

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Fe-Cr-Al合金上への保護性アルミナ皮膜形成機構
Title(English)	
著者(和文)	米田鈴枝
Author(English)	Suzue Yoneda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10444号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 重成,竹山 雅夫,西方 篤,林 幸,上田 光敏,鷓飼 重治
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10444号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	材料工学	専攻	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested	（ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	米田鈴枝		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	林 重成 准教授
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Fe-Cr-Al 合金上への保護性アルミナ皮膜形成機構」と題し、全 7 章から構成される。

第 1 章「緒論」では、 Al_2O_3 皮膜形成合金の重要性と合金上への Al_2O_3 皮膜形成に関する問題点をまとめた。耐熱合金に要求される高温機械的特性と耐酸化性の両立のために、 Al_2O_3 皮膜形成に必要な臨界 Al 濃度を低減することの重要性について述べ、Cr による臨界 Al 濃度低減効果に関する先行研究についてまとめ、提案されている Cr の効果についての実験的検証の必要性を述べると共に、その検証が困難であった理由について説明し、それを解決する手法として放射光と二次元検出器を用いた in-situ 高温 X 線回折実験が有効であると提案し、本研究の意義と目的を述べた。

第 2 章「Fe-Cr-Al 合金の初期酸化挙動」では、in-situ 高温 X 線回折実験による大気中、1000°C までの昇温中および等温酸化中の初期酸化物の構造変化と TEM による組織観察から、Fe-Cr-Al 合金の初期酸化挙動を検討し、昇温後に Al_2O_3 皮膜が形成した高 Cr 合金においても昇温中に Al は内部酸化されることを確認し、Cr 添加による臨界 Al 濃度の低減効果は、従来のモデルでは説明できないことを述べた。また、高 Al 濃度のアモルファス酸化物層が形成することを発見し、この層が低温域にて保護性を発揮する可能性を述べた。第 5 章で取得した Fe-Cr-Al 三元系合金中の相互拡散係数を用いて、合金表面への Al の拡散フラックスを計算し、Cr のクロスタム効果による Al の外方拡散フラックスの増加が、Al の内部酸化物の体積率を増加させることを明らかにし、これが Cr の添加により Al_2O_3 皮膜の形成が促進される機構であることを提案した。

第 3 章「高 Al アモルファス酸化層の耐酸化性とそれにおよぼす Cr の影響」では、高 Al アモルファス酸化層の大気中、650°C における耐酸化性を検討し、高 Al アモルファス酸化層は保護性酸化皮膜として機能すること、またそのブレイクアウェイ開始時間は、Cr 添加により長時間側へ移行することを明らかにした。皮膜/合金界面における Al の消費と供給に関する拡散フラックスの収支を計算して、650°C においても、Al の外方拡散フラックスが Cr のクロスタム効果により増加することを確認し、高 Al アモルファス酸化層が Cr 添加により長時間維持される理由を明らかにした。

第 4 章「昇温過程における遷移酸化物形成から保護性 Al_2O_3 皮膜への遷移挙動におよぼす Cr と Al の影響」では、連続 Al_2O_3 皮膜への遷移挙動を検討し、低 Al 合金では、アモルファス構造の Al 内部酸化物が形成した後、それが昇温中に結晶化および横方向に成長することにより連続 Al_2O_3 皮膜が形成するが、高 Al 合金では外層遷移酸化物側から高 Al アモルファス酸化層の結晶化が生じ、Fe や Cr を含む連続 Al_2O_3 皮膜が形成することを明らかにした。低 Al 合金では、Cr 添加による Al 内部酸化物の体積率の増加が、内部酸化物から外層 Al_2O_3 皮膜形成への遷移を促進するが、高 Al アモルファス酸化層が直接 Al_2O_3 へと遷移する高 Al 合金では、Cr の効果は顕著には認められないことを明らかにした。

第 5 章「Fe-Cr-Al 合金の相互拡散係数と Al の相互拡散フラックスにおよぼす Cr の影響」では、Fe-Cr-Al 三元系の相互拡散係数を実験にて取得し、主係数 $\bar{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Fe}}$ は $\bar{D}_{\text{CrCr}}^{\text{Fe}}$ と比較して最大で 6 倍大きいこと、また、いずれの主係数も合金 Cr 濃度の増加に伴い低下することを明らかにした。さらに、いずれの温度でも交差係数 $\bar{D}_{\text{AlCr}}^{\text{Fe}}$ は正の値であり、主係数 $\bar{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Fe}}$ と比較して 1 桁小さいことが明らかにした。また、これらの拡散係数を用いて、Al の相互拡散フラックスを評価し、Cr のクロスタム効果により、Al の拡散フラックスが最大で 1.6 倍増加することを明らかにした。

第 6 章「Fe-Cr-Al 合金上への連続 Al_2O_3 皮膜の形成と成長の関係」では、初期酸化挙動が長時間の Al_2O_3 皮膜の成長速度に及ぼす影響を検討し、 Al_2O_3 皮膜の成長は、高 Cr かつ低 Al 合金ほど速く、低 Cr かつ高 Al 合金ほど遅くなることを明らかにした。高 Cr 合金で酸化速度が速くなる理由は、結晶粒径が低 Cr 合金と比較して小さくなるためであり、それを内部 Al_2O_3 の核生成頻度の増加により説明した。 Al_2O_3 の成長速度は主として Al_2O_3 皮膜の組織に依存する一方で、組織のみでは説明できない他の要因が存在することを認め、今後の課題として、粒界拡散係数や皮膜/合金界面の酸素ポテンシャルに関する検討が必要であると提案した。

第 7 章「総括」では、本研究で得られた知見を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	材料工学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	米田鈴枝		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	林 重成	准教授
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Decreasing the critical Al content for external Al_2O_3 scale formation is one of the most important issues for Al_2O_3 scale forming alloys because higher Al content is usually detrimental for the mechanical properties of the alloys. Cr addition to binary M-Al (M=Fe, Ni, Co) is known to decrease the critical Al content and this beneficial effect of Cr is explained by decrease in oxygen partial pressure at the alloy surface by an initial Cr_2O_3 scale formation in several previous studies. However, this mechanism has not been assessed experimentally. In this study, the initial oxidation behavior of Fe-Cr-Al was investigated by in-situ high-temperature X-ray diffraction by means of synchrotron radiation and the effect of Cr on promoting Al_2O_3 scale formation on the alloys with low Al content was clarified.

From in-situ X-ray diffraction measurements, Al_2O_3 scale was formed on the alloy with low Cr, which clearly indicated that Cr_2O_3 scale formation is not necessary criterion for external Al_2O_3 scale formation. At very initial stage of oxidation, An Al-rich amorphous oxide layer was found to form below the transient $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ and this amorphous layer provides oxidation resistance during heating. Cr improved the long-term oxidation performance of this amorphous layer. On the alloy with low Al, internal Al_2O_3 was developed in the alloys regardless of alloy Cr content and the volume fraction of internal Al_2O_3 increased with increasing alloy Cr content. This increase in volume fraction of internal Al_2O_3 accelerated the transition from internal to external Al_2O_3 scale formation. From these results, it was proposed that Cr beneficial effects are attributed by enhanced Al diffusion due to the cross-term effect of Cr in Fe-Cr-Al system. Additionally, it was found that initial formation behavior of external Al_2O_3 scale affect the growth of Al_2O_3 scale during long-term oxidation.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).