

化学ポテンシャル図の利用による界面反応の解析と制御

稲場秀明

Analysis and Control of Interface Reactions by the Use of Chemical Potential Diagrams

Hideaki Inaba

(1997年6月16日受理)

The method to analyze and control the interface reactions which involve multi-component reactions and diffusions has been described. Chemical potential diagrams have been used to analyze the interface reactions. The chemical potential diagrams are constructed using the data of Gibbs energy of formation of the compounds involved in the interface reactions. The reaction paths and the diffusion behavior of the interface reactions have been reasonably explained by a simple model assuming a local equilibrium at the interfaces, which predicts that the reaction path should be represented by lines in the chemical potential diagrams. Various examples of the interface reactions of FeO/Cr, Cu₂O/Ni, TiAl/Al₂O₃, TiAl/TiO₂ and Ti/Al₂O₃, and the oxidation reactions of TiAl and a stainless steel have been presented and analyzed using the model. The method to predict and control the interface reactions using the chemical potential diagrams is also presented.

1. 緒 言

近年、材料に対する要求がますます厳しくなり、例えば構造材料において、高強度、高靱性、高耐熱性、耐酸化性を同時に満足する材料が要求されている。そのような材料を合金設計で得ようとする試みもされているが、金属とセラミックスの複合、コーティング、種々の添加物の採用、傾斜材料など材料の複合化で対応させていることが多い。要求特性の多様化と複合化による対応という点では、機能性の材料でも事情は同様である。また固体燃料電池の場合のように、陽極材料、固体電解質、陰極材料、インターコネクタ材料がお互いに2次元的に接触することが、原理的に要請されている複合材料もある。このような複合材料が高温下に置かれる場合、界面において多成分が関与した反

応と拡散が起こることが多い。ところが多成分系であるために、界面反応の予測が困難で、従来は実験に頼るしかなかった。また、異種材料の複合化が行われていない分野でも、例えば多種元素からなる合金において表面処理などを行う場合に、製造過程で多成分からなる種々の酸化物が表面に形成されることがある。そのような場合、それらの酸化物相のキャラクタリゼーションと制御なしに表面処理の意図的な制御は困難であり、界面反応の予測が求められることになる。

一方、界面反応の予測と制御という問題は、反応と拡散が関与する非平衡系の問題を熱力学の土俵の上でどこまで可能であるかという理論的問題をも提起している。したがって、材料開発からの要請だけでなく、基礎的な固体化学の観点—熱力学がどこまで適応可能であるかという観点か

らも界面反応の解析の方法の開発が要請されるわけである。**Fig. 1**に材料開発およびプロセス開発のニーズ、材料の複合化、界面反応の解析と予測の必要性和その方法との対応関係について図示した。

さて、どのように界面反応を解析または予測し、それを材料設計の中に取り込むことができるのであろうか？横川らは、熱力学データベースMALT2¹⁾を開発し、さらに多成分の相の安定性と界面反応の解析に化学ポテンシャル図を使うことを提唱した²⁻¹²⁾。化学ポテンシャル図は通常用いられる組成を軸とした状態図ではなく、化学ポテンシャルを軸にとって表わした平衡図のことをいう。化学ポテンシャル図を使うと良い理由は、化学反応と拡散の駆動力はそれぞれ化学ポテンシャルの差および勾配に支配されるからである。化学ポテンシャル図は、相の化学ポテンシャルがその生成のギブスエネルギーに等しいという関係を使って、構成元素からなるあらゆる安定な相を化学ポテンシャル空間上に書き表す。各相のギブスエネルギーの値は熱力学データベースMALT2から引用できるので、容易に化学ポテンシャル図を描くことができる。化学ポテンシャル図は考えている凝縮系の全組成領域に対して、どういう相が現れ、どういう反応が起こり得るかという問題に対して、化学ポテンシャル空間上(2次元または3次元)に安定相領域を表示し、視覚的に化合物の安定性と反応性に関する情報を提供してくれる。化学ポテンシャル図はこれまで、化合物の安定性、化合物間の共存性の問題、界面反応において反応の結果生成する相の序列などの問題に対して有効な答を与えてきた²⁻¹⁴⁾。このような化学ポテンシャル図の基礎から応用までについて、最近、横川による詳しい解説^{2,5)}がなされているので参照されたい。

特に、界面反応においては、反応の結果生成する相の序

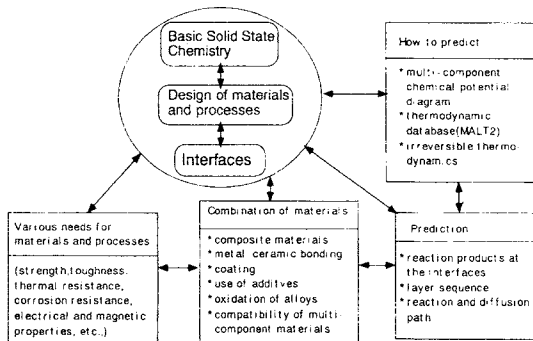
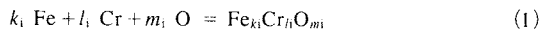


Fig.1 The relationships among various needs for materials and processes, the problems of interface reactions, and the analysis and prediction of the interface reactions.

列(反応経路)などの問題に関しては、界面での局所平衡の仮定が成立すれば、全体として系が非平衡の状態にあっても熱力学の手法が生かせることができる。すなわち、化学ポテンシャル図は純粹に熱力学的に(平衡状態として)計算されるものであるが、反応経路はある時刻において化学ポテンシャル図上での各相を横切る線の連なりとして示すことができる。本解説では、そのようなモデルの上に立って化学ポテンシャル図を用いた界面反応の解析について、その解析方法、反応経路の求め方、応用例、界面反応の予測の方法について述べる。

2. 化学ポテンシャル図の構築法

化学ポテンシャル図の構築法は、Fe-Cr-O系の問題を例として以下のように示される^{2,14)}。いま化合物 $\text{Fe}_{k_i}\text{Cr}_{l_i}\text{O}_{m_i}$ (ここで k_i, l_i, m_i は組成を示す係数、 i は相を示す添え字)を考え、そのうちの3相が共存する時の化学ポテンシャル μ_i を決定する。次式の反応式において



化合物 $\text{Fe}_{k_i}\text{Cr}_{l_i}\text{O}_{m_i}$ の化学ポテンシャルは構成成分の化学ポテンシャルの和で書き表される。

$$\mu(\text{Fe}_{k_i}\text{Cr}_{l_i}\text{O}_{m_i}) = k_i \mu(\text{Fe}) + l_i \mu(\text{Cr}) + m_i \mu(\text{O}) \quad (2)$$

相 i の化学ポテンシャルはそれを生成するギブスエネルギーに等しいから、次式が得られる。

$$\mu(\text{phase}_i) = \Delta_f G^0(\text{phase}_i) \quad (3)$$

式(3)を適用する例として、 Fe_3O_4 、 Cr_2O_3 、 FeCr_2O_4 の3相が1473 Kで共存する条件を考えると、

$$3\mu(\text{Fe}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) + 4\mu(\text{O}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) = \Delta_f G^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -652.83 \quad (4)$$

$$2\mu(\text{Cr}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) + 3\mu(\text{O}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = \Delta_f G^0(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -755.41 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \mu(\text{Fe}_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}) + 2\mu(\text{Cr}_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}) + 4\mu(\text{O}_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}) \\ = \Delta_f G^0(\text{FeCr}_2\text{O}_4) = -958.63 \end{aligned} \quad (6)$$

が成立する。ここで、 $\mu(M_i)$ は元素 M の相 i における化学ポテンシャルであり、右辺の数字は、各相の1473 Kにおける生成ギブスエネルギー(kJ mol^{-1} 単位)をMALT2から得たものである。これらの3相は共存しているので各化学ポテンシャルの値は等しい。よって

$$\mu(\text{Fe}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) = \mu(\text{Fe}_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}) = \mu(\text{Fe}) \quad (7)$$

$$\mu(\text{Cr}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = \mu(\text{Cr}_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}) = \mu(\text{Cr}) \quad (8)$$

$$\mu(\text{O}_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) = \mu(\text{O}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = \mu(\text{O}_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}) = \mu(\text{O}) \quad (9)$$

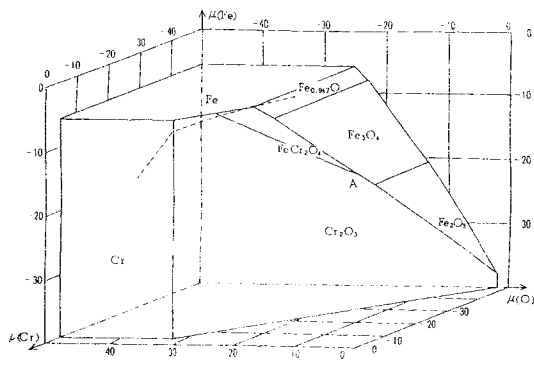


Fig. 2 Three dimensional chemical potential diagram of Fe-Cr-O system at 1473 K. The estimated reaction path for the interface reaction of Cr/FeO¹⁶⁾ is shown as broken lines. The coexisting condition of Fe₃O₄, Cr₂O₃ and FeCr₂O₄ phases is shown as A.

したがって、3元連立方程式 (4)～(6) において、未知数は $\mu(\text{Fe})$, $\mu(\text{Cr})$, $\mu(\text{O})$ の3つであるので解が得られる。さらに、式(3)をFe, Cr, O からなるあらゆる相の組み合わせに対して適用し、それぞれ3元連立方程式を作り、解を求めることにより3相共存点の集合を得ることができる。この3相共存点の集合を線で結べば、Fig. 2にあるような化学ポテンシャル図ができあがる。Fig. 2において、3相共存点で囲まれる面が相の安定存在領域となる。例えば、式(6)がFig. 2の化学ポテンシャル空間において、FeCr₂O₄が存在する面の方程式になっている。その面の傾きが式(6)の係数(1, 2, 4)で決っており、その位置はFeCr₂O₄の生成ギブスエネルギーの値で決っている。Fe₃O₄, Cr₂O₃, FeCr₂O₄の3相共存点の位置はFig. 2でAと書かれている点である。ここで、より安定な相の有無を確認するために、これらの共存相の熱力学的安定条件をチェックする必要がある。凝縮相Fe_kCr_lO_mの活量を次式で表し、

$$RT \ln a(\text{Fe}_k\text{Cr}_l\text{O}_m) = k\mu(\text{Fe}) + l\mu(\text{Cr}) + m\mu(\text{O}) - \Delta_f G^0(\text{Fe}_k\text{Cr}_l\text{O}_m) \quad (10)$$

式(10)が負になるような相が存在すれば、その相が共存する3相より安定だと判定でき、化学ポテンシャル図上で3相共存点を含む部分をその相の面の方程式で切り落とすことになる。このような過程を繰り返すことにより、共存する3相を抜かすことなく得ることができ、化学ポテンシャル図が構築できるわけである。また、我々はしばしばガスのポテンシャルを関数として化学ポテンシャル図を描きたい場合がある。酸素ポテンシャルの場合を例にとると、

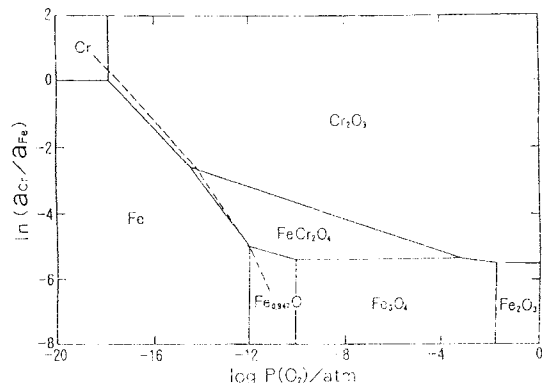


Fig. 3 Two dimensional chemical potential diagram of Fe-Cr-O system at 1473 K, where the vertical axis is taken as the difference of chemical potential between Cr and Fe. The estimated reaction path for the interface reaction of Cr/FeO¹⁶⁾ is shown as broken lines.

次式を使えば簡単に $\mu(\text{O})$ を酸素ポテンシャルに変換できる。

$$RT \log P(\text{O}_2) = 2 \mu(\text{O}) - \Delta_f G^0(\text{O}_2) \quad (11)$$

なおこれらの計算の過程は、MALT2と一体になったCHD化学ポテンシャル図作成プログラムプログラムで自動的になされる。ユーザが実際に操作する事項は、1) 対象としている元素からなるあらゆる相の熱力学データのMALT2からの取込み(必要に応じてユーザデータの作成および取込みを行う)、2) CHD(化学ポテンシャル図作成プログラム)に入って、温度の指定、図を表示するための軸の指定、(不必要な相の排除)などである。

3. 界面反応と化学ポテンシャル図

化学ポテンシャル図を用いて界面反応を解析する場合の仮定

Laheijら¹⁵⁾はCr/FeO界面反応を1473 Kで調べ、その反応生成物がCr/Cr₂O₃/Fe₃Cr₃₋₄O₄/Fe+FeO/FeOで表される順序で層構造になることを示した(ただし、FeはFe₃Cr₃₋₄O₄/FeO界面付近に粒状になって析出する)。なぜ反応生成物がそのような順序で層構造になるのか、特になぜ鉄の粒子が酸化物(Fe₃Cr₃₋₄O₄)と酸化物(FeO)との間に析出するかを説明することは簡単ではない。ところがFe-Cr-O系の化学ポテンシャル図を用いれば比較的簡単に説明が可能となる。Fig. 2においてCr/FeO界面反応の推定反応経路を破線で示す。Fig. 2では3次元になっているので反応経路が見にくい。そこで縦軸をCrとFeの化学ポテンシャルの差、横軸を酸素ポテンシャルにとってプロットするとFig. 3のようになる。これはFig. 2において斜めから見た投影図を書い

たことに相当する。**Fig.3**においてCr/FeO界面反応の推定反応経路が破線で示されているが、それは FeCr_2O_4 、 Fe 、 Fe_{1-x}O 3相共存点付近を通る。鉄の粒子がなぜ酸化物($\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$)と酸化物(FeO)との間に析出するかについてはこの図を見れば直感的に理解できる。ここで気をつけなければならないのは、ここでの鉄の粒子は純粋の鉄ではないということである。鉄の粒子中にクロムおよび酸素が含まれていて、 $\log a_{\text{Cr}}/a_{\text{Fe}} = -5$ 、 $\log P(\text{O}_2) = -12$ 付近の状態の鉄であるからこそ酸化物($\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$)と酸化物(FeO)との間に析出することができるのである。ここでの鉄中に溶解している酸素の濃度が $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ より小さいが、鉄中に溶解している酸素の化学ポテンシャルは $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ のそれよりも大きい。酸素の拡散は化学ポテンシャルの高い方から低い方に向かって起こるので、この場合は酸素の濃度の低い方から高い方へ拡散するいわゆるup-hill diffusionが起きている。up-hill diffusionは2成分系では起こり得ないが、3成分系以上ではこの例のように起こることが有り得る。この場合、鉄が酸化され始める酸素ポテンシャル($\log P(\text{O}_2) = -12$ 付近)がクロムが酸化され始める酸素ポテンシャル($\log P(\text{O}_2) = -18$ 付近)に比べてかなり高いレベルにあることが鉄中の酸素の化学ポテンシャルが $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ のそれよりも大きい原因となっている。鉄の析出する形状が層状ではなく粒状であるが、形状については、 FeO が分解して Fe の粒子を生成し、発生した酸素により FeO と Cr_2O_3 とが反応して $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ が生成する際の反応速度と各成分の拡散速度との兼ね合いで決まるものと考えられる。

さて、**Fig.2, 3**においては反応経路を化学ポテンシャル図上で、実験事実を説明できるように、いわば勝手に引いたが、こういうことが許される前提条件について述べておかねばならない。界面反応の反応拡散経路を推定するために以下の仮定を設ける。

- 1) 全体の系は非平衡の条件にあっても各界面では局所平衡が成り立つ。
- 2) 界面の化学反応や核生成反応などの速度的な障壁がない。
- 3) 反応拡散の経路は物質収支の合う経路を通らなければならない。
- 4) 系が定常状態に近い場合は、反応拡散の経路は近似的に直線で書き表すことができる。
- 5) 反応拡散の駆動力は化学ポテンシャルの勾配であり、反応拡散の経路はそれぞれの相の拡散方程式に従う。

仮定1)については、多くの高温での界面反応の場合に成り立っていると考えて良い。拡散対を用いた相平衡図の作成がよく行われるが、それはこの仮定に基づいている。

界面での局所平衡が成り立つために数原子層の拡散で十分であろうことを考えると、この仮定は高温では満たされ

やすいであろう。ただし、低温では特にこの仮定は満たされない場合がある。

仮定2)については、これが仮定1)とともに満たされることにより、化学ポテンシャルが界面でも連続することになる。この仮定も高温では満たされやすいが低温では満たされにくくなる。

仮定3)については、当然の条件といえるが、これが反応拡散の経路を支配している場合について後に述べる。

仮定4)については、厳密にはこれは成り立っていないが、近似的に定常状態が実現している場合を示している。例えば、反応層の厚みが拡散則(時間の平方根に比例)に従う場合などはこの近似が成立していると考えて良いであろう。

仮定5)については、拡散方程式に基づいて後に記述する。

4. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}$ 界面反応

Rappら¹⁶は $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}$ 界面反応について実験的に研究を行い反応相が $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{NiO}/\text{Ni}$ の序列で層状になることを見だし、熱力学データと拡散データを用いて説明した。またvan Looら^{17,18}は反応($\text{A} + \text{BX} \rightleftharpoons \text{B} + \text{AX}$)において、反応の序列が $\text{A}/\text{AX}/\text{B}/\text{BX}$ または $\text{A}/\text{B}/\text{AX}/\text{BX}$ となる熱力学的条件について説明を行っている。しかし、依然としてその反応の序列の理解は簡単ではない。というのは金属銅が二つの酸化物の間に現れ、 NiO が二つの金属相の間に現れているからである。この問題はInaba^{13,14}が $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}$ 界面反応を Cu_2O 中に NiO をドーピングして実験し(1273 K, 96 h)、化学ポテンシャル図を用いて詳しく解析している。ドーピングした場合としない場合との $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}$ 界面反応の結果の反応層のEPMAの結果を**Fig.4**に示す。**Fig.4**からドーピングしない場合の反応層の序列が $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{NiO}/\text{Ni}$ に、ドーピングした場

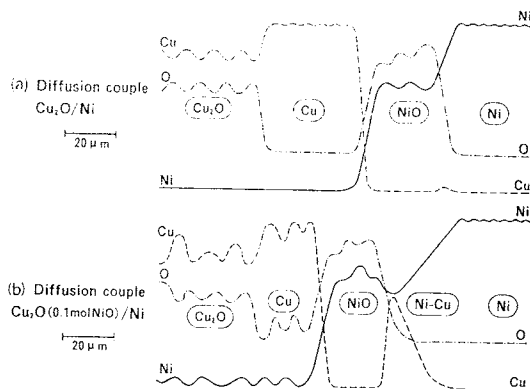


Fig.4 The results of EPMA after the reaction for 96h at 1273 K for undoped and doped $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}$ couples.^{13,14} (a) undoped (b) 0.1mol NiO doped in Cu_2O .

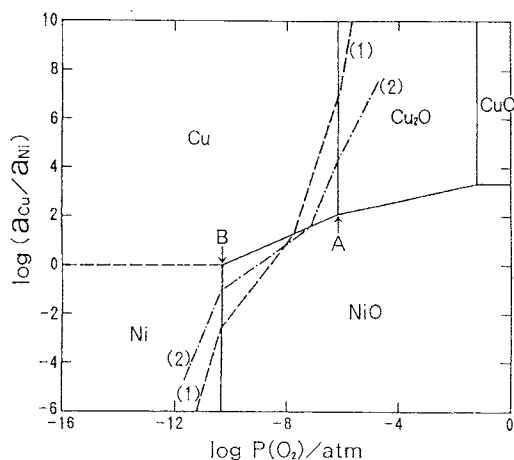


Fig.5 The chemical potential diagram of Cu-Ni-O system at 1273 K and the estimated reaction path on the chemical potential diagram for the interface reaction between Cu_2O and Ni with and without doping of NiO in Cu_2O .^{13,14)} Broken lines (1) show the undoped case and chain lines (2) show the doped case.

合は、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{NiO}/\text{Cu-Ni 合金}/\text{Ni}$ となっていることがわかる。これらの結果を解釈するために 1273 K での Cu-Ni-O 系の化学ポテンシャル図およびドーピングした場合としない場合との推定反応拡散経路を Fig.5 の (1), (2) に示す。

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ni}$ 界面反応の機構は以下のように考えられる。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ 界面では、 Cu_2O が Cu と酸素原子に分解する。酸素イオンまたは原子は Cu 相中を NiO 相に向かって拡散する。というのは Fig.5 からわかるように、Cu 相中の酸素ポテンシャルが NiO 相中の酸素ポテンシャルよりも高いからである。Ni/NiO 界面では、Ni 原子が Ni^{2+} と 2 個の電子を放出し、NiO 相中を Cu 相に向かって拡散する（実際には正孔が Ni/NiO 界面に向かって拡散する）。Cu/NiO 界面では酸素原子、 Ni^{2+} と 2 個の電子が結合して NiO を生成する。ところが反応は上で述べた Cu と NiO の生成反応だけではない。Fig.5 を見れば明らかのように、NiO 相および Ni 相中にも Cu の化学ポテンシャルの勾配があり、Cu が NiO と Ni 相中を拡散すると考えられる。同様に、Ni が Cu と Cu_2O 相中を拡散すると考えられる。ドーピングした場合に、Ni/NiO 界面に Cu-Ni 合金が生成したのは NiO 相中の Cu の不純物拡散が寄与したものと解釈される。実はドーピングしない場合でも Cu がわずかに NiO/Ni 界面に析出していることが Fig.4 から見てとれる。さて、なぜドーピングした場合に、Ni/NiO 界面に Cu-Ni 合金が高い Cu 濃度で生成したのだろうか？ Cu_2O 相中に NiO をドーピングすることにより Cu_2O 相中の Ni

の化学ポテンシャルがドーピングしない場合に比べて大きくなるので、 Cu_2O 相中の $\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Ni}}$ が小さくなる。Fig.5 の (1), (2) を比較すれば明らかのように、それが Cu/NiO 界面まで維持されると考えられる。Fig.5 の (1), (2) から Cu/NiO 界面でのドーピングした場合の酸素ポテンシャルがドーピングしない場合に比べて大きくなるのがわかる。NiO は金属不足型の不定比化合物で NiO 中の Ni の拡散は Ni の空孔を通して起こり、それは酸素ポテンシャルが大きいほど速い。不純物 Cu の拡散についても同様に考えられるので、ドーピングした場合に Cu/NiO 界面での酸素ポテンシャルが大きいため Cu, Ni の拡散が速く、Fig.5 の (2) に示したように、NiO 中の反応拡散経路の勾配が緩やかになる。そのためドーピングした場合の反応拡散経路は Cu 相に近い Ni/NiO 界面を横切ることになる。これがドーピングした場合に、Ni/NiO 界面に Cu-Ni 合金が高い Cu 濃度で生成した理由と考えられる。ここで Fig.5 には Cu 相と Ni 相の境界を破線で示しておいたが、実際には 1273 K では Cu-Ni は全率固溶を示し相境界がないが、反応相が $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{NiO}/\text{Ni}$ の序列で層状になる場合には、Cu, Ni は互いに接することがないので Cu 相と Ni 相の境界を示すことに意味があるので便宜上破線で示した。もし Fig.5 の (1), (2) で示したドーピングした場合としない場合との推定反応拡散経路が正しいものだとすればドーピングした場合の Cu 相中の Ni と O の濃度がドーピングしない場合に比べて高いことになる。それを確かめるためにドーピングした場合としない場合の Cu 相中の Ni と O の濃度を EPMA で調べた結果、それぞれ $\text{Cu}_{0.848}\text{Ni}_{0.036}\text{O}_{0.116}$ 、 $\text{Cu}_{0.944}\text{Ni}_{0.004}\text{O}_{0.052}$ となり、推定反応拡散経路と対応していることが分かった¹³⁾。

5. Ti-Al-O 系の界面反応および酸化反応

5.1 TiAl/Al₂O₃ 界面反応の解析

Ti-Al-O 系の界面反応が Inaba ら¹⁹⁾ によって調べられている。拡散対 TiAl/Al₂O₃ を 1273 K、144 h アニールした結果 TiAl、Al₂O₃ 相間に何の反応も起きなかったが、反応温度を 1373 K に上げると Fig.6 に示すように、TiAl、Al₂O₃ 間に TiAl(O) および Ti₃Al(O) と推定される反応相が出現した。ここで (O) で示したのは固溶酸素のことを示し、TiAl と TiAl(O) は実質的に同じ相であり区別できないが、出発相と生成相を区別するために便宜上このように表す。1373 K で Ti₃Al(O) 相が現れるのは、高温になることにより Ti₃Al(O) 相が安定化した効果が現れたものと考えられる。また Fig.6 において、TiAl(O)/Ti₃Al(O) 境界付近で TiAl(O) 相中の Ti 濃度が減少し、Al 濃度が増加していることが注目される。これらの結果を解釈するために Ti-Al-O 系の 1273、1373 K での化学ポテンシャル図をそれぞれ Fig.7, 8 に示す。これらの図の計算において、TiAl、Ti₃Al 相中に酸素が固溶した TiAl(O)、Ti₃Al(O) 相のギブスエネルギーのデータは

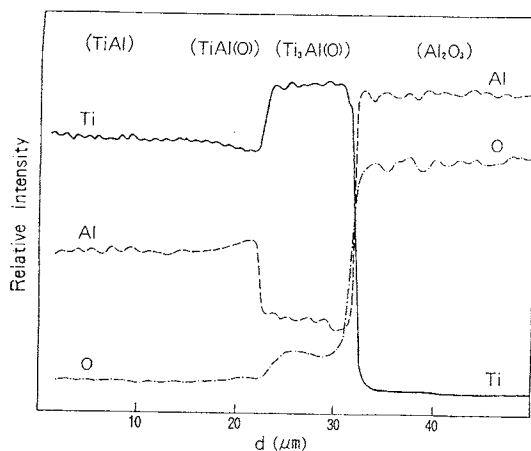


Fig. 6 EPMA profiles of Ti, Al and O after the reaction at 1373 K for 144h for the diffusion couple of TiAl/Al₂O₃.¹⁹⁾ The phases shown in the figures represent inferred ones.

Liら²⁰⁾の推定値を用いている。これらの図において、TiAlとTiAl(O)およびTi₃AlとTi₃Al(O)は本質的には同じ相で連続的に組成が変化している。したがって、これらの相間の境界の線や急な角度変化は人工的に作り出されたものである。例えば、Ti₃AlとTi₃Al(O)の間に無限数の相を考慮して化学ポテンシャル図を作るとそのような問題がなくなるが、ここではTi₃AlとTi₃Al(O)(具体的にはTi_{0.668}Al_{0.222}O_{0.11})の2つの組成のみを便宜上考えている。

TiAl/Al₂O₃の反応経路は以下のようにまとめられる。

(1) TiAl/Al₂O₃

(1273K, 実質的に反応生成物無し)→ (Fig. 7(4))

(2) TiAl/Al₂O₃

(1373K, TiAl/TiAl(O)/Ti₃Al(O)/Al₂O₃)→ (Fig. 8(3))

Fig. 7の(4)の反応経路が1273 Kにおいて何の反応も起さないことに対し、**Fig. 8**の(3)の反応経路が1373 Kにおいて、TiAl(O)およびTi₃Al(O)が生成している。温度上昇に伴って反応経路が変わり、Ti₃Al(O)が生成するのは温度上昇に伴ってTi₃Al(O)相の安定化が相対的に大きいということであろう。ここで、TiAl(O)相内において反応経路が曲がっている(**Fig. 8**の(3)の反応経路)のは、TiAl(O)相中のTi濃度が減少し、Al濃度が増加している(**Fig. 6**参照)ことに対応する。界面反応における物質保存の原則がこの原因として考えられる。すなわち、TiAl/Al₂O₃界面反応においてTi₃Al(O)相を形成するとき、AlとOはAl₂O₃から補給されるのに対して、TiはTiAl(O)から補給されなければならないが、Ti₃Al(O)は単位体積中のTi濃度がTiAl(O)のそれより大きいのでTiAl(O)/Ti₃Al(O)境界付近でTiAl(O)

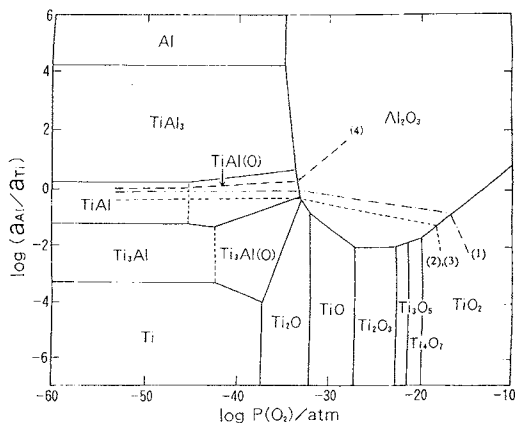


Fig. 7 Chemical potential diagram of Ti-Al-O system taking into consideration of TiAl(O) and Ti₃Al(O) phases at 1273 K. The estimated reaction path for the interface reaction of TiAl/TiO₂ is shown by (3) and oxidation reactions of TiAl (Ti-42 at % Al and Ti-36.3 at % Al) are shown by (1) and (2), respectively. The estimated reaction path for the interface reaction of TiAl/Al₂O₃¹⁹⁾ at 1273 K (no reaction occurs) is shown by (4).

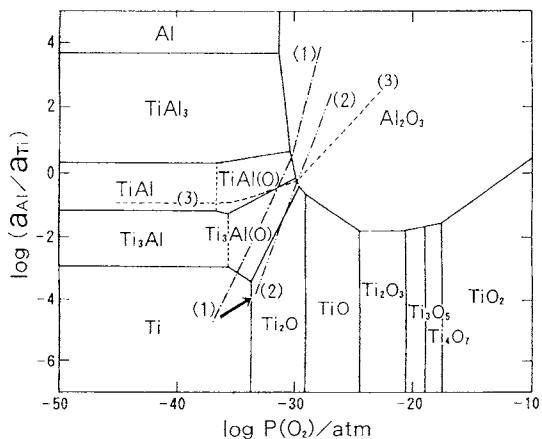


Fig. 8 The chemical potential diagram of Ti-Al-O system at 1373 K and the estimated reaction paths for the interface reactions of Ti/Al₂O₃ with thick and thin Ti samples,²¹⁾ and TiAl/Al₂O₃¹⁹⁾ are shown by (1), (2) and (3) respectively.

相中のTi濃度が減少し、Al濃度が増加するものと考えられる。このため反応経路(3)が上の方に曲がるため化学ポテンシャル図上で $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$ の面積が大きくないと、この反応経路が実現しにくいと考えられる。

5.2 Ti/Al₂O₃ 界面反応の解析

Ti/Al₂O₃ 界面反応の解析が多くの研究者によってなされているが、その結果は研究者、試料の厚み、反応時間および温度などに依存している。例えば以下のような反応相の序列が報告されている。

- (1) Ti/Ti₃Al(O)/TiAl(O)/Al₂O₃
(1373 K, 厚い試料, Choi *et al.*²¹⁾) → (Fig.8(1))
- (2) Ti₂O/Ti₃Al(O)/Al₂O₃
(1373 K, 薄い試料, Choi *et al.*²¹⁾) → (Fig.8(2))
- (3) Ti/Ti₃Al/TiAl/Al₂O₃
(1273 K, Hatakeyama *et al.*²²⁾) → (Fig.8(1))
- (4) Ti/Ti₃Al/TiO/Al₂O₃
(1373 K, Tressler *et al.*²³⁾) → (対応図なし)

これらの反応経路はFig.7, 8に示したTi-Al-O系の化学ポテンシャル図を用いて以下のように解釈される。

反応経路(1) Ti/Ti₃Al(O)/TiAl(O)/Al₂O₃は試料が厚い場合であるが、Fig.8の反応経路(1)でよく説明される。試料が薄くなるとTiが消費されてTi₂Oが生成し、反応経路(2) Ti₂O/Ti₃Al(O)/Al₂O₃が実現する。しかしながら試料が厚い場合でも反応時間が十分長いと反応経路(2)が実現すると考えられるし、試料が薄い場合でも反応初期には反応経路(1)が実現すると考えられる。このように反応経路は反応時間に依存し、時間がたつにつれて、反応経路が(1)から(2)へとFig.8に示した矢印の方向へと変化するものと考えられる。化学ポテンシャル図そのものは熱力学的に計算して得られた平衡状態を表す図であるが、その図上に表す反応経路は反応時間および試料の形状に依存し、時間とともに反応経路が変化する非平衡な状態を表示していることを理解しておく必要がある。Hatakeyama *et al.*²²⁾による反応経路(3)はTiAl, Ti₃Al相におけるOの固溶効果を無視しているものと考えられるので、実質的には反応経路(1)と同じである判断して良い。

Liら²⁰⁾はTressler *et al.*²³⁾による反応経路(4)は熱力学的に考えて起こり得ないとしている。すなわち、Alの活量をO/Ti組成に対して表した図から反応経路(4)は、Alの活量がAl₂O₃から最小のTiO相をへて高い活量のTi₃Alへと移らなければならない、これは熱力学的に不可能だとしている。Tressler *et al.*による反応経路(4)はFig.7においても描くことができず、これはやはり熱力学的に不可能である。なぜそのような反応経路が実験的に観測されたのかはよく分からない。それに対する説明の一つの可能性は不純物の効果であろう。ある不純物がAlやTiの活量を大きく変化さ

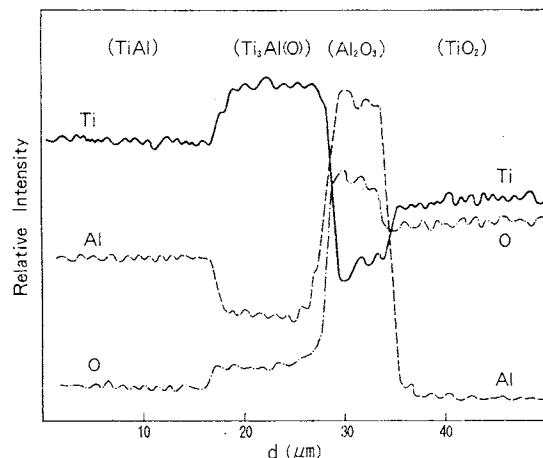


Fig.9 EPMA profiles of Ti, Al and O after the reaction at 1273 K for 96h for the diffusion couple of TiAl/TiO₂. The phases shown in the figures represent inferred ones.

せることがありうるであろう。もう一つはLiら²⁰⁾および本研究の熱力学計算においてTi₂OとTiO相へのAlの固溶効果が考慮されていないことがあるかもしれない。

5.3 TiAl/TiO₂ 界面反応およびTiAlの酸化反応の解析

TiAl/TiO₂ 界面反応 (1273 K, 96 h) の結果のEPMAをFig.9に示した。この場合Al₂O₃とTi₃Al(O)がTiAlとTiO₂の間に生成しているのが見える。これを解釈するためのTiAl/TiO₂ 界面反応の反応経路はFig.7の(3)で示したが、これは実験事実をよく説明している。

TiAlの酸化反応に関して多くの研究者が研究しているが、反応経路(反応相の序列)まで明らかにしている研究は少ない。TiAlの酸化反応の反応相の序列は以下のようにまとめられる。

- (1) TiAl/Al₂O₃/Al₂O₃+TiO₂/TiO₂
(1273 K, 試料 Ti-42 at % Al, Hatakeyamaら²²⁾ ;
1373 K, 試料 Ti-50 at % Al, Kahveciら²⁴⁾)
→ (Fig.7(1))
- (2) TiAl/Ti₃Al(O)/Al₂O₃+TiO₂/Al₂O₃/TiO₂
(1173 K, 試料 Ti-36.3 at % Al, Shida and Anada²⁵⁾)
→ (Fig.7(2))

反応経路(1)と(2)はFig.7の(1)と(2)に示されている。同じ酸化反応でも反応経路が(1)と(2)に分かれる理由は、Ti-36.3 at % Alの試料の化学ポテンシャルの差($\mu_{\text{Al}}-\mu_{\text{Ti}}$)がTi-42 at % Alの試料のそれに比べて小さいからである。TiAlの酸化反応の反応経路(2)がTiAl/TiO₂ 界面反応の反応経路(3)に実質的に等しい(Fig.7参照)のは興味深い事実である。

6. ステンレスの酸化反応 (多成分系の取り扱い)

ステンレス (Fe-Cr-Ni) の酸化反応ではFe-Cr-Ni-O系を考える必要がある。このように4成分系以上の取り扱いでは、反応経路の解釈は更に工夫を要する。Fig.10はShibagakiら²⁶⁾によってなされた700K空気中でのステンレス (Fe-Cr-Ni) の酸化反応後の各元素のオーギュースペ

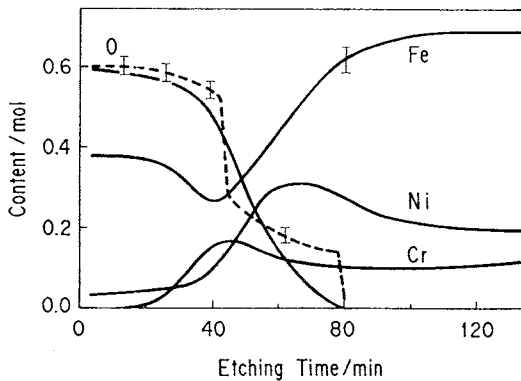


Fig.10 Depth profile of Auger spectroscopy of constituent elements after oxidation of a stainless steel at 700 K in air according to Shibagaki *et al.*²⁶⁾

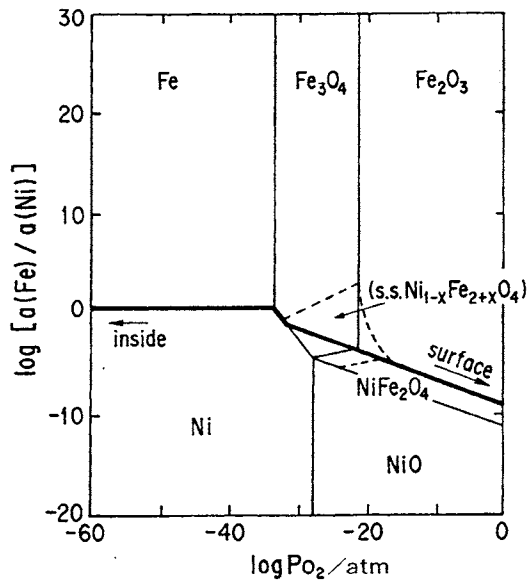


Fig.11 Chemical potential diagram of Fe-Ni-O system at 700 K. The estimated reaction path is indicated by solid lines according to Shibagaki *et al.*²⁶⁾

クトルのアルゴンスパッタ時間依存性を示したものである。横軸は表面からの深さを示すものであるが、スパッタ時間1分あたりほぼ0.2nmに相当する。表面から内部になるにしたがって、Feの濃度は極小値を経て増加し、CrとNiの濃度は極大値を経て減少している。これらの元素の分布は酸化反応中に濃度勾配に逆らって拡散するuphill-diffusionの現象を示している。この酸化反応の推定反応経路は化学ポテンシャル図上ではFig.11, 12のようになる。4元素の化学ポテンシャル図を示すことができないので、Fig.11ではFe-Ni-O系の、Fig.12ではFe-Cr-O系の化学ポテンシャル図を示す。Fig.11ではCrを含んだ化合物の情報が無く、Fig.12ではNiを含んだ化合物の情報が無い。実際の反応経路ではCrやNiを含んだ4元素の化学ポテンシャル図上で考えねばならないので、実際の反応経路を考えるためにはFig.11, 12を参考にしなが推定することになる。この酸化反応の反応経路は表面から内部に向かってFe₂O₃-Fe₃O₄-Fe_{3-x}Cr_xNi_{1-x}O₄-Fe-Cr-Ni合金となると推定される。いずれにしても、このような多成分系の反応経路を考える場合でも化学ポテンシャル図の利用が有効であることがわかる。さらに、この実験において観測している試料中の各相の厚みがnmオーダーだということに注目したい。この場合、熱力学的解析が有効であるということは、局所平衡など第3項で述べた界面反応を解析する場合の仮定がこの程度の厚みの領域でも成立していると考えられる。

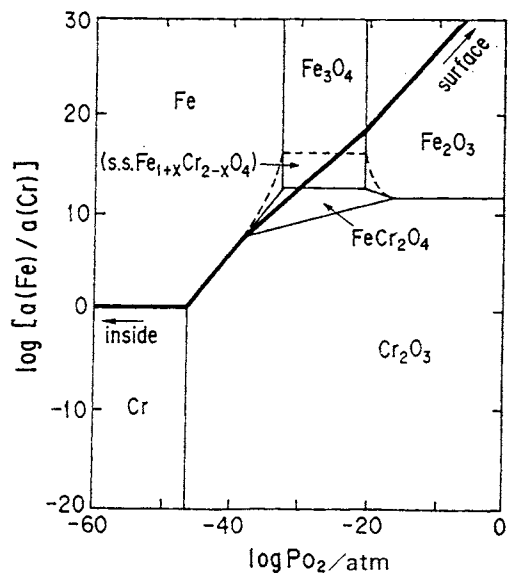


Fig.12 Chemical potential diagram of Fe-Cr-O system at 700 K. The estimated reaction path is indicated by solid lines according to Shibagaki *et al.*²⁶⁾

7. 化学ポテンシャル図上の 反応拡散経路の解釈に関して

これまで化学ポテンシャル図上に線を引くことにより反応拡散経路を解釈してきたが、これはどの程度妥当であり、根拠のあるものだろうか？

そのために、第3項における5)の仮定—反応拡散の駆動力は化学ポテンシャルの勾配であり、反応拡散の経路はそれぞれの相の拡散方程式に従う—を検討する。

Kirkaldy and Young²⁷⁾によると、不可逆過程の熱力学を用いて次のような拡散方程式を導くことができる。すなわち、相 k の成分 i の流束 J_i^k は以下のように表される。

$$J_i^k = \sum_{j=1}^n L_{ij}^k (-\text{grad } \mu_j) \quad (12)$$

ここで μ_j は成分 j の化学ポテンシャル、 L_{ij} は成分 j の化学ポテンシャルの勾配による成分 i の易動度を示す。易動度 L_{ij} は拡散係数と熱力学因子との積で書き表される。この式を例えば Ni/Cu₂O 界面反応に適用すれば、Cu 相中の Cu、Ni、O 原子の流束 J_i^{Cu} は以下のように表される。

$$J_{\text{Cu}}^{\text{Cu}} = -L_{\text{CuCu}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{Cu}}}{\partial x} - L_{\text{CuNi}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{Ni}}}{\partial x} - L_{\text{CuO}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial x} \quad (13)$$

$$J_{\text{Ni}}^{\text{Cu}} = -L_{\text{NiCu}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{Cu}}}{\partial x} - L_{\text{NiNi}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{Ni}}}{\partial x} - L_{\text{NiO}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial x} \quad (14)$$

$$J_{\text{O}}^{\text{Cu}} = -L_{\text{OCu}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{Cu}}}{\partial x} - L_{\text{ONi}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{Ni}}}{\partial x} - L_{\text{OO}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial x} \quad (15)$$

通常、非対角項は対角項に比べて小さいので無視することができ、式 (13) ~ (15) は、

$$J_{\text{O}}^{\text{Cu}} = -L_{\text{CuCu}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{Cu}}}{\partial x} \quad (16)$$

$$J_{\text{Ni}}^{\text{Cu}} = -L_{\text{NiNi}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{Ni}}}{\partial x} \quad (17)$$

$$J_{\text{O}}^{\text{Cu}} = -L_{\text{OO}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial x} \quad (18)$$

となる。NiO 相中の Cu、Ni、O 原子の流束 J_i も同様に以下のように表される。

$$J_{\text{Cu}}^{\text{NiO}} = -L_{\text{CuCu}}^{\text{NiO}} \frac{\partial \mu_{\text{Cu}}}{\partial x} \quad (19)$$

$$J_{\text{Ni}}^{\text{NiO}} = -L_{\text{NiNi}}^{\text{NiO}} \frac{\partial \mu_{\text{Ni}}}{\partial x} \quad (20)$$

$$J_{\text{O}}^{\text{NiO}} = -L_{\text{OO}}^{\text{NiO}} \frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial x} \quad (21)$$

ここで Cu/NiO 界面では、Cu 中を拡散してきた O 原子と NiO 中を拡散してきた Ni 原子とが会って NiO を形成するので物質保存の観点より次式が成立する。

$$J_{\text{Ni}}^{\text{NiO}} = -L_{\text{NiNi}}^{\text{NiO}} \frac{\partial \mu_{\text{Ni}}}{\partial x} = J_{\text{O}}^{\text{Cu}} = -L_{\text{OO}}^{\text{Cu}} \frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial x} \quad (22)$$

一方易動度 L_{ij} に関しての関係があるので、NiO 界面付近では Cu 中の O の化学ポテンシャルの勾配が NiO 中の Ni の化学ポテンシャルの勾配に比べて小さいことになる。このように易動度 L_{ij} に関する情報があれば化学ポテンシャル図上での反応拡散経路の予測がしやすくなる。もし易動度の値がすべて分っておれば、連立の拡散方程式を解き、ある反応時間における境界条件を与えることにより、ある時間における反応拡散経路が計算で得られるであろう。

ここで、式 (16) ~ (21) を用いると次式が導ける。

$$\frac{\frac{\partial \mu_{\text{Cu}}}{\partial x} - \frac{\partial \mu_{\text{Ni}}}{\partial x}}{\frac{\partial \mu_{\text{O}}}{\partial x}} = \frac{\frac{J_{\text{Cu}}}{L_{\text{CuCu}}} - \frac{J_{\text{Ni}}}{L_{\text{NiNi}}}}{\frac{J_{\text{O}}}{L_{\text{OO}}}} \quad (23)$$

ここで式 (23) の左辺は化学ポテンシャル図上での反応拡散経路の各相での傾きを示す。もし系が定常状態にあれば、流束 J_{Cu} 、 J_{Ni} 、 J_{O} が一定値となり (23) の値が一定値となり反応拡散経路が直線で表されることになる。しかし、現実には流束 J_{Cu} 、 J_{Ni} 、 J_{O} が各相での場所と反応時間に依存するので、一般的には反応拡散経路が直線とはならない。

Ni/Cu₂O 界面反応の場合 2 ~ 100 時間の間で反応相の構成が変化せず、その厚みが時間の 1/2 乗に比例している^{13, 16)} ので主反応に関して定常状態が成立していると見てよい。NiO 中を Cu が拡散するなどの副反応については、定常状態が成立していないが主反応に比べて緩やかな反応とみなせるので、全体の反応としては定常状態の近似が成立していると見てよい。したがって、各相における反応拡散経路は折れ線で近似されるわけである。折れ線となる理由は各相における原子の易動度が異なるため式 (23) の値が相によって違っているからである。

8. 化学ポテンシャル図を用いた 複合材料界面の材料設計

我々はこれまで界面反応の解析に化学ポテンシャル図を用いることが有効であることを見てきた。化学ポテンシャル図が界面反応の解析に有効であることはその予測にも有効であることを意味する。ここでは界面反応の予測と制御に化学ポテンシャル図を用いる場合の考え方を以下に述べる。

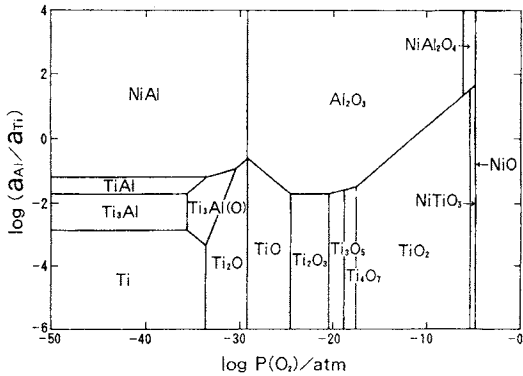


Fig.13 The chemical potential diagram of Ti-Al-Ni-O system at 1373 K with the condition of $\log a_{\text{Ni}} = -2$

- 1) 与えられた系の化学ポテンシャル図を構築し反応拡散経路を予測する。
- 2) 温度を変化させて化学ポテンシャル図と反応拡散経路がどのように変化するかをチェックする。
- 3) 反応拡散経路への望ましくない相の通過を防ぐため合金化、ドーパなど組成の変更で化学ポテンシャル図と反応拡散経路を望ましい方向に変化できないか検討する。
- 4) 望ましくない相の生成を避けるため系にもう一元素追加して化学ポテンシャル図を構築し反応拡散経路を予測する。

例えば、高温での金属/アルミナ複合材料系において、金属としてTi系合金が与えられ、かつ界面で反応が起こらないものを望んだとしよう。この場合、Ti-Al-O系の化学ポテンシャル図Fig.7, 8を参照すると良い。Fig.7, 8でTi金属の使用が適当でないことがすぐにわかる。なぜならTiと Al_2O_3 との間に沢山の相が存在し、Tiと Al_2O_3 とが反応してしまうからである。Fig.7を参照すると1273 KではTiAlの使用が有効である。なぜならTiAl (TiAl(O))相が Al_2O_3 相と隣接しているから反応が起きないわけである。より高温でTiAlが Al_2O_3 と反応することを避けるためにはTiAl中のTi含量が低いほど良い。Fig.8で $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$ がより安定になり、TiAl中のTiの化学ポテンシャルが大きいほど反応拡散経路が $\text{Ti}_3\text{Al}(\text{O})$ 相を通りやすくなるからである。系にもう一つの元素を加えることにより界面反応を抑制しようという考え方も存在する。その場合は4元系の化学ポテンシャル図を作成して反応拡散経路を考えなければならぬ。Ti-Al-O系にNiを加えた化学ポテンシャル図をFig.13に示す。4元系ではどれか一つの化学ポテンシャルを固定しなければ化学ポテンシャル図の作成ができないので、こ

こでは $\log a_{\text{Ni}} = -2$ の場合の図が示してある。この場合、Niを含む化合物NiTi, NiTiO_3 , NiAl_2O_4 が新たに現れており、NiAlと Al_2O_3 とが共存可能となる。ここで、Fig.13では省略したが、本当はTi, Al, Ni, Oを含む3元または4元合金を化学ポテンシャル図の作成に当たり考慮する必要がある。また、実際の反応経路は、 $\log a_{\text{Ni}} = -2$ の条件で推移することは考えにくいので、Fig.13はあくまで参考データと考えるべきである。いずれにしても試みにTi-Al-O系にNiを加えたらどうなるかということを思考実験としてFig.13のように作成し界面反応がどう変化するかを考えることができる。このようにどんな元素を追加しても熱力学データさえあれば化学ポテンシャル図の作成が可能なので、界面反応に関する思考実験ができ、材料設計に生かすことができる。実はこの方法は界面に関する材料設計だけでなく、多元系化合物の安定性、化学的環境の変化に対応した反応性など、幅広い応用が可能である。これらについては文献5)を参照されたい。

謝 辞

この解説をまとめるにあたり物質工学工業技術研究所の横川晴美博士に深く感謝したい。この方面の研究は、化学ポテンシャル図アルゴリズムの開発、各方面への応用など、氏の先駆的な業績に全面的に負っている。また熱力学データベースMALT2とともに開発してくださった厚生省リハビリテーションセンター山内繁博士にも深く感謝したい。両氏の献身的な貢献がこの解説にあるような成果のみならず、各方面での熱力学の応用を可能にしたと言える。

文 献

- 1) 熱力学データベースMALT2, 日本熱測定学会編, 科学技術社 (1993).
- 2) 横川晴美, までりや **35** (9), 1025 (1996).
- 3) 横川晴美, までりや **35** (10), 1133 (1996).
- 4) 横川晴美, までりや **35** (11), 1250 (1996).
- 5) 横川晴美, までりや **35** (12), 1345 (1996).
- 6) H. Yokokawa, S. Yamauchi and T. Matsumoto, *Thermochimica Acta* **245**, 45 (1994).
- 7) 横川晴美, 川田達也, 土器屋正之, *DENKI KAGAKU* **56**, 751 (1988).
- 8) H. Yokokawa, T. Kawada and M. Dokiya, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 2104 (1989).
- 9) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *DENKI KAGAKU* **58**, 341 (1990).
- 10) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 388 (1990).
- 11) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya,

- J. Electrochem. Soc.* **138**, 2719 (1991).
- 12) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya and K. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3565 (1993).
 - 13) H. Inaba, *J. Mater. Sci.*, **32**, 91 (1997).
 - 14) H. Inaba and H. Yokokawa, *J. Phase Equilibria* **17**, 278 (1996).
 - 15) M. A. J. Th. Laheij, F. J. J. van Loo and R. Metselaar, *Oxid. Metals* **14**, 207 (1980).
 - 16) R. A. Rapp, A. Ezis and G. J. Yurek, *Metall. Trans.* **4**, 1283 (1973).
 - 17) F. J. J. van Loo, J. A. van Beek, G. F. Bastin and R. Metselaar, *Oxid. Met.* **22**, 161 (1984).
 - 18) F.J.J. van Loo, *Progress in Solid State Chemistry* **20**, 47 (1990).
 - 19) H. Inaba and Y. Murata, *J. Ceram. Soc. Japan* **105**, 740 (1997).
 - 20) X. L. Li, R. Hillel, F. Teyssandier, S. K. Choi and F. J. J. van Loo, *Acta metall. mater.* **40**, 3149 (1992).
 - 21) S. K. Choi, F. J. J. van Loo and R. Metselaar, INTER-CERAMEX 90, Conference on Surfaces and Interfaces, Birmingham, UK, Oct. 23-24, p.123 (1990).
 - 22) F. Hatakeyama, K. Suganuma and T. Okamoto, *J. Mater. Sci.* **21**, 2455 (1986).
 - 23) R. E. Tressler, T. L. Moore and R. L. Crane, *J. Mater. Sci.* **8**, 151 (1973).
 - 24) A. I. Kahveci, G. Welsch and G. E. Wasielewski, Sixth World Conference on Titanium, France, p.1015 (1988).
 - 25) Y. Shida and H. Anada, *J. JIM* **55**, 690 (1991).
 - 26) S. Shibagaki, A. Koga, Y. Shirakawa, H. Onishi, H. Yokokawa and J. Tanaka, *Thin Solid Films* **303**, 106 (1997).
 - 27) J. S. Kirkaldy and D. J. Young, "Diffusion in the Condensed State", The Institute of Metals, London (1987).

要 旨

多成分の反応と拡散を伴う界面反応を解析、制御する方法について記述した。界面反応の解析には化学ポテンシャル図を用いた。化学ポテンシャル図は界面反応が関与する化合物群についての生成ギブスエネルギーのデータを用いて構築した。界面反応および拡散挙動は化学ポテンシャル図上に示した反応経路のモデルによって説明した。そのモデルでは界面での局所平衡を仮定し、反応経路は化学ポテンシャル図上で折れ線で表示される。FeO/Cr, Cu₂O/Ni, TiAl/Al₂O₃, TiAl/TiO₂, Ti/Al₂O₃およびステンレスの酸化反応などの例において、そのモデルを用いて界面反応を合理的に制御できた。さらに化学ポテンシャル図を用いて界面反応を予測し、制御する方法についても述べた。