Ti–Al–Fe 三元系合金の β 相中の相互拡散 *

高橋 知司 **・南埜 宜俊 ***・小松 正雄 ****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 9 (2010), pp. 444–450

Interdiffusion in β phase in the ternary Ti–Al–Fe system alloys *

Tomoshi TAKAHASHI **, Yoritoshi MINAMINO *** and Masao KOMATSU ****

The interdiffusion in Ti-rich β Ti–Al–Fe alloys has been investigated in the temperature range from 1323 to 1473 K. The main interdiffusion coefficients, $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ and $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$, and cross interdiffusion coefficients, $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$ and $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$, have positive values in the ternary alloys, and they have slight concentration dependence. The values of $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ are larger than those of $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$, and the values of $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$ are also larger than those of $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$. The repulsive interactions exist between Al and Fe atoms in the Ti–Al–Fe alloys, because the ratio values of cross coefficient to main one are positive in sign. On the other hand, the interactions between Ti (solvent) and Al (or Fe) atoms are attractive in the present alloy, since the ratio of converted interdiffusion coefficients in the ternary alloys show negative values.

(Received March 1, 2010 Accepted May 25, 2010)

Keywords: titanium–aluminum–iron alloy, ternary diffusion, diffusion couple, thermodynamic interaction

1. 緒 言

チタンおよびチタン合金は鋼に比べて比強度（強度/密度）が高く、耐食性に富み、かつ耐熱性に優れているので、航空宇宙材料やその他の高性能材料として広く用いられている。近年では生体材料としての Ti–Al–V 系合金が、ステンレス鋼に代わって使用されている例もある。しかし、この場合 V には毒性の可能性があると言われ、これに変わるべきチタン合金の開発が望まれている¹⁾。また、Ti–Al–V–Cr–Sn 系合金を代表とする β 型チタン合金には、V, Mo などの高価な元素が含まれているため、素材価格が高く、用途拡大を阻害する要因となっている²⁾。このため β 型チタン合金の低廉化対策として、V を β 型安定化元素で最も安価である Fe で置換した Ti–Al–Fe 系合金の開発が望まれ、熱処理や機械的性質と組織などに関する研究が行われている^{2),3)}。

拡散は材料工学における相変態、析出、クリープ、酸化などの重要な現象の基本過程であり、材料の物性の解明や材料製造および使用面において拡散に関する基礎知識は不可欠である⁴⁾。チタン合金の相互拡散研究は α 相あるいは β 相安定化元素を含むチタン基二元系合金について今日まで行われているが、その研究報告は鉄合金、銅合金、アルミニウム合金に比べて少なく^{5)–10)}、しかも、チタン三元系合金の相互拡散研究については Ti–V–Zr 系¹¹⁾、Ti–Al–Cr 系¹²⁾、Ti–Al–V 系¹³⁾ および Ti–Al–Co 系¹⁴⁾ に関する研究報告があるのみである。

著者らは、Ti–Al 基合金に対し実用的に重要な第 4 周期遷移元素 X (X=Cr, V, Co, Fe) を順次添加し、三元系 Ti–Al–X 系

合金における相互拡散に関する一連の研究を計画・遂行しており、その成果として Ti–Al–Fe 系合金に関しての研究結果が得られたので、報告を行う。

本研究では、三元系 Ti–Al–Fe β 固溶体中において 1323–1473 K での相互拡散係数を決定した。さらに、得られた相互拡散係数から、溶質原子間ならびに溶質–溶媒原子間の相互作用を熱力学的に考察した。

2. 実験方法

2.1 拡散対と濃度距離曲線

実験方法の詳細は前報¹⁴⁾で述べたので、以下、要点のみ記す。純金属試料は、いずれも純度 99.99 mass% のスポンジチタン、アルミニウム鑄塊および 99.9% Fe である。これらの純金属試料を全量 30 g として所定量配合し、アルゴンアーク溶解炉を用いて溶製した。溶解による質量損失は最大 0.6% 以下であり、秤量した配合組成によって試料の組成を示すことにした。各種のボタンインゴットは、適当な寸法に切断し、アルゴンガスとともに透明石英管に封入し、1473 K で 7.2 ks の均質化処理を行い氷水中にて急冷した。

本実験で使用した拡散対の終端組成を Table 1 に示す。均質化焼なまし後の各試料を所定の寸法に切出し、バフ研磨により鏡面仕上げを行った。Table 1 に示したチタンとチタン合金、チタン合金同士の組合せに従い、ステンレス製クランプにてねじで締付けて拡散対とした。拡散対の拡散焼なましのために、O₂ ゲッタとしてのスポンジチタンとともに透明石英管に挿入し、2–3 回高純度アルゴン雰囲気中に置換し、約

* 軽金属学会中国四国支部第 1 回講演大会（平成 21 年 7 月）において発表。

** 新居浜工業高等専門学校環境材料工学科（〒792-8580 愛媛県新居浜市八雲町 7-1）。Department of Environmental Materials Engineering, Institute of Niihama National College of Technology (7-1 Yagumo-cho, Niihama-shi, Ehime 792-8580).

*** 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻（吹田市）。Department of Adaptive Machine Systems, Graduate School of Engineering, Osaka University (Suita-shi, Osaka).

**** 広島工業大学工学部知能機械工学科（広島市）。Department of Intelligent Mechanical Engineering, Hiroshima Institute of Technology (Hiroshima-shi, Hiroshima).

20kPa の減圧下で封入した。拡散焼なましは 1323~1473K, 57.6~14.4ks で行い、氷水中にて急冷した。

拡散焼なましした各試料は拡散方向に平行にマイクロカットにて切断し、樹脂埋めの後、鏡面仕上げを行った。拡散対の特性 X 線強度 - 距離データは、EPMA を用いて得た。各試料の Al および Fe の特性 X 線強度は ZAF 法^{15),16)} を用いて濃度 (at%) に変換し、濃度 - 距離曲線を得た。

2.2 相互拡散係数

二元系 Ti-Al および Ti-Fe 合金の相互拡散係数は、二元拡散対 J1 および J2 (Table 1) より得られた濃度 - 距離曲線を用いて Matano 法¹⁷⁾ により求めた。

一方、三元系 Ti-Al-Fe 合金の 4 個の相互拡散係数 $\tilde{D}_{ij}^3$ ($i, j=1, 2$) は、三元拡散対 (G1~G4 と H1~H4) より得られた濃度距離曲線を用いて三元系に拡張された Matano-Kirkaldy 式^{18),19)} により求めた。以下に拡張 Matano-Kirkaldy 式を示す。

$$\int_{C_1^{(-)}}^{C_1^{(+)}} x dC_1 = -2t \left(\tilde{D}_{11}^3 \frac{\partial C_1}{\partial x} + \tilde{D}_{12}^3 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \quad (1)$$

$$\int_{C_2^{(-)}}^{C_2^{(+)}} x dC_2 = -2t \left(\tilde{D}_{21}^3 \frac{\partial C_1}{\partial x} + \tilde{D}_{22}^3 \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \quad (2)$$

ここで、Boltzmann-Matano 界面は、

$$\int_{C_1^{(-)}}^{C_1^{(+)}} x dC_1 = \int_{C_2^{(-)}}^{C_2^{(+)}} x dC_2 \quad (3)$$

で定義される。 C_1 および C_2 は溶質 1 および 2 のモル濃度であり、 C_1 および C_2 ($i=1, 2$) は拡散対の終端濃度である。 t は拡散時間、 x は距離座標である。 $\tilde{D}_{11}^3$ および $\tilde{D}_{22}^3$ は主係数、そして $\tilde{D}_{12}^3$ および $\tilde{D}_{21}^3$ を交差係数と呼ぶ。肩文字によって表示した成分 3 は、溶媒を示す。本研究においては溶媒 3 が Ti であり、成分 1 および 2 が、それぞれ Fe および Al である。

なお、Ti-Al 合金中の Fe の不純物拡散係数は、三元拡散対 (H1~H4) における濃度距離曲線を用い、Hall の方法^{20),21)} によって求めた。三元系合金の不純物係数に対する Hall の方法は、他の合金系において適用されている²²⁾。

Table 1 Terminal compositions of diffusion couples in Ti-Al-Fe alloys (at%)

Ternary diffusion couples	
G1	Ti/Ti-3.5Al-13.5Fe
G2	Ti/Ti-7.0Al-10.5Fe
G3	Ti/Ti-10.5Al-7.0Fe
G4	Ti/Ti-13.5Al-3.5Fe
H1	Ti-3.5Al/Ti-3.5Fe
H2	Ti-7.0Al/Ti-7.0Fe
H3	Ti-10.5Al/Ti-10.5Fe
H4	Ti-13.5Al/Ti-13.5Fe
Binary diffusion couples	
J1	Ti/Ti-13.5Al
J2	Ti/Ti-13.5Fe

3. 結果および考察

3.1 濃度距離曲線と拡散路

Fig. 1(a) および **(b)** には、それぞれ 1473K での拡散対 G3 および H1 の濃度 - 距離曲線を示す。距離座標の原点は、Boltzmann-Matano 界面である。それぞれの拡散対において、接合界面からの距離に応じて Al および Fe 濃度は、単調に増加あるいは減少している。また、Fe の拡散距離が Al のそれと比較して長いことから、Fe 元素が Al 元素より速く拡散していることが予想される。

Fig. 2 は、1473K における本系合金の拡散路である。図中には拡散対名 (G1~H4) も併記した。拡散路は拡散対の終端濃度近傍において Al 元素濃度が一定である方向の典型的な S 字型を示している。これは Al 元素と Fe 元素の易動度にお

Fig. 1 Typical concentration profiles in diffusion couples (a) G3 and (b) H1 annealed at 1473K for 14.4 ks.

Fig. 2 Diffusion paths for the diffusion couples annealed at 1473K for 14.4 ks.

いて差があるためである。すなわち、拡散路の端の曲がる方向は遅く拡散する原子 (Al) の濃度が一定である方向である。式 (1), (2) および (3) を用い、拡散路の交点組成で三元系 Ti-Al-Fe 合金の相互拡散係数を求めることができる。

3.2 相互拡散係数の濃度依存性

三元系に拡張された Matano-Kirkaldy 法^{18),19)} を用いて求め

Table 2 Interdiffusion coefficients in Ti-Al-Fe alloys at 1473 K

Diffusion couples	Composition (at%)		Interdiffusion coefficients ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)			
	Al	Fe	$\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$	$\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$	$\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$	$\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$
G1-H2	0.9	4.7	1.2	-0.15	14	0.20
G1-H3	2.8	6.6	1.4	-0.13	14	0.73
G1-H4	3.4	9.3	2.1	0.22	14	2.7
G2-H1	0.04	2.5	0.24	0.028	16	1.5
G2-H2	2.2	4.2	1.3	-0.22	14	0.70
G2-H3	5.4	5.5	1.5	-0.27	13	1.3
G2-H4	6.9	7.5	2.1	0.24	13	3.5
G3-H1	0.8	2.1	0.82	-0.50	14	0.62
G3-H2	5.5	2.9	1.2	0.20	11	0.50
G3-H3	8.8	3.7	1.1	-0.23	9.2	0.40
G3-H4	10.3	5.3	2.3	0.79	10	2.9
G4-H1	3.4	1.2	0.86	0.84	12	-0.012
G4-H2	7.1	1.4	1.0	0.78	9.8	0.11
G4-H3	10.6	1.7	1.0	0.86	7.2	0.25
G4-H4	13.2	2.5	0.74	0.22	5.4	0.56
Average	5.4	4.1	1.3	0.18	12	1.1

た、1473 K での β Ti-Al-Fe 固溶体中における 4 個の相互拡散係数 $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$, $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$, $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ および $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$ を **Table 2** にまとめて示した。また、それらの主および交差相互拡散係数の値を三元系状態図の等温断面図上にプロットしたのが **Fig. 3(a)~(d)** である。本系合金においては、すべての主係数が正の値である。交差係数も正の値と考えられるが、一部の $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$, $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$ において負の値が存在している。これは終端組成の近くにおいて、比較的多くの誤差が導入されやすいため^{23),24)}、負の値になったと考えられる。なお、終端組成における交差係数の誤差の導入原因の詳細については、すでに報告しているので¹⁴⁾、省略する。

後述するように、本研究における二元系および三元系の相互拡散係数においては濃度依存性が小さいことから、それらの係数の平均値を求めることは、Al と Fe との間の拡散速度の比較に役立つ。Table 2 には、Fig. 3 における 15 種類の組成 (平均組成: Ti-5.4at%Al-4.1at%Fe) での $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$, $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$, $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ および $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$ の平均値を示した。明らかに $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ および $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$ は、それぞれ、 $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ および $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$ よりも大きい。このことは、Fig. 1 のアルミニウムと鉄の濃度距離曲線において、「Ti-Al-Fe 合金中において鉄の拡散がアルミニウムのそれよりも速い」と示唆したことに一致している。

なお、本合金における $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}} > \tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ という結果は、Ti, Al, Fe の原子半径²⁵⁾ (Ti: 0.147 nm, Al: 0.143 nm, Fe: 0.124 nm), Ti-Al 系²⁶⁾ および Ti-Fe 系²⁷⁾ 状態図における、たとえば 5at%Al (or Fe) での液相線温度 T_m (Ti-Al 系: $T_m=1683^\circ\text{C}$ at 5at%Al, Ti-Fe 系: $T_m=1520^\circ\text{C}$ at 5at%Fe) に密接に関係している。すなわち、Fe は Al に比べて原子半径が小さく、ま

Fig. 3 Direct and indirect interdiffusion coefficients (a) $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$, (b) $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$, (c) $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ and (d) $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$ in ternary Ti-Al-Fe alloys at 1473 K.

た Ti に β 安定 (外殻 d 電子数の多い) 元素である Fe が添加されると合金中に容易に ω 相が形成され^{28),29)}, 本実験温度において “ ω エンブリオ” の形成が予想される³⁰⁾。したがって本合金中の鉄原子の拡散においては, 通常の bcc 格子位置への拡散だけでなく, ω エンブリオ形成のための原子変位も考慮されるため, Al 原子よりも速いと考えられる。また Ti-Fe 系での同一組成における液相線温度も Ti-Al 系に比べて低い³¹⁾ ため, 本合金中において Fe の拡散が Al のそれよりも速いと考えられる。このような傾向は, α チタン中の拡散における原子寸法効果^{5),6)} や一般的な金属の拡散における融点の影響³¹⁾ の傾向に類似している。

Fig. 3(a) における $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ 値は約 $(1\sim2)\times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ であり, 極めて小さな濃度依存性を有している。また Fig. 3(c) に示したように, $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ は Al 濃度の増加とともに減少し, Fe 濃度とともに増加している。Fig. 3(a) および (c) は, Ti-Al-Fe 合金における Ti 側領域の Al あるいは Fe の二元系相互拡散係数と三元系直接係数との比較のため, Ti-Al 合金の二元系相互拡散係数 $\tilde{D}_{(\text{Ti-Al})}^k$ (Fig. 3(a) の $\blacktriangle$ 印) および Ti-Fe 合金の二元系相互拡散係数 $\tilde{D}_{(\text{Ti-Fe})}^k$ (Fig. 3(c) の $\triangle$ 印) を, 三元 Ti-Al-Fe 系等温断面図上の Ti-Al 側および Ti-Fe 側にそれぞれプロットしたものである。三元系 i - j - k 合金における元素 j の希薄領域においては, 元素 j の濃度勾配は, ほとんど零である。したがって, 三元合金中の元素 i の拡散流束は, 元素 j の濃度が零に近づくとき, 二元系 k - i 合金中の拡散流束とほとんど同じと考えられる。Shuck と Tool³²⁾ によれば,

$$\lim_{C_j \rightarrow 0} \tilde{D}_{ii}^k = \tilde{D}_{(i-k)}^k \quad (4)$$

である。それゆえ, 元素 j の濃度が限りなく零に近づくとき, $\tilde{D}_{ii}^k$ は二元系係数 $\tilde{D}_{(i-k)}^k$ に近づく。実際, Fig. 3(c) における $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ は Al 濃度が減少するにつれて約 $1.0\times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ (Ti-Al 側近傍) から約 $1.5\times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$ (Ti-Fe 側近傍) へと増加している。一方, 本系合金中における Fe 元素の希薄範囲において $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ 値は約 $0.9\sim 1\times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ 付近であり, 極めて小さな濃度依存性を有している (Fig. 3(a))。また, $\tilde{D}_{(\text{Ti-Al})}^{\text{Ti}}$ 値は $0.9\times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ から $1.3\times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ であり, 同様に濃度依存性は小さい。すなわち, $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ および $\tilde{D}_{(\text{Ti-Al})}^{\text{Ti}}$ の両者の値は, お互いにほぼ等しく濃度依存性もほぼ等しい。したがって, 二元系と近似できるような低濃度側において三元系の主係数は, 二元系の相互拡散係数に極めて密接に関係づけられる。

さらに Shuck と Tool³²⁾ は, 交差係数 $\tilde{D}_{ij}^k$ と元素 i との関係,

$$\lim_{C_i \rightarrow 0} \tilde{D}_{ij}^k = 0 \quad (5)$$

を導いている。この式は交差係数 $\tilde{D}_{ij}^k$ の極限值が, j - k 側において零であることを示している。Fig. 3(d) において示されるように, $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$ 値は $1\times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ 付近にばらついていて, 少し濃度依存性がある。すなわち, $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$ 値は Fe 濃度が減少するにつれて Ti-Al 側において零に近づく (Fig. 3 (d))。 $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$ 値についても同様であり, それらの値は Al 濃度が減少するにつれて Ti-Fe 側において零に近づいている (Fig. 3(b))。

3.3 原子間の熱力学的相互作用

Kirkaldy らは, 三元系合金における $\tilde{D}_{ij}^3/\tilde{D}_{ii}^3$ と Wagner の相互作用パラメータ $\epsilon_i^{(j)}$ との関係を近似的に式 (6) のように表

Fig. 4(a) Relation between $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}/\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ and Fe concentration at 1323 K, 1423 K and 1473 K.

Fig. 4(b) Relation between $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}/\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ and Al concentration at 1323 K, 1423 K and 1473 K.

した³³⁾。

$$\tilde{D}_{ij}^3/\tilde{D}_{ii}^3 = [1 + \epsilon_i^{(j)}] N_i \quad (6)$$

ここで N_i は成分 i のモル分率である。Fig. 4(a) および (b) には 1323, 1423 および 1473 K での Ti-Al-Fe 合金における $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}/\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ と Fe 濃度, および $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}/\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ と Al 濃度との関係を示す。図中の破線は, 式 (6) において, Ti-Al-Fe 系の Wagner の相互作用パラメータ $\epsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Al})} = +2.5$, $\epsilon_{\text{Al}}^{(\text{Fe})} = +2.5$ とした場合である。Fig. 4 における $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}/\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ および $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}/\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ の実験値, 特に $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}/\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ には, ばらつきはあるが, それらの値は Fe 濃度あるいは Al 濃度とともに増加し, 破線の $\epsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Al})} = +2.5$, ($\epsilon_{\text{Al}}^{(\text{Fe})} = +2.5$) の回りに位置している。したがって, 式 (6) によるプロットは, $\epsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Al})}$ や $\epsilon_{\text{Al}}^{(\text{Fe})}$ が Ti-Al-Fe 合金において約 +2.5 であることを示唆している。相互作用パラメータは, 一般的には温度依存性を有するが³⁴⁾, 本系における実験温度範囲内では, $\epsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Al})}$ および $\epsilon_{\text{Al}}^{(\text{Fe})}$ の温度依存性は無視できると考えられる。 $\epsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Al})}$ が正の値であることは, Ti-Al-Fe 系において Fe 原子の拡散が Al 原子に影響され, Fe 原子と Al 原子間には斥力相互作用が存在することを示している。また, 本系合金においては $\epsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Al})} \equiv \epsilon_{\text{Al}}^{(\text{Fe})}$ であることから溶質濃度 Fe,

Al が Henry の法則に従うと近似してよい。すなわち、 $\varepsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Fe})} = \varepsilon_{\text{Al}}^{(\text{Al})} \cong 0$ となる。

田中^(35,36) は、三元系 3-2-1 合金 (3: 溶媒, 2, 1: 溶質) の希薄溶融合金において相互作用パラメータを求める方法を導出した。すなわち、

$$\varepsilon_2^{(1)} = \{(\partial^2 G^{\text{Ex}} / \partial N_1 \partial N_2)_{N_2 \rightarrow 0, N_1 \rightarrow 0}\} kT = (\eta_2^{(1)} - T\sigma_2^{(1)}) / kT \quad (7)$$

ここで G^{Ex} は Gibbs の過剰自由エネルギーであり、 k は Boltzmann 定数である。 $\eta_2^{(1)}$ および $\sigma_2^{(1)}$ は、それぞれエンタルピーおよびエントロピー相互パラメータ⁽³⁵⁾ と呼ばれるものであり、 $\eta_2^{(1)}$ は構成元素に関する無限希薄溶液での Miedema の溶解エンタルピー⁽³⁷⁾ を用いて計算でき、 $\sigma_2^{(1)}$ は構成元素のモル体積^(36,38) 元素の融点での固体-液体変態の平均原子振動数の比 $\beta^{(39)}$ を用いて計算され得る。たとえば 1473 K での Ti-Al-Fe 合金において、 $\eta_{\text{Fe}}^{(\text{Al})} = 1.33 \times 10^5$ および、 $\sigma_{\text{Fe}}^{(\text{Al})} = 12.9$ 、 $\eta_{\text{Al}}^{(\text{Fe})} = 1.40 \times 10^5$ および $\sigma_{\text{Al}}^{(\text{Fe})} = 13.7$, (3=Ti, 2=Al, 1=Fe) である。

森田と田中⁽⁴⁰⁾ は、構成原子の原子半径および弾性率などの差による i - j 溶質原子間および k (溶媒)- i 原子間の弾性エネルギーがお互いに同様である場合、三元 k - i - j 合金における希薄な液相 (L) 中の相互作用パラメータ $\varepsilon_i^{(j),L}$ と希薄な固相 (S) 中の $\varepsilon_i^{(j),S}$ との間には

$$\varepsilon_i^{(j),L} \cong \varepsilon_i^{(j),S} \quad (8)$$

という関係があるとしている。なお式 (8) の関係は、三元系鉄基合金における液体および固体の希薄溶液において成立することが示されている⁽⁴⁰⁾。今、式 (8) が三元系 Ti-Al-Fe 合金における希薄な液相および固相中において成立すると仮定し、三元系固体合金に対して式 (7) および式 (8) を適用すると Ti-Al-Fe 合金の三元系 β 固溶体中の相互作用パラメータは 1473 K において、 $\varepsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Al})} = +9.3$, $\varepsilon_{\text{Al}}^{(\text{Fe})} = +9.8$ となる。これらの値は、本研究における実験値 $\varepsilon_{\text{Cio}}^{(\text{Al})} = +2.5$ に比べて大きい、本研究結果と同様、正の値であり、Al 原子と Fe 原子間には斥力相互作用が存在することを支持している。

以上の考察では溶質原子間の相互作用が説明できた。ここで、溶媒原子 (Ti) と溶質原子 (Al, Fe) との相互作用を検討するために、Sabatier と Vignes^(11,41) による以下の換算式を用いて三元系における相互拡散係数の溶媒原子 3 を成分 2 または成分 1 に変換する。たとえば、

$$\tilde{D}_{11}^2 = \tilde{D}_{11}^3 - (V_1/V_2)\tilde{D}_{12}^3 \quad (9)$$

$$\tilde{D}_{13}^2 = -(V_3/V_2)\tilde{D}_{12}^3 \quad (10)$$

$$\tilde{D}_{22}^1 = \tilde{D}_{22}^3 - (V_2/V_1)\tilde{D}_{21}^3 \quad (11)$$

および

$$\tilde{D}_{23}^1 = -(V_3/V_1)\tilde{D}_{21}^3 \quad (12)$$

である。ここで、 V_1 , V_2 および V_3 はそれぞれ成分 1, 2 および 3 のモル体積である。成分 2 および 1 を“溶媒”とした相互拡散係数を用いて相互作用パラメータを評価すると、式 (6) と同様な以下の式が得られる。

$$\tilde{D}_{13}^2 / \tilde{D}_{11}^2 = [1 + \varepsilon_1^{(3)}] N_1 \quad (13)$$

Fig. 5 Relation between $\tilde{D}_{\text{FeTi}}^{\text{Al}} / \tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Al}}$ and Fe concentration at 1323 K, 1423 K and 1473 K.

および

$$\tilde{D}_{23}^1 / \tilde{D}_{22}^1 = [1 + \varepsilon_2^{(3)}] N_2 \quad (14)$$

式 (13) および式 (14) から、それぞれ、3 (Ti) および 1 (Fe), あるいは 3 (Ti) および 2 (Al) 間の相互作用についての知見、すなわち、相互作用 $\varepsilon_1^{(3)}$ あるいは $\varepsilon_2^{(3)}$ が得られる。Fig. 5 には 1323, 1423 および 1473 K での Ti-Al-Fe 合金における $\tilde{D}_{\text{FeTi}}^{\text{Al}} / \tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Al}}$ と Fe 濃度との関係を示す。なお、部分モル体積は、 $V_{\text{Fe}} = 7.09 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$, $V_{\text{Al}} = 9.99 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ および $V_{\text{Ti}} = 10.58 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ の値⁽³⁸⁾ を用いた。Fig. 5 における $\tilde{D}_{\text{FeTi}}^{\text{Al}} / \tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Al}}$ の実験値には Fig. 4 と同様、少しばらつきはあるが、それらの値は Fe 濃度とともに減少し、破線の $\varepsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Ti})} = -2$ の回りに位置している。したがって、式 (13) によるプロットは、 $\varepsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Ti})}$ が Ti-Al-Fe 合金において約 -2.0 であることを示唆している。一方、3.2 節で述べたように、交差相互拡散係数 $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$ には比較的多く誤差が導入されているので、Table 2 に示した各拡散係数の平均値、すなわち、

$$N_{\text{Al}} = 0.054, \quad N_{\text{Fe}} = 0.041$$

において

$$\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}} = 1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}, \quad \tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}} = 0.18 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}} = 12 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}, \quad \tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}} = 1.1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$$

を用いると、相互作用パラメータ $\varepsilon_{\text{Al}}^{(\text{Ti})}$ は、式 (11), 式 (12) および式 (14) により 1473 K において $\varepsilon_{\text{Al}}^{(\text{Ti})} = -5.8$ となる。したがって、相互作用パラメータ $\varepsilon_{\text{Fe}}^{(\text{Ti})}$ および $\varepsilon_{\text{Al}}^{(\text{Ti})}$ が負の値であることから、本三元系合金中において溶媒原子 Ti と Fe (あるいは Al) の間には引力作用が存在すると予想される。本三元系合金における熱力学的研究は見あたらないため、厳密な比較はできない。しかし、Ti 二元系のデータであるが、Ti 中の Fe の無限希薄溶液での溶解エンタルピー (計算値) が負の値であること⁽³⁷⁾、および Ti-Al 合金中の Al の活量 (1780 K) データ⁽⁴²⁾ においてラウールの法則よりも負に偏倚していることから、本系合金における溶媒原子 Ti と溶質原子 (Fe, Al) との間の引力作用の存在が理解できる。

3.4 不純物拡散係数とそれらの温度依存性

Shuck と Tool³²⁾ によると, j - k 側へ $\tilde{D}_{ii}^k$ の極限值は, 二元 j - k 合金中の成分 i の不純物拡散係数 $D_{i(j-k)}^*$ に等しい。

$$\lim_{C_i \rightarrow 0} \tilde{D}_{ii}^k = D_{i(j-k)}^* \quad (15)$$

この関係式から, Ti-Al 合金中の Fe の不純物拡散係数 $D_{\text{Fe(Ti-Al)}}^*$ ($C_i \approx 0$ での $\tilde{D}_{ii}^k$ の極限值) は, 拡散対 H1-H4 の Ti-Al 側から得られた濃度距離曲線の終端組成で Hall の方法²⁰⁾ によって実験的に決定した。それらを Fig. 6 に示す。Fig. 6(a) は, 1373 K と 1473 K での Ti-Al 合金中の Fe の不純物拡散係数 $D_{\text{Fe(Ti-Al)}}^*$ のアルミニウムの濃度依存性を示し, Fig. 6(b) には, Ti-(3.5~13.5) at% Al 合金中の Fe の不純物拡散係数 $D_{\text{Fe(Ti-Al)}}^*$ の温度依存性を示す。なお, 1473 K での $D_{\text{Fe(Ti-Al)}}^*$ は, Fig. 3(c) における Ti-Al 側に口印でプロットしている。Fig. 6(a) に示したように, $D_{\text{Fe(Ti-Al)}}^*$ は Al 濃度とともに少し減少する。Ti-Al 合金の Al 濃度の増加に伴う空孔濃度の減少という事実は見当たらない。また, Ti-Al 系状態図の液相線温度において 10 at% Al まで上昇する場合とそれらの温度が下降する場合が報告されており²⁶⁾, 液相線温度上昇による Ti-Al 合金中における Al の拡散係数の減少, すなわち Al 濃度の増加に伴う空孔濃度の減少という予想について現在のところ明確な判断は下せない。しかし, 3.3 で述べたように, Ti-Al 原子間の結合力 (引力作用) は Al 濃度とともに強くなると考

えられる。したがって, Ti-Al 合金中の Al 濃度増加に伴う Fe の不純物拡散係数 ($D_{\text{Fe(Ti-Al)}}^*$) の減少の原因は, Ti-Al の相互作用が Al とともに強くなることにより, 大きな原子半径の Al の周りに空孔が束縛され, Fe の拡散に対する空孔の寄与確率が減るためと考えられる。

Fig. 6(b) において, Ti-3.5, 7.0, 10.5 および 13.5 at% Al での $D_{\text{Fe(Ti-Al)}}^*$ が, アレニウスの関係に従っており, 不純物拡散係数のそれらの温度依存性は以下の式によって表される。

$$D_{\text{Fe(Ti-3.5Al)}}^* = 1.3 \times 10^{-4} \exp(-200 \text{ kJmol}^{-1}/RT^{-1}) \text{ m}^2/\text{s} \quad (16)$$

$$D_{\text{Fe(Ti-7.0Al)}}^* = 7.8 \times 10^{-5} \exp(-197 \text{ kJmol}^{-1}/RT^{-1}) \text{ m}^2/\text{s} \quad (17)$$

$$D_{\text{Fe(Ti-10.5Al)}}^* = 2.1 \times 10^{-3} \exp(-237 \text{ kJmol}^{-1}/RT^{-1}) \text{ m}^2/\text{s} \quad (18)$$

および

$$D_{\text{Fe(Ti-13.5Al)}}^* = 1.0 \times 10^{-4} \exp(-206 \text{ kJmol}^{-1}/RT^{-1}) \text{ m}^2/\text{s} \quad (19)$$

Peart と Tomlin⁴³⁾ によれば, β -Ti 中における Fe の不純物拡散のための活性化エネルギーは, 本研究とほぼ同温度範囲において, 134 kJ/mol である。Ti-Al 合金中の Fe の不純物拡散係数のデータは見当たらないが, Ti-Fe 合金中の Fe の不純物拡散のための活性化エネルギーは, たとえば Ti-10 at% Fe 合金中において 203 kJ/mol である⁴³⁾。

本研究で得られた不純物拡散係数は, Ti-Al 合金中の Fe の不純物拡散係数であり, β -Ti 中や Ti-10 at% Fe 合金中の Fe の不純物拡散係数とは単純には比較できないが, 式 (18) の Ti-10.5% Al のデータを除くと, 各合金とも β -Ti 中の Fe の不純物拡散のための活性化エネルギーよりも大きく, Ti-10 at% Fe 合金中の Fe のそれと同様な活性化エネルギーを得た (式 (16), (17), (19))。これは, 3.2 節で述べたように, 溶媒である Ti-Al 合金中の Al の原子半径が Fe のそれより大であり, Al 原子が一部 Fe の拡散の障害となり, また前述したように, Ti 原子と Al 原子との間には引力作用が存在し, この Ti-Al 結合も Fe の拡散の障害となり, 活性化エネルギーが大きくなったと考えられる¹⁴⁾。

4. 結 言

三元系 Ti-Al-Fe 合金の β 相における相互拡散の実験を 1323~1473 K で行い, 以下のような結果を得た。

(1) 本系合金の相互拡散係数, $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$, $\tilde{D}_{\text{AlFe}}^{\text{Ti}}$, $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ および $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}$ は正の値である。4 個の相互拡散係数にはわずかに濃度依存性がある。 β Ti-Al-Fe 固溶体中において $\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ が $\tilde{D}_{\text{AlAl}}^{\text{Ti}}$ より大であるので, Fe 原子が Al 原子より速く拡散する。

(2) 本三元系合金における (交差係数/主係数) 比, $\tilde{D}_{\text{FeAl}}^{\text{Ti}}/\tilde{D}_{\text{FeFe}}^{\text{Ti}}$ の値から, Al 原子と Fe 原子の溶質元素間には斥力作用が存在する。また三元系における相互拡散係数に関する換算式から, 溶媒原子 Ti と Fe (あるいは Al) 原子との間には引力作用が存在する。

(3) Ti-Al 合金中の Fe の不純物拡散係数の温度依存性は以下の式によって表される。

Fig. 6 (a) Concentration dependence of impurity diffusion coefficients of Fe in Ti-Al alloys, and (b) temperature dependence of impurity diffusion coefficients of Fe in Ti-3.5, 7.0, 10.5 and 13.5 at% Al alloys.

$$D_{\text{Fe(Ti-3.5Al)}}^* = 1.3 \times 10^{-4} \exp(-200 \text{ kJmol}^{-1}/RT^{-1}) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Fe(Ti-7.0Al)}}^* = 7.8 \times 10^{-5} \exp(-197 \text{ kJmol}^{-1}/RT^{-1}) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Fe(Ti-10.5Al)}}^* = 2.1 \times 10^{-3} \exp(-237 \text{ kJmol}^{-1}/RT^{-1}) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Fe(Ti-13.5Al)}}^* = 1.0 \times 10^{-4} \exp(-206 \text{ kJmol}^{-1}/RT^{-1}) \text{ m}^2/\text{s}$$

参 考 文 献

- 1) 真島一彦, 平日武彦, 山本光政, 永井 宏, 庄司啓一郎: 日本金属学会誌, **52** (1988), 1113-1120.
- 2) 小川道治, 清水哲也, 野田俊治, 池田勝彦: 日本金属学会誌, **70** (2006), 359-364.
- 3) 西村 孝, 川原弘道: 日本金属学会誌, **70** (1975), 825-831.
- 4) 小岩昌宏, 中嶋英雄: 材料における拡散—格子上のランダムウォーク, 内田老鶴圃, (2009), p. 3.
- 5) 中嶋英雄, 小岩昌宏: 日本金属学会会報, **30** (1991), 526-535.
- 6) 中嶋英雄: 材料科学, **36** (1999), 9-15.
- 7) H. Araki, T. Yamane, Y. Minamino, S. Saji, Y. Hana and S. B. Jung: Met. Trans., **25A** (1994), 874-876.
- 8) W. Sprengel, T. Yamada, H. Nakajima: Defect and Diffusion Forum, Vols., 143-147 (1997), 431-436.
- 9) M. A. Dayananda: Diffusion in Solid Metals and Alloys, Landolt-Boernstein Ed., H. Mehrer, Springer-Verlag, Berlin, (1991), 372-436.
- 10) 岸 輝雄ら: 基礎研究会, 耐熱強靱チタン研究部会物性ワーキンググループ, チタンおよびチタン合金中の拡散データ, 日本鉄鋼協会, (1994), 109-127.
- 11) A. Brunsch and S. Steeb: Z. Metallkd., **65** (1974), 765-773.
- 12) 高橋知司, 松田信之, 久保周二, 日野孝紀, 小松正雄, 久幸晃二: 軽金属, **54** (2004), 280-286.
- 13) T. Takahashi, Y. Minamino and M. Komatsu: Mater. Trans., **59** (2008), 125-132.
- 14) 高橋知司, 小澤卓矢, 南埜宜俊, 小松正雄: 軽金属, **54** (2009), 432-438.
- 15) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄: X線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社, (1974), 127-196.
- 16) 副島啓義: 電子線マイクロアナリス, 日刊工業新聞社, (1987), 338-402.
- 17) C. Matano: Japan J. Phys., **8** (1933), 109-112.
- 18) J. S. Kirkaldy: Can. J. Phys., **35** (1957), 435-440.
- 19) J. S. Kirkaldy, J. E. Lane and G. R. Masson: Can. J. Phys., **41** (1963), 2174-2186.
- 20) L. D. Hall: J. Chem. Phys., **21** (1953), 87-89.
- 21) J. E. Hilliard, B. L. Averbach and M. Cohen: Acta Metall., **7** (1959), 86-92.
- 22) 高橋知司, 南埜宜俊, 浅田健史, 鄭 承富, 山根壽己: 高温学会誌, **22** (1996), 121-128.
- 23) T. R. Heyward and J. I. Goldstein: Met. Trans., **4** (1973), 2335-2342.
- 24) G. W. Roper and D. P. Whittle: Met. Sci., **14** (1980), 21-28.
- 25) 日本金属学会編: 金属データブック (改訂3版), (1993), 8.
- 26) 日本金属学会編: 金属データブック (改訂3版), (1993), 478.
- 27) 日本金属学会編: 金属データブック (改訂3版), (1993), 538.
- 28) 西山善次: 日本金属学会会報, **14** (1975), 499-512.
- 29) 飛田守孝, 助台栄一: 日本金属学会会報, **26** (1987), 887-895.
- 30) 李 成烈, 飯島嘉明, 田口 収, 平野賢一: 日本金属学会誌, **54** (1990), 502-508.
- 31) P. ギラルダンク (平野賢一, 岡田 健 訳): 技術者の拡散入門, 共立出版, (1984), 69-92.
- 32) F. O. Shuck and H. L. Tool: J. Phys. Chem., **67** (1963), 540-545.
- 33) J. S. Kirkaldy, Zia-UI-Haq and L. C. Brown: ASM Trans. Q., **56** (1963), 834-849.
- 34) 松下幸雄, 盛 利貞, 不破 祐, 館 充, 森 一美, 瀬川 清共著: 冶金物理化学, 丸善, (1970), 68-73.
- 35) T. Tanaka, N. V. Gokcen, P. J. Spencer, Z. Morita and T. Iida: Z. Metallkd., **84** (1993), 100-105.
- 36) T. Tanaka, N. V. Gokcen, K. C. Hari Kumer, S. Hara and Z. Morita: ibid., **87** (1996), 779-783.
- 37) A. K. Niessen, F. R. de Boer, R. Boom, P. F. de Chatel, W. C. M. Mattens and A. R. Miedema: Calphad, **7** (1983), 51-70.
- 38) T. Iida and R. I. L. Guthrie: The Properties of Liquid Metals, Clarendon Press, Oxford, (1988), 14-71.
- 39) T. Tanaka, N. Imai, A. Kiyose, T. Iida and Z. Morita: Z. Metallkd., **82** (1991), 836-840.
- 40) 森田善一郎, 田中敏宏: 鉄と鋼, **70** (1984), 1583-1588.
- 41) J. P. Sabatier and A. Vignes: Mem. Sci., Rev. Metall., **64** (1967), 225-240.
- 42) M. Hoch and R. J. Usell, Jr.: Met. Trans., **2** (1971), 2627-2632.
- 43) R. F. Peart and D. H. Tomlin: Acta Metall., **10** (1962), 123-134.