

# パックセメンテーション法により L<sub>12</sub> 型 Al<sub>3</sub>Ti を被覆した L<sub>10</sub> 型 TiAl 基合金の表面改質\*

木村 隆<sup>1</sup> 栗根 徹<sup>1</sup> Ke Wai Gao<sup>2</sup> Lijie Qiao<sup>2</sup> 橋本健紀<sup>3</sup>

<sup>1</sup>独立行政法人物質・材料研究機構

<sup>2</sup>北京科技大学

<sup>3</sup>独立行政法人日本学術振興会

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 1 (2006), pp. 67-72

© 2006 The Japan Institute of Metals

## Surface Modification of Gamma-Titanium Aluminides with L<sub>12</sub>-Type Tri-Aluminides by Pack Cementation

Takashi Kimura<sup>1</sup>, Tohru Awane<sup>1</sup>, Ke Wai Gao<sup>2</sup>, Lijie Qiao<sup>2</sup> and Kenki Hashimoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0027

<sup>2</sup>University of Science and Technology Beijing, 100008, Beijing, P.R. China

<sup>3</sup>Japan Society for Promotion of Science, Tokyo 102-8471

The surface of an L<sub>10</sub>-type TiAl base alloy has been modified by coating it with an L<sub>12</sub>-phase (AlMn)<sub>3</sub>Ti(V) using a pack-cementation method in a temperature range of 1273-1473 K and with a treatment time of 18-72 ks. The structural morphology and composition distribution in the coat and substrate were analyzed by EPMA and XRD to examine the factors that control the thickness of the coat. Two-phase equilibrium was confirmed between the L<sub>10</sub>-phase substrate and the L<sub>12</sub>-phase coat at each temperature tested. Aluminum particulates, 1-2 μm in diameter, were observed inside the coat and were confirmed to be related to the experimental condition and to the increase in coat thickness. The coat is 35 μm thick at temperature range of 1373-1473 K, while at the temperature range of 1273-1323 K the thickness is 11-12 μm. The temperature dependence of coating layer is different from that was reported previously. The results are then discussed from facts basically revealed in this experiment and/or based on information about the phase equilibrium between L<sub>10</sub> and L<sub>12</sub>.

(Received August 10, 2005; Accepted November 15, 2005)

**Keywords:** intermetallics, gamma-titanium aluminide, titanium trialuminide, surface modification

## 1. 緒 言

金属間化合物 γ-TiAl は比強度やクリープ強度に優れ、軽量耐熱材料としてこれまで多くの基礎的・開発的研究がなされた。その結果、金属間化合物の特徴である乏しい常温延性改善は添加元素法により、2%を越える延性を付与する改善例が報告されている<sup>1-4)</sup>。また、1173 K を越える温度において急激に劣化する耐酸化性に関しては、低酸素分圧下熱処理法<sup>5)</sup>、硫化処理法<sup>6)</sup>、PVC(physical vapor deposition)法<sup>7,8)</sup>、PC(pack cementation)法<sup>9)</sup>、Al 拡散浸透法<sup>10)</sup>によりある程度の向上が図られた。近年、Cr を添加した化合物 L<sub>12</sub> 型 (AlCr)<sub>3</sub>Ti の PC 法被覆により 1273 K における耐酸化性改善に成功した例が報告された<sup>11)</sup>。しかしながら、化合物相の被覆に際して、被膜の組成や被膜厚さの制御に関する因子などは明らかにされておらず検討が必要である。

著者らはこれまでに 1.5% の常温伸びを示す化合物 L<sub>12</sub> 型

(AlMn)<sub>3</sub>Ti を開発している<sup>12)</sup>。この化合物の耐酸化性は 1273 K においても TiAl に比べ優れており<sup>13)</sup>、TiAl の耐酸化性向上に際しての PC 被覆材の有力候補と考えられる。

一方、今回被覆材として用いた L<sub>12</sub> 型 (AlMn)<sub>3</sub>Ti(V) 相および、被覆材として用いた γ-TiAl(1 at%Mn, 1 at%V) 相からなる拡散対実験結果によれば、1273-1473 K において両相は 2 相平衡することが明らかにされている<sup>14)</sup>。

本研究では (AlMn)<sub>3</sub>Ti(V) を γ-TiAl 材に PC 被覆した時に形成される皮膜の形態、組成分布を PC 処理温度、および処理時間依存性を検討した。その結果、地金 TiAl 相と皮膜 (AlMn)<sub>3</sub>Ti(V) は 2 相平衡することが明らかとなった。しかし、皮膜内部には、地金試料表面とほぼ平行で直線状に配列した 1-2 μm 径のアルミナ粒が形成されることが明らかになった。皮膜表面の組成は PC 処理に用いた粉末の組成とほぼ均しく、その厚さや組成は PC 処理温度・時間により決まる。本報告では、L<sub>10</sub> および L<sub>12</sub> 相を含む平衡状態図の参照、および本実験結果の諸特徴を基にして、これら皮膜の処理温度・時間依存性を検討した。

\* Mater. Trans. 46(2005) 820-826 に掲載

## 2. 実験方法

被覆材(地金)として Ti-49%Al-1%Mn-1%V(mol%), PC 被覆材としては Ti-60%Al-9.6%Mn-1%V(mol%)を用いた。以下では前者を  $\gamma$  相合金, 後者を  $L_{12}$  相合金と呼ぶ。 $\gamma$  相合金には 1473 K-86.4 ks の均質化処理を加えた後, 8 mm × 5 mm × 3 mm の柱状試料を切り出し, #1000 エメリー紙による最終研磨を施した。 $L_{12}$  相合金には 1273 K-172.8 ks の均質化処理後, 機械的に粒径 0.3 mm 以下に粉砕した。この粒状物をアルミナ乳鉢により微粒化した。PC 処理には主に 107-74  $\mu\text{m}$  の粉末と 45  $\mu\text{m}$  以下の粉末を用いた。前者は PC 処理の主要粉末, 後者はゲッター粉末として用いた。一部, 地金として  $L_{12}$  相合金を用いた実験も行った。

容器の高純度アルミナ坩堝(直径 30 mm, 高さ 30 mm)に,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を 10 mass% インヒビターとして加えた主要粉末を充填した。その中に柱状試料を埋め込み, その上部にゲッター粉末を 2 mm ほど堆積させた後, 約 12 g のステンレス製の円盤を荷重として挿入した。PC 処理前に, アルミナ坩堝全体を Ta 箔(厚さ 0.2 mm)に包み込んだ。

Ta 箔を用いて包み込んだこの坩堝を透明石英管(直径 56 mm, 長さ 1700 mm)に挿入後, 横型電気炉(加熱部 500 mm, 均熱部 40 mm)を用いて PC 処理を行った。なお, 加熱に先だち管内部を排気した。到達真空度 ( $3 \times 10^{-5}$  Pa) は拡散ポンプの低圧側直近における値である。PC 処理後, 坩堝は加熱部外に移動させて冷却した。

PC 処理材表面の X 線回折には日本電子 3500ER を利用した。2 分割した切断面の最終研磨としてダイヤモンド研磨材を用いた。SEM 観察は日立-3100HT, および EPMA 分析は日本電子 JXA-8900RL を用いて行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 PC 処理材の X 線回折

1373 K において  $L_{10}$  型 TiAl(Mn, V) に 36 ks の PC 処理を施した試料表面の X 線回折図形を Fig. 1 に示す。明瞭な回折線はすべて同一の  $L_{12}$  結晶格子からの回折線として指数付けが出来る。しかし, (100)回折線強度  $I(100)$  と (110)回折線強度  $I(110)$  の比,  $I(100)/I(110)$  は 1 より小さい。同様に  $I(200)/I(220)$  も 1 以下であり, 粉末試料の強度比(1 以上)と異なっている。 $L_{12}$  型結晶格子として指数付けできた回折線グループにおいては, これら強度比の特徴を除く

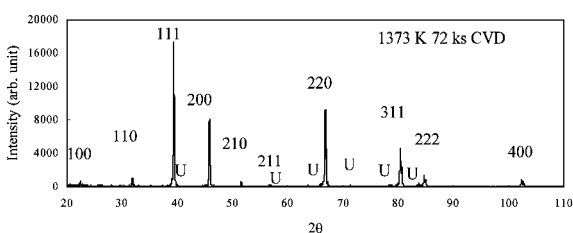


Fig. 1 X-ray diffraction patterns from PC-treated specimen.

と, 最大回折強度が (111), 最小強度が (400) 回折線に観測されること, また, ( $I(100)$  と  $I(110)$ ) は ( $I(200)$  や  $I(220)$ ) に比べ小さいことなどから, 回折角度ばかりでなく, 粉末試料からの回折図形の強度分布とほぼ類似している。従って, PC 処理材の表面は, 粉末試料に比べるとやや方位依存性が認められものの, 比較的配向性の少ない微細結晶粒から形成されていると推察される。

一方, Fig. 1 において, 非常に弱い回折線がさらに 5 本認められる。このうち, 3 本は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  からの回折線と同定された。残る 2 本の回折線は地金である  $L_{10}$  型結晶格子や, 地金に微量に含まれる  $\text{Ti}_3\text{Al}$  相である  $\text{DO}_{19}$  型結晶格子からの回折線とは異なっていた。

粉末化前の  $L_{12}$  相合金を地金として用いて 1373 K-36 ks の PC 処理を行った。その X 線回折図形は回折線強度の分布が粉末試料の回折図形とは異なり, 結晶配向を示した。

### 3.2 PC 処理試料の断面

1423, および 1323 K において 72 ks の PC 処理を施した試料の断面組織を Fig. 2(a), (b) および (c) にそれぞれ示す。BEI は反射電子による組成像, および Al-K $\alpha$ , V-K $\alpha$ , Mn-K $\alpha$ , O-K $\alpha$ , Ti-K $\alpha$  は各添加元素 Al, V, Mn, Ti および O(酸素)の X 線像である。Mn-K $\alpha$  と Ti-K $\alpha$  の X 線像が組成変化を最も明瞭に示す。O-K $\alpha$  は酸化層を示している。各組織の上側が試料の表面であり, 下側が地金である。組成の変化は組成像では明瞭に観察されず, 被膜層と地金の境界線も確認できない。(a) および (b) の間に濃度の目安を与える色尺度を挿入した。この尺度は各元素の X 線像において赤色が高濃度, 暗黒色に向かって濃度が低下することに対応する。

Fig. 2(b), (c) の Ti-K $\alpha$  像において, 試料表面側の緑の領域と試料内部の赤みがかった黄色領域に区分する境界線が認められる。また, Mn-K $\alpha$  像においては, その境界線に沿って, 高 Mn 領域と著しく低濃度の Mn 領域に分割されていることが分かる。X 線回折結果および合金組成との対比から, この高 Mn・低 Ti 領域が被膜の  $L_{12}$  相であり, 試料内部の低 Mn・高 Ti 領域が地金の  $L_{10}$  相であることが分かる。この境界線は 1323 K の PC 処理材において, 小さな波形を示している。これに比べ, 1373 K の PC 処理材では, 大きな波が観察されるものの, 非常に滑らかな境界線である。

一方, 被膜内部には試料表面にはほぼ平行に配列した粒状物が観察される。この粒状物の位置には Al-K $\alpha$ , O-K $\alpha$  および Ti-K $\alpha$  像において, それぞれ赤色および暗紫色コントラストを示し, 高濃度の Al と酸素, および微量濃度の Ti が対応する。この粒状物は Al の酸化物であると推察され, X 線回折結果から判断して  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  であると判断した。

PC 処理温度 1423 K, (a)-(b) と 1323 K, (c) を比較すると, 被膜厚さおよびアルミナ粒径は共に 1423 K の方が大きいことが分かる。

PC 処理材における被膜および地金の代表的な線分析結果を Fig. 3(a) および (b) に示す。高 Ti 領域が地金であり, 高 Mn 領域が被膜である。1373 K PC 処理材 (a) の地金における組成は 1323 K PC 処理材, (b) のそれに比べ長範囲で変化している。地金と被膜からなる境界において, 地金から被膜

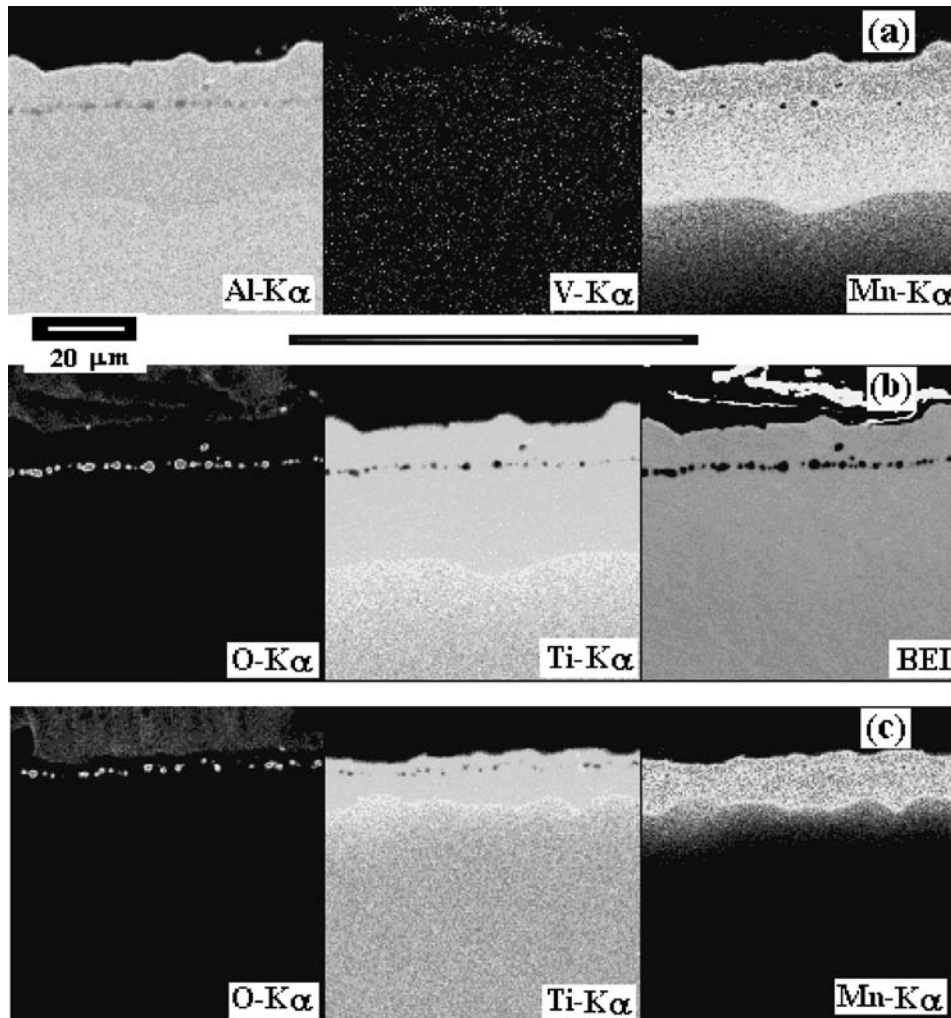


Fig. 2 Cross-sectional micrographs of TiAl(Mn,V) alloy after PC-treatment of 1423 K-72 ks, (a)-(b) and 1323 K-72 ks, (c).

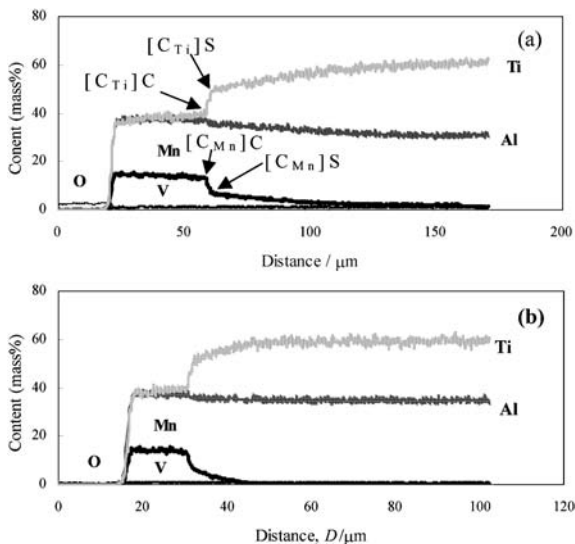


Fig. 3 Composition profiles of surface layer and substrate of PC-treated specimen. (a); 1373 K for 72 ks, (b); 1323 K for 72 ks.

にかけての Ti 含有量の変化は 1373 K PC 処理材におけるものより 1323 K PC 処理材においてやや大きい。被膜内部における Mn と Al 含有量は内方に向かって減少し、Ti 含有量は増加する。しかし、地金側では境界から内方に向かってこれらの元素濃度は逆の変化を示す。このように線分析は濃度分布に関する詳細な知見を与える。

Table 1 には、PC 処理時間および処理温度による平均被膜厚さ  $W$ 、アルミナ粒から地金と被膜を区分する境界線までの平均距離  $D$  およびアルミナの平均粒径  $\phi$  の変化を示す。厚さ  $W$ 、距離  $D$ 、粒径  $\phi$  の PC 処理時間による明瞭な変化は認められないが、処理温度により明瞭に異なっている。即ち、 $W$ 、 $D$  および  $\phi$  に及ぼす処理時間の影響は認められないが、1373 K 処理材の  $W_2$ 、 $D_2$  および  $\phi_2$  の値は 1323 K 処理材の値  $W_1$ 、 $D_1$  および  $\phi_1$  より明瞭に大きい。

一方、72 ks の PC 処理を施した時の  $W$ 、 $D$  および  $\phi$  の処理温度 1273 K から 1473 K における変化を Table 2 に示す。Table 2 には、境界線から地金中 2 mass% Mn を示す位置 (線分析値) までの距離  $RW$  も合わせて記した。なお、 $RW$  は組織の平均値ではなく、1 本の線分析結果から求めた値である。 $W$  および  $D$  値は 1273-1373 K において明瞭に増加しているが、それ以上の温度における増加は認められない。ま

Table 1 Change of thickness of PC-layer, distance from interface to alumina particle, diameter of alumina particle with PC-treatment time.

Times (ks)	18	36	72
$W_1$ ( $\mu\text{m}$ )	11	12	12
$D_1$ ( $\mu\text{m}$ )	7	8	8
$(D/W)_1$	0.6	0.7	0.7
$\phi_1$ ( $\mu\text{m}$ )	$1 \pm 0.3$	$1 \pm 0.3$	$1 \pm 0.3$
$W_2$ ( $\mu\text{m}$ )	35	36	35
$D_2$ ( $\mu\text{m}$ )	24	23	22
$(D/W)_2$	0.7	0.6	0.6
$\phi_2$ ( $\mu\text{m}$ )	$2 \pm 0.5$	$2 \pm 0.5$	$2 \pm 0.5$

thickness,  $W$ , distance,  $D$ , diameter,  $\phi$ .

$W_1, D_1, \phi_1$ ; 1323 K PC-treatment.

$W_2, D_2, \phi_2$ ; 1373 K PC-treatment.

Table 2 Particles location and diffusion area in 72 ks PC-treated at temperature range of 1273–1473 K.

Temp. (K)	1273	1323	1373	1423	1473
$W$ ( $\mu\text{m}$ )	11	12	35	34	34
$D$ ( $\mu\text{m}$ )	7	8	22	22	22
$(D/W)$	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6
$RW$ ( $\mu\text{m}$ )	12	23	54	57	57

た、 $D$  および  $W$  の両者の比  $D/W$  は 0.6–0.7 以内にあり、温度によらずほぼ一定である。言い換えれば、アルミナ粒は被膜の表面から 0.3–0.4  $D$  の位置に形成されていることである。 $RW$  値、地金における Mn 濃度変化の広さは 1423 K までの処理温度上昇に伴って増加しているが、1423 K から 1473 K にかけての変化は認められない。

以上の結果から、被膜の厚さ  $W$  は 1273–1323 K の PC 処理では 10  $\mu\text{m}$  程度であり、Table 1 の結果から 18 ks 以上の PC 処理時間を費やしても多くの増加は望めないことが分かる。また、処理温度を 1373–1473 K 範囲にすると、被膜の厚さは 2 倍以上となるが、処理温度依存性は認められない。Table 1 の結果から PC 処理時間を 18 ks 以上に延長しても明瞭な増加は望めないことが分かる。

一方、Table 2 に示した地金領域に形成されている Mn の濃度変化を示す領域の広がり  $RW$  も  $W$  の温度依存性と類似しており、被膜厚さの増加が 18 ks 以上の PC 処理時間により得られる可能性は低いことを示している。

線分析により求めた被膜表面の組成のうち、Ti および Mn 含有量、 $C_{\text{Ti}}$ 、 $C_{\text{Mn}}$  を Fig. 4 に示す。72 ks の PC 処理を施した温度、1273–1473 K において大きな変化はなく、PC に用いた粉末材の組成とほぼ等しい。この事実は、被膜表面の組成が PC 粉末材の組成と等しい状況に達すると被膜増加が進行しないことを示唆している。なお、Al や V の組成、 $C_{\text{Al}}$ 、 $C_{\text{V}}$  の変化は Fig. 2 から推察されるように小さく、明確な傾向を示さないので割愛した。また、同様の理由で、以下に示す結果においても、 $C_{\text{Al}}$ 、 $C_{\text{V}}$  の表示を割愛した。

Fig. 5 に地金と被膜からなる界面近傍における地金側およ

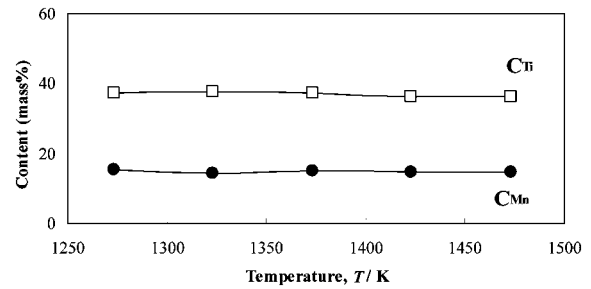


Fig. 4 Changes of  $C_{\text{Ti}}$  and  $C_{\text{Mn}}$  with PC treatment temperatures.  $C_{\text{Ti}}$ ,  $C_{\text{Mn}}$ ; Ti, Mn contents on the surface layer of 72 ks PC-treated specimens.

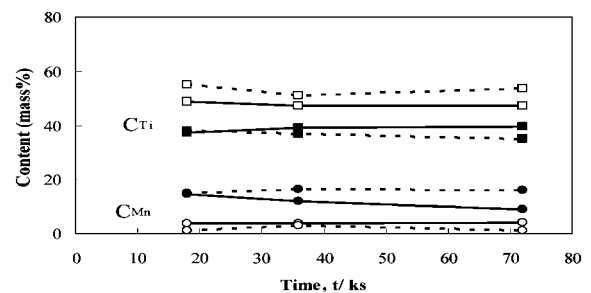


Fig. 5 Change of Ti and Mn contents near by interface between substrate and PC layer with PC-treatment time. —; 1323 K PC-treatment, ---; 1373 K PC-treatment, Solid symbols; contents of surface layer side on the interface, Open symbols; contents of substrate side on the interface.

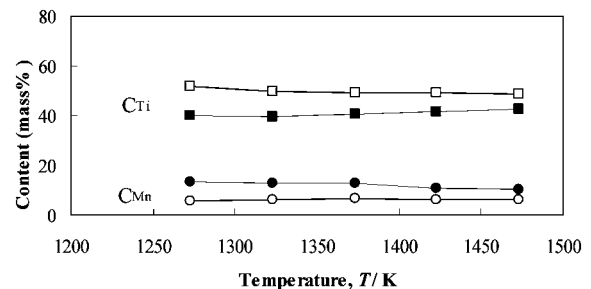


Fig. 6 Temperature dependence of Ti and Mn contents,  $C_{\text{Ti}}$  and  $C_{\text{Mn}}$ , near by interface between the substrate and the coating layer in a temperature range of 1273–1473 K. Solid symbols; contents at substrate side of the interface, Open symbols; contents at coating layer side of the interface.

び被膜側の  $C_{\text{Ti}}$ 、 $C_{\text{Mn}}$  それぞれの値を示す。破線および実線はそれぞれ PC 処理温度 1323 K および、1373 K における経時変化である。処理時間に伴う組成変化は処理温度に関わらず非常に緩やかである。しかし、処理温度、1323 K と 1373 K による差異は明瞭であり、1323 K 処理における地金側  $C_{\text{Ti}}$  と被膜側  $C_{\text{Ti}}$  の差異は 1373 K における値より大きく、また、 $C_{\text{Mn}}$  値の差異も  $C_{\text{Ti}}$  と同様の傾向にある。

PC 処理時間 72 ks 材の界面近傍における組成の処理温度依存性を Fig. 6 に示す。 $C_{\text{Ti}}$  および  $C_{\text{Mn}}$  の地金側値と被膜側値の差異はそれぞれ、より高温において小さく、相互に接近する傾向を示す。すなわち、高温ほど、被膜相の組成と地金相の組成は相互に近づくことを意味している。

$\text{L}_{12}$  相合金を地金として用いて 1373 K–36 ks の PC 処理

を行った試料の断面観察では被膜形成は検出されなかった。L<sub>10</sub> 相が地金の場合と異なり、線分析において表面 0.5 μm 範囲における Mn 濃度の低下が検出された。

## 4. 考 察

1273–1473 K において、被膜厚さの増加は処理温度に関わらず 18 ks 以下の時間で飽和し、長時間処理 18–72 ks において増加は認められない。被膜厚さは 1323 K 以下の温度では 10 μm、また 1373 K 以上の温度では 35 μm である。本研究の主要目的は PC 処理における被膜の厚さの要因を明らかにすることであった。しかしながら、本実験結果は通常の処理温度に関わらず、放物線則の被膜の成長<sup>10)</sup>ではなく、上述したように 2 つの温度依存性を示した。従って、以下では 2 つの温度依存性について主に検討する。

### 4.1 被膜の成長因子

最初に、PC 処理用地金として L<sub>12</sub> 合金を用い、1373 K–36 ks の PC 処理を施した場合、被膜は形成されないことに注目する。この事実は PC 処理用粉末と地金の組成が同じ場合、両者の蒸気圧が等しく、被膜は形成・成長しないことを示している。言い換えれば、地金表面の組成が粉末組成と異なっていることが被膜成長の要件と考えられる。従って、PC 処理における被膜の構成元素が被膜から地金への拡散により被膜成長が影響を受けると予測される。本実験において被膜成長が飽和した被膜の表面組成は処理温度に依存せず、等しい値を示した。被膜厚さの変化に関する以下の検討においては、被膜の表面組成に関する知見を基本として行う。処理温度による被膜の表面組成の変化に関して、構成元素の拡散について検討する。本 PC 処理系ではこの拡散の駆動力として 3 因子が関係している。すなわち、PC 処理温度、地金と被膜の界面を構成する 2 相組成の差異、および界面そのものの構造である。

### 4.2 被膜成長に及ぼす界面構造

被膜内部に粒状アルミナが試料表面にはほぼ平行に配列して観察され、その大きさおよび被膜表面からの距離は PC 処理温度依存性を示した。我々の知る限り、このような粒状アルミナ形成の報告はなく、本実験状態に関連すると思われるので、以下でこの現象を検討する。

Fig. 2(a), (b) に示したように、1373–1473 K の温度における PC 処理では被膜(L<sub>12</sub> 相)と地金(L<sub>10</sub> 相)の境界線(実際は境界面)は滑らかであった。しかし、1323 K(Fig. 2(c))や 1273 K 処理材では、不規則な形状をした境界線であり、部分的に短い直線や、部分的な凹凸が交互に連なる形状も認められる。これらの不規則形状の境界線断片の接合部は、時として鋭角をなす場合もある。Fig. 2(c) の事実からこの境界面の易動度、すなわち、構成元素の拡散速度はこれら境界線断片のそれぞれにおいて異なると推察される。この不規則形状の境界面の構造自体は本実験では調べられていないが、本実験結果から不規則形状の界面が形成される最高温度は 1323 K から 1373 K の間である。一方、Table 1 に示したよ

うに、粒状アルミナの直径は 1323 K 以下では 1 μm であり、1373 K 以上では 2 μm であった。このアルミナ径の温度依存性は被膜厚さのそれと全く等しい。この類似する温度依存性から、粒状アルミナと不規則形状の境界面の形成には同じ因子が影響すると考えられる。従って、以下では粒状アルミナの形成機構について検討する。

粒状アルミナの形成には以下に述べる 2 つの機構が考えられる。その一つは PC 処理用粉末に反応抑制剤として加えられているアルミナ粉末が関与する機構である。すなわち、このアルミナ粉末が PC 処理前に地金に付着し、これが処理後に検出されるとする機構である。もう一つは PC 処理の初期において PC 粉末からの蒸気が地金に析出する前に形成された酸化物がその後、堆積した被膜との反応が関与する機構である。

前者の機構が関与すると想定すれば、粒状アルミナの直径 φ が 1 と 2 μm であった理由、また抑制剤のアルミナ粒(45–78 μm)より一桁以上小さい理由を説明できなければならない。

一方、後者の機構が働くと仮定した場合、1173 K 以上の温度における L<sub>10</sub> 相の酸化速度は L<sub>12</sub> 相に比べ著しく大きい<sup>13)</sup>ことから、その酸化表面に被覆層が形成された時、被覆層中の構成元素の拡散能は酸化層中では低く、そのために表面被覆層の組成は速やかに L<sub>12</sub> 相の組成に近づくと予測される。従って、地金表面の酸化は被覆層の厚みの増加を抑制する効果を生じる。実験結果に述べたように 1273 K より僅かに低いが、それ以上の温度において被覆層の堆積が始まるのであるから、地金の酸化は 1173 K から被覆層の堆積開始温度まで進行することになる。本実験における昇温速度は PC 処理温度によらず同じであるから、地金表面の酸化量は処理温度に依存しない。これは、1173 K 以上における L<sub>10</sub> 相の顕著な酸化は酸化層が TiO<sub>2</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる複合構造を有するためである<sup>5)</sup>。実験方法で述べた PC 処理室の真空度は真空計で計測した値(拡散ポンプ直近に位置し、処理室から離れている)より 1–2 桁低いと考えられた。それ故、TiO<sub>2</sub> 相の形成は避けられず、かつ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の形成量(V<sub>a</sub>)に対する TiO<sub>2</sub> 相の形成量(V<sub>r</sub>)の比、V<sub>r</sub>/V<sub>a</sub> は室温の場合とは異なっている<sup>15)</sup>と考えられる。更に、蒸着ガス中の Al 元素により酸化表面層の TiO<sub>2</sub> 相は還元される可能性が考えられる。

後者の機構に関するこれら諸条件から、なぜ被膜中に粒状アルミナが形成されるか、また 1373 K 以上で形成されるアルミナ粒径は 1323 K 以下で形成される粒径より大きいかを理解することができる。すなわち、1173 K から 1273 K の範囲で形成される酸化層の中で TiO<sub>2</sub> は 1273 K 以上の PC 処理により還元されるが、1373 K 以上の処理では大半の TiO<sub>2</sub> が消失するが、1323 K 以下では部分的に残留する。すなわち、1323 K 以下では地金の表面に一部の TiO<sub>2</sub> が残留する。更に、酸化により形成された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> の還元過程に形成された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は凝集し、粒状となる。このように 1323 K 以下では地金の表面に微細に残留する TiO<sub>2</sub> は構成元素が拡散する際の障壁として作用し、地金と被膜の境界面に不規則な形状を形成させることにより被膜の成長に影響を

及ぼすと考えられる。

#### 4.3 被膜の組成変化に及ぼす境界面上組成と処理温度

境界面を形成する地金と被膜、すなわち L<sub>10</sub> 相と L<sub>12</sub> 相の 2 相平衡状態における組成については既に報告した<sup>14)</sup>。その結果によれば、1273–1473 K において高温ほど 2 相の組成は近づく。本報告の Fig. 3 に示したように、L<sub>12</sub> 相の Ti および Mn 含有量は L<sub>10</sub> 相のそれとそれぞれ大きく異なる。しかし、両相における Al および V の差異は小さい。同 Fig. 6 に示したように、Ti および Mn 含有量の両相における差異は温度上昇に伴い減少し、2 相平衡状態における組成の温度依存性と類似している。一般に 2 相界面における組成の差異が増すほど構成元素の拡散速度は大きい。しかしながら、本研究における L<sub>10</sub> と L<sub>12</sub> 相の 2 相界面における組成の差異は温度上昇に伴い減少するのであるから、PC 処理温度の上昇は構成元素の拡散速度を減少させる。一方、組成が連続的に変化している領域では、拡散速度は温度上昇により増加するのであるから、被膜層や地金の内部における組成の変化は温度上昇に伴い増加する。

#### 4.4 PC 処理温度に伴う被膜層の組成変化に及ぼす 3 因子の総合効果

これまで検討した組成変化に及ぼす 3 因子、PC 処理温度、境界面における地金と被膜の組成差、および境界面の特徴、の総合的な影響は以下のように要約できる。先ず、境界面の特徴に由来する影響としては、1323 K 以下の PC 処理温度で形成された境界面は、1373 K 以上の温度で形成された界面に比べ拡散障壁としての作用が強いことである。

次に、境界面における地金側組成と被膜側組成の差異の温度依存性は、処理温度の増加が構成元素の拡散速度を減少させる特徴を有することである。従って、本研究において用いられた材料系における被膜の表面組成の変化は 1323 K 以下と 1373 K 以上の温度領域に分けられる。更に、処理温度の上昇は両温度領域において拡散速度を増加させるので、被膜の厚さには 1323 K 以下と 1373 K 以上の温度領域に分けられる特徴を示すものの、各領域内での厚さの温度依存性は示さない結果になる。すなわち、1373 K 以上の処理温度では 34 μm 程度であり、1323 K 以下の処理温度では 12 μm 程度になる。

なお、本考察の是非は高分解能電子顕微鏡による境界面の

構造分析が必要であろう。

## 5. ま と め

PC 処理法により L<sub>10</sub> 型 TiAl の地金に L<sub>12</sub> 型 (AlMn)<sub>3</sub>Ti 化合物を被覆する過程における被膜厚さを規定する条件の検討を行い、以下の結果を得た。

(1) L<sub>10</sub> と L<sub>12</sub> 相は 1273–1473 K の PC 処理温度において相平衡を示し、地金表面に L<sub>12</sub> 相の被膜を形成する。

(2) 被膜の厚さ W は 1373–1473 K の PC 処理温度において 34 μm、1273–1323 K においては 11–12 μm であり、1323 K と 1373 K の間で顕著な差異を示す。

(3) W は PC 処理時間 18–72 ks において一定値を示し、W の増加はより短時間内に終了する。

(4) PC 処理温度に関わらず、被膜中には表面とはほぼ平行に配列した粒径 1–2 μm のアルミナ粒が表面から約 0.3–0.4 W の位置に形成される。

## 文 献

- 1) M. J. Blackburn and M. P. Smith: U.S. Patent; 4, 292, 077 (1981).
- 2) S. C. Hunang and D. S. Shih: *Microstructure/Property Relationships in Titanium, Aluminides and Alloys*, ed. by Y. W. Kim and R. R. Boyer, (Warrendale, PA.: TMS, 1990) 105–122.
- 3) T. Kawabata, M. Tamura and O. Izumi: *Scr. Metall.* **22**(1988) 1725–1730.
- 4) T. Tsujimoto and K. Hashimoto: *High-Temperature ordered Intermetallic Alloys III*, ed. by C. T. Liu *et al.*, (Pittsburg, PA: MRS, 1989) 391–396.
- 5) E. Kobayashi, M. Yoshihara and R. Tanaka: *Proc. 1st Jpn. Int. SAMPE Symp.*, (The NIKKAN KOGYO SHINBUN, LTD., 1989), Nov. 151–156.
- 6) T. Yoshioka and T. Narita: *Zairy-to-Kankyo* **45**(1996) 712–716.
- 7) T. Shimizu, T. Iikubo and S. Isobe: *Mater. Sci. Eng. A* **153**(1992) 602–607.
- 8) J. Y. Park, S. W. Park, H. N. Lee, M. H. Oh and D. W. Wee: *Scr. Mater.* **36**(1997) 801–806.
- 9) H. Mabuchi, T. Aasi and T. Kawakami: *Scr. Metall.* **23**(1989) 685–689.
- 10) A. Takei and A. Ishida: *Gakushin Tainetu-Kinzoku-Zairyoyu No. 123 Reports* **31**(1990) 327–330.
- 11) H. Mabuchi, H. Tsuda, T. Kawakami, S. Nakamatsu, T. Matsui and K. Morii: *Scr. Mater.* **41**(1999) 511–516.
- 12) K. Hashimoto, K. Kasahara, E. Abe, T. Kimura, M. Nakamura and Y. Yamamoto: *NRIM Research Activity* (2000) 30–32.
- 13) T. Yoshioka and O. Ohashi: *Jpn. Inst. Metals* **64**(2000) 1127–1132.
- 14) J. G. Kim, T. Kimura, K. W. Gao, K. Hashimoto and L. Qiao: *Mater. Trans.* **43**(2002) 2600–2603.