1~4 wt % Si を含む Ni 固溶体合金の内部酸化組織

後 藤 正 治* 幸 田 成 康*

Shoji Goto and Shigeyasu Koda : Oxide Band Structures in the Internally Oxidized Nickel Alloys Containing Silicon up to 4 wt%. An anomalous oxide band structure was observed parallel to the surface in the internally oxidized layer of nickel alloys with silicon up to 4 wt%. The morphology of the oxide bands was as follows. (1) The distance between oxide bands in the internally oxidized layer increased with decreasing concentration of the solute and with increasing distance from the surface of the specimen. An ordinary formation of oxide particles was observed between these bands. (2) The diffusion of oxygen through the internally oxidized layer seems to be interrupted by these oxide bands. Therefore, the rate of internal oxidation was decreased by the formation of oxide bands. (3) The formation of oxide bands seems to be attributable to the diffusibility of solute atom in the matrix to the oxide particles which are simultaneously nucleated at the equal distance from the surface. An oxide band was formed from a bundle of very small rod-shaped oxide crystals parallel to the direction of internal oxidation.

(Received June 7, 1967)

I. ま え が き

粉末合金を内部酸化してこれを焼結、押出して作った材料につき、その機械的性質および耐熱性を調べた研究はこれまで数多くなされているが^{(1)~(4)}、内部酸化層の組織に

関する研究は、Wood による Cu 合金⁽⁵⁾、Grant らによる Ni 合金⁽⁶⁾、および Evans らの Ni 合金⁽⁷⁾ に部分的にみられるのみである。

- * 東北大学 金属材料 研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)
- (1) O. Preston and N. J. Grant : Trans. AIME, **221** (1961), 164.
 - (2) N. Komatsu and N. J. Grant : Trans. AIME, **224** (1962), 705.

- (3) M. H. Lewies, R. H. Seebohm and J. W. Martin : Powder Met., **10** (1962), 87.
- (4) M. H. Lewies and J. W. Martin : Acta Met., **11** (1963), 1207.
- (5) D. L. Wood : Trans. AIME, **215** (1959), 925.
- (6) L. J. Bonis and N. J. Grant : Trans. AIME, **224** (1962), 308.
- (7) J. S. Wolf and E. B. Evans : Corrosion, No. 69, **18** (1962), 129.

著者らは Ni に Al, Si, Cr などの溶質原子を添加して、内部酸化を行ない、主としてその進行状態、および組織について研究している。前報においては⁽⁸⁾、酸素の拡散と比較して溶質原子の拡散が無視出来ない場合である Ni-Si 合金について、その内部酸化層の進行状態、および主に低 Si 濃度の合金の内部酸化組織について報告した。その結果によれば、内部酸化速度は時間とともに次第に減少してくること、また高 Si 濃度の合金では試料表面に平行に数本の酸化物バンドの形成があることがわかった。本研究では、高 Si 濃度の合金を内部酸化して、主として、これら酸化物バンドの形態について観察した結果について報告する。

II. 実 験 方 法

実験試料の作製、およびその後の処理、内部酸化に使用した試料の形状は前報⁽⁹⁾と全く同様なので省略する。また、用いた Ni-Si 合金試料は前報⁽⁸⁾と同じなので、これも省略する。

実験としては、内部酸化後試料の断面の光学顕微鏡での観察が主体であるが、さらに日立製 X 線プローブマイクロアナライザーを用いて、試料の表面から内部の方へ溶質原子および Ni 原子の分布を調べた。また、酸化物バンドの構造を調べるために破面のレプリカ写真をとった。

III. 実 験 結 果

Photo.1 は 0.97 wt%Si の合金 S1 を 1100°C で 48 hr 内部酸化したときの組織である。

Photo.1 Microstructure of Ni-0.97 wt%Si alloy internally oxidized for 48 hr at 1100°C.

試料表面に平行にのびた黒いバンド状の酸化物がみられる。その間にはこれまで低 Si 合金でみられたような⁽⁸⁾分散粒子が見られる。やはり表面近くでは、球状粒子が分散

しているが、内部酸化先端付近での粒子の形は複雑で内部酸化進行方向に細長くのびている。これらの粒子について、先端に近い酸化物バンドをはさんで両側でそののびている方向を比較してみると、同一結晶粒内であるが、矢印で示すように、酸化物バンドの両側で粒子の方向が全く違っている。この粒子の存在する面は内部酸化の進行方向に対して最も近い母相の {111} 面であつた⁽⁸⁾ことから考えると、

Photo.2 Microstructure of internally oxidized Ni-0.97 wt%Si wire for 96 hr at 1100°C.

この場合、酸化物バンドが形成されたために酸素の拡散はいちじるしく妨害されて、酸素は形成された酸化物バンドを迂回して拡散してゆくため、その後の内部酸化粒子は酸素の拡散方向に最も近い {111} 面上に形成したものと考えられる。すなわちこれらの酸化物バンドは酸素の拡散に対して、相当強い障害物になっていることがわかる。

さらに **Photo.2** は、**Photo.1** と同濃度の合金を 1 mm φ の線材にして途中まで内部酸化したときの横断面

の組織である。分散粒子の形態は前と同様で表面近くでは球状であり、内部に入るにつれて母相の {111} 面上にならん小さな粒子がみられる。そしてこの間に酸化物バンドがみられる。Photo.1 に比較するとバンドの数は少ない。また Photo.1 でみられたような、途中で切れているような

(8) 幸田、後藤：本誌，31 (1967)，1278.

(9) 後藤、野牧、幸田：本誌，31 (1967)，600.

Photo.3 Microstructures of Ni-3.36 wt%Si alloy internally oxidized for 72 hr at 1200°C. An arrow indicates the direction of internal oxidation.

Photo.4 Microstructures of (a) Ni-2.13, 3.36 and 4.02 wt%Si alloys internally oxidized at 1000°C and (b) at 1200°C.

ことがなく試料の周囲にそつて1周している。

Photo.3は3.36 wt%Siの合金S3を1200°Cで72 hr内部酸化したものにつき、内部酸化先端付近、中間部、および表面近傍での組織を示したものである。表面付近では分散粒子はほとんど見られず、発達した酸化物バンドがならんでいる。その間隔も、非常に接近して、となりの酸化物バンドとくっついているのもみられる。中間部では分散粒子が球状化しており、酸化物バンドの間隔もかなり広い。内部酸化先端近傍では内部酸化進行方向にのびた酸化物粒子がみられる。すなわち酸化物バンドの間隔は試料の表面に近いほどせまく、内部に入るにつれて広がっている。またそれと同時に、低Si濃度の合金でみられたような分散粒子をとまう内部酸化が行なわれている。この試料のたて断をを観察した結果、やはりPhoto.3と同様の組織で、酸化物バンドの数は同じであり、表面に平行に非常に

長く発達したバンドが観察された。したがって、これらの酸化物バンドは、試料表面から同距離のところに二次的に板状に広がったものであることがわかる。したがって、Photo.1 に見られる酸化物バンドも二次元的板状に広がったものであるのが推察される。

Photo.4 はそれぞれ 2.13, 3.36, 4.02 wt%Si の合金 S 2, S 3, S 4 を 1000°, 1200°C で内部酸化して、酸化物バンド形成におよぼす溶質濃度、および温度依存性を調べたものである。Photo.4(a)をみると、2.13 wt%Si の合金 S 2 では酸化物バンドの間に微細な酸化物粒子が母相の結晶面に形成された様子がみられ、酸化物バンドの間隔も広いが、溶質濃度を増加してゆくと酸化物バンドの間隔はいちじるしく減少して、4.02 wt%Si 合金 S 4 では酸化物バンドが細かい網目状に発達した組織がみられる。またそれにとまなつて分散粒子は少なくなっている。

一方温度の高い Photo.4(b)の方では、酸化物バンドの間隔も非常に広くなっている。また酸化物バンドそのものも非常に太くなり、溶質濃度の増加とともにその間隔がせまくなり、4.02 wt%Si 合金 S 4 では、かなり試料表面に近いところであるが、完全に同士の酸化物バンドがくっついてしまっている。したがって、黒い部分が酸化物で白い部分が Ni 母相である。溶質濃度の低い場合の組織と全く逆であり、酸化物中に金属粒子が分散した型になっている。

Fig.1 Intensity distribution of Ni-K α and Si-K α in an Ni-2.13 wt%Si alloy internally oxidized at 1200°C.

Fig.1 は、2.13 wt%Si の合金 S 2 を 1200°C で内部酸化して、内部酸化の進行方向に平行に X 線プローブマイクロアナライザーを用いて Si 濃度および Ni 濃度の分布を調べたものである。図中の写真に黒く走っている線が走査のあとを示す。定性的な実験であるので量的なことは判断出来ないが、Si 濃度は内部から内部酸化先端に近づくにつれて

減少している。そして内部酸化先端の酸化物バンドの直前のところで大体 Si の強度は零に近く、さらに内部酸化層中では酸化物バンドおよび粒子の存在するところでいちじるしく上昇している。一方 Ni の濃度分布は Si の場合と全く反対に、内部から内部酸化先端のところまでわずかに上昇し、内部酸化層内では酸化物バンドおよび粒子の存在するところで急激に減少している。すなわち、内部酸化中酸化物バンドの形成のために母相中の Si 原子の拡散がおこっていることが推察される。

なお、2.13 wt% Si の合金 S 2 を内部酸化して HNO₃ (1:4) の溶液に溶解してこれら酸化物バンドを残渣としてとりだし、X 線回折を行なった結果、前報⁽⁸⁾でみられたと同様結晶性の SiO₂ であった。

IV. 考 察

以上光学顕微鏡で観察された酸化物バンドの形態について述べた。内部酸化中酸化物バンドが形成されることについてはこれまで二、三の報告があるが^{(10)~(13)}、これらは 1 本の酸化物バンドの形成のみで、その後は内部酸化が進行しないとしているものや、内部酸化中の温度、酸素圧などを变化させた場合にのみ現われるものの観察で、本研究のような一定条件のもとで数本もの酸化物バンドが現われるという観察はない。

Photo.1 でみられたように、酸化物バンドは酸素の拡散

に対して障害になつていように思われる。したがって 1 本の酸化物バンドが形成されるとその後の内部酸化の進行はその酸化物バンド中を通して酸素の拡散がおこななければならない。しかし、SiO₂ 中の酸素の拡散は Haul ら⁽¹⁴⁾によれば、1100°C で 6.35×10^{-18} cm²/sec であり、同温度における Ni 中の酸素の拡散係数⁽⁹⁾ 6.3×10^{-8} cm²/sec に比較して非常に小さく、1 本の酸化物バンドが形成されるとその後の内部

(10) J.L.Meijering: Trans. AIME, **218**(1960), 968.

(11) J.L.Meijering: Z. Electrochem., **63**(1959), 824.

(12) R.A.Rapp: Acta Met., **9**(1961), 730.

(13) R.A.Rapp, D.F.Frank and J.V.Armitage: Acta Met., **12**(1964), 505.

(14) R. Haul und G. Dümbgen: Z. Electrochem., **66**(1962), 636.

酸化の進行は一見不可能のように思われる。ところが本研究では、表面に平行に幾本もの酸化物バンドが観察されて

Photo.5 Electron micrograph of oxide band in Ni-3.36 wt%Si alloy internally oxidized at 1200°C.

いる。よって、これらの酸化物バンドが形成される原因を検討する目的で酸化物自体の構造を調べた。

Photo.5 は酸化物バンドの構造を知るために、酸化物バンドの破面レプリカをとったものである。写真中に矢印で示した方向は内部酸化の進行方向である。これをみると、

Fig.2 Schematic representation of concentration distribution of oxygen (N_O) and silicon (N_{Si}) and formation of oxide bands. X is the direction of internal oxidation and Y is the direction parallel to the surface. This indicates the relationship between the distribution of N_O and N_{Si} and dispersion of oxide particles when the oxide band is formed with time, at the distance, E_1 from the surface.

酸化物バンドは内部酸化進行方向にのびた多くの粒子からなる繊維状の組織をなしている。すなわち、酸化物バンドは完全な単結晶ではなく、内部酸化進行方向にのびた多くの細長い結晶粒からなっている。したがって、酸化物バンド形成後の酸素の拡散は、おそらく酸化物バンド中のこれら SiO_2 結晶粒の界面を通つて行なわれる可能性がある。

そう考えると、模式的に酸化物バンド形成の過程は、**Fig.2** のようになろう。ここで横軸には試料表面からの距離 X 、縦軸には酸素濃度 N_O と溶質濃度 N_{Si} および試料面に平行な任意の方向 Y をとる。酸化物形成の条件は、酸素および溶質原子の拡散係数をそれぞれ D_O , D_{Si} とすると $-D_{Si} dN_{Si}/dx = 2 D_O dN_O/dx$ である。いま **Fig.2(a)** の $X = E_1$ で示す表面から等距離のところでこの条件をみたと酸化物の核形成が同時におこり、**Fig.2(b)** のように、これらの核は拡散してくる溶質原子を吸収して内部へ成長する。それと同時に $X < E_1$ では酸素濃度は増加し、 $X > E_1$ では溶質濃度は減少して、その勾配は (a) の場合より小さくなる。このようにして $-D_{Si} dN_{Si}/dx < 2 D_O dN_O/dx$ になると酸化物の成長は終り、バンド状に発達する。これと同時に $X > E_1$ で溶質濃度は減少して勾配は小さくなるから、酸化物バンドを通過した酸素によつてしばらく粒子分散が続くが、酸素の拡散が速いために次第に溶質濃度の勾配は高くなり $-D_{Si} dN_{Si}/dx = 2 D_O dN_O/dx$ を満足するようになり、 $X = E_2$ のところで (a) のような酸化物バンド形成をくりかえす。なお、酸化物粒子が格子欠陥に出来やすいことから考えて、これら酸化物バンド形成核は表面にはほぼ平行に存在する格子欠陥と、そこで溶質原子の濃度勾配が大きく、 $-D_{Si} dN_{Si}/dx = 2 D_O dN_O/dx$ になることが同時におこったときに発生するものと思われる。

このように考えると、**Photo.3** の試料の内部ほど酸化物バンドの間隔が広いのは、溶質原子の拡散によつて内部酸化層側に溶質原子の濃縮がおこるので内部ほど溶質原子の濃度勾配が小さくなるためであり、また **Photo.4** の溶質濃度の高いほど酸化物バンドの間隔がせまくなるのは、濃度の高いほど **Fig.2(a)** のようにその濃度勾配が高くなり、酸化物バンド核形成の機会が多くなるためとして説明される。

V. ま と め

Ni に 1~4 wt%Si を添加した固溶体合金を 900°~1300°C で内部酸化した結果、試料表面に平行な酸化物バンドの形成がみとめられた。その形態はつぎのとおりであつた。

(1) 試料表面に近いほど酸化物バンドの間隔はせまく、内部にいくにつれて広がる。それとともに、酸化物バン

ドの間には低濃度の合金でみられたような分散粒子の分布がみられた。また、溶質濃度の高いほど酸化物バンドの間隔はせまくなる。

(2) 酸化物バンドの形成は酸素の拡散に対して障害となり、いちじるしく内部酸化層の進行速度をおくらせる。

(3) 酸化物バンドは、表面から等距離のところで同時に

発生した酸化物粒子が拡散してくる溶質原子を吸収して内部酸化進行方向に発達した結果おこり、内部酸化進行方向にのびた繊維状の構造をもっているものと思われる。

終りに臨み有益な御忠言をいただいた東北大学金属材料研究所、木村 宏教授、諸住正太郎助教授、および茅野秀夫氏に深く感謝の意を表します。