



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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

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

審査担当者 主査 教授 島田 敏宏
副査 教授 安住 和久
副査 教授 日夏 幸雄
副査 教授 村越 敬
副査 准教授 伏見 公志
副査 准教授 林 重成 (東京工業大学 大学院理工学研究科)

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)

化石資源エネルギー確保や地球環境保全の観点から、エンジンやタービン発電機の運転温度を高めてエネルギー効率を向上させることは極めて重要な今日の課題である。高温用合金材料の耐高温酸化性向上のためには、表面保護層の高性能化が重要である。Alを含む耐熱・耐酸化合金の高温酸化では、Alが選択酸化されて耐高温酸化性に優れたアルミナ層を生成する。多くのアルミナ相のうち、熱力学的に安定で成長速度の遅い α - Al_2O_3 相を短時間で生成させることが望ましいが、実際には保護性に劣り成長速度の速い準安定 Al_2O_3 相が形成し、またエンジンの稼働温度である1000℃付近では、この準安定 Al_2O_3 相が安定 α - Al_2O_3 層へ相変態するのに長い時間を要することが知られている。従って、このような相変態の促進あるいは準安定相生成の抑制が、高温用材料の耐酸化性能の向上に欠かせない技術となっている。

本論文の研究内容は、典型的な高温用材料である β -NiAl合金上に、PVD法または電気化学的パルス電析(PED)法により各種金属あるいは金属/酸化物微粒子コンポジット・プレコート層を生成することで、耐高温酸化特性に優れる α - Al_2O_3 生成を促進し、大気中における耐高温酸化特性の向上を試みたものである。本論文は以下の8章から構成される。

第1章では、本研究の背景、すなわち発電機や航空機用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耐高温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章は本研究の目的について述べている。NiAl合金の高温酸化において準安定 Al_2O_3 相の生成を抑制するとともに安定 α - Al_2O_3 相の生成を促進するための手法の開発と、これらの機構に関して明らかにすることを目的としている。

第3章は実験手法および装置に関する内容である。本研究では、PVD法によりNi、FeまたはCr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℃で高温酸化した際に表面に生成したアルミナ相に及ぼすプレコート層の影響を、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)を用いて調査した。

第4章では、NiAl合金上にPVD法で製膜したNi, Fe, Crプレコート層が、高温酸化で生成したアルミナ層に及ぼす影響について述べている。厚さ約50nmのNi, Fe, CrでプレコートしたNi50Al上に高温酸化で生成したスケールの表面および断面構造、組成プロファイル、スケール成長則の検討を行った。スケール中の α -Al₂O₃結晶粒径はプレコート層の金属種に依存し、NiよりもCrおよびFeの方が小さかった。この違いを、各プレコート層上で準安定Al₂O₃相から安定 α -Al₂O₃相への相変態する際の α -Al₂O₃核生成頻度の違いから説明し、これらがスケール中の α -Al₂O₃相の微細構造やスケール成長速度に与える影響について述べている。

第5章は、Fe₂O₃ナノ微粒子を含むNiコンポジット・プレコート層による α -Al₂O₃相生成の促進効果に関して述べている。粒径約40nmのFe₂O₃ナノ微粒子を含むWatt浴からPED法によりNi50Al合金上にNi/Fe₂O₃コンポジット・プレコート層を形成し、高温酸化に供した。プレコート層を持たないNi50Al上には準安定 θ -Al₂O₃の刀状結晶から成る単層スケールが生成した。Fe₂O₃を含まないNiプレコート試料には酸化初期に θ -Al₂O₃相が生成し、100h後では θ/α -Al₂O₃混合相へ変化した。一方Fe₂O₃を含むプレコート試料では α -Al₂O₃単相または θ/α -Al₂O₃混合相からなる内層、NiAl₂O₄中間層、NiO外層から成る3層スケールが生成した。3.1%Fe₂O₃-Niプレコート試料では、酸化初期に生成した θ -Al₂O₃相が9h後に θ/α -Al₂O₃混合相へと変化した。5.2%~7.4%Fe₂O₃-Niプレコート試料では、酸化1h後で α -Al₂O₃相の内層が生成した。これらの結果より、Fe₂O₃ナノ微粒子を含むNiプレコート層が、スケール中の準安定 θ -Al₂O₃の安定 α -Al₂O₃への相変態を促進しうることを実験的に明らかにした。

第6章は、Ni/Fe共析プレコート層による α -Al₂O₃直接生成の試みについて述べている。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、これを高温酸化に供して α -Al₂O₃生成に及ぼすFe濃度の効果を調査した。準安定 θ -Al₂O₃相はNiおよびNi17%Feプレコート試料では生成し、Ni72%FeおよびFeプレコート試料では生成しなかった。一方高温酸化による質量増加は後者の方が大きく、また α -Al₂O₃結晶粒径は小さかった。スケールは多層構造となり、Niプレコート層上にはNiO/NiAl₂O₄/(θ -Al₂O₃, α -Al₂O₃), Ni17%Feプレコート層上にはNi(Fe)Al₂O₄/(θ -Al₂O₃, α -Al₂O₃), Ni72%Feプレコート層上にはFe₂O₃/(Fe, Al)₂O₃/ α -Al₂O₃, Feプレコート層上にはFe₂O₃/ α -Al₂O₃が生成した。以上より、プレコート層のFe濃度を72%以上とすることで θ -Al₂O₃生成を抑制できること、またFe濃度は α -Al₂O₃の結晶粒径と成長速度に影響を与えることを示した。

第7章は、本研究で得られた結果と知見を元に、プレコート層によるNiAl合金の高温酸化挙動とその制御法に関してまとめている。本研究ではFe₂O₃の同形性による α -Al₂O₃成長促進のテンプレート機能を、PED法によりFe₂O₃/Niコンポジット・プレコート層としてNi50Al合金上に製膜することで、より実用的な技術とすることに成功した。同様にNi/Fe合金プレコート層をPED法で製膜することで、準安定 θ -Al₂O₃相を経ないで α -Al₂O₃相を直接生成することに成功した。またその機構に関して、Al₂O₃飽和 α -Fe₂O₃相からの α -Al₂O₃生成モデルを提案している。

第8章は結論である。

これを要するに筆者は、NiAl基合金の耐高温酸化性の向上に関して、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、熱力学的に安定な α -Al₂O₃相の生成を促進することでNi基合金の耐高温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貢献する多くの技術的・工学的知見を得た。これらの成果は、高温用材料の開発とさらなる高性能化に大いに寄与するものである。よって筆者は、北海道大学博士（総合化学）の学位を授与される資格あるものと認める。