研究速報

UDC 669.245'71：546.623-31
548.4：548.713

NiAl-Al_2O_3界面のボイド形成機構

Mechanism of the Void Formation at NiAl-Al_2O_3 Interface

本間禎一・片　英周・田中彰博
Teiichi HOMMA, Yung-ju PYUN and Akihiro TANAKA

1. まえがき

β-NiAlは高温における機械的性質および耐酸化性の両面において優れていることからコーティング材料としての開発研究が進められてきた.[1] 耐酸化性に関してはα-Al_2O_3保護皮膜のはく離現象に対してその機構の解明と阻止の実現を目的として研究が進められた.

はく離の原因は図1に見られるように金属-酸化物界面にボイドが発生して密着性を低下させることにあるが，ボイドの形成機構についてはその詳細はまだ明らかにされていない.[2]

高温酸化が進行中，金属一酸化物界面における金属中の原子空孔濃度は熱平衡濃度を超えた濃度に達する．この過飽和空孔濃度は現実には界面近くに存在する転位や，界面そのものに吸収されて消滅するがその際ボイドの形成を伴うことがある.[3] 関連して，転位と点欠陥の相互作用によるサブネットワークの再配列を示唆する事実

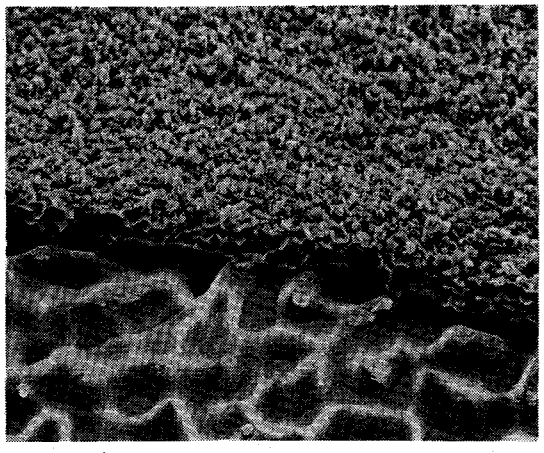

図1　冷却中一部がはく離したNiAl上のAl_2O_3皮膜

として高温酸化中にβ-NiAlの結晶微細組織が変化することがX線トポグラフ法で観察されており,[4] ボイドの形成挙動と微細組織との相関が指摘されている．一方，銅の単結晶を高温酸化したとき観察される界面ボイドの形成挙動は顕著な結晶方位依存を示した.[5] このことはボイドの形成が結晶構造依存性をもつことを示唆している．

β-NiAlの場合，界面ボイドの容積は空孔凝集機構以外の寄与を予想させる程度に大きい．ひとつの可能性として，Alの選択酸化に伴う合金中のAlの枯渇とこの組成変化に対応する合金の密度増加すなわち体積収縮とボイドの形成が考えられる．

本報告は，選択酸化に伴う金属側の組成変化からもたらされる体積変化の評価結果を示し合わせて空孔凝集機構における金属側の微細組織の役割および応力負荷の影響について考察した結果を述べる．

2. 選択酸化に伴う組成変化

酸化物中に金属イオンが入ることによる重量変化ΔW_mが次式で表わされるとする．

$$\Delta W_m^2=(2M_m/ZM_o)^2k_pt+k_p^1 \quad \cdots\cdots(1)$$

ここにM_mは陽イオンの分子量，M_oは陰イオンの分子量，Zは陽イオンの原子価，k_pは放物線速度定数，k_p^1は定数である．このとき選択酸化に伴う合金内の組成変化は次式で表わされる.[6]

$$C(0,t)=C_m-[\theta k_p{}^{1/2}/(\pi D)^{1/2}]\sin^{-1}[k_pt/(k_pt+k'_p)]^{1/2} \quad \cdots\cdots(2)$$

式中$C(x,t)$は時間tおよび界面からの距離$x(x=0)$における溶質の濃度(gcm^{-3}),C_mはバルク金属中の溶質の濃度(gcm^{-3}),$\theta=2M_m/ZM_o$,Dは金属中の溶質の拡散係数である．

1200°Cの場合について界面における溶質濃度変化を(2)式から求める．

$Z=3$,$\theta=1.13$,組成32質量%Al（50原子%）合金の酸化速度の実測値.[2] から求めた$k_p=5.93\times$

* 東京大学生産技術研究所　第1部

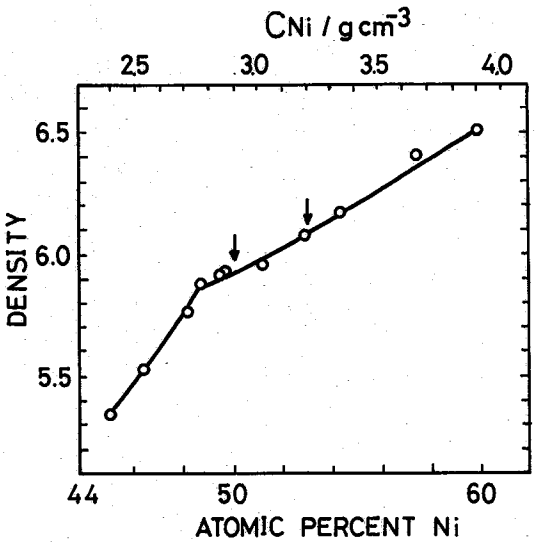

図2　NiAl結晶密度の組成依存．矢印は組成の計算値

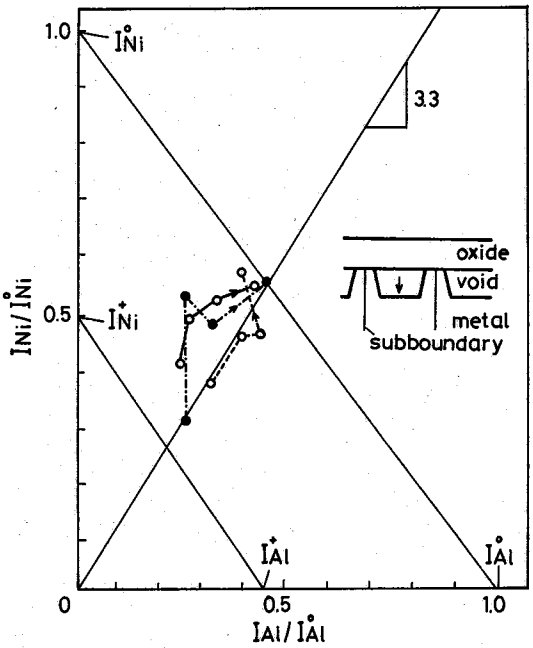

図3　界面ボイド部分のオージェ分析．擬2元系作図

$10^{-11}(g^2cm^{-4}s^{-1})$, $k_b'=1.00\times10^{-11}(g^2cm^{-4})$, および $D=1.90\times10^{-10}(cm^2s^{-1})$ [7]の値を用いて $t=6\times10^5 s$（1週間）におけるAlの濃度（バルク濃度2.88（(gcm^{-3})））を計算した．求められた2.60は46.9原子%に対応するのでAlの選択酸化によって3%のAl枯渇が生ずることになる．3%のAl枯渇すなわち3%のNi富化は5%の密度増加をもたらし，0.5%の体積収縮をもたらす（図2参照）．[8]界面におけるこの組成変化すなわちAlの枯渇の範囲はせいぜい $\sqrt{Dt}$ 程度とすると～160 μmであるので0.5%の体積収縮は界面における深さ約1 μmのボイドの形成をもたらすことになる．実際の枯渇の範囲は前述の値よりさらに小さいであろうから，ボイド形成への寄与は大きめに見積っても20%以下であろう．

選択酸化に伴う，界面近傍のNi富化を直接確かめるためにAES分析を行った．図3にえられた結果を示す．測定位置は，同図中に模式図で示した断面図の酸化層直下のボイドの平たん部分（矢印）であった．傾斜度3.3の斜線はNiAlの標準試料から求めた．界面の組成がバルクの値よりややNi富化の傾向を示している．計算によって予測された傾向と一致している．

3. 金属中のサブネットワーク構造

高温酸化中に金属側へ注入される空孔の量は形成酸化皮膜中の陽イオンの量から推定できる．注入空孔がすべてボイド形成に寄与すると仮定したときボイドの容積 V_V は酸化皮膜の容積 V_o と次の関係で結びつけられる．

$$V_V=V_o/(M_{ox}d_m/XM_md_{ox}) \quad \cdots\cdots(3)$$

ここに M_{ox} は酸化物の分子量，d_m と d_{ox} は金属と酸化物の密度，X は酸化物 M_xO_y の化学量論係数であり，カッコ内はP. B.（Pilling-Bedworth）比である．

1200°Cの酸化で実際に観察された体積比は $V_o:V_V=4:1$（酸化皮膜の厚さが20μm，ボイドの深さがおよそ5μm）であり（3）式から予測される比 $V_o:V_V=1.3:1$（Al-Al_2O_3系のP. B. 比を1.3として）と一致しない．すなわち注入された空孔の2/3がボイド形成に寄与していないことになる．

計算された過飽和度の限界は熱平衡値の10倍程度であるので残りはボイド形成に寄与できる．[3]実測との不一致の原因として，注入空孔がボイド形成以外に転位や界面と反応して吸収され，サブネットワーク構造の再配列などに使われることが考えられる．酸化進行中に見られたX線トポグラフの変化はこれを裏付けるものである．図4は酸化前のX線トポグラフ写真であり，規則的に配列したサブバウンダリー構造が見られる．酸化中に注入される空孔がサブバウンダリーの転位と反応して初期のサブネットワーク構造を変える．[4]その際サブバウンダリーは酸化層と接触を保ちながら，選択酸化で消耗するAlの短回路補給路として酸化を持続させる（図3中模式図参照）．

酸化進行中に結晶微細組織が変化する模様はCu単結晶でも観察されている．図5は（001）Cuの場合に酸化の前後でサブネットワーク構造が変化する模様を示している．

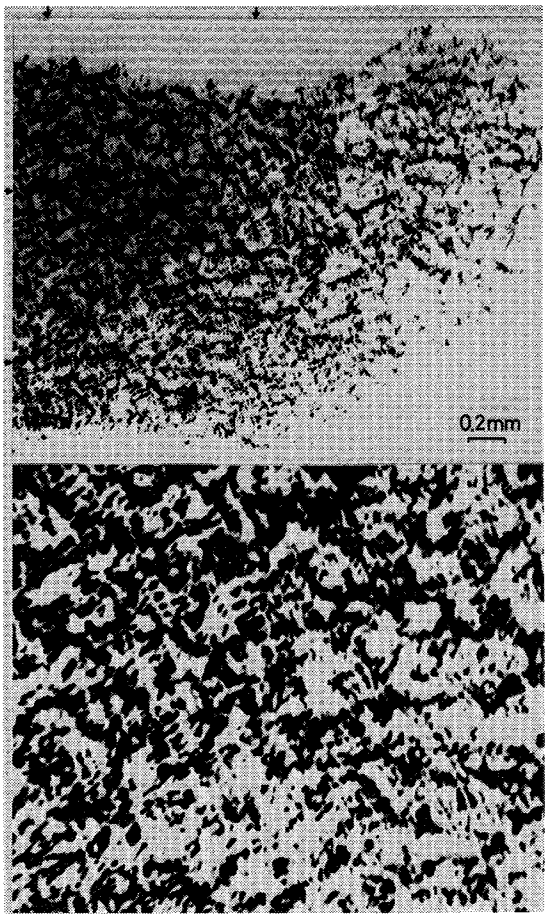

図4　NiAl結晶のサブネットワーク構造を示すX線トポグラフ．上の矢印範囲を拡大（下）．

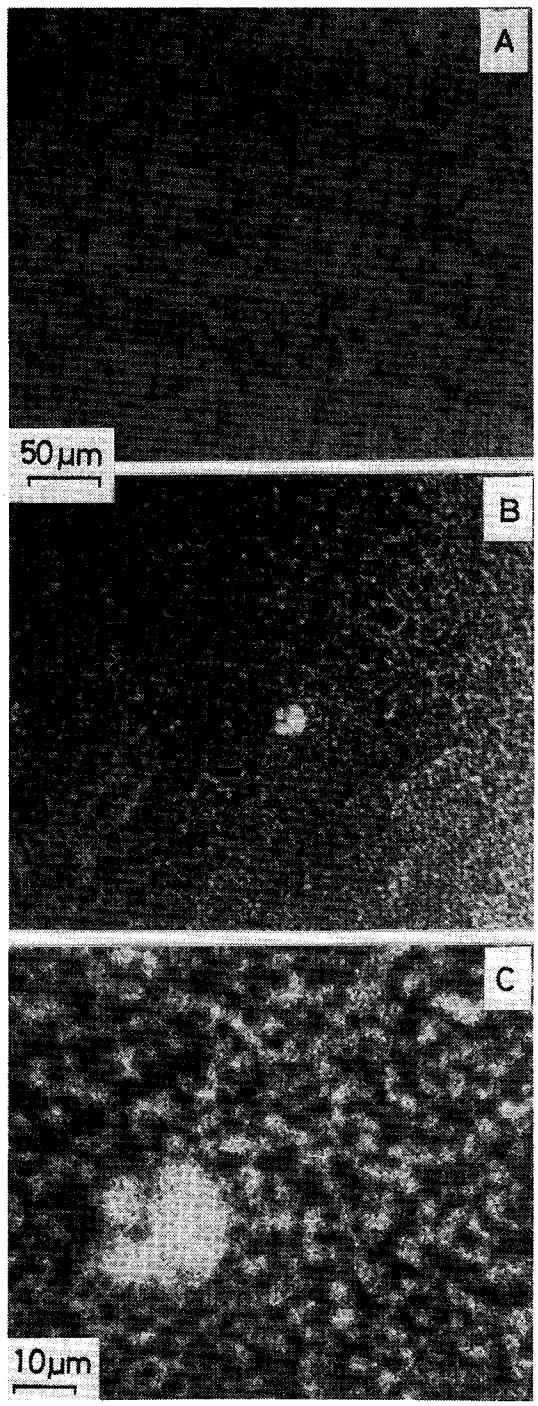

図5　(001)CuのX線トポグラフ，A：酸化前，B：500°C酸化，C：同（拡大）．

4. 応力の役割

ボイドの形成と成長に応力の作用が必要であるとするモデルが提案されている．[9] ボイド形成に際して，表面張力がもたらすエネルギー増加を応力が補なうことによって成長が持続するとしている．酸化反応中に見られるサブネットワーク構造の変化は応力の緩和と発生を示唆している．応力の作用に助けられて転位が運動と増殖を続けられることは空孔との反応を促進させボイドの形成挙動にも影響を及ぼすことが考えられる．

Cu単結晶を酸化した際に，界面ボイドが(111) Cuに観察され(001) Cuには認められず，その際応力レベルは前者が低かった事実は次のように説明できる．

Cu-Cu_2O系に発生する応力は界面に平行な平面応力で金属に引張り応力として作用する．Cuすべり系{111}，$\langle 10\bar{1}\rangle$に対するSchmid因子は(111) Cuが(001) Cuより大きい．したがって(111) Cuがより変形し易く転位の運動と増殖がより活発に起こる結果ボイドの形成が促

進される．この仮説を立証するために今後の研究が必要である．

5. ま　と　め

β-NiAl を高温酸化するとき界面に形成するボイドの容積は Al の選択酸化に伴う組成変化によってもたらされる体積収縮から期待される容積を超えている．ボイド形成の主な機構として酸化に伴う金属中への注入空孔が凝集する機構が考えられる．その際サブネットワーク構造などの結晶微細組織との相互作用によってボイドの形成挙動が影響を受ける．ボイドの形成にとって空孔の注入は必要条件ではあるが十分条件ではない．

(1983 年 8 月 18 日受理)

参 考 文 献

1) たとえば，E. Fitzer and H.-J. Mäurer : *Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion*, Ed. by D. R. Holmes and A. Rahmel. Applied Science Publishers, London, (1978), 253.
2) H. M. Hindam and W. W. Smeltzer : J. Electrochem. Soc., **127** (1980) 1630
3) G. B. Gibbs and R. Hales : Corros, Sci., **17** (1977) 487
4) T. Homma, H. M. Hindam, Y. Pyun and W. W. Smeltzer : Oxid. Metals, **17** (1982) 223
5) 片英周，本間禎一，高桑一雄：日本金属学会誌，**47** (1983) 663
6) R. Hales : Oxid. Metals, **10** (1976) 29
7) 剣持克彦，飯島嘉明，平野賢一，海老原行彦：日本金属学会講演概要 (1976・4，東京) 85
8) A. J. Bradley and Taylor : Proc. Roy. Soc., A **159** (1937) 56
9) J. E. Harris : Acta Met., **26** (1978) 1033