

## 討30

## H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 雰囲気における Fe-Cr 合金の硫化挙動 に及ぼすクリープ変形の影響

北海道大学・工学部 ○成田 敏夫, 石川 達雄, 西田 恵三

### (目的)

耐熱金属材料の機械的性質に及ぼす高温腐食の影響はますます複雑でかつ厳しいものとなってきている。ボイラーや各種内燃機関、化学装置にみられる高温腐食の中でも、硫黄またはその加合物の関与したいわゆる高温硫化腐食においては、硫黄による合金の粒界優先型の腐食となり、クリープや疲労などの強度特性が著しく劣化することが報告 (1)(2) されている。

著者らは鉄基合金の硫化腐食を硫黄ガスや H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 混合ガスのような単純な環境で研究してきたが、混合ガス中の硫黄分圧を低下させると合金の粒界が優先的に腐食されることを見出した (3)。この臨界硫黄分圧は、Fe-Cr 合金では、FeS-Fe の平衡硫黄分圧近傍にある (4)。これら硫化腐食実験で観察された粒界硫化層の形態は耐熱合金の高温硫化腐食にみられる結果と現象論的には良く似ている。従って、これらの粒界硫化腐食が同じ機構によるものであるかどうかについても含めて、H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 混合ガス中での基礎的研究が実際の腐食現象を理解するために有意義であると考えられる。なお、高温腐食とクリープ・疲労との相互作用に関する研究において、その詳細については明らかでないが、硫黄およびその化合物を含むガス環境では他の腐食性ガスとは異なる挙動を示すことが報告 (5) されている。

本報告では、先ず、無応力下における Fe-Cr 合金の粒界硫化挙動を紹介し、その発生と成長の機構について考察した。続いて、Fe-2.6Cr 鋼を用いて硫化腐食、特に、粒界硫化層の発達に及ぼすクリープ変形の影響について実験的に調査した結果について述べる。

### (方法)

クリープ実験に用いた試験片は約 2.6% Cr を主成分とし、次の元素を含むステンレス鋼である。C = 0.002, Si = 0.33, P = 0.018, S = 0.004, N = 0.0057, Mo = 1.20, Nb = 0.1 (各 mass%)。試験片サイズは平行部:  $2 \times 10^{-2}$  m, 幅:  $3 \times 10^{-3}$  m, 厚さ:  $1.5 \times 10^{-3}$  m で、圧延方向に平行に応力が作用するように機械加工により成形した。真空中で 1273 K, 600 秒焼鈍した後、エメリー紙 1000 番まで研磨し、実験前に、電解研磨によって 10 μm 程度表面を削除した。なお、無応力下での硫化実験に用いた Fe-Cr および Fe-Cr-C 合金の組成等については前報に示してある。(3)(4)

H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 混合ガス中におけるクリープ実験は自作のレバー式試験機を用いて行った。先ず、試験片を石英反応管にセットし、He ガス流中で 973 K に昇温、30 分間保持した後、H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 混合ガスに切り換え、同時に重錘を加えてクリープを開始した。実験終了後は He ガス中で冷却、炉冷した。

本実験では無応力下における結果と比較するためクリープ温度として 973 K を採用した。この温度は、しかしながら、前述のステンレス鋼にとって高温機械的強度から

高すぎる。この材料は粒界のクロム炭化物やクロム欠乏層の形成が少ないことから採した。また、応力は100ks程度での破断を目途に $46\text{MN}/\text{m}^2$ とした。

クリープ試験片は、表面と破断部のマクロ観察を行い、続いて、走査形電顕を用いてミクロ構造を調査した。観察はクリープ変形部 (CREEP DEFORMED) とグリップ部 (ほとんど変形しない: UNDEFORMED) についてX線回折, SEM-EDAXを用いて、粒界腐食の形態と深さは引張応力軸に平行に切断して観察した。

#### (結果)

##### 無応力下における粒界硫化腐食

Fe-Cr合金にみられる粒界硫化の特徴は次のように要約される：(1) 粒界硫化は硫黄分圧がFeS-Feの平衡分圧より低い時に発生し、少量のFeを含む $\text{CrS}_x$ が形成される。従って、合金表面近傍にはクロム欠乏層が認められる。(2) 合金のクロム濃度が10~50%の範囲で、濃度とともに顕著になり、また炭素含有量とともに浸食速度が増大するが、特に、炭化物が粒界に連続している時加速浸食となる。これらの結果から図1に示すような硫化機構を考えた。

硫化物中の陽イオン拡散係数は、一般に、合金の相互拡散係数より著しく大きく、従って、FeとCrが同時に硫化される条件 (FeS-Feの平衡分圧以上) 下では外層スケール中の拡散が律速し、全面均一腐食となる。一方、クロムが選択的に硫化される低硫黄分圧下では合金内部から表面へのクロムの拡散に支配される。この際、合金中にクロムの優先拡散通路があると、例えば、結晶粒界を通してクロムは移動することになる。このクロムの拡散に逆流した空孔は合金スケール界面で消滅するが、その一部は硫化物先端にマイクロポイドを形成するであろう。さらに、このポイドは粒界に形成した硫化物の解離を促進し、遊離した硫黄によってポイド前面の粒界が硫化される。このようなプロセスの繰り返しによって粒界硫化が進行するものと考えられる。

これらの考察から、粒界優先の硫化腐食が発生・成長するためには(1) 表面スケールは合金素地よりも大きい拡散能を有する(2) 表面スケールの平均組成が合金のそれと異なる、条件が同時に成立することが必要である。なお、粒界に析出したクロム炭化物は合金素地よりも低硫黄分圧では速やかに硫化されるため、析出炭化物による加速効果が表われたものと考えられる。

##### クリープ変形下における硫化挙動

クリープ変形部と未変形部に形成した硫化物スケールには次のような特徴がみられる。(1) クリープ変形部では $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ が比較的薄く成長し、スケールの表面と底面は平らで、はく離しやすい。(2) 未変形部のスケールは $\text{Cr}_3\text{S}_4$ を主体に厚く形成されており、表面と底面にはクロム硫化物に特有の六角ピットが無数に存在している。この未変形部の組織形態は無応力下でのそれらに類似している。1と2の比較から、従来いわれてきた応力またはクリープ変形の腐食への加速効果と逆の結果となった。この結果は、 $\text{Cr}_3\text{S}_4$ 相が $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ 相に比べて耐食性に劣るといふことの他に、クリープ変形部の結晶粒が未変形部よりも大きく成長し、また、結晶粒界が拡散通路になっていることが重畳して、みかけ上前述のような結果になったものと考えられる。

## クリープ変形下における粒界硫化

クリープ試験片を応力軸に対して平行に切断した面にみられる粒界硫化層の深さ（合金表面に垂直測った深さ）と粒界割合いの関係を図2に示す。この試料は18.5 MPaの低応力で345.6 ks腐食した未破断のものである。これより、無応力試料（UNLOADED）では70~130 μmの範囲で粒界硫化深さが分布しているのに対して、未変形部では30~80 μmの範囲に、一方、クリープ変形部では30~130 μmの広い範囲に分布していることがわかる。未変形部の粒界硫化深さは無応力試料に比較して著しく抑制されている。この理由については確かでないが、クリープ変形部にも腐食が抑制された粒界が存在することから、低応力下で、ほとんど変形していない状態では粒界硫化が抑制されるのかもしれない。さらに長時間になると、クリープ挙動は、定常クリープから加速期に移行するが、それに伴いクリープ変形部での腐食は無応力試料よりも明らかに深くなり、未変形部の深さも増大する。これらの例を図3に示す。

一方、高応力（48 MPa）でクリープさせた場合、写真1に示すように、平行部の位置に依存して粒界腐食の形態と深さが変化している。すなわち、破断点に近い（A）点では合金粒が応力軸方向に展伸し、深くなっているのに対して、離れた点（E）においては鋭く浅い粒界硫化となっている。

## 粒界硫化層の成長動力学

粒界硫化層の成長動力学については、現在、系統的な研究は少ないが、Pageら<sup>(6)</sup>は無応力およびクリープ変形いずれの場合も直線則に、一方、Floreenら<sup>(7)</sup>は時間ではなくひずみ量に比例することを報告している。本研究の結果をまとめて図4に示す。これより、無応力試料では放物線則に、クリープ材では平均値に対しては放物線則に

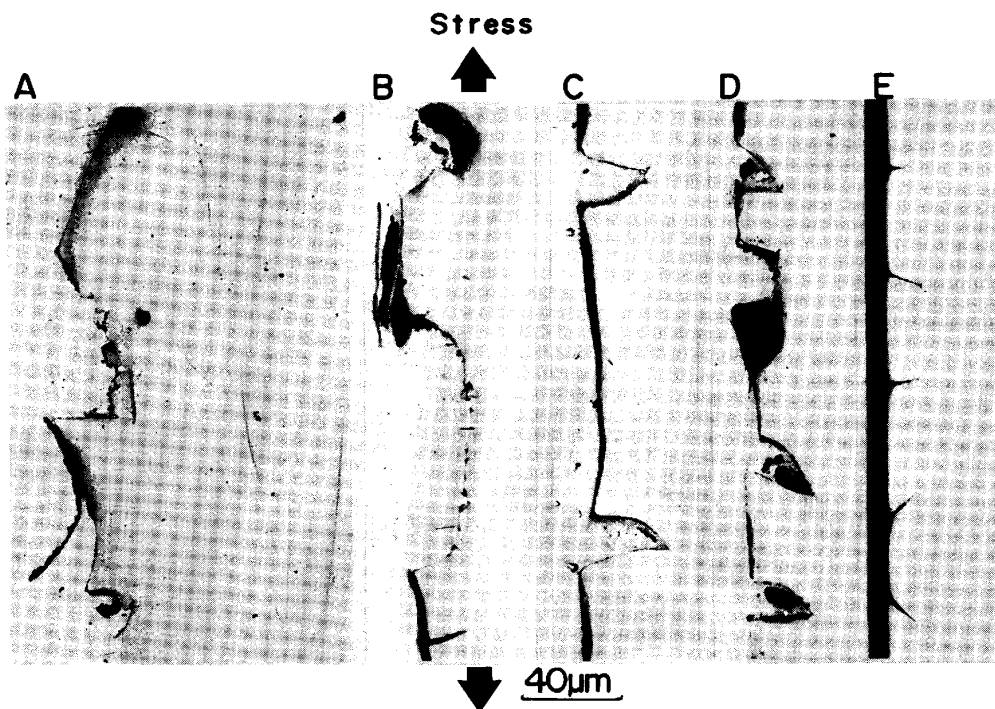


Photo.1 Cross-sectional microstructures of creep-deformed specimen.  
Temperature:973K; Stress:46MN/m<sup>2</sup>; Sulfur partial pressure:10<sup>-6</sup>Pa;  
(A)-(E); (A) from near the fracture point and (B)-(E) from the parts  
apart in this sequence

従う傾向がみられるが最大粒界硫化深さに対しては直線則に従うことがわかる。さらに未変形部では粒界硫化層が浅く、直線則に従うようにみえる。

$H_2S-H_2$  混合ガス中におけるクリープ挙動は定常クリープ速度が小さく破断寿命も短い。これと類似の結果がGibsら(5)の報告にみられる。初期に形成する硫化物スケールはクリープ変形を抑制するように働くが、時間の経過とともに粒界硫化が進行し、この粒界に応力が集中する結果として急速に破断に致るものと思われる。なお最終破断は硫化された粒界先端から合金内部に粒内を貫通している例が多い。

(文献)

- (1) 宮川大海：鉄鋼材料の高温損傷とその対策、日本鉄鋼協会、p 167 (1984)。
- (2) 大林幹男、森本一史：豊田中央研究所R&Dレビュー、Vol 18、1 (1984)。
- (3) T.Narita, W.W.Smeltzer, and K.Nishida：Oxidation of Metals, 17, 299 (1982)。
- (4) T.Narita and K.Nishida：Proceedings JIMIS-3, Trans. J I M, 457 (1983)。
- (5) V.Gibs and O.Götzmann：Corrosion and Mechanical Stress at High Temperatures, p 207 (1981)。
- (6) R.A.Page and J.E.Hack：Met. Trans. A, 14A, 2063 (1983)。
- (7) S.Floreen and R.H.Kane：i b i d . 15A, 5 (1984)。

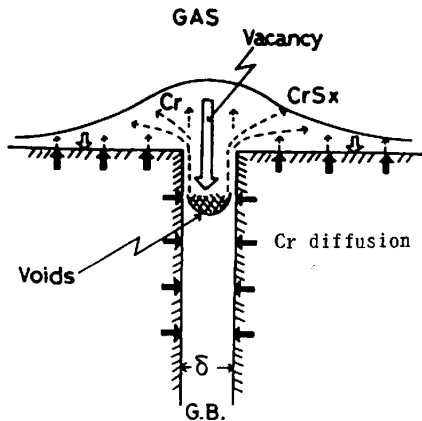


Fig.1 Schematic model for grain boundary sulfidation without stress.

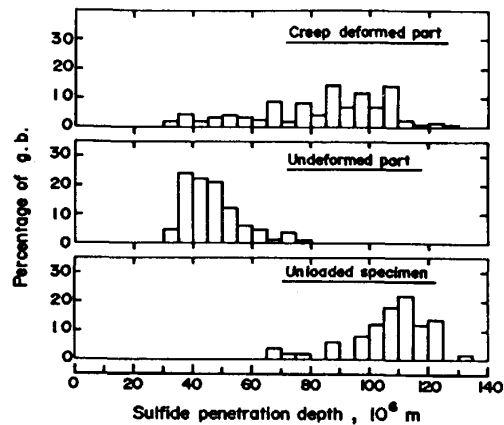


Fig.2 Relationships between depth and number density of the sulfidized grain boundaries. Time is 345.6 Ks.

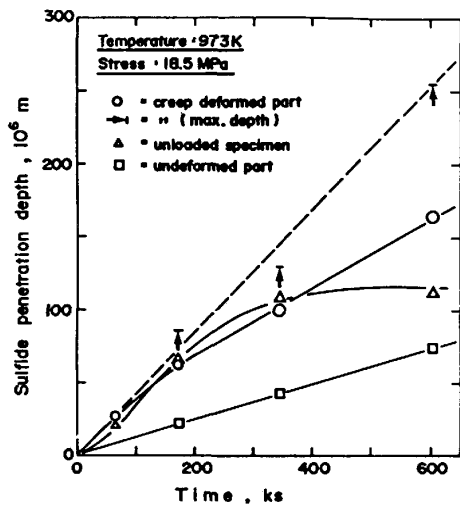


Fig.4 Time dependences of the sulfidized grain boundary layer with or without stress.

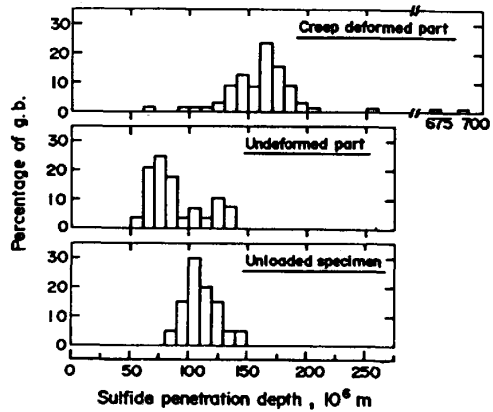


Fig.3 Relationships between depth and number density of the sulfidized grain boundaries. Time is 604.8 Ks.