

Fe-低 Si および Ni 合金の高温酸化に及ぼす 水蒸気添加の影響に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、表面処理鋼板の高機能化に対応するため、鉄鋼材料には高纯净化表面が求められている。現在、熱間圧延工程で形成する酸化物皮膜は高压水を吹き付けることによって剥離・除去する方法が採用されているが、鋼材中の微量合金元素および水蒸気による再酸化などにより、酸化物皮膜を完全に除去することは困難である。特に、水蒸気含有雰囲気中で形成する酸化物被膜は多孔質であり、かつ、酸化が加速されるという特徴を有し、その機構の解明が求められている。

本論文では、Fe-低 Si または低 Ni 系二元合金の高温酸化挙動に対する水蒸気の影響について、特に、広い温度範囲 (1073~1473K) において、酸化初期の動力学と合金上に生成する酸化皮膜構造、形態、組成について詳細に調査し、その機構について明らかにしたもので、本論文は全 6 章から構成されている。

第一章は緒論であり、高温酸化挙動および機構に関する歴史的展開を記述し、鉄鋼材料の熱間圧延工程における高温酸化における水蒸気添加の影響について解決すべき課題を抽出し、その工学的背景と本研究の目的について述べた。

第二章は Fe および Fe-Si (0.1~1.5mass%) 合金の大気中、温度 1323~1473K における初期(~150s) 酸化挙動を調査した。その結果、1373K 以下では、Si 濃化層が保護性皮膜として作用し、Si 量の増加によって酸化量は減少するが、1473K では液相の形成により、Si 量の増加とともに酸化量は増大した。

第三章は Fe-1.5mass%Si と Fe の 1073, 1273K, air, air-H₂O, Ar-H₂O, O₂-H₂O と O₂ における高温酸化挙動を調査した。その結果、Fe では、いずれの温度でも水蒸気の影響は見られなかったが、1.5Si 合金では(1) 水蒸気含有雰囲気では、酸化量は初期の遷移期間経過後に加速酸化に移行し、この遷移期間は O₂, air, Ar の順に短くなり、また、air-H₂O では水蒸気量が多いほど短時間となる。(2) 遷移期間で形成するスケール構造は Fe-oxides (Fe₂O₃, Fe₃O₄)

／Si-rich 層／内部酸化 (SiO_2) 層であり、加速酸化では Fe-oxides (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO)／ $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 層／内部酸化 (Fe_2SiO_4 と SiO_2) 層が形成される。特に、 $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 層は厚く成長する。(3)Pt マーカーは、Fe ではいずれの雰囲気でも金属／ FeO の界面に存在し、1.5Si では、遷移期間では Fe-oxides (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) と Si-rich 層の界面、また、加速酸化では $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 層の界面に存在する。(4)加速酸化では、外層スケールの FeO と内層スケールに多数のボイドが存在し、断面と表面から立体的に観察することによって、ボイドは FeO 柱状晶の界面に沿ってチャンネリングを形成している。(5)水蒸気含有雰囲気では、酸化の初期に形成した Si-rich 層を通して酸素が透過し、 FeO を合金表面に形成してその保護性を低下させる結果として、加速酸化に移行すると考えられる。

第四章では、Fe および Fe-1.5mass%Si 合金の 1373 および 1473K, air, air- H_2O における初期酸化挙動を調査した。その結果、Fe では 1373 と 1473K いずれの温度でも水蒸気の影響は見られなかった。一方、1.5Si の酸化量は 1373K では水蒸気を添加することによって増加したが、1473K では水蒸気の影響は見られなかった。Pt-marker 実験より、内層は酸素の内方拡散によって成長していることがわかった。1473K では、 Fe_2SiO_4 が液相となるため内層は生成せず、Pt マーカーは合金/スケール界面に存在した。

第五章は Fe-0.5Ni および 5Ni 合金の 1273K, air および air- H_2O における高温酸化挙動を調査した。その結果、Fe-Ni 合金の酸化量は水蒸気添加により増加し、内層スケールが厚く生成し、高 Ni 合金でより顕著であった。スケール/合金界面には Ni が濃化し、0.5Ni では air 中で酸化した試料よりも air- H_2O 中で酸化した試料の方が濃化していた。一方、5Ni では air 中で酸化した試料の方が Ni は濃化した。

第六章では、Fe-3mass% SiO_2 と Fe, Fe-1.5mass%Si の 1273 K, air と air- H_2O における高温酸化挙動を調査した。Fe-3mass% SiO_2 を air 中で酸化すると、時間の経過とともに内層が成長し、それに伴い Fe_3O_4 が生成・成長した。乾燥雰囲気でも、内層が形成し、それに伴い、外層スケール中にはボイドチャンネリングが形成し、水蒸気含有雰囲気では内層が厚く成長し、酸化量は増加した。

以上の結果および理論的考察から、水蒸気の加速酸化は合金/スケール界面より合金側に向かって、いわゆる内層スケールが成長する時に顕在化し、特に、内層が $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ または $\text{FeO}+\text{Ni (Fe)}$ の混合層であるときに顕著である。この混合層の役割としては、外層スケールの後退を阻害し、その結果、外層酸化物の解離による酸素の放出を誘導することが挙げられ、さらに、雰囲気に水蒸気が存在すると酸素と水蒸気の複合効果が現れることを提案した。加速酸化はこの水蒸気による酸化の移動が支配要因となるためである。

第七章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主査	教授	成田 敏夫
副査	教授	瀬尾 眞浩
副査	教授	高橋 英明
副査	教授	大塚 俊明
副査	教授	黒川 一哉

学位論文題名

Fe-低 Si および Ni 合金の高温酸化に及ぼす 水蒸気添加の影響に関する研究

近年、表面処理鋼板の高機能化に対応するため、鉄鋼材料には高清浄化表面が求められている。現在、熱間圧延工程で形成する酸化物皮膜は高圧水を吹き付けることによって剥離・除去する方法が採用されているが、鋼材中の微量合金元素および水蒸気による再酸化などにより、酸化物皮膜を完全に除去することは困難である。特に、水蒸気含有雰囲気中で形成する酸化物被膜は多孔質であり、かつ、酸化が加速されるという特徴を有し、その機構の解明が求められている。

本論文では、Fe-低 Si または低 Ni 系二元合金の高温酸化挙動に対する水蒸気の影響について、特に、広い温度範囲（1073～1473K）において、酸化初期の動力学と合金上に生成する酸化皮膜構造、形態、組成について詳細に調査し、その機構について明らかにしたもので、本論文は全6章から構成されている。

第一章は緒論であり、高温酸化挙動および機構に関する歴史的展開を記述し、鉄鋼材料の熱間圧延工程における高温酸化における水蒸気添加の影響について解決すべき課題を抽出し、本研究の目的について述べた。

第二章は Fe および Fe-Si (0.1～1.5mass%) 合金の大気中、温度 1323～1473K における初期（～150s）酸化挙動を調査した。その結果、1373K 以下では、Si 濃化層が保護性皮膜として作用し、Si 量の増加によって酸化量は減少するが、1473K では液相の形成により酸化量は増大した。

第三章は Fe-1.5mass%Si と Fe の 1073, 1273K, air, air-H₂O, Ar-H₂O, O₂-H₂O と O₂ における高温酸化挙動を調査した。その結果、Fe では、いずれの温度

でも水蒸気の影響は見られなかったが、1.5Si 合金では(1)水蒸気含有雰囲気では、酸化量は初期の遷移期間経過後に加速酸化に移行し、この遷移期間は O_2 , air, Ar の順に短くなり、また、air- H_2O では水蒸気量が多いほど短時間となる。(2)Pt マーカーは、Fe ではいずれの雰囲気でも金属/FeO の界面に存在し、1.5Si では、遷移期間では Fe-oxides (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) と Si-rich 層の界面、また、加速酸化では FeO/FeO+ Fe_2SiO_4 層の界面に存在する。(3)加速酸化では、外層スケールの FeO と内層スケールに多数のボイドが存在し、断面と表面から立体的に観察することによって、ボイドは FeO 柱状晶の界面に沿ってチャンネリングを形成している。(4)水蒸気含有雰囲気では、酸化の初期に形成した Si-rich 層を通して酸素が透過し、FeO を合金表面に形成してその保護性を低下させる結果として、加速酸化に移行すると考えられる。

第四章では、Fe および Fe-1.5mass%Si 合金の 1373 および 1473K, air, air- H_2O における初期酸化挙動を調査した。その結果、Fe では 1373 と 1473K いずれの温度でも水蒸気の影響は見られなかった。一方、1.5Si の酸化量は 1373K では水蒸気を添加することによって増加したが、1473K では水蒸気の影響は見られなかった。Pt-marker 実験より、内層は酸素の内方拡散によって成長していることがわかった。1473K では、 Fe_2SiO_4 が液相となるため内層は生成せず、Pt マーカーは合金/スケール界面に存在した。

第五章は Fe-0.5Ni および 5Ni 合金の 1273K, air および air- H_2O における高温酸化挙動を調査した。その結果、Fe-Ni 合金の酸化量は水蒸気添加により増加し、内層スケールが厚く生成し、高 Ni 合金でより顕著であった。スケール/合金界面には Ni が濃化し、0.5Ni では air 中で酸化した試料よりも air- H_2O 中で酸化した試料の方が濃化していた。一方、5Ni では air 中で酸化した試料の方が Ni は濃化した。

第六章では、Fe-3mass% SiO_2 と Fe, Fe-1.5mass%Si の 1273 K, air と air- H_2O における高温酸化挙動を調査した。Fe-3mass% SiO_2 を air 中で酸化すると、時間の経過とともに内層が成長し、それに伴い Fe_3O_4 が生成・成長した。乾燥雰囲気でも、内層が形成し、それに伴い、外層スケール中にはボイドチャンネリングが形成、水蒸気含有雰囲気では内層が厚く成長し、酸化量は増加した。

第七章は、本論文の総括である。

これを要するに、著者は鉄鋼材料の高温腐食に対する水蒸気の影響について新知見を得たものであり、材料工学と界面制御工学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者と認める。