

酸化層の高温 X 線回折法による連続観察

Observation of Oxide Films by Means of High Temperature X-ray Diffraction Method

一色貞文・本間禎一・山沢富雄

1. ま え が き

酸化反応によって金属多結晶の表面に形成される酸化物は体積変化および成長方向の差異によって内部応力を発生することが指摘され、さらにこの内部応力は酸化過程に影響を及ぼすことが報告されている。たとえば Zr の酸化の際 Break away に先行または随伴する酸化層内の割れ目の発生は内部応力と関連する現象とされている⁽¹⁾。ここでは銅の高温酸化において発生する写真 1 のような針状晶

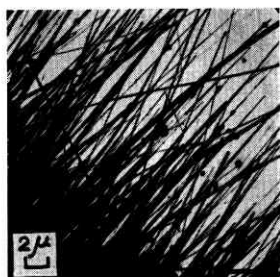


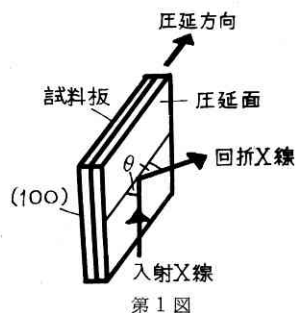
写真 1

いわゆるウイスキーが酸化層の内部応力と直接関係する現象であるとする説明⁽²⁾が正しいか否かを検討する目的で進めた実験において見出した二三の興味ある現象について報告する。

2. 実験方法

厚さ 0.1 mm の Cu の冷間圧延板 (99.998% Cu) を焼きなまし再結晶させた試料について、高温 X 線回折計を用い空气中的酸化進行過程を連続して測定記録した。

酸化は試料を真空中昇温、300~700°C で空気を導入して反応を進行させた。X 線を第 1 図に示したように試



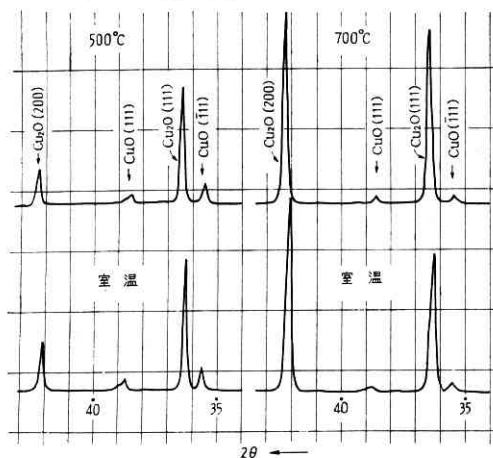
第 1 図

料に入射させ、回折線のうち Cu (200) と (400), Cu₂O (111) と (200) および CuO ($\bar{1}11$) (111) の各ピークについて回折角および強度を測定した。酸化反応後徐冷し、室温で試料面に垂直に X 線を入射

しデバイ・シェラー写真を撮り、得られたパターンから酸化層の選択方位を観察した。針状晶は電子顕微鏡により物質同定と回折による方位決定を行なった。

3. 実験結果

(1) 高温 X 線回折 Cu (200) および (400) ピークは酸化進行につれて高角度側に移動する傾向を示した。しかし再現性と精度の点で今後の検討を必要とする。Cu₂O の (111) および (200) ピークは針状晶が発生する温度領域 (およそ 500°C 以下) で熱膨脹効果から期待される位置より低角度側に出現した。酸化反応後室温まで冷却した際 Cu ピークの高角度側移動と Cu₂O ピーク



第 2 図

の低角度側移動が観察され、第 2 図に見られるように CuO ($\bar{1}11$) および (111) ピークの移動と比較して熱膨脹効果による挙動と一致しない。CuO の 2 本のピークの相対強度については、針状晶発生の場合、第 2 図 500°C に見られるように比 $I(\bar{1}11) : I(111)$ がおよそ 2 : 1 を示し、針状晶が観察できなかった場合に同図 700°C のように標準値⁽³⁾に近い 1 : 1 を示した。

(2) デバイ・シェラー写真 Cu 圧延板は焼きなまし後写真 2 のような再結晶組織をとり、試料面と {100} 面がほぼ平行になった。写真の矢印は圧延方向である。酸化後針状晶が認められた場合には、Cu₂O の (111) と

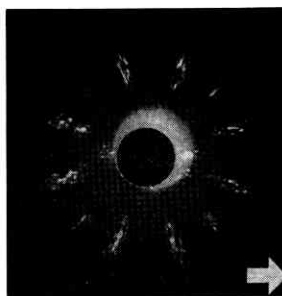


写真 2

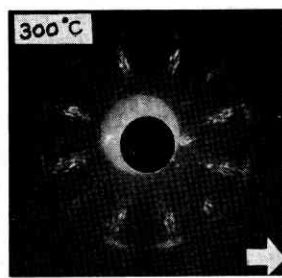


写真 3

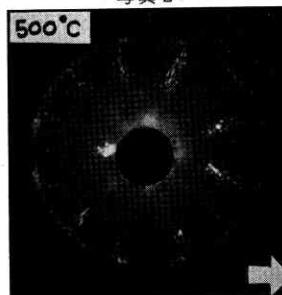


写真 4

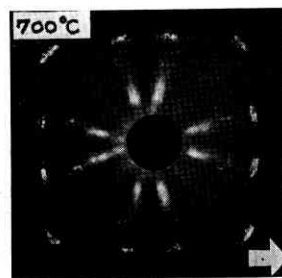


写真 5

(200) 回折線は写真 3 と 4 のように連続した環状を示し結晶粒は微細であった。高温では結晶粒がかなり粗大で写真 5 のように方位配列をとり針状晶は認められなかった。 Cu_2O の (111) と (200) 面は試料面にはほぼ平行に成長し、単結晶の場合のエピタキシー関係⁽⁴⁾と一致した。

(3) 電子顕微鏡および電子線回折 すでに指摘されているように多くの場合、1 本の針状晶は単結晶ではなく一定の方位配列をとった多結晶であることが電子線回折写真 6 および 7 から認められた。矢印は針状軸方向を示す。針状晶は CuO であることが写真 8 に示した回折

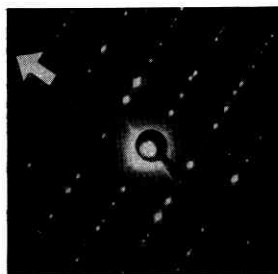


写真 6

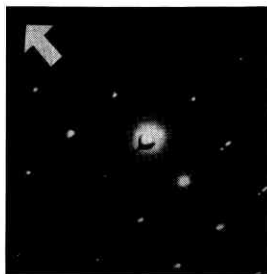


写真 7

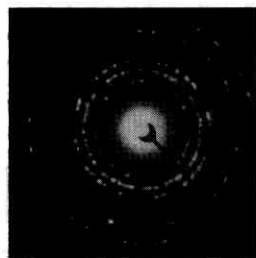


写真 8

環から同定された。層線状パターンの間隔から CuO 結晶の [110] および [100] 方向が針状軸と平行であることが確認できた。ほかに [010] [001] 方向が平行であると推定されるパターンも得られ、これらはいずれも [110] 方向の全等周期 2.90 \AA より短い方向のみである。

4. 考 察

高温 X 線回折によって得られた結果のうち、試料面とはほぼ平行に成長した Cu_2O の (111) と (200) 面が熱膨脹効果から期待される位置より低角度側に出現したことは Cu の (200) と (400) ピークの酸化進行に伴う高角度側移動と関連させて以下のように説明できる。

(20 ページからつづく)

器、電灯、映画、イーストマンの写真フィルム、カロザースの合成繊維（ナイロン）、合成ゴム（ネオプレン）、そのほかベークライト、タイプライター、ミシン、ラジオ、テレビジョン、サイクロトロン、ミサイル、原子核分裂など近代文明に貢献した発明は、まことに数知れないものがある。米国のこんにちの地位は国内の莫大なる天然資源に基づくものと考える前に、われわれはその産業と密接に結びついた科学・技術の偉大なる成果を考えねばならない。

米国におけるこの巨大な産業力は、大学と産業界との共存共栄関係の上に立っている。その具体的組織であるところの米国独特の Research Foundationこそ米国産業発展の原動力となっていることは周知のところである。

形成した酸化層内には試料面と平行方向に圧縮力が発生することはすでに指摘した理由から期待できる。したがって Cu 結晶内には同方向に張力が発生する。試料面と垂直方向には Cu 内ではポアソン比で規定される収縮を、 Cu_2O 内には膨脹を生ずる。針状晶が観察されなくなる高温では再結晶現象を随伴し応力緩和が起こるので熱膨脹効果から期待される位置にピークが出現すると考えられる。

ところで Stokes らの考えるように酸化被膜自体の弾性→塑性遷移による応力緩和のみで針状晶成長停止を説明できないことは William ら⁽⁵⁾が純酸素中で 800°C において針状晶を観察した報告および針状軸方向と結晶のかなり任意な方向とが平行になりうる事実から指摘できる。針状晶発生機構がらせん転位を媒介とする酸化層内圧縮力による Squeeze 型のものであるかは検討を要する。

Stokes らの指摘する針状晶が発生する温度領域における酸化の低い活性化エネルギー $0.8\sim 0.9 \text{ eV}$ の解釈は針状晶発生とは別に考えるのがより無理がないと思われる。たとえば高村ら⁽⁶⁾が示したように粒界拡散効果を考慮すれば、針状晶が発生する温度領域では再結晶が進行しないので微細結晶による粒界拡散が支配的でありみかけの活性化エネルギーの低下と酸化指数 $n=2\sim 3$ が説明できる。

この問題は現在未解決であるが、本実験法を用いてさらに研究を続ける計画である。また本方法の応用として Zr と Ta の酸化過程における内部応力変化を測定している。終わりに電子顕微鏡写真撮影に終始協力下さった松永研究室の小島氏に謝意を表す。(1962 年 5 月 23 日受理)

文 献

- (1) 三島：金属物理 3 ('57) 207
- (2) R. J. Stokes et al.: Trans. AIME, 215 ('59) 420
- (3) ASTM X-Ray Powder Data.
- (4) K. R. Lawless et al.: Acta Metall. 4 ('56) 153
- (5) R. L. William et al.: J. Electrochem. Soc., 109 ('62) 211
- (6) 高村、阿部：日本金属学会 37 年度春期大会講演概要, p. 27

このことは、米国の一流大学はすべて大学院に重点をおきそれに学部教育が従属して、大学はまさに産業の基礎たる学術のうんおうを極めることを最大の使命とし、したがって研究所的性格が極めて濃厚である。それゆえに大学は産業界の要請に応じて解決困難な問題に対しよく指導的立場を保つことができるのである。

ひるがえって戦後のわが国を見ると、大学において産業開発の基盤たるべき大学院の重要性はほとんど認められず、学部学生の収容数のみが、あたかも科学技術振興であるかのような観を呈している。このような現状はまさに米国においては前世紀の状況であって、真にわが国が科学技術の振興を図らんとすれば、大学における大学院教育の拡充強化をまず考えねばならないと思う。

(1962 年 3 月 20 日受理)