

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Effect of Alloying Elements and Microstructure on the Steam Oxidation Behavior of 9Cr Ferritic Alloy at 923 K
著者(和文)	Lidyana Utami
Author(English)	Lidyana Utami
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12198号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:上田 光敏,河村 憲一,木村 好里,多田 英司,小林 覚
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12198号, Conferred date:2022/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		Lidyana Utami		
			氏名	職名			
論文審査 審査員	主査		上田 光敏	准教授	小林 覚	准教授	
	審査員		河村 憲一	准教授			
				木村 好里	教授		
				多田 英司	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Effect of Alloying Elements and Microstructure on the Steam Oxidation Behavior of 9Cr Ferritic Alloy at 923 K」と題し、以下の6章から構成されている。

Chapter 1「Introduction」では、先進超々臨界圧 (A-USC) 火力発電プラントの実現において、ボイラ配管等に使用される高Crフェライト鋼の高温クリープ特性と耐水蒸気酸化特性の改善が必要不可欠であるとし、両特性に及ぼす鋼中添加元素の役割を概観している。その上で、高温クリープ特性などの機械的特性を損なわず高Crフェライト鋼の耐水蒸気酸化特性を向上させるためには、本鋼の機械的特性を担保するタングステン (W) やニオブ (Nb) に着目し、水蒸気酸化挙動や合金中のCrの相互拡散に及ぼすこれら添加元素の影響を、モデル合金であるFe-9mass%Cr合金 (Fe-9Cr合金) を用いて明確にし、添加元素や析出強化相を有効に活用することが重要であると指摘し、本論文の目的と意義を述べている。

Chapter 2「The Effect of Tungsten Addition on the Steam Oxidation Behavior of Fe-9Cr Alloy at 923 K」では、923 KにおけるFe-9Cr合金の水蒸気酸化挙動に及ぼすW添加の影響を実験的に明らかにしている。Fe-9Cr合金および最大6mass%のWを含む3種類のFe-9Cr-xW合金 ($x = 1.5, 3, 6$) を作製し、923 K、Ar-15% H_2O 混合ガス気流中における合金の水蒸気酸化挙動を評価している。その結果、Wの添加によりFe-9Cr合金の水蒸気酸化特性が向上すること、耐水蒸気酸化特性に対してWの固溶効果が顕著であることを明らかにしている。Fe-9Cr合金では外層、内層、内部酸化層からなる酸化皮膜が生成するものの、Wの添加により内層の生成が大幅に抑制され、酸化皮膜の構造が主に外層と内部酸化層になると述べている。また、Fe-9Cr合金の内部酸化層中には、分散粒子として Cr_2O_3 および $FeCr_2O_4$ が析出し、母相であるFeは酸化時間の経過とともに酸化すると説明している。一方、W添加合金の内部酸化層中には、 Cr_2O_3 や $FeCr_2O_4$ に加えて Fe_2W および $FeWO_4$ が析出することを見出し、これらの析出物と共存する母相が、熱力学的に酸化しなくなることで内層の生成が抑制されることを、Fe-W-O系状態図を用い、熱力学的な観点から説明している。さらに、上記で述べた合金-金属間化合物-酸化物間の相平衡が実現するためには、内部酸化層の母相中において、酸化に伴うWの濃化が必要になることを指摘し、合金に固溶するWの役割を明確にしている。

Chapter 3「The Effect of Niobium Addition on the Steam Oxidation Behavior of Fe-9Cr Alloy at 923 K」では、923 KにおけるFe-9Cr合金の水蒸気酸化挙動に及ぼすNb添加の影響を実験的に明らかにしている。Chapter 2で作製したFe-9Cr合金に加えて、2mass%のNbを含むFe-9Cr-2Nb合金を作製し、Chapter 2と同様の条件における両合金の水蒸気酸化挙動を評価している。その結果、両合金の表面にはChapter 2で述べられた外層、内層、内部酸化層からなる酸化皮膜が生成するものの、Nb添加合金の方がその厚さが小さく、内層中にCrが濃化することを見出している。また、Fe-9Cr合金の水蒸気酸化挙動に及ぼすNb添加の影響は、主に第2相として析出するCrを含む Fe_2Nb 相に由来していると説明している。すなわち、母相中に析出したCrを含む Fe_2Nb 相が、合金の酸化過程で母相中の固溶元素と共に酸化し、内部酸化層や内層に更なるCrやNbの酸化物を生成させることで、酸化皮膜が緻密になるとともにCrの濃化が促進すると説明している。他方、Chapter 2で述べたFe-Cr-W合金と異なり、Fe-Cr-Nb合金の場合、母相の化学的安定性を向上させる有効な合金-金属間化合物-酸化物間の相平衡は存在しないと説明している。

Chapter 4 「The Effect of Tungsten and Niobium on the Cr Diffusivity in the Fe-9Cr Alloys with the Alloying Element」では、拡散対法により、1073 Kにおける Fe-Cr 合金中の Cr の相互拡散に及ぼす W および Nb 添加の影響を実験的に明らかにしている。実験では、Fe/Fe-9Cr 合金の拡散対を用いて、Fe-Cr 合金中の Cr の相互拡散係数を求め、その値を $3.8 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と決定している。また、合金中の W が飽和した Fe-3W 合金/Fe-9Cr-3W 合金の拡散対を用いて、Fe-Cr-W 合金中の Cr の相互拡散係数を求め、その値を $5.7 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と決定している。この値は Fe-Cr 合金中の 1.52 倍であり、W の固溶により原子空孔濃度が増加したことによって Cr の相互拡散係数が大きくなったと説明している。さらに、 Fe_2W 相が析出した Fe-6W 合金/Fe-9Cr-6W 合金の拡散対を用いて、 Fe_2W 相を含む Fe-Cr-W 合金中の Cr の相互拡散係数を求め、その値を $4.3 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と決定している。この値は Fe-Cr 合金中の 1.15 倍であり、拡散対の接合界面に新たな Fe_2W 相が析出することにより、 Fe_2W 相を含まない Fe-Cr-W 合金に対して Cr の相互拡散が抑制されたと述べている。他方、Fe-9Cr 合金/Fe-2Nb 合金の拡散対を用いて、Fe-Cr-Nb 合金中の Cr の相互拡散係数を $3.8 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と決定しており、その値が Fe-Cr 合金中の値と同じになると述べている。

Chapter 5 「Engineering Design of Future 9Cr Ferritic/Martensitic Steel with a Better Steam Oxidation Resistance for Application of A-USC Power Plant」では、前章までに得られた結果を用いて、923 K において高 Cr フェライト鋼の耐水蒸気酸化特性を向上させる具体的な手法を提案している。Chapter 2 および Chapter 3 において、母相中に析出した金属間化合物が母相の化学的安定性を向上させ、合金元素の新たな供給源になることで、合金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。以上の結果から、鋼中に金属間化合物を積極的に析出させることが合金の耐水蒸気酸化特性を向上させる有効な手段であると述べている。また、代表的な高 Cr フェライト鋼である 9Cr 鋼に対して、W の添加量を 3 ~ 4mass%、Nb の添加量を 0.15mass% 程度まで増加させ、予時効処理を行うことが有効であると述べている。他方、W は合金中の Cr の相互拡散を促進し、酸化皮膜中の Cr の濃化を促進する効果があるものの、酸化の初期段階から Cr_2O_3 の保護性酸化皮膜を生成させることに対しては効果が期待できないことを明らかにしている。

Chapter 6 「Conclusions」では、本論文で得られた結果を総括している。

以上を要するに、本論文は、高 Cr フェライト鋼の耐水蒸気酸化特性に及ぼす添加元素、特に W や Nb の役割を明確にし、耐水蒸気酸化特性の向上に資する析出強化元素の新たな使用法を提案するものであって工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。