TiAl の高温酸化と添加元素の影響

谷口 滋 次*

1. はじめに

γ -TiAl を主体とした材料は、軽量高温構造材料の候補と目されており、合金元素添加と組織制御によりある程度靱性を持たすことができるようになったので、航空機や自動車のエンジン部材としての利用を目指した研究・開発が行われている。すでに、エンジンバルブやターボチャージャーロータなどが製造され、性能試験が行われている。鋳造技術の著しい向上もあり、TiAl 基合金のタービンブレードが製造⁽¹⁾されている。今後は、これらの作動温度の上昇が開発課題となるが、高温強度の向上と同時に高温酸化を始めとする耐環境性の確立が必要となる。

TiAl は Al 濃度が高いにも拘わらず、通常の酸化では、保護性の高い Al_2O_3 スケールを形成しない。したがって、これに対処するために、合金元素添加と表面処理に関する研究が行われている。TiAl 基合金の高温酸化に関する研究をまとめた解説など⁽²⁾⁻⁽⁶⁾はいくつかあるが、この小文では TiAl の高温酸化特性とそれに及ぼす添加元素の影響について最近の研究結果も含め包括的に概説する。示した文献と読み合わせると、これまでの研究の進歩がよりよく理解できよう。ここでは、TiAl は組成幅を有するものを示し、 TiO_2 はルチルを、 Al_2O_3 は α - Al_2O_3 を示す。

2. TiAl の酸化特性

空気中と酸素中における酸化曲線を図 1⁽⁶⁾に示す。それぞれの酸化曲線は異なった研究機関での測定結果である。まず注目されるのは、空気中の方が酸素中より酸化が速いことである。この差異については空気中の窒素⁽⁷⁾⁽⁸⁾と水蒸気⁽⁹⁾の影響が指摘されている。

図 1 大気圧下の空気中および酸素中における TiAl の等温酸化曲線。

響が指摘されている。

次に、空気中の方がバラツキが大きいことが目立つ。バラツキの原因は試料間の差異と、空気中の場合には窒素と水蒸気の影響の程度の差異に基づく。試料間の差異で考えられるのは、 γ (TiAl)相と共存する α_2 (Ti_3Al)相である。状態図上で γ 単相の組成でも通常 α_2 相を含み、その量と形態は Al 濃度および試料の作成方法と熱処理などの履歴に依存する。例えば、酸化の初期に Al_2O_3 層に覆われたとしても、その下に Al 濃度の低い α_2 相が存在すれば Al の供給が十分でなく、 Al_2O_3 層を維持できなくなる。さらに、 α_2 相は酸素固溶度が高いので、 Al_2O_3 を不安定にする⁽¹⁰⁾。

酸化過程は図 2⁽⁴⁾に示すように 3 段階から成る⁽⁴⁾⁽¹¹⁾。比較

* 大阪大学助教授；大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻(〒565-0871 吹田市山田丘2-1)

Oxidation Behaviour of TiAl and Influence of Additional Elements on It; Shigeji Taniguchi(Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita)

Keywords: TiAl, oxidation, high temperature, alumina scale, additive, scale structure

1997年11月26日受理

的低温あるいは短時間では、第1段階にあり、スケールは、外側にわずかな TiO_2 結晶を含むが、主に Al_2O_3 から成る。したがって、酸化は遅い。酸化の進行で第2段階に移行する。当然酸化温度が上がれば移行する時間は短くなる。これまでの多くの研究では、酸化温度は 1300 K 程度まで、時間は 400 ks 程度までであり、第2段階の場合を取り扱っている。

第2段階のスケールの特徴は3層構造を示すことである。最外層はわずかな Al_2O_3 を含有した TiO_2 層で、その下に Al_2O_3 が非常に濃化した薄い層(Al_2O_3 濃化層)が形成される。この層の連続性あるいは緻密性がスケールの保護性に大きく影響する。 Al_2O_3 濃化層の下には Al_2O_3 と TiO_2 がほぼ均等に混合した多孔質層が形成される。この段階では酸化は主に酸素の内向き拡散によって進行し、Tiの外向き拡散が多少寄与している。

酸化がさらに進むとスケールが厚くなり、 Al_2O_3 濃化層へのAlの供給が殆どなくなるので、 Al_2O_3 濃化層の Al_2O_3 が TiO_2 層に固溶する。固溶したAlは外側へ拡散して、スケール外表面で再び Al_2O_3 粒子として析出するが、連続層とならないので保護性はない。Beckerら⁽¹¹⁾はこの Al_2O_3 濃化層の固溶による崩壊が第3段階への移行の原因であると述べている。Shidaら⁽¹²⁾も長時間実験を行い、第3段階への移行を示す結果を得ている。

第2段階へ移行中のスケールの様子を図3⁽¹³⁾に示す。(a)は表面で、平坦な Al_2O_3 スケールと TiO_2 を主体としたコブ状酸化物が存在する。(b)は平坦部の破面で、外側にわずかな TiO_2 結晶が存在し、その下に厚さ約 0.5 μm の Al_2O_3 スケールおよびさらにその下に厚さ約 1.5 μm の拡散層が存在する。(c)はコブ状酸化物の破面を示す。その構造は、第2段階のスケール構造とはほぼ同様である。

スケール構造の変化を図4⁽¹³⁾に示す。酸素中の場合(a)に示すように、第1段階では表面にわずかな TiO_2 を持つ Al_2O_3 スケールが形成される。その下には、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。拡散層については後述する。

第2段階への移行は多くの場合、 TiO_2 を主体としたコブ状酸化物の形成とその成長による。 Al_2O_3 スケールの成長で

Alが枯渇した場所に TiO_2 が形成される((b)参照)。この時の体積増加で Al_2O_3 スケールが破損し、コブ状酸化物((c)参照)が成長する。このコブ状酸化物がつながって全表面を覆うと(d)に示す構造となり、それが長時間維持される。

Al_2O_3 スケールの成長には内部応力の発生⁽¹⁴⁾が指摘されているので、その応力による破損もコブ状酸化物生成の一因の可能性はある。

スケール直下にはいわゆる拡散層が形成される。ここには酸素がある程度固溶し、内部酸化物としての Al_2O_3 と α_2 相

図4 TiAlの酸化の第1段階から第2段階へ移行のモデル。

図2 3段階から成るTiAlの酸化曲線。

図3 大気圧下の酸素中、1200 Kで100 ks酸化したTiAlの(a)表面と(b), (c)破面。(a) 平坦な Al_2O_3 スケールと TiO_2 を主体としたコブ状酸化物が存在する。(b) 平坦部で、外側にわずかな TiO_2 結晶が存在し、その下に厚さ約 0.5 μm の Al_2O_3 スケールおよびさらにその下に厚さ約 1.5 μm の拡散層が存在する。(c) コブ状酸化物の破面。

が存在すると言われてきた。TEM を用いた Dettenwanger ら⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾の最近の詳細な研究によると、この拡散層は短時間酸化では、格子定数 0.692 nm の立方晶の Ti-Al-O 系化合物(いまのところ X 相と呼んでいる)から成る。さらに酸化が進行すると、下地と X 相の間に α_2 相が核形成し、X 相の層中へ成長していくことが明らかにされた。

窒素が存在する雰囲気では、酸化初期に形成される Al_2O_3 層は図 4(a)に示したような連続したものにはならず、TiN 粒子が混在したものとなる⁽⁷⁾。TiN 粒子は Al_2O_3 層の連続性を妨げ、酸化が進行すると、 TiO_2 に酸化され、コブ状酸化物に成長する。放出された窒素は拡散して、下地に入り再び TiN を形成する。

3. 添加元素の影響

高温耐酸化性向上の観点から添加元素の影響を検討した研究は多数あるが、図 5⁽⁶⁾のようにまとめられる。ここでは、第 3 元素添加のみを取り扱い、複合添加や多量の第 3 元素添加の場合は除いた。ここに引用した文献以外にも多数の文献を検討したが、同様の傾向である。縦軸は添加元素を含む試料の酸化増量と無添加の試料のそれとの比である。元素に着いた数字は質量%を示す。図中の破線より下の元素は酸化を抑制し、上の元素は促進させる。

TiAl 基合金の機械的性質を向上させる Cr, Mn, V は酸化を促進する。一方、Nb, Mo, W は酸化を抑制するが、スケールは TiO_2 の混じったものになる。これに対して、微量の Zr や Hf の添加はさらに酸化を抑制し、スケールは殆ど Al_2O_3 からなることが注目される。

これまでの文献を検討すると、添加元素選択の指針として次のものがあることがわかる。

- (1) TiO_2 の成長速度の低下
- (2) 下地中の Al の内部酸化の抑制

図 5 TiAl の酸化増量に及ぼす第 3 元素添加の影響のまとめ。

- (3) 添加元素の酸化物を障壁とする
- (4) 初期 Al_2O_3 層の維持
- (5) Laves 相の形成
- (1) TiO_2 の成長速度の低下

図 4(d)に示すように Al_2O_3 濃化層に TiO_2 粒子が混在している。 TiO_2 中の酸素と Ti の拡散が比較的速いので、スケールの保護性は劣る。 TiO_2 中の酸素の拡散を遅くすることは下地に向かう酸素流束を減少させ Al_2O_3 の連続層の形成を助長する。 TiO_2 中では酸素空孔を介した酸素の拡散が優先するので、Ti より価数の大きい元素を添加して酸素空孔を減らすという、いわゆる原子価制御の原理を適用できる。

この原理に基づくと、 TiO_2 に固溶し価数が 5 以上になる元素が有効と予想される。図 5 に示すように、Nb, Mo, W, P, Se などの添加は酸化速度を下げており、この機構が作用している可能性がある。しかし、スケールにはまだ TiO_2 が混在している。

注目されるのは 5A 族の元素で、V は酸化を大きく促進し、Nb は抑制し、Ta は少し促進する。というように大きく傾向が異なる。V の価数が 2 価あるいは 3 価となるなら原子価制御の原理で説明できる。Ta は 4 価になる可能性がある。しかし、これらを確認する必要がある。

(2) 内部酸化の抑制

酸化の進行でスケールが厚くなると、下地に到達する酸素流束が減少するので、スケールと下地の界面(以下界面と呼ぶ)に Al_2O_3 の連続層が形成されると予想されるが、2 元系 TiAl ではそうならない。 Al_2O_3 は薄片状の内部酸化物となり界面にはほぼ垂直方向に成長するので、下地表面を連続に覆うようにはならない。したがって、保護性を示さない。Wagner のスケーリングモデル⁽¹⁷⁾によると、内部酸化からスケール形成へ変化させるには、下地中の酸素の固溶度と拡散係数を下げるもの、あるいは Al の拡散係数を上げるもの、あるいは Al と Ti の活量比を上げるものが望ましいが、これらに関する検討は極めて少ない。

穴田らは酸化の進行により界面近傍で下地に Mo⁽¹⁸⁾および W⁽¹⁹⁾が濃化していること、およびこれらの元素は酸素の固溶度を下げる可能性があることを指摘している。固溶度の実測値などは非常に限られているので、今後の研究の進展が期待される。

さらに、これまで内部酸化物と考えられていたものが X 相だとするとその性状およびそれに及ぼす添加元素の影響をもっと明らかにする必要がある。

(3) 障壁層の形成

Si の少量添加で図 6⁽⁶⁾に示すように、スケール中に添加元素の酸化物の濃化した層が形成され、酸化速度が低下したという報告⁽²⁰⁾がある。Nb, Mo, W などを添加した試料でも、これらの酸化物がスケール中で界面近傍に濃化している。これらの酸化物が TiO_2 より酸素を通しにくいなら、界面近傍

図6 添加元素の酸化物が界面近傍に濃化した時のスケール構造モデル。

で Al_2O_3 の濃化を助長することになる。実際長時間酸化では界面近傍に連続性の高い Al_2O_3 濃化層が形成される。しかし、これが形成されるまでに、かなり酸化が進む。

(4) 初期 Al_2O_3 層の安定化

これまで述べてきた添加元素の働きは、第2段階(図4(d))で現れる。しかし、第1段階を維持する、つまり初期に形成する Al_2O_3 層の維持を図る方法もある。Taniguchi ら⁽¹³⁾は、0.2Zrの添加が初期 Al_2O_3 スケールの安定性を増して、長時間良好な耐酸化性を維持することを示した。

ZrはFe-20Cr-5Al合金上に形成される Al_2O_3 スケールの内部応力を緩和して密着性を著しく向上することが知られている。さらに、最近のTEMによる研究⁽²¹⁾で、Zrは Al_2O_3 スケールの粒界に存在することが示された。もし第2階への移行が内部応力による割れの発生によるなら、Zrの働きは応力発生を阻止することにある。 Al_2O_3 スケールの粒界に存在するZrは酸素の拡散を遅くすると考えられている。この両者とも、第2階への移行(図4参照)を抑制しうる。さらに、Zrが Al_2O_3 の核形成を促進する可能性もある。

Zrと同様の働きはHfの添加でも確認されているが、図5に示すように、その量を増やしていくと効果が減少し、2Hfでは殆ど効果がない。これは、過剰のHfが HfO_2 となってスケール中に存在するためであろう。 HfO_2 は ZrO_2 と同様に酸素を比較的通しやすい。

(5) Laves 相の形成

TiとAlがほぼ1:1の組成に多量の第3元素、例えばCrを添加すると、 $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Cr})_2$ などのLaves相が生成し⁽⁵⁾⁽²²⁾、 γ +Laves相の2相領域が形成される。Brady ら⁽⁵⁾⁽²²⁾は、 β 相と α_2 相は酸素固溶度が高いので Al_2O_3 を不安定にするが、 γ 相とLaves相はその逆で Al_2O_3 スケールの形成を助長すると主張している。多量のLaves相の存在が及ぼす機械的性質への影響を検討する必要がある。

最後に、Clの効果⁽²³⁾について述べる。この試料は、ハンター法で作成したTi粉末を原料とし、HIPで成形しているので、ClがNaClの形で微小気孔などに存在する。Clは TiCl_4 を形成し、 TiCl_4 は揮発しやすいので、 Al_2O_3 が濃縮したスケールを形成すると説明されている。

4. お わ り に

TiAl基材料の高温耐酸化性向上法としてはセラミックコーティングやアルミナライジングなどの表面処理も試みられているが、コーティング層の安定性に問題がある。また、TiAlとの界面で形成される反応生成物が脆化を引き起こす場合がある。例えば、 α_2 相や TiAl_2 相はTiAlより硬いのでそれが界面に形成されると疲労寿命を低下させる恐れがある。

実用化に向けては、機械的性質と耐酸化性のバランスのみならず、铸造性、溶接性あるいはHIP特性などの製造性を考慮に入れた添加元素の選択が必要である。

紙数の都合で他のガスの影響や表面処理に言及できなかったがこれらも、重要な課題である。別の機会に述べたい。

文 献

- (1) 荒井幹也, 今村龍三, 松田謙治, 中川幸也, 細川孝人: まてりあ, **36**(1997), 394.
- (2) 吉原美知子, 田中良平: 日本金属学会会報, **30**(1991), 61.
- (3) 谷口滋次: 日本金属学会会報, **31**(1992), 497.
- (4) A. Rahmel, W. J. Quadackers and M. Schütze: Mater. Corros., **46**(1995), 271.
- (5) M. P. Brady, W. J. Brindley, J. L. Smialek and I. E. Locci: JOM, **48**(1996), 46.
- (6) S. Taniguchi and T. Shibata: Intermetallics, **4**(1996), S85.
- (7) J. M. Rakowski, F. S. Pettit, G. H. Meier, F. Dettenwanger, E. Schumann and M. Ruhle: Scripta Met. Mater., **33**(1995), 997.
- (8) W. J. Quadackers, P. Schaaf, N. Zheng, A. Gil and E. Wallura: Mater. Corros., **48**(1997), 28.
- (9) R. Kremer and W. Auer: Mater. Corros., **48**(1997), 35.
- (10) M. P. Brady, J. L. Smialek, J. Smith and D. L. Humphrey: Acta Mater., **45**(1997), 2357.
- (11) S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr and M. Schütze: Oxid. Met., **38**(1992), 425.
- (12) Y. Shida and H. Anada: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 236.
- (13) S. Taniguchi, H. Juso and T. Shibata: Mater. Trans., JIM, **37**(1996), 245.
- (14) F. A. Golightly, G. C. Wood and F. H. Stott: Oxid. Met., **14**(1980), 217.
- (15) F. Dettenwanger, E. Schumann, J. Rakowski, G. H. Meier and M. Ruhle: Mater. Corros., **48**(1996), 23.
- (16) Y. F. Cheng, F. Dettenwanger, J. Mayer, E. Schumann and M. Ruhle: Scripta Mater., **34**(1996), 707.
- (17) C. Wagner: Z. Elektrochem., **65**(1959), 772.
- (18) 穴田博之, 志田善明: 日本金属学会誌, **58**(1994), 746.
- (19) 穴田博之, 志田善明: 日本金属学会誌, **58**(1994), 1036.
- (20) K. Maki, M. Shioda, M. Sayashi, T. Shimizu and S. Isobe: Mater. Sci. Eng., **A153**(1992), 591.
- (21) 石川 伸, 河野雅昭, 前田千寿子, 石井和秀, 下村順一, 吉岡啓一: 日本金属学会誌, **60**(1996), 463.
- (22) M. P. Brady, J. L. Smialek, D. L. Humphrey and J. Smith: Acta Mater., **45**(1997), 2371.
- (23) 熊谷正樹, 渋江和久, 金 睦 淳: 日本金属学会誌, **57**(1993), 721.

略 号

TEM: transmission electron microscope, 透過電子顕微鏡。

HIP: hot isostatic pressing, 熱間静水圧圧縮。