

© 1991 ISIJ

論文

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

吉原美知子*・鈴木 徹也*²・田中 良平*³

Improvement of Oxidation Resistance for TiAl by Surface Treatments under a Low Partial Pressure Oxygen Atmosphere and Aluminum Diffusion Coating

Michiko YOSHIHARA, Tetsuya SUZUKI and Ryohei TANAKA

Synopsis:

The improvement of oxidation resistance for intermetallic compound TiAl and TiAl containing 1.5 mass% manganese was investigated by means of surface treatments; heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere, aluminum diffusion coating, and combined surface treatment composed of two stated above. The effect of the surface treatments was evaluated from the results of the cyclic oxidation tests carried out at 900°C and 950°C in static air. Heat treatment under the low partial pressure oxygen atmosphere was very effective to improve the resistance for the cyclic oxidation of TiAl at 900°C, but not sufficient for TiAl at 950°C or for TiAl-1.5%Mn alloy at 900°C and 950°C. Aluminum diffusion coating was effective for both the specimens at 900°C and 950°C, but large cracks were found in every specimen at the edges. The specimens with combined surface treatment showed a superior oxidation resistance to the nickel-base superalloy Inconel 713C. Especially, specimens heat treated under the low partial pressure oxygen atmosphere followed by aluminum diffusion coating were found to have a tight diffused layer with smaller cracks, compared to ones with diffusion coating only.

Key words: intermetallic compound; TiAl; oxidation resistance; surface treatment; diffusion coating; cyclic oxidation.

1. 緒 言

金属間化合物 TiAl は密度が約 3.8 と小さく、高温での比強度も Ni 基の超合金より勝るため、次世代の構造用軽量耐熱材料として注目を集めているが、この材料の主な欠点は、常温延性の欠如と高温での耐酸化性の不足という 2 点である。

常温延性については、第 3 元素添加などの方法で改善がはかられ、数 % の延性を得ることもできると報告されている¹⁾。また、延性の乏しい材料を用いて所要の形状を付与するため、精密鋳造²⁾や粉末冶金的手法³⁾などの研究も進められている。

一方、耐酸化性の改善についても、第 3 元素の添加や各種表面処理などの研究がみられ、前者では Si⁴⁾あるいは Nb や W⁵⁾などが有効と報告されている。しかし、

Nb や W など密度の大きい第 3 元素を数 % 以上も添加すれば、TiAl の「軽量」という利点は減殺されることになるので、表面処理により耐酸化性を改善するほうが望ましい。

表面処理による耐酸化性の改善には種々の方法が考えられ、すでにその有効性が報告されているものとしては Al の拡散浸透処理⁶⁾および著者らによる低酸素分圧下熱処理^{7,8)}をあげることができる。しかし、いずれも酸化試験の条件は限られ、とくに繰返し加熱冷却にどの程度耐えるか、どのような表面処理方法がより有効であるかについてはまだ明らかにされていない。

そこで本研究では、TiAl の耐酸化性を頻繁な加熱冷却の繰返しでも十分に確保し得る表面処理方法を開発する目的で、低酸素分圧下熱処理、Al 拡散浸透処理および両者を組み合わせた複合表面処理についてその効果を

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 6 月 21 日受付 (Received June 21, 1990)

* 横浜国立大学工学部 (Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156 Tokiwadai Hodogaya-ku Yokohama 240)

*² 横浜国立大学大学院 (Graduate School, Yokohama National University)

*³ 横浜国立大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

比較検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は化学量論組成の TiAl および常温延性が得られると報告されている¹⁾ Mn を 1.5 mass% 添加した TiAl (以後、Mn 添加材と略す) である。これらは純度 99.999% の Al, 99.6% のスポンジ Ti および 99.9% の電解 Mn を用い、アルゴンアーケ溶解により約 280 g のインゴットとした後、1000°C の真空中で 1 週間の均質化熱処理を施して実験に供した。試片は均質化試料から 5 × 10 × 2 mm の大きさに切り出し、表面をエメリーペーパー No. 1000 まで研磨後、アセトンで脱脂してから以下の各表面処理を施した。

2.2 耐酸化表面処理

各試片に施した耐酸化表面処理は、低酸素分圧下熱処理、粉末パック法による Al 拡散浸透処理および両者を組み合わせた複合処理である。各処理条件を Table 1 に示す。

低酸素分圧下熱処理は、試片を真空容器中に保持し、所定の真空中に保ったまま処理温度まで昇温後、一定時間保持し、炉冷する方法で行った。

Al 拡散浸透処理は、試片を処理粉末とともにステンレス鋼管中に充填し、横型電気炉中に挿入して昇温後、所定時間保持し、炉冷した。

2.3 耐酸化性の評価

酸化試験は静止大気中での繰返し酸化とし、温度およびサイクル時間を変化させて行った。酸化温度は 900°C および 950°C とし、サイクル時間は、TiAl の将来の用途分野が必ずしも明らかではないので、とりあえず繰返し加熱冷却の影響をみるため、短時間および長時間の 2 種類とした。短時間サイクルは 1 サイクル 5 h とし、試験温度 900°C および 950°C で行った。長時間サイクルは始めの 2 サイクルのみ 25 h ずつ、以降は 1 サイクル 50 h とし 900°C でのみ行った。耐酸化性は試片の酸化增量により主として評価した。酸化試験と質量測定には

試片を常に石英ガラスの容器に入れて扱い、酸化皮膜がはく離する場合もはく離した皮膜を含めて質量を測定した。さらに表面観察、光学顕微鏡による断面組織観察、X 線および EPMA による分析も行った。

3. 実験結果

3.1 単独の表面処理による耐酸化性の改善

3.1.1 低酸素分圧下熱処理の効果

Fig. 1 は、未処理の TiAl および Mn 添加材を 900°C および 950°C で短時間および長時間サイクルで酸化させた場合の酸化曲線である。縦軸は単位表面積当たりの酸化增量、横軸は通算の酸化時間をとっている。TiAl の 900°C 酸化ではサイクル時間の短いほうが酸化增量は大きい。また、いずれの試料でも 900°C に比べて 950°C では酸化速度がかなり増加している。Mn 添加は酸化温度に関係なく TiAl の耐酸化性を劣化させること

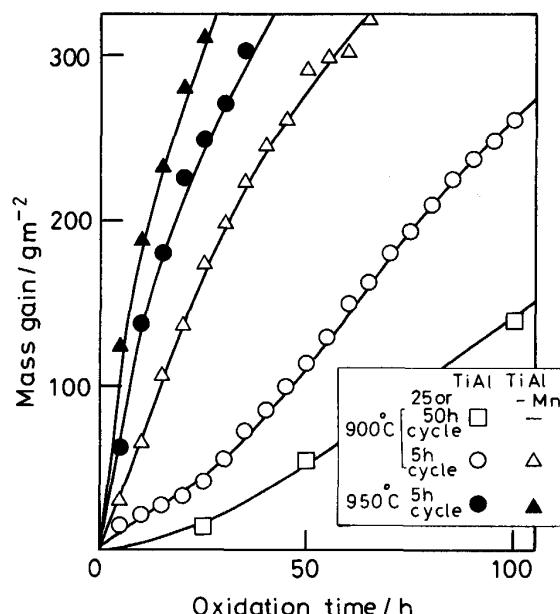


Fig. 1. Comparison of oxidation behaviour of TiAl and TiAl-1.5% Mn specimens at 900 and 950°C, short term (5h) and long term (25 or 50 h) cyclic exposure in static air.

Table 1. Conditions of surface treatment for improving oxidation resistance.

	A. Heat treatment under a low partial pressure oxygen atmosphere	B. Al diffusion coating	C. Combined surface treatment	
			C-1. A followed by B	C-2. B followed by A
Temperature (°C)	1000	730		
Duration of treatment (h)	10~16	10	A : 1000°C, 10~16 h, 6.7×10^{-3} Pa B : 730°C, 10 h	B : 730°C, 10 h A : 1000°C, 4 h, 6.7×10^{-3} Pa
Other conditions	6.7×10^{-3} Pa	Al : Al ₂ O ₃ : NH ₄ Cl = 25 : 73.5 : 1.5 (%)		

は明らかである。

Fig. 2 は、これまでの研究でもっとも優れた耐酸化性改善効果が得られた^{7,8)}条件、すなわち 1000°C , 6.7×10^{-3} Pa, 16 h の低酸素分圧下熱処理(Table 1, A)を TiAl に施した場合の 900°C , 短時間および長時間サイクル並びに 950°C , 短時間サイクルの酸化曲線である。比較のため、Ni 基超合金 Inconel 713C[†] (以後、713C と略す) の酸化曲線も併記した。Fig. 1 と比較して明らかなように、 900°C , 長時間サイクルの酸化では低酸素分圧下熱処理を施すことによって、TiAl が長時間にわたり 713C を上回るほどの優れた耐酸化性を示すことが分かる。 900°C , 短時間サイクルでも未処理の場合に比べて大きく改善されており、本実験の 200 h までの範囲では 713C に匹敵する耐酸化性を示している。しかし、酸化試験のサイクルが 25 または 50 h から 5 h へと短くなることに伴って、未処理の場合と同様にその酸化增量は大きくなっている。一方、 950°C ではその耐酸化性は数十時間しか維持されず、低酸素分圧下熱処理の効果はこの温度ではもはや十分ではないことが分かる。

未処理の TiAl を大気中で酸化させた試片には、酸化温度 900°C の場合でも 5 h 程度のごく短時間で表面全体に白い TiO_2 が生成する。一方、低酸素分圧下熱処理を施したままの TiAl 表面は黒灰色のち密な皮膜でおお

われている。この試片表面を X 線回折により調べたところ、母材である TiAl の回折線のほかに Al_2O_3 と Ti_3Al による回折線が認められた。光顯の断面組織観察では Al_2O_3 と Ti_3Al の両層を明確に判別することはできなかったが、後述するように表面のち密な黒色皮膜は Al_2O_3 、それと母材との間に Ti_3Al の中間層が生成しており、両層はいずれも数 μm 以下のごく薄いものであると推定される。

このような試片を 900°C あるいは 950°C , 短時間サイクルで酸化させても初期には黒灰色の表面状態はあまり変化しないが、酸化增量が急に大きくなる 50 h あたりでは表面に白い点状の酸化物が散在して生成する。すなわち、表面の Al_2O_3 層により TiAl の酸化は著しく抑制されるが、時間の経過とともに Al_2O_3 層の薄い部分あるいは欠陥などから局所的に酸化が進行すると考えられる。点状の白色酸化物は未処理試片で形成される酸化生成物と同様、 TiO_2 であることが X 線回折により同定された。低酸素分圧下熱処理を施した試片は、この点状酸化物が成長して表面全体をおおうようになるまでは、酸化速度は未処理の試片に比べてかなり小さい。

次に Mn 添加材について Fig. 2 の TiAl と同じ条件で低酸素分圧下熱処理を施した場合の酸化曲線を Fig. 3 に示した。Fig. 2 と比較して明らかなように Mn 添加材での低酸素分圧下熱処理の効果は TiAl の場合より劣ることが分かる。熱処理条件を種々変化させて実験したが、短時間および長時間サイクルのいずれの場合も、

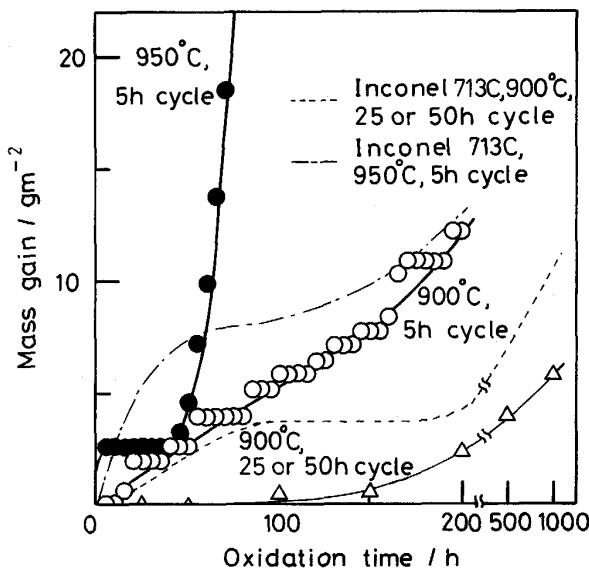


Fig. 2. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere (Table 1, A).

[†] 713C の化学組成 (mass%): C; 0.117, Cr; 12.92, Mo; 4.58, Al; 6.30, Ti; 0.78, Nb; 2.39, B; 0.011, Zr; 0.08, Fe; 1.48, Ni; Bal.

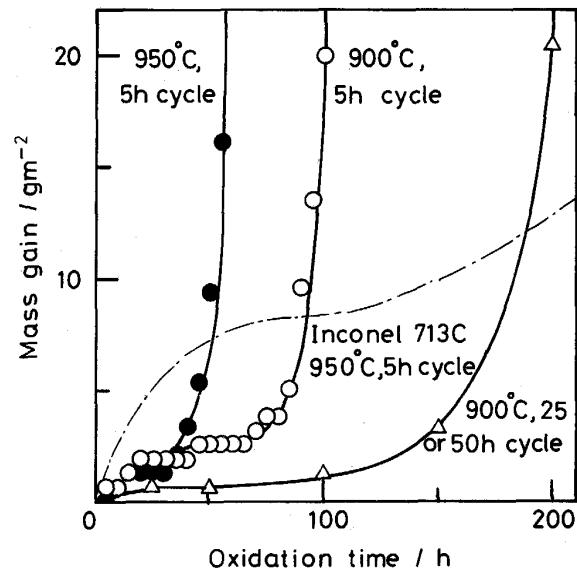


Fig. 3. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl-1.5%Mn specimens heat treated under a low partial pressure oxygen atmosphere (Table 1, A).

Mn 添加材の 900°C の耐酸化性は TiAl に比較して短時間しか維持されない。また、未処理の場合と同様に、酸化時間サイクルが短く、酸化温度の高いほうが酸化の進行は速い。

低酸素分圧下熱処理を施した Mn 添加材の試料表面を X 線解析した結果、TiAl の場合と同様に Al_2O_3 および Ti_3Al の回折線が観測された。

3・1・2 Al 拡散浸透処理の効果

Fig. 4 および 5 はそれぞれ TiAl および Mn 添加材に Al 拡散浸透処理 (Table 1, B) を施した試片の 900°C および 950°C、短時間および長時間サイクルの酸化曲線

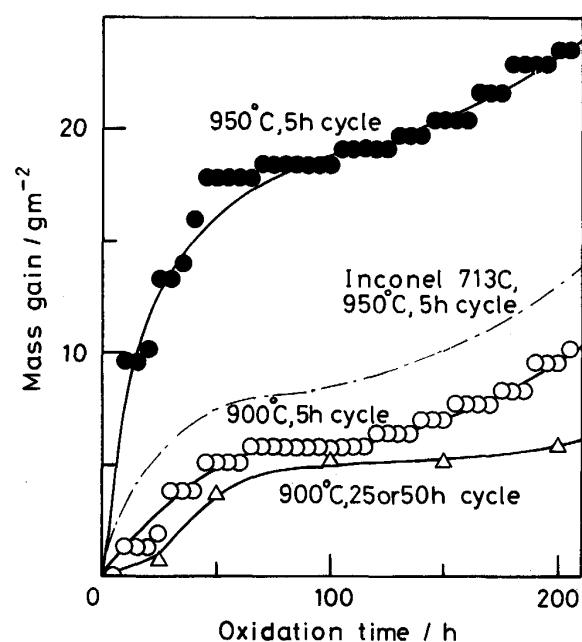


Fig. 4. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl specimens Al diffusion coated (Table 1, B).

である。比較のため、713C の 950°C、短時間サイクルの曲線も併記した。試験条件によらず、いずれの試片にも酸化が急速に進行するような傾向はみられず、実験の範囲内では良好な耐酸化性を示している。また、いずれも繰返しサイクルが短く温度の高いほうが常に酸化增量は大きくなっている。

TiAl および Mn 添加材に Al 拡散浸透を施した試料表面を X 線回折により調べた結果、いずれも MABUCHI らの報告⁶⁾と同様、Al 拡散層は TiAl_3 と同定された。

Photo. 1 は Mn 添加材に Al 拡散浸透を施した試片の断面光顕写真の例である。表面に形成された TiAl_3 層の厚さは約 100 μm 程度である。また、試料の角の部分には大きくはじけたような割れがみられる。この割れは

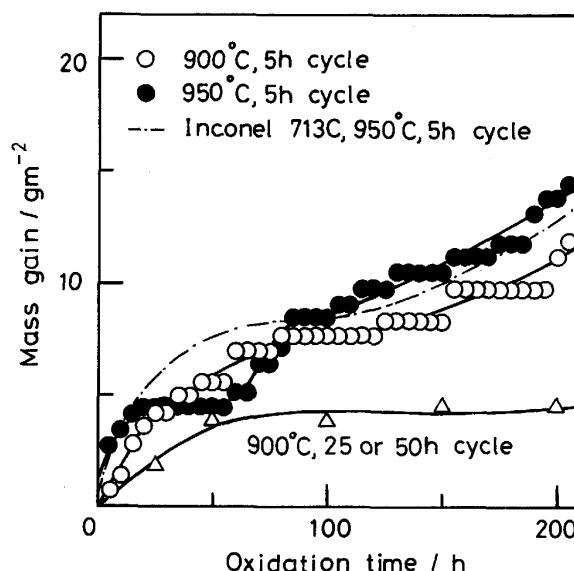


Fig. 5. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl-1.5%Mn specimens Al diffusion coated (Table 1, B).

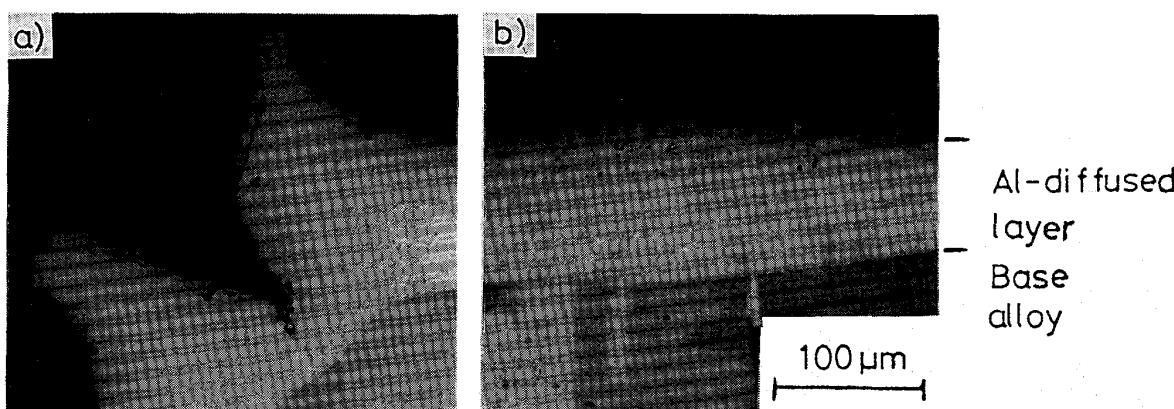


Photo. 1. Cross sectional optical micrographs of TiAl-1.5%Mn specimens diffusion coated by Al (Table 1, B).

TiAl および Mn 添加材のいずれの試料にも例外なく認められた。

3・2 複合処理による耐酸化性の改善

3・2・1 低酸素分圧下熱処理後に Al 拡散浸透を施す場合

Fig. 6 および 7 はそれぞれ TiAl および Mn 添加材に低酸素分圧下熱処理を施し、更に Al 拡散浸透処理を行うという複合処理 (Table 1, C-1) を適用した場合の 900°C および 950°C、短時間および長時間サイクルの酸化曲線である。いずれの温度でも 713C より優れた耐酸化性を示している。また、複合処理を施した試片では、低酸素分圧下熱処理あるいは拡散浸透の単独の場合と比べてさらに酸化增量が少なく、とくに酸化条件の厳しい

950°C でその効果が著しい。

複合処理を施した TiAl および Mn 添加材試片の表面層はいずれも拡散浸透単独の場合と同様、 $TiAl_3$ であることが X 線回折により同定された。

Photo. 2 は Mn 添加材に複合処理を施した試片の断面光顕写真の例である。Photo. 1 に比べて、Al 拡散層 ($TiAl_3$) の厚さはやや薄く、また拡散浸透単独の場合と異なり、角の部分の割れが著しく小さい試片も見られた。

3・2・2 Al 拡散浸透後に低酸素分圧下熱処理を施す場合

Fig. 8 および 9 はそれぞれ TiAl および Mn 添加材に Al 拡散浸透処理を施したのち、更に低酸素分圧下熱処理を行うという複合処理 (Table 1, C-2) を適用した場

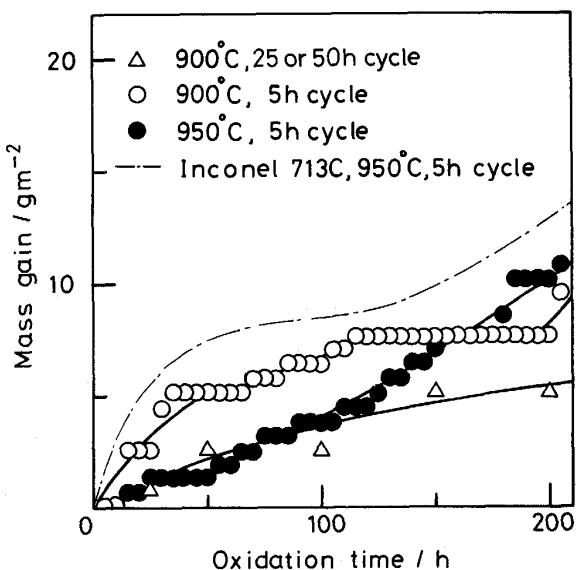


Fig. 6. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl specimens with combined surface treatment (Table 1, C-1).

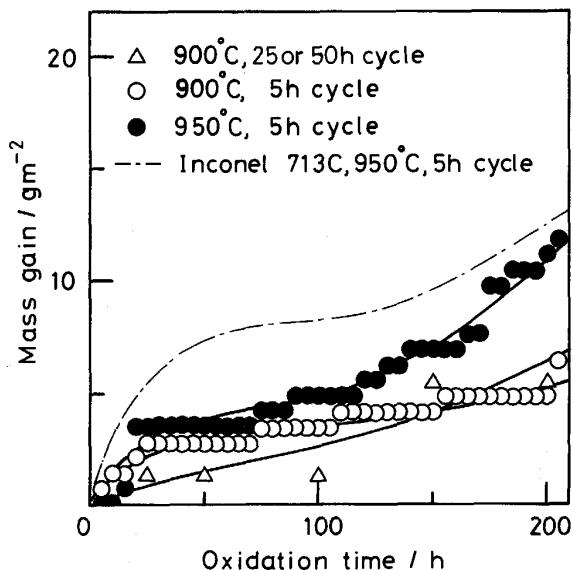


Fig. 7. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl-1.5%Mn specimens with combined surface treatment (Table 1, C-1).

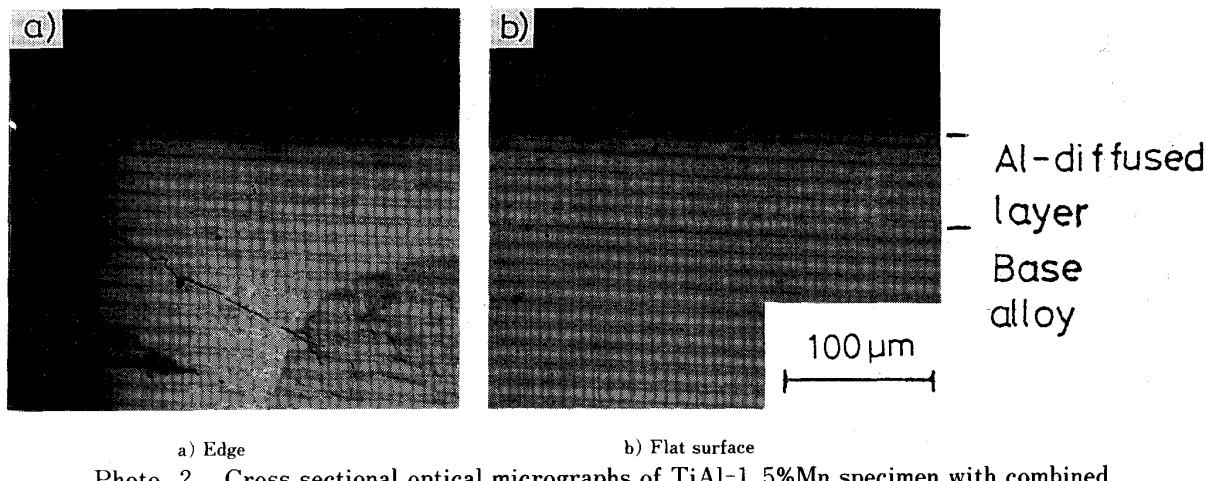


Photo. 2. Cross sectional optical micrographs of TiAl-1.5%Mn specimen with combined surface treatment (Table 1, C-1).

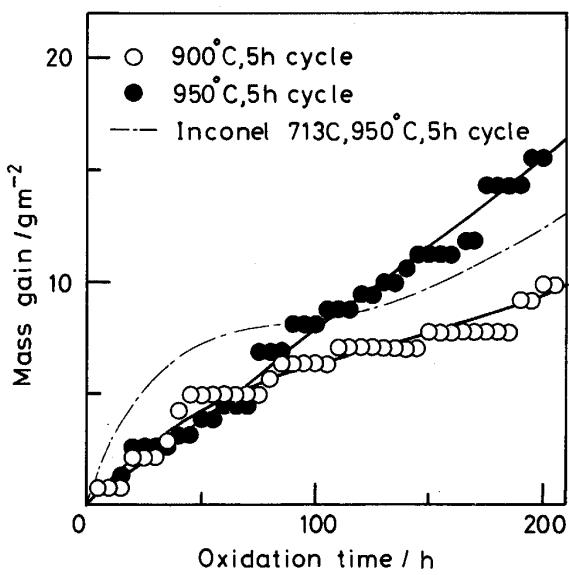


Fig. 8. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl specimens with combined surface treatment (Table 1, C-2).

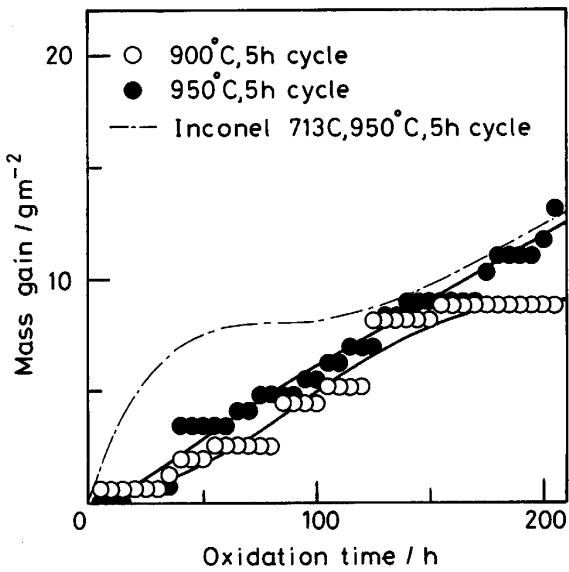


Fig. 9. Mass gain due to cyclic oxidation at 900 and 950°C of TiAl-1.5%Mn specimens with combined surface treatment (Table 1, C-2).

合の 900°C および 950°C、短時間サイクルの酸化曲線である。耐酸化性は Fig. 6 および 7 に示した低酸素分圧下熱処理を先に施す場合に比べてやや劣るもの、単独処理と同等あるいはそれ以上の良好な耐酸化性を示し、713C に匹敵するものとなっている。

この複合処理を施したままの試片表面には、いずれも TiAl₃ とともにごく少量の Al₂O₃ が同定された。

4. 考察

4・1 低酸素分圧下熱処理

3・1・1 で述べたように、TiAl に低酸素分圧下熱処理を施した場合、未処理の試片に比べて 900°C の繰返し酸化試験で著しい耐酸化性改善効果を示すにもかかわらず、950°C 酸化試験および Mn 添加材ではその効果がかなり減殺されることが見出された。これらの原因について以下で考察する。

1000°C における Al および Ti の酸化物の平衡解離圧はそれぞれ約 10^{-30} Pa および約 10^{-23} Pa⁹⁾ で、低酸素分圧下熱処理の際の酸素分圧、約 10^{-3} Pa ではいずれの酸化物も十分に生成するはずである。しかし、低酸素分圧下熱処理の際には酸化物の平衡解離圧が低く、より安定な Al₂O₃ が優先的に生じ、ち密な皮膜を形成して耐酸化性を著しく高めるものと考えられる。この Al₂O₃ 皮膜は前述のように数 μm 以下の薄いものであるが、ち密であるために 900°C では長時間の繰返し酸化にも耐える。しかし 950°C のような高温では Ti の外方拡散を十分に阻止することができず、耐酸化性改善効果が十分に得られなかったものと思われる。

なお、低酸素分圧下熱処理のままの TiAl 表面で X 線回折により Ti₃Al が観察されたのは、Al の優先酸化に伴って、Al₂O₃ 層と母材との界面付近で Ti 濃度が相対的に増したことによると考えられる。このように、酸化層と母材との界面で Ti₃Al が形成されること、常圧の大気中での酸化過程でも見られ、この場合も酸化層と母材界面では平衡解離圧の低い Al 酸化物が生成して Ti 濃度が増すからであると考えられている¹⁰⁾。しかし、このような大気中での酸化で Al₂O₃ が保護性に乏しいのは、生成する Al₂O₃ 結晶が界面に垂直方向に成長し¹¹⁾、連続的な皮膜とはならず、Ti や O のイオンの拡散を抑制できることによると思われる。

次に Mn 添加材で低酸素分圧下熱処理によって良好な耐酸化性改善効果が得られなかつた原因については、その熱処理によって形成される表面層に Mn を含んだ保護性の低い酸化物が形成されているためである可能性がある。しかし、X 線解析の結果では Mn の添加量が少ないためか Al₂O₃ 以外の酸化物による回折線を明確に同定することはできなかつた。

WILD¹²⁾によれば、オーステナイトステンレス鋼を 10^{-5} Pa の高温酸素中で酸化させた場合、合金中の Mn は Cr よりも 2 けた大きい速度で初期酸化皮膜中を拡散し、表面酸化物の主成分になると報告されている。また、CROUCH ら¹³⁾は、Mn を含む Fe-Cr 系合金では生成され

る酸化物がCr酸化物の場合は耐酸化性は改善されるが、Mnを含んだCr-Mnスピネルでは保護性がなくなると報告している。Mn添加のTiAlとオーステナイトステンレス鋼あるいはFe-Cr合金とでは、その酸化生成物の種類のみならず生成機構も異なると思われるが、Mn添加材に低酸素分圧下熱処理を施した場合、同様にMnの拡散が速く、表面層に濃縮されて酸化皮膜の保護性を劣化させるとすれば一応は理解される。この点について今後の実証が必要である。

4・2 Al拡散浸透処理

3・1・2で述べたようにAl拡散浸透処理によってTiAlの耐酸化性が著しく改善されるのは、この処理によって生成するTiAl₃がTiAlより耐酸化性に優れているためと考えられる¹⁴⁾。

TiAl上にTiAl₃層が形成される機構は明らかではないが、Photo. 1にみられた角部の割れの原因としては以下のようなことが考えられる。TiAlの結晶構造はL1₀型、TiAl₃はD0₂₂型で互いに構造は異なるが、いずれも面心正方晶を基本としたかなり似通ったものであり、TiAl₃の生成は原子の置換反応などにより、母相のTiAlの結晶上にエピタキシャル的に成長することが考えられる。この場合、それぞれの結晶の格子定数はTiAl₃: $a = 0.3849 \text{ nm}$, $c = 0.8610 \text{ nm}$; TiAl: (55 at% Alの場合) $a = 0.4014 \text{ nm}$, $c = 0.4062 \text{ nm}$ であり¹⁵⁾、これを同一原子数当たりの体積に換算して比べるとTiAl₃の体積のほうが約2%程度小さいことになる。このことから、TiAl表面にTiAl₃が成長する際にTiAl₃側に引張応力が働き、角の部分ではとくに応力が集中して割れができやすくなるのであろう。

本研究の酸化時間の範囲では、この角の割れが原因となって酸化が著しく促進されるような傾向はみられなかった。しかし、TiAl₃はTiAlと比べてさらに脆的である¹⁶⁾といわれており、その形状から考えてもこの割れの部分ははく離の原因となりやすく、酸化時間の延長あるいは、機械的な力を受けやすい場合にはこの割れの部分から酸化が異常に進行し始める可能性も否定できない。本実験ではAl拡散浸透の活性化剤としてNH₄Clを用いたが、これ以外の活性化剤の使用も含めて割れを少なくする処理条件を検討中である。

4・3 複合処理

低酸素分圧下熱処理後さらに拡散浸透を施した場合、Photo. 1と2を比較して分かるように拡散層の角部での割れが著しく小さい試片がみられた。730°C, 10 hのAl拡散浸透処理中に形成されるTiAl₃層の成長速度を単独処理と複合処理とで比較すると、単純に拡散層の厚

さが成長速度に依存すると考えた場合、複合処理のほうが約2割程度小さいことになる。これは、初めの低酸素分圧下熱処理の際に試片表面に形成されたAl₂O₃皮膜によってイオンの拡散が妨げられたためと考えられる。このように複合処理では拡散層の成長が遅く、成長の際に発生する引張応力も緩和されやすいため、割れ発生という欠点が改善されたものと思われる。

低酸素分圧下熱処理によって形成されるAl₂O₃皮膜が拡散浸透後も存在するかどうかを確かめるため、Mn添加材に複合処理を施した試片をEPMAで調べたが、TiAl₃の内部にAl₂O₃層が独立した酸化層として存在している様子は観察されなかった。従って、Al₂O₃層は拡散浸透中に母材あるいはAl拡散層に吸収されてしまったものと推測され、Al₂O₃層がTiAl₃層の成長を遅らせる効果は主として拡散浸透の初期にのみ現れると考えられる。また複合処理を施した試片の耐酸化性が、単独処理の場合に比べてさらに改善されるのは、表面に耐酸化性に優れたTiAl₃層が存在し、しかもそのTiAl₃層は拡散浸透単独の場合と比べ、特にその初期の成長速度が遅く、ち密で合金との密着性の良いものとなっているためであろう。

一方、拡散処理を先に施した複合処理試片の断面を観察すると、母材と表面層(TiAl₃)の間には拡散層が形成されており、これはEPMAなどによりTiAl₂と推定された。この結果はすでに報告されているもの⁶⁾¹⁷⁾と一致する。浅井らはこのTiAl₂が母材であるTiAlとの密着性に優れているため、TiAl₃層のみの場合に比べて耐酸化性がさらに改善されているとしている¹⁷⁾。本研究では最表面には低酸素分圧下熱処理の際に形成されたAl₂O₃が存在し、これも耐酸化性改善に大きく役立っているものと考えられる。しかし、この複合処理の場合には拡散浸透単独の場合と同様、角部には大きな割れが認められ、4・2に述べたと同様に割れを無くすための表面処理方法を検討する必要がある。

5. 結 言

金属間化合物TiAlの耐酸化性を改善する目的で、化学量論組成のTiAlおよびこれにMnを1.5 mass% 添加した合金に低酸素分圧下熱処理、Al拡散浸透処理、および両者を組み合わせた複合処理を施し、それらの効果を900°Cおよび950°Cの静止大気中で5 hサイクルおよび25または50 hサイクルの繰返し酸化により評価した。その結果、以下の結論が得られた。

1)未処理のTiAlおよび耐酸化表面処理を施したTiAlの酸化特性は、900°Cでの繰返し酸化ではサイク

ル時間の短いほうが酸化の進行が速い。また、サイクル時間が同じ場合では温度の高いほうが酸化增量は大きい。Mn 添加はいずれの条件でも TiAl の耐酸化性を劣化させる。

2) 低酸素分圧下熱処理は TiAl の 900°C 繰返し酸化における耐酸化性改善に大きな効果を示すが、酸化温度を 950°C に高めるとその効果は長時間は維持されない。

3) Mn 添加材では、低酸素分圧下熱処理の効果はある程度認められるが、その効果は 900°C でも長時間は維持されない。

4) Al 拡散浸透処理は TiAl および Mn 添加材のいずれの耐酸化性改善にも有効であるが、Al 拡散層は試片の角部ではじけたような割れを生じやすい。

5) 低酸素分圧下熱処理と Al 拡散浸透処理を組み合わせた複合処理は、今回の酸化試験の条件範囲ではどちらの処理を先に施しても、耐酸化性の改善に著しく有効である。複合処理を施した試片の耐酸化性は、いずれか一方の処理のみを施した場合および Inconel 713C と比較しても同等以上に優れている。中でも低酸素分圧下熱処理を施した後に拡散浸透処理を行う複合処理では、Al 拡散浸透の際の試片角部における割れ発生もかなり改善される。

終わりに、本研究の一部は日本鉄鋼協会特定基礎研究会の研究費により行われたものであり、記して謝意を表する。また、実験に協力していただいた後藤守康（現：横浜国大大学院）、関根志夫（現：キリンビール）の各氏に感謝する。

文 献

- 1) 例えば橋本健紀、土肥春夫、笠原和男、辻本得蔵、鈴木朝夫: 日本国学会誌, **54** (1990), p. 539
- 2) 出川 通、鎌田勤也: 日本国学会シンポジウム予稿 (1988 年 9 月), p. 20
- 3) 杉本春彦、飴山 恵、稻葉輝彦、時実正治: 日本国学会誌, **53** (1989), p. 628
- 4) 笠原和男、橋本健紀、土肥春夫、辻本得蔵: 日本国学会講演概要 (1987 年 10 月), p. 313
- 5) 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), p. 77
- 6) H. MABUCHI, T. ASAI and Y. NAKAYAMA: Scr. Metall., **23** (1989), p. 685
- 7) 小林郁夫、吉原美知子、田中良平: 日本国学会誌, **53** (1989), p. 251
- 8) E. KOBAYASHI, M. YOSHIHARA and R. TANAKA: High Temperature Technology, **8** (1990), p. 179
- 9) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: J. Iron Steel Inst., **160** (1948), p. 261
- 10) 笠原和男、橋本健紀、土肥春夫、辻本得蔵: 日本国学会誌, **53** (1989), p. 58
- 11) 志田善明、穴田博之: 日本国学会講演概要 (1990 年 4 月), p. 413
- 12) R. K. WILD: Corros. Sci., **17** (1977), p. 87
- 13) I. G. CROUCH and J. C. SCULLY: Oxid. Met., **15** (1981), p. 101
- 14) 馬越佑吉、阪上隆夫、山根壽巳、青山敦司、山口正治: 日本国学会講演概要 (1988 年 3 月), p. 236
- 15) Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys, Data Book 1, ed. by JCPDS International Center for Diffraction Data (1978)
- 16) 辻本得蔵: 軽金属, **36** (1986), p. 162
- 17) 浅井達也、新谷智彦、間渕 博、中山 豊: 日本国学会講演概要 (1988 年 11 月), p. 502