

1. 研究テーマ名：硫化処理・組織制御複合プロセスによる高耐食性 TiAl 合金の開発に関する研究  
(平成 11 年度研究基盤施設活用型先導的基礎研究調査事業に係る委託調査研究)

2. 目的

ガスタービンやエネルギー関連機器では、エネルギー利用の高効率化・省資源の観点から、高温操業化の傾向が強く、高温材料に対して強いニーズがある。TiAl 合金は高比強度の高温構造材料用金属間化合物として期待されているが、耐酸化性に劣るという欠点があり、その適用温度は比較的低温域に限定されている。TiAl 合金の耐酸化性を改善するための研究は種々行われているが、未だ高温・長時間で安定な耐酸化性保護膜の形成技術は確立されていない。本研究は、実験室規模での研究成果である TiAl の硫化処理法、即ち、TiAl 合金を硫化処理して Ti を優先的に硫化することにより表層に TiAl<sub>3</sub> を濃縮し、これの酸化によって密着性、高温安定性に優れたアルミナ皮膜を形成して、TiAl 合金の耐酸化性を向上させる技術の、実用化の可能性を調査することを目的に実施した。

3. 成果概要

ボタンアーク溶解品、及び溶解 - 精密鑄造品(ロストワックス法)を用いて、TiAl 試料 均質化熱処理(1200 × 24h、真空中) 切断・研磨 硫化処理(900 × 24h、H<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>S 混合ガス中(p<sub>s2</sub>=1.3Pa)) 硫化物除去 酸化試験(大気中、RT - 900 の熱サイクル試験)の工程で試験した。

(1) ボタンアーク溶解品を用いた基礎研究

硫化処理 TiAl 合金の耐酸化性に対する合金元素の影響調査：

TiAl に 17 種類の元素(Si,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Ge,Y,Zr,Nb,Mo,Ag,La,Ta,W)を添加した合金を用いて、硫化処理 - 熱サイクル酸化試験(RT 900 サイクルの繰返し)を行い、各元素の耐酸化性改善効果を調査し(図 1 参照)、Cr,Fe,Nb,Mo,Ta,W が耐酸化性を著しく向上することを明らかにした。

硫化処理後、酸化処理後の TiAl 合金表層の構造解析：硫化処理後の合金表層の解析、及び硫化処理 - 酸化試験後の合金表層を解析し、いずれの場合も表 1 に示すように 4 種類に大別されること、の研究で耐酸化性を向上した元素はいずれも酸化試験ノグループ 1 に属することを明らかにした。

(2) 溶解 - 精密鑄造品(ロストワックス法)を用いた研究

鑄造 TiAl 合金の組成と特性調査：上記基礎研究に基づいて、8 種類の TiAl 合金の丸棒をロストワックス鑄造法で試作した。その組成、機械的特性等を表 2 に示す。引張試験は合金 2 で実施したのみであるが(合金 1, 3 は脆性でネジ加工が困難であった)、常温延性は殆ど無く、機械的特性に課題のあることが判明した。

耐酸化性の評価：硫化処理品を酸化試験した結果を表 2 及び図 1 に示す。いずれの合金も耐酸化性は良好であり、実用的な耐酸化レベルと考えられる 10g/m<sup>2</sup> 以下の酸化増量を示す合金が幾つか認められた。なお、後述のサンドブラスト処理による硫化物除去品では、作業能率の向上だけでなく、耐酸化性の向上にも大きく寄与することが判明した。

(3) 実用化を目指した量産技術の検討

Ar-H<sub>2</sub>S 混合ガスによる硫化処理試験：H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S 混合ガス使用における危険性を考慮して、Ar-H<sub>2</sub>S 混合ガスによる硫化処理の可能性を検討した。TiAl 合金には僅かに硫化が認められたが、混合ガス中の微量不純物(20ppm-HO)に起因すると考えられる著しい酸化が認められた。

硫化処理後の硫化物スケールの迅速除去法の検討：手作業で実施していた硫化物スケール除去をサンドブラスト処理で実施した。硫化物が殆ど完全に、しかも容易に除去できることを確認すると共に、表 2 に示すように、耐酸化性も向上することが判明した。

表 1 硫化処理、酸化試験後の合金表層の構造と元素の関係

グループ	硫化処理後		酸化試験後	
	表層構造	添加元素	表層構造	添加元素
1	TiAl/TiAl <sub>2</sub>	V,Mn,Co,Ni,Y,Zr と TiAl	XAlTi/TiAl <sub>2</sub>	Cr,Fe,Nb,Mo,Ta,W
2	X-Al/TiAl <sub>3</sub> (TiAl <sub>2</sub> )	Cr,Nb,Mo,La,Ta,W	TiAl	Si,V,Mn,Co,Ni,Cu, Y,Zr,Ag
3	Ti(X,Al) <sub>3</sub> (L <sub>1</sub> 2 相)	Si,Cu,Ge,Ag	GeAlTi/TiAl <sub>2</sub>	Ge
4	X-Al/TiAl <sub>3</sub> /Ti(X,Al) <sub>3</sub> /TiAl <sub>2</sub>	Fe	La-Al/TiAl <sub>3</sub> /TiAl <sub>2</sub>	La

表2 溶解 - 精密鑄造法 (ロストワックス法) による試作合金とその特性

合金	合金組成 (at%)	比重	硬さ (HmV)	マクロ組織	常温圧縮試験		常温引張試験		酸化増量 (g/m <sup>2</sup> )	
					0.2%耐力	歪%	引張強さ	破断伸び	硫化処理品	硫化・サドブ 処理品
1	Ti-47Al-4Cr-2W	4.18	365	デンドライト	880MPa	8.8	-	-	5.4	7.4
2	Ti-48Al-4Cr-1W	4.05	333	デンドライト	587	15.6	485MPa	0.1%	10.2	5.3
3	Ti-45Al-10Cr-1W	4.19	426	等軸晶	713	16.2	-	-	22.4	7.0
4	Ti-47Al-4Cr-2Ta	4.18	324	等軸晶	-	-	-	-	19.6	16.7
5	Ti-48Al-4Cr-2Mo	3.97	344	デンドライト	-	-	-	-	5.6	7.8
6	Ti-47Al-4Cr-1W-1Ta	4.15	341	デンドライト+等 軸晶	-	-	-	-	10.2	6.0
7	Ti-47Al-4Cr-1W-1Ta -0.1Zr	4.16	335	等軸晶	-	-	-	-	12.5	-
8	Ti-48Al-4Cr-1W-1Ta -0.1Zr	4.14	355	デンドライト+等 軸晶	-	-	-	-	14.2	-

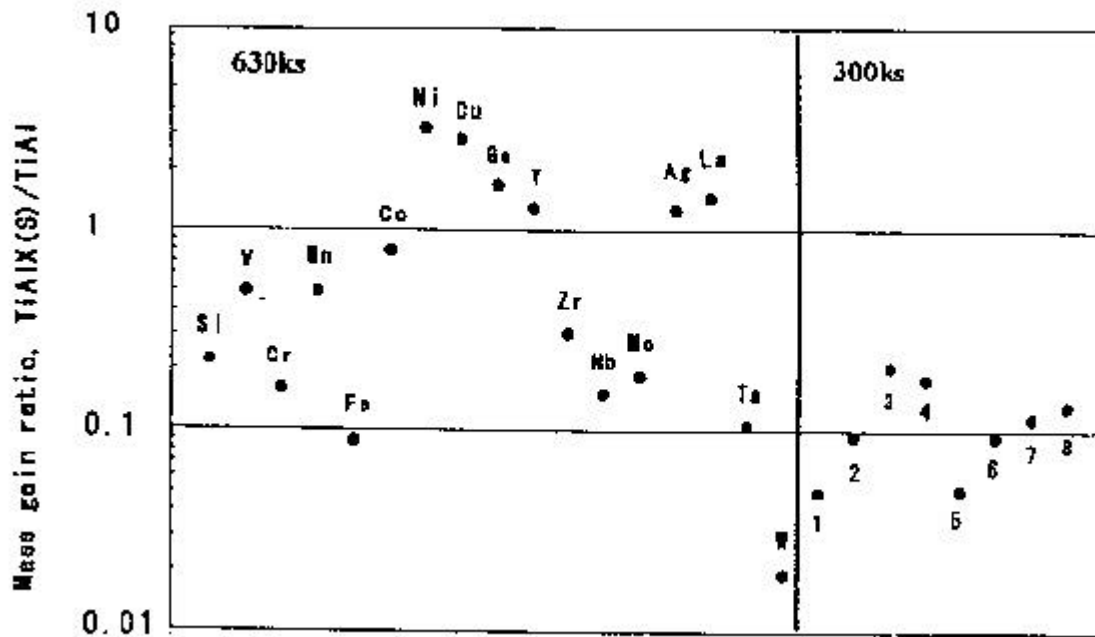


図1 硫化処理品の酸化量の相対値  
(TiAl-X合金 / TiAl)