コロイド結晶粒界の構造と粒界拡散の観察

石田 洋一* 岡本 淑子** 蓮 精**

Yoichi Ishida, Shukuko Okamoto and Sei Hachisu: Observation of Grain Boundary Structure and Boundary Diffusion in Colloid Crystals. Grain boundary of polystyrene latex and gold sol crystals were observed by a light microscope. Ordered boundary structures were observed. Brownian motion of the particles in the boundary suggested that the diffusion along the boundary of metals differs largely from that in the lattice. The elementary process of the boundary diffusion was in the form of an "avalanche" involving a chain of particles. Thermally activated boundary phenomena such as diffusion, migration and sliding may be understood as physical quantities produced by the same elementary process.

(Received April 28, 1977)

I. 緒 言

直径数百ナノメートルで大きさにバラツキが少ないラテックス球や金の多面体粒子は水中に懸濁させると面心立方結晶となり光顕下で格子振動と似た熱運動(ブラウン運動)を観察することができる⁽¹⁾。粒界の構造や原子拡散をともなった粒界の諸現象——拡散, 不純物偏析, 移動, すべりなどを原子的尺度で検討するための動的模形として期待される。金属結晶粒界の模形としては泡模形が知られているが^{(2)~(5)}, 2次元であり, 液面を強制的に振動させても拡散現象まで観察することはできなかった⁽³⁾⁽⁴⁾。最近では適当な相互作用ポテンシャルを仮定し, 電子計算機で粒界構造を推定する研究がすすんでいるが, 粒界構造は関与する因子が多いので^{(5)~(8)}, 動的諸現象の計算には長時間を要し限られた計算しかおこなわれていない⁽⁸⁾。理論的に必要な定性的知見を得るためには模形が依然有用である。

ここではまず, 金コロイド結晶の粒界構造を観察し, 泡模形の観察結果⁽⁴⁾⁽⁵⁾と比較した。つぎに粒界拡散の素過程を個々の粒子挙動を追跡観察して解析した。粒界拡散の機構としては, 小傾角粒界における転位芯パイプ拡散モデル⁽⁹⁾, 中程度の傾角粒界に対する凝縮転位芯モデル⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, 大角粒界に動きやすい原子を想定するモデル⁽¹²⁾, 原子的尺度のすき間が拡散のチャンネルとなるとするモデル⁽¹³⁾, Ashby が拡散クリープに関し泡模形観察から論じた稠密原子面粒界の終端部(レッジ)の先端原子だけが活性でその所属をかえ移動するモデル⁽⁵⁾, などいくつかの考えかたが提唱されているが, 前2者は問題を転位芯パイプ拡散に転嫁しているにすぎず, 適用する傾角の範囲が限られているし, パイプ拡散自体が明らかにされていない現在あまり意味がない。一方, 大角粒界の拡散モデルはいずれも推論の域をでていない。それだけにこの機構を模形で観察し見当をつけることは有用である。粒界拡散, とくに比較的低い温度でのそれは最近開発のすすんでいる超 LSI の劣

化などの現象と関係があり工学的に重要な問題となっており, その機構の理解が望まれている。

II. コロイド結晶の作成

粒径のそろったコロイド粒子はラテックスの場合乳化重合法で⁽¹⁾⁽¹⁴⁾, 金コロイドの場合塩化金酸をサリシル酸で還元して作成する⁽¹⁵⁾。Photo. 1(a), (b)はこれら粒子の透過電顕像である。いずれも直径が300~400 nm 程度になる。ラテックスは球形であるが金コロイドは多面体粒子で粒径もあまりそろっていない。板状のものもある程度生じ

Photo.1 Electron micrographs of monodisperse (a) polystyrene latex and (b) gold sol. The latex is spherical but the gold sol is polyhedral.

* 東京大学生産技術研究所(Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo)

** 東京教育大学光学研究所(Institute for Optical Research, Tokyo University of Education, Tokyo)

る。しかし、これを 10^{-3} kmol/m^3 KCl 液中で沈降させ結晶化させると異径のものがしぼり出されて上層部の未結晶部分に濃縮する。そこでこの層をスポイトでとり去ってから再攪拌し粒径をそろえる。この過程を5回くりかえすと粒径のバラツキが標準偏差にして数%程度になる。このようにして単分散状態にできたことが本研究を可能にした秘訣である⁽¹⁵⁾。コロイド系と原子系とのかかわりあいはいくからあり、プランクの定数 k の測定や、ペランの拡散実験など、統計物理の形成過程でコロイドは重要な役割をはたした⁽¹⁾が、いずれも希薄なランダム系に関するもので、結晶系の研究にはこれまであまり使われなかった。この原因はただひとつ粒径のそろったコロイドが得られなかったことにある⁽¹⁾。単分散状態のコロイド粒子は $10 \sim 15\%$ 程度の懸濁液とし透析して電解質濃度を $4 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ 程度にすると粒子間隔 $a = 600 \text{ nm}$ 程度の面心立方結晶となった。

III. 相互作用力とブラウン運動

金コロイド粒子間の引力はファンデアワールス力であり、斥力は電氣的二重層の重なりに由来する反発力で相互作用ポテンシャル V は次式で近似される⁽¹⁾。

$$V = \phi^2 \exp(-Kr) / r - A/r^6 \quad (1)$$

但し、 $r \gg a$ なる近似式である。 ϕ は粒子表面の電位で金粒子の場合 -50 mV 、 K^{-1} は電氣的二重層の厚さである。電解質濃度 10^{-4} kmol/m^3 のとき 32 nm である。 A は Hamaker 定数である。Fig.1 はこのポテンシャル曲線を示したもので、電解質濃度により大きく変化することがわかる。不純物電解質が混入すると粒子が凝集することがあるのでイオン交換樹脂を少量入れて安定化してある。式(1)には第2極小点とよばれる安定点があるが、第2項は小さいからこの極小は非常に浅く、上層に重なったコロイド粒子による沈降圧と電氣的反発力の拮抗が結晶化の主因となっていて⁽¹⁾、格子定数は、おもにこの関係からきまる。この模形の熱振動は、したがって水の温度よりもコロ

Fig.1 Interaction potential V between colloid particles. The second minimum is very shallow and affected strongly by the electrolyte concentration C (in kmol/m^3).

イド層の深さと粒子径につよく影響される。希薄系のそれとちがい、この結晶中の粒子のブラウン運動は水の分子の衝突によるものが主でなく隣接した粒子の運動の影響が強い。したがってこの系の熱振動をアインシュタインモデルで近似するのはよくない。

IV. 光顕観察

試料は直径 15 mm 、高さ 50 mm の Pyrex 管に入れる。深さ 0.1 mm もあれば十分結晶化する。底部は薄い板ガラスでコロイド結晶の $\{111\}$ あるいは $\{200\}$ が板ガラス面に平行になる傾向がつよい。これを倒立形の光学顕微鏡 Nikon MD 型で観察した⁽¹⁵⁾。Fig.2 はこれを示したものである。100 倍の油浸対物レンズと 15 倍の接眼レンズを用いて観察した。光顕の特徴として焦点深度が浅いため、焦点を結晶内部にあわせて観察することが可能である。 $\{111\}$ 面にして3層程度内部を観察することができた。深くなるにしたがって手前にある粒子で散乱反射した光が重なって像のコントラストが低下する。本実験では多くの場合結晶の最下層に焦点をあわせて撮影した。粒子間隔 600 nm 程度に大きくすると熱振動が緩慢になり 16コマ s^{-1} の速度で映画撮影してもその動きを追跡できた。露出時間は 16 mm 映画では $1/41 \text{ s}$ でよかった。

Fig.2 Schematic diagram for the observation of colloid crystal. Inversion type light microscope is used.

V. 観察結果

1. 結晶化過程の観察

容器底のガラス板を少し斜めにするとコロイド粒子の厚みが異なるため結晶化が一方から進行し結晶化界面の状況を観察することができる。Photo.2 はこの一例で、結晶化にともないしぼりだされた異形粒が界面近くに多くみられる。界面は必ずしも稠密面が facet になっているわけではない。コロイド結晶は底面の板ガラスに接しているために集合組織を生じている。結晶の大部分は最稠密面 $\{111\}$ がガラス面に平行であるが、2 番目に稠密な $\{200\}$ が平行なものもみられる (Photo.3)。まれには $\{220\}$ その他高次のものも観察される。これらは $\{111\}$ とくらべて格子の歪みが著しく格子欠陥も沢山含まれている。ガラス面との

Photo.2 Solidifying front of gold sol crystal. Faceting is not well developed. The particle image is not sharp because of the Brownian motion.

Photo.3 A gold sol crystal with {200} perpendicular to the observation direction. Weak images of particles in the next {200} layer may be seen. The density of lattice defects is large.

界面エネルギーが大きいいため長時間放置すると次第に {111} 粒が成長し {200} や {220} の粒は消失した。

2. コロイド粒界の構造

ガラス板に {111} 面が平行な結晶が多いので粒界としては [111] を回転軸とする傾角粒界が最も多く観察される。

Photo.4 はこれを示したもので、(a), (b) ともに泡模形でも頻度たかく観察される粒界である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。配列も非常によく似ている。対称傾角粒界(a)は $\Sigma 49$ 対応方位関係にある。同じ配列単位がくりかえされておき特定のコロイド粒子の振幅が非常に大きい。このときその粒子は像が大きく薄く見える。シャッターがひらいている間に粒子が振動しているからである。振動の異方性もこれから検出できる (**Photo.5**)。矢印で示した位置の粒子の振幅が大きくその中心位置が交互に左右にずれているのは興味深い。非対称

Photo.4 Ordered [111] tilt boundaries in the polystyrene latex crystal, (a) $\Sigma 49$ coincidence boundary and (b) asymmetrical boundary parallel to the first and second densely packed lattice plane.

Photo.5 Thermal vibration of polystyrene particles in a $\Sigma 7$ coincidence boundary. The images indicate that the vibration of particles pointed by arrows are anharmonic and large in amplitude.

傾角粒界 **Photo.4**(b)は (01 $\bar{1}$) と (2 $\bar{1}1$) とがはりついたかたちのもので周期規則性が [111] 軸方向に限定された準規則粒界である。準規則粒界はいずれも稠密方向同志の平行性とその基礎となっていて、このため規則性はなくても同様な配列構造がひんばんにくりかえされている。次の3種類が観察された。

$$[111]_A/[111]_B, [01\bar{1}]_A/[2\bar{1}1]_B \quad (2)$$

$$[100]_A/[100]_B, [001]_A/[011]_B \quad (3)$$

$$[111]_A/[100]_B, [01\bar{1}]_A/[01\bar{1}]_B \quad (4)$$

左側はガラス板面に垂直、右側は平行である。粒界面は一般にガラス板面に垂直に近い。(2)および(3)ではガラス板面近くで格子面の一致が生じているのはむしろ当然であるが、(4)においても **Photo.6** に示されるように (02 $\bar{2}$) 面同志の一致が生じている。この一致は(3)を横からみたか

たちの粒界でも観察された。コロイド結晶粒界はしかしこれら規則粒界ばかりではない。金コロイドでは規則粒界はむしろ観察されにくい。泡模形とちがい粒界拡散が充分おこっているにもかかわらず、規則化傾向は決して著しいとはいえない。ラテックスと金コロイドにみられるこのような差異は、粒界構造の規則化にコロイド粒子のもつ粒径のバラツキがつよく影響していることを示すと考えられる。

Photo.6 A $[110]$ tilt boundary of gold sol with $(001)_A$ and $(1\bar{1}1)_B$ perpendicular to the observation direction. Matching of (220) planes is marked by the broken lines. A boundary dislocation is marked by a circle.

3. 異径粒子の粒界偏析

粒界には異径粒子や2粒子が接触して Fig.1 の第1極小状態にあるものが結晶中よりはたかい濃度で存在している。Photo.7 はこの一例で大形で白く光っているのは平板状の金粒子である。高濃度とはいっても結晶化をくりか

Photo.7 Segregation of odd size particles in the boundary of gold sol. Ordered structure is absent.

えして精製した結晶では単原子層からはほど遠い濃度にすぎない。これら粒子は粒界へ絞り出されたというより、粒界が移動して異径粒子を掃き集める効果が大きい。空孔の濃度は小さいので粒界偏析をひきおこす機構としては粒界移動のほうが主要な偏析機構のようにみえる。

4. 粒界拡散

結晶粒内とくらべて粒界ではコロイド粒子のブラウン運動の振幅が一般に大きく、振動の異方性も著しい。露出時間を長くして写真をとると像の大きさやコントラストの異方性から振幅や振動の異方性を測定できる。 $\{111\}$ 面観察の場合7個の粒子にかこまれた粒子の振幅がとくに大きい。熱振動と拡散、すなわち格子配列の変化との区別は粒界ではあまり明瞭ではなくなっているが後者はそれほどひんばんでない。1枚の写真が配列変化を反映して大きくブレた粒子像をとらえるためにはシャッター速度を秒程度までおとす必要があった(Photo.8)。水は粘性を示すために

Photo.8 Diffused images of the gold particle in the boundary. A configuration change must have occurred during the exposure of the micrograph.

Photo.9 A pair of successive movie micrographs (a) and (b) of gold sol taken $1/16$ s apart, and (c) the superimposed photograph. Configurational changes of the diffused particle image in (c) is analysed by comparing the (a) and (b) micrographs.

粒子の移動は観察できないほど高速ではない、像のブレだけでは変位の方向はわからないので、16 mm 映画の各コマを重ね合せてこの配列変化を追跡した。

Photo.9 はこの一例で 1/16 s 後にとった映画のコマを重ね合せると、この間に生じた変化がわかる。1 コマが露光した 1/41 s の間に運動した粒子もあるがこれは両者比較すると容易にわかる。いずれも粒子の熱振動による像のボケに重畳しているため変位が粒子間隔の 2 割程度以上のときはじめて像のブレとなって検出できている。重ね合せ写真(c)でもわかるように稠密列方向に数個つらなって線状の像となっているものが多かった。写真の下部にみられるように塊状になって変動することは稀であった。この列状のブレは非晶質状態のコロイドでも一般的で(Photo.2)、普遍性のある熱活性挙動である。ただし粒界の場合には線列が粒界にそったものが多い。比較の変位が少ない粒子を中心に周囲の粒子が環状に動く場合もみられた。一種のリング拡散である。{111} 結晶面内では周囲を 6 個の粒子がとりまいている状態が安定なことはいうまでもないが、粒界ではこの状態は不安定で、容易に運動してしまうものと考

Photo.10 Diffusion events in a gold sol boundary. Sixty-seven configuration changes occurred in 1.9 s. Most of them were in the form of chains. In three cases particles in an area moved at once as indicated by the broken lines.

Fig.3 Number of particles associated with each diffusion event of Photo.10.

Photo.11 Drift of individual particles with time. Gold particles *x* and *y* moved in and No.4 out from the focus of the microscope.

えられる。多くの場合、線列の一端で粒子が結晶格子点に収まり、他端で格子点位置からとびだしていた。変位量は結晶粒内のそれとちがいで粒子間隔より小さいことが多い。このような変位を映画のコマ毎に重ねてみせたのが **Photo.10** であるが、配列変化の生ずる場所はかなり均質に分布しており、変化が単に逆もどりすることはあまりなかった。順次配列変化場所が移動して結局粒界移動になっている場所もみられた。3 次元的にみてこの運動が 1 粒子の厚さをもった殻状の移動であるかそれともやはり線状の移動なのかは、ガラス板面に垂直な方向に粒子が移動するとき面状でないところからみて後者のものが多いと思われる。1.9 s 間に 67 回の変位が記録された。変位は線状のものが圧倒的で、体積的な変位は破線でかこまれた三例にすぎなかった。いずれも粒界の範囲、数粒子層に集中して変位が生じている。粒内に変化がないのは空孔がないためで当然でもある。**Fig.3** はこれら配列変化に関与した粒子数を調べたもので平均して 3 個が運動しており粒子 1 個だけ運動する例は少いことがわかる。この図で粒子数がとくに多いものは、Photo.10 に破線で示した塊状の配列変化によるものである。粒子列運動は決して単に行ったり戻ったりする運動ではない。**Photo.11** はこのような拡散プロセスによって粒子相互の位置がどのようにかわってゆくか調べた例であるが、10 個の標識した粒子のうちで、4, 5, 6 番の変位が大きい。X, Y は結晶内部より出てきたもの、一方 4 番の粒子は途中で内側へ入ってしまった。**Fig.4** はこの変位のうち粒界に平行な成分を図示したものである。粒界拡散定数 D_{gb} をこれから計算できる。

$$D_{gb} = \langle \delta^2 \rangle / 2t$$

ただし、 $\langle \delta^2 \rangle$ は時間 t 経過後の変位 δ の自乗の平均値である。Fig.4 より 1.5 s 後の 9 個の粒子の δ 値の自乗平均は $1.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ 、したがって $D_{gb} = 3.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。格子定数と格子振動数のちがいを考慮して銀結晶中の拡散定数に換算すると $1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。これは 420 K における

Fig.4 Drift of individual particles along the boundary of Photo.11 with time. Particle No.4 went out of focus of the microscope.

銀の粒界拡散定数(外挿値)に等しい⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。ただし、ここでコロイドの振動数 ν_0 は粗密波の速度として水のそれを用い、コロイドの格子定数を 600 nm として計算し、 $3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ という値を使っている。

VI. 考 察

1. 粒界拡散の機構

Photo.8~11 の結果はすくなくとも規則性の著しくないコロイド結晶粒界では拡散が稠密方向に並んだ数個の粒子の連動した集団運動を主にしていることを示している。これは初章に述べたようなこれまで提唱された粒界拡散モデルのどれにもあてはまらない。体拡散の機構のひとつとして提唱された密集イオン型拡散⁽¹⁸⁾とよく似ている。ただしコロイド結晶の体拡散自体は密集イオン型ではない。通常の空孔モデルが正しく、コロイド粒子1個が空孔にはいりこむことがその素過程となっている。コロイド結晶粒界で数個の粒子がグループ運動するのは粒界における配列が不安定で個々の粒子は容易に連動してしまうためと考えられる。このような幾何学的事情がグループ運動の原因だとすれば金属の結晶粒界でも同様な挙動が予想される。粒界拡散にアイソトープ効果がないという Graham の結果⁽¹⁹⁾は金属結晶粒界拡散の素過程がグループ運動であると考えられると理解できる。

2. 粒界拡散方程式

複数個(n)の粒子が連動した雪崩現象による粒界拡散は次式で記述できる。

$$D_{gb} = \frac{1}{2} f n a^2 \nu \quad (5)$$

ただし、ここで f は correlation 因子、ジャンプきょり a は観察方向に垂直で粒界に平行な成分だけを考える。一般に粒子間隔 a の 3~5 割程度である。 n は Photo.8 の粒界の場合、平均3個、 f は粒界では小さくて 0.5 より少

しきくいと考えられるから $D_{gb} \approx 0.1 a^2 \nu$ 銀に対応させると頻度因子 $D_0 \approx 0.1 a^2 \nu_0$ は $8.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、実測された銀結晶粒界の自己拡散定数の頻度因子は $10^{-1} \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ の範囲に分布して⁽¹³⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾、これより少し大きめである。ただし、粒界拡散の測定温度は 700K 以上であるのに対し、この観察がおこなわれたコロイド粒界は 420K に相当すると考えられるので、この比較は必ずしも適当でない。粒界は拡散運動に伴い原子の尺度で移動しているから個々の粒子は両側の結晶格子にくみこまれて不活性になっている時間が多いと考えられ、個々の粒子の挙動から実測される拡散定数を考える際には注意を要する。粒界拡散に対する第3元素の効果は粒界の厚みや偏析度 C_{gb}/C_g のような構造的あるいは化学的なものばかりでなく、拡散の際の粒界移動のような動的効果をも含んだ量であることがわかる。

Photo.11 では拡散はガラス板面に垂直な方向にもおこっている。1.5 s 間に消失1回、出現が2回、起った。例数が少ないので統計的解析はできないが、その間にガラス板面に平行な方向に生じた拡散回数が67回であることを考えると、試料表面だということを考慮に入れても、頻度にちがいがあ。ただし、これがそのまま粒界拡散定数に異方性を生じているかということ、ガラス板面に平行な方向への拡散は α 値が垂直方向へのそれより小さく、拡散式(5)にはこれが2次で利いているため単純でない。実際アルミニウムの [110] 傾角粒界にそった亜鉛の拡散では回転軸 [110] 方向への粒界拡散が、これに垂直な方向への拡散より数倍大きいという報告⁽²⁰⁾がある。本観察のような [111] 傾角粒界では最稠密原子列方向 [110] と回転軸とが平行でないから事情は同じでないが、粒界拡散の異方性には式(5)の4個の因子が同程度の力で影響しあって効果を減殺していて複雑なことがうかがわれる。

粒界拡散の異方性は規則粒界では著しいものと考えられる。拡散の素過程自体、体拡散のそれに似てきて、たとえば式(5)の n が規則配列構造に影響されて減少すると考えられる。規則粒界では拡散の素過程をより厳密に定義でき追跡できるので、律速過程を含む拡散の全行程を調べることができる。今後の課題である。

3. その他の粒界諸現象との関係

このようなグループ粒子運動は多くの場合、参加する粒子の少くとも一部が片方の結晶格子点からはなれ他方の結晶格子点におさまる挙動であり、1粒子単位の粒界移動に相当する。またこれらのプロセスを通じて両側の結晶は次第に相互の位置をかえることが可能で、粒界すべり、拡散クリープなどの現象は、これを素過程とすることが充分考えられる。結局、粒界にそった拡散、粒界移動、粒界すべり、粒界内部摩擦などは原子の尺度でみたとき、すべて同一の素過程—線状の集団運動—がもたらす諸量として把握することが可能なようにおもわれる。

VII. 結 論

コロイド結晶の粒界を光顕で観察し次の結果を得た。

(1) 粒界構造、とくに規則粒界の構造は出現頻度も含めて泡模形と非常によく似ている。周期規則性をもつ対称傾角粒界や、稠密面に平行な粒界が生じやすい。

(2) 粒界にある粒子は熱振動の振幅や異方性の点で結晶格子内のそれとは著しく異っていることが多い。光顕像の濃淡分布からこれを測定することができる。

(3) 粒界拡散は稠密粒子列の集団運動が主体である。数個の粒子が連動して粒子間隔の半分程度移動するプロセスがその素過程となっている。粒界移動、すべり、内部摩擦などの諸現象は同じ素過程のもたらす諸量として把握できると考えられる。

文 献

- (1) A.Kose, M.Ozaki, K.Takano, Y.Kobayashi and S.Hachisu : J.Colloid and Interface Science, **44**(1973), 330.
- (2) W.M.Lomer and J.F.Nye : Proc. Roy. Soc., A **212**(1952), 576.
- (3) E.Fukushima and A.Ookawa : J.Phys. Soc. Japan, **12**(1957), 139.
- (4) Y.Ishida : J.Mater.Sci., **7**(1972), 72.
- (5) M.F.Ashby : Surface Sci., **31**(1972), 408.
- (6) G.Hasson, J.Y.Boos, I.Herbeuval, M.Biscondi and C.Goux : Surface Sci., **31**(1972), 115.
- (7) M.J.Weins : Surface Sci., **31**(1972), 138.
- (8) R.M.J.Cotterill, T.Leffers and H.Lilholt : Phil.Mag., **30**(1974), 265.
- (9) D.Turnbull and R.E.Hoffman : Acta Met., **2**(1954), 419.
- (10) R.Smoluchowski : Phys.Rev., **87**(1952), 482.
- (11) J.C.M.Li : J.Appl.Phys., **32**(1961), 525.
- (12) C.W.Haynes and R.Smoluchowski : Acta Met., **3**(1955), 130.
- (13) H.Gleiter and B.Chalmers : Progr. in Materials Science, **16**(1972).
- (14) S.Hachisu, Y.Kobayashi and A.Kose : J. Colloid and Interface Science, **42**(1973), 342.
- (15) S.Okamoto : Thesis, Tokyo University of Education (1976).
- (16) R.E.Hoffman and D.Turnbull : J.Appl. Phys., **22**(1951), 634.
- (17) G.R.Love and P.G.Shewmon : Acta Met., **11**(1963), 899.
- (18) W.M.Lomer : Progr. in Metal Physics, **8**(1959), 255.
- (19) D.Graham : Bull.Am.Phys.Soc., **11**(1966), 331.
- (20) I.Herbeuval and M.Biscondi : C.R.Acad. Sci. Paris, C **237**(1971), 1416.

Ni-20Cr合金の高温酸化におよぼす酸素分圧の影響*

武 井 厚** 新 居 和 嘉**

Atsushi Takei and Kazuyoshi Nii : The Effects of Oxygen Pressure on the Oxidation Behavior of Ni-20Cr Alloy. The Ni-20Cr alloy was oxidized at 1100°C at various oxygen partial pressures, ranging from 10^{-12} to 10^{-1} atm, which were controlled by Ar-O₂ mixtures. A large difference was observed between the oxidation behavior in a high P_{O_2} ($\geq 10^{-3}$ atm) range and that in a low P_{O_2} ($\leq 10^{-5}$ atm) range. Therefore, the detailed experiments were carried out in P_{O_2} of 10^{-1} and 10^{-5} atm, the former being typical in high P_{O_2} and the latter in low P_{O_2} . The weight gain-time curves showed that the growth rate of scale in low P_{O_2} lay between the parabolic and linear law, while that in high P_{O_2} was close to the parabolic law, which indicates that the scale formed in low P_{O_2} is less protective than that in high P_{O_2} . It was found, on the other hand, that the oxide scales formed in low P_{O_2} were more adherent to the alloy than those formed in high P_{O_2} . In high P_{O_2} a large amount of spalling was observed on cooling even in short time oxidation. The oxide scales formed in low P_{O_2} was uniform in thickness and rather porous, while those formed in high P_{O_2} was non-uniform in thickness and dense. In low P_{O_2} there were found a number of small voids at the oxide-alloy interface, but in high P_{O_2} large voids were found, which suggest the occurrence of plastic deformation of oxide and alloy by induced stress in the growing scale. The above difference in oxidation behavior can be ascribed to the difference in growth mechanism of oxide scale due to the high and low P_{O_2} .

(Received April 30, 1977)

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

* 1976年10月日本金属学会仙台大会に発表