

金属の酸化速度

後藤廉平

概 説

高温に於ける金属に対する酸素の作用と云ふ問題は高温用器具として用ひられる金属のみならず、金属の加工には必ず相當の發熱現象を伴ふ以上、一般の金属に對しても直接その實用價値と云ふ方面から可成重要な意義を持つものであるが之を化學反應速度論の立場から見てその機構を同はんとする場合にも、固體表面の性質と云ふ事に關聯して一層重要な且つ興味ある問題となる。これは又金属と酸素間の反應のみならず一般の固體氣體間の反應にも共通な性質を含み、延いては接觸媒の活性度と云ふ事に就ても亦何等かの暗示を與へるものと思ふ。

この方面の研究には 1920 年既に Tamman 等が Newton の法則に従ひ金属表面の色の變化より、反應生成物質の層の厚さ並にその變化を觀察して金属と各種氣體の間の反應の間の反應速度を測定し、其の結果一つの法則を見出して居るが、1923 年 Pilling 及び Bedworth は更に一層廣い範圍に亘り、且つ系統的に高温に於ける金属の酸化作用に就て觀察した結果を報告して居る。其後これが基礎となり且つ動機となつて Dunn; Feitknecht; Rideal; Wilkins 等の研究が發表されたのであるが、今 Pilling 等の研究を出發點として最近に至る迄の研究の後を辿り、金属の酸化が如何なる形式を採つて進行し、且つ之に對して如何なる理論が用ひられて居るかに就て茲に概括して紹介し様と思ふ。

酸化物に依る金属の分類

金属はその酸化物の性質に依て大體次の如く分類される。

- 金属 { I. 貴金属: 酸化物の分解圧が融解点以下にて一気圧以上となるもの
 例: Hg, Ag, Au, Pt, Rh.
 II. 卑金属: 酸化物の分解圧が融解点以下にて一気圧以下のもの
 A. 酸化物が揮発性のもの (例: Mo)
 B. 酸化物が不揮発性で表面に膜を作るもの
 a) 酸化膜が有孔性のもの
 b) 酸化膜が緊密なるもの

而して今茲に扱はんとするのは、上の分類中〔II, B〕に属するもので、その中 (a) に属するか或は (b) に属するかに依て當然その酸化形式を異にするであらうと考へられるが、これは大體として原金属とその酸化物との間の比體積の割合に依て定まる。即ち

W = 酸化物の分子量; D = 酸化物の密度

w = 金属の計算分子量; d = 金属の密度

とする時、 $\frac{Wd}{Dw}$ (Critical density ratio) の値が 1 より小になる時、換言すると酸化に依て體積が収縮する場合には、表面の酸化膜は龜裂を生じて有孔性となり上の値が 1 より大なる時即ち酸化に依て膨張を來す様な場合には表面は連続的な緊密な膜に依て覆はれるものと考へられる。今各金属に就てこの Density ratio を列擧すると次の表の様になる。これに依ると一般に輕金属は (a) に属して有孔性酸化膜を作り、重金属は (b) に属して緊密な酸化膜を作る傾向が見られる。

Critical Density Ratio					
Li	0.60	Al	1.28	Zn	1.59
Na	0.32	Si	2.04	Zr	1.55
Mg	0.84	Cr	3.92	Cd	1.32
K	0.51	Mn	2.07	Sa	1.33
Ca	0.78	Fe	2.06	W	3.30

Sr	0.69	Co	2.10	Pb	1.31
Cs	0.42	Ni	1.68	Th	1.36
Ba	0.78	Cu	1.70		

酸化速度

上に示した様な二種類の金属に就てその酸化速度を一般的に考へると次の様な二つの形式が豫想される。

1) (a) 属の如く有孔性酸化膜を作る場合には膜は反應に對して妨害作用をなさず、従て一定氣壓の酸素氣流中に於ては、單位表面積に對する酸化速度は一定であつて次の如く表される。

$$\frac{dx}{dt} = k \dots\dots\dots(1)$$

或は $x = kt \dots\dots\dots(2)$

但し x は酸素の結合量、 k は速度恒數とする。又封鎖系内に於て壓力の變化に依て反應速度を表す場合には上の (1), (2) は夫々、

$$\frac{d(p_0 - p)}{dt} = kp \dots\dots\dots(1')$$

或は $\log \frac{p_0}{p} = kt \dots\dots\dots(2')$

に依て置換へられる。但し p_0 は最初の壓力を表すものとする。

2) (b) に屬する場合には、表面の酸化膜が緊密な爲に酸化速度はこれが爲妨害作用を受けると考へられるが、それが酸化膜の厚さに比例するものとするれば

$$\frac{dx}{dt} \propto \frac{1}{H}$$

但し H は酸化膜の厚さである。然るに H は x 即ち結合した酸素の量に比例する故に次の如く表はされる。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{或は} \quad x^2 = kt \quad \dots\dots\dots(4)$$

封鎖系に於ては

$$\frac{d(p_0 - p)}{dt} = \frac{k}{p_0 - p} \quad \dots\dots\dots(3')$$

$$\text{或は} \quad (p_0 - p)^2 = kt \quad \dots\dots\dots(4')$$

但し p_0 は最初の壓力, p は t 時間後の壓力とする。今 (4) 及び (4') に依て表される法則を Parabolic Law と呼ぶ事とする。

併、以下に於て、各種金属に就て其の酸化速度が、上に示された関係の何れに従ふかを述べんとするのであるが、便宜上之を二分し、 400° 以上に於て行はれたものを高温酸化、 400°C 以下に於て行はれたものを低温酸化と呼ぶものとする。但し、これは研究者の用ひた實驗條件に依るものである。

高温酸化

1) Pilling-Bedworth の研究²⁾

Pilling 等は長さ及び太さの一定した各種金属の針金を螺旋状にして、電気爐中で一定温度に保ち之に一定速度で酸素を流し、或時間の経過後之をとり出して重量の増加を測つて、時間と反應量との関係を見出さうとしたのである。併しこの方法では一つの試料に就て連續的に觀察出来ないから或場合には試料の電気抵抗を測定してその太さの變化を測ると云ふ方法も採つた。其の結果を概括すると次の通りである。

[Cu]

1) 酸化速度: 700°C 以上に於ては單位表面積に對する酸化速度は先に(4)に依て示された Parabolic Law, 即ち

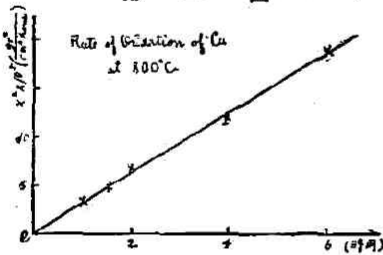
$$x^2 = kt$$

なる關係を充した。第1圖は其の一例である。但し 700°C 以下になるとこの法則

(154)

(後藤兼平) 金属の酸化速度

第一圖



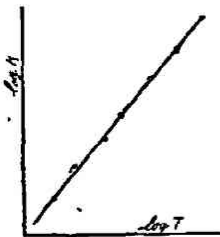
から違背する傾向が現れるが、この時酸化層の表面に龜裂が生じる事が認められた。これは高温に於ては見られぬ所であつて、温度の上昇と共に金属が Plastic になる爲であると Pilling 等は説いて居る。

2) 速度と温度: (4) 式に於ける速度恒数 k の値は温度と共に増大しその間に第2圖の如き関係、従つて

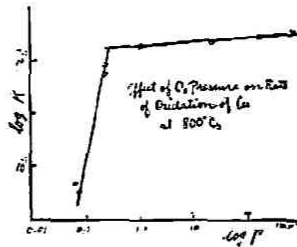
$$k = AT^n \dots\dots\dots(5)$$

の如き関係の存在する事が認められた。但し A 及び n は或恒数である。

第二圖



第三圖



3) 速度と壓力: 一定温度の下に、酸素の壓力の k に及ぼす影響は、酸素の壓力が約 0.3 mm. 以上に於ては甚だ小さいが、この壓力以下になると k の値は壓力と共に急激に減小する。即ち第3圖の如き傾向が認められた。

[Fe], [Ni], [Pb], [Zn], [Al], [Cd]

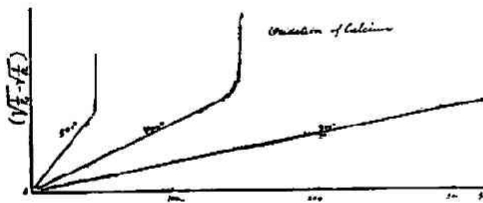
Fe, Ni は 700°—1000°C に亘つて實驗され、以下の金属は夫々その融點より少し低い温度に於て觀察されたのであるが、大體何れも Parabolic Law に従ひ、Fe, Ni の場合にはその速度と温度との間に Cu の場合に見たと同じ傾向を認めた。Pb 以下のものではその速度極めておそく觀察に1週日を要した時もあった。

又 Al, Cd に於ては約 60 時間極めて除々に重量増加を示した後は少しも変化を示さなかつた。或時間酸素に対して透過性を有して居た酸化膜が突然不透性となる事に就ては其後 Evan 等は、酸化物質が Sinter されて其構造を變ずる爲であると説いて居る。

[Ca], [Mg]

この場合には測定は電気抵抗に依て行はれたが、其結果の一つを圖示すれば第

第 四 圖



4 圖の様になつた。但し R. 及び R' は夫々最初の電気抵抗及び或時間後の抵抗を表すものであつて縦軸は針金の半徑の減少に比例する値である。即ち之に依つて見れば、酸化膜

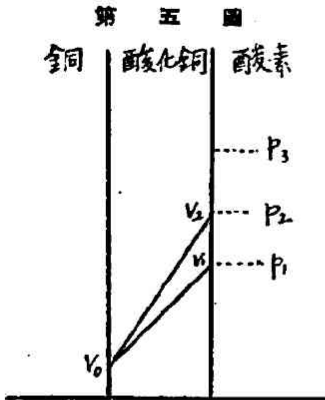
の厚さは大體時間に比例して増加する事を見る。即ちこれは先の(2)式に従ふ場合に該當する。而して 400°C, 500°C に於ける結果を見ると、何れも相當反應の進んだ後急激に其の速度を増して居る事が認められるが、これは、表面を覆ふ酸化膜の爲に反應熱の發散が妨げられて急激に金属の温度が上昇する爲であらうと考へられる。

緒, Pilling 等は Cu の酸化反應の機構として次の様な説明を與へて居る。

第5圖に於て、垂直線を以て一部酸化された銅の断面を表すものとし、水平線よりの高さを以て各部分の酸素の濃度を表すものとする。今酸素が酸化銅表面に解け込むものと考へこれが酸素の壓力 P_2 の時飽和状態 V_2 を示すものとするれば、酸素の壓力が其以上であつても表面の酸素の濃度は V_2 以上にはならない。而して金属銅の表面の酸素の濃度はこの温度に於ける酸化銅の分解壓 V_0 に等しくして極めて小さく、従て茲に酸化銅表面から金属の表面へと酸素の滲透が起りその速度として次の如き關係が與へられた。

—(和 介)—

$$C \frac{V_2 - V_0}{H \cdot U} \dots\dots\dots(6)$$



但し H は酸化銅の厚さ、U はその酸素透過に対する抵抗係数、C は比例恒数とする。従て酸素の壓力が P_2 以上の場合には V_2 は殆ど恒数(註: これは後に Feitknecht に依て誤謬であると指摘された所であるが、今の場合、 O_2 の酸化銅に対する溶解度は壓力の影響を受ける事少なしとしておく)と考へられ従て上の値は酸素の壓力の影響を受ける事極めて小となるが、壓力が低下して表面の酸素濃

度が飽和點以下に達すると V_2 が減少して V_1 となり従て(6)の値は減少する事になり、全體の速度は壓力の影響を受け易くなる。即ちこの場合の P_2 なる壓力が先に Cu の場合に現れた 0.3 mm と云ふ限界壓に相當する事になり、これは酸素に対する酸化銅の溶解度を示すものとされた。

この限界壓と云ふ問題は Feitknecht 及び Wilkins に依ても取扱はれた問題であつて、後に之を述べ様と思ふ。

要するに Pilling 等の研究に依て、吾々は少く共次の二つの傾向の存在する事を知つたのである。

- 1) 金属中、その Critical Density Ratio が 1 より大となり、酸化に依てその體積を増す部類に屬するものは一般に Parabolic Law に従ひ酸化膜は反應を妨害する。
- 2) Critical Density Ratio が 1 より小さく、酸化に依て體積が收縮する部類の金属の酸化速度は一定であつて酸化膜は妨害作用をなさない。

以上の研究は純金属に就て行はれたものであるが、合金を用ひた場合にはその

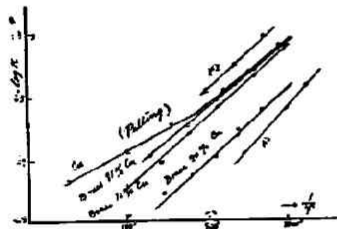
酸化速度は如何なる形式をとるであらうか、之に就て Dunn の研究が発表された。

2) Dunn の研究

Dunn は Cu と Zn の合金を用ひ恒壓状態に於ける容積の變化を見たのであるが Cu の割合が 70% 以下の場合には酸化に依て得られるものは主として Zn の酸化物であつた。然るに Cu の含量をそれ以上に増加すると Cu 及び Zn の酸化物の固溶體を形成し、且つその速度は Cu の場合と同じく Parabolic Law に従ふ事が認められた。又その速度恒數と溫度との間には(5)式の如き關係の成立する事が確められた。之に對して Dunn は何等の物理的意義を附け得なかつたが、彼は $\log k$ と $\frac{1}{T}$ との間にも直線關係の存在する事を發見した。即ち第 7 圖の如き結果を得た。但し圖中 Fe, Cu, Ni に就ては Pilling 等の結果を示し、眞鍮に就ては Dunn の結果を示すものである。即ちこの圖より見れば k と T との間に

$$\log k = B - \frac{A}{T} \dots\dots\dots(T)$$

第 六 圖



の様な關係が存在す可き事が推察されるが若し果して然らば如何なる意義を表すものであらうか。又第 6 圖に於て見る様に Cu の場合又は屈曲點を持つ二本の直線から成つて居るのを見るが、これは又何を意味するのであらうか。Dunn は之に對して次の

様な二つの假定の下に以下の如き解釋を施したのである。但し彼は金属の酸化速度が Parabolic Law に従ふ場合には、全反應速度は酸化膜の結晶格子を透して浸入する酸素の滲透速度に依て支配されると考へて居るのである。

假定 1) 酸化膜の各結晶單位 (Crystal Unit 或は Structure Unit) は振動状態に在つて、そのエネルギーの配分は全く不規則なものとする。

假定 2) 酸素分子は、その結晶單位がその酸化物質の構造を弛緩させるに足

(153)

(後藤謙平) 金属の酸化速度

る様な或限界値以上のエネルギーを有する時にのみ、その結晶格子内を透過し得るものとする。

偕、今結晶中に配分されたエネルギーが量子化されて、各結晶單位が

$$0, E, 2E, \dots, nE, \dots$$

等のエネルギーを有し得るものとすれば、その各々の起り得る場合の確率の比は夫々

$$1, e^{-\frac{E}{RT}}, e^{-\frac{2E}{RT}}, \dots, e^{-\frac{nE}{RT}}, \dots$$

に依て與へられる。今若し N 個の單位中 M 個が 0 エネルギーを有するものとすれば

$$M = N \frac{1}{1 + e^{-\frac{E}{RT}} + \dots + e^{-\frac{nE}{RT}} + \dots} = N(1 + e^{-\frac{E}{RT}})$$

或は
$$N = M / (1 - e^{-\frac{E}{RT}})$$

而して、酸素を通過させるに必要な限界エネルギーを PE とすれば PE より小なるエネルギーを有するものは、 N 個の中

$$M (1 + e^{-\frac{E}{RT}} + \dots + e^{-\frac{(PE-E)}{RT}})$$

従て PE 以上のエネルギーを有する單位の数は

$$N - M (1 + e^{-\frac{E}{RT}} + \dots + e^{-\frac{(PE-E)}{RT}}) = M \frac{e^{-\frac{PE}{RT}}}{1 - e^{-\frac{E}{RT}}}$$

従て PE 以上のエネルギーを有するものの總數 N に對する比は $e^{-\frac{PE}{RT}}$ となる。

而して今反應速度が之に比例するものと考へると

$$k = c \cdot e^{-\frac{PE}{RT}} \quad (c \text{は比例恒數})$$

—(紹介)—

$$\therefore \log k = -\frac{PE}{RT} + \text{const.} \dots\dots\dots(7')$$

即ち先に実験結果から導かれた(7)式と同型の関係を得たのであつて、(7)に於ける A なる値は(7')に於ける PE、即ち酸素の滲透を許すに必要な酸化膜の活性化エネルギーに對應す可きものとなり、且つこれは第7圖に現れた直線の傾斜から求められる値である。従つてこの傾斜の大なる程 PE の値は大となり、他の條件が等しければこの値が大になる程、酸素の滲透が困難となる、即ち Permiability が減少する事を意味するとも考へられる。この考へを以つて先の第7圖を見ると大體に於て各直線は平行となつて居るから PE の値は夫々相似たものであると考へられる。又 Cu の場合に於て、二本の直線からなつて居るのは、低温の時と高温の時に於て酸化銅の活性化エネルギーの値を異にする事を示すものと解される。即ち先に Pilling 等が認めた様に、低温に於ては酸化銅が稍有孔性を帯び、高温になる程緊密になつて行くと言ふ事實が之を裏書するものと云ふ事が出来る。

3) Feitknecht の研究⁴⁾

Dunn は上述の如く酸素の酸化膜滲透に對する機構を假定して金属の酸化速度に關する、理論的説明を與へたのであるが尙彼の用ひた假定は實驗的事實と對照して、検討されねばならない。Feitknecht は之に對して、銅に就て同様の實驗を繰り返すと共に酸化物の顯微鏡眞像をとりその組織の變化を直接見て、酸素の滲透に對する一層合理的な説明を試み様とした。

Feitknecht は銅の薄片を試料として、之を CO₂ 中で加熱して一定温度まで加熱し然る後この上に CO₂ 或は N₂ に依て一定の濃度に稀薄にされた酸素の氣流を通して銅片の重さの變化を測定したのである。但しこの場合測定に先立つて豫熱の間に試料は多少酸化を受けて居る事を、彼自身も認め之を實測して 0.5 mg の程度と見做した。但し實驗温度は 1020°, 950° 及び 85°C の三種を撰んだ。其結果を概括すると次の様である。

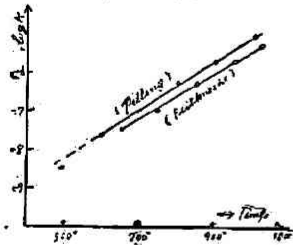
1) 實驗結果を $x^2 = kt$ なる式に適用して k の値を求めたが、完全なる一致

(160)

(後藤廉平) 金属の酸化速度

を示さず、時間と共に次第に減少して次第に一定値に趣く傾向を示した。要するに初期に於て Parabolic Law から違背を示した。

第七圖



2) 次に温度の影響としては第7圖の如き關係を得た。即ち k と T との間に次の如き關係があると云ふのである。

$$k = a \cdot e^{b/T}$$

3) 酸素の分壓の酸化速度に及ぼす影響としては、爰に Pilling 等が報告した如く、酸素分壓に一定の限界値があつて、それ以上では殆ど影響なく、それ以下になると急に影響を現す事を認めた。但しその限界値は Pilling 等の結果 0.3 mm よりは遙に高く、1020°C に於て 138 mm. と云ふ結果を得てゐる。

而してこの 138 mm. と云ふ値は、曾て Smyth-Roberts に依て與へられた其の温度に於ける CuO の分解壓に一致を示す事から、Feitknecht は、この限界壓は酸化銅に対する酸素の溶解度に對應するものと見做した Pilling の説は誤りで、溶解度ならばもつと壓力の影響を受ける可きであつて、今の場合限界値は CuO の分解壓に對應す可きものであると主張した。

4) 酸化された銅の表面を顯微鏡で見ると、上述の限界壓以上に於て得られる酸化銅の表面は黒色で、結晶が微細であつて、且つ平滑さを失ふが、限界壓以下に於て酸化されたものの表面は平滑で暗赤色を呈し、且つ金属を研いて腐蝕させた面の如く、結晶組織が明瞭に現れて居る。前者は CuO を示し、後者は Cu_2O を示すものと考へられる。この事實は(3)の結論に對する一つの根拠にもなる。

尙上の如くにして見られる Cu_2O の結晶子 (Kristallit) の大きさは、時間の経過と共に、又温度の上昇と共に、或程度迄次第に擴大する傾向が認められた。Feitknecht は之に依て、實驗の初期に於て Parabolic Law から違背する事を

説明せんとしたのである。即ち反應の初期と後期とに於ては酸化銅の結晶組織が異なり、従て酸素の滲透の形式が異なる、即ち初期に於て結晶子が小さい時には結晶子間の界面が比較的大きく従て酸素はこの界面に沿ふて滲透 (Grain boundary diffusion) する方が、結晶子を通して滲透 (Crystal lattice diffusion) するよりも容易であらうと考へられるが、時間と共に結晶子は擴大し、従て界面滲透が減少して行く爲に、 k の値が次第に減少するのであらうと考へた。

又温度の變化に對しては、低温程界面滲透が隆で、高温になるに従ひ結晶滲透が之に與つて來る爲に、Pilling の結果も低温に於ては速度が増す方向に理論値より違背するのであると説いて居る。従て Dunn の示した第6圖の Cu の場合にも、一本の直線たる可きものが上の理由で彎曲したものと解するのが妥當であると述べて居る。

5) 酸化に依て得た生成物を分析した結果時には、表面の薄層が CuO になる事もあるが、殆ど凡ての場合に於て、酸化物は Cu_2O に對する理論値に一致した。

要するに、Feitknecht は酸素の滲透に、界面滲透と、結晶滲透の二種類あつて時間の経過に、或は温度に依て滲透作用がこの二者の何れかに移動すると主張するのである。

併し乍ら、Feitknecht の酸化速度に關する議論には、其の出發點に於て一つの缺陷を含んで居る。これは實驗操作の缺陷に依るものであるが、彼の取扱つた試料は實驗に先立つて既に酸化を受けて居たものであつて、この場合には當然 (3)

式 $\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x}$ の一般解なる

$$x^2 = kt + c \dots \dots \dots (8)$$

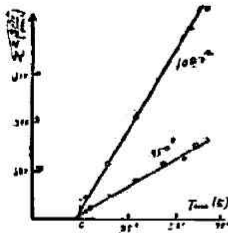
に依らなければならないにも拘らず、Feitknecht は特殊なる場合にのみ用ひられる可き $x^2 = kt$ を直接用ひて計算したのである。これは直ちに Wilkins に依て指摘され、(8) に依て計算すると Feitknecht の場合にも岡に示す様に、正しく Parabolic Law に従ふ事が發見された。且つ $x-t$ 直線が x 軸を截る點から

(162)

(後藤廉平) 金属の酸化速度

\sqrt{c} の値を知り、従て測定開始前に酸化されて居る量がこれから求められる事になる。之を Feitknecht の見積つた 0.5 mg と對照すると可成り相違のある事が

第八圖 わかつた。



これに依れば Feitknecht の論據も稍々不確になるが鮮明な顯微鏡寫眞から推論される二種の滲透形式に関する説は全然之を捨て去る事が出来ない。Greenwood 及び Bragg 6) 等の研究に依れば、 Cu_2O の單位結晶の一稜の長さは常溫に於て 4.28 \AA 、酸素イオンの直径は 2.7 \AA 、而して酸素分子の直径は 3.62 \AA とされて居るが、これから考へても低溫に於ては酸素分子が Cu_2O の結晶格子内を滲透する事は困難であらうと思はれ、この場合には界面滲透の方が容易であらうと推察される。併し、次第に高溫になるに連れて單位結晶のイオン間隙が増大するものと考ふれば、結晶滲透が不可能であるとは斷言出来ない。結局、Feitknecht の結論を全然否定する根據はないわけとなる。

低 温 酸 化

上述の研究に於ては、市販の金属銅の表面を研磨したるもののみを用ひて居るのであるが、これを一旦酸化した後還元して、謂所活性化した金属を用ひた場合には如何なる酸化形式を採るであらうか。この場合には還元金属の活性を失はせない爲になる可く低溫で實驗を行はねばならない。以下に述べる所はこの種の低溫酸化に就てである。但しこの場合にも試料として用ひられたのは實驗の便宜上銅であつたが、他の金属に就ても大體に於て類似の現象が見られるであらうと思はれる。

1) 低壓酸化

Wilkins-Rideal⁷⁾ 等は實驗裝置内で還元された銅の薄片を用ひ、酸素の壓力約

10 mm. 温度は 183°C と云ふ条件下に封鎖系に於て起る酸化速度を観察した。其の結果壓力の變化は

$$\log \frac{P_0 - p}{p} = kt \dots \dots \dots (A)$$

なる極めて簡單なる形式に従ふ事を認めた。但し p_0 は最初の壓力である。而してこの形式をとるのは活性銅の場合丈であつて、活性化されぬものに於てはこれに従はない。又壓力が 100 mm. 以上の程度になると最早この形式をとらず、却て Parabolic Law に従ふ様になる(後述)。

倍、上の (A) なる關係は、概説に於て有孔性酸化物に對して與へた (2') に外ならない。然らば果して、還元銅の場合に有孔性酸化物を生ずる爲に、(A) に従ふのであらうか。併し、それ丈では酸化形式のみは説明出来るが、非活性銅の場合や、高壓の時に酸化形式が異なる事に對する説明が與へられない。

倍、今述べて來つた所では、銅の酸化速度は結局酸素の滲透速度に依てのみ支配されるものと考へて來たが、全速度を定める要素は單に滲透速度のみであらうか。Rideal 等は之に對して少く共次の四要素を考へねばならぬと主張するのである。

- a) 酸化銅表面への O_2 の吸着速度, (Adsorption velocity)
- b) 吸着面から、固體内部への吸収速度, (Absorption velocity)
- c) 酸化銅内部の滲透速度, (Diffusion velocity)
- d) 金属銅と O_2 との反應速度, (Reaction velocity)

この四つの中最も緩慢なものが主として全速度を支配すると考へられるから、相當早いとされて居る (d) は姑く考へに入れぬ事とする。次に酸素の壓力が遙に低壓の場合には、(a) は極めて小さくなると考へられる爲にこの時には、(a) の速度が主要素となり、且つこれは酸素の壓力に比例するものとされて居る故に、

$$\text{全速度は} \quad -\frac{dp}{dt} = kp$$

—(紹介)—

$$\text{或は} \quad \log \frac{p_0}{p} = kt$$

となる。然るに壓力が相當高くなつて來ると、(a) も亦次第に大きくなる爲に最早全速度を支配する事が出来なくなつて今度は (b) 及び (c) が之に代り始める。従て反應速度は上の式に従はなくなる。併し乍らこれは、活性銅の場合であつて結晶粒子が細かくて界面滲透の起り易いと考へられる時に成立する事であつて、若し銅が活性化されて居らず結晶子の大きい場合には (b) 及び (c) と雖も、全速度に與ると考へられる場合には、壓力が相當低く共上の式には従ひ得ぬ事が推察される。即ち吸着平衡の考へを入れる事に依て、低壓に於て活性銅を用ひた時には、(A) 式に従ひ、高壓の時及び不活性銅を用ひた時には (A) 式に従はない理由が説明される。

2) 限界壓

酸素の壓力が極めて低い場合は、酸化は上述の様な簡単な形式をとるが、壓力を高めて行くと上の形式から違背し、今度は再び Parabolic Law に従ふと云ふ事が Wilkins⁸⁾ に依て發見された。

Parabolic Law は封鎖系に於ては先に (3') に依て示した様に

$$\frac{d(p-p_0)}{dt} = \frac{K}{p_0-p} \dots\dots\dots (1)$$

に依て與へられる。之を積分して書直せば、

$$2K(t_1-t_2)/(p_1-p_2) = 2p_0 - (p_1+p_2) \dots\dots\dots (B)$$

即ち Parabolic Law に従ふ間は $(t_1-t_2)/(p_1-p_2)$ と (p_1+p_2) の間に直線的關係がなければならぬ。而してこの關係が破れる時の壓力を今酸素の限界壓と呼ぶ事とする。

猶、實驗は先の R'ideal-Wilkins の場合と同じ條件の下に行はれたが、先づ不活性銅から始め、183°C で一度酸化させてその速度から限界壓を定めた後、之を 305°C で還元し再び 183°C に於ける酸化速度を測定し斯くして之を數回繰り返

して観察したのである。其結果酸化還元が繰り返されて、所謂活性化が進むに連れて限界圧が上昇して大體 130 mm と云ふ一定値に達する事が認められた。不活性の時には 9.5 mm の程度であつた。次にこの最高値に達したものを 305°C で二時間放置すると限界値は、又 20—40 mm 附近まで減少を示した。

これに依れば酸化還元に依て活性化された場合には限界圧は次第に増加し、高温で Sinter された場合には活性を失つて限界値が下ると云ふ結論に達する。

今、上に述べた限界値なるものと、先に Pilling 及び Feitknecht に依て取扱はれた限界値とを比較すると、それと與へられた意味は夫々異なるか、現象としては全く同一であると考へられる。而して Pilling 等はこの限界壓力を以て酸素の酸化銅に對する溶解度とし、Feitknecht は之を CuO の分解壓に對應するものと解し、Wilkins は吸着平衡の成立する時の壓力と考へたのであるが、吾人は果して何れをとる可きであらうか。今如らく Wilkins の行つた理論的考察に従つて見よう。

3) 限界壓の理論的考察

今酸化銅の表面の單位面積を考へこれの一部 θ 丈が酸素分子に依て覆はれて居るものとすれば、單位時間にこの表面に氣相の酸素分子が吸着する速度は次の如く與へられる。

$$kfp(1-\theta) \dots\dots\dots(8)$$

但し f は accommodation factor, p は酸素の壓力, k は比例恒數とする。次にこの吸着した分子の蒸發速度は

$$(\nu_s + \nu_g)\theta + \nu p\theta \dots\dots\dots(9)$$

但し ν_s , θ , ν_g , θ は夫々吸着表面から固体の内部へ向ふものと、氣相に向ふものとを表し、 $\nu p\theta$ は氣相の分子が衝突して吸着分子を蒸發させる場合を考へたものであつて、高壓の時にその影響が現れると考へられる。

而して上の二つが平衡する場合には、兩者を等置して

$$kfp(1-\theta) = (\nu_s + \nu_g)\theta + \nu p\theta$$

$$p = \frac{(\nu_s + \nu_g)\theta}{kf(1-\theta) - \nu\theta} \dots\dots\dots (10)$$

この(10)式は固体表面に吸着平衡が成立した時の酸素の壓力を與へるものであつて、今の場合これが限界壓に外ならぬと考へられる。

之に依れば、銅の表面が活性化されるに従ひ、限界値が上昇すると云ふ事は、活性度が大になる程表面の結晶子が小となり、従つて結晶子の界面積が大となり $\nu\theta$ が大となる爲に(10)の p が大となる爲であると説明する事が出来る。

4) 吸着平衡以前の経過

今吸着平衡が成立する以前に於ける表面吸着層に就て考へる場合には、先の(C)及び(D)は未だ等置する事が出来ない。この時吸着状態の變化は次の如く與へられる。

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= kfp(1-\theta) - (\nu_s + \nu_g)\theta - \nu p\theta \\ &\equiv k_2p(1-k_1\theta) - k_3\theta \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

茲に k_1 , k_2 及び k_3 は夫々恒数を表す。次に所謂 Absorption velocity は(11)に比例し、滲透速度は $\frac{k\theta}{p_0 - p}$ に依て與へられる〔 $(p_0 - p)$ は酸素の結合量を表し従て酸化膜の厚さに比例する値である〕故に封鎖系内の酸素の減少速度は兩者の和に依て與へられる。即ち

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 \frac{d\theta}{dt} + \frac{k\theta}{p_0 - p} \dots\dots\dots (12)$$

(11) 及び (12) から θ 及び $\frac{d\theta}{dt}$ を消去すると

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dt} &= \frac{k_1(dp/dt + k_2p) - (p_0 - p)(d^2p/dt^2 + k_2dp/dt)}{k - k_1(p_0 - p)(k_2p + k_3)} \\ &+ \frac{k_1^2 dp/dt (p_0 - p)(dp/dt + k_2p) [k_1(p_0 - p) - (k_2p + k_3)]}{[k - k_1(p_0 - p)(k_2p + k_3)]^2} \end{aligned}$$

これがこの反應の速度を表す一般式であるが、餘り複雑に過ぎるから、これの特

殊な場合として、先に実験的に得られた関係が導かれる事を示して見よう。

1) 活性銅に対して、酸素の圧力が極めて小さい場合には θ は極めて小と考へられるから、 $\theta=0$ とおけば (11) 及び (12) から

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= k_2 p \\ -\frac{dp}{dt} &= k_3 \frac{d\theta}{dt} \end{aligned} \right\} -\frac{dp}{dt} = k_3 k_2 p$$

これは先に Rideal-Wilkins に依て見出された関係に外ならない。

2) 次に圧力が高くなつた時及び銅が不活性で ν が小さくなり、酸化銅表面に吸着平衡が成立した場合には、

$$\theta = c \text{ const.} \quad \frac{d\theta}{dt} = 0$$

と見做される故に、(12) から次の関係が導かれる。

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{c \text{ const.}}{p_0 - p}$$

是即ち Parabolic Law に外ならないのである。

3) 次に限界圧以下に於ても或時間の後には吸着速度と吸収速度とが平衡する場合 (Sorption Equilibrium) が考へられるが、この時にも $\frac{d\theta}{dt} = 0$ とおけば又 (11) 及び (12) から

$$\begin{aligned} k_2 p (1 - k_1 \theta) - k_3 \theta &= 0 \\ -\frac{dp}{dt} &= k_3 \theta / p_0 - p \end{aligned}$$

この二式から

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k k_2 p}{(p_0 - p) (k_1 k_2 p + k_3)}$$

之を積分して書直せば

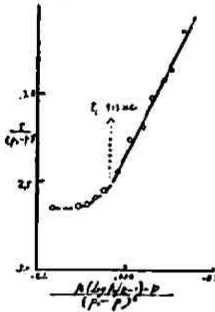
$$\frac{t}{(p_0 - p)^2} = \frac{\alpha [p_0 (\log p_0 / p_0 - 1) + p]}{(p_0 - p)^2} + \beta$$

但し $a = k_3/k_2$, $\beta = k_1/2k$ とする。而してこの右邊の第一項をまれば

$$t/(p_0 - p)^2 = \beta$$

となつて Parabolic Law に歸するのであつて、これは限界壓以下に於て Parabolic Law からの違背に對する補正項と見られるものであるが、その時所謂 Sorption Equilibrium が成立するならば、 $t/(p_0 - p)^2$ と $\frac{p_0(\log p_0/p_0 - 1) + p}{(p_0 - p)^2}$ との間に直

第九圖



線關係がある筈である。

之を實驗結果に適用して見ると圖の様な結果を得た即ち反應開始後或時間後に於て、正しく直線關係が現れた。従て之に依て、Sorption equilibrium の存在する事と、その成立迄の時間 t_0 が推定出來ると云ふのである。且つ酸化還元を重ねるに從て活性度が大きになると考へる時、活性度が大きになる程 t_0 が大きになる事が認められた。而して、この t_0 は(11)に於ける $\frac{d\theta}{dt}$ が

小さい程大になると考へられ、且つ活性度が大きになつて、 $\nu\theta$ が大きになる程 $\frac{d\theta}{dt}$ は小となる故に、活性度の大きなるに從つて t_0 が長くなる事が首肯される。

これらの事實は又逆に $\nu\theta$ なる項の意義、即ち吸着された酸素分子が表面結晶子の界面 (Grain boundary) に沿ふて滲透すると云ふ假定に對して、妥當性を與へるのみならず、觸媒の活性度の増大と云ふ現象は、繰返へされた酸化還元による結晶子の微細化の爲に、その界面が著しく増大されると云ふ事に伴ふものであると云ふ Rideal 等の考へにも根據を與へるものと思はれる。

總 括

要するに以上の研究の結果から吾人は次の様な結論に到達する。

- 1) 金属の酸化速度は大體二種の形式を採り、夫々極めて簡単な法則に従ふ。
- 2) 酸素が緊密なる酸化膜を通過するのに二種類の滲透形式が可能と考へられ

比較的低温では、結晶子界面透過が起り易く、高温では結晶透過が起り易いと考へられる。

- 3) 酸化速度に及ぼす酸素の壓力の影響には限界點が認められ、之に對して三様の解釋が施されたが、可成低壓に於て始めて認められるこの現象に對しては限界壓なるものは吸着平衡の破れる時に現れると云ふ Wilkins の説が最も妥當であると考へられる。
- 4) 酸化還元を繰返へす事に依て金属表面が活性度を増すのは結晶子が小となり結晶子界面を増加する爲である。

上に述べた諸研究の中、吾人の奇異に感ずるのは、酸化速度に對する温度の影響と云ふ事に關し、均しく Pilling の實驗値を對象とし乍ら

$$K = AT^n \quad (\text{Pilling, 第2圖参照})$$

$$K = ke^{-\frac{PR}{T}} \quad (\text{Dunn 第6圖"})$$

$$K = a \cdot e^{bT} \quad (\text{Feitknecht 第7圖"})$$

なる、三人三様の見方を提出して居る事である。

諸、以上の研究は主として銅の酸化反應を取扱つたものであるが、それらから導かれた理論は他の金属の場合に對しても適用されるものであつて、一般に金属と氣體の間の反應にも共通點を有するものと思はれ、この意味に於て曾て Frankenger の行つた“Li と N₂ 間の反應速度”に關する研究は之と對照して興味を引く點が多いと思ふが、これは又他日に譲り度と思ふ。(1931, 10, 9)

文 献

- 1) Tamman; Z. anorg. Chem. 111, 78, (1920)
123, 197, (1923)
- 2) N. B. Pilling-R. E. Bedworth; J. Inst. Metals, 29, 529, (1923)
- 3) T. S. Dunn; Proc. Roy. Soc., A. 111, 203, (1926)

(170)

(後藤廉平) 金属の酸化速度

-
- 4) W. Feitknecht; Z. Elektrochemie 35, 142, (1929)
 - 5) F. T. Wilkins; Z. Elektrochemie, 35, 500. (1929)
 - 6) G. Greenwood; Phil. Mag., 48, 654, (1924)
W. L. Bragg; Proc. Roy. Soc., A, 114, 450, (1927)
 - 7) F. T. Wilkins-K. R. Rideal, Proc Roy. Soc., A, 128, 394, (1930)
 - 8) F. T. Wilkins; Proc. Roy. Soc. A, 128, 407, (1930)
Phil Mag., 11, 422, (1931)
 - 9) W. Frankenburger; Z. Elektrochemie, 32, 481, (1926)