

皮膜構造と酸化速度

Scale Structure and Oxidation Rate

— n型酸化物の場合 —

— In the Case of n-type Oxide —

松 永 茂 樹*・本 間 禎 一*

Shigeki MATSUNAGA and Teichi HOMMA

1. 緒 言

純金属を酸化させた時、一般に酸化皮膜が单相の場合酸化層は一層構造であると考えられ、それにより種々の酸化現象の説明がなされてきた。しかしながら、酸化皮膜が单相であっても酸化層が形態の違いによる二層構造をもつ場合があることが報告されている^{1)~10)}。ここで述べる形態の違いとは、結晶粒、色、ち密さの違い等をさす。

そのような構造をもつ金属としては、例えばP型酸化層が形成される場合では、Ni¹⁾²⁾、Cu³⁾、Fe⁴⁾、Co⁵⁾、n型酸化層の場合では、Hf⁶⁾、Al⁷⁾、W⁸⁾、Ce⁹⁾、Ti¹⁰⁾等がある。このように多くの金属がこの種の構造をもつが、その形成機構や酸化速度について、まだ統一した説明がなされていない。この種の構造をもつ時の形成機構を明らかにし酸化速度を定量的に説明することを最終目標として、それに達するための一段階として、ここではn型酸化層の場合について考察する。

n型酸化層が单相で形態の違う二層構造をもつというモデルは、Loriers⁹⁾によって提案された。Loriersは、この時Ceの酸化についてその酸化層が再結晶によって二層構造となるとした。Webs¹¹⁾やHaycock¹²⁾がこのモデルを基にして、放物線則から直線則に移る速度則(paralinear則)を導きだし、Hf⁶⁾、Al⁷⁾、W⁸⁾についてそれらの酸化速度を説明した。paralinear則以外の酸化速度としてはTiの場合のようなS字型の酸化曲線をもつ酸化速度がある¹⁰⁾。これはまだ定量的な説明がなされていない。

今回は、酸化皮膜が单相で形態の違う二層構造をとるというモデルを考えることによって、n型酸化層が形成される場合の一般的な酸化速度式を導き、その式を使ってparalinear則やTiの酸化速度を説明することを目的としている。また、Nb、Taについてこのモデルが適用できるかどうか検討する。

2. 理 論

Fig. 1に酸化皮膜が单相で形態の違う二層構造をとる時のモデルを示す。Fig. 1に描かれているのは、外層が多孔性、内層がち密な場合である。これは例としてあげたのだが、その他に外層がち密、内層が多孔性の場合とか、外層と内層の物理・化学的な性質の違いによる色の異なる二層とかがある¹⁾。Fig. 1の中で各層の酸素の濃

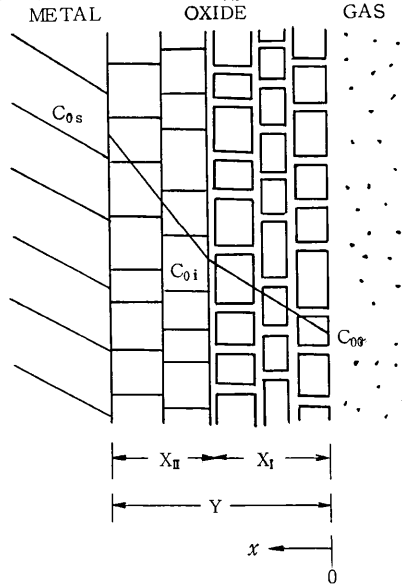


Fig. 1: Schematically represented model of the two-layered structure of n-type oxide

度勾配が違おうとしてあるのは、内層、外層の拡散係数が形態的な違いとか、物理・化学的な違いとかにより異なっているためであり、それにより各層の流れの量が違ってくるためである。このモデルを基にして、酸化速度式を導く。まず、使用する文字の説明をする。

Iは外層、IIは内層を示す。

C_{0s} , C_{0i} , C_{0s} : 金属-II層, II層-I層およびI層-ガス界面の酸素イオン濃度

ΔC_0 : 皮膜中の酸素イオン濃度差

C_{10} , C_{II0} : I, II層内の酸素イオン濃度

Ω_0 : 酸素イオン1個当たりの酸化物の体積

* 東京大学生産技術研究所 第1部

研究速報

- X_I, X_{II}, Y : I 層, II 層および全体の厚さ
- t : 時間
- b : I 層の成長速度
- D_{eff}^I, D_{eff}^{II} : 酸素イオンの I, II 層の実効拡散係数, 実効拡散係数は(7)式で定義.
- J_{I0}, J_{II0} : 酸素イオンの I, II 層内の単位時間, 単位面積当たりの流れの総量

これから酸化速度式を導く.

各層の濃度を直線で近似すると,

$$\frac{C_{I0} - C_{0s}}{C_{0i} - C_{0s}} = \frac{x}{X_I} \quad (0 \leq x \leq X_I) \quad \dots\dots(1)$$

$$\frac{C_{II0} - C_{0i}}{C_{00} - C_{0i}} = \frac{x - X_I}{X_{II}} \quad (X_I \leq x \leq Y) \quad \dots\dots(2)$$

酸化速度は, 以下の式で示される.

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} &= \Omega_0 \cdot J_{II0} \quad (x=y) \\ &= -\Omega_0 \cdot D_{eff}^{II} \cdot \left(\frac{\partial C_{II0}}{\partial x}\right)_{x=y} \quad \dots\dots(3) \end{aligned}$$

I 層の成長速度は,

$$\frac{dX_I}{dt} = b \quad \dots\dots(4)$$

とする.

I - II 層界面の質量平衡は,

$$J_{II0}(x=X_I) = J_{IM}(x=X_I) \quad \dots\dots(5)$$

である.

(1), (2), (3), (4)および(5)式から, 酸化速度は,

$$\frac{dY}{dt} = \frac{\Omega_0 \cdot \Delta C_0}{\frac{X_I}{D_{eff}^I} + \frac{X_{II}}{D_{eff}^I}} \quad \dots\dots(6)$$

となる.

この式の中で使われている実効拡散係数は, 次のように定義される^{2),8),14)}.

$$D_{eff}^i = (1 - f_i) \cdot D_L + f_i \cdot D_B \quad \dots\dots(7)$$

ここで, D_L, D_B は体拡散, 粒界拡散係数である. f_i は, 以下のように定義する.

$$f_i = \frac{2 \cdot d_i}{E_i^i} \quad \dots\dots(8)$$

ここに i は各層に対応して I, II を示す. f_i は皮膜内の粒界拡散の寄与する量を示しており, d_i は i 層の平均粒界幅, E_i^i は i 層の t 時間後の平均の結晶粒径で, その時間変化は一般的に次のようになる.

$$(E_i^i)^n - (E_0^i)^n = G \cdot (t - t_1) \quad \dots\dots(9)$$

E_0^i は i 層の初期の結晶粒径, n は正数で, $n = 1$ の時再結晶, n が 2 以上の時結晶粒成長と定義する. G は定数で, t_1 は再結晶・結晶粒成長が始まる時間である.

(6)式から次のことが導かれる.

(a) $D_{eff}^I > D_{eff}^{II}$ の場合. これは, 例えば Fig. 1 に示しているような場合である. つまり, 外層が多孔性, 内層がち密な場合である. この時, (6)式は次のようになる.

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K_p}{2 \cdot \{Y - b \cdot (1 - Q) \cdot (t - t_1)\}} \quad \dots\dots(10)$$

ここで, $K_p = 2 \cdot \Omega_0 \cdot \Delta C_0 \cdot D_{eff}^I$, $Q = D_{eff}^{II}/D_{eff}^I$ である.

ただし, 再結晶・結晶粒成長が始まる前は, 以下のようである.

$$\frac{dY}{dt} = \frac{K_p}{2 \cdot Y} \quad \dots\dots(11)$$

$t_1 = 0$ の時, Fig. 2 に示すように parilinear 則が得られる.

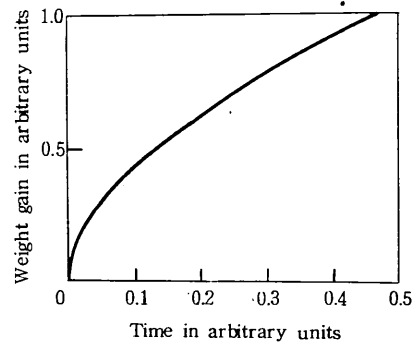


Fig. 2: theoretical curve of the parilinear law

この酸化速度は, $b = 1, Q = 100$ の時得られた.

また, $t \neq 0$ の時 Fig. 3 に示すような酸化曲線が得られる.

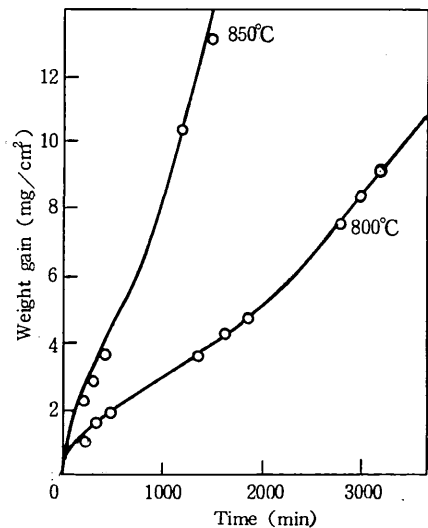


Fig. 3: The oxidation curves of Ti at 800°C and 850°C

(plot : experimental values by Kofstad⁽¹⁰⁾)
(full line : theoretical)

(b) $D_{eff}^I < D_{eff}^{II}$ の場合. これは例えば外層がち密, 内層が多孔性の場合である. この時(6)式は, Fig. 4 に示

すような曲線となる。

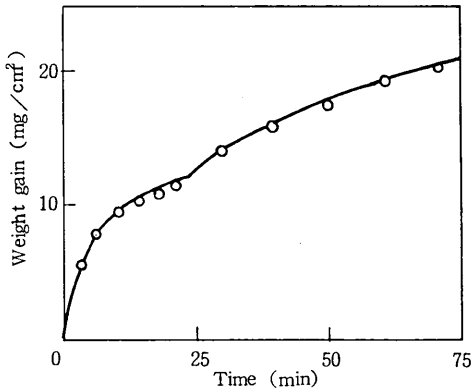


Fig. 4: The oxidation curves of Ti at 1200°C
(plot: experimental values by Kofstad¹⁰⁾
(full line: theoretical)

3. 解析

(6)式を使って n 型酸化層が形成する時の実際の酸化速度の解析を行う。II (a)の場合で、 $t_1 = 0$ の時、Haycockが、Al, Hfの酸化速度を説明した¹²⁾。ここでは、 $t_1 = 0$ の時にTiの酸化速度を解析する。Kofstadらの実験結果¹⁰⁾を(10), (11)式を使って説明した。実験条件は、1atmO₂で温度が800℃と850℃の場合である。Fig. 3に実験結果をプロットで、理論曲線を実線で示した。計算に使った各定数の値をTable 1に示す。

Table 1 Comparison between theoretical values and experimental values for the oxidation of Ti at 800°C and 850°C

		K_p (mg/cm ²)	Q	b (mg/min)	t_1 (min)	t_2 (min) [*]
800°C	theoretical value	5.0×10^{-4}	10	1.7×10^{-2}	400	2,200
	experimental value	6.0×10^{-7}	—	—	400	2,200
850°C	theoretical value	4.0×10^{-3}	5	1.0×10^{-2}	120	750
	experimental value	1.9×10^{-6}	—	—	120	800

note) * The time when the two-layered structure vanishes

次にII (b)の場合である。KofstadらのTiの1200°Cの酸化速度¹⁰⁾を(6)式を使って説明した。Fig. 4に実験結果をプロットで、理論曲線を実線で示した。計算に使用した各定数の値をTable 2に示す。ただし、いずれの場合

Table 2 Comparison between theoretical values and experimental values for the oxidation of Ti at 1,200°C

	K_p (mg/cm ²)	D_B/D_L	E_0 (A)	n	$d_1(A)$	$d_2(A)$	G (cm ² /sec)
theoretical value	1.0×10^{-1}	1.2×10^4	5,000	1	5	30	1.1×10^{-6}
experimental value	1.0×10^{-3}	8.0×10^3 *	—	1	~10	—	—

note) * The value of D_B/D_L is calculated, assuming that the activation energy of D_B is half value of that of D_L .

** The experimental value of d is from ref. (19)

も、Ti中の酸素の溶解を考慮し、その溶解量を以下の式で計算した¹⁵⁾。

$$m = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D \cdot t} \cdot (C_s - C_0)$$

- m : 単位面積当たりの酸素量
- D : 金属中の酸素の拡散係数
- t : 時間
- C_s : 界面の酸素濃度
- C_0 : 金属中の初期の濃度

D の値は、 α -Tiに対して $D = 1.8 \times 10^{-3} \exp(-35900/R \cdot T)$ ¹⁶⁾、 β -Tiに対して、 $D = 1.803 \exp(-31200/R \cdot T)$ ¹⁷⁾を使った。また、 C_s の値は、 α -Tiに対して14.5 (wt%)¹⁸⁾、 β -Tiに対して3.0 (wt%)¹⁸⁾の値を使った。 C_0 は C_s に比べて非常に小さいとした。

1200°Cの場合、再結晶中は酸素の溶解は起こらないと仮定してある。

4. 考察

まずTiの酸化機構について考察する。Kofstadらの実験結果は、1 atm O₂中で行なわれている¹⁰⁾。従って、酸化皮膜はTiO₂である。TiO₂の拡散機構は、Tiの拡散と酸素の拡散の両方が考えられる。ここでは酸素の拡散のみで考察したが、これは次のような理由からである。一つはKofstadらの実験結果¹⁰⁾より、マーカーが酸化層-ガス面にあること、また、もう一つは高圧下ではTiO₂中の拡散はTiより酸素の方が起こりやすいこと²⁰⁾からである。

次にTiの酸化で800℃、850℃の酸化速度を酸化皮膜が単相で形態の違う二層構造をもつという前提で説明したことについてこれが妥当であるかどうかを考察する。

Fig. 3に示されている放物線則から直線則へと酸化速度が移行する原因としては、従来成長応力による保護酸化皮膜の保護性の消滅と金属内部への酸素の溶解により生ずる応力による酸化皮膜のはくりの両方の説がある。今回、解析に適用したモデルは、前者の説に近い。その理由は、酸化層内の成長応力が解放されやすい表面に新しい層が形成されやすいということ²¹⁾から二層モデルを考えたからである。この新しい層は古い層と形態において違ふと考えられる^{1), 2)}。この事は、Tiの場合には皮膜の色が放物線則から直線則へと移行する時に黄から白に変わったという事実に対応している¹⁰⁾。後者の説に対しては、この色の変化を説明することができない。このことからTiの酸化の場合にこのモデルを適用することができる。また1200°Cの場合には、再結晶が起こっている事実¹⁰⁾と二層構造をもつという事実¹⁰⁾からこのモデルが適用できる。

ここで、計算に使用した値について実験値との比較を

研究速報

してみる。Table. 1, Table. 2に実験値を示す。これらの表から、 K_p 以外の定数はほぼ妥当な値が得られている。ここでは K_p の値について考察する。 K_p の値が理論値と実験値とで著しく違うのは次の二つの理由が考えられる。一つは、 K_p の実験値についてである。 K_p の値を求めるのに、 $Kp = 2 \cdot \rho \cdot \Delta C \cdot D_L \approx 2 \cdot D_L$ の近似をした。 D_L は TiO_2 の酸素の体拡散係数である。この近似が有効であったかが問題である。また、 D_L の拡散係数の測定に使用した試料が Al の不純物を含んでいる²²⁾。これは、 D_L の測定結果に影響を及ぼしていると考えられる^{23), 24)}。恐らく K_p の実験値は低く見つめられている可能性がある。もう一つは、酸素の溶解量の計算についてである。酸素の溶解は金属側への酸素の体拡散のみを考えた。この場合、体拡散だけでなく粒界拡散の寄与を考えるべきである。そうすれば、酸素の溶解量は体拡散のみの場合より増え、従って K_p の理論値は今の値より低くすることができる。この両方の理由で述べたことが正確に求めることができれば理論値と計算値の違いはなくなるであろう。

最後に、 $Nb^{23)}$ 、 $Ta^{24)}$ についてこのモデルが適用できるかどうか検討する。この場合は、再結晶が起こっているとは考えられない。例えば、 Ta については次のようなモデルが考えられる。

$Ta + O_{ads} \rightarrow Ta-O.S. \rightarrow TaO_2 \rightarrow Ta_2O_5$ (500-800°C) という反応図式が考えられる。 Ta_2O_5 層は多孔性の酸化層で、これが形成することにより酸化速度は放物線則から直線則へと移行する。これから Ta に適用する時は内層に TaO_2 、外層に Ta_2O_5 ができているというモデルが考えられる。つまり、二層構造は外層が多孔性、内層が緻密な層からできているとするのである。この報告は単相についてとことわっているが、以上のように、 Ta のような多相の場合にも単相と同様な扱いができるのである。そしてこのモデルは、 Ta_2O_5 層が TaO_2 層をくって直線則で成長するとする。これは、 Ta_2O_5 層が多孔性であるため拡散律速より界面反応律速で Ta_2O_5 層が成長すると考えられるからである。従って Ti の場合と同様、 Ta の場合についてもこのモデルが適用できることを指摘しておく。また、 Nb についても同様であると考えられる。

5. 結 言

純金属を酸化した時、酸化皮膜が単相で形態の違う二

層構造をとる。この二層構造を考慮することによって n 型酸化層が形成する時の酸化速度式を導いた。この式から parabolic 則や S 字型の酸化曲線を導くことができた。またこの式を使って、 Ti の酸化曲線を説明することができた。

(1976年5月31日受理)

参 考 文 献

- 1) 上野：真空17 (1974) 315
- 2) R. Herchl, N. N. khoi, T. Homma and W. W. Smeltzer: *Oxid. Met.*, 4 (1972) 35
- 3) 本間：東京大学生産技術研究報告, 15 (1965) No. 3
- 4) H. J. Engel and F. Weber: *Acta Met.*, 7 (1959) 695
- 5) C. E. Birchenall: *J. Electrochem. Soc.* 103 (1956) 619
- 6) E. A. Gulbransen and W. S. Wysong: *J. Physik. chem.*, 51 (1947) 1037
- 7) W. W. Smeltzer and M. T. Simnad: *Acta Met.*, 5 (1957) 328
- 8) W. B. Jepson and D. W. Aylmore: *J. Electrochem. Soc.*, 108 (1961) 942
- 9) J. Loriers: *C. R. Acad. Sci., Paris*, 231 (1950) 522
- 10) P. Kofstad, P. B. Anderson and O. J. Krudaa: *J. Less-Common Metals*, 3 (1961) 89
- 11) W. W. Web, J. T. Norton and C. Wagner: *J. Electrochem. Soc.*, 103 (1956) 107
- 12) E. W. Haycock: *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 771
- 13) W. W. Smeltzer, R. R. Haering and J. S. Kirkaldy: *Acta Met.*, 9 (1961) 880
- 14) J. M. Perrow, W. W. Smeltzer and J. D. Embury: *Acta Met.*, 16 (1968) 1209
- 15) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion* Oxford University Press, New York, (1956)
- 16) A. V. Revyakin: *Izv. Akad. Nauk SSSR Ota. Tekhn. Nauk Met. i Toplivo* (1961)
- 17) F. Claisse and H. P. Koenig: *Acta Met.*, 4 (1956) 650
- 18) M. Hansen and K. Anderko: *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill, New York, (1958)
- 19) W. D. Kingrey: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57 (1974) 1, 74
- 20) J. Yahia: *Phys. Rev.*, 130 (1963) 1711
- 21) A. Dravnic and H. J. McDonald: *J. Electrochem. Soc.*, 94 (1948) 139
- 22) R. Haul and G. Dümmbgen: *Phys. Chem. Solids*, 26 (1966) 1
- 23) P. Kofstad: *High-Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons, INC. New York - London - Sydney, (1966)
- 24) Jhon Askill: *Tracer Diffusion Data for Metals, Alloys, and Simple Oxides*, IFI/plenum, New York - Washington - London, (1970)