fe-18Cr 合金においても同様であったが、図 11 で示したように局部的に腐食が促進されている部分もあり、Fe-25Cr 合金でも長時間の腐食によってこのような局部腐食が起こる可能性のあることが予想される。また高 Cr 合金

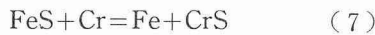
で形式される needle 的な生成物は、局部的であるため X 線回折による正確な相の同定は出来ないが、内部は Cr 主体の硫化物(熱力学的に CrS である可能性が強い)を形成しているのが特徴的であり酸化物も混在している。外殻は Fe-10Cr 合金と同様に鉄酸化物である。以上の結果から、低 SO₂ 分圧における Fe-Cr 合金のスケール成長過程を模式的に示したのが図 13 である。すなわち 18%以上の Cr を含む高 Cr 合金では、3つの可能性 (①マイクロクラック等を通っての SO₂ ガスの侵入, ②硫黄原子の内方への体拡散, ③Cr₂O₃ と同時に局部的な生成)が考えられる硫化物形成が発端となってカチオンが優先的にその硫化物を通して外方へ拡散し(そのため硫化物直下では void が形成される) needle 先端では酸素消費(酸化)が大きく、純鉄の場合と同様に総括的な反応として、



あるいは



で表わされる酸化物と硫化物の同時生成が起こり、さらに FeS は熱力学的に不安定な相であるためそれは



の反応によって Cr 硫化物を形成し、ガスと接している表面では鉄酸化物が安定相として存在するものと考えられる。一方、低 Cr

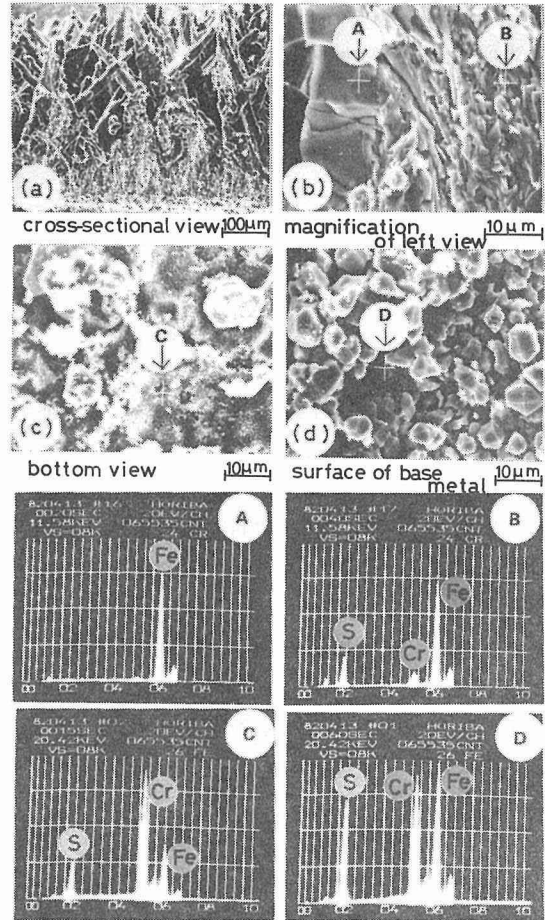


図 12 1173K, SO₂ 分圧5×10²Pa において Fe-10Cr 合金上に形成されたスケールの SEM 像と EDAX による元素分析。腐食時間は12ks。(a)はスケール破面,(b)は(a)の拡大写真,(c)はスケール底面,(d)は合金中に形成された内層の表面である。

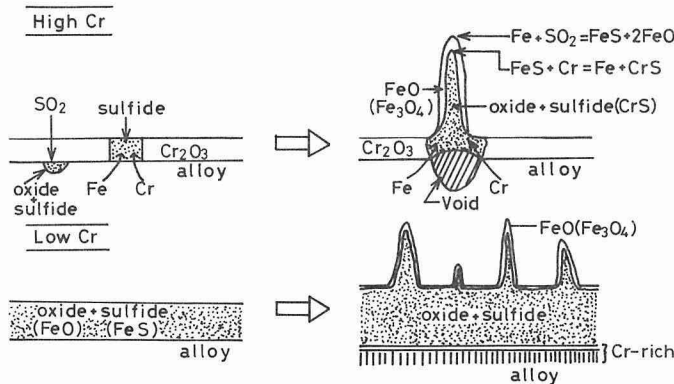


図 13 Fe-Cr 合金の低 SO₂ 分圧下におけるスケール成長の模式図。

合金では、 Cr_2O_3 の全面にわたる形成は認められず、純鉄の場合とほぼ同様な機構によってスケール表面で酸化物と硫化物が同時に生成し、さらに表面付近では(7)式に従い CrS ($\text{Fe}(\text{Cr})\text{S}$ と考えられる)を形成するため鉄酸化物で覆れたスケール構造になるものと考えられる。以上 Fe-Cr 合金ではこのような局所的な腐食も起こるが、一般的に高 Cr 合金は硫化物生成の抑制に対し効果的であるといえる。

5. お わ り に

Ar- SO_2 系における純鉄と純クロムの高温腐食における生成物の差違から、複合雰囲気においては平衡論的考察のみから腐食生成物を推定するのは無理があり、動力学因子であるカチオンの拡散能についても十分な検討を必要とすることが示唆される。すなわち硫黄含有雰囲気においては硫化物の解離圧以下の硫黄ポテンシャルであっても条件によっては硫化物生成の可能性がある、特にスケール表面上での各酸化剤のポテンシャルを変動させる起因となるカチオンの高い拡散能を有する生成物が形成される場合には注意を要する。このような酸化剤のポテンシャルの変動は高い酸素分圧下でも反応初期には起こり易く、そのため硫化物生成を抑制するためには、Cr, Al 等を多量に含む合金を用いそれらの選択酸化によって保護的な皮膜を形成するか、あるいは予備酸化処理⁴⁾によってそれを形式することが必要である。これは耐食性材料一般にあてはまることであり実際にも多くの耐熱合金はそれらを多量に含んでいるが、とりわけ硫黄含有雰囲気においては重要となってくる。しかしその反面、Cr, Al は硫黄との affinity も強いということに注意する必要がある。さらに他の複合雰囲気、例えば CO-CO₂ など炭素を含む場合には浸炭現象も条件によっては起こる可能性もあると思われる。

謝 辞

本研究を行なうにあたり御助言頂いた新谷助教授、EPMA の操作には桑島技官、試料の作製には菅原技官、さらにマイクロオージェ分光装置の使用に際しては北海道工業開発試験所の鈴木良和氏のお世話になり、記して厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Mrowec: Proc. 8th Int. Cong. Met. Corros. (8th ICMC) Prenary papers, **3**, 2110 (1981)
- 2) T. Rosenqvist: JISI, **176**, 37 (1954)
- 3) 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三: 防食技術, **30**, 396 (1981)
- 4) 黒川一哉, 成田敏夫, 西田恵三: 防食技術, **31**, 133 (1982)
- 5) C. Wagner: Z. physik. Chem, **21**, 25 (1933)
- 6) C. Wagner: "Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals" in Atom Movements, ASM, Cleveland, 153 (1951)
- 7) D. Caplan and G. I. Sproule: Oxid. Metals, **9**, 459 (1975)
- 8) D. Caplan, A. Harrey, and M. Cohen: Corros. Sci, **3**, 161 (1963)
- 9) ギュンター・ペツォー: 金属エッチング技術, 112 (1977) アグネ社
- 10) O. Kubaschewski and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry, 5th ed., Pergaman Press, Oxford (1979)
- 11) J. P. Hager and J. F. Elliott, Trans. Met. Soc. AIME **239**, 513 (1967)