

γ -TiAl 金属間化合物用
耐酸化 MoSi_2 コーティングに関する研究

2019 年 3 月

大島 正之

目次

1 章	緒言	1
1.1.	耐熱耐酸化材料の必要性	1
1.2.	これまで使用されてきた高温材料	3
1.2.1.	Ni 基超合金	3
1.2.2.	セラミックス系材料	4
1.3.	様々な高温用途の金属で必要とされている特性	5
1.3.1.	高融点	5
1.3.2.	高比強度	5
1.3.3.	熱伝導率および熱拡散率	6
1.3.4.	クリープ強度	7
1.3.5.	耐酸化性	8
1.4.	本研究で用いた γ -TiAl 金属間化合物の特性	9
1.4.1.	TiAl 金属間化合物の機械的特性	9
1.4.2.	γ -TiAl の状態図と結晶構造	11
1.4.3.	本研究対象の γ -TiAl の特性	14
1.4.4.	本研究対象の γ -TiAl の TEM 観察	15
1.4.5.	γ -TiAl の酸化挙動	20
1.5.	γ -TiAl の耐酸化性向上への試み	22
1.5.1.	第 3 元素の添加	22
1.5.2.	表面処理	22
1.6.	NbSi ₂ /Nb/ γ -TiAl の高温挙動	25
1.6.1.	NbSi ₂ の酸化メカニズム	25
1.6.2.	NbSi ₂ /Nb 界面の高温挙動	27
1.6.3.	Nb/ γ -TiAl 界面の高温挙動	29
1.6.4.	NbSi ₂ /Nb/ γ -TiAl の寿命評価	30
1.7.	耐酸化性の評価方法について	31
1.7.1.	重量変化	31
1.7.2.	厚さの変化	31
1.7.3.	酸化試験	31
1.7.4.	熱衝撃試験	31
1.8.	FGMs 構造	32
1.9.	研究背景と目的	34
1.10.	研究のアウトライン	35
2 章	MoSi₂ コーティングの試作と評価	36

2.1.	概要	36
2.2.	MoSi ₂ の特性	36
2.3.	Mo と γ -TiAl の中間層選定	38
2.4.	MoSi ₂ /Mo/ γ -TiAl 及び MoSi ₂ /Mo/Nb/ γ -TiAl 試料の予備試作	41
2.4.1.	Mo/ γ -TiAl 及び Mo/Nb/ γ -TiAl 試料の予備試作方法	41
2.4.2.	熔融塩法	42
2.4.3.	シリコナイズ処理	43
2.4.4.	Mo/ γ -TiAl の予備試作結果	44
2.4.5.	Mo/Nb/ γ -TiAl の予備試作結果	45
2.4.6.	MoSi ₂ Mo/Nb/ γ -TiAl の予備試作結果	46
2.5.	MoSi ₂ /Mo/Nb/ γ -TiAl 試料の予備酸化試験	49
2.6.	γ -TiAl 上への MoSi ₂ /Mo/Nb コーティング作製	50
2.6.1.	作製方法	50
2.6.2.	作製結果	51
2.6.3.	酸化試験方法	55
2.6.4.	試験結果	55
2.7.	本章のまとめ	59
3 章	熱衝撃試験	60
3.1.	概要	60
3.1.1.	熱衝撃試験について	60
3.2.	熱衝撃試験用試験片の試作	62
3.2.1.	試験片試作方法	62
3.3.	熱衝撃試験	63
3.3.1.	試験方法	63
3.3.2.	試験結果	64
3.4.	MoSi ₂ の耐熱衝撃性	70
3.5.	本章のまとめ	71
4 章	NbSi₂ と MoSi₂ の酸化加速試験と寿命評価	72
4.1.	概要	72
4.2.	NbSi ₂ /Nb と MoSi ₂ /Mo の酸化試験	72
4.2.1.	酸化のメカニズムの解析	72
4.2.2.	寿命の評価	74
4.3.	実験方法	76
4.3.1.	NbSi ₂ /Nb の酸化試験方法	76
4.3.2.	MoSi ₂ /Mo の酸化試験方法	76

4.4.	実験結果と考察	77
4.4.1.	断面観察	77
4.4.2.	$NbSi_2$ コーティングの寿命推定	78
4.4.3.	$MoSi_2$ コーティングの寿命推定	81
4.5.	バルク材との比較とペスト酸化	84
4.6.	本章のまとめ	86
5 章	結論	87
	参考文献	88
	謝辞	92

1章 緒言

1.1. 耐熱耐酸化材料の必要性

2011 年 3 月に発生した東日本大震災に伴う福島原発の事故からエネルギー問題がより多く取り上げられるようになってきている。大気 CO₂ 削減のために太陽光発電や風力発電、水力発電などの自然エネルギーによる発電が注目されているが、日本国内の場合火力発電の割合が多く、熱から動力を効率良く生み出すことが重要となっている。より効率よく変換出来れば省エネに繋がりエネルギー問題の解決に近づくことができる。火力発電所のタービンや自動車のエンジンなど熱から動力に高効率で変換するには燃焼温度の向上が必要となる。

燃焼効率をカルノーサイクルで計算すると

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (1.1)$$

となるため、低熱源側 $T_L=300\text{K}$ とした場合の高温側温度 T_H を x 軸にとった場合カルノー効率 η は Fig. 1-1 のグラフのようになる。

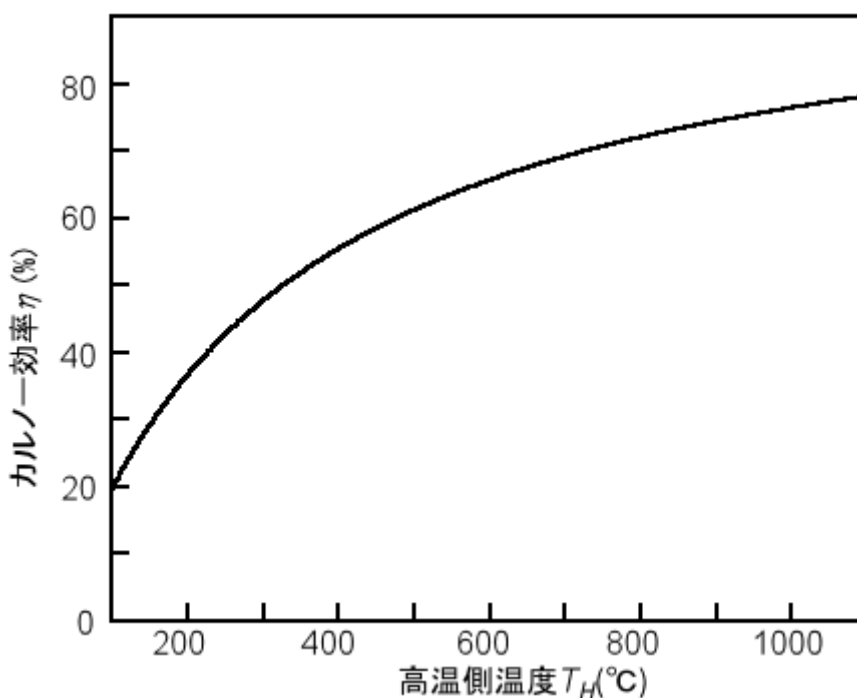


Fig. 1-1 低温側温度 300K の場合のカルノー効率の高温温度依存性

実際のエンジンの場合、カルノー効率まで出せないため理論値より低くなる。このエネルギー変換効率の向上は乗用車の燃費向上に直結し世界では数千万台の乗用車が使用されていることから、その温室効果ガス削減は莫大なものになると推定される。傾向としては高温側温度とともにカルノー効率は向上し、具体的には、900℃のとき 74.4%の効率が 1050℃になると 77.3%に向上 (2.9pt) する。

Fig. 1-2 に自動車のターボチャージャーの模式図を示す。ターボチャージャーとはエンジンで燃焼した後の排ガスをタービンホイールで受けることにより回転運動の動力に変換する。さらに同じ軸に繋がったコンプレッサーが回転することになり圧縮した空気をエンジンに送り込むことができる。エンジンは圧縮空気を使うことでより高温で燃焼することができ、結果的に高効率のエンジンとなる。ここで目標となる燃焼温度は欧州排ガス規制により 1050℃になるとされている。また、目標の燃焼時間は最大出力で数百時間である。

タービンホイールに求められる特徴は高温に耐えられること、レスポンス向上のため軽量であることなどが挙げられる。

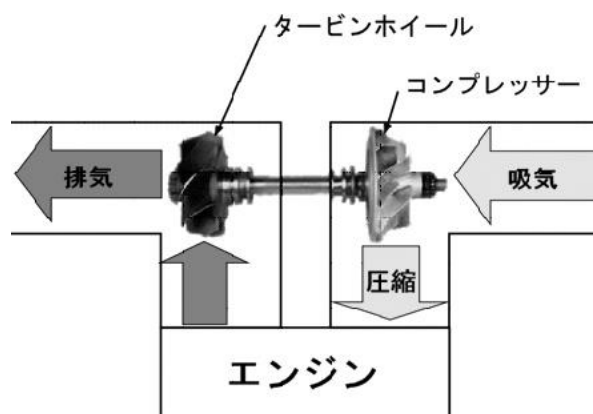


Fig. 1-2 ターボチャージャー模式図^[1]

1.2. これまで使用されてきた高温材料

1.2.1. Ni 基超合金

現在、耐熱合金として広く用いられている Ni 基超合金の耐用温度を Fig. 1-3 に示す。エンジン燃焼目標温度の 1050℃も示す。鍛造合金、普通鑄造合金、一方向凝固合金、単結晶合金と製造法の進歩により飛躍的に耐用温度が向上しているが、1000℃以上では耐用温度の向上が難しくなっている。

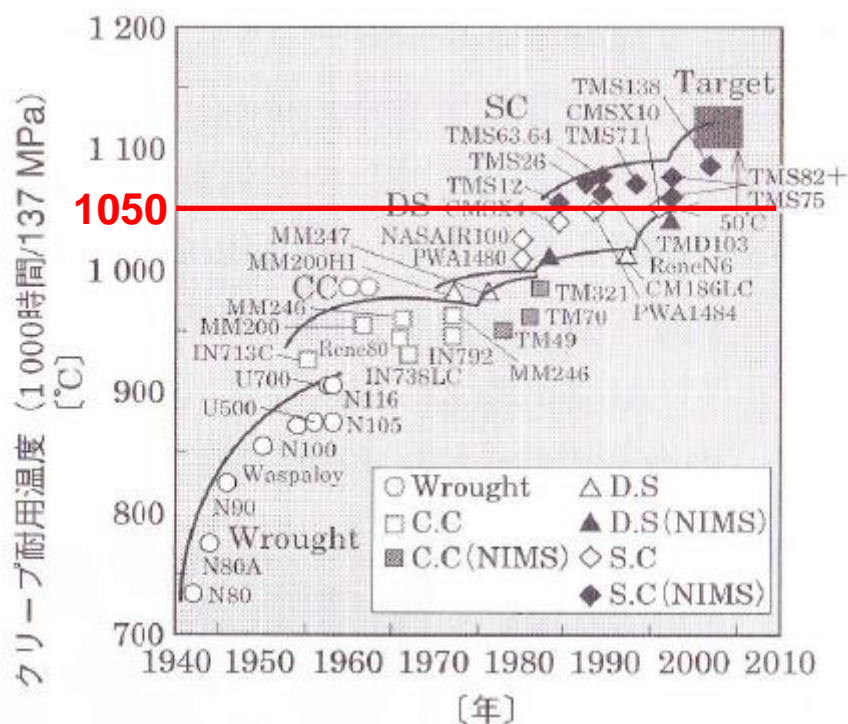


Fig. 1-3 合金設計法により開発された Ni 基超合金の耐用温度^[2]

また、Fig. 1-4 に代表的な Ni 基超合金であるインコネル 713C の機械特性を示す^[3]。エンジン燃焼温度及び強度の目標領域を **Target** として示している。降伏応力や引っ張り強さは 700℃程度まではほとんど低下しないが、800℃を超えるとクリープ強度の低下が顕著になる。

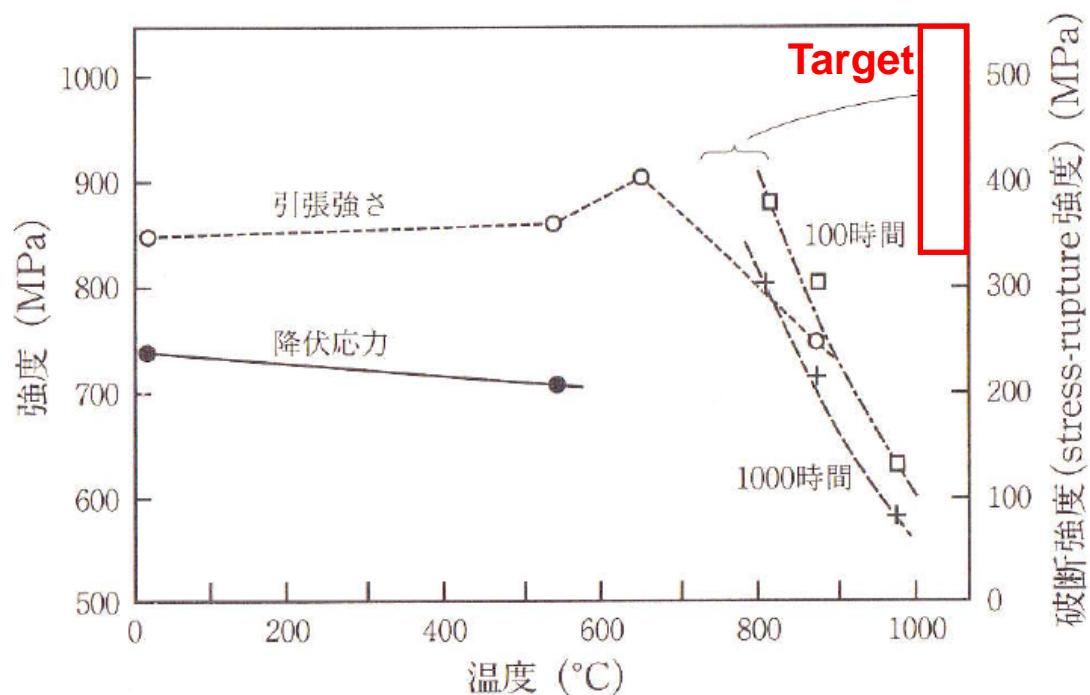


Fig. 1-4 インコネル 713C の機械的特性^[3]

1.2.2. セラミックス系材料

セラミックス系の材料は軽量で高温に耐えることができる。しかし脆性材料であるため靱性および耐衝撃性が低く、ターボチャージャーの用途を考えたとき、安全性を高めるため翼厚が厚くなり空力特性などの面で不利になる。また、金属と比較して精密鑄造プロセスで製造することが出来ないため、コストが高くなるといった問題点もある。

1.3. 様々な高温用途の金属で必要とされている特性

1.3.1. 高融点

高温で使用するためにまず必要な特性としては高融点の金属であることがあげられる。各金属の融点を Table 1-1 に示す。アルミニウムなどは融点が低く単体では高温で使用することはできない。一方 Nb や Mo は融点だけに注目すると 2000℃以上の高温でも溶融することなく使用できるように思われる。

Table 1-1 各金属の融点

	Ti	Al	Ni	TiAl	Nb	Mo
融点 (°C)	1675	660	1455	1460	2477	2610

1.3.2. 高比強度

高融点の金属でも強度が不足していると実用化して使用することができない。**Table 1-1**Table 1-2 に実用化されている各種材料の比重、ヤング率、室温での比強度を示す。さらにタービンブレードで使用する場合は非常に大きい遠心力が発生するため密度あたりの強度（比強度）が重要になる。

Table 1-2 各材料の比重、ヤング率及び室温での比強度^[4]

	比重 [g/cm ³]	ヤング率[GPa]		室温での 比強度 (強度/密度)
		RT	800℃	
γ-TiAl	4.26	163	129	38.3
インコネル 718	8.91	204	150	22.9
窒化ケイ素	3.20	280	260	87.5

広く利用されている Ni 基超合金のインコネル 718 に比べ、γ-TiAl、窒化ケイ素は比強度が高く、回転体用途としては有望であることがわかる。

1.3.3. 熱伝導率および熱拡散率

高熱伝導率および高熱拡散率であることも高温で使用するためには必要な要素である。Table 1-3 に実用化されている各材料の熱伝導率、比熱、比重及び熱拡散率を示す^[4]。熱伝導率が低いと熱が溜まり（ヒートスポット）その部分から熱応力が増大することによる損傷を受けることになる。

広く実用化されているインコネル 718 と比べ、 γ -TiAl の熱拡散率は高く、同じ熱負荷では、使用に問題ないことが推定される。

Table 1-3 各材料の室温での熱伝導率^[4]

	熱伝導率 [W/m·K]	比熱 [J/g·K]	比重	熱拡散率 [m ² /s]
γ -TiAl	11.2	0.61	4.26	4.31
インコネル 718	11.4	0.43	8.19	3.24
窒化ケイ素	25.0	0.71	3.20	11.0

1.3.4. クリープ強度

クリープとは降伏応力以下の低応力でひずみを生じる現象である。一定の温度下で一定時間内に指定されたクリープひずみを生じさせる応力をクリープ強度と呼ぶ。低温または高温でも使用する場合、短時間では影響が無いものの高温で長期間使用すると疲労や腐食が発生し応力腐食割れなどを引き起こし問題となるため、高温用途材料の特性として必要な要素のひとつである。 γ -TiAl と Ni 基超合金のクリープデータを Fig. 1-5 に示す^[4]。ここで、横軸のラーソンミラーパラメータとは温度とクリープ破断時間のパラメータを統一的にあらわす指標であり大きければ、より高温でクリープ破断時間が長くなる。Ni 基超合金は高クリープ特性を有するものの密度が高い。遠心力が発生する回転体としては密度が低く比強度の高い γ -TiAl に有利である。

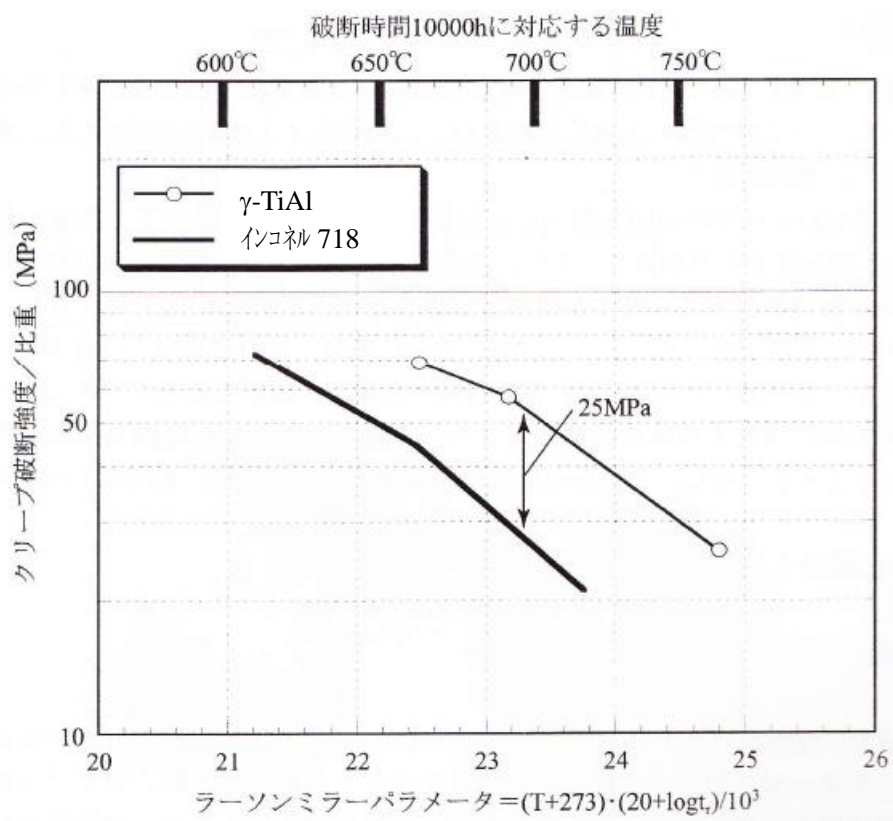


Fig. 1-5 γ -TiAl とインコネル 718 のクリープ強度^[4]

1.3.5. 耐酸化性

耐酸化性と耐熱性は区別して考える必要がある。例えば **C(carbon)** の融点(分解温度)は 4000K と非常に高く、耐熱性は非常に優れているものの、**C** は 700K 程度で酸素と反応するため、耐酸化性の観点からは優れた材料とは分類できない。同様に **Nb** は融点が高く高温で使用する用に見える。しかしながら 450°C 以上になると激しく酸化するため実際には **Nb** 単体での高温使用はできない。 γ -TiAl も 900°C 以上で耐酸化性が低下し、酸化スケールが成長さらにスケール剥離が起るため 900°C 以上での使用は難しいことが知られている。

1.4. 本研究で用いた γ -TiAl 金属間化合物の特性

1.4.1. TiAl 金属間化合物の機械的特性

TiAl 金属間化合物は γ 相 (TiAl) と α_2 相 (Ti_3Al) の 2 相から成っており、Ti 合金よりも更なる高温下で使用するため、研究が行われている。TiAl 金属間化合物の主な特性はこの 2 相構造により与えられている。TiAl 金属間化合物の特性としては、 1460°C という高い融点、低密度、高弾性係数、低拡散係数、高い構造安定性、耐食性、耐酸化性、耐着火性、高クリープ性を有している。

本研究で用いた γ -TiAl とインコネル 718 の比強度の温度依存性を Fig. 1-6 に示す^[4]。横軸が温度、縦軸が比強度（重量あたりの強度）を表している。この図から γ -TiAl が高比強度を持っていることが確認できる。タービンホイール用の γ -TiAl 金属間化合物は、現用の Ni 基超合金の約 1/2 の比重である。さらに高温比強度の面でも軽量であることが影響し、Ni 基超合金と比較しても同等以上である^{[5][6][7]}。また、 γ -TiAl 金属間化合物はセラミックでは不可能な精密 casting プロセスでホイール製造が可能であり、設計の自由度が高い。これらの理由により、ターボチャージャーのタービンホイールへ実用化するための検討が活発に行われてきた^[8]。

しかし、大気中で従来の γ -TiAl 金属間化合物を加熱すると 900°C 付近から酸化が激しくなり^[9]、表面に TiO_2 層、その下層に TiO_2 と Al_2O_3 の混合層が生成する。この TiO_2 層および混合層はともに緻密な層ではないため、酸素が容易に透過する。このため、酸化層は成長し続ける。さらに酸化層が増加すると表面から剥離し、酸化が急激に進行することが知られている^[2]。そのため現状では γ -TiAl 金属間化合物は 1050°C に耐えられるターボチャージャー用材料としての使用は困難とされている。

このほかに γ -TiAl 金属間化合物は、高比強度の特性を活かして摺動部品としても期待されている。しかしながら、摩擦係数が高いため実用化に至っていない。そこで、DLC(Diamond like Carbon)等のコーティングが検討されている^{[10][11]}。

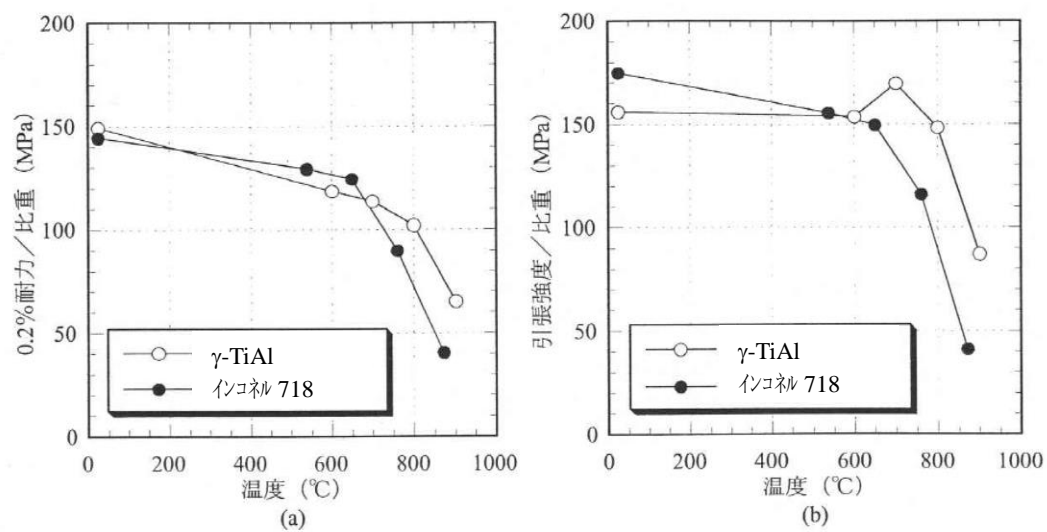


Fig. 1-6 本研究で用いた γ -TiAl とインコネル 718 の比強度温度依存性^[4]

1.4.2. γ -TiAl の状態図と結晶構造

Al 14～60at%での Ti-Al の状態図を Fig. 1-7 に示す。状態図より 4 つの相が存在することがわかる。それらは γ -TiAl、 α_2 -Ti₃Al、TiAl₃、TiAl₂である。この中の γ -TiAl は六方最密構造 D0₁₉ 構造を持ち、 α_2 -Ti₃Al は正方晶 L1₀ 構造を持っている。これらの結晶構造の模式図を Fig. 1-8 に示す。Appel と Wagner によると、 γ -TiAl 金属間化合物は、高温材料の候補材料として最も適していると言われている^[12]。松尾によって、 γ -TiAl が α_2 -Ti₃Al と比較して高温でより延性を示すことが報告されている^[13]。したがって、本研究では γ -TiAl に関する議論を行う。比較のために、 γ -TiAl と α_2 -Ti₃Al、チタン合金と Ni 系超合金の物理的・機械的特性を Table 1-4 に示す^[14]。チタン合金はクリープ耐用温度が 600℃であるのに対して、 γ -TiAl は Ni 基超合金と同程度の耐用温度を有している。

実用的な γ -TiAl 金属間化合物は Ti-47～48Al at% のような組成の 2 元系合金を基本組成としている。このような合金を溶解鋳型の中で冷却すれば状態図からわかるように、まず β 相が関与する凝固反応を経て α 単相領域に入る。 α 単相領域から(α + γ)領域に入り、 $\alpha \rightarrow \alpha + \gamma$ 反応によって α 相から γ 相が層状に析出する。層状 γ 相の析出が完了したとき、合金組成によって決まる体積率の α 相が層状の α 相の間に残り層状の 2 相組織が形成される。このような層状組織をラメラ組織とよぶ^[2]。ラメラ組織を形成するため γ -TiAl 金属間化合物は高い高温強度を持っている。

本研究で用いられている Ti-46Al-7Nb at% にもこのようなラメラ組織がある。

1.4.4 で詳細を説明する。

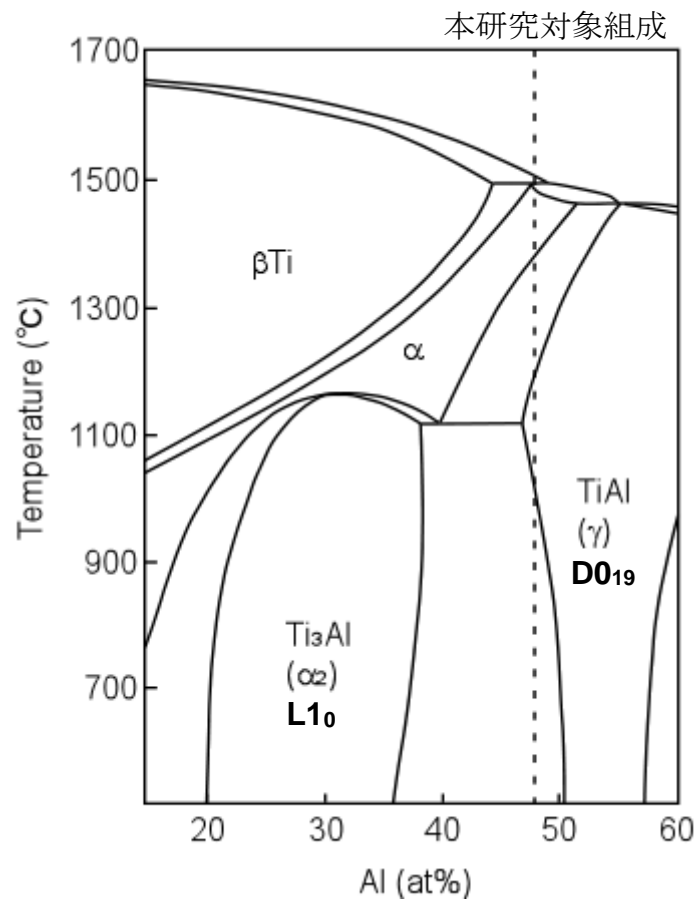


Fig. 1-7 Ti-Al の状態図

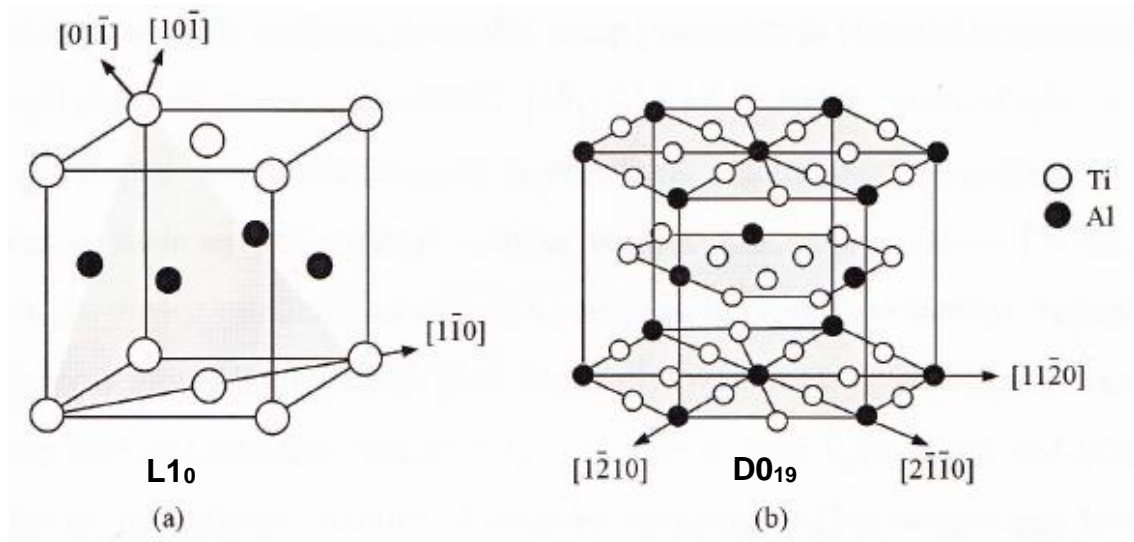


Fig. 1-8 (a) 正方晶 (**L1₀**) の γ -TiAl と (b) 六方最密構造 (**D0₁₉**) の α_2 -Ti₃Al の結晶構造.

Table 1-4 チタンアルミとチタン合金及び Ni 基超合金の特性^[14]

Property	Ti-based alloys	Ti ₃ Al-based α_2 -alloys	TiAl-based γ -alloys	Superalloys
Density ($\times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$)	4.5	4.1-4.7	3.7-3.9	8.3
RT Modulus (GPa)	96-115	120-145	160-176	206
Yield strength (MPa)	380-1150	700-990	400-630	-
Tensile strength (MPa)	480-1200	800-1140	450-700	-
Creep limit ($^{\circ}\text{C}$)	600	750	1000	1090
Oxidation ($^{\circ}\text{C}$)	600	650	900-1000	1090
Ductility (%) at RT	10-20	2-7	1-3	3-5
Ductility (%) at HT	High	10-20	10-90	10-20
Structure	hcp/bcc	D0 ₁₉	L1 ₀	fcc/L1 ₂

1.4.3. 本研究対象の γ -TiAl の特性

本研究で用いた γ -TiAl 合金は、精密鑄造によって作られる材料から切り出した素材を使用した。Table 1-5 に本研究で使⽤した γ -TiAl の化学組成を示す。不純物は酸素が 700ppm 未満、窒素が 100ppm 未満であった。その後、熱間静水圧プレス（HIP）により欠陥の除去と均質性の強化を行った。HIP 処理は、1250℃で 2 時間、圧力 120MPa で行った。

Table 1-5 本研究で使⽤した γ -TiAl の化学組成

成分	Ti	Al	Nb	C
wt%	54.21	30.00	15.70	0.09

1.4.4. 本研究対象の γ -TiAl の TEM 観察

従来文献等で述べられている γ -TiAl と本研究で使用した γ -TiAl を比較するために本研究で用いた γ -TiAl 金属間化合物の TEM 観察について報告されている^[1]。本節ではさらに詳しく考察を行った、使用した TEM の仕様は、製造元：日本電子(株)、型式：JXA-2000FX II である。

試料の作製方法は γ -TiAl 試料を 3mm の大きさに打ち抜き、表面を研磨して試料を薄くした。#500 で 110 μ m、#800 で 80 μ m、#1000 と#1500 で 70 μ m くらいまで徐々に薄くした。次にディンプルグラインダーを用いて真ん中にくぼみをつける。このとき研磨剤はカーボランダム # 600、Al₂O₃(1 μ m)、Al₂O₃(0.05 μ m)を用いた。

最後に電解研磨を行った。電解液は過塩素酸 10%と酢酸 90%を混合した腐食液を用いた。

γ -TiAl 金属間化合物の TEM 観察結果を Fig. 1-9 に示す。ラメラ組織を観察することができた。

この結果から、本研究で用いた γ -TiAl 金属間化合物も文献等で γ -TiAl の材料特長であると述べられている γ/α_2 層状組織が形成されていることが明らかになった。

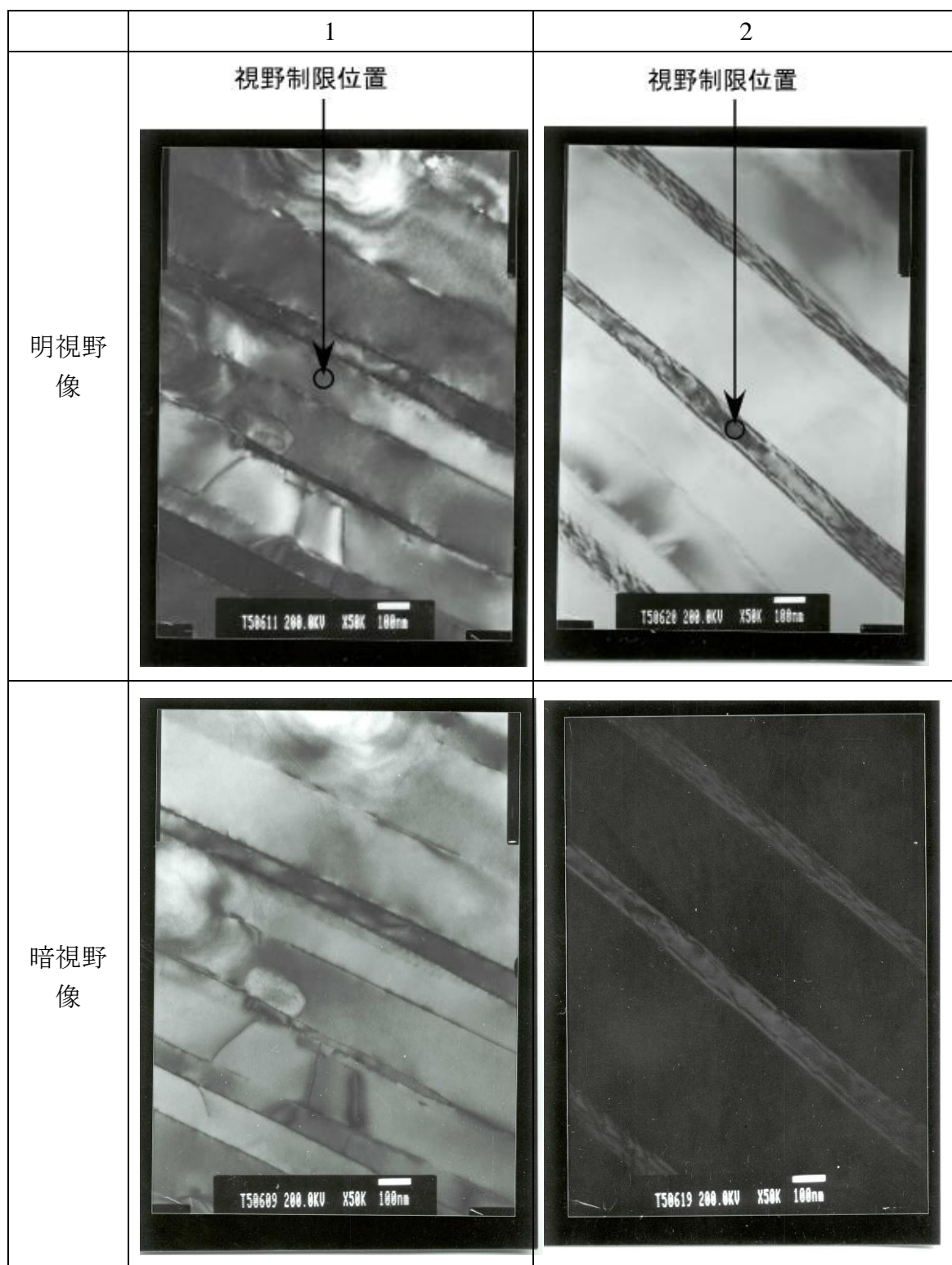


Fig. 1-9 γ -TiAl の明視野像と暗視野像(スケールは 100nm)^[1]

本研究で用いた透過型電子顕微鏡(TEM)の加速電圧は 200kV、カメラ長は 800mm である。電子線の波長 λ は $\lambda=0.00251\text{nm}$ となり、カメラ定数 $L\lambda=2\text{nm mm}$ である。

次に TiAl(γ)の結晶構造を示す。

$L1_0$ 構造 正方晶系であり、Space Group は P4/mmm である。

格子定数は

$$a = 0.2829 \text{ nm}$$

$$b = 0.2829 \text{ nm}$$

$$c = 0.4071 \text{ nm}$$

である。

正方晶の面間隔 d は

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

である。

面間隔表を下記に示す。

ここで d は面間隔、 D は中心から回折斑までの距離を示す。

h	k	l	$d(\text{nm})$	$D(\text{mm})$
0	0	1	0.4071	4.912798
1	0	0	0.2829	7.069636
1	0	1	0.232314	8.609026
0	0	2	0.20355	9.825596
1	1	0	0.200041	9.997975
1	1	1	0.179536	11.1398
1	0	2	0.165226	12.10463
1	1	2	0.142675	14.01791
2	0	0	0.14145	14.13927
0	0	3	0.1357	14.73839

また、 $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ は D0_{19} 構造 六方晶系であり、Space Group は $\text{P6}_3/\text{mmc}$ である。

格子定数は

$$a = 0.578 \text{ nm}$$

$$b = 0.578 \text{ nm}$$

$$c = 0.4647 \text{ nm}$$

である。

$$\text{六方晶の面間隔 } d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{l}{c}\right)^2 + \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2}}}$$

面間隔表を下記に示す。

ここで d は面間隔、 D は中心から回折斑までの距離を示す。

h	k	l	$d(\text{nm})$	$D(\text{mm})$
1	0	0	0.500563	3.995504
0	0	1	0.4674	4.27899
1	0	1	0.341624	5.854383
1	1	0	0.289	6.920415
2	0	0	0.250281	7.991007
1	1	1	0.245807	8.136455
0	0	2	0.2337	8.55798
2	0	1	0.22064	9.064544
1	0	2	0.211758	9.444738
2	1	0	0.189195	10.57111
1	1	2	0.18172	11.00596
2	1	1	0.175372	11.4043
2	0	2	0.170812	11.70877
3	0	0	0.166854	11.98651
3	0	1	0.157142	12.72738
4	0	0	0.125141	15.98201

具体的な結果として Fig. 1-10 に 1,2 それぞれの位置のディフракションパターンを示す。このディフракションパターンを解析した結果、制限視野 1 の位置では 111 や 101、010 等の回折斑がみられ、正方晶である $\text{TiAl}(\gamma)$ 相であることがわかった。制限視野 2 の位置では 201、112 等の回折斑みられ、六方晶である $\text{Ti}_3\text{Al}(\alpha_2)$ 相であることがわかった。各層の厚さは不均一だった。

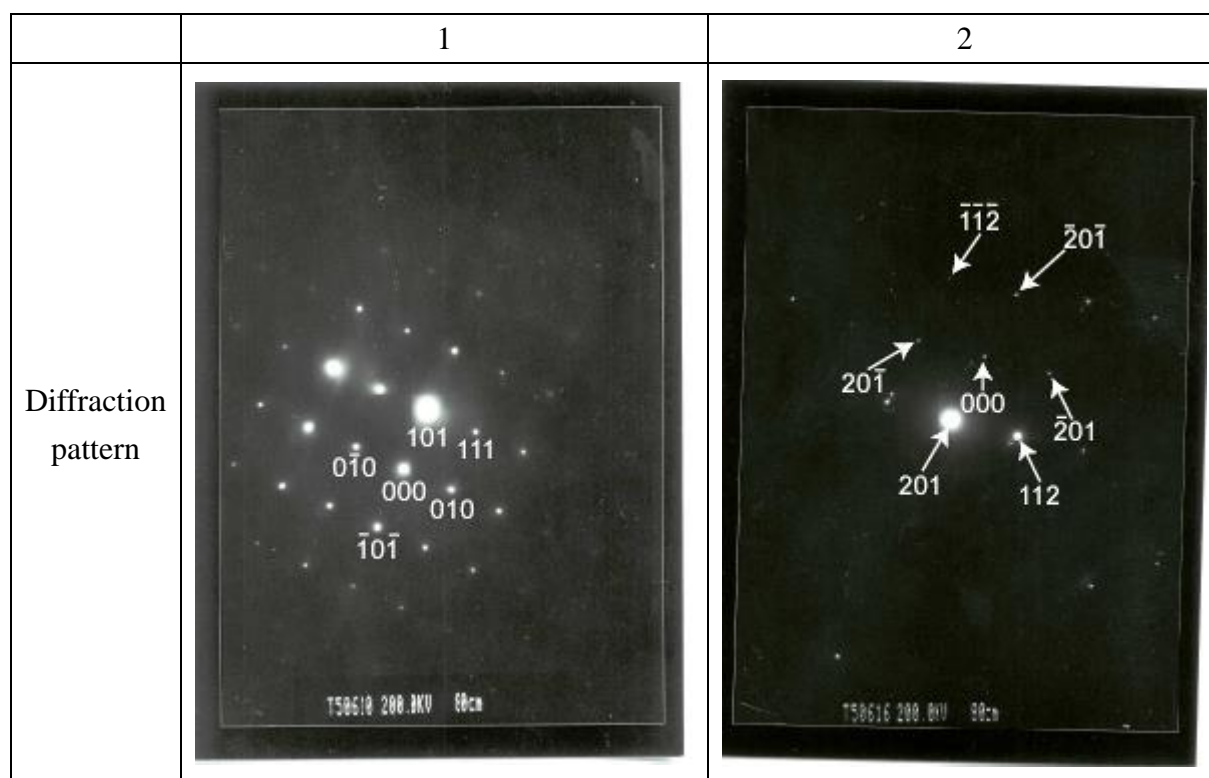


Fig. 1-10 γ -TiAl のディフракションパターン^[1]

以上のことから、 γ -TiAl 金属間化合物に存在するラメラ組織を TEM で観察した結果、

1. 111 や 101、010 等の回折斑がみられ、正方晶である γ ラメラ相があり、電子線入射方向は $[10\bar{1}]$ であることが確認できた。また、別の層では 201、112 等の回折斑みられ、六方晶である α_2 ラメラ相があり、電子線入射方向は $[13\bar{2}]$ であることが確認できた。

2. 各層の厚さは不均一だった。

3. 本研究で用いた γ -TiAl 金属間化合物も現在実用的とされている Ti-47~48Al と同様に γ/α_2 層状組織になり、ラメラ組織が形成されている。

1.4.5. γ -TiAl の酸化挙動

一般的に、純金属の酸化モデルは3種類ほど提案されている。一つ目は放物線状で2つ目は対数関数的なもので3つ目は線形である。しかし、 γ -TiAl のような金属間化合物はこれら3つの酸化モデルが同時に起こる場合があり複雑なメカニズムになっている。しかし金属間化合物の酸化メカニズムを理解するうえでこれら3つの酸化モデルを理解することは重要である。

一つ目のモデルは放物線の速度側に従う酸化である。金属陽イオンに酸素陰イオンが拡散している場合にこのモデルに従う^[15]。

$$x^2 = k_p t + x_0 \quad (1.2)$$

ここで x は酸化物層の厚さ(m)、 t は時間(s)、 k_p は拡散係数(m²/s)、 x_0 は初期条件値である。

二つ目のモデルは対数の速度則に従う酸化である。主に比較的低い温度で薄い酸化物層が生成されるときに見られる^[15]。(Eq.1.2)

$$x = k_e \log (ct + b) \quad (1.3)$$

ここで k_e, c, b は初期条件値である。

三つ目のモデルは線形の速度則に従う酸化である。酸素を透過する酸化物層が形成されるときはこのモデルに従う^[15]。

$$x = k_L t \quad (1.4)$$

ここで k_L, c, b は初期条件値である。

高温の酸化の進行中、酸化物層の厚さは増加する。クラックと空孔は、酸化物層の層間剥離を引き起こすことが考えられる。

Fig. 1-11 に大気中 900°C で酸化後のスケール構造の模式図を示す^[16]。 γ -TiAl の酸化は、表面から酸素が拡散することによって表面に TiO_2 層が生成し、その下に Al_2O_3 と TiO_2 の混合層が生成される。これらの層は酸素を遮断することができないため、さらに酸化が進み混合酸化物スケールの剥離が引き起こされる。さらに、酸化物スケールの不連続は、酸化物スケールと下にある母材との熱膨張差により酸化物スケールの剥離により促進される^[16]。

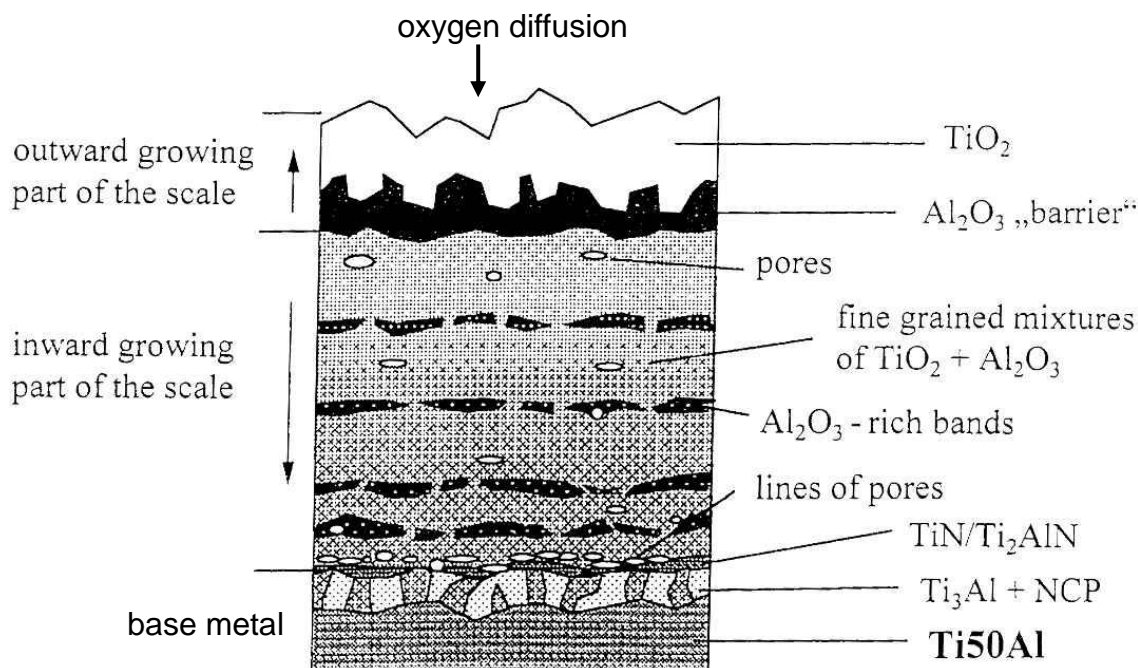


Fig. 1-11 大気中 900°C で酸化後のスケール構造^[16]

1.5. γ -TiAl の耐酸化性向上への試み

1.5.1. 第 3 元素の添加

高温下で使用する γ -TiAl 金属間化合物の耐酸化性を向上させる手段の一つとして、Nb、W^[17]、Mo、Si^[18]など第 3 元素を添加する方法がある^[19]。しかし Ni 基超合金と同等以上の耐酸化性に向上させようとした場合、これらの元素を多量に添加しなければならない。しかしながら、高密度の元素を添加すると比重が大きくなりタービンホイールへの用途としては不利になる。また、Nb を添加した γ -TiAl 金属間化合物を例にとると耐異物衝撃損傷性（耐 FOD 性）の劣化をきたすことも報告されている。したがって、金属間化合物の組成ではなく、表面を処理し、コーティング等による耐酸化性の向上が必要とされる^[8]。

1.5.2. 表面処理

表面処理による耐酸化性の向上について様々な方法が試みられている。ここではこれまでに報告されている 6 種の表面処理について紹介する。

① 真空中で昇温処理する低酸素分圧下熱処理^[19]

低酸素分圧下熱処理は、試験片を容器に入れて所定の真空度に保持した状態で処理温度まで昇温及び所定時間保持し炉冷する方法である。

② 粉末パック法を用いた Al の拡散浸透処理^[19]

Al 拡散浸透処理は、試験片と処理粉末をステンレス鋼管中に充填して電気炉中を用いて昇温及び所定時間保持し炉冷するものである。

③ ①と②の複合処理^[19]

低酸素分圧下熱処理を行った後、さらに Al 拡散浸透処理を行う方法である。

④ 大気プラズマ溶射 (APS) による NiCrAlY コーティング^[20]

NiCrAlY コーティングは Ni-22Cr-10Al-1Y (wt%)粉末を大気プラズマ溶射にて表面に 30 から 50 μ m の膜厚で溶射することでコーティングを作製する方法である。

⑤ 電気泳動堆積法 (EPD 法) による β -NiAl コーティング^[21]

β -NiAl コーティングは粉末粒子の混ざった液体中に陽極としてグラファイト、陰極に試験片を取り付け 300V の電圧をかけ試料表面にコーティングを作製している。

⑥ ブラストによる WO₃ コーティング^[22]

WO₃ コーティングは粒径 5 から 20 μ m の WO₃ 粉末を 0.2 から 0.6MPa でブラスト処理することによって作製している。

上記の表面処理の報告年と試験温度を Fig. 1-12 にまとめる。

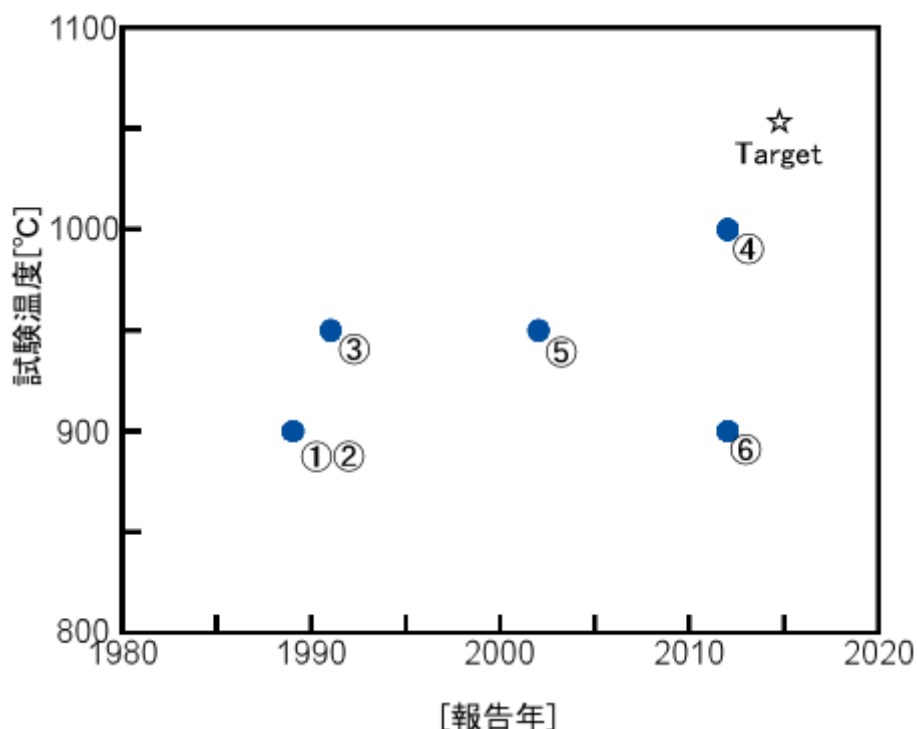


Fig. 1-12 TiAl 用耐酸化コーティングの試験温度推移

いずれもターゲットとしている温度が 900°C から 1000°C 程度であり 1050°C 以上の高温では使用できない。またこれらの試験時間は⑤は 20 時間、①②③⑥は 200 時間、④は 800 時間である。

そのほか、コーティング材として有力であると考えられるものは Al_2O_3 、 NbSi_2 、 MoSi_2 などがある^{[23][24][25]}。

表面をコーティングする際の問題として熱膨張差と界面での拡散が挙げられる。コーティング材の候補として耐酸化性の高い Al_2O_3 や MoSi_2 、 NbSi_2 などがある。しかし、以前の研究で MOCVD 法やゾル・ゲル法で Al_2O_3 のコーティングが試みられているが熱膨張差に起因しているとみられるクラックが生じた^[26]。 MoSi_2 を $\gamma\text{-TiAl}$ に直接接合すると $\gamma\text{-TiAl}$ が Si によって脆化することが予想されるため、以前の研究では中間層として Mo を挿入した MoSi_2/Mo コーティングの作製が行われた。しかし $\gamma\text{-TiAl}$ と Mo の熱膨張差が大きいため $\text{Mo}/\gamma\text{-TiAl}$ 界面でクラックが生じた^[27]。そこで $\gamma\text{-TiAl}$ と熱膨張率の近い NbSi_2/Nb でのコーティングが検討された。 NbSi_2 を作製する方法としては拡散処理や熔融塩法がある。拡散処理では耐酸化性が低い Nb_5Si_3 が生成すること、熔融塩法では NbSi_2/Nb コーティングが生成することが確認されている。

これまでの研究で NbSi_2/Nb コーティングの耐酸化性は、1050°C で 400 時間程

度酸化を防ぐことができるという結果が得られている^[28]。

1.6. NbSi₂/Nb/ γ -TiAl の高温挙動

1.6.1. NbSi₂ の酸化メカニズム

Fig. 1-13 に大気中で 1050°C、100 時間酸化試験後の NbSi₂ 試料の断面の EDX 定性分析結果を示す^[1]。

領域 1 は Nb 基板、領域 2 と 3 は Nb と Si の化合物、領域 4 から 6 は Nb と Si と O の化合物、領域 7 は Si と O の化合物であることがわかった。酸化した試料の最表面には部分的に SiO₂ が生成した。以前の研究の X 線回折結果で確認された SiO₂ と Nb₂O₅ の酸化物がその下で生成していた。

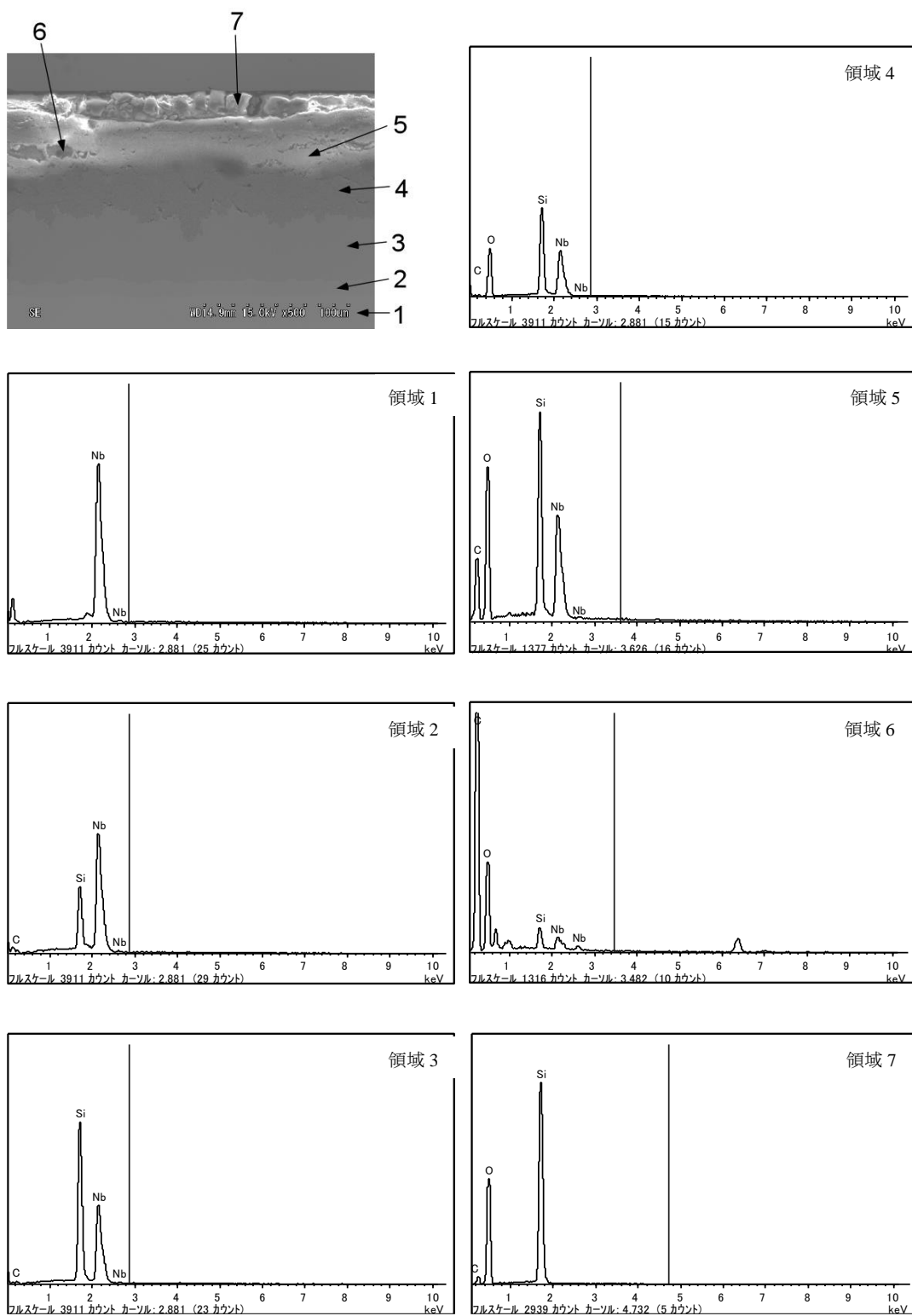


Fig. 1-13 1050°Cで 100 時間酸化後の NbSi₂/Nb の濃度プロファイル^[1].

1.6.2. NbSi₂/Nb 界面の高温挙動

NbSi₂/Nb 界面の高温挙動を明らかにするため Fig. 1-13 の領域 1 から 4 の層をさらに詳しく分析するため EPMA で定量分析した結果を Fig. 1-14、Table 1-6 に示す^[1]。使用した EPMA の仕様は、製造元：日本電子(株)、型式：JXA-8900R、二次電子像分解能：6nm、走査倍率：×40～×300,000、加速電圧：0.2～40kV である。この分析の結果、領域 2 は Nb₅Si₃、領域 3 は NbSi₂ であることが確認できた。また、SEM 写真中にクラックのようなものが見えるが、酸化試験中に発生したものであれば亀裂中に酸化が発生するはずである。しかし、亀裂中に酸化物が見られないことから切断中か研磨中に発生したものであると考えられ、コーティングとして問題は無いと推定される。

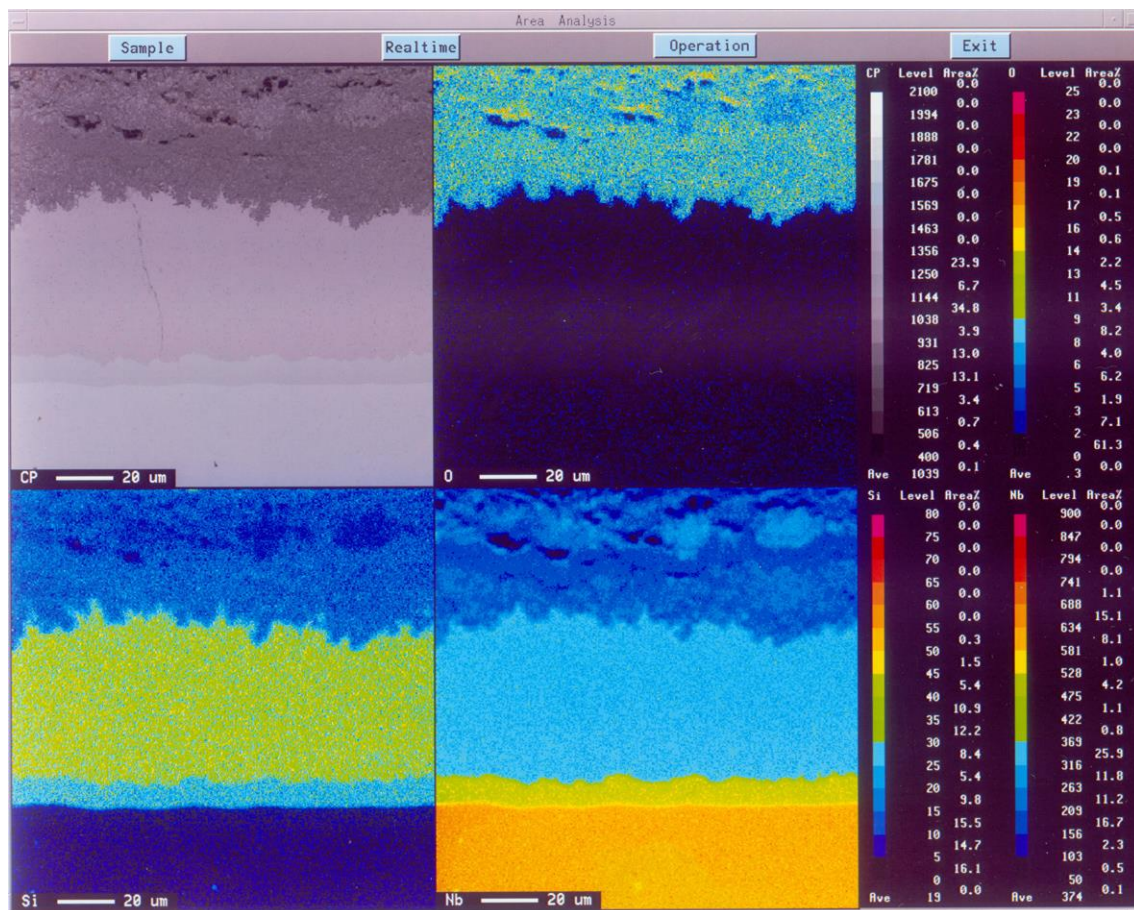


Fig. 1-14 1050°Cで 100 時間酸化後の NbSi₂/Nb の EPMA 結果^[1]

Table 1-6 1050℃で 100 時間酸化後の NbSi₂/Nb の濃度プロファイル^[1]

		Si	Nb	O
1	wt. %		100.0	
2	wt. %	15.7	84.3	
	at. %	38.2	61.8	
3	wt. %	38.1	61.9	
	at. %	67.0	33.0	
4	wt. %	23.5	37.1	39.4
	at. %	22.6	10.8	66.6
NbSi ₂	at. %	66.7	33.3	0
Nb ₅ Si ₃	at. %	37.5	62.5	0

1.6.3. Nb/ γ -TiAl 界面の高温挙動

酸化試験後の NbSi₂/Nb/ γ -TiAl 試料の SEM/EDX 結果を Fig. 1-15 に示す^[27]。Nb/ γ -TiAl 界面では γ -TiAl 層へ Nb が拡散し、Nb 層へ Al が拡散していることがわかる。これらはそれぞれ全率固溶体であるためでありこの相互拡散によって強固なコーティングになっていることがわかる。また、界面でのクラックは観察されなかった。

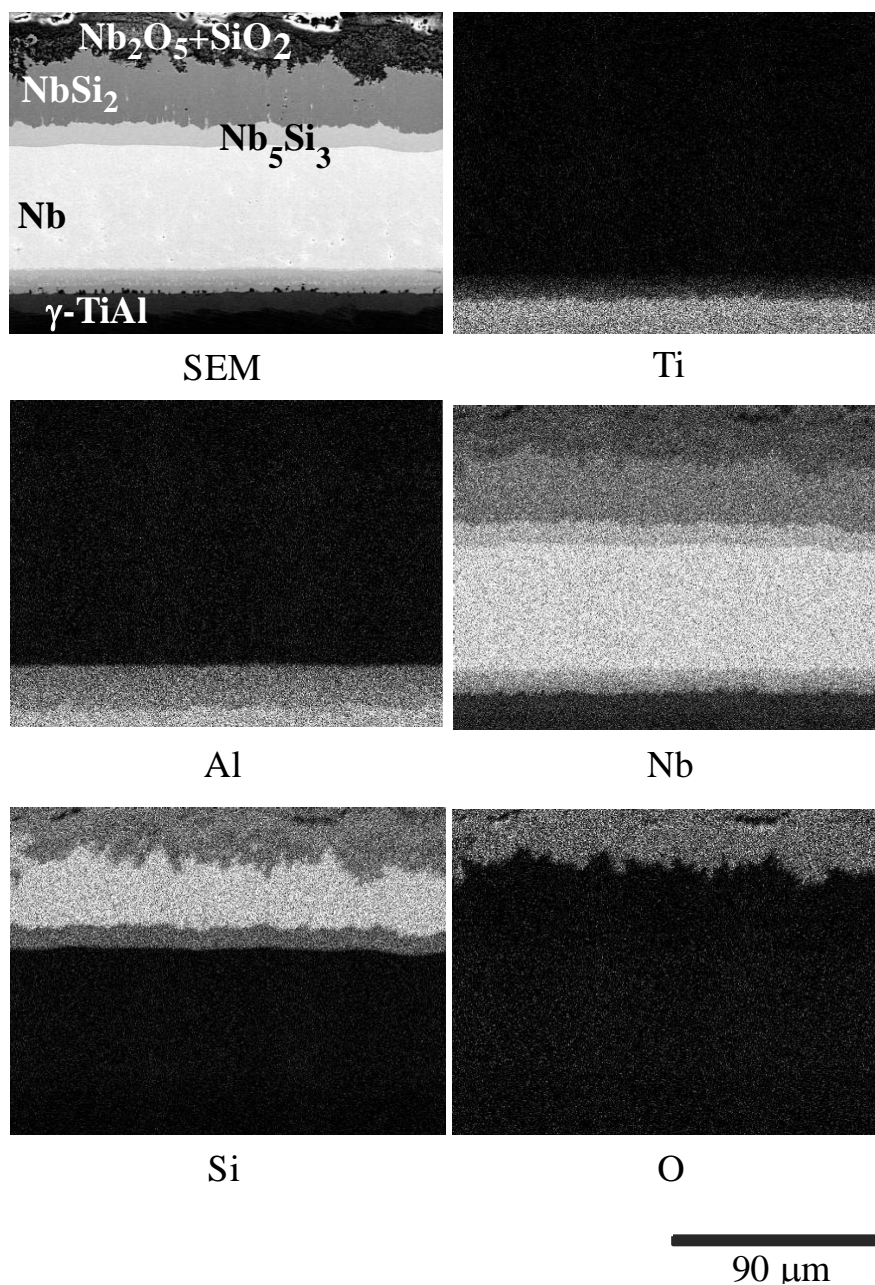


Fig. 1-15 1050°Cで100時間酸化後の断面SEM写真とEDX定性分析結果^[27]

1.6.4. NbSi₂/Nb/γ-TiAl の寿命評価

NbSi₂ コーティングの酸化時のコーティング消耗量からコーティングの寿命を予測した結果を Fig. 1-16 に示す。このときコーティングの消耗量は拡散に従うと仮定して評価している。また初期のコーティング厚さは 60μm としている。1 章で述べたエンジン効率向上に必要なエンジン出口温度である 1050℃で 380 時間程度であると推定できる^[1]。

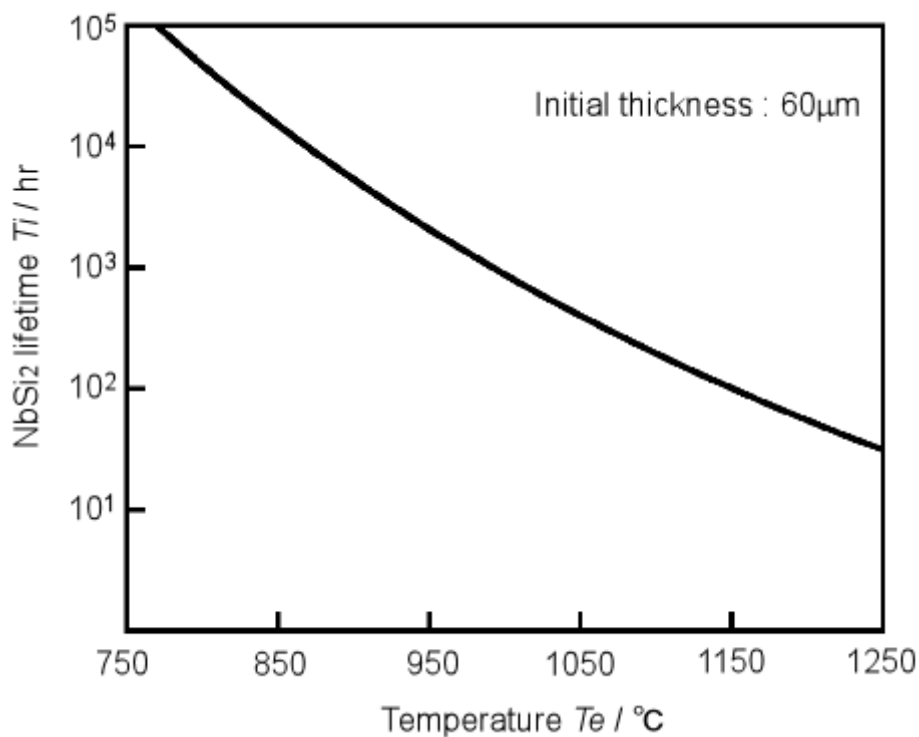


Fig. 1-16 初期厚さ 60μm の NbSi₂ コーティングの寿命曲線

1.7. 耐酸化性の評価方法について

1.7.1. 重量変化

耐酸化性を評価する方法として広く用いられているのが重量変化である。重量変化とは酸化すると酸素の結合量に合わせて重量が増加することから

$$\text{重量変化} = \frac{\text{酸化試験後の質量} - \text{酸化試験前の質量}}{\text{試料の表面積}}$$

で表される。

しかし、酸化するとき単位体積当たりの酸素結合量が多いときは少量の母材が酸化しただけで重量の増加が大きくなり問題点を有する。

1.7.2. 厚さの変化

コーティングの耐酸化性評価で用いられている評価方法としては厚みの変化がある^{[29][30]}。よく用いられている重量変化ではなく、本当に母材を守っているコーティング厚みで評価する方が直接的寿命にかかわってくる。重量がいくら増加しても単位体積あたりの酸素結合量が多いだけでありコーティングの消耗がわずかであれば長寿命なコーティングであると考えべきである。Nb や Mo は酸化したとき多くの酸素が結合するため、本研究では厚みの変化を評価基準にしている。

1.7.3. 酸化試験

酸化試験は、最終的には実機使用条件である燃焼ガス雰囲気で行う必要がある。しかしながら、簡易的に評価するため、燃焼ガスよりも酸素濃度が高い、大気中で酸化試験を行うことが多い。耐酸化性を評価するときの温度変化には2通りある。一つ目は試験温度まで一定の昇温速度で温度を上げ、試験温度まで上昇したらその温度を保持し、試験時間経つと冷却する方法である。温度の変化が急速で無いため試験条件として簡便な装置で簡易的な評価ができるため、初期段階の耐酸化試験で用いられる。

二つ目は更に実機に近い温度変化のある条件での試験（熱衝撃試験）である。

1.7.4. 熱衝撃試験

酸化試験で良好な結果が得られた場合はさらに実用化に近づけるため、熱衝撃試験を実施する必要がある。本研究でテーマとしている自動車用ターボチャージャー用途でも周期的に急激な温度変化が発生するため周期的温度変化（熱衝撃）による評価をする必要がある。

1.8. FGMs 構造

傾斜機能材料（FGMs）とは特性の異なる 2 つの層を接合するとき、その間に 2 つの層の中間的な性質の層を挿入することで、連続的な層を得る構造である。具体的には熱膨張差の大きい 2 つの層を接合するとき直接 2 層を接合すると熱応力によりクラックを生じるが、中間層を挿入することで熱応力を緩和しクラックの発生を抑制することができる。

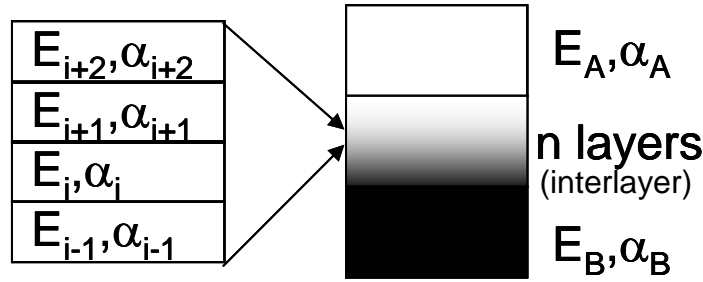


Fig. 1-17 傾斜機能材料の分析モデル^[31]

Fig. 1-17 に一般的な FGMs を示す。 $i, i+1$ 層に発生する熱応力 σ は、ヤング率 E と熱膨張率 α を使うと、バイメタルの式と同じ

$$\sigma = \frac{E_i E_{i+1}}{E_i + E_{i+1}} (\alpha_i - \alpha_{i+1}) (T_1 - T_0) \cdots (1.5)$$

で表される。

ここで(1.4)式を変形すると

$$\frac{\sigma}{E_i} + \frac{\sigma}{E_{i+1}} = (\alpha_i - \alpha_{i+1}) (T_1 - T_0) \cdots (1.6)$$

となる。

一般に材料の破壊強度とヤング率に比例関係があるので、破壊するときの熱応力とヤング率の関係は

$$\frac{\sigma}{E} = \text{const} \cdots (1.7)$$

となり、 $(\alpha_i - \alpha_{i+1}) = \Delta\alpha$ 、 $(T_1 - T_0) = \Delta T$ とすると(1.6)式は

$$\Delta\alpha\Delta T = \text{const} \cdots (1.8)$$

であるといえる。破壊するときの $\Delta\alpha\Delta T$ は 4.3×10^{-3} であると報告されている^[31]。

Fig. 1-18 に横軸に温度、縦軸に熱膨張差で層間剥離の発生する領域を示す^[31]。○は各種の材料間で層間剥離を生じなかった $\Delta\alpha\Delta T$ の関係である。具体的には 1080°C の温度差が生じるときは熱膨張差が $4.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下であれば層間剥離は生じないことになる

この剥離を生じない関係は Fly ash/NiCr だけでなく Cu/Mo や AlN/Ni など様々な

材料で $\Delta\alpha\Delta T$ が 4.3×10^{-3} 以下であれば層間剥離を生じないことが確かめられている。

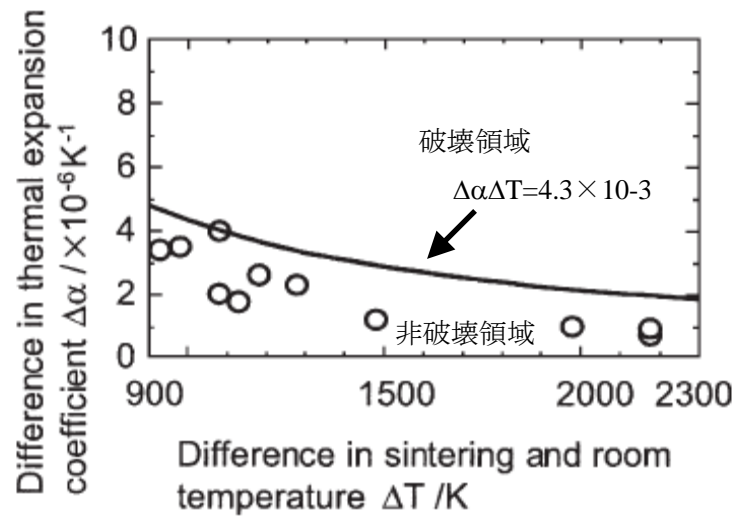


Fig. 1-18 層間剥離を生じない2層間の熱膨張係数^[31]

1.9. 研究背景と目的

1.5.2 で述べたように NiCrAlY コーティングなどの他のコーティングは 1000°C 以上では使用できない。1000°C 以上で利用できる材料となるとアルミナのようなセラミックス系の材料かシリサイド系の材料となる。しかしアルミナのようなセラミックス系の材料は熱膨張率が小さく熱応力によってクラックが発生しコーティングが剥離してしまうため γ -TiAl のコーティング材として使用することができない。そこで、 γ -TiAl のコーティング材としてはシリサイド系の材料が有力である。

これまでの研究では 2007 年にサーレ氏らにより溶融塩法を用いることで γ -TiAl 試料上に NbSi₂ のコーティングの作製が報告された。また MoSi₂ は熱膨張差のため γ -TiAl 上に作製することができないことが報告された^[27]。2008 年には NbSi₂ コーティングは 1050°C で 400 時間の耐酸化試験に耐えられたことが報告された^[28]。更に 2009 年に著者らにより NbSi₂ コーティングの寿命評価が行われた。そして 2012 年に大尾氏らによって γ -TiAl 上への MoSi₂ コーティングの試作について報告されている^[32]。

そこで本研究では下記3点について調査する。

1. 要求されている 1050°C での寿命が 400 時間であることに対して NbSi₂ の寿命が約 380 時間であったため、さらに耐酸化性を向上させる方法を提案する。具体的にはヒーター線などに使用されており、耐酸化性が優れている MoSi₂ のコーティングを検討した。MoSi₂ は NbSi₂ より耐酸化性が高い^[32]が 1.5.2 で述べたように γ -TiAl のコーティング材としては使用不可能であると報告されているが FGMs 構造を利用し、コーティングすることを検討する。
2. 実際にターボチャージャー用に使用するために調査する必要があるが、これまで調査されていなかった。熱衝撃に対する評価を行うため MoSi₂ より熱伝導率が低く熱応力が発生しやすい NbSi₂ コーティングを用いて耐熱衝撃性を調査する。
3. NbSi₂ コーティング及び MoSi₂ コーティングの任意の温度でのコーティングの消耗量を明らかにし、寿命の評価、比較を行う。さらに溶融塩法で作製した NbSi₂ コーティングはバルク材の NbSi₂ と同じ評価が可能であるか調査する。また、ペスト酸化が発生するかの評価を行う。

1.10. 研究のアウトライン

本研究は γ -TiAl 金属間化合物を自動車のターボチャージャー用の材料として使用するため、 γ -TiAl に対して NbSi₂ 及び MoSi₂ 耐酸化コーティングを行い、必要とされる特徴（耐酸化性、耐熱衝撃性、寿命）を明らかにした。

構成内容としては、1～5 章から成る。第 1 章ではこれまでの研究動向をまとめた。

第 2 章ではこれまで報告されている NbSi₂ コーティングより高温、長寿命化のため FGM 構造を利用した MoSi₂ コーティングの試作および評価を行った。層間剥離を生じない関係を用いて最適な中間層を選び出し、評価を行った。

第 3 章ではこれまで行われたことがないシリサイドコーティングした γ -TiAl への熱衝撃試験を実施した。自動車のターボチャージャーとして使用する場合、温度変化が急激に発生するため、熱衝撃試験の実施は必須である。

第 4 章では NbSi₂ コーティング及び MoSi₂ コーティングの寿命予測及び比較を行った。寿命を予測できるようになる事によって、任意の温度でのコーティングの消耗量を推定することができる。そこで他の文献で報告されているバルク材のデータと比較し、熔融塩法で作製した NbSi₂ コーティングをバルク材と同様に全面酸化での評価が可能であるか調査した。また、緻密な NbSi₂ で無い場合約 1023K でペスト酸化を起こすが、他の文献と容易に比較できるようになったことを利用して、今回作製した NbSi₂ を他の文献値と比較することでペスト酸化を抑制する緻密さであるか評価した。

第 5 章は結論であり、第 1～4 章をまとめる。

2章 MoSi₂ コーティングの試作と評価

2.1. 概要

1.6.4 では NbSi₂/Nb の耐酸化性は 1323K で約 380 時間であることを推定した。本章では、NbSi₂ より耐酸化性のある MoSi₂ について試作と評価を行った。 γ -TiAl 金属間化合物の上に MoSi₂/Mo/Nb 傾斜機能コーティングを作製した結果を報告する。

2.2. MoSi₂ の特性

MoSi₂ は NbSi₂ より耐酸化性が高く^[33]、ヒーターの発熱体に使用され高温の用途として実際に使われていることから耐酸化コーティングとして有力である。

しかし NbSi₂ と同様に MoSi₂/Mo/ γ -TiAl 構造のコーティングとしたとき Mo と γ -TiAl の間に熱膨張差に起因する層間の剥離が発生することが報告されている^[27]。

次に Mo と Si の二元状態図を Fig. 2-1 に示す。MoSi₂ の液相温度が 2020°C であり高温であることがわかる。また、MoSi₂/Mo 試料を加熱した場合 Si が MoSi₂ 側から Mo 側に拡散することにより濃度比率が変化し界面に Mo₅Si₃ の中間層が形成されることが報告されている^[34]。

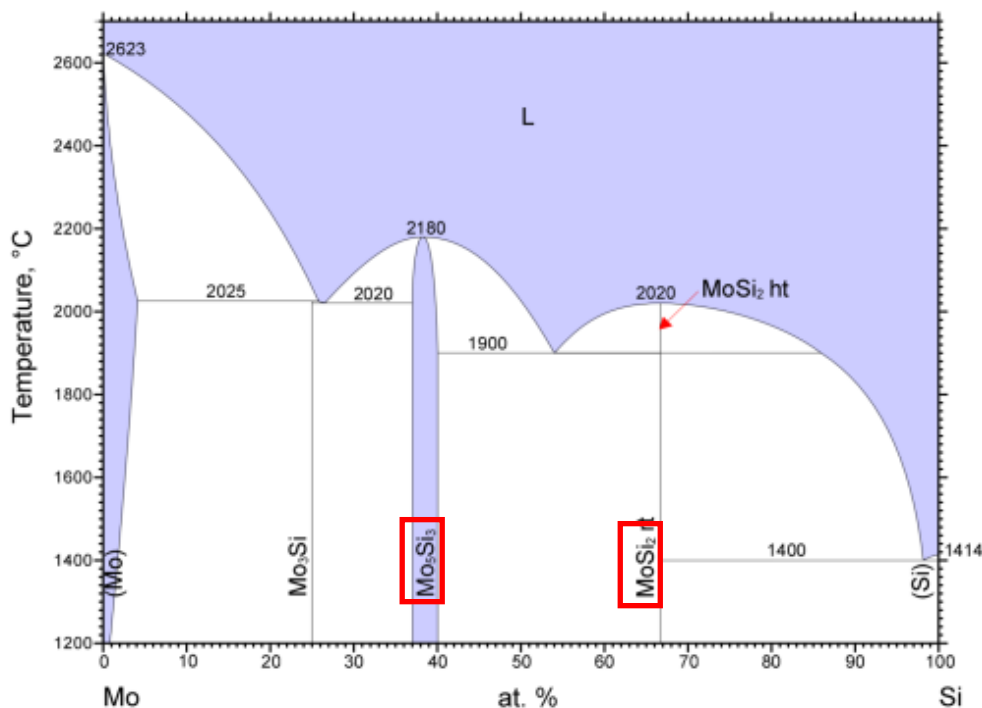


Fig. 2-1 Mo と Si の状態図^[35]

本章では、実際に溶融塩法で得られる MoSi_2 の耐酸化性は同様の方法で得られる NbSi_2 より高いことを確認した。さらに 1.8 章で述べた FGMs 構造を適用することで、 $\gamma\text{-TiAl}$ 上へのコーティングが可能である結果が得られたことを報告する。

2.3. Mo と γ -TiAl の中間層選定

Mo と γ -TiAl の熱膨張差による層間剥離を防止するため、FGMs 構造を利用し層間剥離を防止する。このとき中間層として利用する金属を選定する必要がある。中間層として利用出来る条件は、

- 1.耐熱性に優れている高融点金属である
 - 2.Mo と γ -TiAl 間の中間の熱膨張率であること
 - 3.Mo、 γ -TiAl と全率固溶体であり金属間化合物を形成しない
- の 3 点である。

まず 1 の融点 2273K 以上の高融点金属の調査を行った。その結果 9 種類の金属元素があった。それらの金属の融点および熱膨張率を Table 2-1 に示す^[36]。

次に 2.の熱膨張差は具体的にどの範囲であれば中間層として利用できるか試算することができる。室温 293K、SPS の接合温度が 1373K であるため、温度差 ΔT は 1080K になる。そこで $\Delta\alpha\Delta T$ が 4.3×10^{-3} 以内になるためには Mo は $1.8 \sim 9.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 、 γ -TiAl は $7.3 \sim 15.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり、両方を満たす条件は $7.3 \sim 9.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ の間になる。この条件を満たす金属は Nb のみであった。

最後に金属間化合物を形成するか調査した。Fig. 2-2 の状態図に示すように Mo と Nb は全率固溶体であることから、金属間化合物のような脆化層が形成されない^[37]。さらに Fig. 2-3 に示すように Nb と TiAl も全率固溶体であることから、MoSi₂/Mo/Nb/ γ -TiAl 構造は良好な接合が得られることが予想される^[38]。

今回の検討により Mo と γ -TiAl の中間層として用いることができる高融点金属は Nb のみであることが明らかになった。

Table 2-1 高融点金属及び γ -TiAl の融点と室温での熱膨張率^[36]

	Nb	Mo	Ru	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	γ -TiAl
融点[K]	2750	2896	2583	2506	3290	3695	3459	3323	2719	2073
熱膨張率 [$\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$]	7.3	4.8	6.4	6.0	6.3	4.5	6.2	5.1	6.4	11.3
温度差 1080°Cでの $\Delta\alpha\Delta t$ [$\times 10^{-3}$]	4.3	7.0	5.3	5.7	5.4	7.3	5.5	6.7	5.3	0.0

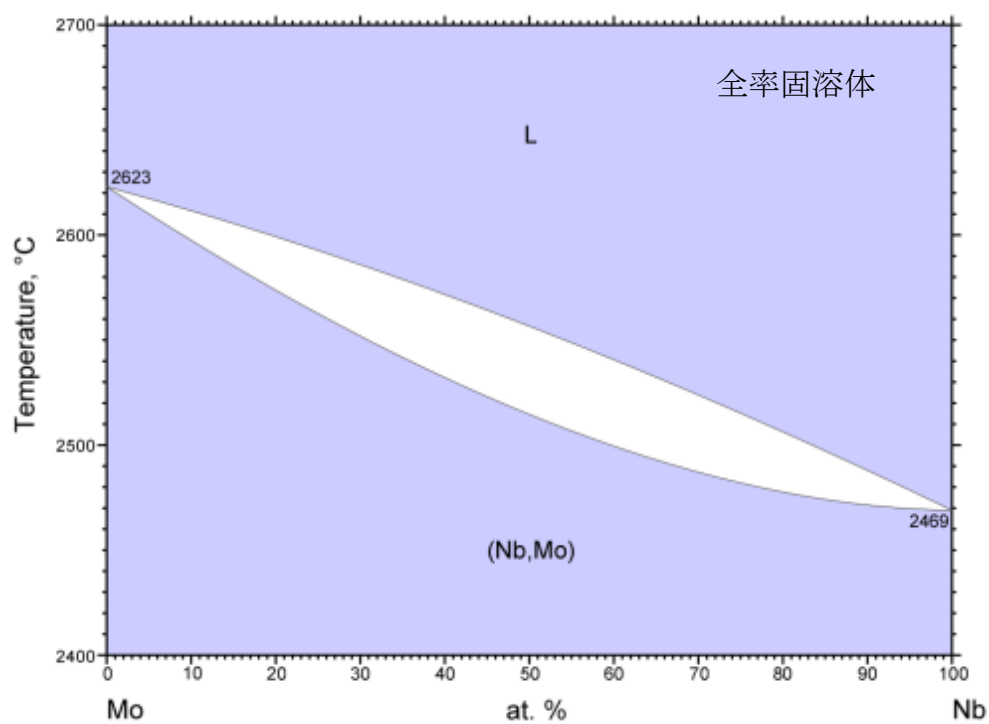


Fig. 2-2 Mo と Nb の状態図^[37]

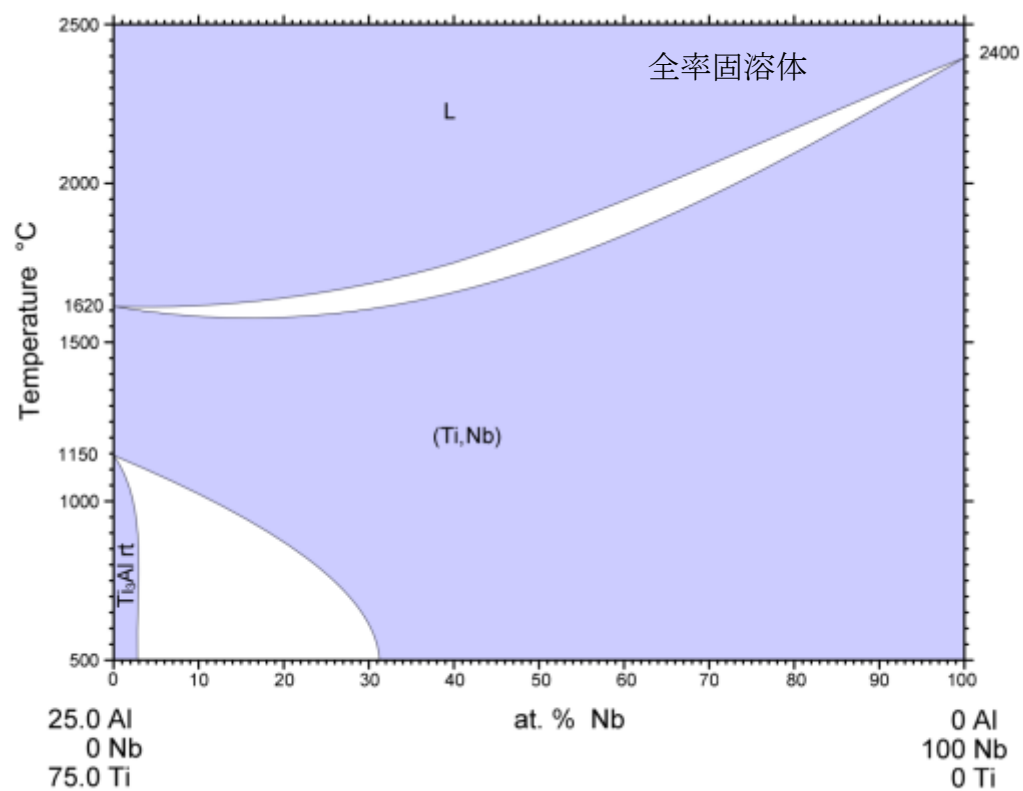


Fig. 2-3 Nb と TiAl の状態図^[38]

2.4. MoSi₂/Mo/ γ -TiAl 及び MoSi₂/Mo/Nb/ γ -TiAl 試料の予備試作

2.4.1. Mo/ γ -TiAl 及び Mo/Nb/ γ -TiAl 試料の予備試作方法

γ -TiAl、Mo 箔と Nb 箔の化学組成はそれぞれ、Ti-46Al-7Nb at.%^[39]、Mo (99.95%)、Nb (99.9%) とした。

Mo/ γ -TiAl と Mo/Nb/ γ -TiAl を作製するため直径 ϕ 10×厚さ 2mm の TiAl の円板試料を切り出した。全体を#150、#400、#800、#1000、#1500 の順に SiC エメリーペーパーで研磨した。次に、試料表面の不純物を除去するため、エタノール、イオン交換水の順に各々 5 分間の超音波洗浄を行った。

次に放電プラズマ焼結(SPS)法で γ -TiAl 上に直径 10mm、厚さ 50 μ m の Mo 箔を重ね γ -TiAl 試験片に接合することで Mo/ γ -TiAl 試料を得た。同様に γ -TiAl 上に直径 10mm、厚さ 50 μ m の Mo 箔と直径 10mm、厚さ 100 μ m の Nb 箔を重ね γ -TiAl 試験片に接合することで Mo/Nb/ γ -TiAl 試料を得た。焼結条件は、プレス圧力 20MPa のもとでパルス通電により加熱し、焼結温度 1373K まで温度を上昇させて 5 分間加圧し焼結体を作製した。その後、熔融塩法を用いたシリコナイズ処理を行った。熔融塩法の詳細は 2.4.2 に示す。シリコナイズ処理した試験片は室温まで冷却後、超音波洗浄を行った。

2.4.2. 溶融塩法

本節では金属材料の表面をケイ素化合物に変化させることについて説明する。金属材料の表面をケイ素化合物に変化させるには外部から Si を内部に入れることにより表面をケイ素化することになる。しかし Fig. 2-1 に示すように Mo-Si 系で最も低い液相温度は約 1673K であり高温で処理する必要がある。しかし、今回 γ -TiAl のラメラ構造の消失に繋がるため、この 1523K 以下で処理しなければならない。本研究ではこの問題点を解決するため、比較的低温でさらに大気中で処理が可能である溶融塩法を用いることにした。

溶融塩法の模式図を Fig. 2-4 に示す^{[40][41]}。

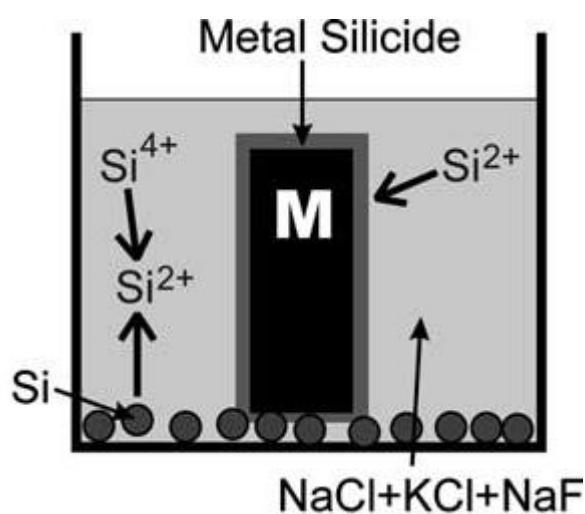


Fig. 2-4 溶融塩法によるシリコナイズ処理

2.4.3. シリコナイズ処理

2.4.2 に示した溶融塩法を用いてシリコナイズ処理を実施した。具体的には Table 2-2 に示す溶融塩と Si powder を混合したもの、Mo 試験片をムライト製るつぼに入れふたをした状態で 900℃で 40 時間処理した。昇温/冷却速度は 100K/h とした。溶融塩と Si powder の仕様は、NaCl(キシダ化学、純度 99.5%)、KCl(キシダ化学、純度 99.5%)、NaF(キシダ化学、純度 98.0%)、Na₂SiF₆ (キシダ化学、純度 99.0%)、Si powder(和光純薬工業、純度 98%、粒径 Pass150μm 95%)である。

Table 2-2 シリコナイズ処理の溶融塩成分^{[40][41]}

溶融塩成分	NaCl	KCl	NaF	Na ₂ SiF ₆	Si powder
組成 (wt.%)	29.2	37.3	12.5	12.6	8.4

2.4.4. Mo/ γ -TiAl の予備試作結果

Mo と γ -TiAl の接合後の断面写真を Fig. 2-5 に示す。今回使用した設備、条件であつても報告されているように Mo と γ -TiAl の界面にクラックが発生していることが確認できる。これは $\Delta\alpha_{\gamma\text{-TiAl-Mo}}\Delta T$ が 5.9×10^{-3} であり、層間剥離を防止する条件 $\Delta\alpha\Delta T < 4.3 \times 10^{-3}$ を満たさないためであると考えられる。

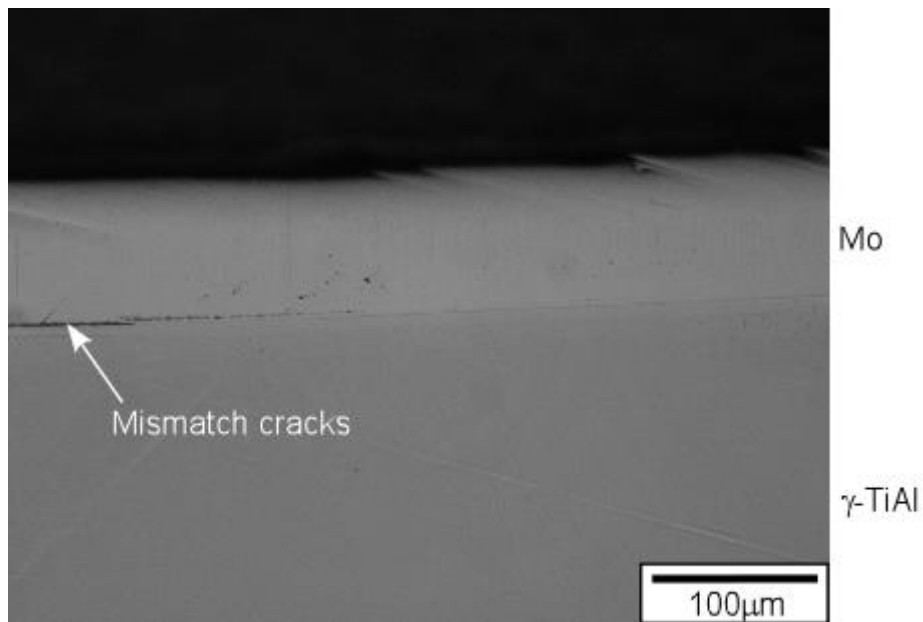


Fig. 2-5 1373K で SPS 接合した Mo/ γ -TiAl 試料

2.4.5. Mo/Nb/ γ -TiAl の予備試作結果

Mo と Nb 及び γ -TiAl の接合後の断面写真を Fig. 2-6 に示す。界面にクラックなどはみられない。これは各層間の $\Delta\alpha\Delta T$ が層間剥離を防止する条件である $\Delta\alpha\Delta T < 4.3 \times 10^{-3}$ を満たしているためであると考えられる。

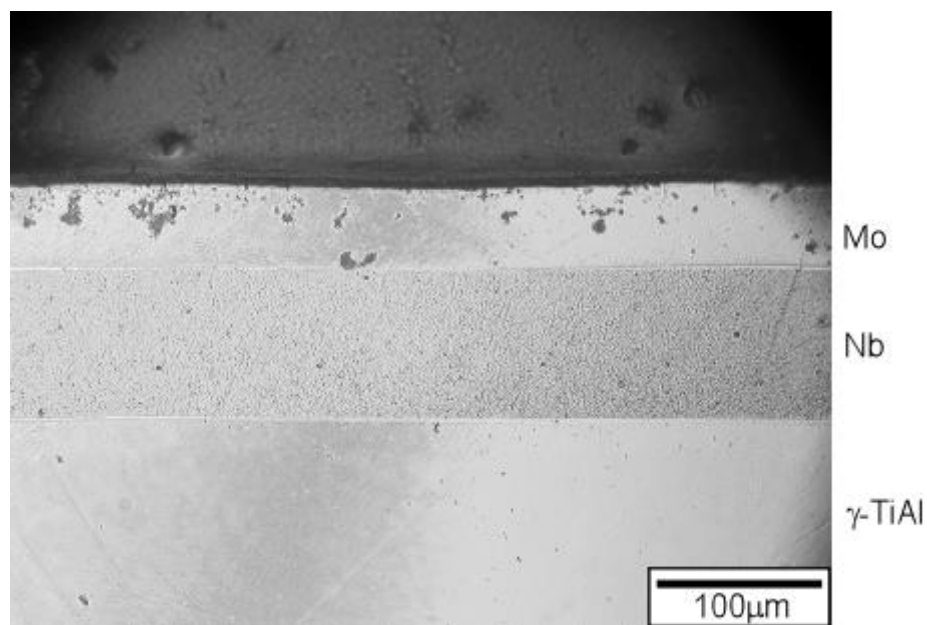


Fig. 2-6 1373K で SPS 接合した Mo/Nb/ γ -TiAl 試料

2.4.6. MoSi₂Mo/Nb/ γ -TiAl の予備試作結果

本研究で行った X 線回折の走査範囲は入射角を θ とすると $2\theta=20\sim90\text{deg.}$ である。入射線が物質表面となす角を視斜角 θ_0 とすると $\theta_0=90\text{deg.}-\theta$ であり、 $\theta_0=45\sim80\text{deg.}$ である。

MoSi₂ の臨界角 θ_c は

$$\theta_c = \sqrt{2 \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} N}$$

で表される^[42]。 r_e は古典電子半径とよばれ、 $r_e=2.8179 \times 10^{-5} \text{Å}$ である。 λ は CuK α の波長なので $=1.54178 \text{Å}$ であり、 N は単位体積中の電子数なので $N=207 \text{個} \times 1.1825 \times 10^{-28} \text{m}^3 = 1.75053 \times 10^{30}$ である。よって臨界角 $\theta_c=0.35\text{deg.}$ となる。

本研究では θ_0 は全反射する臨界角 θ_c より非常に大きいため X 線の侵入深さ (吸収深さ) l_{abs} は、

$$l_{\text{abs}} = \frac{\sin \theta_0}{\mu}$$

で表される^[42]。ここで μ は X 線の線吸収係数である。

MoSi₂ の CuK α の質量吸収係数 μ/ρ は $122.86 \text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ^[43]、密度は 6.41gcm^{-3} ^[44] であるため、線吸収係数 μ は 787cm^{-1} となる。よって、侵入深さ l_{abs} は 9 から $13 \mu\text{m}$ である。

この侵入深さを考えながらシリコナイズ処理前後の表面の X 線回折結果である Fig. 2-7 を考察する。まず、シリコナイズ処理前は Mo のピークのみがみられることから Mo 単体であることが確認できる。次にシリコナイズ処理後の結果を確認すると MoSi₂ のピークがみられるのに対し Mo のピークが見られないことから表面には $9 \mu\text{m}$ 以上の MoSi₂ が生成されていると考えられる。また、MoSi₂ のピーク数が多いが、これは MoSi₂ の結晶構造が複雑であり hP9 と tI6 の 2 種類の結晶構造が存在するためである。

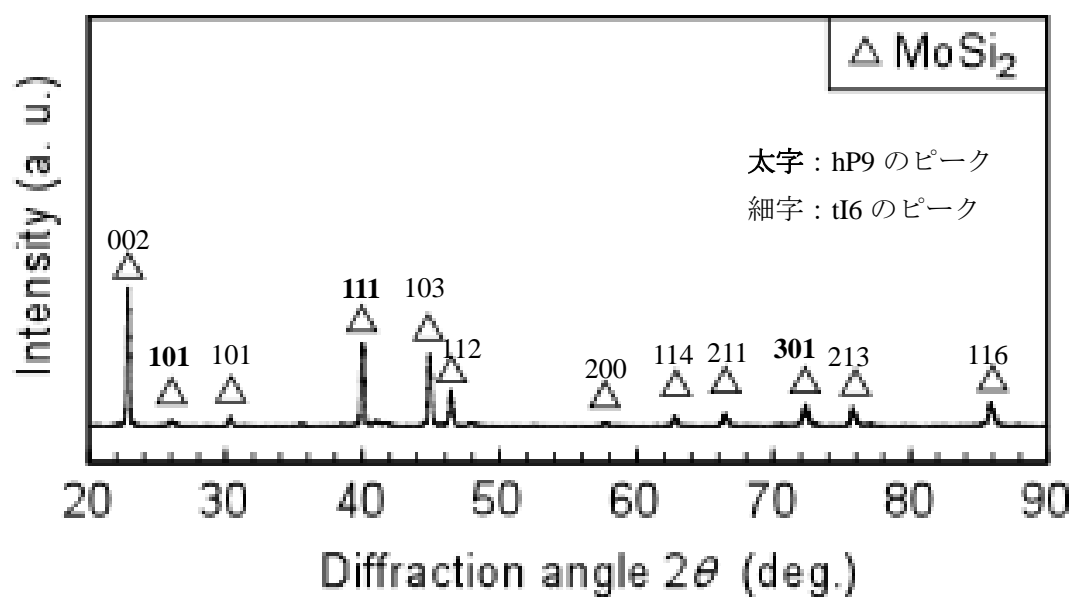


Fig. 2-7 (a) シリコナイズ処理前の Mo 試料と (b) 1173K で 40 時間シリコナイズ処理後の MoSi₂/Mo 試料の X 線回折結果.

40 時間 1173K でシリコナイズ処理した試料の断面光学顕微鏡写真を Fig. 2-8 に示す。試料表面にみられるのが MoSi_2 でその下にあるのが母材の $\text{Mo/Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ である。この試作では試料を小さく切断し過ぎてしまったため縁の部分の表面の荒れた部分しか観察できなかったため MoSi_2 層の厚さがばらついてしまっている。熱膨張差に起因するクラックでみられる等間隔の縦割れはみられなかった。形成した MoSi_2 層の厚さは約 $28\mu\text{m}$ だった。

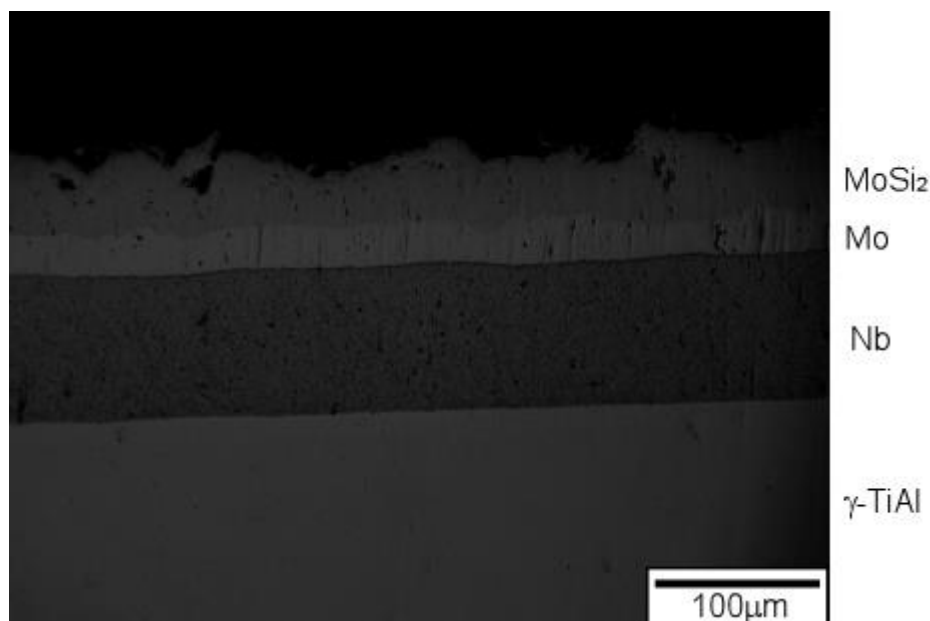


Fig. 2-8 1173K で 40 時間シリコナイズ処理後の $\text{MoSi}_2/\text{Mo/Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ 試料の断面光学顕微鏡写真

2.5. MoSi₂/Mo/Nb/γ-TiAl 試料の予備酸化試験

耐酸化性を評価するため大気中、一定温度で一定時間保持することでどのような変化があるか確認した。具体的には試験温度は 1 章で説明した欧州ではエンジン燃焼温度である 1323K を設定した。酸化時間は 30 時間、昇温/冷却速度は 150K/時間で行った。酸化試験で使用した電気炉の仕様は、製造元：株式会社アサヒ理化製作所、規格：ARF-50K、温度設定範囲：RT～1423K である。酸化試験後の断面写真を Fig. 2-9 に示す。

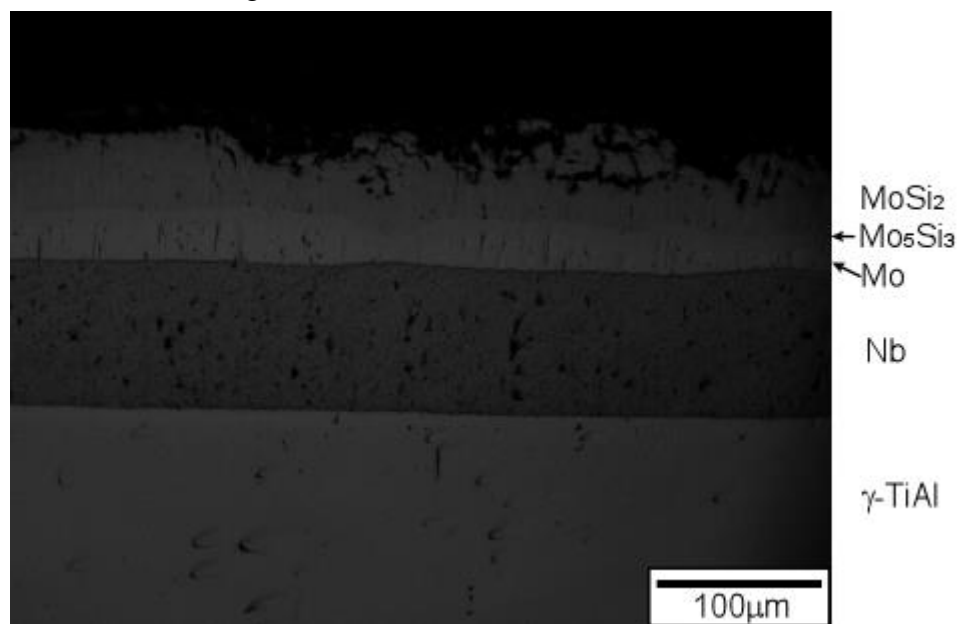


Fig. 2-9 1323K で 30 時間酸化試験後の MoSi₂/Mo/Nb/γ-TiAl 試料の断面光学顕微鏡写真

酸化試験後は MoSi₂ コーティングの厚さは約 23μm に減少していた。よってコーティングの消耗量は 5μm であると考えられる。単純に 3.3 倍すると 100 時間で 16.5μm であり、NbSi₂ の消耗量は 100 時間で 25μm であることから、MoSi₂ は NbSi₂ より耐酸化性が高いと考えられる。

2.6. γ -TiAl 上への $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}$ コーティング作製

2.6.1. 作製方法

MoSi_2 の耐酸化性の酸化時間依存性と高温による MoSi_2/Mo 界面での反応を調査するため、2.4.1 と同様の方法で $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ 試料を作製した。ただし予備試作の結果から Nb 箔は $100\mu\text{m}$ は必要ないと考え、Mo 箔と Nb 箔はともに $50\mu\text{m}$ の厚さのものを使用した。

2.6.2. 作製結果

1373K で 5 分間 SPS 法を用いて焼結した Mo/Nb/ γ -TiAl 傾斜構造体の横断面の光学顕微鏡写真を Fig. 2-10 に示す。Nb 箔は γ -TiAl 面にクラックが発生することなく接合していることがわかる。そして、Mo 箔は Nb 箔に密着していることが確認できた。クラックの発生は無く良好な接合を得ることが出来た。クラックや空孔は、Mo/Nb と Nb/ γ -TiAl の界面で見られなかった。Mo、Nb と γ -TiAl の熱膨張率 (CTEs) はそれぞれ、 $5.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $7.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と $11.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であることが報告されている^{[45][46][47]}。 γ -TiAl と Nb の熱膨張差 $\Delta\alpha_{\gamma\text{-TiAl-Nb}}$ は、 $4.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。接合温度と室温間の温度差 ΔT は、1080K なので ΔT によって増加する $\Delta\alpha_{\gamma\text{-TiAl-Nb}}$ の数値は、 4.3×10^{-3} であった。この数値は、 4.3×10^{-3} 未満の $\Delta\alpha\Delta T$ の中間層が剥離しないで、安定した FGMs 構造の基準と一致している^[31]。さらに、それぞれの Nb と Mo の熱膨張差による $\Delta\alpha_{\text{Nb-Mo}}$ と $\Delta\alpha_{\text{Nb-Mo}}\Delta T$ は $1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と 1.6×10^{-3} だった。 $\Delta\alpha_{\text{Nb-Mo}}\Delta T$ は、 4.3×10^{-3} よりも小さいので中間層が剥離しない安定した FGMs 構造の基準とも一致している。しかしながら、 γ -TiAl と Mo の熱膨張差による $\Delta\alpha_{\gamma\text{-TiAl-Mo}}$ と $\Delta\alpha_{\gamma\text{-TiAl-Mo}}\Delta T$ はそれぞれ、 $5.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と 5.9×10^{-3} となる。 $\Delta\alpha_{\gamma\text{-TiAl-Mo}}\Delta T$ は、 4.3×10^{-3} より大きく $\Delta\alpha\Delta T$ の中間層が剥離しない安定した FGMs 構造の基準を満たしていない。そのため、 γ -TiAl と Mo を直接接合した場合、 γ -TiAl と Mo の界面でクラックが発生することが報告されている^[27]。

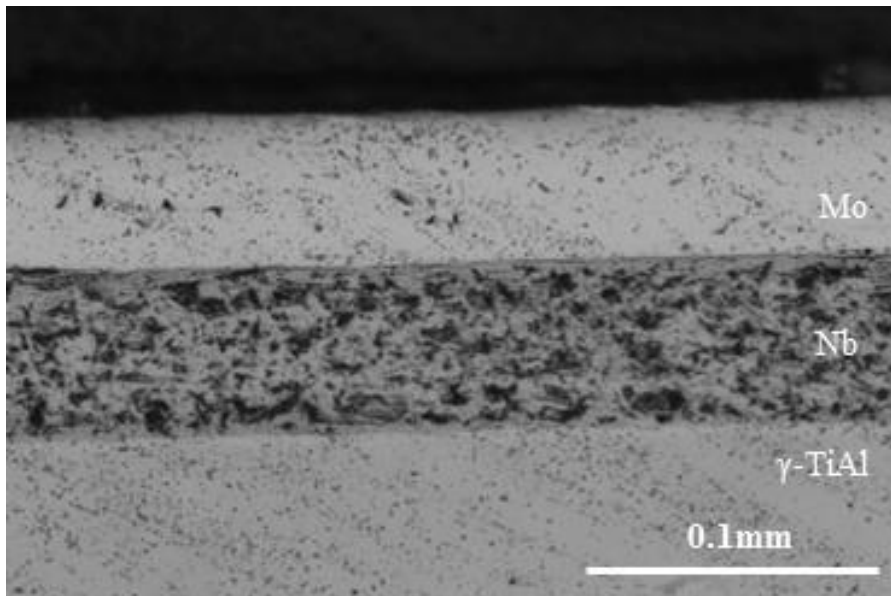


Fig. 2-10 1373K で 5 分間 SPS を使用して接合した Mo/Nb/ γ -TiAl FGM の断面光学顕微鏡写真^[32]

大気中、1173K で 40 時間シリコナイズ処理前後の Mo/Nb/ γ -TiAl の X 線回折結果を Fig. 2-11 に示す。シリコナイズ処理の前の Mo/Nb/ γ -TiAl は Mo のピークが見られる。しかし、下にある Nb と γ -TiAl のピークは見られなかった。シリコナイズ処理後の Mo/Nb/ γ -TiAl は、 MoSi_2 のピークが見られた。Mo のピークが見られないことからコーティングが一様に表面を十分な厚みをカバーしていることがわかる。未知のピークは、熔融塩が残留している可能性が考えられる。

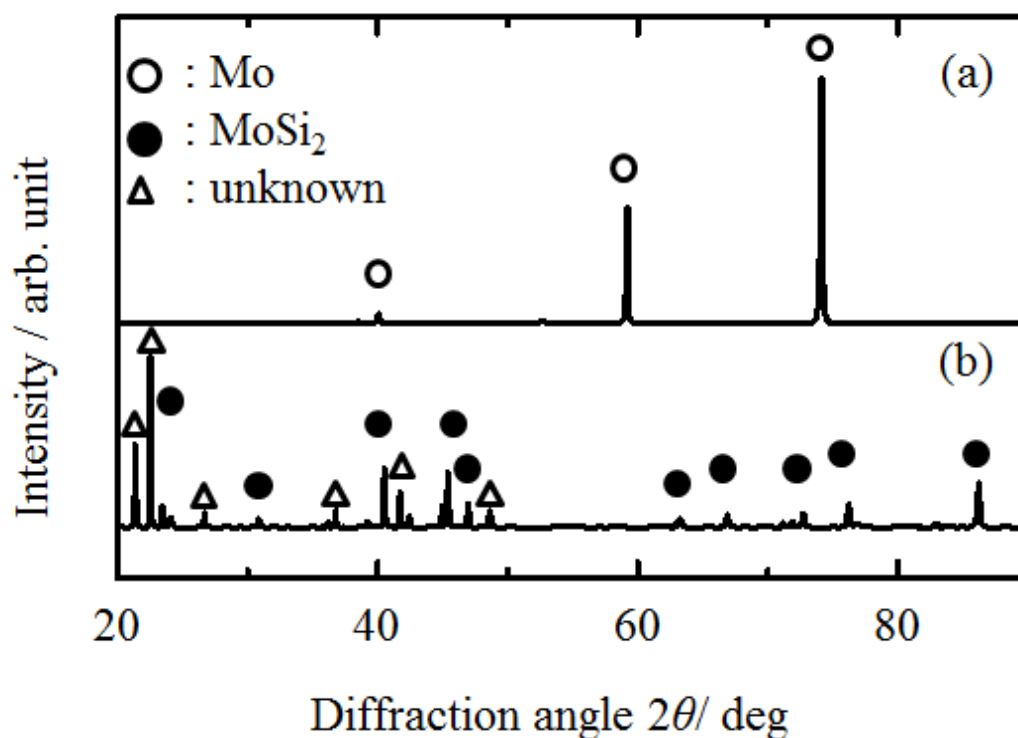


Fig. 2-11 Mo/Nb/ γ -TiAl FGM の(a) シリコナイズ処理前と (b) 1173K で 40 時間シリコナイズ処理した後の X 線回折結果

シリコナイズ処理した $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の横断面の光学顕微鏡写真を Fig. 2-12 に示す。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ 層は、厚くクラックも空孔もみられなかった。中間層は、Nb と $\gamma\text{-TiAl}$ 層の間で観察されなかった。 MoSi_2 層の厚みは、約 $50\mu\text{m}$ だった。 MoSi_2 の熱膨張率は、 $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である^[48]。 MoSi_2 と Mo の熱膨張差による $\Delta\alpha_{\text{MoSi}_2\text{-Mo}}$ は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ だった。シリコナイズ処理している温度と室温間の温度差 ΔT は 880K なので、 $\Delta\alpha_{\text{MoSi}_2\text{-Mo}}\Delta T$ の値は、 2.4×10^{-3} となった。この数値は、 4.3×10^{-3} より小さく $\Delta\alpha\Delta T$ の中間層が剥離しない安定した FGMs 構造の基準と一致した。^[31]

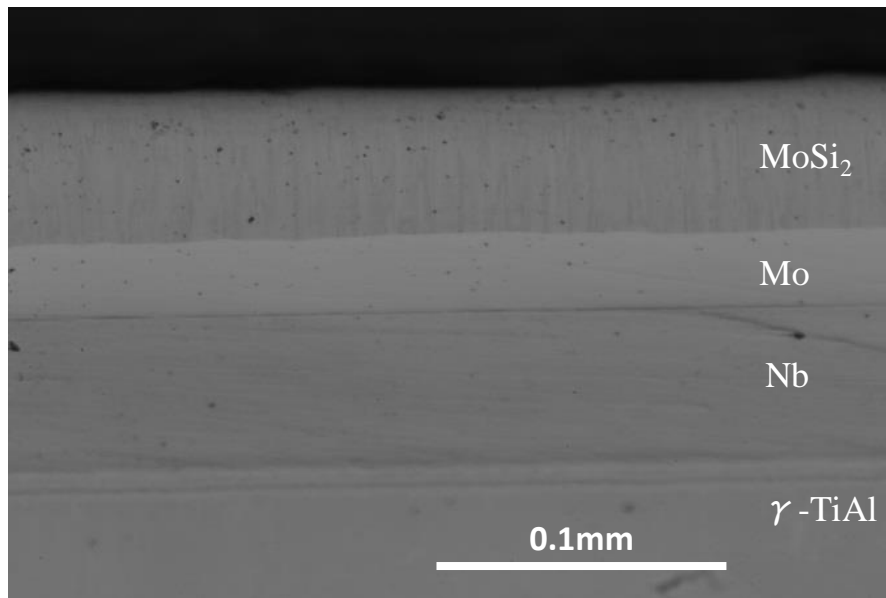


Fig. 2-12 1173 K で 40 時間シリコナイズ処理した $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ FGM の断面光学顕微鏡写真.^[32]

大気中 1173K で 40 時間シリコナイズ処理した $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の横断面の SEM と EDX 顕微鏡写真を Fig. 2-13 に示す。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ 層は緻密でクラックも空孔も含まなかったことを Fig. 2-13 は示している。 MoSi_2 層の下にある Mo、Nb と $\gamma\text{-TiAl}$ と密着している。そして、クラックはみられなかった。これらの結果は、Fig. 2-12 に示される光学顕微鏡写真横断面と一致している。EDX 結果は、表面境界層で Si の高くて均一な濃度を示した。この層は Fig. 2-14 に示される X 線回折結果と Fig. 2-13(e)、(f)の EDX 結果として、 MoSi_2 であると推定される。また、使用した SEM/EDX の仕様は、製造元：日立ハイテク、型式：SEM S-3600N、分解能：低真空 4nm 高真空 3nm、倍率： $\times 5 \sim \times 300,000$ 、試料サイズ：最大 $\phi 250\text{mm} \times 70\text{mm}$ である。

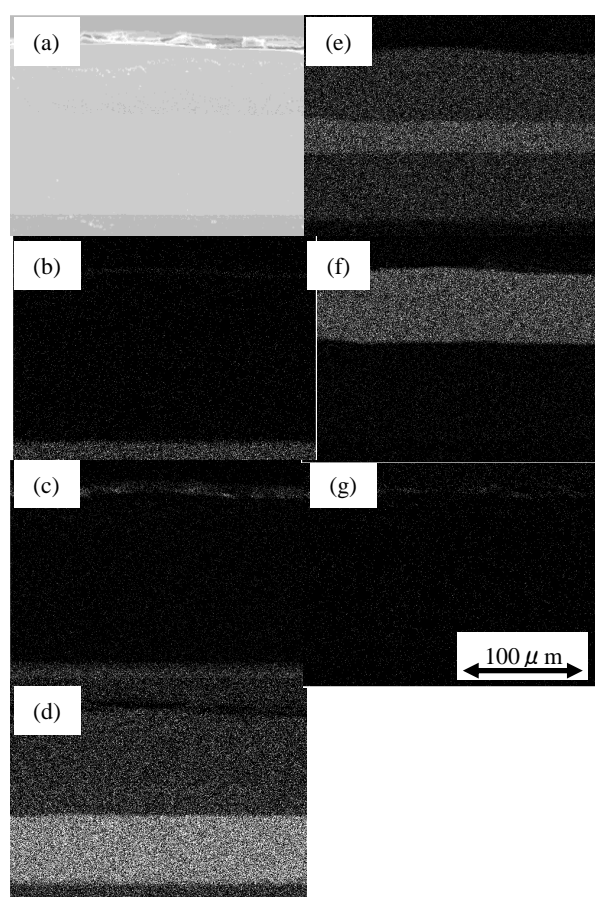


Fig. 2-13 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ FGM の 1173 K で 40 時間シリコナイズ処理後の(a) 断面 SEM 写真, (b)Ti, (c)Al, (d) Nb, (e) Mo, (f) Si と (g) O の EDX 定性分析結果^[32]

2.6.3. 酸化試験方法

200K/h の昇温・冷却速度で、シリコナイズ処理した $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ FGMs の酸化試験は、電気炉で大気中 20h、100h と 200h 1323K で酸化試験を行った。20h 酸化試験を行った試料は表面の X 線回折、100h と 200h 酸化試験を行った試料は耐酸化性の評価に用いた。

酸化試験後、 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ は、光学顕微鏡検査、SEM（日立 S-3500H）と EDX（堀場 7490-H）を用いて観察した。観察を行うためコーティング面に垂直に切断し、断面を研磨した。Si 層の厚さの消耗量に基づいて、 NbSi_2 コーティングと比較して、 MoSi_2 コーティングの耐酸化性を評価した^[49]。

2.6.4. 試験結果

20h、1323K 大気中での $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の酸化試験後の X 線回折結果を Fig. 2-14 に示す。20h、1323K 大気中で酸化試験後、 MoSi_2 のピークが観察された。Mo や Nb のピークが見られないことから MoSi_2 層は $9\mu\text{m}$ 以上であり、1323K で酸素の侵入を妨ぐことによって、Mo、Nb と $\gamma\text{-TiAl}$ 層を保護していることが予想される。

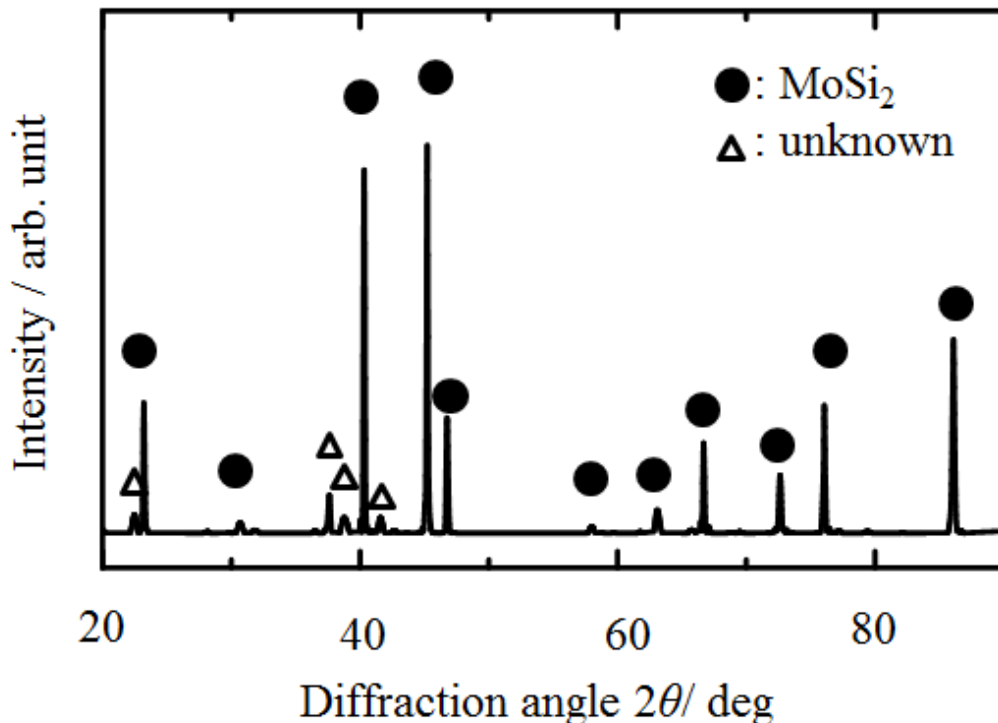


Fig. 2-14 1323 K で 20 時間酸化試験後の $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ FGM. の X 線回折結果

100h の 1323K 大気中の $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ FGM 酸化試験後の横断面の光学顕微鏡写真を Fig. 2-15 に示す。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Mo}/\text{Nb}/\text{interlayer}/\gamma\text{-TiAl}$ は、拡散の結果として観察された。そして、緻密で、クラックも空孔もないことが確認された。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}$ の組合せは、耐酸化性を確保して、 $\gamma\text{-TiAl}$ の酸化を防止した。拡散した Si 層 (Mo_5Si_3) は、 MoSi_2 と Mo 層の間で観察された^{[33][50]}。

この層は、 MoSi_2 と Mo の間で応力緩和に一役担う可能性があると考えられる。

機能的に段階的な構造 ($\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Mo}/\text{Nb}/\text{interlayer}/\gamma\text{-TiAl}$) は、熱による応力を軽減して、耐酸化性を向上させていると考えられる。

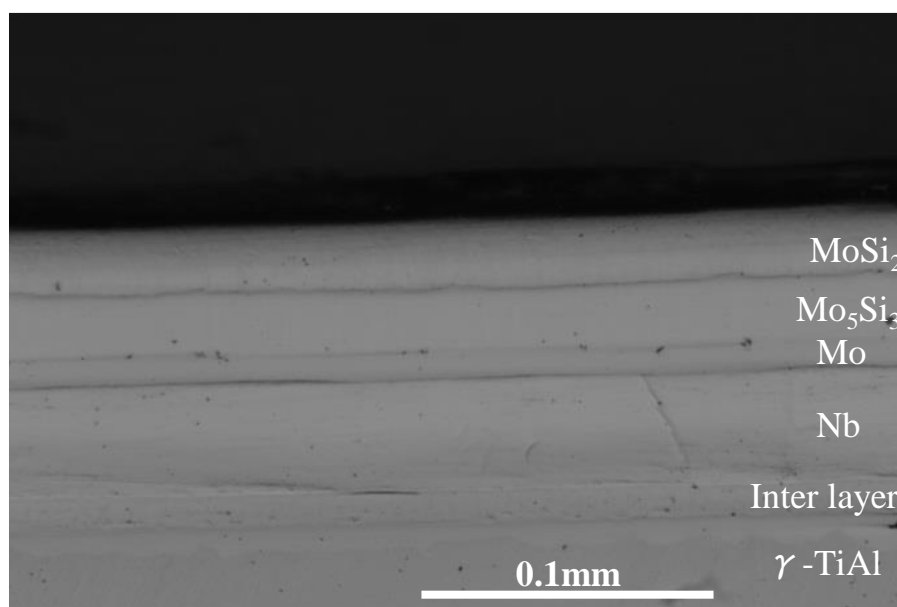


Fig. 2-15 1323 K で 100 時間酸化試験後の $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ FGM の断面光学顕微鏡写真.

100h 1323K 大気中で酸化試験後の $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の横断面の SEM と EDX 顕微鏡写真を Fig. 2-16 に示す。SEM で示すように、酸化試験後の $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ は、緻密で、クラックも空孔もみられなかった。Ti、Al と O からなる層は、 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の表面で観察された。 MoSi_2 の層は、酸化試験後 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の表面で観察されなかった。Si は、Mo 層に拡散したと考えられる。EDX 結果から、Mo と Nb は相互拡散したことが確認できる。機能的に傾斜した構造 ($\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Mo}/\text{Nb}/\text{interlayer}/\gamma\text{-TiAl}$) が各成分の相互拡散の結果として観察された。Fig. 2-15 に示される光学顕微鏡写真とこれらの結果は一致した。

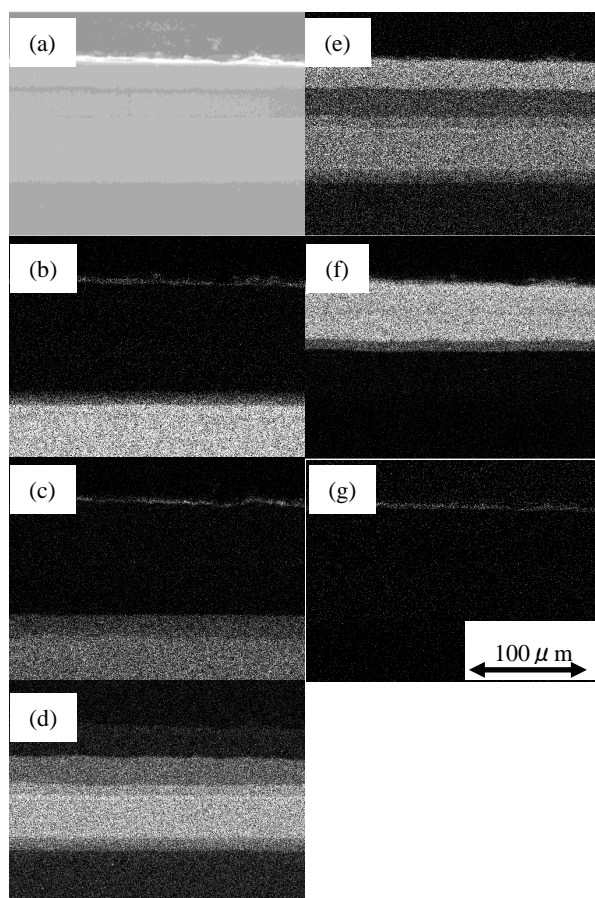


Fig. 2-16 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ FGM の 1323 K で 100 時間酸化試験後の(a) 断面 SEM 写真, (b)Ti, (c)Al, (d) Nb, (e) Mo, (f) Si と (g) O の EDX 定性分析結果^[32]

Fig. 2-17に MoSi_2 コーティングと NbSi_2 コーティングの消費した Si 層の厚さの大気中で 1323K 酸化試験したときの酸化時間依存性を示す。 NbSi_2 のコーティング消費量はこれまでの研究で報告されているデータ^[49]と比較した。

NbSi_2 が酸化するとき、 NbSi_2 の Si 層の減少は Nb_2O_5 と SiO_2 の形成に依存している。また、 MoSi_2 は酸化するとき MoO_3 と SiO_2 が形成し Si 層が減少する^[25]。

$\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の厚さの消耗量は、すべての時間において $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ より少なかった。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ と $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の厚さの消耗量は、それぞれ、大気中 1323K での 200h 酸化したとき $11\mu\text{m}$ と $52\mu\text{m}$ ^[49]だった。

$\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ のための厚さの消耗量は、 $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の 21%に抑えられた。

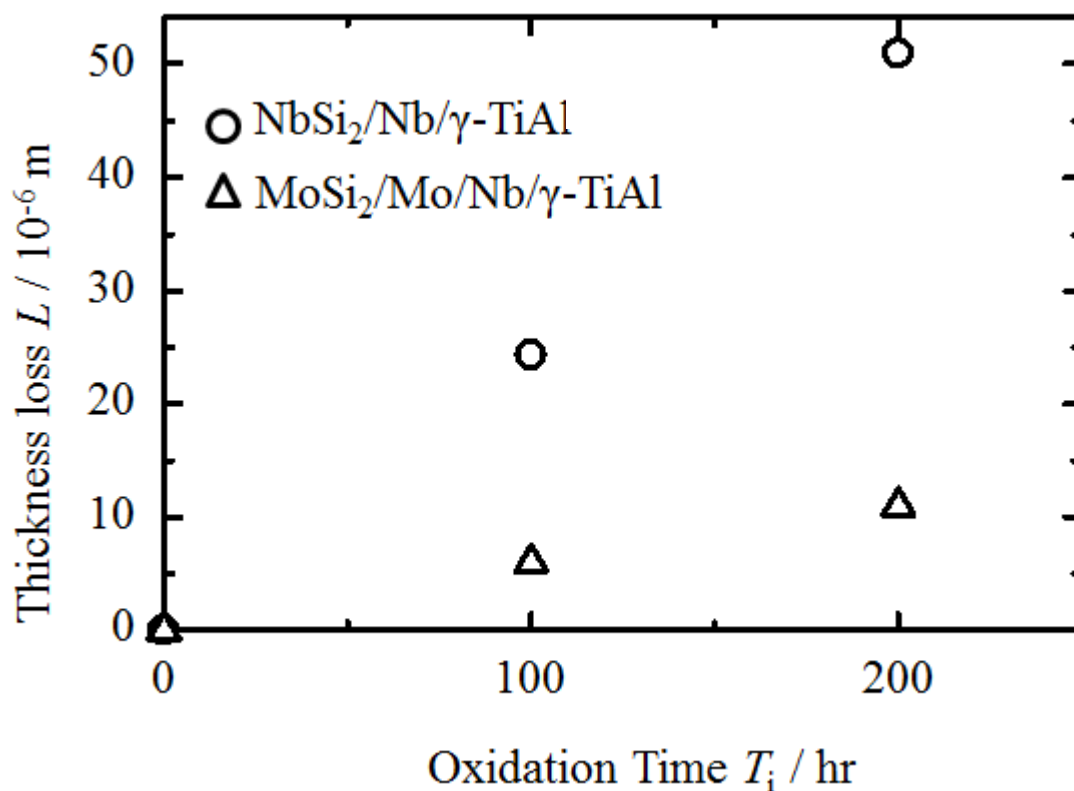


Fig. 2-17 1323K での $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ ^[49] と $\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ ^[32]のコーティング消費量の酸化時間依存性

2.7. 本章のまとめ

本章では、 MoSi_2/Mo の耐酸化性と $\gamma\text{-TiAl}$ 金属間化合物の上での $\text{MoSi}_2/\text{Mo/Nb}$ 傾斜機能コーティングの耐酸化性について述べた。この研究の結果は、以下にまとめる。

1. シリコナイズ処理後、表面には $9\mu\text{m}$ 以上の MoSi_2 が生成された。
2. 表面に MoSi_2 層が生成し、熱膨張差に起因するクラックでみられる等間隔の縦割れもみられなかった。
3. 30 時間の酸化試験後では約 $5\mu\text{m}$ の MoSi_2 が消費された。また、局所的に酸化が進みコーティングが損傷している様子はみられなかった。
4. NbSi_2 より MoSi_2 の方が耐酸化性が高いことがわかった。
5. $\text{Mo/Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ は、SPS を使って、接合し Nb 箔は $\gamma\text{-TiAl}$ 面に密着した。 $\Delta\alpha_{\text{Nb-Mo}}\Delta T$ と $\Delta\alpha_{\gamma\text{-TiAl-Mo}}\Delta T$ 値は、中間層にクラックが生じることなく、安定した FGMs 構造の $\Delta\alpha\Delta T$ 基準と一致していた。
6. 大気中で $40\text{h} \times 1173\text{K}$ で熔融塩処理することによって、 $\text{Mo/Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ はシリコナイズ処理した。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo/Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ 層は、緻密で、クラックも空孔も形成しなかった。中間層は、Nb と $\gamma\text{-TiAl}$ 層の間で観察された。 MoSi_2 層の厚さは、約 $50\mu\text{m}$ だった。
7. $\text{MoSi}_2/\text{Mo/Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の厚さの消耗量は、大気中 1323K 、 200h の酸化試験で $11\mu\text{m}$ だった。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo/Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の厚さの消耗量は、すべての酸化時間条件で $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ より少なかった。 $\text{MoSi}_2/\text{Mo/Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の厚さの消耗量は、 $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma\text{-TiAl}$ の 21% に抑制された。

3章 熱衝撃試験

3.1. 概要

実際にターボチャージャー用として使用する場合には温度変化が発生するため熱衝撃に対する評価が必要になる。しかし MoSi_2/Mo や NbSi_2/Nb の熱衝撃性については明らかになっていない。

一般的に熱伝導率が高いほうが層間の温度差が生じにくいため熱応力の発生が抑えられ耐熱衝撃性は高くなる^[49]。 NbSi_2 と MoSi_2 の熱伝導率はそれぞれ、 $19.1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $51.8\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である^[52]ため MoSi_2 の方が NbSi_2 より熱伝導率が高い。また、 MoSi_2 の方が耐酸化性が高いためコーティングを薄くすることが出来る。これらの理由により MoSi_2 コーティングの方が NbSi_2 コーティングより各層間で温度差が生じにくいため熱膨張差による応力の発生が小さくなることが推測できる。よって、 MoSi_2 は NbSi_2 と比較すると熱衝撃に対しても有利であると考えられる。そこで本研究ではより条件の厳しい NbSi_2/Nb について耐熱衝撃性について調査し、熱衝撃に対する評価を行った。

耐熱・耐酸化コーティングへの熱衝撃は一般にレーザー/バーナーによる加熱と水による冷却によって評価されている^{[53][54][55]}。熱衝撃試験による熱衝撃の評価方法は $\text{PSZ}/\text{IN100}$ や $\text{PSZ}/\text{Inco718}$ などの超合金^{[56][57]}、 PSZ/NiCrAl の遮熱コーティング^[58]など幅広くコーティングの熱衝撃の評価に用いられている。

本章では、熱衝撃試験を行うことにより性能評価し NbSi_2 コーティングは熱衝撃に耐えられる結果が得られたことを報告する。

3.1.1. 熱衝撃試験について

本研究で用いた熱衝撃試験装置概要図を Fig. 3-1 に示す。この装置は酸素-水素バーナーで 1773K まで短期間で熱サイクルを付加出来る。損傷はアコースティックエミッション法 (AE) で熱応力により発生したクラックをモニターすることで評価している。

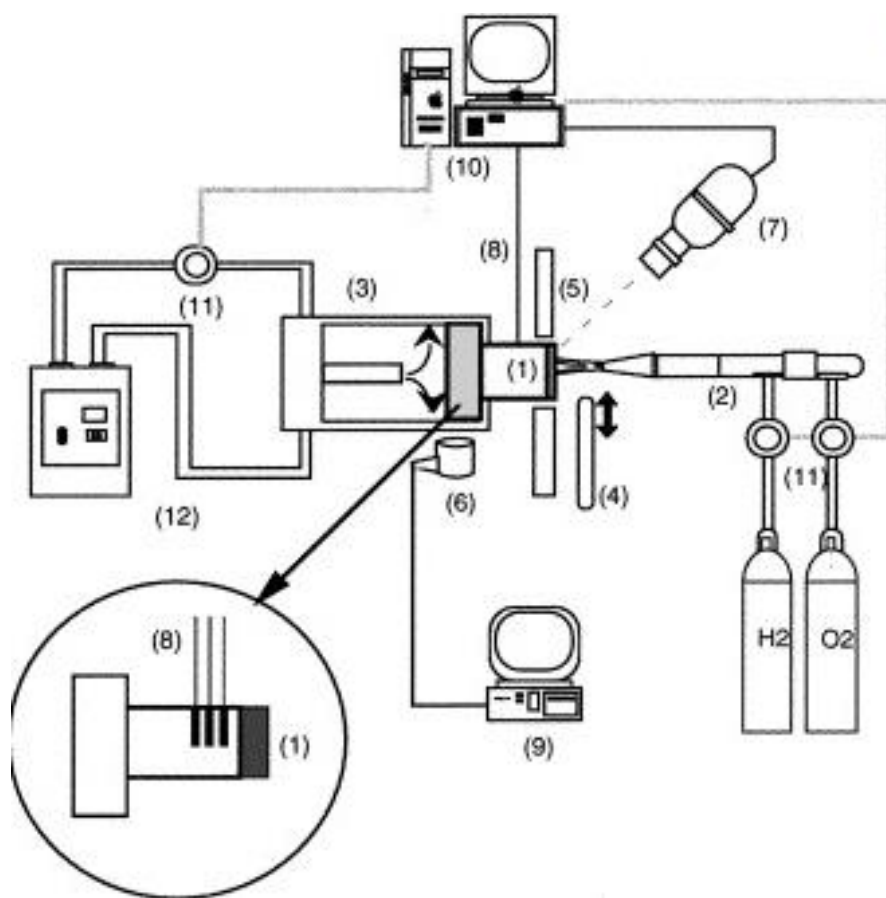


Fig. 3-1 バーナー加熱試験のシステム (1) 試験片, (2) バーナー, (3) 冷却チャンバー, (4) シャッター, (5) 保護プレート, (6) AE センサー, (7) 放射温度計, (8) 熱電対, (9) AE 装置, (10) モニター, (11) 減圧弁, (12) 冷却水

3.2. 熱衝撃試験用試験片の試作

3.2.1. 試験片試作方法

熱衝撃試験用の試験片の模式図を Fig. 3-2 に示す。試験片には、熱電対を挿入するため、3つの穴を開けている (Fig. 3-2 の T_1, T_2, T_3)。すべての試験片は 1500# まで SiC エメリーペーパーで表面を研磨した。その後、アセトン、エタノール、イオン交換水の順に超音波洗浄を各 5 分間行った。

次に放電プラズマ焼結 (SPS) 法で γ -TiAl 上に直径 14mm、厚さ 100 μ m の Nb 箔を接合した。焼結条件は、プレス圧力 50MPa のもとでパルス通電により加熱し、焼結温度 1373K まで温度を上昇させて 5 分間加圧し焼結体を作製した。なお、温度の計測には放射温度計を用いた。

その後、溶融塩法を用いたシリコナイズ処理を行った。溶融塩法の詳細は 2.4.2 に示す。シリコナイズ処理した試験片は室温まで冷却後、超音波洗浄を行った。上部以外の Nb 箔を接合していない γ -TiAl 面は、シリコナイズ処理された γ -TiAl 層がなくなるまで機械加工によって除去した。

それぞれ、NbSi₂ と Nb 層の厚さはそれぞれ、62 μ m と 76 μ m だった。

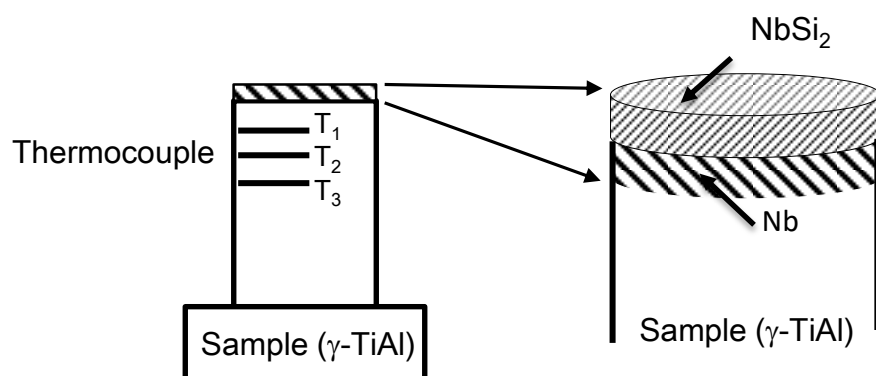


Fig. 3-2 NbSi₂/Nb/ γ -TiAl 試験片の模式図

3.3. 熱衝撃試験

3.3.1. 試験方法

本研究で使用した熱衝撃試験装置の概略図を Fig. 3-3 に示す。JIS H 7851^[59]で記述される温度傾度の下で耐熱性のために試験方法に準拠して、熱衝撃試験を実施した。 γ -TiAl と $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma$ -TiAl サンプルは、熱衝撃試験装置に設置された試験片は水素と酸素の混合ガスの燃焼によって加熱される。また、底面は冷却水によって冷却した。シャッターは、加熱と冷却を繰り返すために使用した。熱流束を決定して、 γ -TiAl と $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma$ -TiAl 試料の上面温度を推定するために、3mm 間隔で間隔をあけられた 3 つの穴に熱電対を挿入した。 γ -TiAl と $\text{NbSi}_2/\text{Nb}/\gamma$ -TiAl サンプルの熱伝導率は、 γ -TiAl の熱伝導率を同等であるとした。予備試験の結果、 γ -TiAl の熱流束と熱伝導率がおおよそ 1MWm^{-2} と $20\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とした。

連続熱衝撃試験は、1 分の加熱と 20 秒の冷却で、10 サイクル行った。

テストの後、サンプル面は、光学顕微鏡検査によって調べた。また、サンプルは表面と直角をなすように切断し、横断面は研磨後 SEM（日立 S-3500H）と EDX（堀場 7490-H）によってクラック形態の観察を行った。

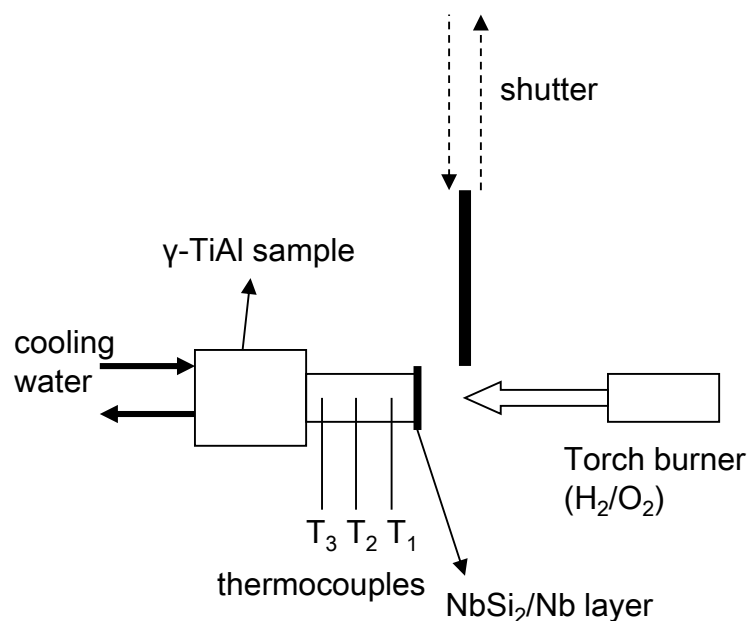


Fig. 3-3 バーナー加熱試験装置

3.3.2. 試験結果

それぞれ、Fig. 3-4 と Fig. 3-5 は γ -TiAl と NbSi₂/Nb/ γ -TiAl の試験中の、動作温度の依存性を表す。点線は NbSi₂ 表面の推定温度であり、実線は上面に最も近い熱電対 (T_1) の温度を示す。例えば 5 サイクル目までの最高到達温度は γ -TiAl、NbSi₂/Nb/ γ -TiAl 試料ともに 1570K だった。そして、それぞれの冷却時の最低温度は 640K と 660K だった。20 秒間の冷却後の最高温度と最低温度の差は γ -TiAl、NbSi₂/Nb/ γ -TiAl とともに約 900K だった。熱衝撃を確認するために十分な最高到達温度及び温度差を得ることができ、10 サイクル目までで温度履歴が安定した。熱衝撃による亀裂の進展は疲労の蓄積によって発生するが AE シグナルが検出されなかったことから疲労の蓄積は見られなかった。

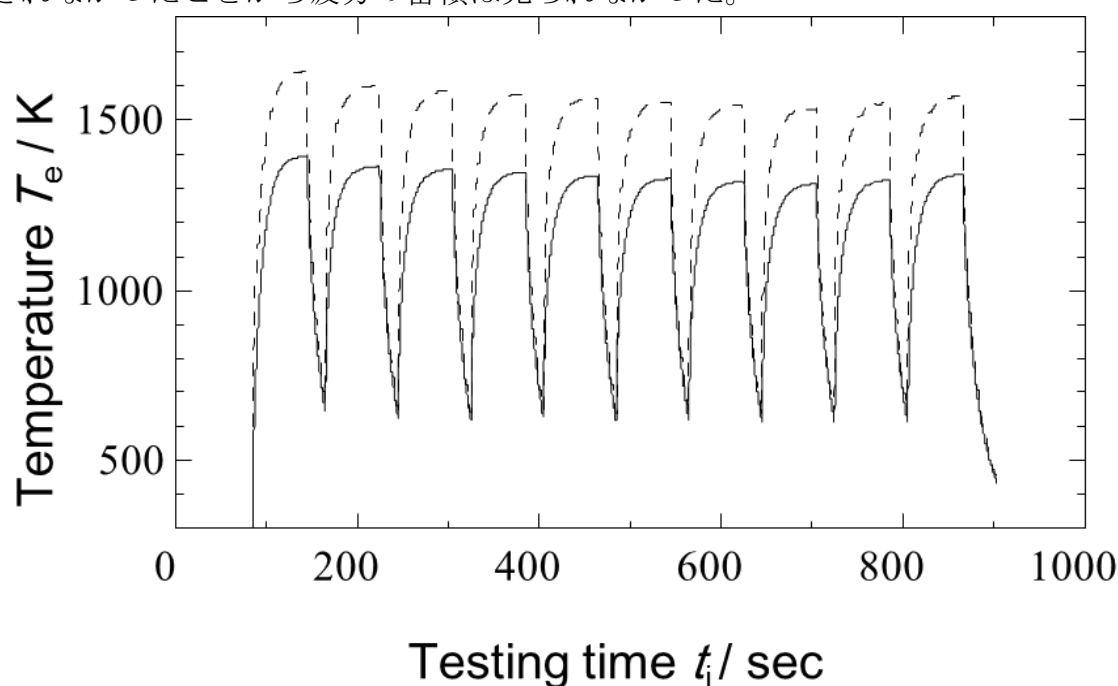


Fig. 3-4 γ -TiAl の試験中の温度変化

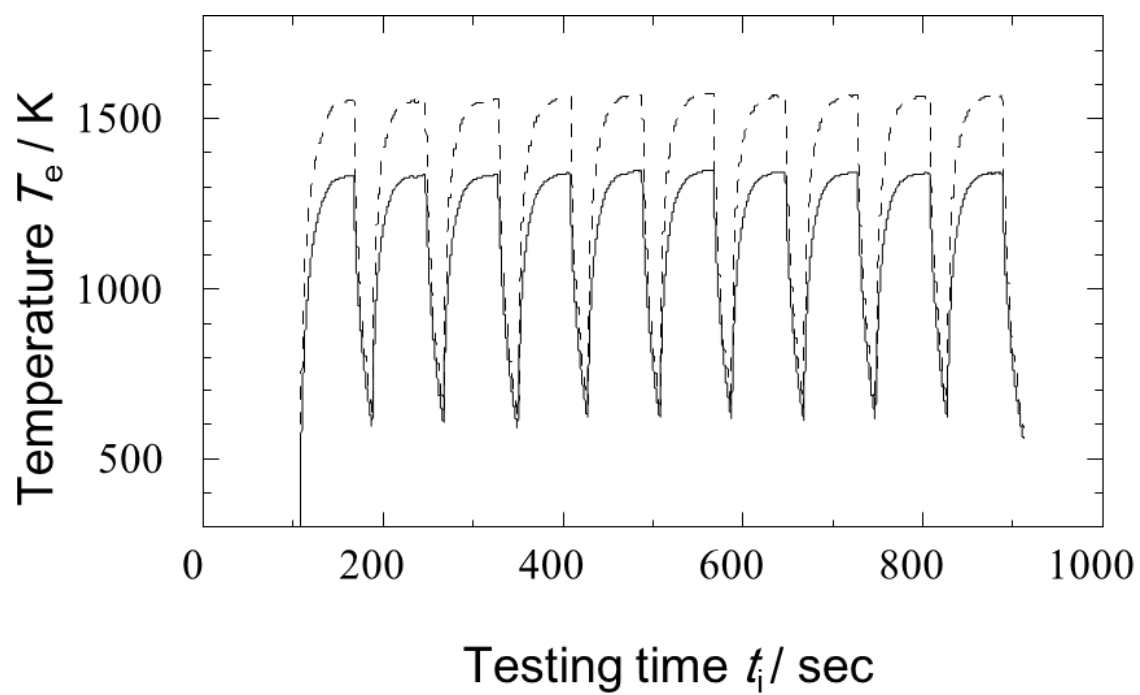


Fig. 3-5 NbSi₂/Nb/ γ -TiAl の試験中の温度変化

熱衝撃試験後の γ -TiAl と NbSi₂/Nb/ γ -TiAl の表面の写真を Fig. 3-6 に示す。どちらの試験片も、表面の割れの発生がなく、表面に凝固した形跡が見られないことから溶解もしていないことが確認できた。

γ -TiAl は、表面には荒れが見られ、不連続な酸化物の発生が見られた。酸化試験後の γ -TiAl の表面は TiO₂ と Al₂O₃ からなる酸化物層が生成することが報告されている^[27]ので、酸化物層は TiO₂ と Al₂O₃^{[27][60][61]}の混合物であると考えられる。

一方 NbSi₂/Nb/ γ -TiAl は、不連続な酸化物皮膜はなく滑らかな表面が観察された。

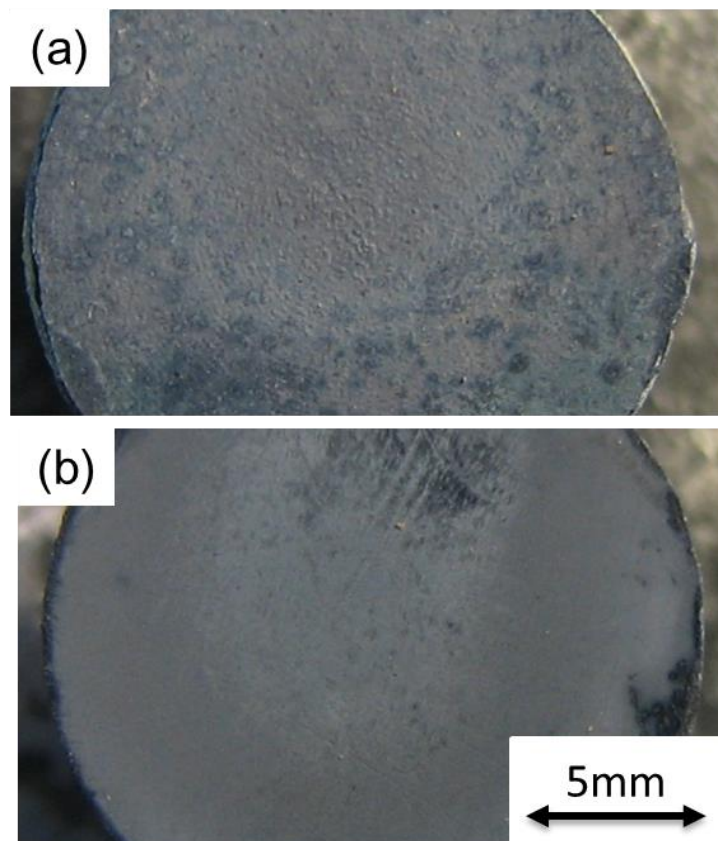


Fig. 3-6 (a) γ -TiAl と (b) NbSi₂/Nb/ γ -TiAl のバーナー加熱試験後の表面写真.

熱衝撃試験の後 NbSi₂/Nb/ γ -TiAl の断面 SEM 観察結果を Fig. 3-7 示す。熱衝撃に起因する層間剥離や亀裂は見られなかった。それぞれ、NbSi₂ と Nb 層の厚さはそれぞれ、約 60 μ m と 80 μ m だった。

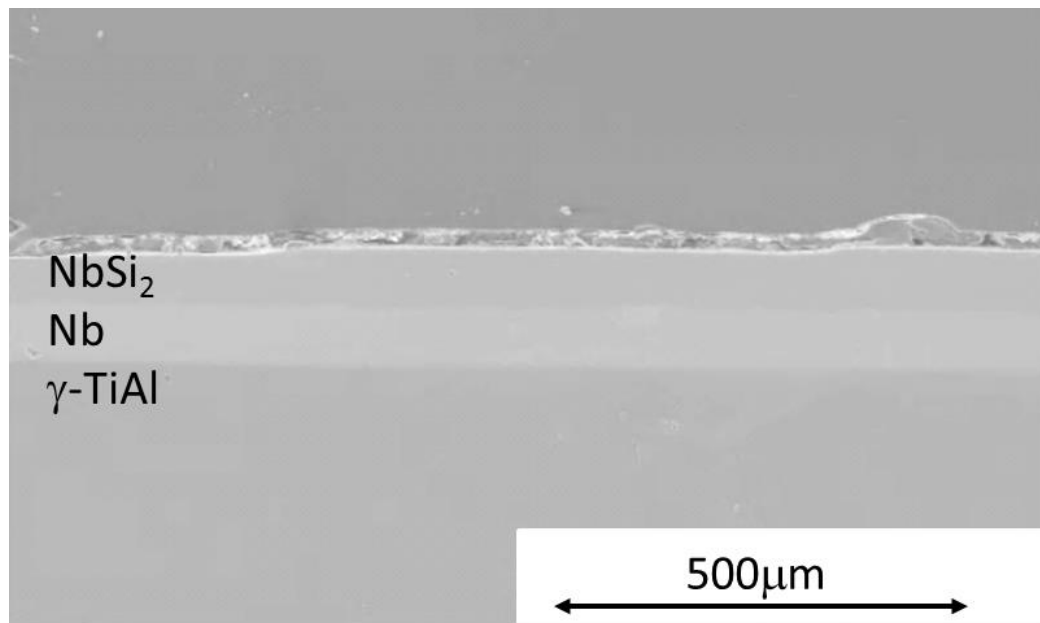


Fig. 3-7 NbSi₂/Nb/ γ -TiAl のバーナー加熱試験後の断面 SEM 写真

熱衝撃試験後の γ -TiAl 断面の SEM/EDX 観察結果を Fig. 3-8 に示す。熱衝撃に起因する縦割れや亀裂は見られなかった。しかし、 γ -TiAl の表面で酸化物層が見られた。EDX 分析結果、介在物が TiO_2 と Al_2O_3 ^[27] の混合物であることがわかった。酸化物層は 2 層見られ、上面の酸化物層は不連続であり厚さは約 $10\mu\text{m}$ だった。その下に連続な酸化皮膜があり厚さは約 $4\mu\text{m}$ だった。Fig. 3-6(a)の中で見られる表面の凹凸は、Fig. 3-8 の中で不連続な酸化物層と一致していた。

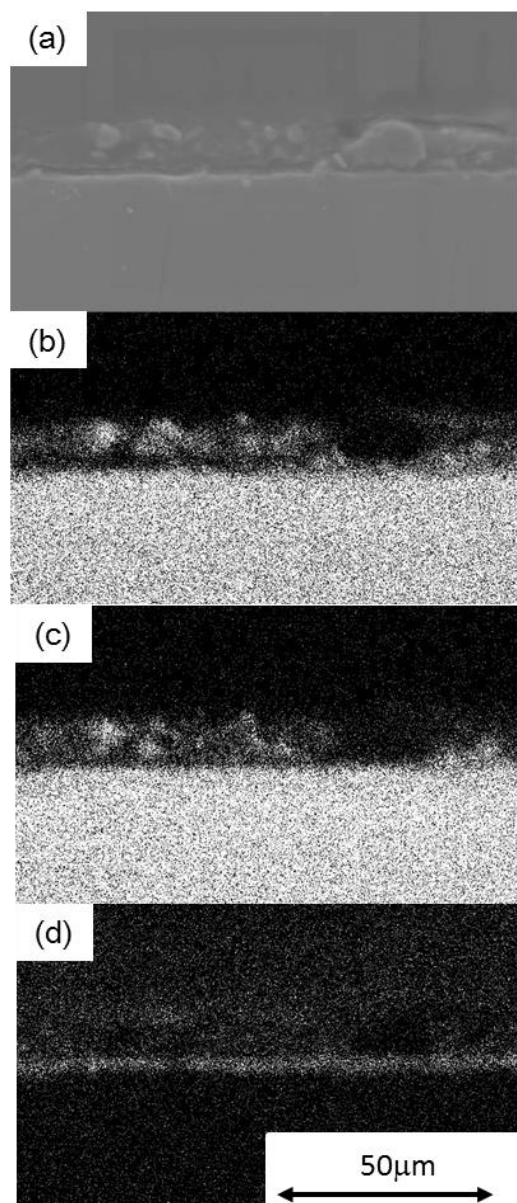


Fig. 3-8 γ -TiAl のバーナー加熱試験後の(a) 断面 SEM 写真と(b) Ti, (c) Al, 及び (d) O の EDX 定性分析結果

熱衝撃試験後の NbSi₂/Nb/ γ -TiAl の NbSi₂ 表面の SEM/EDX 観察結果を Fig. 3-9 に示す。酸化物層は、NbSi₂ 表面で見られなかった。NbSi₂/Nb/ γ -TiAl は、熱衝撃試験によって層間剥離などの損傷を受けることはなかった。

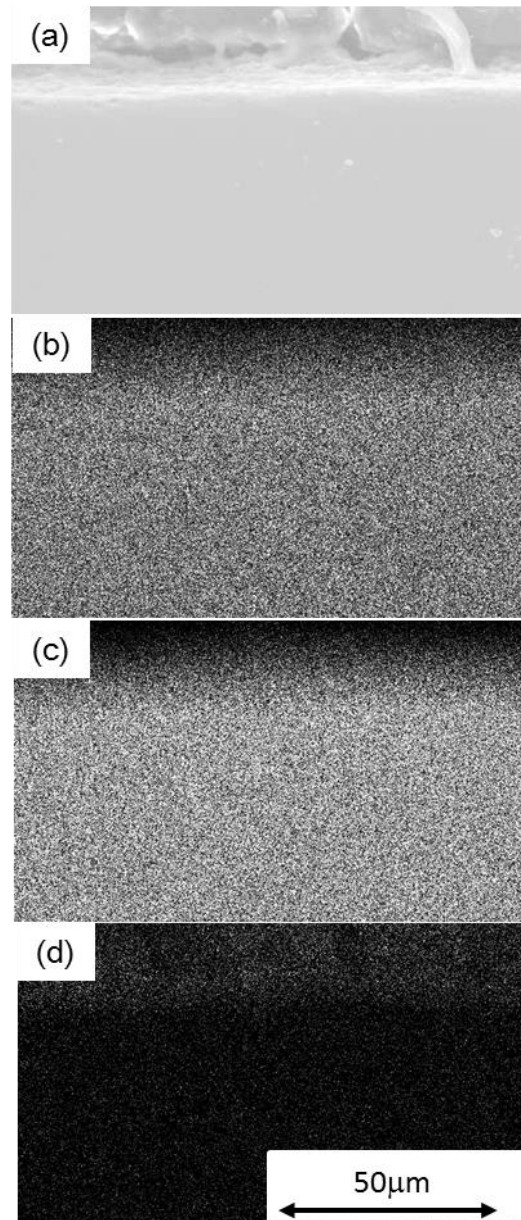


Fig. 3-9 NbSi₂/Nb/ γ -TiAl のバーナー加熱試験後の (a) 断面 SEM 写真と (b) Nb, (c) Si, 及び (d) O. の EDX 定性分析結果

3.4. MoSi₂ の耐熱衝撃性

NbSi₂/Nb の結果と比較することで MoSi₂ の耐熱衝撃性について推測を行った。熱伝導率が高いほうが層間の温度差が生じにくいため熱応力の発生が抑えられ耐熱衝撃性は高くなる^[49]。NbSi₂ と MoSi₂ の熱伝導率はそれぞれ、 $19.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $51.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ である^[52]ため MoSi₂ の方が NbSi₂ より熱伝導率が高い。また、MoSi₂ の方が耐酸化性が高いためコーティングを薄くすることが出来る。これらの理由により MoSi₂ コーティングの方が NbSi₂ コーティングより各層間での温度差が生じにくいため熱膨張差による応力の発生が小さくなることが推測できる。よって、MoSi₂ は NbSi₂ と比較すると熱衝撃に対しても有利であると考えられる。

3.5. 本章のまとめ

本章では、NbSi₂/Nb/γ-TiAl およびγ-TiAl の熱衝撃試験を行った。

熱衝撃試験ではγ-TiAl と NbSi₂/Nb/γ-TiAl 試験片について酸素-水素バーナーを用いて 1 分間の加熱と 20 秒間の冷却の温度変化を与え熱衝撃に対する挙動を観察した。一回の試験は 10 サイクルで行った。この試験結果は、以下の通りである。

1) 5 サイクル目までのγ-TiAl と NbSi₂/Nb/γ-TiAl 試料の最高温度は共に 1570K だった。また、それぞれ最低温度はそれぞれ 640K と 660K だった。よって、γ-TiAl と NbSi₂/Nb/γ-TiAl の加熱後の最高温度と 20 秒間の冷却後の温度差は、約 900K だった。

2) γ-TiAl は、凹凸のある表面と不連続な酸化物層がみられた。酸化物層は、TiO₂ と Al₂O₃ の混合物だった。酸化物層は、10μm の不連続な酸化物層と約 4μm の連続な酸化層の 2 層からなっていた。

3) NbSi₂/Nb/γ-TiAl は、酸化物層は見られず表面は滑らかだった。コーティングの酸化は、NbSi₂ 表面で観察されなかった。NbSi₂/Nb/γ-TiAl は、熱衝撃試験によって損傷することはなかった。

以上のことから、NbSi₂/Nb/γ-TiAl は熱流速 1MW/m² 相当の熱衝撃の繰り返しの耐えられることが明らかになった。

また、より熱伝導率の高い MoSi₂ コーティングの方が NbSi₂ コーティングより各層間での温度差が生じにくいため熱膨張差による応力の発生が小さくなることが推測できる。よって、MoSi₂ は更に大きい熱衝撃に耐えられると考えられる。

4章 NbSi₂とMoSi₂の酸化加速試験と寿命評価

4.1. 概要

本章では、NbSi₂とMoSi₂コーティングの厚さと寿命の関係を導き出した。また、本研究で作製したNbSi₂コーティングの酸化挙動がバルク材と同じであるか他の文献と比較した。さらにペスト酸化の可能性についても調査した結果を報告する。

4.2. NbSi₂/NbとMoSi₂/Moの酸化試験

4.2.1. 酸化のメカニズムの解析

Fig. 4-1 に酸化前後のNbSi₂/Nb/ γ -TiAl 試料断面の模式図を示す。酸化試験前は γ -TiAl 表面にNb層、さらにその上にシリコナイズ処理によって生成したNbSi₂があり、NbSi₂/Nb構造のコーティングになっている。

Fig. 4-1 によるとNbSi₂/Nb耐酸化コーティングには2つのlifetimeがあると考えられる。一つ目のlifetimeはNbSi₂層の寿命である。表面から酸素が拡散することによってNb₂O₅やSiO₂が生成しNbSi₂層は徐々に減少する。

Fig. 1-13、Fig. 1-14 からわかるように酸化物層は緻密でないため酸化物層には耐酸化性はないと考えられる。そのためNbSi₂層が消失すれば耐酸化性は失われコーティングは寿命となる。

二つ目のlifetimeはNb層の寿命である。高温にさらされるとNbSi₂層からSiが拡散すると同時にNb/ γ -TiAl 界面では相互拡散が起こる。このためNb層は酸化時間にともない減少する。Nb層が消失すると γ -TiAl 基板にSiが触れることになり脆化する危険性がある。よってNb層が消失した場合もコーティングは寿命であると考えられる。

同様にMoSi₂/Mo/Nb構造のコーティングはMoSi₂、Mo、Nbの3つのlifetimeが考えられる。

よってコーティングの寿命は、シリサイド(NbSi₂,MoSi₂)層、Mo層、Nb層のいずれかが消失するまでの時間として決定される。しかしながら、Mo、Nb層については容易に厚みを調整できることから本研究ではシリサイド層の寿命に注目して実験を実施した。

本章では、NbSi₂とMoSi₂コーティングの寿命予測をするとともに寿命評価の結果を利用し、バルク材と同様の酸化であること、ペスト酸化を引き起こさないという結果が得られたことを報告する。

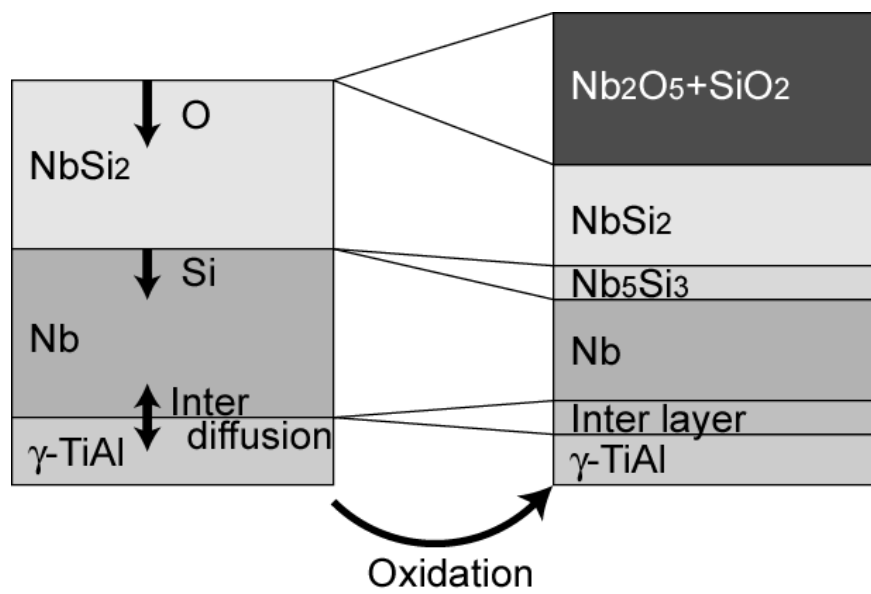


Fig. 4-1 NbSi₂/Nb/γ-TiAl の酸化メカニズム

4.2.2. 寿命の評価

1.6.1 および 2.6.4 の結果から NbSi₂ と MoSi₂ の酸化は全面酸化である。また、これまでの報告では 1.4.5 の 3 種類のモデルうち (1.2) と (1.4) についての報告がある^{[24][27][45]}。しかし、本研究では酸化試験を行うと表面に酸化スケールが生成され酸素の進入を阻害することから、酸化量が徐々に抑制されることから式(1.2)を用いて評価を行った。

酸化が式 (1.2) のモデルで示されるように拡散によると仮定し、 $t=0$ のとき $x=0$ であることから $x_0=0$ となるため式(1.2)は式(2.1)となる。

$$x^2 = k_p t \cdots (2.1)$$

温度による影響がアレニウスの式に従うと仮定すると、 $k_p = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ となり、式(2.1)は式(2.2)となる。

$$x^2 = A t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdots (2.2)$$

x は拡散長(m)、 A は拡散条件に従う定数、 t は時間(s)、 E は活性化エネルギー(J/mol)、 R は気体定数、 T は温度(K)である。

この方程式を変形すると

$$t = \exp\left(\frac{E}{RT} + \log_e \frac{x^2}{A}\right) \cdots (2.2)$$

となる。

ここで、コーティング表面の酸素の拡散をさらに詳しく考える。拡散方程式は、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

である。 D は拡散係数で、

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

となる。

もしも初期に溶質を全く含まない試料の表面濃度が、 $t>0$ で終始ある溶質濃度 $c=c''$ に保たれる場合は、溶質が試料中に入り込む場合は、

$$c(x,t) = c'' \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \cdots (2.3)$$

となる^[63]。ここで、 erf は誤差関数である。式(2.3)を本研究に当てはめると酸

化スケールの主成分である SiO_2 の元素比から酸素濃度 $c=0.67c''$ とすると、

$$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)=0.33 \text{ となり}$$

$$x^2 = 0.52Dt \cdots (2.4)$$

となる。式(2.4)は

$$x^2 = 0.52D_0 t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdots (2.5)$$

となり、式(2.5)から式(2.1)の $A=0.52D_0$ となる。ここで D_0 は前指数因子（頻度因子） (m^2/s) である。さらに式(2.5)をアレニウスの式の変形すると、

$$\ln\left(\frac{x^2}{t}\right) = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} + \ln(0.52D_0) \cdots (2.5)$$

となり、アレニウスプロットをとると傾き $-E/R$ 、切片 $\ln(0.52D_0)$ の直線になる。

活性化エネルギー E と前指数因子（頻度因子） D_0 がわかっている場合、最初のコーティングの厚さが決まれば任意の温度 T での寿命 t が明らかになる。本研究では NbSi_2 コーティングは以前の測定結果が $64\mu\text{m}$ であることから^[28] $60\mu\text{m}$ 、 MoSi_2 コーティングは2.4.5の結果が $53\mu\text{m}$ であったことから $50\mu\text{m}$ を初期厚さとして寿命評価を行った。

NbSi_2 層への酸素の拡散するときの活性化エネルギー E と前指数因子（頻度因子） D_0 は、異なる条件での酸化試験を行い、そのときの消費したコーティングの厚さと時間、温度を式(2.5)に代入することによって求めることができる。このとき異なる温度での試験が必要になるため、本研究では 1323K から 1523K の異なる温度での実験を行った。

4.3. 実験方法

4.3.1. NbSi₂/Nb の酸化試験方法

Nb をφ20×2mm の大きさに切断し、表面を SiC エメリーペーパーで#1500 まで研磨した。その後エタノール、イオン交換水を用いて超音波洗浄を行った。次に試料をシリコナイズ処理し表面に NbSi₂ コーティングを作製した。

酸化試験は 1323K、1373K、1423K 及び 1523K で 10 時間から 400 時間大気中で行った。

4.3.2. MoSi₂/Mo の酸化試験方法

Mo を 20×20×2mm の大きさに切断し、表面を SiC エメリーペーパーで#1500 まで研磨した。その後エタノール、イオン交換水を用いて超音波洗浄を行った。次に試料をシリコナイズ処理し表面に NbSi₂ コーティングを作製した。

酸化試験は 1323K、1373K 及び 1423K で 10 時間から 400 時間大気中で行った。

4.4. 実験結果と考察

4.4.1. 断面観察

シリコナイズ処理された Nb 試料は、NbSi₂/Nb になっていることが確認されている^[27]。Fig. 4-2 に断面光学顕微鏡写真を示す。(a)は 1173K で 40 時間シリコナイズ処理された NbSi₂/Nb 試料の酸化試験前であり、(b)は大気中 1323K で 200 時間酸化試験を行った試料の断面である。NbSi₂層の酸化は局所的な酸化ではないことが確認できる。コーティング表面の凹凸は最大のものでコーティング厚さの 29%であった。NbSi₂/Nb 試料の表面構造は同様であることが確認できる。NbSi₂/Nb 試料は全面に NbSi₂ コーティングが生成させることができた。

シリコナイズ処理後の Nb 試料の表面(Fig. 4-2(a))の上には NbSi₂ が生成していることが確認できた。NbSi₂ と Nb の界面にクラックなどは見られなかった。酸化テスト後(Fig. 4-2(b))、NbSi₂ 層の上で Nb₂O₅ と SiO₂ の多孔性酸化物層ができることが確認できた。さらに NbSi₂ と Nb の界面に Nb₅Si₃ の中間層が生成して酸化物層/NbSi₂/Nb₅Si₃/Nb 構造になっていた。

Mo 試料についてもシリコナイズ処理後は Fig. 2-8 に示すように全面酸化の MoSi₂/Mo 構造になり、酸化試験後は Fig. 2-15 に示すように MoSi₂/Mo₅Si₃/Mo 構造になり、局所的な酸化ではない。

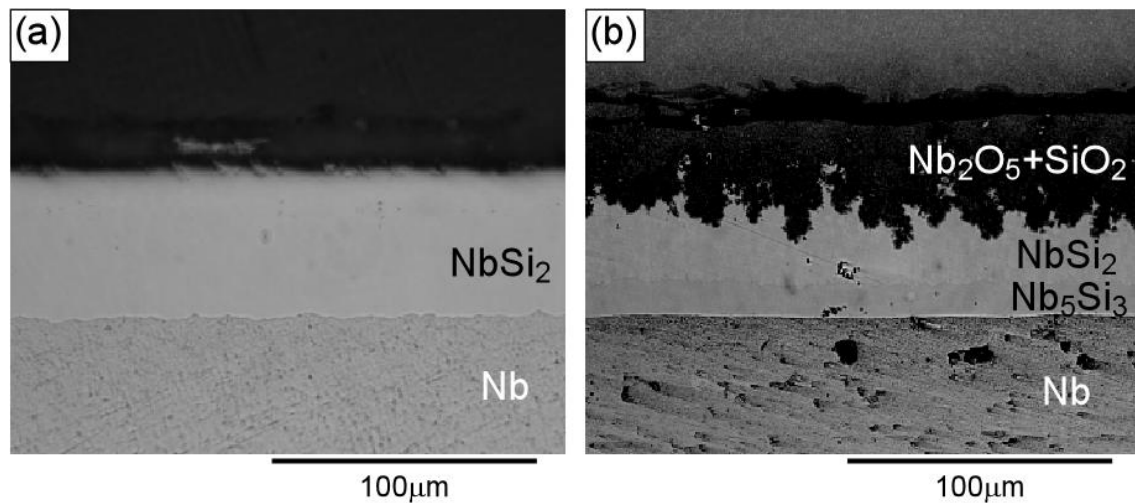


Fig. 4-2 (a) 1173 K で 40 時間シリコナイズ処理した NbSi₂/Nb, (b) 大気中 1323K で 200 時間酸化試験した NbSi₂/Nb の断面光学顕微鏡写真

4.4.2. NbSi₂ コーティングの寿命推定

Fig. 4-3 に消費した NbSi₂ 層の厚さの大気中での酸化時間依存性を示す。消費した厚さは、酸化試験前後の NbSi₂ 層の平均厚さの差から算出した。縦軸が消費した NbSi₂ 厚さ x の二乗、横軸の酸化時間 t を示している。

消費した厚さは酸化時間の平方根を使って近似できた。このことはこの酸化が全面酸化であり式(2.1)に合うものであると考えられる。平均的な活性化エネルギーは 270kJ/mol であり平均的な前指数因子(頻度因子)は $1.6 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ であった。NbSi₂ と結晶構造の近い MoSi₂ の活性化エネルギーが 196kJ/mol という報告^[64] より大きい結果が得られた。この文献値は MoSi₂ 中の Ge の拡散の数値であり、本研究の拡散物質が酸素なので、通常は本研究の方が小さい値になると思われるので何か原因があると考えられる。

Fig. 1-13 の酸化試験後の断面写真を確認すると一番表面に SiO₂ 層があるが、この層はクラックが発生し酸素を遮断することはできないと考えられる。その下にある SiO₂ と Nb₂O₅ の混合層は一様に生成している。そのためこの層が酸素を遮断していると考えられる。混合層によって酸化が抑制されるため、活性化エネルギーが増加していると考えられる。

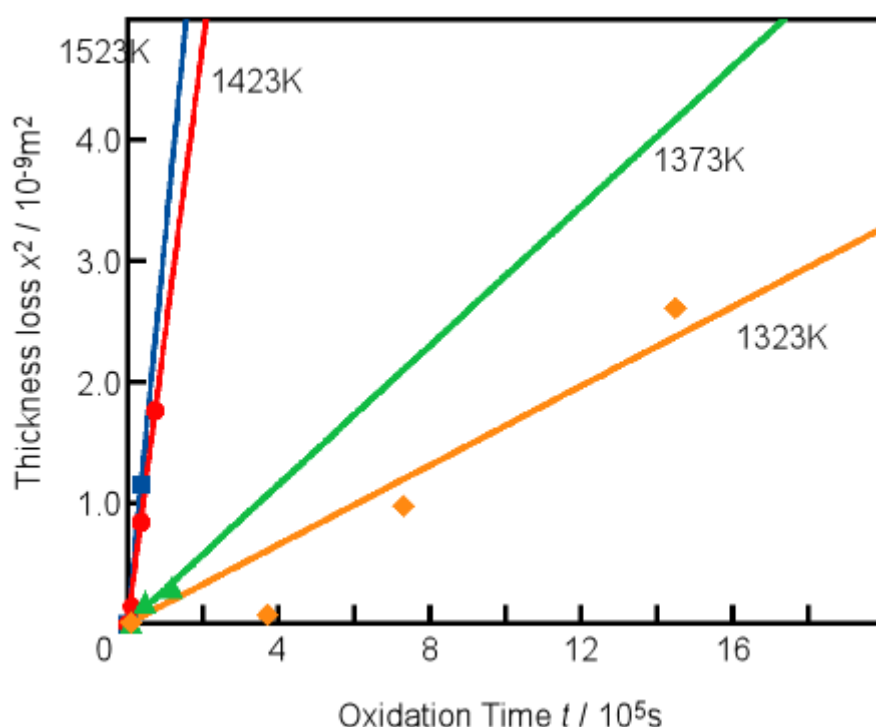


Fig. 4-3 NbSi₂ 層減少量の酸化時間依存性

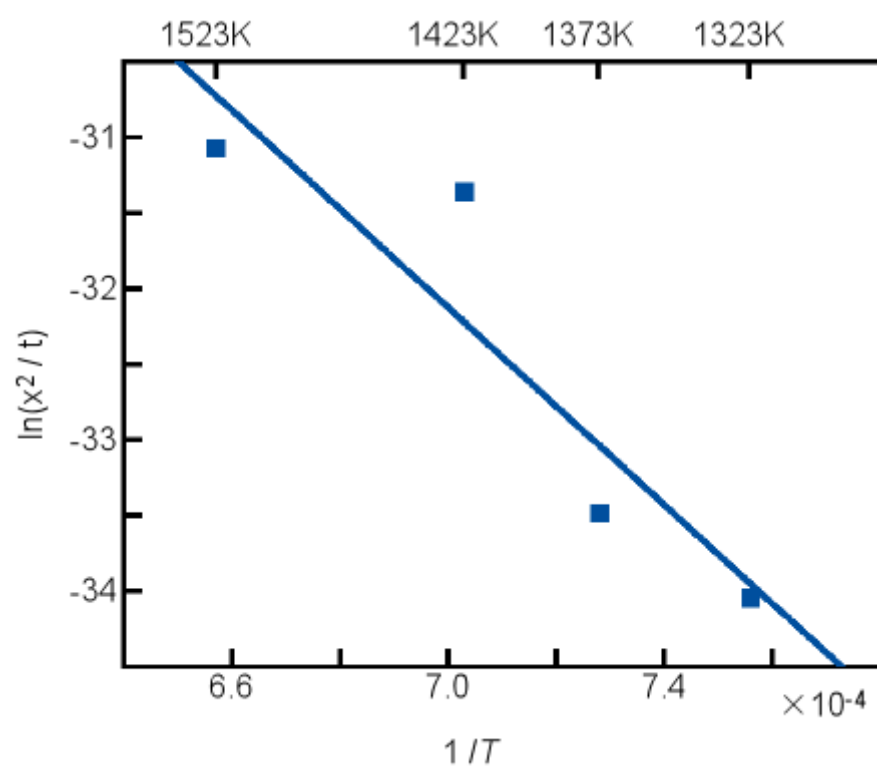


Fig. 4-4 NbSi₂ のアレニウスプロット

活性化エネルギーと振動数因子から式(2.2)に基づき推測した任意の温度での NbSi₂ 層の寿命を Fig. 4-5 に示す。

Fig. 4-5 の結果は初期厚さが 60μm であるという仮定のもとで算出している。NbSi₂ 層の寿命は 1 章で述べたエンジン効率向上に必要なエンジン出口温度である 1323K (1050℃) で 550 時間であると考えられる。

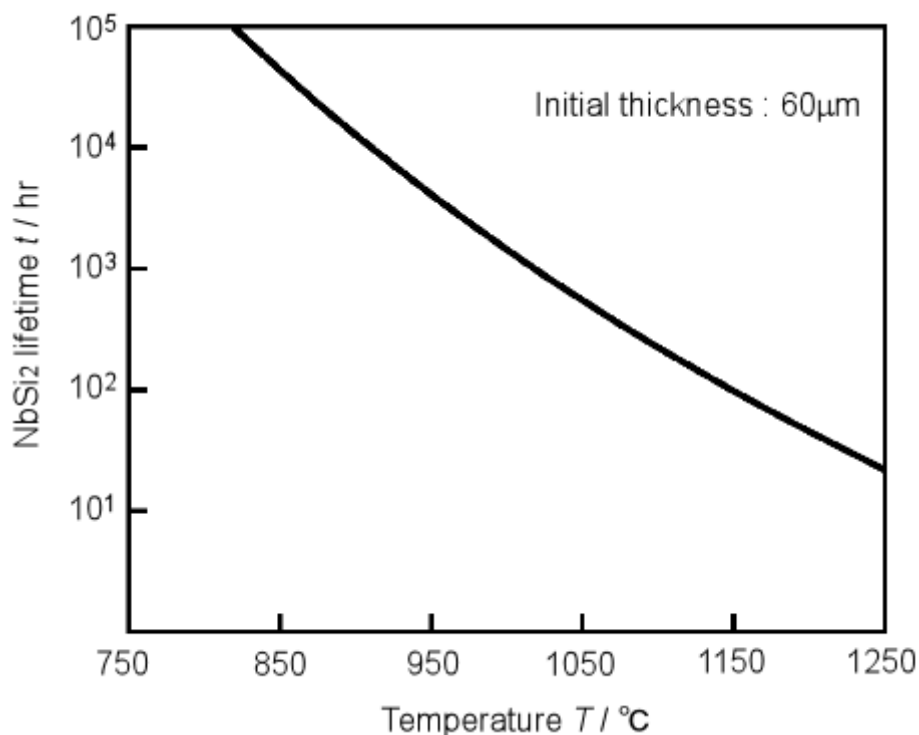


Fig. 4-5 初期厚さ 60μm の NbSi₂ コーティングの寿命曲線

例えば、現在γ-TiAl の耐酸化温度限界である 1173K (900℃) とした場合 13,000hr の寿命を有することがわかる。乗用車エンジンでは定格使用上限温度で運用することは少なく、エンジン出口温度はこれより低くなることが想定される。

4.4.3. MoSi₂ コーティングの寿命推定

Fig. 4-6 に消費した MoSi₂ 層の厚さの大気中での酸化時間依存性を示す。消費した厚さは、酸化試験前後の MoSi₂ 層の平均厚さの差から算出した。NbSi₂ の評価時と同様、縦軸が消費した MoSi₂ 厚さ x の二乗、横軸の酸化時間 t を示している。

消費した厚さは酸化時間の平方根を使って近似できた。このことはこの酸化が全面酸化であり式(2.1)に合うものであると考えられる。平均的な活性化エネルギーは 510kJ/mol であり、平均的な前指数因子（頻度因子）は $1.8 \times 10^5 \text{m}^2/\text{s}$ であった。他の文献で報告されている 196kJ/mol^[64] より大きい値になった。

活性化エネルギーが大きくなった要因としては NbSi₂ のときと同様、生成した酸化物層が酸素の侵入を阻害し、酸化が抑制されたためであると考えられる。

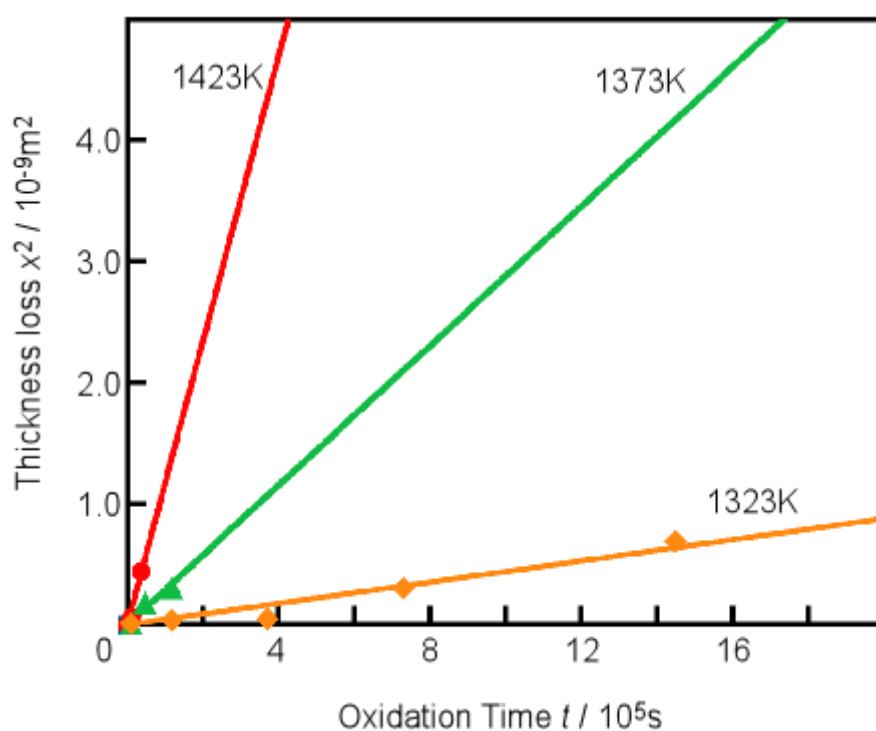


Fig. 4-6 MoSi₂ 層減少量の酸化時間依存性

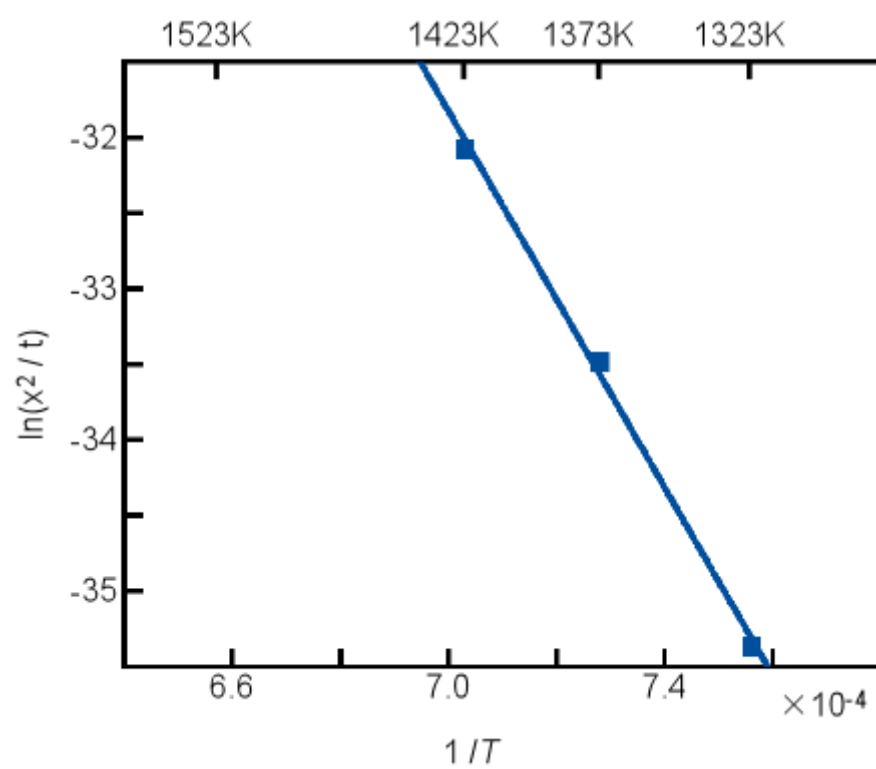


Fig. 4-7 MoSi₂ のアレニウスプロット

式(2.2)に基づいた MoSi_2 層の寿命を Fig. 4-8 に示す。

Fig. 4-8 の結果は初期厚さが $50\mu\text{m}$ であるという仮定のもとで算出している。 MoSi_2 層の寿命は1章で述べたエンジン効率向上に必要なエンジン出口温度である 1323K (1050°C) で $1,460$ 時間であると考えられる。

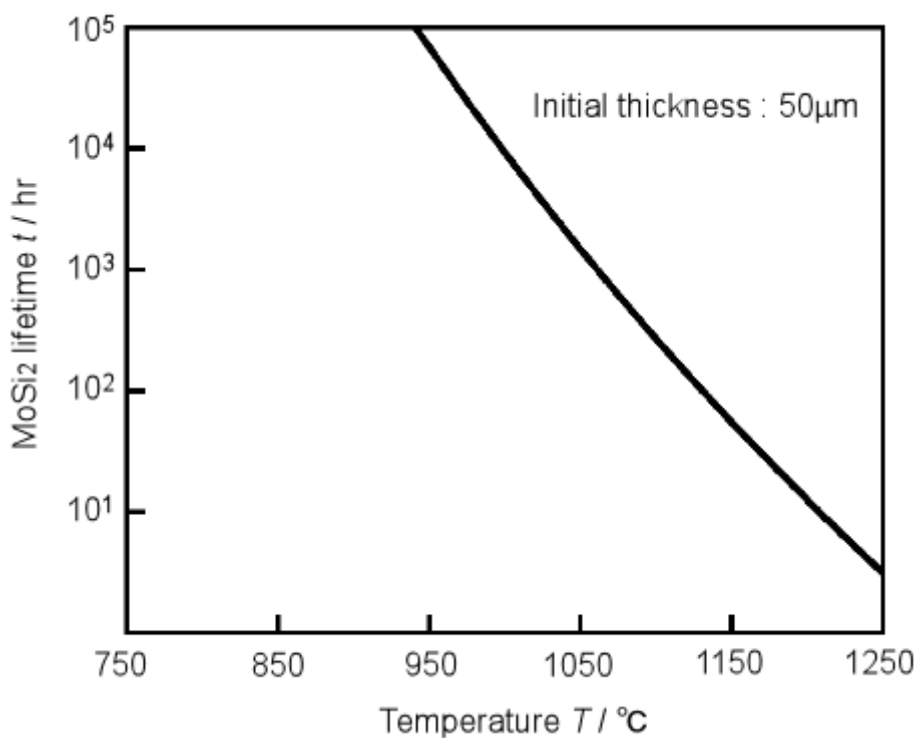


Fig. 4-8 初期厚さ $50\mu\text{m}$ の MoSi_2 コーティングの寿命曲線

例えば、現在 $\gamma\text{-TiAl}$ の耐酸化温度限界である 1173K (900°C) とした場合 $580,000\text{hr}$ の寿命を有することがわかる。乗用車エンジンでは定格使用上限温度で運用することは少なく、エンジン出口温度はこれより低くなることが想定される。

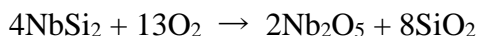
4.5. バルク材との比較とペスト酸化

薄膜の場合、バルク材とは異なった酸化反応が発生することがあり本研究で作製している NbSi₂ コーティングについてもバルク材と同様に考えてよいか判断する必要がある。また緻密で無い NbSi₂ はペスト酸化と呼ばれる結晶粒界などの間隙から酸素が侵入することにより発生すると推定される急激な酸化が 1023K 付近で発生することがあり^[45]、本研究で作製している NbSi₂ が緻密なものであるか判断する必要がある。

そこで他の文献と比較することにした。

バルク材の耐酸化性評価は厚さの減少量で評価できないため、質量増加で評価されている。そこで本研究結果とバルク材の文献のデータを比較するためには、厚みの減少量を質量増加に変換する必要がある。

NbSi₂ の酸化は



である。

NbSi₂ の比重は 5.66、分子量は 149.09 なので単位体積あたりの分子数は 228.5×10^{20} 個/m³ となる。

単位体積あたりの原子数は Nb が 228.5×10^{20} 個/m³、Si が 457.1×10^{20} 個/m³ となる。ここから生成される Nb₂O₅ と Si₂ は 114.3×10^{20} 個/m³、 457.1×10^{20} 個/m³ となり、結合する酸素原子の数は 1486×10^{20} 個/m³ となる。

よって単位体積あたりの結合する酸素の質量は 4.0g/m³ となる。

この数値を使って 1023K のときの予測した厚さの減少量を重量変化に換算した点をプロットしたグラフを Fig. 4-9 に示す。

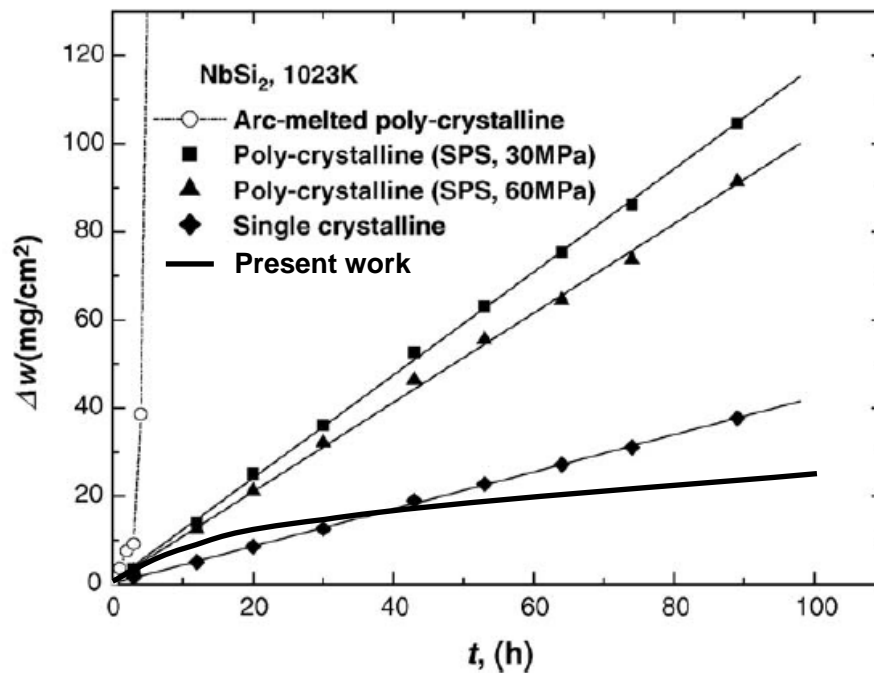


Fig. 4-9 大気中 1023K での NbSi₂ の質量変化の酸化時間依存性.^[45]

1023K での質量増加量の酸化時間依存性を示す。Arc-melted の多結晶は緻密ではないためペスト酸化が発生していることがわかる。Poly-crystalline の SPS 30MPa と 60MPa であれば 60MPa のほうが緻密であるため、ペスト酸化が発生しにくい。

溶融塩法で作製した NbSi₂ コーティングは緻密な単結晶と同程度の結果となった。この結果から溶融塩法は SPS で作製した多結晶 NbSi₂ より緻密な NbSi₂ 層を作製できると考えられる。また、ペスト酸化を起こさない多結晶体より酸化量が少ないことから緻密な NbSi₂ 層であり、Fig. 4-2 の(a)の写真から緻密な組織であることから判断するとペスト酸化も発生しないと推定される。

4.6. 本章のまとめ

本章では適切なコーティングの厚さを検討するため NbSi₂/Nb 試料と MoSi₂/Mo 試料を用いて高温でのコーティングの消費量を調査した。また、本研究で作製した NbSi₂ コーティングの酸化挙動がバルク材と同じであるか他の文献と比較した。さらにペスト酸化の可能性についても調査した。

この章での結果を以下にまとめる。

1. NbSi₂ は全面酸化であり、局所的な酸化ではなかった。また、NbSi₂ と MoSi₂ の酸化は、拡散に依存している。

2. NbSi₂ と MoSi₂ の厚みの減少は、拡散則に従う放物線状の曲線で近似できた。これにより拡散により厚さの減少量を推定することは、可能だった。

3. エンジン効率向上に必要な燃焼温度である 1323K としたとき、現状得られる NbSi₂ 層の厚みが約 60μm であることから、寿命は 550 時間となる。また、MoSi₂ 層の厚みが約 50μm であることから、寿命は 1,460 時間となった。

6. バルク材の NbSi₂ と酸化による重量変化を調査すると、熔融塩法で作製した NbSi₂ コーティングは単結晶と多結晶の中間の耐酸化性であることがわかった。また SPS で作製した NbSi₂ よりも緻密であり、ペスト酸化をしない緻密さであると考えられる。

5章 結論

本研究では γ -TiAl 金属間化合物の NbSi₂ コーティングの寿命評価を行った。また、MoSi₂ コーティングについて試作を行った。得られた結果は以下の通りである。

1 章ではこれまでの研究結果をまとめた。

2 章では層間剥離を生じない関係を用いて Mo/ γ -TiAl の中間層として用いることができる高融点金属は Nb のみであることを明らかにした。 $\Delta\alpha_{\text{Nb-Mo}}\Delta T$ と $\Delta\alpha_{\gamma\text{-TiAl-Mo}}\Delta T$ 値は、中間層にクラックが発生することなく、安定した FGMs 構造の $\Delta\alpha\Delta T$ 基準と一致していた。MoSi₂/Mo/Nb/ γ -TiAl 層は、緻密で、クラックも空孔も形成しなかった。中間層は、Nb と γ -TiAl 層の間に観察された。大気中 1050°C、200h の酸化試験で MoSi₂/Mo/Nb/ γ -TiAl の厚さの消耗量は、11 μm だった。すべての酸化時間条件において MoSi₂/Mo/Nb/ γ -TiAl の厚さの消耗量は、NbSi₂/Nb/ γ -TiAl より少なかった。MoSi₂/Mo/Nb/ γ -TiAl の厚さの消耗量は、NbSi₂/Nb/ γ -TiAl の約 20% だった。

3 章では熱衝撃に対するコーティングの挙動を確認するため熱衝撃試験を実施した。 γ -TiAl と NbSi₂/Nb/ γ -TiAl 試料表面の最大温度は共に 1570K で、最低温度は 640K と 660K だった。 γ -TiAl 試料は、凸凹を有する表面と不連続な酸化層がみられ、酸化層は、TiO₂ と Al₂O₃ の混合層であった。一方、NbSi₂/Nb/ γ -TiAl は、不連続酸化層は見られず滑らかな表面だった。酸化は、NbSi₂ 面で観察されなかった。NbSi₂/Nb/ γ -TiAl は、熱衝撃試験によって損傷を受けることはなかった。NbSi₂ より熱伝導率の高い MoSi₂ は熱応力が小さくなるため MoSi₂ も同等以上の耐熱衝撃性があると考えられる。

4 章では酸化試験と寿命評価を行った。NbSi₂ と MoSi₂ は全面酸化であり、局所的な酸化ではなかった。また、NbSi₂ と MoSi₂ の酸化は、拡散に依存していた。NbSi₂/Nb 界面で Si の拡散が確認でき、Nb/ γ -TiAl 界面で相互拡散が確認できた。Nb 層の減少は、拡散に依存していた。NbSi₂ コーティングの厚さは 60 μm 程度で飽和し、それ以上増加することはなかった。NbSi₂ と MoSi₂ の厚みの減少は、拡散則に従う放物線状の曲線で近似できた。これにより拡散により厚さの減少量を推定することは、可能だった。NbSi₂ 層の厚さが 60 μm であれば、1323K で約 550 時間程度の耐酸化性を維持できると考えられる。MoSi₂ 層の厚さが 50 μm であれば、1323K で約 1,460 時間程度の耐酸化性を維持できると考えられる。

参考文献

- [1] 大島正之 島根大学大学院総合理工学研究科 修士論文 (2009)
- [2] 三浦憲司, 福富洋志, 小野寺秀博, 合金状態図 オーム社(2007) 183
- [3] 山口正治, 乾晴行, 伊藤和博, 金属間化合物入門 内田老鶴圃(2004) 83-85
- [4] 鉄井利光 京都大学大学院工学研究科博士論文 (2001)
- [5] Kestler H, Clemens H. In: Leyens C, Peters M, editors. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications. Weinheim: Wiley-VCH(2003) 351-92.
- [6] T Tetsui, S Ono, Intermetallics, **7** (1999) 689-697
- [7] M Yoshihara, Y-W Kim, Intermetallics, **13** (2005) 952-958
- [8] 西野和彰, 川浦宏之, 田中浩司, 堀江俊男, 斉藤卓, 内田博, 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.35 No.3 (2009) 27-34
- [9] C. Leyens, R. Braun, M. Fröhlich, and P. Eh. Hovsepian, JOM, (2006) 17-21
- [10] Saleh B. Abu Sulik Masayuki Ohshima, Toshimitsu Tetsui, Kazuhiro Hasezaki, Vacuum, **82** (2008) 1325-1331
- [11] F Appel, M Oehring. " γ -titanium aluminide alloys: alloy design and properties." In: C Leyens, M Peters, editors. Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley-VCH(2003) 89-133.
- [12] F Appel, R Wagner. "Microstructure and deformation of two-phase γ -titanium aluminides. "Materials Science and engineering R22(1998), 187-268.
- [13] M Matsuo. "Development in processing technology of gamma titanium aluminides for potential application to airframe structures, "ISIJ International **31** (1991) 1212-1222.
- [14] YW Kim. "Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminides." JOM Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society (1989) 24-30.
- [15] Roberge PR. Handbook of Corrosion Engineering. New York: McGraw-Hill; (2000) 221-245.
- [16] M. Schmitz-Niederau and M. Schutze Oxidation of Metals, **52**(1999)225-240
- [17] 鶴見浩一, 日野春樹, 藤岡順三, 西山幸夫: 学振耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, **29** (1988) 77
- [18] 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵: 日本金属学会講演概要(1987) 313
- [19] 吉原美知子, 鈴木徹也, 田中良平, TiAl の低酸素分圧下熱処理およびアルミニウム拡散浸透による耐酸化表面処理 鉄と鋼 第 77 年(1991) 第 2 号 274-281

- [20] D.J.Kim X.Huang D.Y Seo Y.-W.Kim “Cyclic Oxidation and Interdiffusion Behaviour of a NiCrAlY Coated Powder Metallurgy Beta Gamma TiAl-2Nb-2Mo Alloy” *Oxidation of Metals* **78** (2012) 31-50
- [21] H. Zhang, X. Peng, F.Wang “Fabrication of an oxidation-resistant b-NiAl coating on γ -TiAl” *Surface & Coatings Technology* **206** (2012) 2454-2458
- [22] Hiroyuki Kawaura , Hiroshi Kawahara, Kazuaki Nishino, Takashi Saito *Materials Science and Engineering A329–331* (2002) 589–595
- [23] P. R. Subramanian, M. G. Mendiratta, D. M. Dimiduk, M. A. Stucke: “Advanced intermetallic Alloys – beyond gamma titanium aluminides”, *Mater. Sci. Eng. A* 239-240(1997) 1-13.
- [24] Chiara Milanese, Vincenzo Buscaglia, Filippo Maglia Umberto Anselmi-Tamburini: “Reactive growth of niobium silicides in bulk diffusion couples”, *Acta Mater.* **51**(2003) 4837-4846.
- [25] Y. Q. Liu, G. Shao, P. Tsakiropoulos: “On the oxidation behaviour of MoSi₂”, *Intermetallics*, **9** (2001)125-136.
- [26] Saleh Breik Abu Suilik 島根大学大学院総合理工学研究科 博士論文 (2008)
- [27] Saleh B. Abu Suilik, Ken Takeshita ,Hiroyuki Kitagawa, Toshimitsu Tetsui, Kazuhiro Hasezaki, *Intermetallics*, **15** (2007) 1084-1090
- [28] Saleh B. Abu Suilik Masayuki Ohshima, Toshimitsu Tetsui, Kazuhiro Hasezaki, *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **33**[2] (2008) 335-338
- [29] Misa Ukegawa, Akira Yamauchi, Akira Kobayashi, Kazuya Kurokawa, *Vacuum* **83** (2009) 157-160
- [30] Kazuhiro Ito, Taisuke Hayashi, Masato Yokobayashi, Takeshi Murakami, Hiroshi Numakiura *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTION A VOLUME* **36A** (2005) 627-636
- [31] Kazuhiro Hasezaki and Yasutoshi Noda: “Empirical Analysis of Minimum interlayer Number for Functionally Graded Materials”, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **55**(2008)764-769
- [32] 大尾守 島根大学大学院総合理工学研究科 修士論文 (2012)
- [33] L. T. Zhang, O. Zhu, F. Zhang, A. D. Shan and J. S. Wu, *Scripta Materialia*, **57** (2007) 305-308.
- [34] S. Knittel, S. Mathieu, M. Vilasi, *Intermetallics*, **19** (2011) 1207-1215.
- [35] Ed. T.B. Massalski, A. B. Gokhale, *Binary Alloy Phase Diagrams, II*, **3** (1990), 2664-2666.
- [36] 渡辺 正, 元素大百科辞典 朝倉書店 291, 306, 313, 329, 338, 365, 393,

401, 403

- [37] Ed. T.B. Massalski, L. Brewer, Binary Alloy Phase Diagrams, II, **3** (1990) 2631-2634.
- [38] Sopochkin G.G., Russ. Metall., **2** (1970) 138-141
- [39] T. Tetsui. Intermetallics, **10** (2002) 239-245
- [40] K.Tatemoto,Y.Ono,R.O.Suzuki, Journal of physics and Chemistry of Solids, **66** (2005) 526-529
- [41] Ryosuke O. Suzuki, Masayori Ishikawa, Katsutoshi Ono, “NbSi₂ coating on niobium using molten salt”, J. Alloys Comp, **336**(2002) 280-285.
- [42] 菊田惺志, X 線散乱と放射光科学基礎編 東京大学出版会 46-71
- [43] Zakeri M, Rahimpour M and Pourhosseini J. In situ formation of FeAl-Al₂O₃ nanocomposite at different conditions of milling and subsequent annealing Powder Metallurgy **54(3)** (2011), 292-298.
- [44] D'Heurle F.M., Petersson C.S., Tsai M.Y,J. Appl. Phys., **51** (1980) 5976-5980.
- [45] Per Enghag: “Encyclopedia of the Elements: Technical Data – History – Processing –Applications”, Wiley –VCH, Weinheim (2004) 549-552.
- [46] T. Tetsui: “Gamma Titanium Aluminides”, ed. by Y-W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, Warrendale, Pennsylvania, (1995) 603-610.
- [47] Akira Kawasaki, Ryuzo Watanabe, Concept and P/M Fabrication of Functionally Gradient Materials, Ceramics International **23**(1997)73-83
- [48] T. Hsieh, H. Choe, E. J. Lavernia, J. Wolfenstine: “The Effects of Si₃N₄ on the thermal expansion behavior of MoSi₂”, Materials Letters **30**(1997) 407-410.
- [49] M. Ohshima, T Tetsui and K. Hasezaki, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **56**, (2009) 444-448
- [50] Jin-Kook Yoon, Jong-Kwon Lee, Kyung-Hwan Lee, Ji-Young Byun, Gyeung-Ho Kim, Kyung-Tae Hong: “Microstructure and growth kinetics of the Mo₅Si₃ and Mo₃Si layers in MoSi₂/Mo diffusion couple”, Intermetallics, **11**(2003)687-696.
- [51] Y.Mukaida, A.Kawasaki, R.Watanabe “Thermal Shock Behavior of AlN/W Super Thermal Barrier Functionally Gradient Material” 1994 年度傾斜機能材料論文集 (1994) 105-110
- [52] V. S. Neshpor:”THE THERMAL CONDUCTIVITY OF THE SILICIDES OF TRANSITION METALS”,Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal **15**(1968) 321-325.
- [53] “Testing method for Ceramic Spray Coatings”, Japanese Industrial Standard, H 8666, Japan Standard Association, (1980)
- [54] K. Takagi, A. Kawasaki, Y. Itoh, Y. Harada and F. Ono, J. Thermal Spray

- Technology, **16**(2007) 974-977
- [55] A. Kawasaki and R. Watanabe, Composites Part B, **28B**, (1997) 29-35
 - [56] A. Kawasaki, R. Watanabe, M. Yuki, Y. Nakanishi and H. Onabe, Materials Transactions, **37**(1996) 788-795
 - [57] A. Kawasaki and R. Watanabe, Engineering Fracture Mechanics, **69**, (2002) 1713-1728
 - [58] H-P. Xiong, A. Kawasaki, Y-S. Kang, R. Watanabe, Surface & Coatings Technology, **194**, (2005) 203-214
 - [59] “Testing method for heat resistance under temperature gradient”, Japanese Industrial Standard, H 7851, Japan Standard Association, (2005)
 - [60] X. Li, X. Wu, W. Xue, G. Cheng, R. Zheng, Y. Cheng, Surface & Coatings Technology, **201** (2007) 5556-5559
 - [61] S. Gong, X. Xu, Q.Yu, C. Zhou, Surface & Coatings Technology, **130**(2000) 128-132
 - [62] F. Zhang, L.T. Zhang, A.D. Shan, J.S. Wu Journal of Alloys and Compounds **422** (2006) 308–312
 - [63] 笛木和雄, 北澤宏一 固体内の拡散 コロナ社 6-20
 - [64] Salamon,M.,Ito,K.,Yamaguchi,M.,Freitag,K.,Eversheim,D.,Mehrer,H.:” Diffusion of ⁷¹Ge in molybdenum disilicide” Diffus.Defect Data Part A Defect Diffus.Forum194-199(2001) 523-529

謝辞

本研究を行うにあたり、多くご指導、ご鞭撻を賜りました太田光浩教授（徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部）に心より感謝致します。

本研究を遂行し、論文をまとめるにあたり、他分野からの視点で様々なご意見、ご援助を賜りました米倉大介教授（徳島大学大学院社会産業理工学研究部）に心より感謝致します。

ともに実験、研究を行った大尾守氏（ユニ・チャーム(株)）に心より感謝いたします。

最後に、本研究分野に対する専門的なご意見を賜りました長谷崎和洋教授（徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部）に心より感謝致します。

参考論文

- 1) Masayuki Ohshima, Shinichi Moriya, Mamoru Daio, Toshimitsu Tetsui, Kazuhiro Hasezaki, “Effects of Disilicide Coating on Thermal Shock of γ -TiAl Intermetallic Compounds Determined by Burner-heating Test” Transactions of the Materials Research Society of Japan **36**[3] (2011) 523-526
- 2) Masayuki Ohshima, Mamoru Daio, Mei Fusa, Toshimitsu Tetsui, Kazuhiro Hasezaki, “Preparation and High-temperature Oxidation of MoSi₂/Mo/Nb/ γ -TiAl Functionally Graded Materials” J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy Vol. **59** No. 8 (2012) 443-447
- 3) Masayuki Ohshima, Toshimitsu Tetsui, Kazuhiro Hasezaki, “Empirical Analysis of Lifetimes for Disilicide Coatings on a γ -TiAl Intermetallic Compound” J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy Vol. 56 No. **7** (2009) 444-448

主論文

1. Masayuki Ohshima, Shohei Matsuda, Toshimitsu Tetsui, and Kazuhiro Hasezaki
“Lifetime Evaluation of MoSi₂ Oxidation-Resistant Functionally Graded Materials Coatings for γ -TiAl in Air”
Journal of Functionally Graded Materials, Vol.30, (2017), pp.1-5

副論文

1. Masayuki Ohshima, Mamoru Daio, Mei Fusa, Toshimitsu Tetsui and Kazuhiro Hasezaki,
“Preparation and High-Temperature Oxidation of MoSi₂/Mo/Nb/ γ -TiAl Functionally Graded Materials”,
J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol. 59, No. **8**, (2012), pp. 443-447.
2. Masayuki Ohshima, Shinichi Moriya, Mamoru Daio, Toshimitsu Tetsui and Kazuhiro Hasezaki,
“Effects of Disilicide Coating of Thermal Shock on γ -TiAl Intermetallic Compounds Determined by Burner-heating Test”,
Transactions of the Materials Research Society of Japan Vol. 36, No. **3**, (2011), pp. 523-526.
3. Masayuki Ohshima, Toshimitsu Tetsui and Kazuhiro Hasezaki,
“Empirical Analysis of Lifetimes for Disilicide Coatings on a γ -TiAl Intermetallic Compound”,
J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Vol. 56, No. **7**, (2009), pp. 444-448.