

学位論文題名

A STUDY OF THE NONSTOICHIOMETRY OF(Fe, Cr)S AND
DIFFUSION ANALYSIS OF Fe-Cr ALLOY SULFIDATION

((Fe, Cr)Sの非化学量論組成と Fe-Cr 合金硫化の動力学的解析に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年、ボイラー、タービンなどの化石燃料を使用したエネルギー変換装置において、硫黄による高温腐食が発生しその防食対策が急務となっている。特に、雰囲気中の硫黄分圧がFeSの解離圧直上にあるとき、Fe-Cr合金の硫化腐食速度がFeよりも大きくなる現象が観察されている。本研究では、腐食生成物(Fe, Cr)Sの非化学量論と化学拡散係数について実験的に測定した。次いで、これらの物性値を使用して Fe-Cr合金上に形成される(Fe, Cr)Sスケールの成長動力学を理論的に解明し、実験結果と比較検討することによって、硫化腐食機構の解明を行ったもので、全6章より構成されている。

第1章は硫化腐食の工学的背景と高温腐食研究の歴史的変遷について述べ、合金の高温酸化理論、特に、スケール中の陽イオン分布に関する理論の展開と実験的検証について明らかにした後、本研究の目的について言及している。

第2章では、硫黄分圧がFeSの解離圧直上での雰囲気におけるFe-Cr合金(最大25at%Cr)の硫化腐食挙動(腐食速度定数と濃度分布)を硫黄分圧、合金濃度、温度の関数として測定した。その結果、腐食は放物線則に従い、得られた速度定数は硫黄分圧、Cr濃度の増大とともに増大し、さらに、硫黄分圧が比較的高いときは通常温度依存性を示すが、低硫黄分圧では温度の上昇とともに低下することを示した。これは、速度定数は拡散係数とスケール両端の硫黄活量差の積で与えられ、かつ両者の温度依存性が逆であることによる。さらに、形成した硫化物は(Fe, Cr)Sであり、スケール中のCrとFeは合金側とガス側にそれぞれ濃化することを明らかにした。

第3章では、(Fe, Cr)Sの欠陥構造が陽イオン副格子に空孔を有するP型半導体的特性を有することを示し、熱天秤による質量変化の測定から、化学量論からのずれの量として定義される非化学量論組成を硫黄分圧、硫化物組成、温度の関数として決定した。その結果、非化学量論組成は硫黄分圧と組成の増加とともに増大するが、一定の硫黄分圧と濃度では、温度の上昇とともに減少することが示された。金属欠損を有する硫化物に対して提案されたりボビッチの欠陥構造理論を基礎に、空孔の形成自由エネルギーと空孔間の相互作用エネルギーを決定した。これらの結果から、空孔間の相互作用エネルギーは正であり、空孔間には反発力が作用していることが明らかとなった。空

孔の形成エネルギーはCr濃度の増大とともに減少し、空孔濃度の硫黄分圧、Cr濃度、温度による変化はこれらエネルギー変化と密接に関係していることを示した。さらに、Crは硫化物中ではFeよりも高イオン価数を取ることが相安定性の考察から予想され、空孔濃度の増大は Cr^{3+} による原子価制御の理論から説明されることを明らかにした。

第4章では、雰囲気中の硫黄分圧を急変させたときに硫化物に観察される質量変化を連続的に測定し、拡散方程式を使って解析することによって、硫化物中の化学拡散係数を硫黄分圧、Cr濃度、温度の関数として決定した。さらに、3章に示した結果から、化学拡散係数を非化学量論組成の関数として示した。化学拡散係数は非化学量論組成に対して非依存または緩やかな増加を示した。硫化物中の拡散種は陽イオンであり、化学拡散係数から陽イオン空孔、さらには陽イオンの自己拡散係数を求めた。この陽イオンの自己拡散係数は空孔濃度の増大とともに増大するが、Cr濃度に対しては減少した。これらの結果は、次章で述べるように、この自己拡散係数にはFeとCrのそれぞれの自己拡散能が含まれており、Crの添加は空孔濃度を増大させるがCr自身の拡散能がFeのそれに比較して小さいためである。

第5章では、Fe-Cr合金に形成される硫化物の成長速度と(Fe, Cr)S スケール中の濃度分布を解析するために、3と4章で得られた結果を使用して硫化物中の拡散流れを与える微分方程式を導出し、同時に、計算プログラムを作製した。計算により得られた速度定数は実測値をよく再現しており、本研究で進めてきた非化学量論および拡散係数の測定および理論式の導出の妥当性が示された。さらに、スケール中の陽イオン分布の計算では、CrとFeの拡散係数の比 ($P = D_{\text{Cr}} / D_{\text{Fe}}$) が 0.08~0.20で実測値と一致することが明らかとなった。このことから、(Fe, Cr)S中では、Feの拡散に対してCrは非常に遅いと推定される。一方、第3章に示したように、この硫化物にCrを添加すると空孔濃度は増大し、かつPの値が増大するのは、Crイオンが移動しようとするとき、空孔との出会いの確率または跳躍の確率がFeのそれらに比較して増大するためである。空孔形成のエネルギーがCr濃度とともに減少することもその一因であると考えられる。

第6章は、各章のまとめであり、本論文の結論を述べている。

最後に、Fe-Cr合金の硫化挙動について非化学量論組成と化学拡散係数の測定および硫化腐食の実験的検討の両面から研究し、その腐食機構について明らかにした。

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 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 高 橋 英 明

学 位 論 文 題 名

A STUDY OF THE NONSTOICHIOMETRY OF (Fe, Cr)S AND DIFFUSION ANALYSIS OF Fe - Cr ALLOY SULFIDATION

((Fe, Cr)Sの非化学量論組成と Fe-Cr 合金硫化の動力学的解析に関する研究)

近年、ボイラ、タービンなどの化石燃料を使用した工機変換装置に使用されている鉄鋼材料に硫化腐食が発生し、耐食性を向上する元素であるCrは腐食をむしろ促進する現象が認められ、その腐食機構の解明が重要な課題となっている。

本論文は、腐食生成物(Fe, Cr)Sの非化学量論組成と化学拡散係数について実験的に測定し、これらの物性値を使用して Fe-Cr合金上に形成される(Fe, Cr)Sスケールの成長動力学と陽イオン分布を計算により求め、実験結果と比較することによって硫化腐食機構を明らかにしたもので、その主要な成果は、次の点に要約される。

- (1) 雰囲気中の硫黄分圧が FeSの解離圧直上にあるとき、Fe-Cr合金の腐食速度定数は硫黄分圧、Cr濃度の増大とともに増大し、また、形成した硫化物 (Fe, Cr)S スケール中のCrとFeは合金側とガス側にそれぞれ濃化することを明らかにした。
- (2) (Fe, Cr)S の非化学量論組成と化学拡散係数を硫黄分圧、硫化物組成、温度の関数として決定した。その結果、非化学量論組成は硫黄分圧と Cr濃度の増加とともに増大し、化学拡散係数は非化学量論組成に対して非依存または緩やかな増加を示した。化学拡散係数から陽イオン空孔、陽イオンの自己拡散係数を求め、陽イオンの自己拡散係数は空孔濃度の増大とともに増大するが、Cr濃度に対しては減少することを明らかにした。
- (4) (Fe, Cr)S 硫化物中の拡散流れを与える微分方程式を導出し、また数値解法のプログラムを作製して計算した結果は実測値をよく再現しており、陽イオン分布の解析から、CrとFeの拡散係数の比 ($P = D_{Cr}/D_{Fe}$) が0.08~0.20にあり、Feの拡散に比較してCrは非常に遅いと推定される。

これを要するに、著者は、合金の硫化腐食挙動をシミュレートするための理論と解法を提案し、腐食生成物(Fe, Cr)Sの非化学量論組成と各種拡散係数を求めることによってその妥当性を実証したもので、材料科学と界面制御工学に寄与するところ大である。

よって著者は、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。