

# 熔融塩ホウ化処理によるTiAlの耐酸化性改善

横田 仁志\*・鈴木 徹也\*

Improvement in the Oxidation of TiAl by Molten Salt Boronizing

Hitoshi YOKOTA and Tetsuya SUZUKI

**Synopsis** : The high temperature oxidation resistance of high specific strength intermetallic compound TiAl was improved by boronizing using chloride and boride molten salt. The molten salt process has some remarkable characteristics as follows, 1) very simple process, 2) the atmosphere doesn't effect on the chemical reaction in the liquid, 3) specimen is fully dipped into the treatment liquid.  $TiB_2$  and  $Al_3Ti$  layers were produced on the surface of TiAl by this process. The dense and protective  $Al_2O_3$  phase was observed on the  $Al_3Ti$  layer. The boronized TiAl was investigated in continuous and cyclic oxidation test at 1173K and 1123K. The mass gain due to oxidation of TiAl decreased by boronizing, where no peeling was observed during oxidation test.

**Key words**: oxidation resistance, TiAl, molten salt, boronizing

## 1. 緒言

人・物の輸送の動力源である自動車、船舶、航空機等のレシプロエンジンやジェットエンジン、スペースシャトルのような宇宙用輸送機のロケットエンジン、近代生活に必要な電力を得るための火力発電機のタービンなど高温で使用される機器は、用いる材料によってその性能が決定されてしまう。エンジンの稼働部分に用いる材料には軽量で高温に耐えられる性質が求められる。このような条件で使用される高温材料によってエネルギー効率が向上すれば二酸化炭素放出量を今よりも低減でき、地球環境に対するインパクトを軽減することが可能となる。軽量耐熱材料の開発は急務である。

実用耐熱材料であるNi基超合金<sup>1)</sup>は高温強度を満足できても比重が大きいため軽量という条件を満たせない。軽量耐熱材料として金属間化合物のFe-Al系、Ti-Al系およびNi-Al系等が期待されている。その中でもTi-Al系金属間化合物は比重が3.8と小さく、融点も1733Kと高いが、1200K以上での耐酸化性に乏しいという欠点を持っている。高温耐酸化性改善にはW, Mo, Nb, Siのような第三元素を添加する研究<sup>2-4)</sup>があるが、これによって力学的特性が劣化し更に比重が大きくなるデメリットもある。材料組織を変えずに耐酸化性を向上させるもう一つの方法として材料表面に耐酸化性を持つ被覆層を形成させるような表面処理が考えられる。このような観点から低酸素分圧下処理<sup>5)</sup>、アルミニウム拡散浸透処理<sup>6)</sup>、溶射法、クロミアバック法<sup>7)</sup>、流動層処理<sup>8)</sup>等が検討されてきた。

保護性の耐酸化皮膜として $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $SiO_2$ などが考えられるが、本研究ではTi-Al系金属間化合物の場合に内部のアルミニウムによる自己修復作用が期待できる $Al_2O_3$ に着目した。表面処理法として液相中で反応が生じるため雰囲気の影響がなく、被処理材の形状を問わず、処理方法がシンプルという特徴を持つ熔融塩浸漬法<sup>9,10)</sup>を用いたホウ化処理について検討を行った。本研究で使用した薬剤であるホウ化物を用いてペースト法によるTi-6Al-4V合金のホウ化処理が行われ表面に $TiB_2$ 皮膜が形成した<sup>11)</sup>ので、熔融塩浸漬法でも同じ $TiB_2$ 皮膜が得られることが期待できる。Ti-Al系金属間化合物の場合、表面に $TiB_2$ 皮膜が形成するためにTiが表面に移動する結果、内部に $Al_3Ti$ のようなAl-rich相が形成する事が期待できる。本研究では熔融塩浸漬法によるTi-Al系金属間化合物の表面処理法と耐酸化性改善について検討を行った。

## 2. 実験方法

スポンジチタン(純度99.8%)とアルミニウム小片(純度99.99%)をアルミニウムの組成を32, 34, 38 wt%となるように混合後、アルゴン雰囲気中でアーク溶解を行い、ボタン鋳塊を作製した。各々のボタン鋳塊をアルゴン雰囲気中1273Kで24hの均質化熱処理を施した。TiAlは各組成比でラメラ組織から単相組織まで変化し、この母相組織が与える表面処理組織の変化について検討を行った。

ボタン鋳塊より試料を20×5×2 mmに切り出し、表面を#2000までのエメリー紙で湿式研磨、1 μmのアルミナ粉末

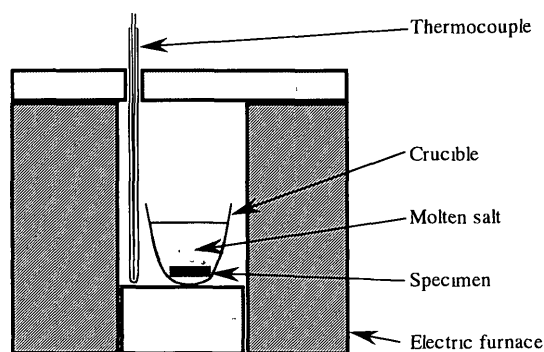


Fig. 1. Schematic illustration of boronizing apparatus.

Table 1. Composition of chloride molten salt for boronizing.

	wt%
KCl	30.0
BaCl <sub>2</sub>	30.0
NaF	15.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.3
Ferroboron	22.7
(B 21.6%, Al 2.7%, C 0.03%, Si 0.70% structure FeB, size of particle 250mesh)	

Table 2. Composition of boride molten salt for boronizing

Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : NaBF <sub>4</sub> (g)	R <sub>fb</sub> = Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> / NaBF <sub>4</sub>
14 : 28	0.5
15 : 20	0.75
20 : 20	1
18 : 12	1.5
24 : 12	2

を用いてバフ研磨の後、エチルアルコール中で30sの超音波洗浄を行ない、ホウ化処理を行なった。

ホウ化処理はFig. 1に示す実験装置を用いて以下の手順で行なった。Table 1に示す塩化物系もしくはTable 2に示すホウ化物系組成のものを外径44mm、高さ53mmの円筒形の磁性るつぼ中に装填し加熱溶解した後、試料を投入し1273Kで所定時間皮膜形成を行った。その後、室温まで炉冷し試料を取り出してX線回折法による表面相の同定、SEM、WDX、EDXによる断面組織観察および分析を行った。

耐酸化性は1123Kもしくは1173Kの静止大気中で連続酸化試験もしくは5hを1サイクルとした繰返し酸化試験によって評価した。繰返し酸化試験の場合には試料を石英ガラス管中に挿入し、石英ガラス管を含めた質量変化を測定した。これによりはく離した酸化物も同時に測定を行った。酸化試験後の試料表面を肉眼による観察、SEM、WDX、EDXによる断面組織観察および分析、X線回折法による酸化物および表面相の同定を行った。

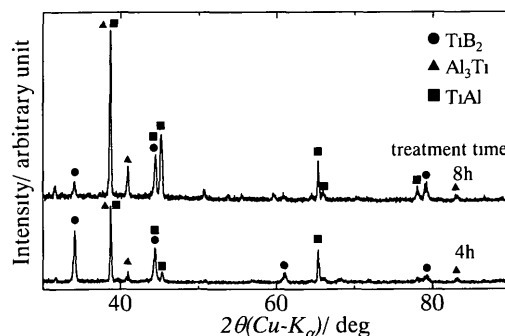


Fig. 2. X-ray diffraction patterns obtained from the surface of the boronizing Ti-34wt%Al using chloride molten salt.

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 塩化物系溶融塩によるホウ化処理

Fig. 2に塩化物系溶融塩を用いて4hもしくは8hホウ化処理を行ったTi-34wt%Al合金表面のX線回折パターンを示す。ホウ化物としてTiB<sub>2</sub>が形成した他にAl<sub>3</sub>Ti等が生成したことが確認された。Fig. 3にこの試料の断面EPMA分析結果を示す。Fig. 3(a)に示す二次電子像から最表面には3mm程度の白い層とその下に2mm程度の黒い層の2層が形成したことが判る。Fig. 3(b)に示すホウ素の面分析結果と比較すると、ホウ素はその白い層中のみ存在し、それ以外の黒い層中やTiAl母相中にはホウ素は存在していない。Fig. 3(c)に示すチタンの面分析結果と比較すると、黒い層中ではチタンが若干減少しているように思われる。Fig. 3(d)に示す各元素の線分析からホウ素とチタンの各線分析の結果は面分析の結果と一致しており、白い層中のチタンの強度はTiAl母相中の強度と変わらないにもかかわらず、黒い層中ではチタンが減少しホウ素は白い層中しか強度がない。アルミニウムの線分析の結果では、アルミニウムは白い層中には存在せず、黒い層中でTiAl母相中よりも多く存在している。X線回折分析の結果と併せて考えると、白い層と黒い層はそれぞれTiB<sub>2</sub>、Al<sub>3</sub>Tiであると考えられる。これらの事実よりホウ化処理のメカニズムは以下のものであると推定される。即ち、材料表面よりホウ素が浸入して、表面でチタンとのホウ化物TiB<sub>2</sub>を形成する。その下層ではチタンが不足してアルミニウムリッチなAl<sub>3</sub>Ti相に変化する。このアルミニウムリッチなAl<sub>3</sub>Ti相は高温下で微細で緻密な保護性アルミナ皮膜を形成すると言われている<sup>12)</sup>。このAl<sub>3</sub>Ti相によりTiAl金属間化合物の耐酸化性が向上することが期待される。

次にTiAl母相組織の異なる試料のホウ化処理を行ない、ホウ化組織の変化を観察した。Fig. 4に5hホウ化処理を行ったTi-32wt%Al、Ti-34wt%Al、Ti-38wt%Al合金表面のそれぞれのX線回折パターンを示す。どの試料も母相組織によらずTiB<sub>2</sub>、Al<sub>3</sub>Tiが形成したことが確認された。Fig. 5にホウ化処理後のそれぞれの試料の断面SEM写真を示す。

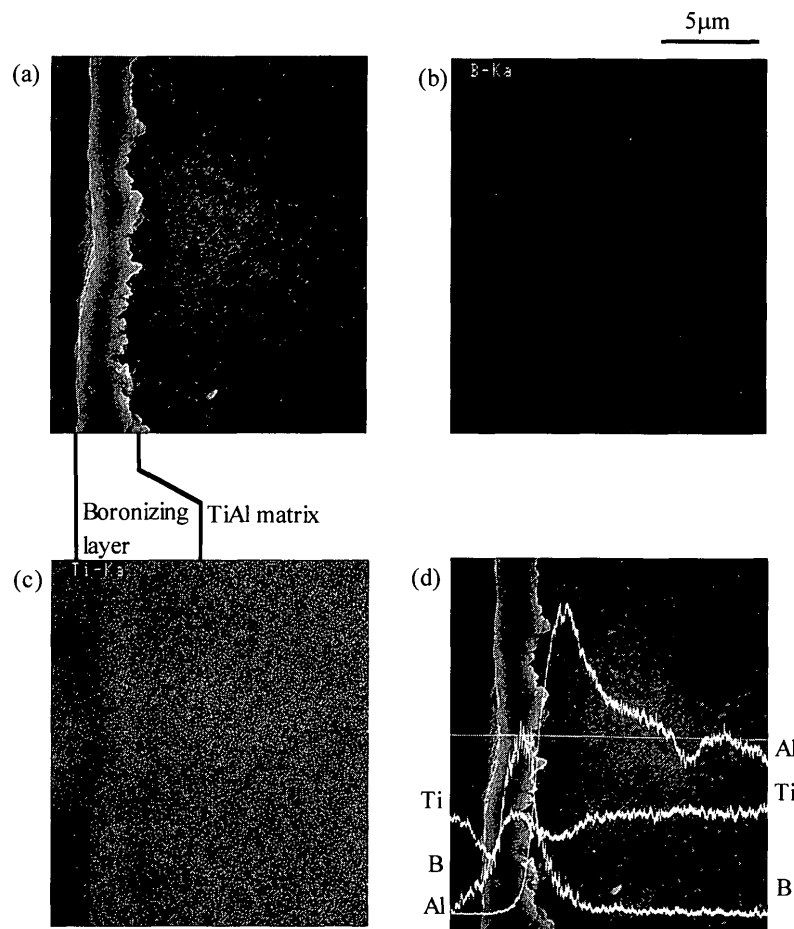


Fig. 3. Results of cross sectional EPMA analysis of boronizing Ti-34wt%Al using chrolide molten salt (a) SEM, (b) B image, (c) Ti image, (d) line analyses.

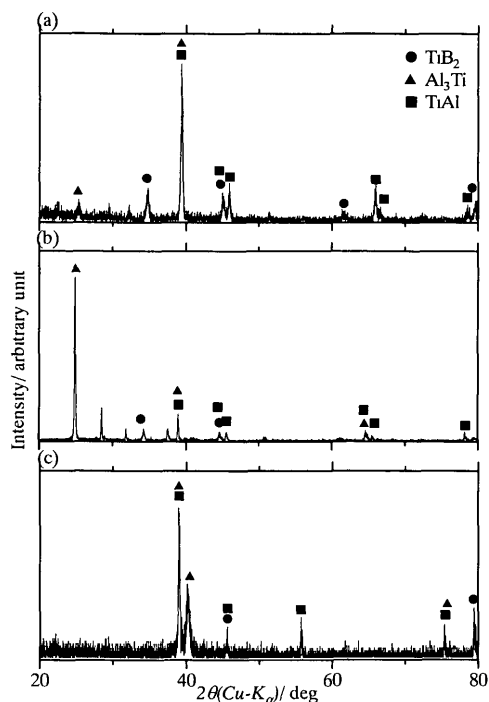


Fig. 4. X-ray diffraction patterns obtained from the surface of the boronizing (a) Ti-32wt%Al, (b) Ti-34wt%Al, (c) Ti-38wt%Al using chrolide molten salt.

Fig 5(a) に示す Ti-32wt%Al 合金の場合、母相組織は  $\alpha_2$  相 ( $Ti_3Al$ ) と  $\gamma$  相 (TiAl) から成るラメラ組織と呼ばれる層状組織で、粒内ではラメラ粒界が直線的である。図中に白線で示すように結晶粒界付近に表面に存在する  $TiB_2$  組織と同濃度に観察される白い組織が見られる。これは試料内部のラメラ組織とは異なり層状ではなく太さも大きさも異なったものである。母相ラメラ組織中の Ti-rich な  $Ti_3Al$  付近に存在していることから、ホウ素が粒内ではなく粒界拡散してホウ化物を形成したことが考えられる。また表面の  $TiB_2$  と母相組織との界面はラメラ組織の形状にしたがって凹凸が生じている。Fig 5(b) に示す Ti-34wt%Al 合金の場合、母相組織は完全なラメラ組織であり、Ti-32wt%Al 合金の場合と同様に結晶粒界付近に白い組織が見られ、表面の  $TiB_2$  と母相組織との界面には凹凸が生じている。このように表面処理層と母相組織との間に凹凸が生じると処理層の密着性が向上することが期待される。Fig 5(c) に示す Ti-38wt%Al 合金の場合には母相組織は  $\gamma$  単相であるが、表面  $TiB_2$  組織と母相組織の界面には緩やかな凹凸が見られる。

次にこれらの試料を 1173K で 5~30h の連続耐酸化試験を行った表面観察の結果について述べる。ホウ化処理を

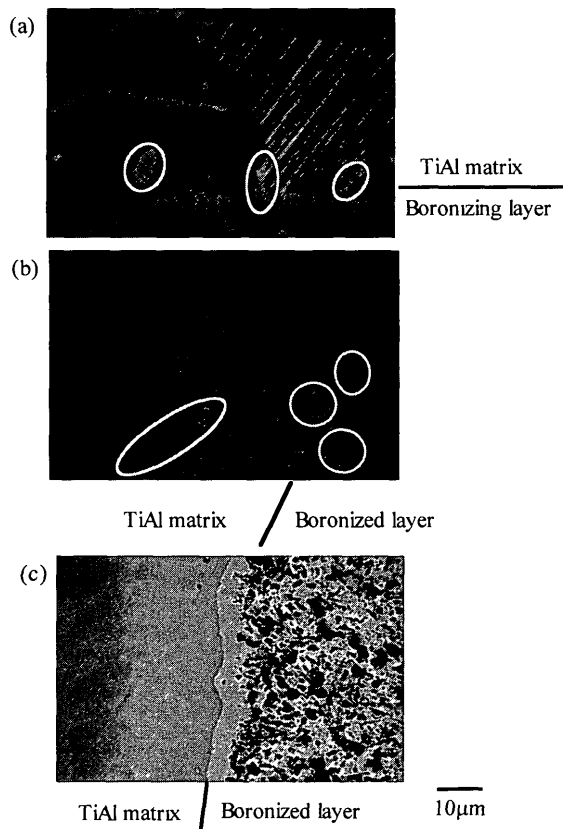


Fig. 5. Cross section of the boronizing (a) Ti-32wt%Al, (b) Ti-34wt%Al, (c) Ti-38wt%Al using chloride molten salt.

行っていないTiAl合金の場合、どの組成のものでも同じような表面変化を示した。5h加熱後には試料全面はTiO<sub>2</sub>と思われる白い層で幾層も覆われていた。10h加熱後には試料の縁の表面生成物ははく離し、母材が露出している部分が多く見られた。その後は白い部分ははだいに黄色みを帯びて、はく離を繰り返した。ホウ化処理を行った試料は組成によって表面変化は若干の違いが見られた。Ti-32wt%Al合金の場合、10h加熱後までは変化がないが、20h加熱後には白い部分が見られるようになった。Ti-34wt%Al合金の場合、5h加熱後には試料全面が黒くなり、はく離している部分が見られた。15h加熱後には試料の縁から白く変化していったが、表面全体の3割程度は黒いままであった。20h加熱後には白い部分は未処理材と同様に黄色みを帯び、その後にははく離していった。Ti-38wt%Al合金の場合、5h加熱後には全体が黒くなり、はく離している箇所も見られた。10h加熱後には白い部分が見られるようになった。20h加熱後には白い部分が増え、次第に黄色みを帯び、はく離していった。

Fig 6に耐酸化試験後の試料表面のX線回折パターンを示す。表面にはTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成していることが判る。先に述べた表面観察の結果と併せて考えると、白もしくは黄色みを帯びた生成物はTiO<sub>2</sub>、黒い生成物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であると思われる。TiO<sub>2</sub>は柱状晶で脆くはく離しやすいが、

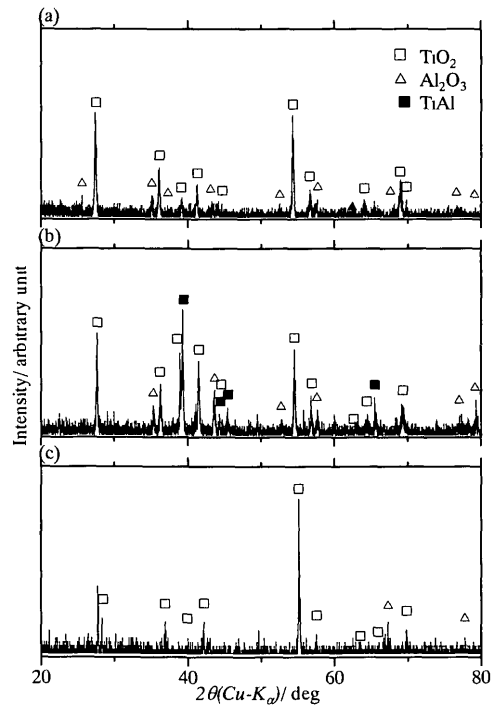


Fig. 6. X-ray diffraction patterns obtained from the surface of the boronizing (a) Ti-32wt%Al, (b) Ti-34wt%Al, (c) Ti-38wt%Al using chloride molten salt after oxidation test of 30 h

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は表面に微細に形成された場合には内部に酸素が浸入するのを妨げる効果がある。

### 3.2 ホウ化物系溶融塩によるホウ化処理

Fig. 7, 8にそれぞれ4hもしくは8hホウ化物系溶融塩を用いてホウ化処理を行ったTi-34wt%Al合金表面のX線回折パターンを示す。Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>とNaBF<sub>4</sub>との比率をR<sub>b</sub>と以下記述する。ホウ化処理によって、TiB、TiB<sub>2</sub>、Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>などのピークが得られたが、処理時間、溶融塩組成による明確な違いは見られなかった。どの回折パターンでも強度が著しく小さいが、これは試料表面に処理塩の付着があったためと思われる。全ての溶融塩組成で処理初期の溶融塩の粘性は小さかったが、R<sub>b</sub>の値が大きくなると処理時間の経過と共に粘性が増し処理後の処理剤は試料から分離しやすくなった。Fig. 9にR<sub>b</sub>=1.5の溶融塩を用い、8hホウ化処理を行ったTi-34wt%Al合金の断面WDX分析結果を示す。表面生成層は黒30µm程度の黒っぽく見える外部層と10µm程度の白っぽく見える内部層の2層から構成されている。先に示したX線回折パターンと面分析の結果から、外部層は表面からTiB<sub>2</sub>およびAl<sub>3</sub>Ti、内部層はTi<sub>3</sub>Alが生成していると思われる。Fig 10に4hもしくは8hの各溶融塩組成での内部層と外部層の厚さの変化を示す。処理時間が長くなるかR<sub>b</sub>が大きくなると全生成層の厚さは増加した。R<sub>b</sub>の増加による内部層の厚さの増加率は小さく、外部層の厚さの増加率の方が大きい。

次にR<sub>b</sub>=1.5の溶融塩を用い8hホウ化処理を行ったTi-34wt%Al合金を用い、1123Kで試料を炉に挿入してか

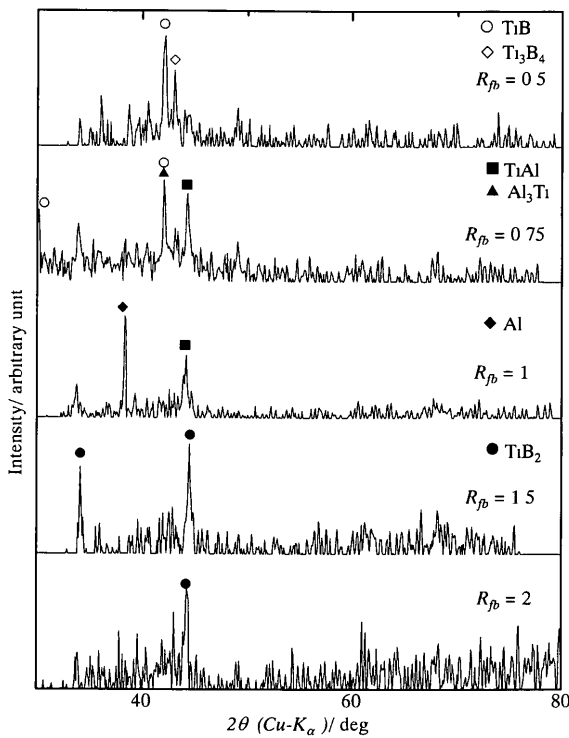


Fig. 7. X-ray diffraction patterns obtained from the surface of the boronizing Ti-34wt%Al using boride molten salt of  $T_{neal}=4$  h.

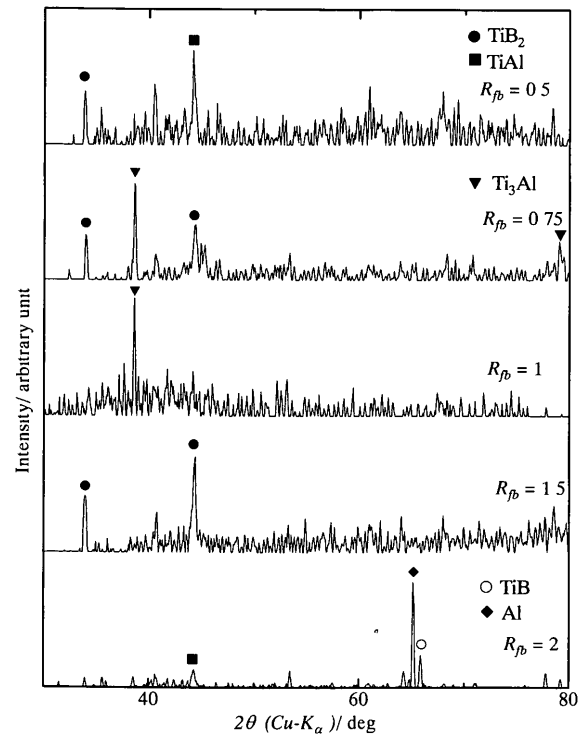


Fig. 8. X-ray diffraction patterns obtained from the surface of the boronizing Ti-34wt%Al using boride molten salt of  $T_{neal}=8$  h.

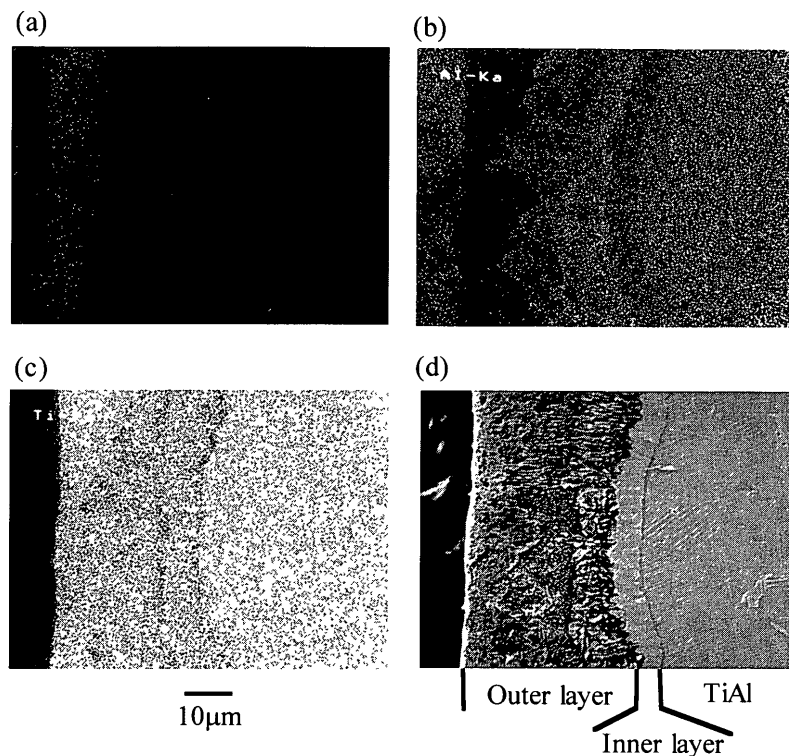


Fig. 9. Results of cross sectional WDX analysis of boronizing Ti-34wt%Al by boride molten salt (a) B image, (b) Al image, (c) Ti image, (d) SEM.

ら取り出すまでの1サイクルを5hとして40サイクル200h繰返し酸化試験を行った結果について述べる。初期は表面が黒くなり、黄土色へと変化した。更に酸化が進行すると白い酸化物が生成し、試料の角から被覆層がはく離するよ

うになった。はく離は $Ti_3Al$ と酸化物層の界面で生じていた。Fig.11に200h繰返し酸化試験後の表面X線回折パターンを示す。この結果より表面にできた白い酸化物は $TiO_2$ であることがわかった。Fig.12にこの試料の断面EDX

分析結果を示す。これから酸化試験後の試料生成物は表面からTiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>AlとTi-Al-Oの混合層, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびTi<sub>3</sub>Alであると考えられる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はホウ化処理によって生成されたAl-rich相が酸化されたものでこれが耐酸化性に寄与すると考えられる。Ti-Al-O層はTiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合

層, Z-Ti<sub>50</sub>Al<sub>30</sub>O<sub>20</sub> および X-Ti<sub>54</sub>Al<sub>31</sub>O<sub>15</sub><sup>13)</sup>の3つの可能性が考えられる。Fig.13に繰返し酸化試験による未処理材とホウ化処理材の質量変化を示す。酸化時間の増加に伴い未処理材は全ての試料で直線的な質量増加を示した。処理材は初期は急激に質量増加するもののその後の増加量はゆるやかで、200hでも質量変化はほとんど認められない試料もあった。処理材の場合ホウ化処理によって生成したAl-rich層が酸化されAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成される際に大きな質量増加を示すが、このAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が保護膜となって酸化を抑制すると考えられる。

#### 4. 結論

(1) 溶融塩浸漬法によりTiAl金属間化合物にホウ化処理を施して、表面にTiB<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Tiが形成した。

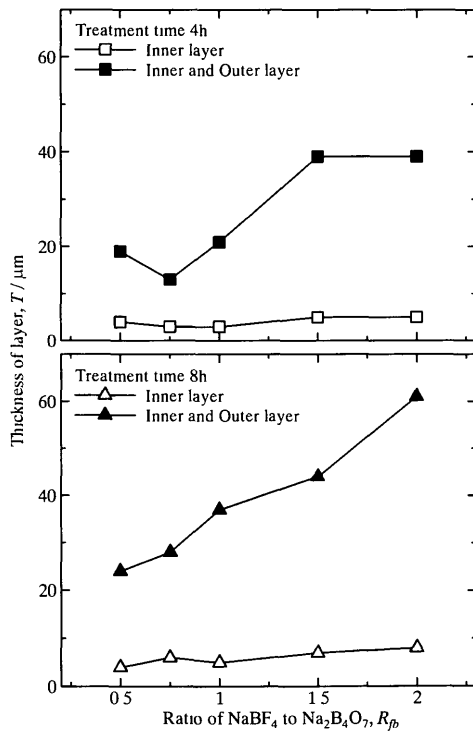


Fig. 10 Effect of the ratio of NaBF<sub>4</sub> to Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> on the inner and outer layer thickness

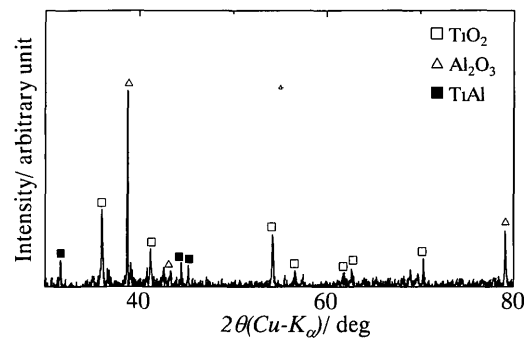


Fig. 11. X-ray diffraction patterns obtained from the surface of the boronizing Ti-34wt%Al using boride molten salt after oxidation test of 200 h

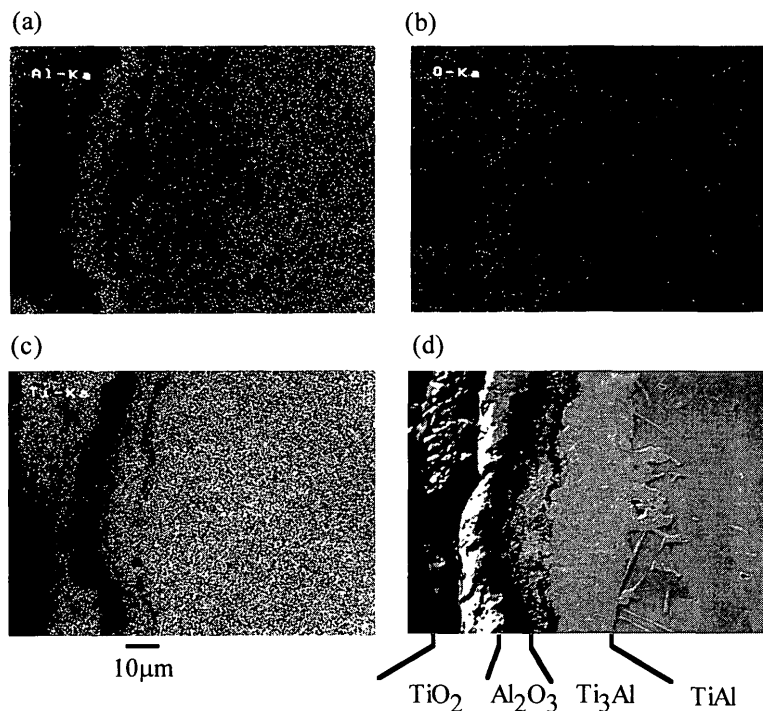


Fig. 12. Results of cross sectional EDX analysis of boronizing Ti-34wt%Al using boride molten salt (a) Al image, (b) O image, (c) Ti image, (d) SEM after cyclic oxidation test of 200 h.

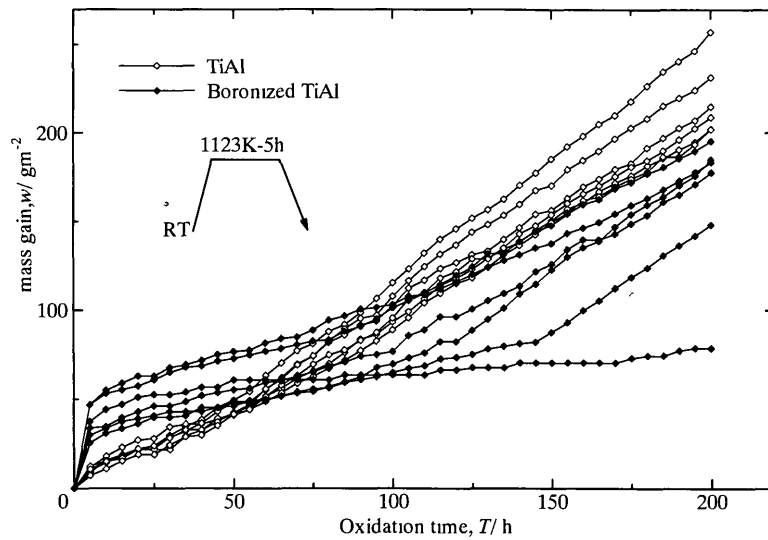


Fig. 13 Mass gain of TiAl and boronizing TiAl in cyclic oxidation test

(2)  $Al_3Ti$ によって微細で緻密な保護性アルミナ皮膜が形成した。

(3) ホウ化物系溶融塩を用いた場合、組成によって生成膜厚が変化した。

(4) 大気中1173Kで連続酸化試験もしくは1123Kで繰り返し酸化試験によって本処理法による耐酸化性向上を確認した。

文 献

- 1) M Nakamura *NRIM NEWS*, **479** (1998), 2
- 2) H Anada and Y Shida *J Jpn Inst Met*, **58** (1994), 746
- 3) H Anada and Y Shida *J Jpn Inst Met*, **58** (1994), 754
- 4) H Anada and Y Shida *J Jpn Inst Met*, **58** (1994), 1036
- 5) E Kobayashi, M Yoshihara and R Tanaka *J Jpn Inst Met*, **53** (1989), 251
- 6) M Yoshihara, T Suzuki and R Tanaka *ISIJ Int*, **31** (1991), 1201
- 7) S Taniguchi, T Shibata and S Sakon *Zairyo-to-Kankyo*, **41** (1992), 453
- 8) H Kawaura, K Nishino and T Saito *J Jpn Inst Met*, **63** (1999), 1584
- 9) T Okai *Hyoumen*, **27** (1989), 592
- 10) T Okai *Bull Jpn Inst Met*, **32** (1993), 29
- 11) Y Shibuya, K Isobe, K Satoh and F Wakabayashi *J Surf Finish Soc Jpn*, **41** (1990), 126
- 12) H Mabuchi, T Asai and Y Nakayama *Scr Metall*, **25** (1991), 1211
- 13) E H Copland, B Gleeson and D J Young *Acta Mater*, **47** (1999), 2937