

## 高温酸化皮膜内の応力発生挙動

## — エピタキシャル効果 —

Stress Generation Behavior in the Oxide Scales Formed on Metals at High Temperatures  
— Epitaxial Effect —

片 英 周\*・本 間 禎 一\*

Yung-ju PYUN and Teiichi HOMMA

## 1. はじめに

金属材料の高温における耐酸化性の改善において考えねばならない必要条件の1つは、酸化皮膜の剝離挙動を阻止することである。皮膜の剝離挙動は、皮膜/金属界面に発生する応力によって大きな影響を受けることが知られているので、酸化皮膜内の応力発生挙動を明らかにすることは実用的見地からも重要である。

一般に酸化皮膜内に発生する応力の主な原因として、

1) P-B比(Pilling-Bedworth ratio)による応力、2) エピタキシャル効果による応力、3) 酸化物/金属界面の組成変化による応力、4) 皮膜中の点欠陥による応力などが上げられるが、実際はまだよく理解されていない。たとえば、P-B比による応力発生機構は陽イオンが拡散してガス/酸化物界面で酸化物が形成されるP型酸化物内の応力発生について満足な説明を与えることができず、エピタキシャル効果についても、その作用範囲が短範囲で皮膜が1 $\mu\text{m}$ 程度になるとその影響は無視できるとされている。しかし実際には膜厚が6000 $\text{\AA}$ 程度のCu<sub>2</sub>O皮膜(p型酸化物)内に相当な格子ひずみが発生していることが、X線回折法によって測定されている。<sup>1)</sup>

皮膜内の応力の測定に際して“たわみ法”が多く用いられているが、この方法は測定される応力の評価が簡単でなく応力成分の決定においてあいまいな点がある。

Jaerickらによると、<sup>2)</sup> “たわみ法”により高温でCu<sub>2</sub>O皮膜内に発生している応力値として1.2 $\times 10^9$  N $\cdot$ m<sup>-2</sup>が得られたが、これは既知のヤング率(2.8 $\times 10^{10}$  N $\cdot$ m<sup>-2</sup>)<sup>3)</sup>を用いるとひずみ値4 $\times 10^{-2}$ に相当して、超音波共振法で求めた破壊ひずみ3 $\times 10^{-3}$ を超えている。<sup>4)</sup> また合金の酸化皮膜や多層構造を持つ皮膜内の応力発生挙動については、評価がさらに困難になる。

本研究では、測定法の信頼度の点からも判断してX線回折法を採用して、高温反応炉内で酸化させつつ皮膜の“生の応力”をその場観察すると同時に、応力発生挙動に及ぼすエピタキシャル効果について調査した結果を報告する。

## 2. 実験方法

試料として、酸化物とのエピタキシャル関係(表1)がよく知られているCu単結晶を用いた。Cuは酸化雰囲気を選ぶことによって、形成酸化物がCu<sub>2</sub>Oのみである単層皮膜を作ることができる。

今回の実験では、表面方位がそれぞれCu{001}およびCu{111}である2種類の単結晶面上にCu<sub>2</sub>O{1 $\bar{1}$ 1}が平行になる方位関係で酸化物を形成させて、高温および室温で発生する応力を測定比較し、この温度依存性とエピタキシャル効果を調査した。

酸化条件は 酸素分圧  $P_{O_2} = 0.5$  Torr

温度  $T = 300 \sim 500^\circ\text{C}$

酸化時間  $t \sim 4$  hr

上の温度内で、CuOの平衡解離圧は $\sim$ 数Torr<sup>5)</sup>なのでCuOは形成されない。またCu<sub>2</sub>Oの弾塑性遷移温度領域が300 $\sim$ 400 $^\circ\text{C}$ の間にあるので、<sup>3)</sup> 遷移温度の上下で応力発生挙動に変化が期待される。

測定法として、雰囲気制御の可能な高温反応系<sup>6)</sup>( $P = \sim 10^{-5}$  Torr,  $T = \sim 900^\circ\text{C}$ )を備えたX線回折装置を用いて $\text{Sin}^2\psi$ 法でひずみ測定し応力値に換算した。

X線回折の理論によると、 $\text{Sin}^2\psi$ 法によって応力を求める関係式は次のようになる。

$$\sigma_x = (E/1+\nu)(\partial\epsilon_\psi/\partial\text{Sin}^2\psi) \quad (1)$$

ここで、表面に垂直方向( $\psi = 0$ )の格子面間隔 $d_\perp$ に対応する格子定数 $a_\perp$ 、 $\psi$ 角傾いた方向の格子面間隔 $d_\psi$ に対応する格子定数 $a_\psi$ 、標準の格子定数 $a_0$ とすると、 $\epsilon_\psi = (a_\perp - a_\psi)/a_0$ 、 $E$ はヤング率、 $\nu$ はポアソン比で

表1 エピタキシャル関係

結晶面 Cu	平行な酸化物面 Cu <sub>2</sub> O	平行な方向	格子間隔の 不一致
{001}	{111} {001}	Cu<110>//Cu <sub>2</sub> O<110>	2%
{111}	{111}	Cu<110>//Cu <sub>2</sub> O<110>	18%
{011}	{011}	Cu<110>//Cu <sub>2</sub> O<110>	18%

\*東京大学生産技術研究所 第1部

研究速報

ある。これらの関係をひずみ楕円を用いて図1に示す。ひずみのない場合に図のような格子定数 $a_0$ なる球を考えると、 $x$ 方向に弾性応力 $\sigma_x$ が付加されると $x$ 方向にひずみが生じ、球はひずんで楕円形となる。その結果、格子格子定数 $a$ が変化して $\psi$ 依存性を示し(1)式が導かれる。また平面内に働く主応力の和を求める時は、垂直方向のひずみを $\epsilon_{\perp}$ とすると、

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = \epsilon_{\perp} \cdot E / \nu \quad (2)$$

の関係が成り立つ。

$\sin^2\psi$ 法を用いて正確な応力値を求める場合、多数(4点以上)の $\psi$ 角についてひずみを測定する必要があるが、今回の測定では形成される酸化物が強く配向し単結晶に近い状態であるので、最も簡単な単一傾斜法によった。すなわち装置の制約上、測定可能な角度範囲( $2\theta > 120^\circ$ )内で回折面( $\{222\}, \{311\}$ )を選択した(表2)。実際の計算に際しては、それぞれの格子面間隔 $d$ を格子定数 $a$ に換算してその $\psi$ 依存性からひずみを計算した。また皮膜と逆符号の応力発生が期待される下地についても、Cu $\{001\}$ 試料で測定した。

3. 結果と考察

X線回折法によって求められた格子定数 $a$ と $\sin^2\psi$ の関係を図2および図3で示す。図2はCu $\{001\} // \text{Cu}_2\text{O}\{111\}$ エピタクシーについて、図3はCu $\{111\} // \text{Cu}_2\text{O}\{111\}$ エピタクシーについてそれぞれ測定した結果である。実線で示した下の水平な線は、標準試料として高純度 $\text{Cu}_2\text{O}$ 粉末から求めた室温および高温での格子定数である。これらの値は $\sin^2\psi$ 依存性がなくひず

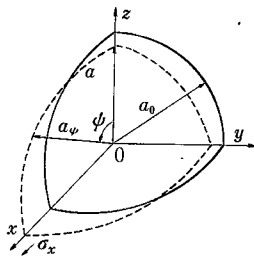


図1 弾性応力の付加によるひずみの発生を表すひずみ楕円

表 2

回折面	特性X線	回折角(2θ)
Cu <sub>2</sub> O{222}	Cr kα	136.56
Cu <sub>2</sub> O{311}	Cr kα	125.75
Cu{400}	Co kα	163.50

みの発生は認められない。 $\psi=0$ の $a$ 値はCu<sub>2</sub>O $\{222\}$ 回折から求めた値であり、 $\psi=29.2^\circ$ の値は $\{311\}$ 回折からの値である。白ヌキの記号は高温での値で、黒記号はそれらを冷却して室温で得た値である。

(1) Cu $\{001\}$ 面の結果

Cu<sub>2</sub>O $\{222\}$ と $\{311\}$ 回折ピークの測定から、400°Cおよび500°C酸化中に測定された高温の格子定

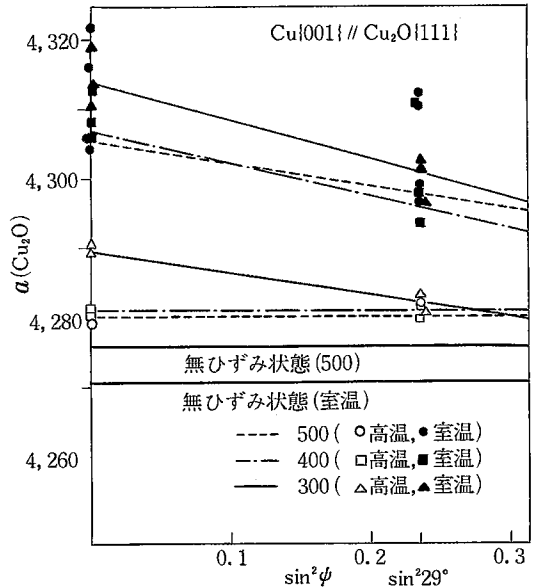


図2 Cu $\{001\}$ 面上でCu<sub>2</sub>O皮膜内のひずみ発生挙動を示す $\sin^2\psi - a$ 線図

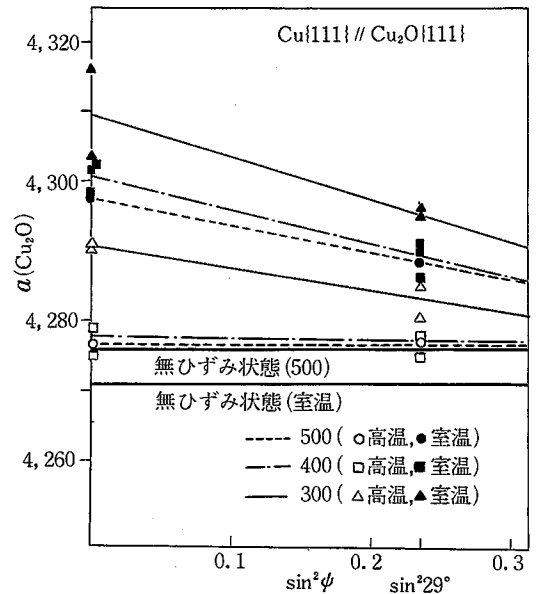


図3 Cu $\{111\}$ 面上でCu<sub>2</sub>O皮膜内ひずみ発生挙動を示す $\sin^2\psi - a$ 線図

数は同じ温度の粉末  $\text{Cu}_2\text{O}$  の値より大きな値を示し、 $\text{Sin}^2\psi$  依存性は認められなかった。また  $400^\circ\text{C}$  酸化と  $500^\circ\text{C}$  酸化で顕著な温度依存性はなかった。しかし弾性温度域内の  $300^\circ\text{C}$  酸化では、弾性的ひずみの発生によると思われる格子定数の変化が観察され、 $\text{Sin}^2\psi$  依存性が認められた。

酸化中の挙動については、 $400^\circ\text{C}$  および  $500^\circ\text{C}$  酸化ではほとんど変化は認められないが、 $300^\circ\text{C}$  酸化では初期に発生したひずみが僅かではあるが時間とともに緩和された。

これらを室温に冷却すると、ひずみの挙動に顕著な変化が観察された。いずれの温度で酸化された試料も垂直方向 ( $\psi = 0$ ) に大きな格子定数の変化 ( $0.8\sim 1\%$ ) が起こり、その  $\text{Sin}^2\psi$  依存性は無ひずみ点の近傍を通らない。その勾配は  $400^\circ\text{C}$  酸化と  $500^\circ\text{C}$  酸化ではほぼ同じ程度で、 $300^\circ\text{C}$  酸化は幾分か大きい。

皮膜の結晶配向については、X線回折によると酸化初期には、主に  $\text{Cu}_2\text{O} \{111\}$  が形式  $\{001\}$  も一部形成していた。酸化時間が長くなると  $\{001\}$  回折が徐々に強くなる。電子線回折によると、比較的薄い皮膜からの回折は単結晶に近いスポット状であったが、厚い皮膜からはスポットと同時にリング状の回折線が観察された。これらの結果から、皮膜が薄い段階ではエピタクシー関係が良く成立し強く配向した皮膜が形成されるが、皮膜が厚くなるとエピタクシー関係が不鮮明となりランダム配向していくことがわかる。

下地 Cu についての観察によると、いずれの温度で酸化させた試料も、 $\text{Cu}_2\text{O}$  皮膜内に相当大きな格子定数の変化が起ってくるにもかかわらず、下地 Cu は格子定数の変化はなく  $\text{Sin}^2\psi$  依存性も認められなかった。しかし酸化前後に撮影した X線回折顕微鏡法(ベルグ・パーレット法)写真によると、皮膜の形成によって Cu の界面近傍に転位の導入によると思われる微細組織の変化が観察された。これらから、皮膜の形成によって下地に発生するひずみは、界面で塑性変形を起こすことによって緩和されるものと思われる。したがって皮膜内に発生している格子定数の変化は、大部分下地との相互作用とは無関係に生じていると思われる。

### (2) $\text{Cu} \{111\}$ 面の結果

図3に示すように、 $500^\circ\text{C}$  酸化中の値は粉末  $\text{Cu}_2\text{O}$  の格子定数と良い一致を示したが、 $400^\circ\text{C}$  酸化は無ひずみ状態の格子定数よりやや大きく  $500^\circ\text{C}$  酸化の値とほとんど変わらなかった。 $300^\circ\text{C}$  酸化中には弾性ひずみによると思われる  $\text{Sin}^2\psi$  依存性を持つ格子定数の変化が認められた。

これらを室温に冷却すると、 $400^\circ\text{C}$  酸化と  $500^\circ\text{C}$  酸化

の試料は大きな格子定数の変化を示した。その  $\text{Sin}^2\psi$  依存性の勾配は  $\text{Cu} \{001\}$  試料のそれと同程度であった。このような  $400^\circ\text{C}$  および  $500^\circ\text{C}$  酸化の挙動は、 $\text{Cu} \{001\}$  試料の挙動と比べて幾分変化が小さいが全体的な傾向は似ている。しかし  $300^\circ\text{C}$  酸化では著しい差異が観察された。室温に冷却すると、ほとんどの試料で酸化皮膜の密着性が失われ剝離現象が起こっていた。剝離した皮膜の断面を写真1に示す。

皮膜の結晶配向については、 $\text{Cu} \{001\}$  面同様、皮膜が薄い段階では配向性がよく厚くなると配向性が低下していくことが観察された。

### (3) ひずみと応力値

ひずみ値および応力値の測定結果をまとめて表3に示す。 $\epsilon_{\perp}$  は垂直方向の格子定数の変化によるひずみ、 $\sigma_{\perp}$  は(2)式から求めた応力値 ( $\sigma_1 = \sigma_2$  とした)、 $\sigma_x$  は(1)式から求めた応力値である。 $E$  は  $2.8 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $\nu$  は他の酸化物からの類推から  $0.34^{21}$  を用いた。

W. Jaenicke らは“たわみ法”を用いて弾性応力値  $\sigma = 1.2 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$  を得ているが、これは X線回折によって求められた値を大きくうわまわる。したがって、彼らの求めた値は“たわみ法”特有のひずみ発生挙動の複雑さから、見掛けの値を測定している可能性がある。

### (4) 考察

以上の結果から、考察によって幾つかのことが指摘される。応力発生挙動において、 $400^\circ\text{C}$  以上と  $300^\circ\text{C}$  とで大きな相違が観察されたが、これは  $\text{Cu}_2\text{O}$  の弾塑性遷移温度領域の存在によるものと思われる。 $300^\circ\text{C}$  酸化中の格子定数の変化は、主に弾性的応力の発生による。しかし  $400^\circ\text{C}$  および  $500^\circ\text{C}$  酸化でみるような  $\text{Sin}^2\psi$  依存性を持たない格子定数の変化は原因がよくわかっていない。1つの原因として、Swank と Lawless<sup>11</sup> が指摘した

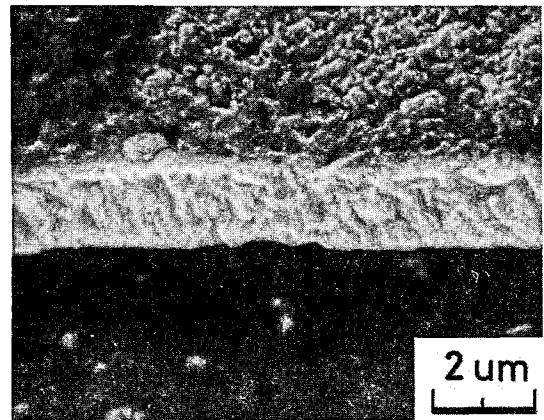


写真1 冷却に伴い剝離した  $\text{Cu}_2\text{O}$  皮膜断面の SEM 写真  
 $\text{Cu} \{111\}$  面、 $300^\circ\text{C}$  酸化

研究速報

ようにCu<sub>2</sub>Oの化学量論組成からのずれに基づく格子欠陥濃度の増加を伴う格子膨張が考えられるが、しかし期待される温度依存性が認められなく、また同じ条件で酸化しているにもかかわらず面方位依存性が認められるので、Cu<sub>2</sub>Oの化学量論組成からのずれが格子定数の変化に決定的な影響を及ぼしているとは考えられない。これは室温に冷却した皮膜内に観察される格子定数の変化にも同じく言えることである。粉末Cu<sub>2</sub>Oを用いて、500°Cでそれぞれ0.5 Torr (2 hr) および $\sim 10^{-5}$  Torr (20 hr)で加熱して、格子定数の圧力依存性を測定したが、大きなひずみの発生が期待されるような変化は認められなかった。しかし実験は表3に示すように、室温の皮膜内にバルクの破壊ひずみ(0.17%)<sup>3)</sup>を大きく上回る1%近い変化が測定されている。このようなひずみ挙動の変化に対する原因の一つとして、熱膨張係数の差による下地との相互作用が考えられる。Cu<sub>2</sub>Oの熱膨張係数を $2 \times 10^{-6}$ 、<sup>8)</sup>Cuのそれを $16 \times 10^{-6}$ とすると、500°Cでほとんど無ひずみ状態で形成された皮膜は、室温に冷却されると熱膨張係数の差により下地との間に $\sim 0.59\%$ の格子間隔の不一致をもたらす。もしこの格子の間隔の不一致が少しも緩和されることなくすべて酸化物内に弾性的ひずみとして蓄えられたとしても、 $\epsilon_1$ はたかだか $\sim 0.40\%$ にすぎない。実際はこの2倍以上も変化している。また前に述べたように、下地Cuに弾性的ひずみの発生が認められないので皮膜内に発生しているひずみは、主にCu<sub>2</sub>Oそれ自体の格子定数の変化によるものと思われる。

エピタキシャル効果については、X線回折強度との関係で皮膜が厚くなり( $\sim 2\mu\text{m}$ 程度)、あまり顕著な効果は観察されなかった。しかし300°Cで酸化した皮膜が、Cu{111}面上でのみ剥離してCu{001}面上では剥離が起こらないのはエピタキシャル効果によるものと

思われる。ちなみに、格子間隔の不一致がより大きいCu{001}面上とCu{111}面上とで、酸化物の格子定数の変化に差異が見られるのも、広義のエピタキシャル効果によると思われる。

4. ま と め

以上の結果をまとめると次のようになる。

(1) 高温における応力発生挙動

Cu{001}面において、400°Cおよび500°C酸化で酸化物の格子定数の変化が観察されたが、弾性的ひずみの発生はなかった。300°C酸化では皮膜内に弾性的ひずみが発生した。

Cu{111}面においては、500°C酸化で粉末Cu<sub>2</sub>Oとよい一致を示したが、400°C酸化では格子定数の変化が観察された。300°C酸化はCu{001}面同様弾性的ひずみが発生した。

塑性温度域のひずみ発生挙動に若干の面方位依存性がみられた。下地Cuについては、皮膜の形成の影響によるひずみの発生は認められなかった。

(2) 室温および冷却に際しての応力発生挙動

Cu{001}面とCu{111}面とではほぼ同じような傾向を示し、いずれの場合も格子定数の変化と弾性的ひずみの発生が観察された。弾性的ひずみは300°C酸化が一番大きく400°C酸化と500°C酸化は同程度であった。しかしCu{111}面の300°C酸化では冷却すると皮膜が剥離を起こし、応力発生挙動に著しい面方位依存性を示した。

(3) 今回測定されたCu<sub>2</sub>O皮膜内に発生している見掛けのひずみ(1% $\sim$ )は、バルクの酸化物の破壊ひずみ( $\sim 0.17\%$ )を大きく超えた。

本研究は一部文部省科学研究費の援助を受けて行われたものである。(1979年10月8日受理)

参 考 文 献

- 1) T. F. Swank and K. R. Lawless: *Advances in X-Ray Analysis* Vol 10, p 234. Plenum Press, New York (1976).
- 2) W. Jaenick, S. Leistkow and A. Staler: *J. Electrochem. Soc.*, **111** (1964), 1031.
- 3) I. A. Menzies and P. Alred: *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 1414.
- 4) P. Hancock: *Stree Effects and the Oxidation of Metals*, J. V. Cathcart Ed, AIME (1975).
- 5) G. Honjo: *Jour Phys Soc Japan*, **8** (1953) 113.
- 6) 本間, 片岡, 山沢, 田中, 片: 金属学会講演概要. (1978, 4月) 134.
- 7) 本間, 高桑, 松永, 石黒: 金属学会講演概要 (1978, 4月) 135.
- 8) T. Suzuki: *Jour Phys Soc Japan*: **15** (1960) 2018.

表 3

T(°C)	Cu{001} // Cu <sub>2</sub> O{111}			Cu{111} // Cu <sub>2</sub> O{111}		
	$\epsilon_1(\%)$	$\frac{\sigma_1}{(N \cdot m^{-2}) \times 10^7}$	$\frac{\sigma_x}{(N \cdot m^{-2}) \times 10^7}$	$\epsilon_1(\%)$	$\sigma_1 \times 10^7$	$\sigma_x \times 10^7$
300	0.35	14	17~22	0.37	15	14~24
RT	0.89~1.08	37~44	25~33	0.73~1.03	30~42	17~43
400	0.13	5	0	0.07	3	0
RT	0.80~0.95	33~39	22~26	0.56~0.71	23~29	16~25
500	0.08	3	0	0	0	0
RT	0.80~1.17	33~48	9~31	0.60	25	19

測定誤差,  $\epsilon_1(\pm 0.05)$ ,  $\sigma_1(\pm 2)$ ,  $\sigma_x(\pm 5)$