

学 位 論 文 題 名

Ti - Al 系金属間化合物の高温硫化腐食と
その合金表面改質への応用に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、軽量かつ高温強度に優れた性質を有する Ti-Al系金属間化合物が次世代高温構造材料として注目され、その材料科学・工学的研究が世界的に活発に行われた結果、機械的性質に優れた素材が開発され、一部は実用化の段階に達している。しかし、実用化を目的とした場合、高温での耐環境性については未だ充分であるとは言えない。特に、酸化反応の機構解明に関する研究に比較して、苛酷な腐食を招来する硫黄による高温腐食についての報告例は極めて少ない。

本論文は、Ti-Al系金属間化合物の高温硫化腐食の動力学と腐食機構を解明するとともに、Tiの選択硫化反応による $TiAl_3$ 層の形成をTiAl合金の耐酸化性を改善するための表面改質法として応用することを新しく提案し、それを実験的に実証したもので、全6章より構成されている。

第1章は緒言であり、まず、Ti-Al系金属間化合物が優れた機械的性質を発現する機構を概説し、それが次世代高温材料として期待される社会的・工学的背景を述べている。次いで、高温腐食に関する従来の研究を総括することによって、本研究の目的と重要性を指摘した。さらに、耐酸化性の改善法として、合金元素の添加、コーティング・表面処理、組織・表面形態の制御、などの従来法の利点と欠点を指摘するとともに、新しい表面処理法を開発する必要性について言及している。

第2章では、 Ti_3Al 、 $TiAl$ 、 $TiAl_3$ 、そして純Tiについて、種々の硫黄分圧下で硫化実験を行い、硫化腐食に対する合金組成と硫黄分圧の影響について検討した。これより、Al濃度の増大に伴い、 Al_2S_3 の生成によって腐食量は減少することを明らかにした。また、TiAl合金を硫化すると複層構造のスケール（外層は Al_2S_3 とTi硫化物の混合物で、内層はTiS主体のTi硫化物）が形成し、合金表面には $TiAl_3$ ($TiAl_2$ を含む)層が形成されることを見いだしている。

第3章では、TiAl合金表面に見られるAlの濃化現象について、熱力学および動力学の観点からその機構について詳細な検討を行った。その結果、硫化反応は反応初期の外層スケールの形成から内外複層スケールの成長に移行する、二段階の放物線則に従い、Ti

の選択硫化による内層スケールの形成に対応して、合金表面にはAl濃化層が形成されることを明らかにした。腐食反応の律速過程は、反応初期は外層硫化物スケール中のAlの拡散であるが、後期では合金表面に形成されたAl濃化層中の相互拡散である、ことを示した。

第4章では、TiAlを硫化すると合金表面にTiAl₃ (TiAl₂を含む) 層が形成される現象を応用して、TiAlの耐酸化性を向上させる「硫化処理」法を新しく提案し、実験的に検証した結果、硫化処理TiAl合金の耐酸化性は著しく向上し、その防食能は長時間に亘って維持されることを明らかにした。さらに、この硫化処理法で形成したTiAl₃層は、従来のAl拡散浸透処理法で見られるパース現象を完全に抑制できる、という特徴を有する。この特徴は、TiAl₃層の成長機構と成長応力発生の有無に起因し、硫化処理法では成長応力が発生しないためであることを明かにした。硫化処理TiAl合金の耐酸化性は、純酸素雰囲気では長時間維持されるのに対して、空気中での腐食では比較的早期にブレイクアウェイ現象が現れることを見だし、高温酸化に対する窒素ガスの影響を指摘した。

第5章では、TiAl合金の高温酸化に対する窒素の影響について詳細に検討した。その結果、硫化処理TiAlを空気中で長時間酸化すると、TiO₂がTiAl₂層を部分的に貫通し、耐酸化性を急激に劣化させることを明らかとした。これは、TiはAlよりもNとの化学親和力が大きく、酸素ポテンシャルの小さい合金表面ではTiNが形成し、このTiNは時間の経過とともに防食能に劣るTiO₂に酸化されるためであり、Nの触媒的作用を含む酸化-窒化反応機構を提案した。一方、Tiの選択窒化反応を利用して予め合金表面にTiNを形成させると、合金表面にはAl濃化層が形成される。この窒化処理TiAl合金は、硫化処理と同様に、優れた耐高温酸化性を有することを明らかにした。

第6章は、本論文のまとめである。

最後に、Ti-Al系金属間化合物の耐硫化性はAl濃度の増加とともに向上し、さらにTiの選択硫化反応は合金表面にTiAl₃を形成し、これは優れた耐酸化能を有することを明らかにした。硫化および酸化に対して優れた防食能を有する新しい表面処理法として、硫化処理を提案した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 成 田 敏 夫

副 査 教 授 石 川 達 雄

副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩

副 査 教 授 高 橋 英 明

学 位 論 文 題 名

Ti - Al 系金属間化合物の高温硫化腐食と その合金表面改質への応用に関する研究

近年、軽量かつ高温強度に優れた高温構造材料として Ti-Al系金属間化合物が注目され、材料科学研究が基礎および応用の両面から広く行われている。しかし、高温での耐環境性については、酸化反応の機構解明に比較して、苛酷な腐食を招来する硫黄による高温腐食についての報告例は極めて少ない。

著者は、まず、高温腐食に関する従来の研究を総括することによって、本研究の目的と重要性を指摘し、さらに、耐酸化性の改善法としては従来法（合金元素の添加、コーティング・表面処理、組織制御、等）では不十分であり、新しい表面処理法を開発する必要性について言及している。

本論文は Ti-Al系金属間化合物の高温硫化腐食の動力学と腐食機構を解明するとともに、Tiの選択硫化反応によって合金表面に $TiAl_3$ 層が形成されることを見だし、これをTiAl合金の耐酸化性を改善するための表面改質法として応用することを新しく提案し、それを実証したものである。

各種Ti-Al合金の硫化腐食に対する合金組成と硫黄分圧の影響について検討した結果、Al濃度の増大とともに腐食量は低下することを示し、これは Al_2S_3 と合金表面へのAl濃化層の形成に帰因することを明らかにした。また、TiAl合金では、複層構造のスケール（外層： Al_2S_3 とTi硫化物の混合層、内層： TiS ）が形成し、合金表面に $TiAl_3$ 層が形成されることを見だしている。

TiAl合金表面に見られたAlの濃化現象について、熱力学および動力学的観点から詳細な検討を行った結果、Tiの選択硫化による内層スケールの形成に対応して、合金表面にはAl濃化層が形成されることを示した。腐食反応の律速過程は、反応初期は外層硫化物スケール中の Al の拡散であり、後期では合金表面に形成されるAl濃化層と母材 TiAl中の相互拡散であることを明らかにしている。

TiAlを硫化すると合金表面に $TiAl_3$ （ $TiAl_2$ を含む）が形成される現象を応用して、TiAlの耐酸化性を向上させる「硫化処理」法を提案した。その結果、その防食能は長時間に亘る高温酸化に対しても維持され、さらに、この硫化処理法で形成した $TiAl_3$ 層にはパーオキシ現象は完全に抑制できることを明らかにしている。

硫化処理TiAl合金の耐酸化性は、純酸素雰囲気では長時間維持されるのに対して、空気中での腐食ではブレイクアウェイ現象が現れることから、高温酸化に対する窒素ガスの影響を指摘した。硫化処理材の空気中での長時間酸化実験から、TiはAlよりもNとの化学親和力が大きく、酸素ポテンシャルの低い合金表面ではTiNが形成し、このTiNは時間の経過とともに TiO_2 に酸化され、 Al_2O_3 を主体とする保護酸化膜の形成が阻止されるためであることを推定している。さらに、Nによる加速腐食機構についても新しい提案を行っている。

これを要するに、著者は Ti-Al系金属間化合物と環境との共存性について、新知見を得るとともにそれを表面処理法として世界に先駆けて提案したもので、界面制御工学と材料工学に対して寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。