Ti-Al 金属間化合物の高温硫化挙動に及ぼす Al 濃度と硫黄分圧の影響

吉岡隆幸*, 成田敏夫**

* 北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻
(現: 新潟大学大学院自然科学研究科材料生産開発科学専攻)

** 北海道大学大学院工学研究科分子化学専攻

Influence of Aluminum Content and Sulfur Partial Pressure on the Sulfidation Properties of Ti-Al Intermetallic Compounds

Takayuki Yoshioka* and Toshio Narita**

* Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
(Now at Graduate School of Science and Technology, Niigata University)

** Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Sulfidation experiments of Ti-Al intermetallic compounds (Ti_3Al , TiAl , and TiAl_3) and pure titanium were carried out at 1073K and 1173K, and influence of aluminum content and sulfur partial pressure on the sulfidation amount was investigated. It was found that sulfidation amount decreases with increasing aluminum content. This is thought to be due to formation of Al_2S_3 in the scale and/or formation of the layer enriched with aluminum at the scale/alloy interface. It was shown that sulfidation amount decreases with decreasing of sulfur partial pressure. And then surface morphology changes from the fiber-like structure into the faceted structure with decreasing sulfur partial pressure. In the relatively low sulfur pressure and high aluminum content region, surface morphology shows fine granular or acicular structure.

Key words: Ti_3Al , TiAl , TiAl_3 , high temperature, sulfidation, sulfur partial pressure, aluminum content

1. 緒 言

Ti-Al 系金属間化合物は軽量かつ高温強度に優れることから、新規の耐熱材料として期待され、基礎から応用にいたるさまざまな研究が行われている。この材料の実用化のためには、高温における耐環境性に優れることが要求される。 TiAl は約 1000 K 以上で耐酸化性に劣る¹⁾ことが示され、これまでに多くの改善策が検討されている^{2)~9)}。

一方、 TiAl は酸素以外の各種酸化剤(水蒸気、窒素、硫黄、 CO_2 、ハロゲン等)に対しても活性である^{10)~13)}が、これら酸化剤が腐食に及ぼす影響については不明な点が多い。酸素に対する材料の耐酸化性が向上すると、

相対的に酸素以外の各種酸化剤による腐食が問題となり、その腐食挙動を明らかにすることは重要な課題である。

本研究では酸化剤として硫黄に着目した。3 種類の Ti-Al 系金属間化合物(Ti_3Al , TiAl , TiAl_3)と比較材の純 Ti について、硫黄分圧を広く変化させて硫化腐食実験を行い、腐食量に及ぼす試料の Al 濃度と雰囲気硫黄分圧の影響を組織学的観点から検討した。

2. 実験方法

硫化腐食実験には 3 種類の Ti-Al 系金属間化合物(Ti_3Al , TiAl , TiAl_3)と、比較材として純 Ti (板厚 1 mm, JIS 1 種)を使用した。その組成を Table 1 に示す。 Ti_3Al , TiAl , TiAl_3 は、純 Ti と純 Al をアルゴンアーク溶解炉で溶製し、その溶解材を真空(2×10^{-3} Pa)中、1373~1473K で 86.4 ks (24 h) 均質化熱処理

* 〒950-2181 新潟市五十嵐二の町 8050 番地 (8050, Ikarashi 2-nomachi, Niigata, 950-2181 Japan)

** 〒060-8626 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060-8626 Japan)

Table 1 Chemical compositions of alloys (at%).

	Al	Cu	W	N	O	C	Ti
Ti ₃ Al	25.4	0.007	0.002	0.02	0.2	0.04	Residue
TiAl	50.4	0.006	0.002	0.01	0.1	0.06	Residue
TiAl ₃	74.4	0.005	0.002	0.007	0.04	0.1	Residue
Ti	JIS I grade (99.5%)						

した。熱処理後、表面の酸化の影響を取り除くため、インゴットの内部から約 10×10×1 mm の試験片を切り出し、表面を鏡面に仕上げ、脱脂・乾燥して実験に供した。なお、純 Ti も同じ試験片形状に切り出し、鏡面仕上げ、脱脂・乾燥後実験に供した。

腐食性ガスとして 3 種類の濃度の H₂S-H₂ 混合ガスを用いた。混合ガスの濃度と実験温度における硫黄分圧値を Table 2 に示す。

硫化腐食装置の模式図を Fig. 1 に示す。可動式縦型電気炉に挿入した石英製反応管内に試験片をつらし、反応管内の雰囲気気を調節した後、あらかじめ実験温度に保持した電気炉を試験片位置まで持ちあげて固定し、実験開始とした。腐食時間は 86.4 ks (24 h) とし、温度は 1073、および 1173 K とした。

腐食量は単位面積当たりの重量増加量を求めて評価し

Table 2 Sulfur partial pressure for each gas mixture at 1073 K and 1173 K.

1073K	0.1vol%H ₂ S	2.2vol%H ₂ S	9.7vol%H ₂ S
logP _{S₂} (Pa)	-4.7	-2.0	-0.7
1173K	0.1vol%H ₂ S	2.1vol%H ₂ S	9.7vol%H ₂ S
logP _{S₂} (Pa)	-3.9	-1.3	0.1

Fig.1 Schematic drawing of the experimental apparatus.

Fig.2 Influence of aluminum content on the mass gain per unit area for the specimens sulfidized at 1073 K for 86.4 ks.

た。被膜表面および断面組織は SEM を用いて観察した。また、試料表面から XRD 測定を行い生成物の同定を行った。

3. 実験結果
3.1 腐食量

Ti₃Al, TiAl, TiAl₃ および純 Ti を 1073 K, 86.4 ks, 各硫黄分圧雰囲気中で硫化し、腐食量におよぼす Al 濃度の影響を調べた。腐食量と Al 濃度の関係を Fig. 2 に示す。いずれの硫黄分圧においても Al 濃度が増加するに従って腐食量は著しく減少している。ここで TiAl₃ の腐食量は、硫黄分圧 10^{-2.0} Pa および 10^{-0.7} Pa において、TiAl の腐食量よりも大きな値を示している。この原因は、TiAl₃ 試料には合金溶製時に形成した空隙 (40 ~ 50 μm) が腐食前の試験片表面に多数存在しており、実際の表面積は見かけの表面積よりも大きくなっているためである。以下に述べる試料の表面観察などの結果から判断して、TiAl₃ の真の腐食量は TiAl の腐食量よりもさらに小さいことが推察される。このように、試料中の Al 濃度の増大に従って腐食量は減少することがわかる。

Fig. 2 の結果を横軸に硫黄分圧の値をとって整理し直し、硫黄分圧の影響について検討した結果を Fig. 3 に示す。Ti, および Ti₃Al では、硫黄

分圧 $10^{-2.0}$ Pa よりも $10^{-0.7}$ Pa の腐食量の値が小さくなっているが、これは被膜の一部が剝離したためである。Fig. 3 より硫黄分圧が減少するに従って腐食量が減少することがわかる。

1173 K, 86.4 ks, 各硫黄分圧雰囲気中で硫化したときの腐食量と Al 濃度の関係を Fig. 4 に示す。Al 濃度の増大とともに腐食量は減少しているが、1073 K の場合と比較すると、純 Ti で 3 ~ 4 倍、合金試料では約 10 倍腐食量が増加している。Fig. 4 の結果を横軸に硫黄分圧の値をとって整理し直し、硫黄分圧の影響について検討した結果を Fig. 5 に示す。硫黄分圧の減少に従って腐食量が減少しているが、硫黄分圧 $10^{0.1}$ Pa から $10^{-0.3}$ Pa の腐食量の減少が緩やかであるのに対し、 $10^{-1.3}$ Pa から $10^{-3.9}$ Pa の腐食量の減少は、特に Ti_3Al , $TiAl$ で顕著であり、これらの試料には後述するように雰囲気中の不純物酸素と反応した Al_2O_3 が検出される。

Fig.3 Influence of sulfur partial pressure on the mass gain per unit area for the specimens sulfidized at 1073 K for 86.4 ks.

Fig.4 Influence of aluminum content on the mass gain per unit area for the specimens sulfidized at 1073 K for 86.4 ks.

Fig.5 Influence of sulfur partial pressure on the mass gain per unit area for the specimens sulfidized at 1173 K for 86.4 ks.

3.2 表面形態

腐食後の試験片表面を目視で観察したところ、1073 K で腐食した Ti, Ti_3Al , $TiAl$ の色は、硫黄分圧 $10^{-4.7}$ Pa, $10^{-2.0}$ Pa で紺色, $10^{-0.7}$ Pa でわずかに黒みを帯びた灰色であった。また、 $TiAl_3$ では、青色または茶色の干渉色が観察されたが、いずれも腐食後に金属光沢を残していた。1173 K で腐食した試料は、Ti, Ti_3Al , $TiAl$ のいずれの試験片についてもわずかに黒みを帯びた灰色であった。また、 $TiAl_3$ は腐食後表面の金属光沢は失われていた。

被膜の表面形態を SEM で観察した。1073 K, 86.4 ks 硫化後の、各合金組成および硫黄分圧における被膜表面形態の二次電子像を Fig. 6 に示す。硫黄分圧 $10^{-0.7}$ Pa における Ti, Ti_3Al , および $TiAl$ で繊維状の組織が観察された。硫黄分圧 $10^{-2.0}$ Pa における Ti, Ti_3Al , $TiAl$ では粒状の組織が多く観察される。硫黄分圧 $10^{-4.7}$ Pa では、Ti の表面には微細な粒状の組織が、 Ti_3Al と $TiAl$ の表面には針状の組織が観察された。 $TiAl_3$ はいずれの硫黄分圧においても、試料の空隙付近に腐食生成物がわずかに観察される程度であった。

1173 K, 86.4 ks 硫化後の、各合金組成および硫黄分圧における被膜表面形態の二次電子像を Fig. 7 に示す。硫黄分圧 $10^{0.1}$ Pa の Ti, Ti_3Al , $TiAl$ および $TiAl_3$ で繊維状組織が観察され、1073 K のときと比較して緻密になっている。硫黄分圧 $10^{-1.3}$ Pa の Ti, Ti_3Al , $TiAl$ および硫黄分圧 $10^{-3.9}$ Pa の Ti では、1073 K における粒状の組織が成長したと思われる塊状の組織が観察された。硫黄分圧 $10^{-1.9}$ Pa の $TiAl_3$ と硫黄分圧 $10^{-3.9}$ Pa の Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$, すなわち低硫黄分圧、高 Al 濃度領域では、微細な粒状ないしは針状の組織が観察された。

Fig. 6 Surface morphologies of as-grown sulfide scale formed on alloys sulfidized at 1073 K for 86.4 ks in various sulfur pressures.

Fig. 7 Surface morphologies of as-grown sulfide scale formed on alloys sulfidized at 1173 K for 86.4 ks in various sulfur pressures.

3.3 XRD による反応生成物の同定

硫化腐食後の試験片について、試料の表面から XDR 測定を行い、反応生成物の同定を行った。1073 K, 硫黄分圧 $10^{-0.7}$ Pa では、Ti, Ti_3Al , TiAl から, TiS , Ti_3S_4 が同定された。硫黄分圧 $10^{-4.7}$ Pa では、Ti, Ti_3Al , TiAl から, Ti_2S , TiS , Ti_3S_4 が同定された。しかしながら、試料表面からの XRD 測定では、 Ti_3Al , TiAl から Al 硫化物は認められなかった。TiAl₃ からは、いずれの硫黄分圧条件においても母材

Fig. 8 X-ray diffraction pattern obtained for the TiAl alloy sulfidized at 1173 K for 129.6 ks in the sulfur partial pressure of $10^{-3.9}$ Pa.

の TiAl₃ のほか、雰囲気の不純物酸素と反応して形成したと思われる Al_2O_3 が確認された。

次に 1173 K では、硫黄分圧 $10^{0.1}$ Pa で、Ti から TiS , Ti_3S_4 , TiS_2 が同定され、 Ti_3Al , TiAl および TiAl₃ から TiS , Ti_3S_4 , TiS_2 と Al_2S_3 が同定された。硫黄分圧 $10^{-3.9}$ Pa では、Fig. 8 に TiAl からの XRD パターンを一例として示すが、 Ti_3Al , TiAl, TiAl₃ から TiS , Ti_3S_4 , Al_2S_3 が同定されたほか、雰囲気の不純物酸素と反応して形成したと思われる Al_2O_3 も同定された。

3.4 断面組織の観察

1173 K, 硫黄分圧 $10^{-1.3}$ Pa で硫化した Ti, Ti_3Al , TiAl, および 1173 K, 硫黄分圧 $10^{0.1}$ Pa で硫化した TiAl の断面組織を Fig. 9 (a)~(d) に示す。被膜は少なくとも二層以上の層状となっており、試料表面に対し

Fig. 9 Cross-sectional microstructures. (a) Ti, 1173 K, $P_{\text{S}_2} = 10^{-1.3}$ Pa (b) Ti_3Al , 1173 K, $P_{\text{S}_2} = 10^{-1.3}$ Pa (c) TiAl, 1173 K, $P_{\text{S}_2} = 10^{-1.3}$ Pa (d) TiAl, 1173 K, $P_{\text{S}_2} = 10^{0.1}$ Pa

て垂直方向に成長した外層被膜と、等方的な内層被膜から成る。図中 (b)～(d) で、外層被膜中の暗く見える部分は Al_2S_3 の割合が高い部分である。また、被膜/合金界面に Al 濃度の高い暗く見える層が確認された。

(c) と (d) を比較すると、雰囲気中の硫黄分圧が高いほど外層被膜が緻密になっていることがわかる。

4. 考 察

3.1 において、合金中の Al 濃度が高いほど、また雰囲気中の硫黄分圧の値が低いほど腐食量は小さくなることを示した。このうち特に腐食量の小さい試料については XRD 測定の結果、 Al_2O_3 の形成が確認された。このことから、低硫黄分圧、高 Al 濃度領域の試料は、雰囲気中の不純物酸素と反応し形成した Al_2O_3 が保護被膜として働いているため腐食量が極めて小さくなったものと推察される。ちなみに本実験で用いた H_2S - H_2 混合ガス雰囲気中に 10 ppm の H_2O が混入したとして、1173 K における雰囲気中の酸素分圧を試算すると、 $P_{\text{O}_2} \approx 10^{-2.1}$ Pa となり、これは十分に Al_2O_3 を形成しうる値である。雰囲気中の硫黄分圧が低くなると相対的に不純物酸素の影響が大きくなり Al_2O_3 被膜が形成しやすい、また、合金中の Al 濃度が高いほど Al の活量が大きくなり Al_2O_3 が形成しやすいものと考えられる。また、腐食温度が低い場合に Al_2O_3 形成の影響が顕著となる。Ti の腐食量を比較すると明らかに、1073 K と 1173 K では腐食量が 3～4 倍となり、1073 K では硫化速度が小さい。よって、1073 K では 1173 K よりも酸化による Al_2O_3 が形成、成長しやすい条件になっているものと考えられる。

硫黄分圧 $10^{-1.3}$ Pa 以上における腐食量は、 Al_2O_3 が確認されないことから、硫化腐食本来の結果を反映していると考えられる。この領域においても、Ti から Ti_3Al 、 TiAl と Al 濃度が高くなるほど腐食量は減少する。試料中の Al 濃度が増加するに従い腐食量が減少した理由として以下の二つの要因が考えられる。

第一の要因として、被膜中に存在する Al_2S_3 が保護被膜として働き、硫化を抑制していることが考えられる。試料中の Al 濃度が増大するほど被膜中の Al_2S_3 の割合も増加して、より保護被膜としての機能を果たすと考えられる。

第二の要因として、被膜/合金界面に形成した Al 濃化層の影響が考えられる。被膜/合金界面に Al 濃化層が形成することにより、合金内に濃度勾配が生じ、これによる合金中の相互拡散が腐食速度に影響を及ぼすことが考えられる。

以上のように腐食量が減少する二つの要因が考

えられるが、腐食量の値を見ると、Al 濃度増加に伴うその減少の割合は緩やかであった (Fig. 3 参照)。

Fig. 9 より、 Al_2S_3 が存在する外層被膜は、試料表面に対して垂直に成長していることから、腐食経路となる Ti 硫化物は母材合金から被膜を貫通して雰囲気と接しており、そこから腐食は進行する。試料中の Al 濃度の増大に伴い Al_2S_3 の被膜中に占める割合は大きくなり被膜の保護性は増すものの、腐食経路の表面積を減らす程度で、急激に腐食量が低下するには至らない。

腐食速度を支配する要因が被膜/合金界面の Al 濃化層形成による合金中の相互拡散であると考え、硫化物形成に消費されるカチオンの流束は、各層中の拡散係数と濃度勾配の積によって表される。このとき、いずれかの層が流束を決定し、他の層は拡散係数の大きさに従って、その流束の大きさを維持するようにバランスを取りながら成長すると考えられる。初期の試料組成が異なっているとしても、腐食の進行とともに被膜/合金界面で相変態が起こり多層拡散の状態となると、同一層が流束の大きさを決定し、その後の腐食速度が類似することが予想される。

以上、本実験結果を模式的にまとめると Fig.10 のようになる。硫黄分圧が高い領域では緻密な外層被膜と内層被膜の二重構造である。合金中の Al 濃度の増大に伴って外層被膜中の Al_2S_3 割合が高くなり、被膜/合金界面に Al 濃化層が形成する。硫黄分圧の低い領域では、外層被膜が比較的粗になり、塊状の表面形態となる。低硫黄分圧、高 Al 濃度領域となると、雰囲気中の不純物酸素と Al が反応し、 Al_2O_3 が形成する。

5. ま と め

Ti-Al 系金属間化合物の硫化挙動について、腐食量に及ぼす Al 濃度の影響と硫黄分圧の影響を検討した。得られた結果は以下のように要約される。

Fig.10 Schematic drawing of the cross-sectional structure.

1. Al 濃度の増加に伴い腐食量は減少する。腐食量減少の要因として, Al_2S_3 の形成と, 被膜/合金界面における Al 濃化層の形成のいずれか, あるいは両方が考えられる。
2. 硫黄分圧の減少に伴い腐食量は減少する。硫黄分圧が高い時は緻密な繊維状の表面形態となり, 硫黄分圧が低くなるにつれ, 比較的粗な塊状の表面形態となる。
3. 硫黄分圧が更に低くなると, 特に Al 濃度の高い試料では, 雰囲気中の不純物酸素と反応し, Al_2O_3 が形成する。この時 Al_2O_3 が保護被膜として働き, 腐食量は極めて低い値となる。

(Manuscript received November 11, 1998;
in final form February 15, 1999)

参 考 文 献

- 1) Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Sakagami and T. Yamane: *J. Mater. Sci.*, **24**, 1599 (1989).
- 2) 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会誌, **55**, 690 (1991).
- 3) A. K. Misra: *Metallurgical Trans. A*, **22A**, 715 (1991).
- 4) T. Hanamura, Y. Ikematsu, H. Morikawa, M. Tanino and J. Takamura: *Proceeding of Intermetallic Compounds*, Ed. by O. Izumi, JIM, p.179 (1991).
- 5) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **54**, 948 (1990).
- 6) 吉原美知子, 今村尚近, 小林郁夫, 三浦憲司, 三島良直, 鈴木朝夫, 田中良平: 日本金属学会誌, **57**, 574 (1993).
- 7) 武井 厚, 石田 章: 学振第 123 委員会研究報告, **31**, 327 (1990).
- 8) 小林郁夫, 吉原美知子, 田中良平: 日本金属学会誌, **53**, 251 (1989).
- 9) S. Taniguchi, T. Shibata and S. Sakon: *Zairyo-to-Kankyo*, **41**, 453 (1992).
- 10) 吉原美知子: 日本金属学会第 119 回講演概要, p. 293 (1996).
- 11) S. Becker, A. Rhamel, M. Schorr and M. Schutze: *Oxidation of Metals*, **38**, 425 (1992).
- 12) 本瓦成人, 谷口滋次, 柴田俊夫: 日本金属学会第 120 回講演概要, p.345 (1997).
- 13) 原 基, 北川善朗, 佐藤芳幸: 日本金属学会第 120 回講演概要, p.345 (1997).