

窒化・酸化・浸炭競合環境における ステンレス鋼製加熱管の減肉機構解明

Wastage mechanism of heating tubes made of austenitic stainless steels in a complex environment of nitriding, oxidizing, and carburizing

東北大学大学院工学研究科	山本 康平	Kohei YAMAMOTO	Member
東北大学大学院工学研究科	阿部 博志	Hiroshi ABE	Member
東北大学大学院工学研究科	渡邊 豊	Yutaka WATANABE	Member
三井化学株式会社	有岡 真平	Shinpei ARIOKA	
三井化学株式会社	小野 雅史	Masashi ONO	

Abstract

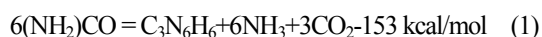
It was reported that nitride layer formed on SUS310S heating tubes in the reactor of melamine production plant showed severe spalling susceptibility. After replacement to SUS304 heating tubes, spalling and thinning was suppressed. According to previous studies, a crystal structure of the nitrified layers of SUS310S and SUS304 heating tubes mainly consist of γ' and α' , respectively. The reason why the SUS304 heating tube showed low spalling susceptibility was considered to be a smaller expansion rate of α' compared with γ' . The purpose of this study is to characterize the nitride layer which formed on SUS304 heating tubes by cross sectional observation with optical and magnetic force microscope, and by XRD analysis. As a result, nitrified layer of SUS304 heating tubes consists of thin outer layer and thick inner layer. Outer and inner layers consist of the compound layer (complex of γ' , ϵ , and ξ) and the diffusion layer (α') with needlelike γ' precipitates, respectively. These findings are consistent with the hypothesis that α' shows low spalling susceptibility in this environment.

Keywords: nitride, austenitic stainless steel, chemical plant, spalling, thinning, crystal structure

1. 緒言

1.1 メラミンプラント反応器内の環境

メラミンとは、化学式 $C_3N_6H_6$ で表される有機窒素化合物の一種である。メラミンは下記の反応により、尿素を原料、アルミナを触媒として生成される。



上記は吸熱反応であるため反応器内にはステンレス鋼製の加熱管が無数に挿入されており、加熱管中を流れる熱媒により反応器内は 400°C 近傍に保たれている。

メラミン生成時、副生成物としてアンモニアと二酸化炭素が発生する。このアンモニアと二酸化炭素により加熱管表面は窒化、浸炭、酸化が競合する環境に曝される。

1.2 加熱管の減肉

加熱管は従来、高耐食性を有するオーステナイト系ステンレス鋼 SUS310S(25Cr20Ni)製であり、40年間以上継続して使用することが可能であった(以後、310S 既設管と称す)。しかし近年、同じく SUS310S 製の加熱管に更新後、当該の加熱管では表面の剥離を伴った減肉が発生し、僅か 2.5 年で再度の更新が必要となった(310S 更新管)。Fig.

1(a), (b) に 310S 既設管及び 310S 更新管の表面写真を示す。既設管はなめらかな表面であるが、更新管では剥離によって凹凸が生じている。

その後、加熱管を一般的には SUS310S と比較して耐食性が低い SUS304(18Cr-8Ni)製とすることで剥離・減肉を大幅に抑制可能であると判明し、現在では SUS304 製加熱管への更新が進んでいる(304 更新管)。Fig. 1(c) に 304 更新管の表面写真を示す。310S 更新管とは異なり、なめらかな表面を維持している。

1.3 これまでの知見[1]

Fig. 1(d), (e) に 310S 既設管および 310S 更新管の断面写真を示す。310S 既設管では比較的厚い酸化層と、酸化層の損傷箇所下部に窒化層が形成している。一方、310S 更新管では酸化層が非常に少なく、不均一な窒化層にき裂が散見される。組織の違いは 2003 年に再生メラミン法の実施を取りやめていたことに起因すると考えられる。再生メラミン法はメラミンを H_2O と共に反応器内に再循環させる手法であり、これを取りやめたことで反応器内環境が酸化優先から窒化優先に変化したと推測される。剥離・減肉が発生した加熱管は 2003 年以降に更新されており、再生メラミン法を実施していない時期と一致する。

連絡先: 山本康平、〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01-2、東北大学大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻 渡邊研究室

E-mail: kohei.yamamoto@rbm.qse.tohoku.ac.jp

従って、窒化層の形成が 310S 更新管の剥離・減肉の原因になったと考えられる。

また、304 更新管で剥離・減肉が減少した理由は、生成する窒化層組織の違いにあると考えられる。Fig. 1(f) に 304 更新管の断面写真を示す。約 400 μm の厚い窒化層が形成されており、き裂は認められない。XRD 分析結果に基づけば 304 更新管の窒化層は主に bct 構造の α' -Fe-N であり、310S 更新管の窒化層は fcc 構造の γ' -Fe₄N である。母材 γ からの体積膨張率は $\gamma' > \alpha'$ であることから、304 更新管の方が低い剥離感受性を示したと推測される。

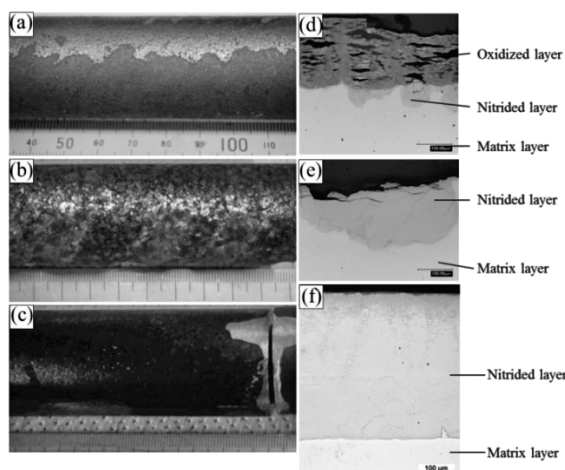


Fig. 1 Surface and cross sectional view of heating tubes
(a)(d) SUS310S heating tube (used for 32 years in oxidizing environment, 9 years in nitriding environment)
(b)(e) SUS310S heating tube (used for 2.5 years in nitriding environment)
(c)(f) SUS304 heating tube (used for 3 years in nitriding environment)

1.4 本研究の目的

上述したように、メラミンプラント反応器の加熱管では SUS304 に形成する bct 構造の窒化層(α')が低い剥離感受性を示すと推測される。このメカニズムを解明するためには、SUS304 製加熱管に形成する窒化層の詳細な構造を把握することが必要と考えられる。従って本研究では、SUS304 更新管に形成する窒化層組織についてより詳細な調査を試みた。すなわち、エッチングを施した断面組織の観察、磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscope ; MFM)による α' 層分布の可視化、XRD 分析による表面からの距離毎の結晶構造同定を試みた。

2. 供試材および試験方法

供試材として、実機から抜管した 304 更新管を用いた。

反応器内での使用期間は約 3 年間である。

第一に、より詳細に窒化層を観察するため、エッチング後の断面を光学顕微鏡で観察した。エッチングは塩化第二鉄、塩酸、エタノールを重量比にして約 1:11:22 で混合した溶液に 5 秒間浸漬して行った。

続いて、MFM を用いた α' 層の可視化を試みた。鉄基合金では bcc 構造の α 相が強磁性、fcc 構造の γ 相が非磁性であるように、窒化層においても α' 層と γ' 層の分布を可視化することが可能であると考えたためである。

また、加熱管の表面方向から深さ方向に約 20~30 μm ずつ研磨して繰返し XRD 分析を行い、深さ毎の結晶構造解析を試みた。

3. 試験結果および考察

3.1 断面組織観察

Fig. 2 にエッチング後の 304 更新管窒化層断面写真を示す。Fig. 1(f) に示したエッチング前の断面写真と比較すると、窒化層は薄い外層(白色)と厚い内層(灰色)、母相は腐食の有無でそれぞれ二層に区別された。また、窒化層の内層部分に白色の針状析出物が認められる。Table1 にエッチング後の断面組織観察より推測される 304 更新管の結晶構造を示す。

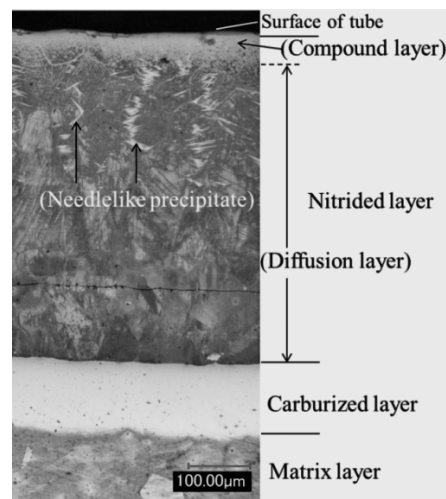


Fig. 2 Cross sectional view of etched SUS304 heating tube (used for 3 years in nitriding environment)

Table1 Inference of structure of SUS304 heating tubes (used for 3 years in nitriding environment)

エッチング前	エッチング後
窒化層	外層：化合物層(白色)
	内層：拡散層(灰色)
母相	浸炭層
	母相

以降に各々の層の結晶構造を判断した理由を述べる。

304 更新管の窒化層は炭素鋼 S45C の窒化層との共通点を持つ。Fig. 3 に(a)Fe-N 系状態図[2]、(b)S45C を窒化した場合の窒化層断面組織[3]を示す。S45C の窒化層は最外層に化合物層と呼ばれる薄い層、その内側に窒素が過飽和に固溶した拡散層と呼ばれる層が形成している。拡散層内には、焼戻しにより針状の析出物が形成している。Fe-N 系状態図より、約 580°C 以下では窒素濃度約 5.8% 以下で α' と γ' 、6% 前後で γ' 、それ以上では γ' と ϵ -Fe₂N の混合層あるいは ϵ 単層となる。Fe-N 系状態図を踏まえると、S45C の化合物層は γ' 、 ϵ あるいは ξ -Fe₂N、拡散層は α' に γ' の針状析出物が形成した層であると考えられる。

従って、304 更新管の窒化層は最外層に薄い白層、その内側に針状析出物を伴った層が形成されている点で S45C の窒化層と類似性を持つ。S45C が bcc であることに対して SUS304 は fcc であるという差異はあるものの、窒化層は S45C と同じく γ' あるいは ϵ の化合物層と α' に γ' が析出した拡散層から成ると考えられる。

また、拡散層の更に内側にある腐食していない層は表面側からの窒素侵入で押し出された炭素が濃縮した浸炭層であると考えられる。浸炭層の内側の層が母相である。

強く磁化されている。 γ' および α' の磁気モーメントはそれぞれ 2~3 μ_B 、2.19 μ_B (Fe atom) である[4]。従って γ' 単層の針状析出物が α' の周辺部より強く磁化されていると考えられる。化合物層と拡散層灰色部の磁化率に差異が認められなかった要因としては、Fe-N 系状態図によると加熱管の最表面に形成している化合物層には γ' に ϵ や ξ が混合している可能性が挙げられるほか、拡散層灰色部が α' ではなく α' であることが影響していると考えられる。

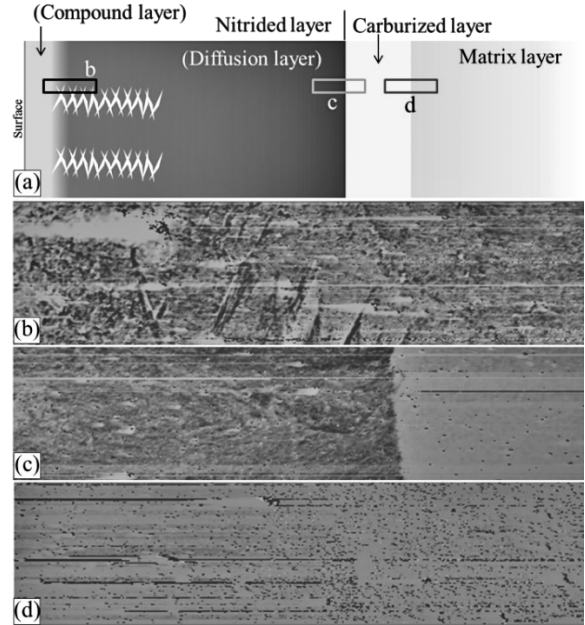


Fig. 4 MFM analyses of SUS304 heating tube (used for 3 years in nitriding environment)

- (a) Schematic of measurement site
- (b) Boundary between compound layer and diffusion layer
- (c) Boundary between diffusion layer and carburized layer
- (d) Boundary between carburized layer and matrix layer

(c)より、浸炭層に比して拡散層が明確に強く磁化されている。(d)より、浸炭層は SUS304 母相と同じく磁化されていない。従って、拡散層は母相よりも強く磁化されており、非磁性の母相あるいは浸炭層とは異なる性質を持つ層であるといえる。

以上より、304 更新管は外側から化合物層(γ' あるいは ϵ)、拡散層(α' 中に γ' 析出)から成る二層の窒化層、浸炭層、母相を持つと考えられる。この結果は S45C 形成する窒化層との比較や Fe-N 系状態図に矛盾しない。

3.3 XRD による深さ方向の結晶構造分析

Fig. 5 に(a)XRD 測定の概略図と(b)深さ毎の XRD 分析結果を示す。比較のため、304 更新管の母相部分または α -Fe を XRD 分析した結果も併せて示した。304 更新管の母相

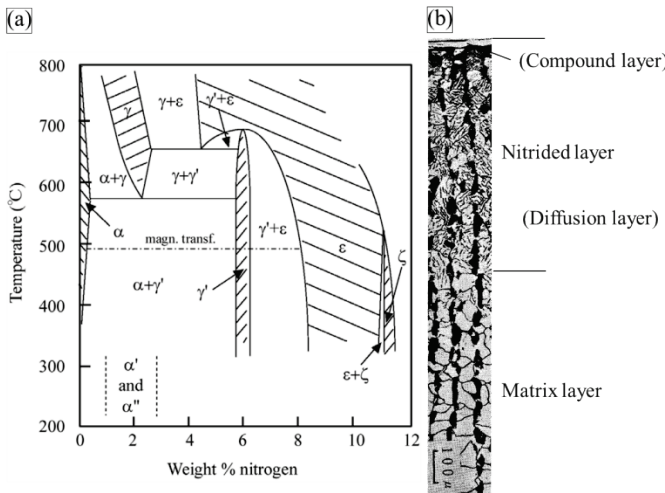


Fig. 3 (a)Phase diagram of Fe-N systems[2]
(b) Cross sectional view of nitrided S45C[3]

3.2 MFM による α' 層可視化

Fig. 4 に(a)MFM 測定部の概略図、(b)化合物層と拡散層の境界、(c)拡散層と浸炭層の境界、(d)浸炭層と母相の境界における MFM 測定結果を示す。この図では、強く磁化された部分が濃い色で表現される。

(b)より、化合物層と拡散層の境界部は明確ではない。一方、形状から針状析出物と推測される部分が周辺より