

学 位 論 文 題 名

Ti-Al 系合金の耐酸化性向上を目指した
表面改質法に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、ジェットエンジン、ガスタービンなどのエネルギー関連機器では、高効率化を目指して高温・軽量化が進められており、Ti-Al 系金属間化合物(TiAl)は高温での比強度に優れることから、次世代の軽量耐熱材料として期待されている。しかし、約 1100K 以上での耐酸化性に乏しいため、耐熱材料としてはその使用温度域が低く抑えられており、耐酸化性付与技術の開発が望まれている。

本研究では、まず、Ti の選択硫化反応を利用して合金表面に耐酸化性に優れた TiAl_3 、 TiAl_2 層を自己組織的に形成させる硫化処理法 (17 元素の影響について詳細に調査した) について検討した。その成果を基礎として、Ni めっき後に Al 拡散浸透処理を行う、簡便で量産可能なプロセスを提案した。この方法は最外層よりも Al 濃度の高い内層を形成することから、Up-hill diffusion 処理と命名した。このコーティングが優れた耐酸化性を有することを 1 万時間にわたる酸化実験から実証した。本論文は全 7 章から構成されており、概要は以下の通りである。

第 1 章は緒言であり、工学的背景および TiAl の研究開発の現状についてまとめ、本研究の目的について述べている。

第 2 章では 16 種類の合金元素(X)を選定し TiAl-2at. %X 合金の硫化実験を行い、合金表面に形成する Al-rich 層の形態と添加元素の挙動について調査した。その結果、合金表面に形成する Al-rich 層の形態は V, Mn, Ni, Y, Zr, La の添加合金では、TiAl と同様に、 TiAl_3 、 TiAl_2 を形成する。一方、Co, Nb, Mo, Ta, W ではスケール・合金界面に添加元素(X)と Al の化合物層が、Si, Cu, Ge, Ag では $\text{Ti}(\text{Al}, \text{X})_3$; L_{12} 層を形成し、Fe では、スケール・合金界面に FeAl_3 とさらに TiAl_3 と TiAl_2 の間に $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Fe})_3$; L_{12} を形成する。この添加元素による差異は TiAl_3 、 TiAl_2 および TiAl における第三元素の固溶限の大小、また、Ti の選択硫化が達成される条件の違いによることを明らかにした。

第 3 章では、硫化処理 TiAl-2at. %X 合金の酸化試験(大気中、1173K)から硫化処理で形成した合金表面の層構造と耐酸化性の関連について調査した。その結果、耐酸化性が硫化処理 TiAl に比べ低下した、又は同等であった V, Mn 等の添加合金では、TiAl と同様に、合金表面の Al-rich な TiAl_3 、 TiAl_2 が消失したのに対して、耐酸化性が向上した Fe, Nb, Mo, Ta, W の添加合金ではいずれもスケール・合金界面に TiAlX 合金層を形成し、Al-rich な TiAl_2 が残存する。これらの合金は、硫化時にスケール・合金界面に X-Al 化合物層を形成し、酸化の進

行に伴いこの X-Al が酸化し、 Al_2O_3 とスケールとの密着性に優れた TiAlX に変化することで、保護的 Al_2O_3 スケールが維持されたものである。

第4章は、第3章で得られた知見に基づき、硫化処理よりも簡便に耐酸化性を向上させる手段として、試料形状にとらわれず、また膜厚調整の容易なめっきと拡散浸透処理を組み合わせ TiAl 上に Ni-Al 合金層によるコーティング層の形成を試みた。特に、高 Al 活量で処理すると、最表面の Ni_2Al_3 よりも Al 濃度の高い TiAl_3 が合金側に形成することを見出した。これは、Al がその濃度勾配に逆らって拡散するいわゆる “Up-hill diffusion” によるもので、Al 蒸気の活量が純 Al とほぼ等しいことから、Ni は Al との平衡相である Ni_2Al_3 に変化し、さらに Al が一方的に内部に拡散することで、合金側の Al 活量も上昇し、最終的に Al と平衡する TiAl_3 が形成されたためと考察した。また、この方法をその特徴的な Al 濃度の分布から「Up-hill diffusion 処理」と命名した。

第5章では、Ni-Al コーティングを施した TiAl の耐酸化性を大気中、1173K で最長 36,000ks (10,000h) におよぶ酸化試験により評価し、耐酸化性とコーティング層構造との関連と、酸化中のコーティング層構造の変化について調査した。その結果、Up-hill diffusion 処理 TiAl は耐酸化性に非常に優れていることを明らかにした。また、 Al_2O_3 スケールの剥離も見られないという特長を有する。さらに、コーティング最表面よりも合金側で Al 濃度の高い構造を持つコーティングは、長時間に亘って維持されていた。

第6章では、第4章と5章で提案した Up-hill diffusion 処理を耐熱 Ti 合金へ適用し、大気中、1023K での酸化実験により、その効果について検証した。その結果、Up-hill diffusion 処理を行った耐熱 Ti 合金では、 TiAl への適用例と同様に、コーティング最表面は Ni_2Al_3 となり、合金側にはさらに Al 濃度が高い TiAl_3 、 Li_2 と TiAl_2 が形成することが明らかとなった。3,600ks 酸化後の酸化量は約 $6\text{g}/\text{m}^2$ であり、かつスケールの剥離も検出されず、非常に密着性の良いスケールが形成し、耐酸化性が著しく向上した。また、コーティング層の構造は基本的に酸化前後で変化がなく、高い Al 濃度が維持されていることから、耐熱 Ti 合金の耐酸化性向上に関しても、Up-hill diffusion 処理が非常に有効であることを明らかとした。

第7章は本論文のまとめであり、本研究で得られた成果を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	成 田 敏 夫
副 査	教 授	瀬 尾 眞 浩
副 査	教 授	高 橋 英 明
副 査	教 授	黒 川 一 哉
副 査	助教授	大 笹 憲 一

学 位 論 文 題 名

Ti-Al 系合金の耐酸化性向上を目指した 表面改質法に関する研究

近年、ジェットエンジン、ガスタービンなどのエネルギー関連機器では、高効率化を目指して高温・軽量化が進められており、Ti-Al 系金属間化合物(TiAl)は高温での比強度に優れることから、次世代の軽量耐熱材料として期待されている。しかし、約 1100K 以上での耐酸化性に乏しいため、耐熱材料としてはその使用温度域が低く抑えられており、耐酸化性付与技術の開発が望まれている。

本研究では、まず、Ti の選択硫化反応を利用して合金表面に耐酸化性に優れた TiAl_3 , TiAl_2 層を自己組織的に形成させる硫化処理法(17 元素の影響について詳細に調査した)について検討した。その成果を基礎として、Ni めっき後に Al 拡散浸透処理を行う、簡便で量産可能なプロセスを提案した。この方法は最外層よりも Al 濃度の高い内層を形成することから、Up-hill diffusion 処理と命名した。このコーティングが優れた耐酸化性を有することを 1 万時間にわたる酸化実験から実証したもので、本論文は全 7 章から構成されており、概要は以下の通りである。

第 1 章は緒言であり、工学的背景および TiAl の研究開発の現状についてまとめ、本研究の目的について述べている。

第 2 章では 16 種類の合金元素(X)を選定し $\text{TiAl-2at.\%X}$ 合金の硫化実験を行い、合金表面に形成する Al-rich 層の形態と添加元素の挙動について調査した。その結果、合金表面に形成する Al-rich 層の形態は V, Mn, Ni, Y, Zr, La の添加合金では、TiAl と同様に、 TiAl_3 , TiAl_2 を形成する。一方、Co, Nb, Mo, Ta, W ではスケール・合金界面に添加元素(X)と Al の化合物層が、Si, Cu, Ge, Ag では $\text{Ti(Al,X)}_3\text{L}_{12}$ 層を形成し、Fe では、スケール・合金界面に FeAl_3 とさらに TiAl_3 と TiAl_2 の間に $\text{Ti(Al,Fe)}_3\text{L}_{12}$ を形成する。この添加元素による差異は TiAl_3 , TiAl_2 および TiAl における第三元素の固溶限の大小、また、Ti の選択硫化が達成される条件の違いによることを明らかにしている。

第3章では、硫化処理 TiAl-2at.%X 合金の酸化試験(大気中、1173K)から硫化処理で形成した合金表面の層構造と耐酸化性の関連について調査した。その結果、耐酸化性が硫化処理 TiAl に比べ低下した、又は同等であった V, Mn 等の添加合金では、TiAl と同様に、合金表面の Al-rich な TiAl_3 , TiAl_2 が消失したのに対して、耐酸化性が向上した Fe, Nb, Mo, Ta, W の添加合金ではいずれもスケール・合金界面に TiAlX 合金層を形成し、Al-rich な TiAl_2 が残存する。これらの合金は、硫化時にスケール・合金界面に X-Al 化合物層を形成し、酸化の進行に伴いこの X-Al が酸化し、 Al_2O_3 とスケールとの密着性に優れた TiAlX に変化することで、保護的 Al_2O_3 スケールが維持されたものである。

第4章は、第3章で得られた知見に基づき、硫化処理よりも簡便に耐酸化性を向上させる手段として、試料形状にとらわれず、また膜厚調整の容易なめっきと拡散浸透処理を組み合わせ TiAl 上に Ni-Al 合金層によるコーティング層の形成を試みた。特に、高 Al 活量で処理すると、最表面の Ni_2Al_3 よりも Al 濃度の高い TiAl_3 が合金側に形成することを見出した。これは、Al がその濃度勾配に逆らって拡散するいわゆる“Up-hill diffusion”によるもので、Al 蒸気の活量が純 Al とほぼ等しいことから、Ni は Al との平衡相である Ni_2Al_3 に変化し、さらに Al が一方的に内部に拡散することで、合金側の Al 活量も上昇し、最終的に Al と平衡する TiAl_3 が形成されたためと考察した。また、この方法をその特徴的な Al 濃度の分布から「Up-hill diffusion 処理」と命名した。この独創的な概念は世界的にも高く評価されている。

第5章では、Ni-Al コーティングを施した TiAl の耐酸化性を大気中、1173K で最長 36,000ks(10,000h)におよぶ酸化試験により評価し、耐酸化性とコーティング層構造との関連と、酸化中のコーティング層構造の変化について調査した。その結果、Up-hill diffusion 処理 TiAl は耐酸化性に非常に優れていることを明らかにした。また、 Al_2O_3 スケールの剥離も見られないという特長を有する。さらに、コーティング最表面よりも合金側で Al 濃度の高い構造を持つコーティングは、長時間に亘って維持されていた。

第6章では、第4章と5章で提案した Up-hill diffusion 処理を耐熱 Ti 合金へ適用し、大気中、1023K での酸化実験により、その効果について検証した。その結果、Up-hill diffusion 処理を行った耐熱 Ti 合金では、TiAl への適用例と同様に、コーティング最表面は Ni_2Al_3 となり、合金側にはさらに Al 濃度が高い TiAl_3 , L_{12} と TiAl_2 が形成することが明らかとなった。3,600ks 酸化後の酸化量は約 $6\text{g}/\text{m}^2$ であり、かつスケールの剥離も検出されず、非常に密着性の良いスケールが形成し、耐酸化性が著しく向上した。また、コーティング層の構造は基本的に酸化前後で変化がなく、高い Al 濃度が維持されていることから、耐熱 Ti 合金の耐酸化性向上に関しても、Up-hill diffusion 処理が非常に有効であることを明らかとした。

第7章は本論文のまとめであり、本研究で得られた成果を総括した。

これを要するに、著者は TiAl 系合金の耐酸化性を付与する新しいコーティング皮膜を提案し、長時間に亘る酸化試験からその長寿命・高信頼性を実証したもので、材料工学ならびに界面制御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。