

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05055

研究課題名（和文）耐熱鋼の耐水蒸気酸化特性を向上させる析出強化相の新規活用法とその指導原理の確立

研究課題名（英文）Novel utilization method of strengthening phases for improving steam oxidation behavior of heat-resistant steels

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） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、火力発電プラントなどの高温構造用材料として用いられている耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素ならびに析出強化相の影響を、耐熱鋼のモデル合金を用いて検討した。その結果、耐熱鋼の高温強度向上を意図して添加されているNbやWは、耐熱鋼の耐水蒸気酸化特性を向上させることが明らかとなった。また、これらの添加元素は、母材に固溶することで耐酸化特性を向上させるだけでなく、強化相として析出した場合でも耐酸化特性の向上に寄与することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、耐熱鋼の高温強度向上を意図して添加されるNbやWなどの添加元素が、耐水蒸気酸化特性の向上に対して有効に働くことが明らかとなった。これまでに、表面の酸化に対してあまり考慮されてこなかった母材中の析出強化相が、母材の機械的特性のみならず耐環境特性の向上にも大きく貢献することが明らかとなった。本研究で得られた知見は、今後の耐熱鋼開発の指針に対して、大きな示唆を与えると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study focuses on the effects of alloying elements and strengthening phases on steam oxidation behavior of heat resistant steels at elevated temperatures. Niobium and tungsten were selected as alloying elements and steam oxidation tests were conducted by using model Fe-Cr and Fe-Cr-Ni alloys with the alloying elements. There are two effects of alloying elements on steam oxidation behavior: the effect of solid solution and the effect of precipitation. As a results of two effects, alloying elements of niobium and tungsten contribute to improve steam oxidation resistance of the alloys.

研究分野：耐熱金属材料の高温酸化

キーワード：耐熱鋼 高温水蒸気酸化 添加元素 金属間化合物 析出強化相

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、火力発電プラントなどの高温エネルギー変換機器の高温・高圧化が喫緊の課題であり、優れた高温強度を有する耐熱鋼の開発が進められている。使用温度で安定な金属間化合物を強化相とする新規耐熱鋼も提案され、優れた高温強度を有する新規耐熱鋼の設計指針が確立されつつある。

一方、耐熱鋼には、高温強度とともに、使用温度における十分な耐酸化特性を持たせる必要がある。特に、水蒸気含有雰囲気では、酸化の初期段階から健全な保護性酸化皮膜が形成せず、保護性を持たない酸化皮膜が形成する。このような環境劣化を回避するためには、鋼中のCr含有量を増やし、表面へのCrの拡散を促進させることが必要不可欠となる。しかしながら、単純な化学成分の調製による耐水蒸気酸化特性の向上は、強度設計の観点から必ずしも有効な手段とはなり得ない。工業的にはショットピーニングなどの表面処理や母材の細粒化により、一時的にCrの拡散を促進させて、表面に保護性酸化皮膜を形成させているのが現状である。従って、今後の耐熱鋼の開発においては、母材の化学組成や内部組織を大きく変えることなく、耐水蒸気酸化特性を向上させる手法を確立する必要がある。

ところで、耐熱鋼には、強度設計の観点から様々な合金元素が添加されている。これらの添加元素は、母材に固溶するとともに、析出強化相として母材中に存在する。本研究では、これらの添加元素と析出強化相に着目した。これらの添加元素によって、耐熱鋼の高温強度が向上することはよく知られているが、耐熱鋼の耐環境特性に及ぼすこれら添加元素の影響については、系統的に研究されていないのが現状である。従って、母材の耐水蒸気酸化特性に及ぼす添加元素の影響を、「母材に固溶する際の影響」と「強化相として析出する際の影響」とに分けて個別に議論する必要がある。他方、金属間化合物のような強化相の析出によって、合金内部には母相/析出強化相界面のような異相界面が多数形成される。このような異相界面を活用して表面へのCrの拡散を促進させることで、母材の化学組成や内部組織を変えずに、母材の耐水蒸気酸化特性を向上させる可能性もある。

### 2. 研究の目的

本研究では、耐熱鋼の添加元素と析出強化相に着目し、母材の水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素および析出強化相の影響を実験的に明らかにするとともに、母材の拡散現象に及ぼす析出強化相の影響(異相界面の効果)を実験的に検証する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素および析出強化相の影響

本研究では、耐熱鋼のモデル合金を用いて、高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素および析出強化相の影響を実験的に明らかにした。

##### フェライト系 Fe-Cr 合金

高Crフェライト鋼のモデル合金をFe-9mass%Cr合金とした。添加元素をNbおよびWとし、これらの元素をモデル合金に単独添加した。作製した合金は以下の通りであり、各種熱処理時の冷却は水冷(WQ)もしくは炉冷(FC)とした。

Fe-9Cr(mass%)合金(以降、Base合金と呼称する。)

Fe-9Cr-2Nb(mass%)合金(以降、2Nb合金と呼称する。)

Fe-9Cr-(1.5, 3, 6)W(mass%)合金(以降、1.5W合金、3W合金、6W合金と呼称する。)

各合金の予時効材を、923 K(650 °C)、Ar-15% $H_2O$ 混合ガス気流中( $P_{O_2} = 1.3 \times 10^{-11}$  Pa)で最長345.6 ks酸化させた。酸化後、試料の質量変化の測定した後、X線回折法(XRD)による相同定、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による組織観察、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)による分析を行った。

##### オーステナイト系 Fe-Cr-Ni 合金

オーステナイト鋼のモデル合金をFe-20Cr-35Ni(at%)合金とした。添加元素をWとし、モデル合金に単独添加した。作製した合金は以下の通りであり、各種熱処理時の冷却は水冷(WQ)とした。

Fe-20Cr-35Ni(at%)合金(以降、Base合金と呼称する。)

Fe-20Cr-35Ni-(1, 3)W(at%)合金(以降、1W合金、3W合金と呼称する。)

各合金の予時効材を、1073 K(800 °C)、Ar-15% $H_2O$ 混合ガス気流中( $P_{O_2} = 10^{-7}$  Pa)で最長604.8 ks酸化させた。酸化後、フェライト系Fe-Cr合金と同様の方法で試料の解析を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) フェライト系 Fe-Cr 合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす Nb および W 添加の影響

図1に酸化後における試料の質量変化を示す。Base 合金については、試料作製時の熱処理における冷却条件の違いによって、酸化後の質量変化に若干の差が見られた。2Nb 合金の質量変化は、Base 合金の約 2/3 程度となった。一方、W 添加合金では、3W 合金や 6W 合金の質量変化が Base 合金の約 1/6 程度となり、合金の耐水蒸気酸化特性が大幅に向上する結果となった。一方、1.5W 合金の質量変化にはバラツキが見られた。

図2は、Base 合金および 2Nb 合金の表面に生成した酸化皮膜の断面組織である。両合金の表面には、外層、内層、内部酸化層からなる酸化皮膜が生成していた。Base 合金に比べて、2Nb 合金の方が、内層が緻密であり、酸化皮膜全体の厚さも薄くなっていた。また、EDS による面分析の結果から、内部酸化層/内層界面に Cr が濃化していた。さらに、2Nb 合金において、外層中の FeO の量が減少していた。内部酸化層/内層界面における Cr の濃化によって、酸化皮膜への Fe の供給が減少するため、FeO の生成量が減少し、表面に生成した外層の厚さも薄くなったと考えられる。酸化前の試料の組織観察から、2Nb 合金には、粒内および粒界に微細な金属間化合物 (Laves 相) が析出していた。Base 合金に対する Nb の固溶度が小さいため、添加した Nb は母相中に Laves 相として析出している。Nb の添加による酸化挙動の変化は、析出した Laves 相の酸化によって引き起こされたものだと考えられるが、今後更なる検討が必要となる。

図3は、Base 合金および W 添加合金の表面に生成した酸化皮膜の断面組織である。W を添加に伴って、酸化皮膜の構造が大きく変化した。1.5W 合金では、内層の生成が抑制された酸化皮膜とともに外層と内部酸化層からなる酸化皮膜が部分的に確認された。3W 合金や 6W 合金には、主に外層と内部酸化層からなる酸化皮膜が生成した。XRD による内部酸化層の相同定の結果、W を添加した Fe-9Cr 合金の内部酸化層中には  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  や  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  に加えて  $\text{Fe}_2\text{W}$  および  $\text{FeWO}_4$  が析出していた。Fe-W-O 系状態図によれば、これらの析出物と共存する内部酸化層中の母相は熱力学的に酸化しない。これが内層の生成を抑制する要因になっていることが明らかとなった。Fe-Cr-W 系合金では、母相に強化相が析出することで母相が熱力学的に安定となり、酸化が抑制された。この現象は当初予想していなかったものである。

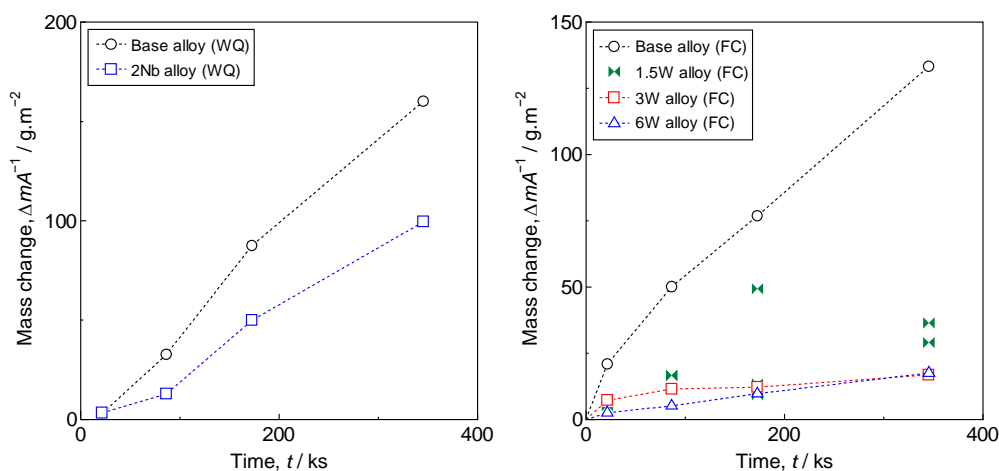


図1 酸化後における試料の質量変化

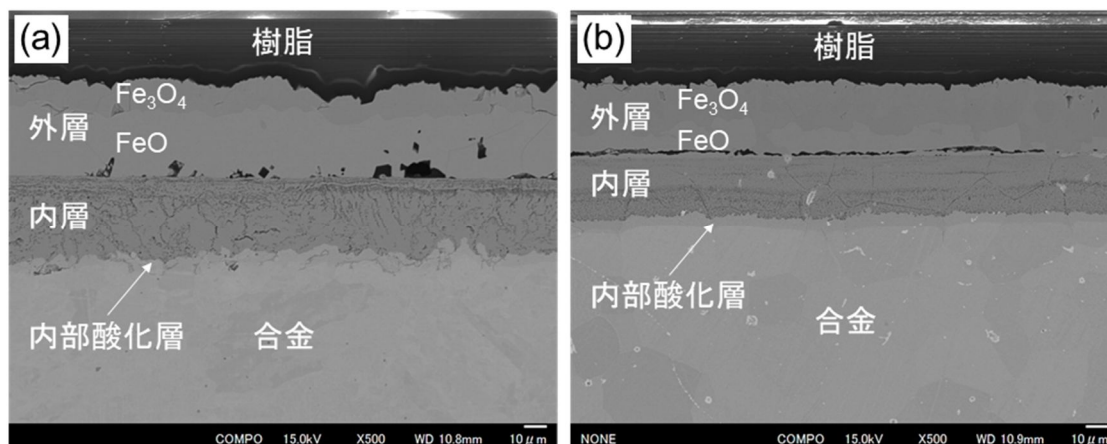


図2 表面に生成した酸化皮膜の断面組織(水冷材, 345.6 ks 酸化後)  
(a)Base 合金, (b)2Nb 合金

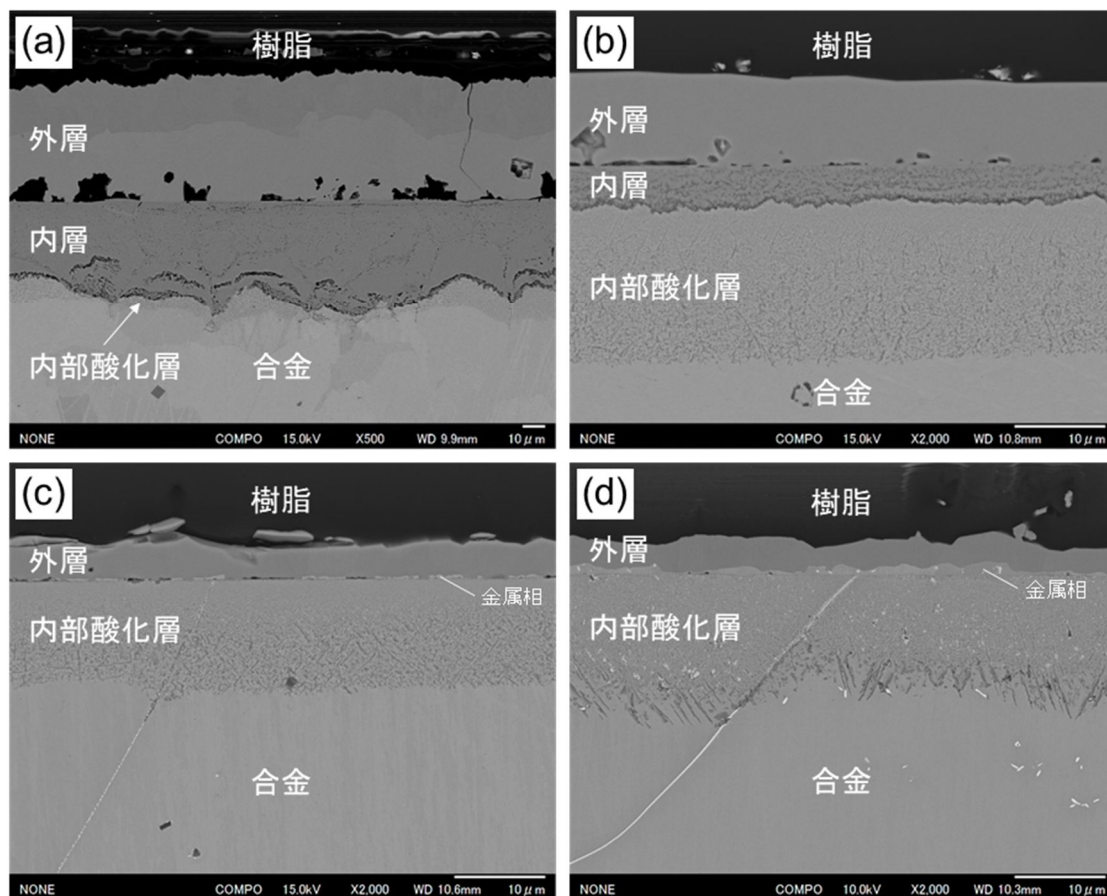


図3 表面に生成した酸化皮膜の断面組織(炉冷材, 345.6 ks 酸化後)  
 (a)Base 合金, (b)1.5W 合金(厚い部分), (c)3W 合金, (d)6W 合金

## (2) オーステナイト系 Fe-Cr-Ni 合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす W 添加の影響

図4<sup>[1]</sup>に酸化後における試料の質量変化を示す。Base 合金は約 345.6 ks まで質量が徐々に増加し、その値が約  $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  となった後、質量増加の変化率が小さくなった。1W 合金では約 86.4 ks まで質量が増加した後、約  $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  程度でその変化率が小さくなり、Base 合金の約 1/2 程度の質量変化となった。他方、3W 合金も、1W 合金と同様に約 86.4 ks までの質量が増加した後、その変化率は小さくなったが、質量変化の値自体は、3W 合金の方が 1W 合金よりも小さくなった。

図5<sup>[1]</sup>に各合金の断面組織(反射電子像)による酸化皮膜の形成過程を示す。Base 合金および 1W 合金では、外層と内部酸化層からなる酸化皮膜が生成していた。場所によって酸化皮膜の厚さに大きなばらつきがあり、一部に内部酸化層が生成していない部分も存在した。両合金ともに、酸化後 86.4 ks 以降の試料において、この酸化皮膜の合金側に  $1 \mu\text{m}$  以下の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜が生成していた。一方、3W 合金では、外層および内部酸化層の厚さのバラツキは小さかった。また、酸化の初期段階から、内部酸化層/合金界面に Base 合金や 1W 合金よりも厚い  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜が形成していた。さらに、604.8 ks 酸化後の試料では、内部酸化層の直下に Cr 欠乏層に対応する無析出物帯がみられた。本研究では、酸化後の 1W 合金と 3W 合金の外層を除去し、XRD により内部酸化層中の W の酸化形態を確認した。その結果、1W 合金には W 酸化物などが確認されなかったが、3W 合金には  $\text{CrWO}_4$  および W が確認された。

図5で示したように、酸化の初期段階において Base 合金には、Fe の酸化によって外層が生成し、Cr の内部酸化によって母相を Ni-(Fe)合金とする内部酸化層が生成する。Cr は内部酸化して  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  となるが、その大半が母相中の Fe と反応して  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  となる。酸化時間の経過とともに、内部酸化層が成長し、内部酸化層/合金界面で  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の連続層が生成する。1W 合金も、Base 合金と同様の酸化形態をとるが、合金に固溶している W は、内部酸化層において酸化されないため、内部酸化層の母相中に残留する。この W を含む内部酸化層の母相が内方への酸素の拡散を抑制することで  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の連続層の生成を促進し、1W 合金の耐酸化特性が向上したと考えられる。他方、3W 合金でも、他の合金と同様に、酸化に伴って内部酸化層の母相に Ni が濃化する。3W の場合、Ni の濃化に伴い、内部酸化層の母相中で析出強化相が分解する。分解に伴って生成した元素は再度酸化することで酸素ゲッターとして機能し、内方への酸素の拡散を抑制する。その結果、1W 合金と同様に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の連続層の生成が促進し、合金の耐酸化特性が向上することがわかった。

<参考文献>

[1] 小川原魁人, 上田光敏, 日本金属学会誌, 86(7), 121-130(2022).

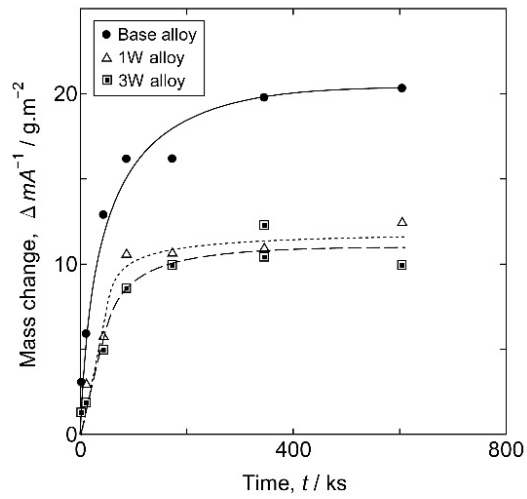


図4 酸化後における試料の質量変化<sup>[1]</sup>

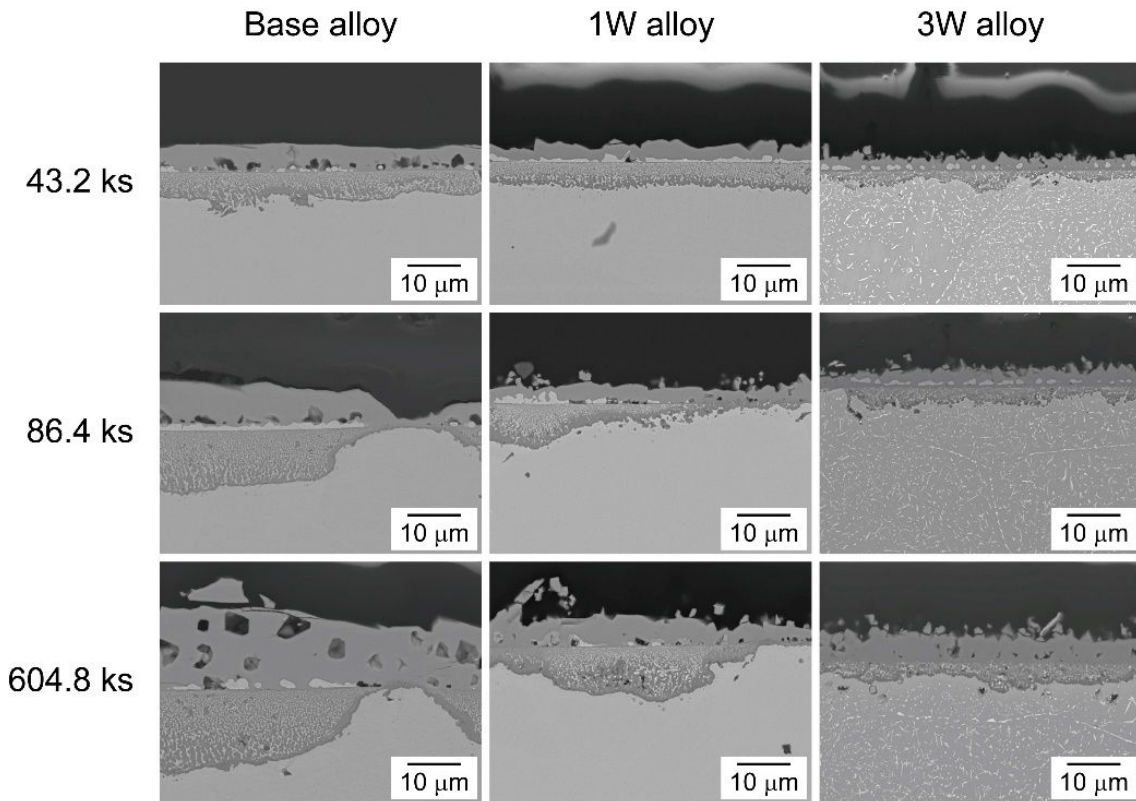


図5 各合金の断面組織(反射電子像)による酸化皮膜の形成過程<sup>[1]</sup>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lidyana Utami and Mitsutoshi Ueda	4. 巻 97
2. 論文標題 The Effect of Tungsten Addition to Fe-9Cr Alloy on Steam Oxidation Behavior at 923 K	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Oxidation of Metals	6. 最初と最後の頁 341-358
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11085-021-10093-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 小川原魁人, 上田光敏	4. 巻 86
2. 論文標題 1073 KにおけるFe-20Cr-35Ni (at%)合金の水蒸気酸化挙動に及ぼすW添加の影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 121 ~ 130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2022008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Utami Lidyana, Ueda Mitsutoshi
2. 発表標題 Steam Oxidation Behavior of W-added Fe-9Cr Alloys at 923 K
3. 学会等名 (公社)日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川原 魁人, 上田 光敏
2. 発表標題 1073 KにおけるFe-Cr-Ni-W合金の水蒸気酸化挙動に及ぼすWの役割
3. 学会等名 (公社)日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Lidyana Utami and Mitsutoshi Ueda
2. 発表標題 Microstructural Effect on Steam Oxidation Behavior of Fe-9Cr Alloy at 923 K
3. 学会等名 (公社)日本金属学会 2020年春季(第166回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Lidyana Utami and Mitsutoshi Ueda
2. 発表標題 The Effect of Niobium Addition on Steam Oxidation Behavior of Ferritic Heat Resistant Steels at 923 K (ポスター発表)
3. 学会等名 Joint EPRI-123HiMAT International Conference on Advances in High Temperature Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mitsutoshi Ueda
2. 発表標題 Steam Oxidation Behavior of Chromia-Forming Alloys: Effects of Microstructure and Alloying Elements
3. 学会等名 International Symposium on High-Temperature Oxidation and Corrosion 2022 (ISHOC-2022) (招待講演) (国際学会) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上田光敏, Lidyana Utami
2. 発表標題 Fe-9Cr合金の水蒸気酸化挙動に及ぼすW添加の影響
3. 学会等名 (一社)日本鉄鋼協会 第185回春季講演大会(西山記念賞受賞講演)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------