レーザー溶融反応によるチタンのアルミナイジングとその耐酸化性

新谷 昌宣*, 竹本 幹男**

* 青山学院大学理工学部大学院

** 青山学院大学理工学部

Aluminizing of Titanium by Laser Fusion Reaction and Oxidation Resistance of the Coatings

Masanobu Shinya* and Mikio Takemoto**

* Graduate School, Aoyama Gakuin University

** Faculty of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

In order to produce aluminide coatings with an excellent oxidation resistance, aluminizing of titanium substrate was conducted utilizing a high power infrared laser fusion reaction. Titanium substrate painted with aluminum powder was laser fused in argon gas atmosphere. Three types of titanium aluminide coatings of 150 μm thickness, i.e., single phase of Ti_3Al , TiAl and composite phase of $\text{TiAl}_3 + \text{Al}$, could easily be produced with a high reproducibility. The chemical composition of these coatings could be controlled by choosing both the laser irradiation conditions and the amount of painted aluminum powder. Corrosion resistance of these coatings was evaluated at 1073, 1173 and 1273 K in the stagnant air. Changes of the composition and the structure of the laser produced coatings during oxidation were carefully examined by SEM-EPMA and micro-area X-ray diffraction every 6 hours. The Ti_3Al coating was slightly oxidized already at 1073 K according to a parabolic law. The TiAl coating was highly resistant to oxidation at 1073 K, however, was oxidized at temperatures above 1173 K. On the contrary, the composite coating of $\text{TiAl}_3 + \text{Al}$ showed an excellent performance against high temperature oxidation even at 1273 K. Aluminum in this composite coating was oxidized during early short exposure and produced alumina of 160 μm thickness which contributed as a diffusion barrier of oxygen. The high oxidation resistance of this coating was due to the formation of alumina by the oxidation of Al and also to the thermal diffusion of Al into the titanium substrate, resulting in a protective thick TiAl_3 layer.

Key words: intermetallic compound, titanium aluminide, oxidation resistance, infrared laser, beam scanner, surface modification, aluminizing, coating

1. 緒 言

チタン-アルミニウム 2 元系金属間化合物 (以下, Ti_xAl_y) は軽量耐熱材料として注目され, 特に TiAl , TiAl_3 は航空機用ガスタービンブレード, 自動車用ターボチャージャーロータ, 将来は宇宙往還機構造部材などへの適用が考えられ, 精力的に研究されている。 Ti_xAl_y の厳密な組成比の制御はかなり難しいが, 一般にその高温強度は負の温度依存性を持つこと¹⁾, 高温酸化中に Al_2O_3 /

TiO_2 層を形成し, 緻密な Al_2O_3 層が形成されれば優れた耐高温酸化性を示すことなどが報告されている^{2), 3)}。例えば, 武井ら^{4), 5)}は, TiAl 及び純 Ti に Al 拡散浸透処理を行い, 耐高温酸化性の改善を試みた。表面に TiAl_3 層が生成されれば, 1100°C でも十分な耐酸化性を維持するものの, 拡散浸透処理層中に割れが発生しやすく, 局所的酸化が進行するという欠点があることを報告している。吉原ら²⁾と小林らは³⁾は, TiAl の低酸素分圧下の熱処理によって, 表層に平衡解離圧の低い緻密な Al_2O_3 層を選択酸化させて作ることを試みた。この処理を受け

*,** 〒157 東京都世田谷区千歳台 6-16-1 (6-16-1, Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo, 157 Japan)

Table 1 Laser irradiation conditions for laser fusion reaction.

Beam diameter	0.41 mm (TEM ₀₁ Doughnut Mode)
Spot diameter: D	0.407~0.976 mm
Laser power: P	100~1000 W
Oscillating frequency: F	4.4 Hz
Table velocity: V _t	0.02~0.1 m/min
Power density: P _d	$1.34 \times 10^4 \sim 7.70 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$
Irradiation time: t _d	$4.52 \times 10^{-3} \sim 1.09 \times 10^{-2} \text{ sec}$
Specific energy: E _s	$1.45 \times 10^2 \sim 3.48 \times 10^3 \text{ J/cm}^2$

た TiAl の耐酸化性は、900℃ までは良好であるが、生成された Al₂O₃ 層が薄いため、950℃ 以上では酸化増量が急激に大きくなると報告している。耐酸化性を改善するため、これまで種々の表面処理法が活発になされているものの、どれも一長一短を持ち合わせている。この種の金属間化合物を実用化するためには、常温靱性を改善することも極めて大事である。このため、マイクロロイニングによる靱性の付与についての研究も活発に行われ、TiAl では 3%⁹⁾ の常温延性を得るまでになり、TiAl₃ においても第 3 元素添加による延性改善の兆しが認められている⁷⁾。

一方、著者らは、表面処理法の一つとして赤外レーザー溶融反応による傾斜濃度セラミック/金属複合層のコーティング^{8)~10)}などを行ってきた。目的とする耐環境強度を付与するためには、それぞれに固有のレーザー処理技術が必要であるものの、しかるべき方法を用いれば実用化できることも明らかにした。金属間化合物の中でも耐高温酸化性に優れている Al₃X 型は、その常温靱性の低さから、単体としての利用よりコーティング層としての応用が先行するものと考えられる。比較的簡単な雰囲気制御下で高速厚膜コーティングのできるレーザー溶融反応技術は、最も可能性のあるコーティング技術になり得る。本報では、純 Ti 上に塗布した Al 粉末の炭酸ガスレーザー溶融反応で創成した Ti₃Al, TiAl 単相、及び TiAl₃+Al 複合コーティング層の耐酸化性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

基板には、20^W×18^L×3^T mm の純チタン板をエメリー (#600) 研磨後、アセトン脱脂して用いた。この基板上にアセトン希釈ビニル樹脂系接着剤と Al 粉末 (純度: 99.99%) のペースト (Al 濃度: 75 wt%) を 0.08~0.46 g/cm² に塗布し、自然乾燥させた。この試験片を Fig. 1 に示すアルゴンガス雰囲気制御チャンバー内で、前報^{8),10)}

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus for the laser fusion reaction.

に示したビームスキャニング法を用いたレーザー照射を行った。試験片は、4 Hz で振動するビームと直交方向に速度 V_t で移動させ、8 mm 幅の帯状溶融反応処理を行った。レーザーは最高出力: 2.5 kW の炭酸ガスレーザーをマルチモード (TEM₀₁, ドーナツ型パワー分布)、連続波で使用した。Table 1 には、今回の実験で行った具体的なレーザー処理条件を示す。本報の実験は、均一なコーティング層の得られるレーザー投入エネルギー: E_s = 2780 J/cm² (レーザーパワー: P = 800 W, テーブル送り速度: V_t = 0.054 m/min), オーバーラップ回数: N = 3 に固定した。なお、レーザー処理条件に関するパラメーターの詳細は、前報¹⁰⁾に記載した通りである。

試作した Ti_xAl_y コーティング層の高温酸化試験は、静止大気中 1073 K, 1173 K, および 1273 K で行った。酸化試験では、アセトン脱脂した試験片をアルミナポートにのせ、所定温度に設定した横型石英管状電気炉に挿入した。試験片は所定の時間酸化した後、炉冷し、各種の分析を行った。一般に、酸化度の評価には試験片の経時的重量変化測定が用いられているが、Ti_xAl_y コーティングは試験片の片面のみについて行っていることから、酸化試験中の重量変化は意味を持たない。したがって、酸化の進行度は、所定時間酸化後その都度断面のEPMAによる酸素特性 X 線面分布から求まる酸化層厚さで評

Fig. 2 Relationship between weight of preplaced aluminum powder and titanium concentration in the coating.

価した。その詳細については、3.2.2 項で述べる。

3. 実験結果

3.1 レーザー溶融反応による Ti_xAl_y のコーティングとコーティング層の特性

Fig. 2 には、Al 粉末塗布量とコーティング層断面の EPMA 分析による Ti 濃度の関係を示す。 Ti_xAl_y コーティング層中の Ti 濃度は、Al 粉末塗布量に依存し、表面の X 線回折結果から、タイプ A は Ti_3Al 単相、タイプ B は TiAl 単相、タイプ C は TiAl_3 と Al の複合相であることがわかり、3 種類に大別することができた。以下、これらを試料 A, B, C と呼ぶ。レーザー溶融反応では、Al 塗布量とレーザー照射条件を選定することによって、 Ti_xAl_y 組成をほぼ任意に変えられるが、 TiAl_3 のみのコーティング層を作ることではできなかった。なお、Fig. 2 のタイプ A, B, C の境界は必ずしも明確ではなく、それらの境界部では複合層になっているものと考えられる。また、タイプ B と C の境界の限られた領域では TiAl_3 単相を作れる可能性はあるが、今回はその研究は行っていない。各試料の SEM 断面写真を Fig. 3 に示すが、1 回のレーザー照射によって厚さ 100~150 μm のコーティングを 10 s 以内に作ることができ

Fig. 4 Transverse section of the coating/substrate interface of Type C: TiAl_3 + Al composite.

Fig. 5 Vickers hardness profiles of the transverse section of titanium aluminized by the laser fusion reaction.

る。なお、試料 A, B ではそれぞれほぼ Ti_3Al , TiAl 単相からなる緻密なコーティング層が創成されていたものの、内部方向には多少の組成変動があるものと考えた方がよからう。一方、試料 C は TiAl_3 と Al からなる緻密な層状組織になっており、写真の白い部分が金属 Al である。Fig. 4 は、試料 C の溶融反応層/基板界面部分

Fig. 3 SEM micrographs of the transverse section of titanium aluminized by the laser fusion reaction.

a) Type A: Ti_3Al , b) Type B: TiAl , c) Type C: TiAl_3 + Al composite.

Fig. 6 Effect of temperature on the oxidation of titanium aluminide coating.

の拡大断面写真で、界面には厚さ 10 μm 程度の緻密な TiAl_3 層が形成され、チタン基板を完全に覆っている。この断面の微小領域 X 線回折 (ビーム径: 30 μm) を界面より 10 μm 外側の領域について行った結果、強い TiAl_3 の回折ピークと弱い Al, Ti の回折ピークが検出されたことから、界面層は TiAl_3 単相であるものと思われる。

コーティング層断面のビッカース硬度分布を Fig. 5 に示す。 Ti_3Al (試料 A) と TiAl (試料 B) のコーティング層の硬度は約 300~320 であったが、 TiAl_3 と Al の複合層 (試料 C) では約 120~165 となった。試料 C の界面の緻密な TiAl_3 層部の硬度は 330 であることから、 TiAl_3 +Al 複合層はかなり金属アルミのリッチな層になっているものと思われる。

3.2 高温酸化試験結果

Fig. 6 には、試料 A, B, C の各温度における高温酸化試験後の酸化皮膜厚さと酸化時間の関係を示す。試料 A, B の酸化挙動には大きな差は見られないものの、試料 C は著しく異なった挙動を示した。以下、試料別に酸化挙動と酸化機構を述べる。

3.2.1 試料 A (Ti_3Al コーティング)

高温における酸化皮膜厚さが放物線則に従って増加していることから、 Ti_3Al コーティングの酸化には酸素の表面から酸化皮膜を通しての内方拡散が関係しているものと考えられる。1073 K においては、表面に数 μm の

Fig. 7 Transverse section of Type B: TiAl coating after the oxidation test at 1273 K, for 12 h.

a) Secondary electron image, b) Oxygen- $\text{K}\alpha$ characteristic X-ray image, c) $\text{Ti-K}\alpha$, d) $\text{Al-K}\alpha$.

酸化皮膜ができる程度で、酸化速度は極めて低くなるものの、1173 K, 1273 K と温度が上昇するに従って、酸化速度も急上昇した。したがって、 Ti_3Al コーティングでは酸素の内方拡散を防ぐことはできず、耐酸化性は期待できない。なお、 Ti_3Al コーティングの酸化機構については、 TiAl コーティングとはほぼ同じであるので 3.2.2 項で述べることにする。

3.2.2 試料 B (TiAl コーティング)

Fig. 6 に示した試料 B の各温度における酸化試験の結果から、 TiAl は 1073 K では極めて優れた耐酸化性を示すが、1173 K および 1273 K においては耐酸化性が維持されず、酸化皮膜厚さも増加した。

試料 B の 1273 K における 12 h 酸化後のコーティング層断面観察と EPMA 面分析を行ったところ、Fig. 7 に示すように外側から (1) TiO_2 層 (7 μm)、(2) Al_2O_3 リッチ層 (36 μm)、(3) TiO_2 + Al_2O_3 混合層 (107 μm) の順に形成されていた。 Al_2O_3 層は不連続的で、 Al_2O_3 + TiO_2 混合層は多孔質な組織であった。このケースでは、酸素の $\text{K}\alpha$ 特性 X 線強度が明瞭に見られる表層 150 μm を酸化皮膜としている。また、酸化皮膜/基板界面に Al の内方拡散による (4) Ti_3Al (120 μm) 層が生成されていた。水平方向に見られる剝離跡は、 Al_2O_3 + TiO_2 混合層と Ti_3Al 層の間に見られた。複雑な酸化皮膜の生成機構は明らかではないが、既往の論文を参考にしてそのメカニズムを推定すると、おおむね次のように考えられる。

Fig. 8 Transverse section of Type C: $\text{TiAl}_3 + \text{Al}$ coating after the oxidation test at 1273 K, for 48 h.

a) Secondary electron image, b) Oxygen- K_α characteristic X-ray image, c) Al- K_α .

TiO_2 の平衡解離圧は Al_2O_3 のそれよりも高い。したがって、 TiAl コーティングは酸化によって酸素圧の高い表面に (1) の TiO_2 層を作る。この層の生成によって酸化皮膜/ Ti_3Al 層界面の酸素濃度が低下し、 Ti_3Al の選択酸化により (2) Al_2O_3 層ができる。しかし、この Al_2O_3 層は完全に緻密ではなく、大量の酸素の内方拡散を許し、酸化が継続する。その結果、(3) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 混合層が生成されたものと考えられる。この試験時間内では、拡散浸透によって生成した (4) Ti_3Al 層が見られるが、やがてこの層も酸化しつくされ、酸化皮膜が剥離すると Ti 基板で激しい酸化が起こるものと考えられる。これらの結果は、笠原¹¹⁾、馬越¹²⁾、鶴見¹⁸⁾らの報告と一致している。以上のことから、 TiAl コーティング層に、1173 K 以上の耐高温酸化能を期待するのは無理であろう。

3.2.3 試料 C ($\text{TiAl}_3 + \text{Al}$ 複合コーティング)

$\text{TiAl}_3 + \text{Al}$ 複合層からなる試料 C を所定温度において酸化試験を行った結果、Fig. 6 に示したように 1273 K における 6 h の酸化試験後、160 μm 厚の多孔性表面酸化層を生成するが、その後、酸化皮膜厚さは増加しなかった。Fig. 8 に、1273 K における 48 h 酸化試験後の断面の SEM 像写真、およびアルミニウムと酸素の EPMA による面分析結果を示す。表面層は (1) TiO_2 リッチな $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ 層、その下に (2) Al_2O_3 リッチな $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiAl}_3$ 層が見られる。(2) 層の厚さは約 100 μm に達する。初期に見られる酸化層の成長は、複合コーティング層中に存在した Al の Al_2O_3 への酸化にともなうものである。24 h 酸化試験後の表面 X 線回折では、強い TiAl_3 と Al_2O_3 、および弱い TiO_2 の回折ピークが見られ、Al の回折ピークは認められなかった。したがって、 TiAl_3 は非常に薄い Al_2O_3 膜を生成するだけで、 TiAl_3 のほとんどは健全な状態であり、 $\text{TiAl}_3 + \text{Al}$ 複合層中の Al は酸化によって表面近くに $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiAl}_3$ 層を生成するとともに、内方拡散によって厚い TiAl_3 層を作る。このように、コーティング層/基板界面の緻密で連続な TiAl_3 層によって酸素の内方拡散が妨げられたものと思われる。コート層/基板界面近傍

Fig. 9 Micro area X-ray diffraction pattern of type C: $\text{TiAl}_3 + \text{Al}$ at coating/substrate interface after the oxidation test at 1273 K, for 48 h.

Fig. 10 Transverse section of Type C: $\text{TiAl}_3 + \text{Al}$ coating after the oxidation test at 1173 K, for 48 h.

a) Secondary electron image, b) Oxygen- K_α characteristic X-ray image.

(界面より外側約 10 μm に中心を設定) における微小領域 X 線回折の結果、Fig. 9 に示すように強い TiAl_3 と Al_2O_3 の回折ピークおよび基板 Ti の回折ピークが検出された。酸化試験前は 10 μm 程度だった緻密な TiAl_3 層は、複合コーティング層中に存在した Al の基板への内方拡散によって新しく TiAl_3 層を生成し、200 μm まで厚くなったと思われる。Fig. 10 には、1173 K における 48 h 酸化試験後の酸化皮膜断面と酸素の EPMA 面分析

結果を示すが、このときも Fig. 8 と同様な断面構造となっていることがわかる。このとき、Al の拡散浸透によって新たに Ti 基板中に生成した TiAl_3 層の厚さは $20\text{ }\mu\text{m}$ に達している。

以上のことから、 TiAl_3+Al 複合コーティングの優れた耐酸化性は、コーティング層中に存在していた Al が 1) 表層で酸化され Al_2O_3 を生成すること、2) 基板へ内方拡散し、緻密な TiAl_3 層を生成することによるものと考えられる。 TiAl_3+Al 複合コーティング層は、今回の試験時間内 (48 h) では初期酸化をうけるのみで、その後の酸化はほとんど進んでいない。長時間供用における Al の内方拡散にともなう耐酸化性の低下については、今後さらに長時間の試験を行って評価する予定である。

また、今回の実験では TiAl_3 単相コーティングは行っていないが、 TiAl_3 単相コーティングを行い、 TiAl_3+Al 複合コーティングの耐酸化性と比較する予定である。

4. 結 論

チタン基板上に塗布したアルミニウム粉末の赤外レーザー溶融反応を用いるチタンのアルミナイドコーティングに関する実験を行い、次の結論を得た。

(1) 適切な Al 塗布量とレーザー照射条件を選定することにより、Ti 基板上に Ti_3Al 、TiAl 単相、および TiAl_3+Al 複合層の厚膜コーティングが可能である。

(2) Ti_3Al コーティングは、酸化速度を低下させるものの放物線則に従って酸化が進行し、 1073 K における酸化を完全に抑制することはできなかった。

(3) TiAl コーティングは、 1073 K においては優れた耐高温酸化性を示したが、 1173 K 、 1273 K ではコーティング層が酸化され、酸化皮膜厚さが放物線則に従って増加した。

(4) TiAl_3+Al 複合コーティングは、初期酸化によって $160\text{ }\mu\text{m}$ 厚の Al_2O_3 リッチな酸化物層が生成するとともに、Al の基板方向拡散によって厚い TiAl_3 層が生成され、 1273 K 、48 h 後においても TiAl_3 層および基板の酸化の進行は阻止された。

(5) レーザー溶融反応は、簡単な雰囲気制御を行う

のみで、再現性良く、金属間化合物をコーティングすることができ、金属間化合物形成能を持つチタン基材の高温強度、耐高温腐食性の改善に有効であるものと考えられる。

謝 辞

微小領域 X 線回折にご協力いただいた日本電子(株)に感謝する。また、本研究に協力した戸張雅彦(現在:旭硝子(株))、増田浩久(現在:三菱自動車工業(株))、木村康司、Yrene Longa に感謝する。なお、本研究は池谷科学技術振興財団の研究助成金を受けて行われた。

(Received December 18, 1991)

文 献

- 1) D. Shechtman, M. J. Blackburn & H. A. Lipsitt: *Met. Trans.*, **5**, 1373 (1974).
- 2) 吉原美知子, 鈴木徹也, 田中良平: 学振耐熱材料第 123 委研究報告, **31**, 75 (1990).
- 3) 小林郁夫, 吉原美知子, 田中良平: 学振耐熱材料第 123 委研究報告, **30**, 73 (1989).
- 4) 武井 厚, 石田 章: 学振耐熱材料第 123 委研究報告, **31**, 529 (1990).
- 5) 武井 厚, 石田 章, 小野寺秀博, 山崎道夫: 金属表面技術協会第 75 回講演大会要旨集, p. 178 (1988).
- 6) 辻本得蔵, 竹山雅夫: 材料科学, **26**, 21 (1989).
- 7) 間瀬 博, 中山 豊: 日本金属学会会報, **30**, 24 (1991).
- 8) M. Takemoto, M. Tobari & T. Shinohara: Pro. 6th Asian Pacific Corrosion Control Conf., c 83 (1989).
- 9) Y. Hayashi, T. Nanbu & M. Takemoto: 10th International Acoustic Emission Symp.: p. 75 (1990).
- 10) 榎並慶英, 竹本幹男: 防食技術, **39**, 416 (1990).
- 11) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **53**, 58, (1989).
- 12) Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami & T. Yamane: *J. Materials Science*, **24**, 1599 (1989).
- 13) 鶴見浩一, 日野春樹, 藤岡順三, 西山幸夫: 学振耐熱材料第 123 委研究報告, **29**, 77 (1988).