Ti-Al 系金属間化合物の高温酸化挙動*

梅原 博行**, 外川 靖人**

** 製品科学研究所

High-Temperature Oxidation of Intermetallic Compounds of Ti-Al System*

Hiroyuki Umehara** and Yasuhito Togawa**

** Industrial Products Research Institute

The resistance to oxidation of Ti-Al intermetallic compounds (Ti-34%Al and Ti-37%Al) at high temperature under atmospheric oxygen was investigated by continuous (heating for 108 or 180 ks) and cyclic oxidation (heating and cooling were repeated) tests. Prior to the oxidation tests, the structures of matrices were controlled by heat treatment and/or isothermal forging. Since the delamination between oxide film and matrix developed on cooling, the oxidation rates of Ti-34Al and Ti-37Al under the cyclic oxidation were faster than those of the continuous oxidation. Under the cyclic oxidation, the oxidation resistance of the Ti-37Al was superior to that of Ti-34Al. The grain size of single phase intermetallic compounds (Ti-37Al) becomes smaller by forging, but it resulted in the degradation of oxidation resistance. In the case of Ti-37Al, Ti_3Al phase was produced at the interface of matrix and oxide scales. The outer layer of oxide scale on matrices consisted of TiO_2 , but the inner layer the mixtures of TiO_2 and Al_2O_3 .

Key words: oxidation, high temperature, intermetallic compound, TiAl, Ti_3Al , soaking, isothermal forging

1. 緒 言

金属間化合物 TiAl は、軽量高強度でおよそ 1000 K までは温度の上昇につれて強度が増すという特性を持っているため、次世代の高温構造材料として期待されている。しかし金属間化合物 TiAl の高温における耐酸化性は、Ti に比べれば優れているものの十分であるとはいえず、実用材料として使用されるためにはこの面での改善や酸化挙動の解明が重要な課題となる。このため耐酸化性の改善には、第 3 元素の添加^{1)~3)}あるいはアルミナイジングなどの表面改質の研究^{4),5)}が行われている。また耐酸化性を評価する試験法としては、連続酸化試験や繰り返し酸化試験が行われている。

本研究では、主に金属間化合物の組成と組織の違いによる高温酸化挙動についての知見を得る目的で、各種熱処理を行った 2 種類の組成の金属間化合物 TiAl の連続酸化試験およびサイクル酸化試験などを行い、試験方法

の違いによる酸化速度や酸化形態について検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片

Table 1 に供試材料 Ti-34Al と Ti-37Al の化学組成を示す。これらの材料は真空アーク溶解炉を用いて二重溶解法 (Vacuum Arc Remelting) で溶製した。これらの金属間化合物については組織を変化させる目的で以下の 3 種類の熱処理および加工を行った。

- (1) 1473 K で 86.4 ks 加熱し、均質化熱処理を行う。
- (2) (1) の熱処理後、歪速度 $5 \times 10^{-4}/s$, 加工率 80% の恒温鍛造を 1423 K で行う。

Table 1 Chemical composition of Ti-34Al and Ti-37Al (mass%).

	Ti	Al	C	O	N	H
Ti-34Al	bal.	33.34	0.006	0.048	0.0043	0.0006
Ti-37Al	bal.	36.63	0.006	0.045	0.0039	0.0004

* 第 86 回腐食防食シンポジウムで発表

** 〒305 つくば市東 1-1-4 (1-1-4, Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan)

(3) (2) の恒温鍛造材を 1273 K で 10.8 ks 再結晶熱処理を行う。

以下これらの処理を行った試験片については、それぞれ記号 S, F, R を付けて表すこととする（鍛造したままのものは C とする）。

これらの材料は所定の大きさに切断したものを、1000 番までのエメリー紙で湿式研磨し、アセトンで脱脂洗浄した後、寸法および重量を測定し、酸化試験に供した。

2.2 酸化試験

赤外線加熱炉（真空理工(株)製）を用い、1083 K において 3.6 ks 保持、空冷（昇温：600 s、降温：1500 s）を 1 サイクルとするサイクル酸化試験（30 サイクル）および連続酸化試験（1083 K、108 ks および 180 ks）を行った。

また熱天秤（島津 TGA-41H）を用いて室温から 1273 K まで昇温、降温時の重量変化を測定した。なおこれらの酸化試験は 1.67 ml/s の流動大気中で行った。

2.3 酸化皮膜の解析

各酸化試験により生成した酸化皮膜の組織は試験片をエポキシ樹脂に埋め込み、研磨した後、光学顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。また、マトリックスおよび酸化皮膜中の組成分析にはエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー（EPMA）を使用し、生成酸化物の結晶構造は X 線回折（Cu K α ）で解析

した。初期酸化皮膜表面の深さ方向の組成分析にアルゴンスパッタを併用した X 線光電子分光法（XPS）を用いた。

3. 供試材料の組織

Fig. 1 は供試材料の光学顕微鏡組織である。Ti-Al 二元状態図⁶⁾によれば常温において Ti-34Al は Ti₃Al (α_2) と TiAl (γ) の 2 相混合組織であり、Ti-37Al は TiAl (γ) 単相である。

Ti-34Al の鍛造および均質化熱処理材には結晶粒内に α_2 - γ 固相変態時に積層欠陥が関与し、 α_2 相と γ 相が層状組織になったと考えられる組織⁷⁾が見られる。この組織は恒温鍛造により破壊され、再結晶による細かい等軸組織が形成される。

一方、Ti-37Al では鍛造材では一部層状組織がみられるが、 γ 単相組織であり、均質化熱処理により粗大な結晶粒が見られる。この組織は恒温鍛造により破壊され細かくなり、再結晶熱処理により一部粗大化が起こる。

4. 実験結果

4.1 酸化増量

4.1.1 連続およびサイクル酸化試験

Ti-34Al と Ti 37Al の 2-1 で述べた各種熱処理材（C, S, F, R 材）のサイクル酸化試験（1083 K、30 サイクル）による酸化増量曲線をそれぞれ Figs. 2, 3 に示す。また同酸化温度における 108 ks の連続酸化試験の酸化増量を Table 2 に示す（参考のため 1 サイクルおよび 30 サイクル酸化試験後の酸化増量も示す）。これらの酸化試験では 1083 K に保持されている時間は等しいにもかかわらず、サイクル酸化試験の方が酸化増量はるかに大きくなっている。これはサイクル酸化試験では冷却時に試験片表面に生成した酸化皮膜にクラックが入り、皮膜の大部分が剥離することにより、素地が露出するためである。そのため酸化増量曲線も直線に近いものが多い。

Fig. 2 Mass gain curves of Ti-34Al cyclically oxidized at 1083 K.

Fig. 1 Microstructures of Ti-34Al and Ti-37Al.

Table 2 Mass gain of Ti-34 Al and Ti-37 Al by oxidation test (g/m²).

Specimen	Ti-34 Al				Ti-37 Al			
	C	S	F	R	C	S	F	R
Continuous oxidation (108 ks)	34.9	24.1	11.6	20.3	19.4	19.2	27.1	29.4
	(180 ks)	85.7	55.4	38.0	46.7	46.9	49.4	69.8
Cyclic oxidation (1 cycle)	4.3	3.0	11.8	9.8	5.3	5.3	7.1	6.5
	(30 cycle)	184.3	128.8	241.4	175.9	72.8	81.0	136.9

Fig. 3 Mass gain curves of Ti-37 Al cyclically oxidized at 1083 K.

Fig. 4 Thermogravimetric result of Ti-34 Al (C) (T: Temperature (K), G: Mass gain (mg))

Table 3 Thermogravimetric results of Ti-34 Al and Ti-37 Al.

Specimen		Bending temperature(K)				Mass gain g/m ²
		1	2	3	4	
Ti-34 Al	C	1121	1180	1230	1249	16.4
	S	1114	1173	1230	1252	13.2
	F	1107	1189	1218	1241	19.1
	R	1089	1189	1229	1253	19.6
Ti-37 Al	C	1127	1178	1224	—	9.5
	S	1129	1188	1233	—	11.2
	F	1127	1190	1243	—	8.7
	R	1128	1183	1228	—	12.3

この酸化増量曲線は材料によって異なるが、温度上昇につれてまず 1100 K 付近で酸化速度が急激に増加し、ついで酸化速度が緩やかになり、再び急激に増加するというパターンを繰り返している。この重量が急激に増加する温度および増加が緩やかになる温度と 873 K から 1273 K までの酸化増量を Table 3 に示す。これから分かるように Ti-34Al では酸化速度が急激に変化する点が4つ、Ti-37Al では3つ観測され、酸化増量は全体的に見て Ti-34Al の方が多かった。

4.2 酸化皮膜の構造と組成

4.2.1 初期酸化皮膜

これまで酸化試験に使用した材料とは別に調整した、金属間化合物 TiAl を大気中、873 K で酸化したとき生成する酸化皮膜について XPS により分析した結果を Fig. 5, Fig. 6 に示す。この結果、表面近傍には Al₂O₃ が多く生成しており、チタン酸化物の生成は少ない。また、Ti の酸化状態は Fig. 6 から分かるように表面から内部に行くに従い低級酸化物になっている。なお、表面近傍に SiO₂ が検出されているが、これは酸化試験に

一方、連続酸化試験では高温に保持されている間は皮膜は剝離することなく成長し、皮膜が厚くなるに従い酸化速度が遅くなると考えられる。

4.1.2 熱天秤による酸化試験

熱天秤を用いた酸化増量の測定例を Fig. 4 に示す。昇温および降温の温度プログラムは以下のとおりである。

室温 $\xrightarrow{10\text{ K/min}}$ 873 K (1.8 ks) $\xrightarrow{0.5\text{ K/min}}$
1273 K (1.8 ks) $\xrightarrow{0.5\text{ K/min}}$ 873 K

Fig. 5 Depth profiles of oxide film formed on TiAl oxidized at 873 K.

Fig. 6 XPS spectra of oxide film formed on TiAl oxidized at 873 K.

Fig. 7 Cross section of oxide scale formed on Ti-34Al (S).

使用した石英ボートによる汚染であると考えられる。このように表面に Al_2O_3 主体の酸化物が生成する比較的低温度では TiAl の耐酸化性は優れている⁹⁾。

4.2.2 酸化試験後の酸化皮膜

Fig. 7, Fig. 8 に熱天秤による酸化試験をした後の Ti-34Al (S) および Ti-37Al (S) の酸化皮膜断面の EPMA による二次電子像と線分析 ($\text{Al K}\alpha$ と $\text{Ti K}\alpha$) の結果を示す。これらによると酸化皮膜の最外層は TiO_2 (図の I の部分) であり、皮膜表面の SEM 写真 (Fig. 9) から分かるようにランダムな方位に柱状に成長した比較的大きな結晶である。そのため皮膜中には気孔が存在し、熱衝撃等でクラックが生じやすい構造の皮膜である。その内層は気孔を多く含んだ Al_2O_3 と TiO_2 の混合相 (Al_2O_3 を 45~50% 含む) (III) であり、外層の TiO_2 との境界には主に Al_2O_3 から成る部分 (II) が存在する。

Ti-37Al では母材の酸化皮膜との境界には母材より Ti リッチな層 (IV) が見られる。この部分は分析の結果 Al を約 27 wt% 含む α_2 相 (Ti_3Al) であることが分かった

(結晶構造は X 線回折で確認)。Ti-34Al ではこのような層は見られないが、母材の酸化皮膜近傍は内部の層状組織とは異っており、Al を約 36% 含む γ 相の部分が多くなっている。

サイクル酸化試験によって生成し、剥離した酸化皮膜と皮膜が部分的に剥離した試験片表面の X 線回折を行い、生成酸化物の構造を解析した。Ti-37Al (S) の結果を Fig. 10 に示す。これから分かるように酸化試験で生成した酸化物は Al_2O_3 (Corundum) と TiO_2 (Rutile) である。先に述べた酸化皮膜の Al_2O_3 と TiO_2 の混合層中には複合酸化物 Al_2TiO_5 の存在も予想されるが、X 線回折からは Al_2TiO_5 の存在は認められなかった。

Ti-37Al (C) のサイクル酸化試験で剥離した酸化物中の Al_2O_3 の割合は、EPMA 分析によると 16~17% であった。X 線回折の Al_2O_3 と TiO_2 のピーク強度の比はどの剥離皮膜でも同等であったことから、生成酸化物皮膜の組成は材料の組成や組織にはほとんど依存しないと言える。

また皮膜が部分的に残っている試験片表面の X 線回折では酸化物のほかに母材からの回折線も見られ、これ

Fig. 8 Cross section of oxide scale formed on Ti-37Al(S).

Fig. 9 SEM image of the surface oxide scale formed on Ti-37Al.

らはほとんど TiAl であるが、ごくわずかではあるが Ti_3Al が見られるものもあった。これは先に述べた母材の酸化皮膜との境界に存在する Ti リッチな層からの回折であると思われる。

Fig. 10 X-ray diffractogram of oxide scale formed on Ti-37Al(S).

A: Oxide scale peeled from matrix, B: Oxide scale formed on matrix.

5. 考 察

5.1 酸化速度に及ぼす組織や組成の影響

試験片の化学組成の違いによる酸化速度の差については、連続酸化試験では組織による差が大きく明らかではないが、サイクル酸化試験の結果では Al 量の多い Ti-37Al の方が耐酸化性に優れていると言える。また試験片の組織との関係を見ると、酸化初期においては F, R 材が C, S 材に比べ耐酸化性が悪くなっている (1 サイクル酸化試験後の酸化増量を参照)。長時間の酸化では Ti-37Al はサイクル酸化試験および連続酸化試験とも同様な結果が得られるが、Ti-34Al では酸化試験法によって結果が異なっている。すなわち Ti-37Al のように γ 単相組織では結晶粒の微細化によって耐酸化性は劣化すると言える。一方、Ti-34Al のような 2 相組織のものでは結晶粒内組織の影響も受けるものと思われ、単純に結晶粒径だけで耐酸化性を評価することはできない。またこのような組織の特異性は酸化試験方法による結果にも影響し、例えば、1 サイクル酸化試験後の酸化増量と 30 サイクル酸化試験後の酸化増量を見てみると、大きな結晶粒内に層状組織を持つ Ti-34Al の C, S 材が (30 サイクル後)/(1 サイクル後) の値が、ほかのものに比べ非常に大きな値を示す。これはサイクル酸化試験において繰り返し生じる酸化皮膜の剝離とその後の酸化の状況が試験片の組織に大きく依存することを示していると言える。例えば、Fig. 7 で見られるように Ti-34Al (S) では酸化皮膜と母材との界面にクラックが多く観察される。

これは酸化皮膜と母材の密着性が、母材の組織の違いによって生じる界面の構造の影響を受けるものと思われる。

5.2 酸化皮膜の成長について

4.2.2 で述べたように、Ti-37Al では母材の酸化皮膜との境界には母材より Ti リッチな層 (IV) が見られ、Ti-34Al ではこのような層は見られず、母材の酸化皮膜近傍は内部の層状組織とは異なり γ 相の部分が多くなっている。

これは Al の酸化によって母材表面の Al が減少するため、Ti-37Al のように γ 単相のものでは母材の酸化皮膜近傍に α_2 層が生成するものと考えられる。一方、Ti-34Al のように α_2 と γ の 2 相層状組織のものでは酸化されやすい α_2 相が優先的に酸化され、その結果として γ 相が母材の酸化皮膜近傍に多くなるのであろう。

このような酸化皮膜および母材の構造、さらに熱天秤による酸化増量曲線のパターンから酸化皮膜の成長について Ti-37Al の場合について考えてみる。

酸化の初期 (およそ 900 K 以下の温度) には 4-2-1 で述べたように Al_2O_3 主体の皮膜が表面に生成し、この皮膜の保護作用により酸化速度は緩やかである。しかし、温度の上昇によりこの皮膜が成長すると母材の酸化皮膜近傍は Ti リッチな α_2 相となる。この α_2 相の存在と温度の上昇により TiO_2 が生成しやすくなり、 TiO_2 リッチな皮膜が形成されるため、酸化速度が急激に増大する (Al_2O_3 中の Ti の拡散速度が大きいこと、 Al_2O_3 皮膜は保護皮膜とはならない⁹⁾)。さらに Ti の酸化が進むと母材の酸化皮膜近傍は Al リッチとなり、生成する酸化物は Al_2O_3 リッチとなる。この皮膜の保護作用で酸化速度は再び緩やかとなる。このような酸化速度の変化が、熱天秤を用いた酸化試験における酸化増量曲線 (Fig. 4) に現れているものと考えられる。

さらに高温においては TiO_2 の成長速度が大きくなり Fig. 9 に見られるように酸化皮膜表面は TiO_2 の比較的大きな柱状晶がランダムな方位に成長する。この時、 TiO_2 に接する内層は Al_2O_3 リッチな層となるが、内層の酸化皮膜は気孔を多く含んでおり、 TiO_2 の成長はほとんど抑制されない。一方、母材との界面においては皮膜内層 (Fig. 8 の III) の酸化物が気孔を多く含んだ構造であることから、Al と Ti の酸化が進行するものと考えられる。また、母材の皮膜近傍は α_2 相となっていることも酸化を促進させるものと思われる。

さらにこのような酸化皮膜構造はサイクル酸化試験における冷却時の皮膜剥離を促進するものと思われる。すなわち内層は気孔を多く含んだ構造の皮膜であり、最表層の TiO_2 皮膜に比べ熱衝撃には強いと考えられるが、

最表層は構造的に熱衝撃に弱いと考えられ、皮膜剥離は TiO_2 皮膜に生じるクラックに起因するものと思われる。これらのメカニズムの詳細についてはさらに検討する必要がある。

6. 結 論

加工および熱処理によって組織調整した Ti-34Al と Ti-37Al の耐酸化性評価のため、連続およびサイクル酸化試験を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1. これらの酸化試験では、サイクル酸化試験の方が酸化増量ははるかに大きくなっている。これはサイクル酸化試験では冷却時に試験片表面に生成した酸化皮膜にクラックが入り、皮膜の大部分が剥離するためである。
2. サイクル酸化試験の結果では Al 量の多い Ti-37Al の方が耐酸化性に優れている。
3. Ti-37Al のような γ 単相組織のものではサイクル酸化試験および連続酸化試験とも結晶粒の微細化によって耐酸化性は劣化する。
4. Ti-34Al のような 2 相組織のものでは酸化試験法により結果が異なり、単純に結晶粒径だけで耐酸化性を評価することはできない。
5. 酸化速度は酸化温度上昇につれて急激に増加し、ついで酸化速度が緩やかになり、再び急激に増加するというパターンを繰り返す。
6. 酸化皮膜の構造は最表面層に TiO_2 の柱状結晶がランダムな方向に成長し、その内層は気孔を多く含んだ TiO_2 と Al_2O_3 の混合相である。また、Ti-37Al 母材の酸化皮膜近傍には、 Ti_3Al 層が存在する。

(Received April 4, 1992)

文 献

- 1) 笠原和男, 橋本建紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **54**, 984 (1990).
- 2) 花村年裕, 池松陽一, 森川博文, 谷野 満, 高村 仁一: 「日本金属学会春期講演概要」, p. 186 (1991).
- 3) 穴田博之, 志田善明: 「第 86 回腐食防食シンポジウム資料」, p. 25 (1991).
- 4) 吉村美智子, 田中良平: 日本金属学会報, **30**, 61 (1991).
- 5) 武井 厚, 石田 章: 「第 86 回腐食防食シンポジウム資料」, p. 44 (1991).
- 6) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi & R. Mehrabian: *Acta Metall.*, **37**, 1321 (1989).
- 7) 山口正治: 金属, **60** [7] 34 (1990).
- 8) 馬越佑吉: 「金属間化合物の強度と変形シンポジウム」, p. 5 (1988).
- 9) Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami & T. Yamane: *J. Mater. Sci.*, **24**, 1599 (1989).