

ガスタービン部品に向けた Ti_2AlC セラミックスの耐酸化性設計

長岡技術科学大学 機械工学分野 郭 妍伶

Designing Oxidation Resistance of Ti_2AlC Ceramics for Gas Turbine Components

Department of Mechanical Engineering, Nagaoka University of Technology

本研究は、 Ti_2AlC セラミックスの酸化挙動における Nb 添加の影響を解明することを目的とし、実験結果に基づき、Nb の添加が Ti_2AlC の耐酸化性向上に寄与することを示した。具体的には、Nb 添加により TiO_2 の成長が抑制され、 Al_2O_3 皮膜の形成が促進されることが確認され、これにより Ti_2AlC の耐酸化性が向上することが明らかとなった。これらの結果は、Nb が Ti_2AlC の酸化挙動において重要な役割を果たし、耐酸化性を向上させることを示している。

This study aims to elucidate the effect of Nb addition on the oxidation behavior of Ti_2AlC ceramics. The experimental results show that the addition of Nb significantly improves the oxidation resistance of Ti_2AlC . Specifically, Nb addition suppresses the growth of TiO_2 and promotes the formation of a protective Al_2O_3 scale, thereby enhancing the oxidation resistance of Ti_2AlC . These findings indicate that Nb plays a crucial role in the oxidation behavior of Ti_2AlC ceramics, contributing to its improved oxidation resistance.

1. はじめに

Ti_2AlC は特異な結晶構造と微細構造に起因する変形挙動や被切削加工、自己治癒機能など、ユニークな特性を持つセラミックスでありながら、優れた熱伝導性、耐熱衝撃性といった金属的な性質と、軽量性、高剛性といったセラミックス的な性質を併せ持つため、次世代の軽量耐熱材料として期待されている。金属空冷翼を用いるガスタービンでは、材料の耐熱許容温度の上から高温化にともない冷却空気量が増大し、本来期待される効率向上が減殺される。しかしながら、高温で耐熱性に優れたセラミックスの適用が可能になれば、冷却空気量の大幅な低減により、ガスタービン効率の一層の向上が期待されている。

しかし、 Ti_2AlC セラミックスをガスタービン部品の実用にあつたては、耐酸化性や材料韌性に課題があり、ある程度の荷重が負荷されると割れの発生や保護性酸化皮膜が形成できず腐食・酸化速度の増加を招き、部品寿命低下に直結する。すなわち、 Ti_2AlC セラミックスをガスタービン部品に適用するためには、 Ti_2AlC セラミックスの優れた特性を生かしつつセラミックスの信頼性を確保するような適した材料設計が必要とされる。 Ti_2AlC が Ni 基超合金を凌ぐ耐熱性を具備することは困難であると予想されるが、比重が超合金の半分程度であるため、中・高温域に晒される部品の一部を代替するだけでも大きな効果が期待できる。さらに、 Ti_2AlC セラミックスが耐酸化性を向上することができれば、幅広い耐熱範囲に優れた耐酸化性からの最大限利用が可能になり、さらに表面にできたク

ラックは自己治癒機能によって自立的に割れを修復され、非常に高い信頼性が実現できる可能性がある。将来的にガラス製造用の製造部品や加工設備へ展開も可能である。そこで、ガスタービン部品に向けセラミックスの開発を目指し、それらが抱える問題点の一つである耐酸化性を向上する。

セラミックスの高温での耐酸化性は、セラミックス表面への保護性 Al_2O_3 皮膜の形成によって達成される。セラミックスを酸化損耗から守るためには、酸化により、熱力学的に安定で成長速度が遅く、合金との密着性に優れる保護性酸化皮膜を形成することが求められる。しかしながら、 Ti_2AlC セラミックスでは保護性 Al_2O_3 皮膜は生成せず非保護性 TiO_2 皮膜が形成し、耐酸化特性が著しく低下にする。特に、酸化温度が $800 - 1100^\circ\text{C}$ になるとより激しい酸化が発生することがこれまでに知見を得ている。

これまで Ti_2AlC セラミックスの酸化メカニズムについては十分に検討されておらず、解決策も限られていた。これらの問題を踏まえ、本研究では Al_2O_3 皮膜形成に関する高温酸化挙動を解明し、活性元素を添加することにより Al_2O_3 皮膜の形成を促進し、非保護性の TiO_2 皮膜の形成を抑制する手法を検討した。

2. 実験方法

2.1. 試料準備

$(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ および Ti_2AlC セラミックスは、Ti 粉末(高純度化学研究所, 粒径 $38\mu\text{m}$ 以下, 純度 99.9%), Nb 粉末(高純度化学研究所, 粒径 $45\mu\text{m}$ 以下, 純度 99.9%), Al 粉末(高純度化学研究所, 粒径 $5\mu\text{m}$ 以下, 純度 99.9%), C 粉末(Aldrich Chemical Company, $1 \sim 2\mu\text{m}$)を所定のモル比($2 : 0.1 : 1.2 : 0.9$ および $2 : 0 : 1.2 : 0.9$)で秤量し混合。得られた混合粉末はジルコニアボールを敷いたアルミナるつぼに投入し、縦型電気炉で熱処理を行い、粉末を合成した。熱処理条件は、アルゴンガス雰囲気下で 1200°C で 18 時間保持後、炉冷とした。合成後、粉末はスタンプミルで粉碎し、X 線回折(XRD)で相同定を行い、 Ti_2AlC 単相を確認した。合成粉末は目開き $100\mu\text{m}$ のナイロンメッシュでふるいに掛けて均一な粒度にした。

2.1.2. パルス通電焼結を用いた焼結体の作製

合成粉末は、パルス通電焼結(PECS)法を使用して焼結体を作製。焼結型は黒鉛型を使用し、ダイス寸法は外径 $\phi 70\text{mm}$, 内径 $\phi 30.4\text{mm}$, 高さ 70mm , パンチ寸法は外径 $\phi 30\text{mm}$, 高さ 40mm とした。黒鉛型と粉末の接触を防ぐため、ダイス内周を 0.2mm 厚のグラファイトシートで覆い、パンチと粉末の接触面にもグラファイトシートを挟んだ。PECS 条件は、型温度 1300°C , 保持時間 15 分, 単軸加圧圧力 30MPa , 雰囲気圧力 6Pa 以下とし、焼結後、グラファイトシートを剥がして Ti_2AlC 単相の焼結体が得られたことを XRD で確認した。

2.1.3. アルキメデス法による密度測定

焼結体の緻密性を確認するため、アルキメデス法を用いて密度を測定。トルエンを使用し、式(2-1)および(2-2)に基づき、かさ密度(ρ)と開気孔率(PO)を算出した。

$$\rho = \rho_t \times M_{dry} / (M_{wet} - M_{in}) \quad (2-1)$$

$$P_o = (M_{wet} - M_{dry}) / (M_{wet} - M_{in}) \quad (2-2)$$

$$\rho_t = 0.88412 - 9.2248 \times 10^{-4} \times T_{ave} \quad (2-3)$$

ここで、 ρ_t はトルエンの密度、 T_{ave} は測定開始前後のトルエンの温度の平均、 M_{dry} は乾燥状態での質量、 M_{in} はトルエンに浸かっている状態での質量、 M_{wet} は濡れた状態での質量とした。

2.1.4. 焼結体から酸化試験片作製

焼結体は、平面フライス盤で厚さ 1.5mm に加工後、ワイヤー放電加工機で縦 15mm、横 10mm の楕円形に切断。切断後、耐水研磨紙 #600 から #2000、ポリシングダイヤ液を用いてバフ研磨し、酸化試験片を作製。

2.2. 酸化実験

酸化実験は、マッフル電気炉 (Yamato FP102) を用いて 800°C の大気中で 1, 4, 25, 49, 100, 225, 400 時間の繰り返し酸化を実施。酸化による質量増加を測定し、式 (2-4) を用いて放物線速度定数 (k_p) を算出。

$$k_p = \frac{(\Delta m \cdot A^{-1})^2}{t} \quad (2-4)$$

ここで、 Δm は酸化による試料質量の増加、 A は試料表面積、 k_p は放物線速度定数、 t は時間である。

2.3. 分析

酸化実験の試料について、試料表面に対し XRD を用いて相同定を行った。酸化試験片に金コーティングをしたのち、複合ビーム加工観察装置 (FIB/FE-SEM, JEOL JIB-4700F) による表面観察および FIB 加工により厚さ 90nm 以下の薄膜の断面試料作製を行った。この断面試料は試料表面が平たい箇所 (凹面) を主にピックアップした。(Ti,Nb)₂AlC の 225h は凹面に加えて、盛り上がっている箇所 (凸面) もピックアップした。この薄膜の断面試料を Fig.2-5 透過型電子顕微鏡 (TEM, Hitachi HT7700) ならびに Fig.2-6 電界放出形透過電子顕微鏡 (FE-TEM, JEOL JEM-2100F) で組織観察およびエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)、電子回折法 (ED) で解析した。

3. 結果と考察

Ti₂AlC および (Ti,Nb)₂AlC の酸化質量試験を行った結果を Fig.1 に示す。この結果から Ti₂AlC が (Ti,Nb)₂AlC より酸化質量変化が大きいことがわかる。また、どちらの試料も 25h を超えたところから酸化質量は大きく変化していないことがわかった。

このグラフから初期酸化 (0~25h) の放物線速度定数 k_p を計算したグラフを Fig.2 に示す。この結果より放物線速度定数 k_p は Ti₂AlC が $9 \times 10^{-13} \text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ 、(Ti,Nb)₂AlC が $2 \times 10^{-13} \text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$ であった。

Fig.3 に、225h 酸化後の Ti₂AlC および (Ti,Nb)₂AlC の表面を SEM で観察した結果を示す。Ti₂AlC は全体的に欠陥がみられ連続的な酸化皮膜形成がされていない。一方、

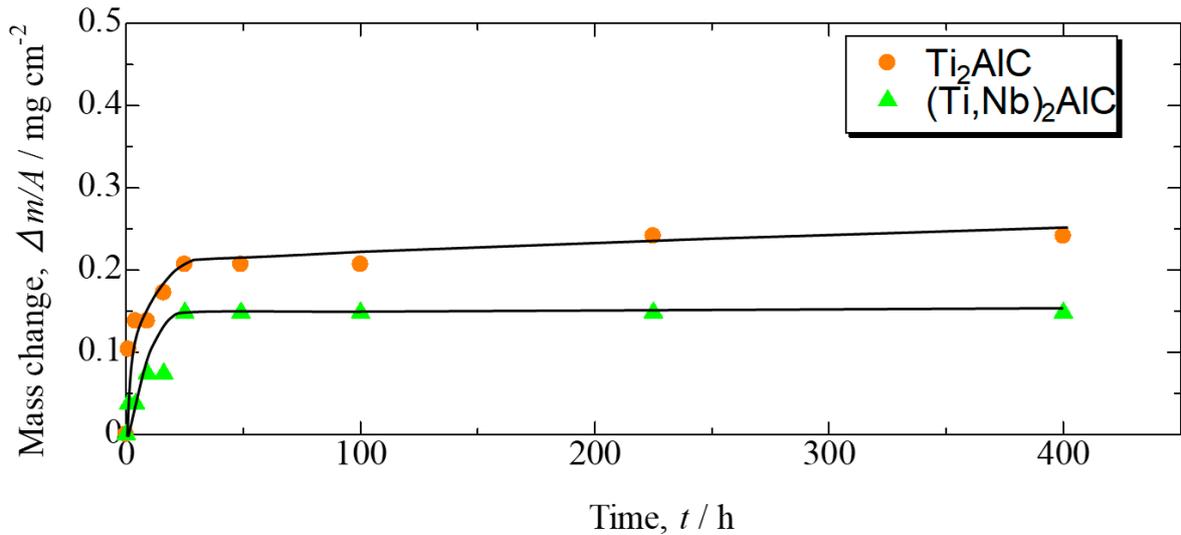


Fig.1 酸化質量試験

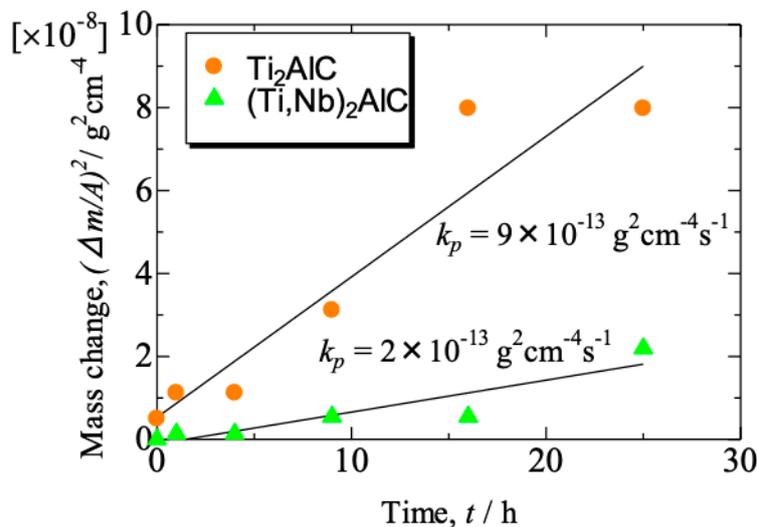


Fig.2 酸化初期(25h)における放物線プロット

(Ti,Nb)₂AlC は凸凹ではあるものの亀裂はほとんど無く、比較的連続的な酸化皮膜形成が確認できた。

Ti₂AlC の赤い丸で示した柱状の酸化物は断面 EDS より Ti と O が検出された。そのため TiO₂ と判断した。(Ti,Nb)₂AlC ではほとんど確認されなかった。Ti₂AlC は比較的 TiO₂ が多く確認できた。また、(Ti,Nb)₂AlC は全体的に凹面と凸面の 2 種類で構成されていることが確認できた。この凸面の 1 つの結晶粒の大きさはおよそ縦 45 μm × 横 9 μm であることがわかった。

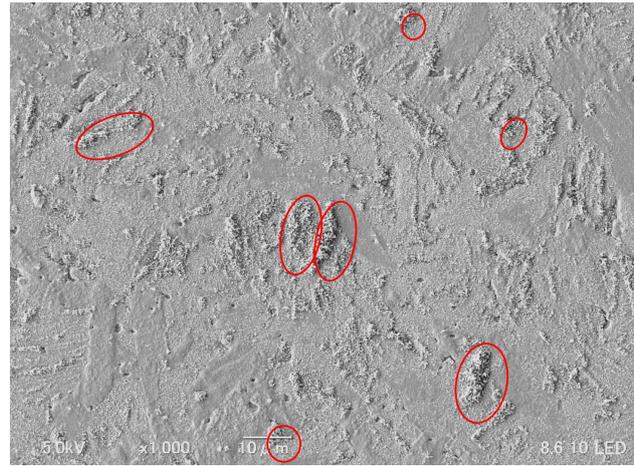
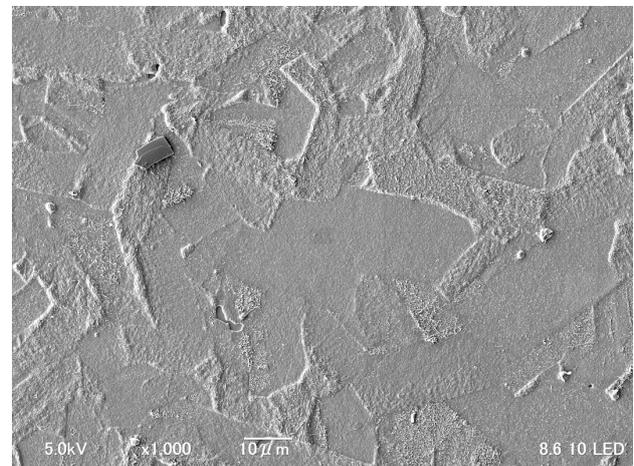
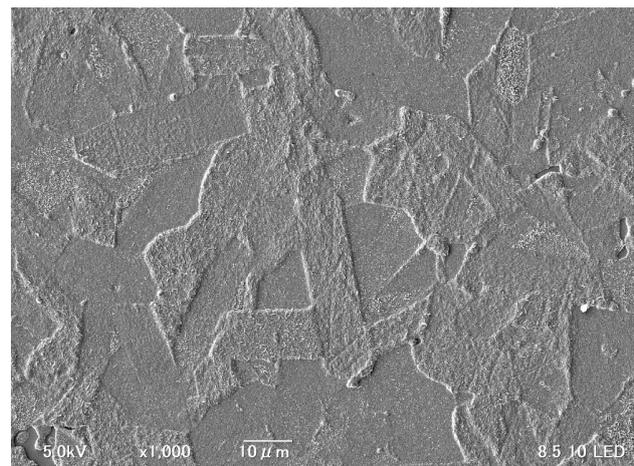
Fig. 4 に、225h 酸化後の Ti₂AlC および (Ti,Nb)₂AlC の断面を TEM と EDS, ED で観察した結果を示す。Ti₂AlC の 225h 酸化で形成した酸化皮膜は、EDS の結果より Al と O が検出されたため Al₂O₃ 皮膜と判断した。この Al₂O₃ 皮膜は 2 層構造を呈していた。一方、(Ti,Nb)₂AlC の場合は、3 層構造を呈する Al₂O₃ 皮膜であった。また、皮膜中に Nb は確認できなかった。

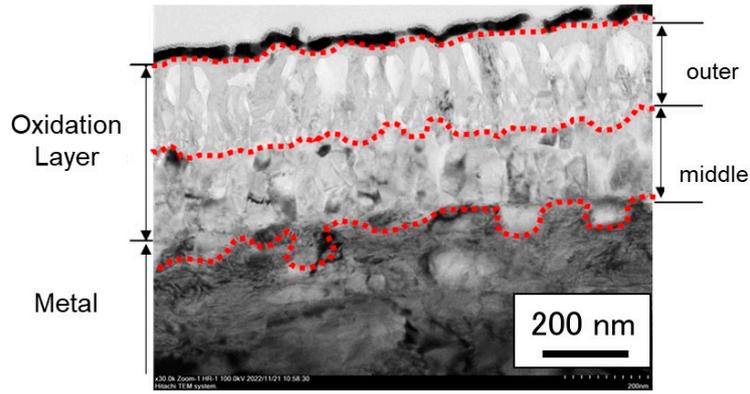
皮膜厚さと粒径は Ti₂AlC の表面から第 1 層が厚さ 250 nm、縦 200 nm、横 40 nm、第 2

層が厚さ 200nm, 縦 80nm, 横 50nm であった. $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ の第 1 層が厚さ 250nm, 縦 200nm, 横 40nm, 第 2 層が厚さ 200nm, 縦 60nm, 横 60nm, 第 3 層が厚さ 150nm, 縦 150nm, 横 150nm であった. したがって, 第 1 層と第 2 層について, $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ と Ti_2AlC 間で Al_2O_3 粒径に有意な差は認められなかった. 粒の形状はコラム状であった. また, ED の結果より, $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ の第 2 層, 第 3 層は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であった.

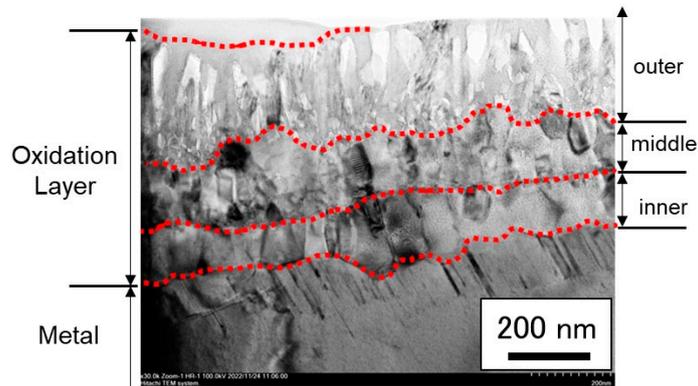
Fig.5 に, 225h 酸化後の $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ の凹面と凸面の断面を TEM と EDS で観察した結果を示す. この結果からは, 凹面と凸面のどちらの酸化皮膜も第 2 層, 第 3 層の厚さはほとんど同じであり, 第 1 層のみ異なることが確認された. 凸面は厚さが約 400nm であり, 凹面と比べて約 200nm 長いことがわかった.

酸化質量変化の結果から $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ が Ti_2AlC より酸化質量変化は小さかった. また, 表面 SEM 像から確認される TiO_2 の形成が Ti_2AlC より小さかった. これは, Nb 添加によって TiO_2 の成長は抑制されているといえる. これは吉原らの TiAlNb 合金の結果と同様であった^[1]. 基本的に, TiO_2 の成長はそこに存在する酸素イオン空孔を介する酸素イオンの拡散である^[2]. Ti より仮数の大きい元素を添加して TiO_2 中に固溶させて酸素空孔を減らすという, 原子価制御の原理(ドーピング効果)がある^[3]. TiO_2 に Ti^{4+} より価数の高い Nb^{5+} を添加すると, TiO_2 中の酸素空孔数が減少し^[4], TiO_2 の成長が抑制される. Nb_2O_5 が TiO_2 に固溶した後, TiO_2 中の酸素イオン空孔が消滅する. Nb 濃度は $\text{Ti}:\text{Nb}=1:0.04$ と見積もられている^[1]. 今回の Nb 添加では, TiO_2 中の酸素イオン空孔を埋めるのに十分と考えられる Ti の 5% に相当する量の Nb を添加した.

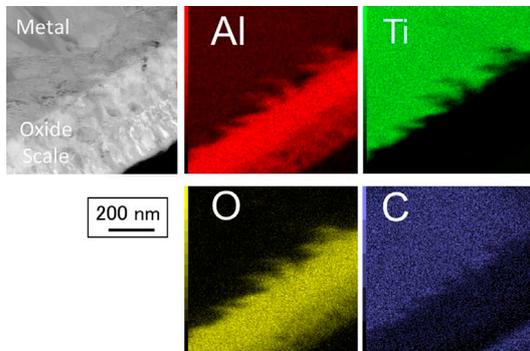
(a) Ti_2AlC 225h 表面 SEM(b) $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ (凹面) 225h 表面 SEM(c) $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ (凸面) 225h 表面 SEMFig.3 225h 酸化後の Ti_2AlC および $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ の表面 SEM



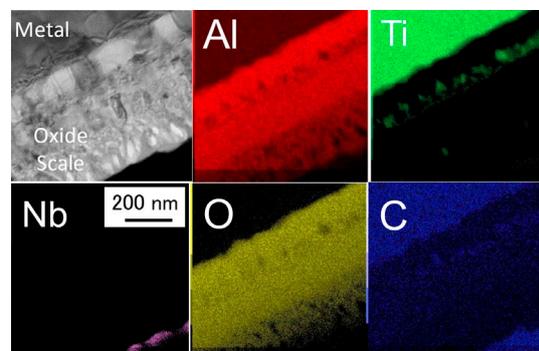
(a) Ti_2AlC 225 h TEM 観察の結果



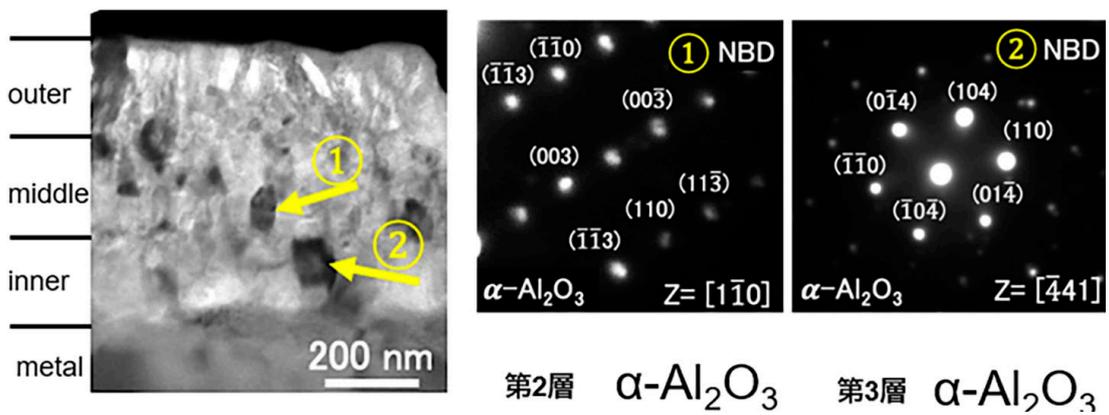
(b) $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ 225 h TEM 観察の結果



(c) Ti_2AlC 225 h EDS の結果



(d) $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ 225 h EDS の結果



(e) $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ 225 h ED の結果

Fig.4 225h 酸化の TEM, EDS および ED の結果

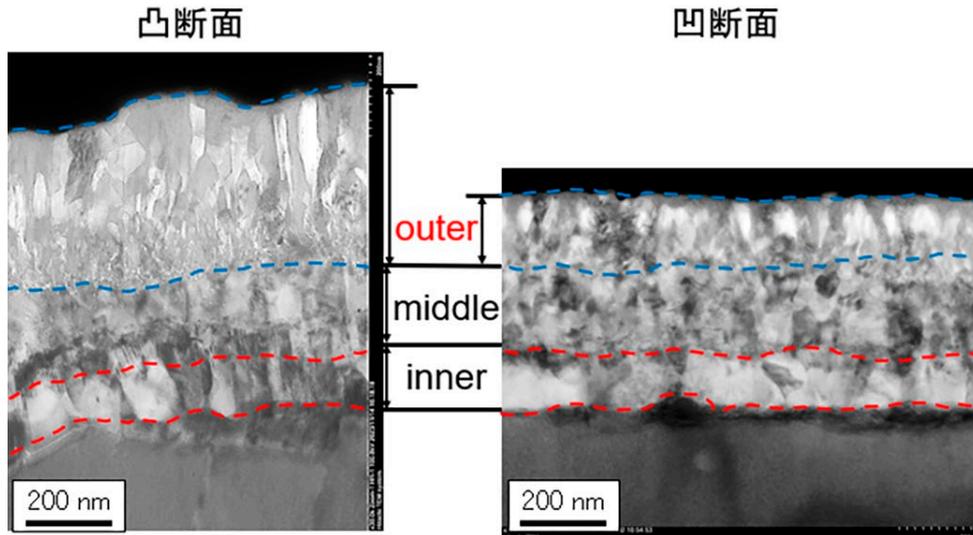


Fig.5 225h 酸化の凹面と凸面の TEM 観察結果

そのため、この効果があると考えられる。TiO₂中の Nb ドープ量は TEM や EDS では分析できるレベルではなく、この見解(TiO₂中への Nb のドーピング効果)を支持する直接的な証拠がないため、この件に関するこれ以上の議論は行わない。

また、Nb の効果として TiO₂ への影響以外に Al₂O₃ に対するものが考えられる。Nb の酸化物(Nb₂O₅)と Al₂O₃ は互いに固溶しない^[5]ので、Nb 添加によって Al₂O₃ 自体の諸性質が変化することは考えにくい。表面 SEM 像の結果より、Nb 添加することで、酸化皮膜の Al₂O₃ は連続的に形成されていた。また、225h の TEM の結果からも Ti₂AlC の酸化皮膜は 2 層構造を呈し、(Ti,Nb)₂AlC は 3 層構造であった。これらは、Nb 添加が Al₂O₃ の生成を促進することを示している。この原因は二つに分けて考えられる。Nb 添加すると、Al₂O₃ の成長速度を大きくする場合と Al の内部酸化を抑制し、Al₂O₃ を連続した皮膜にする場合がある。このどちらの原因も発生していると考えられる。

二元合金において、卑な金属の酸化物が外部スケールとして形成するか、内部酸化物になるかを判断するに当たって Wagner のモデル^[6]を参考にすると、外部スケールが形成する条件は式 4-1 のようになる。

$$N_{Al} > \left\{ \frac{\pi g}{3} \cdot \frac{N_O \cdot D_O \cdot V_M}{D_{Al} \cdot V_{OX}} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4-1)$$

ここで、 N_{Al} は合金の Al 濃度、 N_O は合金中の酸素の固溶度、 D_{Al} 、 D_O はそれぞれ合金中の Al および酸素の拡散係数、 V_M 、 V_{OX} はそれぞれ Al に対する合金および酸化物のモル体積、 g は内部酸化物から外部スケールへ変わるのに必要な体積変換率で、志田らは TiAl 系では約 0.8 と見積もっている^[7]。この式が成立すれば外部酸化になり、不成立であれば内部酸化になる。Al₂O₃ 外部酸化皮膜を形成させるためには、 N_O 、 D_O を小さくするか D_{Al} を大きくする必要がある。酸素との親和力が Ti よりも大きな元素や原子半径が Ti より小さな元素は N_O を小さくするとされている、また、BCC 金属では電子 / 原子比の大きな元素は N_O を小さくするとされている^[8]が、Nb はこのいずれにも該当しない。すなわち、Ti₂AlC に対する Nb 添加は D_O/D_{Al} に対して影響を与えるものと推測される。また、TiAl に Nb を添加した場合、その共有結合性を低下させるといわれており^[9]、Nb の添加は Ti

と Al の活量比を変化させるとも指摘されている^[10]. これらのことは Nb 添加によって Ti_2AlC 中の Al の拡散挙動が変化し, D_{Al} を大きくする可能性を示唆している. しかし, 2 元系 Ti-Al 合金を β 相領域で酸化し, Al の拡散係数を他の相よりも 2 桁程度大きくしても Al_2O_3 の外部酸化皮膜は形成されないとの報告^[11] や Al の粒界拡散を促進する理由として Nb 添加量が多いほど結晶粒は微細になる傾向が本研究からは確認されなかったこともあり, Nb 添加の効果は D_{Al} だけで説明するのは困難である. したがって, Nb 添加による効果は TiO_2 の成長抑制と Al_2O_3 皮膜における Al の拡散促進が複合していると考える.

4.2 Nb添加した試料に形成される Al_2O_3 皮膜

$(Ti,Nb)_2AlC$ に形成される酸化皮膜のメカニズムを Fig.6 に示す. この図は初期に形成される TiO や Ti_2O_3 などは簡略化して作製した. 酸化皮膜形成メカニズムについて述べる.

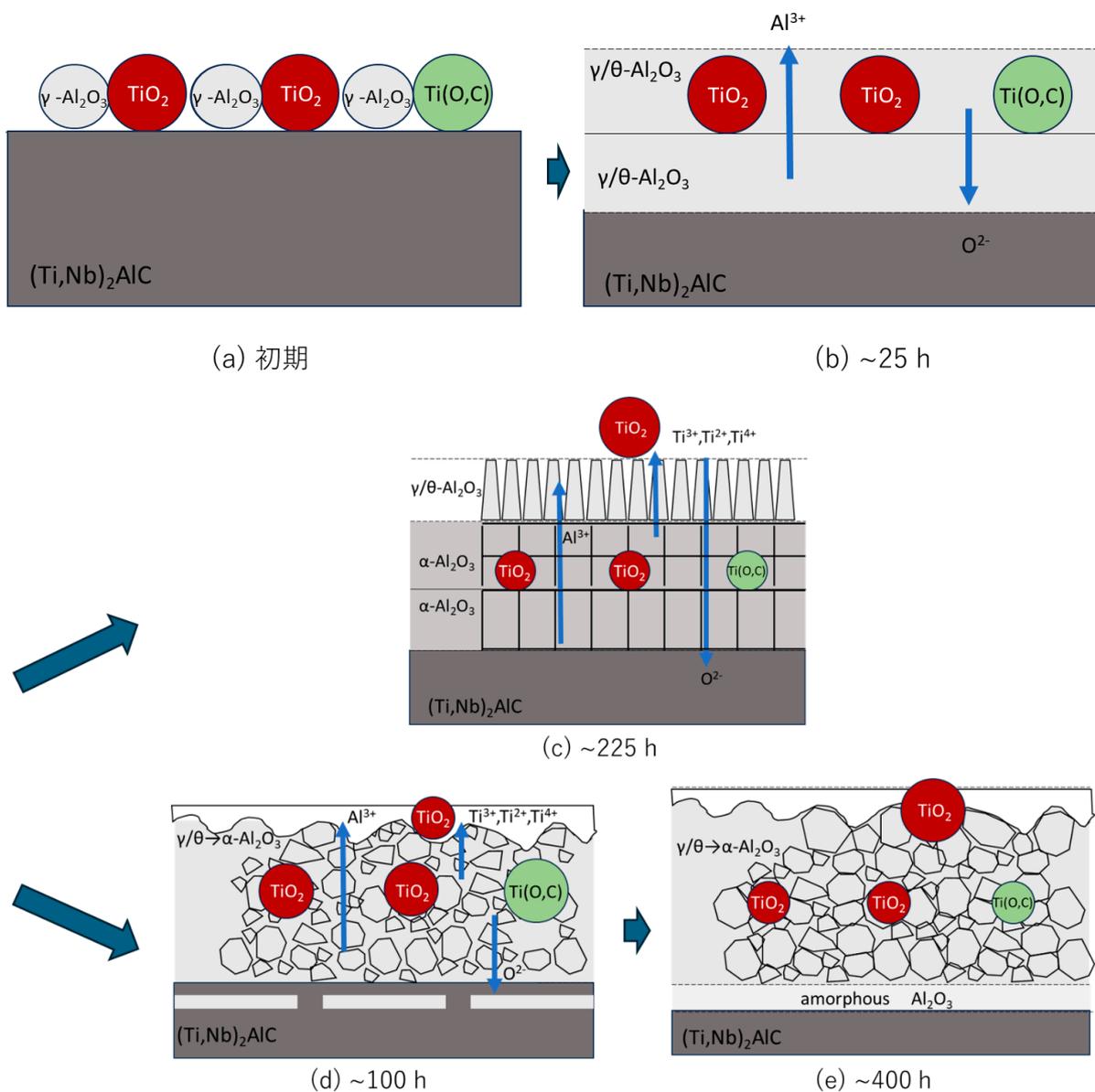


Fig.6 $(Ti,Nb)_2AlC$ の酸化皮膜形成メカニズム

酸化時間 25h 付近の $\gamma/\theta \rightarrow \alpha$ 変態で形成した $\alpha-Al_2O_3$ が起点になって成長する場合 $a \rightarrow b \rightarrow c$
 $\gamma/\theta-Al_2O_3$ が比較的厚く成長してから $\alpha-Al_2O_3$ に変態する場合 $a \rightarrow b \rightarrow d \rightarrow e$

Fig.1 で示された 0 から 25h までの放物線速度定数 k_p は先行研究である山口らの結果と一致している。Brumm と Grabke は、酸化速度は合金上に形成される酸化物に依存すると述べており、 γ - Al_2O_3 、 θ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 が観察され、これらの相の成長はそれぞれ異なる k_p 値であった^[3]。山口らは Ti_2AlC の k_p 値と Brumm と Grabke が報告した NiAl の k_p 値を比較している。この比較からは Ti_2AlC における Al_2O_3 成長の k_p 値は、 γ または θ - Al_2O_3 と類似していた。放物線速度定数のみの結果では形成される酸化皮膜は γ または θ - Al_2O_3 だと報告している。このことから、初期酸化(0-25h)では γ/θ - Al_2O_3 皮膜が形成していたものと考えられる。

酸化時間 25h 以降、酸化質量はほとんど変化しなかった。これは、25h 付近で γ/θ - Al_2O_3 が α - Al_2O_3 に変態したと考えられる。25h 以降は $\gamma/\theta/\alpha$ - Al_2O_3 が成長したと考えられる。酸化時間 25h 以降の皮膜の構造変化は γ/θ から α - Al_2O_3 に変態する時期によって構造像がかなり変わるものと考えられる。今回の実験では、山口の結果よりもかなり早く α - Al_2O_3 への変態が起きたものと考えられる。その中でも、この変態で形成した α - Al_2O_3 が起点となって成長する場合と、 γ/θ - Al_2O_3 が比較的厚く成長してから α - Al_2O_3 に変態する場合で、皮膜の微細構造が異なるものと考えられる。酸化時間 225h の試料では、形成される Al_2O_3 の粒の形状がコラム状を呈している一方、酸化時間 100 および 400h の試料では粒状であった。すなわち、前者は比較的早めに α - Al_2O_3 への変態が起き、後者は相対的に遅れて変態があったものと考えられる。時系列で考えるならば、粒状からコラム状になり、また粒状となるという組織変化が考えにくい。すなわち、225h の場合の皮膜形成過程と 100 や 400h の皮膜形成過程では異なる過程で皮膜成長が起きたと考えるべきであろう。本研究の同じ実験中でも、なにかしらの要因により 25h 以降の皮膜形成過程が一義的ではないと考えられる。

コラム状粒子に形成した 225h の過程を議論する。この過程は Fig.7 の a \rightarrow b \rightarrow c の順序を示す。225h では、TEM 観察と ED 分析より酸化皮膜が 3 層構造を有した形になり、中間層と内層はいずれも α - Al_2O_3 であったため既に γ/θ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 変態が終わっているものと考えられる。外層は結晶粒が針状結晶であるため、 γ/θ - Al_2O_3 が存在していると考えており、すでに皮膜形成を律速するものではないと考えられる。この針状結晶は TiAl や NiAl 、 FeCrAl の酸化皮膜でも確認されており、 θ - Al_2O_3 と決定されている^[1,8]。針状結晶の成長は、 γ - Al_2O_3 層で発生した圧縮応力に起因する^[10]。 γ - Al_2O_3 から θ - Al_2O_3 への変態は、スケールと母材の界面で始まり、 θ - Al_2O_3 の前面が外側に移動して、 θ - Al_2O_3 層上に γ - Al_2O_3 層という 2 層構造になる。この変態は 1.7% の体積減少を伴い、 γ - Al_2O_3 層が圧縮、 θ - Al_2O_3 層が引張という応力を引き起こす。 γ - Al_2O_3 層の圧縮応力が双晶変形の原因力と考えられた。双晶が形成されると、双晶の境界が Al の急速な拡散経路となるため、外向きの成長が促進される。その結果、 γ - Al_2O_3 の大部分が変形するまで針状結晶が成長する。予備酸化膜上の大きな α - Al_2O_3 結晶粒の成長は、 θ - Al_2O_3 の成長に起因する。 θ - Al_2O_3 への変態の際、多くの双晶が形成されることが明らかになった。したがって、これらの θ - Al_2O_3 結晶粒は多くの双晶境界を含み、おそらく積層断層を含むため、単位体積あたりの内部エネルギーが大きい。これが、その後の酸化過程で α - Al_2O_3 結晶粒が成長する原動力となっているようである。したがって、225h の第 1 層は γ/θ - Al_2O_3 が存在していると考えられる。したがって、かなり早い段階で α - Al_2O_3 中の拡散が皮膜成長の律速プロセスになっていたと言える。

4. 結論

本研究は、 $(\text{Ti,Nb})_2\text{AlC}$ セラミックスの酸化挙動における Nb 添加の影響を解明することを目的とし、実験結果に基づき、Nb の添加が Ti_2AlC の耐酸化性向上に寄与することを示した。具体的には、Nb 添加により TiO_2 の成長が抑制され、 Al_2O_3 皮膜の形成が促進されることが確認され、これにより Ti_2AlC の耐酸化性が向上することが明らかとなった。これらの結果は、Nb が Ti_2AlC の酸化挙動において重要な役割を果たし、耐酸化性を向上させることを示している。今後の課題としては、Nb 添加量の最適化および他の活性元素の添加による相乗効果の検討が挙げられ、これらを通じて、さらに優れた耐酸化性材料の開発が期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和 4 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- [1] 吉原美知子, 今村尚近, 小林郁夫, 三浦憲司, 三島良直, 鈴木朝夫, 田中良平, “Nb を含む金属間化合物 TiAl の耐酸化性および低酸素分圧下熱処理の効果,” 日本金属学会誌. 57 (1993) 574-581.
- [2] P. Kofstand, “High-temperature oxidation of metals,” John Wiley & Sons, NY. 147 (1966) 169-178.
- [3] K. Hauffe, “The mechanism of oxidation of metals and alloys at high temperatures,” Prig. Met. Physics. 4 (1953) 71-104.
- [4] J.P. Lin, L.L. Zhao, G.Y. Li, L.Q. Zhang, X.P. Song, F. Ye, G.L. Chen, “Effect of Nb on oxidation behavior of high Nb containing TiAl alloys,” Intermetallics. 19 (2011) 131-136.
- [5] N. F. Fedorov, I. F. Andreev, R. M. Kasparyan, T. P. Smorodina, “Phase diagrams for ceramists, Ed. and Pub.,” Am. Ceram. Soc. 4 (1981) 117.
- [6] C. Wagner, “Reaktionstypen bei der oxydation von legierungen,” Z. Elektrochemie. 63 (1959) 772-782.
- [7] 志田善明, 穴田博之, “2 元系 Ti-Al 金属間化合物の高温大気中酸化スケールの構造,” 日本金属学会誌. 55 (1991) 690-695.
- [8] R. A. Perkins, K. T. Chiang, G. H. Meier, “Formation of alumina on Ti Al alloys,” Scr. Metall. Mater. 21 (1987) 1505-1510.
- [9] N. S. Choudhury, H. C. Graham, J. W. Hinze, “Oxidation behavior of titanium aluminides,” The Electrochemical. Soc. (1976) 668-680.
- [10] 橋本健紀, 土肥春夫, 笠原和男, 辻本得蔵, 鈴木朝夫, “第三元素を添加した TiAl 基合金の組織と結晶構造,” 日本金属学会誌. 52 (1988) 816-825.
- [11] 安藤敦司, 谷口滋次, 柴田俊夫, “蒸着アルミニウムめっき Fe-Cr-Al 合金箔上に形成したアルミナ皮膜の相転移,” 鉄と鋼. 83 (1997) 205-210.