



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	<a href="http://hdl.handle.net/2115/87137">http://hdl.handle.net/2115/87137</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
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_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 原島 亜弥

審査担当者 主査教授 林重成  
副査教授 橋本直幸  
副査教授 大野宗一

### 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 含有鋼板を製造する際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問題となっており、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・成長機構は不明である。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。

本論文は、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明らかにすると共に、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して、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て研究したもので、全 6 章から構成されている。

第 1 章「序論」では、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、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ている。

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」では、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る解離機構を実験的に検証することを目的とし、Fe-10 mass%Ni 合金について、 $N_2$ -10% $O_2$  雰囲気および  $N_2$ -10% $O_2$ -20% $H_2O$  雰囲気中、1200 °C で 5~180 min の酸化実験を行った結果、外層スケールの成長速度は、 $N_2$ -10% $O_2$  雰囲気と  $N_2$ -10% $O_2$ -20% $H_2O$  雰囲気では変わらないが、内層スケールの成長速度は、 $N_2$ -10% $O_2$  雰囲気よりも  $N_2$ -10% $O_2$ -20% $H_2O$  雰囲気では速くなることを明らかにしている。また、酸化スケール組織については、 $N_2$ -10% $O_2$  雰囲気中で形成した内層スケール中には多数のポイドが形成したが、 $N_2$ -10% $O_2$ -20% $H_2O$  雰囲気では比較的緻密な内層スケールが形成することを明らかにしている。さらに、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ている。

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」では、酸化スケールの組織、特に Fe-5 mass%Ni 合金上に N<sub>2</sub>-10%O<sub>2</sub>-20%H<sub>2</sub>O 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い、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を明らかにしている。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発見している。

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」では、第 3 章において明らかとなった金属析出物の粗大化は、酸化スケール中の酸素分圧の変化に影響を受ける可能性があることから、Fe-5 mass%Ni 合金について、N<sub>2</sub>-10%O<sub>2</sub>-20%H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> 雰囲気中、1200 °C で 1~60 min の熱処理を行った際の金属析出物の粗大化挙動を調査し、酸素分圧の変化がない低酸素分圧下で、金属析出物の粗大化が Ostwald 成長に従うことを明らかにしている。

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」では、金属析出物を含む内層スケールの組織を制御する手法を提案することを目的に、内層スケール組織に及ぼす元素添加の影響を調査している。Fe-2.4 at%Ni 合金および、Al, Mn, または Cr を含む Fe-2.4 at%Ni 合金を、Ar-10%O<sub>2</sub>-20%H<sub>2</sub>O 雰囲気中、1200 °C で 15 min 酸化した結果から、Al, Mn, Cr 添加は、内層中の金属析出物を微細化する効果が有ることを認め、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ている。さらに、その微細化機構として合金表面側で形成した添加元素の内部酸化物が、FeO を主体とする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を発見している。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、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、残存する酸化物によりボイドの成長が抑制され、微細なボイドが内層スケール中に多数均一に分散・残存することで、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提案している。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた成果・知見を総括している。これらを要するに、著者は Ni 含有鋼の熱間圧延中に形成する内層スケール中の組織形成機構とその微細化手法、すなわち、Ni 含有鋼の製造時に問題となる酸化スケール除去性の向上法を提案しており、工学的かつ学術的な進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。