粉末冶金法により作製した TiAl の耐酸化性に 及ぼす Nb 添加の影響

村松 祐治* 本間 一広*
宮崎 昭光* 船見 国男**

*金属材料技術研究所

**千葉工業大学機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 60, No. 11 (1996), pp. 1116-1124

Effect of Niobium Addition on Oxidation Resistance of TiAl Intermetallic Compound Prepared by Powder Metallurgy

Yuji Muramatsu*, Kazuhiro Honma*,
Akemitsu Miyazaki* and Kunio Funami**

*National Research Institute for Metals, Tsukuba

**Department of Machinery Engineering, Chiba Institute of Technology, Narashino

Sintered TiAl alloys containing niobium of 1 to 5 at% were prepared by conventional sintering. Some of the sintered alloys were further densified by HIPing. Sintered and HIPed alloys were subjected to oxidation tests which were conducted in an N_2 -20 vol% O_2 atmosphere at 1220 K. The oxidation behaviors of sintered and HIPed alloys were compared. The effect of niobium addition on oxidation resistance was examined. The scale structure and the mechanism of oxidation resistance were also examined.

The oxidation behaviors of these alloys differed from each other. The sintered alloys showed larger mass gains and earlier spalling in the oxidation stage. The niobium addition made it possible to reduce mass gain and to delay spalling. The HIPed alloys containing 4 and 5 at% Nb showed excellent oxidation resistance over an oxidation time of 1800 ks. EPMA analyses clarified that the scale formed on the sintered alloy of 5 at% Nb consisted of five or six layers in the following arrangement from outside,

TiO_2/Al_2O_3 (continuous) / $TiO_2 + Al_2O_3$ (reticular) / $TiN + Ti_2AlN$ / Nb-rich + Al_2O_3 (acicular) + Ti_3Al/Ti_3Al . The scales of the HIPed alloys, without niobium and with 5 at% Nb, were found to have similar arrangements. In these alloys, although the $TiN + Ti_2AlN$ layer could not be detected by EPMA analyses, those nitrides were confirmed by X-ray analysis. Investigations on the mechanism of oxidation resistance suggested that the difference of oxidation behavior between sintered and HIPed alloys was caused by residual pores and structural differences of their scales, and that the improvement of oxidation resistance with niobium addition was due to the suppression of TiO_2 growth and the promotion of dense and continuous Al_2O_3 formation.

(Received February 29, 1996)

Keywords: TiAl intermetallic compound, powder metallurgy, oxidation behavior, niobium addition, scale structure, niobium-rich phase

I. 緒 言

TiAl 金属間化合物は、軽量の耐熱材料として注目を集めているが、実用化に向けては常温延性ととも耐酸化性の一層の向上が求められており、これら性能の向上をめざした研究が盛んに行われている。常温延性については、第3元素の添加、加工・熱処理による組織の均質化、微細化等により改善が図られつつある。一方、耐酸化性については、溶製 TiAl において、他元素添加⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾および表面処理⁽¹²⁾⁻⁽²²⁾の両面より多くの研究がなされ、成果をあげつつあるが、焼結

TiAl については研究が少なく、微量元素の影響等の数報⁽²³⁾⁻⁽²⁵⁾をみるに過ぎない。

我々は、TiAl のニアネットシェイプまたはネットシェイプ材の量産を目的として、粉末冶金法に注目し、その焼結方法⁽²⁶⁾⁻⁽²⁹⁾および焼結材の機械的性質、耐酸化性等⁽³⁰⁾を調べてきた。その結果、耐酸化性については、1000 K 以下の温度では問題はないが、1070 K 以上では繰り返し酸化により酸化皮膜の剝離が生じる、剝離とともに顕著な酸化が生じるなど、溶製 TiAl と同様に多くの問題があることを明らかにした。

本研究では、焼結 TiAl の耐酸化性を他元素添加により改

善することを目的として、Nb をとりあげ、その添加の影響を調べた。具体的には、まず、若干の空隙を有する焼結材と空隙をほぼ完全に無くした HIP 材の酸化特性を Nb 量との関連により調べ、耐酸化性に及ぼす Nb 量、残留空隙等の影響について検討した。次いで、酸化皮膜を解析し、皮膜の組成、構造を明らかにするとともに、これらの研究結果をもとに耐酸化機構について考察した。

II. 実験方法

1. 実験試料

実験に供した試料は、相対密度が95~96%の焼結材と相対密度がほぼ100%の HIP 材である。焼結材は、粒度調整した TiH_2 粉 + TiAl_3 粉 + Nb 母合金粉の混合圧粉体を、真空中、1620 K で7.2 ks 焼結したものであり、HIP 材は、焼結材をキャンニングすることなく、Ar を媒体とし、1570 K, 155 MPa, 3.6 ks の条件下で HIP 処理したものである。これら試料のマイクロ組織は、若干の粒状の γ 相を含むラメラ組織よりなっていた。HIP 材の Al および Nb の分析結果を Table 1 に示す。基本組成は、Al 量 48.0 at% と一定にし、Nb を 1.0~5.0 at% の範囲で変えたものであるが、分析値と基本組成の間には一定の相違が見られ、全体として分析値が少な目となっている。また、これまでの試料作製の経緯より明らかのように⁽²⁶⁾⁽³⁰⁾、焼結材、HIP 材ともに 0.3~0.4 mass% の酸素を含有するものと思われる。マイクロ組織の一例として、3 at% Nb の焼結材と HIP 材の研磨面の組織を Fig. 1 に示す。焼結材には、互いに連なることなく、孤立した残留空隙が見られるが、HIP 材には空隙はほとんど見られない。図には示さなかったが、ほかの組成のもの組織も図とはほぼ同様であった。

これら試料については、表面を研磨(最終研磨: 粒度 1 μm のアルミナ粉による湿式研磨)し、アセトンで洗浄したのち試験に供した。試験試料の寸法は $\phi(9.5\sim 10)\text{mm} \times (3.0\sim 4.0)\text{mm}$ である。

2. 試験および評価

酸化試験には、熱天秤および石英管(内径 50 mm)を炉芯とする横型炉を用い、 $\text{N}_2\text{-}20\text{ vol}\%\text{O}_2$ 気流(流量 $3.3 \times 10^{-3}\text{ l/s}$)

Table 1 Chemical composition of HIPed TiAl-Nb alloys used in this experiment (at%).

Alloy	Al	Nb
Ti-48Al	47.3	—
Ti-48Al-1Nb	47.0	0.93
Ti-48Al-2Nb	47.4	1.8
Ti-48Al-3Nb	47.1	2.8
Ti-48Al-4Nb	47.0	3.8
Ti-48Al-5Nb	46.9	4.7

Fig. 1 Microstructures of polished surface of sintered and HIPed Ti-48Al-3Nb(at%) alloys.

s)中、1220 K で試験を行った。熱天秤は、86.4 ks(24 h)程度の短時間の測定に使用し、試験中の酸化増量(mass gain)を連続的に測定した。この試験においては、試験後さらに精密天秤により酸化増量を測定するとともに、剝離量(spalling loss)を測定した。横型炉は、長時間の酸化試験に使用した。この試験では、試料を石英ボートにのせ、あらかじめ 1220 K に加熱した炉の均熱部に挿入し、通常、86.4 ks 程度保持したのちに冷却部に引き出し、測定を行う酸化サイクルを繰り返した。各回ごとの測定では、剝離量は無視し、試験前後の質量差より質量変化(mass change)を算定した。

熱天秤の場合には、加熱速度は 0.25 K/s とした。1220 K に保持後は加熱電力を遮断し、炉冷としたが、この際の 870 K までの冷却速度は平均 0.28 K/s であった。横型炉では、加熱部と冷却部の間(約 0.7 m)をおよそ 20 s で移動し、試料の挿入、引き出しを行った。この際の 870 K までの冷却速度はおおよそ 0.4 K/s であった。

試験後の一部の試料については、X 線($\text{CuK}\alpha$)回折により試料表面および剝離物を調べるとともに、EPMA による面分析および局所分析により、皮膜の構造と組成を調べた。EPMA 分析に用いた試料は、試験後、表面に Ni の無電解めっきを施し、切断し、樹脂に埋め込み、エメリー紙とダイヤ

モンド粉の懸濁液(仕上げ研磨粒度: $1\text{ }\mu\text{m}$)により湿式研磨することにより調製した。また、局所分析においては、まず基質の分析を行い、その分析値が Table 1 の化学分析値に合うよう全体を比例補正した。

III. 実験結果および考察

1. 焼結材の酸化特性に及ぼす Nb 量の影響

Nb 添加の効果について、その概要を知るために、Nb 無添加材と 2 at%Nb(以下、特に指定しない限り単位は at%)材につき、86.4 ks の試験を行い、試験後の試料を観察した。その結果を Fig. 2 に示す。無添加材では顕著な皮膜の剥離が見られ、表面には凹凸が生じているが、2%Nb では剥離はほとんど認められない。このことより、Nb が皮膜の剥離を防止するうえで効果があることが分かる。

Fig. 3 は、酸化増量に及ぼす Nb 量の影響を熱天秤により調べた結果である。図から、Nb 添加が酸化増量の低減にも効果があり、この効果は 2%程度で飽和に達することが分かる。1220 K に保持後は前項で述べたように炉冷としたが、この際に図に見られるような酸化増量の不連続的な増加が生じる。これは熱天秤の機器特性にもよるが、冷却時の熱衝撃により皮膜が剥離し、新たな酸化が生じたこともその一因である。これら結果を後述の HIP 材と比較すると、Nb 量の影響に関しては同様であるが、酸化増量については相違が見られ、全体として本実験結果で多くなっている。このように酸化増量が多くなるのは、この実験の試料が若干の空隙を有し、試料表面近傍の空隙内部の酸化により増加すること、また後述するように、焼結材の皮膜が HIP 材に比べ多孔質であることに起因すると考えられる。

Fig. 4 は、Fig. 3 の結果を酸化増量と皮膜の剥離量とに分け、Nb 量との関連により整理したものである。剥離量は試料近辺に飛散した皮膜の破片を集め測定したものであり、ある程度の誤差が含まれる。また、その単位を酸化増量と同様に 10^{-3} kg/m^2 としたが、剥離は部分的に生じることが多いので、この点を考慮のうえ、図の値を評価する必要がある。酸化増量は Nb の添加に伴い減少し、2%程度でほぼ飽

Fig. 2 Appearance of sintered alloys oxidized at 1220 K for 86.4 ks in $\text{N}_2\text{-20 vol}\%\text{O}_2$ atmosphere.

Fig. 3 Isothermal oxidation curves of sintered alloys.

Fig. 4 Effect of Nb content on mass gain and spalling loss of sintered alloys (oxidation time: 86.4 ks).

和に達している。一方剥離量は、1%では $20 \times 10^{-3}\text{ kg/m}^2$ と多くなっているが、それ以上の添加により減少し、酸化増量と同様に 2%程度でほぼ飽和に達している。これら結果より、Nb は焼結 TiAl の酸化特性を改善するうえで有効な元素であること、また 86.4 ks 程度の短時間の試験においては 2%程度の添加で十分であることが分かる。

Fig. 5 に、2.0~5.0%Nb について行った長時間試験の結果を示す。この試験の全保持時間は 1512 ks (420 h) であり、この間の酸化サイクルは 16 回である。剥離量を無視しているため、質量変化はいずれも増減を伴う複雑な曲線となっている。2%では、保持時間が 346 ks (酸化サイクル: 4 回) までは剥離が少なく、酸化増量が剥離量に勝るため質量変化は増加するが、それ以上の 518 ks までの間 (5~6 回) に顕著な

Fig. 5 Cyclic oxidation curves of sintered alloys. Total cycles: 16.

剥離が生じ、質量変化は負に転じる。しかし、605 ks 以降は再び酸化増量が剥離量を超えるため質量変化は増加に向かう。この試料ではこのような増減が交互に生じ、結局、1512 ks 後には $20 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 程度の質量減少となる。3%以上では、最初の剥離が生じる時間は Nb 量の増加に伴い増加し、5%で 605 ks (7 回) 程度となるが、最初の剥離が生じたのちには剥離量は少なくなり、長時間にわたり比較的安定した酸化特性を示す。初期段階の酸化のうち、5%のものの質量増加が他に比べ多いのは、この組成では 518 ks (6 回) まで剥離がほとんど認められず、安定した酸化特性を示したためである。

2. HIP 材の酸化特性に及ぼす Nb 量の影響

Fig. 6 に、HIP 材について、短時間試験による酸化増量と剥離量を調べた結果を示す。酸化増量は、Fig. 3 の焼結材と同様に、Nb を 1%程度添加することにより減少し、2%でほぼ飽和に達している。剥離量は、1%では $20 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 程度と多いが、2%になると著しく減少し、3%以上ではほとんど認められなくなる。これら曲線の変化の状況は焼結材と同様であるが、酸化増量は焼結材に比較し 1/2 程度となっている。

Fig. 7 に、長時間の試験結果を示す。この試験の全保持時間は 1800 ks (500 h)、酸化サイクルは 18 回である。2%では、173 ks (酸化サイクル: 2 回) までは剥離は僅かであるが、259 ks (3 回) で顕著となり、それ以降もこの傾向が見られたので、680 ks (8 回) 後に試験を中断した。3%では、680 ks までは剥離はほとんど起こらず優れた耐酸化性を示すが、778 ks (9 回) 以降剥離が生じている。一方 4%と 5%は、図から分かるように、本実験条件のもとでは極めて優れた耐酸化性を示す。全体をとおして僅かではあるが質量減少が認められることより、剥離が生じたものと思われる。しかし、酸化増量は主として酸化あるいは後述するように窒化に寄与す

Fig. 6 Effect of Nb content on mass gain and spalling loss of HIPed alloys (oxidation time: 86.4 ks).

Fig. 7 Cyclic oxidation curves of HIPed alloys. Total cycles: 18

る酸素、窒素の質量であるのに対し、剥離量は、剥離した TiO_2 、 Al_2O_3 、 TiN 等の酸化物および窒化物の質量であり、後者の質量が大きいため、僅かな剥離によっても図の質量変化は減少しがちになることを考えると、4 および 5%の剥離量は少ないといえる。

3. 酸化皮膜の構造、組成

(1) 焼結材

5%Nb につき、518.4 ks (酸化サイクル: 6 回) の試験を行い、その表面近傍を EPMA により観察した結果を Fig. 8 に示す。図は二次電子像の代表的な 2 例であるが、いずれも皮膜は不均一であるばかりでなく、5~6 層からなるなどその構造も複雑である。図の (1)~(3) は、すでに報告した Ti-48%Al 組成の HIP 材の分析結果⁽³⁰⁾ と同様であり、灰色の (1) は連続した形態の TiO_2 、黒色の (2) は若干の TiO_2 を

Fig. 8 Two typical SEM micrographs of scale formed on sintered Ti-48Al-5Nb(at%) alloy oxidized at 1220 K for 518.4 ks. (1) TiO_2 , (2) Al_2O_3 -main + TiO_2 , (3) $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, (4) $\text{TiN} + \text{Ti}_2\text{AlN}$, (5) Nb-rich + $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}_3\text{Al}$, (6) Ti_3Al .

含有するが連続した Al_2O_3 , (3)は TiO_2 と Al_2O_3 が網目状に混合したものよりなる。(4)は、後述するように窒化物よりなるものと思われる。(5)は、皮膜に垂直に発達し、その多くは針状の Al_2O_3 (黒色)と Nb の濃化した相(白色)が混合した層であるが、図の(A)では Nb 濃化相が多く、(B)では逆に Al_2O_3 が多くなっており、その一部は(6)の Ti_3Al の変質層に入り込んでいる。

これら皮膜層のうち、Nb は(3)の TiO_2 , (5)の Nb 濃化相および(6)の Ti_3Al に存在したが、(1)の TiO_2 には存在が認められなかった。これは、酸化の初期には試料表面で Al も Ti も酸化し⁽³¹⁾, TiO_2 と Al_2O_3 を生成するが、 TiO_2 中の Ti イオンの移動度が Al_2O_3 中の Al イオンのそれより大きく、 TiO_2 が優先的に元の表面の外側に成長したためと思われる。(1)の形成に伴い、表面近傍に Al が濃化し(2)の Al_2O_3 が生成する。この層には若干の TiO_2 が含まれるが、Nb は存在しない。この理由は、(2)の大半が元の表面近傍にある⁽⁵⁾に加えて、 Al_2O_3 が Nb の酸化物(Nb_2O_5)をほとんど固溶しない⁽³²⁾ことに起因するものと考えられる。(1)および(2)の成長に伴い、Ti と Al が同じ割合で酸化されるようになり(3)が形成される⁽³¹⁾が、この層が(4)に接する部分には、図に示したように、厚さ $1\mu\text{m}$ 程度の Al_2O_3 の濃化域が存在す

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of spalling surface of sintered Ti-48Al-2Nb(at%) alloy oxidized at 1220 K for 518.4 ks (A) and its spalled scale (B).

る。この濃化域は、酸化の進行に伴い、(3)の $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層の Al_2O_3 が密となり、層に沿って連続的に成長することにより形成されたものと思われる。(5)の Al_2O_3 はその形態より内部酸化により生成したものと思われ、これにより Al 濃度が減少し、(6)の Ti_3Al が生成したと考えられる。本金属間化合物の酸化で問題となる皮膜の剝離は、主として Al_2O_3 濃化域直上の混合層より生じていた。

2%Nb につき、518.4 ks(酸化サイクル: 6 回)の試験を行い、その試料表面および剝離物を X 線回折により調べた結果を Fig. 9 に示す。この試料は、Fig. 5 の 2%Nb に相当し、試験後は皮膜はほぼ全体にわたり剝離していた。剝離物の回折線は、図の(B)に見られるごとく、すべて TiO_2 (rutile)と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折線であるのに対し、(A)の表面には TiAl , Ti_3Al , TiO_2 , Al_2O_3 のほかに、 TiN と Ti_2AlN の回折線が存在する。EPMA による TiAl 中の窒素の分析は、特性 X 線 $\text{Ti-L}\alpha$ と $\text{N-K}\alpha$ の波長が重複するため困難である。このため、当初、これら窒化物の回折線は後述の Nb 濃化相のものと考えたが、Nb 無添加材の剝離表面の回折線にもそれらの一部がしばしば見られたこと、また回折線の強度および面間隔が JCPDS カードの TiN および Ti_2AlN によく一致することより、表面に残る皮膜層には窒化物が存在し、(4)がこれらに相当するものと思われる。

EPMA による局所分析によれば、Fig. 8 の(5)の白色の相の組成は Al: 30.3~31.2%, Nb: 10.0~15.1%であり、周辺の変質層 $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 相の Al: 35.3~37.3%, Nb: 5.6~5.8%に比べ Nb 濃度が高くなっている。このように高い Nb の濃化が生じたのは、近傍に生じる Al_2O_3 が、実験の酸化試験温度では Nb を固溶することができないと思われること、また近傍の窒化物も Nb を固溶することができず⁽³³⁾, 高 Nb 相として析出したためと考えられる。Nb が酸化物を形成せず濃化相として析出するのは、(5)層近辺の酸素ポテンシャルが、酸化試験温度で Nb と Nb_2O_5 が共存する平衡酸素分圧(4×10^{-19} Pa)より低い分圧に維持されているためと思われる。

(2) HIP 材

Fig. 10 に、5%Nb の試験後の表面近傍を EPMA により調べた結果を示す。1800 ks にわたる試験を経た試料であるため、表面には変質層も含め、厚さが 50~60 μm に達する皮膜が存在する。特性 X 線像から明らかなように、(a) は Al_2O_3 を含む TiO_2 、(b) は若干の TiO_2 を含む Al_2O_3 層である。(c) は Nb 濃化相と内部酸化により生じた Al_2O_3 および Ti_3Al よりなり、(d) は Ti_3Al を主体とした変質層よりなる。

上記の 5%Nb HIP 材の皮膜の構造が、同じ Nb 量の焼結材およびすでに報告⁽³⁰⁾した Nb を添加しない HIP 材のそれと異なる点は、5%Nb HIP 材では $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の厚みが著しく減少し、代わりに Al_2O_3 がよく発達し、厚く連続性の高い層を形成していること、酸化時間が長いいためか、内部酸化層(c)および変質層(d)の厚みが焼結材および Nb 無添加の HIP 材に比べ著しく増大しているなどである。窒化物層についても、二次電子像で見る限りにおいては、HIP 材には焼結材のような層は見られず、その存在には疑問が生じ

る。しかし、Fig. 11 は、5%Nb HIP 材について短時間(86.4 ks)の試験を行い、その表面を X 線回折により調べた結果であるが、 TiN と Ti_2AlN の回折線が認められる。また

Fig. 11 X-ray diffraction patterns of surface of HIPed Ti-48Al-5Nb(at%) alloy oxidized at 1220 K for 86.4 ks.

Fig. 10 EPMA cross-sectional analysis of scale formed on HIPed Ti-48Al-5Nb(at%) alloy oxidized at 1220 K for 1800 ks. (a) TiO_2 -main + Al_2O_3 , (b) Al_2O_3 -main + TiO_2 , (c) Nb-rich + Al_2O_3 + Ti_3Al , (d) Ti_3Al -main.

Becker ら⁽⁵⁾は、大気中、1220 K で試験を行った溶製 TiAl-2%Nb 材につき、研磨面に ZnTe をコートし、干渉光を用いた光顕組織上でそれらの存在を認めている。彼らが認めた位置は、Fig. 8 の焼結材と同様であることなどを併せ考えると、HIP 材にも同様な位置に窒化物層が存在するものと思われる。このように、同じ方法で試料を作製したにもかかわらず、焼結材と HIP 材で異なる結果が得られたのは、二次電子像では窒化物層と周辺の変質層(Ti₃Al)の色調が似ているためと思われるが、詳細については不明である。

4. 耐酸化機構に関する考察

以上のように、焼結材および HIP 材につき、Nb 添加が酸化特性に及ぼす影響を調べ、焼結材は HIP 材に比べ酸化増量が多いのみならず、剥離も早い機会に生じること、また Nb は溶製材の場合と同様に、酸化特性を改善する上で効果があることが分かった。

このように、焼結材と HIP 材の酸化特性が異なる原因として、残留空隙の影響を挙げることができよう。残留空隙は、Fig. 1 から分かるように、閉鎖空隙(closed pore)となっており、酸化特性にはそれほど影響しないと考えたが、実際には Fig. 12 に示す試験後の表面近傍の光顕組織から明らかなように、焼結材では、HIP 材に比べ酸化皮膜は不均質であ

るばかりでなく、酸化は皮膜より数十 μm も内側の空隙周辺にまで及んでいる。この酸化は、試料表面近傍の空隙内の酸化、酸化に伴う体積膨張によるクラックの発生、隣接空隙を介したクラックのネットワーク化などにより生じたものと思われる。TiAl の酸化においては、緻密な皮膜が形成された場合、酸素は主として TiO₂ を介し酸素イオンとして内部に侵入すると考えられるが、焼結材では、これに加えてクラックおよび多孔質の酸化物をとおしたガス状の酸素による酸化も生じ、酸化増量が増加したものと思われる。さらに、皮膜の構造が異なることも酸化特性が異なる一因と考えられる。すでに述べたように、焼結材では TiO₂+Al₂O₃ 層がよく発達しており、皮膜全体に占める割合が HIP 材に比べて大きい。このように、皮膜の構造に相違が生じる理由については明らかではなく、今後の検討課題であるが、この層は溶製材の場合にも極めて多孔質であるといわれ、ガス状酸素の侵入を容易にする⁽³⁴⁾のみならず、3.(1)項で述べたように剥離の場所ともなるため、焼結材では酸化は一層進展し、剥離も早い機会に生じたものと思われる。

Nb 添加により耐酸化性が向上する機構に関しては、溶製材についていくつかの報告がなされている。Becker ら⁽⁵⁾は、Nb 添加は皮膜と基質の界面における α_2 相(Ti₃Al)の生成を抑え、Al 濃度の高い γ 相(TiAl)を安定にするため、保護性の高い Al₂O₃ の成長が促進されるとし、Maki ら⁽⁶⁾は、Nb は Al₂O₃ の成長を促進し保護性の構造にするとし、また吉原ら⁽⁸⁾は、TiO₂ の成長を抑え保護性の Al₂O₃ の生成を助長するとしている。一方、志田と穴田⁽¹⁰⁾は、Nb は Mo や W などと同様に内部酸化を抑え、TiO₂+Al₂O₃ 層の Al₂O₃ の層に平行方向への成長を促し、金属や酸素のイオンの移動経路となる TiO₂ の輸送能力の低下に寄与すると考えている。

上記の耐酸化機構のうち、Nb が TiO₂ の成長を抑制するのは、Nb が Nb₂O₅ として TiO₂ に固溶する(1740 K で 18 mol% 固溶する⁽³⁵⁾が実験の温度での固溶度は不明)際に、酸素イオンが過剰となり、過剰イオンが拡散に必要な酸素イオン空孔の減少をもたらすためと考えられている。吉原らは、Ti-O 系状態図⁽³⁶⁾より、TiO₂ の酸素イオン空孔濃度を最大 1% と仮定し、空孔の消滅に要する Nb 量を計算し、50% Al で 1.98% としているが、多孔質の皮膜ではこれ以上が必要となる可能性が高いと報告している。このことは、Fig. 4 および Fig. 6 の短時間試験結果に照らしても妥当と思われることより、焼結 TiAl の場合も Nb は TiO₂ に対して成長抑制効果があり、保護性の高い Al₂O₃ の成長を促進したと考えられる。

しかし、Fig. 5 に示した Nb が 4 および 5% の焼結材の長時間試験結果から分かるように、(1)~(3)層が剥離したにもかかわらず、剥離箇所特に急激な酸化が生じることなく、長時間にわたり比較的安定した耐酸化性を示すのは、剥離後も試料表面に残る(3)の Al₂O₃ 濃化域を含む(4)~(6)層が重要な役割を果たしているように思われる。特に、Al₂O₃

Fig. 12 Cross-sectional micrographs near scales of sintered and HIPed Ti-48Al-5Nb(at%) alloys. Tests were conducted at 1220 K in N₂-20 vol%O₂ atmosphere.

濃化域は、Fig. 8 から明らかなように、試験時間が短い焼結材においても横方向に連続した層を形成している。このため、この領域は薄い酸素イオンや金属イオンの移動の障害となり、酸化の進行を抑制する効果を持つものと思われる。HIP 材では、 Al_2O_3 層(b)がよく発達しているため、焼結材の(2)に相当する部分と濃化域を区別することは難しい。しかし、詳細に観察すると、Fig. 10 の二次電子像に示したように、(b)の中央部には層に平行に TiO_2 が点在する。このことより、中央の TiO_2 上部は焼結材の(2)に相当し、下部は Al_2O_3 濃化域であると考えられ、この濃化域は焼結材に比べ層状によく発達していることより、HIP 材においても、長時間の酸化においてはこの濃化域の役割が重要であるように思われる。

Al_2O_3 濃化域の生成および成長は、隣接の窒化物層および Nb 濃化相と密接に関連するものと思われる。窒化物層の生成と成長の機構については不明な点が多いが、Beckerら⁽⁵⁾は外部より侵入するガス状の窒素により成長すると考えている。また、侵入経路として、皮膜に内在する空隙あるいは TiN の生成に伴う体積膨張(12%程度)により生じるクラックを挙げるとともに、この層の生成により Al が余剰となり、金属相中の Al の活量が増すため、Al 濃化域の成長は促進されると推定している。このことは、窒化物層の生成により耐酸化性が改善されることを意味している。しかし、TiAl の酸化は酸素雰囲気中よりも大気中でより激しく進行する⁽²⁾⁽³⁷⁾、窒化物は Al 原子を固定し、 Al_2O_3 の核生成や横方向への成長を妨げる⁽³⁴⁾など、濃化域の成長の障害となることを示唆する報告もあり、窒化物層が濃化域の成長あるいは耐酸化性に及ぼす影響に関しては明らかではない。一方、Nb 濃化相については、この相はその組成より $\beta(\text{B}2)$ 相⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾と思われ、他の相に比べて酸素の固溶度は小さいが原子の移動度は大きい⁽⁸⁾ことが知られている。また、 Al_2O_3 濃化域は 288~360 ks の潜伏期間を経て形成され、この潜伏期間に β 相も生成する⁽⁵⁾との報告を併せ考えると、 β 相の生成と濃化域の生成とは連動するものと思われ、この相は Al 原子の移動度を高め、濃化域の成長を促進し、耐酸化性の向上に寄与するものと考えられる。

以上の Nb 添加の影響に関する考察は、前記の研究者らと同様に、 TiO_2 の成長抑制効果と Al_2O_3 濃化域の成長促進効果に要約される。前者の効果は、多孔質の $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 層の成長を抑える上で重要であり、後者は皮膜内に緻密で保護性の高い Al_2O_3 層を形成し、長時間の耐酸化性を維持する上で重要であると考えられる。酸化に及ぼす窒化物層の影響については不明であり、その存在の確認を含め今後の検討課題であるが、酸化時に皮膜と基質の界面に生成する Nb 濃化相は、耐酸化性の向上に寄与するものと考えられる。

IV. 結 論

Nb を 1~5 at% 含有する TiAl の焼結材および HIP 材に

つき、 N_2 -20 vol% O_2 雰囲気中、1220 K で酸化試験を行い、酸化増量および皮膜の剝離の状況を Nb 量との関連により調べるとともに、皮膜の構造、組成を調べ、以下の結果を得た。

(1) 焼結材の酸化特性は、Nb 添加により、溶製材と同様に改善された。しかし、HIP 材に比べ酸化増量は 2 倍程度となり、皮膜の剝離も酸化のより早い機会に生じた。

(2) HIP 材の耐酸化性は、Nb 量の増加に伴い顕著に向上した。Nb 量が 3% 以下のものでは皮膜の剝離が生じたが、4% と 5% では剝離量は少なく、1800 ks にわたり優れた耐酸化性を示した。

(3) 皮膜の構造、層の厚みは焼結材と HIP 材で異なるほか、Nb 添加の有無により異なっていた。EPMA で調べた皮膜の構造は、5% Nb の焼結材では、

$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (連続的)/ $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (網目状)/

$\text{TiN} + \text{Ti}_2\text{AlN}/\text{Nb}$ 濃化相 + Al_2O_3 (針状) + $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Ti}_3\text{Al}$

であった。Nb 無添加および 5% Nb の HIP 材の皮膜も類似の配列をしていた。

(4) 耐酸化機構に関する考察より、焼結材と HIP 材の酸化特性が異なるのは、残留空隙の有無と両者の皮膜の構造の相違によるものと考えられ、また Nb 添加により耐酸化性が向上するのは、溶製材に関して報告されている説明と同様に、Nb による TiO_2 の成長抑制効果と保護性の高い Al_2O_3 濃化域の成長促進効果によるものと考えられた。

文 献

- (1) J. B. MacAndrew and H. D. Kessler: J. Metals, 8(1956), 1348.
- (2) N. S. Choudhury, H. C. Graham and J. W. Hinze: Proc. Symp. on Properties of High Temperature Alloys, Ed. by Z. A. Foroulis and F. S. Pettit, Electrochem. Soc., (1976), 668.
- (3) 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.
- (4) Y. Ikematsu, T. Hanamura, H. Morikawa, M. Tanino and M. Takamura: Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds, JIMIS-6, Ed. by O. Izumi, Japan Inst. Metals, (1991), 191.
- (5) S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schütze: Oxid. Met., 38(1992), 425.
- (6) K. Maki, M. Shioda, M. Sayashi, T. Shimizu and S. Isobe: Mater. Sci. Eng. A, 153(1992), 591.
- (7) G. Chen, Z. Sun and X. Zhou: Mater. Sci. Eng. A, 153(1992), 597.
- (8) 吉原美智子, 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(1993), 574.
- (9) 穴田博之, 志田善明: 日本金属学会誌, 58(1994), 746.
- (10) 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会誌, 58(1994), 754.
- (11) 穴田博之, 志田善明: 日本金属学会誌, 58(1994), 1036.
- (12) H. Mabuchi, T. Asai and Y. Nakayama: Scripta. Met., 23(1989), 685.
- (13) 小林郁夫, 吉原美智子, 田中良平: 日本金属学会誌, 53(1989), 251.
- (14) 武井 厚, 石田 章: 学振123委員会研究報告, 31(1990), 327.
- (15) S. Taniguchi, T. Shibata and K. Takeuchi: Mater. Trans., JIM, 32(1991), 299.
- (16) 吉原美智子, 鈴木徹也, 田中良平: 鉄と鋼, 77(1991), 274.
- (17) S. Taniguchi, T. Shibata and S. Sakon: Zairyo-to-Kankyo, 41(1992), 453.
- (18) S. Taniguchi, T. Shibata, N. Asanuma, H. Lou, F. Wang and W. Wu: Oxid. Met., 39(1993), 457.

- (19) T. Shimizu, T. Iikubo and S. Isobe: Mater. Sci. Eng. A, **153**(1992), 602.
- (20) 谷口滋次, 柴田俊夫, 加藤直樹: 日本金属学会誌, **57**(1993), 666.
- (21) 谷口滋次, 浅沼直行, 柴田俊夫, 王福会, 楼翰一, 吳維: 日本金属学会誌, **57**(1993), 781.
- (22) S. Taniguchi, T. Shibata and A. Murakami: Oxid. Met., **41**(1994), 103.
- (23) 渋江和久, 熊谷正樹, 金睦淳: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1457.
- (24) 熊谷正樹, 渋江和久, 金睦淳: 日本金属学会誌, **57**(1993), 721.
- (25) 熊谷正樹, 渋江和久, 金睦淳: 日本金属学会誌, **59**(1995), 423.
- (26) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 日本金属学会誌, **57**(1993), 944.
- (27) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 518.
- (28) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, **41**(1994), 1437.
- (29) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, **42**(1994), 611.
- (30) 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 日本金属学会誌, **59**(1995), 754.
- (31) 谷口滋次: 日本金属学会会報, **31**(1992), 497.
- (32) N. F. Fedorov, I. F. Andreev, R. M. Kasparyan and T. P. Smorodina: *Phase Diagrams for Ceramists*, Ed. and Pub. by Am. Ceram. Soc., **4**(1981), 117.
- (33) テ・ヤ・フォメンコ: 新版高融点化合物物性便覧, 日ソ通信社発行, (1994), 797.
- (34) 志田善明, 穴田博之: 日本金属学会誌, **55**(1991), 690.
- (35) R. S. Roth and L. W. Coughanour: *Phase Diagrams for Ceramists*, Ed. and Pub. by Am. Ceram. Soc., **1**(1964), 143.
- (36) P. G. Wahlbeck and P. W. Gilles: J. Am. Ceram. Soc., **49**(1966), 180.
- (37) R. A. Perkins, K. T. Chiang, G. H. Meier and R. Miller: *Oxidation on High-Temperature Intermetallics*, Ed. by T. Grobstein and J. Doychak, The Minerals, Metals and Materials Society, (1989), 157.
- (38) 中村英幸, 山邊容子, 竹山雅夫, 菊池 實: 日本金属学会秋期講演概要, (1992), 276.
- (39) 竹山雅夫, 中村森彦, 菊池 實: 日本金属学会春期講演概要集, (1993), 343.