



Title	金属の酸化像(Oxidation Figure)について
Author(s)	山口, 成人
Description	講演要旨 Contributed Papers
Citation	觸媒, 12, 131-135
Issue Date	1955-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22489
Type	departmental bulletin paper
File Information	12_P131-135.pdf



金属の酸化像 (Oxidation Figure) について

山口 成人

(科 研)

要 旨

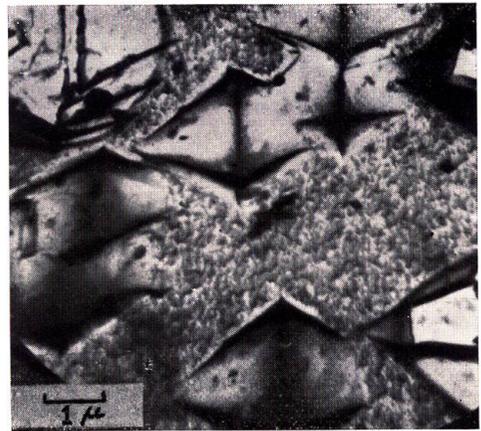
金属結晶の酸化は特定の網平面に直角な方向に於て選択的に起る。此れ等の網平面の間隔は比較的長い。若しそうでなければ、此れ等の網平面に於けるX線或は電子線の回折の強度が非常に弱い。酸化レプリカ法に依る金属の酸化像の観察は、金属の格子構造に就いて知識を与える。

金属結晶に於ける方位酸化

金属面に生成せしめられ、金属地から剝離せしめられた酸化膜が電子顕微鏡に依つて観察された。使用された試片は適当に硬く且つ耐熱性を有つ材料であつた。パーマロイ単結晶 (Ni 81.5%)¹⁾ を注意深く jeweler saw に依り切截した。此の場合に生成する Beilby 層の厚さは充分薄く約 50~100 Å であつた。得られた試片面を硝酸ナトリウム・カリウムの熔融塩中で酸化した (約 250°C)。生成した酸化膜の厚さは約 150 Å, 従つて、酸化膜の厚さは Beilby 層の厚さ (50~100 Å) よりも厚い。地金から剝離された酸化膜の顕微鏡像が第1図に示される。

第1図では配列した八面体像が認められる。此れ等の八面体像の観察は、地金に於て生じた酸化過程に就いて知識を供給する。即ち酸化は地金に存在する (111) 面に垂直な方向に選択的に起る。

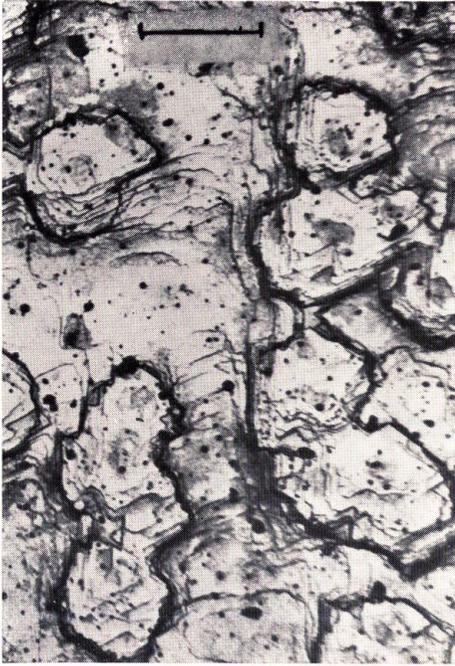
相異なる格子面から成る球状の銅単結晶の酸化の場合に、(100) 面の上に生成した酸化膜の厚さは他の格子面上に生成した酸化膜の厚さより厚い (F. W. Young, Jr., J. Appl. Phys., 26, 644 (1955))。例えば (100) 面上の酸化膜の厚さは 5,000 Å, それに対して (311) 面上のそれは 250 Å である。斯様に酸化速度は (100) 面に垂直な方向で特に大きい。



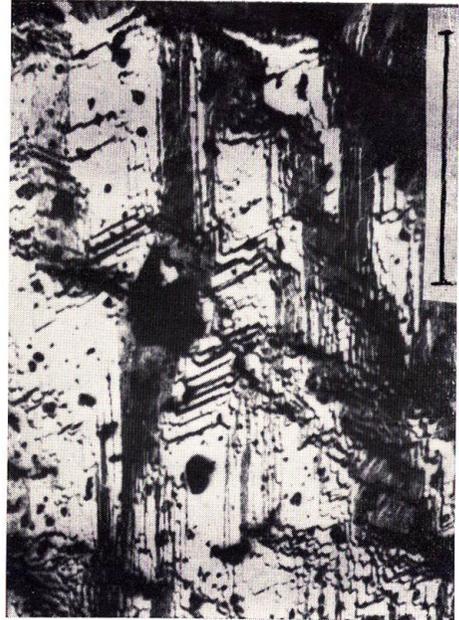
第1図 パーマロイ単結晶表面に生成した酸化膜、八面体像が認められる

ニッケル単結晶の酸化レプリカ

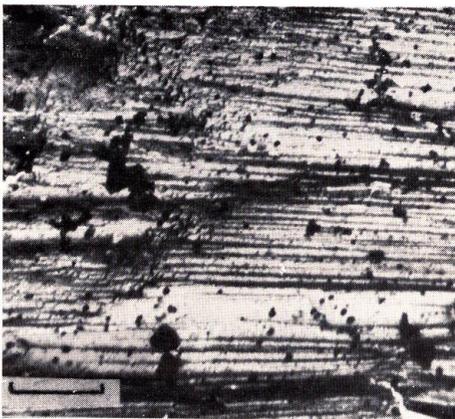
3種類のニッケル単結晶試片を電子顕微鏡に依つて観察した。試片面は予め夫々 (111), (100) 及び (110) に平行である様に切截された。試片面に生成している Beilby 層を除く (或は薄くする) ために臭素-アルコール溶液でエッチした。此らの試片面に生成した酸化レプリカ膜は夫々第2, 3及び4図の顕微鏡像を与えた。



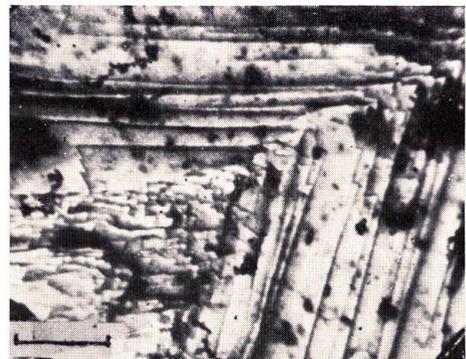
第2圖 ニッケルの(111)面に生成した酸化像



第3圖 ニッケルの(100)面に生成した酸化像



第4圖 ニッケルの(110)面に生成した酸化像, 像は(111)像に抛る



第5圖 パーマロイ単結晶面に生成した(110)像, 第4図の grooves に似たものが認められる

第2及び第3図は夫々試片のマクロスコピック面に平行に現われている(111)及び(100)面に特有な像である。第2及び3図は酸化が(111)及び(100)面に垂直な方向に起つた事を示している。第4図は予め(110)面に平行に切截された表面に作られた酸化膜の像であるが、其の酸化模様は(111)面上に生成した酸化膜の模様似ている。(第4図に於いては、第8図に認められる様な12面体面は認められない。)パーマロイ単結晶の(111)面の酸化レプリカが第5図に示される。

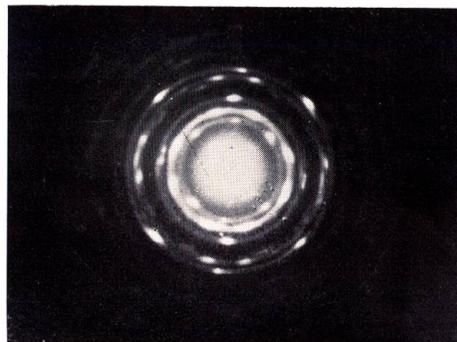
第5図に認められる平行なFurrowは第4図に於ても認められる。此の様にして、ニッケル結晶に於ける酸化は(110)面に垂直な方向には生起し難い事を知る。ニッケル結晶に於ける酸化は、(111)及び(100)面に垂直に選択的に起る。

等軸体心型金属の酸化レプリカ

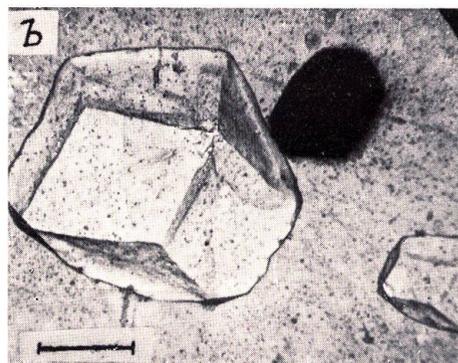
第6図は鉄単結晶から得られた酸化レプリカである。第6図に於ては(111)面及び(100)面が規則配列している。第6図の酸化膜は第7図の回折模様を与えた。此の回折模様はmagnetite結晶の方位配列を証明する。即ち、鉄結晶に於ける酸化現象は一定の方向に起る事が理解される。



第6圖 鉄単結晶表面に生成した酸化膜
(111)及び(100)像



第7圖 第6図の酸化膜の回折模様
 Fe_3O_4 繊維構造



第8圖 Ferrite Steel (13Cr) の酸化像, (110) 像

フェライトクロム鋼 (Cr, 13) は第8図の様な (110) 面の存在を示す酸化レプリカを与えた。此の様にして、等軸体心型金属結晶内では、酸化は (110), (100) 及び (111) 面に垂直な方向に起る事が結論される。

討 議

アルミニウム, ニッケル, 銅, 鉄, パーマロイ, ferrite 鋼及び austenite 鋼の酸化像の Miller 指数が第1表に示される。此の Miller 指数の間に或る法則が認められる。即ち, X線或は電子線回折に於て観測されるべき此れ等の網平面の面間隔は比較的大きい。若しそうでなければ, 此れ等の網平面に於ける回折の強度が非常に小さい。

第 1 表 金属及び合金の酸化像の Miller 指数

Al	(100)	(111)
Ni	(111)	(100)
Cu	(100)	
Fe-Ni-Cr (18-8)	(111)	(100)
Fe-Ni (81.5)	(111)	
Fe	(100)	(111)
Fe-Cr (13)	(110)	

第 2 表

	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>D/K''</i>
Ni	111	1.00	0.33
	200	0.50	0.36
	220	0.32	0.22
	311	0.32	0.16
Fe	110	1.00	0.50
	200	0.15	0.64
	211	0.38	0.27
	310	0.08	0.36
	222	0.03	0.49
	321	0.10	0.22

D: 拡散係数 *K''*: 恒 数

I: X線回折強度 (Hanawalt, Rinnand Frevel)

Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 10, 457 (1938)

金属に於ける酸化は、酸素原子の拡散の結果起ると考えられ得る。此の場合の拡散の式は

$$D = Ad^2 \exp(-E/kT) \quad (1)$$

此処で, *D*: 拡散係数, *d*: 面間隔, *A*: 「jumping frequency」²⁾。(1)式は, 若し此の場合 $\exp(-E/kT)$ が一定であるとされるならば, Miller 指数を用いて

$$D(hkl) = K'A(hkl)/(h^2 + k^2 + l^2) \quad (2)$$

但し、金属は等軸晶とする。

今、 $A(hkl)$ を X 線或は電子線の回折強度 $I(hkl)$ で置き換えるならば

$$A(hkl) \sim 1/\sqrt{I(hkl)}$$

従つて

$$D(hkl) = K''/\sqrt{I(hkl) \cdot (h^2+k^2+l^2)} \quad (3)$$

第 2 表に示される様にニッケル及び鉄に対する $D(hkl)$ が (3) 式に従つて計算された。ニッケルに対して D の大きい値は

$$D(111)/K'' = 0.33$$

$$D(200)/K'' = 0.36$$

鉄に対しては

$$D(110)/K'' = 0.50$$

$$D(200)/K'' = 0.64$$

$$D(222)/K'' = 0.49$$

拡散係数 D の大きい値を与える此れ等の Miller 指数、即ち網平面は、第 1 表の酸化像の Miller 指数と一致する。

文 献

- 1) J. G. Walker, H. J. Williams and R. M. Bozonth, Rev. Sci. Instr., 20, 947 (1949).
- 2) F. Seitz, The Modern Theory of Solids, McGraw Hill Book Company, Inc., New York and London, 1940, p. 494.