

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21246108

研究課題名（和文） 耐熱合金の高温水蒸気酸化機構と高温エネルギー変換の高効率化

研究課題名（英文） The steam oxidation mechanism of heat resistant alloys and efficiency improvement of energy conversion processes at high temperature

研究代表者

丸山 俊夫（MARUYAMA TOSHIO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20114895

研究成果の概要（和文）：

本研究では、耐熱合金の耐腐食性を著しく低下させる高温水蒸気酸化について、その機構を水蒸気酸化に関わる素過程に注目して実験的に明らかにした。水蒸気含有雰囲気では、水蒸気から解離した水素が合金内部に溶解し、内部酸化物/合金界面に吸着する。界面における酸素の輸送が増大し、内部酸化が促進されるため、保護性酸化皮膜が形成しにくくなる。他方、本研究では、鉄系やクロム系酸化皮膜中の水素透過能を測定した。金属と酸化皮膜で水素透過能と厚さの積をそれぞれに比較することで、高温酸化に及ぼす透過水素の影響を定量的に評価できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

This study was planned to clarify the mechanism of steam oxidation of heat resistant alloys in energy conversion process at elevated temperatures. The effect of water vapor on high temperature oxidation is proposed based on the obtained results. The dissociated hydrogen from water vapor goes into alloys and adsorbed at the internal oxide/alloy interface, result in the enhancement of oxygen transport along the interface. Protective layer hardly forms in humid atmosphere, because internal oxidation is enhanced by the presence of water vapor. On the other hand, the comparison of the product of hydrogen permeability and thickness in both the oxide scales and metals provides the information that the effect of hydrogen permeation on oxidation behavior strongly depends on the practical operation of the power plants.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2010年度	10,000,000	3,000,000	13,000,000
2011年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2012年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
年度			0
総計	33,900,000	10,170,000	44,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：腐食防食

1. 研究開始当初の背景

火力発電や化学工業における高温プラントでは、水蒸気を含むガス中における、合金の高温腐食が解決すべき大きな問題となっていた。とくに、火力発電をはじめとする高温エネルギー変換プロセスの高効率化には、稼働温度の高温化が不可欠であり、新規合金の開発とともに、高温水蒸気酸化の機構の解明が求められていた。さらに、福島原発の事故以来、火力発電に対する電力供給への期待が大きく、本研究課題の成果が求められている。

2. 研究の目的

合金の水蒸気酸化は高温での耐腐食性を著しく低下させることは、知られているが、その機構については、未だ明らかにされていない。関与する各素反応について、水蒸気がいかに影響しうるかについて明らかにし、全反応に対する水蒸気影響する関わる機構を明らかにすることを目的としている。

3. 研究の方法

各素過程に対して、水蒸気の影響を調べる。

○内部酸化/外部酸化の遷移に及ぼす水蒸気の影響

種々の組成の合金の内部酸化速度を、同一酸素ポテンシャルで、異なる水蒸気分圧の雰囲気のもとで行い、その差異を定量的に検討する。

○成長中の酸化物膜表面の酸素ポテンシャルのその場測定

安定化ジルコニア固体電解質を用いて、皮膜表面の酸素ポテンシャルを連続的に測定する技術を確認し、酸化速度と熱力学的駆動力の実測値を求め、酸化機構を定量的に明らかにするとともに、水蒸気の影響を明らかにする。

○酸化被膜中の水素の透過能の測定

酸化被膜中の水素の透過能を測定し、水蒸気酸化における、酸化皮膜の役割を定量的に明らかにする。

○合金の水蒸気酸化の機構の提案

以上の結果をもとに、合金の高温水蒸気酸化の機構を提案する。

4. 研究成果

○水蒸気含有雰囲気では内部酸化が促進される。すなわち、雰囲気中の水蒸気から解離した水素が、合金内部に侵入し、内部酸化物/合金界面に吸着し、界面における酸素の輸送を促進することが明らかになった。

○安定化ジルコニア固体電解質を用いた皮膜

表面の酸素ポテンシャルを連続的に測定する技術を確認した。酸化速度と熱力学的駆動力の関係から、酸化機構を定量的に明らかにした。乾燥雰囲気では表面酸素ポテンシャルの変化は比較的滑らかであるが、水蒸気を含む雰囲気では、表面酸素ポテンシャルは頻りに急速に増減し、亀裂の発生を示唆する結果を得た。この亀裂の発生は耐酸化性を劣化させるものである。

○鉄系やクロム系の酸化皮膜中の水素の透過能を測定した。鉄系酸化物における水素の透過能は金属中の値より約1~2桁小さいことを明らかにした。酸化皮膜の厚さは100 μ m程度であるので、この値は10~20mmの厚さの金属のものと比較した場合、水素透過は金属に律速され、被膜の影響はないことを示唆した。また、クロム系の酸化皮膜中の水素の透過能は金属中の値より約2~3桁小さい。これは水素透過は酸化クロム皮膜により律速されることを示唆している。

○以上のことより、水蒸気による高温耐腐食性の劣化は、合金の内部酸化を促進し、保護性酸化皮膜の形成を抑制することが最も重要な影響であることが明らかである。

また、水蒸気雰囲気中で生成する皮膜は、亀裂が入りやすく、全体的に酸化速度を高めていることが示唆される。さらに、酸化物中の水素透過と合金中のそれとの比較から、実操業の条件により、透過水素の影響は異なることを示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

1. M. Ueda, Y. Inoue, H. Ochiai, M. Takeyama and T. Maruyama, "The Effect of Water Vapor on the Transition from Internal to External Oxidation of Austenitic Steels at 1073 K", *Oxidation of Metals*, **79**(5-6), 485-494(2013). (査読有)
2. L. Liu, Z. -G. Yang, C. Zhang, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, "Effect of water vapor on the oxidation of Fe-13Cr-5Ni martensitic alloy at 973 K", *Corrosion Science*, **60**, 90-97(2012). (査読有)
3. K. Kawamura, T. Nitobe, H. Kurokawa,

- M. Ueda and T. Maruyama, "Effect of Electric Current on Growth of Oxide Scale on Fe-25Cr Alloy for SOFC Interconnect at 1073 K", *J. Electrochem. Soc.*, **159**(3), B259-B264(2012). (査読有)
4. M. Ueda and T. Maruyama, "Estimation of the Effect of Grain Boundary Diffusion on Microstructure Development in Magnetite Bi-crystal under Oxygen Chemical Potential Gradient at 823 K", *J. Korean Ceram. Soc.*, **49**(1), 37-42(2012). (査読有)
5. 黄 維彬, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1473K, Ar-17.6% H_2 -12.2% H_2O 雰囲気におけるFe-1 mass%Si合金の高温酸化で生成する内部酸化物の定量化」, 鉄と鋼, **97**(9), 473-479(2011). (査読有)
6. M. Tanaka, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, "Hydrogen permeability through n-type Cr_2O_3 scale at 1273 K under the oxygen activities of $1.6 \times 10^{-18} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ ", *ISIJ International*, **51**(4), 638-644(2011). (査読有)
7. T. Maruyama and M. Ueda, "Void Formation Induced by the Divergence of the Diffusive Ionic Fluxes in Metal Oxides under Chemical Potential Gradients", *J. Korean Ceram. Soc.*, **47**(1), 8-18(2010). (査読有)
8. A. R. Setiawan, M. H. B. Ani, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, "Oxygen Permeability through Internal Oxidation Zone in Fe-Cr Alloys under Dry and Humid Conditions at 973 and 1073 K", *ISIJ International*, **50**(2), 259-263(2010). (査読有)
9. M. H. B. Ani, T. Kodama, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, "The Effect of Water Vapor on High Temperature Oxidation of Fe-Cr Alloys at 1073 K", *Materials Transactions*, **50**(11), 2656-2663(2009). (査読有)
- [学会発表] (計 49 件)
1. K. Yamada, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, "Detection of Cracking in Growing Oxide Scales Using ZrO_2 Oxygen Sensor in High Temperature Steam Oxidation", 16th Asian Pacific Corrosion Control Conference, 2012.10.21-24, Kaohsiung, Taiwan.
2. M. Ueda, Y. Kurata, K. Kawamura and T. Maruyama, "The effect of Water Vapor on the Distribution of Oxide Precipitates during Internal Oxidation of Ni-5Cr Alloy at 1073 K", PRiME2012, High Temperature Corrosion Materials Chemistry 10, 2012.10.7-12, Honolulu, USA.
3. K. Kawamura, S. Sonota, M. Ueda and T. Maruyama, "Oxygen Activity Distribution from Atmosphere to Scale Surface on High Temperature Oxidation of Iron", PRiME2012, High Temperature Corrosion Materials Chemistry 10, 2012.10.7-12, Honolulu, USA.
4. A. Okubo, M. Ueda, K. Kawamura, M. Takeyama and T. Maruyama, "In situ observation of breakaway oxidation in the early stage of steam oxidation of austenitic steel at 973 K" (Poster presentation), European Federation of Corrosion Workshop, Beyond Single Oxidants, 2012.9.19-21, Frankfurt am Main, Germany.
5. T. Kurniawan, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, "The Equilibrium Oxygen Partial Pressure between Palladium-Iron Alloy and Iron-Oxide at 973 K to 1123 K", 第 151 回日本金属学会講演大会, 2012 年 9 月 17 日, 松山.
6. 丸山俊夫, 上田光敏, 「耐熱材料の高温化と水蒸気酸化」, 第 150 回日本金属学会講演大会, 2012 年 3 月 29 日, 横浜.
7. M. Ueda and T. Maruyama, "Quantification of void formation in the scales formed on Fe-Cr steels", 2nd EPRI-NPL workshop on scale exfoliation from steam-touched surfaces, 2012.1.17, London, UK.
8. 其田聖史, 河村憲一, 上田光敏, 丸山俊夫, 「純Feの高温酸化皮膜表面近傍における酸素ポテンシャル分布」, 第 37 回固体イオニクス討論会, 2011 年 12 月 9 日, 鳥取.
9. 山田一輝, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「Fe-9mass%Cr合金上に形成する酸化皮膜の加熱冷却過程における亀裂発生に及ぼす雰囲気の影響」(ポスター発表), 第 149 回日本金属学会講演大会, 2011 年 11 月 7 日, 沖縄.
10. 倉田芳匡, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1073 KにおけるNi-2Cr合金の内部酸化に及ぼす水蒸気の影響」(ポスター発表), 第 149 回日本金属学会講演大会, 2011 年 11 月 7 日, 沖縄.
11. T. Maruyama, W. -P. Huang, M. Ueda and K. Kawamura, "Internal Oxidation of Fe-Si Alloy and Distribution of Precipitates of Fe_2SiO_4 and SiO_2 in Internal Oxidation Zone", 220th ECS Meeting, High Temperature Corrosion and Materials Chemistry 9, 2011.10.11, Boston, MA, USA.
12. W. -P. Huang, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, "Internal Oxidation Behavior of Fe-1wt%Si Alloy Annealed under

- Ar-17.6% H_2 -12.2% H_2O at 1473K” (Poster presentation), International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion, 2010.11.8-11, Zushi, Japan.
13. K. Fujita, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, “Oxygen Potential at Surface of Scale on Fe-1.5mass% Mn Steel at 1123K” (Poster presentation), International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion, 2010.11.8-11, Zushi, Japan.
 14. T. Mizutani, M. Ueda, K. Kawamura and T. Maruyama, “The activity of iron in Pd-Fe system at 823K” (Poster presentation), International Symposium on High-temperature Oxidation and Corrosion, 2010.11.8-11, Zushi, Japan.
 15. 藤田紘司, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1123KにおけるFe-1.5mass%Mn鋼の高温酸化皮膜表面の酸素ポテンシャル変化」, 第57回材料と環境討論会, 2010年10月20～22日, 沖縄.
 16. 山田一輝, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「Fe-9 mass%Cr合金の水蒸気中、熱サイクル酸化における試料近傍の酸素分圧」, 第57回材料と環境討論会, 2010年10月20～22日, 沖縄.
 17. 黄 維彬, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1473K, Ar-17.6% H_2 -12.2% H_2O 雰囲気におけるFe-1wt%Si合金の内部酸化」, 第57回材料と環境討論会, 2010年10月20～22日, 沖縄.
 18. 水谷和弘, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「823K, $P_{O_2}=6.2 \times 10^{-15}$ atmにおけるPb-23.2at%Fe合金の酸化挙動」, 第147回日本金属学会講演大会, 2010年9月25～27日, 北海道.
 19. 田中稔, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1273Kにおけるn型 Cr_2O_3 高温酸化皮膜中の固溶水素濃度の水素および酸素活量依存性」, 第160回日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2010年9月25～27日, 北海道.
 20. 田中稔, 上田光敏, 河村憲一, 丸山俊夫, 「1273KにおいてFe-Cr合金上に形成するn型 Cr_2O_3 皮膜中に固溶する水素の形態」, 電気化学会2010年秋期大会, 2010年9月2-3日, 厚木.
 21. T. Maruyama, “Measuring Oxygen Chemical Potentials on the Surface of Growing Scales During High-Temperature Oxidation of Metals and Alloys”, ECI, Surface Stability of Materials in High-Temperature Aggressive Environments, 2010.5.17, Vail, Colorado, USA.
 22. T. Maruyama, M. H. B. Ani, A. R. Setiawan, M. Ueda and K. Kawamura, “Oxygen Chemical Potential on the Surface of Growing Scales in High Temperature

Oxidation of Fe-Cr Alloys”, European Federation of Corrosion Workshop, Solutions for High Temperature Corrosion Protection in Energy Conversion Systems, 2009.10.1-2, Frankfurt am Main, Germany.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸山 俊夫 (MARUYAMA TOSHIO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20114895

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし