電気化学的方法によって TiAl 表面に形成された 2 種類の水素化物の存在領域

沼田 英夫

科学技術庁金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 10 (2000), pp. 862-868
© 2000 The Japan Institute of Metals

The Region of Two Kinds of Hydrides Formed on the Surface of TiAl by Electrochemical Method

Hideo Numata

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

We have previously suggested that two kinds of hydrides (MH) are formed on the surface of titanium aluminide (TiAl) after electrochemical treatment in sulfuric acid. However, it is difficult to distinguish between the two kinds of MH from the microstructure of the specimen using normal techniques. The purpose of this study is to clarify the extent of the region in which the two kinds of MH exist across the specimen's cross section.

Depth dependence of XRD patterns were obtained by mechanically removing thin layers from the surface. It was found that the MH with the hexagonal structure (MH_{HEX}) exists in only the outer layers, while the MH with a tetragonal structure (MH_{TET}) exists mainly in the inner layers. Thermal desorption spectrometry and quadrupole mass spectrometry of TiAl after electrochemical treatments and Ni plating showed a complicated spectrum curve. This was caused by the decomposition of the two kinds of MH formed on TiAl as well as the MH of the Ni-plating layers at different temperatures. SEM observations of the cross section showed that the region in which the two kinds of MH exist extended 10 μm from the surface of the TiAl, with the MH_{HEX} region extending 2 μm from the surface. MH_{HEX} region's hydrogen concentration was highest. The decomposition temperature of MH_{TET} was lower than that of MH_{HEX}. This indicates that hydrogen atoms diffuse to region of higher hydrogen concentration, which means that MH_{HEX} is more thermally stable and has more absorption sites than MH_{TET}.

(Received March 3, 2000, Accepted, August 16, 2000)

Keywords: titanium aluminide, region of existing metal hydrides, thermal desorption spectrometry, X-ray diffraction, quadrupole mass spectrometry, mechanical removing

1. 緒 言

面心立方体を基礎とした L1₀ 型構造の TiAl に、電気化学的(以下、EC)処理を施すと、その表面に水素化物(以下、MH)が形成される^{1,2)}。X 線回折法(以下、XRD)によれば形成された MH は異なる 2 種類の結晶構造をもち、その一つは γ 相の結晶系と同じ正方晶(以下、TET)の MH(以下、MH_{TET})であり、他は六方晶(以下、HEX)の MH(以下、MH_{HEX})であった。反応面に対して直角に試料を切断し、その断面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察すると、そのコントラストが TiAl とは異なる層状の変質相(以下、変質層)が TiAl 表面に形成されていた。この変質層が MH であることが昇温脱離法(以下、TDS)によるガス圧の温度変化およびそれに対応した 4 重極質量分析(QMS)計による H₂⁺ のスペクトル強度の変化によって示唆された。しかし、この変質層のどの部分がどの結晶構造をもつ MH なのかを決定するまでには至らなかった。

そこで、ここではカソード分極(以下、CP)後、アノード分極(以下、AP)した試験片の変質層を少量ずつ削りながら XRD を行った。また、TDS 試験の到達温度を変えた試

料の XRD 図形の差異を検討した。次に、断面の組織を観察するために、TiAl を EC 処理後、直ちに Ni めっきし、加熱による MH の分解を TDS および QMS で確認し、SEM 観察することで MH の分解と変質層の組織変化を対応させた。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

実験に用いた TiAl の組成を Table 1 に示す。この合金は真空アーク溶解後、1300°C で HIP 処理し 1200°C で恒温鍛造したものである。その構成相としては大部分が γ 相で、最密六方晶(HCP)の α_2 相が微量(0.4 vol%)混在している¹⁾。

2.2 電気化学的(EC)処理

長さ約 20 mm、幅 4 mm、厚さ 3 mm の角状試片にリード線として 0.3 mm 径の Ta 線を点溶接して試験に供した。点溶接部および Ta 線をエポキシ樹脂で絶縁被覆した。一部の試験片は一つの面を残して他の面を絶縁被覆した。電解液は 2.5 kmol/m³ の硫酸(H₂SO₄)を用いた。溶存酸素を脱気するために高純度 Ar ガスを 50 cm³/min の流量で 1 h 電解槽に流した。試験時の溶液温度を 20°C 一定とした。CP 処理と

Table 1 Chemical composition of TiAl used (mol%).

Ti	Al	Fe	Si	O	C	N	H
49.180	50.49	0.053	—	0.105	0.019	0.010	0.14

して, -900 mV vs SCE(以下, vs SCE を省略する)に最大 2 h 保持した. その後, 不動電位の電位 0 mV で一定に保ち, 最大 24 h の AP 処理をした. この際, 試験条件を揃えるために CP 電位から所定の AP 電位まで 20 mV/min の速度で掃引した.

TDS 測定に際しては, AP による水素(以下, H)の離脱の影響を防ぎ H の吸蔵効果を大きくする目的で, AP 処理後さらに, 最大 1 h の CP を行った. ただし, これまでの結果により 1 h の CP のみ行った場合と AP 処理を含めた場合に形成される 2 種類の MH の結晶構造は同一であったことから AP 処理時間の違いおよび最後の CP 処理は MH の結晶構造に影響を与えないと考える. EC 処理の時間が試験によって異なったため, その都度簡単な記述で明記した.

2.3 X 線回折法(XRD)

加速電圧を 40 kV, 電流を 300 mA とし, ゴニオメータのスキャン速度を 2θ 表示で $5^\circ/\text{min}$ とした. DS, RS, SS のスリット幅をそれぞれ 1° , 0.15 mm, 1° とし, Cu K_α 線を用いた. 面指数および格子定数を逐次代入法と Cohen³⁾の方法を併用して決定した.

試験片の EC 処理面を表面から少しずつ削り, XRD をその都度行った. 研削は, #180 の粒度のガラスビードを用いたサンドブラストによる. 寸法変化は質量法によって算出した.

2.4 昇温脱離(TDS)試験および 4 重極質量分析(QMS)

30 mm 長さの石英ガラス製ポートおよび一端を封じた 20 mm 径の石英ガラス管を赤熱するまで予備加熱し, 管壁に付着している水分をあらかじめ除去した. 試験片を入れたポートを石英管内に挿入し, 真空装置に装着して TDS 試験を行った. 拡散ポンプに液体窒素トラップを付けることによって, TDS 開始時の真空度は 1.5×10^{-4} Pa に到達した. $200^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で加熱したときの圧力と温度の関係を求めた. さらに真空チャンバーから, 25 mm 径, 長さ 1 m のステンレス製ベローズ管で分岐し, アルバック社製 MSQ-150A 型の QMS 計に接続した. ベローズ管および QMS チャンバーを 80°C 以上に加熱して管壁に付着した水分を除去した. 加熱電源を切った後, 計測器が十分に安定してから測定を開始した. ここでは, 最大の検出質量数は 40 とした. 質量数 1 から 40 の間を 40 s 周期で連続して測定した.

2.5 SEM 観察

断面の SEM 観察時のエッジ効果を防ぐため, 試験片を EC 処理した後, 直ちに Ni めっきしていくつかに切断した. 最高加熱温度を変えて TDS 試験および QMS を行い, H の放出が第 1 のピークを越えたことを確認した後, 炉体を移動して空冷した. 試料の反応面に直角な断面を湿式にてエメ

Fig. 1 Change in the XRD patterns of the TiAl forged isothermally at 1200°C after removing the surface to the depth indicated numerically. The electrochemically treated sample was cathodically polarized (CP) at -900 mV for 2 h and anodically polarized (AP) at 0 mV for 90 min in sulfuric acid. The structure of the hydride is shown symbolically, and Miller index is indicated numerically. The rods on the lower part of the figure indicate the diffraction angle of each substance, calculated using the lattice parameters shown in previous reports^{1,2,4)}.

リー研磨後, バフ研磨し, 2 次電子像および反射電子による組成像を観察した. 微妙な組成の変動を組成像で明瞭に検出するために輝度を反転した. したがって平均原子番号の小さい組織はど明るく観察された.

3. 結 果

3.1 反応面の研削による XRD 回折線の変化

Fig. 1 は鍛造ままの TiAl を EC 処理 (CP: 2 h, AP: 90 min) 後, サンドブラストで反応面のみを少しずつ研削し, かつ質量を測定しながら測定した XRD 図形である. 図中の上部に XRD 図形の番号と質量差から求めた研削寸法の推定値を示す. 図下部のマーカーは, 電気化学的処理した TiAl の γ 相およびそれに形成された 2 種類の MH^{1,2)} と α_2 相⁴⁾ の格子定数から逆に算出した, 出現可能な各相の回折線の位置を示している.

曲線 1 は研削深さが 0 μm (つまり, EC 処理のまま) の場合の XRD 図形である. γ 相には存在しないピークが 39.5° から 40° の間に形成された. 試料番号の増大すなわち研削深さとともに γ 相に形成される MH からの回折強度は低下した. 曲線 6 は 10.9 μm まで削った場合で, 鍛造ままの回折図形と同じであった. つまり, この深さまで研削するとすべ

での MH の回折線が消滅した。

曲線 6 および下部のマーカーと比較して 39° から 40.5° の間は MH_{HEX} および MH_{TET} の回折線のみが存在する範囲である。曲線 1 の 39.5° のピークは 2 種類の MH が合成されてできたものと考えられる。回折図形の形状をみると $MH_{TET}(002)$ と $MH_{HEX}(200)$ が重畳していると考えられる。下部のマーカーがこの考えを裏付けている。曲線 1 では 40.2° に存在すべき $MH_{HEX}(002)$ の回折線がかすかに認められるだけであるが、AP 処理した他の試料では明瞭に観察できた。この処理材の高角度側では γ 相と 2 種類の MH の回折線が共存した。曲線 2 は $1\mu\text{m}$ 研削したときの XRD 図形である。この曲線からも 2 種類の MH が検出された。曲線 3 に示すように $1.9\mu\text{m}$ まで削ると、研削する前に存在した 2 種類の MH のうち MH_{HEX} が大幅に減少する一方、 MH_{TET} が残った。曲線 4 に示す $2.9\mu\text{m}$ までの研削では僅かに MH_{HEX} が残っていると思われる。曲線 5 および図には示していないが $10\mu\text{m}$ までの研削で MH_{TET} のみが残存した。

また、曲線 1 の 38.7° の回折線は γ 相と MH_{TET} が重複しており下部のマーカーとよく一致した。考察で述べるが、表面層に γ 相が存在する可能性が示唆された。その他の曲線における 38.7° の回折線は研削深さとともに強度が低下した。また、僅かであるが低角側に移行している。しかし、研削方法が湿式のエメリー紙研磨で行った場合は必ずしも低角側に移行する傾向がみられるとは限らなかった。それ故、これはサンドブラスト特有な原因によると思われる。

3.2 TiAl の XRD 図形に及ぼす TDS 加熱温度の影響

EC 処理 (CP: 2 h, AP: 1440 min, CP: 1 h) 後、最高加熱温度を変えて TDS 試験を行い、冷却後 XRD を行った。Fig. 2 にその結果を示す。曲線 a は EC 処理のままの試料の XRD 図形である。これには MH_{TET} と MH_{HEX} の回折線が存在すると考えられる。曲線 b は 150°C まで加熱した場合である。 40° 近傍の MH の回折線は TDS 処理によって高角度側にシフトした。一方、 38.7° の $\gamma(111)$ はシフトしなかった。下部のマーカーに照らして、この曲線には MH_{TET} が消滅し、 MH_{HEX} のみが残ったことがわかる。曲線 c に示すように 820°C まで加熱すると γ 相表面に形成されたすべての MH が消滅した。

3.3 Ni めっきした TiAl の TDS および QMS 曲線

EC 処理 (CP: 1 h, AP: 1200 min, CP: 30 min) 後、直ちに Ni めっきした TiAl (以下、めっき TiAl 材) の TDS 曲線と QMS 曲線を Fig. 3 に示した。破線で示した TDS 曲線と実線で示した質量数 2 の H_2^+ の QMS 曲線は加熱温度によく対応して変化しており、分解して放出されたガスは H_2 であることがわかる。図中に示した矢印と記号の部分は曲線が一樣に変化せず H の放出が単に一つの反応によるものでないことを示している。TDS 曲線と H_2^+ の QMS 曲線は 100°C 以下で一致しなかった。これは H_2O^+ のスペクトル強度の温度依存性はあまりないものの低温側で大きく高温になるにつれて僅かずつ低下することによるものと思われる。

Fig. 2 Change in the XRD patterns with each step of thermal desorption spectrometry (TDS) of TiAl. The sample was electrochemically treated (CP for 2 h at -900 mV , AP for 24 h at 0 mV and CP for 1 h. a: before TDS, b: after TDS up to 150°C and c: after TDS up to 820°C).

Fig. 3 Comparison of TDS curve and the intensity of quadrupole mass spectra (QMS) of Ni plated TiAl. The sample was electrochemically treated (CP for 2 h, AP at 0 mV for 1 h and CP for 1 h). Broken line: TDS curve, Full line: QMS curve of H_2^+ and Chain line: QMS curve of H_2O^+ .

3.4 真空加熱による TiAl の変質層の変化

EC 処理 (CP: 1 h, AP: 1200 min, CP: 30 min) 後、めっき TiAl 材を反応面に直角に切断し、到達温度を変えて

TDS 試験を行った。冷却後、切断面の組織に対する加熱による影響部を除くために、湿式エメリー紙で断面を十分に研磨した後、バフ研磨して SEM 観察した。

Fig. 4(a)は EC 処理のままの状態の組成像である。輝度を反転しているため、平均原子番号の最も大きい Ni めっき層が最も暗くなった。反応面(つまり Ni と TiAl の境界)に沿って明るい部分が層状に観察された。これは EC 処理によって形成された変質層である。その幅は 5 ないし 10 μm であった。変質層の輝度は 2 段に変化し反応面近傍が最も明るくなった。図中に矢印と記号で示したこの部分にのみ MH_{HEX} が存在すると考えられる。この中の黒い斑点は AP 処理によって溶解した部分に Ni が電着したものである。このことは SEM 付設の EDX によって確かめられた。層状部の内側の輝度は中程度であった。図中に矢印と記号で示したこの部分は MH_{TET} の多く存在する領域である。ただし、こ

の部分は Al の電気化学的溶解が生じないから Ti の濃縮を伴う MH_{HEX} は形成されないと考えられる。それより内部の TiAl 地はさらに輝度が低くなった。明るい部分は平均原子番号が TiAl より小さいことを示している。この輝度の低下は H 原子がより多く集合しているためである。Ni めっき層に近い最も明るい MH_{HEX} の存在する部分は平均原子番号が最も小さく、H がより濃縮していることを示している。

Fig. 4(b)は 250°C まで真空加熱したときの組成像である。その際、QMS の H_2^+ のスペクトル強度が Fig. 3 および Fig. 8 に示す矢印 a の第 1 のピークに達したことを確認してから加熱を停止し冷却した。本図では Fig. 4(a) の中間の明るい部分の幅が減少した。図中に矢印で示したが MH_{HEX} 存在領域が残存した。その幅は 2 μm であり場所によって大きな差異はなかった。明るい部分の減少が H の放出と対応しており、これは内側に形成した MH_{TET} の消滅を示している。H の抜けた領域は、内側の TiAl 地より僅か暗くなった。

Fig. 4(c)は 900°C まで加熱した場合の組成像である。TiAl の表面層の明るい部分が消滅した。この温度まで加熱すると、 H_2^+ の QMS 強度は低下して、それ以上の温度では H は放出されないと思われる。反応面の表面部を除いて内部まで均一な明るさであった。Ni 相中の明るい箇所は高温加熱による割れの発生とともに生じた空洞である。

3.5 反応断面の Ti 濃度変化

各処理の試料断面の反応面から内部に向かって Ti 濃度を EDX によって測定した。Fig. 5 は試験片の EC 未処理部の Ti 濃度との差を縦軸にとり、表面からの距離を横軸にとって図示したものである。この際、H は定量できないので、表面層は Ti と Al のみで構成されていると仮定して、Ti の見かけの濃度を mol% で表示した。図中の記号は EC 処理のまま、および TDS 最高加熱温度を示している。測定場所によって多少の差はあったが、おおむね図示したとおりであった。実測した Ti 濃度の変化を把握しやすいように破線を付加した。表面より 1 μm までの間は基準濃度と比較して 6 mol% 以上に増大した。それより内部では濃度が急激に低下

Fig. 4 Back scattered compositional image of the cross section of reaction surface of TiAl. (a): After electrochemically treated (CP for 1 h, AP for 1000 min and CP for 30 min), (b): Heated to 250°C in vacuum, (c): Heated to 900°C in vacuum.

Fig. 5 Change in Ti concentration as a function of distance from the TiAl surface (the conditions are the same as stated in Fig. 4). The symbol EC indicates electrochemical treatment, and the numbers indicate the maximum temperature for TDS. The Ti concentration of the alloy containing hydrogen is calculated as Ti-Al binary system.

して、2~3 μm ではほぼバルクの値になった。TiAl 表面は EC 処理によって反応が活性化し^{1,6)}、Al が優先的にアノード溶解し、結果として Ti が濃縮した。既報¹⁾では表面の Ti 濃度が CP 時間とともに増大することを示した。その最大濃度とこの表面濃度とは一致した。また、本図に示すとおり加熱温度の違いによる差は少なかった。

4. 考 察

4.1 質量法による研削寸法の精度

TiAl の電気化学的処理後に求めた化学分析値をもとに、ほとんどの H が表面の 10 μm 幅の MH に吸蔵されると仮定して計算すると MH の吸蔵 H 量は 6000 ppm であり⁷⁾、H 濃度は TiAl-0.5H を越えなかった。H は原子量が 1 であるから H 吸蔵による体積増加がないとすれば、密度に与える H の効果は 1/150 以下である。一方、TiAl に H が吸蔵されると格子定数が 13.5% 大きくなるが²⁾、仮にこれが体積増加に 100% 寄与したとしても約 1 割の寸法変化であり、研削による寸法減少と質量変化の関係には大きな差が生じないと考えられる。エメリー紙研削の場合に 1/1000 mm 精度のマикроメーターで検定した結果と質量法による計算値には差異がなかった。ただし、表面に凹凸がある状態での質量変化が厳密な寸法を表しているかどうかは検定できなかったのので、ここでは研削寸法は推定値とした。

4.2 Cu K α による特性 X 線の到達深さ

著者らはこれまでに TiAl の電気化学的反応面に MH が形成されることを示した^{1,2)}。この処理後の XRD 図形は γ 相の回折線を含めた複数相の回折線から成り立っている。形成される MH の厚みは 5 ないし 10 μm 程度である。 γ 相の回折線がどの部分から生じたかを調査する。前項で考察したが、吸蔵した H 量は TiAl-0.5H を越えないと思われる。一般に、はじめの入射 X 線強度を I_0 とすると試料中を通過する強度 I_x は 10 $\cdot$ X mm 通過する間に式 (1) によって減衰する。

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu/p \cdot \rho X} \quad (1)$$

ここで μ は線吸収係数、 ρ は密度を表す。

また、10 mm 通過する間に吸収される割合すなわち質量吸収係数 (μ/ρ) は元素に固有の値である。化合物などの複数の元素からなる物質は各元素の質量割合を考慮した式 (2) に示す線形結合式で表される⁸⁾。

$$\mu/\rho = (\mu_1/\rho_1) \cdot W_1 + (\mu_2/\rho_2) \cdot W_2 + \dots \quad (2)$$

ここで $W_1 + W_2 + \dots = 1$

TiAl は Ti と Al の原子比が 1 であるから、関係する元素の密度を表⁸⁾から求め、TiAl の密度を計算するとそれはおよそ 3.8 Mg/m³ であった。また TiAl-0.5H の密度は体積増加を無視すれば TiAl と変わらず H の μ/ρ は非常に小さい⁸⁾から、H はほとんど TiAl-0.5H の μ/ρ に影響しない。TiAl-0.5H の H 吸蔵による体積増加がないとして、式 (1) を用いて μ/ρ を計算し、Cu K α の入射強度の 1/e となる深さを求めると 4 μm となる。これをもとに、最も大きい幅をもつ MH_{TET} の体積増加の影響を検討する。格子定数の増加は

TiAl のそれと比較して 13.5% である^{1,2)}。したがって 1/e 到達深さは 4.5 μm 程度である。また、SEM 像から MH の幅を 10 μm としてこの層を通過する間の X 線強度の減衰比 I/I_0 を求めると 0.085 であった。これから計算すると、 2θ が高角度側では X 線は下地の TiAl に到達し回折線を得ることができる。したがって、内部の TiAl から X 線が反射されているものと考えられる。このことから、表面に形成される MH の領域に TiAl が混合相として存在するか否かは明らかではない。

4.3 MH_{HEX} および MH_{TET} の XRD 回折線の積分強度の研削による変化

Fig. 6 は EC 処理および未処理の γ -TiAl と未処理の α_2 -Ti₃Al の XRD 図形を比較したものである。矢印は EC 処理した TiAl 材に形成された MH の回折線を示す。矢印 a は MH_{TET}(111), MH_{HEX}(110) の 2 種類の MH の合成回折角である。矢印 b は MH_{TET}(200), MH_{HEX}(200) および MH_{HEX}(002) の、矢印 c は MH_{HEX}(210) および MH_{HEX}(112) の合成回折角である。矢印 d は MH_{TET}(003), MH_{TET}(212), MH_{TET}(221) および MH_{HEX}(300) の 4 本の回折線からなる図形である。なお、矢印 c の回折線は α_2 相の矢印 c' で示される回折線とはほぼ同じ角に存在するが、本質的に異なるものである。

Fig. 6 の矢印 a および b, c, d と同じ Fig. 1 の回折線の積分強度を多重ピーク分離法⁸⁾によって計算し、研削寸法依存性を調べた。矢印 a および矢印 b においてはパラメータを固定しないと収束しなかったので 2 種類の MH の格子定数から計算した回折角に固定して解を得た。矢印 b の回折線のピーク分離は複数回の計算をしたのでその平均値を図示した。矢印 c の回折図形は MH_{HEX}(210) および MH_{HEX}(112) の合成ピークである。この回折線以外に α_2 相の回折線が存在した試料があった。ここでは 53.4° の MH_{HEX}(112) の回折強度のみを分離した結果を示した。Fig. 6 の矢印 d では MH_{TET}(212) のみを示した。

計算結果を Fig. 7 に示す。各回折線の強度は同じでないもので、ここでは EC 処理後すなわち研削寸法が 0 の回折強度

Fig. 6 Comparison of the XRD patterns of the γ phase alloys (hydrogen charged and non-charged), and the α_2 phase alloy (non-charged).

Fig. 7 Change in the relative integrated intensity of the XRD patterns of hydrides MH_{TET} and MH_{HEX} plotted as a function of removed depth.

で規格化した。同図の記号は MH の各回折線に面指数を付したものである。これによると強度変化は 2 種類に分類される。 MH_{HEX} 系の回折強度は中空の記号で示した。これは $2\mu m$ 以上削ると急激に低下した。これに対して中実の記号で示した MH_{TET} 系の回折強度は $2\mu m$ まではむしろ増加する傾向がある。これは MH_{HEX} より内部に優先的に存在することで理解される。その後、これは MH_{HEX} の低下とほぼ並行に低下した。 $10.0\mu m$ ではまだ回折強度が残存したが、 $10.9\mu m$ の研削で 2 種類の MH の回折強度は 0 となった。この結果は反応面から $2\mu m$ までは MH_{HEX} が優先的に存在しその内側に MH_{TET} が多く存在することを示している。また、MH の幅は $10\mu m$ であるから TDS 後の SEM 組織の変化とよく対応した。以上の結果は既報⁷⁾で述べたように、EC 処理によって MH は 2 種類形成されることを示している。したがって 53.7° の回折角は $MH_{HEX}(210)$ および $MH_{HEX}(112)$ とし、 MH_{TET} の回折角群から除外すべきである。

4.4 Ni めっきの有無による QSM 曲線の比較

断面の SEM 観察は反応面側端面に注目しなければならないが、研磨の際に端部がより多量に削り取られる(いわゆる“ダレ”)のが普通である。これはエッジ効果を生じさせる原因となる。また SEM の焦点深度が深いため端面の境界が不鮮明となる。さらに MH 層の剥離の恐れもある。そこで、反応面を Ni めっきして補強した。

Fig. 8 は EC 処理 (CP : 1 h, AP : 1000 min, CP : 30 min) のみの TiAl (以下、無めっき TiAl 材) と EC 処理 (CP : 1 h, AP : 1440 min, CP : 1 h) 後のめっき TiAl 材および純 Ni に Ni めっきした試料 (めっき Ni 材) の QMS 曲線を比較したものである。Ni めっきの有無による差異は、めっき TiAl 材の QMS 曲線が無めっき TiAl 材より高温側にずれていることおよび無めっき TiAl 材の QMS 曲線のピークが 2 つありその温度が $130^\circ C$ と $220^\circ C$ であるのに対してめっき材の場合はピークが 3 つありその温度が $270^\circ C$, $340^\circ C$, $420^\circ C$ であることである。

Fig. 8 Effects of heating temperature on the intensity of quadrupole mass spectra. Full line: TiAl electrochemically treated (CP for 2 h and AP for 24 h and CP for 1 h) with Ni plating. Broken line: TiAl electrochemically treated (CP for 1 h and AP for 1000 min and CP 30 min) without Ni plating. Chain line: Pure Ni with Ni plating.

めっき TiAl 材と同じ条件で EC 処理した純 Ni 板の TDS 試験では $900^\circ C$ まで加熱してもガス圧は変化しなかった。 H_2^+ の QMS スペクトル強度は低く温度依存性がみられなかった。また、 H_2O^+ のスペクトルが観察されたが、温度依存性がなかった。そしてそれ以外の他のスペクトルはみられなかった。このことから、純 Ni は EC 処理時に H を吸蔵しなかったか、常温に保持している間に H が既に放出されたものと考えられる。一方、めっき Ni 材の TDS および QMS 曲線は温度依存性を示した。Fig. 8 の一点鎖線の曲線はめっき Ni 材の QSM 曲線である。この曲線は比較的に幅広い温度依存性を示した。めっき Ni 材の XRD 図形には Ni の回折線以外にその MH の回折線がみられた。したがって、めっき TiAl 材では Ni めっき層に吸蔵した H の放出が含まれる。

無めっき TiAl 材では TDS, QMS 曲線に 2 つのピークが観察された。加熱温度に対して QSM のスペクトルは H_2^+ しか変化しなかったことから、これは 2 種類の MH がそれぞれの温度で分解することを示している。一方、Fig. 3 および Fig. 8 に示しためっき TiAl 材ではピークは 3 段に変化した。この場合の TDS および QMS 曲線の特異性はめっきの影響によって生じたものであると予想される。TiAl に対する Ni めっきの効果は、めっき層に H を取り込み Ni-MH を形成し TiAl の MH の分解温度とほとんど同じ温度範囲で H を放出すること、および TiAl の TDS ピーク温度を高温側にシフトすることである。Fig. 8 のめっき TiAl 材の QMS 曲線の矢印 a で示すピークが MH_{TET} の、b が MH_{HEX} の分解を示している。また、矢印 c のピークが Ni めっき層からの H の放出によるものであることを示している。 $700^\circ C$ 以上では H の放出量が著しく減少した。これは Ni のみならずすべての MH の分解の完了していることを示している。

無めっき TiAl 材の分解温度がめっき TiAl 材より低かった。しかし、無めっき TiAl 材の TDS, QMS 曲線のピーク

温度は再現性があることが再試験によって確認された。この Ni めっきの有無によるピーク温度の差異は表面から H が離脱しやすいか否かによるものである。TiAl では EC 処理の最後の処理が CP 処理であるより AP 処理である方が MH の分解温度は 50°C 以上高くなった²⁾。したがって MH の分解温度が表面の状態に強く依存するものであり⁵⁾、Ni メッキ層も同様な効果を与えるものと思われる。

4.5 アノード溶解による特異な MH の形成

内部に形成される MH_{TET} は Al の優先溶解の影響がなく γ 相と同じ結晶系で c/a は同じである。 α_2 相に形成される MH の格子定数は α_2 相の格子定数に非常に近い値(平均として $a=0.588$ nm, $c=0.467$ nm, $c/a=0.794$) で僅か 1.4% 大きくなっただけであった⁴⁾。このことを考えると MH が母体となる相の結晶構造を受け継ぐのが最も単純な MH の形成機構と考えられる。しかし、TiAl 表面に形成される MH_{HEX} の格子定数は $a=0.523$ nm, $c=0.448$ nm, $c/a=0.86$ である^{1,2)}。この c/a は α_2 相より大きく、かつ、格子定数が α_2 相と異なるので、TiAl に形成される MH_{HEX} は α_2 相に形成される MH とは結晶構造が異なるといえる。反応面近傍はアノード反応の際に Al の優先溶解によって Ti 濃度が高くなった部分である。しかし、Ti 濃度の増加は 6 mol% 程度であるから α_2 相の Ti₃Al の化学量論組成までは到達していない。したがって α_2 相を母体として形成されたものではなく、Al の一部がアノード優先溶解によって TiAl から離脱し、TiAl の結晶構造(L1₀)から派生した構造であると想像される。その形成後、直ちに H が取り込まれて MH_{HEX} が形成されたと思われる。TDS 試験後に行った XRD によると γ 相と α_2 相以外は認められなかった。おそらく、MH_{HEX} は高温の加熱によって H を放出し、 γ 相と α_2 相に分離したと思われる。H チャージによって Ti₂AlH が形成されるという報告⁹⁾があるが本研究の結果ではその化学量論組成までは増加しなかった。

4.6 MH_{HEX} の熱的安定性

本研究の場合、SEM 像の濃淡を比較すると、Fig. 4(a), (b)に示すように、最表面層(厚さ 2 μ m)が最も明るい。また、Fig. 5に示すように TiAl 地の濃度に対して表面層の Ti 濃度は増加している。Fig. 4(c)ではこの増加による輝度の変化は見いだせなかったが Ti の濃縮の増加は逆に輝度を下げることが予想されるので、この部分の H 濃度が最も高いと考えられる。第 2 層の H 濃度がそれに次ぐ。TDS 試験後、SEM 観察すると、内部の MH_{TET} がより低い温度で先に消滅することから、MH_{HEX} は MH_{TET} より分解し難いことがわかる。これは MH_{HEX} がより熱的に安定であることを示している。表面に存在する MH_{HEX} より先に H 濃度の低い内側の MH_{TET} が H を放出し消滅することは H が濃度の高い方向に拡散することを意味している。これは HEX 構造の方が H を取り込むサイトが多いことと、取り込んだ後の H を保持する安定度が TET 構造よりはるかに大きいためであると考えられる。

5. 結 言

(1) 電気化学的(EC)処理した TiAl の表面には 2 種類の水素化物(MH)が形成される。表面を少しずつ研削しながら X 線回折(XRD)すると六方晶(HEX)の MH_{HEX} は反応表面に近い部分にのみ形成され、その内側に γ 相を基礎とした正方晶(TET)の MH_{TET} が形成される。ただし、TiAl および MH_{TET} がこの 2 つの領域に存在する可能性がある。

(2) EC 処理後 Ni めっきした TiAl を用いて昇温脱離試験(TDS)を行うと複雑な曲線となったが、4 重極質量分析(QMS)によると、TDS 曲線の変化は水素(H)分圧のみの変化によるもので、TiAl に形成された MH とめっき層に形成された MH の分解によるものであった。

(3) EC 処理後、Ni めっき TiAl 材を反応面に直角に切断して SEM 観察すると、反応表面近傍のコントラストは H が集合していることを示した。MH の深さ方向の厚さは全体で 10 μ m であり、MH_{HEX} の厚みは 2 μ m であった。

(4) TDS 試験の第 1 のピークを確認して加熱を停止して、その断面組織を観察すると、表面部の明るい部分の幅が内部側から減少した。これはより内側に存在する MH_{TET} の分解によるものである。

(5) 900°C まで加熱すると TiAl 表面の SEM 像の明るい部分は消滅した。この温度まで加熱すると QMS では H₂⁺ のスペクトル強度のみが変化した。このことは QMS 曲線の第 2 のピークが MH_{HEX} の分解によるものであることを示している。

この論文作成にあたり有益な助言を頂いた辻本得蔵 金属材料技術研究所客員研究官、第 4 研究グループ 笹野久興(現在、科学技術振興事業団に勤務)、中谷 功、西村 睦 各第 2, 3, 4 サブグループリーダー、同 古林孝夫主任研究官、計算材料研究部 赤岩哲夫主任研究官および英文を訂正された新世紀耐熱材料特別研究海外招聘研究員 Miss. Patricia J. Hill(University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa)に謝意を表します。

文 献

- 1) H. Numata, I. Tomizuka and T. Tsujimoto: J. Japan Inst. Metals, **59**(1995), 997-1005.
- 2) H. Numata, M. Amano, I. Tomizuka and T. Tsujimoto: J. Japan Inst. Metals, **61**(1997), 105-112.
- 3) B. D. Cullity: *Element of X-ray diffraction* (translated in Japanese by G. Matsumura), Agune, (1960), 340-346.
- 4) H. Numata and T. Tsujimoto: J. Japan Inst. Metals, **63**(1999), 561-564.
- 5) M. Komaki, M. Amano, H. Numata and C. Nishimura: J. Japan Inst. Metals, **62**(1998), 112-116.
- 6) H. Numata, I. Tomizuka and T. Tsujimoto: CORROSION ENGINEERING, **42**(1993), 782-789.
- 7) H. Numata: J. Japan Inst. Metals, **64**(2000), 803-811.
- 8) Rigaku co.: *Instruction Manual for X-ray diffraction Rint 2000 series (Application software for multipeak Separation MJ 10107A01)*.
- 9) K. Li, M. De Graef, T. M. Pollock, D. B. Allen and A. W. Thompson: *Hydrogen Effect in Materials*, The Minerals, Metals & materials Society, (1996), 809-818.