

UDC 669.3571.

Cu-Al 合金の酸化における結晶粒界の影響

620.193.56.01

620.186.8

A Grain Boundary Effect on the Oxidation of Cu-Al Alloy.

田中 彰博*・本間 禎一*・松永 茂樹*

Akihiro TANAKA, Teichi HOMMA and Shigeki MATSUNAGA

1. ま え が き

合金の酸化については、Wagner の理論によりその選択酸化の限界濃度を計算することが可能である。ところが、この限界濃度以下の極めて稀薄な Al (0.05wt %) の銅合金を、粒界の短回路拡散の寄与が顕著となる低温 (300°C) で酸化したところ、結晶粒界において Al の選択酸化を示すことは、すでに報告した¹⁾。

このとき、Al を含む酸化物が粒界に沿って帯状に形成される。この帯の幅は、場所によって変化しており、粒界構造によって選択酸化の挙動が異なることを示唆している。そこで本稿では、結晶粒界の酸化に果たす役割を定量的に評価する目的で、粒界のタイプと酸化挙動の関係を調べた結果について述べる。

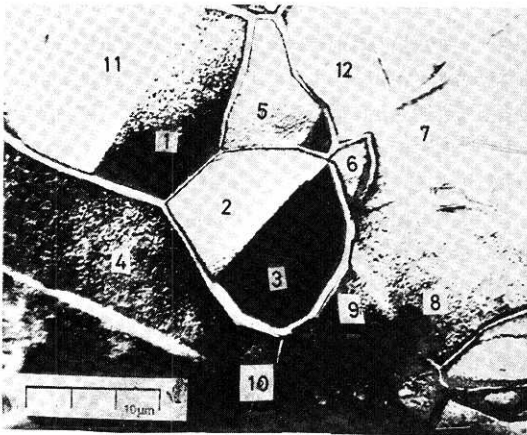


写真1 600°C 30 min. 5 torr H₂ 処理
630°C 60 min. 脱ガス $\sim 3 \times 10^{-6}$ torr
の後、300°C で2分間10 torr O₂ で酸化した試料

2. 方 法

結晶粒界のタイプは、傾角 (γ) およびねじれ角 (δ) によって評価することとし、各結晶粒の方位を電子チャンネルングパターンから求めた。試料は前処理の後 300°C、

10 torr の酸素中で数分間酸化したものである。酸化物の同定および深さ方向の組成変化については、マイクロオージェ分析による結果を参照した²⁾。

3. 結 果

写真2に、電子チャンネルングパターンの代表例を四つ挙げた。それぞれ、写真1に示した同じ番号の結晶粒のものであり、方位及び回転関係を図1に示した。これから、 γ および δ を求めた。これと、粒界部に存在している酸化物の幅を指標として表1を得た。

ここで γ および δ は次の様にして求めた値である。すなわち、 γ は番号 i および j の隣りあう二つの粒に対して、面 π_i および π_j が定まっているので、この二つの面を一つのキューブにとった時にこれを π_i' , π_j' とする。この π_i' , π_j' のなす角が γ である。 δ としては、ウルフネット上でのチャンネルングパターンを回転した角度の差から 001 ポールから見て π_1, π_2 を見込む角を差し引いた値をとりあえず用いている。

酸化迄の一連の操作を行った結果として写真1を得たものであるが、次の諸点に注目した。まず 2-3, 1-11の二つの組み合わせでは、境界に別の酸化物による帯が顕微鏡でみる限り存在していない。四つの結晶粒から 2-3 の双晶を見ると、粒界の帯は 2-3 の変わり目で明瞭に幅を変えると同時に、わずかではあるが同じ所から粒界の帯は屈折している。同様の屈折は、4から1-11を見込んだ時や、3から8, 9及びこれらにはさまれた粒を見る時にも明瞭に観察される。

表1をグラフに示したものが図2である。双晶粒界では幅はないなど、一つの傾向が見られている。

粒界における物質の分布をマイクロオージェによって分析した結果²⁾は、粒界部からは Al が検出されるが、粒内からは検出されない。粒界部も、表面近傍ほど Al ピークが強いなど、著しい結果を得ている。

4. 考察とまとめ

確かに粒界は、このような酸化の場合に極めて大きな役割を果たしている。指標としての帯の幅は、双晶部分 (2-3, 1-11) では0であり、傾角が大きくなりそ

*東京大学生産技術研究所 第1部

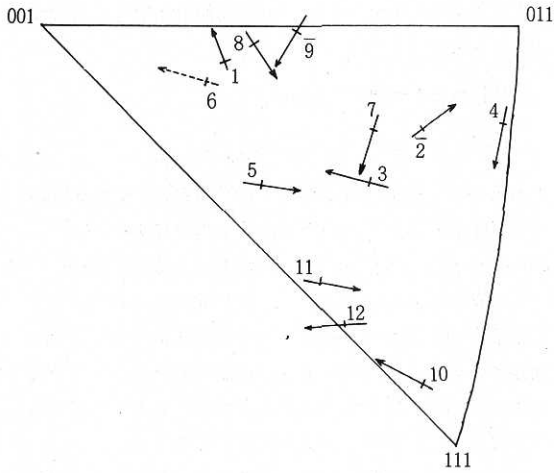
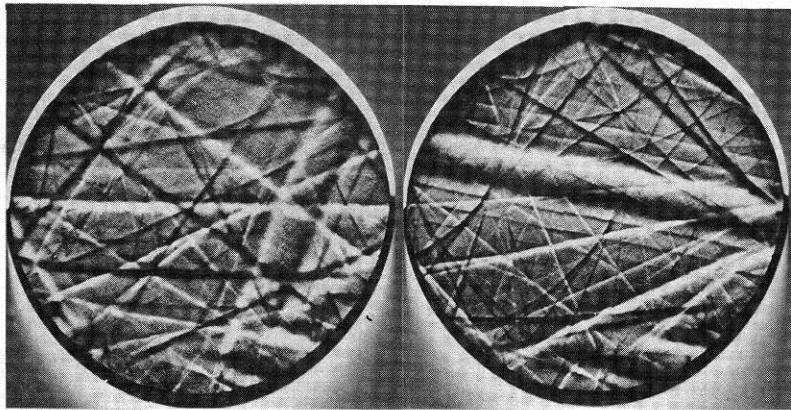


図1 結晶粒の方位関係および回転関係 $\bar{2}$ と $\bar{9}$ は、結晶粒2および9それぞれの電子チャンネルングパターンを裏返して用いたことを示す

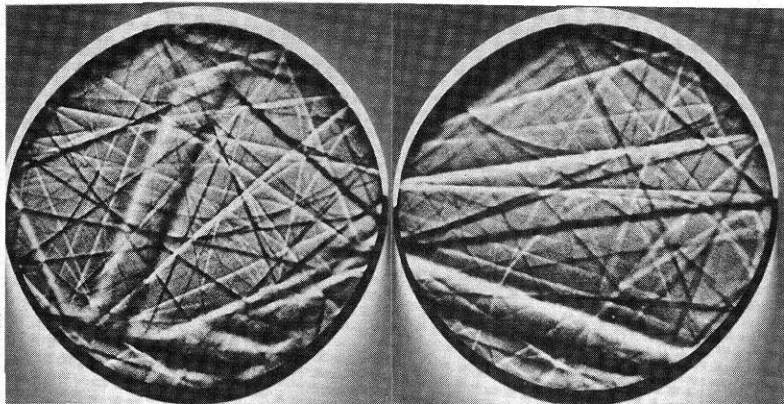
表1 図1から求めた γ 、 δ および帯の幅の対応を示す。

粒 界	γ	δ	帯の幅
1-2	22°	8°	0.71 μm
1-4	26	31	2.0 ₃
1-5	12	5	1.0 ₄
1-11	23	1	0.
2-3	24	30	0.
2-4	19	39	0.9 ₉
2-5	29	13	0.4 ₇
2-6	26	38	0.0 ₉
3-4	13	9	2.9 ₇
3-6	19	8	1.5 ₁
3-8	17	29	2.2 ₆
3-9	12	20	2.8 ₃
4-10	22	13	1.0 ₄
4-11	22	31	1.4 ₁
5-12	15	21	0.5 ₇
6-7	17	3	1.0 ₄
6-12	27	44	0.5 ₂
7-8	14	40	0.
7-12	18	43	0.



No. 1

No. 2



No. 3

No. 4

写真2 結晶粒1, 2, 3, 4,の電子チャンネルングパターン加速電圧は 40 kV

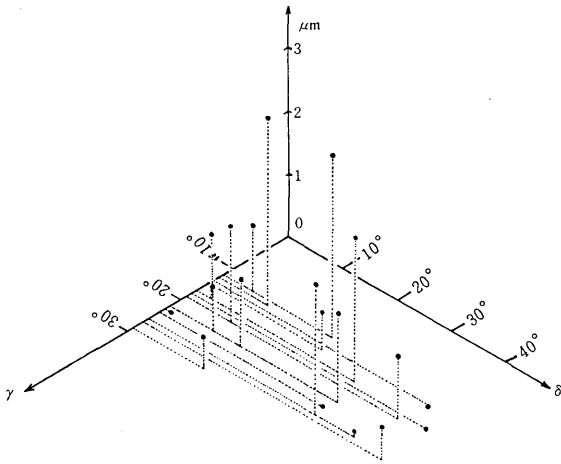


図2 γ, δ の値と粒界における酸化物の帯幅のグラフ
鉛直方向の破線の長さが、帯幅を示す

れにつれて転位が多いような部分では粒界拡散が盛んになっていることを示唆していよう。そして拡散の盛んな所ほど粒界における帯の幅が広いと考えられる。

ところで、帯の部分に形成されている酸化物であるが、オージェ分析の結果²⁾によると、粒内では Al を検出することができなかったのに対して、粒界部の带状の所では明瞭に検出することができている。酸化前の合金からは Al を検出できなかったことと合わせて考えると、粒界部には Al が極めて濃縮している。Wagner の理論による選択酸化の限界濃度 $N(\min)$ を考えると、合金内における Al の拡散定数 D に対して次のように表わされる。

$$N(\min) = \frac{1}{16 ZC} \sqrt{\frac{\pi k}{D}} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k は酸化における反応速度定数、 Z は酸化物中の金属の原子価、 C は単位体積当りの金属のグラム原子数である。体拡散を考える時には、この値として約 5wt% を得る。しかし粒界部では明らかに Al が検出され、この限界濃度はずっと低いものであらねばならない。

そこで、体拡散係数に対する粒界拡散の比を r とする。体拡散係数の値を D_{Al}^v とすると 800 °C における実験³⁾から

$$D_{Al}^v = 1.75 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{37700}{RT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

反応速度定数 k は、形成される酸化物が Al_2O_3 であり、酸化膜中の拡散が律速段階である場合の測定値⁴⁾から

$$k = 1.6 \times 10^{-3} \exp\left(-\frac{37900}{RT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

r の値としては、他の立方晶構造の Ag, Fe からの類推により 5×10^8 を用いると、(2), (3) が 300 °C でも成立するものとして

$$D_{Al}^v = 2.4 \times 10^{-16} \text{ (cm}^2\text{sec}^{-1}\text{)},$$

$$k = 1.5 \times 10^{-15} \text{ (gr}^2\text{cm}^{-4}\text{sec}^{-1}\text{)}$$

であるので、限界濃度として $\sim 10^{-6}$ at% と計算される。つまり(1)式において D の値が極めて大きなものとなり、 $N(\min)$ がみかけ上下がることが示唆されるわけである。

帯の部分をよく観察すると、更に帯の上に粒界と思われる筋が通っている。粒界の向きの変化に対して、帯の幅が鋭く対応して変化するが、表面における拡散の寄与について示唆に富むように考えられる。しかしこの点については、更に多くの実験を必要としている。

粒界の向き、格子に対する角度など、今回は多くの量を考慮に入れていない。また、結晶粒・粒界の数も十分とは言えず、図2は、特異点等の存在なのかどうか、明瞭に表現することはできなかった。

一方未発表であるが、同じ合金を酸化した際の酸化物の剥離に関する実験を行ったところ、剥離は主に粒内で起こり、粒界部付近は剥離の初期にはまだ密着しているという結果を得ている。粒界における Al の拡散と、これに伴う酸化物の形成が、酸化物の中で密着性の良い部分を作り、ここで密着を保持していることを示唆し、興味深い問題である。

おわりに

おわりにあたり、チャンネルングパターン撮影に際して、一方ならぬご協力を頂いた日本電子株式会社の山本敏行氏に深く感謝の意を表するものであります。

(1976年10月4日受理)

文 献

- 1) 本間禎一・田中彰博・松永茂樹・清水 肇 : 金属学会第78回大会講演予稿集. p.99
- 2) 本間禎一・清水 肇・松永茂樹・田中彰博 : 真空 19 (8) 274 - 279, (1976)
- 3) W. W. Smeltzer : J. Electrochem.Soc. (1956) 103 209
- 4) P. G. Shewmon : Diffusion in Solids, McGraw Hill (1964) 171