

Cr/Al 二段拡散処理による TiAl 合金の 耐酸化性コーティングに関する研究

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変換機器では高熱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 (γ -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、耐酸化性付与技術の開発が望まれている。

本研究では、Cr 及び Al 蒸気拡散処理を利用して γ -TiAl 合金上に耐酸化性に優れたコーティングを形成し、1173K における酸化挙動とコーティングの形成が材料の高温強度に及ぼす影響について調査した。特に、耐酸化性及び高温強度に優れたコーティングとして、最外層に Al-rich リザーバー層、内層に微細な組織を有する三相 (γ , β , Laves) 混合層からなる新たなコーティングモデルを提案し、このモデルに基づいて、耐酸化性コーティングを TiAl 合金上に形成し、その酸化挙動について検討した。本論文は全 8 章から構成されており、その内容は以下のように要約される。

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、TiAl 合金へ Cr と Al 蒸気拡散処理によって耐酸化性コーティングを形成し、そのコーティング層の構造、組織とコーティング TiAl 合金の高温酸化挙動について調査した。その結果、1573K での Cr 蒸気拡散処理により、 γ 相、 β 相、Laves 相の三相混合層からなるコーティングが形成し、続いて、1573K で Al 蒸気拡散処理すると最外層に凹凸形態の TiAl_2 相、外層に Al-rich γ 相、内層に γ 相と Laves 相、 β 相からなる混合層からなるコーティングが形成した。このコーティングは優れた耐酸化性を示し、コーティング表面に保護的な α - Al_2O_3 皮膜が形成した。

第 3 章では、二段 Cr/Al 蒸気拡散処理で形成したコーティング層の耐酸化性に対する組織と表面処理の影響について検討した。Cr 蒸気拡散処理を 1573K で 7.2ks または 18ks、続いて Al 蒸気拡散処理を 1573K で 36ks 行くと、最外層 (TiAl_2 相) / 外層 (Al-rich γ 相) / 内層 (γ ・Laves・相の 3 相) / 拡散層を有するコーティング層が形成した。内層の組織は 7.2ks-Cr 処理では組織になるが、18ks-Cr 処理では微細組織となり、この微細組織を有する内層は、クラックの発生・伝播を抑制する。最外層・外層は高 Al 濃度を含有し、保護的な Al_2O_3 皮膜を形成し、3600ks の酸化後も、その濃度はほとんど変化しないことが明らかとなった。これは、 γ 相、Laves 相、 β 相の 3 相からなる内層を通る拡散が遅いためである。

第 4 章では、Cr, Al, および二段 Cr/Al 拡散処理した Ti-50Al のクリープ試験を 1173K、大気中、30MPa の条件下で行った。その結果、低ひずみ領域では、無処理の TiAl に比較して、Cr

処理 TiAl ではクリープ速度は著しく大きく、逆に、二段 Cr/Al 処理した試料では小さくなる傾向が認められた。クリープ試験後の試験片では、無処理 TiAl が厚く、かつ著しい剥離が観察されたのに対して、Cr 処理 TiAl では、 Al_2O_3 と TiO_2 混合スケールが形成し、一部のスケールが剥離したが、二段 Cr/Al 処理 TiAl では Al_2O_3 主体のスケールが形成し、剥離は殆ど観察されなかった。この二段 Cr/Al 処理した TiAl が低いクリープ速度を示したのはコーティング層が $\gamma + \text{Laves} + \beta$ の三相混合層となっていることに起因し、大きなクリープ速度を示した Cr 処理 TiAl では β 相主体のコーティング相が形成した事による。

第5章では、電気 Ni めっき、Cr/Al 拡散浸透処理、熱処理等によって種々の組織を有するコーティング層を形成し、その耐酸化性について検討した。コーティングは、外層 (Ni_2Al_3 相)、中間層 (TiAl_3 相、 $\text{Ll}_2\text{-Ti (Al, Ni, Cr)}_2$ 相)、内層の3層構造を有し、また、Cr 処理後に熱処理すると中間層の三相組織が微細化し、TiAl 合金の耐酸化性が大きく向上することが明らかとなった。

第6章では、1173K における二段 Cr/Al コーティングおよび Cr+NiAl コーティングした TiAl の水蒸気雰囲気における酸化挙動を調査した。水蒸気含有雰囲気では TiO_2 の形成が促進され、酸化量は大気中のそれに比較して大きい傾向が見られた。しかし、二段 Cr/Al コーティングの表面には保護的な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が形成し、水蒸気雰囲気における酸化でも、500hr 酸化後の酸化量が $0.62\text{mg}/\text{cm}^2$ と小さいことから、十分に耐酸化性を有していると結論される。

第7章では、微細組織の中間層を有するコーティングを TiAl に形成し、その酸化挙動について調査した。コーティング層は、外側から、Cr を 4~8at.% 固溶した TiAl_3 相/ β 相 (50at.%Ti-33~36at.%Al-10~15at.%Cr-5Nb) / 拡散層からの三相構造のコーティング (TiAl_3 コーティング) が形成し、一方、コーティングを大気中;1273K で 10hr 予備熱処理すると、 $\text{Ll}_2\text{-Ti (Al, Cr)}_2$ 相/微細組織を有するコーティングに変化した (Ll_2 コーティング)。TiAl₃ コーティングでは $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成したのに対して、 Ll_2 コーティング試料では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成し、大気中 1173K で 1000hr 酸化した後の酸化量が $0.62\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、非常に耐酸化性に優れていることが明らかとなった。

第8章では、二段 Cr/Al 拡散処理と熱処理を組み合わせた成膜プロセスを提案し、TiAl (Nb) 合金に適用した結果、優れた耐酸化性に優れていることを実証した成果を要約している。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	成 田 敏 夫
副 査	教 授	大 塚 俊 明
副 査	教 授	大 貫 惣 明
副 査	教 授	黒 川 一 哉
副 査	助教授	大 笹 憲 一

学 位 論 文 題 名

Cr/Al 二段拡散処理による TiAl 合金の 耐酸化性コーティングに関する研究

近年、ジェットエンジン、ガスタービンなどのエネルギー変換機器では高熱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 (γ -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、耐酸化性付与技術の開発が望まれている。

本研究では、Cr 及び Al 蒸気拡散処理を利用して γ -TiAl 合金上に耐酸化性に優れたコーティングを形成し、1173K における酸化挙動とコーティングの形成が材料の高温強度に及ぼす影響について調査した。特に、耐酸化性及び高温強度に優れたコーティングとして、最外層に Al-rich リザーバー層、内層に微細な組織を有する三相 (γ , β , Laves) 混合層からなる新規なコーティングモデルを提案した。このモデルに基づいて、耐酸化性コーティングを TiAl 合金上に形成し、その酸化挙動について検討している。本論文は全 8 章から構成されており、その審査の内容は以下のように要約される。

TiAl 合金へ Cr と Al の二段拡散処理によって耐酸化性コーティングを形成し、そのコーティング層の構造、組織とコーティングした TiAl 合金の高温酸化挙動について調査した。その結果、1573K での Cr 蒸気拡散処理により、 γ 相、 β 相、Laves 相の三相混合層からなるコーティングが形成し、続いて、1573K で Al 蒸気拡散処理すると最外層に凹凸形態の TiAl_2 相、外層に Al-rich γ 相、内層に γ 相と Laves 相、 β 相からなる混合層からなるコーティングが形成した。このコーティングは優れた耐酸化性を示し、コーティング表面に保護的な α - Al_2O_3 皮膜が形成した。

Cr/Al 二段拡散処理で形成したコーティング層の耐酸化性に対する組織と表面処理の影響について検討している。その結果、Cr 蒸気拡散処理を 1573K で 7.2ks または 18ks、続いて Al 蒸気拡散処理を 1573K で 36ks 行くと、最外層 (TiAl_2 相) / 外層 (Al-rich γ 相) / 内層 (γ ・Laves・ β 相の 3 相) / 拡散層を有するコーティング層が形成した。内層の組織は 7.2ks-Cr 処理では粗な組織になるが、18ks-Cr 処理では微細組織となり、こ

の微細組織を有する内層は、クラックの発生・伝播を抑制することを明らかにしている。最外層・外層は高 Al 濃度を含有し、保護的な Al_2O_3 皮膜を形成し、3600ks の酸化後も、その濃度はほとんど変化しないことを明らかにしている。これは、 γ 相、Laves 相、 β 相の 3 相からなる内層を通る拡散が遅いためである。

Cr, Al, および二段 Cr/Al 拡散処理した Ti-50Al のクリープ試験を 1173K、大気中、30MPa の条件下で行った。その結果、低ひずみ領域では、無処理の TiAl に比較して、Cr 処理 TiAl ではクリープ速度は著しく大きく、Cr/Al 二段拡散処理した試料では、逆に、小さくなる傾向が認められた。クリープ試験片の腐食挙動は、無処理 TiAl ではスケールが厚く、かつ著しい剥離が観察されたのに対して、Cr 処理 TiAl では、 Al_2O_3 と TiO_2 混合スケールが形成し、一部のスケールが剥離した。しかし、Cr/Al 二段拡散処理 TiAl では Al_2O_3 主体のスケールが形成し、剥離は殆ど観察されなかった。この Cr/Al 二段拡散処理した TiAl が低いクリープ速度を示したのは、コーティング層が $\gamma + \text{Laves} + \beta$ の三相混合層となっていることに起因し、大きなクリープ速度を示した Cr 処理 TiAl では β 相主体のコーティング相が形成した事による。

電気 Ni めっき、Cr/Al 拡散浸透処理、熱処理等によって種々の組織を有するコーティング層を形成し、その耐酸化性について検討した。コーティングは、外層 (Ni_3Al_2 相)、中間層 (TiAl_3 相、 $\text{L}_{12}\text{-Ti}(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Cr})_2$ 相)、内層の 3 層構造を有し、また、Cr 処理後に熱処理すると中間層の三相組織が微細化し、TiAl 合金の耐酸化性が大きく向上することが明らかにした。

1173K における二段 Cr/Al コーティングおよび Cr+NiAl コーティングした TiAl の水蒸気雰囲気における酸化挙動を調査した。水蒸気含有雰囲気では TiO_2 の形成が促進され、酸化量は大気中のそれに比較して大きい傾向が見られた。しかし、二段 Cr/Al コーティングの表面には保護的な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が形成し、水蒸気雰囲気における酸化でも、500hr 酸化後の酸化量が $0.62\text{mg}/\text{cm}^2$ と小さいことから、十分に耐酸化性を有していると結論される。

微細組織の中間層を有するコーティングを TiAl に形成し、その酸化挙動について調査した。コーティング層は、外側から、Cr を 4~8at.% 固溶した TiAl_3 相/ β 相 (50at.%Ti-33~36at.%Al-10~15at.%Cr-5Nb) / 拡散層からの三相構造のコーティング (TiAl_3 コーティング) が形成し、一方、コーティングを大気中; 1273K で 10hr 予備熱処理すると、 $\text{L}_{12}\text{-Ti}(\text{Al}, \text{Cr})_3$ 相/微細組織を有するコーティングに変化した (L_{12} コーティング)。TiAl₃ コーティングでは $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成したのに対して、 L_{12} コーティング試料では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が形成し、大気中 1173K で 1000hr 酸化した後の酸化量が $0.62\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、非常に耐酸化性に優れていることが明らかとなった。

これを要するに、著者は、Cr/Al 二段拡散処理と熱処理を組み合わせた成膜プロセスを提案し、TiAl(Nb) 合金に適用した結果、高耐食性コーティングの開発に成功したもので、高温材料工学と腐食・防食工学に貢献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。