

(471)

Al 添加によるステンレス鋼の耐食性改善効果の熱力学的検討

(石炭ガス化雰囲気における金属材料の高温腐食-2)

(株)日立製作所 日立研究所 ○岡田道哉 宇佐美賢一 森本忠興

1. 緒言 前報*では、模擬石炭ガス化雰囲気におけるFe基、Ni基、Co基合金の腐食挙動を実験室的に明らかにするとともに、雰囲気中の酸素、硫黄ポテンシャルを平衡計算によって求め、金属-酸素-硫黄系相平衡図と比較することにより、熱力学的側面から金属材料の腐食挙動を考察した。その結果、石炭ガス化雰囲気における耐熱合金の耐食性向上にはCrより酸素親和性の高いAl, Zr等の添加が有効であるとの見通しが得られ、それに基づいてSUS304に数%のAlを添加したところ顕著な耐食性改善効果が得られた。本報告では、この耐食性改善効果を簡単な熱力学的モデルをもとに考察した。また、本モデルをNatesan**らのSUS310系材料に関する一連の研究結果に適用した。

2. 準正則溶体近似による腐食生成物の酸化/硫化境界の評価 EPMA分析によるとAl添加したSUS304表面に生成する腐食スケール中にはNiはほとんど検出されず(850℃)、スケールの大部分は(Fe, Cr, Al)の酸化物・硫化物によって構成される。そこで、これらの元素の平均的な組成からなる酸化物[(Fe_x, Cr_y, Al_z)Oxide]・硫化物[(Fe_x, Cr_y, Al_z)Sulfide]の生成自由エネルギーを準正則溶体近似により推定する。いま、取扱いを簡単にするために、腐食スケール中の合金元素が均一に分布していると仮定する。実際には、腐食スケール内部では、速度論的因子によって決定される合金元素の濃度分布が存在するが、第一近似として考慮しない。x, y, zを、それぞれ、Fe, Cr, Alのモル分率、Ωを準正則溶体近似モデルにおける相互作用パラメータ、Rをガス定数、Tを絶対温度とすると次式を得る。

$$\Delta G_f^0(\text{Oxide}) = x\Delta G_f^0(\text{Fe-Oxide}) + y\Delta G_f^0(\text{Cr-Oxide}) + z\Delta G_f^0(\text{Al-Oxide}) + RT(x\ln x + y\ln y + z\ln z) + xy\Omega_{\text{FeCr}} + yz\Omega_{\text{CrAl}} + zx\Omega_{\text{AlCr}} \quad (1)$$

$$\Delta G_f^0(\text{Sulfide}) = x\Delta G_f^0(\text{Fe-Sulfide}) + y\Delta G_f^0(\text{Cr-Sulfide}) + z\Delta G_f^0(\text{Al-Sulfide}) + RT(x\ln x + y\ln y + z\ln z) + xy\Omega_{\text{FeCr}} + yz\Omega_{\text{CrAl}} + zx\Omega_{\text{AlCr}} \quad (2)$$

本研究のように、化学反応に伴うエンタルピー変化が混合のエンタルピー変化に比べて十分に大きい場合は相互作用パラメータの値を近似的に無視できる。x, y, zは、合金中の各元素のモル数に比例すると仮定し、各元素の酸化物・硫化物の生成自由エネルギー ΔG_f^0 を各種のデータ集から求めると、上式から $\Delta G_f^0(\text{Oxide})$ 、 $\Delta G_f^0(\text{Sulfide})$ を推定できる。

3. 結果 Fig.1に、この計算によって得られる酸化物/硫化物/金属の相境界を示す。図中の●は、石炭ガス化雰囲気を示す。図から、SUS304は安定な酸化皮膜を生成することが困難であるが、一方、2%以上のAlを含むSUS304は高い酸素親和性を有し、安定な酸化皮膜を生成し得ることが分かる。Natesan**らは、実験的に得られるSUS310Sの腐食皮膜の酸化/硫化の境界は熱力学的に予測される境界とは異なることを指摘している。しかし、本研究による熱力学的相境界は彼らの実験的相境界とよく一致する。

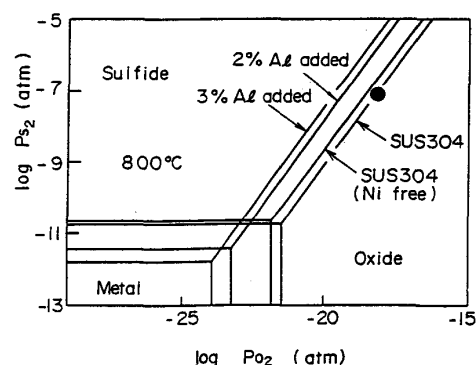


Fig. 1 The phase stability diagrams for SUS304 and Al-added SUS304 calculated from present thermochemical model.

本研究は、通商産業省のサンシャイン計画の一環として、新エネルギー総合開発機構の委託研究を受けて行ったものである。

(*) 岡田, 宇佐美, 森本: 鉄と鋼, 72(1986), S1484.

(**) T.C. Tien, K. Natesan: J. Materials for Energy Systems, 1(1980), 13.