Crを添加した $\beta+\gamma$ 型TiAl合金の高温酸化挙動

新野邊 幸市*・遠藤 慎作*²・瀧山 直之*³

Oxidation Behavior of $\beta+\gamma$ TiAl Alloys with an Addition of Cr at Elevated Temperatures

Kouichi NIINOBE, Shinsaku ENDOU and Naoyuki TAKIYAMA

Synopsis : Oxidation behavior of $\beta+\gamma$ TiAl alloys with an addition of Cr was evaluated by cyclic oxidation tests at temperatures ranging from 1073 to 1173K under the atmospheric environment, comparing with that of a binary Ti-49Al alloy. The scales formed on the Cr added alloys didn't spall in the oxidation test at 1073K, even though that of Ti-49Al alloy spalled markedly. Ti-44Al-8Cr and Ti-45Al-9Cr with high Al and high Cr contents showed little scale spallation up to 1123K and the mass gains were found to be much smaller. To the contrary, the mass gains of Ti-40Al-7Cr and Ti-42Al-6Cr with low Al and low Cr contents were significantly large, similar to that of Ti-49Al. The scales formed during the oxidation test were composed predominately of five layers from outside to the TiAl substrate, *i.e.*, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$. Even in the Cr added alloys, Cr_2O_3 wasn't detected by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy observation. It is found in Ti-44Al-8Cr and Ti-45Al-9Cr that the oxide layers of Al_2O_3 and $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, which were formed in the vicinity of the scale/substrate interface, are significantly thin compared with those of the other specimens. This appears to influence the excellent oxidation behavior in the Cr added alloys with high Al and high Cr contents.

Key words: TiAl; oxidation; surface analysis; β -Ti.

1. 緒言

TiAl合金は軽量であり、規則構造に起因して高温でも強度を維持することから、次世代の耐熱構造用材料として期待されている¹⁻³⁾。しかしながら、2元系のTiAl合金はAlをおよそ50at%ほど含有しているにもかかわらず、1073K以上の温度域で保護性のある Al_2O_3 のスケールを形成しない^{4,5)}。TiAl合金を実用材料として用いるには重大な欠点であるため、これまでに耐酸化性を改善させるための研究開発が活発に行われてきた。この結果、大きく分けると表面被覆処理と第3元素添加という2種類のアプローチが試みられた⁶⁾。表面被覆処理としては、ゾル-ゲル法⁷⁾やマグネトロンスパッタリング法⁸⁾、イオンビームミキシング法⁹⁾により、 SiO_2 被膜、CoCrAl被膜、 Si_3N_4 被膜などを生成させて耐酸化性を改善させる方法が開発され、低酸素分圧処理¹⁰⁾や表面加工処理¹¹⁾、粉末拡散浸透¹²⁾など比較的簡便な処理法も開発された。第3元素添加では、酸化の過程でTiAl合金の表面に保護性の高いスケールを生成させる第3元素の探索が行われた。耐酸化性を改善する効果がある第3元素としては、Si, Nb, Mo, Wなどが見出された¹³⁻¹⁵⁾が、常温延性は必ずしも改善しない。常温延性を改善する効果がある第3元素としてはMnやCrが見出されたが、耐酸化性の改善はできない¹⁶⁾。したがって、両方の性質を同時に

改善する元素は見出されず、複合添加された合金系が多数開発された¹⁷⁾。

これまで行われた添加元素による耐酸化性の改善では、添加元素の量が1~3at%程度に限定されていた。TiAl合金の構成相は γ -TiAl単相、もしくは α_2 - Ti_3Al 相と γ -TiAl相の2相となり、Ti-Al 2元系状態図にもとづいた組織制御や機械的特性の評価が行われた¹⁸⁾。ところが、添加元素をXとして表わしたTi-Al-X 3元系状態図によると、Xを数at%以上添加すると、 γ -相が β -Ti相と平衡関係になることがわかってきた¹⁹⁻²¹⁾。 β 相を含むTiAl合金は高温加工性が著しく向上して、組織制御すると超塑性を発現する^{22,23)}ことが報告され、近年でもTi-Al-X 3元系状態図を積極的に利用して、 β 相を含んだTiAl合金の加工性や機械的特性に関する評価が試みられている²⁴⁻²⁶⁾。しかしながら、酸化特性はこれまでのところあまり把握されていない。そこで本研究では、Xの中でもCrを取り上げ、大気中における繰返し酸化試験により、Crを添加した $\beta+\gamma$ 型TiAl合金の酸化特性を評価することにした。なお、 β 相は規則化してB2相に変化している可能性もあるが、現況では β 相とB2相の状態図における境界線が把握されていないため、ここでは β 相として扱う。 β 相が靱性の向上に寄与する場合も報告されている²⁷⁾、規則相として脆性を助長する可能性もあり、今後の研究の進展が望まれる。

平成22年11月8日受付 平成23年1月21日受理 (Received on Nov. 8, 2010; Accepted on Jan. 21, 2011)

* 松江工業高等専門学校機械工学科 (Department of Mechanical Engineering, Matsue College of Technology, 14-4 Nishi-ikuma Matsue Shimane 690-8518)

*² 松江工業高等専門学校専攻科生 (Graduate Student, Matsue College of Technology)

*³ 島根県産業技術センター (Shimane Institute for Industrial Technology)

2. 実験方法

原材料に純度 3N のスポンジ Ti, 5N のペレット状 Al, 4N の電解板状 Cr を用いた。試料の作製には、非消耗式 W 電極を付属した Ar アーク溶解炉を使用して、重量が 100 g のボタン状インゴットを溶製した。作製した試料の化学組成 (at%) は Ti-40Al-7Cr, Ti-42Al-6Cr, Ti-44Al-8Cr, Ti-45Al-9Cr, Ti-47Al-5Cr であり、比較試料として Cr を添加していない 2 元系 Ti-49Al を用意した。Fig. 1 は 1373K における Ti-Al-Cr 3 元系状態図²⁸⁾に 6 種類の合金の化学組成を示したものである。比較試料以外の 5 つの試料は、 β + γ の 2 相領域に存在しているのがわかる。ボタン状インゴットは均質化を促進するため、裏返して 3 回溶解した。溶解後の質量損失は 0.1 wt% 程度であったため、おのおののインゴットは目標とする化学組成を有していると判断した。なお、インゴットを裏返して再溶解する際に、Cr 濃度の高い合金はアークを当てると熱衝撃で瞬時に割れて飛散するが、Ti-49Al ではそのような現象はみられなかった。その後、インゴット内部の凝固偏析を除去するために、真空中、1273K で 604.8 ks (7 d) かけて均質化処理を行った。本来は Fig. 1 に示した状態図にあわせて 1373K で均質化処理を行うべきであるが、使用した電気炉の耐用限界により設定温度を 1273K とした。酸化試験用の試料として、ボタン状インゴットから切断機を用いて微小試験片を切り出した。切り出した試料は、回転自動研磨機を用いてメッシュが 120, 320, 800 グリットのエメリーペーパーで順次研磨し、エタノールを用いて超音波洗浄を行った。酸化試験前には試料の重量の測定、ならびにマイクロメーターを用いて形状を測定し、表面積を算出した。スケールの飛散を防止するため、試料は蓋付きるつぽ (SiO₂: 63%, Al₂O₃: 31%) に入れた。

酸化試験は大気中でマッフル炉を用いて行い、繰返し試験とした。酸化試験の条件は、試験温度を 1073K, 1123K, 1173K とし、保持時間は 1 h を 1 回、2 h を 4 回行い、その後は 8 h とし、保持時間の合計が 723.6 ks (201 h) になるまで酸化試験を行った。昇温速度は 0.2 K/s とし、酸化試験後は室温まで炉冷した。耐酸化性は主に重量変化とスケールの剥離量の測定により評価し、酸化試験が終了するごとに精密電子天秤を用いて重量を測定した。酸化試験を行った試料は、スケールの断面を観察するために精密切断機により切断し、試料埋込み機を用いてフェノール製樹脂に埋め込んだ後、回転自動研磨機を用いてメッシュが 120 から 1200 グリットのエメリーペーパーで順次研磨した。最後に粒径 3 μ m のダイヤモンド砥粒で鏡面に仕上げた。生成したスケールの形態を調べるために走査型電子顕微鏡 (JEOL 製 JSM-6360LA, 電圧 20 kV) を用いて組織観察をした後、X 線回折装置 (RIGAKU 製 RINT2000, Cu K α 線, 電圧 40 kV, 電流 250 mA) を用いてスケールの結晶構造を特定した。

Fig. 1. A ternary Ti-Al-Cr isothermal cross section at 1373K,²⁸⁾ showing the chemical compositions used in the present study.

3. 実験結果および考察

Fig. 2 には、1273K で 604.8 ks 均質化処理した試料の反射電子像 (BSE 像) を示す。白いコントラストの相が β -Ti 相で、黒いコントラストが γ -TiAl 相に対応している。Fig. 2(a) より、Ti-40Al-7Cr では粒径が数 100 μ m から 1000 μ m 程度の粗大な β 相を素地として、粒界および粒内に γ 相が析出しているのがわかる。粒界の γ 相は等軸粒で、粒径が 50 μ m 程度であり、粒内に析出した γ 相は針状である。Fig. 2(b,c,d) より、Ti-42Al-6Cr や Ti-44Al-8Cr, Ti-45Al-9Cr でも、 β 相を素地として γ 相が析出している。ただし、 γ 相の形態は針状ではなくレンズ状であり、かつ、 γ 相の体積率が Ti-40Al-7Cr に比べて高く、網目模様を呈している。また、Ti-44Al-8Cr や Ti-45Al-9Cr では β 相の粒界が判別しにくくなっている。Ti-47Al-5Cr (Fig. 2(e)) では、 γ 相の体積率が β 相に比べて明らかに高く、 β 相は γ 相の粒界に析出している。高倍率で観察した下段の像には、矢印で示すように灰色のコントラストを有した α_2 -Ti₃Al 相がわずかに分布している。

Fig. 3 に繰返し酸化試験を大気中で 723.6 ks まで行った試料を示す。試験温度にかかわらず、Cr が添加された 5 種類の合金は褐色のスケールに覆われていたのに対して、Ti-49Al は白色のスケールに覆われていた。Cr が添加されることで、形成されたスケールの色に明確な違いが生じることがわかった。1073K の酸化試験では (Fig. 3(a)), Ti-49Al は白色のスケールが剥離するつぽ内に堆積していたのに対して、Cr 添加合金は剥離したスケールが認められない。すなわち、1073K では Cr の添加によりスケールの剥離が抑制されたことがわかる。1123K の酸化試験では (Fig. 3(b)), Cr が添加された合金でもスケールの剥離が認められ、その抑制効果が 1073K と比較して低下していることがわかる。Ti-44Al-8Cr と Ti-45Al-9Cr を除いて、Cr 添加合金の表面には剥離した部位がみられる。しかし、るつぽ内を観察すると、Ti-49Al に比べて、Cr 添加合金の剥離

Fig. 2. SEM images of the microstructures of (a) Ti-40Al-7Cr, (b) Ti-42Al-6Cr, (c) Ti-44Al-8Cr, (d) Ti-45Al-9Cr, (e) Ti-47Al-5Cr and (f) Ti-49Al, which were homogenized at 1273K for 604.8 ks. Upper and lower images are low and high magnification images, respectively.

したスケール量は明らかに少ない。Ti-45Al-9Crでは剥離したスケールがほとんどみられず、スケールが剥離した部位も認められないなど、1123Kでも抑制効果が効いている。1173Kでは(Fig. 3(c)), Crの添加にかかわらず全ての試料で多量のスケールが剥離していた。Ti-45Al-9Crを除いたCr添加合金の表面には、スケールが剥離した部位が多数形成され、緑褐色の内部のスケールがみられる。1073Kで有効であったCrの添加によるスケールの剥離抑制が、1173Kではさらに低下していると言える。Table 1には1073Kおよび1173Kにおける剥離したスケールの単位面積当たりの重量を示す。1173KではTi-45Al-9Crはスケールの剥離量が最も少なく、続いてTi-44Al-8Crとなっている。高Alおよび高Crの組成を有するCr添加合金がスケールの剥離量が少ないことがわかる。

Fig. 4には繰返し酸化試験における酸化増量を示す。酸化増量は試験温度の上昇に従い増加していて、Fig. 4(c)に示す1173Kの酸化増量はFig. 4(a)に示す1073Kの場合に比べて1桁増加していた。また、Cr添加合金ごとに違いがみられ、高Alおよび高Crの組成を有するTi-44Al-8CrとTi-45Al-9Crは、いずれの試験温度でも他の合金に比べて酸化増量が少ない。特に、酸化増量が最も少ないTi-45Al-9Crと、酸化増量が最も多いTi-49Alを723.6ks経過後で比

較すると、1073Kで4倍、1123Kで3倍、1173Kで2倍の差があった。Ti-44Al-8CrとTi-45Al-9Crにおいて酸化増量が少なかった結果は、Fig. 3で示したスケールの剥離が少なかった観察結果と対応している。しかしながら、低Alおよび低Crの組成を有するTi-40Al-7CrやTi-42Al-6Crの酸化増量は、スケールの剥離が著しかったTi-49Alと比べて同程度であった。スケールの剥離が抑制されても、酸化増量は低減していないことを意味しており、両者に相関性がないことがわかった。以上の結果をまとめると、低Alおよび低Crの組成を有するTi-40Al-7CrとTi-42Al-6Crではスケールの剥離は抑制されるが、Ti-49Alと比べて酸化増量は低減できない。一方、高Alおよび高Crの組成を有するTi-44Al-8CrとTi-45Al-9Crでは、スケールの剥離抑制と酸化増量のいずれにも優れた特性が示されると判断できる。

一般に酸化に伴う単位表面積あたりの重量増加は次式で表される。

$$\Delta W = kt^m \dots\dots\dots (1)$$

ここで k は酸化速度定数、 t は酸化時間、 m は酸化速度指数である。生成されるスケールが保護性のある被膜を形成しない場合や断続的に剥離する場合は $m=1$ となり、酸化

Fig. 3. Photographs of the specimens after cyclic oxidation tests for 723.6 ks at (a) 1073K, (b) 1123K and (c) 1173K.

Table 1. Mass of the spalled scale after oxidation tests ($10^{-8} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$).

	Ti-40Al-7Cr	Ti-42Al-6Cr	Ti-44Al-8Cr	Ti-45Al-9Cr	Ti-47Al-5Cr	Ti-49Al
1073K	-	-	-	-	-	0.07
1173K	1.64	1.47	0.88	0.49	0.95	1.46

増量は時間に対して直線的な関係になる。これを酸化の線型速度則という。一方で、スケールの密着性が高く保護性がある場合は $m=0.5$ となり、酸化増量は時間に対して放物線的な関係になる。これを酸化の放物線速度則という。Fig. 5は酸化の速度則を評価するため、Fig. 4を両対数プロットに書き換えたものである。Fig. 5(a)に示すように1073Kでは酸化初期に大きなばらつきがあるものの、それ以降はほぼ直線関係を示している。そこで、100 ks以降の

Fig. 4. Oxidation curves for the specimens in the cyclic oxidation tests at (a) 1073K, (b) 1123K and (c) 1173K.

酸化増量の傾きから、酸化速度指数を求めたところ、Table 2に示す結果となった。Ti-49Alは1173Kの試験結果を除いて酸化速度指数が1.0程度であり、線型速度則に従っていた。これより、Ti-49Alは1073Kからブレイクアウェイしており、従来の報告¹⁴⁾と一致している。再度Fig. 4(a,b)を確認すると、試験温度1073Kと1123KにおいてTi-49Alは酸化初期では酸化増量が少ない。しかしながら、酸化速度指数がCr添加合金に比べて大きいために途中で

逆転して、試験終了時の723.6 ksでは酸化増量が最も大きくなることが伺える。これに対して、酸化増量がいずれの試験温度でも少なかったTi-45Al-9Crは、1173Kの場合を除いて酸化速度指数が0.5程度となり、放物線速度則に従っている。この結果、Ti-45Al-9Crは本研究で酸化試験した試料のなかで最もスケールの剥離が少なく、最も酸化増量も低く、かつ放物線速度則に唯一従うことがわかり、高Alおよび高Crの組成を持ったCr添加合金はTi-49Alに比べて耐酸化性に優れると判断できる。

Fig. 6には繰返し酸化試験を723.6 ksまで行った試料のSEM像を示す。Fig. 6(a)より、1073Kで酸化試験したCr添加合金の表面には、凹凸のある平均 $10\mu\text{m}$ 程度の柱状結晶

がみられ、合金組成の違いによる差異はない。凹凸のある結晶間には隙間が多い。これに対して、Ti-49Alのスケール表面は凹凸が小さく、隙間も少ない。Fig. 6(b)より、1123Kで酸化試験した試料表面のうちCr添加合金では、凹凸のある柱状結晶が $20\mu\text{m}$ 程度まで大きくなっている。Ti-49Alのスケールは1073Kの場合と同様に粒子間の隙間が少ない。1173Kで酸化試験をしたCr添加合金では(Fig. 6(c))、1123Kの結晶粒に比べて小さな結晶粒が覆い、1073Kでみられたような表面に突き出した凹凸はなくなっている。結晶粒間の隙間もなくなり、Ti-49Alのスケールと類似している。Ti-49Alではスケールが浮き上がり、剥離しかけている部位も観察される。

Fig. 6に示した試料表面のスケールを同定するため、試料表面に対してX線回折を行った。この結果をFig. 7に示す。スケール表層を構成する相は、ルチル型の TiO_2 とコランダム型の Al_2O_3 の2種類であり、ルチル型の TiO_2 の方がすべてのピーク角で強度が高いことから、主たる相はルチル型の TiO_2 であるといえる。Cr添加合金とTi-49Alのピークに違いがないことから、スケールの色が異なっているにもかかわらずスケール表層の構成相に違いはなく、Cr添加合金でも構成相は TiO_2 と Al_2O_3 であることがわかる。また、試験温度による構成相の変化もないことがわかる。Kasaharaら¹¹⁾の報告によると、 TiO_2 には凹凸がみられ、 Al_2O_3 は粒状であることから、Fig. 6にみられたスケール表層に生成した凹凸のある柱状結晶は TiO_2 であると判断される。試料には剥離した部位も含まれるため、X線回折ではスケール表層だけでなく内部の情報も含まれる。表層に生成した TiO_2 に加えて、内部に Al_2O_3 が生成していると思われる。表層の TiO_2 はいずれのCr添加合金でも生成しており、優れた耐酸化性を示したTi-45Al-9Crでも同様であった。したがって、最表面に保護性のある Al_2O_3 が生成してTiAl合金の耐酸化性が大幅に改善したとはいえない。

Fig. 8には酸化試験後の試料を中央で切断および研磨して、走査型電子顕微鏡で観察した画像を示す。上段は、2次電子像で試料表面の凹凸を示し、下段は反射電子像で試料の組成の差異を反映した像を示している。試料には1123Kで723.6 ksまで繰返し酸化試験を行ったものを用いた。また、Fig. 9には一部の試料に対して、エネルギー分散型特性X線元素分析を行って得られた元素マップを示す。スケールの構造は、5層からなることがわかった。まず、領域Aで示される最表層がある。続いて、領域Bには2次電子像で $10\mu\text{m}$ 程度のボイドが分布しているのがわかり、反射電子像ではボイドを含めて黒いコントラストで覆

Fig. 5. Double logarithmic plots of the oxidation curves for the specimens tested at (a) 1073K, (b) 1123K and (c) 1173K.

Table 2. Summary of the oxidation rate indexes of the specimens tested in the present study.

	Ti-40Al-7Cr	Ti-42Al-6Cr	Ti-44Al-8Cr	Ti-45Al-9Cr	Ti-47Al-5Cr	Ti-49Al
1073K	-	0.92	0.72	0.50	0.83	1.05
1123K	0.74	0.73	0.61	0.58	0.76	1.02
1173K	0.89	0.87	0.81	0.73	0.77	0.86

Fig. 6. SEM images of scale morphology at the surface of the specimens tested at (a) 1073K, (b) 1123K and (c) 1173K.

Fig. 7. X-ray profiles obtained from the scales formed at the surface of the specimens tested at (a) 1073K, (b) 1123K and (c) 1173K.

われている。さらに、領域Cで示される層状組織が連続して生成した領域があり、領域Cが最も厚みがある。領域CとTiAl基材の間に10μm以下の厚さをもった2つの領域D、Eがある。領域Dは上段に示す二次電子像において領域Cと連続しており、同様に領域Eは同像においてTiAl基材と連続しているため、下段の反射電子像でのみ判別できる。なお、Fig. 8(a)に示すTi-40Al-7Crで領域Aの最表層が認められないのは剥離したためである。Fig. 9に示す元素マップより、領域AではTiとOが濃化し、領域BではAlとOが濃化している。Fig. 7に示したX線回折の結果と合わせると、最表層の領域AはTiO₂で、ボイドのある領域BはAl₂O₃からなるとわかる。領域CにはTi, Al, Oが存在していることからTiO₂とAl₂O₃が混合した領域となり、以上の結果はAnadaとShidaの報告^{4,13-15)}と一致している。また、酸化した領域Cは、Cr添加合金に限り元の基材の組織形態をおよそ残っていて、β相であった領域は白いコントラストで、γ相であった領域は黒いコントラストで判別できる。Fig. 9に示す元素マップより、β相であった領域はCrが濃化してAlが少ない、γ相であった領域はAlが濃化してCrが少ないことがわかる。酸化した領域でも元のβ相およびγ相の化学組成を継承しているといえる。

Fig. 9より領域BのAlの濃化はTi-45Al-9Crで著しく、この合金では連続したAl₂O₃層を形成している。それ以外の合金ではAl₂O₃層が薄く、Ti-47Al-5CrやTi-49Alでは点状などとして、厚く連続したAl₂O₃層が形成されていない。Anadaらによると、TiAlにW⁽¹⁵⁾やMo⁽¹³⁾を数wt%添加したγ単相からなる合金では、領域Bの部位に連続したAl₂O₃層が形成され、Tiの最表面への拡散が抑制される。そして、TiO₂の形成が阻害されて耐酸化性が向上すると報告している。本研究でも、酸化増量の少ないTi-45Al-9Crでは、連続したAl₂O₃層が形成されることで同様な作用が働いたとみられる。

Fig. 8. SEM images of scale morphology observed in the cross sections of (a) Ti-40Al-7Cr, (b) Ti-42Al-6Cr, (c) Ti-44Al-8Cr, (d) Ti-45Al-9Cr, (e) Ti-47Al-5Cr and (f) Ti-49Al, which were tested at 1123K for 723.6 ks. Upper and lower images were obtained by secondary electron mode and backscattered electron mode, respectively.

Fig. 9. Element distributions of Ti, Al, Cr, O in the specimens tested at 1123K for 723.6 ks: (a) Ti-40Al-7Cr, (b) Ti-45Al-9Cr, (c) Ti-47Al-5Cr and (d) Ti-49Al.

Fig.10に示したSEM像は、領域CとTiAl基材の間に生成した領域Dおよび領域Eを拡大したものである。領域EはAlが酸化することでTiAl中のAl濃度が減少し、これにより α_2 -Ti₃Alに変化した領域といわれる⁴⁾。2次電子像で観察した領域EはTiAl基材と連続しており、酸化物である領

域Cと連続している領域Dとは明らかに異なる。Fig. 9に示した元素マップを拡大すると、領域Eには酸素は検出されず、酸化物ではないこともわかった。Al濃度の低下に伴う、基材とのAl濃度の濃淡は確認できなかったが、点分析を行ったところ、Ti-40Al-7Crに生成した領域Eの化

Fig. 10. High magnification SEM images of scale morphology observed in the cross sections of (a) Ti-40Al-7Cr, (b) Ti-42Al-6Cr, (c) Ti-44Al-8Cr, (d) Ti-45Al-9Cr, (e) Ti-47Al-5Cr and (f) Ti-49Al, which were tested at 1123K for 723.6 ks.

学組成はTi-32Al-5Crで、Ti-45Al-9CrのそれはTi-33Al-4Crであった。Fig. 1に示すTi-Al-Cr 3元系状態図より、領域Eの化学組成は3角形で示される $\alpha_2 + \beta + \gamma$ 3相領域の α_2 -Ti₃Alの化学組成におよそ対応している。なお、合金組成がTi-40Al-7CrとTi-45Al-9Crで異なるにもかかわらず、領域Eの化学組成は同じであった。Fig.10(e,f)に示すTi-47Al-5CrおよびTi-49Alの領域Eの厚さはおよそ6~7 μm 程度であるのに対して、Fig.10(a,b,c)に示すTi-40Al-7CrとTi-42Al-6Cr、Ti-44Al-8Crの厚さは3~4 μm 程度に半減している。前者はFig. 2の組織観察で示したように、 γ 相を主相とした合金であり、後者は β 相となる。したがって、 γ 相中のAl濃度の低下により生成する α_2 -Ti₃Alの領域は、 $\beta + \gamma$ 2相の場合にその生成量が減少している。しかも、Fig.10(d)に示すTi-45Al-9Crでは、基材中の γ 相に接している界面近傍では領域Eが生成するが、基材中の β 相に接している界面には領域Eがほとんど確認できない。 β 相からの α_2 -Ti₃Alの生成はきわめて少ないと考えられる。

領域Dは、TiAl基材が酸化して形成されたAl₂O₃が分布する領域である⁴⁾。Fig. 9に示した元素マップでも領域Dでは酸素が濃化していることが検出され、酸化物であるとわかる。Fig.10(e,f)に示すTi-47Al-5CrおよびTi-49Alの領域Dには、界面に垂直方向に並んだ針状のAl₂O₃がみられる。Al₂O₃が界面を覆うように連続して生成しないことが、

TiAl合金の耐酸化性が低い要因であるといわれる⁴⁾。しかしながら、針状のAl₂O₃がみられたのはFig.10(e,f)に示す γ 相を主相とした合金だけで、それ以外の β 相を主相とした合金では明確に確認できていない。 β 相を主相とする合金では、SEM像で確認できない程度に針状Al₂O₃層の厚さが薄くなる、さらには薄くなったAl₂O₃が緻密に並んでいることが考えられる。Fig. 6に示したようにスケールの表層がTiO₂で形成されたことは、Cr添加合金でもTiの拡散を抑えることができていないことを意味しており、Al₂O₃が層状に生成して界面を連続して覆っているとは考えにくい。Fig.10(c)に示すTi-44Al-8Crでは、 β 相が界面に接した部位だけ領域Dが薄くなることから、この合金の β 相はAl₂O₃の生成を抑制しているとみられる。さらには、Fig.10(d)に示すTi-45Al-9Crでは、 β 相の部位だけでなく γ 相の部位にも領域Dが確認できない。以上の結果から、Ti-44Al-8CrやTi-45Al-9Crで良好な酸化特性を示した要因は、これらの合金で領域Eおよび領域Dの形成が抑制されたためと考えられる。とりわけ、 β 相の部位でこうした現象が顕著であることから、これらの合金に含まれる β 相が良好な効果をもたらすと考えられる。 γ 相ではその効果が低いため、 β 相と γ 相で酸化の度合いが異なってくる。そのため、Fig. 8(c,d)に示したように良好な酸化特性を示すTi-44Al-8CrやTi-45Al-9Crでは基材との界面が凹凸に

なる。反対にFig. 8(a,b)に示したように、Ti-40Al-7CrとTi-42Al-6Crでは β 相が γ 相と差異のない耐酸化性を有するために界面が平滑となる。

Fig. 1に示すTi-Al-Cr 3元系状態図より、低Al、低Crの組成を有するTi-40Al-7Cr、Ti-42Al-6Crと、高Al、高Crの組成を有するTi-45Al-9Cr、Ti-44Al-8Crでは、含まれる β 相のCr濃度が大きく異なることが推測される。そこで、Fig. 2に示したTiAl基材の組織に対して点分析を試みたところ、Ti-40Al-7Crに含まれる β 相の化学組成はTi-38Al-15Crで、Ti-45Al-9CrのそれはTi-37Al-26Crであった。Al濃度はほぼ同じであるが、Cr濃度に明確な違いがみられた。したがって、同じ β 相であっても、耐酸化性が向上するか否かは含まれるCr濃度に依存している。すなわち、高濃度のCrを有する β 相の場合のみ酸化の抑制効果が現れ、TiAl基材が酸化して形成される領域Dおよび領域Eの成長を抑制している。

TiAl合金の耐酸化性が優れない要因の一つに、酸化被膜中のTi原子の拡散速度が大きいことが挙げられる^{5,6)}。そこで、Tiが酸化により損失するよりも先に Al_2O_3 の保護膜を形成させることが肝要であると考えられ、それには合金中のAlの拡散係数を高くすることが望ましいとされる。 β 相中のAlの拡散係数は γ 相中よりも大きくなることから、 β 相の含有は効果があると指摘されていたが、その効果により Al_2O_3 の保護膜が生成するのは1673Kときわめて高温であった²⁹⁾。本研究でも、Ti-49Al合金と比べてCr添加合金の耐酸化性は向上したと判断できるが、緻密な Al_2O_3 の保護膜が形成されなかった。一方で、従前の γ 相単相からなるTiAl合金では、WやMoの添加が耐酸化性を向上させている。しかも、添加量が他の系より少量で β 相が γ 相と平衡するため、 β 相を出現させるには都合がよく、重金属の添加による密度の増加も極力抑えることができる。WやMoを含有する $\beta+\gamma$ 型合金を用いて、緻密な Al_2O_3 の酸化被膜が生成するか否かを主たる目的として、耐酸化性に及ぼす β 相の影響を調査する必要がある。

一方、Ti-Cr 2元合金ではLaves (TiCr_2)相が生成する。高温で β 相であったものが、低温になるとLaves相に変化するため、熱履歴によってはLaves相が生成する可能性もある。特にCrを過剰に添加した場合は可能性が高い。Lavesは酸素固溶度が低く、 Al_2O_3 の生成を促進して耐酸化性を向上させるという³⁰⁾。高Cr組成をもつTi-45Al-9CrやTi-44Al-8Crの β 相がLaves相に変化して、耐酸化性を向上させた可能性もある。そこで、均質化処理したCr添加合金に対してX線回折を行った。その結果をFig.11に示す。いずれの試料でも α_2 相、 β 相、 γ 相のピークが検出され、Laves相に対応するものはなかった。したがって、Ti-45Al-9CrやTi-44Al-8Crに含まれる β 相そのものが耐酸化性の向上に寄与したと考えられるが、ミクロンオーダー以下のスケールで β 相がLaves相に部分的に変化している

Fig. 11. X-Ray profiles obtained from the specimens after homogenization treatment at 1273K for 604.8 ks.

Fig. 12. High magnification SEM images of the area C in Fig. 8 (d): (a) secondary electron mode and (b) backscattered electron mode.

Fig. 13. X-Ray profiles of the scales, which were formed in the area C shown in Fig. 8.

可能性も残されていて、透過型電子顕微鏡による解明が待たれる。なお、Fig.11に示すように、 β 相には(100)超格子に対応するピークが検出されたことから、B2相に規則化している可能性が高い。

Fig. 9に示した元素マップから、酸化物からなる領域Cは元の組織形態を継承している。 β 相が酸化した領域はCrが濃化し、 γ 相が酸化した領域はAlが濃化していて、Tiについては濃淡に差異がない。これまでの γ 単相TiAl合金に関する報告から、 γ 単相合金で生成する領域Cには、 TiO_2 と Al_2O_3 がノジュラー状の組織形態をなす。Fig.10に示す上段の2次電子像からわかるように、黒いコントラストの下地に白いコントラストの微細な第2相がノジュラー形態を形成している。元素分析の結果、黒い下地でTiが濃化し、白い第2相でAlが濃化していることから、それぞれ TiO_2 と Al_2O_3 である。一方、Cr添加合金にみられる β 相が酸化した領域を確認するため、Fig.12にはFig. 8(d)に示した領域Cを拡大したSEM像を示す。Fig.12(b)の反射電子像において、矢印で示した白い領域が酸化した β 相の領域に対応するが、Fig.12(a)の2次電子像でも黒い下地の TiO_2 だけがみられ、第2相が認められない。Fig.13には微小部X線回折により、領域Cを $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ の範囲で測定したものを示す。この結果からも、いずれのCr添加合金においても、領域Cの構成相は TiO_2 と Al_2O_3 のみとなることがわかる。したがって、 β 相に多量に含まれていたCrは Cr_2O_3 を形成することなく、 TiO_2 に固溶していると考えられる。Crの TiO_2 への固溶が、最表層となる TiO_2 の剥離を抑制して、Cr添加合金ではスケール剥離が低減できたと考える。スケールの剥離は繰返し酸化試験における冷却時にとりわけ起こり、その要因は基材と被膜の熱膨張係数の差による熱応力と考えられている⁷⁾。このほかにも、スケールの構造的な性状が大きな要因と考えられる。Fig. 6に示したようにCr添加合金では合金種に依存せず柱状結晶からなる TiO_2 をスケール表層に形成し、Fig. 8からわかるように、その TiO_2 は密に充填されてポイドがない。これに対して、Ti-49Alの TiO_2 はFig. 6に示したように表層は一見すると密に詰まっていたが、Fig. 8(f)より内部はポイドが多く剥離しやすい構造である。Crの TiO_2 への固溶が TiO_2 の形態を大きく変化させ、スケールの剥離に耐えるものになったと考える。

4. 結言

Crを添加した $\beta+\gamma$ 型TiAl合金に対して、1073Kから1173Kで繰返し酸化試験を行い、Ti-49Al 2元系TiAl合金と比較したところ、以下の結果が得られた。

(1) 試験温度1073Kでは、 $\beta+\gamma$ 型TiAl合金のスケール

の剥離は認められず、1123KでもTi-44Al-8CrおよびTi-45Al-9Crの高Alおよび高Cr合金は、スケールの剥離が抑制された。

(2) Ti-44Al-8CrおよびTi-45Al-9Crはいずれの試験温度でも酸化増量が少なく、Ti-45Al-9Crは1123Kまで酸化増量が放物線速度則に従う。

(3) Ti-44Al-8CrおよびTi-45Al-9Crでは、TiAl基材の界面に生成する α_2 - Ti_3Al や Al_2O_3 の生成が低減される。

文 献

- 1) T.Tsujimoto, K.Hashimoto and M.Nobuki: *Mater. Trans. JIM*, **33** (1992), 989.
- 2) Y.-W.Kim and D.M.Dimiduk: *JOM*, **43** (1991), 40.
- 3) M.Yamaguchi: *Materia Jpn.*, **46** (2007), 316.
- 4) Y.Shida and H.Anada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **55** (1991), 690.
- 5) S.Taniguchi: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1992), 497.
- 6) 谷口滋次, 黒川一哉: 高温酸化の基礎と応用, 内田老鶴圃, 東京, (2006), 94.
- 7) S.Taniguchi, T.Shibata and N.Katoh: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 666.
- 8) S.Taniguchi, N.Asanuma, T.Shibata, F.Wang, H.Lou and W.Wu: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 781.
- 9) S.Taniguchi, T.Shibata, T.Yamada, L.Xianghui and Z.Shichang: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 869.
- 10) M.Yoshihara, T.Suzuki and R.Tanaka: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 274.
- 11) K.Kasahara and M.Takeyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 1288.
- 12) K.Niinobe and N.Takiyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **67** (2003), 197.
- 13) H.Anada and Y.Shida: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 746.
- 14) Y.Shida and H.Anada: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 754.
- 15) H.Anada and Y.Shida: *J. Jpn. Inst. Met.*, **58** (1994), 1036.
- 16) K.Kasahara, K.Hashimoto, H.Doi and T.Tsujimoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **54** (1990), 948.
- 17) Y.-W.Kim: *JOM*, **46** (1994), 30.
- 18) Y.-W.Kim: *Intermetallics*, **6** (1998), 623.
- 19) M.Takeyama and M.Kikuchi: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **35** (1996), 1058.
- 20) R.Kainuma, Y.Fujita, H.Mitsui, I.Ohnuma and K.Ishida: *Intermetallics*, **8** (2000), 855.
- 21) M.Takeyama and S.Kobayashi: *Intermetallics*, **13** (2005), 993.
- 22) M.Nobuki, D.Vanderschueren and M.Nakamura: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994), 2623.
- 23) K.Niinobe, Y.Tomota, T.Tsujimoto, and M.Nakamura: *Mater. Sci. Forum.*, **304-306** (1999), 201.
- 24) T.Tetsui, K.Shindo, S.Kobayashi and M.Takeyama: *Scr. Mater.*, **47** (2002), 399.
- 25) T.Tetsui, K.Shindo, S.Kobayashi and M.Takeyama: *Intermetallics*, **11** (2003), 299.
- 26) T.Tetsui, K.Shindo, S.Kaji, S.Kobayashi and M.Takeyama: *Intermetallics*, **13** (2005), 971.
- 27) M.Takeyama: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15** (2010), 678.
- 28) T.Katoh, M.Takeyama and M.Kikuchi: Proc. Spring Meeting of Jpn. Inst. Met., JIM, Sendai, (1995), 186.
- 29) R.A.Perkins, K.T.Chiang and G.H.Meier: *Scr. Metall.*, **21** (1987), 1505.
- 30) M.P.Brady, J.L.Smialek, J.Smith and D.L.Humphrey: *Acta Mater.*, **45** (1997), 2357.