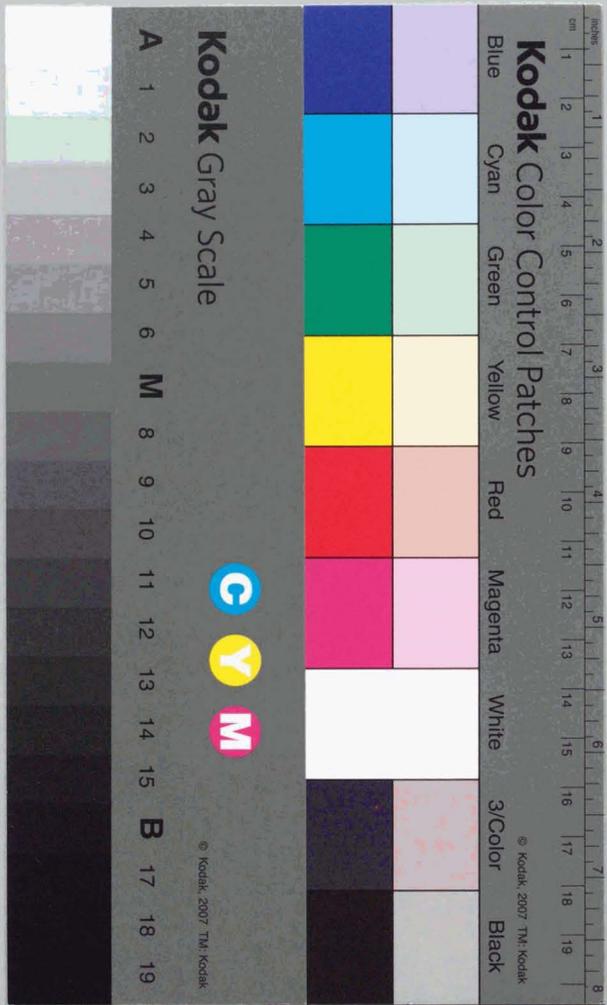


金属間化合物TiAlの
耐酸化性改善に関する研究

平成3年3月

吉原美知子



①

金属間化合物 TiAl の
耐酸化性改善に関する研究

吉原美知子

目 次

第1章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 Ti-Al系金属間化合物	3
1.2.1 金属間化合物	3
1.2.2 Ti-Al系金属間化合物の諸特性	4
1.2.3 TiAlの耐酸化性	8
1.3 本研究の目的	12
1.4 本研究の概要	12
第1章の参考文献	15
第2章 Ti-Al2元系合金の酸化特性	18
2.1 序	18
2.2 供試材	18
2.3 実験方法	21
2.3.1 試片	21
2.3.2 酸化試験	22
2.3.3 酸化生成物の観察	23
2.4 実験結果	24
2.4.1 組織および硬さ	24
2.4.2 供試材の相状態	27
2.4.3 酸化皮膜	28
2.4.4 酸化増量	31
2.5 考察	36
2.5.1 供試材の組織	36
2.5.2 酸化皮膜の構造	38
2.5.3 酸化特性	40
2.6 小括	43
第2章の参考文献	45
第3章 表面処理によるTiAlの耐酸化性改善	46
3.1 序	46
3.2 実験方法	47
3.2.1 真空蒸着処理	47
3.2.2 拡散浸透処理	48
3.3 実験結果	51
3.3.1 真空蒸着処理	51

3.3.2	CrおよびSi拡散浸透処理	54
3.3.3	Al拡散浸透処理	55
3.3.4	Al拡散浸透処理を施したTiAlの酸化特性	60
3.4	考察	66
3.4.1	真空蒸着処理	66
3.4.2	CrおよびSi拡散浸透処理	67
3.4.2	Al拡散浸透処理	68
3.5	小括	71
	第3章の参考文献	73
第4章 低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善		
4.1	序	74
4.2	実験方法	74
4.3	実験結果	76
4.3.1	低酸素分圧下熱処理によって形成される表面層	76
4.3.2	低酸素分圧下熱処理を施したTiAlの酸化特性	81
4.3.3	低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果の酸化試験条件依存性	87
4.3.4	Ti-Al系試片の低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果のAl濃度および酸素濃度依存性	88
4.4	考察	91
4.5	小括	96
	第4章の参考文献	98
第5章 TiAlの酸化特性に及ぼす添加元素の影響および第3元素添加合金の耐酸化性改善		
5.1	序	99
5.2	実験方法	99
5.2.1	第3元素添加合金の酸化特性	99
5.2.2	第3元素添加合金に対する表面処理	101
5.3	実験結果	102
5.3.1	第3元素添加合金の組織	102
5.3.2	表面処理を施さない第3元素添加合金の酸化特性	104

1	第1章 緒言	1
2	第2章 複合表面処理の概要	2
3	第3章 複合表面処理の原理	3
4	第4章 複合表面処理の装置	4
5	第5章 複合表面処理の材料	5
6	第6章 複合表面処理の処理条件	6
7	第7章 複合表面処理の応用	7
8	第8章 複合表面処理の将来展望	8
9	第9章 複合表面処理の参考文献	9
10	第10章 複合表面処理の総括	10
11	第11章 複合表面処理の付録	11
12	第12章 複合表面処理の索引	12
13	第13章 複合表面処理の参考文献	13
14	第14章 複合表面処理の総括	14
15	第15章 複合表面処理の付録	15
16	第16章 複合表面処理の索引	16
17	第17章 複合表面処理の参考文献	17
18	第18章 複合表面処理の総括	18
19	第19章 複合表面処理の付録	19
20	第20章 複合表面処理の索引	20
21	第21章 複合表面処理の参考文献	21
22	第22章 複合表面処理の総括	22
23	第23章 複合表面処理の付録	23
24	第24章 複合表面処理の索引	24
25	第25章 複合表面処理の参考文献	25
26	第26章 複合表面処理の総括	26
27	第27章 複合表面処理の付録	27
28	第28章 複合表面処理の索引	28
29	第29章 複合表面処理の参考文献	29
30	第30章 複合表面処理の総括	30
31	第31章 複合表面処理の付録	31
32	第32章 複合表面処理の索引	32
33	第33章 複合表面処理の参考文献	33
34	第34章 複合表面処理の総括	34
35	第35章 複合表面処理の付録	35
36	第36章 複合表面処理の索引	36
37	第37章 複合表面処理の参考文献	37
38	第38章 複合表面処理の総括	38
39	第39章 複合表面処理の付録	39
40	第40章 複合表面処理の索引	40
41	第41章 複合表面処理の参考文献	41
42	第42章 複合表面処理の総括	42
43	第43章 複合表面処理の付録	43
44	第44章 複合表面処理の索引	44
45	第45章 複合表面処理の参考文献	45
46	第46章 複合表面処理の総括	46
47	第47章 複合表面処理の付録	47
48	第48章 複合表面処理の索引	48
49	第49章 複合表面処理の参考文献	49
50	第50章 複合表面処理の総括	50
51	第51章 複合表面処理の付録	51
52	第52章 複合表面処理の索引	52
53	第53章 複合表面処理の参考文献	53
54	第54章 複合表面処理の総括	54
55	第55章 複合表面処理の付録	55
56	第56章 複合表面処理の索引	56
57	第57章 複合表面処理の参考文献	57
58	第58章 複合表面処理の総括	58
59	第59章 複合表面処理の付録	59
60	第60章 複合表面処理の索引	60
61	第61章 複合表面処理の参考文献	61
62	第62章 複合表面処理の総括	62
63	第63章 複合表面処理の付録	63
64	第64章 複合表面処理の索引	64
65	第65章 複合表面処理の参考文献	65
66	第66章 複合表面処理の総括	66
67	第67章 複合表面処理の付録	67
68	第68章 複合表面処理の索引	68
69	第69章 複合表面処理の参考文献	69
70	第70章 複合表面処理の総括	70
71	第71章 複合表面処理の付録	71
72	第72章 複合表面処理の索引	72
73	第73章 複合表面処理の参考文献	73
74	第74章 複合表面処理の総括	74
75	第75章 複合表面処理の付録	75
76	第76章 複合表面処理の索引	76
77	第77章 複合表面処理の参考文献	77
78	第78章 複合表面処理の総括	78
79	第79章 複合表面処理の付録	79
80	第80章 複合表面処理の索引	80
81	第81章 複合表面処理の参考文献	81
82	第82章 複合表面処理の総括	82
83	第83章 複合表面処理の付録	83
84	第84章 複合表面処理の索引	84
85	第85章 複合表面処理の参考文献	85
86	第86章 複合表面処理の総括	86
87	第87章 複合表面処理の付録	87
88	第88章 複合表面処理の索引	88
89	第89章 複合表面処理の参考文献	89
90	第90章 複合表面処理の総括	90
91	第91章 複合表面処理の付録	91
92	第92章 複合表面処理の索引	92
93	第93章 複合表面処理の参考文献	93
94	第94章 複合表面処理の総括	94
95	第95章 複合表面処理の付録	95
96	第96章 複合表面処理の索引	96
97	第97章 複合表面処理の参考文献	97
98	第98章 複合表面処理の総括	98
99	第99章 複合表面処理の付録	99
100	第100章 複合表面処理の索引	100

5.3.3	第3元素添加合金に対する低酸素分圧下熱処理の効果	106
5.3.4	第3元素添加合金に対するAl拡散浸透処理の効果	110
5.4	考察	112
5.5	小括	113
	第5章の参考文献	115
第6章	複合表面処理による耐酸化性改善	
6.1	序	116
6.2	実験方法	117
6.3	実験結果	118
6.3.1	複合処理によって形成される表面層	118
6.3.2	複合処理を施した試片の耐酸化性	122
6.4	考察	123
6.5	小括	125
	第6章の参考文献	127
第7章	総括	128

目次

序文 1

第1章 緒論 1

第2章 基礎理論 10

第3章 実験装置 20

第4章 実験結果 30

第5章 結論 40

参考文献 50

索引 60

第 1 章

緒 論

本論文は、基礎理論、実験装置、実験結果、結論の順に記述されている。第1章は緒論であり、第2章は基礎理論、第3章は実験装置、第4章は実験結果、第5章は結論である。

第1章 緒論

本論文の目的は、基礎理論、実験装置、実験結果、結論の順に記述されている。第1章は緒論であり、第2章は基礎理論、第3章は実験装置、第4章は実験結果、第5章は結論である。

第2章 基礎理論

第3章 実験装置

第4章 実験結果

第5章 結論

参考文献

索引

1. 1 はじめに

近年、科学技術の進歩は目覚ましく、これに伴って様々な構造用新素材が求められ、その開発が盛んに行なわれている。

ボイラおよび蒸気タービンによる火力発電を例にとると、現在の熱効率は約41%にもよる¹⁾とされているが、それでもあとの6割は空中などに放散されてしまうことになる。この熱効率を1%でも増加させるには、蒸気の温度と圧力を高めることが必要であり、これに耐えるような材料が必要となってくる。

一般に、最近の航空機や宇宙機器用の材料、特にタービンブレードのような高速回転体用の材料では、材料の強度特性の評価は単なる高温強度よりも高温での比強度（強さ/密度）でなされることが多い。これは、高速回転体などでは密度の小さい材料を用いることによって高温でのクリープ現象の原因となる外力、すなわち遠心力をより小さくすることができるためである。航空機などにおいてはエンジンの軽量化はきわめて重要であり、その性能指標の一つとして、推重比（推力/重量）があげられる。例えば、タービンブレードを軽量化することにより遠心力は軽減され、これを保持するディスクを小型化、薄肉化することができる。さらに、ブレードとディスクを支持するシャフトの剛性や強度に対する要求を下げ、ケーシング材を薄くすることも可能となる。一例によればタービンブレードの25~40%の軽量化は、エンジン全体では15~30%の重量削減につながる²⁾。

また作動温度の高温化はエンジン性能を飛躍的に増加させる。現在、ジェット機などに使用されているタービンブレードの材料は、Ni基の超耐熱合金が主体である。この合金では金属間化合物 Ni_3Al 、いわゆる γ' 相を多量に析出させて合金の高温強度を高めるとともに、中空化、一方向凝固あるいは単結晶化といったような製造技術面における大幅な改良も行なわれている³⁾。また、新しい酸化物粒子分散強化（ODS）合金⁴⁾なども開発されて年々使用温度の向上がはかられ、最高使用温度は1000℃あたりにまで達している⁵⁾。この温度は合金マトリックスであるNiの融点から考えると、 $0.75T_m$ （ T_m は絶対温度で表した融点）近くに相当する。一般に金属材料の使用温度の限界は

摂氏で表した融点と同じ数字の華氏温度付近とされており⁶⁾、また0.6T_m程度が強度面からみた限界温度であるともいわれていることを考えれば、前記のタービンブレードなどはすでに芸術的とも言える使い方をしていることになる⁶⁾。

また、一般に金属の酸化反応は温度が高くなるにつれて著しくその速度を増す。したがって、高温構造用材料の開発の際に求められる性質としては、比強度とともに十分な耐食性をもったものであることが不可欠である。

ところで、スペースプレーン、SST/HST (Supersonic Transport/Hypersonic Transport) などのような新しい超音速輸送システムや総合熱効率55%をめざす複合サイクル発電プロジェクト⁷⁾、核融合といったものへの適用を考えると、既存の材料では実現が不可能な様々な要求性能を満足できる新しい構造材料の開発が不可欠である⁸⁾。

例えば、スペースプレーン用材料に要求される共通の性質としては次の点あげられる⁸⁾。

- ・高比強度、高比剛性
- ・耐熱性 (高温における強度、剛性等の保持)
- ・寸法安定性
- ・環境に対する抵抗力
- ・化学的安定性
- ・成形加工性
- ・低コスト
- ・品質安定

以上のような要求をすべて満足することは難しいが、可能性のある材料としては次のようなものが考えられており⁸⁾、これらは他の分野においても軽量耐熱構造用材料として大きな期待がもたれている。

① A C C 複合材料 (Advanced carbon-carbon composites)

炭素繊維は、2000℃以上の超高温で高い耐熱性および高い強度等の力学的特性を発揮する可能性を有している。とくに、炭素系母材を炭素繊維で強化した複合材料は、高温環境下でも十分な高比強度を有する構造材料としての期待が大きい⁹⁾。

② 金属基および金属間化合物基複合材料

スペースプレーンの構造部材のほか、ガスタービンの動翼、核融合炉の炉壁材などに使用される1000~2000℃付近までの高温に耐える軽量な構造材料の開発が特に必要⁹⁾とされており、NbやMoなどの高融点金属のアルミナイドおよびシリサイド系の金属間化合物は1800℃程度までの高温環境下での優れ

た耐熱構造材料として期待が大きい。また、1000~1300°Cの領域で使用される耐熱材料としてはTi-Al系などの金属間化合物が最も有力である。この系は比較的融点は低いものの、比重や優れた高温比強度などを有する点で好ましい性質を備えていることが認められている。さらに、Ti-Al系金属間化合物を炭化ケイ素繊維などで強化した複合材料は、最も強度が要求される部位での構造材料としての期待が大きい^{6) 9)}。

このような中で、軽量耐熱構造用材料として近年特に注目を集めているのはTi-Al系の金属間化合物である。身近かな例ではTiAlによる自動車用ターボチャージャーの試作も試みられているが¹⁰⁾、Ti合金よりも軽くて高い温度での使用が可能な素材として、米国をはじめとする世界各国でのスペースプレーン計画の有力な候補材料にあげられ、特にTiAlは研究開発の中心材料となっている⁶⁾。

1. 2 Ti-Al系金属間化合物

1. 2. 1 金属間化合物

金属間化合物とは一般的には2種類以上の金属元素が簡単な整数比で結合した化合物をさし、その構成する金属元素とは異なった規則的な結晶構造を有する。状態図における安定組成領域の形状からみた場合には次の三つに大別される。すなわち、化学量論組成の両側に組成幅をもち、温度が上昇すると不規則状態になるKurunakov型、化学量論組成の両側に組成幅をもち、温度が上がってもその融点に達するまで規則配列を保つBerthollide型および融点まで規則配列を保つがその組成は厳密に化学量論組成だけに限定されるDaltonide型である。また原子結合的には、金属結合性からくる展延性と共有結合性からくる高温強度や耐食性、耐摩耗性を併せもち、金属とセラミックスの間をつなぐ材料であると言える¹¹⁾。

かつては、この金属間化合物は脆い、硬いものの代表として嫌われ、実用材料としては見向きもされなかった。このような金属間化合物が脚光を浴び

ようになったのは、青木ら¹²⁾によってL1₂型金属間化合物Ni₃Alの多結晶材が微量のボロン添加で室温延性を示すようになることが発表されてからである。この結果はアメリカでも追試され、数年後に"dramatic improvement"として紹介されることとなった¹³⁾。その後、ボロンの添加効果に関する研究を手始めに、異常性解明のための基礎的研究、さらには新材料開発のための応用研究も一斉に展開されるに至った¹⁴⁾。

金属間化合物の強度特性としてはまず、すべり変形応力の高いことがあげられる。これは、結晶の対称性が低く単位格子が大きいことや、共有結合性のためにすべり面上の原子間結合の強いことなどがその原因として考えられる。また、強度の逆温度依存性を示すことがあり、金属間化合物が高温用構造材料として注目される一つの理由となっている。この現象は転位の動きやすい結晶面と、部分転位に分かれてエネルギー的に安定に存在し得る結晶面とが異なるためとされ、L1₂型結晶ではこの現象はKear-Wilsdorf機構¹⁵⁾とよく一致することが知られている¹⁶⁾。L1₀型構造のTiAlでも、機構は異なるようであるが、川畑ら¹⁷⁾により単結晶を用いてこの現象が見いだされている。

強度面では上述のように魅力的な性質を備えた金属間化合物であるが、塑性加工という面からみると様々な欠点を有している。すなわち、金属間化合物の多くは、ほとんど塑性を示さず粒内でへき開破壊する場合や、粒界破壊でも活動すべり系の数の不足、交差すべりのしにくさ、微量不純物元素の粒界偏析、超格子構造に特有な粒界構造と結合などから延性、靱性を示さない場合が多い¹⁸⁾。それらの改善をはかるため、合金化、微量元素添加による方法、組織制御¹⁹⁾などの手法が研究されている。

1. 2. 2 Ti-Al系金属間化合物の諸特性

Fig.1.1にTi-Al2元系の状態図²⁰⁾を示す。2元系の状態図は未だに確定したとはいいがたく、特にTiAl化学量論組成近傍の高温領域についてはなお議論の対象となっており、Fig.1.2の状態図²¹⁾も提案されている。この系

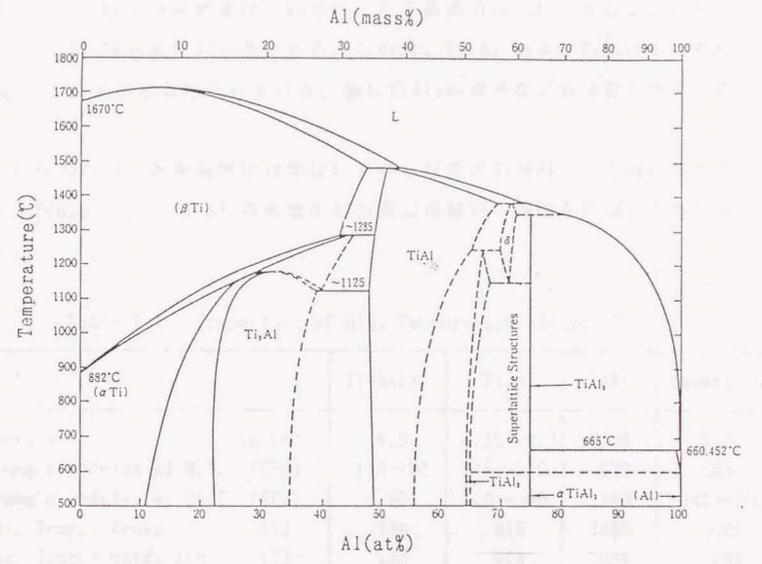


Fig.1.1 Phase diagram of Ti-Al binary alloy²⁰⁾.

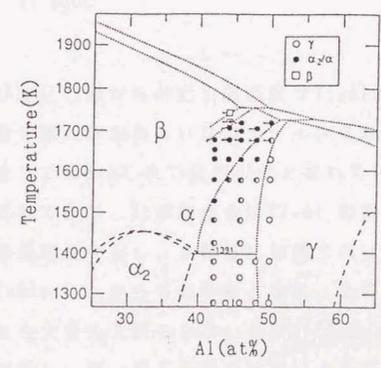
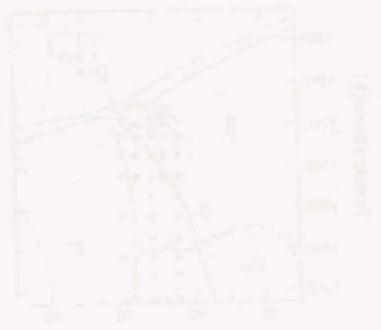


Fig.1.2 Phase diagram of Ti-Al binary alloy system proposed recently²¹⁾.



には、主な金属間化合物としてTi₃Al、TiAlおよびTiAl₂の3種類が認められており、それらの結晶構造はそれぞれ、六方晶系のD0₁₉型、面心正方晶を基本としたL1₀型およびD0₂₂型である。この内、Ti₃Al およびTiAlはそれぞれα₂相およびγ相とも呼ばれている。他にTiAl₂の存在なども報告されている²¹⁾。

これらのTi-Al 系金属間化合物はいずれも軽量耐熱材料として期待されている。Table 1.1 はTi-Al 系合金などの高温用材料の特性を比較したものである。

Table 1.1 Properties of High Temperature Alloys.²³⁾

	Ti-base	Ti ₃ Al	TiAl	Superalloy
Density (g/cm ³)	4.5	4.15~4.7	3.76	8.3
Young's modulus at R.T. (GPa)	110~96	145~110	176	206
Young's modulus at 900℃ (GPa)	70*	110~ 90	140	140~150
Max. Temp.- Creep (℃)	538	815	1038	1093
Max. Temp.- Oxidation (℃)	593	649	1038	1093
Ductility - R.T. (%)	~20	2~5	1~3	3~5
Ductility - Operating (%)	20~40	5~8	7~12	10~20

* : at 650℃

クリープおよび酸化の面からの耐用限温度はTi₃Alでは約700℃で、これ以上の温度では合金元素の添加あるいはコーティングが必要であり、またTiAlはコーティングなしでも815℃まで使用可能とされている²³⁾。Ti₃Al は主として米国で研究されており、Nb添加合金はTi₃Al 母相にβ-Ti とTi₂NbAl が分散した組織で熱処理性を有し、β領域に加熱すれば塑性加工も可能である²⁴⁾。しかし、Table 1.1 からわかるように、その特性は現在使用されているTi合金のそれを大きく上回るとはいえない²⁵⁾。また、TiAl₂は他に比べて脆く取り扱いが難しいが、第3元素の添加によってその結晶構造を比較的対称性が高く延性の期待できるL1₂型にすることができると報告されている²⁶⁾。残念ながらまだ引張試験の結果では延性の大きな改善はみられないが

Material	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus of elasticity (GPa)
Ti-6Al-4V	350	550	10	105
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	450	650	8	105
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.2Nb	550	750	6	105
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.2Nb-0.15Cu	650	850	4	105
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.2Nb-0.15Cu-0.05Si	750	950	3	105
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.2Nb-0.15Cu-0.05Si-0.05C	850	1050	2	105

Table 1.1. Mechanical properties of Ti-6Al-x alloy.

Table 1.1 に示したように、その密度は約3.8 でNi基超合金の半分以下であり、また高温比強度は超合金Inconel 713C⁺⁾のそれを上回っている。具体的な数字をあげれば化学量論組成のTiAlで0.2%耐力は800℃で400MPa、1050℃で200MPa程度である^{2,9)}。しかし、引張試験の結果^{3,3)}から延性-脆性の遷移温度が約700℃付近に存在すると思われ、常温ではほとんど延性を示さない。また、高温ではある程度の変形も可能であるが、変形応力が大きく、また変形能は強いはずみ速度依存性をもつため、塑性加工には高度な技術を必要とする^{3,4)}。その電気伝導度や熱伝導度はほぼ金属TiやZrと同程度である^{3,5)}。また、耐酸化性は次節で詳細に述べるが、純Tiよりは優れている。すなわち、1000℃の空気中における酸化の程度はTiの600℃におけるそれと同じといわれているが、Ni基超合金に比べるとはるかに劣っている。

圧縮の変形能は改善され、最近かなり注目されることとなっている。

このような状況のもとで、Ti-Al 系金属間化合物中で実用化に向けて最も注目されているのはTiAlである。TiAlはBerthollide 型の化合物で、辻本によれば70%程度の金属性と30%程度のセラミックス性を含む^{1,1)}とされている。TiAlは化学量論組成から高Al側に広い固溶範囲をもっているが、これはTi原子の位置をAlが置換することによって起こるので、化学量論組成からの組成のずれが、他の化合物、例えばNiAlのAl過剰側で空孔型構造欠陥の導入により物理的性質や機械的性質に大きな影響を与える^{2,7)}のと異なり、TiAlに激しい硬化や脆化を引き起こさない^{2,8), 2,9)}。また、各種の第3元素が主としてTiとの置換により固溶し、それにともなって軸比、規則度および物性などが変化する^{3,0) - 3,2)}。

TiAlの最大の利点は密度が小さいにもかかわらず、高温強度が大きいことである。一方、大きな欠点は常温延性の不足と高温での耐酸化性に劣ることである。

Table 1.1 に示したように、その密度は約3.8 でNi基超合金の半分以下であり、また高温比強度は超合金Inconel 713C⁺⁾のそれを上回っている。具体的な数字をあげれば化学量論組成のTiAlで0.2%耐力は800℃で400MPa、1050℃で200MPa程度である^{2,9)}。しかし、引張試験の結果^{3,3)}から延性-脆性の遷移温度が約700℃付近に存在すると思われ、常温ではほとんど延性を示さない。また、高温ではある程度の変形も可能であるが、変形応力が大きく、また変形能は強いはずみ速度依存性をもつため、塑性加工には高度な技術を必要とする^{3,4)}。その電気伝導度や熱伝導度はほぼ金属TiやZrと同程度である^{3,5)}。また、耐酸化性は次節で詳細に述べるが、純Tiよりは優れている。すなわち、1000℃の空気中における酸化の程度はTiの600℃におけるそれと同じといわれているが、Ni基超合金に比べるとはるかに劣っている。

TiAlの変形はすべりと双晶形成によって起きる^{3,6)}ことが知られており、すべり系は{111}<110>である。しかし、その結晶構造から、[110]方向への

+) Inconel 713C の化学成分 (mass%) : C; 0.12, Cr; 12.5, Mo; 4.2, Al; 6.1, Ti; 0.8, Nb; 2.0, B; 0.012, Zr; 0.1, Ni; bal.

すべりは可能であるが、[011] 方向へのすべりは困難である。一方、双晶変形は(111)<112>型転位によって起こり、延性-脆性遷移温度以上で活発になるといわれている¹¹⁾。TiAlの延性を改善する方法としては組織を微細化し、へき開応力を高めることが考えられる¹¹⁾。実際、 α_2 相を第2相として分散させて組織を微細化すると、機械的性質、特に延性が得られると報告されている³⁷⁾。また、第3元素の添加によって結晶構造の異方性や規則度を低下させたり、積層欠陥エネルギーや逆位相境界エネルギーを変化させることも有効と考えられる¹¹⁾。Mn³⁸⁾やV³⁹⁾、あるいはCr^{40) 41)}などの第3元素を含む合金では数%の延性を得ることができると報告されており、このうち、Mnを含むものでは双晶変形が常温でも起きるようになり、これは結晶構造の変化と密接に関係していると考えられる。

一方、延性の乏しい材料に形状を付与するための研究も盛んである。例えば、精密鍛造⁴²⁾や粉末冶金⁴³⁾、さらにはこの後者のプロセスに自己燃焼反応を利用する擬HIP⁴⁴⁾、側圧付加押し、恒温鍛造、低速シース圧延などの高温塑性加工技術など⁴⁵⁾がそれで、自動車用ターボチャージャロータ¹⁰⁾は精密鍛造によって製造することが試みられている。

以上のように、TiAlに関しては合金の改良と加工技術の進歩に向けて、活発な研究がなされており、実用に供される可能性はますます高まったといえるが、その実用化が真に可能となるかどうかは耐酸化性の弱点を解決することができるか否かにかかっているといえよう。

1. 2. 3 TiAlの酸化特性

TiAlの酸化特性は純Tiや実用Ti合金(Ti-6Al-4Vなど)に比べればかなり良好とされている。これは後者が500℃以上の大気中酸化で、はく離しやすいTiO₂を形成するのに対し、TiAlは成分元素として多量のAlを含み、酸化されるとTiO₂とともに保護的な酸化物であるAl₂O₃をも形成することによる。しかしそれでも、800℃以上の高温では、代表的なNi基超合金Inconel 713Cなどに比べるとその耐酸化性ははるかに劣っている。

TiAlの高温酸化で問題として指摘されている点は、 Al_2O_3 を酸化物中に含むにもかかわらず、酸素の内方拡散によってはいく離しやすい酸化皮膜が成長してTiAl自体の肉厚が減少していくこと、および酸素の固溶によって表面層が脆化するという点である⁴⁶⁾。また、その酸化特性は純酸素中の場合と窒素を含む大気中では異なるといわれている⁴⁷⁾。すなわち、TiAlの酸化速度定数は、純酸素中の場合、950℃までは Al_2O_3 を形成する場合に近い値を示し、耐酸化性はかなり良好である。ところが、大気中ではその酸化速度定数は TiO_2 形成の場合に近い値を示し、酸化速度は純酸素中の場合よりも大きくなる。この場合の窒素の役割などについてはまだ解明されていない。

TiAlは化学量論組成から高Al側へ組成幅を持ち、同じ γ 相のTiAlでも高Alの合金の方が生成される Al_2O_3 の割合が多く、酸化皮膜中の Al_2O_3 の連続性も高くなると期待されるので、耐酸化性は当然良好と考えられる。実際、酸化増量⁴⁸⁾、酸化皮膜の厚さ⁴⁹⁾や酸化皮膜のはく離量⁴⁹⁾は高Alのものほど減少するという報告がある。

TiAlを連続的に酸化させた際の酸化増量は、700℃以下ではほとんどゼロであるが、900℃以上では温度が100℃上昇すると約10倍になるとされている。また、繰返し酸化では連続酸化に比べて酸化は著しく加速されるが、これは加熱冷却の繰返しの際に酸化皮膜のはく離するとともに割れを生じ、酸化皮膜中の Al_2O_3 層の連続性が失われるためとされている⁵⁰⁾。

TiAlの大気中酸化で形成される酸化皮膜はほぼ3層構造となっており、外側から主に TiO_2 、 Al_2O_3 、 $TiO_2 + Al_2O_3$ と報告されている^{49) 51)}。また、酸化物と母材であるTiAlとの界面には Ti_3Al が形成される^{49) 51)}。酸化皮膜中には空隙が多く、また TiO_2 は柱状の結晶として成長するため、構造的にも内部に酸素が浸透しやすいともいわれている^{52) 53)}。表面層のはく離は、酸化物層と Ti_3Al との間で起きる⁴⁹⁾とされているが、これは母材との熱膨張係数の差にもとづく熱応力によるものと考えられる。空冷材でははく離は顕著であるが、炉冷でははく離はほとんどないと報告されている⁴⁹⁾。

酸化物の層状構造で TiO_2 の方が Al_2O_3 よりも外側に位置するのは、 TiO_2 の方が平衡解離圧は高いためと考えられている⁴⁹⁾。また、酸化物と母材との界面では平衡解離圧の低いAlの酸化が起こり、これに接する母材中のAl濃度

の減少に伴って Ti_3Al が生成すると考えられる。この界面付近のAl酸化物はラメラ状あるいはひげ状の内部酸化物として観察され^{46) 48)}、母材内部に向かって生成しており、連続した皮膜とはなっていない。 $TiAl$ の耐酸化性が劣るのは、このように、酸化皮膜中に Al_2O_3 を含むにもかかわらず、初期の生成形態のため連続した皮膜を形成しにくく、酸素あるいはTiイオンなどの拡散を阻止できないためと思われる。また、界面に形成された Ti_3Al のため、内部から表面へのAlの供給が十分になされず、耐酸化性を劣化⁵²⁾させるという考え方も提案されている。

$TiAl$ 合金で上述のように連続した外部酸化物としての Al_2O_3 皮膜を形成せず、Alの内部酸化がおきるのは、この合金中での酸素の固溶度および拡散速度のいずれもが大きく、それに比較してAlの拡散速度が小さいためと考えられている⁵⁴⁾。この前提のもとに、Alの拡散速度の大きい β 相のTi-Al合金に酸素の拡散を妨げるCrを添加すると、 Al_2O_3 外部酸化皮膜の形成が認められるようになるという報告もある⁵⁴⁾。

$TiAl$ 合金では、前節でも述べたように、単相のものよりも α_2 を第2相として含むものの方が機械的性質、特に延性は優れている³⁷⁾。(TiAl+ Ti_3Al)2相合金では、その組織はラメラ状で、酸化されると板状の Al_2O_3 が内部酸化物として観察される。この際、Al濃度の高いTiAlに対応して Al_2O_3 が、また Ti_3Al に対応して TiO_2 が形成するとされている⁵⁵⁾。2相領域の合金では γ 相は規則相の α_2 からの変態によって析出し、ラメラ状となることが観察されている⁵⁶⁾。単相とされる化学量論組成のものでも、ラメラ組織がしばしば観察され、これはこの変態と密接に関係していると考えられている²⁵⁾。 $TiAl$ にみられる内部酸化物の形状は、2相合金にみられるものと類似しており、 $TiAl$ で連続した Al_2O_3 皮膜が形成されず耐酸化性に劣る原因はこのような本質的な組織構造に関係しているとも考えられる。

$TiAl$ は、前述のように宇宙往還機の構造部材などとして利用することが考えられているが、マッハ2以上の超音速では、いわゆる空力加熱によって現在ジェットエンジンに使用されているNi基超合金よりさらに過酷な環境も想定されている。したがって、高温耐酸化性の不足をどう改善するかは避けて通ることのできない重要な問題である。その改善方法としては、第3元素添

加による合金化および表面処理による手法が考えられる。

耐酸化性改善のためばかりではなく、室温の機械的性質、鋳造性あるいはクリープ特性などの改善のため、TiAlに対する第3元素添加が種々試みられている。

第3元素を添加した合金の酸化特性は、2元合金のそれとは一般的に異なる。現在までに報告されている例では、母材のAl濃度、合金元素の添加量、酸化試験条件などが一定ではなく、また、純Tiに各種イオンを注入し、酸化後に形成される酸化膜の厚さから各元素の耐酸化性改善効果を調べた研究⁵⁷⁾や、 β 相Ti-Al合金の場合⁵⁴⁾などでは、異なった結果が得られているものもあるが、それらをまとめると以下ようになる。

添加により耐酸化性改善に有効な元素 : Si^{50) 58)}、Nb^{51) 59)}、W⁵¹⁾、V⁵¹⁾、Mo⁶⁰⁾。

添加により耐酸化性を劣化させる元素 : Mn^{51) 58) 61)}、Cr⁵⁸⁾、Y⁵⁸⁾、Ni⁵⁰⁾。

ほとんど影響を与えない元素 : B⁵⁰⁾。

これらのうち、Siの添加で耐酸化性が改善されるのは、Si酸化物が合金と酸化物との界面付近に局在して層状に生成するため、Siの添加量が少ないと酸化物は層状とならず、耐酸化性改善効果は少ないとされている⁵⁸⁾。

一方、Mnを含む試料を酸化させた場合、EPMA分析などの結果から、Mnは酸化皮膜の表面付近に濃縮され、酸化物としてはMnTiO₃が形成される⁵⁸⁾。また、Yの添加では酸化増量の低減はみられないものの、酸化皮膜の密着性を改善する効果があると報告されている⁵⁸⁾。

以上のように、Si、NbあるいはWなどの添加によって耐酸化性を多少改善することは可能のようであるが、超合金に匹敵する耐酸化性を得ることはかなり困難といえる。また、ある程度の効果を得るためには、多量の添加を必要とすると思われ、この場合、TiAlよりも密度の大きな元素の添加では耐酸化性は改善されたとしても、TiAlの軽量という大きな長所を減ずることとなる。したがって、耐酸化性改善は表面処理によるほうが有利ではないかと考えられ、この観点からの研究が著しい重要性をもつものといえよう。

1. 3 本研究の目的

金属間化合物TiAlは前節までで述べてきたように、超合金に代る軽量耐熱構造用材料として注目され、将来は、スペースプレーンなどにも利用されようとしている。しかし、その使用予想温度における耐酸化性は超合金にはるかに及ばないものである。したがって、その耐酸化性を改善することができるかどうかは、この合金を実用に供することができるかどうかを左右する大きな問題といえる。前節で述べたように、第3元素添加による方法はこの合金の大きな長所である軽量という要素を減ずる可能性があり、表面処理による方法の開発がぜひとも必要となる。TiAlの耐酸化性を改善するための表面処理としては、Al拡散浸透処理⁶²⁾⁻⁶⁴⁾、プラズマ溶射⁵⁰⁾、Crめっき⁵⁰⁾、クロミアパック法⁶⁵⁾などがすでに試みられており、Al拡散浸透処理、Crめっきあるいはクロミアパック法などは効果があると報告されている。しかし、これらも広い範囲にわたる酸化条件のもとで常に有効であるかどうかなどは確かめられておらず、未だに確立された方法とはなっていない。

本研究は、以上のような点をふまえ、TiAlの耐酸化性を改善する最適な方法を見いだすため、表面処理として真空蒸着、拡散浸透処理および本研究独自の低酸素分圧下熱処理を施し、それらの試料の酸化特性を調べることにより、効果的な耐酸化表面処理方法を開発するとともに、耐酸化性改善の機構を明らかにすることを目的として行なったものである。

1. 4 本論文の概要

第1章では、軽量耐熱構造用材料として期待されている金属間化合物TiAlの諸特性およびその問題点並びに本研究の目的等の概要を述べた。

第2章では、表面処理を施さないTi-Al系合金および比較材の酸化特性について述べる。すなわち、化学量論組成近傍の組成をもつTiAl合金を中心として試料を作成し、温度および繰返し条件などの酸化条件を変化させて酸化試験を行なった。酸化特性は、その際の酸化増量の測定、酸化皮膜の光学顕

微鏡およびEPMAによる観察、生成酸化物のX線解析などにより評価した。その結果、Ti-Al系の金属間化合物の酸化は $TiAl_3$ 、 $TiAl$ 、 Ti_3Al の順にAl含有量の少ない化合物ほど激しい。これらの耐酸化性はいずれも純Tiよりは良好であるが、超合金よりは劣る。 $TiAl$ の大気中酸化では800℃以上で TiO_2 の生成がみられ、酸化増量は温度の高いほど、あるいは繰返しサイクルの短いほど大きい。また酸化増量はAl濃度に依存し、Al濃度が高いほど酸化増量は小さい。酸化皮膜はほぼ3層構造で、従来報告されているものと一致する。以上の結果をもとに、表面処理を施さないTiAl合金の酸化特性と、酸化に影響を与える因子を検討する。

第3章では、表面処理として、真空蒸着および拡散浸透処理を行なった際の結果について述べる。真空蒸着では、後の酸化試験で緻密な酸化物が生成すると予想されるAl、Ni、CrおよびSiを用いたが、蒸着のみでは耐酸化性の改善効果はあまり大きくない。一方、試料の片面のみに蒸着した試料について、蒸着後に拡散のため真空中で熱処理を施した試料では大きな耐酸化性改善効果が認められ、試料を真空中で熱処理することは著しく有効であることが推論される。

拡散浸透処理については、超合金などで多くの実績があり、TiAlでも耐酸化性に優れた表面層を形成すると期待されるCr、SiおよびAlを用いた。CrおよびSiではその効果は得られなかったが、Alの拡散浸透では耐酸化性改善効果が認められた。その効果は、表面にTiAlよりも耐酸化性に優れた $TiAl_3$ が拡散層として形成されるためであり、拡散層の厚いほうが効果は大きい。しかし、いずれの試片でも拡散層の角には、はじけたような割れがみられ、これは拡散層の成長過程と密接に関係していると推察される。本章では拡散浸透処理後にさらに熱処理を施した場合の改善効果に対する影響も検討する。

第4章では、本研究独自の表面処理である、低酸素分圧下熱処理を試料に施し、繰返し酸化試験によってその効果を評価した結果を述べる。処理条件を種々変化させ、酸化増量の測定、X線解析、オージェ分析およびEPMAによる表面生成相の同定を行なった。この処理の効果は、処理中にAlが選択酸化されることにより、表面に耐酸化性に優れた緻密な Al_2O_3 皮膜が形成されることによるものであり、最適処理条件は試料のAl濃度および酸素濃度に依存

... 1000°C, 6.7x10⁻³Pa ...
... 900°C ... 950°C ...
... TiAl ... Nb ... W ... Mn ... V ...
... 2元系合金 ...
... Al拡散浸透処理 ...
... TiAlの耐酸化性改善方法 ...

するものの、1000°C、 6.7×10^{-3} Pa程度であることが見いだされた。また、処理時間は実験の範囲では数hよりも十数h程度に長いほうが良好である。しかし、この効果は900°Cでは有効であるが、さらに温度の高い950°Cでの繰返し酸化では長時間は維持されなかった。これらの結果に基づき、低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善機構について考察する。

第5章では、常温延性改善の効果があると報告されているMnおよびV、また耐酸化性改善効果があるとされているSi、NbおよびWを添加元素として含むTiAlの酸化特性を調べた。TiAlの耐酸化性はNbおよびWの添加によって改善されるが、MnおよびVの添加では劣化した。これらの第3元素添加合金に2元系合金で効果のあった表面処理を施し、その耐酸化性改善効果についても述べる。

第6章では、低酸素分圧下熱処理およびAl拡散浸透処理を複合した処理を行なった際の耐酸化性改善効果について検討する。低酸素分圧下熱処理後にさらにAl拡散浸透処理を施すと、単独処理で拡散浸透層の角にみられた割れが著しく小さくなることを見いだされ、その理由について考察を加える。また、この複合処理を施した場合は繰返し酸化試験の結果も単独処理の場合より良好である。これらの結果からTiAlの耐酸化性改善方法としては、複合処理が広い範囲にわたる酸化条件で有効であると結論される。

第7章では、本研究を総括して結論を述べる。

<第1章の参考文献>

- 1) 石川欣造, 澤岡昭, 田中良平編: 未来をひらく新素材, 森北出版, (1983), 191.
- 2) 赤間信也: 材料科学, 25(1988), 109.
- 3) 太田芳雄, 中川幸也, 本多弘, 大浜信一, 大友暁: 日本金属学会会報, 29(1990), 259.
- 4) R.C.Benn: Proc. of the 4th International Symposium on Superalloys, "Superalloys 1980", ed. by J.K.Tien, S.T.Wlodek, H.Morrow III, M.Gell and G.E.Maurer, (American Society for Metals), 541.
- 5) 吉澤広喜: 学振耐熱金属材料第123委研究報告, 31(1990), 145.
- 6) 松尾宗次: 学振耐熱材料第123委研究報告, 31(1990), 159.
- 7) 高効率ガスタービン技術研究組合: 「ムーンライト計画・高効率ガスタービン研究開発10年の歩み」, (1988), 29
- 8) (社)日本航空宇宙工業会: 次世代宇宙航空機開発動向調査報告書; スペースプレーン開発動向調査, (1988), 2.; 79.
- 9) 市川洵, 松野建一, 中沢克紀: 学振耐熱金属材料第123委研究報告, 31(1990), 141.
- 10) Y.Nishiyama, T.Miyashita, T.Nakamura, H.Hino, S.Isobe and T.Noda: Proc. Symp. on 1987 "Tokyo International Gas Turbine Congress", (1987), II-263.
- 11) 辻本得蔵: 軽金属, 36(1986), 162.
- 12) 青木清, 和泉修: 日本金属学会誌, 43(1979), 1190.
- 13) C.L.White, R.A.Padgett, C.T.Liu and S.M.Yalisove: Scripta Metall., 18(1984), 1417.
- 14) 辻本得蔵: 日本金属学会会報, 26(1987), 716.
- 15) B.H.Kear and H.G.F.Wilsdorf: Trans. Met. Soc. AIME, 244(1962), 382.
- 16) 竹内 伸: 材料科学, 22(1985), 50.
- 17) T.Kawabata, T.Kanai and O.Izumi: Acta Met., 33(1985), 1355.
- 18) 高杉隆幸, 和泉修: 日本金属学会会報, 26(1988), 637.
- 19) 水原洋治, 正橋直哉, 橋本敬三, 木村正雄, 松尾宗次, 藤井秀樹: 日本金属学会講演概要, (1990, 9), 268.
- 20) "Binary alloy Phase Diagrams", vol.1, ASM, (1986), 175.
- 21) C.McCullough, J.J.Valencia, D.G.Levi, and P.Mehrabian: Acta Metall., 37(1989), 1321.
- 22) F.J.J. van Loo and G.D.Rieck: Acta Met., 21(1973), 73.
- 23) H.A.Lipsitt: MRS Symp. Proc., "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys", ed. by C.C.Koch, C.T.Liu and N.S.Stoloff, 39(MRS, Pittsburg, 1985), 351.
- 24) 辻本得蔵, 竹山雅夫: 材料科学, 26(1989), 217.
- 25) 山口正治: 金属学会セミナー「金属間化合物」テキスト, 金属学会, (1990, 6), 21.
- 26) H.Mabuchi, T.Asai and Y.Nakayama: Scripta Met., 23(1989), 1761; ibid. 24(1990), No. 3

- 27) 鈴木朝夫, 細田秀樹: 金属学会セミナー「金属間化合物」テキスト, 日本金属学会, (1990, 6), 13.
- 28) 辻本得蔵, 橋本健紀, 信木稔, 菅広雄: 日本金属学会誌, 48(1984), 435.
- 29) R. P. Elliott and W. Rostoker: Acta Met., 2(1954), 884.
- 30) 土肥春夫, 橋本健紀, 笠原和男, 辻本得蔵: 日本金属学会講演概要, (1985, 10), 470.
- 31) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 中野理, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 52(1988), 1159.
- 32) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 52(1988), 816.
- 33) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik: Met. Trans. 6A(1975), 1991.
- 34) 信木稔, 古林英一, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, 53(1989), 809.
- 35) ゲ・ヴェ・サムソノフ, イ・エム・ヴィニツキー: 高融点化合物便覧, (1977), 日ソ通信社 (和歌山市)
- 36) 川畑武: 先端金属材料・加工技術報告書 (VI), 金属間化合物部会報告, 和泉修編, 総合鋳物センター, (1983, 9), 173.
- 37) 磯部 晋: 素形材, (1989, 3), 1.
- 38) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 54(1990), 539.
- 39) M. J. Blackburn and M. P. Smith: U. S. Patent, No. 4292077 (1981, 9)
- 40) 田村孝, 川畑武, 和泉修: 日本金属学会講演概要, (1987, 10), 313.
- 41) T. Kawabata, T. Tamura and O. Izumi: MRS Symp. Proc., "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys", ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch, 133 (1989), 329.
- 42) 出川通, 鎌田勤也: 日本金属学会シンポジウム「金属間化合物の強度と変形」講演予稿, (1988, 9), 20.
- 43) 杉本春彦, 鮎山恵, 稲葉輝彦, 時実正治: 日本金属学会誌, 53(1989), 628.
- 44) 新宮秀夫: 金属学会セミナー「金属間化合物」テキスト, 日本金属学会, (1990, 6), 61.
- 45) 辻本得蔵: 材料科学, 22(1985), 34.
- 46) G. Welsh and A. I. Kahveci: "Oxidation of High Temperature Intermetallics", ed. by T. Grobstein, J. Doychak, The Minerals, Metals and Materials Society, (1989), 207.
- 47) N. S. Choudhury, H. C. Graham and J. W. Hinze: Proc. Symp. on "Properties of High Temperature Alloys", Electrochemical Society, (1976), 668.
- 48) 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会講演概要, (1990, 4), 413.
- 49) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, 53(1989), 58.
- 50) 清水哲也, 飯久保知人, 磯部晋: 学振耐熱金属材料第123 委研究報告, 31(1990), 309.
- 51) 鶴見浩一, 日野春樹, 藤岡順三, 西山幸夫: 学振耐熱金属材料第123 委研究報告, 29(1988), 77.

52) 馬越佑吉：日本金属学会シンポジウム「金属間化合物の強度と変形」講演予稿，(1988, 9), 5.
53) 谷口滋次，柴田俊夫，伊藤論司：日本金属学会講演概要，(1990, 4), 380.
54) R.A.Perkins, K.T.Chiang and G.H.Meier : Scripta Met., 21(1987),1505.
55) E.U.Lee and J.Waldman: Scripta Met., 22(1988),1389.
56) 山辺容子，菊池實：学振耐熱金属材料第123 委研究報告，31(1990),179.
57) 杉崎康昭，西本英敏，降矢喬，佐藤廣士：日本金属学会講演概要，(1989, 9)677.
58) 笠原和男，橋本健紀，土肥春夫，辻本得藏：日本金属学会誌，54(1990),948.
59) J.B.McAndrew and H.D.Kessler : J. Metals, 8(1956),1348.
60) 志田善明，穴田博之：日本金属学会講演概要，(1990, 9), 274.
61) 池松陽一，花村年裕，植森龍治，佐賀誠，谷野満：日本金属学会講演概要，(1989, 9), 258.
62) 浅井達也，新谷智彦，間淵博，中山豊：日本金属学会講演概要，(1988, 11), 502.
63) H.Mabuchi, T.Asai and Y.Nakayama : Scripta Met., 23(1989),685.
64) 武井厚，石田章：学振耐熱金属材料第123委研究報告，31(1990),327.
65) 谷口滋次，柴田俊夫，左近茂俊：日本金属学会講演概要，(1990, 9), 529.

2. 1 序

TiAlの耐酸化性改善方法を開発するためには、まずこの合金の酸化特性を把握することが重要である。第1章で述べたように、この合金の酸化特性についての報告はいくつかあるが、例えば酸化増量のAl濃度依存性に関する報告^{1) 2)}など、その内容には一部に一致しない部分もみられる。そこで、本章では、Ti-Al 2元系合金を大気中で酸化した場合の特性を調べ、以後の各処理の耐酸化性改善効果を評価するための基礎的な情報を得ることを目的として研究を行なった。

酸化特性を調べるもっとも単純な方法は、質量や寸法が既知である試料を加熱炉のなかに適当な時間暴露したのち、取り出して冷却し、この試料の質量を測定して加熱前後の質量変化から酸化の程度を評価するとともに、酸化形態をX線回折、その他の金属学的種々の方法で観察することである³⁾。酸化の程度は a) 金属の消費量、 b) 酸素の消費量、 c) 酸化物の生成量 によって判断される。 b) は酸化による質量の増加または使用した酸素量のいずれかを測定することによって、連続的あるいは、継続して観察が可能であるが、他の方法では観察のためには酸化スケールを強制的にはく離させ、試料を破壊しなければならない。したがって、本研究では酸化の程度は質量増加の測定によって評価することとした。

また、酸化試験は実用的な見地および試験時間の関係から、比較的きびしい条件と考えられる、繰返し酸化で行なうこととした。

2. 2 供試材

本研究で使用した供試材は、いずれも高純度AlおよびスポンジTiを原材料として用い、アルゴン雰囲気での非消耗電極によるアーク溶解で溶製した。使用した原材料の純度をTable 2.1 に示す。

溶解時には、供試材の均質化をはかるため、アークを水冷銅ハース上で数往復させ、また、一部の供試材はインゴットを裏返してさらに再溶解した。

アーク溶解炉は学外の三つの研究機関のものを借用した。それぞれの装置によって得られたインゴットの大きさが異なり、また溶解時の手順などにより組成中の主として酸素濃度が変化した。

Table 2.1 Purities of materials melted (mass%).

Ti	Al
99.6	99.99 or 99.999

供試材の組成は化学量論組成のTiAlを中心とし、Al濃度および酸素濃度の影響を調べるため、数%の範囲でAl濃度を変化させたもの、およびTiとAlの比は化学量論組成に保って、酸素濃度を高めたものを用意した。また、Ti-Al系状態図中の他の金属間化合物、Ti₃AlおよびTiAl₃についてもその基礎的な酸化特性を調べるための供試材を溶製した。さらに、化学量論組成のTiAlをアルゴンアーク溶解し、恒温鍛造を施した供試材も用意した。

また、酸化特性の比較材とするために、純Ti、Ni基超合金Inconel 713Cおよび17%Cr鋼 SUS 430も用いた。

Table 2.2、2.3および2.4に本研究で用いたTi-Al系合金の供試材、Inconel 713CおよびSUS 430の組成を示す。

ほとんどの供試材については組成分析を行なったが、一部のものについてはその大きさなどに制限があることと、アルゴンアーク溶解では一般に溶解損失が少ないことが知られているため、とくに分析は行わず、配合組成をそのまま用いた。比較材については、公称組成を示した。

Table 2.2 Nominal and chemical compositions of Ti-Al alloy ingots.

Designation and note of samples	Nominal compositions (mass%)	Chemical compositions (mass%)						Furnace
		Al	Ti	O	N	C	H	
TA ⁺⁾	Ti-36Al	35.5	63.8	0.122	-	-	-	①
31A1 ^{*)}	Ti-31Al	30.64	-	0.0304	0.007	0.005	0.001	②
34A1 ^{*)}	Ti-34Al	34.02	-	0.0257	0.007	0.006	0.001	②
36A1 ^{*)}	Ti-36Al	35.78	-	0.0338	0.007	0.005	0.001	②
39A1 ^{*)}	Ti-39Al	39.29	-	0.0218	0.007	0.005	0.001	②
0-1 ^{§)}	Ti-36Al	35.33	-	0.1630	0.007	0.005	0.001	②
	-0.15 <u>Q</u>							
0-2 ^{§)}	Ti-36Al	35.22	-	0.3773	0.007	0.005	0.001	②
	-0.3 <u>Q</u>							
Ti ₃ Al ^{#)}	Ti-16Al							③
TiAl ₃ ^{#)}	Ti-63Al							③
F-TA ⁺⁺⁾	Ti-36Al							②

Furnace : ① : 東芝総研 ② : NKK中研 ③ : 東工大

- +) 分析: AlおよびTiは高周波プラズマ発光分析法、Oは赤外吸収法(不活性ガス融解)による。
インゴットの大きさ: 重さ約280g、長さ約200mm、厚さ約20mm。
- *) 分析: AlおよびTiは原子吸光法(塩酸溶解)、Oは赤外吸収法(不活性ガス融解)による。
インゴットの大きさ: 長さ約150mm、幅約30mm、厚さ約15mm。
- §) 配合時にTiO₂を分散させて溶解。分析は *) と同じ。
インゴットの大きさ: 長さ約150mm、幅約30mm、厚さ約15mm。
- #) 試料が小さいため、分析せず。この溶解炉で作成した他試料の分析では、酸素濃度は0.045~0.052%であった。
インゴットの大きさ: 重さ約12g、長さ約30mm、幅約15mm、厚さ約10mm。
- ++) 恒温鍛造を施したもの。鍛造条件1273K、 $\dot{\epsilon}=10^{-2}/s$ 。鍛造により厚さ55mmから5mmに圧縮。鍛造後、さらに1223K×2hの焼なまし。
分析せず。

Table 2.3 Nominal compositions of Inconel 713C (mass%).

	C	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr	Ni
	0.12	12.5	4.2	6.1	0.8	2.0	0.012	0.1	bal.

Table 2.3 Nominal compositions of Inconel 713C (mass%).

	C	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	B	Zr	Ni
	0.12	12.5	4.2	6.1	0.8	2.0	0.012	0.1	bal.

Table 2.4 Nominal compositions of SUS 430 stainless steel(mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
	<0.12	<0.75	<1.00	<0.040	<0.030	16.00~18.00	bal.

2.3 実験方法

2.3.1 試片

凝固後の供試材は、組織観察および一部についてはマイクロピッカース硬さの測定をあらかじめ行ない、その後、均質化のための熱処理を施した。さらに、均質化処理にともなう組織変化および硬さ変化の測定を行なった。

均質化後の供試材は相の同定のため、ディフラクトメータによるX線解析を行ない、その後に酸化試験に供する試片を切り出した。X線回折装置および測定条件をTable 2.5に示す。

供試材は1000℃、約 6.7×10^{-3} Paの真空中で168hの均質化熱処理を施した後、ワイヤーカット放電加工および機械研磨により大きさ約 5mm×10mmの棒状試料に切り出した。この棒状試料をレジノイド砥石により厚さ約 2mmに切断して、大きさ約 5mm×10mm× 2mmの短冊状の試片を得た。この試片をエメリー紙で#1000まで研磨し、超音波洗浄器を用いてアセトンで脱脂し、酸化試験に供した。

Table 2.5 Apparatus and conditions for X-ray diffraction analysis.

(Apparatus)		
X-ray generator	理学電機	D-6C
Goniometer	"	SG-7
Scintillation counter	"	SC-10
Recorder	北辰電機	R130-2H

(Conditions)		
Target		Fe, Cu
Filter		Mn(for Fe), Ni(for Cu)
Beam voltage (kV)		25
Beam current (mA)		8.0
Divergence slit (deg)		1
Receiving slit (mm)		0.15
Scatter slit (deg)		1
Glancing angle (deg)		4
Scan speed ($2\theta^\circ/\text{min}$)		2~1/4
Time constant (s)		1~2
Chart speed (mm/min)		5

2. 3. 2 酸化試験

酸化試験は静止大気中での繰返し酸化とした。酸化特性の評価は主として酸化増量の測定によって行ない、試片の外観の観察、X線解析、EPMA分析も併用した。

酸化試験温度は900℃および950℃とし、900℃では短時間サイクル（1サイクル5h）および長時間サイクル（最初の2サイクルのみ25h、以降は1サイクル50hの繰返し）を行ない、950℃では短時間サイクルのみとした。

酸化試験にあたっては、試片の表面酸化物のはく離を考慮して、Fig. 2.1に示すような直径約7~9mmの石英ガラス製の容器を製作し、この容器中に試

片を入れ、酸化試験および増量測定の際には常に容器ごと扱うようにした。

酸化試験はあらかじめ目的の温度に昇温してある横型管状電気炉またはマッフル炉に、石英ガラス容器に入れた試片をアルミナポートにのせて挿入した。この際に、炉の温度は数十度の低下を示すが、数分以内に初期の温度に回復するので、酸化時間は試片を炉に入れたときから、取り出すときまでとした。炉から取り出した試片は、石英ガラス容器のまま室温まで冷却後、島津 L160-D 直示天秤または島津 AEL-40SM 分析天秤を用いて、重量変化を測定した。天秤の最小読み取り単位はそれぞれ0.1mg および0.01mgであるが、最小単位が0.01mgの場合は最小桁を4捨5入した。また、酸化増量は、あらかじめ測定した試片の表面積を用いて単位面積当りの値に換算した。

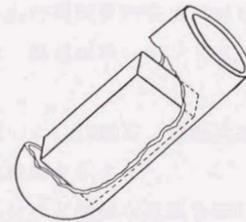


Fig.2.1 Quartz tube specimen holder for oxidation tests.

2.3.3 酸化生成物の観察

まずTiAlの基本的な酸化特性を知るため、酸化生成物の観察を行なった。すなわち、温度500~900℃の大気中で連続25h酸化した試片の外観を観察するとともに、X線解析によって表面生成物を同定した。

また、酸化皮膜の構造等の観察は、試片を切断し、光学顕微鏡、SEMおよびEPMAによって行なった。

光学顕微鏡観察にあたっては、観察用試料をエメリー紙で湿式研磨し、さらにアルミナを用いたバフ研磨で鏡面に仕上げ、そのまま観察した。観察は偏光あるいはノマルスキー式微分干渉を用いて行なった。一部、腐食の必要な場合は5%フッ酸、15%硝酸の水溶液で数秒間の腐食を行なった。

SEMおよびEPMAは、日本電子製 JSM-35 DDSおよびJXA-50A 装置を用い、表面生成物の観察および酸化皮膜断面の分析等を行なった。

2.4 実験結果

2.4.1 組織および硬さ

Fig.2.2 (a)~(g)に凝固後の各供試材の光学顕微鏡組織を示す。

溶製のままでは、凝固組織、デンドライト状およびラメラ状の組織が認められる。

Fig.2.3 (a)~(h)に、1000°C、168hの均質化を施した供試材および恒温鍛造材の光学顕微鏡組織を示す。

低Al濃度の供試材ほど微細な組織を示しており、31A1および34A1では全面にわたってラメラ組織がみられ、この供試材が $\gamma + \alpha_2$ の2相混合組織であることを示している。また、状態図上では単相と考えられる化学量論組成の供試材、TAおよび36A1でも若干のラメラがみられる。この組織はさらに長時間の均質化熱処理(240h)でも完全には消失しなかった。一方、Al高濃度の39A1は γ 単相となっていることがうかがえる。また、酸素濃度の高い供試材は、平均の結晶粒径にそれほど差は認められないが、均質化後もラメラ組織が低酸素濃度のものに比べて多くみられる。F-TAは恒温鍛造により粒径10~50 μm のほぼ等軸晶となっていることがわかる。

均質化後の36A1、0-1および0-2をEPMAにより分析したところ、36A1では微細にAl濃度の変化したラメラの消えかけたような組織が存在していた。0-1あるいは0-2では、組織中の酸素濃度は全体としては分析値に対応していたが、微細な析出物が観察され、この部分ではAl濃度と酸素濃度が高いことか

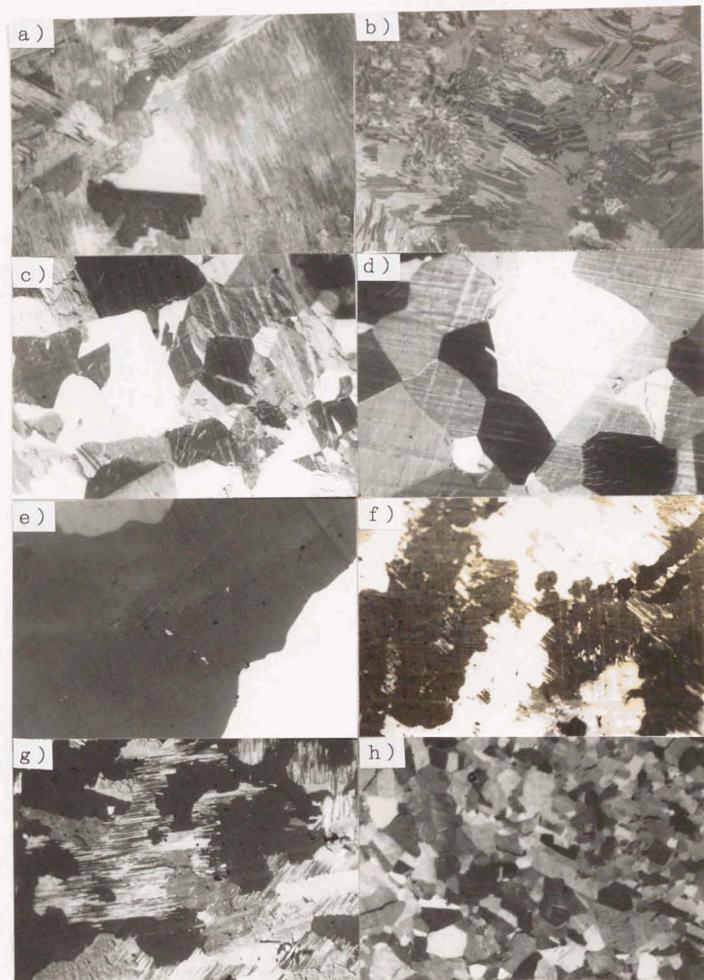


Fig.2.3 Cross-sectional micrographs of specimens annealed for 168h at 1000°C under vacuum atmosphere and isothermally forged at 1000°C (by polarized light).
 (a)TA, (b)31A1, (c)34A1, (d)36A1, (e)39A1, (f)O-1, (g)O-2, (h)F-TA.

ら、固溶しきれない酸素が Al_2O_3 内部酸化物となって析出したものと考えられる。析出物は酸素濃度の高い供試材でより多く見られ、また、ラメラ組織の少ない部分に分散していた。なお、ラメラ組織中のAlまたはTi濃度と酸素濃度との関係は、本研究で使用した装置では分解能が低いため分析できなかった。

Fig.2.4 に均質化熱処理にともなうTAの硬さの変化を示す。この図からわかるように、処理時間72h以降では硬さはほぼ一定の値となっており、均質化熱処理は72hでも十分であると考えられるが、本研究では組織観察の結果も考慮に入れて168h(1週間)を採用した。橋本ら⁴⁾による報告ではTiAlの機械的性質などから考えて、均質化は1000℃、168hが最適としている。

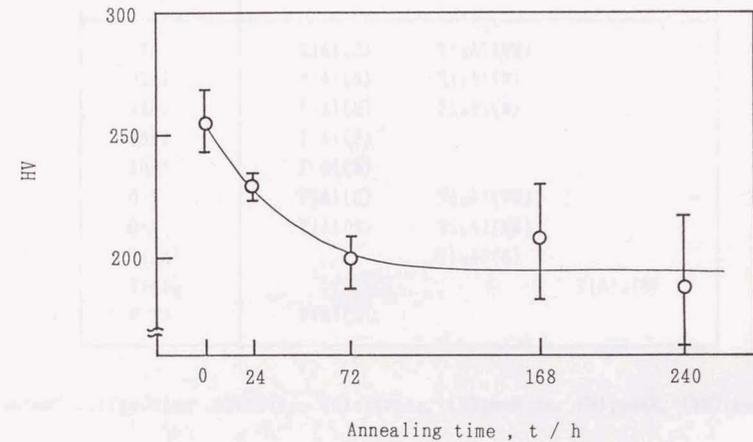


Fig.2.4 Relation between Vickers hardness and annealing time of TA specimen annealed at 1000℃ under vacuum atmosphere.

2.4.2 供試材の相状態

均質化を施した供試材から切り出した板状試料を用いてX線解析した結果



から求めた各供試材の結晶構造をTable 2.6 に示す。それぞれの結晶構造は JCPDS Diffraction Data⁵⁾ を参考にして決定したものである。

この結果からも、31Alおよび34Alは $\gamma + \alpha_2$ の2相混合、36Alはほぼ γ 単相、39Alは γ 単相となっていることがわかる。また、酸素濃度の高い供試材では Ti_3Al が観測され、少量の α_2 が混合した相となっているとみられる。

Table 2.6 Alloy phases of specimens annealed at 1000°C for 168h, identified by X-ray diffraction analysis.

Designation of samples	Alloy phases and notes	
TA	TiAl(S)	Ti_3Al (VW)
31Al	TiAl(S)	Ti_3Al (W)
34Al	TiAl(S)	Ti_3Al (W)
36Al	TiAl(S)	
39Al	TiAl(S)	
O-1	TiAl(S)	Ti_3Al (VW)
O-2	TiAl(S)	Ti_3Al (VW)
Ti_3Al		Ti_3Al (S)
$TiAl_3$		$TiAl_3$ (S)
F-TA	TiAl(S)	

Notes: diffraction intensity, (S);strong, (M);medium, (W);weak, (VW);very weak.

2. 4. 3. 酸化皮膜

大気中の500~900°Cの範囲で25h連続酸化した試片TAの外観および表面酸化物のX線解析結果をまとめてTable 2.7 に示す。

この結果から、TiAlは大気中では800°C以上で酸化され、900°C以上ではそれが著しいということがわかる。また、750°C以下では酸化物は観測されて

Table 2.7 Appearances and oxides formed on surface of the TA specimens oxidized for 25h in air.

Oxidation temperature(°C)	Appearance	Oxides identified by X-ray diffraction analysis
500	not changed	TiAl(S)
600	slightly bluish, bright	TiAl(S)
700	slightly bluish, bright	TiAl(S)
750	bluish grey, bright	TiAl(S) Ti ₃ Al(VW)
800	whitish yellow	TiAl(S) Ti ₃ Al(W) TiO ₂ (S) Al ₂ O ₃ (W)
900	whitish yellow with spall	TiO ₂ (S) Al ₂ O ₃ (W)

Notes: diffraction intensity, (S);strong, (M);medium, (W);weak, (VW);very weak.

いないが、表面が青みがかって変色していること、Ti₃Alが未酸化試片に比べてはつきり観測されるようになることなどから、ごく薄い表面層で酸化あるいは変質が起きていると推定される。しかし酸化物は生成量が非常に少ないため、X線回折では観測されなかったものと思われる。800℃で酸化した試片で観測されたTi₃Alの回折線も未酸化の試片から得られたものよりはつきりとしたものであった。すでに報告されているように²⁾、母材と酸化物との界面ではTi₃Alが形成されるので、800℃では酸化皮膜が薄く、界面に生成されたこの層からの回折線が観測されたものと思われる。また、ほとんどの試片で観測されているTiAlの回折線は母相からのものと考えられる。900℃では表面に生成された酸化物が厚くなり、母相からの回折線は得られなくなることがわかる。

一方、Ti₃Al試片は900℃の大気中での25h連続酸化によって、TiAlと同様にはく離しやすい黄白色の酸化物を生成し、これはX線解析の結果、TiO₂と同定された。また、TiAl₃試片は酸化後の表面は灰色で、はく離は見られず、X線解析の結果、ごく少量のTiO₂も観測されたが、酸化物はほとんどがAl₂O₃であることがわかった。また、TiAl₃を酸化させた場合にはTiAl₂⁶⁾と

試片番号	酸化時間 (h)	酸化温度 (°C)	酸化液	酸化膜厚 (μm)
36A1	0-1	900	...	約20
36A1	0-2	900	...	約20
31~39A1	0-1	900	...	約20
31~39A1	0-2	900	...	約20

思われる回折線も観測され、TiAlの酸化で母材と酸化物との界面にTi濃度の高いTi₃Alが形成されるのと同様に、TiAl₃ではAlの選択酸化にともなうTiの濃化によってTiAl₂が形成されるものと考えられる。

36A1、0-1 および0-2 の各試片を20h 連続酸化し、形成される皮膜を観察したところ、その厚さは36A1および0-2 では約20μm、0-1 では約30μmであった。また、31~39A1、0-1 および0-2 の各試片を50h 連続酸化した場合は39A1の酸化皮膜がやや薄く約20μmであり、ほかの試片ではほとんど差はなく40μm程度であった。

Fig.2.5 に試片TAを900°Cで150h 酸化させた後の酸化皮膜のEPMAによる分析写真を示す。酸化皮膜の厚さは150~200μmで、その構造はすでに報告され

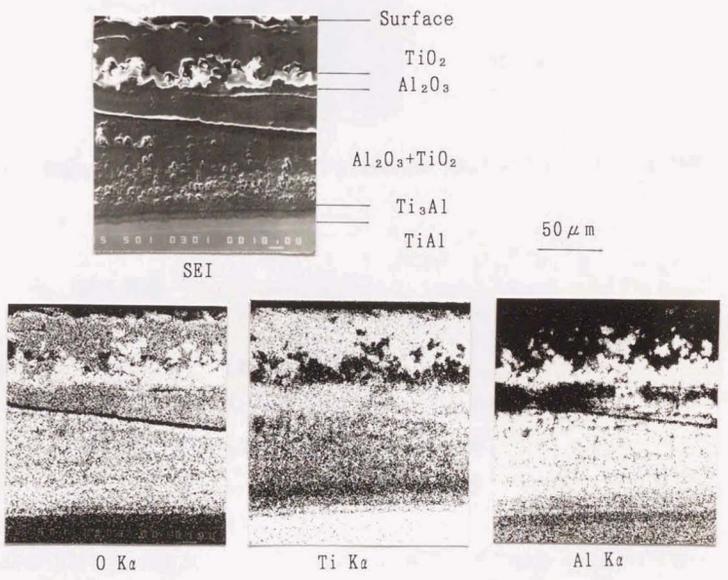


Fig.2.5 Cross-sectional micrograph and EPMA analyses of oxide layer formed on TA specimen oxidized for 150h at 900°C.

酸化皮膜の形成は、酸化時間の経過とともに、酸化皮膜の厚さが増加し、酸化皮膜の組成も変化する。酸化皮膜の組成は、酸化温度、酸化時間、酸化雰囲気などに依存する。酸化皮膜の組成は、酸化温度が高くなるほど、酸化皮膜の組成も変化する。酸化皮膜の組成は、酸化時間が長くなるほど、酸化皮膜の組成も変化する。酸化皮膜の組成は、酸化雰囲気が酸素雰囲気であるほど、酸化皮膜の組成も変化する。

ているもの²⁾⁷⁾と同様、ほぼ3層となっており、X線解析の結果と併せて考察すると、最外層はTiO₂、第2層はAl₂O₃、第3層はTiO₂とAl₂O₃の混合層であると考えられる。また、酸化皮膜と母相との界面付近には約10μm程度のTi₃Alと考えられる層が存在する。このTi₃Al層には界面に垂直方向に微細な構造が見られ、これはすでにAl₂O₃のひげ状内部酸化物として報告されているのと同じと考えられる。

Fig.2.6に酸化物表面のSEM観察写真を示す。酸化物TiO₂が柱状に成長しており、表面層がち密ではない様子がわかる。

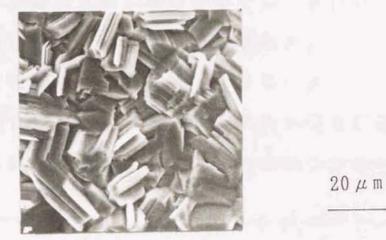


Fig.2.6 Superficial micrograph of TA specimen oxidized for 150h at 900°C.

2.4.4 酸化増量

前述の外観の観察およびX線解析の結果を参考にして、酸化の著しい900℃および950℃においてTi-Al系試片および比較材の繰返し酸化試験を行った。Fig.2.7~10に試験結果を示す。縦軸は単位表面積当りの酸化増量、横軸は通算の酸化時間である。試片TAでは結果にばらつきがあったため、2回行った試験の平均値を用いた。

Ti-Al系の試片と比較材を比べると、Ti-Al系各試片の耐酸化性はNi基超合金Inconel 713Cよりいずれも劣っている。とくに、金属間化合物TiAlおよびTi₃Alはいずれも耐酸化性の非常に悪いことがわかる。Ti₃Alは酸化温度900℃では純Tiより初期の酸化増量はやや少ないが、950℃ではほとんど差はみられない。一方、金属間化合物TiAl₃の耐酸化性はInconel 713Cには及ばな

いものの急激な変化を見せず、SUS 430 が900℃および950℃のいずれの温度でもある程度の時間がたつと急速に酸化が進行してしまうことと比べると、SUS 430 より優れているといえる。また、金属間化合物どうしを比較するとAl含有量の多いものほど耐酸化性は良好であり、酸化増量は $Ti_3Al > TiAl > TiAl_3$ となっている。

化学量論組成を中心とした31~39Al試片では酸化増量はAl濃度に依存し、高Alのものほど酸化増量は少なくなっている。また、酸化皮膜のはく離量はAl濃度の高いものほど少なかった。この皮膜のはく離は空冷した試片では激しいが、炉冷するとやや減少した。酸化皮膜のはく離はいずれも冷却途中で皮膜がはじけるようにして起きることが観察された。

酸素濃度に関しては明らかな違いは見いだせないが、900℃での酸化および950℃の酸化の初期では低酸素濃度の36Al試片の酸化が若干少ないように見受けられる。はく離量は酸素濃度の高いもののほうが多かった。

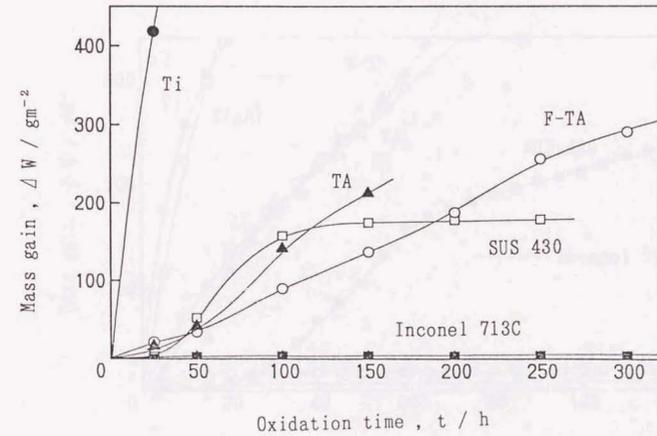


Fig. 2.7 Mass gain of TA, F-TA, Ti, SUS 430 and Inconel 713C due to long term (25 and 50h) cyclic oxidation in static air at 900°C.

図2.8は、Ti-Al合金、Ti、SUS 430およびInconel 713Cの短時間(5h)の循環酸化による質量増の比較を示している。図a)は900°Cでの結果、図b)は950°Cでの結果を示している。

図a) 900°C: Ti (●)とTi₃Al (○)は最も質量増が大きい材料で、Tiは約300 gm⁻²、Ti₃Alは約280 gm⁻²に達する。F-TA (▲)は約200 gm⁻²、TA (△)は約180 gm⁻²、SUS 430 (■)は約100 gm⁻²、TiAl₃ (□)は約50 gm⁻²の質量増を示す。Inconel 713C (---)は最も質量増が少ない材料で、約20 gm⁻²に達する。

図b) 950°C: Ti (●)とTi₃Al (○)は最も質量増が大きい材料で、Tiは約300 gm⁻²、Ti₃Alは約280 gm⁻²に達する。F-TA (▲)は約250 gm⁻²、TA (△)は約220 gm⁻²、SUS 430 (■)は約150 gm⁻²、TiAl₃ (□)は約50 gm⁻²の質量増を示す。Inconel 713C (---)は最も質量増が少ない材料で、約20 gm⁻²に達する。

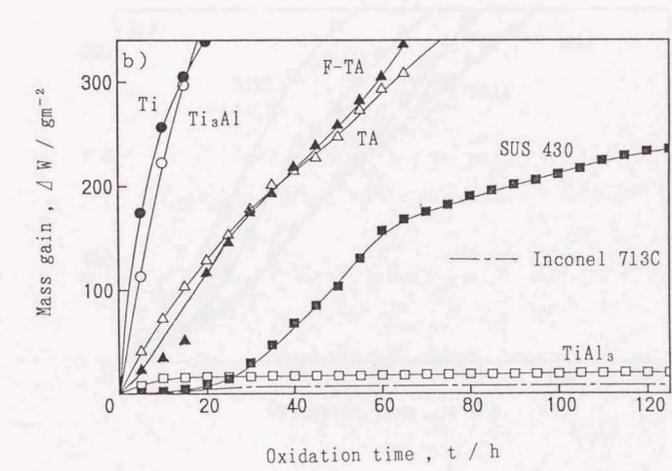
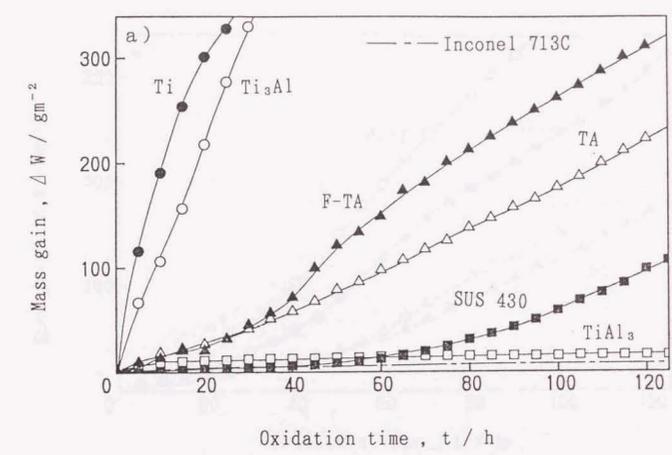


Fig.2.8 Mass gain of Ti-Al alloys, Ti, SUS 430 and Inconel 713C due to short term (5h) cyclic oxidation. a) 900°C, b) 950°C.



Fig. 2.9 a) 900°C

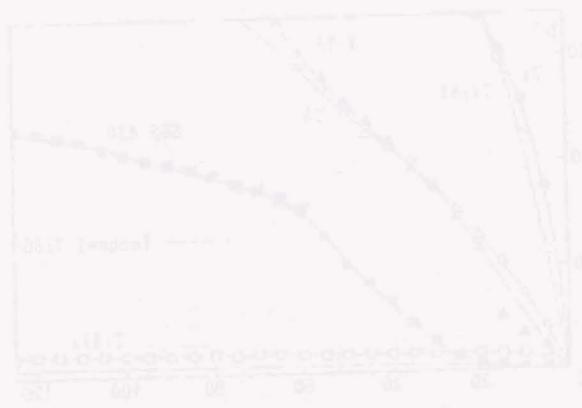


Fig. 2.9 b) 950°C

Fig. 2.9 Influence of aluminum concentration in Ti-Al binary alloy on mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation. a) 900°C, b) 950°C.

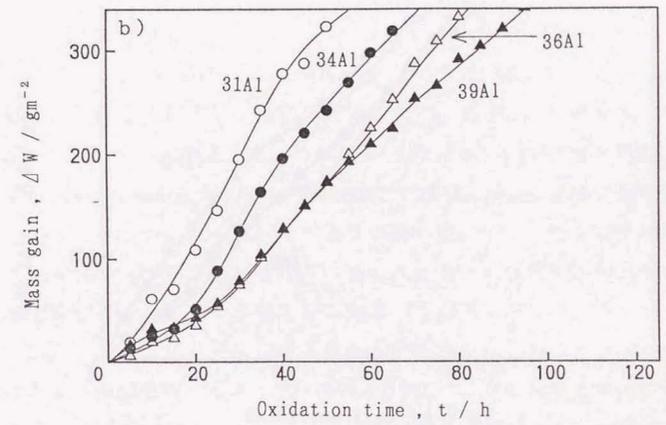
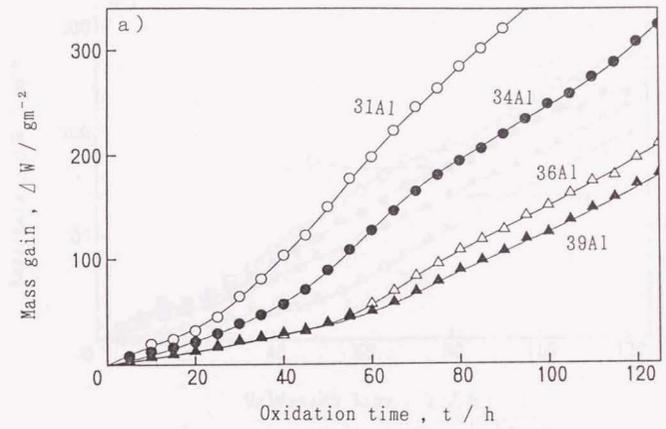


Fig. 2.9 Influence of aluminum concentration in Ti-Al binary alloy on mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation. a) 900°C, b) 950°C.

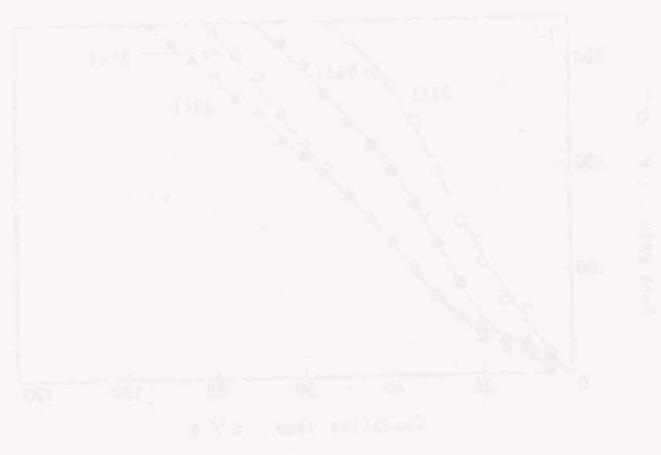


Fig. 2.10 Influence of oxygen concentration in Ti-Al specimens on mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation. a) 900°C, b) 950°C.

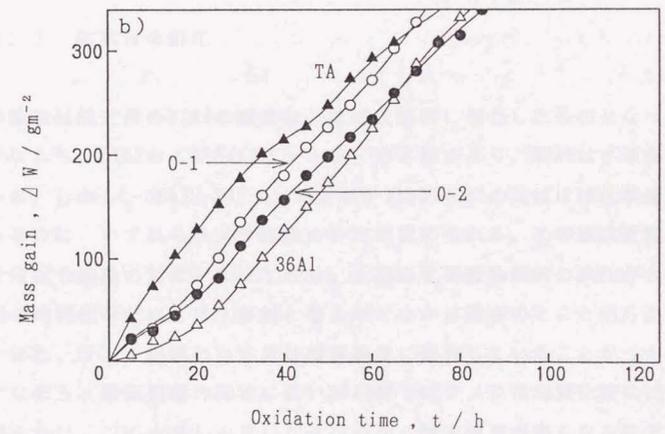
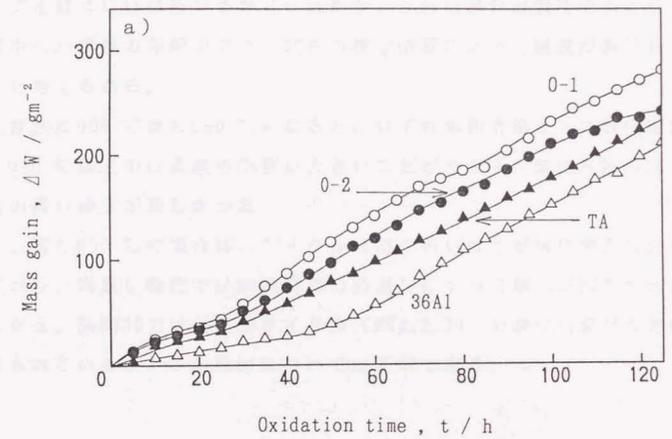
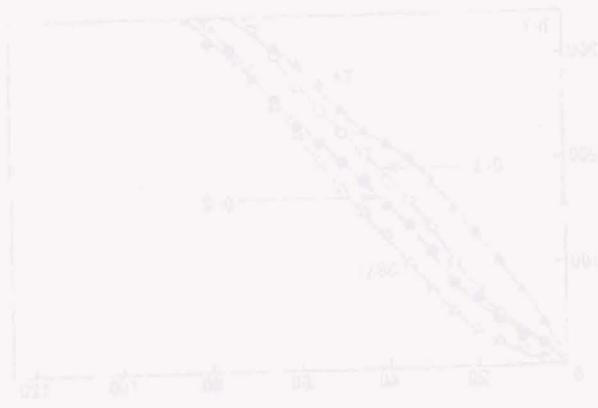


Fig. 2.10 Influence of oxygen concentration in Ti-Al specimens on mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation. a) 900°C, b) 950°C.



TAの測定結果にはばらつきが見られたが、これは試料溶製時の不手際から供試材中にAl濃度の勾配ができ、試片の採取位置によって組成が若干異なったためと考えられる。

酸化温度が900℃から950℃になると、いずれも約2倍以上の酸化増量を示し、900℃以上では温度の影響が大きいことがわかる。酸化皮膜のはく離も温度の高いほうが激しかった。

また、同じ900℃の場合は、サイクル時間の短いほうが酸化増量は大きくなっており、繰返し酸化では加熱冷却の繰返しによって酸化が加速されることがわかる。SUS430では長時間サイクル (Fig.2.7) で酸化増量が大きい結果が得られているが、この原因については不明である。

2.5 考察

2.5.1 供試材の組織

化学量論組成近傍のTiAlの組織は、ほぼ状態図に相当したものとなっている。すなわち、31Alおよび34Alは $\gamma + \alpha_2$ の2相であり、39Alは γ 単相となっている。しかし、36Al、TA、0-1および0-2はTiとAlの比はほぼ化学量論組成であるのに、いずれもラメラ組織の存在が認められる。この組成近傍の状態図は現在も議論の対象となっており、上記の化学量論組成の試片がさらに長時間の均質化などにより γ 単相となるかどうかは現在のところ明らかではない。また、ラメラ組織の存在量は酸素濃度に依存していることがうかがえる。すなわち、酸素濃度の非常に低い36Al材ではラメラは均質化後にはほとんど消えかけ、ごく少量しか見いだせないが、酸素濃度が高くなるほど組織中のラメラ量も増加している。これには、Ti-Al中への酸素の固溶現象が大きく関与していると考えられる。

一般に合金の固溶体は結晶構造から大別して置換型と侵入型の2種類に分けられる。侵入型固溶体についての藤田の解説⁸⁾によれば、前者は金属元素間に普通に形成されるものでかなり広い固溶範囲をもつ。一方、侵入型の合

金はほとんど例外なく遷移金属を母体とし、その格子間位置にH、B、C、NあるいはOの非金属元素の溶質原子が侵入した形となっており、固溶限は置換型と異なり極めて小さい。fccの γ -FeがCやNを7at%程度まで固溶しうるのは例外的に大きいといえる。また、藤田は真の例外としてhcpの α -Ti、 α -Zrおよび α -Hfをあげている。酸素は通常金属に固溶せず、化合物（イオン結晶）を作るが、Ti、ZrおよびHfには多量に固溶することが知られている⁹⁾。酸素の侵入位置はhcp構造の8面体格子間位置であり、 α -Tiではその固溶限はほぼTi-0_{1/2}にも相当する。Ti-0_{1/3}}あるいはTi-0_{1/6}}の組成付近では規則的な構造をとるといわれており、酸素の固溶にともなってc軸および軸比c/aは増加する。実測によるTi-Oの距離は0.212nmである⁹⁾。（純Tiの格子定数から計算すると8面体のTi-Ti間は約0.419nmとなる。）

Ti-Al系を考えると、Ti₃Alは α -Tiと同様、六方晶構造であり、一部のTiが規則的にAlと置き換わった構造と考えれば、やはり酸素を多量に固溶する可能性が高い。AlがTiと置換することにより、格子定数は α -Tiより若干小さくなるが、 $a=0.577\text{nm}$ 、 $c=0.462\text{nm}$ ⁵⁾として8面体の格子間隔を計算すると0.405nmとなる。この値は純Tiにくらべればやや小さいが、安定に多量の酸素を固溶することは可能と考えられる。

一方、TiAlは面心正方晶のL1₀型の構造である。この構造で8面体格子間隔を考えると、a軸のAl-Al間は約0.399nm、c軸のTi-Tiは約0.408nmとなる。大きさだけで考えればTi₃Alにくらべて空隙はやや小さいものの、酸素の固溶は不可能ではないように思える。しかし、侵入型元素の格子間位置は物理的な隙間の大きさによってのみ決まるものではなく、まわりの格子の歪みエネルギーと局所的な結合エネルギー状態などとの釣り合いで選ばれる⁸⁾。したがって結晶構造からはTiAlよりも α -Tiと同じ構造のTi₃Alのほうがより酸素を固溶しやすいと考えられる。

TiAl中のラメラ組織はTiAlとTi₃Alの層からなり、この組織では $(111)_{\text{TiAl}} \parallel (0001)_{\text{Ti}_3\text{Al}}$ 、 $(110)_{\text{TiAl}} \parallel (1120)_{\text{Ti}_3\text{Al}}$ という方位関係があることが知られている¹¹⁾。したがって、TiAlとTi₃Alは積層欠陥の導入などによってかなり容易に結晶構造を一方から他方へと変化させることが可能であると思われる。このようなことから、酸素濃度の高い供試材では安定に酸素を固溶する

ために、 Ti_3Al が形成され、ラメラ組織が増加するとすれば、供試材の組織をよく説明することができる。すなわち、酸素は純Tiに関しては α 安定化元素であることが知られている^{1,2)}が、Ti-Al系合金でも $\alpha_2(Ti_3Al)$ を安定化すると推測される。このような組織と酸素濃度との関係については、Huangら¹³⁾も、化学量論組成近傍のTiAl状態図の不確定性に関して、試料中の酸素濃度が関与している可能性を指摘している。

2. 5. 2 酸化皮膜の構造

TiAlの大気中酸化で形成される酸化皮膜の構造はすでに報告されているもの^{2) 7) 14)}と同様、ほぼ3層構造となっている。その組成は外側から TiO_2 、 Al_2O_3 、 $TiO_2+Al_2O_3$ となっており、外側の TiO_2 あるいは第2層の Al_2O_3 には多少の連続性がみられるが、第3層の混合層ではその構造は空隙が多く、また複雑な形状を示している。全体としても酸化皮膜はち密さに欠け、酸化に際して酸素の内方拡散の起こりやすい構造であることがうかがえる。またすでに報告されている^{2) 7) 14) 15)}ように酸化皮膜と合金との界面には Ti_3Al と思われる層がみられ、これは界面付近でAlが選択酸化されることにともなってTiの濃化が起こるためと考えられている。鶴見ら⁷⁾はこれを拡散層と考え、EPMAの結果から、 Ti_3Al よりも組成はむしろ Ti_2Al に近いとしている。

一般に合金を酸化した場合、酸素との平衡解離圧の高い酸化物が酸素分圧の高い皮膜外層に、平衡解離圧の低い酸化物が酸素分圧の低い皮膜内層に生成する。Fig.2.11に示すように Al_2O_3 の平衡解離圧は TiO_2 にくらべて著しく低いので、すでに指摘されている²⁾ようにTiAlの酸化皮膜では最外層の第1層は TiO_2 、内層の第2層は Al_2O_3 となるのが熱力学的に安定と考えられる。

第3層として TiO_2 と Al_2O_3 の混合層が存在することについて、笠原ら²⁾は内部への酸素の供給速度が大きいためとしている。また、本実験でははっきりとは観察できなかったが、第1章でも述べたように界面付近ではAlの選択酸化によってひげ状の内部酸化物が形成されるという報告¹⁾や、2相合金ではラメラ組織中のTiAlに対応して板状の Al_2O_3 内部酸化物が生成し、 Ti_3Al に

この線は定比組成に適用する仮想的なもので、実際には解離した Fe₂O₃ は Fe₃O₄ を固溶しており、活量は 1 より低い。

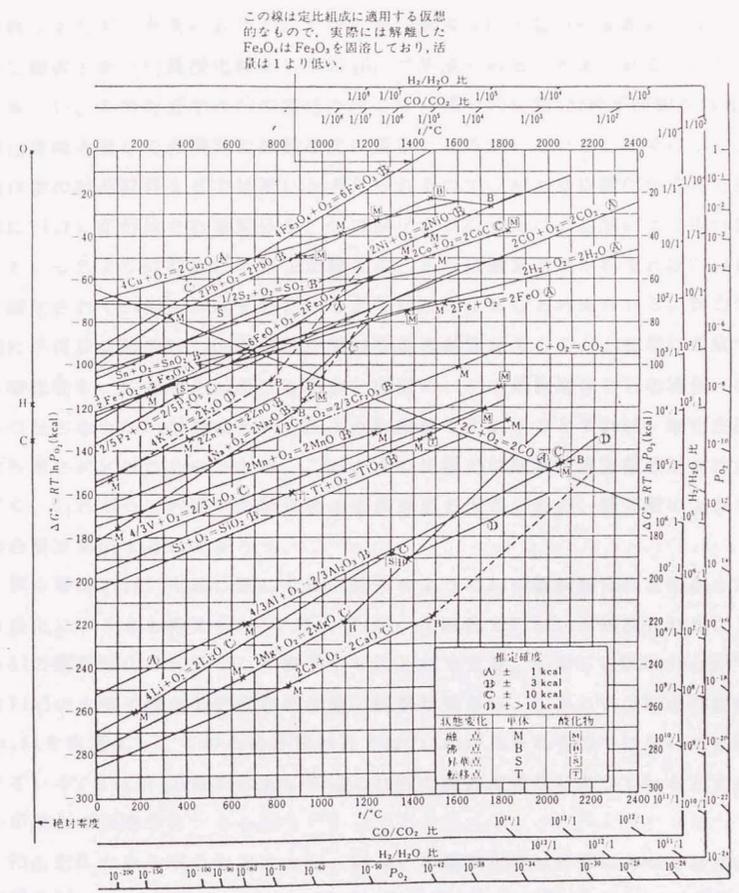


Fig.2.11 Heat of formation of oxides¹⁷⁾.



対しては TiO_2 が生成するという報告¹⁶⁾がある。AlはTiよりも酸化物の生成遊離エネルギーが負に大きく安定なため、酸素分圧の低い合金界面では選択的に酸化され、内部酸化物として Al_2O_3 が形成されると考えられる。これにともない、この付近ではTiの濃化が起こり、部分的に Ti_3Al 相が形成される。酸化皮膜を通しての酸素の拡散速度は至るところ均一というわけではなく、酸化物の結晶粒界などでは速いと考えられるので、Alの選択酸化が進んで周辺に Ti_3Al が形成される部分と、Alの酸化が少なく母材の組成により近い部分といったように組成に不均一が起こる。さらに酸素濃度が高まれば Ti_3Al は酸化されて TiO_2 を形成するというように酸化は進むと考えられる。熱力学的に平衡な状態では TiO_2 が皮膜外層になるのが安定であるが、初期に生成する酸化物も、内部酸化が起こる場合と同様に、Alの選択酸化とTiの濃化、これにともなう TiO_2 の形成といったような機構で生成するとすれば、酸化皮膜はち密さに欠けたものとなる。このような皮膜では酸素の内方拡散速度は大きく、したがって内層での酸化物の成長速度も大きいため、第3層のような混合層が生成するのであろう。

第4層の Ti_3Al 生成に関しては、前述のようにAlの選択酸化にともなうTiの濃化によるとも考えられ^{2) 15)}、 $TiAl_3$ の酸化で $TiAl_2$ が観測されたこともAlの選択酸化の結果として説明することができる。しかし、Choudhury¹⁴⁾ はTiAlの大気中酸化で形成される層の観察結果から、OあるいはNの存在は Ti_3Al を安定化し、このため界面付近では Ti_3Al が見られるのではないかと述べている。 Ti_3Al の生成に関してはこれらの原因が重なりあっているとするのが適当であろう。

Fig.2.8からも明らかなように、 Ti_3Al の耐酸化性は非常に劣っており、馬越ら¹⁵⁾は酸化皮膜と合金との界面に形成された Ti_3Al によってAlの表面への供給が阻止されることにより、TiAlの耐酸化性が劣化すると述べている。

2. 5. 3 酸化特性

Fig.2.7 および2.8 から明らかなように、TiAlの耐酸化性は超合金などに

比べて非常に劣っている。

合金の耐酸化性は表面に形成される酸化皮膜の性質に大きく依存する。合金表面がち密で均一な保護皮膜でおおわれれば、よく知られているWagnerの理論¹⁸⁾から導かれるように放物線則が成り立つ。したがって皮膜の成長速度はイオンの拡散係数が大きいほど大きいということになる。すなわち、耐酸化性が良好であるためには、表面に形成される酸化皮膜がち密で均一であり、さらにその中の金属イオンや酸素イオンの拡散係数が小さいことが必要である。また、割れやはく離の少ないことも必要で、はく離などが生じた場合にはすぐに保護性酸化皮膜が再生されなければならない¹⁹⁾。はく離挙動には、冷却過程での合金と酸化物の熱膨張係数の差によって酸化物中に生じる応力、酸化進行中に起きる内部応力などによるはく離機構および酸化物の機械的性質が影響する²⁰⁾。

TiAlの酸化で形成される酸化物は、ルチル型のTiO₂およびコランダム型の α -Al₂O₃である。TiO₂にはルチル(rutile、正方晶系、 $a=0.449$ 、 $c=0.289\text{nm}$)のほかに低温相のアナターゼ(anatase、正方晶系、 $a=0.378$ 、 $c=0.950\text{nm}$)および816 ~ 1040°Cで生成されるブルッカイト(brookite、斜方晶系、 $a=0.914$ 、 $b=0.544$ 、 $c=0.515\text{nm}$)がある。試片表面に生成されたTiO₂はFig. 2.6のSEM写真にみられるように、柱状の結晶でへき開破壊を起しやすい。一方、Al₂O₃にはコランダム型(corundum、三方晶鋼玉型)で熱的に非常に安定な α -Al₂O₃以外に、中間相の立方晶スピネル型の γ -Al₂O₃がある。

Al₂O₃は金属イオンの自己拡散係数の小さいことが知られている(1000°C、 $3 \times 10^{-17}\text{cm}^2/\text{s}$)¹⁹⁾が、単結晶よりも多結晶で金属および酸素イオンの拡散係数が大きく、表面皮膜としてのAl₂O₃の成長は粒界を通る酸素イオンの内方拡散により行なわれるとされている³⁾。Table 2.8に示した酸化物の諸特性を見ると、Al₂O₃が保護的な酸化皮膜として優れていることがわかる。

このように優れた酸化物が皮膜中に形成されているにもかかわらず、TiAlの耐酸化性が劣るのは、本合金系で形成される皮膜の構造によるものと考えられる。すなわち、Al₂O₃が保護的皮膜として働くのは、ち密で均一な皮膜となったときであり、TiAl系のように、Al₂O₃層の均一性や連続性が悪く、また、ち密さも不足する場合には、酸化皮膜として保護性をもたないTiO₂が

Table 2.8 Properties of oxides.

Oxides	Al ₂ O ₃	TiO ₂
Young's modulus ²¹⁾ (GPa)	380*(312**)	88*
Modulus of rigidity ²¹⁾ (GPa)	347*	
Tensile strength ²¹⁾ (MPa)	259*(65.2**)	55*(41**)
Compressive strength ²¹⁾ (MPa)	2910*(779 **)	245*
Poisson's ratio ²¹⁾	0.32*(0.36**)	
Pilling-Bedworth ratio	1.28 ²²⁾	1.73 ²³⁾
Linear expansion coefficient ²¹⁾	8.4×10 ⁻⁶ (293~1273℃)	7.5×10 ⁻⁶ (293~1673℃)

* : at room temperature

** : at 1000℃

成長し、合金全体の耐酸化性を保てないものといえる。

Ti₃Alの耐酸化性は純Tiとあまり差が見られないが、これは酸化皮膜のはく離はTi₃Alのほうがむしろ激しいことによると思われる。この原因としてはTiでは形成される酸化物はTiO₂のみであるのに対し、Ti₃AlやTiAlではすでに述べたように、TiO₂とAl₂O₃からなる複雑な構造の酸化皮膜が形成される。すなわち、合金および2種類の酸化物の熱膨張係数の差が試片の冷却過程で影響しあい、はく離を促進するのであろう。

Fig. 2.9で31Al~39Alの酸化特性に若干の差が見られたのは、皮膜中に形成されるAl₂O₃量の差によるものであり、39AlではTiO₂の生成量が少ないため酸化増量も少なくなったと考えられる。皮膜の厚さはほぼ酸化増量に対応しており、TiO₂の生成量が多いほど皮膜の成長速度も大きいことになる。また、酸化皮膜のはく離も高Alのものほど少ないため、はく離の激しい試片ほど酸化増量が多くなっている。すなわち、いったんはく離が起きると、酸化皮膜中のAl₂O₃の連続性は失われ、TiO₂を生成しやすくなり酸化を加速する結果となる。

供試材の組織がTiAl単相か2相混合組織かでは酸化特性に明らかな差は見いだせないが、これは900℃以上の高温でのこの合金の酸化速度が非常に大



きいこと、前述のように酸化に際してAlの選択酸化が起こり、酸化皮膜、合金界面には酸化の進行とともにTi₃Alが形成されることによると考えられる。

Fig.2.10をみると、供試材中の酸素濃度の影響に関しても、明らかな差は見られない。900℃の繰り返し酸化ではごく初期に酸素濃度の低い供試材の酸化による質量増加が少ないようにも思えるが、これは酸化の初期では酸化物の生成と合金中への酸素の固溶が同時に起こるため、酸化皮膜の成長が遅く、酸化皮膜のはく離が少なかったためとも考えられる。皮膜の厚さは酸化増量の大きい0-1でやや厚かったが、顕著な差は見いだせなかった。酸素濃度の高い供試材で内部酸化の進行が他のものよりも速く、したがって酸化速度も大きいという可能性もあるが、大気中では外部からの酸素の供給量が多く、いずれの試片でも酸化速度が非常に大きいため明瞭な差が現われなかったものと思われる。950℃では、酸化速度が大きく、またはく離も激しいため、試片間の差は明瞭には現れなかったであろう。

いずれにしても、TiAlの酸化増量は超合金とは比べものにならないほど大きく、また酸化皮膜のはく離が激しい。したがって、900℃以上の高温での使用にはなんらかの耐酸化のための処理が必要である。

2.6 小括

本章ではTi-Al 2元系合金を供試材として溶製し、静止大気中における繰り返し酸化試験によって酸化特性を検討した結果、以下のような結論が得られた。

- (1) TiAlの化学量論組成近傍の供試材の組織は、31Alおよび34Alは $\alpha_2 + \gamma$ の2相混合、36Alはほぼ γ 単相、39Alは γ 単相であった。また、ほぼ化学量論組成のものでは酸素濃度の高い供試材ほどドラメラ組織が多かった。これは酸素の固溶によってTi₃Al相が安定化されるためと考えられる。
- (2) Ti-Al系の金属間化合物の耐酸化性はAl濃度の高い金属間化合物ほど良好であった。すなわち900℃あるいは950℃での酸化増量はTi₃Al >

<2章の参考文献>

- 1) 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会講演概要, (1990, 4), 413.
- 2) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, 53(1989), 58.
- 3) N. Birks and G. H. Meier (西田恵三, 成田俊夫共訳): 金属の高温酸化入門, (1988), 1. (丸善)
- 4) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 54(1990), 539.
- 5) "Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys", Data Book 1st ed., JCPDS International Center for Diffraction Data, (1978).
- 6) M. Pötzschke and K. Schubert: Z. Metallk., 53(1962), 548.
- 7) 鶴見浩一, 日野春樹, 藤岡順三, 西山幸夫: 学振耐熱金属材料第123委研究報告, 29(1988), 77.
- 8) 藤田英一: 日本金属学会会報, 6(1967), 637.
- 9) 平林真, 山口貞衛: 日本金属学会会報, 10(1971), 591.
- 10) 長倉繁磨: 「物質の構造 理工学基礎講座28」, 朝倉書店, (1978), 85.
- 11) M. J. Blackburn: "Science, Technology and Application of Titanium", eds. R. T. Jaffee and N. E. Promisel, Pergamon Press, London(1979), 633.
- 12) S. Andersson, B. Collier, V. Kuylenstierna and A. Magneli: Acta Chem. Scand., 11 (1957), 1641.
- 13) S. C. Huang and P. A. Suemers: Met. Trans. A, 20A(1989), 1899.
- 14) N. S. Choudhury, H. C. Graham and J. W. Hinze: Proc. Symp. on "Properties of High Temperature Alloys", Electrochemical Society, (1976), 668.
- 15) 馬越佑吉: 日本金属学会シンポジウム「金属間化合物の強度と変形」講演予稿, (1988, 9), 5.
- 16) E. U. Lee and J. Waldman: Scripta Met., 22(1988), 1389.
- 17) F. D. Richardson and J. F. E. Jeffes: J. Iron Steel Inst., 160(1948), 261.
- 18) C. Wagner: Z. Phys. Chem., 21(1933), 25.
- 19) 新居和嘉: 防食技術, 26(1977), 389.
- 20) 本間禎一: 防食技術, 25(1976), 251.
- 21) サムソノフ監修: 「酸化物便覧」, 日ソ通信社, (1970), 223.
- 22) 西田恵三: 防食技術, 23(1974), 507.
- 23) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins: "Oxidation of Metals and Alloys", 2nd ed., Butterworth, London(1965). ; R. M. German and Z. A. Munir: Oxidation of Metals, 8(1974), 123.

150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

... (faint text) ...

第 3 章

表面処理による TiAl の耐酸化性改善

... (faint text) ...

... (faint text) ...

... (faint text) ...

一方、合金表面にのみならず、表面コーティングを施すことにより、表面の酸化を抑制することができると期待されている。このため、TiAl合金の表面に酸化防止剤を塗布することにより、TiAl合金の耐酸化性を向上させることが期待されている。

... (faint text) ...

... (faint text) ...

3.1 序

第2章で明らかにしたように、TiAlの高温での耐酸化性は超合金と比べて非常に劣っており、この材料の実用化のためにはその改善は非常に重要な問題である。

合金の耐酸化性を改善するには、第一に元素の添加などによって合金自体の耐酸化性を向上させる方法が考えられる。

酸化皮膜の性質を改善することによって耐酸化性を向上させようという観点から、本間¹⁾は以下のような方法の可能性をあげている。

- ① 合金元素の添加によって、より保護的な酸化皮膜を新たに形成させるとともに、金属に近い熱膨張特性によって酸化皮膜の密着性を改善させる。
- ② Herring-Nabarroクリープの助けによって酸化皮膜中の応力を緩和させるために、たとえば低温度で事前に酸化を行ない、微細結晶粒の酸化皮膜を形成させる。
- ③ 気孔率を減少させて皮膜の強度を改善するために、密着性のよい密な酸化皮膜を高温度で事前酸化によって形成させる。

TiAlの場合、①の合金元素添加の方法は、第1章で述べたように耐酸化性の改善に多少は有効のようであるが、TiAlの密度や機械的性質に対する影響などから、添加量や元素の種類は限られることになる。また、②あるいは③は酸化皮膜の生成機構およびその構造を変化させない限り、有効とは考えられない。

一方、合金自体はそのままとし、表面コーティングを施すことによって耐酸化性を改善することが可能である。この目的で応用されるコーティングには基本的に表面層と素地の相互拡散を極小にとどめるオーバーレイコーティングと、他の元素を素地表面に拡散浸透させ耐酸化層を形成させる拡散コーティングとがある²⁾。

オーバーレイコーティングとしては、めっき、金属溶射、プラズマ溶射、PVD(物理蒸着)、CVD(化学蒸着)、スパッタリングなどがあげられる。

拡散コーティングはめっきに含めて金属浸透めっきということもあるが、超合金などの耐酸化性、耐摩耗性を改善する方法としてすでに実施されてお

り、拡散させる元素としてはZn、Al、CrあるいはSiなどが用いられる。拡散コーティングの特長としては以下のようなことがあげられる³⁾。①拡散金属元素の濃度勾配をもつ層が得られる。②密着性に優れた層が得られる。③寸法変化を伴う。④母材への熱影響を伴う。⑤相互拡散可能な拡散金属と母材の組み合わせでなければならない。オーバーレイコーティングではこのような金属の制限はない。

本章では、TiAlの耐酸化性を改善するため、上述のような表面コーティングを施した際の効果について検討する。すなわち、酸化に際してち密で保護的な酸化物を形成すると予想されるCr、Si、AlおよびNiの真空蒸着を施した場合の効果、並びにCr、AlおよびSiの拡散浸透処理を施した場合の効果について述べる。特に、Alの拡散浸透処理はTiAlの耐酸化性改善に対して有効であることはすでに報告されている^{4) 5)}が、その効果の範囲や処理条件による違いなどは十分に明らかにされているとは言えない。本章では処理条件などを広い範囲で変化させ、その効果について検討するとともに、耐酸化性改善の機構に対する考察を加える。なお、Al拡散浸透処理以外の表面処理については、それらが有効かどうかを定性的に判断するにとどめる。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 真空蒸着処理

本実験に用いた供試材は、第2章で酸化特性を明らかにしたもののうち、真空中で1000℃、168hの均質化を施したTAとした（供試材を表す記号は前章の2.2を参照）。試片の準備方法は第2章と同様である。

真空蒸着に用いた装置は日本電子製、JEE-4Bである。真空蒸着処理は、この処理による耐酸化性改善効果があるか否かを定性的に判断する目的で行なったため、試片の1面のみに真空蒸着を施した。蒸着した元素はCr、Si、AlおよびNiで、蒸着層の厚さは数 μm 程度を目標とした。また、蒸着層の密着性を増す目的で、蒸着後の試片を真空中あるいはAr雰囲気中で熱処理し、母

材中に蒸着元素を拡散させることを試みた。Ar雰囲気での熱処理は、真空加熱で蒸着元素が蒸発するのを防ぐために行った。拡散熱処理の条件をTable 3.1 に示す。

Table 3.1 Annealing conditions of TA specimens vapour deposited with Cr, Si, Al and Ni.

Deposited element	Pressure (Pa)	Temperature (°C)	Duration (h)
Cr	8.3×10^{-3}	1050	4
Si	"	1000	"
Al	"	"	"
Ni	"	"	"
Al	1.0×10^5 (in Ar)	1000	"

耐酸化性改善効果は第2章で行なったと同様の静止大気中における繰返し酸化試験によって判断した。酸化試験は900 °Cの長時間サイクル(初めの2サイクルは1サイクル25h、以降は1サイクル50hの繰返し)のみを行なった。ただし、真空蒸着処理は試片の1面にしか施していないため、酸化増量は未処理の場合と比較して改善効果があるかどうかという定性的な判断の基準となるものである。また、試片の外観の観察、断面の顕微鏡観察も行なった。

3. 2. 2 拡散浸透処理

本実験に用いた供試材は第2章で酸化特性を明らかにしたもののうち、真空中で1000°C、168hの均質化を施したTAおよびF-TAとした(供試材を表す記号は2.2を参照)。試片の準備方法は第2章と同様である。

拡散浸透処理は粉末バック法によって行なった。拡散浸透を試みた元素は

試片の形状は、長さ300mm、内径28mmのステンレス鋼管製容器に充てんし、横型管状電気炉を用いて、処理時間および温度を変化させて行なった。不活性ガスあるいは水素などの雰囲気調整は行なわず、容器にふたをし、大気中で処理した。粉末処理材の配合組成および拡散浸透処理の条件をTable 3.2 に示す。表中に特に示したものの以外は処理後に容器を炉冷した。また、処理粉末中から取り出した試片はまわりに付着した処理粉末を超音波洗浄によって取り除き、外観観察、その他の実験に供した。

試片番号	処理温度 (°C)	処理時間 (h)	処理雰囲気
1	900	25	不活性ガス
2	900	50	不活性ガス
3	950	25	不活性ガス
4	950	50	不活性ガス
5	900	25	水素
6	900	50	水素
7	950	25	水素
8	950	50	水素

処理によって拡散浸透層が形成されたか否かの判定には、処理前後での試片の質量増加の有無、試片外観、光学顕微鏡による断面観察、X線解析およびEPMAを用いた。

拡散浸透層が形成されたと判断されるものについては、第2章で行なったと同様、静止大気中での繰返し酸化試験により、耐酸化性改善効果を評価した。酸化試験は900°Cおよび950°Cで行ない、長時間サイクル（初めの2サイクルは1サイクル25h、以降は1サイクル50hの繰返し）および短時間サイクル（1サイクル5h）の2種類とした。また、試片外観の観察、光学顕微鏡による断面観察、X線解析、EPMAも用いた。

Cr、SiおよびAlである。粉末処理剤はSiの場合のみ純Si粉末を用いたが、他は拡散元素の金属粉末、焼結防止剤のAl₂O₃粉末および反応促進剤を混合したものを用了。処理は、試片を粉末処理材とともに内径28mm、長さ300mmのステンレス鋼管製の容器に充てんし、横型管状電気炉を用いて、処理時間および温度を変化させて行なった。不活性ガスあるいは水素などの雰囲気調整は行なわず、容器にふたをし、大気中で処理した。粉末処理材の配合組成および拡散浸透処理の条件をTable 3.2 に示す。表中に特に示したものの以外は処理後に容器を炉冷した。また、処理粉末中から取り出した試片はまわりに付着した処理粉末を超音波洗浄によって取り除き、外観観察、その他の実験に供した。

処理によって拡散浸透層が形成されたか否かの判定には、処理前後での試片の質量増加の有無、試片外観、光学顕微鏡による断面観察、X線解析およびEPMAを用いた。

拡散浸透層が形成されたと判断されるものについては、第2章で行なったと同様、静止大気中での繰返し酸化試験により、耐酸化性改善効果を評価した。酸化試験は900°Cおよび950°Cで行ない、長時間サイクル（初めの2サイクルは1サイクル25h、以降は1サイクル50hの繰返し）および短時間サイクル（1サイクル5h）の2種類とした。また、試片外観の観察、光学顕微鏡による断面観察、X線解析、EPMAも用いた。

Al拡散浸透処理を施した試片には、処理後にさらに拡散浸透層の安定化をはかる熱処理を施し、その効果も比較検討した。熱処理を施したものについて、拡散浸透処理の条件および熱処理の条件をTable 3.3 に示す。

試片番号	処理温度 (°C)	処理時間 (h)	処理雰囲気	安定化温度 (°C)	安定化時間 (h)	安定化雰囲気
1	900	25	不活性ガス	900	25	不活性ガス
2	900	50	不活性ガス	900	25	不活性ガス
3	950	25	不活性ガス	950	25	不活性ガス
4	950	50	不活性ガス	950	25	不活性ガス
5	900	25	水素	900	25	水素
6	900	50	水素	900	25	水素
7	950	25	水素	950	25	水素
8	950	50	水素	950	25	水素

Table 3.2 Powder compositions and conditions of heat treatment for diffusion coatings.

Diffusion element	Powder composition (mass%)	Diffusion coating	
		Temperature(°C)	Duration(h)
Cr	Cr:Al ₂ O ₃ :NH ₄ Cl=19.4:78.6:2.0	1000	3
		"	10
Si	Si=100	1000	3
		"	10
		"	12
Al	Al:Al ₂ O ₃ :NaF=47.0:51.0:2.0	950	1
		"	3
	Al:Al ₂ O ₃ :NH ₄ Cl=49.0:49.0:2.0	1000	3
		Al:Al ₂ O ₃ :NH ₄ Cl=33.0:65.0:2.0	1000
	700		10
	710	10	
	720	10	
	730	10	
	"	8	
	Al:Al ₂ O ₃ :NH ₄ Cl=25.0:73.5:1.5	"	6
		"	4
	"	2	
	730	10	
(cooling rate : 1/120 °C/s)	750	10	
Al:Al ₂ O ₃ :AlF ₃ =20.0:75.0:5.0	900	10	
	800	10	

Table 3.3 Heat treatment conditions of specimens diffusion coated.

Diffusion coating		Heat treatment		
Al:Al ₂ O ₃ :NH ₄ Cl=25.0:73.5:1.5		Pressure(Pa)	Temperature(°C)	Duration(h)
Temperature(°C)	Duration(h)	6.7×10 ⁻³	1000	4
730	10	"	"	16

3.3 実験結果

3.3.1 真空蒸着処理

真空蒸着を施した試片のうち、Crは蒸着の過程ですでに蒸着膜が試片表面からはく離しているのが観察されたが、ほかの試片では蒸着膜が一応生成しているように見受けられた。

蒸着のままおよび蒸着後に熱処理を施した各試片を900℃で25h酸化し、試片外観を観察したところ、Cr蒸着材では酸化前にすではく離していた表面皮膜のはく離が進み、蒸着のままではく離の見られなかったSi、AlおよびNiの試片でもいずれも表面皮膜のはく離が観察された。一方、蒸着後に熱処理を施した試片では、蒸着直後にはく離の認められたCr以外では新たなはく離は見られず、表面は黒灰色を呈しており、TiO₂の生成を示す黄白色に変色していないことから、耐酸化性の改善がうかがわれた。

蒸着のままおよび蒸着後に熱処理を施した試片の900℃、25h酸化後の酸化増量をTable 3.4に示す。蒸着のままの試片では、Alの場合のみ酸化増量が著しく少なくなっているが、それ以外では未処理材と比較していずれも酸化増量が大きく、耐酸化性改善効果は認められない。しかし、蒸着後に熱処理を施した試片の酸化増量は、1050℃で熱処理したCrの場合を除いて蒸着のま

試料名	酸化時間 (h)	質量増量 ($\Delta W/g \cdot m^{-2}$)
TA (not treated)	25	19.85
Cr deposition	25	31.88
Cr deposition + heat treatment*	25	21.88
Si deposition	25	35.00
Si deposition + heat treatment*	25	0
Al deposition	25	3.95
Al deposition + heat treatment*	25	2.50
Ni deposition	25	34.38
Ni deposition + heat treatment*	25	0

まのものよりも少なく、また未処理材と比較しても耐酸化性改善効果のあることがわかる。試片の外観を観察すると、未処理のTA試片を900℃で酸化させた場合、黄白色のはく離しやすい酸化皮膜を形成するが、蒸着後にさらに熱処理を施した試片では蒸着面のみならず、すべての面の外観は酸化によってもほとんど変化しなかった。

Table 3.4 Mass gain due to 25h oxidation at 900°C of the TA specimens vacuum-deposited and heat-treated.

Samples	Mass gain, $\Delta W/g \cdot m^{-2}$
TA (not treated)	19.85
Cr deposition	31.88
Cr deposition + heat treatment*	21.88
Si deposition	35.00
Si deposition + heat treatment*	0
Al deposition	3.95
Al deposition + heat treatment*	2.50
Ni deposition	34.38
Ni deposition + heat treatment*	0

* Heat-treatment conditions are shown in Table 3.1.

表面皮膜のはく離が見られず、酸化増量の点からも耐酸化性改善効果があると思われるAlの蒸着後にAr中で熱処理を施した試片について、繰返し酸化試験を行なった結果をFig. 3.1に示す。50h程度までは未処理に比べて酸化増量が少なく、若干の耐酸化性改善効果が見られる。

蒸着のままおよび蒸着後に真空中で熱処理を施したままの試片の断面を光

Specimen	Mass gain, $\Delta W / \text{gm}^{-2}$
TA	~10
Al deposited TA	~20
TA	~50
Al deposited TA	~60
TA	~100
Al deposited TA	~110
TA	~150
Al deposited TA	~160

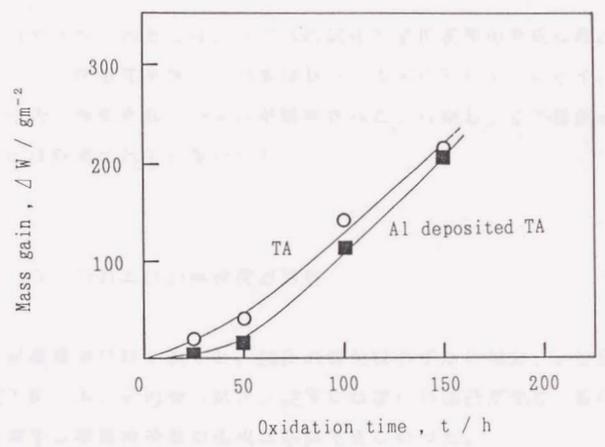


Fig.3.1 Mass gain due to cyclic oxidation at 900°C of TA specimens with Al-deposition followed by heat treatment, compared with not treated TA.

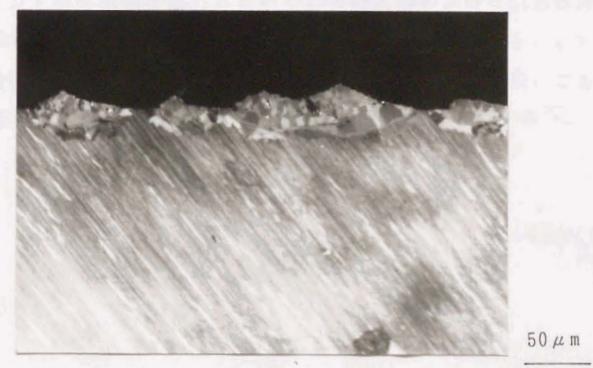


Fig.3.2 Cross-sectional micrograph of diffused layer on TA specimen with Al-deposition followed by heat treatment in Ar.



光学顕微鏡で観察したところ、いずれの試片も表面皮膜の形成は確認されなかった。Ar中で熱処理を施したAl蒸着材では表面にFig.3.2に示すような拡散層が部分的に形成されているのが観察された。しかし、この拡散層は試片表面全面には形成されていなかった。

3.3.2 CrおよびSi拡散浸透処理

Crの拡散浸透処理を施すと、試片の質量はわずかに増加し、拡散層の形成が推測されたが、処理後の試片の表面には著しい凹凸が生じ、断面の光学顕微鏡観察では拡散浸透層の生成は確認できなかった。

一方、Siの拡散浸透処理の場合は、処理後に試片の質量はごくわずかに増加し、また表面は平滑で銅色に着色していた。しかし、光学顕微鏡による断面観察では拡散層は確認されず、拡散層が形成されているとしても数 μm 以下の厚さであると推測された。処理時間を変化させた場合も試片外観に変化はなかった。

処理後の試片の表面状態が非常に悪いCrの拡散浸透処理は、TiAlの耐酸化表面処理としては不適当と思われるので、表面状態の良好なSi拡散浸透材について、900℃で繰り返し酸化試験を行なった。酸化試験結果をFig.3.3に示す。25h酸化後の試片にははく離が見られ、未処理のTAと比較しても耐酸化性改善効果はほとんど認められなかった。

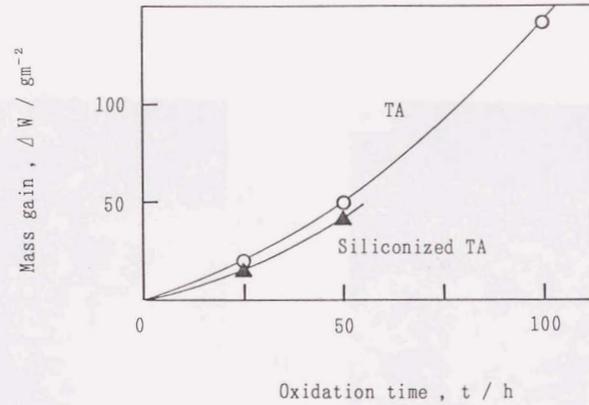


Fig.3.3 Mass gain of siliconized TA specimen due to cyclic oxidation at 900°C compared with not treated TA.

3. 3. 3 Al拡散浸透処理

Al拡散浸透処理を施した試片の外観は灰色で光沢はなく、この処理によって試片の質量は増加した。処理後の試片断面の光学顕微鏡観察により、厚さ10~100 μmの拡散層の形成が認められた。この拡散層はX線解析の結果、処理条件によらず、すべてTiAl₃と同定された。観測された回折線はほとんどの場合TiAl₃のみであるが、中には、非常に弱いAl₂O₃からの回折線が観測されたものもあった。

Al拡散浸透処理によって形成された拡散層の例をFig.3.4に示す。

処理条件の違いによる拡散層の状態を観察した結果をまとめると、以下のようになる。

促進剤としてNaFを用いた処理で形成される拡散層は、時間の長いほうが厚くなる。処理時間1hで形成される拡散層は著しく不均一であり、3hのもの



Fig.3.4 Cross-sectional micrographs of surface layer formed on TA and F-TA specimens by Al-diffusion coating.

- (a) TA, Al:Al₂O₃:NH₄Cl=25.0:73.5:1.5, 700°C, 10h.
- (b) F-TA, Al:Al₂O₃:NH₄Cl=25.0:73.5:1.5, 730°C, 2h.
- (c) F-TA, Al:Al₂O₃:NH₄Cl=25.0:73.5:1.5, 730°C, 10h.
- (d) F-TA, Al:Al₂O₃:AlF₃ =20.0:75.0:5.0, 800°C, 10h.

ではやや均一となるが、この層中には多数のクラックが見られ、ち密さに欠けたものとなった。

NH_4Cl を用いた処理で形成される拡散層は、Al量が49%の処理剤は $10\ \mu\text{m}$ 程度の拡散層しか形成されておらず、33%の処理剤では厚さが不均一で、また層中には多数の空隙が見られた。一方、Al量が25%の処理剤はほかに比べると均一な皮膜が形成された。Fig.3.4 (a) に示すように、温度が $700\ ^\circ\text{C}$ の場合は拡散層は試片表面の一部にしか形成されていないが、これ以上の温度($710\sim 750\ ^\circ\text{C}$)では拡散層は試片全面に形成され、 $730\ ^\circ\text{C}$ 、10hの処理で形成された拡散層の厚さは $80\sim 100\ \mu\text{m}$ であった。処理時間2~10hで形成される拡散層の厚さを比較すると、処理時間の長いほうが拡散層は厚くなるが、処理時間2hでもすでに $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 程度の拡散層が形成されており、8hと10hではほとんど差がなかった。

AlF_3 を用いた処理で形成される拡散層は温度の高いほうが厚く、Fig.3.4 (d) にみられるように、 $800\ ^\circ\text{C}$ では $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 程度であった。温度が高い場合は、厚さに不均一が目立ち、またクラックもかなり多くなる。

粉末バック法で形成される拡散層の厚さは、粉末処理材の組成、処理温度に大きく依存するが、本実験の範囲では高温、短時間の場合には多孔質で不均一な拡散層が、また、低温、長時間では比較的ち密で密着性のよい拡散層が得られた。しかし、処理温度 $700\ ^\circ\text{C}$ では温度が低すぎるためか、拡散層は試片の一部にしか形成されなかった。

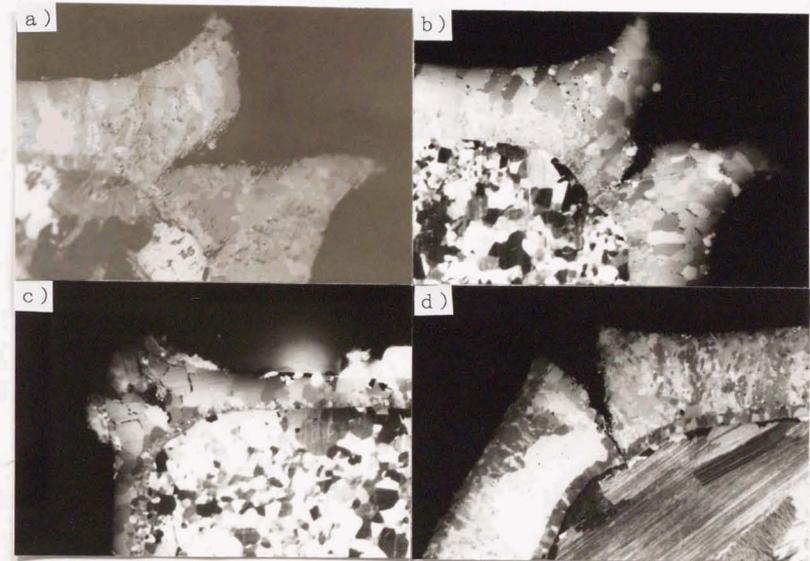
また、いずれの試片でも拡散層にはFig.3.5 に示す試片表面のSEM 写真からもわかるようにクラックが見られ、特に、試片の角部では大きくはじけたような割れとなって観察された。この割れは試片角部に丸みをつけたところやや小さくなったが、全くなくすることはかなり困難のようである。角部の割れの例と、試片角部に丸みをもたせた場合の割れをFig.3.6 に示す。

上述の角部の割れは処理条件によらず、また処理温度での保持時間がごく短時間の場合や、冷却速度を小さくした場合にも観察され、割れの先端で拡散層がさらに成長しているように見えるものもあることなどから、冷却途中に発生するというよりはむしろ処理中にすでに発生しているものであることがうかがわれる。



20 μ m

Fig.3.5 Superficial SEM image of surface layer formed on TA specimen after Al-diffusion coating.



100 μ m

Fig.3.6 Cross-sectional micrographs of surface layer formed by Al-diffusion coating.

- (a) sharp edge of TA specimen, Al:Al₂O₃:NH₄Cl=25.0:73.5:1.5, 750°C, 10h.
- (b) sharp edge of F-TA specimen, " , 730°C, 10h, 0.5°C/min cool.
- (c) sharp edge of F-TA specimen, Al:Al₂O₃:AlF₃=20.0:75.0:5.0, 800°C, 10h.
- (d) round shaped edge of TA specimen, same condition as (a).

Al拡散浸透処理後にさらに熱処理を施した試片では、拡散層と母材との間に中間層が形成されていることが断面の光学顕微鏡観察により認められた。その一例をFig.3.7に示す。Fig.3.8に示すEPMAの結果や、すでに報告されている結果^{4) - 6)}から、この中間層はTiAl₂と推定された。この試片表面をX線回折により調べた結果、TiAl₃およびAl₂O₃からの回折線が観測され、表面にごく薄いAl₂O₃層が形成されていることがわかる。

TiAl₂の中間層はAl拡散浸透処理後に熱処理を施した場合だけでなく、Al拡散浸透処理材の高温酸化によっても形成されるものである。

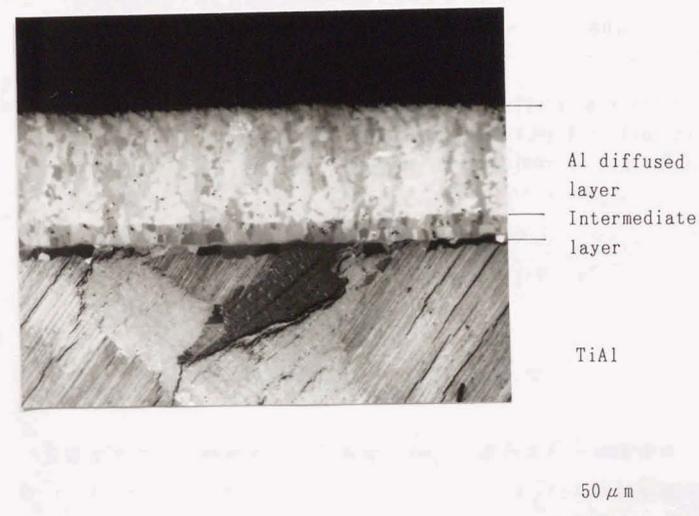


Fig.3.7 Cross-sectional micrograph of surface layer and intermediate layer on TA specimen formed by Al-diffusion coating followed by heat treatment. (Diffusion coating, Al:Al₂O₃:NH₄Cl=25.0:73.5:1.5, 730°C, 10h; heat treatment, 1000°C, 4h, 6.7×10⁻³Pa)

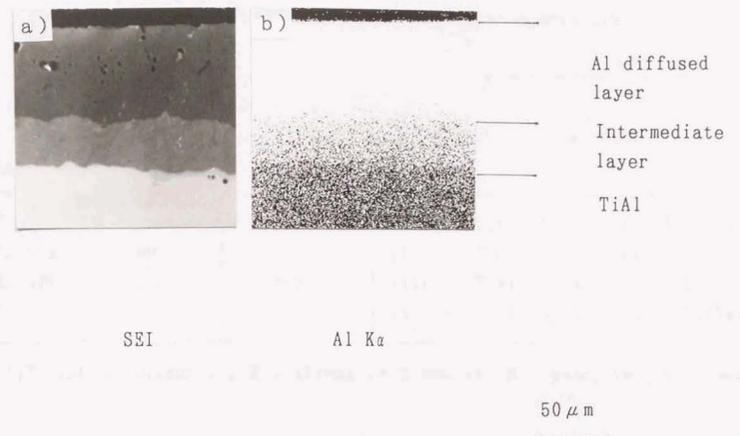


Fig.3.8 Cross-sectional micrograph and EPMA analysis of surface layer and intermediate layer of TA specimen formed by Al-diffusion coating followed by heat treatment (same conditions as Fig.3.7.).
 (a) secondary electron image, (b) Al X-ray image.

3.3.4 Al拡散浸透処理を施したTiAlの酸化特性

前節までで、比較的均一な拡散層の形成が確認された処理条件、すなわち $\text{Al}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NH}_4\text{Cl}=25.0:73.5:1.5$ 、 $710\sim 750^\circ\text{C}$ 、 $2\sim 10\text{h}$ のAl拡散浸透処理を施したTAおよびF-TAについて酸化試験を行ない、この処理の耐酸化性改善効果について検討した。

Al拡散浸透処理を施した試片を 900°C または 950°C で繰り返し酸化した後の試片表面のX線解析結果をTable 3.5に示す。 TiAl_3 はJCPDS DATA⁷⁾を参考にして同定し、また、 TiAl_2 はPötzschkeら⁸⁾の報告に基づいて計算した値をもとに決定した。

Table 3.5 Oxides formed on surface on the specimens with Al diffusion coating, identified by X-ray diffraction analysis.

Conditions of Al diffusion coating	Temperature of oxidation (°C)	Duration of oxidation (h)	Oxides and notes
710°C, 10h	900	600	TiAl ₃ (S) TiAl ₂ (M) Al ₂ O ₃ (M) TiO ₂ (VW)
730°C, 10h	900	50	TiAl ₃ (S) TiAl ₂ (W) Al ₂ O ₃ (M)
730°C, 10h	950	500	TiAl ₃ (S) TiAl ₂ (M) Al ₂ O ₃ (M) TiO ₂ (VW)
730°C, 2h	950	500	TiAl ₃ (W) TiAl ₂ (S) Al ₂ O ₃ (S) TiO ₂ (VW)

Notes: diffraction intensity, S ; strong ,M ; medium, W ; weak, VW ; very weak.

いずれの温度でも酸化時間が100h程度では試片外観は変化しない。形成される酸化物はAl₂O₃が主であり、TiO₂は形成されてもごくわずかであることがわかる。ほとんどの試片ではさらに長時間の酸化でも外観変化を示さないが、拡散層の薄い730°C、2hの試片を950°Cで500h酸化したのちに外観を観察すると表面はやや白っぽい灰色となり、その中に黄白色の粒子がまばらに散在しているのが観察された。この粒子は試片全面に散らばっており、角だけに集中している様子はなく、X線解析の結果から、TiO₂と推測される。

いずれの試片でも観察されるTiAl₃は、表面酸化皮膜のAl₂O₃が薄いため拡散層からの回折線が観測されたものと考えられる。また、TiAl₂は第2章でもすでに述べたように酸化物と拡散層の間に形成されたもの、あるいは中間層が成長して表面に達したのと考えられる。

730°C、10h処理の試片と730°C、2h処理の試片の950°C、500h酸化後の断面の光学顕微鏡写真をFig. 3.9に示す。10h処理の試片では、中間層が酸化時間とともに成長している様子がわかる。一方、2h処理の試片ではTiAl₂中間層がすでに表面にまで達しており、TiAl₃層はほとんど存在しない。また、外観観察で黄白色の粒子として観察された酸化物 (Fig. 3.9 (c)で白く見え、(d)では黒く見える部分、見え方の違いは偏光による) は試片表面には広が

Figure 3.9 shows the cross-sectional micrographs of the intermediate layer of Al diffusion coated F-TA specimens after 500h oxidation at 950°C. The specimens were coated at 730°C for 10h (a) and 2h (b). The oxide formed on the specimen coated for 2h is shown in (c) and (d) by polarized light.

Specimen	Coating temperature (°C)	Coating time (h)	Al content (%)	Al diffusion coefficient (cm ² /s)
(a)	730	10	1.0	1.0 × 10 ⁻¹⁴
(b)	730	2	0.5	1.0 × 10 ⁻¹⁴
(c)	950	500	0.5	1.0 × 10 ⁻¹⁴
(d)	950	500	0.5	1.0 × 10 ⁻¹⁴

Figure 3.9 shows the cross-sectional micrographs of the intermediate layer of Al diffusion coated F-TA specimens after 500h oxidation at 950°C. The specimens were coated at 730°C for 10h (a) and 2h (b). The oxide formed on the specimen coated for 2h is shown in (c) and (d) by polarized light.

Figure 3.9 shows the cross-sectional micrographs of the intermediate layer of Al diffusion coated F-TA specimens after 500h oxidation at 950°C. The specimens were coated at 730°C for 10h (a) and 2h (b). The oxide formed on the specimen coated for 2h is shown in (c) and (d) by polarized light.

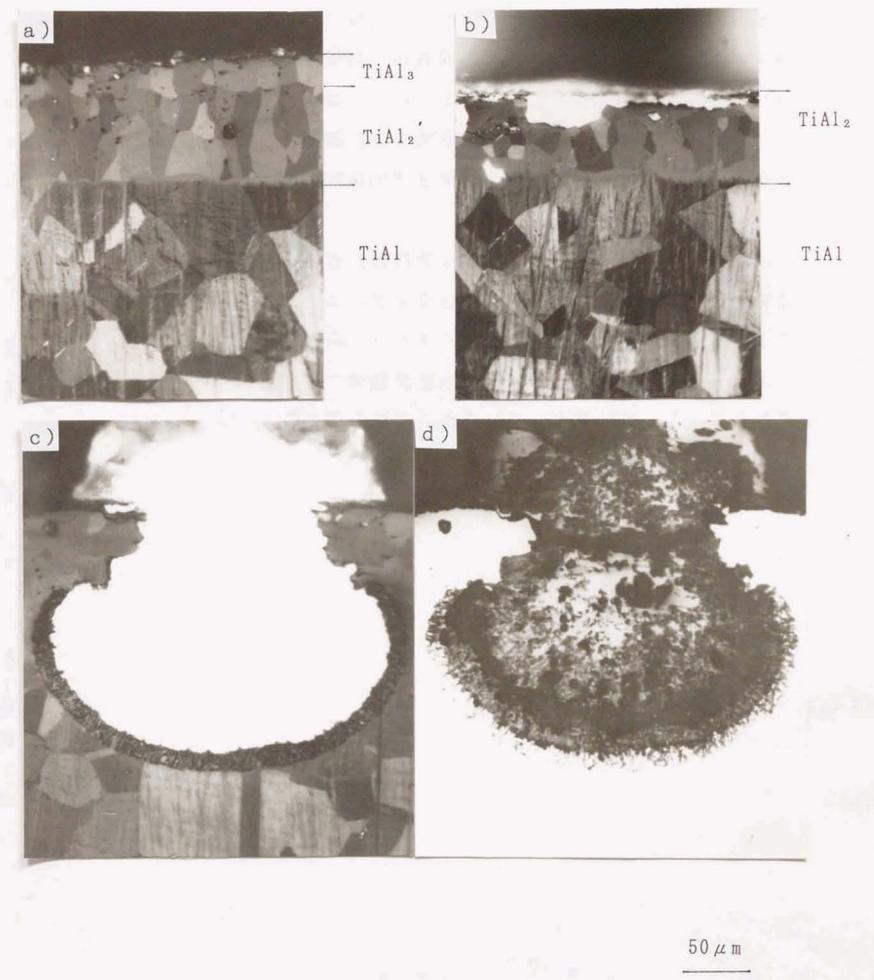


Fig. 3.9 Cross-sectional micrographs of intermediate layer of Al diffusion coated F-TA specimens after 500h oxidation at 950°C. (a) 730°C, 10h coated, (b) 730°C, 2h coated, (c), (d) oxide formed on specimen same as (b) (by polarized light).

らず、むしろ母材の内部方向へ成長している。酸化物の内部構造ははっきりとは分からないが、酸化物と母材との界面にはひげ状の内部酸化物と見られるもの⁹⁾が観察される。これは、Ti-Al 2元系合金の酸化で報告されているものとその形態が非常によく類似しており、 Al_2O_3 と考えられる。また、試片角部の割れの部分でも、表面析出物と同様の酸化物が形成されているのが見られる。

Fig. 3.10および3.11にAl拡散浸透処理を施した試片の繰り返し酸化特性のいくつかの例を示す。処理によって多少のばらつきはあるが、いずれも酸化初期にやや大きな質量増加を示したのち、長時間にわたってほとんど変化を見せず、未処理の試片に比べて耐酸化性が大きく改善されることがわかる。これは、 $TiAl_3$ の方が初期の酸化増量の大きいことを除けば、その酸化特性と類似している。900℃と950℃とを比較すると酸化増量は950℃の方が大きい、酸化の傾向はいずれの温度でも同様で、Al拡散浸透処理を施した試片はほぼInconel 713Cに匹敵する耐酸化性を示す。

拡散層がやや薄い730℃、2h処理材では、950℃の酸化で200h程度から酸化増量が大きくなりはじめ、拡散層の厚い730℃、10h処理材よりも耐酸化性は短時間しか維持されないようである。

拡散浸透後にさらに熱処理を施した試片の酸化特性は拡散浸透処理のみのものよりも若干良好のように見えるが、これは初期の酸化増量がやや小さいため、以降の酸化速度にそれほどの差はないものと思われる。

The left page of the document contains several columns of Japanese text, which is mostly illegible due to fading and low resolution. The text appears to be a technical report or a journal article, likely related to the scientific data presented on the right page.

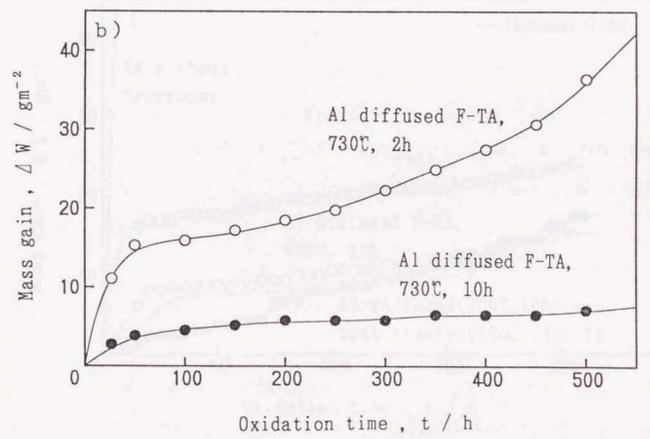
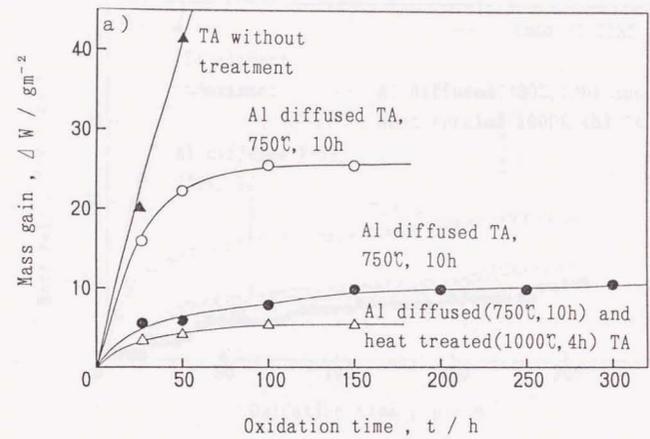


Fig.3.10 Mass gain of Al diffusion coated specimens due to long term (25h and 50h) cyclic oxidation. (a) 900°C, (b) 950°C.

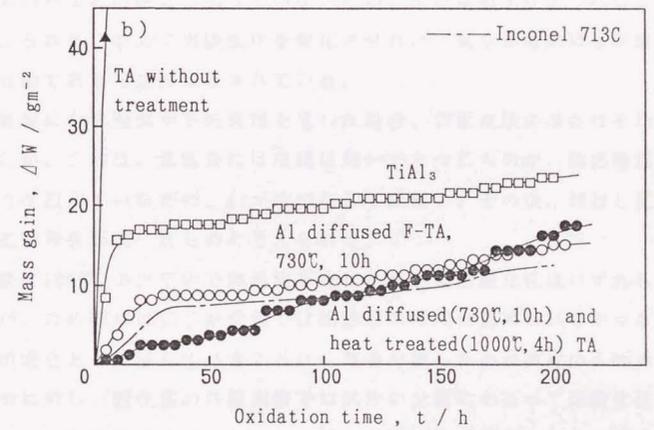
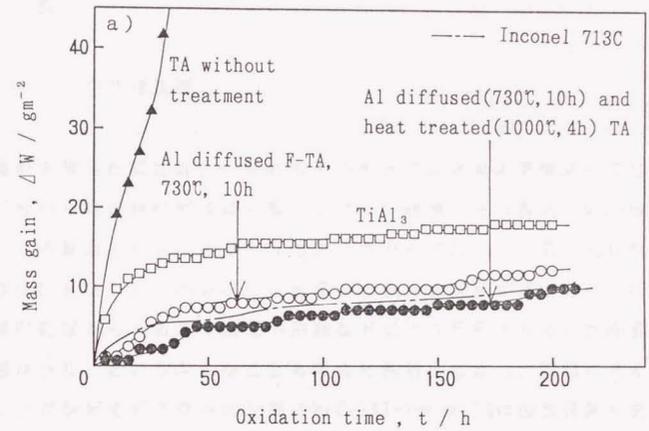
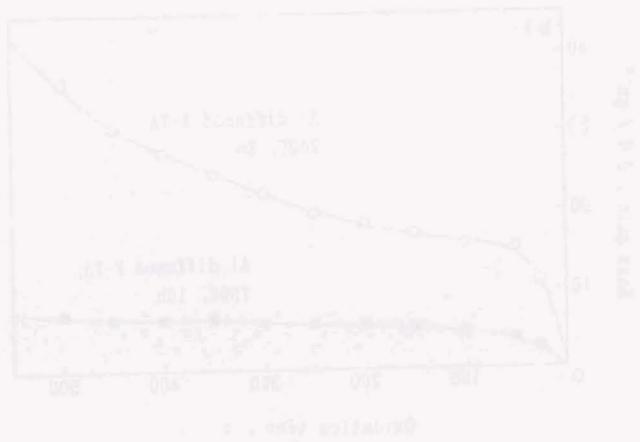


Fig.3.11 Mass gain of Al diffusion coated specimens due to short term (5h) cyclic oxidation. (a) 900°C, (b) 950°C.

3. 4 考察

3. 4. 1 真空蒸着処理

真空蒸着を施した試片は、いずれもそのままでは表面の蒸着層と母材との密着性が悪いためか表面層ははく離しやすく、耐酸化性改善効果は得られなかった。この原因としては蒸着の際の真空度の不足により、蒸着元素が一部すでに酸化物となった、あるいは、蒸着前の試片の洗浄が不十分のため、もしくは真空装置からくるごく微量の油脂などによる汚染のために表面層の密着性が悪かった、というようなことも考えられる。しかし、実際にイオンプレーティングなどでガスタービン翼にM-Cr-Al-Y合金(Mは金属元素を表す)を真空蒸着するときにはあらかじめ基材を加熱し、また、蒸着後にも900～950℃で数時間加熱して蒸着層を基材内へ拡散させる¹⁰⁾。今回の実験では特に母材の加熱などの注意を払っていないため、良好な結果が得られなかったとも考えられる。改めて実験条件を変化させれば、真空蒸着処理も耐酸化性改善に有効である可能性は残されている。

Al蒸着後にAr雰囲気中で熱処理を施した場合、表面皮膜の厚さは不均一となっていたが、これは、蒸着後には皮膜は均一であったものが、熱処理温度がAlの融点を超えていたため、Alが液相化して凝集し、その後、母材と反応して表面拡散層を形成したものと考えられる。

蒸着後に1000℃の真空中で熱処理を施した試片の耐酸化性はいずれも改善されたが、この際には光学顕微鏡では拡散層の形成は認められなかった。なお、この場合とくに注目すべきことは、蒸着を施したのが試片の1面のみであったのに対し、酸化後の外観観察では試片の全面にわたって耐酸化性の改善が認められたことである。これは、試片を真空中(酸素分圧の低い大気中)で熱処理したためと考えられる。すなわち、通常の大気圧下と異なり、酸素分圧が非常に小さいため、第2章で述べた、母材界面付近でのAlの選択酸化と同様に、TiAl試片中のAlが選択酸化され、試片表面に Al_2O_3 が形成されたことによると考えられる。この処理によって形成された Al_2O_3 皮膜のためにTiAlの耐酸化性は大きく改善される可能性があり、低酸素分圧下熱処理と

してさらに詳しく第4章で述べることにする。

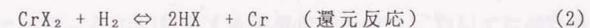
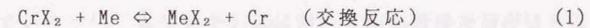
3.4.2 CrおよびSi拡散浸透処理

3.1 で述べたように、拡散浸透処理では拡散元素と母材とは相互に拡散可能な組合せでなければならない。TiAlではCr添加合金¹¹⁾やSi添加合金¹²⁾が溶製され、その特性などが調べられている。また、状態図¹³⁾から見るとSiのAlへの固溶度はかなり小さいものの、Al-Cr、Cr-TiおよびSi-Ti系では化合物も形成されることから、相互拡散は可能と思われる。

拡散浸透処理の際におこる化学反応は、概略以下のようなものである¹⁰⁾。

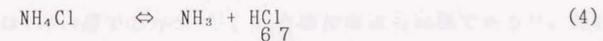
- ①浸透処理粉末からハロゲン化金属ガスを発生させる反応。
- ②発生したハロゲン化金属ガスから活性な金属原子が基材表面へ析出または付着する反応。
- ③析出または付着した金属原子が基材内部へ拡散浸透する反応。

Crでは、上記②のハロゲン化Crが基材表面で反応する場合、次のような3種類の反応が考えられる。すなわち、基材をMe、ハロゲンをX₂とすると、



上記の反応に基づいて、Crの析出率を考えると以下ようになる¹⁰⁾。まず、(1)の交換反応によるCrの析出率はハロゲンをCl₂とすると、基材の塩化物の蒸気圧によって変化し、例えば、FeではFeCl₂蒸気圧が高いため、この反応によってCrの析出が期待できる。

次に、(2)の還元反応によるものは基材の種類に関係なく気相中で進行する。Cr析出率はH₂分圧を大きくとれば増加し、また温度を上げて大きくなるが、H₂分圧による影響の方が大きい。通常の粉末パック法では処理材中にNH₄Clを添加するため次のような反応も同時に生じ、(2)式と(5)式の平衡関係から、H₂分圧に最大値が存在することになる。





実際の処理では、 H_2 流量を大きくするとCr源としての CrCl_2 を系外へ排出することとなるので、この点からも適当な H_2 量が存在する。

また、(3)の熱分解反応は塩化物を使用するがぎり、ほとんど期待できないとされている。

Ni基超合金に対するCr拡散浸透はAr雰囲気では成長が非常に遅く、水素雰囲気でも露点や酸素分圧によっては処理材が酸化すると報告されている¹⁴⁾。また、オーステナイト系耐熱鋼では水素中の方が厚い拡散層が得られたと報告されている¹⁵⁾。

本実験で、TiAlに対してCrを拡散浸透させることができなかったのは、TiあるいはAlの塩化物の蒸気圧が低く、上記(1)の交換反応が十分に起こらなかったため、あるいは処理材中の NH_4Cl だけでは水素分圧が低すぎたためと考えられる。しかし、試片を水素雰囲気におくことは、試片中にも水素が固溶する可能性がある。TiAlの水素脆化はまだ十分に研究されていないが¹⁶⁾、この点も問題となる。

一方、Si拡散浸透に関しては、純Si粉末による拡散浸透処理によってTi試片の表面に TiSi_2 、 TiSi 、 Ti_3Si_3 などが形成され、耐酸化性が向上したと報告されている¹⁷⁾。本実験でTiAlに対してSi拡散浸透層がほとんど形成されなかったのは、SiのAlに対する溶解度が小さく、TiAlでは純Tiの場合よりもSiの拡散が起こりにくいためとも考えられるが、処理材に純Si粉末を用い、ハロゲンを添加しなかったため、Siが十分に活性とならず、TiAl表面で拡散層を形成するのに足るほどの析出が起こりにくかったのではないと思われる。

3. 4. 3 Al拡散浸透処理

TiAl、純TiあるいはTi合金にAl拡散浸透処理を施した例はすでにいくつか報告されている。この処理によって試片表面に形成される拡散層は、TiAlの場合には TiAl_3 層であり^{4) - 6)}、Ti合金の場合も同様である⁵⁾。純Tiでは外側

にTiAl₃、母材側には中間層としてTiAl層が形成されるとする報告^{5) 18) 19)}もあるが、Ti-Al、TiAl-Alの拡散対による実験ではいずれもTiAl₃だけが生成すると報告されている²⁰⁾。本実験でTiAl表面に形成された拡散層は上述の報告と同様にTiAl₃と同定された。

Al拡散浸透処理を施した試片の耐酸化性が未処理のものに比べて大きく改善されたのは、拡散層であるTiAl₃の酸化特性が、第2章で述べたように優れているためである。TiAlは酸化されると表面にはく離しやすいTiO₂を形成するのに対し、TiAl₃の場合には保護性に優れたAl₂O₃の酸化皮膜が形成され、いったんAl₂O₃が形成されれば酸化速度は非常に小さい。Al拡散浸透処理材の酸化特性にばらつきがあり、また、TiAl₃の酸化特性と若干の差があることの原因としては、Al拡散浸透処理材では処理中にすでに表面に酸化物が形成され、初めから酸化速度が小さい状態になっているものもあること、拡散層の形状や構造が試片によって異なり、また処理前の試片とは表面積が異なること、処理条件によってクラックのつき方が異なることなどがあげられる。

Al拡散浸透処理層の成長機構や構造は、Fitzerら²¹⁾によれば処理材中の金属濃度や合金組成によって変化するとされているが、高温では拡散浸透の化学反応が活発となり、拡散層の成長速度が大きいと考えられる。低温では化学反応は起こりにくく、本研究の場合、約700℃以下ではAlを拡散浸透させることはできなかった。拡散浸透が可能な範囲では、より低温の方が拡散層の成長速度は小さいが、よりち密な層が形成されたものと考えられる。

3.3.3でも述べたように、Al拡散層にはいずれの試片でもクラックが見られ、特に試片角部では大きくはじけたような割れとなって観察された。純TiやTi合金に見られるクラックの場合には、表面に形成されるTiAl₃と母材との熱膨張係数の差により、拡散浸透後の冷却中に結晶粒界に沿ってクラックが進行するという報告もある²²⁾。本実験では、処理時間や冷却速度などを種々変化させて実験を行なったが、特に試片角部の割れはすべての試片で観察され、その形状から拡散層の成長途中で発生したものであることがうかがわれた。TiAl表面での拡散層の成長機構はまだ十分に明らかにされていないが、TiAlの結晶構造はL1₀、TiAl₃はD0₂₂でいずれも正方晶を基本としたも

のであり、互いに類似している。したがって拡散層が母層に対してエピタキシャル的に成長するという可能性も考えられる。この場合、それぞれの結晶の格子定数は

$$\text{TiAl} \quad : a=0.399 \text{ nm}、c=0.408 \text{ nm}$$

$$\text{TiAl}_3^{7)} \quad : a=0.3849 \text{ nm}、c=0.8610 \text{ nm}$$

であり、これを同一原子数当たりの体積に換算して比べるとTiAl₃のほうが約2%程度小さいことになる。このことから、TiAl表面にTiAl₃が成長する際にTiAl₃側に引張応力が働き、角の部分では特に応力が集中して割れができやすくなるとすれば、拡散層の観察結果をよく説明できる。酸化物はこの角部の割れや拡散層のクラックで形成されやすいことが観察され、特に高温や長時間の酸化に対してはこのクラックを防止することがぜひとも必要と考えられる。

Al拡散浸透処理を施した材料では、一般に耐酸化性はAlの選択酸化による $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の保護性によって得られ、表面のAl濃度が低下して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を安定に生成できなくなると酸化が急速に進む³⁾とされている。TiAlやTi合金では酸化あるいは熱処理中にAlが母材中へ拡散していくことによってTiAl₂の組成をもつ中間層が形成される。TiAl-TiAl₃拡散対による実験でもTiAl₂の生成が認められ、 $d \propto t$ (d : TiAl₂の厚さ、 n : $2.3^{4)}$ ~ $2.4^{23)}$ の定数、 t : 時間)の関係が得られており、本研究でもほぼ同様の結果が得られた。このTiAl₂層が表面に達すると急速に酸化が進行する⁵⁾とされており、本研究でも拡散層の薄い処理材では耐酸化性は拡散層の厚いものに比べて、長時間維持されないという傾向を示した。酸化はクラックなどの部分で、酸素の内方拡散あるいはTiの外方拡散によって始まるが、Al濃度の高い拡散層のTiAl₃では酸化の進行が抑えられるため、Al濃度の低いTiAl母材側へ進行すると考えられる。形成される酸化物の内部構造は明確には確かめられなかったが、最外層はTiO₂であり、母材との界面にはひげ状にAl₂O₃内部酸化物と思われるものが形成されていることから、2元系TiAlで形成される場合と同じ構造であることが推測される。Alの拡散により中間層のTiAl₂が表面にまで達すると、TiAl₃よりもAl濃度が低く耐酸化性が維持されなくなるため、酸化は促進されると考えられる。したがって、表面層のAlが母材中へ拡散していく

ことを防ぐことができれば耐酸化性はさらに長時間維持されることになる。純Tiでは、母材と表面層の間に窒化物層を形成させるという試みもなされている²⁴⁾。

TiAl₂はTiAlとの密着性が良いため、拡散浸透後に適当な熱処理を施してこのTiAl₂層をあらかじめ形成させたほうが拡散浸透だけの場合よりも耐酸化性は良いとされており⁴⁾、本実験でも拡散浸透後にさらに熱処理を施した場合の方が酸化増量は小さいという結果が得られた。しかし、拡散浸透後にさらに熱処理した試片では表面にすでにAl₂O₃が形成されており、このため試片の酸化初期の質量増加が拡散浸透処理のみのものよりも小さく、見掛け上、耐酸化性がより良好であるように思われたのではないかと考えられる。前述のように中間層が表面に達すると酸化が急速に進むとすれば、あらかじめ熱処理を施してTiAl₂を形成させることが有効かどうかは疑問である。

3. 5 小括

本章ではTiAlに耐酸化性改善のための表面処理として、Cr、Si、AlおよびNiの真空蒸着処理、Cr、SiおよびAlの拡散浸透処理を施し、各処理で形成される表面層の観察および耐酸化性改善効果について検討し、以下のような結論が得られた。

- (1) Cr、Si、AlおよびNiのいずれも、蒸着のままでは耐酸化性改善に対する著しい効果は認められない。
- (2) Al蒸着後、Ar雰囲気中で熱処理した試片には若干量の表面皮膜の形成は認められたが、試片全面をおおう十分な層となっておらず、酸化試験でも耐酸化性改善効果はごく短時間しか維持されなかった。
- (3) 蒸着後に1000℃の真空中で熱処理を施した試片は、光学顕微鏡では表面皮膜は確認されなかったが、耐酸化性の改善が認められた。
- (4) 本研究で行なった条件の範囲では、CrあるいはSiの拡散浸透処理は困難であった。
- (5) Al拡散浸透処理を施したTiAlの表面には拡散層としてTiAl₃が形成

... (faint text) ...

21- 6, 7

... (faint text) ...

され、この処理によって耐酸化性は大きく改善された。Al拡散浸透処理を施した試片の酸化特性は、Inconel 713Cのそれにほぼ匹敵する。

- (6) Al拡散浸透処理を施した試片にはクラックや割れがみられ、これは拡散層の成長途中で発生すると考えられる。Al拡散浸透処理を施した試片では、酸化に際して、クラックや角部の割れで酸化物が形成されやすい。
- (7) Al拡散浸透処理後の熱処理や酸化の過程でTiAlとTiAl₃ 拡散層の中間層としてTiAl₂が形成され、時間とともに成長する。TiAl₂層が表面に達すると、耐酸化性はもはや維持されなくなる

1) ... (faint text) ...

2) ... (faint text) ...

3) ... (faint text) ...

4) ... (faint text) ...

5) ... (faint text) ...

6) ... (faint text) ...

7) ... (faint text) ...

8) ... (faint text) ...

9) ... (faint text) ...

10) ... (faint text) ...

11) ... (faint text) ...

12) ... (faint text) ...

13) ... (faint text) ...

14) ... (faint text) ...

15) ... (faint text) ...

16) ... (faint text) ...

17) ... (faint text) ...

18) ... (faint text) ...

19) ... (faint text) ...

20) ... (faint text) ...

21) ... (faint text) ...

22) ... (faint text) ...

23) ... (faint text) ...

24) ... (faint text) ...

<第3章の参考文献>

- 1) 本間禎一：防食技術, 25(1976), 251.
- 2) N. Birks and G. H. Meier (西田恵三, 成田敏夫共訳)：金属の高温酸化入門, (1988), 133.
(丸善)
- 3) 上田重朋, 光田章一, 稲垣雅一：防食技術, 27(1978), 590.
- 4) 浅井達也, 新谷智彦, 間淵博, 中山豊：日本金属学会講演概要, (1988, 11), 502.
- 5) 武井厚, 石田章：学振耐熱金属材料第123委研究報告, 31(1990), 327.
- 6) H. Mabuchi, T. Asai and Y. Nakayama：Scripta Met., 23(1989), 685.
- 7) "Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys", Data Book 1st. ed., JCPDS International Center for Diffraction Data, (1978).
- 8) M. Pötzschke and K. Schubert：Z. Metallk., 53(1962), 548.
- 9) 志田善明, 穴田博之：日本金属学会講演概要, (1990, 4), 413.
- 10) 原田良夫：防食技術, 31(1982), 281.
- 11) 田村孝, 川畑武, 和泉修：日本金属学会講演概要, (1987, 10), 313.
- 12) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵：日本金属学会誌, 54(1990), 948.
- 13) M. Hansen："Constitution of Binary Alloys", 2nd ed., McGraw-Hill, (1958).
- 14) 武井厚, 小泉裕, 新居和嘉, 山崎道夫：防食技術, 31(1982), 208.
- 15) 帆足純, 吉本三則, 勝田実, 吉田宏：鉄と鋼, 56(1976), 1880.
- 16) 木村正雄, 松尾宗治, 森川博文, 土山辰夫, 内藤静雄, 端野朝康：日本金属学会講演概要, (1990, 9), 275.
- 17) 忍田治久, 平井伸治, 上田重朋：日本金属学会講演概要, (1988, 3), 371.
- 18) 武井厚, 石田章, 小野寺秀博, 山崎道夫：日本金属学会講演概要, (1987, 10), 518.
- 19) 武井厚, 石田章, 小野寺秀博：日本金属学会講演概要, (1989, 4), 137.
- 20) F. J. J. Van Loo and G. D. Rieck：Acta Met., 21(1973), 61.
- 21) E. Fitzer and H. J. Maurer："Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion", Appl. Sci., Publ., LTD, London, (1978), 253.
- 22) 島田勝弘, 上田重朋：熱処理, 28(1988), 201.
- 23) F. J. J. Van Loo and G. D. Rieck：Acta Met., 21(1973), 73.
- 24) 坂本和志, 橘高敏春, 林常昭：日本金属学会講演概要, (1989, 9), 568.

1) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(1980年)

2) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(1985年)

3) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(1990年)

4) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(1995年)

5) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2000年)

6) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2005年)

7) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2010年)

8) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2015年)

9) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2020年)

10) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2025年)

11) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2030年)

12) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2035年)

13) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2040年)

14) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2045年)

15) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2050年)

16) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2055年)

17) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2060年)

18) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2065年)

19) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2070年)

20) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2075年)

21) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2080年)

22) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2085年)

23) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2090年)

24) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2095年)

25) 日本製紙工業会編「製紙工業の発展」(2100年)

第 4 章

低酸素分圧下熱処理 による耐酸化性改善

低酸素分圧下熱処理は、紙の酸化劣化を抑制し、耐酸化性を向上させる効果がある。本論文では、低酸素分圧下熱処理のメカニズムと、その効果について詳しく説明する。

低酸素分圧下熱処理は、紙の酸化劣化を抑制し、耐酸化性を向上させる効果がある。本論文では、低酸素分圧下熱処理のメカニズムと、その効果について詳しく説明する。

低酸素分圧下熱処理は、紙の酸化劣化を抑制し、耐酸化性を向上させる効果がある。本論文では、低酸素分圧下熱処理のメカニズムと、その効果について詳しく説明する。

4.1 緒言

紙の酸化劣化は、紙の品質を低下させる主要な原因の一つである。低酸素分圧下熱処理は、紙の酸化劣化を抑制し、耐酸化性を向上させる効果がある。本論文では、低酸素分圧下熱処理のメカニズムと、その効果について詳しく説明する。

4. 1 序

第3章で述べたように、試片の1面にのみ真空蒸着処理を施したTA試片をさらに1000℃の真空中で熱処理すると、蒸着を施していない面でもその耐酸化性は著しく改善されることが見いだされた。これは、処理雰囲気酸素分圧が低いため、TiAl中のAlが選択酸化され、表面に耐酸化性に優れた Al_2O_3 皮膜が形成されたことによると考えられる。このような方法で金属材料の耐酸化性を改善する例はいまだ報告されたことがないと考えられる。そこで真空中、すなわち酸素分圧の低い大気中で熱処理を施すことによって耐酸化性を改善する表面処理を「低酸素分圧下熱処理」と名付けることとする。本章では、その処理条件を種々変化させてTi-Al系試片に施し、この処理によって形成される表面層を観察するとともに、耐酸化性改善効果に及ぼす処理条件の影響を検討し、耐酸化性改善の機構について考察する。

低酸素分圧下熱処理は、試片の形状などによらずに施すことができ、真空中で加熱するという単純な方法である。このような処理による耐酸化性改善機構を明らかにすることができれば、TiAlのみならず、酸化に際してち密な酸化皮膜を形成するAl、CrあるいはSiなどを成分として含む他の合金系にも適用できる可能性があり、実用的な見地からも非常に重要であると考えられる。

4. 2 実験方法

本実験に用いた供試材は、第2章で酸化特性を明らかにしたもののうち、1000℃の真空中で168hの均質化を施したTA、31~39Al、0-1および0-2とした(供試材を表す記号は第2章の2.2を参照)。試片の準備方法は第2章と同様である。

低酸素分圧下熱処理は、試片をアルミナ製ボートにのせて石英ガラス管製の真空容器に挿入し、所定の真空度に保ったまま、処理温度および処理時間を変化させて行なった。また、大気圧の高純度Arガス(純度99.999%)を用

いて酸素分圧を調整した雰囲気中で熱処理を行なうことも試みた。この場合の酸素分圧は約2.0 Paに相当する。処理温度は、前章で真空蒸着後にさらに熱処理を施した際に、試片の耐酸化性改善効果が認められた1000℃を中心に行なった。また、処理後の試片は炉冷してから、真空容器より取り出し、その後の実験に供した。低酸素分圧下熱処理の条件をTable 4.1 に示す。

Table 4.1 Conditions of heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere.

Temperature(℃)	Pressure(Pa)	Duration(h)
800 ~ 1200	1.0 ~ 6.7×10^{-4} (Air)	2 ~ 32
950, 1000	1.0×10^{-5} (99.999%Ar)	4, 10

低酸素分圧下熱処理によって形成された表面層の観察は、光学顕微鏡、X線解析、EPMAおよびAES (Auger electron spectroscopy) を用いて行った。X線解析の条件およびEPMA装置は第2章と同様である。AESはULVAC-PHI製のPHI-590を使用し、加速電圧5kV、電流値 $1 \mu\text{A}$ 、スパッタの際のArイオン加速電圧を1kVとして行なった。試片表面からの深さは SiO_2/Si に対するスパッタ速度を用いて換算した。

低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果は、第2章で行なったと同様の静止大気中における繰返し酸化試験によって評価した。酸化試験は900℃および950℃で行ない、長時間サイクル（初めの2サイクルは1サイクル25h、以降は1サイクル50hの繰返し）および短時間サイクル（1サイクル5h）の2種類とした。900℃では長時間サイクルおよび短時間サイクルの酸化試験を行ったが、950℃では短時間サイクルのみとした。また、試片外観の観察、光学顕微鏡による断面観察、X線解析、EPMAおよびAESも用いた。

4. 3 実験結果

4. 3. 1 低酸素分圧下熱処理によって形成される表面層

試片TAに低酸素分圧下熱処理（1000℃、 6.7×10^{-3} Pa、16h）を施した場合、試片の質量はごくわずかに増加し、表面は灰黒色に変色したが、光沢はやや減少したものの失われなかった。処理後の試片断面を光学顕微鏡で観察しても表面層は確認されず、その厚さは数 μm 以下と考えられた。

低酸素分圧下熱処理によって形成される表面層の同定のため、試片TAに、真空度および処理時間を 6.7×10^{-3} Pa、16hの一定とし、処理温度を600℃～1050℃の範囲で変化させて低酸素分圧下熱処理を施し、X線解析を行った。その結果をTable 4.2に示す。それぞれの相の同定は、JCPDS DATA¹⁾を参考にして行なった。

いずれの試片でも観測されるTiAlの回折線は、低酸素分圧下熱処理で形成される表面層が薄いため、母材からのものが観測されたものと考えられる。温度750℃以上で Al_2O_3 の回折線が観測され、1050℃では Al_2O_3 とともに TiO_2 も観測される。すなわち、通常の大気中酸化では800℃以上で TiO_2 が形成されるのと異なり、低酸素分圧下では750～1000℃では、試片表面には Al_2O_3 のみが形成される。しかし、さらに処理温度が高い1050℃では TiO_2 も形成されるようになることがわかる。また、 Ti_3Al の回折線は均質化のままの試片で観測されるものよりも強く、 Al_2O_3 酸化皮膜の形成にともない母材との界面でTiが相対的に濃化し、 Ti_3Al が形成されたものと考えられる。 Ti_2Al と考えられるごく弱い回折線も観測されたが、現在までのところ、 Ti_2Al の存在は明らかではなく、他の未確認の相によるものである可能性もある。しかし、この回折線を Ti_2Al によるものと仮定すれば、 Ti_3Al が生成する場合と同様にTiが濃化した結果と思われる。第2章で述べたように、TiAlの大気中酸化では母材と酸化物との界面ではAlの選択酸化にともなって Ti_3Al が形成されるが、鶴見らはEPMAの解析結果から、界面付近に形成される相の組成は Ti_3Al よりはむしろ Ti_2Al に近いと報告しており²⁾、Alの選択酸化の程度に応じて両者とも形成される場合があると考えられる。

Table 4.2 Surface layer formed on TA specimens after heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere(LPOA) identified by X-ray diffraction analysis.

Condition of heat treatment under a LPOA			Phases and notes
Temp. (°C)	Pressure (Pa)	Duration (h)	
600	6.7×10^{-3}	16	TiAl(S)
700	"	"	TiAl(S) Ti ₃ Al(VW)
750	"	"	TiAl(S) Ti ₃ Al(W) Al ₂ O ₃ (VW)
800	"	"	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Ti ₂ Al*(VW) Al ₂ O ₃ (W)
900	"	"	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Ti ₂ Al*(VW) Al ₂ O ₃ (W)
1000	"	"	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Ti ₂ Al*(W) Al ₂ O ₃ (W)
1000	1.0×10^{-3}	"	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Ti ₂ Al*(W) Al ₂ O ₃ (W)
1050	6.7×10^{-3}	"	TiAl(W) Ti ₃ Al(M) Ti ₂ Al*(M) Al ₂ O ₃ (M) TiO ₂

Notes: Diffraction intensity, S ; strong, M ; medium, W ; weak, VW ; very weak.
* : Ti₂Al or other phase

一方、低酸素分圧下熱処理を施した試片を酸化させた後にX線解析を行った場合、優れた耐酸化性を示している試片から観測される回折線は酸化前の低酸素分圧下熱処理のままほとんど変化はなかった。しかし、耐酸化性が劣化した試片からはTiO₂の回折線も観測されるようになった。

試片TAの場合と同様に、31~39A1、0-1および0-2の各試片に低酸素分圧下熱処理(1000°C、 6.7×10^{-3} Pa、16h)を施し、表面のX線解析を行った結果をTable 4.3に示す。31~39A1では、TAに同一の条件で低酸素分圧下熱処理を施した場合と同様に、試片表面にはAl₂O₃のみが形成され、これにともなって31~36A1では界面にTi₃Al およびTi₂Al と考えられる層が、また、39A1

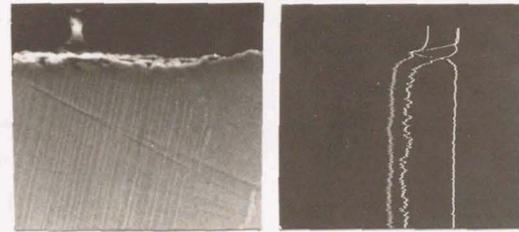
ではTi₃Al が形成される。しかし、酸素濃度の高い0-1および0-2の各試片は同一条件での処理後に試片外観を観察したところ、表面がわずかに白く変色し、光沢も失われており、X線解析の結果から、Al₂O₃とともに少量のTiO₂も生成したことがわかる。この0-1 および0-2 試片では処理温度をやや低い975℃とした場合にはTiO₂は生成されなくなった。

Table 4.3 Surface layer formed on 31~39Al, 0-1 and 0-2 specimens after heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere (1000°C, 6.7×10⁻³Pa, 16h) identified by X-ray diffraction analysis.

Designation of samples	Phases and notes
31Al	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Ti ₂ Al*(W) Al ₂ O ₃ (W)
34Al	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Ti ₂ Al*(W) Al ₂ O ₃ (W)
36Al	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Ti ₂ Al*(W) Al ₂ O ₃ (W)
39Al	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Al ₂ O ₃ (W)
0-1	TiAl(S) Ti ₃ Al(M) Al ₂ O ₃ (W) TiO ₂ (VW)
0-2	TiAl(W) Ti ₃ Al(M) Al ₂ O ₃ (W) TiO ₂ (VW)

Notes: Diffraction intensity, S ; strong, M ; medium, W ; weak, VW ; very weak.
* : Ti₂Al or other phase

低酸素分圧下熱処理（1000℃、6.7×10⁻³Pa、16h）を施したTA試片の断面をEPMAによって分析した結果をFig.4.1に示す。表面層はAl₂O₃であることが確認されるが、非常に薄いため、EPMAではその厚さを調べることはできなかった。また、母材との界面付近に存在するTi₃Alなども確認されなかった。



Al Ti O

10 μ m

Fig.4.1 Cross-sectional micrograph and EPMA analysis of TA specimen heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere (1000 $^{\circ}$ C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h).

低酸素分圧下熱処理によってTAおよび36Al試片に形成される表面層を、スパッタリングを行いながらAESによって分析した結果をFig.4.2に示す。表面からの深さはSiO₂/Siに対するスパッタリング速度によって換算したものである。また、強度はピークピーク高さから各元素の感度を用いて補正し、原子の存在比に直したものであるが、標準物質を用いての補正は行っていないため、原子%そのものとはなっていない。

これによると、いずれの試片でも最表面には0.2~0.3 μ m程度のごく薄いTiO₂が含まれる層も認められるが、1000 $^{\circ}$ C、 6.7×10^{-3} Pa、16hの処理では厚さ約1.3 μ mのAl₂O₃のみの層の形成されていることが分かる。Table 4.2に示したX線解析の結果では最表面に生成しているはずのTiO₂は認められなかったが、その量が非常に少なかったためと思われる。処理温度の低い900 $^{\circ}$ CではAl₂O₃層が薄く、また、1000 $^{\circ}$ Cでも処理時間が2h程度の場合にはやはり薄い層しか形成されない。一方、処理温度がさらに高い1050 $^{\circ}$ Cの場合には表面にはAl₂O₃のみの層は存在せず、Al₂O₃とTiO₂が混合した層となっている

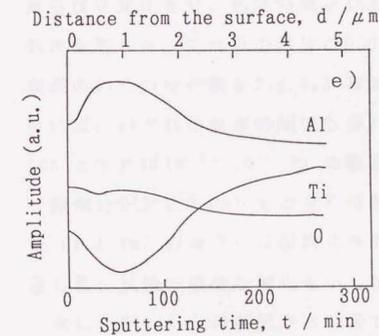
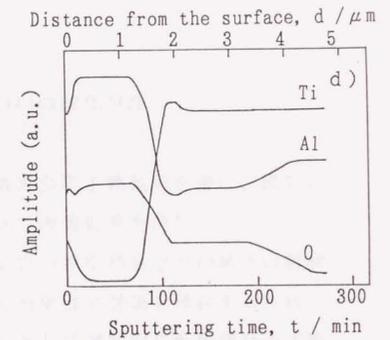
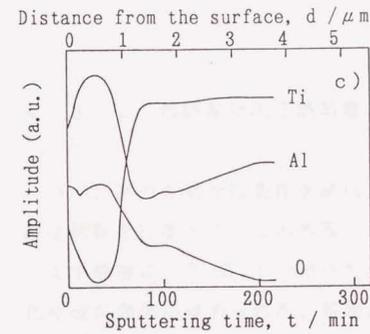
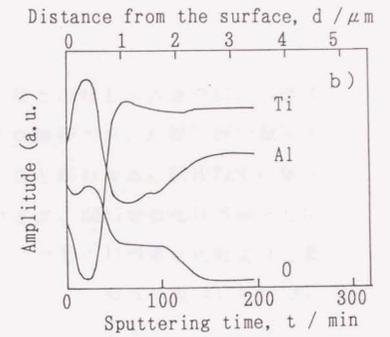
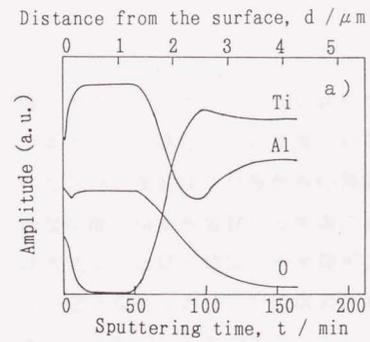


Fig.4.2 AES depth profiles of Al, Ti and O in TA and 36Al specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere. (Distance from the surface is estimated from sputtering rate.)
 (a) TA, 1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h, (b) 36Al, 900°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h,
 (c) 36Al, 1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 2h, (d) 36Al, 1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h,
 (e) 36Al, 1050°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h.

様子がうかがえる。いずれの試片でも Al_2O_3 層と母材との界面では、Al濃度が低下しTiが濃化している層の存在する様子が観察され、X線回折で観測された Ti_3Al などはこの層からの回折線であることがわかる。試片TAでは酸素濃度は酸化物から母材へと単調に減少しているが、36Alでは母材界面付近に酸素濃度がほぼ一定値を示す層が見られる。この層のAl濃度は母材よりも低く一定となっており、X線解析の結果を考慮すると、酸素を固溶した Ti_3Al あるいは Ti_2Al とも考えられる層ではないかと推測される。

4. 3. 2 低酸素分圧下熱処理を施したTiAlの酸化特性

Ti-Al系の各試片に条件を変化させて低酸素分圧下熱処理を施し、繰返し酸化試験を行なって、この処理による耐酸化性改善効果を検討した。

まず最初に、3.3.1で述べたように蒸着後の真空熱処理でTA試片の耐酸化性改善効果が認められた、処理温度 $1000^{\circ}C$ の場合の効果を検討するため、真空度を変化させ、処理時間を4hおよび10hとして試片TAに低酸素分圧下熱処理を施した。これらの試片の $900^{\circ}C$ 、長時間サイクルでの繰返し酸化試験結果のいくつかの例をFig.4.3および4.4に示す。真空度が $6.7 \times 10^{-3} Pa$ の場合には、いずれの処理時間でも優れた耐酸化性改善効果を示し、処理時間を10hとすれば $10^{-2} \sim 10^{-4} Pa$ の範囲で優れた効果を示す。しかし、Ar雰囲気(酸素分圧約 $2.0 Pa$)では全く耐酸化性改善効果が認められず、また、低真空($1.1 Pa$)の場合には耐酸化性改善効果はあるものの、比較的少ない繰返し数の試験で顕著な酸化を示し始める。

次に、Fig.4.3の結果から、最も耐酸化性改善効果が高いと考えられる真空度、すなわち $6.7 \times 10^{-3} Pa$ で、処理温度を変化させて低酸素分圧下熱処理を施した試片TAの繰返し酸化試験結果のいくつかの例をFig.4.5に示す。真空蒸着後の熱処理の場合と同様に、 $1000^{\circ}C$ では優れた耐酸化性改善効果を示すが、これよりも温度が低くても高すぎても、その効果は劣ることが分かる。

同一温度での処理時間の影響を検討するため、Fig.4.3~5の結果から耐酸化性改善効果の高いことが判明した、 $1000^{\circ}C$ 、 $6.7 \times 10^{-3} Pa$ で、処理時間を2

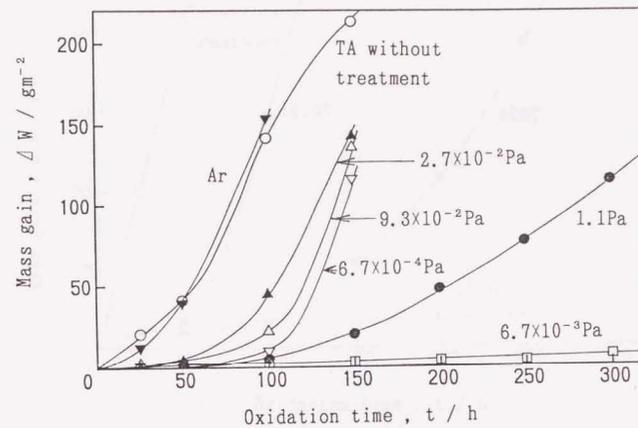


Fig.4.3 Mass gain due to long term (25h and 50h) cyclic oxidation at 900°C of TA specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere at 1000°C, 4h.

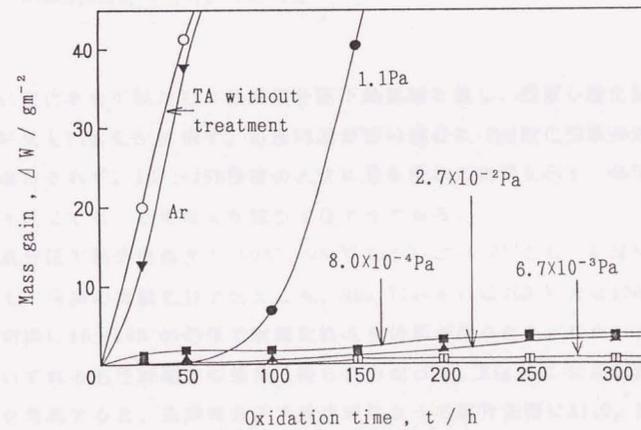


Fig.4.4 Mass gain due to long term (25h and 50h) cyclic oxidation at 900°C of TA specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere at 1000°C, 10h.

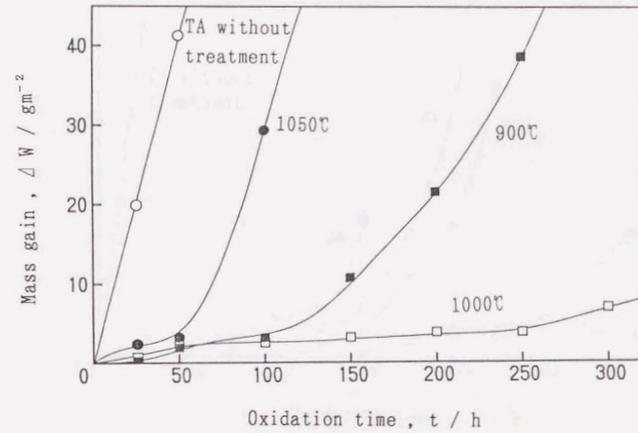
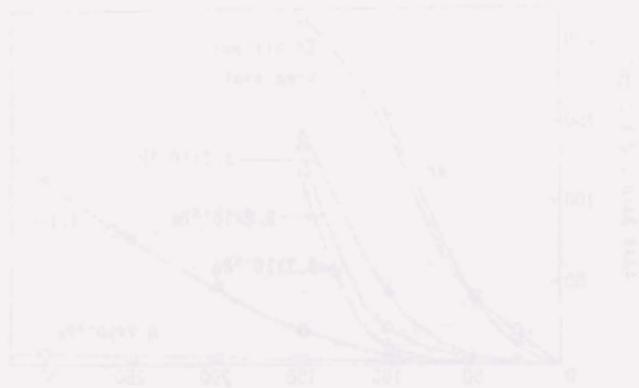


Fig.4.5 Mass gain due to long term (25h and 50h) cyclic oxidation at 900°C of TA specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere, 6.7×10^{-3} Pa, 4h.

～32h に変化させて試片TAに低酸素分圧下熱処理を施し、繰返し酸化試験を行った結果をFig.4.6に示す。処理時間が短い場合には耐酸化性改善効果は長時間維持されず、10～16h程度のときに最も優れた効果を示す。処理時間があまり長くても、効果はまた減少するようである。

低酸素分圧下熱処理温度を900°C、950°Cあるいは1050°Cとし、処理時間を変化させて同様の実験を行ったところ、900°Cあるいは950°Cでは1000°Cの場合と同様に10～16hの処理で耐酸化性改善効果が得られた。しかし、1050°Cではいずれの処理時間でも効果は得られなかった。Fig.4.2に示したAESの結果を考慮すると、低酸素分圧下熱処理によって試片表面に Al_2O_3 のみの層が形成され、しかもその層の厚いほうが耐酸化性改善効果は大きいといえる。処理温度が低い場合には長時間の熱処理を施さないと耐酸化性改善効果を示すほどの厚い Al_2O_3 層が得られず、温度が高すぎる場合には TiO_2 も形成されるため、処理時間を変化させても効果は得られなくなるものと考えられ

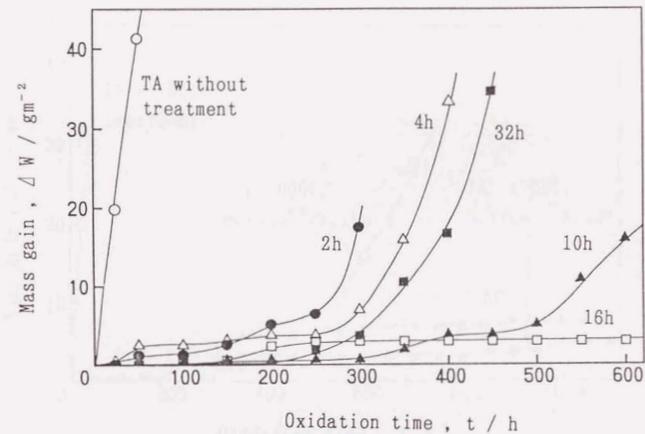
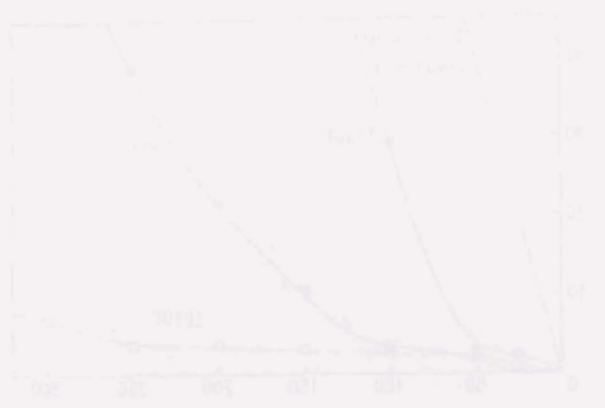


Fig. 4.6 Mass gain due to long term (25h and 50h) cyclic oxidation at 900°C of TA specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere, 1000°C, 6.7×10^{-3} Pa.

る。

Fig. 4.3~4.6に示した結果から、最も耐酸化性改善効果が高いと考えられる条件、すなわち1000°C、 6.7×10^{-3} Pa、10および16hで低酸素分圧下熱処理を施した試片TAを900°Cでさらに長時間繰返し酸化させた結果をFig. 4.7に示す。いずれの試片でも未処理の場合に比べてその耐酸化性は大きく改善されており、Inconel 713Cに匹敵するものとなっている。処理時間が10hの場合には耐酸化性は500h程度までしか維持されないが、処理時間16hの試片は1000h以上にわたって優れた耐酸化性を維持し、Inconel 713Cをも上回る特性を示している。

このような優れた耐酸化性を示す試片の外観は、酸化後も変化がなく、また前述のようにX線解析によってもその変化は認められなかった。一方、耐酸化性が維持されず、酸化試験の途中から酸化増量が大きくなり始めた試片を観察すると、試片表面には白い半球状の酸化物粒子が散在しているのが認

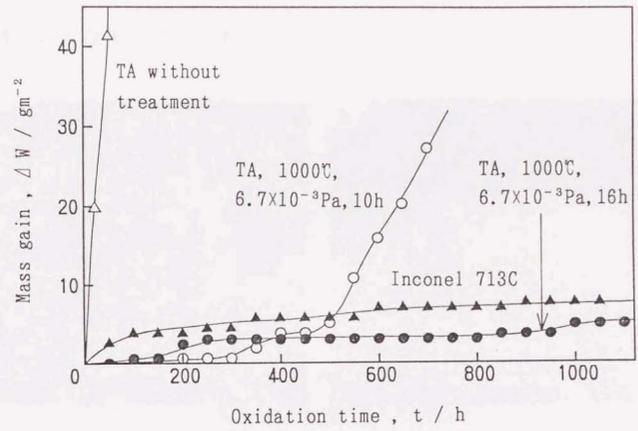
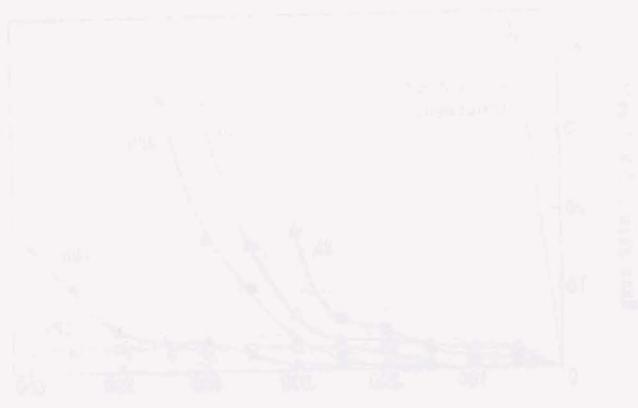


Fig.4.7 Mass gain due to long term (25h and 50h) cyclic oxidation at 900°C of TA specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere, 1000°C, $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 10h and 16h.

められる。これはX線解析およびAESの結果の結果から TiO_2 と同定された。このような、酸化物の分散している試片の外観をFig.4.8に示す。酸化物は試片表面全体に分散しているが、試片の角部などには比較的酸化時間の短いうちから見られるようになり、試片角部から酸化が進行しやすい傾向を示した。

Fig.4.7に示した、1000°C、 $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 、10hの低酸素分圧下熱処理を施したTA試片を900°Cの長時間サイクルで繰返し700h酸化させた後に、 TiO_2 酸化物の生成されていない部分についてAES分析を行った結果をFig.4.9に示す。Fig.4.2に示した、ほとんど同様の条件で低酸素分圧下熱処理を施したTA試片の処理のままのAES結果と比較すると、表面層の Al_2O_3 はごくわずかに厚くなり、酸化後には Al_2O_3 層の内側に酸素濃度およびAl濃度が一定となった層が形成されているのが認められる。すなわち、 Al_2O_3 層を通して、若干の酸素の内方拡散が起こり、 Al_2O_3 層が成長するとともに酸素を固溶した



Ti₃Al層も厚くなると考えられる。

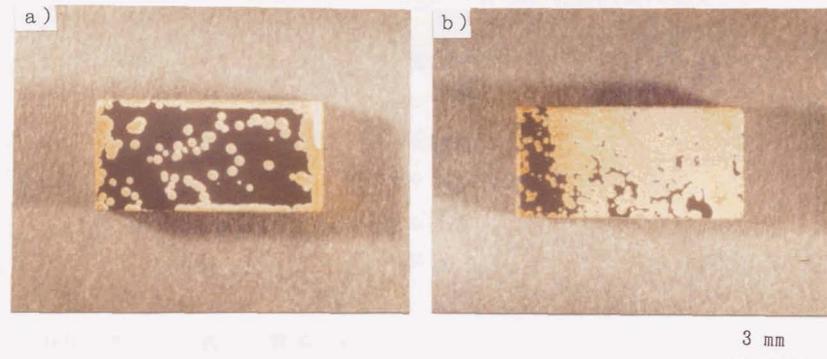


Fig.4.8 Appearances of TA specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere and oxidized at 900°C in static air.
 a) 6.7×10^{-4} Pa, 1000°C, 4h, oxidized for 100h.
 b) 6.7×10^{-3} Pa, 1050°C, 8h, oxidized for 150h.

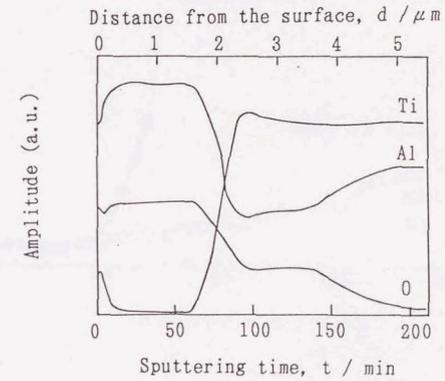


Fig.4.9 AES depth profiles of Al, Ti and O in TA specimen heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere and oxidized for 700h at 900°C in static air.
 (Distance from the surface is estimated from sputtering rate.)

4. 3. 3 低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果の酸化試験条件依存性

前節で述べたように、TA試片に低酸素分圧下熱処理を施した場合、900℃の長時間サイクルの繰返し酸化に対しては非常に大きな耐酸化性改善効果を示した。そこで酸化試験条件に対する依存性を検討するため、酸化試験温度は900℃のままとし、繰返し酸化のサイクルを前節の25hおよび50hから5hに短くした場合、また、酸化試験温度もさらに高温の950℃とした場合について酸化試験を行い、耐酸化性改善効果を検討した。すなわち、試片TAに長時間サイクルで最も効果の得られた条件、1000℃、 6.7×10^{-3} Pa、16hの低酸素分圧下熱処理を施し、繰返し酸化試験を行った結果をFig.4.10に示す。この結果から、酸化試験条件がよきびしいと考えられる短時間サイクルでは、

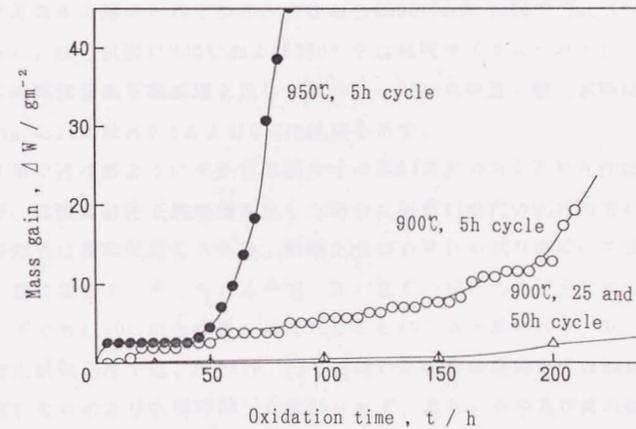


Fig.4.10 Effect of oxidation conditions in oxidation resistance of TA specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere (1000℃, 6.7×10^{-3} Pa, 16h).



長時間サイクルの場合ほど耐酸化性改善効果は長時間維持されず、酸化試験温度が950℃の場合にもその効果は数十時間程度しか維持されないことがわかる。

4.3.4 Ti-Al系試片の低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果のAl濃度および酸素濃度依存性

前述のように、試片TAの低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果は明らかである。そこで、供試材のAl濃度あるいは酸素濃度によってその効果がどのように変化するかを検討するため、31~39Al、0-1および0-2の各試片に低酸素分圧下熱処理を施し、TA試片の場合と同様の繰返し酸化試験を行って耐酸化性改善効果を比較検討した。低酸素分圧下熱処理は試片TAで最も耐酸化性改善効果の認められた条件、すなわち1000℃、 6.7×10^{-3} Pa、16hを中心に行った。酸化試験は900℃および950℃で短時間サイクルのみとした。Fig. 4.11に低酸素分圧下熱処理を施した試片31~39Alの繰返し酸化試験結果を、またFig. 4.12に試片0-1および0-2の結果を示す。

第2章で述べたように未処理の試片では高Al濃度の方が耐酸化性は大きかったが、低酸素分圧下熱処理を施した場合にも高Al濃度の試片の方が耐酸化性改善効果は長時間維持される。耐酸化性はいずれも試片表面に生成される Al_2O_3 量に依存する考えられるので、高Al濃度の試片の方が大気中でも低酸素分圧下でも Al_2O_3 の生成量が多くなることによると思われる。36Alの900℃の酸化試験結果では、 6.7×10^{-3} Paで処理した試片の耐酸化性は34Alの同処理を施したものよりも短時間しか維持されず、また、やや真空度の低い 2.7×10^{-2} Paの処理の方が耐酸化性は長時間維持される結果となっているが、それらの原因は明らかではない。また、未処理の場合やTA試片に低酸素分圧下熱処理を施した場合と同様に、いずれの試片でも酸化試験温度を950℃に高めた場合は耐酸化性は長時間維持されない。

酸素濃度の高い0-1および0-2試片はFig. 4.12にみられるように、1000℃の処理では耐酸化性改善効果はほとんど得られないが、温度をやや低い975℃

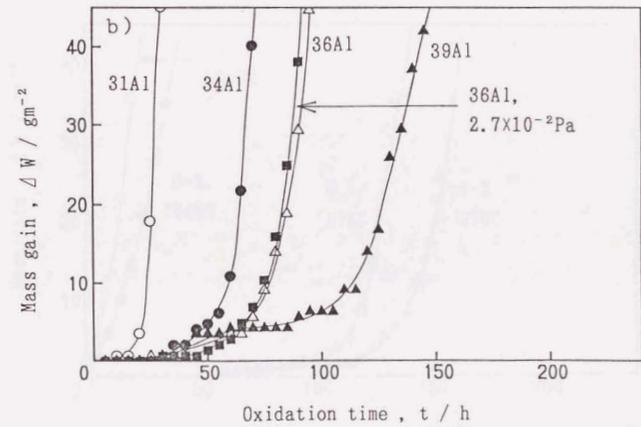
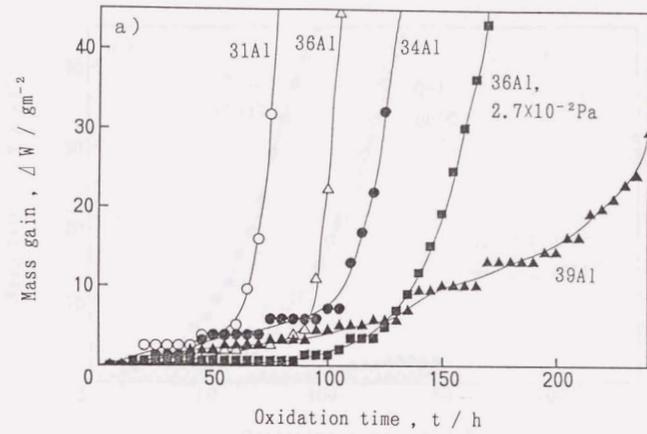


Fig.4.11 Mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation of 31~39Al specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere, 1000°C, $6.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ or $2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 16h.
a) 900°C, b) 950°C.

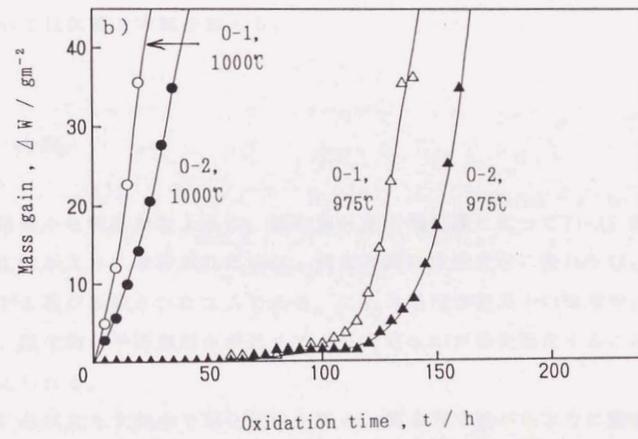
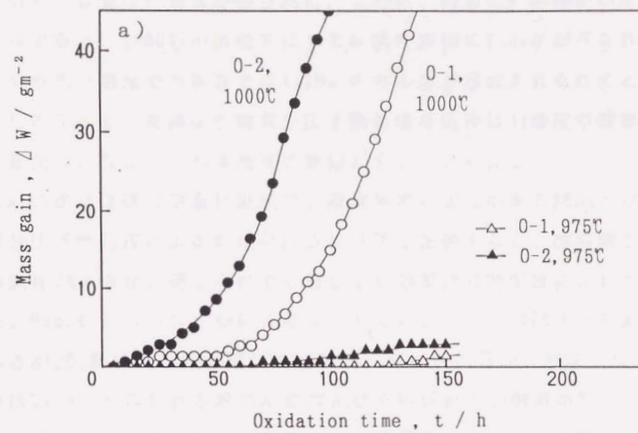


Fig.4.12 Mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation of 0-1 and 0-2 specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere, 1000°C or 975°C, $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 16h. a)900°C, b)950°C.

とした場合には著しい効果が得られた。これは、前述のX線解析の結果と併せて考察すると、1000℃の処理ではすでに試片表面にTiO₂が形成されてしまうが、やや低い温度での処理ではAl₂O₃のみの層が形成されるためと考えられる。したがって、最適な低酸素分圧下熱処理の条件はAl濃度や酸素濃度によって変化し、主として処理温度の影響が大きいといえる。

TiとAlの比はほぼ化学量論組成で、酸素濃度に変化のある36AlとTA試片の低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果を比較すると、酸素濃度がやや高めの試片TAの方が、同じ条件で処理しても効果は長時間維持される傾向を示した。Fig. 4.2 に示したAESの結果を見ると、どちらの試片でも表面に形成されるAl₂O₃層はほとんど同じであるが、母材との界面に形成されたTi₃AlあるいはTi₂Alと思われる層の厚さおよびその付近での酸素濃度に大きな違いが見いだされる。すなわち、試片中の酸素濃度によって、低酸素分圧下熱処理で形成される層や酸素の固溶挙動に違いが現れるものと考えられる。これについては次節で考察を加える。

4. 4 考察

実験結果から明らかなように、低酸素分圧下熱処理によってTi-Al系試片の耐酸化性が大きく改善されたのは、試片表面に耐酸化性に優れたAl₂O₃のみからなる層が形成されたためである。これは処理雰囲気中の酸素分圧が低いと、酸化物の平衡解離圧が低くてより安定なAlが優先酸化することによって考えられる。

Ti-Al系試片を大気中で酸化させた場合、第2章で述べたように酸素分圧の低い酸化物と母材の界面付近ではAlが選択酸化され、Al₂O₃内部酸化物が形成される。しかし、Ti-Al系試片の酸化皮膜には空隙が多く、酸化皮膜を通して内方拡散してくる酸素の拡散速度は、結晶粒界や酸化皮膜の欠陥などのために均一ではないと考えられる。したがって、試片中で不均一にAlの選択酸化が進み、ひげ状の内部酸化物として観察されるようになると思われる。一方、低酸素分圧下では試片表面全体の酸素分圧が均一に低いため、ほ

とんど均一な厚さで密な層状の Al_2O_3 が形成されるものと推測される。

AES やX線解析の結果から明らかなように、Alの選択酸化にともなって、母材との界面ではTiは濃化し、 Ti_3Al あるいは Ti_2Al と考えられる層が形成される。 Ti_2Al の存在は報告はされた³⁾ものの、その後訂正されたともいわれており^{4) 5)}、X線折折で観測された相は酸素を多量に含むような他の結晶構造をもつものである可能性もある。しかし、AESの結果から、界面付近ではAl濃度は2段に変化しており、TiAlよりはいずれもそのAl濃度は低く、ここでは一応、 Ti_3Al および Ti_2Al と考えて議論する。第2章で述べたように、 Ti_3Al は $\alpha-Ti$ と同じhcp構造で、酸素を多量に固溶し、その酸化挙動も $\alpha-Ti$ と類似していると考えられる。また、 Ti_2Al もhcp構造の DO_{19} と報告されている³⁾ので同様である。 $\alpha-Ti$ の $5.3 \times 10^{-4} \sim 1.3 \times 10^{-1} Pa$ 、 $500 \sim 800$ °Cの酸素圧中での酸化挙動を研究した長阪らの報告⁶⁾によれば、 700 °Cの場合、酸素圧が約 $5 \times 10^{-3} Pa$ よりも低いときには、その酸化曲線は直線則を示し、やや高い圧力のときには初期の直線則から放物線則へと移行する現象を示している。

通常の大気中での酸化の場合、酸化皮膜が形成されれば、皮膜中の拡散が律速となり、酸化速度はよく知られた放物線則を示す。これに対し、酸素圧が極端に低い場合、酸素分子が表面に捕捉される速度も小さくなる。このため、低圧酸化は酸素の吸着および表面数原子層での酸化物生成に支配されることになる。酸素が表面に捕捉される割合が一定の場合には、酸化速度は直線速を示す。 $\alpha-Ti$ などのIV-a族の元素は酸素を容易に固溶するため、酸化により酸化皮膜の成長と酸素の内部への固溶が同時に進行し、低圧下では皮膜の成長が著しく遅くなり、長時間にわたって直線則が観測されるようになる^{6) 7)}。

低酸素分圧下熱処理で優れた耐酸化性の得られた 1000 °Cにおける Al_2O_3 および TiO_2 の平衡解離圧はそれぞれ約 $10^{-3} Pa$ および約 $10^{-2} Pa$ ⁸⁾であり、低酸素分圧下熱処理の際の酸素分圧、約 $10^{-3} Pa$ ではいずれの酸化物も十分に生成されるはずである。しかし、酸素との親和力のより高いAlの方が酸化されやすく、 Al_2O_3 が形成され、それとともに Ti_3Al あるいは Ti_2Al が形成されると、ここでは上述の $\alpha-Ti$ の低圧酸化と同様に酸素の固溶が起り、 TiO_2

皮膜はほとんど形成されない。このようにして Al_2O_3 のみが成長するものと推論される。

低酸素分圧下熱処理を施した試片をさらに酸化する場合は以下のように考えられる。すなわち、酸化に際しては酸素の内方拡散により、表面に形成されている Al_2O_3 の成長とともに、母材との界面に存在する Ti_3Al も成長していく。この Ti_3Al が厚くなると $TiAl$ 母材から表面への Al の供給速度は小さくなり、 Al_2O_3 の成長速度も小さくなる。さらに母材中の Al の減少にともなって Ti_3Al の内側には Ti_2Al も形成されるようになる。ところで、 Al_2O_3 はその中のイオンの拡散係数は小さいことが知られており、また、粒界を通る酸素の内方拡散によって成長するとされている⁹⁾。母材界面付近の酸素分圧は、内方拡散してきた酸素によって決定され、 Al_2O_3 が形成される場合はほぼその平行解離圧に近くになっている。しかし、 Al の供給が不十分でほとんど Al_2O_3 が生成されない場合、界面付近の酸素分圧は大気中と比べれば十分に低いが平行解離圧よりは高い分圧、すなわち低圧酸化と同様な状態になると考えられる。この時、内方拡散してきた酸素はある濃度までは Ti_3Al あるいは Ti_2Al に固溶されるが、この層に固溶可能な範囲を超えると、 TiO_2 が形成され、耐酸化性は維持されなくなると考えられる。

ほぼ $TiAl$ の化学量論組成で、酸素濃度の異なるTA、36Al、0-1および0-2は同一条件で低酸素分圧下熱処理を施しても、耐酸化性改善効果は異なった結果を示した。これについては以下のような考察が可能である。

酸素濃度の高いTA、0-1あるいは0-2には、第2章で述べたようにラメラ組織が存在する。この場合、 Ti と Al の比は全体としてはほぼ化学量論組成であるが、酸素は $\alpha-Ti$ あるいは Ti_3Al などのhcp構造を安定化する元素と考えられ、ラメラ組織中の $TiAl$ は酸素の固溶によって平衡濃度が化学量論組成からやや高 Al 濃度の組成に、また、 Ti_3Al は化学量論組成より Al 高濃度で酸素濃度も高くなっていると考えられる。したがって、酸素濃度が高すぎる試片では Ti_3Al に酸素をさらに多量に固溶することはできず、低酸素分圧下熱処理の際に Al の選択酸化は起こるものの、 TiO_2 も形成されやすい。

一方、試片TAの場合、やや高 Al 濃度の $TiAl$ 部分では Al の選択酸化にともなって Ti が濃化し、化学量論組成の $TiAl$ が形成される。さらに選択酸化が進め

ばTi₃Alも形成されるがその量は少ない。また、Ti₃Al部分でも酸素濃度がそれほど高くなければ酸素がさらに固溶することは可能なため、Al₂O₃のみが形成され、TiO₂の生成は起こらない。その後の酸化にともなってAl₂O₃の成長とともにTi₃Al層も厚くなるが、酸素の固溶が可能なため、TiO₂の形成はなかなか起こらず、長時間優れた耐酸化性を示す。

これに比べ、36Alはほぼ全体が化学量論組成のTiAlであり、Alの選択酸化にともなって、その母材側ではTiの濃化が起こり、その程度に応じてTi₃AlおよびTi₂Al層が形成され、Fig. 4.2に示したAESの結果から明らかなように、その層はTA試片に比べて厚くなる。したがって、表面へのAlの供給はTAに比べて困難であり、酸化にともなってTi₃AlおよびTi₂Al層への酸素の固溶限界に達するまでの時間は短く、耐酸化性はTAに比べて長時間は維持されない。以上のように考えると、実験結果をよく説明することができる。

ところで、合金の酸化に際して特定の元素が選択酸化される現象は他の合金系でも見られる。例えば、Fe-Cr系合金の場合、一般的にはFeの酸化物はCr₂O₃よりも平衡解離圧が高いため、母材側にCrの酸化物、中間にFeとCrのスピネル型酸化物、外側にFeの酸化物の層状構造となる。しかし、この合金を酸素分圧は低いが両元素とも酸化される雰囲気、例えば酸素分圧 2.7×10^{-7} Paと合金表面付近で酸素の検出されない雰囲気とで高温に保持した後に比較すると、酸素のある 2.7×10^{-7} Paの方がCrの表面濃度はより高くなることが報告されている¹⁰⁾。この現象について新居¹¹⁾は、酸素との親和力のより強いCrが選択酸化されたものと説明している。本研究でもTi-Al系合金と比較するため、17%Cr鋼のSUS 430(第2章で用いたものと同じ供試材)に低酸素分圧下熱処理(1000℃、 6.7×10^{-3} Pa、16h)を施し、繰返し酸化試験を行ってみた。その結果、Fig. 4.13に示すように、未処理の場合に比べて耐酸化性が大きく改善されることが見いだされた。しかし、大気中で酸化させた試片および低酸素分圧下で熱処理した試片の表面のX線解析結果では、両者ともCr酸化物およびFe酸化物が生成されており、著しい変化は見いだせなかった。これはTi-Al系では、前述のようにTi₃Al層への酸素の固溶が可能で、低酸素分圧下ではTiO₂はほとんど生成されず、Al₂O₃のみが成長するのに比べ、Fe-Cr系ではFeの酸化物もCrの酸化物もともに形成されるためと考えられる。し

しかし、17%Cr 鋼でも低酸素分圧下熱処理で耐酸化性が大きく改善されたことについては、新居による解説¹²⁾を参考として、以下のような機構で説明することができる。

Fe-Cr 合金では酸化初期には、その合金組成に応じてFeの酸化物とCrの酸化物が形成される。しかし、より酸素との親和力の大きいCrは酸化皮膜の内層および界面に近い合金部分でも酸化されて析出する。Cr酸化物はAlの酸化物とともに保護的な酸化物として知られているので、このCr酸化物の層が連続して生成すれば耐酸化性は優れたものとなる。この場合、酸素圧が高く、合金中のCrが表面へ外方拡散するよりも、酸素の内方拡散の方が起きやすいと、Crは内部酸化物を形成し、連続した皮膜とはならない。一方、酸素圧が低くて酸素の内方拡散速度が小さく、それに比べてCrの外方拡散の速度が相

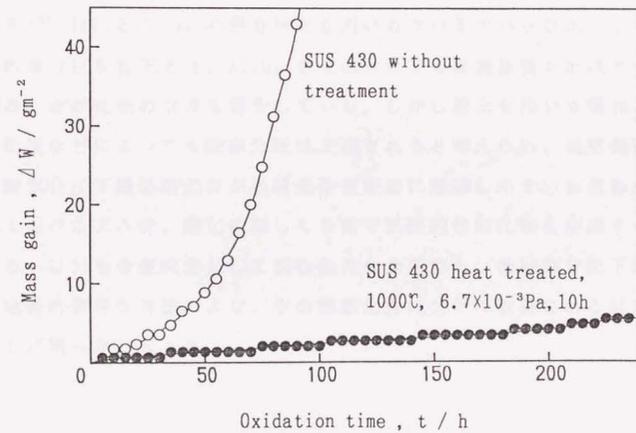


Fig.4.13 Effect of heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere in oxidation resistance of SUS 430.

対的に大きければ、連続した保護的な Cr_2O_3 皮膜を形成し、合金の耐酸化性は改善される。したがって、本研究で行なった低酸素分圧下熱処理では、大気中酸化の場合よりも連続性のよい Cr_2O_3 皮膜が形成され、大きく耐酸化性が改善されたものと考えられる。

合金の低酸素分圧下における高温酸化挙動や酸化皮膜の構造が、大気中酸化の場合と異なるという報告はFe-13mass%Cr合金¹³⁾やNi-20mass%Cr合金¹⁴⁾でなされており、これらはいずれも低酸素分圧下では Cr_2O_3 内部酸化物が形成されないことによるといわれている。

低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果はTi-Al系合金では Al_2O_3 のみの層が形成されることによるものであるが、これも大気中酸化でひげ状内部酸化物を形成するのと異なり、連続した外部酸化皮膜を形成するようになるためと考えれば、Fe-Cr系などの場合と本質的には同じ現象であるといえることができる。本研究では、真空装置を用いて低酸素分圧の雰囲気としたが、谷口ら¹⁵⁾はCrと Cr_2O_3 の混合粉末を用いるクロミアパック法により試料近傍の酸素分圧を低下させ、 Al_2O_3 を主成分とする保護皮膜を形成させることを試み、耐酸化性の改善を報告している。しかし粉末を用いる場合、その充てん密度などによっても酸素分圧は左右されることが考えられ、真空装置を用いる低酸素分圧下熱処理の方が処理条件を正確に制御しやすいと思われる。

以上述べたように、酸化に際して緻密で保護的な酸化物を形成する、Al、CrあるいはSiを合金成分として含む他の合金系でも、低酸素分圧下熱処理という比較的簡単な方法により、その耐酸化性は大きく改善される可能性のあることが明らかとなった。

4. 5 小括

本章ではTiAlの耐酸化性改善のための表面処理として、本研究独自の低酸素分圧下熱処理を種々条件を変化させて施し、繰返し酸化試験を行って耐酸化性改善効果を検討するとともに、この処理による耐酸化性改善の機構について考察を加えた。その結果、以下のような結論が得られた。

- (1) 低酸素分圧下熱処理によって、TiAl中のAlが選択酸化され、試片表面には保護的な酸化物である Al_2O_3 の緻密な層が形成され、試片の耐酸化性は大きく改善される。
- (2) 耐酸化性改善効果の最も大きい処理条件は、試片の酸素濃度などによって多少変化するが、 $1000^{\circ}C$ 、 $6.7 \times 10^{-3} Pa$ 、16h近傍である。この時形成される Al_2O_3 層の厚さは、試片TAでは約 $1.3 \mu m$ であった。
- (3) 試片のAl濃度が高いほど耐酸化性改善効果は長時間維持されるが、化学量論組成のTiAlでは、やや酸素濃度が高く、ラメラ組織が存在する試片の方が効果は長時間維持された。これは、低酸素分圧下熱処理によって形成される表面層の構造に若干の差があるためと考えられた。
- (4) 低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果は $900^{\circ}C$ での酸化に対しては有効であるが、さらに温度の高い $950^{\circ}C$ では長時間は維持されなかった。

<第4章の文献>

- 1) "Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys", Data Book 1st. ed., JCPDS International Center for Diffraction Data, (1978).
- 2) 鶴見浩一, 日野春樹, 藤岡順三, 西山幸夫: 学振耐熱金属材料第123委研究報告, 29(1988), 77.
- 3) E. Ence and H. Margolin : J. Metals, 9(1957), 484.
- 4) E. Ence and H. Margolin : Trans AIME. 221(1961), 151.
- 5) S. C. Huang and P. A. Siemers : Met. Trans. A, 20A(1989), 1899.
- 6) 長阪道雄, 山科俊郎: 日本金属学会会報, 11(1972), 639.
- 7) 長阪道雄: 防食技術, 24(1975), 193.
- 8) F. D. Richardson and J. F. E. Jeffes : J. Iron Steel Inst., 160(1948), 261.
- 9) 齊藤安俊, 阿竹徹, 丸山俊夫編訳: 「JME材料科学, 金属の高温酸化」, 内田老鶴圃, (1986), 106.
- 10) C. Leygraf, G. Hultquist, S. Ekelund and J. G. Eriksson : Surface Sci., 46(1974), 157.
- 11) 新居和嘉: 防食技術, 31(1982), 664.
- 12) 新居和嘉: 防食技術, 26(1977), 389.
- 13) I. G. Crouch and J. C. Scully : Oxidation of Metals, 15(1981), 101.
- 14) 武井厚, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 41(1977), 1186.
- 15) 谷口滋次, 柴田俊夫, 佐近茂俊: 日本金属学会講演概要, (1990, 9), 529.

Faint, illegible text on the left page, likely bleed-through from the reverse side of the paper.

第 5 章

TiAl の酸化特性に及ぼす添加元素の影響および第 3 元素添加合金の耐酸化性改善

5.1 緒言

5.1.1 TiAl の酸化特性

本章で扱われる TiAl は、Ti と Al との合金であり、Ti と Al との原子比は 1:1 である。TiAl は、Ti と Al との合金であり、Ti と Al との原子比は 1:1 である。TiAl は、Ti と Al との合金であり、Ti と Al との原子比は 1:1 である。TiAl は、Ti と Al との合金であり、Ti と Al との原子比は 1:1 である。

5. 1 序

第4章までで、Ti-Al 2元系合金の耐酸化性およびその改善方法についての研究結果を述べてきた。しかし、Ti-Al合金の実用化にあたっては種々の性質、例えば室温の機械的性質、铸造性あるいはクリープ特性などの改善のため、第3元素の添加が必要になることも考えられる。また、第3元素の添加は耐酸化性改善の観点からも研究されており、第1章で述べたように、有効と報告されている元素もある。

そこで本章では、常温延性の改善に効果があると報告されているMn¹⁾およびV²⁾を添加したTi-Al合金、耐酸化性改善効果が報告されているSi^{3) 4)}、Nb^{5) 6) 7)}およびW^{5) 7)}を添加したTi-Al合金を作成してその酸化特性を調べ、耐酸化性に及ぼす添加元素の影響について検討する。

すでに述べたように、耐酸化性改善方法として第3元素添加による方法を採用した場合、密度の大きい元素を多量に添加することはTiAlの大きな特徴である軽量という利点を減殺する可能性がある。したがって、添加量は少量が望ましく、耐酸化性改善効果が得られたとしても限られたものになると考えられる。そこで、これらの第3元素添加合金に2元系合金の場合と同様の表面処理、すなわち低酸素分圧下熱処理あるいはAl拡散浸透処理を施し、これらの処理による耐酸化性改善効果についても検討する。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 第3元素添加合金の酸化特性

本章で用いた供試材は、TiとAlの比をTiAlの化学量論組成に保ち、少量の第3元素を添加したものである。これらはいずれも高純度Al、スポンジTiおよび高純度金属あるいはAlとの母合金を用い、アルゴン雰囲気下の非消耗電極によるアーク溶解で溶製した。添加元素を合金中に均一に固溶させるため、塊状の電解Mnは砕いて細片とし、融点の高いWおよびNbは厚さ0.05mmの箔を

使用した。原材料の純度および母合金中の添加元素の含有量をTable 5.1に示す。

溶解方法は第2章の2元系合金の場合と同様である。Table 5.2に本研究で用いた供試材の組成を示す。組成分析は特に行わなかったため、配合組成を示した。

Table 5.1 Purities of materials melted and contents of element in mother alloys (mass%).

Ti	99.6
Al	99.99 or 99.999
Mn	99.9
Nb	99.9
W	99.95
Si	24.7 in Si-Al mother alloy
V	50.8 in V-Al mother alloy

Table 5.2 Nominal compositions of Ti-Al-X (X:additional third element) ternary alloys.

Designation of samples	Nominal compositions (mass%)	Furnace
Mn add.	Ti-36Al-1.5Mn	①
V add.	Ti-36Al-1.5V	③
Si add.	Ti-36Al-0.5Si	③
Nb add.	Ti-36Al-1.5Nb	③
W add.	Ti-36Al-1.5W	③

Furnace: ①: 東芝総研 ③: 東工大

添加元素などの偏析の影響を避けるため、2元系Ti-Al合金の場合と同様に、供試材に1000℃、 6.7×10^{-3} Paの真空中で168hの均質化熱処理を施した。これをワイヤーカット放電加工あるいはレジノイド砥石によって切断し、大きさ5mm×10mm×2mmの短冊状の試片を得た。試片は第2章で述べた2元系Ti-Al合金と同様の方法で準備し、実験に供した。

第3元素添加合金の酸化特性は第2章で行なったと同様の静止大気中における繰返し酸化試験によって比較した。酸化試験温度は900℃および950℃とし、短時間サイクル(1サイクル5h)のみを行った。酸化特性の評価は主として酸化増量の測定によって行い、試片の外観の観察、光学顕微鏡による断面観察、X線解析、EPMA分析およびAES分析も用いた。

5. 2. 2 第3元素添加合金に対する表面処理

第3元素添加合金の耐酸化性改善のため、表面処理として2元系合金で効果が認められた低酸素分圧下熱処理およびAl拡散浸透処理を施し、静止大気中での繰返し酸化試験によってその効果を評価し、2元系合金の場合と比較検討した。施した表面処理の条件をTable 5.3に示す。

繰返し酸化試験の方法は、2元系合金および表面処理を施さない第3元素添加合金の場合と同様である。耐酸化性改善効果の評価は主に酸化増量の測定によって行い、試片の外観観察、光学顕微鏡による断面観察、X線解析、EPMA分析およびAES分析も用いた。

Table 5.3 Conditions of surface treatment for oxidation resistance.

Designation of samples	Heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere	Al diffusion coating
Mn add.	1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 10h	Al:Al ₂ O ₃ :NH ₄ Cl=25.0:73.5:1.5 730°C, 10h
V add.	1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h	-
Si add.	1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h	-
Nb add.	1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h	-
W add.	1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h	-

5.3 実験結果

5.3.1 第3元素添加合金の組織

第3元素を添加したTi-Al合金の均質化後の組織をFig.5.1に示す。これらの組織はいずれも化学量論組成の2元系合金のものよりも微細であり、ラメラ組織が認められる。特にV添加材の組織は微細であり、SiおよびMn添加材にはラメラ組織が多く見られる。均質化を施した第3元素添加合金をEPMAにより分析した結果、添加元素もしくはその化合物などが析出している様子や偏析などもとくには認められず、供試材はほぼ均一な組成となっていると考えられる。

Figure 5.1 shows the cross-sectional micrographs of specimens annealed for 168h at 1000°C under vacuum atmosphere (by polarized light).

Specimen	Element	Concentration (at.%)
1	Mn	0.01
2	V	0.01
3	Si	0.01
4	Nb	0.01
5	W	0.01

Figure 5.1 shows the cross-sectional micrographs of specimens annealed for 168h at 1000°C under vacuum atmosphere (by polarized light).

Figure 5.1 shows the cross-sectional micrographs of specimens annealed for 168h at 1000°C under vacuum atmosphere (by polarized light).

Figure 5.1 shows the cross-sectional micrographs of specimens annealed for 168h at 1000°C under vacuum atmosphere (by polarized light).

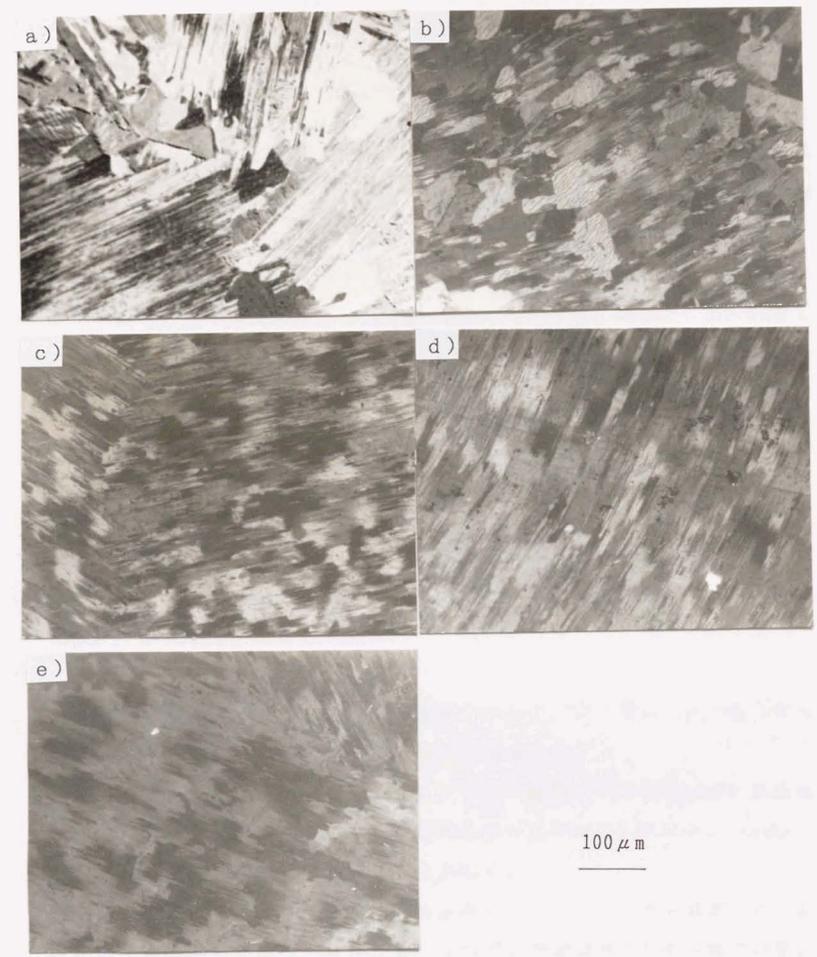


Fig.5.1 Cross-sectional micrographs of specimens annealed for 168h at 1000°C under vacuum atmosphere (by polarized light).
 a) Mn add., b) V add., c) Si add., d) Nb add., e) W add.

5. 3. 2 表面処理を施さない第3元素添加合金の酸化特性

表面処理を施さない第3元素添加合金を酸化させ、その外観を観察したところ、2元系合金とは異なった様子を示すものもあった。すなわち、2元系合金では900℃の大気中酸化で、表面は黄白色ではく離しやすい酸化物を形成するが、V添加材の表面は茶褐色、Mn添加材は黒褐色となった。また、V添加材では2元合金の場合と同様、表面皮膜のはく離が見られ、Mn添加材は酸化皮膜が試片角部で大きくはじけ飛ぶようにしてはく離した。Si、NbおよびW添加材の外観は2元系合金の場合と顕著な差はなく、表面は黄白色であったが、NbおよびW添加材は2元系合金と異なり、はく離量が非常に少なかった。とくにW添加材ではほとんどはく離は見られなかったが、酸化温度をさらに高い950℃とした場合には、はく離が観察された。

上述の900℃で酸化させた第3元素添加合金について、試片表面のX線解析を行った結果、生成された表面酸化物は TiO_2 と同定され、2元系合金との差違は見いだせなかった。これは第3元素の添加量が少なく、 TiO_2 以外の酸化物が形成されているとしても微量のため、X線解析では検出されなかったものと考えられる。

Fig.5.2に第3元素添加合金と2元系合金のうちTA(表記方法は第2章を参照)の900℃および950℃の繰返し酸化試験結果を示す。

すでに報告されている^{5) 6) 7)}ように、TiAlの耐酸化性はNbおよびWの添加により、改善されることが分かる。しかし添加量が少ないためか、Inconel 713Cに匹敵するような耐酸化性は得られない。

Si添加は耐酸化性改善に有効と報告されている^{3) 4)}が、添加量が少ないと酸化物中に SiO_2 の連続した皮膜が形成されず、効果は少ないとされている。本実験では添加量が少なかったため、900℃では耐酸化性改善効果は顕著に現れなかったものと考えられる。しかし、酸化試験条件のきびしい950℃では2元系合金よりも耐酸化性は良好であり、多量に添加すれば耐酸化性改善効果が得られる可能性もあるが、Si添加は常温延性を劣化させるとも報告されており⁸⁾、添加するとしても少量が望ましい。

V添加は耐酸化性を若干改善するという報告⁵⁾もあるが、本実験の範囲で

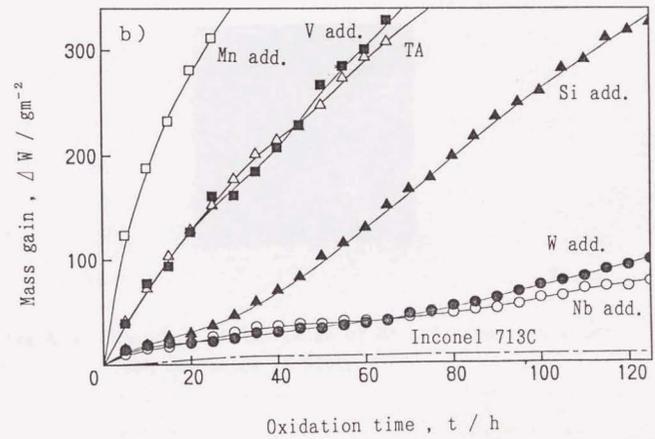
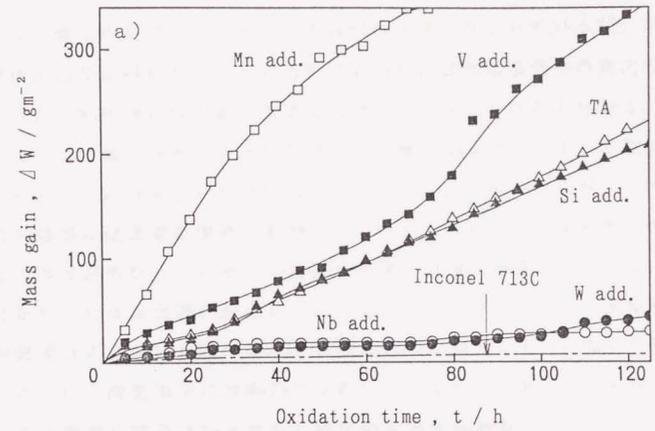


Fig.5.2 Mass gain of Ti-Al-X ternary alloys and TA due to short term (5h) cyclic oxidation. a) 900°C, b) 950°C.

はその効果は認められず、むしろ耐酸化性を劣化させるように思われる。

Mn添加は耐酸化性を劣化させるという報告はすでになされているが、本研究でも同様の結果が得られた。上述のVでは添加による耐酸化性の劣化の程度は少ないが、Mn添加材は少量添加でもその程度が大きいことが分かる。Mn添加材を大気中で酸化させ、表面に形成された酸化物をSEMによって観察した結果をFig.5.3に示す。柱状の TiO_2 と思われる結晶が見られるが、この柱状結晶の先端部には微細な構造が観察され、Fig.2.6に示した二元系合金の場合とはこの点が異なっている。Mn添加材を酸化させた場合、EPMA分析した結果などから、Mnは表面部に集中していると報告⁵⁾されているが、本研究でも酸化物表面および母材と酸化物との界面ではMnが濃化している様子が観察された。さらに、酸化物中には $MnTiO_3$ が認められるという報告⁴⁾もあるところから、この微細な結晶はMnを含んだ酸化物と考えられる。



20 μ m

Fig.5.3 Superficial SEM image of Mn add. specimen after 150h oxidation at 900°C.

5. 3. 3 第3元素添加合金に対する低酸素分圧下熱処理の効果

前節で述べたように、TiAlの耐酸化性は第3元素の添加によって劣化する

場合もあり、また、耐酸化性改善効果が認められる場合でも少量添加ではその効果は不十分である。そこで、2元系合金で耐酸化性改善効果が認められた条件(1000℃、 6.7×10^{-3} Pa、10又は16h)の低酸素分圧下熱処理を第3元素添加合金に施し、900℃および950℃における繰返し酸化試験を行い、これらの合金に対する耐酸化性改善効果を検討した。酸化試験の結果をFig. 5.4に示す。

NbおよびW添加材は低酸素分圧下熱処理によって耐酸化性は改善され、特に900℃ではW添加材はInconel 713Cに匹敵する耐酸化性を示している。このNbおよびW添加材に低酸素分圧下熱処理を施した試片の耐酸化性は900℃および950℃のいずれの温度でも化学量論組成の2元系合金に低酸素分圧下熱処理を施したものよりも優れており、950℃ではFig. 4.11に示した39Alの場合よりもさらに良好な耐酸化性を示している。低酸素分圧下熱処理を施した場合、NbとWのほぼ同量添加を比較すると、耐酸化性改善効果はWの方が大きい。

MnおよびV添加材に低酸素分圧下熱処理を施した場合、未処理に比べて若干の耐酸化性改善効果は認められるが、その効果はごく短時間しか維持されず、Fig. 4.11に示した、低Al濃度の31Alあるいは34Alと同程度かあるいはそれ以下の耐酸化性を示す。

未処理のV添加材はTA試片とほぼ同程度の酸化特性を示すが、これに低酸素分圧下熱処理を施した場合、その効果を減ずるようである。

Mn添加材に低酸素分圧下熱処理を施したままの試片について、AES分析した結果をFig. 5.5に示す。2元系合金の場合と同様に、Mn添加材でも試片表面には Al_2O_3 のみの層が形成されており、その内側にはAl濃度が母材より低く、酸素濃度が一定でかなり高い層が認められる。これはFig. 4.2に示した36Al試片に低酸素分圧下熱処理を施し、AES分析した結果と類似しており、この層は酸素を固溶した Ti_3Al あるいは Ti_2Al 層と考えられる。添加元素がごく少量のため、Mnの挙動は明らかではないが、 Al_2O_3 の内側すなわち母材表面付近に多少濃化しているように見受けられる。

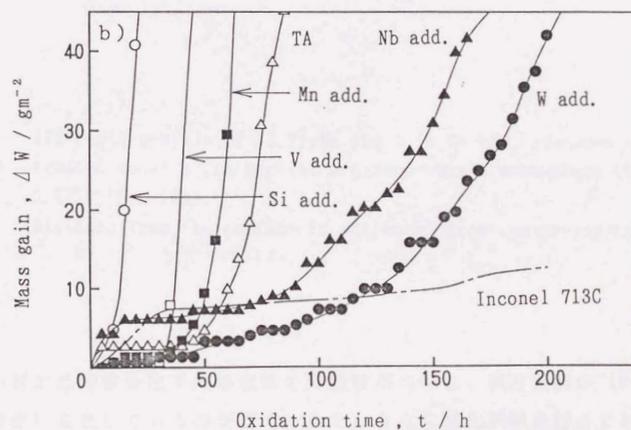
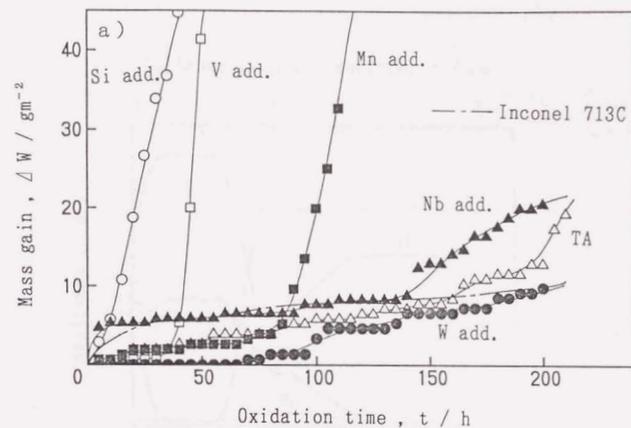


Fig.5.4 Mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation of Ti-Al-X ternary alloys heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere, 1000°C, $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 16h, compared with TA specimen treated the same condition and Inconel 713C. a) 900°C, b) 950°C.

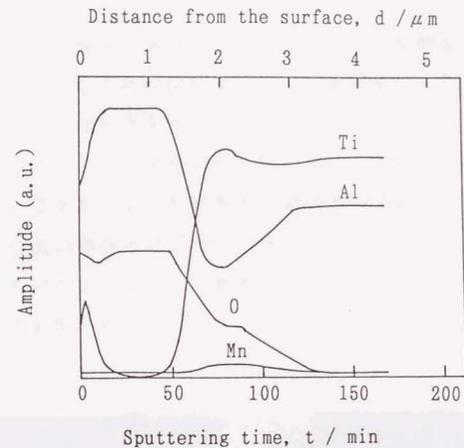


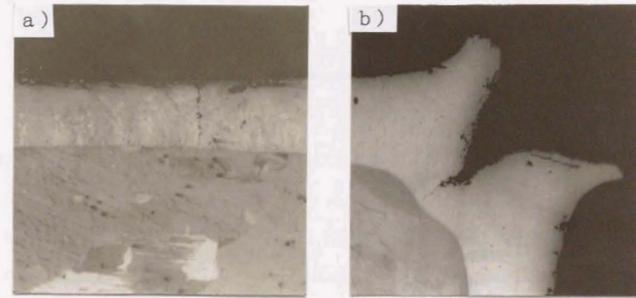
Fig. 5.5 AES depth profile of Al, Ti, Mn and O in Mn add. specimen heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere (1000°C, 6.7×10^{-3} Pa, 16h).
(Distance from the surface is estimated from sputtering rate.)

Si添加材は低酸素分圧下熱処理後の外観観察の際に、試片表面が TiO_2 に特徴的な白色に変色しているのが認められた。さらに酸化試験を行っても耐酸化性改善効果はまったく認められなかった。これは2元系合金で酸素濃度が高い試片を低酸素分圧下熱処理後に観察した場合と類似しており、低酸素分圧下熱処理中にすでに表面に TiO_2 が形成されてしまったことによると思われる。すなわち、Si添加材では2元系合金の場合よりも低酸素分圧下で TiO_2 が生成しやすいものと考えられる。

5. 3. 4 第3元素添加合金に対するAl拡散浸透処理の効果

少量の添加でも耐酸化性が著しく劣化し、また、低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果も長時間維持されないMn添加材に、2元系合金で効果の認められたAl拡散浸透処理を試みた。

Al拡散浸透処理によって試片表面に形成された拡散層は2元系合金の場合と同様、 $TiAl_3$ であることがX線解析の結果から確認された。拡散層の厚さなどは2元系合金の場合とほぼ同様であり、また、試片の角部ではMn添加材の場合にもはじけたような割れが観察された。光学顕微鏡により観察した拡散層の様子をFig.5.6に示す。



100 μ m

Fig.5.6 Cross-sectional micrographs of layer formed on Mn add. specimen Al diffusion-coated. a) flat surface, b) edge.

Al拡散浸透処理を施したMn添加材の900℃および950℃における繰返し酸化試験結果をFig.5.7に示す。

この結果からわかるように、Al拡散浸透処理は2元系合金の場合と同様に第3元素を含んだ合金の耐酸化性改善にも大きな効果を示す。その酸化特性は初期の酸化増量を除けば $TiAl_3$ と類似しており、Inconel 713Cに匹敵して

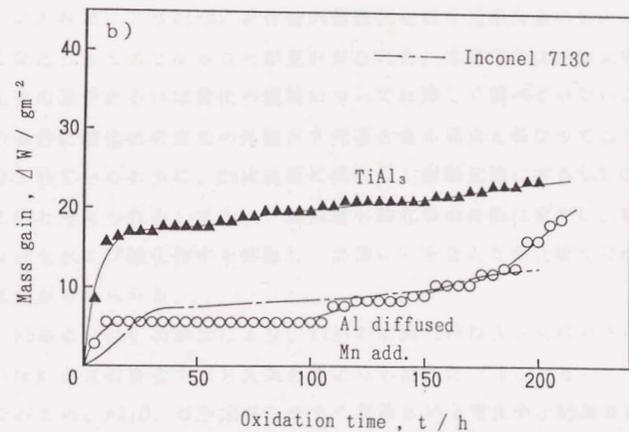
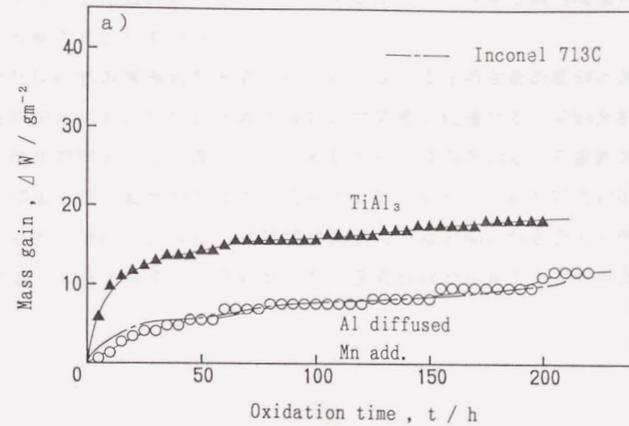
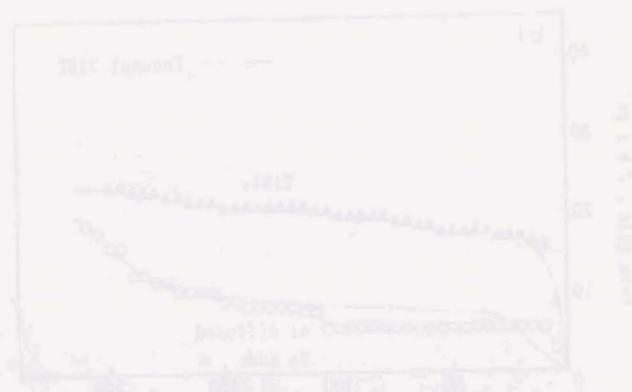
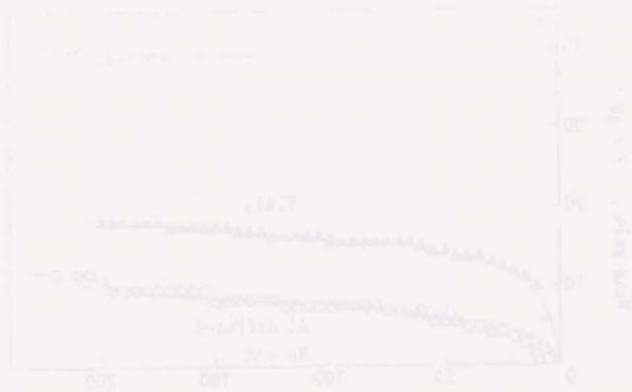


Fig.5.7. Mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation of Mn add. specimens Al diffusion-coated, compared with Inconel 713C and TiAl₃. a) 900°C, b) 950°C.



いる。しかし、酸化温度950℃では100hを超えたあたりから酸化増量がやや大きくなる傾向を示している。

Mn添加材にAl拡散浸透処理を施した試片でも、2元系合金の場合と同様、酸化試験時間とともにTiAl₂と考えられる中間層が成長する。EPMA分析の結果、Mnは酸化時間とともに表面へと拡散していく傾向を示し、最表面およびTiAl₂中間層でやや濃度が高くなっていた。したがって、950℃の100h以降に見られる酸化特性のように、長時間や高温では表面にMnを含んだ酸化物が形成され、2元系合金の場合に比べて耐酸化性はやや劣るものと考えられる。

5.4 考察

第3元素の添加によりTi-Al系合金の耐酸化性は2元系合金のものに比べて少しく変化したものとなることを見いだされた。本研究では添加元素による耐酸化性の改善あるいは劣化の機構については詳しく調べていないが、Mn添加材の場合は酸化後の表面の外観が2元系合金の場合と異なっており、すでに報告されているように、Mnは表面に濃化し、耐酸化性に劣るMnTiO₃を形成するためと考えられる。また、V添加材も酸化後の外観は変化し、Mnと同様、Vは合金および酸化物中を拡散し、表面にVを含んだ酸化物を形成している可能性が考えられる。

一方、NbあるいはWの添加により、TiAlの耐酸化性は大きく改善された。NbあるいはWを含む合金では2元系合金よりも活量比(a_{Al}/a_{Ti})の値が大きくなるため、Al₂O₃が形成されやすくなるという考えや、NbあるいはWの添加によってTiO₂中の点欠陥が減少し、体積拡散を抑制するのではないかと考えが提案されている⁷⁾が、その機構はまだ十分に明らかにされていない。

しかし、NbやWなどの元素を添加しても、少量添加ではInconel 713Cに匹敵するような耐酸化性を得ることは難しく、また、常温延性の改善に有効なMnあるいはVの添加は合金の耐酸化性をむしろ劣化させる。したがって、低

酸素分圧下熱処理やAl拡散浸透処理などの表面処理が必要不可欠のように思われる。

NbあるいはWを含む合金では低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果は大きく、前述のようにこれらの元素の添加によって Al_2O_3 が形成されやすくなるとすれば結果をよく説明できる。ただし、NbやWの添加はTiAlの軽量という利点を減殺するので、好ましくないことは5.1で述べた通りである。

Mnは大気中酸化でも表面付近に濃化される傾向を示すが、低酸素分圧下熱処理でも表面近傍でややその濃度が高くなっており、このため2元系合金の場合と異なって、Mnを含んだ酸化物が形成されやすい可能性も考えられる。また、Mn添加材では低酸素分圧下熱処理後に、36Alの場合と同様に界面付近に酸素を固溶した Ti_3Al 層が形成されており、これも耐酸化性が長時間維持されなかった原因の一つと思われる。

低酸素分圧下熱処理の有効ではないMn添加材の耐酸化性改善には、Al拡散浸透処理が効果的であったが、この場合もMnの表面への拡散が問題となり、2元系に比べて耐酸化性は長時間は維持されないことが見いだされた。したがって、Mn添加材ではNbあるいはWなどの複合添加に表面処理を組み合わせることや表面処理を複合化して施すことなどの検討が必要と考えられる。

5.5 小括

本章ではTiAlに少量のMn、Nb、W、SiおよびVを第3元素として添加した合金を溶製してその酸化特性を調べ、さらにその第3元素添加合金について、Ti-Al 2元系合金で耐酸化性改善効果が得られた表面処理を施し、その効果を比較検討した。その結果、以下のような結論が得られた。

- (1) 化学量論組成のTiAlに少量のNbあるいはWを添加した合金の耐酸化性は2元系合金のそれよりも優れていた。
- (2) MnあるいはVを添加した合金の耐酸化性は2元系合金よりも劣化した。

- (3) Si添加では耐酸化性はやや改善される傾向を示したが、添加量が少ないため、その効果は顕著に現れなかった。
- (4) NbあるいはWを添加した合金に低酸素分圧下熱処理を施すとその耐酸化性はさらに改善され、Ti-Al 2元系合金に低酸素分圧下熱処理を施したもののよりも良好な結果を示す。
- (5) MnあるいはVを添加した合金では低酸素分圧下熱処理の効果は認められるものの、ごく短時間しか維持されない。
- (6) Siを添加した合金は本研究で行なった条件では低酸素分圧下熱処理によって耐酸化性を改善することはできなかった。
- (7) Mnを添加した合金にAl拡散浸透処理を施すと、2元系合金の場合と同様に拡散層としてTiAl₃が形成され、その耐酸化性は大きく改善される。しかし、2元系合金の場合と同様に、拡散層にはクラックが認められ、とくに試片の角部には大きな割れが観察された。
- (8) 以上の結果から、NbあるいはWを添加しただけでもTiAlの耐酸化性を改善し、さらに低酸素分圧下熱処理を施せばその効果は一層強くなるが、TiAlの軽量という特徴の観点からはこれらの元素の添加は望ましくない。Mnの添加は耐酸化性を劣化させるが、Al拡散浸透処理によってその耐酸化性は大きく改善することができる。しかし、試片の角部の割れ発生の問題は依然として解決されない。

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

(第5章の参考文献)

- 1) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 54(1990), 539.
- 2) M. J. Blackburn and M. P. Smith: U. S. Patent, No. 4292077 (1981, 9).
- 3) 清水哲也, 飯久保知人, 磯部晋: 学振耐熱金属材料第123委研究報告, 31(1990), 309.
- 4) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥晴夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, 54(1990), 309.
- 5) 鶴見浩一, 日野春樹, 藤岡順三, 西山幸夫: 学振耐熱金属材料第123委研究報告, 29(1988), 77.
- 6) M. J. McAndrew and H. D. Kessler: J. Metals, 8(1956), 1348.
- 7) N. S. Choudhury, H. C. Graham and J. W. Hinze: Proc. Symp. on "Properties of High Temperature Alloys", Electrochemical Society, (1976), 668.
- 8) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥晴夫, 辻本得蔵: 日本金属学会講演概要, (1988, 11), 501.

耐熱合金

... (faint text) ...

... (faint text) ...

... (faint text) ...

第 6 章

複合表面処理による 耐酸化性改善

... (faint text) ...

... (faint text) ...

6. 1 序

前章までで述べてきたように、TiAlの耐酸化性はAl拡散浸透処理あるいは低酸素分圧下熱処理という表面処理を施すことによって改善されるが、これらの表面処理には欠点も有することが判明した。本研究で試みた表面処理の効果について簡単にまとめると以下ようになる。

Al拡散浸透処理は、TiAlのほか、常温延性の改善が報告されているMn添加のTiAl¹⁾の900℃および950℃における耐酸化性改善に有効であった。しかし、いずれの試片でも、Al拡散層にクラックが発生し、また、試片の角部では拡散層は大きくはじけたような割れを生じた。このクラックや角部の割れは、他の部分に比べて酸化物を生成しやすい傾向が観察され、その改善はぜひ必要であると考えられる。

低酸素分圧下熱処理はTiAlの900℃における耐酸化性の改善に有効であったが、酸化温度がさらに高い950℃では、その効果は長時間維持されなかった。また、第3元素としてNbあるいはWを添加すると、2元系TiAlの場合よりも耐酸化性改善効果は大きかったが、これらの元素の添加はTiAlの軽量という利点を減殺するため好ましいものではない。一方、常温延性の改善が報告されているMnあるいはV²⁾を含む合金に対しては、低酸素分圧下熱処理の耐酸化性改善効果900℃でも長時間は維持されなかった。

以上のように、Al拡散浸透処理あるいは低酸素分圧下熱処理を単独で施した場合、その効果は限られたものとなる。そこで本章では、この二つの処理を組み合わせた複合処理を施した場合、それぞれの欠点を補い、さらに良好な耐酸化性を得ることができるか否かを確かめるための研究を試みた。本章で行なう複合処理は、低酸素分圧下熱処理を施した後にさらにAl拡散浸透処理を適用するというものである。Al拡散浸透処理後にさらに低酸素分圧下熱処理を施すという複合処理については、すでに第3章の3.3.3および3.3.4でTAあるいはF-TAに対して試みており、その結果を参照することとする。以上の2種類の複合処理の耐酸化性改善効果を単独の表面処理による効果と比較検討し、考察を加える。

6.2 実験方法

本実験に用いた供試材は、第2章で酸化特性を明らかにし、また、第3章および第4章で単独の表面処理による耐酸化性改善効果をすでに検討した、ほぼ化学量論組成のTAおよびF-TA（供試材を表す記号は2.2を参照）および第5章で酸化特性および表面処理による耐酸化性改善効果を明らかにしたMn添加のTiAlとした。試片の準備方法は前章までと同様である。

試片に施した表面処理は、低酸素分圧下熱処理後にAl拡散浸透処理を行うものである。処理条件をTable 6.1に示す。

Table 6.1 Conditions of combined surface treatment.

Combined surface treatment (Heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere (LPOA) followed by Al diffusion coating.)		
	heat treatment under a LPOA	Al diffusion coating
Temperature(℃)	1000	730
Duration(h)	16	10
Other condition	6.7×10^{-3} Pa	Al:Al ₂ O ₃ :NH ₄ Cl =25.0:73.5:1.5(%)

複合処理による耐酸化性改善効果は第2章で行なったと同様の静止大気中における繰返し酸化試験によって評価した。酸化試験は900℃および950℃で行ない、短時間サイクル（1サイクル5h）のみとした。また、試片外観の観察、光学顕微鏡による断面観察、X線解析およびEPMAも用いた。

6.3 実験結果

6.3.1 複合処理によって形成される表面層

低酸素分圧下熱処理後にさらにAl拡散浸透処理を行うという、複合処理を施した試片の表面をX線解析した結果、いずれの試片でも表面に形成された層は、Al拡散浸透単独処理の場合と同様、 $TiAl_3$ と同定された。Fig.6.1に複合処理を施したMn添加材試片断面の光学顕微鏡組織と、同じ試片にAl拡散浸透の単独処理を施した場合とを比較して示す。複合処理で形成される拡散層は、Al拡散浸透処理の条件が同一でも、単独処理の場合に比べてやや薄いことが分かる。また、試片角部の拡散層の様子をFig.6.2に示す。単独処理の場合に見られる、試片角部の大ききはじけたような割れは、複合処理では著しく小さくなっていることが認められる。Fig.6.3に示すように、複合処理

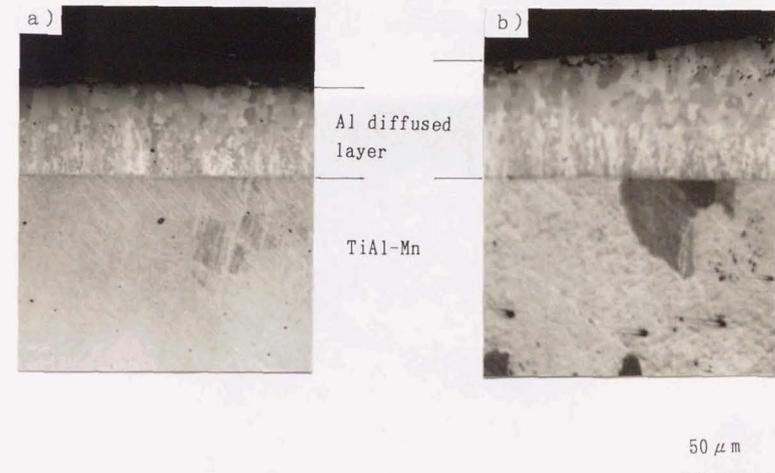
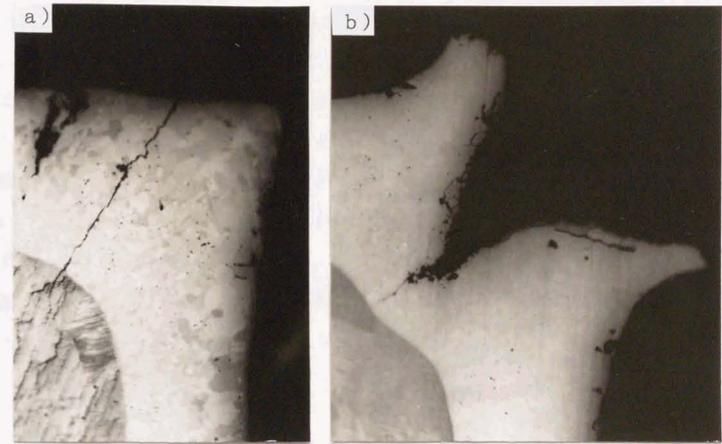


Fig.6.1 Cross-sectional micrographs of surface layer formed on Mn add. specimen (flat surface).
a) combined surface treatment, b) Al diffusion coating.



50 μ m

Fig.6.2 Cross-sectional micrographs of surface layer formed on Mn add. specimen (edge).

a) combined surface treatment, b) Al diffusion coating.



100 μ m

Fig.6.3 Cross-sectional micrograph of surface layer formed on F-TA specimen after combined surface treatment.

Conditions of Al diffusion coating are Al : Al₂O₃ : AlF₃ = 20.0 : 75.0 : 5.0, 800°C, 10h.

の際のAl拡散浸透処理をFig.6.2 に示したものと異なる条件、すなわちAl: Al_2O_3 : AlF_3 =20.0:75.0:5.0、800℃、10hとした場合にも同様に、拡散層の割れは著しく小さくなることが観察され、これは低酸素分圧下熱処理を先に施したことによる、複合処理の効果と推測される。

複合処理を施したMn添加材試片のEPMAによる分析結果をFig.6.4 に示す。これによると、先に施した低酸素分圧下熱処理の際に試片表面に形成されたとはいえず、Al拡散層内部に独立した酸化層として存在している様子は観察されず、Al拡散浸透処理中に母材あるいはAl拡散層に吸収されてしまったか、あるいは非常に薄く観察が不可能であるものと推測される。

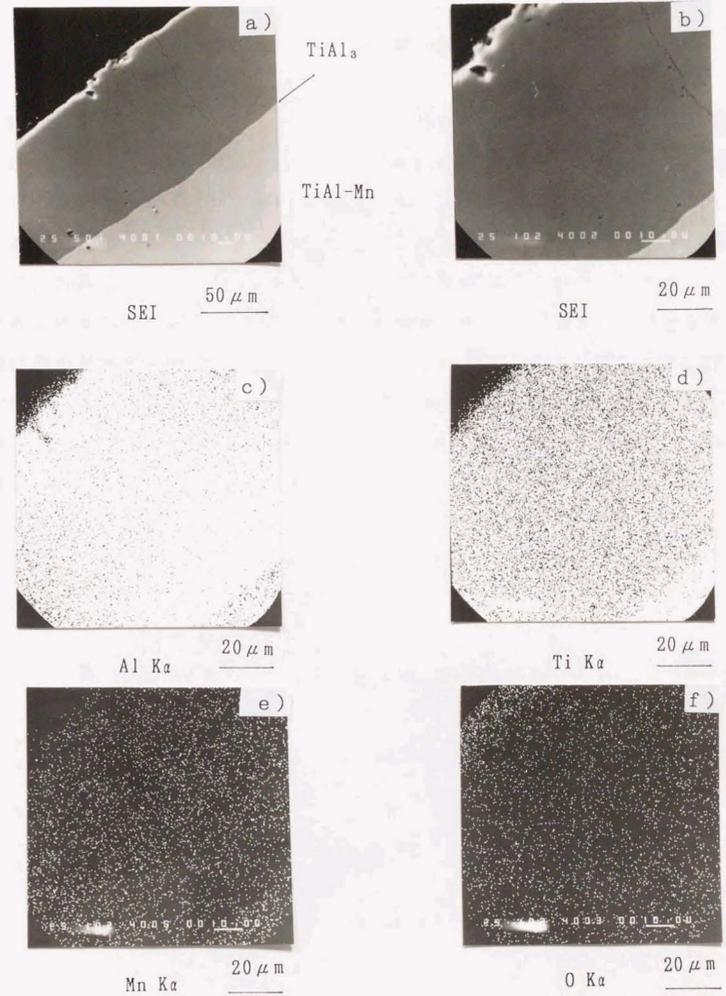


Fig.6.4 EPMA analyses of surface layer formed on Mn add. specimen after combined surface treatment.

a), b) secondary electron image, c) Al X-ray image,
 d) Ti X-ray image, e) Mn X-ray image, f) O X-ray image.

6. 3. 2 複合処理を施した試片の耐酸化性

Fig.6.5および6.6はそれぞれTA試片およびMn添加材試片に複合処理を施した場合の酸化試験結果である。900℃と950℃とを比較すると、いずれの試片も950℃の場合は、次第に酸化増量が大きくなるという傾向を示し、さらに長時間の酸化試験では耐酸化性が維持されない可能性はあるものの、酸化時間200h程度まではInconel 713Cをも上回る耐酸化性を示す。したがって、複合処理を施した試片の耐酸化性は、低酸素分圧下熱処理あるいはAl拡散浸透処理の単独処理を施した場合よりもさらに改善されることがわかる。耐酸化性改善効果は、単独の表面処理では効果が長時間維持されにくい950℃で顕著であり、酸化試験条件のきびしい場合には、複合処理の方がより優れた耐酸化性を得やすいと思われる。

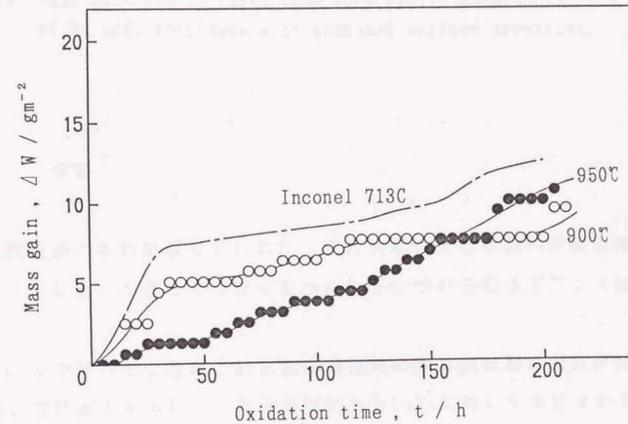


Fig.6.5 Mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation at 900°C and 950°C of TA specimens with combined surface treatment.

Figure 6.6 is a line graph showing mass gain over time for Inconel 713C at 900°C and 950°C. The y-axis is labeled 'Mass gain, ΔW / gm⁻²' and ranges from 0 to 20. The x-axis is labeled 'Oxidation time, t / h' and ranges from 0 to 200. There are two data series: one for 950°C (solid circles) and one for 900°C (open circles). Both series show an initial rapid increase in mass gain, followed by a period of relative stability, and then a final increase. The 950°C series reaches a higher mass gain of approximately 12 gm⁻² at 200 hours, while the 900°C series reaches approximately 5 gm⁻² at the same time. The text 'Inconel 713C' is printed on the graph area.

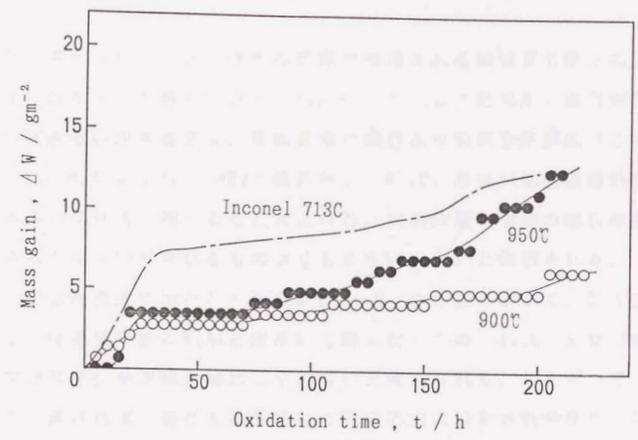
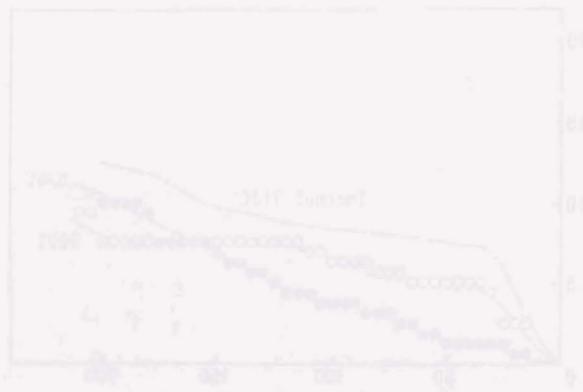


Fig.6.6 Mass gain due to short term (5h) cyclic oxidation at 900°C and 950°C of Mn add. specimens with combined surface treatment.

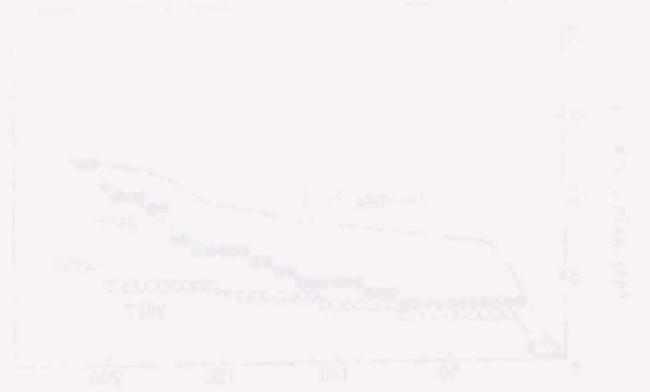


6.4 考察

Al拡散浸透の単独処理で見られた、試片角部の大きな割れが複合表面処理を施すことによって著しく小さくなったことについては以下のように考察される。

3.4.3で述べたように、Al拡散浸透処理の際に拡散層に割れが発生する原因は、拡散層であるTiAl₃層が母相であるTiAlに対してエピタキシャル的に成長するが、1原子当りの体積はTiAl₃の方が約2%程度小さいため、Al拡散層が成長する際にTiAl₃側に引張り応力が働くためではないかと推測された。

これに対し、複合表面処理では、先に施す低酸素分圧下熱処理の際に試片表面に形成されたAl₂O₃層によってイオンの拡散は妨げられ³⁾、この試片にさらにAl拡散浸透処理を施しても、拡散層の成長速度は単独処理に比べて小



さくなると考えられる。同じ条件の処理で形成される拡散層の厚さは、その成長速度に依存すると考えた場合、Fig.6.1 に示した結果から複合表面処理の際のAl拡散層の成長速度は、単独処理の場合よりも約2割程度小さいことになる。Fig.6.4 に示したEPMAの結果から、 Al_2O_3 層はAl拡散浸透処理中に消失、あるいは非常に薄くなると考えられ、Al拡散層の初期の成長速度は、拡散層の厚さから計算されるものよりもさらに小さいと推測される。

また、Al拡散浸透処理のごく初期には Al_2O_3 の存在によって、試片表面に析出したAlは母相であるTiAlと直接には接しないため、 Al_2O_3 がない場合に比べてエピタキシャル成長はおこりにくいと考えられる。したがって、拡散層の成長が遅ければ、母相と拡散層との間の応力は緩和されやすく、単独処理に比べて、複合処理では拡散層の割れが著しく小さくなったものと推測される。

Al拡散浸透処理の際の拡散層の成長機構は未だ十分には解明されていないが、複合処理の場合は、 Al_2O_3 層の存在により、単独処理の場合と比べ、AlとTiのいずれのイオンが主に拡散していくのかという機構自体も変化している可能性も考えられる。

複合処理を施した試片の耐酸化性が、単独処理の場合よりもさらに優れたものとなったのは、試片表面に耐酸化性に優れたTiAl₃が形成され、しかもAl拡散浸透単独処理の場合と比較して、クラックや割れが著しく小さなものとなったためと考えられる。さらに、拡散層の成長速度が小さいために、ち密で母相との密着性のよい拡散層が得られたことも耐酸化性を改善した原因と推測される。

一方、3.3.4に結果を示した、Al拡散浸透処理後にさらに真空中で熱処理を施す、すなわち、低酸素分圧下熱処理を施すという複合処理の場合、耐酸化性はやはり単独処理に比べて改善されているように見えた。しかし、これは、3.4.3で述べたように、後半に行なった低酸素分圧下熱処理中に拡散層表面に Al_2O_3 が形成され、初期の酸化増量が小さくなっているためであり、酸化特性に大きな差はないと考えられる。

また、Al拡散浸透処理を先に施す場合は、この処理中に生じた拡散層の割れなどの問題は解決されず、さらに、後半の熱処理中には拡散層の中に中間

層が成長する。すでに述べたように、Al拡散浸透処理の問題点は、酸化に際してAl濃度の低い中間層が成長し、この中間層が表面に達すると耐酸化性が劣化するという点である⁴⁾。したがって、Al拡散浸透処理を先に施す複合処理はこの点でも好ましくないといえる。

低酸素分圧下熱処理後にさらにAl拡散浸透処理を施すという複合処理は、単独の表面処理だけでは耐酸化性改善効果が十分ではない場合にも有効であることが認められた。第3元素を添加した合金はMn添加材についてのみ実験を行ったが、添加によりTiAlの耐酸化性を劣化させるような他の元素を含む場合や、あるいは低酸素分圧下熱処理などが有効ではないような合金系でも耐酸化性改善が期待される。また、本研究で行なった複合処理では、処理後に Al_2O_3 層はほとんど消滅していたが、この層を残すような条件でAl拡散浸透処理を行うことができれば、イオンの拡散を阻止し、中間層の成長を妨げることができる可能性もある。これが可能であれば、表面の拡散層はかなり薄くても耐酸化性は長時間維持されることになり、非常に優れた効果を示すことが期待される。また、拡散層が薄ければ、試片の形状変化も抑えられ、この点でも望ましいものとなる。

6.5 小括

本章では、低酸素分圧下熱処理を施し、さらにAl拡散浸透処理を行うという複合処理を、ほぼ化学量論組成のTiAlおよび常温延性改善のためにMnを添加したTiAlに対して適用し、試片に形成される表面層を観察するとともに、900℃および950℃で繰返し酸化試験を行ってその耐酸化性改善効果を評価した。さらにこれを単独の表面処理の場合、および第3章で得られたAl拡散浸透処理後に低酸素分圧下熱処理を施す複合処理の場合と比較し、耐酸化性改善効果に対する考察を加えた。その結果、以下のような結論が得られた。

- (1) 低酸素分圧下熱処理後にAl拡散浸透処理を施す複合処理では、試片表面にはAl拡散浸透単独処理の場合と同様、TiAl₃層が形成される。
- (2) 本実験で行なった条件では、低酸素分圧下熱処理の際に形成された

... (faint text) ...

... (faint section header) ...

... (faint text) ...

はずのAl₂O₃層はほとんど観察されず、Al拡散浸透処理中に拡散層に吸収されたものと考えられる。

- (3) 複合処理によって形成される拡散層の厚さはAl拡散浸透単独処理の場合と比較するとやや薄く、また、大きな違いとしては、Al拡散浸透単独処理で試片の角部に発生するはじけたような割れが複合処理では著しく小さくなる。
- (4) 複合処理を施した試片の耐酸化性は大きく改善され、酸化時間200h程度までの実験では、いずれの試片もInconel 713Cを上回る耐酸化性を示す。
- (5) 表面処理を2種類組み合わせる複合処理でも、第3章で述べた、Al拡散浸透処理を先に施す場合で、試片角部に生じる大きな割れは改善されず、また、後半の熱処理中に拡散層には中間層が成長し始める。このため、初期の耐酸化性は改善されるように見えるが、長時間の酸化ではかえって耐酸化性の劣化が進行する可能性があり、好ましくない。
- (6) 低酸素分圧下熱処理を先に施す複合処理は、TiAlの耐酸化性を劣化させるMnのような元素を含む場合にも有効であり、優れた表面処理として期待することができる。

... (faint text) ...

<第6章の参考文献>

- 1) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 54(1990), 539.
- 2) M. J. Blackburn and M. P. Smith: U.S. Patent, No. 4292077 (1981, 9).
- 3) 斉藤安俊, 阿竹徹, 丸山俊夫編訳: JME材料科学, 金属の高温酸化, 内田老鶴圃, (1986), 106.
- 4) 武井厚, 石田章: 学振耐熱金属材料第123委研究報告, 31(1990), 327.

参考文献
総括

... (faint text) ...

金属間化合物TiAlは、その密度は約 3.8でNi基超合金の1/2以下であり、また、高温比強度は超合金Inconel 713Cのそれを上回っていることから、超合金に代る軽量耐熱構造用材料として注目され、スペースプレーン計画の有力な候補材料にあげられている。しかし、このTiAlの大きな欠点は常温延性の不足と、高温耐酸化性に劣ることである。常温延性改善に関してはさまざまな研究が行われており、第3元素の添加やその他の手法により成果が得られている。しかし、耐酸化性に関する研究は十分ではなく、それを改善することができるか否かは、この合金を実用に供することができるかどうかを左右する大きな問題である。

本研究はTiAlの耐酸化性を改善する方法を見いだすため、表面処理として真空蒸着、拡散浸透処理および本研究独自の低酸素分圧下熱処理を施し、それらの試料の酸化特性を調べることにより効果的な耐酸化表面処理方法を開発するとともに耐酸化性改善機構を明らかにすることを目的として行ったものである。

本論文は7章よりなる。

第1章「緒論」では、軽量耐熱構造用材料として期待されている金属間化合物TiAlの諸特性およびその問題点を概観し、本研究の目的および概要を述べた。

第2章「Ti-Al 2元系合金の酸化特性」では、表面処理を施さないTi-Al系合金および比較材の酸化特性について述べた。すなわち、化学量論組成のTiAlを中心として、Al濃度および酸素濃度を変化させた合金、金属間化合物TiAl₃ およびTi₃Al を作成し、温度および繰返し条件などの酸化条件を変化させて酸化試験を行った。比較材としては純Ti、Ni基超合金Inconel 713Cおよび17%Cr鋼SUS 430 を用いた。酸化特性は、酸化増量の測定、酸化皮膜の光学顕微鏡およびEPMAによる観察、生成酸化物のX線解析などにより評価した。

1000℃の真空中で168hの均質化熱処理を施した合金の組織は、化学量論組成近傍でAl濃度を変化させた場合、Ti-31、34mass%Al合金は2相混合組織（

$\gamma + \alpha_2$) であり、ほぼ化学量論組成のTi-36mass%Al合金はラメラ組織は若干認められるもののほぼ γ 単相、Ti-39mass%Al合金は γ 単相となっていた。一方、TiとAlの比はTiAlの化学量論組成に保ち、酸素濃度を变化させた場合、高酸素濃度の合金ほど2相組織と考えられるラメラ組織が多く認められ、酸素は α_2 (Ti₃Al) 安定化元素と推測された。

Ti-Al 系金属間化合物の900℃および950℃における耐酸化性は、純Tiよりは優れているものの、Ti₃Al およびTiAlはInconel 713Cと比較して非常に劣っていた。また、金属間化合物同士ではAl含有量の少ない化合物ほど酸化増量が大きかった。TiAlの大気中酸化では800℃以上の高温で耐酸化性に劣るTiO₂の生成がみられ、900℃以上では酸化皮膜のはく離が認められた。

900℃の大気中酸化で生成される酸化皮膜は、従来報告されているものと同様にほぼ3層構造で、外側からTiO₂、Al₂O₃、TiO₂+Al₂O₃となっていた。また、酸化皮膜と合金界面にはTi₃Al層が形成されていた。酸化皮膜には空隙が多く、ち密さに欠ける構造であった。

TiAlの酸化増量は酸化温度の高いほど、また、繰返しサイクルの短いほど大きかった。また、Al濃度の高い合金ほど酸化増量は少なく、酸化皮膜のはく離も少なかった。これは酸化によって皮膜中に形成されるAl₂O₃量が多くなることによると推論された。

試片中の酸素濃度に起因する明らかな影響は見いだせなかったが、これは大気中酸化では酸化速度が非常に大きいためと考えられた。

第3章「表面処理によるTiAlの耐酸化性改善」では、表面処理として真空蒸着および拡散浸透処理を行った際の効果について述べた。すなわち、後の酸化に際してち密で保護的な酸化皮膜を形成すると予想されるAl、Ni、CrおよびSiの真空蒸着のほか、超合金などですでに実用化され耐酸化性に優れた表面層を形成すると期待されるCr、SiおよびAlの拡散浸透処理を施し、生成される層を観察するとともに酸化試験を行って、その耐酸化性改善効果を検討した。

真空蒸着はそのままでは耐酸化性改善効果に対する著しい効果は認められなかった。一方、試料の片面のみに蒸着を施した試料を1000℃の真空中で熱処理した場合、光学顕微鏡では特定の表面皮膜は確認されないものの、試料

全体の耐酸化性が大きく改善されていた。このことから、真空中での熱処理が耐酸化性の改善に有効であることが推論された。

TiAlに対するCrあるいはSiの拡散浸透処理は本研究で行なった条件では困難であった。

Al拡散浸透処理を施したTiAl合金の表面には拡散層としてTiAl₃が形成され、この処理によって耐酸化性は大きく改善された。Al拡散浸透処理を施した合金の耐酸化性はInconel 713Cのそれにはほぼ匹敵するものとなった。Al拡散浸透後に熱処理を施した場合や酸化の過程で、TiAl₃拡散層と母材であるTiAlの界面には中間層としてTiAl₂が形成され、それが時間とともに成長することが認められた。酸化時間の経過とともに中間層が成長して表面に達すると耐酸化性は維持されなくなり、拡散層の薄い方が耐酸化性が劣化し始めるまでの時間は短くなった。

Al拡散浸透処理を施した試片には拡散浸透処理条件にはよらず、すべての試片で割れが認められた。特に、試片の角部では大きくはじけたような形状の割れを示していたが、これは拡散層の成長の際に発生すると考えられた。酸化に際しては割れの部分で酸化物が形成されやすいことが見いだされた。

第4章「低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善」では、本研究独自の表面処理である低酸素分圧下熱処理を試料に施し、繰返し酸化試験を行ってその効果を評価した結果について述べた。すなわち、低酸素分圧下熱処理の温度、真空度および処理時間を種々変化させ、酸化増量の測定、X線解析、AES分析およびEPMA分析による表面生成相の同定を行なった。

低酸素分圧下熱処理を施すと、TiAl中のAlが選択酸化され、試料表面には保護的な酸化物であるAl₂O₃の緻密な層が形成される。これによってTiAlの耐酸化性は大きく改善され、900℃における繰返し酸化では数百時間にわたってInconel 713Cに匹敵する耐酸化性を示した。最適処理条件は試料のAl濃度および酸素濃度に依存するが、1000℃、 6.7×10^{-3} Pa、16h近傍であることが見いだされた。この処理条件で形成されるAl₂O₃層の厚さは約1.3μmであった。

試料のAl濃度が高いほど耐酸化性改善効果は長時間維持されるが、化学量論組成のTiAlの場合、やや酸素濃度が高く、ラメラ組織の存在する試料の方

が効果は長時間維持された。これは低酸素分圧下熱処理によって形成される表面層の構造に若干の差があるためと考えられた。

低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果は900℃における酸化には有効であるが、さらに温度の高い950℃では長時間は維持されなかった。これはこの処理によって形成される Al_2O_3 皮膜が非常に薄いためと考えられた。

第5章「TiAlの酸化特性に及ぼす添加元素の影響および第3元素添加合金の耐酸化性改善」では、TiAlに常温延性改善効果があると報告されているMnおよびV、また、耐酸化性改善効果があると報告されているSi、NbおよびWを少量添加した合金を作成し、その酸化特性を調べるとともに、TiAl2元系合金で耐酸化性改善効果が得られた表面処理を施し、その効果についても検討した結果を述べた。

第3元素としてNbあるいはWを含む合金の900℃および950℃における耐酸化性は、2元系TiAlのそれよりも優れていた。一方、MnあるいはVを含むものは2元系合金よりも劣っていた。Si添加合金の耐酸化性はやや改善される傾向を示したが、その効果は顕著には現れなかった。

NbあるいはWを含む合金に低酸素分圧下熱処理を施した場合、その耐酸化性は2元系合金に同じ処理を施したものよりも優れたものとなった。また、MnあるいはVを含む合金では低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果は認められたものの、ごく短時間しか維持されなかった。Siを含む合金では本研究で行なった処理条件では低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果は得られなかった。

Mn添加合金にAl拡散浸透処理を施すと、2元系合金の場合と同様、拡散層としてTiAl₃層が形成され、耐酸化性は大きく改善された。しかし、拡散層には2元系合金の場合と同様に角部の割れが認められた。

NbあるいはWの添加はそれだけでも耐酸化性を改善し、また、低酸素分圧下熱処理を施すとその効果は一層大きくなるが、これらの元素は密度が大きく、TiAlの軽量という利点を損なうため、その添加は好ましくない。

第6章「複合表面処理による耐酸化性改善」では、TiAlおよび常温延性改善が報告されているMn添加のTiAlに対し、低酸素分圧下熱処理およびAl拡散浸透処理を複合した処理を行った際の耐酸化性改善効果について述べた。

低酸素分圧下熱処理を施し、さらにAl拡散浸透処理を行うという複合処理によって、試料表面にはAl拡散浸透の単独処理の場合と同様、TiAl₃層が形成された。その厚さは単独処理の場合と比較するとやや薄く、特に、Al拡散浸透の単独処理で観察された試片角部の大きな割れは著しく小さくなった。先に施した低酸素分圧下熱処理の際に形成されたはずのAl₂O₃層はほとんど観察されず、拡散浸透処理中に拡散層に吸収されたものと考えられた。この複合処理を施した試料の耐酸化性はいずれも大きく改善され、酸化時間200h程度まではInconel 713Cをも上回る特性を示した。

表面処理を2種類組み合わせる複合処理でもAl拡散浸透処理を先に施すものでは、この処理中に生じた拡散層の割れは改善されず、また、後半の低酸素分圧下熱処理中に拡散層には中間層TiAl₂が形成される。このため、酸化初期には酸化増量が少なく、耐酸化性は改善されるように見受けられるが、長時間の酸化ではこの中間層が単独処理の場合よりも速く成長し、耐酸化性の劣化が早まる可能性があると考えられた。

低酸素分圧下熱処理後にAl拡散浸透処理を施す複合処理は、低酸素分圧下熱処理だけでは耐酸化性改善効果が長時間維持されない950℃のような高温における酸化や、TiAlの耐酸化性を劣化させるMnのような元素を含む場合にも有効であり、TiAlに対して適用可能な優れた表面処理として期待することができる。

第7章「総括」では、本論文の各章で得られた結果を総括して結論を述べた。

謝 辞

本論文をまとめるにあたって常に適切なお指導とご助言を賜り、また、ご多忙にもかかわらず、貴重なご示唆をくださいました田中良平教授に深く感謝いたします。本論文を完成することができましたのは田中教授のご助言をいただいたからにほかなりません。

本研究に用いました実験用試料は、株式会社東芝 総合研究所 金属セラミック材料研究所、日本鋼管株式会社 中央研究所 第一研究部金属チームならびに日本冶金工業株式会社のご好意によりご提供いただいたもの、および東京工業大学精密工学研究所のご好意により装置をお借りして作製したものです。また、試料の分析では、横浜国立大学工学部先端技術研究機器センター 島田保昌技官、新日本製鉄株式会社 第一技術研究所 解析科学研究センターならびに日本鋼管株式会社 中央研究所のお世話になりました。ここに記して感謝の意を表します。

実験の遂行と論文の作製にあたっては横浜国立大学工学部生産工学科材料学研究室に在籍した学生諸君の協力を得ました。特に、小林郁夫修士は手探りの状態からともに討論を重ねて実験を始め、低酸素分圧下熱処理による耐酸化性改善効果を見いだしました。また、実験は小林郁夫君のほか、柴田英孝、後藤守康、関根志夫、鈴木徹也、清水雅之、税所正昭、高橋雄一の諸君の協力によるものであり、論文をまとめるにあたってはさらに今村尚近君にも協力いただきました。謝意を表します。

1. 1971年、日本銀行が「長期金融政策の方向」を発表した。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。

2. 1972年、日本銀行が「長期金融政策の方向」を発表した。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。

3. 1973年、日本銀行が「長期金融政策の方向」を発表した。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。これは、日本銀行が、長期金融政策の方向を明らかにした。

1. 日本銀行 (1971) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第100号。

2. 日本銀行 (1972) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第101号。

3. 日本銀行 (1973) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第102号。

4. 日本銀行 (1974) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第103号。

5. 日本銀行 (1975) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第104号。

6. 日本銀行 (1976) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第105号。

7. 日本銀行 (1977) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第106号。

8. 日本銀行 (1978) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第107号。

参考文献

1. 日本銀行 (1971) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第100号。
2. 日本銀行 (1972) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第101号。
3. 日本銀行 (1973) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第102号。
4. 日本銀行 (1974) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第103号。
5. 日本銀行 (1975) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第104号。
6. 日本銀行 (1976) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第105号。
7. 日本銀行 (1977) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第106号。
8. 日本銀行 (1978) 長期金融政策の方向。日本銀行券書第107号。

参考論文リスト

- (1) 金属間化合物TiAlの耐酸化性に及ぼす低酸素分圧下熱処理の効果
小林郁夫, 吉原美知子, 田中良平 : 日本金属学会誌, 53(1989), p. 251
- (2) Oxidation Properties of Intermetallic Compound in Ti-Al binary System and Improvement of Their Oxidation Resistance by Surface Treatment
Equo KOBAYASHI, Michiko YOSHIHARA, Ryohei TANAKA: Proc. 1st Japan International SAMPE Symposium, (1989), p. 151
- (3) Improvement in Oxidation Resistance of the Intermetallic Compound Titanium Aluminide by Heat Treatment under a Low Partial Pressure Oxygen Atmosphere
Equo KOBAYASHI, Michiko YOSHIHARA, Ryohei TANAKA: High Temperature Technology, 8(1990), p. 179
- (4) TiAlの低酸素分圧下熱処理およびアルミニウム拡散浸透による耐酸化表面処理
吉原美知子, 鈴木徹也, 田中良平 : 鉄と鋼, 77(1991), p. 88
- (5) Development of Surface Treatment Techniques to Improve Oxidation Resistance of Titanium Aluminide
Michiko YOSHIHARA, Ryohei TANAKA, Tetsuya SUZUKI, Masayuki SHIMIZU : Materials Research Society Proceeding, Q(1991)

金属間化合物 TiAl の耐酸化性に及ぼす
低酸素分圧下熱処理の効果*

小林 郁夫** 吉原美知子*** 田中 良平***

J.Japan Inst. Metals, Vol.53, No.2 (1989), pp.251-252

Effect of Heat Treatment under Low Oxygen Partial Pressure Atmosphere
on Oxidation Resistance of Intermetallic Compound TiAl

Equo Kobayashi**, Michiko Yoshihara*** and Ryohei Tanaka***

Keywords: intermetallic compound, titanium aluminide, oxidation resistance, surface treatment, alumina surface layer

金属間化合物 TiAl は新しい耐熱構造材料の1つとして多くの注目を集め、現在その実用化に向けて様々な研究が行われている⁽¹⁾⁻⁽³⁾が、常温延性の欠如と高温での耐酸化性の不足という2つの問題が指摘されている⁽⁴⁾。特にこの材料が次世代の耐熱材料として期待されていること⁽⁵⁾を考えると、耐酸化性の改善は避けて通ることのできない問題である。すでに種々の拡散浸透処理が試みられているが、中でもアルミナ化が有効な手法であるとする報告もある⁽⁶⁾。しかし、著者らはアルミナ化よりもはるかに簡易な方法、すなわち低酸素分圧のもとで熱処理を施すことにより TiAl の耐酸化性が著しく改善されることを見出したのでここに速報する。

本研究に用いた試料は純度が 99.999% の Al と 99.6% のスポンジ Ti を金属間化合物 TiAl の化学量論組成に配合し、アルゴンアーク溶解により約 280 g の棒状インゴットに溶製した。これに 1273 K, 604.8 ks の均質化焼なましを施した後、放電ワイヤカットおよびファインカットで 10×5×2 mm の寸法の試験片を切り出し、試験片表面を # 1000 までのエメリー紙で研磨した。

この試験片に Table 1 に示すような種々の条件で低酸素分圧下熱処理を施した後、酸化試験を行って最もよい耐酸化性を示す熱処理条件を検討した。表中の圧力は空気圧を示すものである。

Table 1 Conditions of heat treatment under low oxygen partial pressure atmosphere.

	Pressure (Pa)	Temp. (K)	Time (ks)
No.1	2.7×10^{-2}	1273	14.4
No.2A, B	6.7×10^{-3}		36.0
No.3	6.7×10^{-4}		14.4

酸化試験は、各試験片をあらかじめ 1173 K に保持した横型管状電気炉中に挿入して静止大気中で酸化し、所定時間経過後これを炉から取り出し質量変化の測定と表面の観察を行い、再び炉内に戻して酸化を続けるという断続的方法で行った。また必要に応じて SEM, EPMA ならびに X 線ディフラクトメータも使用して酸化層の解析を行った。比較材として Ni 基超合金 Inconel 713C を同時に酸化試験に供した。

酸化試験の結果を Fig.1 に示した。No.1 および No.3 の両試験片は熱処理を施さない試験片 (TA) に比べてかなり耐酸化性は改善されているが、No.2 A および No.2 B はそれらに比べてはるかに酸化による質量増加が少なく、TA に比べれば 2 けたも小さい。これらの耐酸化性は

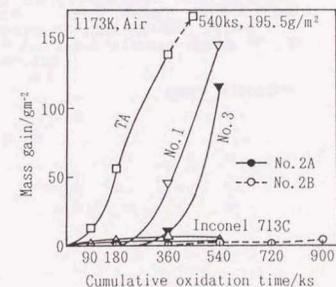


Fig.1 Oxidation curves of TiAl specimens heat-treated under various conditions of low oxygen partial pressure atmosphere, compared with that of virgin TiAl (TA) and Inconel 713C.

* 1988年11月日本金属学会大阪大会に発表

** 横浜国立大学大学院生 (Graduate Student, Yokohama National University, Yokohama)

*** 横浜国立大学工学部生産工学科 (Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

Inconel 713C を浸している。

TA の 540 ks 酸化後の皮膜は外見上白色で、その厚さは約 100 μm 程度であった。EPMA および X 線ディフラクトメータの分析から、この酸化皮膜は外側より TiO₂ 層、Al₂O₃ 層および両者が混在する第 3 層から成り、酸化皮膜と母材の TiAl の間に厚さ数 μm の Ti₃Al 層の生成しているのが認められた。一般に TiAl が耐酸化性に劣るのは TiO₂ 層の成長によるもので、これは第 2 層の Al₂O₃ 層が不均一かつ不連続であるため、Ti の外方拡散を阻止することができず、酸化の進行とともに外側の TiO₂ が成長していったものと考えられている⁽⁴⁾⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。熱処理をした試験片のうち酸化増量の比較的大きい No.1 と No.3 は TA と同様の白色の酸化皮膜を部分的に生成したが、No.2 B は 900 ks まで続けて試験を行っても、灰黒色の緻密な酸化皮膜のまま全く変化が認められなかった。

低酸素分圧下熱処理をしたままの No.2 A の断面写真ならびに EPMA 分析の結果を Fig.2 に示した。母材の表面に数 μm 程度のごく薄いものではあるが均一な皮膜が生成されている。これは X 線回折により Al₂O₃ と同定された。

低酸素分圧下熱処理による劇的な耐酸化性の改善はこの Al₂O₃ 皮膜によるものと考えられる。すなわちこの Al₂O₃ 皮膜が TiAl の通常の酸化で生成される酸化皮膜より緻密であったため、酸化試験時の Ti の外方拡散を防ぎ、酸化皮膜の成長を抑制したものと推測される。No.1 などの処理条件ではこの Al₂O₃ 皮膜の連続性がなお不十分であったため、皮膜の不完全な部分から TiO₂ 層の成長が進んだものであろう。特に酸化増量が中程度に大きい No.3 では表面全体に直径 1 mm 程度の半球状の白色酸化物がまばらに分散しているものが見出された。これは Al₂O₃ 皮膜の不完全な部分から酸化皮膜が成長し始めたところであると考えることができる。

以上のように、TiAl に 1273 K で低酸素分圧下の熱処理を施すと外見上灰黒色に見える薄い Al₂O₃ 皮膜を生成し、通常の酸化での酸化皮膜の生成、成長を劇的に抑制する働きのあることが見出された。この現象は 1173 K, 900 ks までの断続的酸化に対してもその効果が維持された。

文 献

- (1) T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi: Acta Met., 33(1985), 1355.
- (2) 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫: 日本金属学会誌, 52(1988), 816.
- (3) C. R. Feng, D. J. Michel and C. R. Crowe: Scripta Met., 22(1988), 1481.
- (4) 山口正治: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 28(1987), 435.
- (5) 辻本得蔵: 軽金属, 36(1986), 162.
- (6) 浅井達也, 新谷智彦, 間瀬博, 中山豊: 日本金属学会講演概要, (1988・11月), 502.
- (7) 馬越佑吉, 阪上隆夫, 山根壽己, 青山教司, 山口正治: 日本金属学会講演概要, (1988・4月), 236.
- (8) 鶴見浩一, 日野春樹, 藤岡順三, 西山幸夫: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 29(1988), 77.
- (9) E. U. Lee and J. Waldman: Scripta Met., 22(1988), 1389.

(1988年12月9日受理)

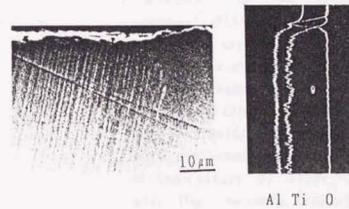


Fig.2 Cross-sectional micrograph and EPMA line analyses of TiAl specimen heat-treated under low oxygen partial pressure atmosphere (6.7×10^{-3} Pa, 3.6 ks).

OXIDATION PROPERTIES OF INTERMETALLIC COMPOUNDS
IN Ti-Al BINARY SYSTEM AND IMPROVEMENT OF THEIR OXIDATION
RESISTANCE BY SURFACE TREATMENT

Equo Kobayashi*, Michiko Yoshihara and Ryohei Tanaka
Department of Mechanical Engineering and Materials Science,
Faculty of Engineering, Yokohama National University
Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan
* Graduate School, Yokohama National University
Now with Graduate School, Department of Material Science
and Engineering, Tokyo Institute of Technology
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan

Abstract

The improvement of oxidation resistance in the intermetallic compound TiAl was tried by two kinds of surface treatment, i.e. the heat treatment under low oxygen partial pressure atmosphere and the aluminum-diffusion coating. The oxidation resistance of the specimens were evaluated by cyclic heating to a temperature of 1273K in static air. The specimens treated by both the methods show superior oxidation resistance as compared to nickel-base superalloy Inconel 713C. The heat treatment under low oxygen partial pressure atmosphere was concluded to be more useful for practical because the process is simpler and more economical than aluminum-diffusion coating.

1. INTRODUCTION

It is well known that in the

titanium-aluminum binary system there are three intermetallic compounds at least, i.e. Ti₃Al, TiAl and TiAl₃.⁽¹⁾ Recently, much attention has been paid to these titanium aluminides as one of the candidates for new heat resistant structural materials. Especially, TiAl is expected as a most advanced high temperature material for the next generation, because it has higher melting temperature and less density than these of conventional superalloys.⁽²⁾ It, however, has the following major two disadvantages; one is a very limited ductility at room temperature⁽³⁾, and the other a poor oxidation resistance at high temperatures.^{(4), (5)} The former is gradually improved by a lot of efforts to modify the microstructure or the character of atomic bonding by addition of ternary elements.^{(6),}

⁽⁷⁾ Although the latter is very

serious for the practical purpose, few studies with regards to this have been reported.

Considering such situation, the present study is aimed to improve the oxidation resistance of intermetallic compound TiAl by application of two kinds of surface treatment, i.e. the heat treatment under low oxygen partial pressure atmosphere and the aluminum-diffusion coating. The effectiveness of these treatments were evaluated through the cyclic oxidation test and metallography.

2. EXPERIMENTAL

Material used in the present work was stoichiometric intermetallic compound TiAl. It was obtained as an ingot of approximately 280g, by non-consumable electrode arc melting under an argon atmosphere. The ingot was homogenized by heating at 1273K under vacuum for 604.8ks. The microstructure of the ingot after homogenization was duplex containing a small amount of Ti_3Al phase. The specimens for oxidation test, being $10 \times 5 \times 2 \text{mm}^3$ in size, were cut from the homogenized ingot using an electrical discharge wire cutting machine and a fine cutter, and polished by No.1000 emery paper. All the specimens were cleaned in acetone before the surface treatments.

The procedure of the heat treatment under low oxygen partial pressure atmospheres is quite simple. The specimen is kept for several hours under a fixed condition,

being heated under vacuum at level of rotary or diffusion pump.

The other surface treatment employed is the aluminum-diffusion coating. This treatment was carried out by powder pack method. The packing powder is a mixture of $25Al-73.5Al_2O_3-1.5NH_4Cl$ in mass% and the specimens were treated for 36.0ks at 1023K.

The effects of the surface treatments were evaluated by a cyclic oxidation test in a static air atmosphere. Test specimens were heated in a furnace kept at a given test temperature for a given interval, cooled down to room temperature in air and heated again. The heating temperatures adopted was 1173K throughout this study and the heating interval 90ks or 180ks. Nickel-base superalloy Inconel 713C and pure titanium plate were also tested in the same way for comparison.

The extent of oxidation was estimated by measuring mass gain of specimen, together with spalled oxide in each oxidation cycle at room temperature. Also, the oxide layer formed on the surface was examined by an optical microscope, a scanning electron microscope (SEM), an X-ray diffractometer and an electron probe microanalyzer (EPMA).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Oxidation behavior of TiAl

Figure 1 shows the accumulated mass gain of TiAl specimen by the cyclic oxidation test comparing

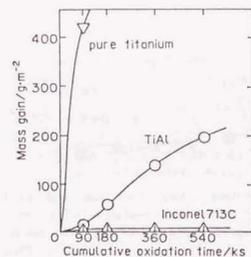


Fig.1 Comparison of cyclic oxidation behavior of TiAl, Inconel 713C and Pure-titanium.

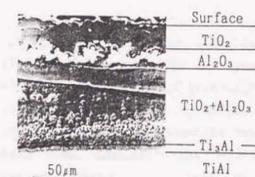


Fig.2 Cross-sectional secondary electron image by SEM of TiAl oxidized at 1173K for 540ks.

Choundhury et al.⁽⁸⁾ and Kasahara et al.⁽⁹⁾

3.2 Effect of the heat treatment under low oxygen partial pressure atmosphere

After the treatment under low oxygen partial pressure atmosphere, the specimen seems to have still metallic luster. The results of the cyclic oxidation test for the specimens treated under various air pressure at 1273K for 14.4ks are shown in Fig.3. It is found that, from a oxidation resistance point of view, the best condition for air pressure is 6.7×10^{-3} Pa. For speci-

with that of Inconel 713C and pure titanium. In this figure the abscissa indicates the cumulative oxidation time at 1173K, and the ordinate the mass gain per unit area of surface. It is obvious that the oxidation resistance of TiAl is much better than that of pure titanium, but is inferior to that of Inconel 713C. Figure 2 shows a cross-sectional microstructure of the oxide layer formed on the TiAl specimen. The oxide layer reaches to a thickness of $100 \mu\text{m}$ during the oxidation for 540ks. An EPMA analysis has indicated that the oxide scale consist of three layers. The outer layer is identified as TiO_2 , the intermediate layer Al_2O_3 and the inner layer a mixture of TiO_2 and Al_2O_3 . A metallic-like layer was observed between the oxide scale and the base metal. This was identified as an intermetallic compound Ti_3Al . These results well agree with the observation by

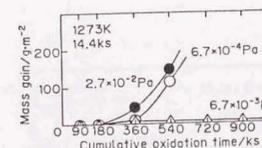


Fig.3 Mass gain due to cyclic oxidation at 1173K of TiAl specimens heat treated under various air pressures indicated in figure at 1273K for 14.4ks.



1273K
36.0ks
6.7x10⁻³Pa
8.0x10⁻⁴Pa
2.7x10⁻²Pa

1173K
36.0ks
6.7x10⁻³Pa
8.0x10⁻⁴Pa
2.7x10⁻²Pa



1073K
36.0ks
6.7x10⁻³Pa
8.0x10⁻⁴Pa
2.7x10⁻²Pa

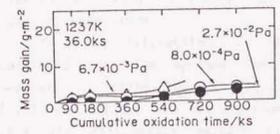


Fig. 4 Mass gain due to cyclic oxidation at 1173K of TiAl specimens heat treated under various air pressures indicated in figure at 1273K for 36.0ks.

men treated at same temperature for 36.0ks, being longer treatment time than the above, the results of oxidation are shown in Fig.4. All the specimens treated under various air pressure were found to show excellent oxidation resistance.

Table 1 summarized the results of specimens treated under 6.7×10^{-3} Pa at various temperatures from 1073K to 1473K. In this table, open circles mean to have superior or similar oxidation resistance to Inconel 713C. In order to get satisfactory oxidation resistance,

Table 1 Improvement of oxidation resistance of TiAl by heat treatment under 6.7×10^{-3} Pa air pressure atmosphere.

	1073K	1173K	1223K	1273K	1323K	1473K
7.2ks	—	×	×	○	×	×
14.4ks	×	×	×	○	×	—
36.0ks	—	×	○	○	×	—
57.6ks	—	○	○	○	—	—
115.2ks	—	—	—	○	—	—

it is concluded from this table that the treatment time must exceed 57.6 ks in the case of treatment at 1173 K, and 36.0ks at 1223K. At 1273K, even for the shortest treatment time, the excellent oxidation resistance can be obtained. On the other hand, at 1323K, only a not enough resistance has been shown in any treatment time.

From these results, the following conditions for this treatment are proposed to get the supreme improvement of oxidation resistance in TiAl:

- (1)The treatment must be done at temperature range from 1173K to 1273K. The most effective temperature is 1273K.
- (2)The treatment can be done in an optimized duration. The longer it is, the better the effect becomes.
- (3)The treatment under 6.7×10^{-3} Pa air pressure is desirable to a best result.

Figure 5 shows the results of the long term cyclic oxidation test for the specimens treated under 6.7×10^{-3} Pa air pressure at 1273K for

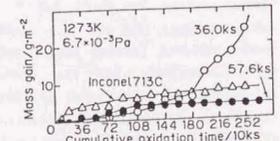


Fig. 5 Mass gain due to long term cyclic oxidation at 1173K of TiAl specimens heat treated under 6.7×10^{-3} Pa at 1273K for 36.0ks or 57.6ks compared with that of Inconel 713C.

36.0ks and 57.6ks. The specimen treated for 57.6ks is found to be superior to Inconel 713C within the range of this study.

By X-ray diffraction, it is confirmed that the surface layer consists of three phases; TiAl, Ti₃Al, and Al₂O₃. It is obvious that the diffraction pattern of TiAl comes from the base metal, that of Ti₃Al from the intermediate layer between the oxide and the base metal, and that of Al₂O₃ from a thin oxide layer formed on the surface. The existence of TiO₂, however, can not be identified. The superiority of oxidation resistance of this treatment is attributed to the existence of this Al₂O₃ layer. Al₂O₃ is known as the most protective material having a smallest self diffusion coefficient of metallic ion.⁽¹⁰⁾ It is considered that the Al₂O₃ film plays an important role as a protective layer here.

3.3 Effect of the aluminum-diffusion coating

Figure 6 is a cross-sectional

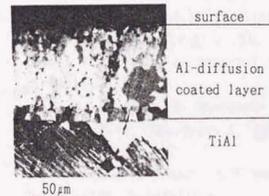


Fig.6 Optical sectional micrograph of TiAl specimen as aluminum-diffusion coated.

micrograph of the surface layer, thickness of 100µm, formed on TiAl specimen by the aluminum-diffusion coating. This layer is identified as an intermetallic compound TiAl₃ by X-ray diffraction. Specimens treated by the aluminum-diffusion coating have a good oxidation resistance. The oxidation curves are shown in Fig.7 with that of Inconel 713C. As the intermetallic compound TiAl₃ is known to be better than TiAl in oxidation resistance, it is expected that the TiAl₃ layer formed by the aluminum-diffusion coating would improve the oxidation resistance. It must be pointed out as a serious problem, however, some cracks are often found in the coated layer.

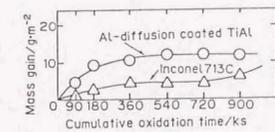


Fig.7 Mass gain due to cyclic oxidation at 1173K of specimens as aluminum-diffusion coated compared with that of Inconel 713C.

4. CONCLUSION

Two kinds of surface treatment, i.e., the heat treatment under low oxygen partial pressure atmosphere and the aluminum-diffusion coating, were tried to improve the oxidation resistance of intermetallic compound TiAl. The results obtained are summarized as follows:

Faint, illegible text on the left page, likely bleed-through from the reverse side.



Faint caption text below the graph on the left page.

Faint, illegible text on the left page, likely bleed-through from the reverse side.

Faint, illegible text on the right page, likely bleed-through from the reverse side.



Faint caption text below the graph on the right page.

Improvement of Oxidation Resistance of TiAl by Heat Treatment under Low Oxygen Pressure

Y. KAWAHARA, K. KASAHARA, O. NAKANO, T. TSUJIMOTO, and T. SUZUKI
 Japan Inst. Metals, 52, 1159 (1988)

(1) The oxidation resistance of TiAl is improved by the heat treatment under low oxygen partial pressure atmosphere. The most effective condition is found to be at temperature of 1273K under air pressure of $6.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$. The effective time for the treatment must be more than 14.4 ks, and with further duration better results will be obtained.

(2) The oxidation resistance of the TiAl treated at the above condition is more excellent than that of nickel-base superalloy Inconel 713C.

(3) The superiority of this treatment is resulted from the formation of the protective layer of Al_2O_3 .

(4) The aluminum-diffusion coating is also found to be effective to form protective layer on the surface of TiAl. The oxidation resistance is improved by the formation of TiAl_3 phase on the surface. Some cracks formed on the layer is retained to be solved.

5. REFERENCES

- (1) B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker, Binary Alloy Phase Diagrams, vol.1, American Society for Metals, (1986) p.173.
- (2) R. L. Fleischer, J. Material Sci., 22, 2281 (1987).
- (3) H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik, Met. Trans. A, 6A, 1991 (1975).
- (4) J. B. McAndrew and H. D. Kessler, Trans. AIME, 8, 1348 (1956).
- (5) E. U. Lee and J. Waldman, Scripta Met., 22, 1389 (1988).
- (6) M. J. Blackburn and M. P. Smith, U. S. Patent, No. 4294615, (Oct., 1981).
- (7) K. Hashimoto, H. Doi, K. Kasahara, O. Nakano, T. Tsujimoto and T. Suzuki, J. Japan Inst. Metals, 52, 1159 (1988).
- (8) N. S. Choudhury, H. C. Graham and J. W. Hinze, Proc. Sym. on Properties of High Temperature Alloys, Electrochemical Soc., Princeton, N.J. (1977) p. 668
- (9) K. Kasahara, K. Hashimoto, H. Doi and T. Tsujimoto, J. Japan Inst. Metals, 53, 58 (1989).
- (10) K. Nii, Boshoku Gijutsu, 26, 389 (1977).

Improvement in oxidation resistance of the intermetallic compound titanium aluminide by heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere

E. Kobayashi, M. Yoshihara and R. Tanaka

The improvement in oxidation resistance of an intermetallic compound TiAl was investigated by means of a new type of surface treatment: heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere. The specimens treated by this method showed superior oxidation resistance compared with a nickel-base superalloy Inconel 713C during cyclic heating to a temperature of 1173 K in static air. The best conditions for the heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere were found to be: pressure, 6.7×10^{-3} Pa; temperature, 1273 K; time, 7.2 ks (2 h) or more. It was presumed that the excellent oxidation resistance resulting from this method is due to preferential formation of a thin, strong Al_2O_3 surface layer.

Keywords: titanium aluminide, oxidation resistance, heat treatment

Introduction

The intermetallic compound titanium aluminide TiAl, having an $L1_0$ type structure^[1], is expected to be a new heat resisting structural material in the next generation^[2], because its density, approximately 3.8^[3], is considerably smaller than that of conventional superalloys, and it also has a higher melting point and higher strength at elevated temperatures^[3-5]. It has, however, two major drawbacks: very limited ductility at room temperature^[6-8], and poor oxidation resistance at high temperature^[4, 9, 10]. The latter is the most serious problem in putting it to practical use, and so it is very important to find an effective solution. Unfortunately there have not been many studies reported in this area.

This study is concerned with the improvement in oxidation resistance of TiAl by a new kind of surface treatment. Its effect was evaluated through cyclic oxidation testing and metallography. The most effective treating condition and the mechanism of the improvement obtained were examined.

Experimental

The material used in the present study was the stoichiometric^[11] intermetallic compound TiAl. It was melted in weights of approximately 280 g under an argon atmosphere using non-consumable electrode arc melting. The ingot was annealed at 1273 K under vacuum for 604.8 ks (7 days) to homogenize it. Oxidation testpieces, of dimensions 10 mm \times 5 mm \times 2 mm, were cut out from the homogenized ingot using an electrical discharge wire cutting machine and a fine cutter, followed by surface polishing with No. 1000 emery paper. All

the specimens were washed in acetone to remove grease before surface treatment.

In this study, a new kind of surface treatment was performed in order to improve the oxidation resistance: heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere. This treatment is quite simple and original compared with other surface treatment methods^[12] for oxidation resistance. The procedure is as follows. The pressure and temperature of the atmosphere in a quartz tube, which was inserted into a furnace, were controlled to a condition stated later. Specimens were put into the tube, and kept in the atmosphere for several hours. The three parameters for this treatment were air pressure, treatment temperature and treatment time. The conditions examined are shown in Table 1.

Cyclic oxidation tests consisting of heating at 1173 K and cooling in static air were performed to evaluate the effect of the surface treatment. The testpieces were put into the furnace, which had been kept at the testing temperature, taken out after the stated oxidation testing time, and their weight gains due to oxidation were measured. Then they were put into the furnace again to continue the oxidation test. At the first and second cycles of the test, the testpieces were heated for 90 ks at high temperature, and after that for 180 ks every cycle. Testpieces made of a nickel-based superalloy, Inconel 713C and pure commercial grade titanium plate were oxidized simultaneously for comparison. The chemical composition of the Inconel 713C specimen was as follows; carbon 0.117%, silicon 0.03%, manganese 0.01%, phosphorus 0.003%, sulphur 0.0025%, chromium 12.92%, molybdenum 4.58%, aluminium 6.30%, titanium 0.78%, niobium 2.39%, boron 0.011%, zirconium 0.08%, iron 1.48% and the balance nickel.

Table 1. Conditions of heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere

Air pressure (Pa)	Temperature (K)	Time (ks)
2.7×10^{-2}	1273	14.4
2.7×10^{-2}	1273	36.0
6.7×10^{-3}	1073	14.4
6.7×10^{-3}	1173	7.2
6.7×10^{-3}	1173	14.4
6.7×10^{-3}	1173	36.0
6.7×10^{-3}	1173	57.6
6.7×10^{-3}	1223	7.2
6.7×10^{-3}	1223	14.4
6.7×10^{-3}	1223	36.0
6.7×10^{-3}	1223	57.6
6.7×10^{-3}	1273	7.2
6.7×10^{-3}	1273	14.4
6.7×10^{-3}	1273	36.0
6.7×10^{-3}	1273	57.6
6.7×10^{-3}	1273	115.2
6.7×10^{-3}	1323	7.2
6.7×10^{-3}	1323	14.4
6.7×10^{-3}	1323	36.0
6.7×10^{-3}	1473	7.2
8.0×10^{-4}	1273	36.0
6.7×10^{-4}	1273	14.4

The extent of oxidation was evaluated by measuring the weight gains per unit surface area of the specimens and by microstructural observation of the surface and cross-section of the specimens with optical and scanning electron microscopes (SEM). An X-ray diffractometer and an electron probe microanalyser (EPMA) were also used to identify the surface layer formed on the base metal.

Results

Figure 1 shows cross-sectional micrographs of the ingot as cast and after 604.8 ks annealing. Dendritic and lamellar structures are found to exist in the as cast ingot, but the dendrite has vanished in the annealed ingot. The lamellas found in these samples consist of TiAl (γ) and Ti₃Al (α_2)^{13, 14}.

The oxidation curves, which indicate the weight gain during the cyclic oxidation tests at 1173 K in static air, for Inconel 713C, pure titanium

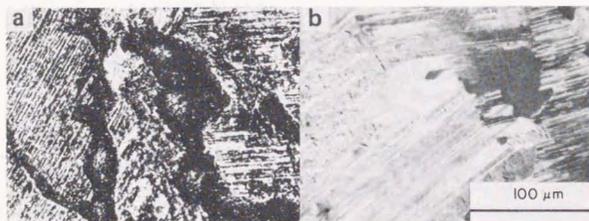


Figure 1. Cross-sectional micrographs of the TiAl specimens: (a) as cast, etched; (b) annealed for 604.8 ks at 1273 K under vacuum, not etched, under polarized light

and the TiAl specimens without surface treatment are given in Figure 2. They show that TiAl was considerably superior to pure titanium in oxidation resistance, although it was substantially inferior to Inconel 713C. The weight gains of TiAl had a tendency to increase as the cumulative oxidation time increased. After the oxidation test, it was observed that a white oxide formed on the TiAl specimen. A scanning electron micrograph of the oxide surface of the TiAl specimen after 540 ks oxidation is shown in Figure 3. Coarse facet-type oxide grains, their size being approximately 20 μm, were observed on the TiAl.

The weight gain curves due to the cyclic oxidation test at 1173 K for the TiAl specimens, heat treated under various air pressure atmospheres at 1273 K for 14.4 ks, are shown in Figure 4. All the specimens show good oxidation resistance compared with the virgin material in Figure 2. It appears that the specimen treated under 6.7×10^{-3} Pa was superior in oxidation resistance. Figure 5 also shows the weight gain with the oxidation of specimens treated at the same temperature for 36.0 ks. It was found that all the specimens treated under various air pressures achieved excellent oxidation resistance. These results are summarized in Table 2.

Table 3 indicates the results of oxidation tests for specimens treated under 6.7×10^{-3} Pa at temperatures between 1073 K and 1473 K. In the case of treatment at 1173 K, heating for 57.6 ks or more was necessary to give specimens satisfactory oxidation resistance. For treatment at 1223 K, heating for 36.0 ks was needed. All the specimens treated at 1273 K, however, had excellent oxidation resistance regardless of treatment time. On the other hand, the specimens treated at 1323 K did not have good resistance for any treatment time.

Discussion

A cross-sectional micrograph and EPMA analyses of the oxide scale formed on the TiAl specimen, without surface treatment, after oxidation in air at 1173 K for 540 ks, are shown in Figure 6. The thickness of the oxide scale increased to 100 μm during 540 ks oxidation. These show that the oxide scale consisted of three different layers; the outer layer was TiO₂, the intermediate layer Al₂O₃, and the inner layer a mixture of TiO₂ and Al₂O₃. An

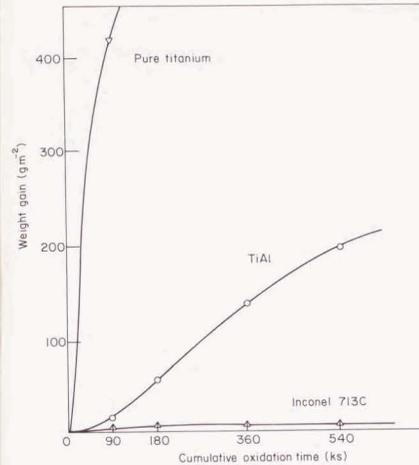


Figure 2. Comparison of cyclic oxidation behaviour of TiAl, Inconel 713C and pure titanium

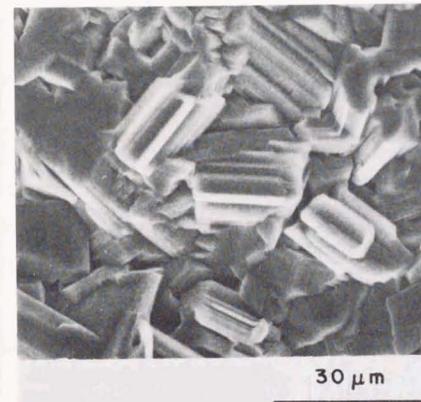


Figure 3. Micrographs of the surface of the TiAl specimen after 540 ks cyclic oxidation at 1173 K in static air

X-ray diffraction pattern also showed peaks from both TiO₂ and Al₂O₃. A metallic-like layer was found to exist between the oxide scale and the base metal. This layer was identified as an intermetallic compound Ti₃Al by EPMA analysis. These results agree with observations reported by other investigators^{9, 10, 15}.

Figure 7 shows a cross-sectional micrograph and EPMA line analysis of a specimen after heat treatment under 6.7×10^{-3} Pa atmosphere for 36.0 ks. A thin Al₂O₃ layer was observed.

The X-ray diffraction pattern of the surface

layer of the TiAl specimen, cyclically oxidized at 1173 K for 540 ks after heat treatment under a 6.7×10^{-3} Pa air pressure atmosphere at 1273 K for 36.0 ks, consisted of three kinds of diffraction patterns, that is, two titanium aluminides, TiAl and Ti₃Al, and aluminium oxide Al₂O₃. Undoubtedly, the pattern for TiAl was due to the base metal, and that for Ti₃Al the intermediate layer generated between the oxide and the base metal. It was considered that the pattern for Al₂O₃ came from a thin oxide layer formed on the surface of the specimen. TiO₂, however, which was observed on the oxidized specimens without heat treatment, was not identified in the heat-treated specimen. The Al₂O₃ layer, the thickness of which was a few micrometres, was also found to exist in Figure 7. The Ti₃Al layer, however, was not observed, probably because it was very thin.

The superiority of the oxidation resistance of the intermetallic compound TiAl heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere is presumed to result from the existence of this thin, strong Al₂O₃ layer on the surface, because Al₂O₃ is known as one of the metal oxides which has the smallest self-diffusion coefficient of metallic ions¹⁶ and forms a barrier to prevent diffusion of metallic and oxygen ions.

From the results of the cyclic oxidation tests carried out after the heat treatment under different conditions, shown in Tables 2 and 3, the most effective conditions for heat treatment under the low partial pressure oxygen atmosphere to improve the oxidation resistance of TiAl was concluded to be as follows,

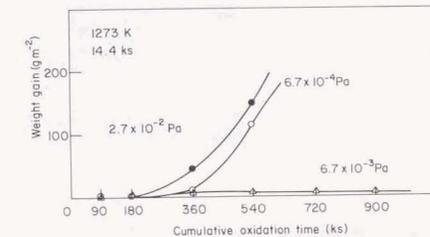


Figure 4. Weight gain due to cyclic oxidation at 1173 K of the TiAl specimens heat treated at various air pressures at 1273 K for 14.4 ks

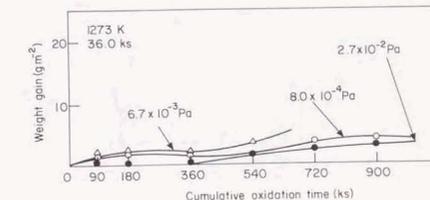


Figure 5. Weight gain due to cyclic oxidation at 1173 K of the TiAl specimens heat treated at various air pressures at 1273 K for 36.0 ks

Table 2. Improvement in oxidation resistance of TiAl by heat treatment at 1273 K at various air pressures

	14.4 ks	36.0 ks
2.7×10^{-2} Pa	X	O
6.7×10^{-3} Pa	O	O
8.0×10^{-4} Pa	—	O
6.7×10^{-4} Pa	X	—

O: Superior or similar oxidation resistance to Inconel 713C
X: Inferior to Inconel 713C

Table 3. Improvement in oxidation resistance of TiAl by heat treatment at 6.7×10^{-3} Pa air pressure

	1073 K	1173 K	1223 K	1273 K	1323 K	1473 K
7.2 ks	—	X	X	O	X	X
14.4 ks	X	X	X	O	X	—
36.0 ks	—	X	O	O	X	—
57.6 ks	—	O	O	O	—	—
115.2 ks	—	—	—	O	—	—

O: Superior or similar oxidation resistance to Inconel 713C
X: Inferior to Inconel 713C

- Treatment temperature: The improving effect of this treatment on oxidation resistance was observed in the temperature range from 1173 K to 1273 K. The most effective temperature was 1273 K.
- Treatment time: The treatment became more effective as the treatment time increased.
- Treatment air pressure: The treatment was most effective when the air pressure was 6.7×10^{-3} Pa.

The equilibrium oxygen pressure of oxides TiO_2 and Al_2O_3 at 1273 K were reported to be approximately 10^{-30} atm (10^{-29} Pa) and 10^{-40} atm (10^{-39} Pa), respectively^[17, 18]. Based on these data, both titanium and aluminium should be oxidized at 1273 K even in the low partial pressure oxygen atmosphere of the order of 10^{-3} Pa, not to mention in air at atmospheric pressure, and, in general, aluminium should be oxidized more easily than titanium, because Al_2O_3 is more stable than TiO_2 from the above equilibrium data. When the TiAl is oxidized in air, TiO_2 is formed in the outer layer, and the oxidation resistance is very poor as described above. This phenomenon is presumed to result from the rate of titanium oxidation being larger than that of aluminium, which is probably

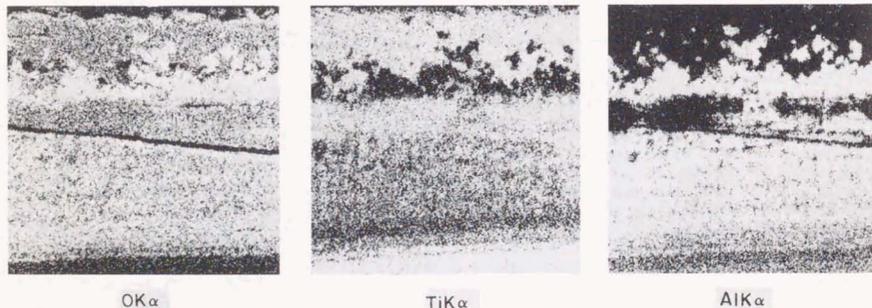
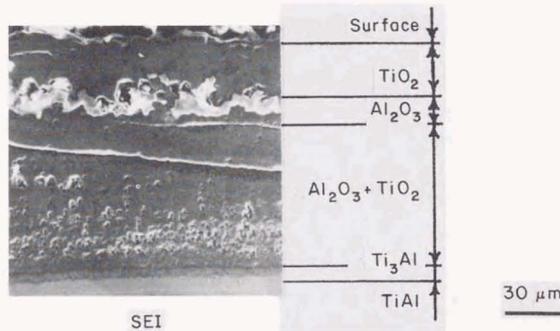


Figure 6. Cross-sectional secondary electron image by SEM and characteristic X-ray images of the TiAl specimen after 540 ks cyclic oxidation at 1173 K in static air

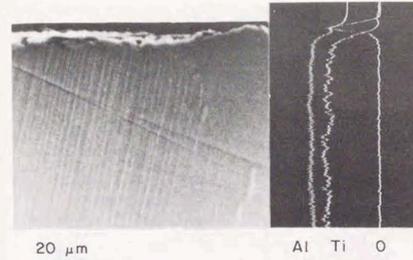


Figure 7. Cross-sectional micrograph and EPMA line analysis of the TiAl specimen heat treated in 6.7×10^{-3} Pa air for 36.0 ks at 1273 K

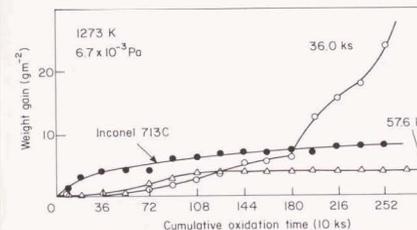


Figure 8. Weight gain due to long-term cyclic oxidation at 1173 K of the TiAl specimens heat treated at 1273 K for 36.0 ks or 57.6 ks compared with Inconel 713C

due to the higher diffusibility of titanium than of aluminium, and that a protective surface film of Al_2O_3 is difficult to form.

On the other hand, in the heat treatment under the low partial pressure oxygen atmosphere of 10^{-3} Pa at 1273 K, only Al_2O_3 is found to form, while TiO_2 is not. The reason for this can be considered that, because of the low partial pressure of oxygen, the oxidation of titanium is delayed markedly, and only a stable Al_2O_3 film can be formed. At temperatures lower than 1273 K, the rate of formation of Al_2O_3 is also decreased, and only an incomplete oxidation resistance is obtained. Even in this case, prolonged heat treatment is found to cause improved oxidation resistance, indicated in Table 3. At temperatures higher than 1273 K, the oxidation resistance becomes poorer than at 1273 K, due to an acceleration of TiO_2 formation. Discussing the oxygen pressure, it is presumed that higher oxygen pressures accelerate not only the formation of Al_2O_3 but also TiO_2 , and lower pressures restrain enough thickness of protective layer from formation.

Specimens, heat treated under the most effective condition, i.e. 6.7×10^{-3} Pa air atmosphere at 1273 K for 36.0 ks and 57.6 ks, were examined for their resistance to long term oxidation. Their weight gain curves due in the cyclic oxidation test are shown in Figure 8. The specimen treated for 36.0 ks was better than Inconel 713C until 1800 ks (500 h) oxidation, and the specimen treated for 57.6 ks had

superior oxidation resistance for the whole term of the test.

Conclusions

A new kind of surface treatment, i.e., heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere, was examined with a view to improve the oxidation resistance of the intermetallic compound TiAl. A cyclic oxidation test at 1173 K under static air was carried out to evaluate the extent of oxidation resistance. The results of these experiments are summarized as follows.

- The oxidation resistance of TiAl without surface treatment is inferior to that of the nickel-based superalloy Inconel 713C.
- The oxide scale formed on the TiAl specimen by oxidation in static air at 1173 K consists of three different layers: an outer layer of TiO_2 , an intermediate one of Al_2O_3 , and an inner layer consisting of a mixture of TiO_2 and Al_2O_3 .
- The oxidation resistance of TiAl is improved by heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere. The most effective condition for the heat treatment is a temperature of 1273 K and an air pressure of 6.7×10^{-3} Pa. Although a treatment time of 7.2 ks is required for improvement of the oxidation resistance, the longer the treatment time the better for oxidation resistance.
- TiAl specimens heat treated under a 6.7×10^{-3} Pa air pressure atmosphere at 1273 K for 57.6 ks show an excellent oxidation resistance, superior to the nickel-based superalloy Inconel 713C for the whole term of the test for oxidation at 1173 K.
- The superiority of the oxidation resistance of the intermetallic compound TiAl heat-treated under a low partial pressure oxygen atmosphere is presumed to result from the formation of a thin, strong Al_2O_3 surface layer.

References

- 1 Duwez, P. and Taylor, J. L. 'Crystal structure of TiAl' *Trans. AIME* 194 (1952) p 70
- 2 Lipsitt, H. A. 'Titanium Aluminides - An Overview' *Materials Research Society Symposium Proc.* 39, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1985) p 351
- 3 Fleischer, R. L. 'Review of high-strength, high-temperature intermetallic compounds' *J. Mater. Sci.* 22 (1987) p 2281
- 4 McAndrew, J. B. and Kessler, H. D. 'Ti-36pct Al as a base for high temperature alloys' *Trans. AIME* 206 (1956) p 1348 (*J. Metals* 8 (Oct. 1956))
- 5 Lipsitt, H. A., Shechtman, D. and Schafrik, R. E. 'The deformation and fracture of TiAl at elevated temperatures' *Met. Trans. A* 6A (1975) p 1991
- 6 Shechtman, D., Blackburn, M. J. and Lipsitt, H. A. 'The plastic deformation of TiAl' *Met. Trans.* 5 (1974) p 1373
- 7 Feng, C. R., Michel, D. J. and Crowe, C. R. 'Twin relationships in TiAl' *Scripta Met.* 22 (1988) p 1481
- 8 Hashimoto, K., Doi, H., Kasahara, K., Nakano, O., Tsujimoto, T. and Suzuki, T. 'Effects of additional elements on mechanical properties of TiAl-base alloys' *J. Jap. Inst. Metals* 52 (1988) p 1159 (in Japanese)
- 9 Lee, E. U. and Waldman, J. 'Oxidation of two-phase (TiAl + Ti_3Al) alloy' *Scripta Met.* 22 (1988) p 1389

- 10 Kasahara, K., Hashimoto, K., Doi, H. and Tsujimoto, T. 'Oxidation behaviour of intermetallic compounds TiAl at high temperatures' *J. Jap. Inst. Metals* 53 (1989) p 58 (in Japanese)
- 11 Massalski, B., Murray, J. L., Bennett, L. H. and Baker, H. *Binary alloy phase diagrams* vol. 1, American Society for Metals, Metals-Park, Ohio (1986) p 173
- 12 Hirai, S., Tsuruta, K. and Ueda, S. 'Aluminium-silicon multi-component diffusion coating on nickel base superalloy' *J. Jap. Inst. Metals* 51 (1987) p 1180 (in Japanese)
- 13 McCullough, C., Valencia, J. J., Levi, C. G. and Mehrabian, R. 'Phase equilibria and solidification in Ti-Al alloys' *Acta Met.* 37 (1989) p 1321
- 14 Vujic D., Li, Z. X. and Whang, S. H. 'Effect of rapid solidification and alloying addition on lattice distortion and atomic ordering in L1₀ TiAl alloys and their ternary alloys' *Met. Trans. A* 19A (1988) p 2445
- 15 Choudhury, N. S., Graham, H. C. and Hinze, J. W. 'Oxidation behavior of titanium aluminides' *Proc. Symp. Properties of High Temperature Alloys*, Electrochemical Society, Princeton, N.J. (1977) p 668
- 16 Nii, K. 'High-temperature oxidation of alloys' *Boshoku*

- Gijutsu (Corros. Engng.)* 26 (1977) p 389 (in Japanese)
- 17 Ellingham, H. J. T. 'Reducibility of oxides and sulphides' *J. Soc. Chem. Ind. Trans.* 63 (1944) p 125
- 18 Richardson, F. D. and Jeffes, J. H. E. 'The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from 0°C to 2400°C' *J. Iron Steel Inst.* 160 (1948) p 261

Authors

E. Kobayashi is now in the Graduate School, Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227, Japan. M. Yoshihara and R. Tanaka are in the Department of Mechanical Engineering and Materials Science, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240, Japan.

© 1991 ISIJ

論文

TiAl の低酸素分圧下熱処理およびアルミニウム 拡散浸透による耐酸化表面処理

吉原美知子 · 鈴木 徹也 · 田中 良平

Improvement of Oxidation Resistance for TiAl by Surface Treatments
under a Low Partial Pressure Oxygen Atmosphere and Aluminum Diffusion
Coating

Michiko YOSHIHARA, Tetsuya SUZUKI and Ryohei TANAKA

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.]

TiAl の低酸素分圧下熱処理およびアルミニウム拡散浸透による耐酸化表面処理

吉原美知子*・鈴木 徹也*2・田中 良平*3

Improvement of Oxidation Resistance for TiAl by Surface Treatments under a Low Partial Pressure Oxygen Atmosphere and Aluminum Diffusion Coating

Michiko YOSHIIHARA, Tetsuya SUZUKI and Ryohei TANAKA

Synopsis:

The improvement of oxidation resistance for intermetallic compound TiAl and TiAl containing 1.5 mass% manganese was investigated by means of surface treatments; heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere, aluminum diffusion coating, and combined surface treatment composed of two stated above. The effect of the surface treatments was evaluated from the results of the cyclic oxidation tests carried out at 900°C and 950°C in static air. Heat treatment under the low partial pressure oxygen atmosphere was very effective to improve the resistance for the cyclic oxidation of TiAl at 900°C, but not sufficient for TiAl at 950°C or for TiAl-1.5%Mn alloy at 900°C and 950°C. Aluminum diffusion coating was effective for both the specimens at 900°C and 950°C, but large cracks were found in every specimen at the edges. The specimens with combined surface treatment showed a superior oxidation resistance to the nickel-base superalloy Inconel 713C. Especially, specimens heat treated under the low partial pressure oxygen atmosphere followed by aluminum diffusion coating were found to have a tight diffused layer with smaller cracks, compared to ones with diffusion coating only.

Key words: intermetallic compound; TiAl; oxidation resistance; surface treatment; diffusion coating; cyclic oxidation.

1. 緒 言

金属間化合物 TiAl は密度が約 3.8 と小さく、高温での比強度も Ni 基の超合金より勝るため、次世代の構造用軽量耐熱材料として注目を集めているが、この材料の主な欠点は、常温延性の欠如と高温での耐酸化性の不足という 2 点である。

常温延性については、第 3 元素添加などの方法で改善がはかられ、数% の延性を得ることもできると報告されている¹⁾。また、延性の乏しい材料を用いて所要の形状を付与するため、精密鍛造²⁾ や粉末冶金的手法³⁾ などの研究も進められている。

一方、耐酸化性の改善についても、第 3 元素の添加や各種表面処理などの研究がみられ、前者では Si⁴⁾ あるいは Nb や W⁵⁾ などが有効と報告されている。しかし、

Nb や W など密度の大きい第 3 元素を数% 以上も添加すれば、TiAl の「軽量」という利点は減殺されることになるので、表面処理により耐酸化性を改善するほうが望ましい。

表面処理による耐酸化性の改善には種々の方法が考えられ、すでにその有効性が報告されているものとしては Al の拡散浸透処理⁶⁾ および著者らによる低酸素分圧下熱処理^{7,8)} をあげることができる。しかし、いずれも酸化試験の条件は限られ、とくに繰返し加熱冷却にどの程度耐えるか、どのような表面処理方法がより有効であるかについてはまだ明らかにされていない。

そこで本研究では、TiAl の耐酸化性を頻繁な加熱冷却の繰返しでも十分に確保し得る表面処理方法を開発する目的で、低酸素分圧下熱処理、Al 拡散浸透処理および両者を組み合わせた複合表面処理についてその効果を

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 6 月 21 日受付 (Received June 21, 1990)

* 横浜国立大学工学部 (Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240)

*2 横浜国立大学大学院 (Graduate School, Yokohama National University)

*3 横浜国立大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

比較検討した。

2. 実験方法

2-1 試料

試料は化学量論組成の TiAl および常温延性が得られると報告されている¹⁾ Mn を 1.5 mass% 添加した TiAl (以後、Mn 添加材と略す) である。これらは純度 99.999% の Al、99.6% のスポンジ Ti および 99.9% の電解 Mn を用い、アルゴンアーク溶解により約 280 g のインゴットとした後、1000°C の真空中で 1 週間の均質化熱処理を実施に供した。試片は均質化試料から 5 × 10 × 2 mm の大きさに切り出し、表面をエメリー紙で No. 1000 まで研磨後、アセトンで脱脂してから以下の各表面処理を施した。

2-2 耐酸化表面処理

各試片に施した耐酸化表面処理は、低酸素分圧下熱処理、粉末バック法による Al 拡散浸透処理および両者を組み合わせた複合処理である。各処理条件を Table 1 に示す。

低酸素分圧下熱処理は、試片を真空容器中に保持し、所定の真空度に保ったまま処理温度まで昇温後、一定時間保持し、急冷する方法で行った。

Al 拡散浸透処理は、試片を処理粉末とともにステンレス鋼管中に充填し、横型電気炉中に挿入して昇温後、所定時間保持し、急冷した。

2-3 耐酸化性の評価

酸化試験は静止大気中での繰返し酸化とし、温度およびサイクル時間を変化させて行った。酸化温度は 900°C および 950°C とし、サイクル時間は、TiAl の将来の用途分野が必ずしも明らかではないので、とりあえず繰返し加熱冷却の影響をみるため、短時間および長時間の 2 種類とした。短時間サイクルは 1 サイクル 5 h とし、試験温度 900°C および 950°C で行った。長時間サイクルは始めの 2 サイクルのみ 25 h ずつ、以降は 1 サイクル 50 h とし 900°C でのみ行った。耐酸化性は試片の酸化増量により主として評価した。酸化試験と質量測定には

試片を常に石英ガラスの容器に入れて扱い、酸化皮膜がはく離する場合ははく離した皮膜を含めて質量を測定した。さらに表面観察、光学顕微鏡による断面組織観察、X 線および EPMA による分析も行った。

3. 実験結果

3-1 単独の表面処理による耐酸化性の改善

3-1-1 低酸素分圧下熱処理の効果

Fig. 1 は、未処理の TiAl および Mn 添加材を 900°C および 950°C で短時間および長時間サイクルで酸化させた場合の酸化曲線である。縦軸は単位表面積当たりの酸化増量、横軸は通算の酸化時間をとっている。TiAl の 900°C 酸化ではサイクル時間の短いほうが酸化増量は大きい。また、いずれの試料でも 900°C に比べて 950°C では酸化速度がかなり増加している。Mn 添加は酸化温度に関係なく TiAl の耐酸化性を劣化させること

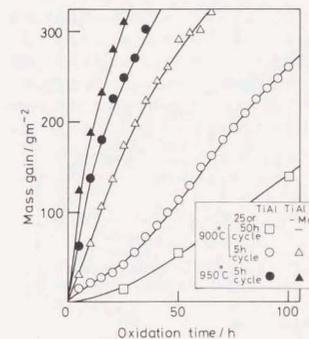


Fig. 1. Comparison of oxidation behaviour of TiAl and TiAl-1.5%Mn specimens at 900 and 950°C, short term (5h) and long term (25 or 50h) cyclic exposure in static air.

Table 1. Conditions of surface treatment for improving oxidation resistance.

	A. Heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere	B. Al diffusion coating	C. Combined surface treatment	
			C-1. A followed by B	C-2. B followed by A
Temperature (°C)	1000	730		
Duration of treatment (h)	10-16	10	A: 1000°C, 10-16h, 6.7×10^{-3} Pa B: 730°C, 10h	B: 730°C, 10h A: 1000°C, 1h, 6.7×10^{-3} Pa
Other conditions	6.7×10^{-3} Pa	Al: Al ₂ O ₃ :NH ₄ Cl = 25:73.5:1.5 (%)		

は明らかである。

Fig. 2は、これまでの研究でもっとも優れた耐酸化性改善効果が得られた⁷⁸⁾条件、すなわち1000°C、 6.7×10^{-3} Pa、16 hの低酸素分圧下熱処理 (Table 1, A)をTiAlに施した場合の900°C、短時間および長時間サイクル並びに950°C、短時間サイクルの酸化曲線である。比較のため、Ni基超合金 Inconel 713C[†] (以後、713Cと略す)の酸化曲線も併記した。Fig. 1と比較して明らかに、900°C、長時間サイクルの酸化では低酸素分圧下熱処理を施すことによって、TiAlが長時間にわたって713Cを上回るほどの優れた耐酸化性を示すことが分かる。900°C、短時間サイクルでも未処理の場合に比べて大きく改善されており、本実験の200 hまでの範囲では713Cに匹敵する耐酸化性を示している。しかし、酸化試験のサイクルが25または50 hから5 hへと短くなるに伴って、未処理の場合と同様にその酸化増量は大きくなっている。一方、950°Cではその耐酸化性は数十時間しか維持されず、低酸素分圧下熱処理の効果はこの温度ではもはや十分ではないことが分かる。

未処理のTiAlを大気中で酸化させた試片には、酸化温度900°Cの場合でも5 h程度のごく短時間で表面全体に白いTiO₂が生成する。一方、低酸素分圧下熱処理を施したままのTiAl表面は黒灰色のち密な皮膜でおお

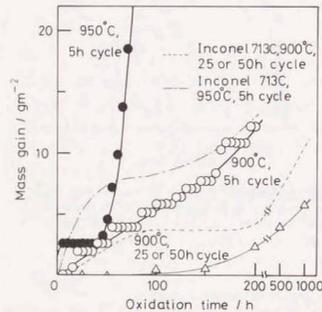


Fig. 2. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere (Table 1, A).

[†] 713Cの化学組成 (mass%): C: 0.117, Cr: 12.92, Mo: 4.58, Al: 6.30, Ti: 0.78, Nb: 2.39, B: 0.011, Zr: 0.08, Fe: 1.48, Ni: 0.01.

われている。この試片表面をX線回折により調べたところ、母材であるTiAlの回折線のはかにAl₂O₃とTi₃Alによる回折線が認められた。光顕の断面組織観察ではAl₂O₃とTi₃Alの両層を明確に判別することはできなかったが、後述するように表面のち密な黒色皮膜はAl₂O₃、それと母材との間にTi₃Alの中間層が生成しており、両層はいずれも数μm以下のごく薄いものであると推定される。

このような試片を900°Cあるいは950°C、短時間サイクルで酸化させても初期には黒灰色の表面状態はあまり変化しないが、酸化増量が急に大きくなる50 hあたりでは表面に白い点状の酸化物が散在して生成する。すなわち、表面のAl₂O₃層によりTiAlの酸化は著しく抑制されるが、時間の経過とともにAl₂O₃層の薄い部分あるいは欠陥などから局所的に酸化が進行すると考えられる。点状の白色酸化物は未処理試片で形成される酸化生成物と同様、TiO₂であることがX線回折により同定された。低酸素分圧下熱処理を施した試片は、この点状酸化物が成長して表面全体をおおようになるまでは、酸化速度は未処理の試片に比べてかなり小さい。

次にMn添加材についてFig. 2のTiAlと同じ条件で低酸素分圧下熱処理を施した場合の酸化曲線をFig. 3に示した。Fig. 2と比較して明らかのようにMn添加材での低酸素分圧下熱処理の効果はTiAlの場合より劣ることが分かる。熱処理条件を種々変化させて実験したが、短時間および長時間サイクルのいずれの場合も、

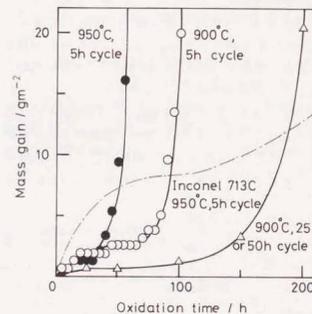


Fig. 3. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl-1.5%Mn specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere (Table 1, A).

Mn添加材の900°Cの耐酸化性はTiAlに比較して短時間しか維持されない。また、未処理の場合と同様に、酸化時間サイクルが短く、酸化温度の高いほうが酸化の進行は速い。

低酸素分圧下熱処理を施したMn添加材の試片表面をX線解析した結果、TiAlの場合と同様にAl₂O₃およびTi₃Alの回折線が観測された。

3.1.2 Al拡散浸透処理の効果

Fig. 4および5はそれぞれTiAlおよびMn添加材にAl拡散浸透処理 (Table 1, B)を施した試片の900°Cおよび950°C、短時間および長時間サイクルの酸化曲線

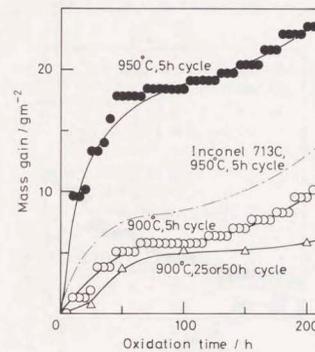


Fig. 4. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl specimens Al diffusion coated (Table 1, B).

である。比較のため、713Cの950°C、短時間サイクルの曲線も併記した。試験条件によらず、いずれの試片にも酸化が急速に進行する傾向はみられず、実験の範囲内では良好な耐酸化性を示している。また、いずれも繰返しサイクルが短く温度の高いほうが常に酸化増量は大きくなっている。

TiAlおよびMn添加材にAl拡散浸透を施した試片表面をX線回折により調べた結果、いずれもMARUCHIらの報告⁹⁾と同様、Al拡散層はTiAl₃と同定された。

Photo. 1はMn添加材にAl拡散浸透を施した試片の断面光顕写真の例である。表面に形成されたTiAl₃層の厚さは約100 μm程度である。また、試料の角の部分には大きくはじけたような割れがみられる。この割れは

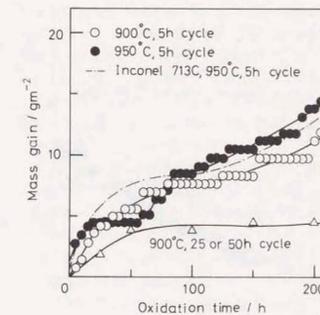


Fig. 5. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl-1.5%Mn specimens Al diffusion coated (Table 1, B).

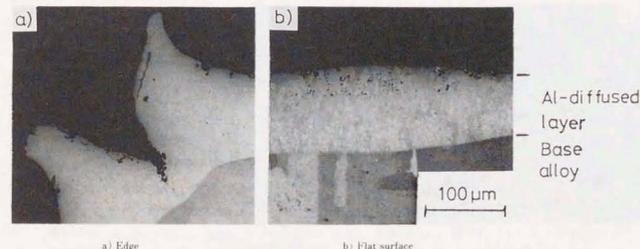


Photo. 1. Cross sectional optical micrographs of TiAl-1.5%Mn specimens diffusion coated by Al (Table 1, B).

TiAl および Mn 添加材のいずれの試料にも例外なく認められた。

3・2 複合処理による耐酸化性の改善

3・2・1 低酸素分圧下熱処理後に Al 拡散浸透を施す場合

Fig. 6 および 7 はそれぞれ TiAl および Mn 添加材に低酸素分圧下熱処理を施し、更に Al 拡散浸透処理を行うという複合処理 (Table 1, C-1) を適用した場合の 900°C および 950°C、短時間および長時間サイクルの酸化曲線である。いずれの温度でも 713C より優れた耐酸化性を示している。また、複合処理を施した試片では、低酸素分圧下熱処理あるいは拡散浸透の単独の場合と比べてさらに酸化増量が少なく、とくに酸化条件の厳しい

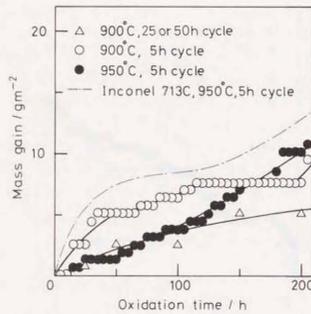


Fig. 6. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl specimens with combined surface treatment (Table 1, C-1).

950°C でその効果が著しい。

複合処理を施した TiAl および Mn 添加材試片の表面層はいずれも拡散浸透単独の場合と同様、TiAl₃ であることが X 線回折により同定された。

Photo. 2 は Mn 添加材に複合処理を施した試片の断面顕微鏡写真の例である。Photo. 1 に比べて、Al 拡散層 (TiAl₃) の厚さはやや薄く、また拡散浸透単独の場合と異なり、角の部分の割れが著しく小さい試片も見られた。

3・2・2 Al 拡散浸透後に低酸素分圧下熱処理を施す場合

Fig. 8 および 9 はそれぞれ TiAl および Mn 添加材に Al 拡散浸透処理を施したのち、更に低酸素分圧下熱処理を行うという複合処理 (Table 1, C-2) を適用した場

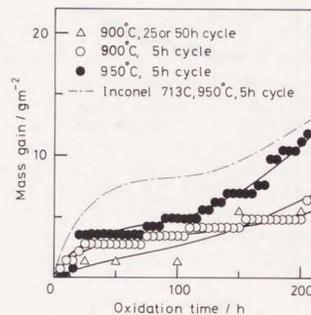


Fig. 7. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl-1.5%Mn specimens with combined surface treatment (Table 1, C-1).

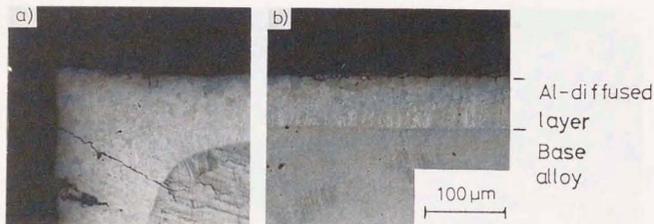


Photo. 2. Cross sectional optical micrographs of TiAl-1.5%Mn specimen with combined surface treatment (Table 1, C-1).

4. 考 察

4・1 低酸素分圧下熱処理

3・1・1 で述べたように、TiAl に低酸素分圧下熱処理を施した場合、未処理の試片に比べて 900°C の繰返し酸化試験で著しい耐酸化性改善効果を示すにもかかわらず、950°C 酸化試験および Mn 添加材ではその効果がかなり減殺されることが見出された。これらの原因について以下で考察する。

1000°C における Al および Ti の酸化物の平衡解離圧はそれぞれ約 10^{-30} Pa および約 10^{-23} Pa⁹⁾ で、低酸素分圧下熱処理の際の酸素分圧、約 10^{-3} Pa ではいずれの酸化物も十分に生成するはずである。しかし、低酸素分圧下熱処理の際には酸化物の平衡解離圧が低く、より安定な Al₂O₃ が優先的に生じ、緻密な皮膜を形成して耐酸化性を著しく高めるものと考えられる。この Al₂O₃ 皮膜は前述のように数 µm 以下の薄いものであるが、緻密であるために 900°C では長時間の繰返し酸化にも耐える。しかし 950°C のような高温では Ti の外方拡散を十分に阻止することができず、耐酸化性改善効果が十分に得られなかったものと思われる。

なお、低酸素分圧下熱処理のままの TiAl 表面で X 線回折により Ti₃Al が観察されたのは、Al の優先酸化に伴って、Al₂O₃ 層と母材との界面付近で Ti 濃度が相対的に増したことによると考えられる。このように、酸化層と母材との界面で Ti₃Al が形成されることは、常圧の大気中での酸化過程でも見られ、この場合も酸化層と母材界面では平衡解離圧の低い Al 酸化物が生成して Ti 濃度が増すからであると考えられている¹⁰⁾。しかし、このような大気中での酸化で Al₂O₃ が保護性に乏しいのは、生成する Al₂O₃ 結晶が界面に垂直方向に成長し¹¹⁾、連続的な皮膜とはならず、Ti や O のイオンの拡散を抑制できないことによるとと思われる。

次に Mn 添加材で低酸素分圧下熱処理によって良好な耐酸化性改善効果が得られなかった原因については、その熱処理によって形成される表面層に Mn を含んだ保護性の低い酸化物が形成されているためである可能性がある。しかし、X 線解析の結果では Mn の添加量が少ないためか Al₂O₃ 以外の酸化物による回折線を明確に同定することはできなかった。

Wind¹²⁾ によれば、オーステナイトステンレス鋼を 10^{-5} Pa の高温酸素中で酸化させた場合、合金中の Mn は Cr よりも 2 けた大きい速度で初期酸化皮膜中を拡散し、表面酸化物の主成分になると報告されている。また、Crouch¹³⁾ は、Mn を含む Fe-Cr 系合金では生成され

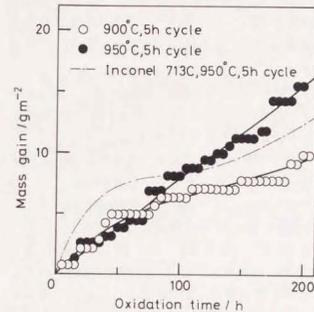


Fig. 8. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl specimens with combined surface treatment (Table 1, C-2).

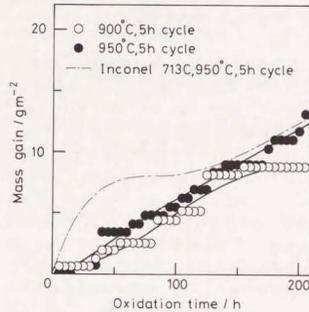


Fig. 9. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl-1.5%Mn specimens with combined surface treatment (Table 1, C-2).

合の 900°C および 950°C、短時間サイクルの酸化曲線である。耐酸化性は Fig. 6 および 7 に示した低酸素分圧下熱処理を先に施す場合に比べてやや劣るものの、単独処理と同等あるいはそれ以上の良好な耐酸化性を示し、713C に匹敵するものとなっている。

この複合処理を施したままの試片表面には、いずれも TiAl₃ とともにごく少量の Al₂O₃ が同定された。

る酸化物がCr酸化物の場合には耐酸化性は改善されるが、Mnを含んだCr-Mnスピネルでは保護性がなくなると報告している。Mn添加のTiAlとオーステナイトステンレス鋼あるいはFe-Cr合金とでは、その酸化生成物の種類のみならず生成機構も異なると思われるが、Mn添加材に低酸素分圧下熱処理を施した場合、同様にMnの拡散が速く、表面層に濃縮されて酸化皮膜の保護性を劣化させるとすれば一応は理解される。この点については今後の実証が必要である。

4.2 Al拡散浸透処理

3.1.2で述べたようにAl拡散浸透処理によってTiAlの耐酸化性が著しく改善されるのは、この処理によって生成するTiAl₃がTiAlより耐酸化性に優れているためと考えられる¹⁴⁾。

TiAl上にTiAl₃層が形成される機構は明らかではないが、Photo. 1にみられた角部の割れの原因としては以下のようなことが考えられる。TiAlの結晶構造はL1₀型、TiAl₃はD0₁₉型で互いに構造は異なるが、いずれも面心立方晶を基本としたかなり似通ったものであり、TiAl₃の生成は原子の置換反応などにより、母相のTiAlの結晶上にエピタキシャル的に成長することが考えられる。この場合、それぞれの結晶の格子定数はTiAl₃: $a = 0.3849 \text{ nm}$, $c = 0.8610 \text{ nm}$; TiAl: (55 at% Alの場合) $a = 0.4014 \text{ nm}$, $c = 0.4062 \text{ nm}$ であり¹⁵⁾、これを同一原子数当たりの体積に換算して比べるとTiAl₃の体積のほうが約2%程度小さいことになる。このことから、TiAl表面にTiAl₃が成長する際にTiAl₃側に引張応力が働き、角の部分ではとくに応力が集中して割れが起きやすくなるのであろう。

本研究の酸化時間の範囲では、この角の割れが原因となって酸化が著しく促進されるような傾向はみられなかった。しかし、TiAl₃はTiAlと比べてさらに脆性的である¹⁶⁾といわれており、その形状から考えてもこの割れの部分ははく離の原因となりやすく、酸化時間の延長あるいは、機械的な力を受けやすい場合などにはこの割れの部分から酸化が異常に進行し始める可能性も否定できない。本実験ではAl拡散浸透の活性化剤としてNH₄Clを用いたが、これ以外の活性化剤の使用も含めて割れを少なくする処理条件を検討中である。

4.3 複合処理

低酸素分圧下熱処理後さらに拡散浸透を施した場合、Photo. 1と2を比較して分かるように拡散層の角部での割れが著しく小さい試片がみられた。730°C、10 hのAl拡散浸透処理中に形成されるTiAl₃層の成長速度を単独処理と複合処理とで比較すると、単純に拡散層の厚

さが成長速度に依存すると考えた場合、複合処理のほうが約2割程度小さいことになる。これは、初めの低酸素分圧下熱処理の際に試片表面に形成されたAl₂O₃皮膜によってイオンの拡散が妨げられたためと考えられる。このように複合処理では拡散層の成長が遅く、成長の際に発生する引張応力も緩和されやすいため、割れ発生という欠点が改善されたものと思われる。

低酸素分圧下熱処理によって形成されるAl₂O₃皮膜が拡散浸透後も存在するかどうかを確かめるため、Mn添加材に複合処理を施した試片をEPMAで調べたが、TiAl₃の内部にAl₂O₃層が独立した酸化層として存在している様子は観察されなかった。従って、Al₂O₃層は拡散浸透中に母材あるいはAl拡散層に吸収されてしまったものと推測され、Al₂O₃層がTiAl₃層の成長を遅らせる効果は主として拡散浸透の初期にのみ現れると考えられる。また複合処理を施した試片の耐酸化性が、単独処理の場合に比べてさらに改善されるのは、表面に耐酸化性に優れたTiAl₃層が存在し、しかもそのTiAl₃層は拡散浸透単独の場合と比べ、特にその初期の成長速度が遅く、ち密で合金との密着性の良いものとなっているためであろう。

一方、拡散処理を先に施した複合処理試片の断面を観察すると、母材と表面層(TiAl₃)の間には拡散層が形成されており、これはEPMAなどによりTiAl₂と推定された。この結果はすでに報告されているもの¹⁰⁾⁷⁾と一致する。浅井らはこのTiAl₂が母材であるTiAlとの密着性に優れているため、TiAl₃層のみの場合に比べて耐酸化性がさらに改善されているとしている¹⁷⁾。本研究では最表面には低酸素分圧下熱処理の際に形成されたAl₂O₃が存在し、これも耐酸化性改善に大きく役立っているものと考えられる。しかし、この複合処理の場合には拡散浸透単独の場合と同様、角部には大きな割れが認められ、4.2に述べたと同様に割れを無くすための表面処理方法を検討する必要がある。

5. 結 言

金属間化合物TiAlの耐酸化性を改善する目的で、化学量論組成のTiAlおよびこれにMnを1.5 mass%添加した合金に低酸素分圧下熱処理、Al拡散浸透処理、および両者を組み合わせた複合処理を施し、それらの効果を900°Cおよび950°Cの静止大気中で5 hサイクルおよび25 または 50 hサイクルの繰返し酸化により評価した。その結果、以下の結論が得られた。

1) 未処理のTiAlおよび耐酸化表面処理を施したTiAlの酸化特性は、900°Cでの繰返し酸化ではサイク

ル時間の短いほうが酸化の進行が速い。また、サイクル時間が同じ場合では温度の高いほうが酸化増量は大きい。Mn添加はいずれの条件でもTiAlの耐酸化性を劣化させる。

2) 低酸素分圧下熱処理はTiAlの900°C繰返し酸化における耐酸化性改善に大きな効果を示すが、酸化温度を950°Cに高めるとその効果は長時間は維持されない。

3) Mn添加材では、低酸素分圧下熱処理の効果はある程度認められるが、その効果は900°Cでも長時間は維持されない。

4) Al拡散浸透処理はTiAlおよびMn添加材のいずれの耐酸化性改善にも有効であるが、Al拡散層は試片の角部ではじけたような割れを生じやすい。

5) 低酸素分圧下熱処理とAl拡散浸透処理を組み合わせた複合処理は、今回の酸化試験の条件範囲ではどちらの処理を先に施しても、耐酸化性の改善に著しく有効である。複合処理を施した試片の耐酸化性は、いずれか一方の処理のみを施した場合およびInconel 713Cと比較しても同等以上に優れている。中でも低酸素分圧下熱処理を施した後に拡散浸透処理を行う複合処理では、Al拡散浸透の際の試片角部における割れ発生もかなり改善される。

終わりに、本研究の一部は日本鉄鋼協会特定基礎研究会の研究費により行われたものであり、記して謝意を表す。また、実験に協力していただいた後藤守康(現: 横浜国大大学院)、関根志夫(現: キリンビール)の各氏に感謝する。

文 献

- 1) 例えば橋本健紀、土肥春夫、笠原和男、辻本得蔵、鈴木朝夫: 日本金属学会誌, **54** (1990), p. 539
- 2) 出川 通、鎌田勤也: 日本金属学会シンポジウム予稿(1988年9月), p. 20
- 3) 杉本春彦、筒山 憲、福業輝彦、時実正治: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 628
- 4) 笠原和男、橋本健紀、土肥春夫、辻本得蔵: 日本金属学会講演概要(1987年10月), p. 313
- 5) 鶴見浩一、日野春樹、森岡順三、西山幸夫: 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告, **29** (1988), p. 77
- 6) H. MARUCHI, T. ASAI and Y. NAKAYAMA: Scr. Metall., **23** (1989), p. 685
- 7) 小林郁夫、吉原美知子、田中良平: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 251
- 8) E. KOBAYASHI, M. YOSHIMURA and R. TANAKA: High Temperature Technology, **8** (1990), p. 179
- 9) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: J. Iron Steel Inst., **160** (1948), p. 261
- 10) 笠原和男、橋本健紀、土肥春夫、辻本得蔵: 日本金属学会誌, **53** (1989), p. 58
- 11) 志田善明、穴田博之: 日本金属学会講演概要(1990年4月), p. 413
- 12) R. K. WILDE: Corros. Sci., **17** (1977), p. 87
- 13) I. G. CROUCH and J. C. SCULLY: Oxid. Met., **15** (1981), p. 101
- 14) 馬越佑吉、阪上隆夫、山根壽巳、青山敦司、山口正治: 日本金属学会講演概要(1988年3月), p. 236
- 15) Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, Data Book 1, ed. by JCPDS International Center for Diffraction Data (1978)
- 16) 辻本得蔵: 軽金属, **36** (1986), p. 162
- 17) 浅井達也、新谷智彦、間河 博、中山 豊: 日本金属学会講演概要(1988年11月), p. 502



