Y および希土類元素添加 TiAl 合金の 繰り返し酸化

笠原 和男^{*†} 池田 雄二^{**}
木村 隆^{**} 辻本 得蔵^{*}

^{*}茨城大学

^{**}金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 10 (1996), pp. 907-913

Effects of Additions of Y and Rare-Earth Metals on the Cyclic Oxidation of TiAl Alloys

Kazuo Kasahara^{*†}, Yuji Ikeda^{**},
Takashi Kimura^{**} and Tokuzou Tsujimoto^{*}

^{*}Ibaraki University, 4-12-1 NAKANARUSAWA, HITATI

^{**}National Research Institute for Metals, 1-2-1 SENGEN, TSUKUBA

Oxidation behavior of the intermetallic compound TiAl with additions of Y and REM (Ce, Nd, Sm, Tb, Dy) as third elements has been investigated at 1173 K in air by means of cyclic oxidation tests.

A small amount of Y addition restrains surface segregation of S and is effective for reducing spalling and breaking of oxide scale. The addition of a large amount of Y (2 mol%), however, increases an invasion of oxygen, and accordingly the mass gain by oxidation increases.

The addition of REM also restrains surface segregation of S, and leads to suppression of breaking and spalling of oxide scale, then the oxidation resistance is improved. However, the effect of REM addition to TiAl alloys is not so remarkable as that to Fe- and Ni-base alloys. This fact suggests that the scale spalling on TiAl-base alloys is controlled not only by S segregated at the scale-alloy interface, but also by other several factors

(Received February 19, 1996)

Keywords: TiAl intermetallic compound, high temperature oxidation, effect of rare earth addition

I. 緒 言

TiAl 基合金は軽くて高温における強度や耐クリープ性などが優れており、期待される高温構造材料である。しかし、本合金を使用するにあたり解決しなければならない問題点は常温における延性の乏しさと⁽¹⁾⁽²⁾、高温における耐酸化性の悪さである⁽³⁾⁽⁴⁾。したがって、この合金を実用化するに当たり延性の改善と並んで耐酸化性の改善が望まれている。

金属材料の耐酸化性は Al_2O_3 , Cr_2O_3 のような保護性スケールの耐剥離性に依存する。酸化皮膜の保護性を高めるには、皮膜が割れや剥離を起こさないこと、皮膜中の物質の拡散が遅いことが必要である。特に実用材として使用する場合、酸化皮膜の割れや剥離を起こさないことが重要である。しかし、TiAl 基合金に生じる酸化皮膜の割れや剥離を左右

する因子についての報告は少なく、その本質は十分解明されていない。割れや剥離に影響を与える因子として、皮膜と母材との熱膨張率や塑性変形能の差などが考えられる。また、皮膜/金属界面における結合力も重要である。酸化皮膜に影響する因子は古くから種々検討されているが、実際生成された皮膜にはあらゆる因子が作用するので、どの因子が重要な役割を演じているのかを確かめるのは容易ではない。

耐熱合金では希土類元素(REM)やYを少量添加すると耐酸化性が著しく改善されることが古くから知られている。その改善のメカニズムについても種々提案されているが、まだ十分解明されていない⁽⁵⁾。我々は以前にFeおよびNi基合金を対象に酸化皮膜/金属界面の結合力に注目した実験を行った。そしてこの研究ではSの表面偏析が酸化皮膜の剥離を助長すること、および希土類元素(REM)の添加がSの表面偏析を抑えるのに効果的であることを見出した⁽⁶⁾。すなわち、皮膜/金属界面に偏析したSが結合力を弱めると考えられた。その後この結果を支持する多くの報告がなされている。また、YもREMと全く同様の効果を有することがその

† 茨城大学大学院学生、現在：金属材料技術研究所(Graduate Student, Ibaraki University, Present address: National Research Institute for Metals, 1-2-1 SENGEN, TSUKUBA)

後判明している⁽⁷⁾。さらに我々は Al_2O_3 コーティング膜の剥離に対しては、S の助長作用も REM や Y_2O_3 の抑制作用もともにスケールの場合以上に明瞭に現れることを報告した⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。

TiAl 基合金の耐酸化性が悪いのは、約 50 mol% の Al を含んでいるにもかかわらず連続した緻密な Al_2O_3 皮膜が形成されないためである。前述した Fe や Ni 基合金の結果から推定すると、酸化皮膜/金属界面に偏析した S が Al_2O_3 皮膜の割れや剥離を引き起こすことがその原因の一つであると考えられる。そこで S の表面偏析を抑えるため Y または REM を添加した TiAl 基合金を溶製し、S の表面偏析測定と酸化実験を行った。本研究の最大の眼目は、Y や REM 添加が Ni 基合金の場合と同じ機構で TiAl 基合金の耐酸化性を改善するかどうか検討することにある。

本研究の内容は Y 添加に関する研究と REM 添加に関する研究に分けられる。ここで、Y 添加に関してはすでに報告してあるが⁽¹¹⁾、本報告では繰返し酸化において Y の添加量を変えることにより上記主題に及ぼす添加量の影響を、また、REM 添加に関しては種々の REM を等量添加することにより主題に及ぼす REM の種類の影響を調べた。

II. 実験方法

用いた供試材の組成は Al 濃度を 50 mol% に固定し、Y の添加量を 0.1~2.0 mol% まで変化させた合金(Y 添加材)、REM から Ce, Nd, Sm, Tb, Dy を選び 0.2 mol% 添加した合金(REM 添加材)および第三元素を何も含まない合金(無添加材)である。Table 1 にその配合組成を示す。なお REM の添加量は、Y の添加量を変化させた酸化実験の結果に基づき、耐酸化性が最も良好と予想される 0.2 mol% とした。これらの合金はアルゴン雰囲気アーク溶解炉で 100 g のボタンインゴットに溶製された。溶製された合金中の S の濃度は 13 ppm である。このインゴットから 15 mm×10 mm×1 mm の酸化試験片を切り出し、エメリー紙で研磨後、超音波洗浄器でアセトンにより脱脂し、以後の酸化実験に供した。

酸化試験は 1173 K の大気中で 1 サイクル 18 ks の繰返し

し酸化を行った。耐酸化性は酸化増量と酸化質量変化の測定を行って評価した。ここで酸化増量は剥離した酸化物を含んだ全酸化増量であり、また、酸化質量変化とは剥離した酸化物を除いた試料のみの酸化質量変化量を意味する。生成酸化物の観察は光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)および X 線マイクロアナライザー(EPMA)で行った。また、生成酸化物の同定は X 線回折で行い、試料には表面酸化物の付いたままのものをを用いた。

S の表面偏析は 10 mm×10 mm×1 mm の試験片をエメリー紙およびダイヤモンドペーストで研磨し、沸騰アセトンにより洗浄後、オージェ電子分光(AES)装置内で 1100 K に加熱しながら S の表面濃度を測定した。なお、試料の加熱は裏面に電子衝撃を加えることにより行った。まず試料と試料ホルダに吸着しているガスを除くために予熱を行い、その過程で表面偏析してきた少量の S を Ar イオンボンバードによって取り除き、S のオージェピークが消失した時点から最長では 90 ks まで加熱しオージェ測定を行った。

III. 実験結果

1. Y 添加材

Fig. 1 は Y の添加量効果を調べるため添加量を変化させ、1173 K において繰返し酸化した際の酸化増量結果を示す。ここで縦軸の酸化増量は剥離した酸化物を含んだ全酸化増量の値であり、横軸は繰返し酸化の繰返し数である。図からわかるように、Y 添加材の酸化増量は無添加に比べ一般に小さい。しかし Y 添加効果は Y 添加量により大きく異なる。

Fig. 1 Mass gains including spalled oxide during cyclic oxidation of TiAl alloys with various Y contents. The sample were oxidized at 1173 K for 18 ks on each cycle.

Table 1 Composition of alloys used.

Designation No.	Nominal Composition (mol%)
50Al	Ti-50Al
0.1Y	Ti-50Al-0.1Y
0.2Y	0.2Y
0.5Y	0.5Y
1.0Y	1.0Y
2.0Y	2.0Y
0.2Ce	Ti-50Al-0.2Ce
0.2Nd	0.2Nd
0.2Sm	0.2Sm
0.2Tb	0.2Tb
0.2Dy	0.2Dy

る。すなわち酸化増量は0.1あるいは0.2 mol%という Y の少量添加により大きく減少するが、Y 添加量を増加するにしたがって酸化増量は次第に増加する。そして 2.0 mol%Y を含む合金では無添加材よりも酸化増量は大きくなる。Fig. 2 の縦軸は、Fig. 1 の結果から剥離した酸化物分を除いた酸化質量変化を示す。無添加材の酸化質量変化は低い値で推移しているのに対し、Y 添加材ではこれより高い値を示している。

Fig. 3 は Y 添加材の繰り返し酸化終了後の表面酸化物の X 線回折による同定結果を示す。いずれの添加量においても生成された酸化物は同一で、 Al_2O_3 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) と TiO_2 (Rutile) であり、また、Y の酸化物は添加量が微量であるため検

Fig. 2 Mass change excluding spalled oxide during cyclic oxidation of TiAl alloys with various Y content. The sample were oxidized at 1173 K for 18 ks on each cycle.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of TiAl alloys with various Y contents after the 8th oxidation cycle at 1173 K.

出できなかった。

試料の表面偏析を調べるため真空中において 1100 K に加熱し、試料表面のオージェスペクトルを測定した結果を Fig. 4 に示す。図中(a)は無添加材を 19.8 ks 加熱したもので、Fe や Ni 基合金よりは小さいが S のピークが明瞭に認められる。一方、(b)に示した Y 添加材では、86.4 ks の加熱後のオージェスペクトルに S のピークは認められない。この結果は S の表面偏析は無添加材で起こり易く、Y 添加材では起こり難いことを示している。

一方合金中の S の分布はどのようになっているか 2.0Y に関し EPMA による S の定性分析結果を Fig. 5 に示す。a は組成像であり、図中糸屑のような白っぽい所(A)は Y リッチな部分でその他は母相(B)である。また、b と c は図中(A)および(B)における S のピークを示している。b の結果からわかるように Y リッチな部分(A)では S のピークが認められるが、b からわかるように母相(B)では S のピークがほとんど認められない。また、Y 無添加における S の分布は母相(B)と同様の結果で S のピークはほとんど認められない。したがって Y の添加により合金中の S は Y にトラップされることがわかった。

Fig. 4 Auger electron spectrum from surface of TiAl alloys heated in vacuum at 1100 K. Heating times given before the measurement are shown in parenthesis. (a) 50Al, (b) 0.2Y, (c) 0.2Tb, (d) 0.2Dy.

Fig. 6にYが多量添加された2.0Y材の酸化試験終了後の酸化皮膜断面のSEMおよび特性X線像を示す。酸化皮膜の層構成は無添加材と同様で外側からTiO₂層, Al₂O₃層そしてTiO₂+Al₂O₃の混合層の順に成っている⁽³⁾。図中(a)

Fig. 5 EPMA X-ray wave length spectral of S-K α of TiAl alloy with 2.0Y, The sulphur peak is observed in the Y-rich region (A), and is not detected from the matrix (B). a: composition image, b: Y-rich region (A), c: matrix (B).

で糸屑のように白っぽく見える組織はYのリッチな部分で、Yを多量添加するとYは粒界に沿って析出する傾向があることが(a)からわかる。また(d)からわかるように、Yは粒界に沿って析出した状態で酸化され、酸化は皮膜中のYを介して酸化皮膜/母材界面近傍まで進行している。Fig. 7にYを少量添加した0.1YのSEM像およびYの特性X線像を示す。多量添加の場合と異なり、Yは濃縮して点在している。

2. REM 添加材

Fig. 8と9はREM添加効果を調べるための酸化量測定結果である。Fig. 9では酸化増量が、またFig. 10では酸化質量変化が示されている。図からわかるようにREM添加材の酸化増量はいずれも無添加材に比べ少なくなっている。またREM添加材の酸化質量変化はいずれも無添加材に比べ大きな値で推移している。Fig. 10は酸化後の表面酸化物のX線回折による同定結果を示す。いずれのREM添加材においても生成される酸化物はAl₂O₃(α -Al₂O₃)およびTiO₂(Rut-

Fig. 7 SEM photograph and characteristic X-ray image on the cross section of TiAl alloy with 0.1Y after the 8th oxidation cycle at 1173 K.

Fig. 6 SEM photograph and characteristic X-ray images on the cross section of TiAl alloy with 2.0Y after the 8th oxidation cycle at 1173 K.

Fig. 8 Mass gain including spalled oxide during cyclic oxidation of TiAl alloys doped with various REMs. The samples were oxidized at 1173 K for 18 ks on each cycle.

Fig. 9 Mass change excluding spalled oxide during cyclic oxidation of TiAl alloys doped with various REMs. The samples were oxidized at 1173 K for 18 ks on each cycle.

ile)で、REM の酸化物は認められない。

Fig. 4(c), (d)にREM 添加材のオージェスペクトルを示す。無添加材(a)ではSのピークが明瞭に認められるのに対し、長時間加熱したにもかかわらずTbおよびDy添加材ではSの明瞭なピークは認められない。しかし、TbおよびDyのピークはSのピークとほぼ同じ位置に存在するので、

Fig. 10 X-ray diffraction patterns of TiAl alloys doped with various REMs after the 8th oxidation cycle at 1173 K.

SのピークがTbやDyのピークにより隠された可能性がある。そこでこのピーク近傍を詳細に観察するため、エネルギー分解能と検出器の感度を上げて(変調エネルギー Vmod = 1 または 2 eV, 感度 = 5 または 10 倍)再測定した。検討の結果、得られたTbとDyのピークはハンドブックのTbおよびDyのオージェスペクトルと良く一致することが判明した⁽¹²⁾。したがって、Sの表面偏析があったとしても、極めてわずかであるといえる。なお、合金中のSの分布はY添加の結果と同様でREMリッチ部分にSのピークが認められREMによりトラップされている。

Fig. 11にCe添加材の酸化皮膜断面のSEM像および特性X線像を示す。酸化皮膜の層構成は無添加材と同様で外側からTiO₂層、Al₂O₃層そしてTiO₂+Al₂O₃の混合層の順になっている。なおCeの分布状態はYの少量添加の結果と同様に濃縮して点在している。

N. 考 察

1. Yの添加効果

Fig. 12にY添加量と全酸化増量および剥離した酸化物を除いた酸化質量変化量の関係を示す。この図で酸化増量と酸化質量変化量の差が大きいほど、酸化皮膜の剥離量が多いことを意味している。Y添加材におけるこの差はいずれも小さく、これに比べ無添加材におけるこの差は大きくなっている。すなわち、Yの添加により酸化皮膜の割れや剥離は少なくなることがわかる。また、無添加材ではYの少量添加に比べ酸化皮膜は厚く成長し、かつ全酸化増量が大きくなる。これらの結果から0.1とか0.2 mol%というようなYの適量添加により、酸化皮膜の成長も剥離もある程度抑えられることがわかる。

表面偏析に関するFig. 4の結果からわかるように、無添加材(a)では短時間の加熱でSのピークが明瞭に認められるのに対し、Yの少量添加材(b)ではこれより加熱時間が4倍以上長いにもかかわらずSのピークは認められない。また、

Fig. 11 SEM photograph and characteristic X-ray images on the cross section of TiAl alloy with 0.2Ce after the 8th oxidation cycle at 1173 K.

Fig. 12 Effect of Y contents in TiAl alloys on the mass gain and mass change after the 8th oxidation cycle at 1173 K.

Fig. 5の結果からYの添加により合金中のSはYにトラップされYとの硫化物として析出するものと思われる。このことは、Yの適量添加はSをトラップし、Sの表面偏析を抑制する効果があることを意味する。これらのことから、Yの適量添加は酸化皮膜の割れや剥離の抑制に寄与するものと考えられ、酸化増量が若干であるが低く抑えられるものと推測できる。また剥離防止という観点のみから判断すれば、Yの最適添加量はFig. 12より1.0 mol%程度であると思われる。

一方、Yの多量添加では酸化皮膜の剥離は低く抑えられるが、酸化速度は非常に速くなり酸化増量の増大をもたらした。すなわち、Yの多量添加は酸化皮膜の剥離抑制には効果があるが、耐酸化性を悪化させる。この原因は、Yを多量に添加するとYは合金中の粒界に沿って析出する傾向があり、耐酸化性の悪化はこの析出したYを介して酸素の内方への侵入が容易になるためと思われる。すなわち、酸化増量の増大は析出したYが酸素侵入のバイパスになり、合金内部への酸化を促進するためと考えられる。

2. REMの添加効果

Fig. 8と9の結果では、REM添加材の酸化増量は無添加材に比べ少なく、かつ酸化質量変化は大きい値で推移している。これから酸化皮膜の割れや剥離はREM添加により少なくなっていることがわかる。一方REM添加材の合金中のSはREMによりトラップされ、硫化物として析出するものと思われ、その結果表面偏析に関するFig. 4からわかるように、無添加材ではSのピークは短時間の加熱で認められるのに対し、REM添加材ではいずれも長時間加熱したにもかかわらずSのピークは認められない。このことから、REMの適量添加はY添加と同様にSをトラップしてSの表面偏析を抑制すること、およびその結果酸化皮膜の割れや剥離が抑えられることがわかる。このような機構によりREMの添加は酸化増量を低減し、耐酸化性に与える効果は無添加材より優れている。したがって、FeやNi基合金について得られた結果はTiAl基合金においても同様に当てはまることがわかった。

しかし、TiAl基合金ではREM添加効果はFeやNi基合金の場合ほど顕著でなく、REM添加材でもある程度酸化皮膜の割れや剥離が起こる。REM添加によるSの表面偏析の抑制効果はあるが、Sの表面偏析を抑えても、それだけでは酸化皮膜の割れや剥離を抑えられないものと考えられる。ま

た, REM 無添加であっても S の表面偏析は Fe や Ni 基合金に比べ少ない⁽¹³⁾. それにもかかわらず, 酸化皮膜の割れや剥離が多いということは, S の表面偏析以外にも酸化皮膜の割れや剥離を助長する因子があることを示している.

Fig. 8 と 9 を検討すると, 上述の基本的効果に加えて, REM の種類により添加効果に差が幾分あることがわかる. まず Tb と Dy では酸化増量と酸化質量変化の間の差が小さい. すなわち, これらの元素では酸化物の剥離はほとんど生じない. 一方 Nd と Ce では酸化増量と酸化質量変化の間の差が比較的大きく, ある程度酸化物の剥離が起きている. Sm は両者の中間の挙動をとることがわかった.

V. 結 言

金属間化合物 TiAl に Y および REM を添加し, 温度 1173 K で繰り返し酸化を行った結果を要約すると以下のようになる.

(1) Y の少量添加は S の表面偏析を抑制し, 酸化皮膜の割れや剥離に対する抑制効果がある. しかし, 多量添加すると酸素の侵入が容易になり酸化増量の増大をもたらす.

(2) REM の添加は S の表面偏析を抑制し, 酸化皮膜の割れや剥離を防止する. その結果, 耐酸化性が向上する. REM の働きには種類により幾分差がある.

(3) TiAl 基合金に対する REM 添加効果は Fe や Ni 基合金の場合ほど顕著ではない. それは S の表面偏析以外にも

酸化皮膜の割れや剥離を助長する因子があり, REM の添加によって S の表面偏析を抑えただけでは酸化皮膜の割れや剥離を十分に抑制できないためであると考えられる.

文 献

- (1) D. Shechtman, M. J. Blackburn and H. A. Lipsitt: *Met. Trans.*, **5**(1974), 1373; H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Shcfric: *Met. Trans.*, **6A**(1975), 1991.
- (2) T. Kawabata, T. Kanai and O. Izumi: *Acta Met.*, **33**(1985), 1335.
- (3) 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.
- (4) G. Welsch and A. I. Kahveci: *Oxidation of High Temperature Intermetallics*, TMS, Pennsylvania, (1989), 207.
- (5) 谷口滋次: *防食技術*, **38**(1989), 177.
- (6) Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara: *Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys*, Suppl. to *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **24**(1983), 207.
- (7) J. G. Seggil, A. W. Funkenbusch and N. S. Bornstein: *Metall. Trans.*, **17A**(1986), 923.
- (8) Y. Ikeda, M. Tosa, K. Yoshihara and K. Nii: *ISIJ Int.*, **29**(1989), 966.
- (9) Y. Ikeda, M. Yoshitake, K. Yoshihara and K. Nii: *ISIJ Int.*, **31**(1991), 162.
- (10) Y. Ikeda, K. Nii and M. Yata: *ISIJ Int.*, **33**(1993), 298.
- (11) 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.
- (12) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber: *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd ed., Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, (1978).
- (13) 笠原和男, 木村 隆, 池田雄二: *日本金属学会秋期講演概要*, (1993), 197.