



Title	Ni含有鋼に形成する水蒸気酸化スケールの組織形成とその変化に及ぼす要因 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	原島, 亜弥
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第15174号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/87137
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	HARASHIMA_Aya_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 原島 亜弥

学位論文題名

Ni 含有鋼に形成する水蒸気酸化スケールの組織形成とその変化に及ぼす要因
(Factors affecting the microstructure of the oxide scale formed on Ni-containing steels in high temperature water vapor)

Ni 含有鋼は、低温靱性や耐腐食性に優れ、種々の構造材料や電子・電磁材料等に用いられるが、高温酸化すると複雑な組織を有する酸化スケール組織を形成する。そのため、Ni 含有鋼の製造プロセスの熱間圧延工程において形成する酸化スケールは剥離性に乏しく、酸化スケールの残存に起因した表面疵の発生が課題となっており、その解決が求められている。これまでに、Ni 含有鋼の高温酸化動力学に対して Ni 濃度、酸化温度、酸化雰囲気、酸化時間、および添加元素の影響等についての検討がなされているが、Ni 含有鋼に形成する特徴的な内層スケールおよび、その中に分布する金属相の組織に焦点を当てた研究は少なく、その形成・成長機構については不明点が多い。Ni 含有鋼特有の酸化スケールに起因した表面疵課題を解決するためには、酸化に伴う内層スケール中の金属相の形成・成長挙動を十分に理解し、内層スケールの組織を適切に制御する必要がある。本研究は、高温酸化時に Fe-Ni 合金表面に形成する内層スケールと、その中に形成する金属相の組織に着目し、Fe-Ni 合金の高温酸化挙動と内層スケール組織に及ぼす雰囲気中の水蒸気の影響を理解した後、内層スケール中の金属相の酸化中の時間変化に伴う粗大化機構を明らかにすると共に、金属相をはじめとした内層スケールの組織制御を元素添加により実施し、酸化スケールの剥離性等の特性を向上させることを目的とした。本論文の構成および、得られた成果は以下の通りである。

第 1 章「序論」においては、鋼の高温酸化および合金の水蒸気酸化について述べると共に、本研究において対象とする Fe-Ni 合金の高温酸化について、酸化動力学および酸化スケール組織、酸化スケールの特性および添加元素の影響についての先行研究をまとめた。さらに、本研究に取り組むに至った工学的・学術的背景および目的について述べた。

第 2 章「Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織への水蒸気の影響」においては、雰囲気中の水蒸気が酸化スケール、特に内層スケールの組織や成長速度に及ぼす影響を調査すると共に、これまでに提案されていた解離機構の検証を行うことを目的とし、Fe-10 mass%Ni 合金について、N₂-10%O₂ 雰囲気および N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気中、1200 °C で 5~180 min の酸化実験を行った。その結果、外層スケールの成長速度は、N₂-10%O₂ 雰囲気と N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気では変わらないが、内層スケールの成長速度は、N₂-10%O₂ 雰囲気よりも N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気では速くなることが明らかとなった。酸化スケール組織については、N₂-10%O₂ 雰囲気中で形成した内層スケール中には多数のボイドが形成したが、N₂-10%O₂-20%H₂O 雰囲気では比較的緻密な内層スケールが形成することが明らかとなった。このような組織の違いが生じる要因を、解離機構を用いてマスバランスの観点から定量的に検証し、水蒸気による酸素の内方への供給が内層スケールの緻密化に強く影響していること、外層 FeO の解離により生じた過剰の Fe が、水蒸気中で酸化速度を増加させるモデルを新たに提案した。

第 3 章「Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織の時間変化」においては、酸化スケールの組

織、特に Fe-5 mass%Ni 合金上に N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200 °Cで 1~60 min の酸化により形成する内層スケール中の金属析出物の時間変化に着目して調査を行った。その結果、酸化時間の経過と共に、金属析出物のサイズが増加すると共に、個数および面積割合は減少することが明らかとなった。また、金属析出物の時間変化から、金属析出物は Ostwald 成長により粗大化することを明らかにした。

第 4 章「Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織の低酸素分圧下における時間変化」においては、第 3 章において明らかとなった金属析出物の粗大化が、酸化スケール中の酸素分圧の影響を受ける可能性があることから、その影響を除外した条件下で調査することを目的とし、Fe-5 mass%Ni 合金について、 N_2 -10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200 °Cで 5 min の酸化により形成した酸化スケールを、 N_2 雰囲気中、1200 °Cで 1~60 min の熱処理を行い、金属析出物の粗大化挙動を調査した。その結果、 N_2 雰囲気への切り替え後の遷移段階には、酸素分圧の低下に伴い、外層スケールおよび内層スケール中に新たな金属析出物が析出することを確認した。一方、酸化スケールが平衡状態に到達後、金属析出物の粗大化は Ostwald 成長に従うことを明らかにした。

第 5 章「Fe-Ni 合金上に形成する酸化スケール組織への添加元素の影響」においては、金属析出物を含む内層スケールの組織制御を目的に、内層スケール組織に及ぼす元素添加の影響を調査した。Fe-2.4 at%Ni 合金および、Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金について、Ar-10% O_2 -20% H_2O 雰囲気中、1200 °Cで 15 min の酸化実験を行った。その結果、Al, Mn, Cr 添加は、いずれも金属析出物を微細化する効果が認められた。また、これら添加元素のうち、Al は強い効果を示すが、Mn や Cr の効果は弱く、十分な効果を得るためには、より高濃度の添加が必要であることを明らかにした。いずれの元素を添加した場合でも、添加元素は合金表面側で内部酸化物として析出するが、これらの内部酸化物が内層スケール中に取り込まれる際、酸化物粒子として残存する場合に金属析出物の微細化に強い効果が得られることが明らかとなった。内層スケール中で、これら酸化物粒子が残存するか否かは、FeO 中の Al, Mn, Cr 酸化物の固溶限により決まることから、より固溶限の低い酸化物を形成する添加元素が金属析出物の微細化に効果的であることを提案した。さらに、酸化物粒子が内層スケール中に残存する場合の金属析出物の微細化は、残存する酸化物がボイドの成長を抑制し、微細なボイドを内層スケール中に多数均一に分散させることにより、内層スケールを構成する FeO の緻密化を阻害し、これが、金属析出物の Ostwald 成長に必要な FeO 中の Ni や Fe の拡散障壁となるためであることを明らかにした。

第 6 章「総括」においては、本研究で得られた結果を総括した。