

金 属 の 高 温 酸 化 機 構

Valensi の理論の反応速度論的拡張

本 問 題 一 ・ 一 色 貞 文

金属を高温、大気中で加熱すると表面が酸化物でおおわれる。ある場合には時間とともに厚くなり、また長時間後にほとんど一定の厚さになるもの、ときには数種の酸化物を形成しいわゆる多層酸化物でおおわれる場合もある。

この多層酸化物の組成は温度や時間の変化に伴って複雑に変わる。従来の理論が成立しない条件下でも適応でき、この複雑な組成変化のものを説明する一般理論を導いて、二三の実験結果と比較しその正当性を論じた。

1. ま え が き

金属の高温酸化現象—いわゆるドライ・コロージョン (Dry Corrosion)—の機構に関する研究の歴史は、古く第一次世界大戦前後にまでさかのぼるが現象論的段階から脱却したのは第二次大戦後のことで、以来膨大な研究成果^{1)~5)}が蓄積されているがなお不明の点が多く残されている。たとえば初期酸化が電子とイオンのいずれの移動によって支配されるかに関する論争は未解決のまま続いている。他方、新しい実験技術を駆使した興味ある情報も提供されている反面、格子欠陥構造および拡散機構に関する情報は不十分で、実験的にも二元以上の酸化物系の拡散に関する知識が少なく、かつ従来の資料自体に対しても再検討を要する段階であり、この領域での当面の課題として金属酸化物の物性論的研究が要求されるゆえんである。

かような現状認識のもとに、より一般的かつ包括的酸化理論を導く道標として与えられた条件は Kubaschewski に従えば次のように要約できる。

- (1) 金属または合金の酸化速度を既知の物理量に基づいて予言でき、
- (2) 形成される酸化層の密着性およびそのタイプを予言でき、
- (3) 観察されるいくつかの時間則を説明でき、
- (4) 温度および圧力変化に対応して金属が異なる時間則に従うことを説明できる一般理論の確立、

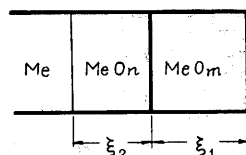
換言すれば、系の状態に関する熱力学的資料が与えられた時、任意の金属に対して起こるべき変化をその始めから終わりまで予言できることである。ところでこれら条件のうち後の二条件に対しては Mott—Cabrer⁶⁾および Jepson⁷⁾らの理論によってある程度まで満足な解決が得られているが前の二条件については必ずしも十分な解答は得られていない。そこでこのうち条件(2)を主に満足する一般理論を導くことを目的にその一段階として多

層構造に関する Valensi⁸⁾の理論を再検討しその拡張化を計った結果について紹介する。

2. Valensi の理論

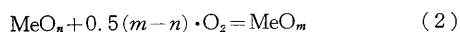
はじめに Valensi の理論について説明する。

一般に金属が高温酸化で二種以上の酸化物の層でおおわれる時、低次酸化物が金属側に、高次酸化物が酸素ガスに近い側に順次形成される(第1図)。問題を簡単にす



第1図 二層の酸化物を形成する金属 Me を模式的に示す

るため純金属 Me が二種類の酸化物 MeO_n , MeO_m ($m > n$) でおおわれる場合を例に考える。さらに次の条件が成立するものとする、(1) 各境界で平衡が成立していること、(2) 各固相間の相互溶解が無視できること、(3) 化学変化は拡散過程にのみよること。この二種類の酸化物に対して次の反応式が成立する。



これらの反応の進行は、各酸化物中の拡散に支配されるので次の速度式に従う。

$$q^2 = k_p t \quad (3)$$

または

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_p}{2q} = \frac{Mk_p}{2np\Delta\xi^2} \quad (3')$$

ここに q : 単位表面積当たり気相から吸収された酸素のグラム原子数, k_p : 抛物線速度恒数, t : 時間, M : 酸化物の分子量, n : 酸化物の分子式当たりの酸素のグラム原子数, ρ : 酸化物の密度, $\Delta\xi^2$: 酸化層の厚さ。反応式(1)および(2)によって形成した二種の酸化物に対して

$$\frac{dq''}{dt} = \frac{M''}{2n\rho''} \cdot \frac{k_p''}{\Delta\xi''} \quad (4)$$

$$\frac{dq}{dt} = \frac{M'}{2(m-n)\rho'} \cdot \frac{k_p'}{\Delta\xi'} \quad (5)$$

ここに q は酸素の全消費量，式中のダッシュおよび二重ダッシュは高次および低次酸化にそれぞれ対応している。 $t=0$ で $\Delta\xi'=\Delta\xi''=0$ とする。二つの層の厚さは

$$\Delta\xi'' = \left(\frac{q''}{n} - \frac{q-q''}{m-n} \right) \frac{M''}{\rho''} \quad (6)$$

$$\Delta\xi' = \frac{(q-q'')M'}{(m-n)\rho'} \quad (7)$$

で示される。さらに $q-q''/q''=\delta$ ， $m-n/n=Z$ ，酸化物の分子容の比 $M'\rho''/\rho'M''=\varphi$ とし，式 (6) で (7) を除して

$$\frac{\Delta\xi'}{\Delta\xi''} = \frac{\varphi\delta}{Z-\delta} \quad (8)$$

一方， $k_p'/k_p''=\gamma$ とし，式 (4) で (5) を除して

$$\frac{dq}{dq''} = \frac{\varphi\gamma}{Z} \cdot \frac{\Delta\xi''}{\Delta\xi'} \quad (9)$$

ところで二つの層の酸素消費量の比は時間に依存しないので次のように書ける。

$$\frac{q}{q''} = \frac{\varphi\gamma}{Z} \cdot \frac{\Delta\xi''}{\Delta\xi'} \quad (10)$$

$q/q''=\delta+1$ を考慮し，式 (8) と (10) から δ を消去して $\Delta\xi'/\Delta\xi''$ の自乗式を解いて次の関係が得られる。

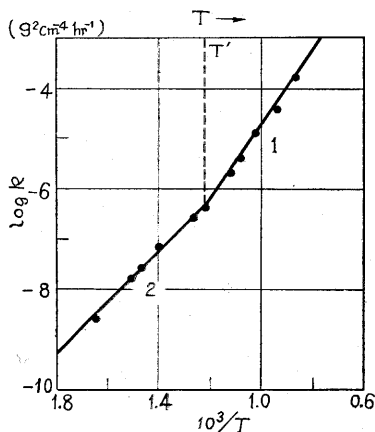
$$\Xi = \frac{\Delta\xi'}{\Delta\xi''} = \frac{\varphi(\gamma-Z)}{2Z(Z+1)} + \left(\frac{\varphi^2(Z-\gamma)^2}{4Z^2(Z+1)^2} + \frac{\varphi^2\gamma}{Z(Z+1)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

この式から二つの酸化層の厚さの比 (Ξ) が各反応の速度定数の比 (γ) から計算できる。

3. Valensi の理論の限界

Valensi の理論の正当性を実験結果と比較検討するために，(11) 式における $\gamma=k_p'/k_p''$ の値を知らねばならない。純粋に理論的にこれを知ることは，現段階では不可能であり，

実際には実験的に k_p' および k_p'' を分離して測定する手段がとられている。その一つとして反応速度論的に求める衆知の方法がある。これは次の関係を利用するもので，



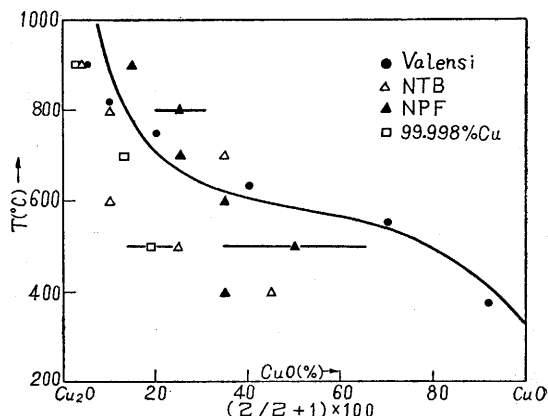
第 2 図 銅の酸化速度の温度依存を示す (Valensi)

$$k = k_1 + k_2 = A_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}} + A_2 e^{-\frac{Q_2}{RT}} \quad (12)$$

すなわち $\log k-1/T$ プロット (第 2 図) から高温領域および低温領域でそれぞれ支配的な反応に対応する二直線 1, 2 を得，この傾斜から各反応の活性化エネルギー Q および係数 A を算出する。ここで二直線の交点に対応する温度 T' は両反応の反応速度が等しくなる温度である。Valensi はこの方法で銅に対し次の値を得た。

$$k = 957 e^{-\frac{37700}{RT}} \times 0.0268 e^{-\frac{20140}{RT}} \quad (12')$$

この値を (11) 式に代入した計算値と Ξ の実測値との比較を第 3 図に示す。 Ξ の実測値は第 1 表に示した。理論式からの計算値は実測値と比較するため $(\Xi/\Xi+1) \times 100 = (\text{CuO} \%)$ で示してある。



第 3 図 銅の高温酸化層の組成に対する理論計算値 (Valensi) と実験値との比較を示す

第 1 表 X 線回折分析による銅の高温酸化層の組成 (CuO %)

°C	hr	NTB*				NPF*					99.998%Cu (著者) ¹⁰⁾				
		1	1	2	4	0.5	1	5	10	15	0.5	1	5	10	15
900	5	15				2.5	1.6								
800	10	32	20	25											
700	35	25													
600	10	35													
500	25	35	65	35											
400	45	35													

* NTB は純銅，NPF は磷酸銅，ともに Tylecote⁹⁾ による。

これらから次のことを指摘できる。(1) Valensi の場合を除き，実験値は計算値といちじるしく異なっている。(2) 実験結果の一部に，時間に伴う変化が認められる。ところで実験値の信頼度については，Tylecote および著者の場合ともに X 線回折分析によるもので，その許容誤差は 1~3% 範囲で，これだけの差をもたらしことは期待できない。

Valensi の理論は Ξ が時間の函数でないことを示すも

ので、このことは反応速度式の一般拋物線関係の指数 n が等しい場合 (Valensi の場合 $n_1=n_2=2$) にのみ (10) 式の関係が成立し、等しくない ($n_1 \neq n_2$) 時には成立しないことを意味する。ところが銅の場合、その高温酸化の速度式に関する報告をみると $n_1 \neq n_2$ の可能性が認められる (第2表)。この複雑さをもたらす原因についての詮索は後に譲ることにして、ここでは Valensi の理論が適応できなくなる場合があること、およびかにこれを打開するかを考えてみた。

第2表 銅の高温酸化の速度式

高温領域	低温領域	報告者
$n_1=2$ $>600^\circ\text{C}$	$n_2=2$ $<600^\circ\text{C}$	Valensi ⁹⁾
$n_1=3 \rightarrow 2$ >500	$n_2=2$ <400	Tylecote ⁹⁾
$n_1=2$ >650	$n_2=3$ <600	著者 ¹⁰⁾
—	$n_2=3$ $<\text{約}250$	Campbell ¹¹⁾ Rhodin ¹²⁾
—	$n_2=2 \rightarrow$ 対数則 180~300	Miley ¹³⁾

ところで、Valensi の理論には平衡論的にも問題がある。この理論は共存する酸化物の相対的安定性に関する情報は提供し得ない。ただ式の取扱いの過程から、もし $\gamma \gg 1$ ならば $1/\bar{E} \rightarrow 0$ であり、 $\gamma \ll 1$ ならば $\bar{E} \rightarrow 0$ である関係が導かれるのみで、實際上測定可能な \bar{E} の限界は測定方法によって異なり、熱力学的資料からは存在すべき酸化物が、たとえば電子線またはX線回折分析では認められないことが可能になる¹⁴⁾。そこでなんらかの形で理論式の中にこれらの考慮が組み入れられることが必要である。

ここでは反応速度論的考察にのみとどめて、 $n_1 \neq n_2$ においても適応でき、 \bar{E} を時間の函数として誘導できる一般式を導くために Valensi の理論の拡張化を試みた結果について紹介する。

4. 多層構造に関する一般式¹⁵⁾

もし Valensi の理論を踏襲するならば、 q/q'' と $\Delta\xi'/\Delta\xi''$ の間に新しい函数関係を見出さねばならないが、現段階ではまだ発見していない。ここでは別の面から入ることにする。まず問題を単純な形にするため Valensi の設定した条件がここでも成立するとし、さらに二層形成の場合を例に考察を進め、二層以上の場合に対しては結果から類推することにする。第1図に示した二種類の酸化層の成長に対して次の速度式が成立するとする。

$$\xi_1^{n_1} = k_1 t \quad (13-a)$$

$$\xi_2^{n_2} = k_2 t \quad (13-b)$$

ここに ξ は酸化層の厚さ、 t は時間、 k は速度恒数、 n は一般拋物線関係の指数。さらにこの速度恒数に対して次の Arrhenius 関係が成立する。

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{\Delta F_1}{RT}} \quad (14-a)$$

$$k_2 = A_2 e^{-\frac{\Delta F_2}{RT}} \quad (14-b)$$

ここに ΔF は活性化遊離エネルギー。(13) (14) 式から厚さの比 $\xi_1/\xi_2 = \bar{E}$ に対する次の関係が導ける。

$$\bar{E} = K \cdot e^{-\frac{1}{RT} \left(\frac{n_2 \Delta F_1 - n_1 \Delta F_2}{n_1 n_2} \right) \cdot t^{\frac{(n_2 - n_1)}{n_1 n_2}}} \quad (15)$$

$$\text{ここに } K = A_1^{\frac{1}{n_1}} \cdot A_2^{-\frac{1}{n_2}}.$$

(15) 式の n を変えることにより次の形に導ける。

(1) $n_1 = n_2$ の場合

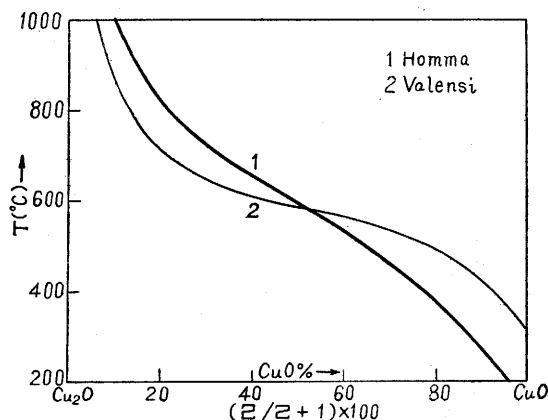
$$\bar{E}' = \left(\frac{A_1}{A_2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{1}{2RT} (\Delta F_1 - \Delta F_2)} \quad (16)$$

これは \bar{E} が時間に依存しない Valensi の式に相当する式である。

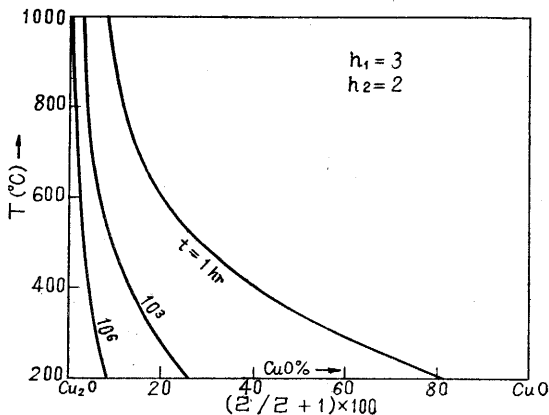
(2) $n_1 \neq n_2$ たとえば $n_1=3$, $n_2=2$ の場合

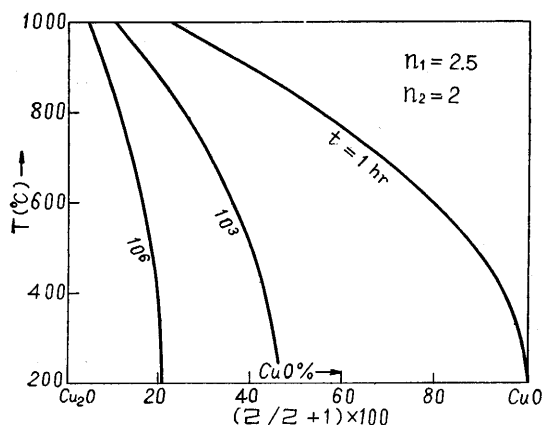
$$\bar{E}' = \frac{(A_1)^{\frac{1}{3}}}{(A_2)^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{-\frac{1}{6RT} (2\Delta F_1 - 3\Delta F_2)} \cdot t^{-\frac{1}{6}} \quad (17)$$

(16) 式と Valensi の式との比較および (17) 式が時間 (t) または温度 (T) をパラメータにして変化するも

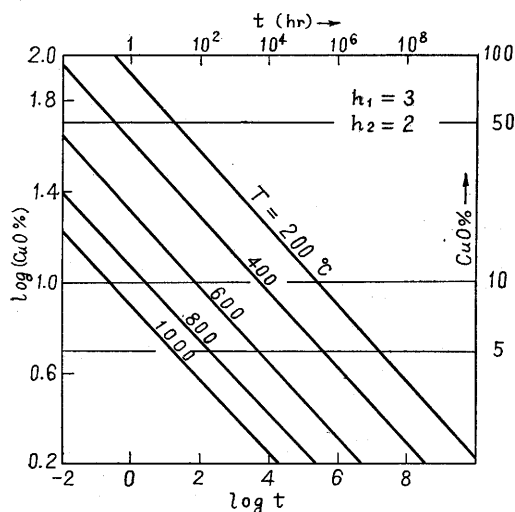


第4図 著者および Valensi による酸化層の組成に関する理論曲線の比較 (銅の場合)

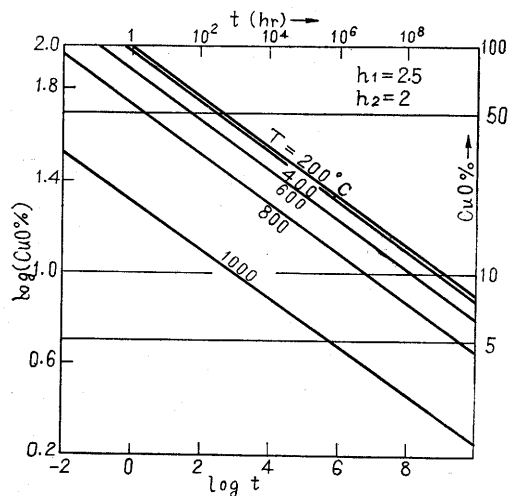
第5図 時間 (t) をパラメータにした理論式 ($n_1=3$, $n_2=2$) の変化を示す (銅の場合)



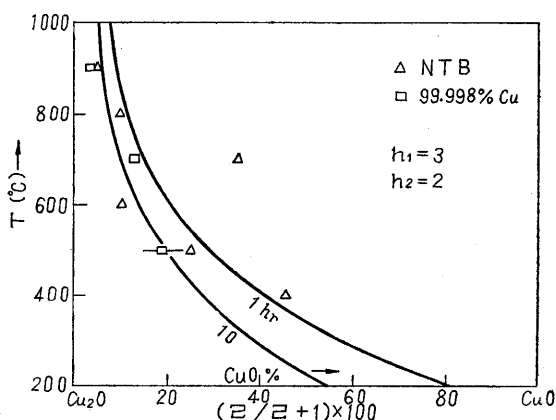
第 6 図 時間 (t) をパラメータにした理論式 ($n_1=2.5$, $n_2=2$) の変化を示す (銅の場合)



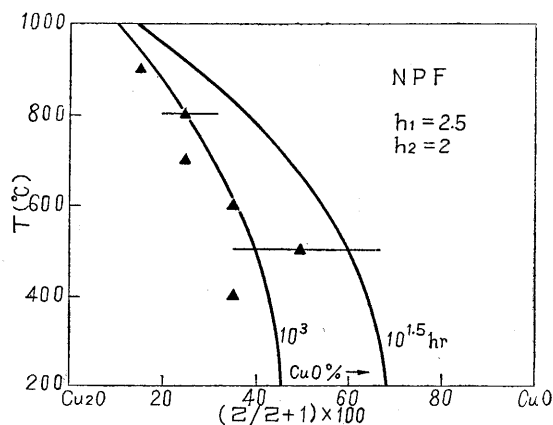
第 7 図 温度 (T) をパラメータにした理論式 ($n_1=3$, $n_2=2$) の変化を示す (銅の場合)



第 8 図 温度 (T) をパラメータにした理論式 ($n_1=2.5$, $n_2=2$) の変化を示す (銅の場合)



第 9 図 理論曲線 ($n_1=3$, $n_2=2$) と実験値との比較を示す (銅の場合)



第 10 図 理論曲線 ($n_1=2.5$, $n_2=2$) と実験値との比較を示す (銅の場合)

ように第 4 図～第 8 図に示す。この場合 k_1 , k_2 の値は Valensi のものを用いた。図から、この一般式がとり得る値が時間の変化に伴って、かなり大きく変化することは興味ある点である。ここで第 3 図に示した実験値のばらつきをこの一般式がかなり良く説明できるもようを示そう (第 9 図および第 10 図)。NTB および著者の 99.998% Cu に対する測定値は (17) 式の曲線 ($t=1\sim 10$ hr) と一致している。一方 NPF は曲線 ($n_1=2.5$, $n_2=2$, $t=10^3$ hr) の付近に分布している。しかし Valensi の理論に比べ改善はされたが十分ではなく、しかも一部で $\partial E/\partial t$ の符号が一致していない事実はさらに検討を要する。これは銅の場合、 Cu_2O は陽イオン空孔の拡散によって酸化が進行するのに対し、 CuO は電子欠損および準自由電子の拡散によるために定常状態に達するには時間を要し、かつ単一速度式に必ずしも従わないことなどを考慮すれば、この種の理論式としては近似度が比較的良好ともいえる。そこで次の段階としてこれらの難点を打破し、さらに完全な形にするために Mott-Cabrera および Jepson らの一般速度式および速度恒数の理論を組

み入れ、かつその数値を純理論的に導き得る方向に研究が向けられるべきで、このためには酸化物の拡散機構に影響する格子欠陥一点欠陥のみでなく転位をも含めて—および他の因子に関する詳細な情報が必要である。これは反応速度論的考察に役立つのみならず、平衡論的にも必要である—たとえば格子欠陥濃度と結晶構造の安定性。しかし定量的取り扱いに到するには固体凝集理論—とくに共有結合を含む酸化物に対する—の今後の発展をまたねばならない。

以上反応速度論的考察を紹介したが、平衡論的にも問題点があることは先にもふれたとおりで、これに関する考察の詳細は稿を改めて紹介する。(1961.1.13)

文 献

まとまった成書としては

- 1) Kubaschewski, O. and Hopkins, B. E. "Oxidation of Metals and Alloys", Butterworths Sci. Publications (1953).
- 2) Hauffe, K. "Oxydation von Metallen und Metallegierungen", Springer-Verlag (1956).

- 3) Evans, U. R. "The Corrosion and Oxidation of Metals, Scientific Principle and Practical Applications", Edward Arnold (Publishers) Ltd. (1960).

総説としては

- 4) Smeltzer, W. W. Ind. Engng. Chem., Vol. 52, No. 3 (1960) 271.
- 5) Z. Elektrochem., Bd. 63, Nr. 7 (1959).
- 6) Mott, N. F., and Cabrera, N. Rept. Progr. Phys., 12, 163 (1948-9).
- 7) Jepson, W. B. J. Electrochem. Soc., Vol. 107, No. 1 (1960).
- 8) Valensi, G. Int. Conf. Surf. React. (1948) 156, —C. R. Acad. Sci., Paris, 203 (1936) 1252.
- 9) Tylecote, R. F. J. Inst. Met., 78 (1950) 327.
- 10) 本間、一色: 日本金属学会秋期大会 (1960) に発表
- 11) Campbell, W. E. and Thomas, U. B. Trans. electrochem. Soc., 91 (1947) 623.
- 12) Rhodin, T. N. J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950) 5102; 73 (1951) 3143.
- 13) Miley, H. A. and Dighton, A. L. Trans. Electrochem. Soc., 81 (1942) 321.
- 14) Phelps, R. T., Gulbransen, E. A. and Hickman, J. W. Ind. Engng. Chem., Anal. Ed., 18 (1946) 391.
- 15) 日本金属学会春期大会 (1961) に発表予定。

次 号 予 告 (5月号)

"自動車の研究" 特集

特 集

生研における自動車の研究……………	平 尾	収
自動車の運動力学……………	藤 井	澄 二
自動車の振動に関する研究……………	亙 理	厚
自動車用原動機としての		
ガスタービン……………	水 町	長 生
自動車試験台による		
性能試験法(その1)……………	宮 本	三 二
自動車用流体伝動装置……………	石 原	智 男
自動車の自動操向と		
それに関連する問題……………	菊 池	英 一
アイソトープを用いた		
エンジン摩耗の測定法……………	加 藤	正 夫
高速道路について……………	星 埜	和

東京大学生産技術研究所報告刊行

第10巻 第6号 高橋武雄・白井ひで子著

「交流ポーラログラフィーの 応用に関する研究」(英文)

本報告は、交流ブリッジポーラログラフの応用に関する研究論文7篇を一括したものである。交流ポーラログラフィーは、直流ポーラログラフィーに比較して、ある点では非常にすぐれた性能をもっている。たとえば従来の直流ポーラログラムでは単一の電極反応が行なわれているように見える場合でも、その交流ポーラログラムでは、明らかに異なった二種の電極反応が行なわれていることが認められる。

第1章では、KOH中のCuの示す第2、第3波の還元波、第2章において、NiおよびInのKCNS中で示す(極小波直流および交流ポーラログラム)、第3章において各種支持塩中のNiの還元波の差異、第4章において、Znの交流ポーラログラムに現われる第2、第3波、第5章において、多量インジウム中のPb、Cd、Znのポーラログラフの定量、第6章において、マンニット-Cu醋塩、第7章において、ニトロフェノール3異性体の還元波について論じた。