

学 位 論 文 題 名

Fe-40Al 金属間化合物箔の高温腐食に関する研究

学位論文内容の要旨

FeAl 金属間化合物は脆性であるため箔等への加工が困難であったことから、その高温・耐食性材料としての実用化が遅れていた。最近、粉末冶金と押出成形により強度と延性に優れた Fe-40at%Al の合金箔が製造された。本論文は、種々の雰囲気における Fe-40Al 箔の高温腐食挙動について研究した結果をまとめたものである。すなわち、

(1) 大気中、1073~1473K における酸化挙動

(2) 1373K ; 熱サイクル条件下での酸化挙動

(3) 973~1273K ; 0.052~9.7vol.%H₂S-H₂ における高温硫化挙動

(4) 1273K ; N₂-11.2vol.%O₂-7.4vol.%CO₂-(100,500,2000ppm)SO₂ 混合ガス雰囲気中における高温腐食挙動

(5) 予備酸化処理した Fe-40Al 箔の混合ガス雰囲気における腐食挙動、に分類される。なお、本研究では、比較材として、市販の Fe-20mass%Cr-5mass%Al 箔の高温腐食挙動についても検討した。得られた結果は以下のように要約される。

第1章は、Fe-Al 系合金の発展、耐腐食性に関する研究の進展と現状および材料の開発動向、ならびにアルミナ酸化皮膜の特徴について述べた。また、この箔の製造方法について紹介し、本研究の目的を述べた。

第2章では、Fe-40Al 箔の 1073~1473K ; 大気中における等温酸化挙動について検討した。いずれの温度でも、酸化皮膜の剥離は見られず、優れた密着性を示した。1073~1223K の温度範囲では、酸化物の主体は α -Al₂O₃ であるが、少量の θ -Al₂O₃ の生成が確認された。この温度範囲では、従って、 θ -Al₂O₃ 生成のため、酸化初期の放物線速度定数は酸化後期のそれよりも大きい。一方、1273K 以上の温度範囲では、 α -Al₂O₃ のみが生成した。1273~1373K の温度範囲では、酸化量は放物線速度則に従うが、1423K 以上になると、その酸化速度定数は酸化時間の増加に伴い低下する傾向を示した。その理由として、酸化皮膜を構成する α -Al₂O₃ の結晶粒が酸化の進行に伴い粗大化し、粒界を拡散する酸素の内向拡散流束が減少するためであることを計算により実証した。Fe-40Al 箔の放物線速度定数は、1273K 以上の温度範囲では NiAl のそれらしほほ同じであるが、1273K 以下の温度範囲では、NiAl のそれらよりも低い値を示した。放物線速度定数の温度依存性から得られた活性化エネルギーは低温側と高温側でそれぞれ 241 と 422 kJ/mol であった。

第3章では、Fe-40Al 箔の高温酸化挙動に対する熱サイクルの影響について検討した。Fe-40Al 箔の酸化動力学曲線は全酸化時間に亘って放物線則に従う。これに対して、比較材の Fe-20Cr-5Al の酸化は二段階に進行し、初期に大きな放物

線速度定数を示し、約 100ks 以降、速度定数は低下した。Fe-40Al 箔の酸化皮膜にはクラックが形成したが、その部位に酸化物が新しく形成しており、急激な母材の酸化を抑制していることが分かった。一方、Fe-20Cr-5Al の酸化皮膜には、クラックは観察されなかった。酸化実験 (907.2ks) 後、Fe-40Al 母材の Al 量 (at%) は 40 から 38 に低下したが、Fe-20Cr-5Al では 10 から 1.2 に大幅に低下した。Fe-40Al 箔では、熱サイクルによって基材がクリープ変形し、63 サイクル後、約 6% の歪み (伸び) が発生した。結果として、酸化皮膜中のクラックは引張的な特徴を呈している。

第 4 章では、Fe-40Al 箔の 1273K ; N_2 -11.2vol.% O_2 -7.4vol.% CO_2 -(100,500 2000ppm) SO_2 混合ガス雰囲気における腐食挙動について検討した。Fe-40Al 箔は、3.6ks までの酸化初期の段階では、いずれの SO_2 濃度においても、 θ - Al_2O_3 と α - Al_2O_3 が検出され、腐食量は急激に増加し、 SO_2 濃度が高いほど大きい腐食量を示した。酸化の進行に伴い、 α - Al_2O_3 のみの生成に移行し、酸化は放物線則に従った。その放物線速度定数は $5.5 \times 10^{-12} \sim 7.2 \times 10^{-12} \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ であり、 SO_2 濃度には殆ど依存しないことが明らかとなった。Fe-40Al 箔では、スケールの剥離が観察され、剥離した部分から硫黄が検出された。剥離はこの硫黄によるものと考えられる。一方、Fe-20Cr-5Al 箔では、皮膜の剥離は観察されなかったが、ノジュール状の酸化物が観察された。

第 5 章では、Fe-40Al 箔に形成した酸化皮膜の混合ガス雰囲気における剥離を抑制する目的で、予備酸化処理の効果について検討した。その結果、14.4ks 以上予備酸化した試料は N_2 -11.2% O_2 -7.4% CO_2 -500ppm SO_2 混合雰囲気においても優れた耐食性を示し、酸化皮膜の剥離は観察されなかった。しかし、短時間の予備酸化処理では、母材に含まれている介在物 (α - Al_2O_3 粒子) の部分に保護的な酸化皮膜が形成されないため、 SO_2 含有雰囲気における酸化では、皮膜の局部的剥離が生じた。

第 6 章では、Fe-40Al 箔の高温硫化挙動について検討した。その結果、Fe-40Al 箔は 1073K まで優れた耐硫化性を有し、1173K 以上になると徐々に硫化が進行するようになる。なお、0.052% H_2S の場合、1273K まで良好な耐硫化性を呈している。1073K までの温度では、 H_2S - H_2 ガス中に含まれている酸素、水分などの不純物ガスによって Al_2O_3 が生成し、それが保護皮膜として作用する結果、箔の硫化が抑制されたものと考えられる。1173K 以上の温度域では、しかしながら、雰囲気の H_2S ガスによって Al_2O_3 皮膜が破壊され、硫化反応が進行したものと考えられる。これに対して、Fe-20Cr-5Al 箔は 973K から硫化が進行し、温度の上昇および H_2S 濃度の増大とともに急激に増加した。

第 7 章は、本研究で得られた重要な成果について、まとめている。

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

学 位 論 文 題 名

Fe-40Al 金属間化合物箔の高温腐食に関する研究

近年、内燃機関等の排ガスをより効率的に浄化するため、既存の Fe-20Cr-5Al 合金箔を代替する新しい耐熱・耐腐食性材料の開発が望まれている。FeAl 金属間化合物は脆性であるため箔等への加工が困難であったことからその高温・耐食性材料としての実用化が遅れていたが、最近、粉末冶金と押出成形により強度と延性に優れた Fe-40at%Al の合金箔が製造された。

本論文は、種々の雰囲気における Fe-40Al 箔の高温腐食挙動について研究した結果をまとめたものである。すなわち、

(1) 大気中、1073~1473K における酸化挙動

(2) 1373K ; 熱サイクル条件下での酸化挙動

(3) 973~1273K ; 0.052~9.7vol.%H₂S-H₂ における高温硫化挙動

(4) 1273K ; N₂-11.2vol.%O₂-7.4vol.%CO₂-(100, 500, 2000ppm)SO₂ 混合ガス雰囲気中における高温腐食挙動

(5) 予備酸化処理した Fe-40Al 箔の混合ガス雰囲気における腐食挙動、

なお、本研究では、比較材として、市販の Fe-20mass%Cr-5mass% Al 箔の高温腐食挙動についても検討している。得られた成果は以下のように要約される。

第 1 章は、Fe-Al 系合金の発展、耐腐食性に関する研究の進展と現状および材料の開発動向、ならびにアルミナ酸化皮膜の特徴について述べた。また、この箔の製造方法について紹介し、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、Fe-40Al 箔の 1073~1473K ; 大気中における等温酸化挙動について検討した。いずれの温度でも、酸化皮膜の剥離は見られず、優れた密着性を示した。1073~1223K の温度範囲では、酸化物の主体は α -Al₂O₃ であるが、少量の θ -Al₂O₃ の生成が確認された。この温度範囲では、従って、 θ -Al₂O₃ 生成のため、酸化初期の放物線速度定数は酸化後期のそれよりも大きい。一方、1273K 以上の温度範囲では、 α -Al₂O₃ のみが生成した。1273~1373K の温度範囲では、酸化量は放物線速度則に従うが、1423K 以上になると、その酸化速度定数は酸化時間の増加に伴い低下する傾向を示した。その理由として、酸化皮膜を構成する α -Al₂O₃ の結晶粒が酸化の進行に伴い粗大化し、粒界を拡散する酸素の内向拡散流束が減少するためであることを計算により実証した。Fe-40Al 箔の放物線速度定数は、1273K 以上の温度範囲では NiAl のそれらはほぼ同じであるが、1273K 以下の温度範囲では、NiAl のそれらよりも低い値を示した。放物線速度定数の温度依存性から得られた活性化エネルギーは低温側と高温側でそれぞれ 241 と 422 kJ/mol であった。

第3章では、Fe-40Al 箔の高温酸化挙動に対する熱サイクルの影響について検討した。Fe-40Al 箔の酸化動力学曲線は全酸化時間に亘って放物線則に従う。これに対して、比較材の Fe-20Cr-5Al の酸化は二段階に進行し、初期に大きな放物線速度定数を示し、約 100ks 以降、速度定数は低下した。Fe-40Al 箔の酸化物皮膜にはクラックが形成したが、その部位に酸化物が新しく形成しており、急激な母材の酸化を抑制していることが分かった。一方、Fe-20Cr-5Al の酸化皮膜には、クラックは観察されなかった。酸化実験 (907.2ks) 後、Fe-40Al 母材の Al 量 (at%) は 40 から 38 に低下したが、Fe-20Cr-5Al では 10 から 1.2 に大幅に低下した。Fe-40Al 箔では、熱サイクルによって基材がクリープ変形し、63 サイクル後、約 6% の歪み (伸び) が発生した。結果として、酸化皮膜中のクラックは引張的な特徴を呈している。

第4章では、Fe-40Al 箔の 1273K ; N_2 -11.2vol.% O_2 -7.4vol.% CO_2 -(100,500 2000ppm) SO_2 混合ガス雰囲気における腐食挙動について検討した。Fe-40Al 箔は、3.6ks までの酸化初期の段階では、いずれの SO_2 濃度においても、 θ - Al_2O_3 と α - Al_2O_3 が検出され、腐食量は急激に増加し、 SO_2 濃度が高いほど大きい腐食量を示した。酸化の進行に伴い、 α - Al_2O_3 のみの生成に移行し、酸化は放物線則に従った。その放物線速度定数は $5.5 \times 10^{-12} \sim 7.2 \times 10^{-12} \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ であり、 SO_2 濃度には殆ど依存しないことが明らかとなった。Fe-40Al 箔では、スケールの剥離が観察され、剥離した部分から硫黄が検出された。剥離はこの硫黄によるものと考えられる。一方、Fe-20Cr-5Al 箔では、皮膜の剥離は観察されなかったが、ノジュール状の酸化物が観察された。

第5章では、Fe-40Al 箔に形成した酸化皮膜の混合ガス雰囲気における剥離を抑制する目的で、予備酸化処理の効果について検討した。その結果、14.4ks 以上予備酸化した試料は N_2 -11.2% O_2 -7.4% CO_2 -500ppm SO_2 混合雰囲気においても優れた耐食性を示し、酸化皮膜の剥離は観察されなかった。しかし、短時間の予備酸化処理では、母材に含まれている介在物 (α - Al_2O_3 粒子) の部分に保護的な酸化物皮膜が形成されないため、 SO_2 含有雰囲気における酸化では、皮膜の局部的剥離が生じた。

第6章では、Fe-40Al 箔の高温硫化挙動について検討した。その結果、Fe-40Al 箔は 1073K まで優れた耐硫化性を有し、1173K 以上になると徐々に硫化が進行するようになる。なお、0.052% H_2S の場合、1273K まで良好な耐硫化性を呈している。1073K までの温度では、 H_2S - H_2 ガス中に含まれている酸素、水分などの不純物ガスによって Al_2O_3 が生成し、それが保護皮膜として作用する結果、箔の硫化が抑制されたものと考えられる。1173K 以上の温度域では、しかしながら、雰囲気の H_2S ガスによって Al_2O_3 皮膜が破壊され、硫化反応が進行したのと考えられる。これに対して、Fe-20Cr-5Al 箔は 973K から硫化が進行し、温度の上昇および H_2S 濃度の増大とともに急激に増加した。

第7章は、本研究で得られた重要な成果について、まとめている。

これを要するに、著者は Fe-40Al 合金箔は優れた耐高温腐食性を有することを明らかにし、各種内燃機関への応用の可能性を指摘したものであり、材料工学と界面制御工学に対する貢献が大なるものがある。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。