

L1₀ 型規則合金における拡散機構の解明

大阪大学・工・マテリアル科学専攻 野瀬嘉太郎、寺下直宏
大阪大学・産業科学研究所 池田輝之、中嶋英雄

1. 本研究の背景と目的

金属間化合物や規則合金(規則-不規則合金)には優れた高温強度特性や種々の機能的性質を有するものがあり、軽量耐熱材料や高機能性材料としての用途が期待されているものが多い。このような金属間化合物や規則合金の組織を制御する上で、基礎的な物性である原子拡散に関する知見は重要であるにも関わらず、十分ではなく、今後の研究に待つべき点が多い。特に、最近ではナノスケールでの材質制御が盛んに行われており、本プロジェクトにおいてテーマとして取り上げられている原子レベルの組織制御、極限環境下で使用可能な材料の創製にも材料中の原子拡散研究は重要である。

本研究では、B2 型や L1₂ 型の化合物に比べデータが乏しい L1₀ 型の金属間化合物および規則合金において拡散研究を行い、拡散データを提供するとともにこの規則構造における原子拡散機構の解明をすることを主な目的としている。本研究では、L1₀ 型化合物の中でも航空機用タービンプレードの材料として期待されている TiAl、およびその優れた磁気特性から次世代高密度磁気記録媒体としての応用が期待される FePt を対象に研究を行った。図 1 に L1₀ 型規則構造をもつ AB 合金の原子配列を示す。この構造では A 原子(副格子)面と B 原子(副格子)面が[001]方向に互いに積層する構造であり、この構造から原子拡散の異方性が予想される。実際、これまでに TiAl 中の Ti および Ni [1,2]、FePt 中の Fe [3,4]の拡散係数の測定がなされており、拡散の異方性が明らかになっている。拡散機構を解明するためにはさらなる拡散係数のデータが必要である。そこで、今年度は TiAl における Fe および In、また FePt における Fe および Pd の拡散係数を測定し、その温度依存性、組成依存性、異方性を明らかにすることを目的とした。本来は構成元素である Al および Pt の拡散係数を測定すべきであるが、トレーサーに用いる放射性同位元素の入手が困難であるなどの理由で、これらの代替元素として構成元素と同様の拡散挙動が期待される上記の元素の拡散係数を測定した。さらに、拡散機構の解明に有用な点欠陥に関する研究としてモンテカルロ法を用いたシミュレーションによりアンチサイト原子濃

度の計算を行った。

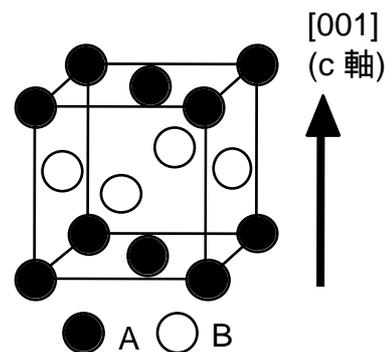


図 1 L1₀型規則構造の原子配列

2. 実験方法

2-1 試料作製

まず、アーク溶解により TiAl(54at.%Al)および FePt(42, 54at.%Fe)のインゴットを作製した。これらのインゴットを用いて TiAl は浮遊帯熔融法により、FePt は Bridgeman 法によってそれぞれ単結晶を得た。それぞれの単結晶から背面反射ラウエ法により方位を決定し、試料表面の面法線が[001]方向(c軸方向)のものと、それに垂直な方向をもつものをそれぞれ切り出した。このような FePt の L1₀ 規則相は図 2(a)に示すように 3 種類の結晶学的なバリエーションを形成するため、原子拡散の異方性を調べることはできない。そこで、本研究では一軸圧縮応力をかけながら熱処理することにより、図 2(b)のようなほぼ単一のバリエーションのみを持つ試料を作製することに成功した[3,4]。その後、均一化焼鈍を施し、それぞれの試料表面を鏡面研磨した。

2-2 放射線同位元素を用いたトレーサー実験

TiAl 中の Fe、および FePt 中の Fe、Pd に関しては放射性同位元素 ⁵⁹Fe、¹⁰³Pd をそれぞれ用いた。

まず、試料表面に ⁵⁹Fe は真空蒸着により、¹⁰³Pd は電気メッキによりそれぞれ付着させた。その後、ターボ分子ポンプにより常時排気を行いながら 1123-1373K の温度範囲でそれぞれ拡散焼鈍を行った。その際、TiAl に関しては試料表面の酸化、Al の蒸発を防ぐために、TiAl で作製したコンテナ[1,2,5]に入れ、所定の時間、

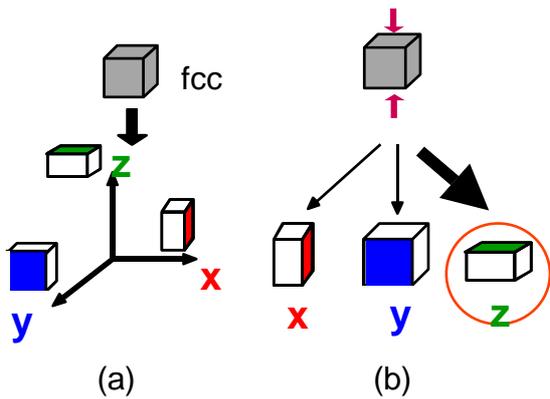


図2 FePtにおける規則化の際のバリエーション形成
(a)無応力下、(b)圧縮応力下

所定の温度で拡散焼鈍を行った。FePt に関しては試料を Ta ホイルで包み、焼鈍を行った。セクションングにはイオンビームスパッタ法を用い、NaI シンチレーションカウンターにより各セクションにおける放射能強度を測定し、トレーサーの濃度分布を決定した。

2-3 イオン注入法と二次イオン質量分析法(SIMS)を用いたトレーサー実験

In の拡散係数の測定の場合、In の平衡蒸気圧が高いために、上に述べた放射性同位元素を用いて、真空蒸着や電気メッキでトレーサーを付着させる方法では拡散焼鈍中に In が蒸発してしまい、トレーサーを試料内に拡散させることができなかった。そこで、TiAl 中の In の拡散係数の測定にはイオン注入法と二次イオン質量分析法(SIMS)を用いた。

まず、フリーマンタイプのイオン注入装置(日新電機社製、NH-20SR-F)を用いて試料表面に ^{115}In をイオン注入した。注入条件は加速電圧 150keV、注入量は 1×10^7 、および 2×10^8 ions/cm² である。なお、イオン注入については(株)イオン工学センターの関根氏の協力を得て行った。その後、試料を Ta, Zr, Ti ホイルの順で包み、In のポール(0.4g)、Al の蒸発を防ぐためのダミー試料と共に透明石英管にアルゴン封入し、拡散焼鈍を行った。SIMS(Atomika 社製、SIMS4100)による濃度分布測定には一次イオンとして O_2^+ プラズマビームを用い、加速電圧は 10keV とした。

3. 実験結果および考察

3-1 拡散係数の異方性

図3にFePt中の ^{59}Fe の拡散後の濃度分布の測定結果を示す。縦軸は放射能強度の対数、横軸は深さの二乗である。いずれの濃度分布もガウス分布に従っており、これらの分布の傾きから拡散係数を算出した。

FePt 中の ^{103}Pd 、TiAl 中の ^{59}Fe と ^{115}In についてもガウス分布に従うような濃度分布が得られており、上に述べた方法で拡散係数を算出した。

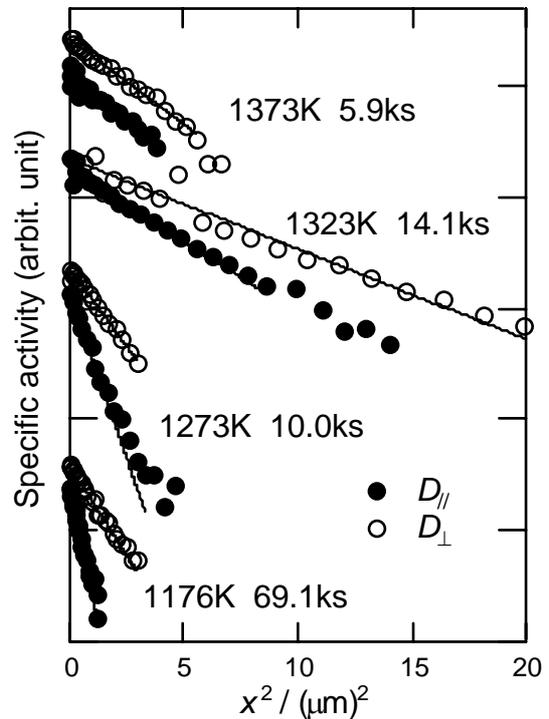


図3 FePt 単結晶中の ^{59}Fe の拡散後の濃度分布

FePt

図4にこれまで測定したFePtにおけるFeの自己拡散係数および化学拡散係数の温度依存性を示す[3,4]。併せて、多結晶中のPtの自己拡散係数も示す[6]。Feの拡散係数、化学拡散係数ともにc軸方向($D_{//}$)よりもc軸垂直方向(D_{\perp})の方が大きい。また、高温になるにつれ、その異方性は小さくなる傾向にある。Feの拡散については組成によって異方性の大きさが異なっており、その比 $D_{//}/D_{\perp}$ は 42%Fe が 1.3–3.6、54%Fe が 1.2–1.7 である。また、活性化エネルギーは 42%Fe において、c軸垂直方向が 259kJ/mol、c軸方向が 309kJ/mol と c軸垂直方向の方が小さい。他の拡散係数においても同様にc軸垂直方向の活性化エネルギーが小さい。Pdの拡散係数の測定については現在行っている途中であるが、これまでの結果ではc軸垂直方向の方がc軸方向よりも大きいという傾向を得ている。これはFeの拡散および化学拡散と同様の異方性を示している。

TiAl

図5に本研究で得られたTiAl単結晶中のFeおよびInの拡散係数の温度依存性をTi、Niの拡散係数と共に

に示す。

In の拡散係数は c 軸方向よりも c 軸垂直方向の方が大きい。これは Ti の自己拡散係数と同様の異方性である。一方、Fe および Ni はその逆に c 軸方向の方が大きい。それぞれの異方性の大きさと活性化エネルギーを考えると、In は Ti と同様の異方性を示すが、その大きさは In の方が小さい。これは、In が Al サイトに置換し、Al と同様の拡散挙動を示すと考えると、実験の用いている試料が Al-rich の組成であることに関係している。また、活性化エネルギーは In と Ti に関しては c 軸方向の方が大きく、Fe と Ni については逆に c 軸垂直方向が大きい。

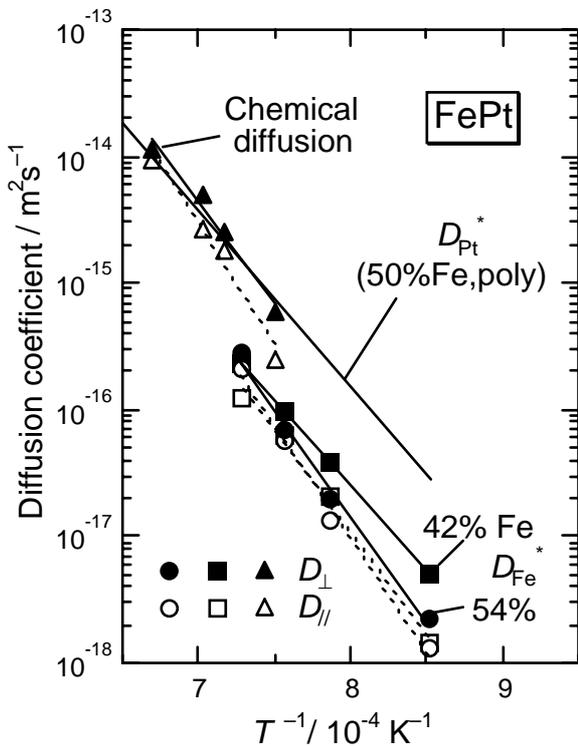


図4 FePt 中の拡散係数の温度依存性

3-2 Darken-Manning 式による FePt 中の拡散係数の考察

A-B 二元系合金においては、それぞれの自己拡散係数 D_A^* , D_B^* と化学拡散係数 \tilde{D} は Darken-Manning の関係によって以下のように関係づけられることが知られている。

$$\tilde{D} = (D_A^* x_B + D_B^* x_A) \Phi S \quad (1)$$

ここで x_i はモル分率、 Φ は熱力学的因子であり、熱力学的活量の組成依存性から評価できる。また、 S は空孔流因子で自己拡散係数の関数である。

ここで、FePt においてこれまでに得られている拡散

係数のデータおよび文献値から $D_{Fe}^* \approx (0.1-0.2)D_{Pt}^*$ 、 $D_{Pt}^* \approx \tilde{D}$ 、 $S \approx 1$ という関係が得られる。これらと(1)式から熱力学的因子 Φ は 1 より大きい値になると予想される。この傾向は他の多くの金属間化合物、規則合金に見られる[7]。より定量的な議論をするためには Φ を精密に評価する必要があるが、FePt においては活量データが少なく、現在のところは困難である。

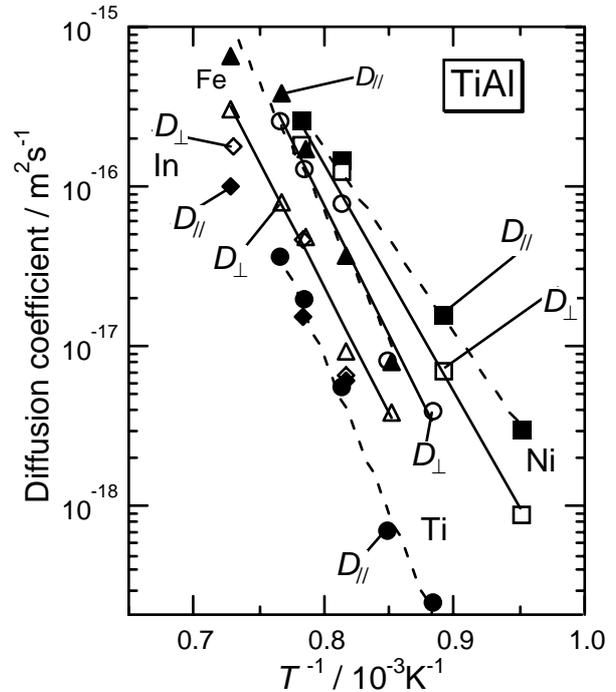


図5 TiAl 中の拡散係数の温度依存性

3-3 拡散係数の表式を用いた TiAl 中の Al の拡散

$L1_0$ 構造の AB 合金の A 原子の拡散ジャンプには以下の 4 種類が考えられる[2]。(i) A 原子副格子面内のジャンプ、 $D(i)$ 、(ii) A 原子面から B 原子面へのジャンプ、 $D(ii)$ 、(iii) (ii) の逆のジャンプ、 $D(iii)$ 、(iv) アンチサイト原子として B 原子面内を動くジャンプ、 $D(iv)$

これらのジャンプのうち、(ii) と (iii) のジャンプは熱平衡状態でアンチサイト原子濃度は一定に保たれるという条件から対に $D(ii+iii)$ として考える。

まず、c 軸方向の拡散係数の表式は(ii) と (iii) のジャンプのみが関係するので以下ようになる。

$$D_{//} = D_{//}(ii+iii) \quad (2)$$

次に、c 軸垂直方向の拡散は全てのジャンプが関係し、

$$D_{\perp} = D_{\perp}(i) + D_{\perp}(ii+iii) + D_{\perp}(iv) \quad (3)$$

のようになる。ここで、上記の表式を用いて TiAl 中の

Al の拡散係数について考えてみる。

Mishin らは原子埋め込み法を用いて空孔およびアンチサイト原子の生成エネルギーとそれぞれのジャンプに対する移動エネルギーを計算した[8]。これらを用いてそれぞれのジャンプに対する活性化エネルギーを計算するとc軸垂直方向の拡散はAl原子がTi副格子面内を動くジャンプが支配的であることがわかる。さらに、c軸方向とc軸垂直方向の拡散について比べてみると、垂直方向の活性化エネルギーが小さく、拡散係数が大きいことが予想される。これは、Inの実験結果と合致している。

4. モンテカルロ法を用いたシミュレーション

本研究ではまず、空孔を導入しないシミュレーションを行い、L₁₀構造における一般的なアンチサイト原子濃度の計算を行った。

シミュレーションには通常の Metropolis のアルゴリズムを用い、統計集団はカノニカルアンサンブルとした。また、単位格子は20×20×20個(原子数は32000個)とし、周期的境界条件を採用した。図6にシミュレーションによって得られたアンチサイト原子濃度の組成依存性を示す。 kT/ε は有効相互作用エネルギー(規格化エネルギー)で規格化した温度である。特徴としては、化学両論組成近傍で最小となること、温度が上がると組成依存性が弱くなることが挙げられる。

ここで、TiAl中のTiやFePt中のFeのc軸垂直方向の拡散はアンチサイト原子を必要とせず、c軸方向は必要とすると考えられる。そのため、c軸方向の拡散係数の組成依存性にはアンチサイト原子の組成依存性が反映され、化学両論組成近傍で最小となり、垂直方向とは異なる傾向になることが予想される。

5. まとめと今後の方針

本研究ではL₁₀型規則構造における拡散機構の解明を目的としてTiAl、およびFePtにおける拡散係数を測定した。その結果、すべての元素において拡散の異方性が見られた。

FePt中ではFe、Pdの拡散係数および化学拡散係数ともにc軸垂直方向の方が大きいことがわかった。TiAlについてはIn、Tiはc軸垂直方向の拡散が速く、Fe、Niはc軸方向の方が速いことがわかった。TiAlについては拡散係数の表式と原子埋込法により計算された活性化エネルギーからAlの拡散係数はc軸垂直方向の拡散が速く、Inの実験結果と合致することがわかった。

今後はTiAl中のIn、FePt中のPdについては、デー

タが少ないため、さらなる測定が必要である。特に、FePtについてはFeも含めて化学両論組成近傍の拡散係数も測定し、組成依存性を明らかにしていく。また、より定量的な拡散機構の議論のために空孔を導入したモンテカルロシミュレーションを行う予定である。さらに、空孔やアンチサイト原子などの点欠陥に関する実験的研究についても併行して行っていく予定である。

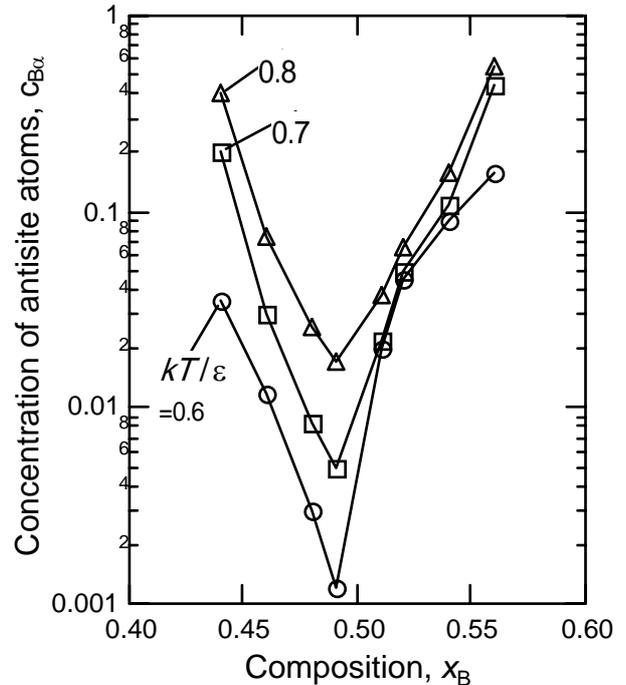


図6 アンチサイト原子の組成依存性

6. 文献

- [1] T. Ikeda, H. Kadowaki, H. Nakajima, H. Inui and M. Yamaguchi and M. Koiwa; *Mater. Sci. Eng. A* **312** (2001), 155.
- [2] T. Ikeda, H. Kadowaki and H. Nakajima; *Acta Mater.* **49** (2001), 3475.
- [3] Y. Nose, A. Kushida, T. Ikeda, H. Nakajima and H. Numakura; *Proc. Int. Conf. on Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and their Joints, DIS'02* (Osaka University, Osaka 2002), 425.
- [4] Y. Nose, T. Ikeda, H. Nakajima, K. Tanaka and H. Numakura; *Proc. 2002 MRS Fall Meeting*, in press.
- [5] N. Terashita, Y. Nose, T. Ikeda, H. Nakajima, H. Inui and M. Yamaguchi; *Mater. Lett.*, in press.
- [6] J. Kucera and B. Million; *Phys. Stat. Sol. (a)* **31** (1975), 275.
- [7] 例えば T. Ikeda, H. Numakura and M. Koiwa; *Acta Mater.* **46** (1998), 6605.
- [8] Y. Mishin; private communication.

