



Title	合金の粒界硫化腐食に関する二・三の考察
Author(s)	成田, 敏夫; Narita, Toshio; 西田, 恵三 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 110, 199-207
Issue Date	1982-09-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41738
Type	departmental bulletin paper
File Information	110_199-208.pdf



合金の粒界硫化腐食に関する二・三の考察

成田 敏夫 西田 恵三

(昭和57年6月15日受理)

Some Aspects on the Preferential Sulfidation at the Grain boundary of Fe-Cr Alloys

Toshio NARITA and Keizo NISHIDA

(Received June 15, 1982)

Abstract

Grain boundary sulfidation, which is often observed beneath the surface scales on the heat-resistant alloys, is discussed on the basis of theoretical calculation and sulfidation experiments of the Fe-Cr alloys in H_2S-H_2 atmospheres. When the Fe-medium Cr alloys were sulfidized at sulfur pressures lower than the dissociation pressure of a ferrous sulfide, the preferential sulfidation along the grain boundaries emerged from below the thin surface scale. Diffusional analyses were made to simulate the sulfide growth and chromium depleted zone after considering thermodynamical limitations peculiar to sulfidation at very low sulfur pressures. A good agreement was obtained between the calculated and measured values, except for the parabolic rate constants k_p of the Fe-medium Cr alloys sulfidized below a critical sulfur pressure. In these alloys the measured values for k_p were much larger than the calculated ones so that the preferential sulfidation at the grain boundaries may explain the difference between the two.

Two necessary conditions are proposed for the preferential attack at the grain boundary:

- (1) The diffusion flux of the sulfide phase is higher than that of an alloy phase.
- (2) The concentrations of less-noble metals in the sulfide phase are larger than the alloy compositions.

I 結 言

耐熱金属材料や超合金は、最近、稼働温度の上昇または原油、石炭などのエネルギー源の多様化に伴い、ますます苛酷な腐食条件のもとで使用される例が増加している。それゆえ、腐食機構の解明と防食法の確立が望まれているが、実機腐食や腐食灰塗布または浸漬腐食試験にみられる腐食形態⁽¹⁾⁽²⁾は(A)全面腐食、(B)粒界腐食、ならびに(C)全面-粒界混合腐食に大別される。これら腐食

形態は耐熱金属材料と腐食灰の種類に依存するが、いずれの場合にも、酸化物を主体とする外層スケールの底から合金内部に向って、粒界が優先的に硫化されるのが特徴となっている。この粒界優先型の腐食は材料の有効断面積を減少させ、さらには粒界先端部に応力が集中して破壊に至るなど、高温での機械的性質を著しく劣化させる要因となる。

本論文では耐熱金属材料の高温腐食にみられる粒界浸食の特徴を、熱力学的観点から考察し、卑金属のみが硫化されるいわゆる合金の選択硫化が粒界浸食部では支配的な反応であることを指摘した。続いて、Fe-Cr 合金の硫化挙動を広い硫黄分圧にわたって調査し、一方、計算機シミュレーションにより、低硫黄分圧雰囲気での硫化速度を定量的に求め、実測値との比較から、粒界硫化の出現に必要な条件を提案した。

II 硫化物の生成機構

混合酸化剤または腐食灰塗布による高温腐食では、酸化物-硫化物(内部硫化と粒界硫化)-炭化物が層状に形成されることが知られている。この腐食形態は、Fe-Cr 合金を例に、次のように解釈される。一般に、酸化物は硫化物よりも大きい親和力を有するために、Cr を主体にした酸化物が優先的に外層スケールを形成する。しかし、雰囲気中の酸素と硫黄は酸化物スケールに存在するミクロ的またはマクロ的な欠陥を通して、合金表面に到達できる⁽³⁾。従って、合金表面に供給される有限の量の酸化剤の中で、先ず、酸素が優先的にクロム酸化物となって消費され、硫黄活量は相対的に上昇すると考えられる。硫黄活量が硫化物の安定相に達すると、クロム硫化物を、さらには鉄硫化物を析出するが、一般には、表面酸化物スケールで覆われた合金表面および内部では卑金属のみが硫化されるいわゆる選択硫化の条件にあると考えられる。なお、外層スケールの剥離または熔融塩によって、合金が局部的に直接腐食されるときは、鉄の酸化物と硫化物は一時的に形成されると思われるが、時間の経過とともに、クロムを主体にした安定な酸化物と硫化物に移行する。硫化物層の内側に炭化物または浸炭層が形成されるのは、硫化物と炭化物の生成自由エネルギー差を考慮すると、酸化物-硫化物と類似の機構によって説明される。以上の定性的考察から、硫化物(内部硫化物と粒界硫化物)の生成機構を定量的に明らかにするためには、合金元素の選択硫化が生ずるような非常に低い硫黄分圧雰囲気における硫化挙動の実験的検討と理論的考察を必要とする。

III Fe-Cr 合金の硫化挙動

前節に示した定性的考察から、Fe-Cr 合金の硫化挙動-硫化物生成速度とスケール構造-の硫黄分圧依存性に対しては、Fe/FeS 平衡分圧が臨界硫黄分圧($P^* S_2 = 10^{-4.17} \text{ Pa}$; 温度 1073 K) になることは容易に予想される。従って、本研究では、温度 1073 K; 硫黄分圧 10^{-2} と 10^{-5} Pa で全組成にわたる Fe-Cr 合金を硫化し、動力学、スケール構造ならびに内部硫化について調査した。硫化実験に用いた装置、試料と方

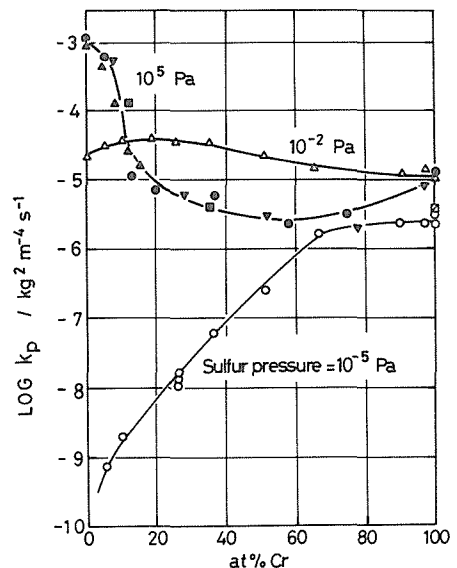


図 1 Fe-Cr 合金の放物線速度定数の合金濃度依存性。温度：1073K, 硫黄分圧： 10^{-2} と 10^{-5} Pa

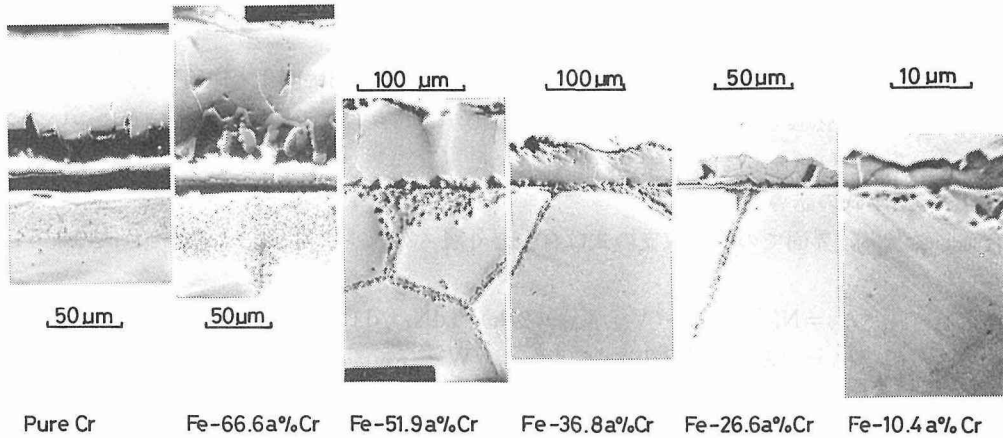


写真 1 Fe-Cr 合金の硫化後の断面組織。温度：1073K，硫黄分圧： 10^{-5} Pa

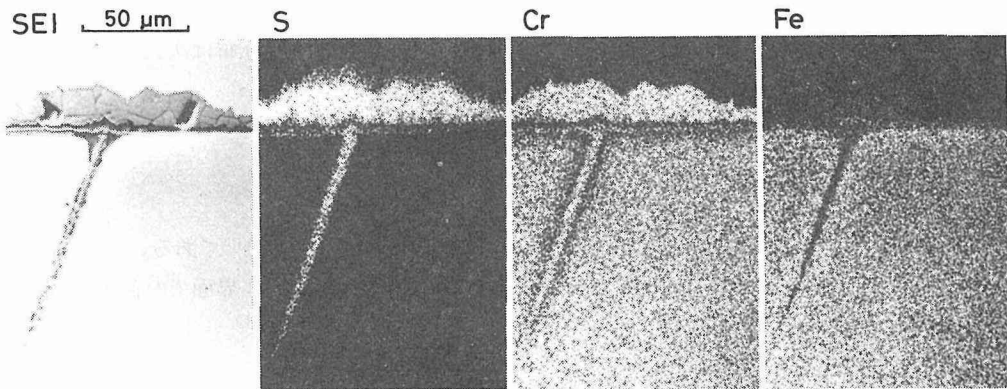


写真 2 Fe-26.6a%Cr 合金の硫化試料断面の組織と S, Cr, Fe 各特性 X 線による面分析

法は前報⁽⁴⁾⁽⁵⁾に示したのと同じである。

図 1 は温度 1073 K；硫黄分圧 10^{-2} と 10^{-5} Pa で測定した放物線速度定数 k_p のクロム濃度依存性を示す。図には、Mrowec ら⁽⁶⁾および Narita ら⁽⁷⁾による純硫黄ガス 1 気圧における値も比較のために示してある。これより、 $PS_2=10^5$ Pa では約 20%Cr の添加により、 k_p の値は純鉄のそれよりも 2 オーダほど小さく、この雰囲気では、クロムは耐硫化性の向上に寄与している。一方、中間の硫黄分圧 10^{-2} Pa ではほぼ一定の値となり、クロムの効果は消失している。さらに、硫黄分圧が低下し、 $PS_2=10^{-5}$ Pa では、クロム濃度が 5~60% に増加すると k_p の値は約 3 オーダ大きくなり、高硫黄分圧での結果と逆になっている。 $PS_2=10^{-2}$ Pa で硫化した試料の断面組織観察によると、低および中クロム合金では外層、高クロム合金では内・外複層スケールがそれぞれ厚く形成されているが、合金内部には何等変化は認められなかった。一方、 $PS_2=10^{-5}$ Pa では、写真 1 に示すように、内部硫化を伴った外層スケールが比較的うすく形成されている。この内部硫化物はクロム濃度が大きいほど粒界に優先的に形成され、Fe-51.9 at%Cr 合金ではほぼすべての粒界が硫化されている。この粒界硫化物は、写真 2 に示すように、クロムを主体にした硫化物で、その周囲の合金中にはクロムの欠乏層が認められる。

IV シミュレーション計算

二元合金のクロム欠乏層および外層スケール中の陽イオン分布に関する理論⁽⁸⁾をクロムの選択硫化が生ずる条件に拡張して、Fe-Cr合金の硫化動力学とクロム欠乏層中の濃度分布についてシミュレーション計算を行った。

IV. 1 基本式の誘導

合金/スケール界面での物質収支の式は合金と外層スケールに対して、それぞれ次のようになる。

$$\text{合金側: } \xi_{av} = N'_{Cr} + 2 D_{AlI} \cdot (V_{eg}/V_{AlI}) (2/k)^{1/2} (dN_{Cr}/d\lambda)_{\lambda=\lambda_s} \quad (1)$$

$$\text{スケール側: } \xi_{av} = \{ \xi' - (D'_{Cr} P/k) (d\xi'/dy)_{y=0} \} / W' \quad (2)$$

ここで、 $\xi_{av} = \int_0^1 \xi dy$, $W' = P + (P-1)\xi'$, $P = D_{Fe}/D_{Cr}$ である。

Fe-Cr合金の相互拡散係数 \tilde{D}_{AlI} はクロム濃度 N_{Cr} の関数として次式で表現される。

$$\ln \tilde{D}_{AlI} = 1.02 - 6.1 \times N_{Cr} - 53,000/RT \quad (3)$$

しかし、本報では簡単化のために、 \tilde{D}_{AlI} は合金に特有の定数(式3に合金組成 N'_{Cr} を代入してえられる値)であると仮定する。Fickの第二法則から、合金内の濃度分布は次式で与えられる。

$$N_{Cr} = N'_{Cr} + (N''_{Cr} - N'_{Cr}) \frac{\text{erf} \{ 0.5 \lambda / (\tilde{D}_{AlI})^{1/2} \} - \text{erf} \{ 0.5 \alpha / \tilde{D}_{AlI} \}^{1/2}}{1 - \text{erf} \{ 0.5 \alpha / \tilde{D}_{AlI} \}^{1/2}} \quad (4)$$

4式を1式に代入して整理すると、

$$\xi_{av} = (N''_{Cr} - N'_{Cr}) / F(u) + N'_{Cr} \quad (5)$$

ここで、 $F(u) = u \sqrt{\pi} \exp(u^2) \cdot \{ 1 - \text{erf}(u) \}$, $u = (V_{AlI}/V_m) (0.5 k / \tilde{D}_{AlI})^{1/2}$ である。

合金と硫化物の各相に熱力学的に理想性を仮定すると、合金/スケール界面での合金濃度 N'_{Cr} は硫化物濃度 ξ' の関数となる。すなわち、

$$N'_{Cr} = \xi' / \{ \gamma + (1-\gamma)\xi' \} \quad (6)$$

ここで、 $\gamma = \exp \{ (\Delta G_{FeS} - \Delta G_{CrS}) / RT \}$ で、 ΔG はFeSとCrSの生成自由エネルギー変化量を示す。さらに、合金/スケール界面での硫黄活量 a'_s は次式で与えられる。

$$a'_s = [\gamma - (\gamma-1)\xi'] \exp(\Delta G_{CrS}/RT) \quad (7)$$

硫化物スケール相の拡散方程式⁽⁹⁾に $d\xi'/dy=0$, それゆえ、 $\xi = \xi_{av} = \text{一定}$, を仮定すると、

$$\frac{d \ln a_s}{ay} = \frac{k P}{D_{Fe} \cdot \{ P - (P-1)\xi_{av} \}} \quad (8)$$

となる。式中、 $(Fe, Cr)S_x$ のFeの自己拡散係数 D_{Fe} の値は、現在、報告されていないので、次式を仮定した。

$$D_{Fe} = D_{Fe}^0 \cdot C \cdot a_s^{2n}; n=5 \quad (9)$$

ここで、 $C = \{ 1 + (\beta-1)\xi_{av} \}^{1/3}$ で、 β は FeS_x と CrS_x 相の空孔濃度比である⁽¹⁰⁾また、 D_{Fe}^0 は純 FeS_x 中のFeの自己拡散係数⁽¹¹⁾である。

9式を8式に代入し、積分すると、放物線速度定数 k を与える式が次のようになる。

$$k = \frac{n}{2} D_{Fe}^0 C \{ 1 - (1 - \frac{1}{P}) \xi_{av} \} \{ (a'_s)^{2n} - (a_s)^{2n} \} \quad (10)$$

IV. 2 ξ_{av} , k , ξ' , N'_{Cr} と a'_s に対する D_{Fe}^0/\tilde{D}_{AlI} の影響

2, 5, 6, 7と10の各式を連立させて解くことによって、合金/スケール界面での濃度 N'_{Cr} と ξ' , 硫黄活量 a'_s , 硫化物スケールの平均濃度 ξ_{av} および無次元化した放物線速度定数 $k_{est}(=k/D_{Fe}^0)$ の

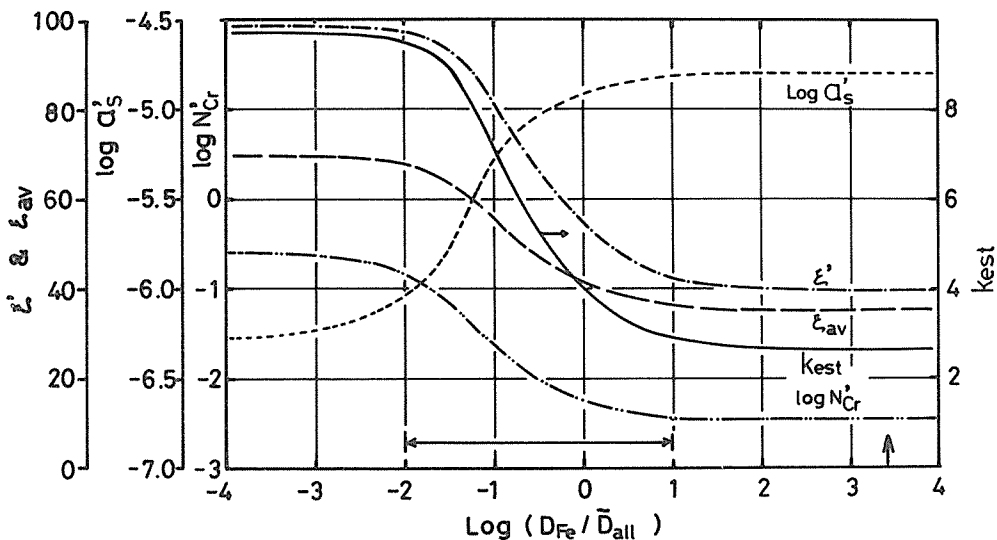


図2 合金/スケール界面での濃度 N_{Cr} と ξ , 硫黄活量 a_s , スケールの平均組成 ξ_{av} ならびに相対的速度定数 $K_{est}(=K/D_{Fe})$ の D_{Fe}/\bar{D}_{All} 依存性。温度: 1073K, 硫黄分圧: 10^{-2} Pa, Fe-26.6at%Cr 合金

D_{Fe}/\bar{D}_{All} 依存性が求まる。Fe-26.6 at%Cr 合金に対して計算した結果をまとめて図2に示す。なお、計算には $P=1.8$ を採用した。これより、上述の諸数値は、 D_{Fe}/\bar{D}_{All} が $10 \sim 10^{-2}$ の範囲で大きく変化し、両極限の条件、すなわち、 $D_{Fe}/\bar{D}_{All} \rightarrow \infty$ に対しては $\xi_{av} = N_{Cr}(=0.266)$ となるが、 $|\Delta G_{CrS}| > |\Delta G_{FeS}|$ から、 $D_{Fe}/\bar{D}_{All} \rightarrow 0$ に対しては $\xi_{av} = 0.97$ となる。

IV. 3 放物線速度定数 k の合金組成依存性

図3と4に 1073 K; $PS_2 = 10^{-2}$ と 10^{-5} Pa における k の計算値と実測値の比較を示す。なお、い

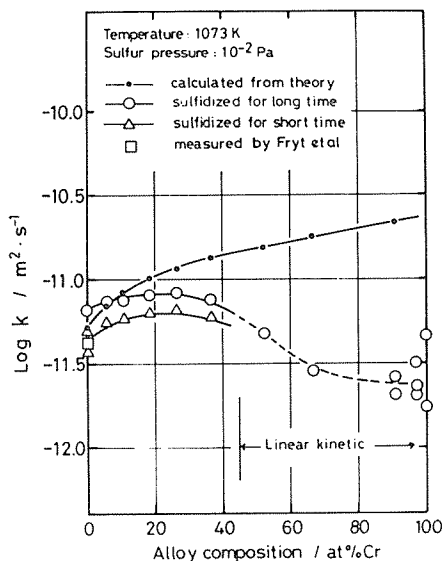


図3 放物線速度定数の実測値と計算値の比較。温度: 1073K, 硫黄分圧: 10^{-2} Pa

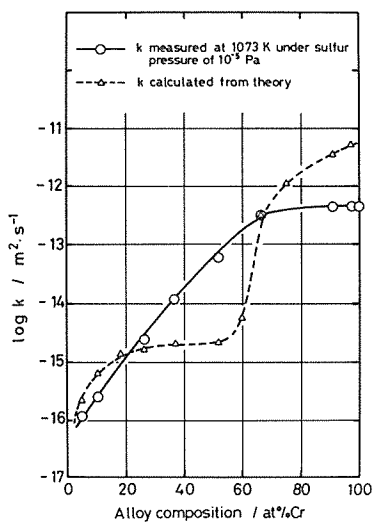


図4 放物線速度定数の実測値と計算値の比較。温度: 1073K, 硫黄分圧: 10^{-5} Pa

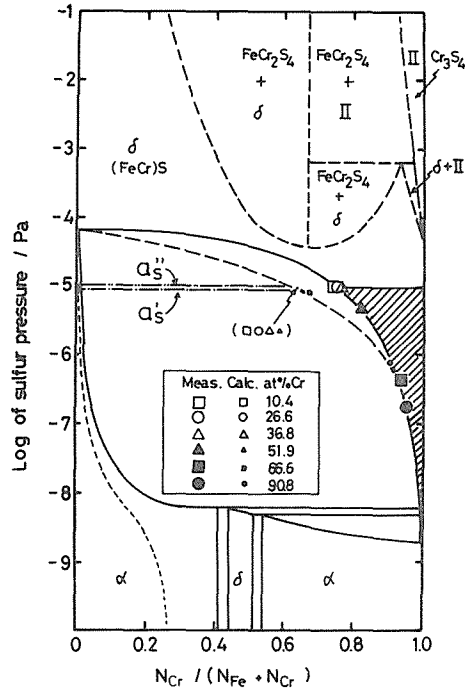


図 5 Fe-Cr-S系の状態図。温度：1073K

ずれの硫黄分圧においても、クロムと約70% Cr以上の合金の硫化は放物線則よりもむしろ直線則に近い挙動を示すので、これら合金とクロムに対する実測値は近似的なものとなされる。PS₂ = 10⁻⁵Paでの硫化に対するシミュレーション計算では、熱力学的条件から、形成される硫化物の組成が図5に示す斜線の領域に限定されるので、ξ_{av}にそのように制限のもとにkの値を決定した。これらの結果から、PS₂ = 10⁻²Paの10%以下の低クロム合金に対しては計算値と実測値が一致していることがわかる。しかし、PS₂ = 10⁻⁵Paではクロム濃度が増加すると、実測値が計算値よりも

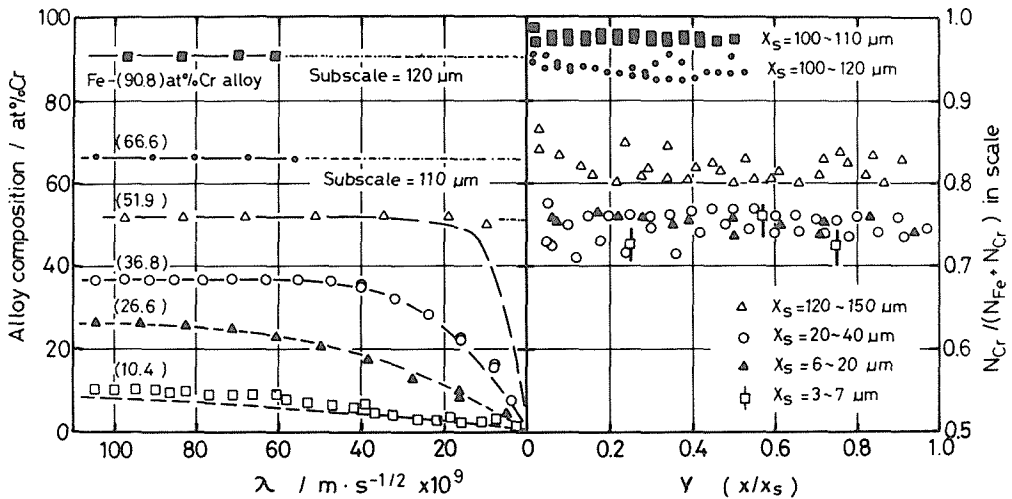


図 6 硫化物スケールおよび合金中の濃度分布。温度：1073K, 硫黄分圧：10⁻⁵Pa

大きくなり、Fe-51.9 a%Cr 合金で最も差が大きい。Fe-66.6%Cr 合金では計算値が著しく大きくなって実測値とはほぼ一致している。この k のクロム濃度依存性は粒界硫化の程度に対する依存性と一致している。従って、図 4 に示した実測値には、粒界硫化物を通して合金内部から外層スケールに供給されるクロムによる腐食量が大きく寄与していると考えられる。

図 6 は $PS_2=10^{-5}$ Pa で硫化した試料の EPMA 分析による合金と外層スケール中の濃度分布を示す。なお、合金表面近傍に形成されるクロム欠乏層の濃度分布は粒界の影響の少ない粒内について測定したものである。外層スケール中の濃度分布はいずれの合金でもほぼ平らで、その平均濃度は図 5 に示すように、Tsai⁽¹²⁾ による CrS_x 相への FeS_x 相の飽和溶解度にほぼ一致している。さらに、クロム欠乏層中の濃度分布には、粒界硫化の程度差に無関係に、計算値と実測値に良い一致がみられる。これらの結果から、クロムの選択硫化が生ずる条件での腐食は合金中の拡散が律速していると結論される。

V 粒界硫化の機構

粒界硫化は、前節に示したように、10~52 at%Cr を含む Fe-Cr 合金を Fe/FeS 平衡分圧以下の硫黄分圧雰囲気中で硫化したときに顕著に認められる。この粒界浸食の機構を模式的に図 7 に示す。硫黄分圧が低く、クロムの選択硫化が生ずる条件のもとで形成される硫化物の組成 ξ_{av} は図 5 に示した斜線部分に限定されるため、この比較的大きな ξ_{av} の値に相等する D_{Fe}/\hat{D}_{AlI} の値は、図 2 から、みかけ上非常に小さく、従って、 k の値が必然的に小さくならなければならない。すなわち、硫化反応は合金中の拡散によって支配される。しかし、結晶粒界でのクロムの拡散能 $\hat{D}_{G.B.}$ は、一般に、 \hat{D}_{AlI} よりも著しく大きいので、外層スケールは粒界拡散によって供給されるクロムの硫化によって成長することができる。クロムと少量の鉄の外向拡散に逆流した空孔は合金/スケール界面の粒界近傍に集積し、一部は、粒界内部に浸入してカーケンダールポイドを形成する。このポイドは粒界に形成され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さら

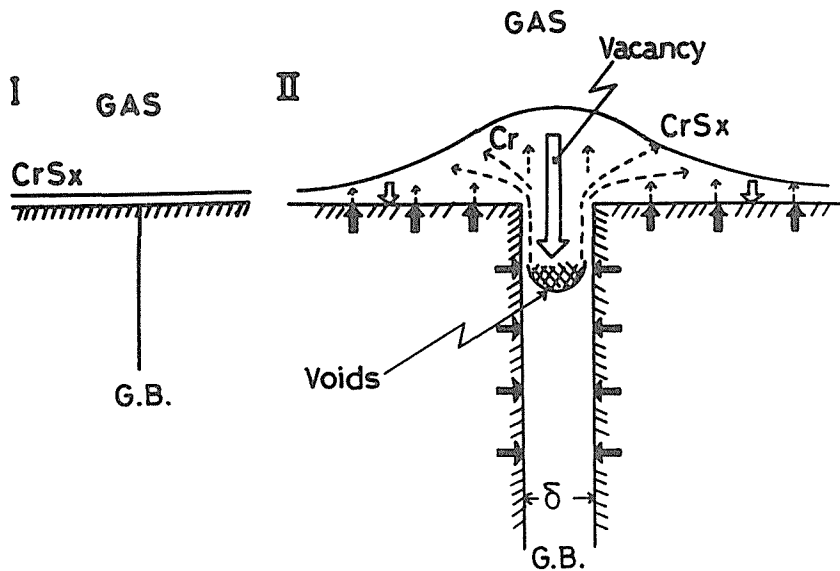


図 7 Fe-Cr 合金にみられる粒界硫化の腐食機構

に硫化されることになる。このようなプロセスの繰り返しによって、粒界硫化は合金内部に優先的に成長するものと考えられる。なお、本実験では H_2S-H_2 混合ガスを使用しているため、前述の遊離硫黄は水素と結合して H_2S の分子状で反応に寄与し、水素は触媒的作用をしていることも予想される。これらの考え方は表面スケールの合金側にみられる多孔質な内層スケールの生成機構に類似している。従って、本研究で観察した粒界硫化は内層スケールの変形したものと考えられることができる。この考え方に従うと、粒界の界面に外部表面と類似の性質を仮定できるので、低クロム（10%以下）合金の場合には、連続した外部スケール（この場合は粒界硫化物）の形成が抑制され、合金内部に硫化物が析出することになる。

上述の考察から、粒界優先型の浸食が生ずるためには、(1)表面スケールは合金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濃度と異なる。例えば、合金元素が選択的に腐食される。という少なくとも二つの条件が同時に満足される必要がある。一般に、高硫黄分圧での合金の硫化では(1)の条件は満足されるが(2)の条件は満足されない。一方、 Al_2O_3 や Cr_2O_3 を主体とするスケールを形成する高温酸化では、逆に、(1)の条件が満足されない。従って、これらの腐食では顕著な粒界優先型の腐食は生じないことになり、事実、そのような報告例は少ない。一方、高硫黄分圧でも、Fe-Mn 合金⁽¹³⁾または Fe-Cr-Al 合金⁽¹⁴⁾の硫化腐食で、Mn または Cr, Al が選択硫化される場合、 Al_2O_3 または Cr_2O_3 の保護性スケールが局部的に破壊したとき、熔融塩とハロゲン化物の形成などによって酸化が加速された場合には、条件1が局部的に満足され、粒界浸食の発生確率が大きくなる。

混合酸化剤を含む雰囲気では、Stringer が提案した Self-propagating 機構⁽¹⁵⁾を考慮する必要がある。この機構によると、合金粒界に硫化物が形成されると、その後は、 $(1)CrS_x + O \rightarrow Cr_2O_3 + S$; $(2)S + Cr \rightarrow CrS_x$ の逐次反応により、クロム硫化物は合金内方に成長することができる。なお、反応1において、外界から供給される酸素は、本論文で提案したモデル（図7参照）の空孔流れと同等であり、 $|\Delta G_{oxide}| > |\Delta G_{sulfide}|$ の条件から、酸化物が外側に、硫化物が内側に形成されることになる。

VI 結 論

耐熱材料の高温腐食にみられる粒界浸食の特徴と硫化反応の役割について考察し、低硫黄分圧雰囲気での硫化挙動を明らかにすることが必要であることを指摘し、Fe/FeS 平衡分圧よりも低い硫黄分圧雰囲気、Fe-中 Cr 合金に粒界硫化が顕著に形成されることを実験的に明らかにした。シミュレーション計算との比較から、(1)硫化物スケールの合金相よりも大きい拡散能を有し、(2)表面スケールの平均組成は合金のそれと異なる、という条件が同時に満足されるときに粒界が優先的に硫化される可能性のあることを提案した。

本論文で使用した記号と意味

P_{S_2} : H_2S-H_2 混合ガス雰囲気の硫黄分圧 (Pa)

$P^*_{S_2}$: 1073 K における FeS/Fe 平衡硫黄分圧 (Pa)

ξ_{av} : 硫化物スケール中の CrS 濃度 (モル濃度) の平均値

N'_{Cr} と ξ' : 合金/スケール界面における Cr (合金) と CrS (スケール) のモル濃度

\tilde{D}_{Al} : Fe-Cr 合金の相互拡散係数 (cm^2/s)

V_{eq} と V_{Al} : 硫化物と合金の当量およびモル容積

k : Tamman による放物線速度定数 (cm^2/s)

λ : 合金内の相対距離 ($\text{m}/\sqrt{\text{s}}$); λ_s : 合金素地の減少厚さ (m)

y : スケール内の相対距離, x/x_s ; x_s = スケール全厚 (m)

P : Fe と Cr の自己拡散係数の比; $D_{\text{Fe}}/D_{\text{Cr}}$

α : 合金厚さの減少からえられる放物線速度定数; $\alpha = \lambda_s^2/(2t)$

β : FeS_x 相と CrS_x 相の空孔濃度比

' と " : 合金/スケールならびにスケール/ガス界面をそれぞれ意味する添字

a_s : 硫黄活量

参 考 文 献

- (1) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鉄と鋼, **67**, 996 (1981)
- (2) D. L. Douglass, V. S. Bhide and E. Vineberg: Oxid. Metals, **16**, 29 (1981)
- (3) M. C. Pope and N. Birks: *ibid.*, **12**, 173 (1978)
- (4) 成田敏夫, 西田恵三, W.W. Smeltzer: 学振耐熱金属材料第 123 委研究報告, **22**, 405 (1981)
- (5) T. Narita, W. W. Smeltzer and K. Nishida: Oxid. Metals, in press.
- (6) S. Mrowec, T. Walec and T. Werber: *ibid.*, **1** (1969) 93
- (7) T. Narita and K. Nishida: *ibid.*, **6** (1973) 157 and 181.
- (8) 成田敏夫, 西田恵三: 日本金属学会会報, **12**, 874 (1980)
- (9) C. Wagner: Corrosion Sci., **9**, 91 (1969)
- (10) H. Rau: J. Less-Common Metals, **55**, 205 (1977)
- (11) E. M. Fryt, U.S. Bhide, W. W. Smeltzer and J. S. Kirkaldy: J. Electrochem. Soc., **126**, 683 (1979)
- (12) Wen-Ta Tsai: Master Thesis, The University of Wisconsin-Milwaukee (1979)
- (13) K. Nishida and T. Narita: Proceedings of 8th ICMC, Mainz, 821 (1981)
- (14) E. M. Jallouli, J. P. Larpin, M. Lambertin and J. C. Colson: J. Electrochem. Soc., **126**, 2254 (1979)
- (15) D. M. Jonson, D. P. Whittle and J. Stringer: Oxid. Metals, **12**, 273 (1978)