

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2017

課題番号：26870186

研究課題名(和文) 耐熱金属材料の耐水蒸気酸化特性を向上させる母材集合組織の設計指導原理

研究課題名(英文) Design principle of optimal surface texture for improving steam oxidation behavior of heat-resisting materials

研究代表者

上田 光敏 (UEDA, MITSUTOSHI)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：90376939

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、耐熱金属材料の耐水蒸気酸化特性を向上させる母材集合組織の設計指導原理を確立するために、耐熱鋼の水蒸気酸化における酸化皮膜の組織形成に及ぼす母材結晶方位の影響を明らかにした。オーステナイト系耐熱鋼のモデル合金であるFe-Cr-Ni合金を用いて種々の高温酸化実験を行った。また、電子線後方散乱回折法を用いて、酸化前の試料表面における母材結晶方位を特定しておき、酸化後に同一表面の組織観察を行うことで、表面に生成する酸化皮膜の組織形態と母材結晶方位との関連性を明らかにした。(111)を有する結晶粒の表面では、内部酸化が起こりにくく、その直下に保護性酸化皮膜が生成しやすいことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：This research focuses on effect of crystallographic orientation of the substrate on microstructure development of the oxide scale formed on heat resistant steels during steam oxidation. Fe-Cr-Ni alloys was used as a model system of austenitic steels for the various oxidation tests. Before steam oxidation, crystallographic orientation of the substrate was determined by electron backscatter diffraction. After steam oxidation, microstructure of the oxide scale formed on each crystal grain of the substrate was observed and categorized based on crystallographic orientation. As a result, crystal grain of Fe-Cr-Ni alloys, which has (111) plane on the surface, has good oxidation resistance due to the formation of protective oxide scale.

研究分野：金属材料の高温酸化

キーワード：耐熱金属材料 水蒸気酸化 保護性酸化皮膜 結晶方位

1. 研究開始当初の背景

火力発電プラントで使用される蒸気配管には、主にフェライト系やオーステナイト系の耐熱鋼が用いられる。これらの耐熱鋼は、使用環境において表面に保護性酸化皮膜が生成するように設計されているが、水蒸気を含む雰囲気中では、保護性を持たない2層酸化皮膜が生成する。そこで、高温部位に使用されるオーステナイト系耐熱鋼は、表面にショットピーニングなどの冷間加工を施し、一時的に保護性酸化皮膜を生成させることで耐水蒸気酸化特性を向上させている。この手法は経験的に有効な手段とされているが、その機構は学術的に明らかにされていない。また、近年、火力発電プラントの高効率化が喫緊の課題であり、蒸気条件の高温・高圧化が進められている。蒸気条件の高温化により、これらの冷間加工が耐熱鋼の耐水蒸気酸化特性を維持する有効な手段とならないことが懸念されている。そのため、より高温での使用においては、既存の表面処理に依存しない新たな手法の確立が必要となる。

本研究では、オーステナイト系耐熱鋼の高温酸化挙動に着目した。オーステナイト系耐熱鋼の水蒸気酸化では、酸化皮膜の組織形態が母材の結晶粒により大きく異なる場合があり、酸化挙動が母材結晶方位の影響を受けることがある。すなわち、保護性酸化皮膜が生成する結晶面とそうでない結晶面が存在する。このような現象から、表面全体を「保護性酸化皮膜が生成する結晶面に制御した組織」にすることができれば、表面処理を行わずに良好な耐水蒸気酸化特性が得られるのではないかとこの着想に至った。これを実現するためには、耐熱金属材料の水蒸気酸化挙動に及ぼす母材結晶方位の影響を詳細に検討する必要があるが、このような検討を行った例はほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、耐熱金属材料の水蒸気酸化に着目し、酸化挙動に及ぼす母材結晶方位の影響を詳細に検討する。また、得られた知見をもとに、耐熱金属材料の耐水蒸気酸化特性を向上させる母材集合組織の設計指導原理を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、耐熱金属材料の中からオーステナイト系耐熱鋼を選択し、そのモデル合金である Fe-Cr-Ni 合金を用いて、種々の酸化実験を行った。また、電子線後方散乱回折法 (EBSD 法) を用いて、酸化前の試料表面における母材結晶方位を特定しておき、酸化後に同一表面の組織観察を行うことで、表面に生成する酸化皮膜の組織形態と母材結晶方位との関連性を明らかにした。

まず初めに、Fe-Cr-Ni 合金の高温水蒸気酸化を行い、合金の酸化挙動に及ぼす母材結晶方位の影響を詳細に調査した。次に、

Fe-Cr-Ni 合金を表面に Fe 系酸化物が生成しない Fe/FeO 平衡酸素分圧下において酸化させ、酸化皮膜/合金界面に生成する保護性酸化皮膜の組織形成に及ぼす母材結晶方位の影響を明らかにした。

4. 研究成果

(1) Fe-Cr-Ni 合金の高温水蒸気酸化における酸化皮膜の組織形成と母材結晶方位の関係

本研究項目では、Fe-Cr-Ni 合金の水蒸気酸化によって生成する酸化皮膜の組織形態と母材の結晶方位との関連性を明らかにした。

試料には、Fe-20Cr-20Ni (at.%) 合金と Fe-20Cr-35Ni (at.%) 合金を用いた。アーク溶解法により作製したインゴットに、均質化処理 (大気中, 1373 K/36 ks, 水冷) を施した後、精密切断機を用いて厚さ 1.5 mm の試験片を切り出した。これらの試験片に冷間圧延 (圧延率: 30%) を施した後、再結晶熱処理 (大気中, 1373 K/0.6 ks, 水冷) を施した。熱処理後の試験片を研磨し、その表面を鏡面仕上げにした。一部の試料については、EBSD 法により、酸化前の試料表面における母材結晶方位を特定した。これらの試料を、973 K もしくは 1073 K, Ar-15% H₂O 混合ガス気流中において最長 345.6 ks 水蒸気酸化させた。酸化後の試料について、X線回折 (XRD) による酸化皮膜の相同定を行うと共に、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて酸化皮膜の表面および断面の組織観察を行った。

図 1 に、Fe-20Cr-35Ni (at.%) 合金を 1073 K にて 0.6 ks 水蒸気酸化した際に表面に生成した酸化皮膜の表面 SE 像を示す。表面には Fe₃O₄ からなる外層と、(Fe,Cr)₃O₄ と Ni からなる内部酸化層の 2 層酸化皮膜が生成していた。酸化後の試料の表面には、SE 像において白色、灰色および黒色の色調を有する 3 種類の酸化皮膜が生成していた。図 2 に、それぞれの酸化皮膜の微細組織を示す。白色の色調を有する酸化皮膜は、細かい粒状の酸化物からなる厚い皮膜であり、黒色の色調を有する酸化皮膜は、柱状の酸化物の上に針状の酸化物が見られる薄い皮膜であった。灰色の色調を有する酸化皮膜にも、柱状の酸化物の上に細かい粒状の酸化物が観察された。皮膜の厚さから、白色の色調を有する酸化皮膜が最も酸化の進んだ皮膜であると考えられる。図 3 は、図 1 の赤枠で示された領域における酸化前の母相の逆極点図方位マップである。本研究では、酸化前の EBSD 法によって得られた結晶粒の方位と酸化後の表面 SE 像から得られた酸化皮膜の色調とを比較して、結晶粒によって酸化皮膜がどのような組織形態を有しているのかを明らかにした。図 4 は、図 1 と図 3 を比較して、生成した皮膜の色調を結晶方位ごとに分類し、標準ステレオ三角形上に色調の割合として模式的に図示したものである。本研究では、方位の Color Code を 9 色に分類した。図 4 において、二重丸で囲ん

だ方位は80%以上、丸は60%以上、三角は40%以上、点線の三角は20%以上の粒がその色調の酸化皮膜を生成したことをそれぞれ示している。これらの結果から、(001)から遠ざかる方位を持つ結晶粒ほど黒色の色調を有する酸化皮膜が生成しやすいことがわかった。反対に、(001)に近い方位を有する結晶粒ほど白色や灰色の色調を有する酸化皮膜が生成しやすいことがわかった。

86.4 ks 水蒸気酸化した際の試料の表面でも、母材の結晶粒を反映する形で白色および黒色の色調を有する酸化皮膜が生成していた。同様の手順で母材の結晶方位と酸化皮膜の組織形態との関係を調査した結果、(001)から遠ざかる方位を持つ結晶粒ほど黒色の色調を有する酸化皮膜が形成しやすいものの、試験片の表面全体に形成した酸化皮膜は白色の色調を有する酸化皮膜が多く、0.6 ks 酸化時の試験片のような酸化形態と結晶方位に強い相関はみられなかった。

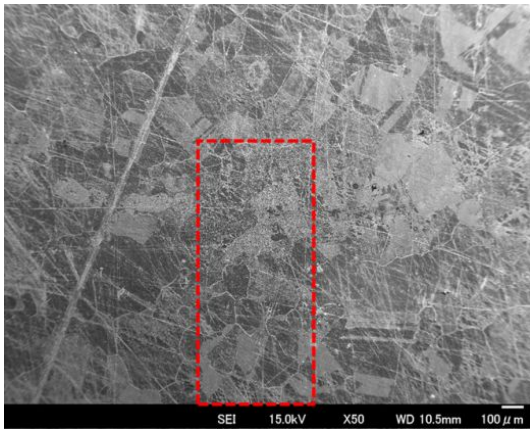


図1 Fe-20Cr-35Ni (at.%)合金を1073 Kにて0.6 ks水蒸気酸化した際に生成した酸化皮膜の表面SE像

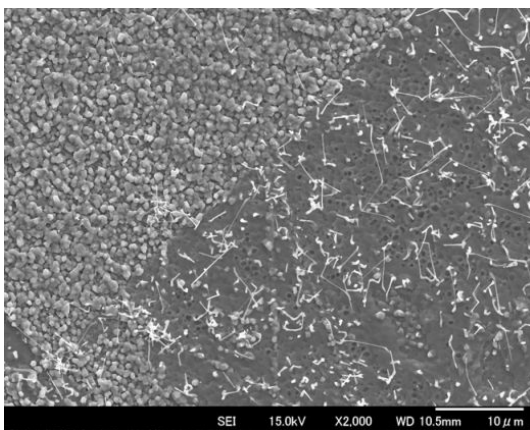


図2 1073 Kにて0.6 ks水蒸気酸化した際に生成した酸化皮膜の微細組織

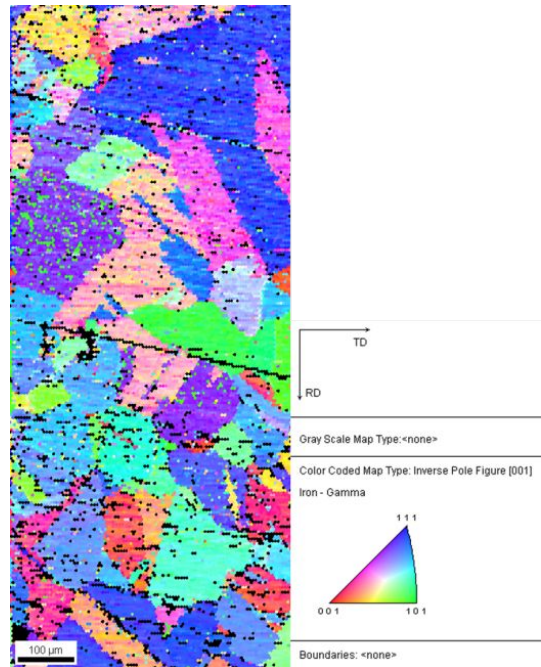


図3 図1の赤枠で示された領域における逆極点図方位マップ

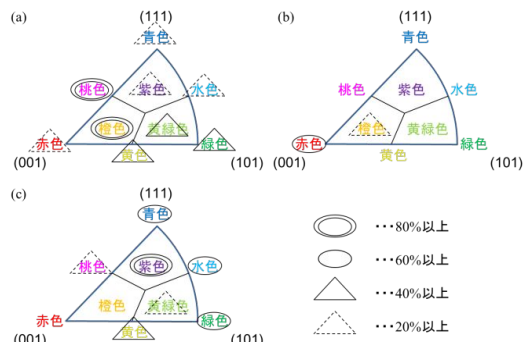


図4 結晶粒の方位と酸化後に形成する酸化皮膜の色調の割合 (a)白色, (b)灰色, (c)黒色

(2) Fe-Cr-Ni 合金の高温水蒸気酸化における保護性酸化皮膜の組織形成と母材結晶方位の関係

前節の研究項目では、Fe-Cr-Ni合金の高温水蒸気酸化によって生成する酸化皮膜の組織形態と母材結晶方位との関連性を明らかにし、表面に生成する外層酸化物の組織形態と母材結晶方位との関係を明らかにした。本研究項目では、Fe-Cr-Ni合金の水蒸気酸化によって生成する保護性酸化皮膜の酸化皮膜の組織形態と母材の結晶方位との関連性を明らかにした。

試料には、Fe-20Cr-35Ni (at.%)合金を用いた。作製した試料の熱処理条件は前節と同様である。熱処理後の試料を研磨し、その表面を鏡面仕上げにした。一部の試料については、EBSD法により、酸化前の試料表面における母材結晶方位を特定した。これらの試料を、1073 K、真空中、Fe/FeO平衡酸素分圧下で酸

化させた。酸化時間は最長 86.4 ks とした。酸化後の試料について、XRD により酸化皮膜の相同定を行うと共に、FE-SEM を用いて酸化皮膜の表面および断面の組織観察を行った。

図 5 に 86.4 ks 酸化後の試料における表面 SE 像を示す。表面 SE 像から粒界部分と粒内部分では酸化形態が異なっていることが分かった。粒界近傍には外部酸化皮膜が生成しており、粒内では内部酸化による金属相の隆起がみられた。また、金属相の組織形態は 3 種類に分類され、それらの組織の違いは隆起した金属相の量の差によるものであった。金属相が全面を覆っている場合、その直下は内部酸化層が形成され、金属相に多数の穴がある場合、その直下は保護性酸化皮膜の連続層が生成していると予想される。図 6 に酸化前の表面における逆極点図方位マップを示す。図 5 における視野が逆極点図方位マップ中の黒枠部分に対応している。本研究では、図 5 に示した表面組織の「赤点」で示される (001)、「緑点」で示される (101)、「青点」で示される (111) をもつ結晶粒についてそれぞれ内部酸化組織の形態を観察した。図 7 は各結晶面における表面組織である。(001) をもつ表面では、粒状の酸化物と比較的平滑な金属相が見られた。粒状の酸化物の大きさが他の方位で析出している粒状の酸化物よりも小さかった。(101) をもつ表面では、粒状の酸化物とある一定方向に伸びるように析出している金属相が見られた。(111) 面をもつ表面においても、他の方位と同様に粒状の酸化物と金属相が析出しているが、金属相には多数の穴が観察され、穴の大きさが他の面で析出している金属相のものよりも大きかった。このように母材結晶方位の違いによって内部酸化形態に違いが見られることが分かった。特に、(111) では金属相の生成が少なく、直下に保護性酸化皮膜が形成されやすい傾向があることが明らかとなった。

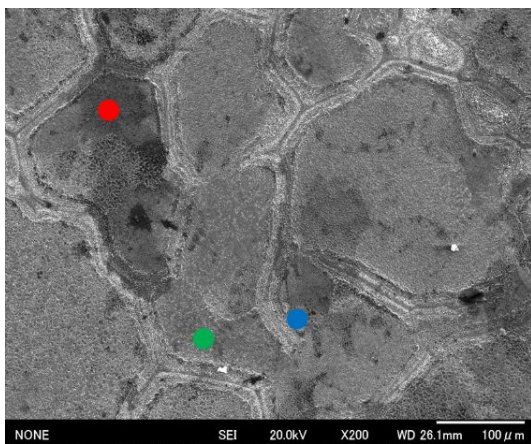


図 5 86.4 ks 酸化後の試料における表面 SE 像

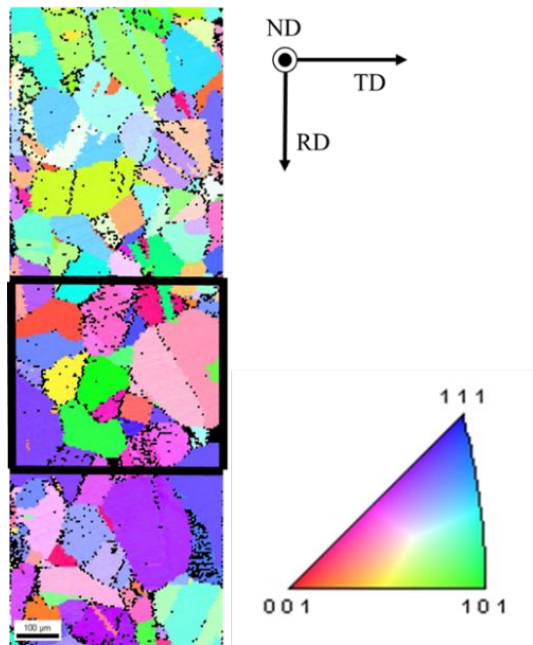


図 6 酸化前の表面における逆極点図方位マップ

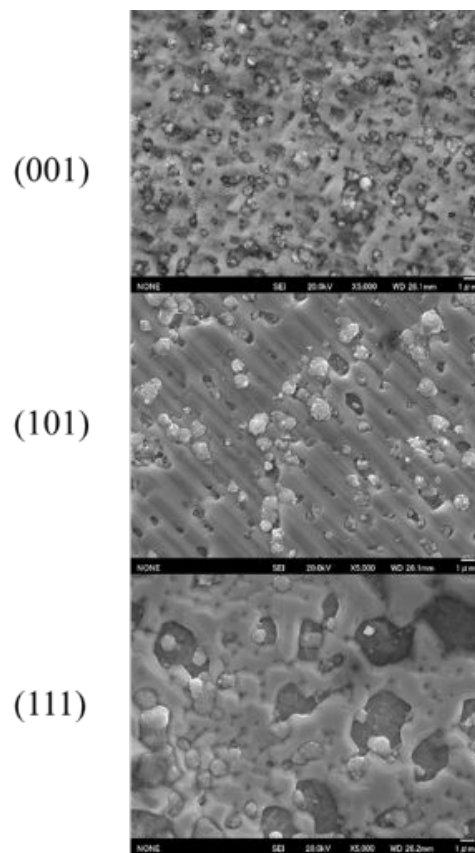


図 7 各結晶面における表面組織

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上田 光敏 (UEDA MITSUTOSHI)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：90376939