



Title	蒸着アルミニウムめっきステンレス鋼箔の高温酸化特性に関する研究
Author(s)	安藤, 敦司
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/41435">https://hdl.handle.net/11094/41435</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	安藤 敦司
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 14186 号
学位授与年月日	平成 10 年 10 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 材料開発工学専攻
学位論文名	蒸着アルミニウムめっきステンレス鋼箔の高温酸化特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 柴田 俊夫 (副査) 教授 永井 宏 教授 森 博太郎 助教授 谷口 滋次

### 論文内容の要旨

本論文は自動車排ガス浄化用コンバーターのメタル担体材料として用いられる蒸着アルミニウムめっきステンレス鋼について、高温酸化挙動および耐高温酸化性向上の機構を研究したものであって、7章より構成されている。

第1章では、自動車排ガス浄化用コンバーターのメタル担体材料の開発の現状と、Al被覆鋼板およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜形成合金の高温酸化研究の動向とともに、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、Alめっき膜厚と鋼中のAl、RE(La, Ce)含有率をそれぞれ変化させた蒸着Alめっきステンレス鋼箔(Alめっき箔)を用い、高温酸化特性とAlめっき膜厚、Al含有率、RE含有率の関係を系統的に調査している。その結果をもとに、溶製法での製造が容易な低Al含有率のRE添加ステンレス鋼箔を使用し、Alめっき膜厚を制御することで、メタル担体材に必要な耐高温酸化性レベルに合わせた箔材が製造可能となることを明らかにしている。

第3章では、Alめっき箔とFe-20Cr-5Al合金箔の大気中1073～1373 Kにおける酸化挙動を調査し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形態と相変態に及ぼすAlめっきの影響を検討している。Alめっきは酸化初期にγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成長を促進する効果があり、Alめっき箔上では遷移Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が長時間安定に存在するので、針状結晶が成長し易いことを示し、さらに、Alめっき箔は合金箔に比べてα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長速度が小さいことを明らかにしている。

第4章では、1173 Kで生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の断面を透過電子顕微鏡、TEM、を用いて観察し、微細構造の観点からAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の相変態と皮膜形態の変化を検討し、針状結晶が相変態に起因したγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の双晶変形と双晶境界を通るAlイオンの外向拡散によって成長することを明らかにしている。さらに、遷移Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から変態したα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、粒径約1～2 μmの粗大粒に成長することを示している。

第5章では、1373 Kで生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜をTEMで観察し、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の形成と成長に及ぼすAlめっきの影響を検討している。Alめっきには、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成を促進し、遷移Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微結晶皮膜の成長を助長する効果があり、これらから変態したα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は粗大に粒成長し、酸素の内向拡散経路の少ない皮膜を形成することを示している。

第6章では、遷移Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を厚く形成する予備酸化処理により、1373 Kにおける酸化速度定数、k<sub>p</sub>はAlめっき箔の約1/2に低下し、耐高温酸化性がさらに向上することを明らかにしている。

第7章では、本研究で得られた主たる成果を総括している。

## 論文審査の結果の要旨

自動車用排気ガス浄化装置には、現在コーチェライトを担体として触媒を担持する排ガスコンバーターが用いられているが、さらに機械的強度や昇温性に優れたメタル担体コンバーターの開発が推進され実用化されている。本研究は、メタル担体材料として耐高温酸化性に優れた材料を開発することを目的として、蒸着 Al めっきステンレス鋼の高温酸化特性を調査し、耐高温酸化特性を支配する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の形成および成長機構を明らかにするとともに、その保護性や耐高温酸化性の向上策を検討したものであって、主な成果は次のとおりである。

- 1) SUS430系フェライトステンレス鋼を基本組成として、鋼中の Al および RE(La, Ce) 含有率、および蒸着 Al めっき膜厚を変化させた Al めっき箔を用い、大気中 1073～1373 K での高温酸化特性と Al めっき膜厚、鋼組成の関係を系統的に研究した結果、蒸着 Al 量および鋼中 Al 量を増すほど耐酸化寿命が延びること、RE をミッシュメタル (Ce, La) で 0.011 mass% 以上添加すれば  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜の密着性が改善され、Al の消費速度が大幅に低下することを明らかにしている。これらの結果に基づいて、溶製法で製造できる低 Al 含有率の RE 添加ステンレス鋼箔を使用し、Al めっき膜厚を制御することによって、メタル担体材に必要な耐高温酸化性を有する箔材を製造できることを示している。
- 2) Al めっき Fe-20Cr-3Al 箔および Fe-20Cr-5Al 箔上に生成する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の相変態を X 線回折によって同定し、これらを温度-時間-相変態線図にまとめ、針状結晶は  $\gamma + \theta$  あるいは  $\gamma + \theta + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  複相皮膜上で成長することを明らかにしている。Al めっきは酸化初期に  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の生成を促進する効果があり、Al めっき箔上では遷移  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が長時間安定に存在するために針状結晶が成長しやすいことを明らかにしている。また、遷移  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から変態した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜には、従来から報告されている体積減少に伴う皮膜の割れやうねの形成は認められず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の成長速度が小さいことを明らかにしている。
- 3) 1173 K で生成した Al めっき箔上の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の断面を TEM を用いて観察し、酸化極初期に生成した  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜と鋼素地との界面で  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  への変態が始まり、3.6 ks 酸化後に外層が  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  結晶、内層が粒径 8～20 nm 程度の  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  主体の微結晶から成る 2 層構造皮膜が形成され、さらに外層と内層の界面を起点として、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  双晶結晶が針状に成長し、皮膜の外側へ伸びることを明らかにしている。内層と鋼素地との界面で核生成した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が、粒径約 1～2  $\mu\text{m}$  の粗大粒に成長し、遷移  $\text{Al}_2\text{O}_3$  から  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に変態する際の体積減少を粒内にボイドとして取り込みながら粒成長する機構を提唱し、これによって Al めっき箔には割れやうねのない  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜が形成されることを明らかにしている。1373 K においても酸化極初期に  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  微結晶主体の皮膜が生成し、0.3 ks 後には完全に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に変態するが、皮膜に割れやうねは発生せず、緻密な表面形態を保持することを明らかにしている。
- 4) 予備酸化処理によって、1373 K における  $k_p$  は Al めっき箔の約 1/2 に低下し、これまでに報告された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜形成合金の中でもっとも小さな値となることを明らかにしている。予備酸化処理材は 3.6 ks 後までに多量の遷移  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に変態し、変態時の体積減少を粒内にボイドとして取り込みながら粒成長し、鋼素地との界面にボイドが凝集しないので、酸化試験時の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の剥離は認められず、鋼素地と良好な密着性を有し、生成した  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  皮膜には割れやうねも形成されないことを明らかにしている。

以上のように、本論文は自動車排ガス浄化用コンバーターのメタル担体材料として有望な蒸着 Al めっき Fe-20Cr-3Al フェライトステンレス鋼の高温酸化特性を明らかにするとともに、表面に生成する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜の構造および保護機構を解析したものであって、環境材料学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。