

Title	反応焼結法によるTiAl金属間化合物の高温酸化特性
Author(s)	熊谷, 正樹
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40471">https://hdl.handle.net/11094/40471</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	くまがいき 熊谷正樹
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 2 8 6 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 9 年 3 月 18 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	反応焼結法による TiAl 金属間化合物の高温酸化特性
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 柴 田 俊 夫 (副査) 教 授 馬 越 佑 吉 教 授 永 井 宏 教 授 飯 田 孝 道

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は形状付与性に優れた反応焼結法によって製造した TiAl 金属間化合物について、耐高温酸化特性に及ぼす微量元素、アルミニウム量、組織等の影響を検討し、TiAl に含まれるハロゲン元素とくに塩素の耐高温酸化性向上効果を見いだしている。さらに製造プロセスの諸要因を明らかにするとともに、表面に耐摩耗性に優れた酸化皮膜を形成する条件を見出し、エンジン用バルブ等の部品として実用に耐えるものを創製した結果をまとめたものであって、本文 7 章よりなる。

第 1 章では TiAl 系金属間化合物の研究、とくにその耐高温酸化性向上に関する研究の現状と反応焼結法の概略を述べている。

第 2 章では、反応焼結法による TiAl-Mn と従来の溶製法で得られたものの高温酸化挙動を比較し、反応焼結法による TiAl-Mn の酸化増量は溶製法によるものより著しく少ないことを明らかにしている。

第 3 章では、Hunter 法によるチタン粉末を用いた反応焼結 TiAl-Mn が耐高温酸化性に優れる原因が、その中に含まれる塩素にあることを、塩素量の異なる反応焼結材の酸化試験および塩素を含む雰囲気中での酸化試験によって明らかにしている。また、塗布試験により、塩素と同じハロゲン元素であるフッ素および臭素にも TiAl-Mn の耐高温酸化性を向上させる効果のあることが確認している。

第 4 章では、TiAl の高温酸化において塩素が耐高温酸化性を向上させるメカニズムを検討し、塩素は酸化初期に形成される  $TiO_2$  中に酸素イオン空孔を減少させることによって酸化皮膜と母材の界面への酸化の供給を阻害するとともに、Ti の選択塩化によって連続した  $Al_2O_3$  皮膜の形成されやすい条件を与えることを明らかにしている。

第 5 章では、反応焼結法により作製した塩素量約 0.06 mass % の TiAl-Mn 金属間化合物において、耐酸化性に対する塩素の効果が顕著にみられるアルミニウム量および温度の領域を明らかにしている。アルミニウム量 36 mol % 以上では、連続した  $Al_2O_3$  皮膜を形成するが、アルミニウム量が 36 mol % 未満になると、酸化形態が外部酸化から内部酸化に移行し、耐酸化性が低下することを明らかにしている。

第 6 章では、反応焼結材において緻密な酸化アルミニウム皮膜を形成する条件を検討し、表面酸化処理した反応焼

結材の耐摩耗性を評価している。大気中で1173~1223Kにおいて18 ks 酸化処理したものは、無処理のものより著しく耐摩耗性に優れ、耐熱鋼よりも優れた耐摩耗性を有することを明らかにしている。この原因として、酸化により生成した酸化皮膜下の母材表層部での硬いチタン濃化層の形成および酸化皮膜の存在によることを明らかにしている。

第7章では、本研究で得られた成果を総括し、本論文の結論としている。

## 論文審査の結果の要旨

TiAl 金属間化合物は低密度で、高温下でも高い強度を有することから、エンジンバルブ、ターボチャージャー、ガスタービン用静翼、宇宙往還機の構造部材等の高温強度を要する用途を対象とした実用化研究が盛んに行われている。しかしながら TiAl の耐高温酸化性は1073K 以上で急激に低下し、これが実用化の隘路となっている。このような背景のもとで、本研究は形状付与性に優れた反応焼結法によって製造した TiAl について、耐高温酸化性に及ぼす微量元素、アルミニウム量、組織等の影響を検討し、TiAl に含まれるハロゲン元素とくに塩素が耐高温酸化性向上に顕著な効果をもつことを見いだすとともに、その耐高温酸化性向上の機構を明らかにしている。さらに製造プロセスの諸要因を明らかにし、表面に耐摩耗性に優れた酸化皮膜を形成する条件を見出し、エンジン用バルブ等の部品として実用に耐えるものを創製している。得られた重要な成果を要約すると以下の通りである。

1. 反応焼結法による TiAl-Mn 金属間化合物と従来の溶製法で得られたものの酸化挙動を比較し、反応焼結法による TiAl-Mn の酸化増量は溶製法によるものより著しく少ないことを明らかにしている。反応焼結材上に厚さ数  $\mu\text{m}$  の酸化アルミニウムを主体とした酸化皮膜が生成し、この皮膜は緻密で密着性に優れた性質を有することを明らかにしている。
2. Hunter 法によるチタン粉末を用いた反応焼結 TiAl-Mn が耐高温酸化性に優れる原因が、その中に含まれる塩素にあることを、塩素量の異なる反応焼結材の酸化試験および塩素を含む雰囲気中での酸化試験によって明らかにしている。TiAl-Mn 中の塩素量が増加するにしたがって1223K における酸化増量は減少し、100 ppm 付近で大きく変化し、500 ppm 以上では酸化増量が塩素を含まないものの約 1/50 となることを明らかにしている。さらに塗布試験により、塩素と同じハロゲン元素であるフッ素および臭素にも TiAl-Mn の耐高温酸化性を向上させる効果のあることを確認している。
3. 塩素が TiAl の耐高温酸化性を向上させる機構を検討し、塩素は酸化初期に形成される  $\text{TiO}_2$  中の酸素イオン空孔を減少させることによって、酸化皮膜と母材の界面への酸素の供給を阻害するとともに、塩素による Ti の選択塩素化によって連続した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜が形成され、これによって耐高温酸化特性が向上することを明らかにしている。
4. 反応焼結法により作製した塩素量約0.06 mass % の TiAl-Mn について、耐高温酸化性に対する塩素の効果が顕著にみられるアルミニウム量および温度の領域を明らかにしている。アルミニウム量36 mol %以上では、連続した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜を形成するが、アルミニウム量が36 mol %未満になると、酸化形態が外部酸化から内部酸化に移行し、耐高温酸化性が低下することを明らかにしている。
5. 反応焼結材について、大気中で表面酸化処理を行うことによって、著しく耐摩耗性が向上することを見だし、耐摩耗性の向上が酸化皮膜下の母材表層部での硬いチタン濃化層の形成および酸化皮膜の存在によることを明らかにしている。

以上のように、本論文は形状付与性に優れた反応焼結法によって作製した TiAl の耐高温酸化特性に及ぼす微量元素、アルミニウム量、組織等の影響を検討し、TiAl に含まれる塩素の耐高温酸化性向上効果を見だし、さらに製造プロセスの諸要因を明らかにするとともに、耐摩耗性に優れた表面酸化皮膜形成条件を見出し、エンジン用バルブ等の部品として実用に耐えるものを創製した結果をまとめたものであって、材料工学および環境材料工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。