

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Effects of Non-stoichiometry and Microstructure on Thermal Diffusivities/Effusivities of Iron Oxide Scales Thermally Grown on Iron Substrates
著者(和文)	楊 源儒
Author(English)	Yuanru Yang
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11288号, 授与年月日:2019年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:須佐 匡裕,林 幸,中村 吉男,史 蹟,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11288号, Conferred date:2019/9/20, 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	Yang Yuanru	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	須佐 匡裕	教授	上田 光敏	准教授
	審査員	林 幸	准教授		
		中村 吉男	教授		
		史 蹟	教授		

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Effects of Non-stoichiometry and Microstructure on Thermal Diffusivities/Effusivities of Iron Oxide Scales Thermally Grown on Iron Substrates (鉄基板上に熱的に成長させた鉄酸化スケールの熱拡散率/熱浸透率に及ぼす不定比性と微細構造の影響)」と題し、7章より構成されている。

Chapter 1 「Introduction」では、鋼の熱間圧延後の水冷却工程において、鋼表面に不均一に生成した鉄酸化スケール(以下、スケール)が鋼の不均一冷却を引き起こし、表面疵などの製品欠陥の原因となることを紹介し、この解決のために水冷却工程のシミュレーションが行われているが、その入力データとして、スケールの熱拡散率などのより正確な熱物性値が必要とされているとの現状を述べている。さらに、既往の研究を概観して、(a)  $Fe_{1-x}O$  スケールの熱拡散率は報告されてはいるものの、測定中に非平衡の  $Fe_{1-x}O$  の変態で生成する  $Fe$  と  $Fe_3O_4$  の影響を受けている可能性があること、さらに(b)  $Fe_{1-x}O$  の不定比性による影響や(c)結晶粒界等の微細構造の影響についても明らかにされていないなどの問題点を指摘した上で、(a)~(c)の観点を考慮した熱物性測定が重要であると強調し、本研究の意義と目的を述べている。

Chapter 2 「Establishment of Measurement Technique of Thermal Diffusivity for Oxide Scale by Electrical-optical Hybrid Pulse-heating Method」では、 $Fe_{1-x}O$  スケールの熱拡散率測定を変態の影響を受けずに行うために、光-通電ハイブリッドパルス急速加熱法をレーザフラッシュ法に適用することを提案している。純度 99.99mass%、厚さ 0.5 mm の  $Fe$  基板を 1123 K においてアルゴン-水素-水蒸気混合気流中で熱酸化して、厚さ 20~90  $\mu m$  の  $Fe_{1-x}O$  を有する試料を作製し、全圧  $2 \times 10^{-4}$  Pa において鉄基板を通電加熱して、約 300 ms で試料温度を 700~940 K まで上昇させ、その後約 200 ms 間等温保持してレーザフラッシュ測定を行っている。この測定サイクルが 1 回の場合には、 $Fe_{1-x}O$  の変態は起こらないことを確認した上で、スケール厚さ 90  $\mu m$  の試料の 932 K の見かけの熱拡散率より、ISO18555 で定められた解析法を用いて  $Fe_{1-x}O$  スケールの熱拡散率を  $5.27 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$  と算出している。この値は文献値と比較して妥当であることから、本急速加熱法の適用が  $Fe_{1-x}O$  スケールの熱拡散率の測定に有効であると述べている。

Chapter 3 「Measurement of Thermal Diffusivity of  $Fe_{1-x}O$  Scale by Electrical-optical Hybrid Pulse-heating Method as a Function of Temperature」では、Chapter 2 で提案した方法を用いて、 $Fe_{1-x}O$  スケールの熱拡散率を室温および 600~1000 K において測定している。 $Fe_{1-x}O$  スケールの厚さは約 50  $\mu m$  であり、この試料は、純度 99.99mass%、厚さ 0.5 mm の  $Fe$  基板を 1123 K において大気酸化後に、外層の  $Fe_2O_3$  相と  $Fe_3O_4$  相をサンドブラストにより除去して作製している。 $Fe_{1-x}O$  作製の酸化条件より、このスケールは  $Fe_{0.92}O$  であると推定し、その格子定数と熱膨張率を考慮して密度を決定するとともに、測定された試料の見かけの熱拡散率から  $Fe_{1-x}O$  スケールの熱拡散率を求めている。その結果、 $Fe_{0.92}O$  スケールの熱拡散率は約  $5 \times 10^{-7} m^2 s^{-1}$  であり、顕著な温度依存性はないと報告している。

Chapter 4 「Distribution of  $x$  in  $Fe_{1-x}O$  Scale and the Relationship between  $x$  Value and Thermal Effusivity of  $Fe_{1-x}O$ 」では、パルス光加熱サーモフレクタンス法により  $Fe_{1-x}O$  スケールの熱浸透率を測定し、その値と不定比性との相関を調査している。 $Fe_{1-x}O$  スケールは、純度 99.99mass% の  $Fe$  基板を 1123 K において大気酸化した後、研磨して厚さ約 70  $\mu m$  に調整し、熱浸透率をその表面から直径約 40  $\mu m$ 、熱拡散距離 0.3  $\mu m$  の領域で室温にて測定するとともに、 $x$  の値を X 線回折により決定している。さらにスケールを一定厚さ除去して厚さ約 55  $\mu m$  および 40  $\mu m$  の  $Fe_{1-x}O$  スケールを作製し、上記の測定を繰り返す。

返している。スケールは表面付近では  $\text{Fe}_{0.91}\text{O}$  であり、その熱浸透率は  $2.55 \text{ kJm}^{-2}\text{s}^{-0.5}\text{K}^{-1}$  であるが、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{Fe}$  界面に近づくにつれて、 $x$  の値は 0.09 から 0.06 程度まで低下すること、また熱浸透率は  $2.65 \text{ kJm}^{-2}\text{s}^{-0.5}\text{K}^{-1}$  程度まで上昇することを見出し、不定比性と熱浸透率の間には相関があることを報告している。

Chapter 5 「Relationship between Microstructure and Thermal Effusivities of Iron Oxides」では、スケールおよび酸化鉄の微細構造と熱浸透率の関係を調査している。試料としては、(a)大粒径の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  スケール (Chapter 2 の試料)、(b)柱状の  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  スケール (Chapter 4 の試料)、(c)純度 99.99mass% の Fe 基板を 823 K、アルゴン-水素-水蒸気混合気流中で酸化して作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  スケール、(d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  焼結体、(e)純度 99.99mass% の Fe 基板を 1123 K で大気酸化して作製した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  スケールおよび (f)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  焼結体を用い、それらの熱浸透率を室温においてパルス光加熱サーモリフレクタンス法により測定している。熱浸透率の値は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が  $7.0\sim 7.9 \text{ kJm}^{-2}\text{s}^{-0.5}\text{K}^{-1}$  で最も高く、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  が  $2.65\sim 2.75 \text{ kJm}^{-2}\text{s}^{-0.5}\text{K}^{-1}$  で最も低いことを明らかにし、破断面観察結果と合わせて、測定領域内に粒界の数が多いほど、熱浸透率は減少し、その減少率は 4~13%であると報告している。

Chapter 6 「Effects of Non-stoichiometry and Microstructure on Thermal Diffusivities of Iron Oxide Scales」では、Chapter 5 と 6 で測定した熱浸透率を熱拡散率に変換し、Chapter 2 と 3 で測定した値と比較し、スケールの熱拡散率に対する不定比性と微細構造の影響を調査している。室温の熱拡散率の比較から、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  スケールの熱拡散率は、不定比性よりも粒界の影響を強く受けることを明らかにしている。また、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  スケールと  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$  の熱拡散率を比較することにより、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  スケールの熱拡散率は他の酸化物よりも約 1 桁小さいこと、さらに温度依存性が小さいことを示し、この  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  の特異性を Fe イオンの空孔がフォノン散乱の支配因子であることから説明している。さらに、Chapter 5 で測定した熱浸透率より求めた酸化鉄の熱拡散率の大小関係も、Fe イオンの空孔の観点から説明している。

Chapter 7 「Conclusions」では、本論文で得られた結果をまとめている。

以上を要するに、本論文は、鉄表面に生成する酸化スケールの熱拡散率/熱浸透率をスケールが鉄基板上に存在する状態において、温度依存性、不定比性および微細構造の観点から系統的に決定するとともに、酸化スケールの熱拡散率の支配因子を明らかにしたものであって、工学上ならびに工業上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があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。