Oxidation properties of Ti-Al-V intermetallic compound in pressurized superheated steam

正 渡辺 豊 (東北大) ○ 田村 広人 (東北大)
正 近藤 達男 (東北大) 菱沼 章道 (原研)

Yutaka WATANABE, Tohoku University, Aramaki-za-aoba01, Aoba-ku, Sendai
Hiroto TAMURA, Tohoku University
Tatuo KONDOU, Tohoku University
Akimitchi HISINUMA, Japan Atomic Energy Research Institute

1. 緒言

高温で高い比強度を持つ TiAl 合金は軽量高温材料として期待されているが、室温での延性に欠けるという大きな問題がある。これを解決するために第三元素の添加により常温延性を付与する試みがなされてきている。一方、過熱水蒸気は、熱搬送能力、安全性、核的安定性などの点でバランスの取れた優れた冷却材（熱搬送媒体）である。本研究では TiAl 合金とそれをベースに V を添加して約 8% の室温延性を実現した三元系の TiAlV 合金について、過熱水蒸気との両立性を高温酸化の観点から調べ、V 添加が耐酸化性に及ぼす影響について考察した。

2. 実験方法

本研究に用いた TiAl、TiAlV 合金の化学組成を Table 1 に示す。この材料から $2 \times 5 \times 10 \text{ mm}$ の大きさの試験片を切り出し、1500 番エメリー紙の湿式研磨により表面を仕上げた。試験片をアセトンで洗浄した後、高圧過熱水蒸気腐食試験装置を用いて、10MPa の圧力で 650°C から 710°C の温度、300h から 450h の時間で試験を行った。比較のための高酸化性環境の酸化実験として常圧の乾燥酸素気流中で 600°C から 710°C の温度範囲での試験を行った。酸化速度測定のため、腐食試験中に試験片を数回装置から取り出し、重量を測定した。酸化スケールの成長方向を調べるため、表面にあらかじめ粒径 $1 \mu\text{m}$ の Pt 粉末を塗布した試験片で同条件の試験を行い、終了後に樹脂埋めし走査型電子顕微鏡を用いて試験片断面方向からスケール構造を観察した。試験終了後の各試験片について、同様に断面方向からエネルギー分散型 X 線分析装置を用いてスケール組成を分析した。

3. 結果

3.1 酸化速度

Fig. 1 に酸素中、Fig. 2 に水蒸気中の酸化増量の両対数プロットを示す。酸素中において TiAlV は全ての温度条件で TiAl に比べ酸化速度が 1 桁以上大きい。TiAlV の酸化速度は温度依存性が大きかったため、高温側では両者の差は 2 桁を超えるものであった。一方、水蒸気中では酸素中に比べて TiAl はおよそ 2 桁程度酸化速度が上昇したのに対して TiAlV はむしろ減速（特に高温側）したため、結果として TiAl の酸化速度の方が TiAlV に比べて 2~3 倍程度大きくなった。

Fig. 3, 4 に酸素中、水蒸気中での放物線速度定数 K_p のアレニウスプロットを示す。酸素中での TiAl は活性化エネルギーが非常に小さい。一方、TiAlV は不連続と見ることができ、酸化機構が 650°C の前後で異なっている可能性が示唆される。水蒸気中においては TiAl と TiAlV の活性化エネルギーはほぼ等しく、酸化律速機構が同一であると考えられる。これら

の結果とあわせて層構造について考察した。

3.2 酸化スケール構造

酸化スケール断面の SEM による観察結果と EDX による分析結果に基づいて描いたスケール構造およびおおまかな構成元素の分布を Fig. 5 に示す。酸素中において 690°C の TiAlV はスケール外部から母地に向かって、薄い V 酸化物層、 $15 \mu\text{m}$ 程の厚さの TiO_2 層、 $500 \mu\text{m}$ 程の Ti, Al, V が混在した層という構造になっている。 650°C の TiAlV は外部から V 酸化物層、不連続な Al_2O_3 層、 TiO_2 と Al_2O_3 が斑点状に混在した層という構造になっている。 700°C の TiAl は谷口の TiAl 酸化モデル^[1]における初期状態と同様に外層に Al_2O_3 が濃化し、内層に TiO_2 が濃化した構造となっている。

水蒸気中において 700°C の TiAl は外部から TiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 の順で濃化した層が見られた。内部の TiO_2 層は厚さ $4 \mu\text{m}$ 、さらに内側の Al_2O_3 層は厚さ $50 \mu\text{m}$ 程の均一な構造であるが、外側の TiO_2 と Al_2O_3 の 2 層は深く入り組んだ構造となっていた。 650°C の TiAl は 700°C の TiAl と同様の層構造でスケール全体の厚さは $19 \mu\text{m}$ であった。 700°C の TiAlV は外部から、厚さ $8 \mu\text{m}$ の TiO_2 層、 $1 \mu\text{m}$ ほどの不連続な Al_2O_3 層、 $13 \mu\text{m}$ の TiO_2 と Al_2O_3 が混在した層構造となっていた。

4. 考察

Fig. 5 中の矢印は、白金マーカーが発見された位置を示しているが、いずれもスケールの外側近くに位置している。すなわち、いずれの場合も酸化はスケールの内方成長に依るところが大きく、酸素の内方への輸送速度が酸化速度を支配していたことになる。

酸素中で形成されたスケールを見てみると、TiAl では、優れた拡散障壁となるとされている Al_2O_3 が連続層を作っている。一方、TiAlV では連続層として形成されていない。これは合金の Al 含有量の違いによるものと考えられる。さらに、TiAlV では温度依存性が大きい、これはスケール中に融点が 670°C 付近である V_2O_5 が生成しそれが融解し酸素の拡散速度を高めていることが一因と考えられる。

一方、過熱水蒸気中では材料・温度にかかわらず、連続した Al_2O_3 層は形成されなかった。これは、環境の酸素ポテンシャルが純酸素中ほど高くないことがその一因と考えられる。つまり、この環境では Al_2O_3 層による拡散障壁効果が作用しなかったために TiAl の酸化速度が著しく増加したものである。TiAlV においては、V が 5 価の酸化物 (V_2O_5) まで酸化されることがなかったため、高温側での加速の程度が穏やかなものとなったと考えられる。また、溶質元素 (Ti) に比べて原子半径の小さい元素 (V) がスケール中に固溶すると酸

素の拡散を減速させる効果のあることが知られており[2]、この効果によって TiAlV の酸化速度が TiAl よりも数倍程度低かったものと解釈される。

4. 結言

TiAl 合金への V 添加は純酸素のような高酸素ポテンシャル環境での耐食性を著しく低下させるが、水蒸気環境ではむしろ耐食性に寄与する。スケール分析の結果に基づいてその理由を明らかにした。

5. 参考文献

- [1] 谷口滋次：まてりあ, 第 37 巻 第 3 号(1998), p.175
 [2] S.A.Kekare, D.K.Selton and P.B.Aswath: Structural Intermetallics, (1993) 325-334

Table1: Chemical compositions of TiAl and TiAlV alloys (wt%)

	Al	Fe	Si	O	N	H	Ti
TiAl	33.7	0.02	0.02	0.48	0.30	0.0004	bal
	Al		O		V		Ti
TiAlV	23.64		0.042		13.3		balance

Fig.1 Weight gain in oxygen

Fig.2 Weight gain in steam

Fig.3 Arrhenius plot in oxygen

Fig.4 Arrhenius plot in steam

		TiAlV	TiAl
steam	700°C	<p>22μm</p>	<p>80μm</p>
	650°C	No data	<p>19μm</p>
oxygen	690~700°C	<p>515μm</p>	<p>5μm</p>
	650°C	<p>18μm</p>	No data

※矢印は白金マーカーの位置を示す

Fig.5 Oxide scale