

Fe-Cr合金の高温耐食性におよぼすCr量の影響

Effect of Cr content on High Temperature Corrosion Resistance of Fe-Cr Alloy

松野 進*

Susumu Matsuno

Cr量を29～76%の範囲で変化させたFe-Cr合金の試験片を製作し、熔融スラグ中の高温腐食試験を行い、耐食性におよぼすCr量の影響を調査した。その結果、1350℃で最高の耐食性を得るための化学組成はFe-38Crであることがわかった。また、表面酸化層は、Cr量が38%以上では、Cr₂O₃が主な酸化層として形成されていることが確認された。

熔融スラグにP, Feが含まれている場合は、1450℃以上では、Fe-Cr合金の溶融点が下がり、溶融する可能性のあることがわかった。

Fe-Cr alloy test pieces containing 29mass%Cr to 76mass%Cr were produced and the high temperature corrosion test in the molten slag was conducted to evaluate the effect of Cr content on corrosion characteristics.

As a result, it was found that the chemical compositions of the Fe-Cr alloy obtaining the supreme corrosion resistance at 1350℃ was Fe-38mass%Cr. It was confirmed that the surface oxidized layer was formed by Cr₂O₃ when the Cr content of the alloy was 38mass% and over. At 1450℃ and over, if the molten slag contains P or Fe, the Fe-Cr alloy may melt because of the melting point depression.

1. 緒言

ごみ量の増大や埋め立て処分場の不足は、世界的な規模で大きな問題になっており、ごみ焼却施設の効率化、最適化の要請が高まっている。また最近では、ガス化溶融炉のようにごみをスラグ化することで、ごみを減容化し、路盤材などに再利用しようとしている。溶融炉内ではスラグの付着を極力低減するため、一部の炉内材に金属材料が使用される場合がある。しかし、スラグが溶融するような高温で、しかも溶融スラグが接触するような使用環境で長期間使用できる金属材料は、ほとんど見当たらないのが現状である。そこで、本研究では、このような使用環境に耐え得る材料を開発するために、Fe-Cr合金におけるCr量と腐食性の関係について調査し、最適なCr量を求めた。

2. 試験片および実験方法

試験片は、Cr量を29～76mass% (以下、%はmass%を示す)の範囲で変化させたCr-Fe合金を用いた。これらの試験片はアルミナ製のつぼを用いて、700gを大気溶解した鑄造材である。これらの試験片の化学分析結果を表1に示す。試験片は、熱処理を施さず鑄放し状態で、

10×10×t7に加工し、厚さ方向を平面研削後、全面を1200番耐水ペーパーにて研磨した。試験前に、試験片をエチルアルコールにて脱脂し、腐食試験に供した。

図1に示すように、アルミナ製のつぼ(高さ67mm、外径52mm、容量90ml)の底部にCr合金の試験片を置き、その上から当社製ガス化溶融実験プラントで得られた直径3～5mm程度の溶融スラグ75gを入れ、大気雰囲気電気炉にて昇温速度100℃/hで加熱し、種々の温度で保持した後、試験片の腐食深さを測定し、耐食性の評価を行った。試験温度は今回実験で用いた溶融スラグ

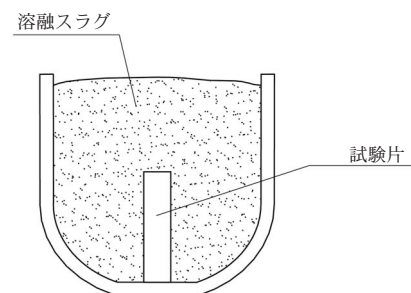


図1 高温腐食試験状況

Fig. 1 Condition of the high temperature corrosion test

表1 試験片の化学組成
Table 1 Chemical compositions of alloys

試験片	C	Si	Mn	P	S	Cr
Fe-29Cr	0.04	0.25	0.09	0.006	0.007	29.0
Fe-38Cr	0.01	0.08	0.003	≤0.001	0.003	37.7
Fe-45Cr	0.02	0.15	0.02	0.002	0.002	44.9
Fe-59Cr	0.01	0.19	≤0.01	≤0.001	0.003	58.5
Fe-66Cr	0.01	0.23	≤0.01	≤0.001	0.004	66.2
Fe-76Cr	0.02	0.15	0.062	≤0.001	0.005	75.5

* 研究開発センター 技術研究部

の融点が約1200℃であることから、1200℃、1350℃、1450℃の3温度で行った。高温保持時間は予備実験を行い、試験片の腐食による質量減少が10%程度になるように1200℃では400時間、1350℃では100時間、1450℃では10時間とした。

腐食性の評価方法として、質量減少による評価も考えられるが、腐食層を各試料に対して均一に除去することは非常に困難である。特に、腐食層が母材に強固に固着している場合は、腐食層を完全に除去することは極めて難しい。そこで本研究では、腐食性の評価方法として腐食深さを採用した。図2に示すように、腐食深さは、試験片断面の全面腐食深さと局部腐食深さを拡大顕微鏡にて100倍に拡大し、試料中央部4mmを測定範囲として測定するとともに、X線回折により表面腐食層の同定を行った。

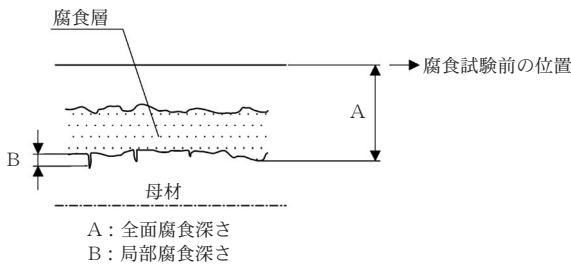


図2 腐食深さ評価方法
Fig. 2 Evaluation of depth of corrosion

3. 実験結果および考察

腐食試験に用いた溶融スラグの化学分析値を表2に示す。Ca, Si, Al, Feが主な構成成分であり、K, Mg, Na, Pも1mass%以上含有されていることがわかった。これらの元素はスラグに溶融する高温環境で金属単体で存在するとは考えにくく、化合物を形成しているものと考えられるため、X線回折により化合物の同定を行った。X線回折の結果、わずかにSiO₂の回折ピークのみ観察され、他のピークはほとんど確認されないことがわかった。したがって、ほとんどの化合物は、結晶化せず、非晶質であると考えられる。

腐食試験後の試験片の外観観察を行ったところ、1350℃以下の試験温度では、溶融は見られないが、図3に示すように、1450℃で10時間保持において、特に高Cr合金では溶融し、球状になっていることが確認された。

1350℃で100時間保持の試験片を比較すると、ほとんどの合金は腐食やスラグの付着が観察されるのに、

Fe-38Cr, Fe-45Crは表面に金属光沢が見られた。外観上からは、これらの合金の耐食性が優れていることが予想される。さらに厳密に耐食性を調査するために、溶融が見られない1200℃、1350℃保持の試料についてののみ、腐食深さを測定した。

図4, 5に1350℃で100時間保持の腐食深さの結果を示す。合計2回の腐食試験を行ったが、1、2回目とも、Fe-38Crの耐食性が最も優れていることがわかった。また、Crが29%と少なくなったり、あるいは59%以上になると、逆に耐食性が劣化することがわかった。

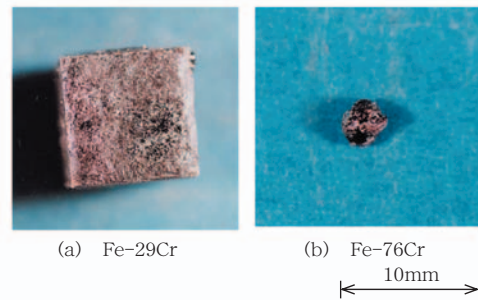


図3 試験後の試験片外観
Fig. 3 Appearance of test pieces after the high temperature corrosion test

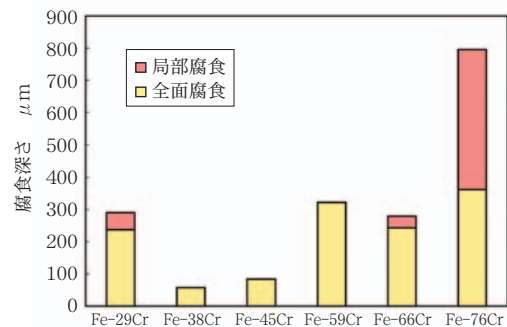


図4 1350℃ 100時間 1回目
Fig. 4 1350°C 100h first time

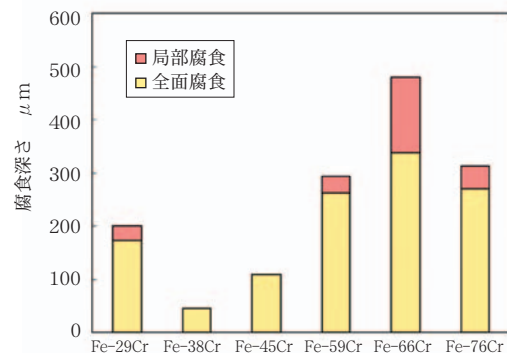


図5 1350℃ 100時間 2回目
Fig. 5 1350°C 100h second time

表2 溶融スラグの化学組成
Table 2 Chemical compositions of the molten slag

Ca	Si	Al	Fe	K	Mg	Na	Ti	Cr	C	Cl	P	Ni	S	Mn
18.8	19.7	8.07	4.71	2.40	1.85	1.19	0.780	0.727	0.63	0.3	1.2	0.130	0.084	0.081

(mass%)

つぎにこれらの腐食原因を調査するため、腐食試験後の試験片の表面腐食層をX線回折にて同定した。X線回折は、表面腐食層を剥離せずに、試験片に腐食層が付着した状態で行った。

表3にX線解析結果を示す。Cr量の少ないFe-29Crではスピネル型の複酸化物 FeCr_2O_4 が形成されるが、Cr量が38%以上では、 Cr_2O_3 が主な酸化層として形成されていることがわかった。Fe-59Crでは、 MgFeAlO_4 も検出されたが、これは表面に残存した溶融スラグと考えられる。

表3 腐食層のX線解析結果
Table 3 Results of X-ray diffraction of the surface oxidized layers

試験片	1350℃ 100h保持
Fe-29Cr	FeCr_2O_4
Fe-38Cr	Cr_2O_3
Fe-45Cr	Cr_2O_3
Fe-59Cr	Cr_2O_3 , MgFeAlO_4
Fe-66Cr	Cr_2O_3 , $(\text{Cr, Fe})_2\text{O}_3$
Fe-76Cr	Cr_2O_3

Fe-Cr合金上に生成する酸化層は、酸化温度、雰囲気酸素分圧、およびCr量により構造が異なる。

1000℃付近の常圧に近い酸素分圧雰囲気中で酸化した場合、Cr量が少ない時はスピネル型の複酸化物 FeCr_2O_4 が形成されるが、Cr量がある一定以上になると、薄い Cr_2O_3 層のみで、酸化速度は極めて遅い。したがって、高温耐酸化性の点からは、保護性のある Cr_2O_3 層を最外層酸化物として生成させることが望ましい¹⁾。Fe-29Crの耐食性が劣るのは、最外層酸化物として主に Cr_2O_3 よりも耐食性のやや劣る FeCr_2O_4 を形成しているためである²⁾と考えられる。Cr量が多いFe-38Cr, Fe-45Crでは耐食性が著しく向上しているが、これは最外層酸化物として主に保護性の高い Cr_2O_3 を形成しているためであると考えられる。さらにCr量を増加させていくと、これらの試験片は最外層酸化物として保護性のある Cr_2O_3 を形成しているにもかかわらず、逆に耐食性が低下していることがわかった。この原因として Cr_2O_3 と母材との密着性が考えられる。純Crが酸化したときに形成される Cr_2O_3

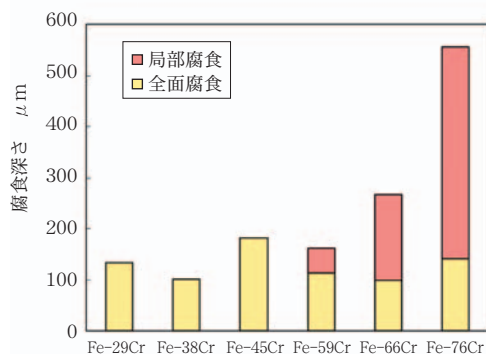


図6 1200℃ 400時間
Fig. 6 1200℃ 400h

に圧縮応力が発生し、 Cr_2O_3 が湾曲を起こすことが知られている³⁾。したがって、Cr含有量が高いほど Cr_2O_3 皮膜による保護作用が劣化し、皮膜が剥離することで新たな腐食を誘発することが考えられる。図6に1200℃で400時間保持の腐食深さの結果を示す。試験温度が低いため、Cr量の違いによる耐食性の差が1350℃で100時間保持のように顕著にあらわれなかったが、1350℃で100時間保持と同様に、Cr量が66%以上増加すると、耐食性が低下する傾向があることがわかった。

1450℃で10時間保持では、Cr含有量が増すほど、球状になって溶融する傾向が観察された。

Fe-Cr状態図より、今回のいずれの試験片の組成でも、1450℃では溶融しないことがわかっているため、これは腐食試験過程で試験片の化学組成の変化が生じ、融点⁴⁾が1450℃以下に下がったものと考えられる。

つぎにこれらの溶融原因を調査するため、溶融したFe-76Crの化学分析を行った。結果を表4に示す。化学分析の結果より、試験前に比較して、溶融したFe-76Crは、Fe, Pが増加し、Crが減少していた。以上の結果より、Fe, Pが溶融スラグからFe-76Crに供給され、逆にCrはFe-76Crから溶融スラグに供給されたものと考えられる。

表4 溶融したFe-76Crの化学組成
Table 4 Chemical composition of the molten Fe-76Cr

	P	Cr	Fe
試験前	0.001	75.5	24.25
試験後	10.12	2.09	82.88

図7はFe-Cr-Pの液相の3元状態図⁴⁾である。溶融したFe-76Crの化学組成は、2.09%Cr-82.88%Fe-10.12%P (at%に換算すると、2.17%Cr-80.2%Fe-17.7%P)であるので、この分析値を図7に図示すると、点Aとなり、その融点は1100℃であることがわかった。したがって、Fe-76CrのCrが減少しPが増加することで、大きく融点が下がるため、1450℃で溶融することが理解される。つぎに、このような元素移動について考察する。

1450℃での酸化物の標準生成自由エネルギーは、 Cr_2O_3 で-108kcal, P_2O_5 で-65kcal, Fe_2O_3 で-75kcalである。したがって、溶融スラグとFe-76Crが接触すると、Fe-76CrのFeよりもCrの優先酸化が起こる。このとき、溶融スラグに含有されるPあるいはFeの酸化物の標準生成自由エネルギーはCrのそれよりも高いため、Fe-76CrのCrは、溶融スラグに含有されるPあるいはFeの酸化物の酸素と結合し酸化し、スラグに溶融するが、逆に、溶融スラグに含有されるP酸化物やFe酸化物が還元されてPあるいはFeになる。還元されて生じたPあるいはFeはFe-76Crに拡散し、融点を下げることで、溶融体を形成するものと考えられる。試験後のFe-76CrのP, Fe量が増加し、Cr量が減少していることが、上記の推察を裏付けていると考えられる。

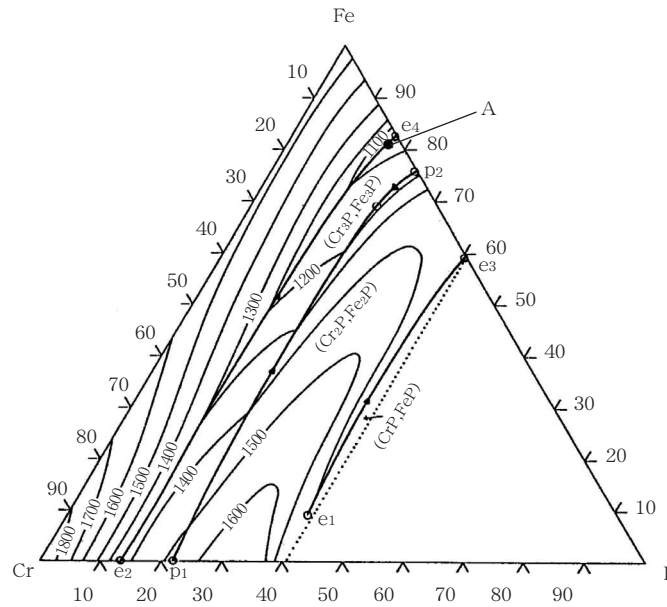


図7 Fe-Cr-P 3元状態図(液相)
Fig.7 Constitutional diagram of Fe-Cr-P system(liquidus projection)

4. 結言

溶融スラグ中でのFe-Cr合金の腐食試験より以下のことが明らかになった。

- 1) 1350℃で100時間保持の溶融スラグ中でのFe-Cr合金の耐食性は、最適なCr量が存在し、最も耐食性が優れるのはFe-38Crである。
- 2) Fe-Cr合金のCr量が低下すると、耐食性は低下するが、これは、Cr₂O₃と比較して耐食性のやや劣るFeCr₂O₄が表面腐食層として主に形成されるためである。
- 3) 溶融スラグにP, Feが含有されると、1450℃でFe-Cr合金は溶融する場合がある。これは、溶融スラグのP, FeがFe-Cr合金に移動し、Fe-Cr合金の融点が低下するためである。

参考文献

1) 齋藤安俊、阿竹徹、丸山俊夫：金属の高温酸化、

(1986)、P.101

- 2) 金属材料の高温酸化と高温腐食、社団法人腐食防食協会、(1982)、P.61
- 3) 西田恵三、成田敏夫：金属の高温酸化入門、丸善株式会社、(1988)、P.86
- 4) P.Villars, A.Prince, and H.Okamoto：Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM international, 6 (1995)

執筆者

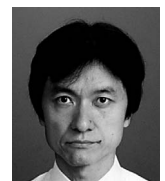
松野 進

Susumu Matsuno

平成2年入社

金属材料の開発に従事

技術士(金属部門)



用語解説

光触媒(photocatalyst)

光エネルギーによって触媒作用を示すようになる触媒である。二酸化チタン(TiO₂)、硫化カドミウム(CdS)などの金属酸化物、金属硫化物が固体触媒として知られている。溶媒に溶ける均一触媒としてはルテニウム(Ru)錯体、ロジウム(Rh)錯体がある。半導体のTiO₂は可視光領域の波長400nmの波長の光で励起され、白金電極と組み合わせると水を水素と酸素に分解することができる。TiO₂に光が当たると周りの酸素は活性酸素に変わる。この活性酸素の酸化力によって、大気中の有害物質のNO_xやSO_xを除去する試みがなされている。また、TiO₂光触媒を用いて汚染物質を分解することにより、脱臭、防汚、抗菌、水の浄化などに利用されている。