微量のハロゲン化物蒸気を含む酸素中での TiAl の高温酸化特性*

岡本 怜也**, 福本 倫久***, 原 基***

** 秋田大学 工学資源学部 材料工学科
(現在: 住友電装株式会社)

*** 秋田大学 工学資源学部 材料工学科

High-Temperature Oxidation Characteristics of TiAl in Oxygen Containing Trace Amounts of Halide Vapor*

Ryoya Okamoto**, Michihisa Fukumoto*** and Motoi Hara***

** Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University
(present affiliation: Sumitomo Wiring Systems, Ltd.)

*** Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University

The high-temperature oxidation behavior of intermetallic compound TiAl was investigated in oxygen containing trace amounts of halide vapor as NaCl, NaBr or NaF at 1323 K. Mass gain due to oxidation for the TiAl specimen was large in pure oxygen without any halide vapors. In this case, a thick scale consisting mostly of TiO_2 was formed on the specimen. In the oxygen containing trace amounts of halide vapor, on the contrary, a small mass gain was observed, not depending on the kind of halide. The result corresponded to the formation of a thin scale consisting of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Consequently, it was found that a protective alumina scale was preferentially formed on the TiAl in the oxygen containing trace amounts of halide vapor, leading to an improvement in the oxidation resistance of the TiAl in this atmosphere. The reason for the preferential formation of alumina scale was discussed from the standpoint of thermodynamics. A model for the alumina scale formation was proposed that it was caused by a repetition of the halogenating of aluminum at the scale/substrate interface and the oxidation of the aluminum halide in the scale.

Key words : high-temperature, oxidation, TiAl, halide vapor, alumina, scale, halogenating-oxidation

1. 緒 言

TiAl 金属間化合物は、高温での比強度が高く、また密度は 3.8 g/cm^3 であるため、Ni 基超合金に比較し軽量化が図られる。このため、新しい軽量耐熱構造材料として注目されている。しかし、TiAl の実用化を想定した場合、高温域での耐酸化性の不足が問題となるため、現在各研究機関において TiAl の耐酸化性向上を目的とした研究が精力的に行われている。

TiAl に第三元素を添加することで TiAl の耐酸化性が改善されることが報告されている^{1)~6)}。しかし、第三元素の添加は TiAl の軽量という特徴をなくし、また常温域での延性の低下を招く場合がある。TiAl の特性を損なうことなく耐酸化性を向上させるために表面処理による耐酸化性改善の研究も行われている^{7)~9)}。

著者らは、純 Ti および Ti 合金の高温酸化に及ぼす雰囲気中の塩化物蒸気の影響を研究しており、純 Ti および Ti-6Al-4V 合金については微量 NaCl 蒸気を含むと酸化増量が著しく増大する^{10), 11)} のに対し、TiAl においては Al_2O_3 皮膜が形成されて著しく耐酸化性が向上することを明らかにした¹²⁾。また、微量の NaCl 蒸気を含む酸素中で予備酸化した TiAl はその後の純酸素中においても高い耐酸化性を示すことを報告した¹³⁾。

本研究では、塩化物以外のハロゲン化物である臭化物、フッ化物蒸気を含む酸素中でも塩化物蒸気を含む酸素中と同様に TiAl の耐酸化性を向上させる効果があることを明らかにするとともに、その機構を検討した。

2. 実験方法

本実験に用いた供試材は、純度 99.8 mass% 以上のスポンジチタンと純度 99.8 mass% 以上のアルミニウムのインゴットを原料としてアーク溶解により作製した Ti と Al が等モル組成の TiAl 金属間化合物である。

アーク溶解炉にて作製した棒状試料を、厚さ約 1 mm に切断後、アルゴン雰囲気下で 1373 K、86.4 ks 加熱の均質化焼きなまし処理を行った。試料表面はエメリー紙 1500 番まで研磨し、その後脱脂して実験に用いた。試料は X 線回折 (XRD) により TiAl 単相であることを確認した。

各ハロゲン化物蒸気を含む酸素中の酸化実験は Fig. 1 に示す 2 段式電気炉を用いて行った。この電気炉の 2 箇所の均熱部にそれぞれハロゲン化物と TiAl 試料を設置して、ハロゲン化物を設置した側から酸素ガスを流し、ハロゲン化物蒸気を含む酸素雰囲気とし、試料を酸化した。試料設置側の温度は酸化温度である 1323 K とし、ハロゲン化物設置側の温度は酸素中のハロゲン化物蒸気濃度が 32 vol. ppm になる平衡蒸気圧を与える温度に設定した。酸化試験中、反応管 (内径 30 mm) 内に流す室温での酸素ガスの流量は $1.2 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。酸化増量曲線の測定は酸化時間ごとに試料を変えるパッチ法で行

* 第 135 回 日本金属学会秋期大会 (秋田, 2004 年) で発表

, * 〒010-8502 秋田市手形学園町 1 番 1 号 (1-1, Tegata Gakuen-machi, Akita, 010-8502 Japan)

Fig. 1 Schematic representation of the experimental apparatus.

った。

試験後の試料に生成したスケールは、走査型電子顕微鏡 (SEM) により断面観察し、一部は電子線マイクロアナライザー (EPMA) および XRD により分析した。XRD における X 線源には Cu K α 線を用いた。

3. 実験結果

3.1 微量ハロゲン化物蒸気を含む酸素中での酸化挙動

Fig. 2 に、1323 K での純酸素中および 32 vol.ppm の NaCl, NaBr および NaF 蒸気を含む酸素中における TiAl の酸化増量曲線を示す。微量 NaBr および NaF 蒸気を含む酸素中では、微量 NaCl 蒸気を含む酸素中と同様に酸化増量が著しく抑えられている。したがって、NaBr および NaF 蒸気を含む酸素中においても NaCl 蒸気を含む酸素中と同様に酸化が抑制されることがわかった。

3.2 生成した酸化物の形態と組成

Fig. 3 に、86.4 ks 酸化後の試料断面の反射電子線像を示す。酸化増量曲線と対応し、純酸素中で酸化した試料は厚さ約 100 μm の厚いスケールを生成しているが、各ハロゲン化物蒸気を含む酸素中で酸化した試料は厚さ数 μm の薄いスケールを生成していた。

Fig. 4 に、Fig. 3 に示した各試料断面の反射電子線像に対応する Ti, Al および酸素の特性 X 線像を示す。純酸素中で酸化した試料ではスケールは内層、外層の 2 層により構成されており、スケール外層は灰色に見える相と黒く見える相により構成されている。特性 X 線像および XRD の結果から、灰色の相はルチル TiO_2 、黒い相は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが確認された。スケール内層はやや多孔質の形態を呈しており、特性 X 線像から微細な Ti 酸化物と Al 酸化物が混合したものであることがわかった。

一方、各ハロゲン化物蒸気を含む酸素中で酸化した試料では、Al 酸化物のスケールが形成されたことが特性 X 線像よりわかる。これら Al 酸化物は XRD 分析より、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることがわかった。スケール直下の下地金属中には、特性 X 線像より Al 欠乏層が形成されていることが確認できる。XRD 分析より、この Al の欠乏層は Ti_3Al 相であることがわかった。この相の形成は、Al 主体のスケールが生成したことに起因するものと考えられる。このように、ハロゲン化物蒸気を含む酸素中で酸化した試料では、生成したスケールの構成物、スケール直

Fig. 2 Mass gain vs. time curves of TiAl specimens at 1323 K in pure O_2 , and O_2 containing 32 vol.ppm NaCl, NaBr and NaF vapors. Fig. 3 Cross-sectional micrographs of scales formed on the specimens after oxidation at 1323 K for 86.4 ks in pure O_2 , and O_2 containing 32 vol.ppm NaCl, NaBr and NaF vapors.

下に生成した Al 欠乏層の構成物は、ハロゲン化物の種類によらず同じものとなるが、スケールの形態はハロゲン化物の違いによりわずかに異なる。すなわち、NaCl 蒸気および NaF 蒸気を含む酸素中では、スケールは波状になっており、スケールと下地金属の間に空隙が認められる。とくに、NaCl 蒸気を含む酸素中では、スケールは波状に大きく変形しており、空隙も大きくなっている。これに対し、NaBr を含む酸素中では、スケールが平坦になっており、スケールと下地金属の間に空隙は認められない。また、ハロゲン化物の違いは、内部生成物の有無にも影響を及ぼしている。NaCl 蒸気を含む酸素中では、下地金属の粒界に沿って生成したと思われる内部生成物が観察されるが、他のハロゲン化物蒸気を含む酸素中では内部生成物は認められない。NaCl 蒸気を含む酸素中で生成した内部生成物は、Fig. 4 に示す特性 X 線像より Al_2O_3 と推察される。

以上より, NaBr および NaF 蒸気を含む酸素中では, NaCl 蒸気を含む酸素中と同様に, TiAl 表面に Al_2O_3 を主体とする酸化皮膜が形成されることがわかった. この酸化皮膜が酸化反応の進行を抑えるために酸化増量が小さくなったものと考えられる.

4. 考 察

本実験により, TiAl を微量のハロゲン化物蒸気を含む酸素中で酸化すると Al_2O_3 を主体とする酸化皮膜が形成されることがわかった. 一方, これまで報告されてきた TiAl 上への Al_2O_3 を主体とする酸化皮膜の生成は, Ti/TiO₂ 平衡酸素分圧以下の極めて低い酸素分圧下での酸化に限られている^{[4], [15]}. 本実験では, 微量のハロゲン化物蒸気を含む場合には酸素分圧が非常に高い雰囲気であっても Al_2O_3 皮膜が形成されることがわかった. 本章ではこのような雰囲気での高温酸化により Al_2O_3 が優先的に生成する機構を考察する.

4.1 微量 NaCl および NaBr 蒸気を含む酸素中での Al_2O_3 皮膜の生成機構

Fig. 5 (A) および (B) に, 微量の NaCl および NaBr 蒸気を含む酸素中で Al_2O_3 皮膜が生成する機構を示す. また Table 1 に, この系で起こると考えられる各種化学平衡反応式と熱力学的データ^[16] より計算されたこれら化学平衡反応の 1300 K における標準ギブス自由エネルギー変化 $\Delta G^0_{1300\text{ K}}$ および平衡定数の対数 $\log K_{1300\text{ K}}$ を示す. この表に示す化学平衡反応の進行の有無から, Fig. 5 の (a) ~ (d) の順に反応が進行し Al_2O_3 皮膜が生成すると考えられる. Fig. 5 の (a) ~ (d) に従って, 両雰囲気下で Al_2O_3 皮膜が生成するまでの反応の進行を述べる.

Table 1 の式 (1) および (11) の平衡反応における $\Delta G^0_{1300\text{ K}}$ は正に大きな値となるため, 雰囲気中の NaCl および NaBr 蒸気は O_2 ガスと反応しにくく, 雰囲気中における Cl_2 および Br_2 分圧はきわめて低いと推察される. 式 (4) および (5) の平衡反応における $\Delta G^0_{1300\text{ K}}$ は正に大きな値となるため, 雰囲気中の NaCl 蒸気は TiAl を構成する Ti および Al とは直接反応しにくいことが推定される. 式 (13) の平衡反応における $\Delta G^0_{1300\text{ K}}$ も正に大きな値になるため, NaBr

Fig. 4 Cross-sectional micrographs of scales formed on the specimens after oxidation at 1323 K for 86.4 ks in pure O_2 , and O_2 containing 32 vol. ppm NaCl, NaBr and NaF vapors, and characteristic X-ray images of Ti, Al and O corresponding to the cross-sectional micrograph.

Fig. 5 Schematic representation of mechanism for formation of oxide film consisting mainly of Al_2O_3 for TiAl specimen in O_2 containing trace amounts of NaCl (A) and NaBr vapor (B).

Table 1 Equilibrium reactions presumed for TiAl in O₂ containing 32 vol. ppm NaCl and NaBr, standard Gibbs energy changes, $\Delta G^0_{1300\text{ K}}$, and logarithms of equilibrium constant, of their reactions at 1300 K.

Equation No.	Equilibrium equation	$\Delta G^0_{1300\text{ K}}$ [kJ · mol ⁻¹]	log $K_{1300\text{ K}}$
(1)	2NaCl (g) + 1/2O ₂ (g) = Cl ₂ (g) + Na ₂ O (s)	261.718	-10.52
(2)	Ti (s) + O ₂ (g) = TiO ₂ (s)	-709.392	28.52
(3)	2Al (l) + 3/2O ₂ (g) = Al ₂ O ₃ (s)	-1262.044	50.74
(4)	Ti (s) + 2NaCl (g) = TiCl ₂ (g) + 2Na (s)	216.839	-8.72
(5)	Al (l) + 3NaCl (g) = AlCl ₃ (g) + 3Na (s)	209.135	-8.41
(6)	TiO ₂ (s) + 2NaCl (g) + 1/2O ₂ (g) = Na ₂ TiO ₃ (s) + Cl ₂ (g)	81.528	-3.28
(7)	Al ₂ O ₃ (s) + 2NaCl (g) + 1/2O ₂ (g) = 2NaAlO ₂ (s) + Cl ₂ (g)	76.004	-3.06
(8)	Ti (s) + Cl ₂ (g) = TiCl ₂ (g)	-310.264	12.47
(9)	Al (l) + 3/2Cl ₂ (g) = AlCl ₃ (g)	-514.069	20.67
(10)	2AlCl ₃ (g) + 3/2O ₂ (g) = Al ₂ O ₃ (s) + 3Cl ₂ (g)	-233.906	9.40
(11)	2NaBr (g) + 1/2O ₂ (g) = Br ₂ (g) + Na ₂ O (s)	217.918	-8.76
(12)	Ti (s) + 2NaBr (g) = TiBr ₂ (g) + 2Na (s)	-709.392	28.52
(13)	Al (l) + 3NaBr (g) = AlBr ₃ (g) + 3Na (s)	286.156	-10.78
(14)	TiO ₂ (s) + 2NaBr (g) + 1/2O ₂ (g) = Na ₂ TiO ₃ (s) + Br ₂ (g)	37.728	-1.52
(15)	Al ₂ O ₃ (s) + 2NaBr (g) + 1/2O ₂ (g) = 2NaAlO ₂ (s) + Br ₂ (g)	32.224	-1.30
(16)	Ti (s) + Br ₂ (g) = TiBr ₂ (g)	-248.872	10.01
(17)	Al (l) + 3/2Br ₂ (g) = AlBr ₃ (g)	-389.348	15.65
(18)	2AlBr ₃ (g) + 3/2O ₂ (g) = Al ₂ O ₃ (s) + 3Br ₂ (g)	-483.348	19.43

蒸気は TiAl 中における Al と反応しにくいと考えられる。しかし、式(12)の平衡反応における $\Delta G^0_{1300\text{ K}}$ は負の値になるため、NaBr 蒸気は TiAl 中の Ti と反応し TiBr₂ を生成し得るが、NaBr 蒸気濃度は 32 vol. ppm と低いため、TiBr₂ の生成速度は小さいと推察される。一方、式(2)および(3)に示す Ti と Al の酸化反応における $\Delta G^0_{1300\text{ K}}$ は負の値となるため、両雰囲気中とも酸化の初期過程では TiO₂ と Al₂O₃ から成る酸化皮膜が形成される (Fig. 5(a))。

生成した Al₂O₃ および TiO₂ は、式(6)、(7)および式(14)、(15)に示すように、雰囲気中の NaCl および NaBr ガス、さらに酸素ガスと反応して Cl₂ および Br₂ ガスを生成することが考えられる (Fig. 5(b))。これらの反応

における $\Delta G^0_{1300\text{ K}}$ は正の値となるため、生成する Cl₂ および Br₂ の分圧は小さいことが推察される。

生成した Cl₂ および Br₂ ガスは皮膜内を内方に拡散し、皮膜/下地金属界面に達すると式(8)、(9)および式(16)、(17)により反応して AlCl₃、TiCl₂ および AlBr₃、TiBr₂ を生成し得る。しかし、次節で述べるように、Al は Ti に比べ小さい Cl₂ 分圧あるいは Br₂ 分圧下で塩化反応あるいは臭化反応が起こるために、Ti に対し Al の塩化反応、臭化反応が優先的に起こると推察される (Fig. 5(c))。

生成した AlCl₃ および AlBr₃ ガスは皮膜内を外方へ拡散し、皮膜内を内方に拡散してきた O₂ ガスと式(10)および(18)により反応して Al₂O₃ と Cl₂ および Br₂ ガスを生成する。生成した Cl₂ および Br₂ ガスは皮膜内を内方に拡散して皮膜/金属界面に達すると、式(9)および(17)により下地 TiAl と反応して再び AlCl₃ および AlBr₃ を生成する (Fig. 5(d))。皮膜/下地金属界面での AlCl₃ および AlBr₃ の生成反応と、生成した AlCl₃ および AlBr₃ の酸化反応による Al₂O₃ の生成反応の繰返しにより両雰囲気中で Al₂O₃ スケール

が生成すると考えられる。

上記の反応段階(c)、(d)を平衡論的に説明するために、Fig. 6(a)および(b)に、1300 Kにおける Al·O·Cl 系および Al·O·Br 系平衡状態図を示す。図中の直線における数字は Table 1 に示した平衡反応の番号に対応する。Fig. 5における反応段階(c)では、生成した Cl₂ および Br₂ が皮膜/下地金属界面において下地金属の Al と反応して AlCl₃ および AlBr₃ を生成する。このことは Fig. 6 より説明される。すなわち Fig. 6 は、Al·O·Cl 系では酸素分圧が約 10⁻²⁸ Pa 以下、塩素分圧が約 10⁻⁸ Pa 以上で AlCl₃ が安定に生成し、Al·O·Br 系では酸素分圧が約 10⁻²⁸ Pa 以下、臭素分圧が約 10⁻⁶ Pa 以上で AlBr₃ が安定に生成することを示している (Fig. 6: 印)。皮膜/下地金属界面

Fig. 6 Phase stability diagrams for the Al·O·Cl (a), Al·O·Br (b) and Al·O·F (c) systems at 1300 K. The numbers attached to the lines shown in the diagrams (a) and (b) correspond to the equation numbers shown in Table 1, while those shown in the diagram (c) correspond to the equation numbers shown in Table 2.

Table 2 Equilibrium reactions presumed for TiAl in O₂ containing 32 vol. ppm NaF, standard Gibbs energy changes, $\Delta G^0_{1300\text{K}}$, and logarithms of equilibrium constant, $\log K_{1300\text{K}}$ of their reactions at 1300 K.

Equation No.	Equilibrium equation	$\Delta G^0_{1300\text{K}}$ [kJ · mol ⁻¹]	$\log K_{1300\text{K}}$
(1)	2NaF (g) + 1/2O ₂ (g) = F ₂ (g) + Na ₂ O (s)	254.238	-10.21
(2)	Ti (s) + O ₂ (g) = TiO ₂ (s)	-709.392	28.52
(3)	2Al (l) + 3/2O ₂ (g) = Al ₂ O ₃ (s)	-1262.044	50.74
(4)	Ti (s) + 2NaF (g) = TiF ₂ (g) + 2Na (s)	-17.739	1.64
(5)	Al (l) + 3NaF (g) = AlF ₃ (g) + 3Na (s)	-83.800	3.37
(6)	TiO ₂ (s) + 2NaF (g) + 1/2O ₂ (g) = Na ₂ TiO ₃ (s) + F ₂ (g)	294.466	-11.83
(7)	Al ₂ O ₃ (s) + 2NaF (g) + 1/2O ₂ (g) = 2NaAlO ₂ (s) + F ₂ (g)	288.982	-11.61
(8)	Ti (s) + F ₂ (g) = TiF ₂ (g)	-712.813	28.64
(9)	Al (l) + 3/2F ₂ (g) = AlF ₃ (g)	-1126.501	45.26
(10)	TiF ₄ (g) + O ₂ (g) = TiO ₂ (s) + 2F ₂ (g)	3.421	-0.16
(11)	2AlF ₃ (g) + 3/2O ₂ (g) = Al ₂ O ₃ (s) + 3F ₂ (g)	990.958	-39.82

では酸素分圧が低いことが推定される．また，Fig. 5 (b) の式 (I) に示す反応が進行する場合，皮膜/下地金属界面においては酸素分圧に比べ塩素分圧，臭素分圧が高くなることが推察される．したがって，AlCl₃ および AlBr₃ が安定に生成するものと考えられる．生成した AlCl₃，AlBr₃ がスケール中を外方拡散すると，皮膜中の酸素分圧の上昇により Al₂O₃ の安定領域に入り，AlCl₃，AlBr₃ はそれぞれ Table 1 の式 (10) および (18) の酸化反応 (Fig. 5 (d)，式 (III)) により Al₂O₃ となる (Fig. 6: × 印)．スケール中を外方拡散する過程で酸素分圧が上昇するのは，皮膜外側の雰囲気中の酸素分圧が 1.0×10^5 Pa と高く，また生成するスケールには酸素ガスの拡散パスとなる格子欠陥が含まれるからである．Fig. 6 においては，印から × 印への矢印を水平ではなく，右上がりに描いた．これは，Table 1 の式 (6)，(7) および式 (14)，(15) の Cl₂ および Br₂ の生成反応 (Fig. 5 (b)，式 (I)) が皮膜/下地金属界面よりも外側の皮膜中で起こり，皮膜/下地金属界面では式 (9) および (17) の反応により Cl₂ および Br₂ の消費が起こるために，皮膜中の塩素および臭素分圧も酸素分圧と同様に皮膜/下地金属界面から外側に向けて上昇すると考えられるからである．しかし，式 (6)，(7) および式 (14)，(15) の反応における Cl₂ および Br₂ の生成量は，この反応に関与する NaCl および NaBr 濃度が低いことに起因して少ないことが推定される．これより，皮膜/下地金属界面からの塩素および臭素分圧の上昇は酸素分圧の上昇に比べると小さくなり，したがって，Fig. 6 中の印から × 印への矢印の傾きは小さくなると考えられる．

以上のように NaCl および NaBr 蒸気を含む酸素中においては，皮膜/下地金属界面での Al のハロゲン化反応と Al ハロゲン化物の酸化反応が繰り返されることにより Al₂O₃ スケールが生成すると考えられる．

4.2 微量 NaF 蒸気を含む酸素中での Al₂O₃ 皮膜の生成機構

Table 2 に，微量の NaF 蒸気を含む酸素中において TiAl 上で起こると考えられる各種化学平衡反応式とこれ

Fig. 7 Schematic representation of mechanism for formation of oxide film consisting mainly of Al₂O₃ for TiAl specimen in O₂ containing trace amounts of NaF vapor.

ら化学平衡反応の 1300 K における標準ギブス自由エネルギー変化 $\Delta G^0_{1300\text{K}}$ および平衡定数の対数 $\log K_{1300\text{K}}$ を示す．Table 2，式 (5) に示すように，NaF は NaCl，NaBr と異なり，TiAl 中の Al との反応における $\Delta G^0_{1300\text{K}}$ は負に大きな値となる．このため，NaF と Al の直接的な反応により AlF₃ が生成し得ると考えられる．したがって，微量 NaF 蒸気を含む酸素中での Al₂O₃ 皮膜の生成機構は，前節で述べた微量の NaCl および NaBr 蒸気を含む酸素中での機構とともに Fig. 7 に示す機構が考えられる．

Table 2，式 (1) の平衡反応における $\Delta G^0_{1300\text{K}}$ は正に大きな値になるため，雰囲気中の O₂ と NaF の反応により生じる F₂ 分圧はきわめて低い．このため，TiAl の F₂ によるフッ化反応は起こらないと考えられ，式 (2)，(3) より TiAl 中の Ti と Al は酸素と反応して Al₂O₃ および TiO₂ から成る酸化皮膜が生成する．式 (4)，(5) の平衡反応における $\Delta G^0_{1300\text{K}}$ は負の値になるために，NaF ガスが初期酸化皮膜中を内方に拡散し，下地 TiAl に達すると，TiAl 中の Ti および Al と直接反応し，TiF₂ および AlF₃ ガスを生成すると考えられる．生成した TiF₂ および AlF₃ ガスは皮膜中を外方に拡散する過程で，式 (10) および (11) に従い，雰囲気から皮膜中を内方に拡散する O₂ ガスと反応して TiO₂，Al₂O₃ および F₂ ガスを生成する．生成した F₂ ガスは，酸化皮膜/下地金属界面に拡散し，下地 TiAl と反応して式 (8) および (9) に従って TiF₂ および AlF₃ ガスを生成する．しかし，次節で述べるように，Al は Ti に比べ小さい F₂ 分圧でフッ化反応が起こるために，Ti に対し Al のフッ化反応が優先的に起こると推察される (Fig. 7 (b)，式 (III))．式 (11) に示した AlF₃ ガスの酸化反応による Al₂O₃ の生成反応は， $\Delta G^0_{1300\text{K}}$ が正に大きな値になるため，進行しにくい反応と考えられる．この平衡反応は，Fig. 6 (c) の Al-O-F 系平衡状態図上において (11) の直線を与え，AlF₃ と Al₂O₃ の相境界を表す．この

境界は、Fig. 6(a) および (b) に示される $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{AlBr}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ の境界と比べると、ハロゲンガス分圧のより低い領域にあり、 Al_2O_3 の安定域が F_2 分圧のより低い領域に限定されることを表している。すなわち、式(11)の反応は F_2 分圧が低い条件で起こることが推察される。

式(11)より生成した F_2 ガスは皮膜中を内方に拡散して下地 TiAl 中の Al と再び反応して AlF_3 を生成する。式(9)と式(11)の反応の繰返しにより最終的に Al_2O_3 スケールが生成すると考えられる。

(b) 段階における皮膜/金属界面での F_2 と TiAl 中の Al との反応による AlF_3 ガスの生成と AlF_3 ガスの皮膜中の外方拡散に伴う Al_2O_3 生成は、Fig. 6(c) に示す Al-O-F 系平衡状態図より説明することができる。すなわち、酸素分圧の低い皮膜/金属界面では F_2 と TiAl 中の Al の反応が進行し、 AlF_3 が安定となる (Fig. 6(c): 印)。しかし生成した AlF_3 ガスは皮膜中を外方に拡散し、外方拡散する過程で酸素分圧が上昇するために式(11)の反応が進行し Al_2O_3 が安定物質となる (Fig. 6(c): × 印)。このように、NaF を含む酸素中での AlF_3 ガスから Al_2O_3 が生成する機構は、NaCl および NaBr を含む酸素中での AlCl_3 および AlBr_3 ガスから Al_2O_3 が生成する機構 (Fig. 5(d)) と同じである。

4.3 ハロゲン化 Al の優先生成

前項では Al_2O_3 が生成するためには、皮膜/下地金属界面で AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlF_3 などのハロゲン化 Al の生成が不可欠であることを説明した。しかし、Al のハロゲン化反応と同時に Ti のハロゲン化反応も同時に起こり得る。本節では Al のハロゲン化反応が優先的に起こる理由を考察する。

Fig. 8(a), (b) および (c) に、Al ならびに Ti の塩化反応、臭化反応およびフッ化反応が平衡になるときの塩素圧、臭素圧およびフッ素圧を温度に対してそれぞれ示す。この図により実験温度である 1323 K では各ハロゲン化反応とも Ti のハロゲン化反応に比べ Al のハロゲン化反応の平衡ハロゲン圧が低いことがわかる。スケール中において Cl_2 、 Br_2 および F_2 などのハロゲンガスが下地金属界面に拡散するが、この界面におけるこれらのガスの分圧は低いと考えられる。この場合、各種ハロゲン化反応とも Al のハロゲン化反応における平衡ハロゲン圧が Ti のそれに比べ小さいため、Ti のハロゲン化反応が起こる前に Al のハロゲン化反応が起こると考えられる。すなわち、Al ハロゲン化物ガスが優先的に生成する。Al ハロゲン化物ガスが生成すると、前節で述べたように、これらのガスが皮膜中を外方拡散する過程で酸化され、 Al_2O_3 が形成される。

4.4 ハロゲン化物の違いによるスケール形態の違い

4.2 節で述べたように、NaCl 蒸気および NaF 蒸気を含む酸素中では、TiAl 上に生成するスケールは波状になっており、スケールと下地金属の間に空隙が認められた。とくに、NaCl 蒸気を含む酸素中では、スケールは波状に大きく変形していた。これに対し、NaBr を含む酸素中では、スケールが平坦になっていた。このようなハロゲン化物の種類によるスケール形態の違いは、以下の理

Fig. 8 Temperature dependence of halogen gas pressures for equilibrium reaction of aluminum or titanium with chlorine (a), bromine (b) and fluorine (c).

由によるものと考えられる。4.1 および 4.2 節で述べたように、ハロゲン化物蒸気を含む酸素中で TiAl 上に Al_2O_3 を主体とするスケールが生成するのは、スケール/下地金属界面での Al のハロゲン化反応とスケール中で起こる Al ハロゲン化物の酸化反応が繰り返されることによると考えられる。このうち、スケール中で起こる Al ハロゲン化物の酸化反応 (Table 1, 式(10), (18) および Table 2, 式(11)) は、スケール/下地金属界面で生成した Al ハロゲン化物ガスがスケールの粒界等の欠陥を通過して外方に拡散し、同様に内方に拡散する酸素ガスと会うことにより進行する。この場合、両ガスが出会う所では新しい Al_2O_3 酸化物が生成する。このようなスケール中での新しい酸化物の生成は、スケール中に圧縮応力を発生させ、それが大きいときにはスケールの寸法変化をもたらす¹⁷⁾、スケールを波状に変形させることが考えられる。したがって、スケールが波状に大きく変形していた NaCl 蒸気を含む酸素中ではスケール中に発生する圧縮応力が大きく、逆にスケールが平坦な NaBr 蒸気を含む酸素中ではこれが小さいことが推測される。スケール中に発生する圧縮応力は、新しく生成する酸化物の量が多いほど大きくなるため、NaCl 蒸気を含む酸素中では Table 1, 式(10)の反応速度が大きく、NaBr 蒸気を含む酸素中では式(18)の反応速度が小さいことが推察される。以上のことから、ハロゲン化物の違いによるスケール形態の違いは、スケール中で起こる Al ハロゲン化物の

酸化反応の速度の違いに起因していると考えられる。

また、ハロゲン化物の違いは、下地金属中における内部酸化物の生成にも影響を及ぼした。すなわち、NaCl 蒸気を含む酸素中では Al_2O_3 から成る内部酸化物が観察されたが、他のハロゲン化物蒸気を含む酸素中では認められなかった。このような NaCl 蒸気を含む酸素中での内部 Al_2O_3 の生成は、以下の機構によると考えられる。Table 1, 式 (10) によりスケール中に生成した塩素ガスはスケール/下地金属界面に拡散して下地金属の Al を塩化するが、その一部は下地合金の粒界に拡散することが考えられる。拡散した塩素は Al と反応して AlCl_3 を生成するが、ただちに式 (10) により Al_2O_3 になると考えられる。このような機構では、内部 Al_2O_3 の生成は、スケール/下地金属界面におけるハロゲンガス分圧ならびに酸素分圧に依存すると考えられる。すなわち、NaCl 蒸気を含む酸素中では、スケール/下地金属界面での塩素分圧ならびに酸素分圧が高いために、両ガスが下地金属内部に拡散し、式 (9) さらには式 (10) によって Al_2O_3 を生成すると考えられる。NaCl 蒸気を含む酸素中で塩素分圧が高いのは、既に述べたように、スケール中で起こる式 (10) の反応速度が大きいことによる。また、NaCl 蒸気を含む酸素中で酸素分圧が高いのは、波状に変形したスケールではボイド、クラックが含まれ、これによってスケール中を内方拡散する酸素量が多くなることによると考えられる。

5. 結 言

微量の NaBr および NaF 蒸気を含む酸素中での TiAl 金属間化合物の高温酸化挙動を、微量の NaCl 蒸気を含む酸素中の挙動と比較しながら調べた。得られた結果をまとめると以下ようになる。

(1) 微量の NaBr および NaF 蒸気を含む酸素中で TiAl 金属間化合物を酸化すると、微量の NaCl 蒸気を含む酸素中と同様に、きわめて小さい酸化増量が観察された。

(2) 微量の NaBr および NaF 蒸気を含む酸素中で酸化した後の TiAl 上には、微量の NaCl 蒸気を含む酸素中と同様に、 Al_2O_3 から成る薄い酸化皮膜が生成した。

(3) Al_2O_3 皮膜の生成機構が熱力学的観点から検討され、合金構成元素うち Al のハロゲン化反応が優先的に起こり、生成した Al ハロゲン化物蒸気が酸化されることにより Al_2O_3 皮膜が生成するという機構が提案された。

参 考 文 献

- 1) M. Yoshihara, N. Imamura, E. Kobayashi, K. Miura, Y. Mishima, T. Suzuki and R. Tanaka, *J. Japan Inst. Metals*, 57, 574 (1993).
- 2) Y. Shida and H. Anada, *J. Japan Inst. Metals*, 58, 754 (1994).
- 3) H. Anada and Y. Shida, *J. Japan Inst. Metals*, 58, 746 (1994).
- 4) H. Anada and Y. Shida, *J. Japan Inst. Metals*, 58, 1036 (1994).
- 5) S. Taniguchi, *Mater. Corros.*, 48, 1 (1997).
- 6) S. Taniguchi, H. Juso and T. Shibata, *Mater. Trans. JIM*, 37, 245 (1996).
- 7) H. Kawamura, K. Nishino and T. Saito, *J. Japan Inst. Metals*, 63, 1584 (1999).
- 8) T. Yoshioka and T. Narita, *Zairyo-to-Kankyo*, 45, 712 (1996).
- 9) M. Yoshihara and S. Taniguchi, *Zairyo-to-Kankyo*, 54, 440 (2005).
- 10) M. Inoue, M. Hara, T. Nakagawa and Y. Shinata, *J. Japan Inst. Metals*, 61, 511 (1997).
- 11) M. Hara, M. Inoue and T. Nakagawa, *J. Japan Inst. Metals*, 62, 691 (1998).
- 12) M. Hara and K. Kitagawa, *Oxid. Met.*, 52, 77 (1999).
- 13) M. Hara, K. Sankawa and Y. Kitagawa, *J. Japan Inst. Metals*, 64, 1196 (2000).
- 14) E. Kobayashi, M. Yoshihara and R. Tanaka, *J. Japan Inst. Metals*, 53, 251 (1989).
- 15) S. Taniguchi, T. Shibata and S. Sakon, *Zairyo-to-Kankyo*, 41, 453 (1992).
- 16) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, (1989).
- 17) S. Taniguchi and T. Shibata, *Trans. Japan Inst. Metals*, 29, 658 (1988).

(Manuscript received January 6, 2006;
in final form April 6, 2006)

要 旨

NaCl, NaBr および NaF といったハロゲン化物蒸気を微量含む 1323 K の酸素中での TiAl 金属間化合物の高温酸化挙動を調べた。ハロゲン化物蒸気を含まない純酸素中では、TiAl 試料の酸化増量は大きかった。この場合、TiAl 上には TiO_2 を多く含む厚いスケールが生成した。これに対し、微量のハロゲン化物蒸気を含む酸素中では、ハロゲン化物の種類に依存することなく、小さい酸化増量が認められた。この小さい酸化増量は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ から成る薄いスケールの生成に対応していた。したがって、微量のハロゲン化物蒸気を含む酸素中では、保護的アルミナスケールが優先的に生成し、これにより耐酸化性が高くなることがわかった。微量のハロゲン化物蒸気を含む酸素中でアルミナスケールが優先的に生成する理由を熱力学観点から考察した。スケール/下地界面での Al のハロゲン化とこれにより生じる Al ハロゲン化物の酸化の繰り返しによりアルミナスケールが生成するというモデルが提案された。

キーワード 高温, 酸化, TiAl, ハロゲン化物蒸気, アルミナ, スケール, ハロゲン化・酸化