

平成21年 5月19日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19560722

研究課題名（和文） 資源の有効利用を考慮した合金の耐酸化性改善方法に関する研究

研究課題名（英文） Improvement of the oxidation resistance of the alloys considering the effective use of the resources.

研究代表者

吉原 美知子 (YOSHIHARA MICHIKO)

横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究教員

研究者番号：70111705

研究成果の概要:軽量耐熱材料である TiAl 基合金の耐酸化性改善を目的として研究を行なった。TiAl 基合金は高温からの冷却中に酸化皮膜がはく離しやすい。その抑制には活性元素である Y 添加は有効であるが、Zr 添加ははく離を促進する可能性がある。また、TiAl の耐酸化性は Nb 添加量に依存して改善されるが、低 Nb 合金に簡便な表面処理法である Al 拡散浸透処理を適用すると、長時間にわたって高 Nb 合金よりもさらに良好な耐酸化性を維持できることが明らかとなった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：チタンアルミ合金, 軽量耐熱材料, 高温酸化, 酸化皮膜はく離, 活性元素添加, Nb, 表面処理, アルミ拡散浸透処理

## 1. 研究開始当初の背景

発電や航空機エンジンなどではその燃焼温度を高温にするほど効率がよく、エネルギーの有効利用および二酸化炭素排出削減などが望める。そのため、これらの機器に使われるタービンなどの構造材料の使用温度は年々上昇し続け、耐熱材料の耐環境性は合金設計の必須項目となっている。また、エネルギーの有効利用・高効率化の観点から耐熱材料の軽量化が効果的であり、さらにこのような材料に対して資源の偏在や合金のリサイクルを考慮したシンプルな合金設計と希少

金属の使用低減および適切な利用が望ましい。

金属材料の耐酸化性維持には保護性皮膜の形成は必須であるが、もしこの皮膜がはく離すると合金母材が環境中に露出して更なる劣化を引き起こすのみならず、飛散した部材片による機器の損傷など、重大な問題となる。酸化皮膜のはく離は外部応力などで生じることがあるが、通常は使用温度からの冷却中に母材金属と酸化物との熱膨張係数の差に起因する熱応力によって生じる。現在用いられている耐熱材料では皮膜はく離抑制の

目的で希土類元素あるいは活性元素を添加することが多い。しかし、希土類元素や活性元素がすべての耐熱材料に有効か、また適切な添加元素や添加量はどの程度かは十分に明らかではない。また、鉱物資源は地球規模で著しく偏在しており、希少金属を多量に含む合金の利用は経済的負担となる。リサイクルの観点からも合金設計はなるべくシンプルであることが望まれる。

以上のような背景をもとに、本研究では軽量耐熱材料として今後ますます重要性が高まると期待される TiAl 系合金に着目し、資源の有効利用を考慮した耐酸化性改善方法を明らかにする。

## 2. 研究の目的

(1) TiAl 系合金の酸化皮膜はく離抑制に対する希土類元素や活性元素の影響を明かにし、希土類元素を他の活性元素などで代替可能かどうか、また最適な添加量はどの程度かを明らかにする。

(2) 合金のリサイクルおよび資源有効利用の観点から、Nb 添加量の低減を図って合金母材の組成を単純なものとし、表面処理を組み合わせることによって耐酸化性改善を目指す。

## 3. 研究の方法

(1) TiAl 系合金の酸化皮膜はく離挙動を明らかにし、酸化皮膜はく離抑制に対して希土類元素や活性元素がどのような影響を及ぼすかを調査する。

まず、基本となる 2 元系 TiAl 合金の酸化皮膜はく離挙動を詳細に観察する。ほぼ同じ厚さの皮膜を持つ試料を大気中の等温酸化によって準備する。試験温度は合金が実際に利用される環境を考慮して 850°C~950°C とする。酸化皮膜のはく離が開始する温度は AE (アコースティックエミッション) を用いて定量的に測定する。さらに合金の熱膨張係数を測定し、酸化皮膜はく離挙動との関係を検討する。ビッカース硬さ試験機を利用した押し込み試験を行い、酸化皮膜の強度および密着性を相対的に評価する。さらに酸化皮膜の断面組織を SEM および EPMA で観察し、酸化皮膜の密着性と組織や元素分布との関係を調査し、酸化皮膜はく離の機構を考察する。次に、Ti-49Al-2Nb (以下、組成は mol% で示す) および Ti-45Al-6Nb を基本組成とし、これに少量の希土類元素あるいは活性元素を添加した合金について 2 元系 TiAl 合金の場合と同様、酸化皮膜はく離挙動を詳細に検討する。これらを総合し、活性元素の添加が酸化皮膜はく離挙動にどのような影響を与えているかを明らかにする。

(2) 合金のリサイクルおよび資源有効利用の観点から、Nb 添加量を低減した TiAl 系合金

の耐酸化性を表面処理によって改善する方法を検討する。Ti-49Al-2Nb を基本組成とし、これに対して資源が豊富な材料を用い、なるべく簡易な方法で表面処理を行なう。表面処理は材料の形状や大きさに制限のない粉末バック法による Al 拡散浸透処理をまず行なう。さらにイオン注入法で TiAl の耐酸化性改善に効果があるとされる Cu および Zn を用い、簡便な表面処理である真空蒸着を行なう。これらの試料について大気中で酸化試験を行ない、表面処理を施した試料の酸化特性を何も処理しない高 Nb 濃度の Ti-45Al-6Nb と比較する。その観察結果から Nb 濃度を低減した簡素な合金組成と表面処理の組み合わせによって十分な耐酸化性を得ることができるか、また耐酸化性を長時間維持することができるかを検討する。

## 4. 研究成果

(1) 2 元系 TiAl 合金を大気中の 950°C で連続酸化し、酸化皮膜の厚さがほぼ同じとなるように調整し、酸化後の冷却中に酸化皮膜がはく離する温度を AE で測定した。測定例を図 1 に示す。試料の温度 およそ 400-380°C で AE 信号が急激に大きくなり、酸化皮膜のはく離が開始したことを示している。

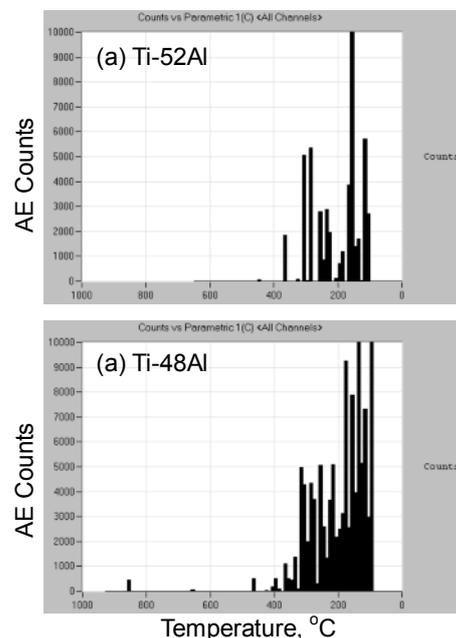


図 1 等温酸化後の酸化皮膜はく離挙動の AE による観測, (a) Ti-52Al, 950°C, 24h 酸化, (b) Ti-48Al, 950°C, 20h 酸化.

図から分かるように、酸化皮膜の厚さがほぼ同じ試料では酸化皮膜のはく離開始温度はほぼ同じであった。しかし、低 Al 濃度の

Ti-48Al では AE 信号が全体として多く観測されており、酸化皮膜ははく離しやすいことを示唆する。2 元系合金に対し、Nb を添加すると酸化皮膜のはく離は抑制される傾向を示したが、Nb 添加のみで完全に皮膜はく離を阻止することはできなかった。

次に Nb を含む Ti-49Al-2Nb および Ti-45Al-6Nb 合金に活性元素である Hf, Zr および Y を少量添加し、酸化挙動および酸化皮膜はく離挙動への影響を検討した結果、以下のようなことが明らかとなった。

図 2 に示すように活性元素の微量添加が酸化増量に及ぼす影響は小さい。しかし、図 3 に示すように Zr あるいは Hf 添加材では酸化皮膜はく離はむしろ促進されたが、Y 添加材の酸化皮膜は長時間にわたって良好な密着性を示した。このような傾向はビッカース硬さ試験機を利用する押し込み試験でも確認され、Zr 添加合金に比べて Y 添加合金は良好な酸化皮膜の密着性を示した。

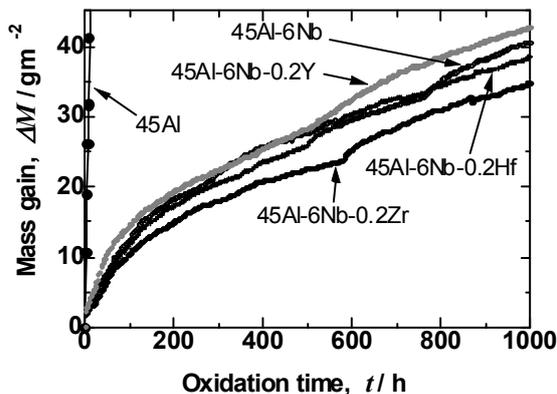


図 2 活性元素を微量添加した Ti-45Al-6Nb 合金の大気中、870°C における繰返し酸化挙動。

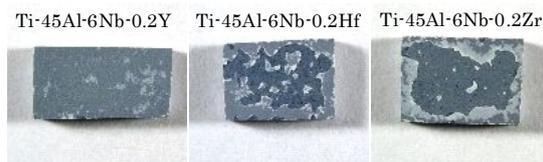


図 3 大気中の 870°C で 1 サイクル 2h の繰返し酸化を行ない、600h 経過した試料の外観。

酸化皮膜のはく離は母材と酸化皮膜の熱膨張係数の差によって発生する熱応力が主たる原因であるが、活性元素の少量添加は合金の熱膨張係数を大きく変化させない。従って、はく離挙動は皮膜自体の性質、すなわち生成酸化物の種類に依存することが明らかである。

酸化皮膜の SEM および EPMA 分析の結果、Zr は酸化皮膜/合金界面付近で濃化が認め

られた。図 4 に Zr 添加試料の酸化後の X 線回折結果を示す。観測された  $ZrO_2$  の回折ピークは標準試料よりも高角度側にずれており、 $ZrO_2$  中への Ti の固溶を示唆している。 $ZrO_2$  は約 1160 °C で高温相の正方晶から低温相の単斜晶へと相転移し、結晶構造変化に伴って体積が膨張する。 $ZrO_2$ -TiO<sub>2</sub> の擬 2 元系状態図からこの転移温度は TiO<sub>2</sub> の固溶によって低温側に移行することが示されている。これらの結果を考慮すると Zr 添加材では皮膜/合金界面付近に Zr 酸化物が生成し、さらにその結晶構造変態温度が Ti の存在によって低温側に移行する。この変態に伴う Zr 酸化物の体積変化による応力のために酸化温度からの冷却中に酸化皮膜はく離すると考えられる。一方、Y 添加材では Y 酸化物と  $Al_2O_3$  が高温で反応し、酸化皮膜/合金界面付近に複雑な形状の複合酸化物を生じ、これが酸化皮膜と合金をつなぎ止める役割を果たすものと考えられる。従って、TiAl 合金の使用温度範囲に結晶構造の変態温度が存在するような酸化物生成は酸化皮膜はく離を促進することを考慮して添加元素を選択することが必要である。

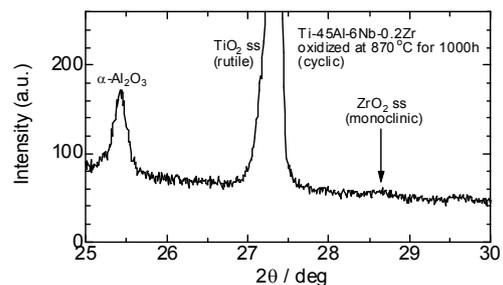


図 4 Ti-45Al-6Nb 合金の 870°C、1000h 酸化後の X 線回折結果。

(2) 低 Nb 合金である Ti-49Al-2Nb に粉末バック法で Al 拡散浸透処理を施し、高 Nb 合金の Ti-45Al-6Nb と酸化特性を比較検討した。Ti-49Al-2Nb に対して Al 拡散浸透処理を行なうと、2 元系 TiAl の場合と同様、 $Al_3Ti$  を主とする高 Al 濃度の表面処理層が形成された。また、図 5 に示すように、処理後の試料は酸化温度が 950°C と高温の場合にも優れた耐酸化性を示し、酸化時間 200 時間後でもその酸化増量は高 Nb 合金のものよりも少なく、良好な酸化特性を維持できることが確認された。

また図 6 に示すように、Al 拡散浸透処理の効果は 2 元系 TiAl よりも Nb 含有合金に対する方が長時間維持される。これは母材自体の酸化特性が Nb 添加合金の方が良好なためと考えられる。このように Nb を含む合金に Al

拡散浸透処理を施すことにより、Nb 添加量の低減を図りなおかつ長時間にわたって良好な耐酸化性を維持できることが明らかとなった。

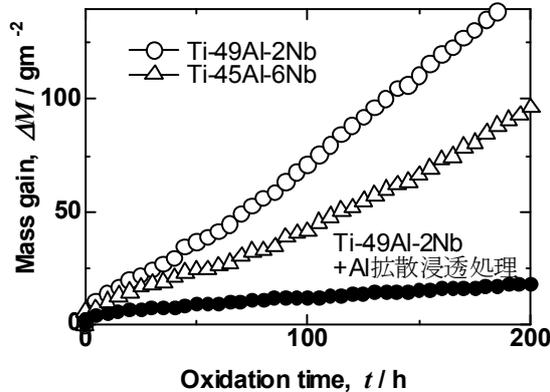


図 5 Al 拡散浸透処理を施した Ti-49Al-2Nb 試料と未処理の Ti-49Al-2Nb および Ti-45Al-6Nb 試料の大気中、950 °Cにおける繰返し酸化挙動。

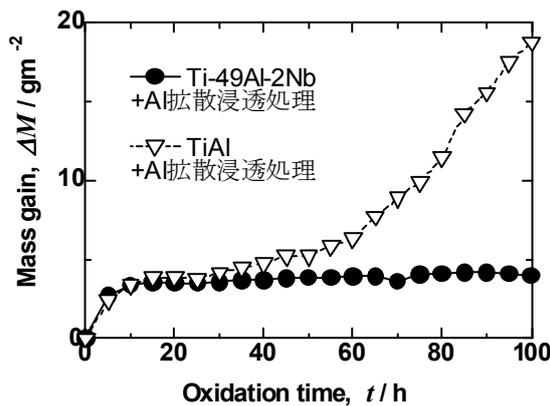


図 6 Ti-49Al-2nb 合金と Ti-50Al 合金に対する Al 拡散浸透処理の効果の比較。

他の簡略な表面処理法として、2 元系 TiAl へのイオン注入で耐酸化性改善効果が認められた Cu および Zn の真空蒸着を Ti-48Al に対して試みた。しかし Zn は蒸気圧が高いため、良好な蒸着結果を得るのが困難であることが判明した。図 7 に示すように、Cu の蒸着では酸化増量は若干減少したものの、Zn を蒸着した試料では未処理のものよりもかえって酸化増量が増大し、いずれも場合にも顕著な耐酸化性改善効果を得ることはできなかった。

以上のように TiAl 系合金への表面処理としては Al 拡散浸透処理が最も良好である。TiAl 系合金の Nb 濃度を低減しても、表面処理を組み合わせることによって十分な耐酸化性が得られることが明らかとなった。

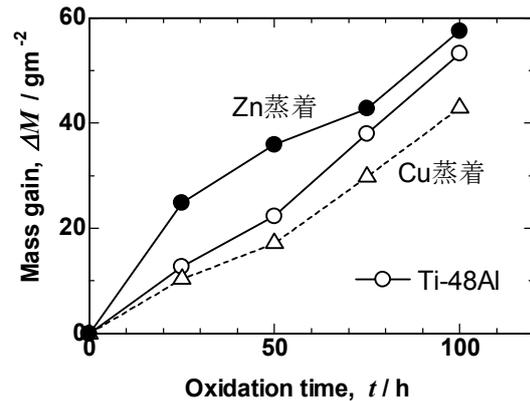


図 7 Cu および Zn を蒸着した Ti-48Al の大気中、850 °Cにおける繰返し酸化挙動。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① 吉原美知子, 楊麗紅, 三浦憲司, TiAl-Nb 合金の酸化特性に及ぼす活性元素の影響, 材料の科学と工学, **46**, 32-37, (2009), 査読有
- ② 吉原美知子, 田中悠, 片山三郎, TiAl 系合金の酸化皮膜はく離挙動, 材料と環境, **58**, No.5, 190-196, (2009), 査読有

〔学会発表〕(計 3 件)

- ① 鈴木周平, 吉原美知子, 三浦憲司, AE による TiAl 合金の酸化皮膜はく離挙動の観察, 第 15 回日本材料科学会若手研究者討論会, 平成 20 年 9 月 10 日, 横浜
- ② S. Suzuki, M. Yoshihara, K. Miura, Scale Spallation Behavior of TiAl, JSSUME 2008, 2008. 8. 25, Hamamatsu
- ③ 吉原美知子, Y および Zr 添加 TiAl 基金に生成する酸化皮膜, 日本金属学会 2007 年秋期大会, 平成 19 年 9 月 21 日, 岐阜

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉原 美知子 (YOSHIHARA MICHIKO)  
 横浜国立大学・大学院工学研究院・特別研究  
 教員  
 研究者番号: 70111705

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし