TiAl の高温酸化挙動に及ぼす CO₂ の影響

谷口 滋次 本瓦 成人[†] 柴田 俊夫

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 6 (1998), pp. 542-550

Influence of CO₂ on Oxidation Behaviour of TiAl at High Temperatures

Shigeji Taniguchi, Narihito Hongawara[†] and Toshio Shibata

Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

The oxidation behaviour of TiAl (36.5 mass%Al) has been studied at 1100 K and 1200 K for 100 ks in a flow of O₂, O₂-CO₂ mixtures or CO₂ under atmospheric pressure. The structure of the scales formed in pure O₂ atmosphere is very similar to that reported in the literature. The mass gain due to the oxidation significantly increases with increasing partial pressure of CO₂ in the O₂-CO₂ gas mixtures. However, the mass gain in 100%CO₂ is about a half of that in O₂-90%CO₂ at 1200 K. The oxidation enhanced by the addition of CO₂ is attributable to (1) the provisional formation of TiC particles, which disturb the continuity of the initially formed Al₂O₃ scale and (2) the formation of a very porous layer in the thick scale next to the substrate by TiC particles enriched there, which prevent the sintering of oxide grains.

(Received December 8, 1997; In Final Form February 17, 1998)

Keywords: TiAl, oxidation, high temperature, carbon dioxide, scale structure, alumina, rutile, titanium carbide

I. 緒 言

金属間化合物 γ -TiAl を基本とする材料は低密度で優れた高温強度を有するため、次世代の軽量耐熱構造材料として、タービンプレードなどへの利用が期待されている。しかし、TiAl は Al 含有量が高いにも拘わらず、通常の高温酸化では保護性の高い Al₂O₃ スケールを形成しない。高温耐酸化性を向上させるために、合金元素の添加⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾、アルミナイズ処理⁽⁵⁾⁽⁶⁾、低酸素分圧下における予備酸化⁽⁷⁾⁽⁸⁾、イオン注入⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、など様々な研究が行われてきた。その結果、ある程度耐酸化性を向上させる手法が見い出されている。しかし、ほとんどの研究において、酸化雰囲気は空気中か酸素中である。

エンジン部品としての利用を考えると、TiAl 基材料の高温酸化挙動に及ぼす CO₂ や水蒸気の影響を検討する必要がある。TiAl の高温酸化挙動に及ぼす酸化雰囲気の影響に関して、酸素分圧あるいは N₂ についてはいくつか報告されている。村田ら⁽¹¹⁾は、TiAl では 10⁻⁵ Pa の低酸素分圧でも連続で緻密な Al₂O₃ スケールを形成させることは困難であり、大気圧~10⁻⁵ Pa の酸素分圧では酸化速度に差が見られるものの、酸化挙動に本質的な差は見られないと述べている。さらに、N₂ の影響について、Zheng ら⁽¹²⁾⁽¹³⁾、あるいは Lang

と Schütze⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ は酸化初期における TiN の形成により Al₂O₃ スケールの連続性が失われ、酸化に悪影響を及ぼすと報告している。

一方、TiAl の高温酸化に及ぼす CO₂ の影響に関する研究は見あたらない。関連するものとして、Ti⁽¹⁶⁾および Ti 合金⁽¹⁷⁾について報告されているだけである。草開ら⁽¹⁶⁾は CO₂ 雰囲気における純 Ti の高温酸化について調べ、1000~1300 K では元の試料面の外側に緻密な外部スケール、内側に多孔質な内部スケール、Ti 下地には酸素が浸透したことを示す酸素浸透層が形成されることを示した。また、内部スケールおよび酸素浸透層中に TiC の存在を確認している。

本研究では、軽量耐熱構造材料の基本である TiAl の CO₂ 含有雰囲気における酸化挙動を調べ、その影響を検討した。

II. 実 験 方 法

1. 試 料

アルゴンアーク溶解炉を用いて TiAl 試料インゴットを溶製し、それを真空中、1473 K で 86.4 ks 焼鈍した。試料の大部分は γ -TiAl 粒から成り、それに Ti₃Al が混じった粒がわずかに存在する。試料の化学組成を Table 1 に示す。このインゴットより 15 mm×10 mm×2 mm の大きさの板状試料を切り出し、SiC 研磨紙を用いて #1200 まで研磨した後、バフ研磨により鏡面仕上げをした。次に、アセトン中で超音波洗浄を行い、乾燥后感量 0.1 mg の電子天秤で質量を

[†] 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University)

測定し、酸化試験に供した。

2. 酸化試験

酸化温度は1100および1200 K、保持時間は5, 20, 100 ksである。酸化雰囲気は、O₂, CO₂, およびそれらの混合ガスで、圧力は大気圧である。混合ガスの組成は次のように表す。例えば、25CO₂はCO₂を25%含有するO₂とCO₂の混合ガスを意味する。全ガス流量は $1.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (100 ml·min⁻¹)である。

酸化試験に用いた反応炉の概略図を Fig. 1 に示す。流量制御器により所定流量に制御したそれぞれのガスを混合室で混合し、乾燥剤を通して、雰囲気として用いた。酸化後の冷却中スケールが剥離した場合に、それも回収するためアルミナ坩堝中に試料1枚を入れた。このアルミナ坩堝を2個アルミナポートに乗せ、反応管内に設置した。真空ポンプを用いて反応管内を所定雰囲気置換した後炉を昇温して酸化を開始した。酸化後冷却過程で剥離したスケールも含めて質量測定し、酸化増量を求めた。

3. 酸化生成物の同定と性状調査

酸化生成物の相同定には、X線回折(XRD)を用いた。CuK_α線を用い、条件は40 kV, 30 mAである。スケールがついたままの試料をXRDで解析した。スケールが厚い場合は、ダイヤモンドペーストによりスケールを表面に平行に研磨し、研磨面をXRDにより分析する。これを下地金属が見えるまで繰り返した。

組織観察には走査電子顕微鏡(SEM)を用い、必要に応じて反応生成物の組成をエネルギー分散分析(EDS)によって求めた。表面と破面を観察するため、試料を2枚に破断し、樹脂上にエポキシ系接着剤で固定した。観察中の帯電を避け

るため試料を除く樹脂上にドータイトを塗布し、全体にAu-Pdを真空蒸着した。なお、観察時の加速電圧は15 kVである。破面を観察したのは、研磨によるスケールの損傷を避けるためである。

短時間酸化した試料の表面をX線光電子分光分析(XPS)を用いて調査した。

III. 実験結果

1. 酸化増量

Fig. 2に1100 Kおよび1200 Kで100 ks酸化した試料の酸化増量を示す。1200 Kの場合、O₂中では酸化増量は非常に小さいが、CO₂の分圧が上昇するにつれて酸化増量は急激に大きくなり、90CO₂中で最大となった。しかし、CO₂中では90CO₂中の場合の約半分となった。1100 Kでも同様

Fig. 2 Mass gain per unit specimen area due to the oxidation of TiAl specimens at 1100 K and 1200 K for 100 ks plotted against the gas composition.

Table 1 Chemical composition of the TiAl ingot (mass%).

Al	Fe	C	H	O	N	Ti
36.5	0.096	0.008	0.002	0.098	0.005	bal.

Fig. 1 Schematic drawing of the apparatus used for the isothermal oxidation test.

に CO_2 分圧の上昇とともに酸化増量は大きくなるが、1200 K で見られたような 90CO_2 中と CO_2 中との間の大きな差は見られなかった。また、1200 K において、50, 75, 90CO_2 中で酸化した試料では、酸化増量が特に多かったスケールに剥離が見られた。しかし、剥離した部分は TiO_2 の特徴である白色をしており、剥離はスケール/下地合金界面ではなく、スケール中で生じていた。

Fig. 3 に CO_2 を含む雰囲気中における酸化増量の時間変化の両対数プロットを示す。50 CO_2 中では速度則は放物線則を示すのに対して、 CO_2 中では直線則に近いことがわかる。したがって、 CO_2 中における酸化では50 CO_2 中と比較して酸化増量は小さいが、酸化速度は特に酸化初期で大きい。

2. X線回折

XRD で検出された酸化物は、ルチルと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ である。したがって、本文では TiO_2 はルチルを Al_2O_3 は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を意味する。

Fig. 4(a) は50 CO_2 中、1200 K で100 ks 酸化した試料のXRD 結果である。表面では TiO_2 のピークが高く出ており、わずかに Al_2O_3 のピークが検出された。次に少し研磨して分析した部分では Al_2O_3 のピークが高くなっており、この部分は後述するように、SEM/EDS 観察で確認された Al_2O_3 濃化層あるいは $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合層中であることがわかる。さらに研磨してスケールの内側を分析すると、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合層中あるいは下地付近で TiC のピークが検出された。

Fig. 4(b) は CO_2 中、1200 K で100 ks 酸化した場合の結果である。50 CO_2 中と同様に表面では主に TiO_2 が見られ、下地に近づくにつれて Al_2O_3 のピークが高くなり、下地の近くで TiC のピークが検出された。

Fig. 3 Mass gain per unit specimen area due to the oxidation of TiAl specimens at 1200 K in $\text{O}_2\text{-}50\%\text{CO}_2$ and CO_2 plotted against time.

20 ks 酸化した試料についても XRD 分析を行った。Fig. 5(a) は50 CO_2 中、1200 K で20 ks 酸化した試料のXRD 結果である。表面はルチルの成長していない部分が残っており、スケールの厚さは不均一である。表面のXRD では TiO_2 , Al_2O_3 とともに TiAl のピークが検出された。スケール内部では100 ks の場合と同様に、 TiO_2 のピークが低くなると同時に Al_2O_3 と TiAl のピークが高くなる。さらに、スケール/下地界面付近で TiC のピークが検出された。

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the TiAl specimens oxidized at 1200 K for 100 ks in (a) $\text{O}_2\text{-}50\%\text{CO}_2$ and (b) CO_2 .

Fig. 5(b) は CO_2 中、1200 K で 20 ks 酸化した試料の XRD 結果である。表面では主に TiO_2 のピークが検出されたが、この場合もスケールは薄く、TiAl のピークが見られる。50 CO_2 とは異なり、スケール中で TiC のピークは見られない。また、スケール/下地界面で Ti_3Al が検出された。

CO_2 中、1100 K で 100 ks 酸化した場合の結果を Fig. 6

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the TiAl specimens oxidised at 1200 K for 20 ks in (a) O_2 -50% CO_2 and (b) CO_2 .

に示す。スケール表面では TiO_2 、 Al_2O_3 およびわずかに下地の TiAl のピークが検出された。スケール内部では TiO_2 のピークが低くなると同時に TiAl、 Ti_3Al のピークが高くなるが、1200 K での酸化後に見られた TiC のピークは全く検出されなかった。

以上のことから酸化温度 1200 K の時、酸化時間 100 ks における 50 CO_2 、 CO_2 中および酸化時間 20 ks における 50 CO_2 中で、より下地に近い TiO_2 - Al_2O_3 混合層中において TiC の存在が確認された。しかし、酸化温度が 1100 K の場合あるいは 1200 K では、20 ks 酸化の場合、 CO_2 中で TiC の存在は XRD では確認できなかったが、 O_2 中と比較して酸化増量が大きくなっていることから 1200 K の場合と同様に TiC が酸化速度の増大に影響を及ぼしていると考えられる。

3. 組織観察

Fig. 7 に 1200 K で 100 ks 酸化した試料の SEM 写真を示す。(a)~(c) は表面で、(d)~(f) は破面である。雰囲気は、(a), (d) は O_2 , (b), (e) は 50 CO_2 , (c), (f) は CO_2 である。(a)を見ると、酸化の進行は遅く、表面は Al_2O_3 に覆われており、左側では Al_2O_3 スケールの上にわずかに TiO_2 粒が生成していることがわかる。この境界は下地の TiAl の結晶粒界に対応しており、粒により成長の度合いに差が見られる。また、所々にノジュール状酸化物も見られた。

50 CO_2 中で酸化した場合(b), 試料全表面が大きく成長した TiO_2 粒で覆われており、酸化が非常に進行しているのがわかる。また、 TiO_2 粒には多数のステップが見られる。この構造は O_2 中や空気中の酸化ではほとんどみられない。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the TiAl specimen oxidised at 1100 K for 100 ks in CO_2 .

Fig. 7 SEM micrographs of the TiAl specimens oxidised at 1200 K for 100 ks in (a), (d) O_2 , (b), (e) O_2 -50% CO_2 and (c), (f) CO_2 . (a) to (c) are the outer surfaces and (d) to (f) fractured sections.

CO_2 中で酸化した試料の表面(c)はファセット状の TiO_2 粒に覆われているが、(b)に示したステップを持つ粒もある。写真に示すように、直径 30~60 μm のこぶ状酸化物が多数見られた。このこぶ状酸化物の表面は XRD および EDS の結果から非常に細かい TiO_2 から成ることがわかった。

(d)では、表面の厚さ約 0.5 μm のごく薄い、白い部分が Al_2O_3 スケールであり、その下に厚さ約 2 μm の Al 濃度の低下した層(いわゆる拡散層)が見える。その下は TiAl 下地である。この時の表面は Al_2O_3 スケールで覆われてほとんど酸化が進行していない部分と、酸化物がノジュール状に成長している部分が見られた。以上より、 O_2 中では表面にほぼ連続的な Al_2O_3 スケールを形成し、酸化増量からもわかるように、良好な耐酸化性を示すことがわかる。

(e)を見ると、スケールは厚さ約 100 μm まで成長しており、 O_2 中と比較して酸化は非常に速く進行しているのがわかる。スケールは多層構造を示し、表面より TiO_2 層、 Al_2O_3 濃化層、 TiO_2 - Al_2O_3 混合層(図中それぞれ(i), (ii), (iii))となっている。第2層に見られる Al_2O_3 濃化層の保護性は十分ではない。混合層では内側と外側では酸化物の組織が異なっている。表面に近い部分では比較的酸化物の焼結が

進んでいるのに対し、内側では酸化物が細かい粒子として存在し非常に多孔質であるのがわかる。XRD の結果によると、この内側の層中に TiC が存在している。この部分は酸化物の焼結が進んでいない。したがって、TiC によって酸化物同士の焼結が妨げられていると考えられる。

(f)を見ると、スケールは 50 CO_2 中の場合(e)と同様に多層構造をとるが、その厚さは酸化増量から予想されるように約半分の 50 μm 程度である。スケールは 50 CO_2 中とは異なり、外側の TiO_2 層と内側の TiO_2 - Al_2O_3 混合層(図中それぞれ(i), (ii))の2層構造をとっている。表面近くの混合層中でわずかに Al_2O_3 の濃度が高いが、明確な Al_2O_3 濃化層は見られない。また、混合層は全体的に酸化物結晶粒が細かく非常に多孔質となっており、焼結は全く進行していない。これは 50 CO_2 中で形成した混合層の下地から約 30 μm までの範囲(e参照)で見られる組織と類似している。スケールの下には厚さ約 10 μm の Al 濃度の低い層(図中(iii))が見られる。ここには XRD で検出された Ti_3Al が存在すると思われる。

Fig. 8 に 1200 K, 50 CO_2 中および CO_2 中で短時間酸化した試料破面の SEM 写真を示す。(a), (b)はそれぞれ 50 CO_2 および CO_2 中で 5 ks, (c), (d)は同じく 50 CO_2 および CO_2

Fig. 8 SEM micrographs of fractured sections of the TiAl specimens oxidised at 1200 K for 100 ks for (a), (b) 5 ks and (c), (d) 20 ks in (a), (c) O_2 -50% CO_2 and (b), (d) CO_2 .

中で 20 ks 酸化後の破面である。5 ks という短い酸化時間であっても、(a), (b) に示すように表面で多層スケールが形成されている。(a) を見ると、50% CO_2 中、5 ks で形成したスケール構造は表面より TiO_2 層、 Al_2O_3 濃化層、 TiO_2 - Al_2O_3 混合層(図中それぞれ(i), (ii), (iii))となっている。これに対し、(b) に示すように CO_2 中、5 ks で形成したスケールは、表面より TiO_2 層、 Al_2O_3 の濃度の高い TiO_2 - Al_2O_3 混合層(図中(I), (ii))の 2 層構造を示し、スケール下に Al 濃度の低い層(図中(iii))が見られる。また、(c) に示すように 50% CO_2 中、20 ks で形成したスケールでは、混合スケール中の下地に近い部分において微細な酸化物組織が見られる。XRD 結果からも TiC が検出されたことから、スケール構

造は 100 ks 酸化した場合と酷似していることを示している。(d) から、 CO_2 中、20 ks で形成したスケールでは、混合層中において酸化物の焼結が進んでいないことがわかる。以上のように、酸化時間が短い場合でも 50% CO_2 、 CO_2 とともにそれぞれ特徴的なスケール構造を示す。

また、50% CO_2 中で形成したスケールではいずれの酸化時間においても、 TiO_2 - Al_2O_3 混合層中で酸化物の焼結が進んだ外側部分と、微細な構造をとる内側部分の境界では横方向に連続的な小孔が見られる。50% CO_2 における 1200 K, 100 ks の酸化で生じたスケール剥離はこの部分で起こっていると考えられる。

1100 K で 100 ks 酸化した試料についても同様に観察し

Fig. 9 SEM micrographs of outer surfaces of the TiAl specimens oxidised at 1100 K for 100 ks in (a) O_2 , (b) O_2 -50% CO_2 and (c) CO_2 .

た. 結果を Fig. 9 に示す. (a)~(c)はそれぞれ, O_2 中, 50% CO_2 中, CO_2 中で酸化した試料の表面である. O_2 中では 1200 K の時と同様に, 酸化はほとんど進行せず表面は Al_2O_3 スケールで覆われているところと Al_2O_3 スケールの上に TiO_2 粒がわずかに成長してきているところがある. その境界は下地の TiAl の結晶粒界に対応している.

(b)に示すように, 50% CO_2 中では酸化がより進行しており, 表面には TiO_2 を主体とするスケールが厚く成長している部分と Al_2O_3 スケールが残っていて酸化の進行が遅い部分がある.

(c)を見ると, CO_2 中では表面は完全に TiO_2 層に覆われていることがわかる. 破面観察によると, スケールは多層構造を持ち, その厚さは約 15 μm であった.

IV. 考 察

TiAl の O_2 中におけるスケール形成過程⁽⁴⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾は以下の順になる場合が多い.

(1) 酸化の初期には, 表面にわずかな TiO_2 粒を持つ Al_2O_3 スケールが形成される. その下は, Al 濃度が低下し酸素の固溶した層いわゆる拡散層が形成される.

(2) Al_2O_3 スケール上に TiO_2 を主体とした酸化物が成長してくる.

(3) TiO_2 の成長が進み, Al_2O_3 スケールは連続性を失い, スケールは以下に述べるような 3 層構造を示す. 外層は TiO_2 層, その下は Al_2O_3 濃化層, そして一番内側は多孔質な TiO_2 - Al_2O_3 混合層. スケールに接する下地中に, 拡散層が形成される.

それぞれの段階について若干説明を加える.

(1) TiAl の酸化の極初期には, 例えば試験温度への昇温中あるいは比較的低温における短時間酸化の場合には, TiO_2 と Al_2O_3 がともに形成されるが, それぞれの生成標準自由エネルギーの差によりその後 Al_2O_3 が優先的に形成さ

れ, 外側にわずかな TiO_2 粒を有する Al_2O_3 スケールが形成される. このようなスケールは, Fig. 9(a)の左側に見られる.

(2) この段階への移行には次の機構が考えられる. 拡散層中の Al の活量が下がったために TiO_2 が形成され, TiO_2 の形成は体積増加を伴うので, スケールに微小割れが発生する. そこから TiO_2 を主体とした酸化物が成長する. TiO_2 中は Ti も酸素も拡散し, Ti の外向き拡散により TiO_2 層が成長し, 酸素の内向き拡散で TiO_2 - Al_2O_3 混合層が成長する.

Al_2O_3 スケールの成長には内部応力の発生⁽²⁰⁾が指摘されているので, その応力も割れ発生の原因の可能性がある.

(3) (2)の段階で初期に形成された Al_2O_3 スケールが保護性を失うので, 酸化は速くなり, スケールは 3 層構造を維持して, 厚く成長する.

本研究の実験結果の特徴は O_2 に CO_2 を混合すると酸化が急速に進むことと, スケール中に非常に多孔質な層を形成することである. したがって, 主にこの 2 点について以下に考察する.

O_2 中, 1200 K で 100 ks 酸化して形成されたスケールは主に Al_2O_3 から成り, 非常に薄く, 所々に TiO_2 粒が形成しているだけである. このため, 酸化増量は小さい. このスケールは上述の(1)から(2)の段階にある.

O_2 に CO_2 を混合すると酸化が急速に進む, つまり短時間で(3)の段階に至ることから, CO_2 の混合は初期に形成される Al_2O_3 スケールの連続性を損なうと予想される. XPS では酸化初期の表面スケール中で TiC の存在は確認できなかったが, その存在割合が検出限度以下であった可能性があるし, TiC は一時的に形成されて TiO_2 に酸化される可能性がある.

実験結果と以上の考察から以下のモデルが可能である.

Fig. 10(a)に示すように酸化の極初期においては Al_2O_3 と TiO_2 がともに形成される. さらに, CO_2 の存在下では TiC が形成される可能性がある. 実際, 空気中の酸化の場合, 酸

Fig. 10 Model for the development of the scale structure in O_2 -50% CO_2 . (a) initial stage, (b) intermediate stage, and (c) steady stage.

化初期に形成される Al_2O_3 スケールに TiN 粒が混在し、 Al_2O_3 の連続性を阻害することが報告⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽²¹⁾されている。しかも、この TiN 粒はその後の酸化で TiO_2 粒に酸化される。そして放出された窒素は下地側へ拡散して、そこで新たに TiN 粒を形成する。したがって、本研究でも同様のことが起こっている可能性が高い。

酸化初期には、 TiC 粒が形成され、 Al_2O_3 の横方向の成長を阻害する。この TiC 粒はその後 TiO_2 へ酸化され、放出された炭素はスケール内部へ拡散し (Fig. 10(b) 参照)、そこは酸素分圧が低下しているので再び TiC 粒を形成する (Fig. 10(c) 参照)。XRD によりスケール内部で TiC が検出されたことがこの考えを支持している。こうして、Fig. 10(b) に示すように Al_2O_3 は連続層にはならず、スケールは外向きおよび内向きに急速に成長する。

酸化の初期に CO_2 が影響を及ぼさないで、スケールがある程度厚くなってから、スケールの微小割れを通して侵入した CO_2 が TiC を形成するという考えもあり得る。しかし、Fig. 8(a), (b) および Fig. 9 に示すように、 CO_2 は初期から酸化を加速しているので、 CO_2 は初期から影響を及ぼしていると考えるのが妥当である。

次に、90% CO_2 と比較して CO_2 中で酸化増量が約半分になったことを検討する。 CO_2 中では解離した O_2 で酸化が進行すると考えると、酸素分圧が低いので酸化増量の減少はこれで説明できそうであるが、 CO_2 と TiAl の直接反応も考えられるので、この点は今後さらに検討する必要がある。

CO_2 を含む雰囲気中でスケールが厚くなると、Fig. 10(c) に示すようにスケール/下地界面付近に TiC が存在する。ここでは酸素分圧が非常に低いこと、あるいは外部から供給される C が濃化することによって広い範囲で TiC が安定して存在することができる。この TiC が酸化物粒子間に多く存在することによって、酸化物同士の焼結を妨げている。したがって、スケールは CO_2 を含まない雰囲気と比べて多孔質であり、このことも酸化の加速に寄与している。

CO_2 を含む雰囲気中で外側の TiO_2 層を形成する TiO_2 粒が非常に特徴的な構造 (Fig. 7(b)) を示すことは、 CO_2 の存在下で、 TiO_2 中の物質輸送機構が変化していることを暗示しているが、この点は本研究では明らかにできない。

以上をまとめると、 CO_2 は TiAl の高温酸化において次の2つの機構で酸化を加速していると考えられる。第一に酸化初期において一時的に形成される Al_2O_3 スケールの連続性を阻害する。第二にスケール内部において、酸化物粒同士の焼結を妨げることによって、スケールを非常に多孔質にする。

V. 結 言

TiAl を大気圧下の O_2 , O_2 + CO_2 混合ガスおよび CO_2 中で 100 ks 酸化し、酸化挙動に及ぼす CO_2 の影響を検討し、次の結果を得た。

- (1) 1200 K では CO_2 分圧の上昇とともに酸化増量は増大するが、100% CO_2 中では 90% CO_2 中と比較して酸化増量は約半分の値となる。
- (2) 1100 K では CO_2 分圧の上昇とともに酸化増量は増大する。
- (3) O_2 中ではわずかの TiO_2 を含む Al_2O_3 スケールが形成される。
- (4) O_2 - CO_2 混合ガス中で形成されるスケールは3層構造を示す。外側は TiO_2 層、その下は Al_2O_3 濃化層、さらに内側は TiO_2 - Al_2O_3 混合層であり、混合層中下地側には非常に多孔質で TiC が存在する層が形成される。
- (5) CO_2 中で形成されるスケールは2層構造を示し、外側は TiO_2 層で内側は非常に多孔質な TiO_2 - Al_2O_3 混合層で、 TiC を含んでいる。

文 献

- (1) D. W. McKee and S. C. Huang: Corros. Sci., **33**(1992), 1899.
- (2) S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schütze: Oxid. Met., **38**(1992), 425.
- (3) Y. Shida and H. Anada: Oxid. Met., **45**(1996), 197.
- (4) S. Taniguchi and T. Shibata: Intermetallics, **4**(1996), S85.
- (5) H. Mabuchi, T. Asai and Y. Nakayama: Scr. Metall., **23**(1989), 685.
- (6) 吉原美知子, 鈴木徹也, 田中良平: 鉄と鋼, **77**(1991), 274.
- (7) T. Suzuki, M. Goto, M. Yoshihara and R. Tanaka: Mater. Trans. JIM, **32**(1991), 1017.
- (8) S. Taniguchi, T. Shibata and A. Murakami: Oxid. Met., **41**(1994), 103.
- (9) A. Gil, B. Rajchel, N. Zheng, W. J. Quadackers and H. Nickel:

- J. Mater. Sci., **30**(1995), 5793.
- (10) S. Taniguchi, T. Shibata, T. Saeki, H.-X. Zhang and X.-H. Liu: Mater. Trans. JIM, **37**(1996), 998.
- (11) 村田純教, 島邑 豊, 石田隆之, 森永正彦: 日本金属学会誌, **61**(1997), 710.
- (12) N. Zheng, W. J. Quadakkers, A. Gil and H. Nickel: Oxid. Met., **44**(1995), 477.
- (13) W. J. Quadakkers, P. Schaaf, N. Zheng and E. Wallura: Mater. Corros., **48**(1997), 28.
- (14) C. Lang and M. Schütze: Oxid. Met., **46**(1996), 255.
- (15) A. Lang and M. Schütze: Mater. Corros., **48**(1997), 13.
- (16) 草開清志, 黒田紀明, 元 平勲, 大岡耕之: 鉄と鋼, **80**(1994), 67.
- (17) T. K. Roy, R. Balasubramaniam and A. Ghosh: J. Mater. Sci. Letters, **15**(1996), 1142.
- (18) A. Rahmel, W. J. Quadakkers, M. Schütze: Mater. Corros., **46**(1995), 271.
- (19) S. Taniguchi, H. Juso and T. Shibata: Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 245.
- (20) F. A. Golightly, G. C. Wood and F. H. Stott: Oxid. Met., **14**(1980), 217.
- (21) M. P. Brady, W. J. Brindley, J. L. Smialek and I. E. Locci: JOM, **48**(1996), 46.