

# 高純度クロム加工材の耐食性

清水 要 樹  
榊 孝 敏  
加藤 藤 雅

## Corrosion Resistance of Ultra-high-purity Chromium Sheet

Yoju SHIMIZU  
Takashi SAKAKI  
Masatoshi KATO

Chromium, a metal with a relatively high melting point and excellent corrosion resistance, is mainly used as an alloying element for stainless steel and nickel-based alloys. Chromium has a poor workability in itself and is therefore never used in elementary state. Recent progress in electrowinning and refining techniques made it possible to obtain high-purity chromium powder, and unique techniques in metallurgy are now opening up a lot of new applications for this material. Further development in chromium coating methods has led to high-purity sputtering targets for various applications. Ultra-high-purity chromium sheet represents a unique combination of different properties (high strength at elevated temperature, resistance to many chemical reagents, especially to sulfur-containing, oxidizing or corrosive media at high temperature, as well as aggressive slags) and is therefore a promising material for chemical engineering industry in its broadest sense, e.g., containers and functional parts in chemical plant construction, heat exchanger for sulfur-containing flue gases, protection from  $V_2O_5$ -containing heavy oil slags, etc.

### 1. 緒 言

金属クロムは高耐食性ならびに高耐熱性を有する特徴を生かしてステンレス鋼あるいはNi基合金等への主要合金添加元素として古くから幅広く使用されている。

クロム自体、非常に加工性に乏しい金属であり、これまでクロム単独の成型体として用いられた例は無かった。近年、電解技術の進歩、あるいは精製技術の進歩により高純度クロム粉末の製造が可能となり、電子材料分野において一部、スパッタリングターゲット等単体として使用されるようになった。しかしながら、未だある限られた分野で使用されているに過ぎない。現在、開発中

の高純度クロムは、特殊加工技術の研究成果により、従来にない塑性加工特性を有し、近い将来、クロム加工材として、各種分野での用途が期待できる。(photo. 1 参照)

かような金属クロムの耐食性、耐高温腐食性に関しては、低品位の金属クロムを用いた耐食データ、クロムメッキ等でのデータは一部において散見されるが、全体的に非常に少ない。

本稿では著者らがいままでに得た高純度クロムに関する各種腐食環境における耐食性について述べる。

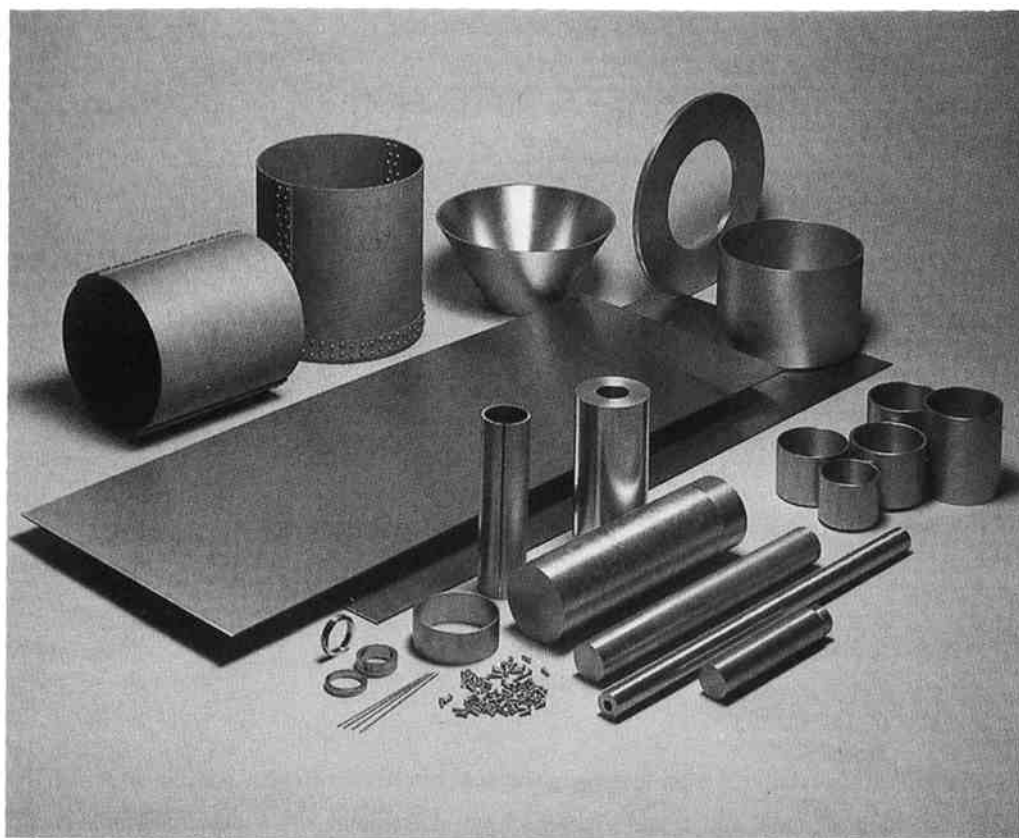


Photo. 1 Outward of chromium products

Table 1 chemical analysis of chromium

Element Cr	Guaranteed analysis max. ( $\mu\text{g/g}$ )			Typical analysis ( $\mu\text{g/g}$ )		
	99.7%	99.9%	99.96%	99.7%	99.9%	99.96%
Al	10			10		
C	100			40		
Ca	40			20		
Cu	5			5		
Fe	2500	300	100	2000	150	60
H	5			5		
K	5			<5		
Mg	5			<5		
Mo	200			50		
N	50			40		
Na	30			10		
O	100		30	80		10
P	5			5		
Pb	5			5		
S	10			5		
Si	100			80		
W	300			100		

2. 試料および実験方法

Table 1 に当社で製造しているクロムの化学成分を示すが、クロム加工材には Ultra-high-purity Grade (≒99.96% Cr) を用いた。

また、比較材として各種純金属ならびに各種実用金属材料を併せて使用した。

腐食環境としては、主として各種酸、アルカリ溶液、高温酸化性ガス雰囲気ならびに V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> アタック環境等である。

実験法としては浸漬試験、高温暴露試験および電気化学的試験等であるが、本稿では主として前2項の結果について述べる。

3. 高純度クロムの腐食挙動

(1) 各種溶液での腐食試験<sup>2)5)7)</sup>

Table 2 に各種酸、アルカリ溶液中のクロムの耐食性結果を示すが、クロムは各種腐食溶液に対し安定であり、特に酸化性酸、有機酸ならびに高温アルカリ溶液中では優れた耐食性を有する。

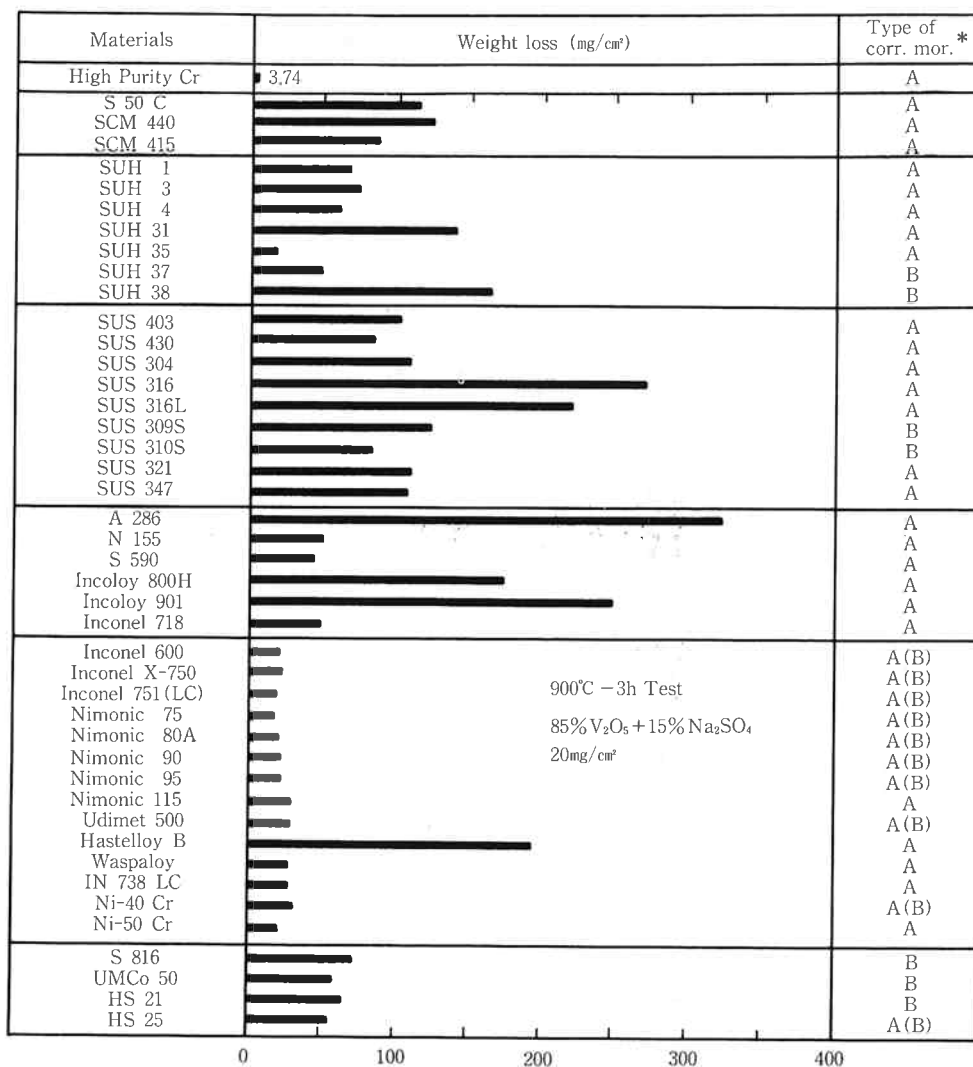
(2) 熔融塩腐食試験<sup>4)6)8)</sup>

重油等を燃焼するディーゼルエンジン、ガスタービン、ボイラー炉では V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含有するスラグが系内に生成するが、その腐食性は非常にきびしく、ほとんどの材料が使用できない。

本環境下でのクロムの腐食試験を学振法に基づいて行なった。

Table 2 Corrosion resistance of chromium to various chemical reagents.

Conditions			Corrosion rate (mm/year)							
Solution	Temp. (°C)	Conc. (wt%)	Cr sheet	HIP-Cr	(Fe-30cr)	Ni	Ti	Ti-Pd	Zr	Other material
HNO <sub>3</sub>	B. P.	40		0.010	0.015		0.092		0.007	
	B. P.	65	<0.001	0.004						
Fume HNO <sub>3</sub>	50			0.015	0.042		0.002		0.012	
	70		0.023	0.026			0.002			
Aqua regia	R. T.		<0.001	<0.001	*		0.003			
	B. P.			0.003	*		1.181			
NaOH	200	48		0.014	0.18	0.015	10.0		0.50	
NaOH NaClO <sub>3</sub>	200	48 0.5	0.643	1.001	2.0					
NaOH Ethylene diamine (EDA)	200	48 0.1	0.008	0.005						
Ethylene diamine (EDA)	180	50	<0.001	<0.001			0.001	0.001		
Oxalic acid	100	10		0.012	0.017		9.567	7.796		>5 (Fe-21Cr)
	100	50		0.486	0.330					
Oxalic acid NaCl	100	10 3		0.018	6.919					>5 (Fe-21Cr)
Formic acid	100	90		0.002	0.008		0.003	0.013		
Formic acid NaCl	100	90 0.5	<0.001	0.001	1.285			(>0.001)		
Formic acid NaCl	100	50 3.0	<0.001	0.001	(>10)					>5 (Fe-21Cr)
HCl	R. T.	7.4	0.013	0.029						
	R. T.	13		>10			0.778	0.010		
	50	5	<0.001	<0.001			0.006	<0.001		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	110	85		0.147					4.272	0.147 (Nb)



\* Type of corrosion morphology  
 A : General Corrosion type. B : Intergranular corrosion type  
 ( ) : Lesser degree

Fig. 1 Comparison of the corrosion resistance of chromium and other corrosion-resistant alloys to corrosive slags (85 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 15 wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) at 900°C

Fig. 1 に示すようにクロムは他の比較材と比べ格段優れた耐食性を示す。

〔3〕 高温ガス腐食試験<sup>3)</sup>

Table 3 に高温ガス (SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Air, Ar/NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, CH<sub>4</sub>) 中におけるクロムの腐食速度を放物線速度定数として示す。

他の金属材料の結果は表示していないが、クロムは比較材に比べ、特に、O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 等の酸化性ガスに対し、非常に優れている。

4. 物理特性

Table 4 に純クロムの各種物理特性を比較材と併せて示す。

クロムの特徴としては、以下のことが挙げられる。

- 1) 高融点金属である。
- 2) 低密度である。  
(軽量化が期待できる。)
- 3) 熱伝導性に富み、熱膨脹率が小さい。

5. 高純度クロムの適用性

Table 5 に各種腐食環境下での高純度クロムならびに実用耐食材料の耐食性結果をまとめて示す。高純度クロムはほとんどの環境下で良好の耐食性を有している。

高純度クロムの物理特性値から併せて考えると、高純度クロムの適用出来る分野としては次のような領域が挙げられる。

Table 3 Corrosion resistance of chromium to hot gases

Gas	Temperature T(°C/K)	Parabolic rate constant (g <sup>2</sup> ·cm <sup>-4</sup> ·S <sup>-1</sup> )
SO <sub>2</sub>	1000/1273	2 · 10 <sup>-11</sup>
CH <sub>4</sub>	967/1240	2.2 · 10 <sup>-12</sup>
O <sub>2</sub>	967/1240	2.5 · 10 <sup>-12</sup>
air	967/1240	2.5 · 10 <sup>-12</sup>
Ar/NO <sub>2</sub>	967/1240	7.1 · 10 <sup>-12</sup>
N <sub>2</sub>	967/1240	5.6 · 10 <sup>-11</sup>
NH <sub>3</sub>	967/1240	1.8 · 10 <sup>-11</sup>

- 耐食性, かつ軽量化が求められている各種部品分野
- 熱伝導率が高いことから熱交換器等に用いられる化学プラントを主体とする耐食材料分野
- 耐高温材料, および, 耐溶融塩材料分野

6. ま と め

1) 高純度クロムは各種腐食性環境下で格段に優れた耐食性を示す。

特に水溶液環境では酸化性酸, 有機酸および高温アルカリ, また高温ガスあるいは溶融塩環境では耐バナジウムアタック性に富んでいる。

2) 高純度クロムの適用分野としてはケミカルプラント

Table 4 Physical properties of Cr and the other materials.

Metal	Structure of crystals	Melting point (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Thermal conductivity (W/m·K 400°C)	Thermal expansion constant (10 <sup>-6</sup> /°C)
Cr	bcc	1857~1933	7.20	87.3	6.5~8.5
Ni	fcc	1453	8.72	80.1	13.3
Fe	bcc/fcc	1537	7.87	69.4	11.7
Co	fcc	1494	8.9	84.8	14~16
Ti	hcp	1660	4.507	20.4	8.2
Zr	hcp	1852	6.52	21.6	5.7~6.2
Nb	bcc	2477	8.57	55.2	8.9
Ta	bcc	2985	16.69	57.8	6.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hex	2054	3.965	26.4	8.0
ZrO <sub>2</sub>	mn	2677	5.85	—	—
SiO <sub>2</sub>	glass	1500 Softening point	2.15	1.51	0.54

Table 5 Corrosion resistance of Ultra-high-purity chromium sheet

Materials	condition									
	HNO <sub>3</sub>	Aqua regia	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	NaOH	HCOOH	Oxalic acid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Attack	Sulfuration	Oxidization
Cr	○	○	△	△	○	○	○	○	△	△
Fe-30Cr	△	×	×	×	△	×	△	×	×	×
Ti	○	△	×	×	×	△	×	×	×	×
Ti-0.2 Pd	○	△	△	△	×	△	×	×	×	×
Ni	×	×	×	△	○	×	×	△	×	△
Zr	○	×	△	△	△	○	△	×	×	×
Ni alloy (Super alloy)	○	×	△	△	○	△	△	△	○	○
Ta	○	○	○	○	×	○	○	×	×	×

○Recommended, △Recommended with specified parameters, ×Not Recommended

をはじめとする耐食材料分野，特に各種苛酷環境で用いられる遠心分離機装置，蒸留装置，熱交換器等では有用材料である。また，高温，耐熱材料分野であるボイラー，燃焼炉，ガスタービン，ディーゼルエンジン等では良好な耐久性が期待される。

最後に本研究に於いて特に， $V_2O_5$  腐食に関して，試験および有用な知見を頂いた東京都立大学工学部 吉葉正行助教授に厚く御礼申し上げます。

### 文 献

- 1) 榎 孝，清水要樹，加藤雅敏；“日本金属学会，高純度金属研究会”，(1989. 1月)
- 2) 加藤雅敏，榎 孝；“日本金属学会：87春期大会講演予稿集”，(1987. 4月)
- 3) 清水要樹，榎 孝；“日本金属学会：88春期大会講演予稿集”，(1988. 3月)
- 4) 奥山 優，根本英明，糸井康彦，榎 孝；“腐食防食協会：88春期大会講演予稿集”，(1988. 5月)
- 5) 加藤雅敏，榎 孝；“日本金属学会：88秋期大会講演予稿集”，(1988. 11月)
- 6) 吉葉正行，榎 孝；“日本金属学会：88秋期大会講演予稿集”，(1988. 11月)
- 7) 清水要樹，榎 孝；“日本金属学会：88秋期大会講演予稿集”，(1988. 11月)
- 8) Masayuki Yoshiba, Takashi Sakaki, Masatoshi Kato; “2nd Inter. Symposium on High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Coatings in LES EMBIEZ, FRANCE”, (May, 1989)



著 者

氏名 清水 要樹  
Yoju SHIMIZU  
入社 昭和49年3月15日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第五研究室



著 者

氏名 榎 孝  
Takashi SAKAKI  
入社 昭和49年4月1日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第五研究室  
主任研究員



著 者

氏名 加藤 雅敏  
Masatoshi KATO  
入社 昭和60年4月1日  
所属 研究本部  
化学研究所  
第五研究室