

高温酸化アルミナ皮膜の相変態挙動に関する研究

学位論文内容の要旨

耐熱合金および耐酸化コーティングの耐酸化性は、高温酸化雰囲気中で表面に形成する Al_2O_3 皮膜により与えられる。 Al_2O_3 皮膜は、酸化の初期に、 γ や θ - Al_2O_3 等の準安定 Al_2O_3 が生成し、最終的に安定相である α - Al_2O_3 へと相変態する。準安定 Al_2O_3 の成長速度は α - Al_2O_3 よりも 2 桁以上も速く、また一般に、900 °C 以下の温度では θ から α - Al_2O_3 への相変態はきわめて長時間を要することが知られている。

本研究では、 Al_2O_3 皮膜形成耐熱材料のさらなる耐酸化性向上を目指して、 Al_2O_3 の相変態を促進させることに注目した。そこで、準安定 Al_2O_3 を形成させずに初期より α - Al_2O_3 を形成させる手法を検討するとともに、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。

本論文は全 6 章から構成される。

第 1 章は緒論であり、 Al_2O_3 の相変態を促進させるために従来行われてきた研究を解説し、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、Fe-低 Al 合金の高温酸化挙動に及ぼす Cr および Ti 添加の影響に関して、合金上に形成する酸化皮膜とその成長速度に及ぼすこれら添加元素の影響について検討した。その結果、900 °C、大気中において Fe-10at.%Al 合金への Cr 添加量の増加により、表面に形成する酸化皮膜は Fe-rich な酸化物から Al_2O_3 へと変化し、 Al_2O_3 が形成するクリティカルな Cr 濃度は 5at.% であることを明らかにした。また、Fe-10at.%Al-5at.%Cr 合金へ Ti を添加すると、初期酸化量が急激に低下して、生成した Al_2O_3 皮膜は極めて薄くなったことから、Ti 添加により α - Al_2O_3 への相変態が促進した可能性が示唆された。

第 3 章では、各種元素が Al_2O_3 の相変態に与える影響を検討する目的で、母材として相変態が極めて遅いとされる高 Al 合金の β -FeAl 合金を用い、それをあらかじめ予備酸化し、表面に θ - Al_2O_3 皮膜を形成させた試料を用いて、その表面に種々の金属コーティングを施し、これらコーティング金属が Al_2O_3 の相変態挙動に与える影響を調査した。その結果、Ti, Cr または Fe をコーティングすると、 α - Al_2O_3 への相変態が著しく促進されることが明らかになった。加えて、相変態の速度は、Ti または Cr と比較して、Fe コーティングでより速いことがわかった。一方、Ni コーティング材では、 θ - Al_2O_3 を主体とする Al_2O_3 皮膜が長時間残存し、顕著な影響は認められなかった。Ti, Cr または Fe が、 Al_2O_3 の相変態を促進したメカニズムとして、これらコーティング金属が酸化されて形成したコランダム型の Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 が α - Al_2O_3 の核生成サイトとなり、皮膜の表面側から Al_2O_3 の相変態を促進したと提案した。

第 4 章では、種々の金属を β -FeAl 合金に直接コーティングすることにより、900 °C において準安定 Al_2O_3 を生成させずに酸化初期より直接 α - Al_2O_3 を形成する手法を検討した。その結果、Ti, Fe または Cr をコーティングすることにより、酸化の初期より α - Al_2O_3 皮膜が形成することがわかっ

た。Fe コーティング材では、コランダム型構造を有する酸化物 Fe_2O_3 が表面に形成し、 Fe_2O_3 から $\alpha-Al_2O_3$ が析出する機構を、Cr コーティング材では、 $(Cr, Al)_2O_3$ から $(Al, Cr)_2O_3$ へと皮膜中の Al/Cr 比率が変化することにより、準安定 Al_2O_3 の形成を経ずに、直接 $\alpha-Al_2O_3$ が生成する機構を提案した。一方、Ni または Al コーティングは、 $\alpha-Al_2O_3$ への相変態挙動に影響を与えないことが明らかとなった。

第 5 章では、高温酸化により生成する Al_2O_3 皮膜の相変態挙動に及ぼす Ni および Fe の影響をより詳細に検討するため、基材からの Fe および Ni の影響を取り除く目的で、Pt を基材とした Pt-50Al 単相合金を用い、表面に Ni および Fe コーティングを施した際の Al_2O_3 皮膜の相変態挙動を調査した。PtAl 合金を 900 °C で酸化すると、10hr 酸化後に $\theta-Al_2O_3$ を主体とする Al_2O_3 皮膜が形成するが、長時間、100hr 酸化後の断面からは、皮膜/合金界面で $\alpha-Al_2O_3$ の生成が認められた。一方、Ni コーティング材では 1000hr 酸化後に皮膜/合金界面に $\alpha-Al_2O_3$ の生成が認められ、相変態開始までに無コーティング材よりも時間がかかること、すなわち Ni は $\alpha-Al_2O_3$ への相変態を遅延することが明らかとなった。これら結果より、Ni コーティング材では、皮膜が十分に成長し、皮膜中の Ni 濃度が相対的に十分低下した後、皮膜/合金界面から相変態が開始したことが示唆された。Ni が $\alpha-Al_2O_3$ への相変態を遅延させる理由として、Ni コーティングにより形成する $NiAl_2O_4$ (スピネル型) と $\theta-Al_2O_3$ (モノクリニック型) の結晶構造の類似性から、 $NiAl_2O_4$ の生成または Ni の $\theta-Al_2O_3$ 中への固溶により、 $\theta-Al_2O_3$ の安定性が増加した可能性を指摘した。

Fe コーティング材では、前章の結果と同様に初期より $\alpha-Al_2O_3$ が形成し、準安定 Al_2O_3 の生成は全く認められなかったことから、前章と同一の機構により $\alpha-Al_2O_3$ が直接初期より生成したと言える。これらのことから、 $\alpha-Al_2O_3$ への相変態は合金基材に関わらず、コーティングする元素により支配されることが明らかとなった。

一方、Fe コーティング材に初期より生成した $\alpha-Al_2O_3$ の成長速度は、無コーティング材よりも速くなった。100hr 酸化後に無コーティング材および Fe コーティング材に形成した $\alpha-Al_2O_3$ 皮膜を構成する結晶粒径の比較から、Fe コーティング材では約 160nm と、無コーティング材の粒径 (1 μ m) よりも小さく、 $\alpha-Al_2O_3$ 皮膜の成長は主にアニオンの粒界拡散によって支配されることから、 Al_2O_3 の結晶粒径がより小さい Fe コーティング材では、O の内方拡散経路が多数存在して、無コーティング材と比較して皮膜の成長速度が速くなったと推定した。

これらのことから、Fe コーティングにより、初期より $\alpha-Al_2O_3$ を生成することは可能となったが、生成した $\alpha-Al_2O_3$ の成長速度が速いことが課題として明らかとなった。

第 6 章は、本論文の総括である。

学位論文審査の要旨

主査	准教授	林	重成
副査	教授	鶴飼	重治
副査	教授	黒川	一哉
副査	准教授	坂口	紀史

学位論文題名

高温酸化アルミナ皮膜の相変態挙動に関する研究

高温熱変換機器等に使用される耐熱合金の高温耐酸化性は、表面に形成する保護的アルミナスケールにより確保されている。保護性アルミナスケールには、ガンマ、シータ相等の準安定相とアルファ相と呼ばれる安定相が存在し、準安定相の成長速度は、安定相と比較して極めて速い。一般に、アルミナを形成する耐熱合金を高温酸化した際には、先ず準安定アルミナが形成し、その後、アルファアルミナへと相変態する。この相変態の開始および終了には、1100℃以下の比較的低温域では長時間を要すること、また、耐酸化性向上を目的とした合金中の高Al濃度化やスケールの耐はく離性向上を目的としたZr, Hf等の活性元素添加により、さらに長時間側へとシフトすることが報告されている。すなわちこれら従来の耐酸化性向上手法は、アルミナスケールの成長速度を増加させ、逆に耐酸化性を低下させてしまうということが、保護性アルミナを用いる場合の問題の一つとなっていた。

本論文は、相変態が生じないとされる900℃以下の低温で、高Al組成を有するFe-50Al合金上に形成するアルミナスケールの相変態を促進させること、およびその促進メカニズムを明らかにすることを目的として研究したもので、以下の成果が得られている。

(1) 50nm厚さのFe, Cr金属をFe-Al合金上へコーティングすることにより、準安定相の生成を完全に阻止し、初期よりアルファ相を形成させるための手法を提案した。これにより熱変換機器等に用いられる保護的アルミナスケール生成耐熱合金の著しい寿命向上が期待できることから、工学的に極めて価値のある結果である。

(2) 種々の金属元素コーティング法を用いて、Fe-Al合金上に短時間の高温酸化で形成するアルミナスケールの相変態挙動を詳細に観察することにより、アルファアルミナと同一結晶構造(コランダム構造)の酸化物を形成する元素をコーティングした際には、それらの酸化物層中からアルファアルミナ相が析出し、準安定相からの相変態を経ることなくアルファアルミナ相が形成すること発見し、これを相変態メカニズムとして提案した。

(3) また、初期に準安定相が形成した場合でも、準安定相アルミナ上に、コランダム構造の酸化物形成元素をコーティングすることにより、このコランダム構造の酸化物がアルファアルミナの核生成サイトとなり、相変態が早期に開始すること、またその際の相変態の進行速度は、コーティングした元素により異なり、Feの場合に最大となることを発見した。

これら(2)(3)は、これまで学術的にも不明な点が多く残されていたアルミナの相変態挙動メカニズム解明のためのブレークスルーとなりうることで、また、本研究で用いた方法は、合金母材中に含まれる元素の相変態におよぼす影響を調査する際の簡便な手法にもなりうることから、高温酸化分野の進展に貢献するものとして高く評価できる。

これらを要するに、著者は、産業的に重要であるアルミナスケールの相変態の促進法を新たに提案し、これまでの問題点を解決する手段を提供するとともに、一連の研究を通じて高温酸化アルミナスケールの相変態メ

カニズムに関する新たな知見を得たものであり、工学的かつ学術的な進歩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ものと認める。