

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	米田鈴枝	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	林 重成	准教授	上田光敏	准教授
	審査員	竹山雅夫	教授	鵜飼重治	教授
		西方 篤	教授		
林 幸		准教授			

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

<p>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章から構成されている。</p> <p>第1章「緒論」では、<math>Al_2O_3</math>皮膜形成合金の重要性と合金上への<math>Al_2O_3</math>皮膜形成に関する問題点をまとめている。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、<math>Al_2O_3</math>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ている。</p> <p>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 <math>Al_2O_3</math> 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ている。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ている。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 のクロスターム効果による 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 添加による <math>Al_2O_3</math> 皮膜形成の促進機構であることを提案している。</p> <p>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ている。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 のクロスター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ている。</p> <p>第4章「昇温過程における遷移酸化物形成から保護性 <math>Al_2O_3</math> 皮膜への遷移挙動におよぼす Cr と Al の影響」では、連続 <math>Al_2O_3</math> 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 <math>Al_2O_3</math> 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 <math>Al_2O_3</math> 皮膜が形成することを明らかにしている。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 <math>Al_2O_3</math> 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 <math>Al_2O_3</math> 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ている。</p> <p>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 <math>\bar{D}_{AlAl}^{Fe}</math> は <math>\bar{D}_{CrCr}^{Fe}</math> 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ている。さらに、いずれの温度でも交差係数 <math>\bar{D}_{AlCr}^{Fe}</math> は正の値であり、主係数 <math>\bar{D}_{AlAl}^{Fe}</math> と比較して 1 桁小さいことが明らかにしている。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 のクロスターム効果により、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ている。</p> <p>第6章「Fe-Cr-Al 合金上への連続 <math>Al_2O_3</math> 皮膜の形成と成長の関係」では、初期酸化挙動が長時間の <math>Al_2O_3</math> 皮膜の成長速度に及ぼす影響を検討し、<math>Al_2O_3</math> 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ている。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 <math>Al_2O_3</math> の核生成頻度の増加により説明している。<math>Al_2O_3</math> の成長速度は主として <math>Al_2O_3</math> 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ている。</p> <p>第7章「総括」では、本研究で得られた知見を総括している。</p> <p>以上を要するに、本論文は <math>Al_2O_3</math> 皮膜形成合金の臨界 Al 濃度低減効果を有する合金中の Cr の影響について検討し、保護性高 Al アモルファス酸化層の形成を発見すると共に、Cr のクロスタームによる Al の供給量の増加を主たる要因とする新たな機構を提案したものであり、工学並びに工業上に貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値のあるものと認められる。</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------