傾斜機能材料における組成分布変化のシミュレーション*

相原 智康** 鍛治 幹雄*** 五十嵐 廉**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 7 (1990), pp. 758-763

Numerical Analysis of Compositional Distribution Change in Functionally Gradient Materials*

Tomoyasu Aihara**, Mikio Kaji*** and Tadashi Igarashi**

Thermomigration is a mass transport phenomenon under the influence of a temperature gradient. This effect has been found in the applications of high temperature heat transfer to have a pronounced influence on the thermal stability of functionally gradient materials (FGM). FGM consists of two or more compositions and phases having continuously changing distributions. The numerical analysis by the finite difference method is applied to the compositional distribution change induced by the thermomigration in two-phase β Ti/TiC and V/V₂C FGM's or alloys having a uniform compositional distribution. The results show a considerable difference in the compositional distribution change between the two alloy systems, with a proportional relationship between the temperature conditions and the duration time for β Ti/TiC FGM's.

(Received January 31, 1990)

Keywords: temperature gradient, thermomigration, metal/carbide alloy, functionally gradient material, finite difference method, thermal stability

I. 緒 言

近年、複合化、不均一化による材料の特性の向上が図られているが、金属とセラミックスのように、ヤング率や熱膨張係数等の熱物性が異なる材料の接合体においては、熱履歴により生じる熱応力が問題となっている。これに対して、多成分系材料内の組成を連続的に変化させて傾斜組成とし、材料の熱物性を傾斜させることで、熱応力による応力集中を抑制した傾斜機能材料⁽¹⁾がある。

傾斜機能材料の特性が維持されるためには、組成分布の経時変化のないことが必要となる。傾斜機能材料の耐熱材料への応用を想定すると、100 Kmm⁻¹に達する温度勾配が材料中に存在する可能性がある。この場合、多成分系材料においては、温度勾配を駆動力として生じる原子の拡散であるサーモマイグレーション(熱拡散)による成分の高温側もしくは低温側への濃縮⁽²⁾⁽³⁾、さらには、濃度の違いを駆動力とする原子の拡散(フィックの法則)も生じる。傾斜機能材料の実用化にあたっては、熱的安定性に対するこの様な影響を定量的に評価することは重要である。しかし、高温温度勾配下での傾斜機能材料中の拡散現象について種々の温度条件に対して実験することは容易ではない。

本研究では、金属/炭化物セラミックス系の均一材料および傾斜機能材料について、組成分布の経時変化の基本的

傾向を把握し、その耐久性を評価することを目的として、サーモマイグレーションによる炭素原子の拡散現象を差分法により数値計算するシミュレーションを行った。

II. 理 論

サーモマイグレーションは、不可逆過程の熱力学に基づく温度勾配を駆動力とする原子の拡散⁽⁴⁾⁽⁵⁾である。理想溶体近似された単相組織の2元合金において、1次元方向に溶質原子のみが拡散すると仮定した場合、溶質原子の拡散方程式は、濃度勾配および温度勾配による拡散の和として次の様に表わされる⁽²⁾。

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial X} - \frac{DCQ^*}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial X} \quad (1)$$

さらに、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial X} \quad (2)$$

ここで、 J は単位面積を単位時間に流れる溶質原子の量(フラックス)、 D は溶質原子の拡散係数、 C は距離 X における溶質原子の濃度、 R はガス定数、 T は絶対温度、 Q^* は輸送熱であり、等温系において溶質原子の拡散によって輸送される熱量を表わす。

式(1)において定常状態($J=0$)が達成された場合 Q^* は、

* 1989年9月第3回傾斜機能材料シンポジウム、および、日本金属学会秋期大会に一部発表

** 住友電気工業(株)伊丹研究所 (Itami Research Laboratories, Sumitomo Electric Industries, Ltd., Itami)

*** 住友電気工業(株)情報電子研究所 (Information & Electronics Technology Laboratories, Sumitomo Electric Industries, Ltd., Osaka)

$$Q^* = \frac{d \ln C}{d(1/T)} R \quad (3)$$

と記述できる。式(3)は定常状態下での濃度および温度分布を測定する実験により輸送熱 Q^* を決定することができ、また、輸送熱 Q^* の値が大きいほど濃度の差が大きくなり易いことを示している⁽³⁾。

固溶体と析出物の第2相からなる2相組織においては、材料中の微小領域内で固溶体と第2相との間にその領域の温度における相平衡が成り立っており、また、第2相中での溶質原子の拡散が無いと仮定すると、式(1)における溶質原子濃度 C は固溶体の溶質原子に対する固溶限 C_s で置き換えられる。固溶限 C_s を溶質原子に対する固溶体の部分モルエンタルピー ΔH_s により

$$C_s = C_{0s} \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (4)$$

と近似した場合⁽⁶⁾、拡散方程式は

$$J = -\frac{aDC_s}{RT^2} (\Delta H_s + Q^*) \frac{\partial T}{\partial X} \quad (5)$$

となる⁽³⁾。ここで、 a は合金の拡散方向に垂直な断面において、固溶体相の占める面積比率である。溶質原子の拡散が固溶体でのみ生じ、第2相中で生じないことは、 a によって式(5)に反映されている。

式(1)においては $Q^* > 0$ の時に、また、式(5)においては $\Delta H_s + Q^* > 0$ の時に、サーモマイグレーションにより、溶質原子は低温側に濃縮されることが分かる。

サンプル中に単相および2相組織の両方が存在する場合には、これらの拡散方程式を解析的に解くのは困難であるため、移動境界問題として数値計算による解法が必要となる。

III. シミュレーション方法

金属/炭化物セラミックスの材料系として、 $\Delta H_s + Q^*$ の符号の異なる、 $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ 系、および $\text{V}/\text{V}_2\text{C}$ 系を取り扱った。特に $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ 系については PVD 法により傾斜機能材料が作製されており⁽⁷⁾⁽⁸⁾、温度条件による熱的安定性の違いについて詳細に検討した。

上記材料系においては、金属相中の炭素原子の拡散は、金属相中の金属原子の拡散および炭化物中の炭素原子の拡散と比較して数桁以上速く、また、金属相中への炭素原子の最大固溶限は数 at% レベルである。このため、シミュレーションにあたっては、金属相中の炭素原子のみの拡散を考えた式(1)、(2)および(5)を適用した。

シミュレーションにおいては、Marino⁽⁹⁾、Okafor ら⁽¹⁰⁾、Uz ら⁽¹¹⁾と類似の前進差分式を採用した。すなわち、本研究においては、計算の対象とするサンプルを n 個の要素および $n+1$ 個の節に分割した。拡散係数 D 、絶対温度 T 、温度勾配 $\partial T/\partial X$ 、フラックス J 、金属相の炭素原子に対する固溶限 C_s を節上で、溶質原子濃度 C 、補正係数 a を要素上で定義した。ただし、式(1)右辺第2項における溶質原子濃度 C については、 $C=0$ の時に第2項を零とするために、フラックス J を定義する節に隣接する要素上での値のうちの小さい方を適用した。補正係数 a については、 $a < 0$ とならないために、フラックス J を定義する節に対して拡散が生ずる方向に隣接する要素上での値を適用した。境界条件としては、隣接する2要素上での溶質原子濃度 C が共に金属相の固溶限 C_s よりも大きい場合にのみ式(5)を適用し、それ以外は式(1)を適用した。また、サンプルの両端の節において $J=0$ とした。

金属相と平衡する炭化物の炭素組成 C_c 、拡散係数 D については式(6)、(7)で近似し、補正係数 a については、任意の要素中の全炭素量のうち金属相中に含まれている炭素のモル比である式(8)⁽¹¹⁾で近似した。式(8)は、 $a=1$ なら金属相のみからなり、 $a=0$ なら炭化物相のみからなることを示す。計算における時間ステップ Δt としては、最大の(最高温度部での)拡散係数 D_{MAX} および要素長 ΔX をもとに式(9)で定義した⁽⁹⁾。

$$C_c = C_{0c} \exp(\Delta H_c/RT) \quad (6)$$

$$D = D_0 \exp(-\Delta H_0/RT) \quad (7)$$

$$a = (C_c - C)/(C_c - C_s) \quad (8)$$

$$\Delta t < 0.5(\Delta X)^2/D_{\text{MAX}} \quad (9)$$

計算に使用したパラメータを Table 1 に示す。輸送熱および拡散係数については組成依存性のないものとしている。シミュレーションにあたっては、温度分布は経時変化のないものとし、サンプルの厚さ方向に直線近似した。

IV. 結果および考察

1. 差分式の妥当性の検討

計算に用いた差分式の妥当性を検討するため、Uz らの実験条件においてシミュレーションを行った結果を Fig. 1 に示す。これは、初期に 0.46 at% の均一な炭素濃度を有する $\text{V}/\text{V}_2\text{C}$ 合金の、軸対称な定常温度分布(最低温度 1222 K、最高温度 1421 K)下での経時変化を想定している。実験結果に対して極めて良い一致を示していることが

Table 1 Diffusivity, solvus and heat of transport data for $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ and $\text{V}/\text{V}_2\text{C}$ systems.

System	$D_0(\text{m}^2\text{s}^{-1})$	$\Delta H_0(\text{kJmol}^{-1})$	$C_{0s}(\text{at}\%)$	$\Delta H_s(\text{kJmol}^{-1})$	$C_{0c}(\text{at}\%)$	$\Delta H_c(\text{kJmol}^{-1})$	$Q^*(\text{kJmol}^{-1})$	$Q^* + \Delta H_s(\text{kJmol}^{-1})$
$\beta\text{Ti}/\text{TiC}$	3.0×10^{-7}	83.7 ⁽¹²⁾	0.60	0 ⁽¹³⁾	24.1	4.5 ⁽¹⁴⁾	-4.2 ⁽¹⁵⁾	-4.2
$\text{V}/\text{V}_2\text{C}$	8.8×10^{-7}	116.3 ⁽¹⁶⁾	827	86.8 ⁽¹¹⁾	22	3.6 ⁽¹⁷⁾	-42.3 ⁽¹⁶⁾	44.5

Fig. 1 Calculated profiles in V/V₂C alloy containing 0.46 at% C under the condition of Uz *et al.* experiment number 4 at 1222-1421 K symmetric temperature distribution run after 120 h⁽¹¹⁾.

分かる。Uz らのシミュレーション結果との間に違いが生じているのは、差分式および境界条件が異なることによると考えられる。また、シミュレーション結果はサンプルの分割数に依存しないことを確認した。

2. 均一組成を有する場合の経時変化

最低温度 1200 K、最高温度 1700 K、温度勾配 1000 Kmm⁻¹ の直線温度分布下での、10 at% の均一な炭素濃度を有する厚さ 0.5 mm の β Ti/TiC のシミュレーション結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は Ti-C 2 元平衡状態図を $\pi/2$ だけ回転させた場合に相当し、一点鎖線は β Ti の固溶限 C_s およびそれと平衡する炭化物の炭素濃度 C_e を表わしている。 β Ti/TiC では $\Delta H_s + Q^* < 0$ であるので、2 相組織中では炭素原子は高温側へ拡散する。このため、低温側には β Ti 単相領域が生成し、高温側には TiC に富んだ領域が生成し、それぞれ成長する。拡散係数は高温側ほど大きくその温度依存性も極めて大きいため、2 相領域における組成がフラットな部分の炭素濃度は時間と共に減少し、その減少の割合は高温側ほど顕著である。 β Ti 単相領域中では炭素濃度はほぼ一定であるが、これは、輸送熱 Q^* の値が小さく濃度分布は定常状態でも 1.09 倍にしかならないためであることが式 (3) より分かる。この様に、初期には β Ti 中に TiC が均一に分散した均一組織であったものが、時間と共にサーモマイグレーションによって β Ti と TiC とに分離して行くことが分かる。

他方、同一の温度および濃度分布を有する V/V₂C のシミュレーション結果を Fig. 3 に示す。V/V₂C では $\Delta H_s + Q^* > 0$ であるので、2 相組織中では炭素原子は低温側へと拡散する。このため、高温側には V 単相領域が生成し、低温側には V₂C に富んだ領域が生成し、それぞれ成長する。拡散係数は低温側ほど小さくその温度依存性も極めて大きいため、2 相領域における組成がフラットな部分の炭

Fig. 2 Calculated profiles in β Ti/TiC alloy containing 10 at% C for different times under the condition of linear temperature distribution from 1200 to 1700 K.

Fig. 3 Calculated profiles in V/V₂C alloy containing 10 at% C for different times under the condition of linear temperature distribution from 1200 to 1700 K.

素濃度は時間と共に増加し、その増加の度合は低温側の方ほど顕著である。以上の様に、 V/V_2C では $\beta Ti/TiC$ とは極めて異なる経時変化を示す。

3. 傾斜組成を有する場合の経時変化

最低温度 1200 K、最高温度 1700 K、温度勾配 1000 Kmm^{-1} の直線温度分布下での、組成傾斜した炭素濃度を有する厚さ 0.5 mm の $\beta Ti/TiC$ のシミュレーション結果を Fig. 4 に示す。組成傾斜としては、高温側端面で TiC 単相(高温側温度で βTi と平衡する TiC)、低温側端面で純 βTi 単相として、その間の炭素濃度を直線的に変化させた構造を想定した。高温側では、比較的傾斜組成を維持しつつ TiC 単相領域が緩やかに成長して行くのに対して、低温側では、純 βTi への炭素の固溶が急速に生じると共に、傾斜組成分布を切り崩すようにして βTi 単相領域が成長して行くのが分かる。

他方、同一の温度分布を有する V/V_2C のシミュレーション結果を Fig. 5 に示す。組成傾斜としては $\beta Ti/TiC$ と同様の構造を想定した。 V/V_2C では 2 相組織において炭素原子は低温側へと拡散するため、高温側には V 単相領域が、低温側には V_2C に富んだ領域が急速に生成し、成長して行く。これは、高温側をセラミックスにし低温側を金属にするという傾斜機能材料の主旨からすると、甚だ都合が悪い。

Fig. 4 Calculated profiles in $\beta Ti/TiC$ FGM for different times under the condition of linear temperature distribution from 1200 to 1700 K.

Fig. 5 Calculated profiles in V/V_2C FGM for different times under the condition of linear temperature distribution from 1200 to 1700 K.

以上の様に、傾斜機能材料としては $\beta Ti/TiC$ 系は比較的熱的安定性に優れることが判明した。

4. 温度条件による違い

温度勾配 400 Kmm^{-1} の時の $\beta Ti/TiC$ 傾斜機能材料のシミュレーション結果を Fig. 6 に示す。Fig. 4 と比較して組成分布の変化の速さが異なっていることがわかる。

$\beta Ti/TiC$ 傾斜機能材料の熱的安定性が温度条件によりどのように変化するかを把握するために、耐久時間なる概念を導入した。現在、傾斜機能材料の組成分布が変化していった場合どこまで使用可能であるかの判断基準は確立していない。本研究においては、 βTi と TiC が混合している傾斜組成部分の厚さが初期状態の $1/2$ になる時間、すなわち、シミュレーションを行っているサンプルにおいて、

$$0.05 \leq a \leq 0.95 \quad (10)$$

である要素の個数が初期値の $1/2$ になる時間 $t_{1/2}$ をもって耐久時間を定義した。

サンプル内の温度の平均値である T_{AV} (サンプル中央での温度に相当する) を一定にした場合の、温度勾配と耐久時間との関係を Fig. 7 に示す。また、サンプル内の温度勾配を一定にした場合の、平均温度と耐久時間との関係を Fig. 8 に示す。

各温度条件での耐久時間を得るためには、その都度コンピュータシミュレーションを行うことが必要である。しか

Fig. 6 Calculated profiles in $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ FGM for different times under the condition of linear temperature distribution from 1350 to 1550 K.

Fig. 7 Relationship between the duration time and the temperature gradient under the condition of uniform average temperature 1450 K in 0.5 mm width of $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ FGM.

Fig. 8 Relationship between the duration time and the average temperature under the condition of uniform temperature gradient 600 Kmm^{-1} in 0.5 mm width of $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ FGM.

ることにより、相関係数0.999で式(11)を得た。

$$t_{1/2} = -1.97 + 1.842 \times 10^{-12} \times \left(\frac{D_{AV}}{T_{AV}^2} \frac{\Delta T}{\Delta X} \right)^{-1} \quad (11)$$

(単位は、温度勾配： Kmm^{-1} ，耐久時間： h ，拡散係数： m^2s^{-1})

ここで、 D_{AV} は平均温度 T_{AV} における拡散係数である。

式(11)と、シミュレーションに用いた式(1)および(5)との関係について考察する。式(11)右辺の定数項は、シミュレーションで得られた耐久時間に比較して小さい値であり、耐久時間は、主に、式(5)右辺に逆比例している第2項に依存している。このことより、式(1)の $\partial C/\partial X$ の項が耐久時間にあまり影響していないことが分かる。また、拡散係数はアレニウス型の温度依存性を示すので、本来、拡散係数の平均値としては、平均温度での拡散係数ではなく、サンプル内の各温度での拡散係数を平均した値を用いるべきと考えられる。しかし、式(11)の相関係数が高いことは、平均温度での拡散係数により耐久時間を概算できることを示している。

現在のところ $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ についてのみの検討ではあるが、数点のシミュレーション結果を基にして、他の温度条件での耐久時間を概算できることが示された。

V. 総 括

温度勾配下でのサーモマイグレーションによる、金属/炭化物セラミックス系の均一材料および傾斜機能材料の組成分布の経時変化について、前進差分法によりシミュレーションした。結果は以下の通りである。

(1) 輸送熱と固溶体の部分モルエンタルピーの値の違い

しながら、概算値であっても、各温度条件より耐久時間を単純な関係式により算出できることは有益である。そこで、Fig. 7 および 8 に示すシミュレーション結果を回帰分析す

により、 $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ 系では TiC が高温側に、また、 $\text{V}/\text{V}_2\text{C}$ 系では V_2C が低温側に濃縮される。

(2) 炭化物側を高温にした $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ 系傾斜機能材料においては、高温側で比較的傾斜組成を維持しつつ TiC 単相領域が緩やかに成長し、低温側で傾斜組成分布を切り崩すようにして βTi 単相領域が成長する。

(3) 炭化物側を高温にした $\text{V}/\text{V}_2\text{C}$ 系傾斜機能材料においては、高温側で V 単相領域が、低温側で V_2C に富んだ領域が急速に生成、成長する。

(4) 種々の温度条件における、 $\beta\text{Ti}/\text{TiC}$ 系傾斜機能材料の耐久時間を得た。

本研究の一部は平成元年度科学技術振興調整費による「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」の一環として行われたものである。本研究を行うにあたり支援をいただいた関係各位に感謝いたします。

文 献

- (1) 川崎 亮, 渡辺龍三: 日本金属学会誌, **51**(1987), 525.
- (2) A. Sawatzky: J. Nuc. Mater., **2**(1960), 321.
- (3) P. G. Shewmon: Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 642.
- (4) S. R. de Groot and P. Mazur: *Non-equilibrium Thermodynamics*, North-Holland Pub. Co., (1962).
- (5) A. R. Allnatt, A. V. Chadwick: Chem. Rev., **67**(1967), 681.
- (6) L. Darken and R. Gurry: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill Book Co, New York, N. Y., (1953), ch. 16.
- (7) 木吉 司, 今井義雄, 池野 進, 塩田一路: 日本金属学会講演概要, (1988・11月), 637.
- (8) 河合千尋, 五十嵐 廉: 第3回傾斜機能材料シンポジウム講演集, 傾斜機能材料研究会, (1989・9月), 79.
- (9) G. P. Marino: Nucl. Sci. Eng., **49**(1972), 93.
- (10) I. C. I. Okafor, O. N. Carlson and D. M. Martin: Metall. Trans. A, **13A**(1982), 1713.
- (11) M. Uz, D. K. Rehbein and O. N. Carlson: Metall. Trans. A, **17A**(1986), 1955.
- (12) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974).
- (13) R. L. Bickerdike, G. Hughes: J. Less-Common Metals, **1** (1959), 42.
- (14) *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, (1987), 595.
- (15) J. G. Shaw and W. A. Oates: Metall. Trans., **2**(1971), 2127.
- (16) F. A. Schmidt and J. C. Warner: J. Less-Common Metals, **26**(1972), 325.
- (17) E. Rudy, St. Windisch and C. E. Brukl: Planseeber. Pulvermetall, **16**(1968), 3.