

学位論文題名

Ni 基合金の低硫黄分圧における
高温硫化腐食に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

近年、石油精錬プラントの FCC(Fluid Catalytic Cracking)パワーリカバリータービンの Ni 基超合金が、硫化腐食に起因する破断事故を生じ、その対策が求められている。本研究は、Ni 基合金の低硫黄分圧における硫化挙動を基礎的に解明することを目的として行われたもので、全 8 章より構成されている。

第 1 章では、高温腐食の一般論ならびにこれまでの研究、高温硫化腐食に関する研究の進展および解決すべき課題を紹介し、その工学的背景と本研究の目的について述べた。

第 2 章では、873K、硫黄分圧 10^{-4} 、 $10^{-5.5}$ および 10^{-7} Pa で、Ni、Ni-20Cr、Ni-13.5Co-20Cr および比較材の Ni 基超合金 AISI685 の硫化挙動を調査した。Ni-20Cr と Ni-13.5Co-20Cr 合金、AISI685 は、いずれの硫黄分圧でも、硫化は放物線速度則に従い、この順に速度定数は減少した。また、硫黄分圧 10^{-4} と $10^{-5.5}$ Pa では、硫化形態は外部硫化のみとなり、 $10^{-7.0}$ Pa では、薄い表面スケールと内部硫化層が形成した。Ni-20Cr 合金では硫黄分圧 10^{-4} と $10^{-5.5}$ では内層 Cr_3S_4 と外層 Ni_3S_2 の二層構造スケールとなり、硫黄分圧 10^{-7} Pa では、 Cr_3S_4 の薄い表面スケールと内部硫化が形成された。Ni-13.5Co-20Cr 合金では硫黄分圧 10^{-4} Pa で内層、中間層、外層と表面層の 4 層構造となる。硫黄分圧 $10^{-5.5}$ Pa で内層、外層と表面層の 3 層構造となり、 10^{-7} Pa では、 Cr_3S_4 の薄い表面スケールと内部硫化が形成された。AISI685 合金では硫黄分圧 10^{-4} と $10^{-5.5}$ では、Ni-13.5Co-20Cr と同様の 4 層構造となり、Cr、Ti、Mo と Al は内層に濃化する。硫黄分圧 10^{-7} Pa では、薄い表面硫化物層と薄い内部硫化層を形成した。Ni、Ni-20Cr と Ni-13.5Co-20Cr のマーカー実験から、Pt マーカーはいずれも合金表面に存在し、硫化物スケール中の拡散種は金属イオンであることが確認された。

第 3 章では、873K、低硫黄分圧で、各種組成 Ni-Cr 合金を長時間硫化する実験を行い、硫黄分圧対合金組成の Ni-Cr-S 系状態図を作成した。これより、最終生成相は、2 種の硫化物 Ni_3S_2 と Cr_3S_4 が、さらに低硫黄分圧では、 γ -Ni 相も、EPMA と X-RD を用いて同定された。この状態図から、 Cr_3S_4 は $\text{NiXCr}_3\text{-XS}_4(0 < X < 1.0)$ と記述され、 x の値は高硫黄分圧における大きい値 ($x \cong 1$) から、硫黄分圧の低下とともに急激に減少する。 Ni_3S_2 への Cr の固溶量はいずれの硫黄分圧でも 0.5at%以下であり、硫黄分圧が高いほど低下する傾向が認められる。

第 4 章では、Pt マーカーの組成と形態の変化、およびその機構について検討した。これより、Pt マーカーは硫化後、Pt-Ni または Pt-Ni-Cr 合金に変化し、この組成は Pt-Ni-S

と Pt-Cr-S の擬二元系計算状態図とほぼ一致した。純 Ni では、腐食スケールは単相 Ni_3S_2 となっており、 Ni_3S_2 の解離圧に近い硫黄分圧 $10^{-5.5}\text{Pa}$ で、Pt への Ni の固溶量が増大し、Pt マーカーは Ni と合金化するため体積は膨張した。Ni-20Cr 合金では、硫黄分圧 $10^{-5.5}\text{Pa}$ で腐食スケールは内層と外層の 2 層構造となり、内層に存在した Pt-Ni 合金は内層中の硫黄ポテンシャルが低下することによって不安定になり、内層スケールの成長と共に、内層と外層の界面へ拡散する結果として、内層中でのマーカーは粉化し、外層中に半円状の Pt-80Ni 合金を新たに再生した。

第 5 章では、Ni-20Cr と Ni-13.5Co-20Cr 合金の硫化物スケール中の各元素の濃度分布を測定し、第 2、4 章でのマーカー実験および第 3 章の Ni-Cr-S 系状態図に基づいて、Ni-20Cr 合金の硫化の動力学と機構を提案し、Ni-13.5Co-20Cr 合金の硫化機構を検討した。これより、スケールの成長はカチオンの外方拡散により、 $(\text{Cr},\text{Ni})_3\text{S}_4$ 内層中での拡散が硫化の律速段階であることを明らかにした。硫黄分圧 10^{-7}Pa では、Ni-20Cr 合金が薄い $(\text{Cr},\text{Ni})_3\text{S}_4$ となる表面スケールと内部硫化層を形成し、内部硫化層へ拡散する硫黄の供給は解離機構によるものである。

第 6 章では、Ni-13.5Co-20Cr、Ni-13.5Co-20Cr-4Mo、Ni-13.5Co-20Cr-3Ti、Ni-13.5Co-20Cr-1.5Al 合金の硫化腐食挙動を調査した。これより、いずれの硫黄分圧でも、合金の硫化は放物線則に従い、3Ti 合金、Ni-13.5Co-20Cr、4Mo 合金、1.5Al 合金の順に腐食速度定数は減少する。硫黄分圧 10^{-4} 、 $10^{-5.5}\text{Pa}$ では、添加元素と Cr 硫化物とからなる最内層が形成された。4Mo 合金と 1.5Al 合金の最内層には拡散を抑制する MoS_2 あるいは Al_2S_3 が形成し、硫化速度は低下した。3Ti 合金の硫化速度は基本合金のそれにほぼ等しく、Ti は硫化抑制の効果がなく、むしろ、若干加速する傾向が見られる。これは、最内層の $(\text{Ti},\text{Cr})\text{S}$ が金属イオンの拡散を抑制しないためと推察される。硫黄分圧 10^{-7}Pa では、いずれの合金でも、表面硫化物スケールと内部硫化層を形成するが、3Ti 合金、Ni-13.5Co-20Cr あるいは 4Mo 合金と 1.5Al 合金の順で内部硫化層の幅が減少した。また、3Ti 合金は外部スケールと内部硫化層が最も厚く形成し、1.5Al 合金ではそれらの厚さは最も薄い。4Mo 合金では粒界硫化が観察された。

第 7 章では、Ni-13.5Co-20Cr とそれに 2 ~ 8 mass% Mo 添加合金を硫黄分圧 10^{-7}Pa で硫化し、粒界硫化と内部硫化に対する Mo 添加の影響について検討した。これより、基本合金の硫化は全硫化時間に亘って放物線則に従うのに対して、Mo 添加合金の硫化は腐食時間に対して 3 つの領域に分けられる。領域 1 では急速に内部硫化が進行し、約 32.4ks から腐食速度が小さい領域 2 となり、領域 3 で再び腐食は加速される。基本合金は通常の内部硫化を形成し、Mo 添加合金は内部硫化と粒界硫化を形成した。硫化の初期には Cr の選択硫化により合金相中の Mo 濃度が上昇し、P 相を析出する。硫黄は合金素地と P 相の界面を介して高速拡散し、内部硫化を加速した。時間と共に、P 相中の Ni と Co が硫化され、内部硫化層と合金界面の Mo 濃度が増加し、バリアーとなって内部硫化の進行を抑制する。その後、次第に内部硫化層内の硫黄ポテンシャルは増大し、硫黄ポテンシャルは十分に増大すると、このバリア相も硫化されるようになる。その際、先ず、母材の結晶粒界が選択的に硫化され、次いで急速な内部硫化が再びおこると考えられる。TEM 観察および電子線回折結果から、Mo 添加合金は内部硫化層と合金相の界面に Mo リッチの γ 相が形成されていることが確認された。

第 8 章は本論文の成果について要約している。

学位論文審査の要旨

主査	教授	成田敏夫
副査	教授	瀬尾真浩
副査	教授	工藤昌行
副査	助教授	大笹憲一
副査	助教授	黒川一哉

学位論文題名

Ni 基合金の低硫黄分圧における 高温硫化腐食に関する基礎的研究

近年、石油精製プラントの FCC(Fluid Catalytic Cracking)パワーリカバリータービンに使用されている Ni 基超合金 (ワスパロイ, AISI685) が稼働温度が 873K 前後と低いにもかかわらず破断事故が発生し、原因調査から、比較的低硫黄分圧における硫化腐食が支配要因の一つであることが推定されている。しかし、その硫化腐食機構については不明な点が残されていた。本研究は、Ni 基合金の低硫黄分圧における硫化挙動を基礎的に解明することを目的として行われたもので、全 8 章より構成されている。

第 1 章では、高温腐食の一般論ならびにこれまでの研究、高温硫化腐食に関する研究の進展および解決すべき課題を紹介し、その工学的背景と本研究の目的について述べた。第 2 章と 3 章では、873K、硫黄分圧 10^{-4} 、 $10^{-5.5}$ および 10^{-7} Pa における Ni、Ni-20Cr、Ni-13.5Co-20Cr (基本合金) および比較材の Ni 基超合金 AISI685 の硫化挙動を調査し、Pt マーカー実験と Ni-Cr-S 系の状態図を作成することによって、これら Ni 基合金の硫化機構について考察している。第 4 章では、本研究で最初に見出した Pt マーカーの組成と形態の変化およびその機構について検討している。これより、Pt マーカーは硫化後、Pt-Ni または Pt-Ni-Cr 合金に変化し、この組成は Pt-Ni-S と Pt-Cr-S の擬二元系計算状態図とほぼ一致することを明らかにした。第 5 章では、Ni-20Cr と Ni-13.5Co-20Cr 合金の硫化物スケール中の各元素の濃度分布を測定し、第 2 章と 4 章でのマーカー実験および第 3 章の Ni-Cr-S 系状態図に基づいて、Ni-20Cr 合金の硫化の動力学と機構を提案し、Ni-13.5Co-20Cr 合金の硫化機構を検討した。これより、スケールの成長はカチオンの外方拡散により、 $(Cr,Ni)_3S_4$ 内層中での拡散が硫化の律速段階であることを明らかにした。硫黄分圧 10^{-7} Pa では、Ni-20Cr 合金が薄い $(Cr,Ni)_3S_4$ 表面スケールと内部硫化層を形成し、内部硫化層へ拡散する硫黄の供給は解離機構によるものであることを提案している。第 6 章では、実機に使用されているワスパロイ (AISI685) に含まれている Al,Ti,Mo の影響を明らかにするため、Ni-13.5Co-20Cr、Ni-13.5Co-20Cr-4Mo、Ni-13.5Co-20Cr-3Ti、Ni-13.5Co-20Cr-1.5Al 合金の硫化腐食挙動を調査した。これより、いずれの硫黄分圧でも、合金の硫化は放物線則に従い、3Ti 合金、Ni-13.5Co-20Cr、4Mo 合金、1.5Al 合金の順に腐食速度定数は減少し、硫黄分圧 10^{-4} 、 $10^{-5.5}$ Pa では、添加元素と Cr 硫化物とからなる最内層が形成されることを示した。4Mo 合金と 1.5Al 合金の最内層には拡散を抑制する MoS_2 あるいは Al_2S_3 が形成し、硫化速度は低下した。3Ti 合金の硫化速度は基本合金のそれにほぼ等しく、Ti は硫化抑制の効果がなく、むしろ、若干加速する傾向が見られる。これは、最内層の $(Ti,Cr)S$ が金属イオンの拡散を抑制しないためと推察される。硫黄分圧 10^{-7} Pa では、いずれの合金でも、表面硫化物スケールと内部硫化層を形成するが、3Ti 合金、Ni-13.5Co-20Cr あるいは 4Mo 合金と 1.5Al 合金の順で内部硫化層の幅が減少した。また、3Ti 合金は外部スケールと内部硫化層が最も厚く形成し、1.5Al 合金ではそれらの厚さは最も薄くなり、4Mo 合金では粒界硫化物が観察された。第 7 章では、Ni-13.5Co-20Cr とそれに 2 ~ 8 mass% Mo 添加合金を硫黄分圧 10^{-7} Pa で硫化し、粒界硫化物と内部硫化物に対する Mo 添加の影響について検討している。これより、基本合金の硫化は全硫化時間に亘って放物線則に従うのに対して、Mo 添加合金の硫化は腐食時間に対して 3 つの領域に分けられる。領域 1 では急速に内部硫化が進行し、約 32.4ks から腐食速度が小さい領域 2 となり、領域 3 で再び

腐食は加速される。基本合金は通常の内部硫化を形成し、Mo 添加合金は内部硫化と粒界硫化を形成した。硫化の初期には Cr の選択硫化により合金相中の Mo 濃度が上昇し、P 相を析出する。硫黄は合金素地と P 相の界面を介して高速拡散し、内部硫化を加速した。時間と共に、P 相中の Ni と Co が硫化され、内部硫化層と合金界面の Mo 濃度が増加し、拡散障壁層となって内部硫化の進行を抑制する。その後、次第に内部硫化層内の硫黄ポテンシャルが増大するとこの拡散障壁層も硫化されるようになる。その際、先ず、母材の結晶粒界が選択的に硫化され、次いで急速な内部硫化が再び起こると考えられる。TEM 観察および電子線回折結果から、Mo 添加合金は内部硫化層と合金相の界面に Mo リッチの γ 相が形成されていることが確認された。第 8 章は本論文の成果について要約している。

これを要するに、著者は Ni 基超合金の硫化腐食に対する合金元素と硫黄分圧の影響について実験的に精査し、新知見を得るとともにその機構を提案したもので、材料工学と界面制御工学に貢献するところ大なるものがある。

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。