

Title	活性元素添加によるFe-20Cr-5Al合金箔の耐酸化性向上に関する研究
Author(s)	石井, 和秀
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42797">https://hdl.handle.net/11094/42797</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	石井和秀
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 15826 号
学位授与年月日	平成13年1月29日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	活性元素添加による Fe-20Cr-5Al 合金箔の耐酸化性向上に関する研究
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      教授 松尾 伸也 助教授 谷口 滋次

#### 論文内容の要旨

自動車の排気ガス浄化触媒コンバーター用箔の開発を目的として、REM (希土類元素)、Ti、Zr および Hf のいわゆる RE (酸素活性元素) 添加による Fe-20Cr-5Al 合金箔の耐酸化性の向上を研究した論文であって、全6章より構成されている。

第1章では研究の背景を述べるとともに従来の諸研究についてまとめている。

第2章では Fe-20Cr-5Al 合金箔の酸化が、3段階を経て進行することを明らかにしている。すなわち第1段階では箔中の Al が全て酸化消費するまで  $Al_2O_3$  皮膜が成長し、第2段階では第1段階で生成した  $Al_2O_3$  皮膜と下地合金との間に  $Cr_2O_3$  層が成長し、さらに第3段階では Fe の酸化が始まり、耐酸化性が失われて急激な酸化が起こる段階であることを明らかにしている。さらに、第2段階の成長速度定数、 $k_2$  (直線速度定数)、が  $Al_2O_3$  皮膜中での酸素の拡散係数に比例することを示している。

第3章では、Y、La、Nd、Pr および Sm 添加が  $Al_2O_3$  皮膜の成長速度を低減し、Ce 添加では低減の効果が少ないことを明らかにしている。これらの REM 添加により低下する  $k_2$  の解析、および TEM (透過型電顕) 観察で皮膜の粒界に REM が濃化していることを確認し、これらから、REM の粒界濃化が皮膜中の酸素イオンの拡散量を減少させて  $Al_2O_3$  皮膜の成長速度を低減する機構を提案している。

第4章では、La とともに適量の Zr あるいは Hf の複合添加が  $Al_2O_3$  皮膜の成長速度をさらに低減させるが、Ti の複合添加ではさらなる低減の効果はないことを明らかにしている。 $k_2$  の解析および皮膜の TEM 観察により Zr や Hf が La とともに粒界に濃化して皮膜中の酸素イオンの拡散量を減少させて、酸化速度を低減する機構を提案している。

第5章では、極低S濃度合金箔において La 添加により  $Al_2O_3$  皮膜の成長速度が低減し、La-Hf 複合添加により成長速度がさらに低減することを見いだしている。これにより、極低S濃度合金においても RE 添加により  $Al_2O_3$  皮膜中の酸素の拡散量が低減されることを示している。

第6章では箔の仕上げ状態の酸化速度への影響を研究し、酸化前に水素雰囲気中で焼鈍することにより  $Al_2O_3$  皮膜の成長速度が低減することを見いだしている。水素焼鈍が  $Al_2O_3$  皮膜中での RE の粒界濃化を促進して、皮膜中での酸素の拡散量を低減させたと推定している。

本研究により耐酸化性に優れた La 添加 Fe-20Cr-5Al 合金箔が開発され、現在、触媒コンバーター用に広く用いら

れていることを述べている。

## 論文審査の結果の要旨

自動車は現代社会において、輸送や移動の手段として必要不可欠なものとなっている。しかしながら、自動車台数の増加により1960年代に深刻な大気汚染を引き起こしたため、1970年代より排気ガス規制が行われるようになってきている。ガソリンエンジン車については、エンジンの改良とともに、三元触媒を用いた触媒コンバーターにより、排気ガス中の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）あるいは窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）等の有害物質の低減が計られている。現在、触媒コンバーターには触媒を担持したセラミックス担体が用いられているが、薄肉化による軽量化が困難である。そのため薄肉化が容易で、かつ熱容量の小さな金属箔コンバーターが提案され実用化されてきている。本研究はエンジン始動・停止時の急激な昇温・冷却を受けながら、最高温度が900℃以上になる環境で長時間使用に耐える耐高温酸化特性に優れた合金箔材料の開発を目的として、活性元素添加による Fe-20Cr-5Al の耐酸化性向上とその機構についての研究を行ったものであって、主な成果は以下のとおりである。

- 1) Fe-20Cr-5Al 合金箔の酸化が、3段階を経て成長することを明らかにしている。第1段階は箔中の Al が全て酸化消費するまで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が近似的に放物線則に従って成長する段階であって、第2段階は第1段階で生成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜と下地合金との間に Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が直線則に従って成長する段階であり、さらに第3段階は Fe の酸化が始まり、耐酸化性が失われて急激な酸化が起こる段階であることを明らかにしている。さらに、第2段階の成長速度は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜を拡散して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>界面に到達する 2 価の酸素イオン量で決定されるために第2段階が直線則に従い、その  $k_2$ （直線速度定数）が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜での酸素の拡散係数に比例することを示している。
- 2) Y、La、Nd、Pr および Sm などの REM の添加が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長速度を低減し、Ce 添加では低減の効果が少ないことを明らかにしている。これらの REM 添加効果を  $k_2$  の解析に基づいて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜中の酸素の拡散係数に及ぼす REM 添加の影響を定量的に明らかにするとともに、TEM（透過電顕）観察で皮膜の粒界に REM が濃化していることを確認し、これらから、REM の粒界濃化が皮膜中の酸素イオンの拡散量を減少させて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長速度を低減する機構を提案している。さらに La とともに適量の Zr あるいは Hf の複合添加が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長速度をさらに低減させるが、Ti の複合添加ではさらなる低減の効果はないことを明らかにしている。Zr や Hf が La とともに粒界に濃化して皮膜中の酸素イオンの拡散量を減少させて、酸化速度を低減することを明らかにしている。
- 3) 極低 S 濃度合金箔において La 添加により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長速度が低減し、La-Hf 複合添加により成長速度がさらに低減することを見いだしている。これにより、極低 S 濃度合金においても RE 添加により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜中の酸素の拡散量が低減されることを示している。
- 4) 合金箔の仕上げ状態の酸化速度への影響を研究し、酸化前に水素雰囲気中で焼鈍することにより Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の成長速度が低減することを見だし、水素焼鈍が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜中での RE の粒界濃化を促進して、皮膜中での酸素の拡散量を低減させたと推定している。
- 5) 本研究により耐酸化性に優れた La 添加 Fe-20Cr-5Al 合金箔が開発され、現在、触媒コンバーター用に広く用いられている。

以上のように、本研究は金属箔触媒コンバーター材料として重要な Fe-20Cr-5Al 合金の耐酸化性向上のために添加する種々の REM および RE の作用機構を解明するとともに、開発箔合金の実用材料への適用に成功したものであって、材料工学および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。