Ti₃Al 単相中における相互拡散†

加藤 雅彦^{*††} 笹野 久興^{**} 鈴木 敏之^{*}

^{*}工学院大学大学院工学研究科機械工学専攻

^{**}金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 5 (1999), pp. 656-660

Single-Phase Interdiffusion in Intermetallic Compound Ti₃Al

Masahiko Kato^{*††}, Hisaoki Sasano^{**} and Toshiyuki Suzuki^{*}

^{*}Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kogakuin University, Tokyo 163-8677

^{**}National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

Interdiffusion in single-phase Ti₃Al has been investigated using a vapor-solid diffusion couple in the temperature range between 1086 and 1345 K. Aluminum was diffused by a chemical transportation technique in which aluminum chloride was used as the carrier gas. The results show that the interdiffusion coefficients at temperatures above 1209 K are almost the same at both sides of stoichiometry. However, the diffusion mode below 1132 K is completely different from that above 1209 K. Although the diffusion layer is formed uniformly in the surface of the base metal above 1209 K, the new crystal grains which are obviously different from the grains in the base metal are formed in the surface of the base metal below 1132 K. As the result, aluminum diffuses along the newly formed crystal grain boundary. This means that the interdiffusion below 1132 K must be controlled by a grain boundary diffusion mechanism instead of the lattice diffusion above 1209 K.

(Received October 16, 1998; In Final Form January 18, 1999)

Keywords: intermetallic compound, interdiffusion, Ti₃Al, vapor-solid diffusion couple, grain boundary diffusion

I. 緒 言

広い組成領域をもつ金属間化合物では、AgMg⁽¹⁾、NiAl⁽²⁾⁽³⁾のように化学量論組成付近において拡散係数が低くなる場合がある。著者らはNiAl金属間化合物中において、1123 K以下の低温では化学量論組成を挟んだ広い領域で相互拡散係数が異常に低くなることを報告した⁽⁴⁾。金属間化合物においては、特に化学量論組成近傍での組成のわずかな変動が機械的性質などの特性に大きな影響を及ぼすことがあり、拡散係数の正確な値を知ることは欠陥構造や相分離などの微細構造に関する情報を得ることができ、また材料開発などを行う上で非常に重要である。

Ti₃Alは高比強度耐熱材料として注目されているTi-Al系金属間化合物の中でも、現在実用域に達している材料である。Ti₃AlはD0₁₉型結晶構造の金属間化合物であり、化学量論組成よりAl過剰側に広い組成領域をもっている。今までに、Ouchiら⁽⁵⁾による多相拡散実験、Sprengelら⁽⁶⁾、RüsingとHerzig⁽⁷⁾⁽⁸⁾による单相拡散実験においてTi₃Al相中の相互拡散係数が測定されている。しかし、多相拡散実験

では相境界の移動をとまらうために、相境界付近の拡散係数を正確に求めることは困難である。またSprengelらの実験では組成が28 at%Al以上および温度が1171 K以上、RüsingとHerzigらの実験では組成が26 at%Al以上および温度が1170 K以上の値しか報告されていない。本研究では、1086~1345 Kの温度範囲で、化学量論組成を挟んでAl不足側からAl過剰側までの組成領域の全域に亘る相互拡散係数を求め、その組成依存性および温度依存性を明らかにすることを目的とした。

II. 実験方法

純度99.99%のアルミニウムとJIS1種のスポンジチタン(純度99.5%以上)を原料としてアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、組成がTi-23 at%AlおよびTi-23.5 at%Alの70 gのボタンインゴットを作製した。ボタンインゴットを1273 Kで604.8 ks均質化焼鈍した後、10 mm×10 mm×1 mmの基材を切り出した。基材の結晶粒径は約500 μmであった。

温度傾斜炉中に置かれた、内径16 mm、長さ1 m(内容積約200 cm³)のアルミナ製密封容器内で、塩化アルミニウムガスを輸送媒体とした気体輸送法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を用いて、表面がTi₃Al相の高Al濃度組成となるような条件で、基材表面が

† 1998年9月日本金属学会秋期大会において一部発表

†† 工学院大学大学院生(Graduate Student, Kogakuin University)

らアルミニウムを拡散浸透させた。本実験で用いた気体輸送法では、アルミニウムの活量の制御をアルミニウム源温度と基材温度の制御によりできるので、容易に基材の表面組成を制御することができる。基材はアルミニウム源温度より高温側に数個並べて置いた。アルミニウム源には純アルミニウム数 g と、添加剤として塩化アンモニウム 60 mg を置いた。アルミニウム源の加熱温度は 1069 K から約 50 K おきに 1337 K までとし、アルミニウムの拡散浸透深さが 20 μm 以上となるように 930~2700 ks 加熱した。拡散処理後の試料断面を JIS #1200 までエメリー紙研磨により研磨した後、コロイダルシリカによるバフ研磨によって鏡面仕上げした。

試料断面のアルミニウムおよびチタンの濃度分布は、島津製作所 EPMA-8705 型電子線プローブマイクロアナライザ (EPMA) により測定した。Ti-Al 二元系のアルミニウムの X 線強度に対する Al 濃度の検量線を、23 at% Al および 24~36 at% Al の範囲で組成を 2 at% おきに変えた合金と、純チタン板表面に TiAl 相が形成される条件でアルミニウムを拡散浸透させた場合に形成される TiAl 相および Ti₃Al 相の X 線強度から求めた。組織観察はフッ酸と硝酸と水が 1:3:20 の溶液で腐食し、走査電子顕微鏡 (SEM) により行った。相互拡散係数は Boltzmann-Matano の方法により求めた。

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 拡散層の様相

SEM により表面付近の断面を観察した結果、処理温度が 1132 K 以下と 1209 K 以上で拡散層の成長の仕方が異なることがわかった。代表例として 1258 K の場合と 1086 K の場合の SEM 像を Fig. 1 に示す。母材の結晶粒界が存在しない部分では、Fig. 1(a) に示すように、1258 K の試料では母材の結晶粒内と同一の結晶粒内に表面から内部に一定厚さの拡散層が形成されているのが観察される。これに対して 1086 K の試料では Fig. 1(c) に示すように、粒径約 500 μm の母材よりもはるかに小さい粒径 20~30 μm の結晶粒が表面に局所的に形成されている。母材の結晶粒界が表面まで存在する部分では、1258 K の試料では Fig. 1(b) に示すように、粒界以外の部分と比較して粒界部分に特異な現象は観察されないのに対して、1086 K の試料では Fig. 1(d) に示すように、粒界に沿って結晶粒が成長し深くまで拡散層が形成されている。これらのことから、1209 K 以上の高温と 1132 K 以下の低温では拡散機構が異なるものと考えられる。また、1209 K 以上の高温では粒界拡散の影響はほとんど見られな

Fig. 1 SEM images of Ti₃Al after the diffusion treatment (a) (b) at 1258 K for 1615 ks and (c) (d) at 1086 K for 2500 ks.

いのに対して, 1132 K 以下の温度では粒界拡散が体拡散に比べて大きくなることがわかった。

2. 拡散層断面の面分析

EPMA により試料断面の表面付近のアルミニウムの濃度分布を約 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ の領域で測定した。濃度分布図の例として 1295 K と 1086 K の場合を Fig. 2 に示す。赤色の部分は Al 濃度が高く、赤、橙、黄、緑、青色の順に Al 濃度は低くなっている。図中に示した濃度プロファイルは、約 $10\ \mu\text{m}$ の間隔の 2 本の平行線の間の濃度の平均である。Fig. 2(b) の 1086 K の場合は拡散層の厚さが位置によって異なるため、層の薄い部分(1)と厚い部分(2)の 2 本の濃度プロファイルを示してある。すなわち、

Fig. 2 Concentration distribution maps and concentration profiles of Al in Ti_3Al after the diffusion treatment (a) at 1295 K for 930 ks and (b) at 1086 K for 2500 ks.

Fig. 2(b) の(2)の部分は、Fig. 1(c)における表面に形成された結晶粒が深くまで成長している部分に対応し、(1)の部分は深くまで拡散層が形成されていない部分に対応している。

1295 K の場合では、Fig. 2(a)に示すように、Al 濃度は表面から内部に向かってなだらかに減少しており、表面から同じ深さの点では位置の違いによる Al 濃度の差はほとんどない。しかし、1086 K の場合では、Fig. 2(b)のように位置により Al 濃度が異なっている。拡散層が薄い部分(1)では、Al 濃度は表面から母材の組成である 23 at%Al まで徐々に減少するプロファイルを示している。拡散層が厚い部分(2)について、結晶粒の内部を横切って深さ方向に濃度プロファイルをとると、Al 濃度は表面から $5\ \mu\text{m}$ で徐々に 7 at%減少しているが、粒の中心部に近づくにつれて減少率は 0.2 at%/μm 程度と小さくなる。粒の中心部の組成はほぼ化学量論組成である。粒の中心部を越えると Al 濃度は母材との粒界まで緩やかに増加し、母材との粒界で極大値をとるが、粒界を越えると急激に 3 at%もの減少を示し母材の組成に到達する。以上のように、いずれの位置においても 26 at%Al までは表面から徐々に減少する濃度プロファイルを示すが、化学量論組成近傍から低 Al 濃度側の 26~23 at%Al では、位置によって Al 濃度の変化が異なることが明らかになった。また、新たに形成された結晶粒の粒界付近では、Al 濃度が結晶粒内部よりも高くなることが Fig. 2(b)で観察される。

Fig. 1(c)の組織観察の結果および Fig. 2(b)の試料断面の Al 濃度の面分析の結果から、1132 K 以下の低温では、母材表面に母材と異なる方位の新たな結晶粒が形成され、新たな結晶粒と母材の粒界および新たな結晶粒どうしの粒界に沿って拡散が著しいと推測される。また、表面と直角方向の粒界に沿った拡散が進むにつれて新たな結晶粒も成長し、表面と平行な粒界も深さ方向へ移動していくことによって、試料の深さ方向にアルミニウムが深く浸透すると推定される。

このような低温での様相、すなわち拡散にともなった結晶粒界の移動は Hillert と Purdy⁽¹¹⁾によって示された diffusion-induced grain boundary motion (DIGM)の様相と似ている。DIGM に関する実験結果は Bulluffi と Cahn によってまとめられており、DIGM は体拡散より粒界拡散が顕著に現れる低温で起こるとされている⁽¹²⁾。このことは、本実験での結晶粒の成長をともなう拡散が、粒界拡散の影響が著しい低温でのみ起こる事実と類似している。

3. 相互拡散係数の組成依存性および温度依存性

種々の条件における濃度プロファイルの例を Fig. 3 に示す。位置によって拡散層の深さが異なる 1132 K および 1086 K の場合では、拡散層の薄い部分の濃度プロファイルを示してある。これら濃度プロファイルは 1209~1345 K では誤差関数式にはほぼフィットした。このことから、1209~1345 K では相互拡散係数の組成依存性はほとんどないと推定される。

1132 K 以下の低温においては、結晶粒が深くまで成長す

る領域の組成を調べるために、表面組成を変化させた実験を行った。結晶粒が深くまで成長した場所の濃度プロファイルを Fig. 4 に示す。いずれの場合も 26 at%Al 以上では、Al 濃度は勾配は大きい表面から滑らかに減少しているのに対して、26 at%Al 以下では、特に化学量論組成付近で Al 濃度の変化が不規則になっている。このことは粒界拡散の効果が化学量論組成付近の組成において著しく大きくなることを示している。純チタンの表面組成を変化させる実験において、1080 K 付近では 25~28 at%Al および 32~34 at%Al の組成範囲の表面組成を得ることは困難であった⁽⁹⁾。本実験

Fig. 3 Concentration profiles of Al in Ti₃Al after the diffusion treatment under various conditions.

Fig. 4 Concentration profiles obtained from thick part in the diffusion layer after the diffusion treatment at low temperatures. The surface concentration was controlled by changing the temperature difference between aluminum source and the specimen.

においても 1080 K 前後の温度において同じ組成範囲の表面組成は得られなかった。これらの組成範囲では、アルミニウムの活量がほとんど組成に依存せず一定であり、活量を反映した化学ポテンシャルの勾配は著しく小さいと考えられる。すなわちこれらの組成範囲での相互拡散係数は著しく小さくなるものと推測される。しかし、Fig. 4 の濃度プロファイルでは、化学量論組成付近において深くまで拡散層が成長しているために拡散係数は大きいように見え、25~28 at%Al の組成範囲で拡散係数が小さくなるという推測と矛盾しているように思われるが、実際は Fig. 2 の濃度分布図のように、アルミニウムは粒界に沿って結晶粒を回り込んで拡散しており、粒界拡散の効果が化学量論組成付近で著しく大きいと考えれば説明できる。これらのことから、化学量論組成付近では格子拡散だけで考えれば拡散係数はより小さい値を示すと考えられるが、実際は粒界拡散の効果が現れるために拡散係数はより大きい値を示すと考えられる。なぜ粒界拡散が化学量論組成付近で著しくなるかについては、現在のところ不明である。32 at%Al 以上の組成については、表面に TiAl 相が形成される条件で実験を行い濃度分布を測定した結果、TiAl 相と Ti₃Al 相の境界付近の Ti₃Al 相中の濃度勾配は著しく大きいことがわかった。このことから、32 at%Al 以上の高 Al 濃度組成では拡散係数は小さい値を示すと考えられる。

1086 K での 26~32 at%Al および 1132 K での 26 at%Al 以上の組成については、組織観察や濃度分布の測定における結果から高温の場合と拡散機構が異なると考えられるので、組成依存性があるかどうかは確かではない。

Fig. 3 に示した濃度プロファイルから、Boltzmann-Matano の方法により相互拡散係数 $\bar{D}$ を求めた結果を Fig. 5 に示す。縦軸を $\log \bar{D}$ としたこの図では、1209~1345

Fig. 5 Composition dependence of $\bar{D}$ in Ti₃Al. At 1132 K and 1086 K, the values shown are obtained from thin part in the diffusion layer.

Fig. 6 Temperature dependence of $\bar{D}$ in Ti_3Al .

K では広い組成範囲ではほぼ一定の値を示し、特に化学量論組成前後においても値は変化しないことが明らかになった。

1132 K 以下については、拡散層の薄い部分でとった濃度プロファイルから $\bar{D}$ を求めたため薄い線で示した。1086 K の 32 at%Al 以上を点線で示したのは、 TiAl 相を表面に形成させた反応拡散実験の結果、32 at%Al 以上では濃度勾配が大きいために拡散係数が小さくなると考えられるためである。1132 K および 1086 K の 26 at%Al 以下については、粒界拡散の影響を加味すれば $\bar{D}$ はより大きい値を示すと考えられるために点線で示した。

Fig. 6 に相互拡散係数のアレニウス・プロットを示す。ここでは組成 24, 25, 28 および 31 at%Al の値をプロットしてある。1209 K 以上では、いずれの組成においても同一直線上にプロットされることから、活性化エネルギーに組成依存性はないと考えられる。Fig. 6 に示した Sprengel ら⁽⁶⁾ および Rüsing と Herzig⁽⁸⁾ によって求められた値と比較すると、本実験の相互拡散係数の値は両者の値の約 1/2 程度であるが、この勾配から求まる活性化エネルギー $\bar{Q}$ は $340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、Sprengel らによって求められた値 $312 \pm 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ および Rüsing と Herzig によって求められた値約 $310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と比較的良く一致している。

1132 K 以下の場合、拡散層の薄い部分でとった濃度プロファイルから求めた相互拡散係数の値を示しているが、これらの値でさえも 1209 K 以上の直線の延長線上よりも上方にプロットされている。このことは低温では、拡散層の薄い部分でさえも高温の場合と拡散機構が異なり、粒界拡散の影響がわずかに現れているものと考えられる。特に 26 at%Al 以下の粒界拡散が著しい部分では、相互拡散係数の値はさらに上方にプロットされると考えられるため矢印で示した。1132 K 以下の低温では、拡散層の厚さが位置によって異な

るために、粒界拡散係数そのものは求められなく、粒界拡散の活性化エネルギーも求めることはできなかったが、低温では一般に粒界における拡散係数は大きく、粒界拡散の活性化エネルギーは小さくなることがわかっている⁽¹³⁾。したがって、本実験において結晶粒が表面から深く成長している 26 at%Al 以下の部分、すなわち粒界拡散の影響が大きい部分では、相互拡散係数は大きく、活性化エネルギーは体拡散に対応した高温における値よりも小さい値を示すと推定される。

IV. 結 論

気体輸送法による気体-固体拡散対を用いて、1086~1345 K の温度範囲で Ti_3Al 単相中の拡散実験を行い、次のような結果を得た。

(1) 1209 K 以上と 1132 K 以下では拡散の機構が異なり、1209 K 以上では母材の結晶粒内にアルミニウムが拡散するのに対し、1132 K 以下の低温では、母材と異なる新たな結晶粒が母材表面に形成され、この結晶粒と母材との粒界および新たに形成された結晶粒どうしの粒界に沿ってアルミニウムが拡散することがわかった。1132 K 以下では、新たに形成された結晶粒の成長は粒界拡散に支配され、DIGM に似た様相を呈した。

(2) 1209~1345 K では、化学量論組成を挟んだほぼ組成領域全域に亘って相互拡散係数にほとんど組成依存性はなかった。

(3) 1209~1345 K では活性化エネルギーに組成依存性はなく、その値は $340 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

EPMA の分析に関して有益なアドバイスを戴いた、金属材料技術研究所の本間一廣氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) H. A. Domian and H. I. Aaronson: Trans. AIME, **230**(1964), 44.
- (2) G. F. Hancock and B. R. McDonnell: Phys. Stat. Sol., **4A**(1971), 143.
- (3) S. Shankar and L. L. Seigle: Met. Trans., **9A**(1978), 1467.
- (4) 加藤雅彦, 笹野久興, 本間一廣, 鈴木敏之: 日本金属学会誌, **62**(1998), 761.
- (5) K. Ouchi, Y. Iijima and K. Hirano: Proc. of 4th Int. Conf. on Titanium, Kyoto, Ed. by H. Kimura and O. Izumi, AIME, New York, (1980), 559.
- (6) W. Sprengel, H. Nakajima and H. Oikawa: Mater. Sci. Eng., **A213**(1996), 45.
- (7) J. Rüsing and Chr. Herzig: Scr. Metall. Mater., **33**(1995), 561.
- (8) J. Rüsing and Chr. Herzig: Intermetallics, **4**(1996), 647.
- (9) M. Kato, H. Sasano and T. Suzuki: Mater. Sci. Eng., **A243**(1998), 212.
- (10) M. Kato, H. Sasano and T. Suzuki: Proceedings of 11th Congress of the International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Florence, **2**(1998), 53.
- (11) M. Hillert and G. R. Purdy: Acta Metall., **26**(1978), 333.
- (12) R. W. Balluffi and J. W. Cahn: Acta Metall., **29**(1981), 493.
- (13) P. G. Shewmon: Diffusion in Solids, McGraw-Hill, (1963), 171.