高温酸素ポテンシャル勾配下における 多結晶アルミナ中の物質移動

北岡 諭¹⁾ 松平恒昭¹⁾ 和田匡史²⁾

* 財団法人ファインセラミックスセンター材料技術研究所：1) 主席研究員 2) 副主任研究員(〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1)
Mass Transfer in Polycrystalline Alumina under Oxygen Potential Gradients at High Temperatures; Satoshi Kitaoka,
Tsuneaki Matsudaira and Masashi Wada (Japan Fine Ceramics Center, Materials Research and Development Laboratory, Nagoya)

Keywords: alumina, oxygen permeation, oxygen potential gradient, diffusion, grain boundary, dopant

2009年1月12日受理

1. はじめに

Alを含む耐熱合金は高融点、かつ、優れた耐酸化性を有することから、従来より、高温酸化雰囲気下で使用される構造部材として高い実績を有する⁽¹⁾。この優れた耐酸化性は、合金表面に形成するアルミナスケールが酸化に対する保護膜として機能するからである。しかし、近年では、省エネ対策や希少金属使用量の削減の観点から、これらの耐熱部材に対して一層の耐久性の向上が求められている。その対策の一つとして、アルミナスケール中の物質移動をさらに抑制することができれば、さらなる耐久性の改善が期待できる。

大気中等の高酸素分圧下において、合金の酸化がアルミナスケールを介して進行する場合、酸素がスケールの結晶粒界を内方向に拡散すると共に、AlがGibbs-Duhemの関係に従い外方向に拡散することが知られている。また、Alが外方向に粒界拡散することで、スケール表面において結晶粒界が隆起する。一方、合金の酸化が低酸素分圧下で進行する場合、明らかに酸化が進行しているにも関わらず、スケール表面において粒界隆起が進行しないことが報告されている⁽²⁾。このことは、アルミナスケール中の物質移動機構が、スケールが曝されている酸素ポテンシャル勾配の度合いに依存して変化することを示唆する。

アルミナ中の酸素の粒界拡散係数については、従来より、二次イオン質量分析法(SIMS)⁽³⁾⁻⁽⁵⁾や核反応分析(NRA)⁽⁶⁾を用いて、酸素トレーサー(¹⁸O)の深さ方向プロファイルを計測することにより決定される。Messaoudiら⁽⁵⁾は、合金酸化により形成したアルミナスケール中の酸素の粒界拡散係数をSIMSにより評価している。この手法で決定した酸素の粒界拡散係数は、酸素トレーサーを含む様な高温雰囲気中でアニール処理したサンプルに対して計測された値(同じ計測温度まで外挿)に比べて大きな数値を示すと共に、拡散の活性化エネルギーは小さい傾向にある⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾。このことは、酸素ポテンシャル勾配下に曝されるアルミナ中の酸素の拡散挙動が、様な雰囲気下における拡散挙動と異なることを示唆する。一方、多結晶アルミナ中のAlの粒界拡散係数につい

ては、これまでは酸素ポテンシャル勾配の有無にかかわらず報告例がなく、体拡散係数の2件だけであった⁽⁷⁾⁽⁸⁾。この原因は、Alの最適なトレーサー²⁶Alの放射能が非常に低く半減期が極端に長いため、トレーサー法による評価が困難なことにある。

一般に、Alを含む耐熱合金においては、耐酸化性を改善するために、微量の元素(REs: Y, La, Ti, Zr, Hf等)が添加されている。これらのREsは、合金酸化の過程で成長したアルミナスケールの粒界に偏析し、酸素の内方向粒界拡散とAlの外方向粒界拡散の双方の抑制に関与すると推察されている⁽²⁾⁽⁹⁾。しかし、従来より、REsが酸素とAlのどちらの移動を効果的に抑制しているのかを実験的に検証することは難しいとされてきた。また、種々のREsが共存することも実験結果に対する解釈をより困難なものにしている。

本報では、アルミナスケールの保護膜能向上に関する指針提供の一環として、酸素ポテンシャル勾配下にある多結晶アルミナ中の物質移動機構と添加元素効果を明らかにすることとする。具体的には、高温において多結晶アルミナウェハの酸素透過係数を計測することにより、酸素ポテンシャル勾配下の物質移動機構を解析し、それを基に酸素とAlの粒界拡散係数を算出すると共に、これらの特性に及ぼす添加元素の影響について報告する⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。ここで、対象とする添加元素としては、多結晶アルミナの耐クリープ性の改善効果⁽¹²⁾⁽¹³⁾が非常に高いLuを選択した。

2. 酸素透過係数の測定方法

図1に酸素透過性評価装置を示す。Ptガasketを介して2本のアルミナ管の間に多結晶アルミナのサンプル($\phi 23.5 \times 0.25$ mm)を配置した後、上部管の上方から荷重を付加しつつ、Arガスを供給しながら最高1973 Kまで昇温し、サンプル管間をシールすることで、サンプルを介して上部/下部チャンバーを形成した。その後、ガス中に不純物として極微量含まれる酸素と水蒸気分圧を、各チャンバー出口側において、各々、ジルコニア酸素センサーとミラー式露点計を用いて計測し、バックグランド値とした。次に、上

図1 ガス透過性評価装置.

部チャンバー内に、 O_2 ガス、あるいは、 O_2 -Ar、 H_2 -Ar の混合ガスを供給し、サンプルの厚さ方向に対して酸素ポテンシャル勾配を形成させた。チャンバー出口側にて計測される酸素分圧と水蒸気分圧が一定となった時点で、ガス透過量が定常状態に達したと判断した。サンプルが曝されている高温環境下の酸素分圧(P_{O_2})については、各センサーにて計測されるガス分圧値を用いて、熱力学平衡計算により推算した。

上記手順で求めた下部チャンバー側の定常状態の P_{O_2} 値とバックグラウンド値との差分から、式(1)に従って酸素透過係数 PL を算出した。

$$PL = \frac{C_p \cdot Q \cdot L}{V_{st} \cdot S}, \quad (1)$$

ここで、 C_p は透過した酸素濃度、 Q は供給ガス流量、 V_{st} は理想気体のモル体積、 S はサンプル面積、 L はサンプル厚さである。なお、多結晶アルミナの場合には本手法により酸素透過が確認されたが、単結晶の場合は測定限界以下 ($< 1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 1773 K) であった。このことから、多結晶アルミナの酸素透過は主に粒界を介して進行するものと考えられる。

3. 粒界拡散係数

(1) 荷電粒子の流束

荷電粒子 i (O , Al , 電子 e' , ホール h^*) の流束は次式で表される。

$$J_i = -Z_i \left(\frac{C_i D_i}{RT} \right) \frac{\partial \eta_i}{\partial x} \quad (2)$$

ここで、 Z_i は荷電粒子の荷数、 C_i は単位面積あたりのモル濃度、 D_i は拡散係数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 x は空間座標、 η_i は電気化学ポテンシャルである。サンプルを透過する酸素の全流束は、酸素の流束 J_O と Al の流束 J_{Al} の総和 J_{TO} であることから、輸率を t_i 、サンプル上下面の P_{O_2} を $P_{O_2}(II) > P_{O_2}(I)$ とし、式(2)を $x=0$ から $x=L$ まで積分すると、

$$\int_0^L J_{TO} dx = -\frac{(t_h + t_e)}{2} \left(\frac{Z_{Al}^2 C_{Al}}{Z_O} \int_{P_{O_2}(I)}^{P_{O_2}(II)} D_{Al} d \ln P_{O_2} + Z_O C_O \int_{P_{O_2}(I)}^{P_{O_2}(II)} D_{O_2} d \ln P_{O_2} \right) \quad (3)$$

が得られる。なお、式(3)は酸素透過に対して、 e' と h^* 間の相互作用がない理想的な場合、あるいは、どちらか一方のみが関与する場合においてのみ成立する。

(2) 酸素の粒界拡散係数

酸素透過に関与する流束は J_O のみであり、高酸素分圧側 ($P_{O_2}(II)$) の表面において、次式の反応が支配的に進行すると仮定する。

結晶格子内に取り込まれた酸素は、酸素空孔を介して $P_{O_2}(II)$ 側から低酸素分圧の $P_{O_2}(I)$ 側に移動すると共に、 $P_{O_2}(I)$ 側表面において式(4)の逆反応が進行する。酸素はこれらの工程を経て透過する。

多結晶アルミナにおける粒界幅 δ は未知につき、反応式(4)に対する酸素の粒界拡散係数 D_{Ogb} は、 δ を用いて次式で与えられる。

$$D_{Ogb} \delta = \frac{D_{V_O^{\bullet}}}{C_{Ob} S_{gb}} \left(\frac{1}{4K_{V_O^{\bullet}}} \right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} = -\frac{A_O}{6C_{Ob} S_{gb}} P_{O_2}^{-1/6} \quad (5)$$

ここで、 C_{Ob} は単位面積あたりのモル濃度、 S_{gb} は粒界密度、 $D_{V_O^{\bullet}}$ は酸素空孔の粒界拡散係数、 $K_{V_O^{\bullet}}$ は粒界における反応式(4)の平衡定数、 A_O は定数である。また、 $t_e = 1$ 、 $D_{Ogb} \gg D_{Algb}$ 、と仮定の上、 $Z_O = -2$ および式(5)を式(3)に代入すると、

$$\int_0^L J_{TO} dx = A_O (P_{O_2}(II)^{-1/6} - P_{O_2}(I)^{-1/6}) = 4PL \quad (6)$$

が得られる。式(6)の関係と酸素透過係数データから A_O を算出することにより、式(5)を用いて $D_{Ogb} \delta$ が算出される。

(3) Al の粒界拡散係数

酸素透過に関与する流束は J_{Al} のみであり、高酸素分圧側 ($P_{O_2}(II)$) の表面において、次式の化学反応が支配的に進行すると仮定する。

生成した Al 空孔は $P_{O_2}(II)$ 側から $P_{O_2}(I)$ 側に移動し、 $P_{O_2}(I)$ 側表面において式(7)の逆反応が進行する。すなわち、 $P_{O_2}(II)$ 側表面においてアルミナが生成し、 $P_{O_2}(I)$ 側表面においてアルミナが分解することで、見かけ上、サンプルを介して酸素が透過する。

項目 3(2)と同様に、式(7)の反応に対する Al の粒界拡散係数 D_{Algb} は、次式で与えられる。

$$D_{Algb} \delta = \frac{D_{V_{Al}'''}}{C_{Alb} S_{gb}} \left(\frac{K_{V_{Al}'''}}{9} \right)^{3/8} P_{O_2}^{3/16} = \frac{A_{Al}}{12C_{Alb} S_{gb}} P_{O_2}^{3/16} \quad (8)$$

ここで、 C_{Alb} は単位体積あたりの Al のモル体積、 $D_{V_{Al}'''}$ は Al 空孔の粒界拡散係数、 $K_{V_{Al}'''}$ は粒界における反応式(7)の平衡定数、 A_{Al} は定数である。また、 $t_h = 1$ 、 $D_{Algb} \gg D_{Ogb}$ と仮定の上、 $Z_{Al} = +3$ 、 $Z_O = -2$ 、および式(8)を式(3)に代入すると、

$$\int_0^L J_{\text{TO}} dx = A_{\text{Al}} (P_{\text{O}_2}(\text{II})^{3/16} - P_{\text{O}_2}(\text{I})^{3/16}) = 4PL \quad (9)$$

が得られる．式(9)の関係と酸素透過係数データから A_{Al} を算出することにより，式(8)を用いて $D_{\text{Algb}}\delta$ が算出される．

4. 酸素透過挙動

図2に1923 Kにおける多結晶アルミナ(無添加)とLu添加多結晶アルミナ(Lu_2O_3 換算=0.2 mol%)の酸素透過係数と P_{O_2} の関係を示す．なお，下部チャンバーの P_{O_2} は一定(1 Pa)とした．上部チャンバー内の P_{O_2} が 10^{-3} Pa 以下のときの酸素透過係数は，無添加材およびLu添加材共に，同じ傾きで P_{O_2} の増加に伴い減少する．この傾きから算出した指数は $n = -1/6$ であり，無添加材およびLu添加材共に，式(4)の反応の関与が考えられる．すなわち，高 P_{O_2} 側表面において吸着した酸素が，酸素空孔を介して高 P_{O_2} 側から低 P_{O_2} 側へ移動する透過機構に従うものと考えられる．また，Lu添加材の酸素透過係数は無添加材のときの約30%にまで減少することから，添加したLuは酸素の拡散機構を変化させることなく，酸素の易動度を減少させるものと推察される．一方， P_{O_2} が 10^3 Pa 以上のときのLu添加材の酸素透過係数は，無添加材と同程度であり，傾きから決定した指数は $n = 3/16$ である．このことは，式(7)の反応の関与を示しており，無添加材およびLu添加材共に，Al空孔を介してAlが低 P_{O_2} 側から高 P_{O_2} 側に移動する透過機構に従うものと考えられる．すなわち，添加したLuには，Alの拡散を直接的に抑制する効果がほとんどないものと推定される．

なお，図2の酸素透過係数と P_{O_2} の関係において直線関係が得られるのは，酸素ポテンシャル勾配を構成する酸素分圧差が非常に大きいため($P_{\text{O}_2}(\text{II}) \gg P_{\text{O}_2}(\text{I})$)， $n = -1/6$ の領域の酸素透過係数は，式(6)中の低酸素分圧($P_{\text{O}_2}(\text{I})$)に支配され， $n = 3/16$ の領域においては，式(9)中の高酸素分圧($P_{\text{O}_2}(\text{II})$)に支配されるからである．

図3に，酸素ポテンシャル勾配下において所定時間曝された無添加材の表面/断面のSEM像を示す． $P_{\text{O}_2}(\text{II})/P_{\text{O}_2}(\text{I}) = 1 \text{ Pa}/10^{-8} \text{ Pa}$ の場合は，曝される P_{O_2} に依存せず，通常の熱エッチングで得られる形態の粒界溝が観察されている．この条件において高 P_{O_2} 側の粒界が隆起しなかったことは，Alの移動がほとんど関与していないことを示唆しており，このことは図2の傾き($n = -1/6$)から推定される酸素空孔を介した酸素透過機構を支持する．一方， $P_{\text{O}_2}(\text{II})/P_{\text{O}_2}(\text{I}) = 10^5 \text{ Pa}/1 \text{ Pa}$ 場合は，高 P_{O_2} 側表面において粒界が数 μm の高さに隆起しているのに対して，低 P_{O_2} 側表面では深い粒界溝が形成されている．実際に，レーザー顕微鏡を用いて粒界隆起部の形状プロファイルから求めた粒界隆起部の総体積が，酸素透過量に相当するアルミナ量と同程度であったことから，AlがAl空孔を介して低 P_{O_2} 側から高 P_{O_2} 側へ移動する機構を支持する．

Lu添加材の場合も，無添加材と同様に，高 P_{O_2} の組み合わせで形成されたポテンシャル勾配下のときのみ粒界隆起が確認された．また，この条件においては，添加したLuもAlと同様に高 P_{O_2} 側に移動し，サンプル表面の粒界三重点

図2 1923 Kにおける多結晶アルミナ(無添加，0.2 mol%— Lu_2O_3 添加)の酸素透過係数の上部チャンバー内の酸素分圧依存性．

図3 1923 Kの酸素ポテンシャル勾配下において10時間曝された多結晶アルミナ(無添加)の表面/断面のSEM像．

において $\text{Al}_5\text{Lu}_3\text{O}_{12}$ 粒子として析出・成長しているのが観察された．

5. 粒界拡散係数

項目3に記載した方法に基づいて，図2の酸素透過係数データを用いて1923 Kにおける酸素およびAlの粒界拡散係数($D_{\text{gb}}\delta$)を算出した．図4に無添加材およびLu添加材の $D_{\text{gb}}\delta$ の P_{O_2} 依存性を示す．図中には，高純度多結晶アルミナおよび双晶に対して，酸素トレーサーを含む高温雰囲気下でアニール処理した後に，SIMSを用いて酸素トレーサーの深さ方向プロファイルを計測して決定した酸素の粒界拡散係数データ⁽³⁾⁽⁴⁾(1923 Kに外挿した値)も併記した．これらのデータに対する図中の P_{O_2} は，サンプルをアニール処理した際の値を使用した．

両材共，酸素の $D_{\text{gb}}\delta$ が P_{O_2} の増加に伴い減少するのに対して，Alの $D_{\text{gb}}\delta$ は反対に増加する．Lu添加材の場合，酸素の $D_{\text{gb}}\delta$ は無添加材に比して約30%まで減少しているのに対して，Alの $D_{\text{gb}}\delta$ は無添加材と同程度である．粒界密度を考慮した拡散係数からも，添加したLuが酸素透過機構に影

また、本手法で得られた酸素の $D_{gb}\delta$ を高 P_{O_2} 側に外挿した値は、SIMS を使用した従来データ⁽³⁾⁽⁴⁾と同程度になる。高温かつ一様な雰囲気下においては、Schottky 欠陥⁽¹⁴⁾もしくは Frenkel 欠陥⁽⁶⁾等の熱平衡欠陥がある濃度で存在している。この状態に酸素ポテンシャル勾配が付加されると、低 P_{O_2} 側の領域では酸素空孔が、高 P_{O_2} 側の領域では Al 空孔が新たに導入されるものと考えられる。媒体中の物質の拡散定数はその欠陥濃度に比例することから、図 2、図 4 より、低 P_{O_2} 側ではアルミナ中の欠陥全体に占める酸素空孔の割合が支配的となり、高 P_{O_2} 側では Al 空孔の割合が支配的となると推察される。言い換えれば、高 P_{O_2} 側においては、酸素空孔濃度が一様な雰囲気下にある熱平衡欠陥濃度に漸近するため、本研究で得られた酸素の $D_{gb}\delta$ の高 P_{O_2} 分圧側への外挿線が、高 P_{O_2} 分圧側の均一雰囲気で得られた従来データ⁽³⁾⁽⁴⁾に合致したものと推察される。

6. おわりに

ミナ中の物質移動機構を解析した。その結果、低 P_{O_2} の組み合わせで形成されたポテンシャル勾配下においては、酸素透過は主として酸素空孔を介した酸素の高 P_{O_2} 側から低 P_{O_2} 側への粒界拡散により進行する。一方、高 P_{O_2} の組み合わせで形成されたポテンシャル勾配下においては、酸素透過は主に Al 空孔を介した Al の低 P_{O_2} 側から高 P_{O_2} 側への粒界拡散により進行し、その結果として、高 P_{O_2} 側の結晶粒界が隆起する。また、酸素透過係数データから算出した酸素の粒界拡散係数は P_{O_2} の上昇に伴い減少し、逆に Al の粒界拡散係数は増大した。さらに、多結晶アルミナに添加された Lu は、酸素透過機構に影響を及ぼすことなく酸素の易動度を低下させるが、Al の拡散能を直接的に抑制する効果はほとんど無い。現在、Al の粒界拡散を抑制する添加元素を探索すると共に、添加方法も含めて研究を進めている。今後、酸素と Al の移動を共に抑制することができれば、アルミナスケールの保護膜能の飛躍的向上のみならず、アルミナセラミックスの耐熱性向上に関する指針提供にもつながるものと期待される。

文 献

- (1) 例えば, A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier and F. S. Pettit: *Prog. Mater. Sci.*, **46** (2001), 505–553.
- (2) J. A. Nychka and D. R. Clarke: *Oxid. Metals*, **63** (2005), 325–352.
- (3) D. Plot, M. Le Gall, B. Lesage, A. M. Huntz and C. Monty: *Philos. Mag. A*, **73** (1996), 935–949.
- (4) T. Nakagawa, I. Sakaguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, H. Haneda and Y. Ikuhara: *Acta Mater.*, **55** (2007), 6627–6633.
- (5) K. Messaoudi, A. M. Huntz and B. Lesage: *Mater. Sci. Eng. A*, **247** (1998), 248–262.
- (6) A. H. Heuer: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** (2008), 1495–1507.
- (7) A. E. Paladino and W. D. Kingery: *J. Chem. Phys.*, **37** (1962), 957–962.
- (8) M. Le Gall, B. Lesage and J. Bernardini: *Philos. Mag. A*, **70** (1994), 761–773.
- (9) B. A. Pint, A. J. Garratt-Reed and L. W. Hobbs: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** (1998), 305–314.
- (10) T. Matsudaira, M. Wada, S. Kitaoka, T. Asai, Y. Miyachi and Y. Kagiya: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **57** (2008), 532–538.
- (11) M. Wada, T. Matsudaira, S. Kitaoka: *AMTC Letters*, **1** (2008), 34–35.
- (12) Y. Ikuhara, H. Yoshida and T. Sakuma: *Mater. Sci. Eng.*, **A319–321** (2001), 24–30.
- (13) H. Yoshida, Y. Ikuhara and T. Sakuma: *Acta Mater.*, **50** (2002), 2955–66.
- (14) K. Matsunaga, T. Tanaka, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Phys. Rev. B*, **68** (2003), 085110.
- (15) J. P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W. Y. Ching, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Science*, **311** (2006), 212–215.

★★★★★
1988年 3月 早稲田大学大学院理工学研究科応用化学
専攻博士前期課程修了
1988年 4月 財団法人セラミックスセンター入所、
現在に至る。
1994年 9月 博士(工学)(名古屋大学大学院工学研究
科)
専門分野：無機材料学，腐食防食技術
耐環境性セラミックスの開発と利用技術に関する研究
に従事。
★★★★★