



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	A Study on Precoating-induced Protective α -Al ₂ O ₃ Scale Formation on Ni-Al Alloy in the High Temperature Oxidation [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Shaaban Mostafa, Mohammed Ali
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第11947号
Issue Date	2015-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/59697
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Ali_Mohammed_Shaaban_Mostafa_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(総合化学) 氏名 アリ モハメド シャバン

学 位 論 文 題 名

A Study on Precoating-induced Protective α - Al_2O_3 Scale Formation on Ni-Al Alloy in the High Temperature Oxidation

(NiAl 合金上へのプレコート導入による耐高温酸化性 α - Al_2O_3 スケールの生成に関する研究)

近年、エネルギー資源確保や地球環境保全の観点から、エネルギー機器の効率向上のためにエンジンや発電機などの運転温度の上昇に対する要請が大きくなっている。高温酸化性環境で使用されるNi基合金について、高温化かつ長期間の高温耐酸化性を確保するためには表面保護層のさらなる高性能化が重要である。高温用材料の合金成分のうち、Alは高温酸化環境下で選択酸化され高温耐酸化性に優れたアルミナ層を生成する。アルミナ相は多くの構造をとりえるが、なかでも熱力学的に安定かつ成長速度の遅い α - Al_2O_3 相を短時間で生成させることは極めて重要であり、エンジンや発電機のタービンブレードなど過酷な高温酸化性環境で使用される合金材料部品の高性能化に欠かせない要素技術である。一方、Alを含有する耐熱・耐酸化合金を高温酸化させると、一般には成長速度の速い保護性に劣る準安定 Al_2O_3 相(層)が形成し、エンジン稼働温度域(1000°C)では、 α - Al_2O_3 層への相変態には長時間を有することが知られており、相変態の促進または準安定相の生成抑制法が必要とされている。

本研究では、典型的な耐酸化合金である β -NiAl合金上に高温耐酸化特性に優れる α - Al_2O_3 相の生成を促進する手法として、合金表面にPVD (物理的气相成長)法またはPED (電気化学的パルス電析) 法により各種金属あるいは金属/酸化物微粒子ハイブリッドのプレコート層を生成し、これを大気中1000°Cの酸化環境に供することで、プレコート層導入による耐高温酸化特性の向上に関して調査を行った。特に酸化初期において、これらプレコート層が準安定アルミナ相の生成を抑制するとともに、熱力学的安定相である α - Al_2O_3 の形成を促進する機構に関して詳細に検討した。

本論文は以下の7章から構成される。

第1章は、本研究の背景、すなわちエネルギー関連機器や航空機エンジンの高効率化のため、主にタービン用高温用材料の高温耐酸化特性向上の重要性とこれに関する従来の研究開発のレビュー、高温酸化および本研究で用いた電気化学的電析法の理論について述べている。

第2章は本研究で用いた実験手法および装置に関して述べている。本研究では、主にNiAl合金の高温耐酸化特性を向上させる目的で、PVD法によりNi, FeまたはCr膜を、PED法によりNi, Fe, Ni-Feおよび Fe_2O_3 ナノ粒子を含んだNi-Fe 2O_3 コンポジット・プレコート層をNiAl合金上に生成し、この試料を大気中1000°Cで高温酸化することで、表面に生成するアルミナ相に及ぼすプレコート層の影響を調査した。生成した酸化物の評価には、X線回折(XRD)、電解放射型電子顕微鏡(FE-SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型X線分光法(EDX)が用いられた。

第3章は、NiAl合金上にPVD法で製膜されたNi, Fe, Crプレコート層が高温酸化におけるアルミナ層の生成に及ぼす影響について述べている。Ni50Al合金上にPVD法により厚さ約50nmのNi, Fe, Crを生成し、大気中1000°Cの高温酸化で生成したスケールのSEM, TEM, XRD測定から、組成、表面および断面構造、組成プロファイルなどの解析、ならびにスケール成長則の検討を行った。電子顕微鏡による断面観察より、生成した α - Al_2O_3 の粒子サイズはプレコート層金属種に依存し、CrおよびFeの方がNiよりも小さかった。この違いは、各プレコート層上で準安定 Al_2O_3 相から安定 α - Al_2O_3 相への相変態への寄与が異なることによ

り α - Al_2O_3 の核生成速度が異なることに起因する。それゆえ、これらのプレコート層は表面スケール中での α - Al_2O_3 相の微細構造やスケールの成長速度に影響を与えることを明らかにした。

第4章は、Ni- Fe_2O_3 ナノ微粒子コンポジット・プレコート層による α - Al_2O_3 相生成の促進効果に関して述べている。粒径約40nmの Fe_2O_3 ナノ微粒子を所定量含むWatt浴からPED法によりNi50Al合金上にNi/ Fe_2O_3 コンポジット・プレコート層を形成できた。この試料を大気中1000°Cで高温酸化に供し、以下の結果を得た。プレコート層を持たないNi50Al上には準安定 θ - Al_2O_3 の刀状結晶から成る単層スケールが生成した。一方プレコート層生成試料では、 θ - Al_2O_3 と α - Al_2O_3 混合相または α - Al_2O_3 内層、 NiAl_2O_4 中間層、およびNiO外層から成る3層スケールが生成した。スケール内層に関して、 Fe_2O_3 ナノ微粒子濃度を5.2%～7.4%含むNiプレコート層上には高温酸化1h後に α - Al_2O_3 内層が生成したが、これは酸化初期より θ - Al_2O_3 の生成が Fe_2O_3 により抑制されたためと推定された。 Fe_2O_3 濃度を5.2%～7.4%含むNiプレコート層上では、酸化初期の θ - Al_2O_3 相が酸化9h後に θ / α - Al_2O_3 混合相へと変化した。一方Niプレコート層上では初期の θ - Al_2O_3 相は酸化100h後に θ / α - Al_2O_3 混合相となった。すなわち、 Fe_2O_3 が準安定 θ - Al_2O_3 から安定 α - Al_2O_3 への相変態を促進したと考えられる。

第5章はNi/Fe共析プレコート層の直接 α - Al_2O_3 生成に及ぼす効果に関して述べている。PED法によりNi50Al合金上にFe/Ni比の異なるプレコート層を析出させ、これを大気中1000°Cで高温酸化に供して α - Al_2O_3 生成に及ぼす効果を調査した。Fe/Ni比によりプレコート層の形態は異なった。準安定 θ - Al_2O_3 相はNiおよびNi17%Feプレコート層上で生成したが、Ni72%FeおよびFe層では生成しなかった。高温酸化による質量増加は後者の方が大きく、また α - Al_2O_3 粒子サイズは小さかった。高温酸化試料のXRDおよび断面のEDX観察よりスケールは多層構造となり、それぞれNiプレコート層上にはNiO/ NiAl_2O_4 / θ -, α - Al_2O_3 , Ni17%Feプレコート層上にはNi(Fe) Al_2O_4 / θ -, α - Al_2O_3 , Ni72%Feプレコート層上には Fe_2O_3 / (Fe, Al_2O_3)/ α - Al_2O_3 , Feプレコート層上には Fe_2O_3 / α - Al_2O_3 が生成した。以上より、72%以上のFeを含むNiプレコート層を導入することで、 θ - Al_2O_3 の生成を抑制できることが確認できた。またFe濃度は α - Al_2O_3 の結晶粒径と成長速度に影響することを示した。

第6章は、本研究の実験結果と知見を元に、プレコート層による高温酸化挙動の制御法の確立とその機構に関して述べている。 α - Al_2O_3 と α - Fe_2O_3 の同形性により Fe_2O_3 が α - Al_2O_3 成長のテンプレートとして機能しうことは報告されているが、本研究ではそれをNi50Al合金上にPED法により Fe_2O_3 /Niコンポジット・プレコート層としてより実用的な方法で形成することに成功した。さらにNi/Fe合金プレコート層に関して、 α - Al_2O_3 相が準安定 θ - Al_2O_3 相を経ないで直接生成する機構に関して、 Al_2O_3 飽和 α - Fe_2O_3 相からの α - Al_2O_3 生成機構を提案している。

第7章は結論である。

以上を鑑みるに、申請者はAlを含むNi基合金の高温酸化特性に関し、物理的あるいは電気化学的に組成制御されたプレコート層を導入することで、高温酸化中に熱力学的に安定な α - Al_2O_3 相の生成を促進でき、Ni基合金の高温耐酸化性を向上させる方法論を確立するとともに、今後の高温用材料の開発に技術的・工学的に貢献する多くの基礎的な知見を得た。