The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ラマン分光およびアコースティックエミッションその場観察によるステンレス鋼の耐高温酸化性評価
Author(s)	來村, 和潔
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/73470
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　來　村　　和　潔　）	
論文題名	ラマン分光およびアコースティックエミッションその場観察による ステンレス鋼の耐高温酸化性評価

論文内容の要旨

コジェネ発電設備の熱交換器に用いられる耐熱ステンレス鋼は，繰り返し熱履歴に起因して保護的役割をはたす表面スケールの破壊が頻発し，等温酸化よりも材料寿命が短時間化する．本論文では，繰り返し酸化機構の理解と対策を目指し，スケール破壊の挙動を検討する研究を行った．特に，ラマン分光法を用いたスケール内部応力の評価およびアコースティックエミッション（AE）測定を用いたスケール破壊の観測から，冷却中その場でのスケール破壊挙動解析・評価する研究を行った．

第１章では，耐熱金属材料での繰り返し酸化および活性元素（RE）の添加効果について述べた．また繰り返し酸化の理解に重要なスケール剥離およびスケール内部応力評価法について述べた．

第２章では，高温ラマン分光法を用いることで，α-Cr_2O_3スケール内部応力の1173 Kまでの高温その場評価が精密な標準スペクトルとの比較から可能であることが判明した．本手法を用い，1173 Kの大気中で生成するα-Cr_2O_3スケールの酸化による応力発生，すなわち成長応力への母材高温強度による影響を検討した結果，母材の高温での機械的強度に依存した応力値が発生することなどが分かった．すなわち，高温強度の低い17%Crフェライトステンレス鋼や板厚の薄い箔状25%Cr-20%Niオーステナイトステンレス鋼ではスケール内部に発生する応力により母材が変形し，その結果応力緩和して成長応力が低下したと考えられた．

第３章では，AE法を活用しさらに信号波形の解析を高度化することなどにより，スケール剥離の冷却中その場観察を定量的に評価した．25%Cr-20%Niステンレス鋼を用い1173 Kにて3 h保持により生成したスケールの冷却中のAE測定によるスケール破壊の観測および第２章で述べたラマン分光を用いた冷却過程のスケール内部応力評価を行い合わせて検討した．応力が増加から一定値へ変化する温度とスケール剥離が頻発する温度がほぼ一致することから，α-Cr_2O_3スケールの破壊による応力緩和を観測したと考えている．以上の結果を基に，α-Cr_2O_3スケールのヤング率とスケール／母材鋼界面の剥離に要するエネルギーを算出した結果は，既報告とほぼ一致しており，本手法の妥当性を示すと考えている．

第４章では，AE法とラマン分光法の冷却中その場測定から，スケール剥離とスケール内部応力との相関さらに板厚による影響を調査した．25%Cr-20%Niステンレス鋼の1173 K大気中3 h等温保持で生じたスケールは，冷却に伴い母材鋼とスケールの膨張係数の違いから圧縮応力が付加され，0.1 mm厚試験片ではスケールの内部応力に対応した反力に母材鋼が耐えられず変形し，その結果スケール中の内部応力が緩和され，さらに剥離量を減少させたと推測された．

第５章では，スケールの破壊過程および内部応力に着目し，繰り返し酸化の過程で起きる異常酸化とも呼ばれるbreakaway酸化についておよびRE添加の影響について検討した．スケール剥離による応力緩和が発生している温度域での応力値 σ_{max} をスケール剥離に対する抵抗力の指標として提唱し，25%Cr-20%Niステンレス鋼を1173 Kにて3 hおよび20 h酸化した際に生じるスケールおよびRE添加ステンレス鋼の1173 Kでの20 h酸化で生じるスケールについて具体的な値を明らかにした．さらに，σ_{max} に基づきbreakaway酸化へのプロセスを示した．さらに，REを添加したステンレス鋼に生成するα-Cr_2O_3スケールは，母材鋼へ密着性が高くまた高い機械強度を有することから高い σ_{max} を有し，スケール破壊が発生しにくくなり，スケール剥離によって引き起こされるCr消費の増大を抑えることによりbreakaway酸化を抑制することを明らかにした．

第６章では，本研究で得られた知見を総括した．

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　來　村　和　潔　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教 授	藤本　愼司
	副 査	教 授	山下　弘巳
	副 査	教 授	宇都宮　裕

論文審査の結果の要旨

耐熱性ステンレス鋼は，繰り返し熱履歴にともなって保護的酸化物皮膜(スケール)の破壊を生じるので，繰り返し酸化では等温での酸化と比べて材料寿命が短くなることが知られている．本論文では，繰り返し酸化機構の理解と対策の提案を目的とし，繰り返し熱履歴にともなう冷却中でのスケール破壊挙動を，ラマン分光法を用いたスケール内部応力評価，ならびにアコースティックエミッション(AE)測定によるスケール破壊観測に基づいて評価・解析している．

第１章では，耐熱性金属材料での繰り返し酸化挙動と活性元素(RE)添加の効果を述べている．また繰り返し酸化にともなうスケール剥離とスケール内部応力変化のその場観測法について提案している．

第２章では，高温ラマン分光法を用いたその場測定により，1173 Kまでの高温での酸化物層中内部応力評価が可能であることを明らかにしている．本手法を用いて，ステンレス鋼の大気中1173 Kでの酸化によって生成するα-Cr_2O_3スケール中応力を観測した結果，母材の高温強度に依存した応力が発生することを明らかにしている．すなわち，高温強度の低い17%Crフェライト系ステンレス鋼や薄い箔状の25%Cr-20%Niオーステナイト系ステンレス鋼ではスケール内部に発生する応力によって母材が変形し，その結果応力が緩和してスケール内部応力が低下することを見出している．

第３章では，AE法から得られる信号波形の解析を高度化し，冷却中スケール剥離の定量的その場評価を可能にしている．25%Cr-20%Niステンレス鋼を大気中1173 Kにて3 h 保持して生成したスケールが冷却中にスケール破壊を生じる過程をAE測定とラマン分光法を用いた内部応力測定とで同時観測し，冷却に伴って内部応力は増大するが，α-Cr_2O_3 スケールの破壊と同時に応力緩和が生じることを明らかにしている．この測定結果から，α-Cr_2O_3スケールのヤング率とスケール／母材鋼界面の剥離に要するエネルギーを算出したところ，既報の値とほぼ一致することを確認している．

第４章では，AE法とラマン分光法の冷却中その場測定から，スケール剥離とスケール内部応力との相関，さらにこれらに及ぼす板厚の影響を検討している．25%Cr-20%Niステンレス鋼に，1173 Kの大気中での3 h の等温保持によって生じたスケールには，冷却に伴う母材鋼とスケールの膨張係数の違いから圧縮応力が発生する．0.1 mm 厚試験片では，スケール内部応力により生じる反力に母材鋼が耐えられず変形した結果，スケール内部応力が緩和されるとともに，スケール剥離量が減少することを明らかにしている．

第５章では，スケールの破壊過程と内部応力の変化に着目し，繰り返し酸化の過程で起きる異常酸化とも呼ばれる breakaway 酸化と，それに対するREの合金添加の影響を検討している．スケール剥離による応力緩和が発生する温度での応力 σ_{max} をスケール剥離に対する抵抗力の指標と定義し，25%Cr-20%Niステンレス鋼を1173 Kにて3 hおよび20 h酸化した際に生じるスケール，ならびにRE添加ステンレス鋼の1173 Kでの20 h 酸化で生じるスケールについて σ_{max} の値を明らかにしている．さらに， breakaway 酸化を生じる過程をσ_{max} に基づいて考察している．一方，REを添加したステンレス鋼に生成するα-Cr_2O_3スケールは，母材鋼への密着性と高温強度がともに大きいので高い σ_{max} を有し，その結果スケール剥離が生じにくいともに，皮膜剥離後の急速な酸化に伴う耐高温酸化性付与元素であるCr消費の増大を抑えることにより breakaway 酸化も抑制することを明らかにしている．

第６章では，本研究で得られた知見を総括している．

以上のように，本論文は高温酸化に伴うスケール剥離の過程を新規なその場測定法により明らかにするとともに，スケール破壊抑制法をも提案しており，材料工学の発展に寄与する成果である．よって本論文は博士論文として価値あるものと認める．