

Rosenburg-反応中断法による高温酸化反応測定装置の試作

A New Type Equipment for Measuring Oxidation Reaction by Means of Rosenburg's Interruption Method

本間 禎一・一色 貞文・山沢 富雄

1. ま え が き

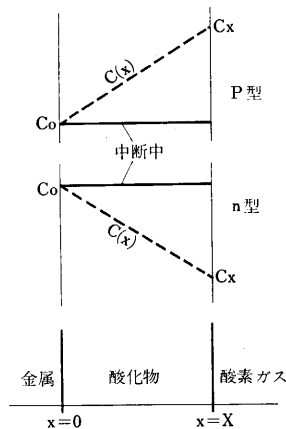
高温酸化によって生じた酸化層について、その酸化物が単独で存在する場合に比べ金属上に密着して存在する状態は熱力学的に不安定であることが、二三の金属の場合に知られている。一般に実在する金属酸化物は化学量論的な簡単な整数比組成 (Stoichiometric composition) からの偏差がかなり大きい——つまり格子欠陥が存在する——ので、その圧力と温度への依存性についてかなり多くの知識がえられているが、金属上の酸化層の中の格子欠陥濃度については、ほとんど知られていない。

ここでは実際に酸化層の中の格子欠陥濃度とその温度依存性を測定する目的で試作した装置について、製作上および測定上の問題点ならびに測定した結果の一部を速報する。

2. 測定原理

金属が高温で酸化するとき、酸化層の中を金属または酸素原子が拡散移動する過程が酸化速度を律速する場合に酸化による重量変化 ΔW は時間 t に対して

$$(\Delta W)^2 = k_p t \tag{1}$$



第1図 酸化層内の格子欠陥濃度

の関係をもつ。 k_p は抛物線速度定数と呼ばれる。ところで原子の拡散移動は結晶格子中の隣接原子との位置交換によって起こるが、その際隣が空位であると、より容易に移ることができる(原子の拡散移動は空位を仲介にする場合エネルギー的に実現の確率が高い)。このほか格子間原子の移動も考えられるが、これも格子欠陥の移動といえる。つまり(1)式が成

立する酸化反応は格子欠陥の拡散移動が律速する過程であり、酸化速度は格子欠陥の移動の難易に支配される。

いま酸化反応によって厚さ X の酸化層で被覆された金属の場合を考える。第1図のように金属/酸化層および酸化層/酸素両境界において格子欠陥濃度をそれぞれ C_0 、 C_x とし拡散率を D とすると

$$k_p = AD(|C_0 - C_x|) \quad A: \text{定数} \tag{2}$$

が成立する。Rosenburg¹⁾は反応中断法によってこの D と C_0 を分離測定することに成功した。本装置はその測定原理に従ったもので、ここにはその詳細については述べないが基礎となる考え方を簡単に紹介する。

第1図のように酸化層を横切る格子欠陥の濃度が直線的(点線)に変化している系を考える。酸素に接する境界の濃度 C_x はその圧力に依存するが金属/酸化層境界では温度が一定ならばその系に固有な値 C_0 を示す。

もし酸化層の厚さが X になったとき系の酸素圧を酸化物の平衡分圧まで減じて酸化反応を中断し、その状態のまま保つならば、十分長い時間の後に酸化層内の格子欠陥濃度は一様に平衡濃度 C_0 になる(実線)。そこで再び酸素ガスを系内に導入して反応を再開すると、格子欠陥の濃度分布が変化する。その変化のもようは数学的に、つぎの微分方程式を解いて求められる。

$$\frac{\partial C(x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} \tag{3}$$

D が $C(x)$ に依存しないと仮定し、境界条件として

$$t=0: \text{すべての } x \text{ の値に対して } C(x) = C_0$$

$$t>0: x=0 \quad C(x) = C_0$$

$$x=X \quad C(x) = C_x$$

とにおいて(3)式を解くと、つぎの近似解が求められる。

$$t \ll X^2/D \text{ ならば}$$

$$\Delta C = Bt^{1/2} \tag{4}$$

$$B = 1.12D^{1/2}C_0$$

$$t > X^2/2D \text{ ならば}$$

$$\Delta C = Q + Rt \tag{5}$$

$$Q = XC_0/3$$

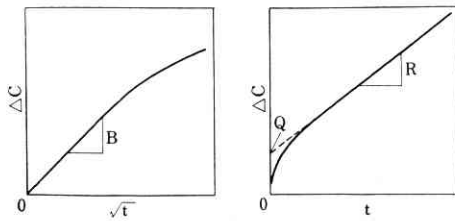
$$R = DC_0/X$$

ここに ΔC は単位時間に表面単位面積における格子欠陥濃度の変化量で、これは酸素原子の変化量に比例し、実際には密閉系内で酸素圧変化量から間接的に求める。

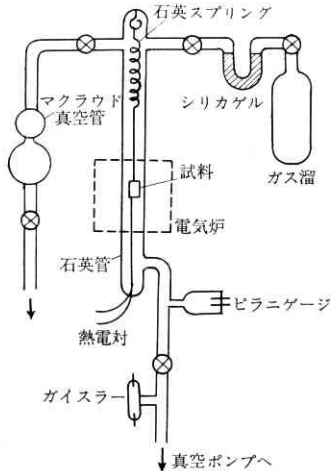
(4)、(5)式から ΔC がはじめ \sqrt{t} に比例し、後に t に比例して変化することが理解できる。第2図に変化の様子を概念的に示した。図から B, Q, R が求められ C_0 と D が計算によってえられる。

3. 試作装置と測定方法

試作装置の概略図と外観を第3図と写真1に示した。密閉系内圧力は排気系によって $\sim 10^{-5}$ mmHg まで変化できピラニゲージとマクラウドゲージによって $20 \sim$



第 2 図 反応中断の後、再開時の ΔC 変化



第 3 図 測定系の概略図

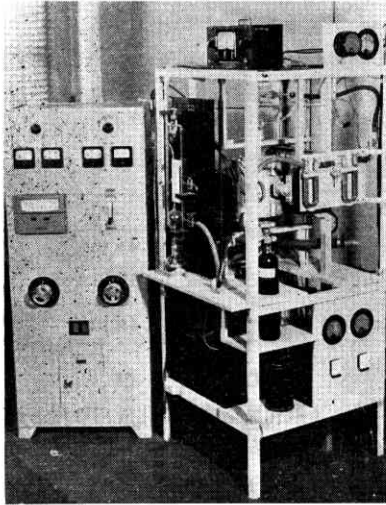


写真 1 試作装置の概観

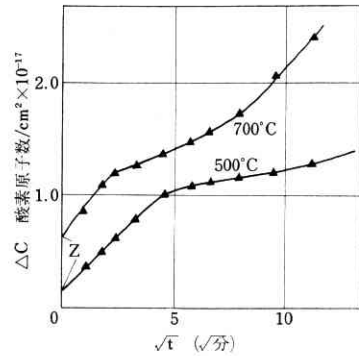
10^{-5} の範囲で測圧できる。

測定は試料を設置の後、排気 ($\sim 10^{-5}$) 昇温して一定の温度に保持したまま酸素を導入して酸化反応を進行させて行なう。厚さ X の酸化層が形成したとき (重量変化から X を求める) 直ちに排気密閉し反応を中断したまま保持する。このとき必ずしも正確に系内圧力を酸化層の平衡酸素圧にする必要はなく、平衡分圧より低くし

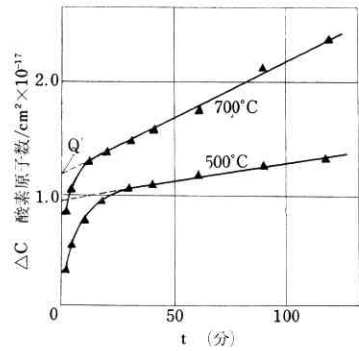
て密閉すれば、酸化層の一部が分解して平衡状態がえられる (一部分解による厚さ X の変化が無視できるように X を大きくとる)。平衡状態のまま長時間保持 (1~2 日) の後再び酸素を導入し密閉して所定の圧力で反応を再開させ系内の圧力変化を測定する。

4. 測定結果

得られた結果のうち再現性が比較的高い銅 (99.99% Cu) について報告する。測定条件は 500° および 700°C $2\sim 3\text{ mmHg}$, 試料表面積 8.5 cm^2 で、第 4 図に測定によって求められた $\Delta C-t$ 図を示した。



(a)



(b)

第 4 図

第 4 図 (a) から (4) 式に定数項 Z が加わった形であることが知られる。このため Q は同図 (b) の Q' から $Q' - Z = Q$ として求められる。図から求められた Q' , Q , B , R , Z および X の値が第 1 表に、第 2 表にはそれらの値から計算によって求めた C_0 と D が示してある。参考のために RI (放射性同位元素) による D の測定値²⁾ も示した。また C_0 の値を単位体積中の結晶格子点の数 (この場合 $C = 4.56 \times 10^{22}$ cations/cm³) との比 C_0/C で表現した値も第 2 表に示した。

D の値について RI による値と比較すると、 500°C の場合かなり大きい値を示しているが、 700°C の場合はほぼ一致している。測定結果が正しいものとすれば 500

研究速報

°C の場合は拡散が容易な状態にあって、700°C の状態と必ずしも一致しないことが推定できる。

C₀ については表に示されるように (A), (B) 別に求めた値が一致していない。また 500°C での測定値が高い値を示しているが、700°C の測定値でも熱平衡状態で存在する C₀/C の値 (10⁻⁴~10⁻⁵) より高い値を示している。

第 1 表 測定値から求めた Q'QRZ/X の値

T°C	Q'	Q=Q'-Z	R	B	Z	X cm
500	9.8×10 ¹⁶	7.2×10 ¹⁶	2.8×10 ¹⁴	2.0×10 ¹⁶	1.6×10 ¹⁶	8.3×10 ⁻⁴
700	1.2×10 ¹⁷	4.5×10 ¹⁶	1.0×10 ¹⁵	2.3×10 ¹⁶	7.2×10 ¹⁶	8.3×10 ⁻⁴

第 2 表 銅の高温酸化層内の格子欠陥濃度と拡散率

	500°C	700°C
(A) C ₀ =3Q/X	1.2×10 ²¹	6.4×10 ²⁰
(B) C ₀ =0.8B ² /XR	5.6×10 ²¹	2.0×10 ²¹
(A) C ₀ /C	2.6×10 ⁻²	1.4×10 ⁻²
(B) C ₀ /C	1.2×10 ⁻¹	4.4×10 ⁻²
D=1.25(RX/B) ²	1.7×10 ⁻¹⁰	1.6×10 ⁻¹¹
D(RI)*	3.23×10 ⁻¹²	6.47×10 ⁻¹⁰

* D=4.40×10⁻² exp(-36100/RT)

5. 測定上の問題

実際に測定する場合に問題になる二三の点をまとめてみる。

(1) 測定感度を高めるために真空系はとくに高温で長時間にわたり漏れが少ないことが要求される。また測圧と同時に重量変化が測定できることが望ましい。試作装置では 10¹⁶ atoms/cm² (500°C) の感度限界がえられた。

(2) 酸化層内の拡散の機構について、あらかじめ知識をもっていることが望ましい。そのため粒界拡散などの短絡回路の存在の有無や酸化物が n 型半導体か p 型半導体かについての情報を必要とする。前者については結晶粒度に関する測定——たとえば顕微鏡観察とか X 線回折によってえられ、後者に関しては現在多くの酸化物について情報がえられている。参考のため第 3 表にその一部を示した。

(3) k_p が圧力 p に強く依存するときには解析の際にこれを考慮しなければならない。k_p の圧力依存性については、つぎの関係がある³⁾。

(n 型) k_p = ADC₀(1-αp^{-s})

ただし

$$\alpha = \frac{\exp \frac{\Delta G_0}{2(1+Z)RT}}$$

$$S = \frac{Z}{4(1+Z)}$$

(p 型) k_p = ADC_{x'}p^s(1-αp^{-s})

ここに C_{x'} は 1 気圧 p₀₂ と平衡状態にある格子欠陥濃度、Z は金属の原子価、ΔG₀ は酸化反応のモル当たり標準自由エネルギー変化、R は気体定数、T は温度

第 3 表 金属酸化物と電荷担体の種類

格子欠陥の種類	ホール係数	金属酸化物
n 型	-	格子間陽イオン+電子 BeO U ₂ O ₈ Ta ₂ O ₈ MoO ₃ Al ₂ O ₃ SnO ₂ PbO ₂ ThO ₂ ZnO
		陰イオン空位+電子 TiO ₂ Nb ₂ O ₅ In ₂ O ₃
p 型	+	陽イオン空位+電子欠損 FeO NiO Cu ₂ O Ag ₂ O Cr ₂ O ₃ CoO
		陰イオン過剰 GeO
固有型		イオン+電子 CuO Co ₃ O ₄

を示す。

α≪p^s のとき n 型は圧力に依存しない

p 型は p^s に比例する。

第 4 表に参考のため二三の反応について α と S 値を示した。実際には p 依存が無視できる範囲で測定を行なうことが望ましい。

第 4 表 二三の反応における α と S の値

酸化反応	α	S
2Ni+O ₂ =2NiO	2.4×10 ⁻²	1/6
2Cu + 1/2 O ₂ = Cu ₂ O	1.6×10 ⁻¹	1/8
2Zn+O ₂ =2ZnO	5.4×10 ⁻³	(0)

6. む す び

本装置によって酸化反応中の酸化層内の格子欠陥の挙動について知識をえる糸口ができた。今後多くの金属について測定を行ない、また二三の金属について添加元素による影響を系統的に研究する計画である。現在、測定精度向上のため装置の一部を改良している。

終わりにこの装置の試作は、一部を昭和 37 年度文部省科学研究費によったことを付記する。

(1964 年 2 月 6 日受理)

文 献

- 1) A. J. Rosenberg, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 795
- 2) R. Lindner, 2nd A/CONF, 15/p/167 (1958)
- 3) W. B. Jepson, J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 53