

## 学位論文題名

## 耐熱合金の高温腐食と強度に及ぼす

## 雰囲気と応力の相互作用

## 学位論文内容の要旨

耐熱材料の高温腐食は応力が付加されることによって著しく加速される。しかし、その機構には不明な点が多く、防食法も確立されていない。本研究は、Fe-25Cr フェライト系および Fe-18Cr-8Ni と Fe-25Cr-20Ni オーステナイト系ステンレス鋼を対象に、973K ; Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 雰囲気において、一定応力、繰返し応力、あるいは、一定歪み速度を負荷した条件下で、高温腐食と応力の相互作用に関する機構の解明を行ったものである。本論文では、(1) 試料の変形による酸化皮膜の破壊挙動、(2) 応力による皮膜の破壊が及ぼす加速的な高温腐食挙動の解明、また、(3) 試料表面に形成するスケールが材料強度に及ぼす影響、について検討した。得られた成果は以下のように要約される。

第1章は緒論であり、本研究の背景と、目的及び意義について述べた。

第2章では、実験に使用した Fe-25Cr および Fe-18Cr-8Ni と Fe-25Cr-20Ni 鋼の化学組成と金属組織を示した。実験方法では、特に、試験片の変形量を正確に測定するための手法とデータ補正法を提案した。腐食性雰囲気(N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub>)で形成する腐食生成物を同定する一助として、Fe, Cr, Ni の973Kにおける酸化物、硫化物の相安定性を熱力学的に検討した。また、実験試料の分析手法について述べている。

第3章では、973K ; Ar 雰囲気中で形成した酸化皮膜、次いで、一定応力を負荷した際の試料のクリープ挙動と酸化皮膜の破壊について、それぞれ明らかにした。Ar 雰囲気中で予備処理すると、試料表面に厚さ約0.1μmの酸化物皮膜が形成する。Fe-25Crの場合、高純度のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が素地と密着して形成するのに対して、Fe-18Cr-8Ni と Fe-25Cr-20Ni の場合は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が同時に形成しており、界面に空隙が観察された。Fe-25Cr のクリープ変形において、クラックの明瞭な発生は定常クリープから第3次クリープに移行する時点で発生し、皮膜には応力軸に対し垂直方向に多数のクラックが規則的に生じた。このクラックは粒界から始まり、粒内部へと発達する。粒内部のクラックの間隔は粒内よりも狭い。クラックの間隔(L)は定常クリープ段階でのクリープ速度( $\dot{\epsilon}_0$ )と  $L \propto (\dot{\epsilon}_0)^n$  の関係が得られた。Fe-18Cr-8Ni と Fe-25Cr-20Ni では、Fe-25Cr に比較して、合金の結晶粒サイズが小さいので、粒内に対する粒界の面積が相対的に大きく、試料の変形は主として粒界部が担う。クラックは粒界部からはじまり、その方向は応力軸に垂直である。

第4章では、Fe-25Cr に対して、973K ; N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 雰囲気中で、一定応力または繰返し応力を負荷した際の酸化物皮膜の破壊と腐食挙動について検討した。無応力状態では、約1μmのCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体の皮膜が形成し、良い耐食性を示した。一定応力を負荷した場合、20MPaまでは、変形量は0.1%以下(36ks)であり、皮膜の破壊による急速な腐食は観察されなかった。しかし、皮膜中の(Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が増加し、スケールも厚く成長し、2μm程度であった。25MPa以上の一定応力を負荷すると、36ks以内で加速的な変形が生じ、皮膜には応力軸に垂直方向にクラックが形成される。皮膜が破壊されると、予備処理の際に合金表面にFeの濃化層が形成することから、Fe硫化物を含むノジュール状腐食が急激に発達すると考えられる。試料の変形がさらに進むと、スケールは硫化物と酸化物が繰返した多層構造に成長する。30MPaの応力を負荷した場合、14.1ksで3.3%の変形が生じ、そのときのスケール厚さは約30μmであった。試料のクリープ強度は、Ar 雰囲気に比べ、N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 雰囲気で著しく低下した。一方、36ks, ±30MPa と ±40MPa の繰返し応力を負荷した結果、試料の変形量は0.1%以下であった。なお、無応力と比較すると、±40MPa

の応力負荷ではスケール中の $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ が増加し、被膜の成長が加速される傾向が見られた。

第5章では、Fe-18Cr-8Ni およびFe-25Cr-20Ni に対し、973K ;  $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気中で一定応力を負荷した際の皮膜の破壊挙動とスケールの成長について検討した。無応力状態では、Fe-18Cr-8Ni には36ksで厚さ $3\mu\text{m}$ 程度のスケールが形成しており、比較的良好な耐食性を示したが、Fe-25Cr-20Ni の場合は、部分的にFe-Ni 硫化物が形成し、スケールが $20\sim 30\mu\text{m}$ 程度まで厚く成長していた。応力負荷による試料の変形条件下では加速的な腐食が生じた。すなわち、Fe-18Cr-8Ni とFe-25Cr-20Ni に+100MPaを負荷した場合、変形量は36ksで約0.7%であり、スケールには明瞭なクラックは観察されないが、Fe 酸化物、または、Fe-Ni 硫化物がスケールの上部に発達し、後者がより厚い。+145MPaの応力負荷では、試料の変形が進行し、両試料共に、スケールは急激に破壊され、多層構造のスケールが形成した。Fe-25Cr-20Ni 表面を#150のSiC紙で研磨すると、鏡面研磨試料に比べ、保護的な $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層が形成し、スケールの成長とクリープ変形の際のスケールの成長および剥離は抑制される。なお、Fe-18Cr-8Ni とFe-25Cr-20Ni は、Ar 雰囲気と比べ、 $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気ではクリープ強度が著しく低下することが明らかとなった。

第6章では、応力下における高温腐食および材料強度に及ぼす予備処理の影響について検討した。ここでは、Fe-25Cr とFe-25Cr-20Ni に対し、973K ; Ar ガス中で予備処理後 $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$ に切り替え、応力を負荷した。Ar 予備処理(無応力)で形成した $0.1\mu\text{m}$ の酸化皮膜は $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気でも良好な耐食性を維持し、特に、Fe-25Cr の酸化皮膜がFe-25Cr-20Ni に比べてより保護的であった。このAr 予備処理で形成した酸化皮膜が機械的に破壊されない程度の低応力下では、耐食性が維持される。一方、高応力下では、皮膜にクラックが生じ、そこから腐食が集中して進展する。Fe-25Cr 鋼の場合、クラックから幅 $1\sim 2\mu\text{m}$ のCr 酸化物主体の腐食物が形成するが、皮膜と素地の密着性は維持されているのに対して、Fe-25Cr-20Ni の場合、クラックから幅 $2\sim 10\mu\text{m}$ の酸化物-硫化物が成長しており、皮膜の密着性は劣化する。予備処理時に形成した皮膜が金属素地と良好な密着性を保持するほど、耐食性が優れ、同時に材料の強度も維持される。

第7章では、Fe-25Cr とFe-25Cr-20Ni の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の成長に及ぼすAr 予備処理の影響と応力負荷時の成長挙動について調べた。Fe-25Cr を973K ; Ar 雰囲気中で予備処理後に $\text{O}_2$  雰囲気に切り替え、皮膜表面に約 $1\mu\text{m}$ の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が成長した。低応力(または繰返し応力の負荷)で試料の変形量が0.1%以下の場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の成長は認められなかった。+30Mpaを負荷すると1.8%変形し、 $1\sim 2\mu\text{m}$ のフレーク状の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が成長した。一方、 $2.7\times 10^{-6}/\text{s}$ の一定速度で変形した場合、変形は粒界に集中し、そこから皮膜のバックリング、または、(Fe, Cr)酸化物がノジュール状に成長した。Fe-25Cr-20Ni を973K ; Ar 予備処理後 $\text{O}_2$  雰囲気に切替えて+145MPa と+170MPaの応力を負荷すると、表面には $1\mu\text{m}$ 以下の粒状またはフレーク状の酸化物が成長した。負荷応力が高いほど、粒状またはフレーク状酸化物の発生頻度が高い。Fe-25Cr とFe-25Cr-20Ni において、Ar 予備処理後 $\text{O}_2$  雰囲気中でクリープ試験すると、強度は $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気でのクリープ強度より著しく増加した。

第8章では、雰囲気による材料強度の変化について検討した。Fe-25Cr を973K ; Ar と $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気中で種々の変形速度で引張試験を行い、試料の引張挙動と、皮膜の破壊および腐食について調べた。さらに、Fe-25Cr とFe-18Cr-8Ni に対し、 $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気中で予備処理後Ar 雰囲気に置換して、材料強度の変化を調べた。Fe-18Cr-8Ni に対しては、常温で引張実験を行った。Fe-25Cr の引張強度は、 $2.7\times 10^{-4}\sim 10^{-6}/\text{s}$ の歪み速度において、Ar 雰囲気の方が $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気より $9\sim 19\text{MPa}$ (25~40%)大きい。試料の変形は、歪み速度が低いほど、試料の粒界に集中し、材料強度が低下する傾向が認められた。材料強度の変化量の歪み速度依存性(strain rate sensitivity)はAr と $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$ の両雰囲気においてほぼ等しい。 $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気中で予備処理後Ar 雰囲気に置換すると、Fe-25Cr の場合は3MPa 増大するが、Fe-18Cr-8Ni では殆ど変化はしない。これより、雰囲気による材料強度の差は、予備処理時に形成する皮膜の特性により支配されると判断される。皮膜による試料強度の差は常温においても表れる。すなわち、Fe-18Cr-8Ni を1%変形した際の強度は、1) Ar で予備処理した試料、2) 表面を研磨して皮膜を除去した試料、3)  $\text{N}_2-0.1\%\text{SO}_2$  雰囲気中で予備処理した試料、の順に増大した。

第9章では、本研究で得られた結果を総括し、結論を述べた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 成 田 敏 夫  
副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩  
副 査 教 授 高 橋 英 明  
副 査 教 授 大 塚 俊 明

学 位 論 文 題 名

## 耐熱合金の高温腐食と強度に及ぼす 雰囲気と応力の相互作用

近年、炭酸ガスの排出抑制と省エネの観点から、各種エネルギー変換器機の熱効率の向上は必須な課題となっており、特に、これら機器類に使用される耐熱材料は高温の過酷な腐食環境下で使用される傾向にある。この際、高温腐食は応力が付加されると著しく加速する現象が顕在化しているが、その機構には不明な点が多く、防食法も確立されていない。

本論文は、Fe-25Cr フェライト系およびFe-18Cr-8Ni と Fe-25Cr-20Ni オーステナイト系ステンレス鋼を対象に、973K ; Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 雰囲気において、一定応力、繰返し応力、あるいは、一定歪み速度を負荷した条件下で、高温腐食と応力の相互作用に関する機構の解明を行ったものである。その成果は以下のように要約される。

第1章では本研究の背景と目的及び意義について述べている。

第2章では、試験片の変形量を正確に測定するための手法とデータ補正法を提案し、腐食性雰囲気(N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub>)で形成する腐食生成物を同定する一助として、Fe、Cr、Niの973Kにおける酸化物、硫化物の相安定性を熱力学的に検討した。

第3章では、973K ; Ar 雰囲気で形成した酸化皮膜、次いで、一定応力を負荷した際の試料のクリープ挙動と酸化皮膜の破壊について、それぞれ明らかにした。その結果、Fe-25CrにはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が素地と密着して形成するのに対して、Fe-18Cr-8Ni と Fe-25Cr-20Ni ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と(Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が同時に形成しており、界面に空隙が観察された。Fe-25Crのクリープ変形において、クラックの明瞭な発生は定常クリープから第3次クリープに移行する時点で発生し、皮膜には応力軸に対し垂直方向に多数のクラックが規則的に生じた。このクラックは粒界から始まり、粒内部へと発達する。粒内部のクラックの間隔は粒内よりも狭い。クラックの間隔(L)は定常クリープ段階でのクリープ速度( $\dot{\epsilon}_0$ )と  $L \propto (\dot{\epsilon}_0)^n$  の関係が得られた。この成果は斯界の研究分野に新しい知見を提供したものであり、高く評価される。

第4章では、Fe-25Crに対して、973K ; N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 雰囲気で、一定応力または繰返し応力を負荷した際の酸化物皮膜の破壊と腐食挙動について検討した。20Mpa以下の応力では、

変形量は0.1%以下(36ks)であり、皮膜の破壊による急速な腐食は観察されなかった。しかし、皮膜中の $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ が増加し、スケールも厚く成長し、 $2\mu\text{m}$ 程度であった。25MPa以上の応力を負荷すると、36ks以内に加速的な変形が生じ、皮膜には応力軸に垂直方向にクラックが形成される。皮膜が破壊されると、硫化物と酸化物が繰返した多層構造のスケールが厚く成長する。試料のクリープ強度は、Ar 雰囲気気と比べて $\text{N}_2$ -0.1% $\text{SO}_2$  雰囲気気で著しく低下した。一方、36ks、 $\pm 30\text{MPa}$ と $\pm 40\text{MPa}$ の繰返し応力を負荷した結果、試料の変形量は0.1%以下であった。なお、無応力と比較すると、 $\pm 40\text{MPa}$ の応力負荷ではスケール中の $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ が増加し、被膜の成長が加速される傾向が見られた。

第5章では、Fe-18Cr-8Ni およびFe-25Cr-20Ni に対し、973K ;  $\text{N}_2$ -0.1% $\text{SO}_2$  雰囲気気で一定応力を負荷した際の皮膜の破壊挙動とスケールの成長について検討した。その結果、Fe-18Cr-8Ni とFe-25Cr-20Ni に+100MPaを負荷した場合、変形量は36ksで約0.7%であり、スケールには明瞭なクラックは観察されないが、Fe 酸化物、または、Fe-Ni 硫化物がスケールの上部に発達し、後者がより厚い。+145MPaの応力負荷では、試料の変形が進行し、スケールは急激に破壊され、多層構造のスケールが形成することを見いだしている。

第6章では、応力下における高温腐食および材料強度に及ぼす予備処理の影響について検討した。Ar 予備処理で形成した酸化皮膜が機械的に破壊されない程度の低応力下では、耐食性が維持されるが、高応力下では、皮膜にクラックが生じ、そこから腐食が集中して進展する。Fe-25Cr 鋼の場合、クラックから幅 $1\sim 2\mu\text{m}$ のCr 酸化物主体の腐食物が形成しても皮膜と素地の密着性は維持されているのに対して、Fe-25Cr-20Ni の場合、クラックから幅 $2\sim 10\mu\text{m}$ の酸化物-硫化物が成長しており、皮膜の密着性は劣化する。予備処理時に形成した皮膜が金属素地と良い密着性を保持するほど、耐食性が優れ、同時に材料の強度も維持されることを新しく提案している点は高く評価される。

第7章では、Fe-25Cr とFe-25Cr-20Ni の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の成長に及ぼすAr 予備処理の影響と応力負荷時の成長挙動について調べた。Fe-25Cr を973K ; Ar 雰囲気気で予備処理後に $\text{O}_2$  雰囲気気に切替えると皮膜表面に約 $1\mu\text{m}$ の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が成長し、低応力(または繰返し応力の負荷)で試料の変形量が0.1%以下の場合、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の成長は認められなかった。+30Mpaを負荷すると1.8%変形し、 $1\sim 2\mu\text{m}$ のフレーク状の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が成長した。一方、 $2.7\times 10^{-6}/\text{s}$ の一定速度で変形した場合、変形は粒界に集中し、そこから皮膜のバックリング、または、(Fe, Cr)酸化物がノジュール状に成長した。Fe-25Cr-20Ni に+145MPaと+170MPaの応力を負荷すると、表面には $1\mu\text{m}$ 以下の粒状またはフレーク状の酸化物が成長した。Ar 予備処理後 $\text{O}_2$  雰囲気気でクリープ試験すると、強度は $\text{N}_2$ -0.1% $\text{SO}_2$  雰囲気気でのクリープ強度より著しく増加することを提案した。

第8章では、雰囲気気による材料強度の変化について検討した。Fe-25Cr の引張強度は、 $2.7\times 10^{-4}\sim 10^{-6}/\text{s}$ の歪み速度において、Ar 雰囲気気の方が $\text{N}_2$ -0.1% $\text{SO}_2$  雰囲気気より9~19MPa(25~40%)大きく、試料の変形は歪み速度が低いほど、試料の粒界に集中し、材料強度が低下する傾向を始めて明らかにした。これより、雰囲気気による材料強度の差は、予備処理時に形成する皮膜の特性により支配されると判断される。

第9章では、本研究で得られた結果を総括し、結論を述べている。

これを要するに、著者は耐熱合金の高温腐食と強度に及ぼす雰囲気気と応力の相互作用について新知見を得たものであり、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。