

金属上の二相酸化層の成長

The Growth of Two-Phase Oxide Layers on Pure Metals

松永茂樹*・本間禎一*

Shigeki MATSUNAGA and Teiichi HOMMA

I 緒言

純金属を酸化させた時、皮膜が相の違う多層構造をとるという現象がいろいろ見つけられている。代表的な例としては、銅の酸化の場合の二層構造 (Cu - Cu₂O - CuO)、鉄の酸化の場合の三層構造 (Fe - FeO - Fe₃O₄ - Fe₂O₃) がある。このような多層構造が形成する機構や各層の成長速度についての理論が、多くの研究者によってだされている。^{1)~5)}この中で、Valensi^{1),2)}は各層の相対厚さ比が温度一定の場合、時間に依存しないということを示した。実際に、鉄やマンガンについては、この理論があてはまる。しかし、Tylecote⁶⁾やPaidassi⁷⁾は、銅の酸化の場合Cu₂OとCuOの相対厚さ比は時間に依存することを示した。また、他の理論^{3)~5)}も、Valensiと同様の結論を導きだしており、それらによってこの事実を説明することができない。従って、本研究の目的は、酸化層が多層構造をとった時、各層の相対厚さ比の時間変化を短回路拡散モデルを使って理論的に記述することを試みるとともに、Tylecoteの実験結果⁶⁾にこの理論を適用し、それらを説明することにある。

II 理論

II、1 短回路拡散モデル

まず Valensiの理論と実験結果^{6),7)}との不一致の理由を述べる。Fig. 1にCuOの厚さの時間変化をplotで示す。これらはSartellらの実験結果である。⁸⁾これらから、CuO層の成長は放物線則に従っていないことがわかる。つまり、Valensiの理論は各層の成長速度が放物線則に従っていると仮定しており、これから相対厚さ比の時間変化がないことが導かれるわけであるが、ここに理論と実験結果との不一致の理由が存在する。

従って、相対厚さ比の時間変化を説明するためには、CuO層の厚さの時間変化を理論的に記述しなければならない。このためにFig. 2に示してある事実に着目した。これもSartellら⁸⁾の実験結果である。Fig. 2から700℃前後を境にして K_{total} (全体の放物線速度定数)と K_{Cu_2O} (Cu₂O層の放物線速度定数)の活性化エネルギーが、約半分になっていることがわかる。

このことから種々のモデルが考えられるが、ここでは

短回路拡散が酸化速度に寄与しているというモデルをとることにした。このモデルを考えると、Fig. 1に示した放物線則からずれる酸化速度を後に示すように説明することが可能であるからである。

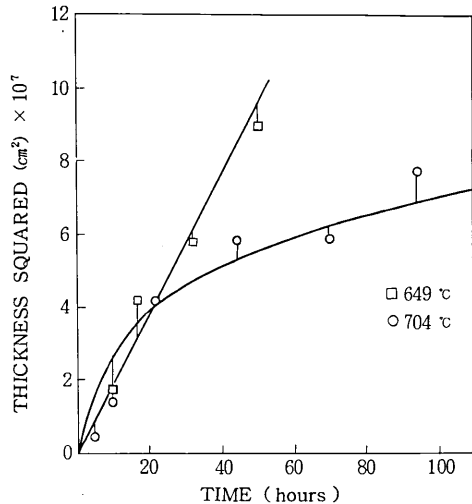


Fig. 1 Parabolic plots of the growth of the CuO layer at various temperatures (plot: experimental by Sartell et al⁸⁾) (full line: theoretical)

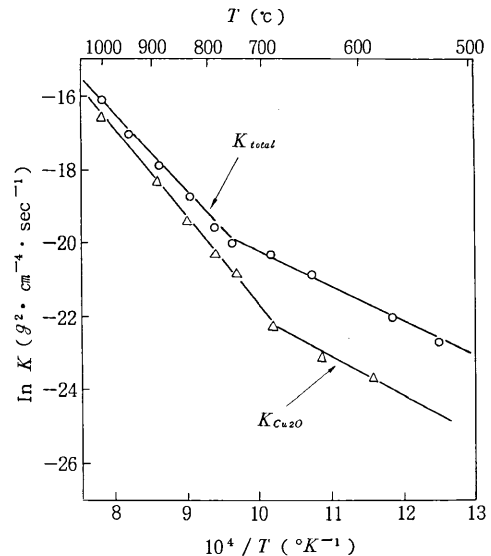


Fig. 2 The temperature dependence of the oxidation of Copper (by Sartell et al⁸⁾)

* 東京大学生産技術研究所 第1部

研究速報
 II、2 各層の成長速度式

II、1で述べた如く、短回路拡散モデルを考えること
 によって各層の成長速度を記述する。Fig. 3 に二層モデル
 を示す。この場合、拡散が律速であるとする。また各界
 面で平衡が成り立っているものとする。MeOa, MeOb
 はそれぞれ低次、高次の酸化物 $MeMe$, $MeMe^*$ は, MeOa,
 MeOb中の陽イオン, e は電子, V_{Me}^{ze} , V_{Me}^{le} は, MeOa,
 MeOb中の z と l に荷電している陽イオン空孔を示す。
 z と l は原子価。

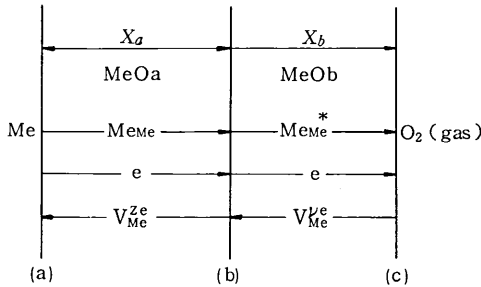
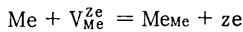


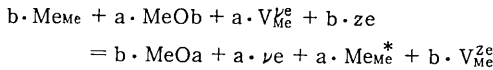
Fig. 3 A model for the growth of a two-phase layered scale on a pure metal.

次に、各界面(a),(b),(c)の反応を以下に示す。

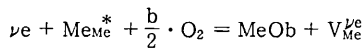
界面(a)



界面(b)



界面(c)



各界面の反応を基にして各層の成長速度式を以下に示す。

$$\frac{dX_b}{dt} = \frac{K_b}{2 \cdot X_b} - \frac{V_b}{V_a} \cdot \frac{dX_a}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{dX_a}{dt} = \frac{K_a}{2 \cdot X_a} \dots\dots\dots (2)$$

ここで X_a, X_b は各層の厚さ, t は時間, V_a, V_b は低次, 高次の酸化物の平均のモル体積である。 K_a, K_b は, 次のように表わされる。

$$K_i = 2 \cdot (P_i + 1) \cdot \Omega_i \cdot \Delta C_i \cdot D_{eff}^i \quad (i = a, b) \dots\dots (3)$$

ここで, P_i は i 層の陽イオン空孔がもつ原子価, Ω_i は i 層の金属イオン1個当りの体積, ΔC_i は i 層の濃度差, D_{eff}^i は i 層の実効拡散係数である。 D_{eff}^i は次のように定義する。⁹⁾

$$D_{eff}^i = D_i^l \cdot (1 - f_i) + D_b^l \cdot f_i \dots\dots\dots (4)$$

ここで, D_i^l, D_b^l は i 層の体拡散係数, f_i は i 層の粒子拡散の寄与する割合を示し, 結晶粒を正方形で近似し

た時以下のようにになる。

$$f_i = \frac{2 \cdot d_i}{E_i^l} \dots\dots\dots (5)$$

ここで, d_i は i 層の平均の粒界幅, E_i^l 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に次のように表わされる。

$$(E_i^l)^n - (E_0^l)^n = G_i \cdot (t - t_0^i) \dots\dots\dots (6)$$

ここで, n は整数, G_i は i 層の結晶粒成長定数, t_0^i は i 層の結晶粒成長が始まる時間, E_0^l は i 層の初期の平均の結晶粒径である。

(3),(4),(5)と(6)式から, K_i は次のようになる。

$$K_i = 2 \cdot (P_i + 1) \cdot \Omega_i \cdot \Delta C_i \cdot \left[D_i^l + \frac{2 \cdot d_i \cdot (D_b^l - D_i^l)}{\{(E_0^l)^n + G_i \cdot (t - t_0^i)\}} \right] \dots\dots\dots (7)$$

ここで, $D_i^l (1 - f_i) \ll D_b^l \cdot f_i$ の時, (7)式は

$$K_i \approx \frac{4 \cdot (P_i + 1) \cdot \Omega_i \cdot \Delta C_i \cdot d_i \cdot (D_b^l - D_i^l)}{E_0^l \cdot \{1 + \frac{G_i}{(E_0^l)^n} \cdot (t - t_0^i)\}} \dots\dots (8)$$

となる。

(7), (8)式から皮膜が結晶粒成長を起こさない時は, K_i は定数となり, この時各層の成長は放物線則に従う。しかし, 皮膜が結晶粒成長を起こすと K_i は時間の関数となり, この時各層の成長は放物線則からずれ, 各皮膜の相対厚さ比も時間に依存してくる。

各層の相対厚さ比 τ と全体の放物線速度定数 K_{total} は, 簡単な計算から次のようになる。

$$\tau = \frac{-K_a \cdot V_b + \sqrt{K_a^2 \cdot V_b^2 + 4 \cdot K_a \cdot K_b \cdot V_a^2}}{2 \cdot K_a \cdot V_a} \dots\dots\dots (9)$$

$$K_{total} = \left\{ \frac{K_a \cdot (B_a - B_b)}{A_a} + \frac{K_b \cdot B_b}{A_b} \right\} \cdot (A_a \cdot B_a + A_b \cdot B_b) \dots\dots\dots (10)$$

ここで, i は a, b を表わすとすると, A_i は i 層の厚さの全体の厚さに対する比, B_i は金属から i 層の酸化物になった時の密度変換因子である。

(9), (10)式は結晶粒成長が起こる前に成り立っている。

以上の如く、短回路拡散の酸化速度への寄与と皮膜の結晶粒成長を考えることによって、皮膜の相対厚さ比の時間変化を記述する。

III 解析

II、2で導いた式を使って、Tylecoteの実験結果⁶⁾を説明することを試みる。Fig. 4, Fig. 5にTylecoteの

結果を plot と一点鎖線で示す。Fig. 4 は、温度と規格化された厚さ比 (CuO%) との関係を示している。

これらの実験結果を説明する前に、Ⅱ、2 で導かれた式の中にはいくつかの parameter を決めなければならない。そのうち、結晶粒成長が起こる前の K_a , K_b の値は、Fig. 2 と (9), (10) 式から決めることができ、

$$K_a = 3.6 \times 10^{-5} \times \exp(-23/R \cdot T) \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (< 700^\circ\text{C})$$

$$K_a = 1.8 \times \exp(-40/R \cdot T) \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad \dots\dots(1) \quad (> 700^\circ\text{C})$$

$$K_b = 2.8 \times 10^{-5} \times \exp(-20/R \cdot T) \quad (\text{cm}^2/\text{sec}) \quad (< 900^\circ\text{C})$$

となる。

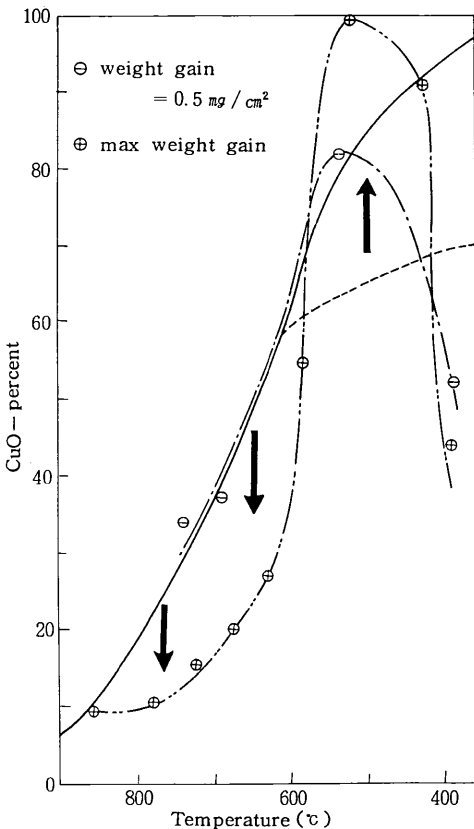


Fig. 4 Variation of film composition with oxidation temperature (plot: experimental by Tylecote⁶⁾ full line and dotted line: theoretical)

また、 n の値は次のようにして決めた。CuO の n の値については、 $n = 3$ として (1), (2) 式を使うと、Fig. 1 の実線に示してあるようになり、CuO 層の厚さの時間変化を説明することができる。ただし、Fig. 1 において、649°C の場合は放物線則に従っているとした。また CuO

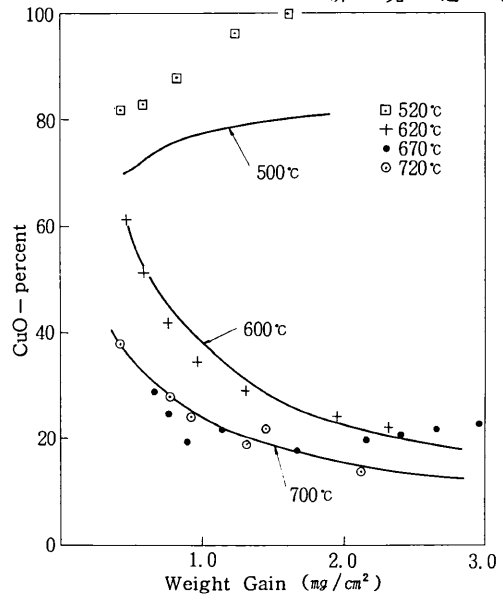


Fig. 5 Variation of composition with oxidation weight-gain at various temperatures (plot: experimental by Tylecote⁶⁾ (full line: theoretical)

については、L. Zikovskiy ら¹⁰⁾ の実験があり、 $n = 3$ という値が得られている。その他の parameter のうち $G / (E_0^i)^n$ の値がわからないので、これを適当に動かすことによって Fig. 4, Fig. 5 を説明することにした。Fig. 4 において、実線が (1) の K_a , K_b の値を使って γ の式から得られた値で、体拡散の寄与のみを考えている。点線が体拡散と粒界拡散の両方の寄与を考えた場合である。これらの値を基にして、各層の相対厚さ比の時間変化を説明した。その結果を Fig. 5 に実線で示す。この時 500°C では Cu_2O , 600°C, 700°C では CuO の結晶粒成長を考えた。 $G / (E_0^i)^n$ の値は、500°C では 5×10^{-3} (1/hr), 600°C では 0.1 (1/hr), 700°C では 0.2 (1/hr) である。

IV 考 察

銅の高温酸化機構についていろいろなモデルがだされている。たとえば、活性化エネルギーの値が高温側で 40 Kcal/mole、低温側では 20 Kcal/mole であることに注目して、Valensi^{1), 2)} は、高温側で Cu_2O 層が低温側で CuO 層が成長の律速となっているとした。また Sartell ら⁸⁾ は活性化エネルギーの差を Cu_2O 層の Cu^+ イオンの拡散機構の変化によるとして説明した。その際 CuO の針状晶成長に特別な役目をおわしている。Valensi のモデルは、低温側における CuO 層の Cu^+ イオンの活性化エネルギーが 20 Kcal/mole としてはかなり低いので否定される。また、Sartell らのモデルも、本間の実験結果¹¹⁾ から

研究速報 否定されている。このようにまだ銅の酸化機構について統一的な解釈はまだなされていない。

この報告においては前記の活性化エネルギーの差を短回路拡散によって説明した。つまり、低温側においては Cu_2O 層の Cu^+ イオンと CuO 層の Cu^{++} イオンの体拡散と短回路拡散の両方を考え、高温側においては Cu_2O 層の Cu^+ イオンは体拡散のみを、 CuO 層の Cu^{++} イオンは体拡散と短回路拡散の両方を考えたのである。このようなモデルは、一つは活性化エネルギーの値から、もう一つは形態的な観察から期待できる。この形態的な観察は、 Cu_2O 層は低温側においては結晶粒が細かく、高温側においては結晶粒が大きいということと、 CuO 層は 900°C 以下のどの温度においても結晶粒が細かいということである。¹¹ またこのモデルにおいて Cu_2O 層、 CuO 層の結晶粒成長を考えたが、この事が起こりうるということはいくつかの実験から期待できる。^{11,12}

次に Tylecote の実験結果を説明するために使った $G / (E_0^i)^n$ の値について考察する。 500°C の $G / (E_0^i)^n$ は、 Cu_2O の値で 5×10^{-3} (1/hr) である。Zikovsky の実験結果¹⁰ から、 G の 500°C の値を計算すると 3×10^{-12} (cm^3/sec) となる。この二つの値から、 E_0^i は 10^{-3} (cm) 程度の値となる。 E_0^i の 500°C の値は、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ (cm) と報告されている。また 600°C 、 700°C の CuO の値は報告されていない。従って、直接計算値と実験値とを比較することができない。しかし、次のような方法で間接的に比較することができる。 $n=3$ の時、 CuO 層の成長はほぼ 3 乗則に従う。このことは Cu_2O の酸化の場合に CuO 層が 3 乗則に従うという事実によくあっている。¹² この時理論計算の立方則速度定数 ($g^3 \cdot \text{cm}^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$) は、 600°C 、 700°C でそれぞれほぼ 10^{-12} 、 10^{-13} ($g^3 \cdot \text{cm}^{-6} \cdot \text{sec}^{-1}$) 程度となり、実験値¹² はそれぞれ 10^{-13} 、 10^{-14} 程度となっている。

以上、種々の条件の違いを考慮すれば計算に使われた $G / (E_0^i)^n$ の値は、他の実験から得られた値とほぼ一致しているといえるであろう。

次に、Fig. 4 からわかるように、 500°C 以下で Tylecote の実験結果と計算結果が一致していないことについて若干考察しておく。Tylecote の実験結果では、 500°C 以下で CuO の割合が減っていく傾向にあるのに対して理論では CuO の割合が増えていく傾向にある。これは 500°C 以下でこの理論の前提である各層の成長が放物線則に従うということが成り立たないためであるということが考えられる。実際に 500°C 以下で対数則に従うという報

告もある。¹³

それ故、 500°C 以下では各層が別々の速度則に従うと考えて成長速度式を記述しなければなるまい。

ここまで、 Cu の酸化について述べてきたが、他の金属として Co の酸化の場合¹⁴ にこの理論の適用について考察してみる。 Co の場合 CoO と Co_3O_4 の二層酸化層ができる。この時 CoO 層は放物線則に従うが、 Co_3O_4 層は酸化後 20 hr 位まではほぼ 3 乗則に従う。それ故、形式的にはこの理論が適用できる。しかし、 Co の酸化の場合、短回路拡散がきくということ、皮膜が結晶粒成長を起こしているということが確かめられていないので、ここでは Co の場合には、この理論が適用できる可能性があるということを指摘しておくにとどめる。

V 結 論

Cu の酸化において、 Cu_2O 層と CuO 層の相対厚さ比の時間変化を短回路拡散モデルを使って説明することができた。また、このモデルに基づいて導いた理論は、短回路拡散が起こる二層構造からなる酸化層を形成する金属ならば、あてはめることができる。(1976年5月15日受理)

参 考 文 献

- 1) G. Valensi; *International Conference on Surface Reactions*, (1948) P156
- 2) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins; *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworths Sci. Publications (1953)
- 3) R. D. Shaw and R. Rolfs; *Corro. Sci.*, 14 (1974) 443
- 4) K. A. Hay and K. H. Jolliffe; *Corro. Sci.*, 12 (1972) 661
- 5) G. J. Yurek, J. P. Hirth and R. A. Rapp; *Oxid. Met.*, 8 (1974) 265
- 6) R. F. Tylecote; *Metallurgia*, 53 (1956) 191
- 7) J. Paidassi; *Acta Met.*, 6 (1958) 221
- 8) J. A. Sartell, R. J. Stokes, S. H. Bendel, T. L. Johnston and C. H. Li; *Trans. AIME*, 215 (1959) 420
- 9) J. M. Perrow, W. W. Smeltzer and J. D. Embury; *Acta. Met.*, 16 (1968) 1209
- 10) L. Zikovsky, G. Vagnard and J. S. Daniel; *J. Amer. Ceram. Soc.*, 55 (1972) 134
- 11) 本間; 東京大学生産技術研究所報告, 15巻3号 (1965) p 178
- 12) K. Hauffe and P. Kofstad; *Z. Electrochem.*, 59 (1955) 399
- 13) A. Rönngquist and H. Fischmeister; *J. Inst. Metals*, 89 (1960-61) 65
- 14) J. Paidassi, M. G. Vallee and P. Pepin; *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62 (1965) 789