

学位論文題名

鉄基合金の高温硫化腐食に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

ボイラー、タービンなどの化石燃料エネルギー変換装置では、エネルギー源の多様化と効率の向上にともない、近年、耐環境性に優れた材料が要求されるようになってきている。特に、石炭、重油、タールなどに含まれている硫黄は合金内部を腐食する厳しい高温腐食を招来する。内部硫化が形成されると、合金元素が枯渇することによる材料特性の劣化とともに防食的な外層スケールの形成を妨げ、特に、結晶粒界が選択的に硫化される場合には、その先端での応力集中による材料の破壊を誘発するなど、その機構の解明と防食法の確立は工学的に重要な課題となっている。

本論文は、雰囲気中の硫黄分圧を制御することによって合金内部で生じる現象を表面に再現し、Fe-Cr、Fe-Mn、Fe-Cr-Niさらには実用ステンレス鋼について、その組織、組成、構造を定量的に明らかにするとともに、内部硫化現象を熱力学と動力学から基礎的に解明した結果を纏めたもので、全7章より構成されている。

第1章は緒論であり、各種エネルギー変換システムの腐食における硫化腐食の特徴と工学的な重要性を指摘し、さらに高温硫化腐食研究の歴史的変遷を示すことによって、本研究の位置づけと目的について述べている。

2章では、Fe-Mn および Fe-Cr二元系合金について、実験的にそれらの内部硫化挙動を明らかにした。その結果、Fe-12at%Mn合金は通常の内部硫化を示した。一方、Fe-26at%Cr合金は、1173Kでは通常の内部硫化を示すのに対して、1073Kでは合金の結晶粒界が選択的に硫化される粒界硫化となった。内部硫化層先端にはMnおよびCrの欠乏層が形成されており、粒界硫化では、同様のCr欠乏層が合金表面と合金内部の粒界から粒内に向かって形成されていることが明らかとなった。合金内部での硫化物の形成は、熱力学および動力学的计算から、fcc構造を有する合金では結晶粒内と粒界のいずれにおいても可能であるが、bcc合金では粒界に限定されることを提案し、Fe-Mn合金では内部硫化に、また、Fe-Cr合金の1073Kでは粒界硫化になることを、さらに、Fe-Cr合金の1173Kで内部硫化を示したのは脱Crによる α - γ 変態のために、bccからfccに変化したためであることを、明らかにした。

3章では Fe-Cr 合金の粒界硫化の動力学とそれに及ぼす炭素(C)添加の影響について検討した。Fe-Cr合金の粒界硫化速度は幅および深さ方向いずれも \sqrt{t} 則に従うことを実験的に明らかにした。一方、C添加合金では、深さ方向は \sqrt{t} 則に従うものの、幅方向は単純な速度則には従わず、さらに幅及び深さ方向の速度はFe-Cr合金の値に比べて大きいことが明らかとなった。C添加合金の硫化では、粒界に存在するCr炭化物と合金の界面が選択

的に硫化され、その後脱Cr現象を伴いながら合金内部へ、またCr炭化物自体が硫化されて、それぞれ幅方向に硫化物を形成することが明らかとなった。C添加合金がFe-Cr合金よりも深さ及び幅方向に硫化が速く進行するのは、FeSの解離圧以下では合金相よりもCr炭化物自体の硫化速度が大きいためである。

4章では、Fe-Cr合金の粒界硫化挙動に及ぼすNb、Nb+C、Ti添加の影響について実験的に検討し、その機構について考察した。Nb添加合金では、 ϵ 相と合金素地からCr硫化物が形成し、それを囲むようにNb硫化物が形成されていた。その結果、粒界硫化は著しく抑制されることが明らかとなった。表面スケールは $(Cr, Fe)_3S_4$ であり、この硫化物中にはNbは検出されなかった。また、Cr硫化物ではCrの拡散に逆流した空孔が凝集することによってポイドが形成されるのに対して、Nb硫化物にはこのようなポイドの形成はみられなかった。粒界硫化の抑制はTi添加合金でも観察された。一方、NbとCの複合添加では、表面スケールが厚く形成し、粒界硫化も加速されることが明らかとなった。

5章では、3種類の実用ステンレス鋼(304、321、347)を用いて、FeSの解離圧以下の硫黄分圧での硫化挙動を検討した。その結果、いずれの鋼においても、粒界硫化物はCr硫化物であり、その周辺および先端にはMn硫化物が形成されていた。このCr硫化物は粒界硫化機構により、Mn硫化物は内部硫化機構により形成されたものと考えられる。304鋼では粒界に硫化物が比較的厚く連続的に形成されているのに対し、321(+0.6%Ti)と347(+1.0%Nb+Ta)鋼では、粒界の中心部にCr硫化物が断続的に形成していた。この形態の違いは、粒界へのCr炭化物の析出の有無に依存しているものと推定される。

Fe-18Cr-8Ni合金にそれぞれTi、Mo、Siを添加し粒界硫化挙動を検討した。粒界硫化はいずれ合金においても抑制されるが、添加量が多くなると合金の組織が変化し、内部硫化形態を示した。腐食量と粒界硫化深さを共に抑制するのは、Siを2%添加した合金であることが明らかとなった。これらの結果から、Si添加が実用材料の低硫黄分圧における硫化腐食の抑制に効果的であることを提案した。

6章では、前章までに示した鉄基合金の内部硫化挙動について、形態観察、EPMAによる濃度分布、熱力学および動力学的計算を基礎に、表面スケールの形成から内部硫化、さらには内部硫化と粒界硫化を支配する各因子について考察し、特に、粒界硫化の機構を提案した。すなわち、硫黄は粒界硫化物と合金素地の界面を拡散し、Crは界面および粒界硫化物の内部を拡散し、それぞれ粒界硫化の先端部と合金表面に硫化物を形成する。このモデルから、腐食速度におよぼす粒界硫化の影響について推定し、実験結果と一致することを明らかにした。腐食量から求めた腐食速度に対する粒界硫化の影響は、合金の結晶粒径が大きいほど、減少するが、合金の減少厚さから求めた腐食速度は結晶粒径には依存せず、粒界硫化は実用的には非常に過酷な腐食現象である。

7章は、本論文の纏めである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 石 川 達 雄
副 査 教 授 千 葉 忠 俊
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩

学位論文題名

鉄基合金の高温硫化腐食に関する基礎的研究

オイルショック以降、重油、石炭などの化石燃料を使用するボイラー、タービンにおいて、亜硫酸ガスはもとより硫化水素ガスによる高温腐食が発生し問題となっている。特に、硫化水素ガスによる高温硫化腐食は合金の内部に硫化物を形成し装置材料の寿命を著しく短縮するため、その機構の解明が望まれている。

本論文は、鉄鋼材料の基本成分である Cr, Ni, Mn, Si, C, Nb, Ti を含む二元または三元合金およびステンレス鋼について、内部硫化現象を通常の内部硫化と粒界硫化に分類し、その機構を解明したものである。

内部硫化は Cr, Mn などの合金元素が選択的に硫化されるときに発生し、体心立方構造の合金 (Fe-Cr) では粒界硫化になるのに対して、面心立方合金 (Fe-Mn) では内部硫化になり、ステンレス鋼では粒界硫化と内部硫化の混合組織となることを明らかにした。この粒界硫化は放物線則に従い、炭素の添加により腐食速度は促進されることを見だし、粒界に析出した Cr 炭化物が優先的に硫化されるためであることを示している。

Cr は耐高温酸化性を改善する重要な元素であるが、Cr 含有合金は低硫黄分圧では腐食速度を増大させること、さらに、粒界硫化は合金内の相互拡散に支配されるため、結晶粒径が小さいほど腐食量は増大する、という従来の常識を覆す事実を明らかにしている。一方、Nb, Ti を添加して結晶粒界の硫化腐食を抑制できることを提案している。

以上のように本論文は、鉄基合金の高温硫化腐食にみられる内部硫化現象について検討を行い、腐食機構を解明するとともにその防食法を提案したもので、耐食性金属材料の開発に対して有益な知見を提供しており、材料工学の進歩に寄与するところ大である。

よって、本論文は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。