

富士製鉄中央研究所 ○市山正

金属は電子密度が高いため、その clean surface において大抵の場合数 Å にわたる電気的=重層が生じているものであるが、この clean surface は contamination をうけているのが普通であり、鉄の場合にはこの contamination として普通 oxide film が形成されている。この oxide film の存在のために、例えば変形に際して dislocation が oxide film に対向して累積し、表面層が優先的に加工硬化することが知られている。又 oxide film の形成によって substrate に dislocation が生ずることも知られている。かくして、格子缺陷に肉聯していると思われる諸現象を説明する場合には、oxide film の形成とそれに肉聯して substrate に生ずる格子缺陷について十分な知識を把握していることが必要である。この報告では、鉄の場合について oxide film の形成にともなう substrate に生ずる格子缺陷に肉して述べよう。

Oxide film による mechanical stress: Oxide film によって substrate にかゝる拘束力には二種類を考慮することが出来る。遠く Pilling と Bedworth (J. Inst. Metals 29(1923)529) によって指摘された如く、一般に oxide の比容積は金属のそれより大きいから、substrate は oxide film によって tension をうけよう。oxide film が例えば FeO であるならば、その熱膨脹係数は 12.2×10^{-6} ($100^\circ \sim 1000^\circ \text{C}$) で Fe の 15×10^{-6} ($0^\circ \sim 700^\circ \text{C}$) より小さいから、oxide film が形成された後に冷却するならば、Fe/FeO 間の熱膨脹係数の違いによって substrate は oxide film によって tension をうけよう。これはつぎの実験結果によって証明される。薄い純鉄例えば $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ 厚の円盤状試料の一方の面を酸化雰囲気にするし、その他方の面を中性雰囲気にするして一定温度での加熱中に起こる形状変化を望遠鏡によって観察すると、試料が酸化の進行とともに彎曲し、この彎曲は酸化をうける side が伸びることによって起こる。この酸化状態を中止して冷却すると、冷却過程において、この彎曲は更に増加する。

Substrate の構造変化: 上述の実験結果から oxide film によって substrate には mechanical stress が作用することが明らかにされた。この mechanical stress によって substrate はクリープ過程と類似した構造変化をうけるであろう。鉄の単結晶板或いは粗大結晶粒板の両面を α -域で酸化焼鈍し、その oxide film を化学的に除去した後、Laue spot をしらべると、spot が大きく拡がり、且つ多量の微小斑痕に分裂している。このような spot の変化はクリープ過程或いは加工後の回復過程で観察されるものと全く類似している。Laue spot のこのような変化は結晶粒が polygonization を起こしていることを示すものである。酸化後のこの試料においては、光学顕微鏡下には sub-structure を容易に認めることが出来る。

Oxide film と substrate との界面近傍における格子缺陷: substrate, 或中その界面近傍における格子缺陷の状態を直接観察することは重要である。これは、試料の oxide film を 0.5N 塩酸溶液によって除去した後、その片面を保護し他方の面を注意深く電解研磨して薄膜とにし、それを電顕直接観察にかけることによって可能であり

る。酸化の初期には、孤立した dislocation が先づ現われ、ついで dislocation の tangle を生ずる。酸化が進むと、dislocation に jog や dipole が形成されて来る、そして小さな dark spot が認められる。dark spot が dislocation ring であるかどうかは明らかではないが、jog 及び dipole の形成は多量の過剰な vacancy を生じていることを示す。

Dislocation と oxide 核の位置：dislocation line の一端が表面に出ている場合には、その表面位置は oxide の優先的核形成位置となるであらうと云うことが Cabrera [J. Chim. Phys. 53(1956)675] によって示唆されているが、oxide 核と dislocation とを同時に観察出来る蒸膜の酸化後の電顕直接観察によれば、oxide 核の大部分は dislocation とは無関係に形成されている。この観察は oxide 核の位置と dislocation の表面位置との間には簡単な関係がないことを示している。

内部酸化と格子缺陷：鉄よりも酸化され易い不純物は substrate 中を拡散して来る酸素と結合して oxide を形成するが、これらの oxide はしばしば dislocation 上に観察される。しかし、これらの oxide はすべて dislocation 上に形成されていると云うわけではない。多分 dislocation は酸素の拡散に対して pipe の役割を果たしているものであらう。