

## 学 位 論 文 題 名

Fe - 低 Al 合金の水蒸気含有雰囲気における  
高温酸化挙動に関する研究

## 学位論文内容の要旨

近年、省エネと炭酸ガス排出削減などエネルギーと環境問題に関連して、タービン、ジェットエンジン、塵芥焼却炉をはじめ各種工業炉はますます過酷な環境下で使用される傾向にある。この高温腐食は、酸素、窒素の他に水蒸気を含む環境であり、水蒸気が含まれる雰囲気では耐熱材料の腐食が著しく加速される現象が認められ、その機構解明と防食法の確立が求められている。

本論文では、Fe-低 Al 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、酸素-窒素、窒素またはアルゴンに酸素と水蒸気を含む雰囲気における腐食挙動を温度 1073K において、酸化動力学、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 7 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、高温腐食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。

第二章では、Fe-低 Al(3, 5, 7%)合金の、1073K,  $O_2$  中における酸化挙動、特に、内部酸化から外部  $Al_2O_3$  皮膜形成への遷移、内部酸化物の形態変化に及ぼす Al 濃度の影響、について詳細に検討した。その結果、Fe-3%Al 合金では、雰囲気側より  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeAl_2O_4$  が生成し、合金中には繊維状の  $FeAl_2O_4$  および  $Al_2O_3$  が表面に対して垂直に生成した。また、Fe-7%Al 合金では、雰囲気側より薄い  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  が順に生成し、合金中には内部酸化物は観察されない。一方、Fe-5%Al 合金には、ネットワーク状の内部酸化物が生成した部分としない部分が存在する。従って、1073K,  $O_2$  中における、内部酸化から外部酸化への遷移 Al 濃度は 5%であると結論した。

第三章では、1073K, 窒素・酸素混合雰囲気および大気中における Fe-5%Al 合金の酸化動力学と、その際生成する内部酸化物の形態について、純酸素中の結果と比較・検討した。その結果、酸化量は  $O_2$ ,  $N_2$ -20% $O_2$ , 大気の順に多くなり、窒素を含む雰囲気では、スパイク状の内部窒化物層が合金中に生成した。また、窒素を含む雰囲気中では、合金内部では、熱力学的により安定な  $Al_2O_3$  酸化物が先ず生成し、酸素分圧が低下し相対的に窒素分圧が上昇した位置で窒化物を形成することが明らかとなった。また、窒化物の形成により、皮膜/合金界面の Al 活量が低下し、保護的  $Al_2O_3$  皮膜を形成するためには、窒素含有雰囲気下ではより多くの Al が必要であることを明らかにした。

第四章では、窒素と酸素の比を 4:1 と一定にし、水蒸気量を 0~12.2vol%まで変化させた混合ガス中で、1073K における Fe-5%Al 合金の酸化挙動を調査した。水蒸気量が 4.2%以下では、酸化はゆっくりと進行するが、水蒸気量が 7.3%以上では、初期に比較的緩やかに進行する潜伏期間が認められ、酸化が激しく進行する遷移期間を経て、再び比較的緩やかに進行する定常酸化期間が観察された。また、酸化実験終了後(14.4ks)の酸化量は、12.2%の水蒸気を含む雰囲気中で酸化した試料は、水蒸気を含まない雰囲気中の約 10 倍以上となった。水蒸気を 7.3%以上含む雰囲気中で酸化した際の皮膜中には、多数の空隙(ボイド)が認められ、厚い Fe 酸化物主体の外層と FeO および  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の混合層からなる多孔質な内層が生成し、合金中にはネットワーク状の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成した。一方、内層の生成が認められなかった水蒸気量または酸化時間において、内部腐食層として、合金表面より酸化物層、酸化物窒化物混合層および酸化物層がこの順に生成し、特に最内部の内部酸化物は非常に細い針状の形態をとる。これらの内部腐食層の形態は、皮膜/合金界面の酸素分圧の上昇により、合金中への酸素供給が増加したためであると考えられる。この酸素分圧の増加は、酸化皮膜中に含まれる欠陥等を通る  $\text{H}_2\text{O}$  ガスが皮膜内方に移動する事によってもたらされる。その結果、保護性に乏しい FeO が生成し、加速的酸化が生じると結論づけた。

第五章では、水蒸気量を 12.2%と一定とし、 $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  混合ガス中における酸素量を 0~87.8%まで変化させた際の 1073K における Fe-5%Al 合金の酸化挙動を調査した。 $\text{O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  雰囲気では、水蒸気の影響は見られず、実験終了まで酸化はゆっくりと進行した。酸素分圧の低下に伴い、酸化初期の潜伏期間は短くなり、激しく酸化が進行する遷移期間が観察されるようになる。 $\text{N}_2\text{-0.9O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  雰囲気では、潜伏期間が消滅し、最大の酸化量をとることが明らかとなった。さらに酸素分圧が低下すると、遷移期間が短くなるとともに酸化量も減少した。激しく酸化が進行する遷移期間では、外層皮膜の Fe 酸化物の結晶粒界に沿って、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  皮膜直下まで縦方向に並んだ空隙が多数生成し、これは皮膜/雰囲気界面における水蒸気と Fe イオンの反応により生成した水素が皮膜中に内方拡散し、空隙中で FeO または  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を解離するために生じると考察した。これら空隙は、酸化が比較的緩やかな定常酸化へと移行した後には消滅する。また、遷移期間で部分的に生成した皮膜最外層の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、酸化が再び緩やかになる定常酸化に移行後は層状をとるようになる。なお、この  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、雰囲気中の酸素分圧に依存し、 $\text{N}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  中では殆ど生成しない。すなわち、雰囲気中の酸素は、外層表面での  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の生成と分布に影響を与え、ガスの皮膜中の拡散に必要な経路と酸化皮膜中の酸素分圧勾配を変化させ、皮膜を移動するガスの拡散挙動を変化させるためであることを明らかにした。

第六章では、水蒸気含有雰囲気における酸化挙動、すなわち、潜伏期間から遷移期間さらに定常酸化への移行に、における水蒸気と酸素それぞれの役割について考察した。まず、Fe-5%Al 合金を 1073K, 12.2vol% $\text{H}_2\text{O}$  で種々の酸素分圧下で腐食し、酸化動力学と組織形態の変化について調査した。その結果、 $\text{N}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  から  $\text{N}_2\text{-0.9O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  へ雰囲気を変化させると、酸化量が急速に増加するとともに、外層  $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$  皮膜中にはボイドが生成し、時間の経過に伴いボイドは連続した空隙に変化した。 $\text{O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  から  $\text{N}_2\text{-0.9O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  へ変化させた場合、酸化は、 $\text{N}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  の場合と比べて、緩やかであった。逆に、 $\text{N}_2\text{-0.9O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  から  $\text{N}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  または  $\text{O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  へと変化させた場合には、両者共に酸化は急激に緩やかとなる。 $\text{N}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  へ変化させた場合、

$\text{N}_2\text{-}0.9\text{O}_2\text{-}12.2\text{H}_2\text{O}$  中の酸化の際に生成した空隙を残したまま、新たに  $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$  皮膜が表面側に成長した。しかし、皮膜中に空隙は認められない。一方、 $\text{O}_2\text{-}12.2\text{H}_2\text{O}$  へ変化させた場合には、酸化物が空隙内に形成することによって、消滅することが明らかとなった。これらの結果より、雰囲気中の酸素は、外層皮膜中の解離機構の駆動力として作用すると結論された。すなわち、酸素分圧の低い雰囲気では解離反応が少なく酸化は緩やかとなるが、酸素分圧の増加に伴い解離反応がより激しく生じることによって、酸化は激しく進行する。一方、酸素分圧が高くなると、酸素ガスが皮膜中の空隙を移動して内方に移動し、皮膜中で新たな酸化物を形成することによって、ガスの拡散経路を消滅させることが確認された。

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 | 石 井 邦 宜 |

## 学 位 論 文 題 名

### Fe - 低 Al 合金の水蒸気含有雰囲気における 高温酸化挙動に関する研究

近年、省エネと炭酸ガス排出削減などエネルギーと環境問題に関連して、タービン、ジェットエンジン、塵芥焼却炉をはじめ各種工業炉はますます過酷な環境下で使用される傾向にある。この高温腐食では水蒸気による加速現象が認められ、その腐食機構の解明と防食法の確立が求められている。

本論文は、Fe-低 Al 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、酸素-窒素、窒素またはアルゴンに酸素と水蒸気を含む雰囲気における腐食挙動を温度 1073K において、酸化動力学、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ある。

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、高温腐食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。

第二章では、Fe-低 Al(3, 5, 7%)合金の、1073K,  $O_2$  中における酸化挙動、特に、内部酸化から外部  $Al_2O_3$  皮膜形成への遷移、内部酸化物の形態変化に及ぼす Al 濃度の影響、について詳細に検討した。その結果、1073K,  $O_2$  中における、内部酸化から外部酸化への遷移 Al 濃度は 5%であると結論した。

第三章では、1073K, 窒素・酸素混合雰囲気および大気中における Fe-5%Al 合金の酸化動力学と、その際生成する内部酸化物の形態について、純酸素中の結果と比較・検討した。その結果、酸化量は  $O_2$ ,  $N_2$ -20% $O_2$ , 大気の順に多くなり、窒素を含む雰囲気では、スパイク状の内部窒化物層が合金中に生成すること、窒素を含む雰囲気中では、合金内部では、 $Al_2O_3$  酸化物が先ず生成し、酸素分圧が低下し相対的に窒素分圧が上昇した位置で AlN 窒化物を形成することを明らかにしている。

第四章では、窒素と酸素の比を 4:1 と一定にし、水蒸気量を 0~12.2vol%まで変化させた混合ガス中で、1073K における Fe-5%Al 合金の酸化挙動を調査した。水蒸気量が 4.2%以下では、酸化はゆっくりと進行するが、水蒸気量が 7.3%以上では、初期に比較的緩やかに進行する潜伏期間が認められ、酸化が激しく進行する遷移期間を経て、再び比較的緩やかに進行する定常酸化期間が観察されること、および 12.2vol.%の水蒸気を含む雰囲気中で酸化した試料の腐食量は、水蒸気を含まない雰囲気中の約 10 倍以上となることを明らかにしている。水蒸気を 7.3%以上含む雰囲気中で酸化した際の皮膜は、厚い Fe 酸化物主体の外層と FeO および  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の混合層からなる多孔質な内層が生成し、合金中にはネットワーク状の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成することを報告している。これらの内部腐食層の形態は、皮膜／合金界面の酸素分圧の上昇により、合金中への酸素の供給が増加したためであるとの考え方を提案している。この酸素分圧の増加は、酸化皮膜中に含まれる欠陥等を通る  $\text{H}_2\text{O}$  ガスが皮膜内方に移動する事によってもたらされる。その結果、保護性に乏しい FeO が生成し、加速的酸化が生じると結論づけた。

第五章では、 $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-12.2 (vol.%) H}_2\text{O}$  混合ガス中における酸素量を 0~87.8%まで変化させた際の 1073K における Fe-5%Al 合金の酸化挙動を調査した。 $\text{O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  雰囲気では、水蒸気の影響は見られず、実験終了まで酸化はゆっくりと進行した。酸素分圧の低下に伴い、酸化初期の潜伏期間は短くなり、激しく酸化が進行する遷移期間が観察されるようになる。 $\text{N}_2\text{-0.9O}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  雰囲気では、潜伏期間が消滅し、最大の酸化量をとることが明らかとなった。さらに酸素分圧が低下すると酸化量は減少した。激しく酸化が進行する遷移期間では、外層皮膜の Fe 酸化物の結晶粒界に沿って、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  皮膜の直下まで縦方向に並んだ空隙が多数生成し、これは皮膜／雰囲気界面における水蒸気と Fe イオンの反応により生成した水素が皮膜中を内方に拡散し、空隙中で FeO または  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を解離するために生じると考察した。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、雰囲気中の酸素分圧に依存し、 $\text{N}_2\text{-12.2H}_2\text{O}$  中では殆ど生成しない。すなわち、雰囲気中の酸素は、外層表面での  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の生成と分布に影響を与え、ガスの皮膜中の拡散に必要な経路と酸化皮膜中の酸素分圧勾配を変化させ、皮膜を移動するガスの拡散挙動を変化させるためであることを明らかにした。

第六章では、水蒸気含有雰囲気における酸化挙動、すなわち、潜伏期間から遷移期間さらに定常酸化への移行における水蒸気と酸素それぞれの役割について考察した。その結果、雰囲気中の酸素は、外層皮膜中の解離機構の駆動力として作用すると結論している。すなわち、酸素分圧の低い雰囲気では解離反応が少なく酸化は緩やかとなるが、酸素分圧の増加に伴い解離反応がより激しく生じることによって、酸化は激しく進行する。さらに酸素分圧が高くなると、酸素ガスが皮膜中の空隙を移動して内方に移動し、皮膜中で新たな酸化物を形成することによって、ガスの拡散経路を消滅させることを確認している。

これを要するに、著者は、Fe-Al 合金の高温酸化における水蒸気の役割について新知見を得たものであり、腐食科学と界面制御工学に対して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ものと認める。