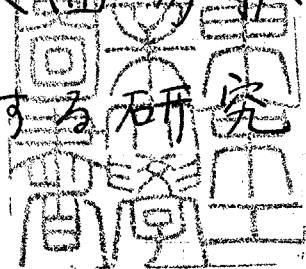


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	固体の表面易拡散層に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	丸山俊夫
Author(English)	TOSHIO MARUYAMA
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第895号, 授与年月日:1977年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小松和蔵
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第895号, Conferred date:1977/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

固体の表面易拡散層

に関する研究



東京工業大学大学院博士課程

化学工学専攻

丸山 俊夫

目次

第1章	緒論	1
第2章	反応速度式	13
2-1	はじめに	13
2-2	反応速度式の導出	13
2-2-1	試料が球状の場合	14
2-2-2	試料が円柱状の場合	20
2-3	速度式の酸化反応への適用	25
2-4	昇温法による解析式	27
第3章	CoO の酸化反応による表面易 拡散層の厚さの測定	43
3-1	はじめに	43
3-2	実験	43
3-2-1	試料の調製	43
3-2-2	実験操作	45
3-3	結果及び考察	46
第4章	BaTiO_3 生成反応による TiO_2 の 表面易拡散層の厚さの測定	70
4-1	はじめに	70
4-2	実験	70

4-2-1	試料	70
4-2-2	実験操作	71
4-3	解析	72
4-4	結果及び考察	74
第5章	CoAl_2O_4 生成反応における表面易拡散層の厚さの測定	87
5-1	はじめに	87
5-2	実験	87
5-3	結果及び考察	88
第6章	Al_2O_3 の表面拡散	101
6-1	はじめに	101
6-2	実験	101
6-3	結果及び考察	102
第7章	総括	112
	謝辞	117

第1章 緒論

表面拡散および粒界拡散に関する研究は、Langmuir¹⁾がWにおけるThの拡散において行なつて以来、多くの研究者によつてなされてきた。これらは高速拡散とか短回路拡散とも呼ばれ、一般に体積拡散に比較して非常に速く、活性化エネルギーも低く、それ故低温において種々のプロセスに影響を与えると考えられる。特に無機材料の製造プロセスである焼結の初期過程において、表面拡散の寄与は特に低温で大きく、これを無視して取扱うことはできない。その為、複合焼結の概念の導入以来、多くの研究²⁻⁴⁾がなされてきた。また、粉体間反応においても初期反応は表面拡散を無視しては論ずることは出来ない⁸⁾。このように表面拡散は工学的に重要な問題である。

表面拡散の研究は従来、主に質量輸送法(粒界溝の発達⁵⁾、表面切欠き傷の平滑化⁶⁾、小平面の形成⁷⁾、焼結²⁻⁴⁾)によつて行なわれてきた。その他、固体反応を利用する方法⁸⁻¹⁰⁾や、放射

性同位体を用いる方法もある。これらの方法によつて、金属や酸化物の系で数多くの研究が現在までに行なわれている。しかし、上記の方法で得られる結果は常に表面拡散係数 D_s と易拡散層の厚さ δ の積 ($D_s \cdot \delta$) の形でしか得られないため、 D_s を独立に決定できない。そこで従来は δ として一定値 (たとえば一原子層の厚さ) を仮定して D_s を得てきた。

金属での表面拡散の研究例として Cu の結果を体積拡散係数の値と共にまとめて図示する (図 1-1)。表面拡散係数は粒界溝の飛遷、表面切欠き傷の平滑化によつて得られた結果を δ として一原子層を仮定して得たものである。表面拡散係数と体積拡散係数との比 (D_s/D_v) は 10^5 程度で、活性化エネルギーについては $E_{sapp} \approx E_v \approx 50 \text{ Kcal/mol}$ である (表面拡散のみかけの活性化エネルギーという意味で E_{sapp} と記した)。活性化エネルギーに関しては表面拡散のそれは体積拡散のそれより小さい ($1/2 \sim 2/3$) という一般的定説があるが、この Cu の結果

はこの説に一致しない。

酸化物の例として Al_2O_3 の結果をまとめた(図1-2)。この場合は δ として一分子層を仮定して得た結果である。体積拡散係数の値で大きい方の Al^{3+} の自己拡散係数と比較しても表面拡散係数の値は $10^4 \sim 10^5$ 程度大きく、活性化エネルギーは 130 kcal/mol 程度のものと、それより小さい ($50 \sim 80 \text{ kcal/mol}$) ものに分類することができる。

これらの結果を解釈するにあたり、易拡散層の厚さ δ を従来一定値として仮定してきたが、 δ は温度と共に変化すると考える方がより自然であると考えられる。そして δ が、

$$\delta = \delta_0 \exp(-E_\delta/RT)$$

と表わされるとする。(δ が一定というのは $E_\delta = 0$ のときに対応する。)

また表面拡散係数は

$$D_s = D_{s0} \exp(-E_s/RT)$$

と表わされるから、従来得られた結果は

$$D_s \delta = D_{s0} \delta_0 \exp\{-(E_s + E_\delta)/RT\}$$

となり、表面拡散の活性化エネルギーとして

$$E_{sapp} = E_s + E_\delta$$

を得てまたと考えるなければならない。

図1-1のCuの結果は表面拡散の活性化エネルギーと体積拡散のそれは同程度であったが、易拡散層の厚さがもし温度と共に増大すれば($E_\delta > 0$)、 E_s はみかけの E_{sapp} より小さくなることが考えられる。

一般に拡散種ならびにその拡散メカニズムを考察する際、目安にするのが拡散係数の活性化エネルギーと頻度因子であるが、上の議論から δ に関する明確な知見なしには表面拡散についての詳細な考察はできないことがわかる。

Beilby層等のいわゆる表面層の研究は室温で電子線回折、X線回折、溶解速度等の方法で行なわれているが、実際に表面拡散が起っているような温度での研究は少ない。しかし、表面拡散の研究上問題となる易拡散層の厚さ δ はこのような温度におけるものである。

δ に關する研究は現在まで2~3の報告がなされてゐる。Lightstone, Pemsler¹¹⁾は ZrO_2 の ^{18}O 交換反応を行なうと、初期に非常に速い交換が起ることから、 δ は $14 \sim 118 \text{ \AA}$ ($600 \sim 910^\circ\text{C}$)で温度と共に増大すると報告してゐる。また、小松ら²⁰⁾はスピネル生成反応 ($NiAl_2O_4, CoAl_2O_4$)において、表面と体積方向の拡散距離の比から、 Al_2O_3 の表面層の厚さを約 1000 \AA と推定した。粒界の易拡散層の研究も少なく、 Al_2O_3 に關してはJohnsonら¹²⁾の焼結により $100 \sim 700 \text{ \AA}$ ($1280 \sim 1580^\circ\text{C}$)で温度と共に増大するという報告と、Mistler, Coble¹³⁾の粒成長と拡散のデータから、 100 \AA 程度 ($1650 \sim 1900^\circ\text{C}$)で温度とともに減少するという報告があるだけである。

一方、易拡散層形成 (表面も粒界も同様である)の原因と考えられる種々の現象から δ を推察する試みも行なわれてゐる。²⁸⁾たとえば、不純物が表面に濃縮されて表面に内部と不純物濃度の異なる層が生成し易拡散層となる。

さらに不純物により，表面に第二相が析出することにより易拡散層となる。また，イオン結晶では陽イオンと陰イオンの欠陥の生成の自由エネルギーの相異により表面に空間電荷層が生成する。²⁹⁾ 以上の3種の原因で易拡散層が生成する場合は， δ は温度と共に減少しなければならぬ。また表面での格子の乱れが熱エネルギーにより広がり易拡散層を形成すると考えると δ は温度と共に増大する。³⁰⁾

しかしながら， δ を表面拡散が起っているような温度で実際に求めるためには動力学的手法が最も適していると考えられる。

本研究は表面拡散を研究するために必要な易拡散層の厚さを動力学的に求めることを主目的として行なった。

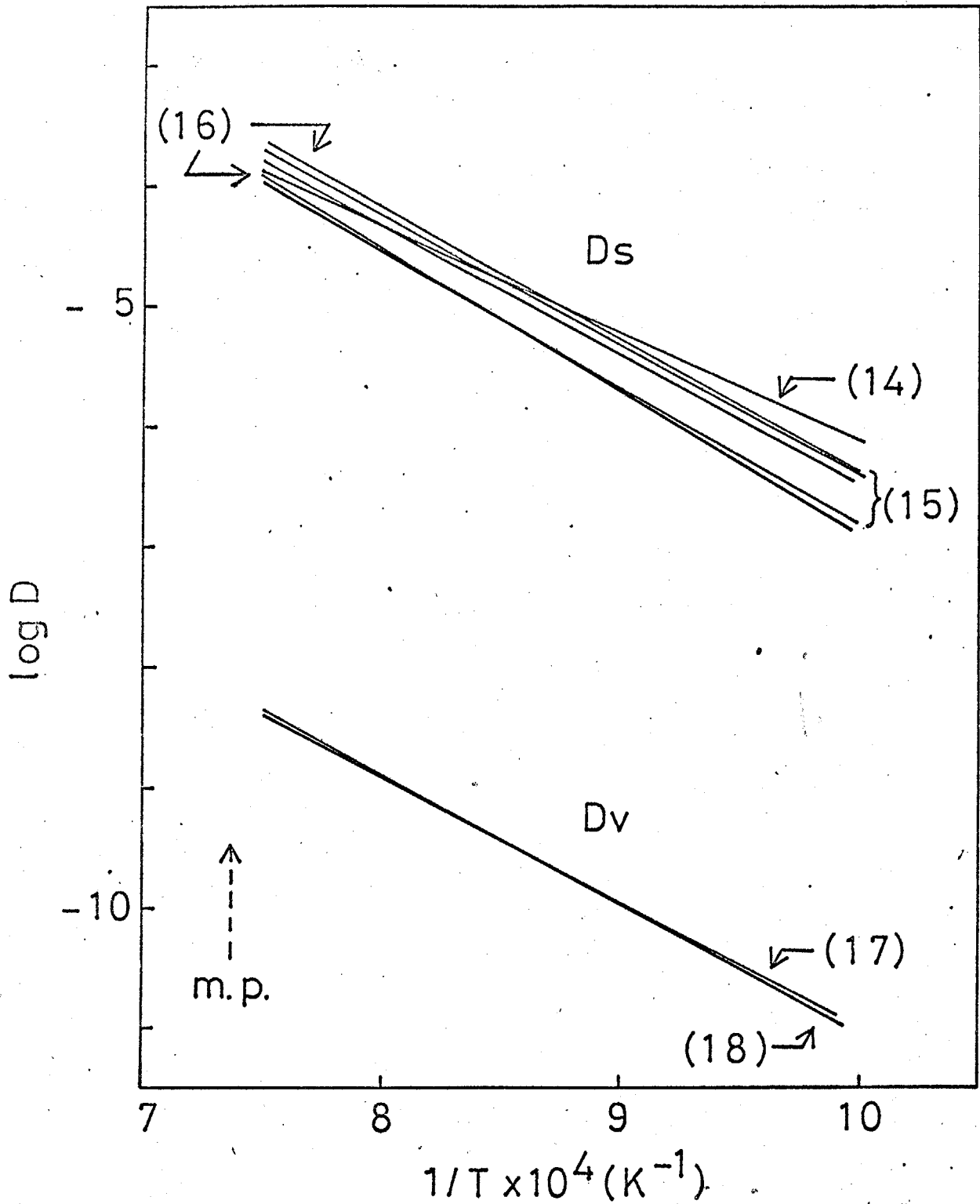


Fig. 1-1. Comparison of surface and volume diffusion coefficients obtained for Cu. Numbers represent reference numbers.

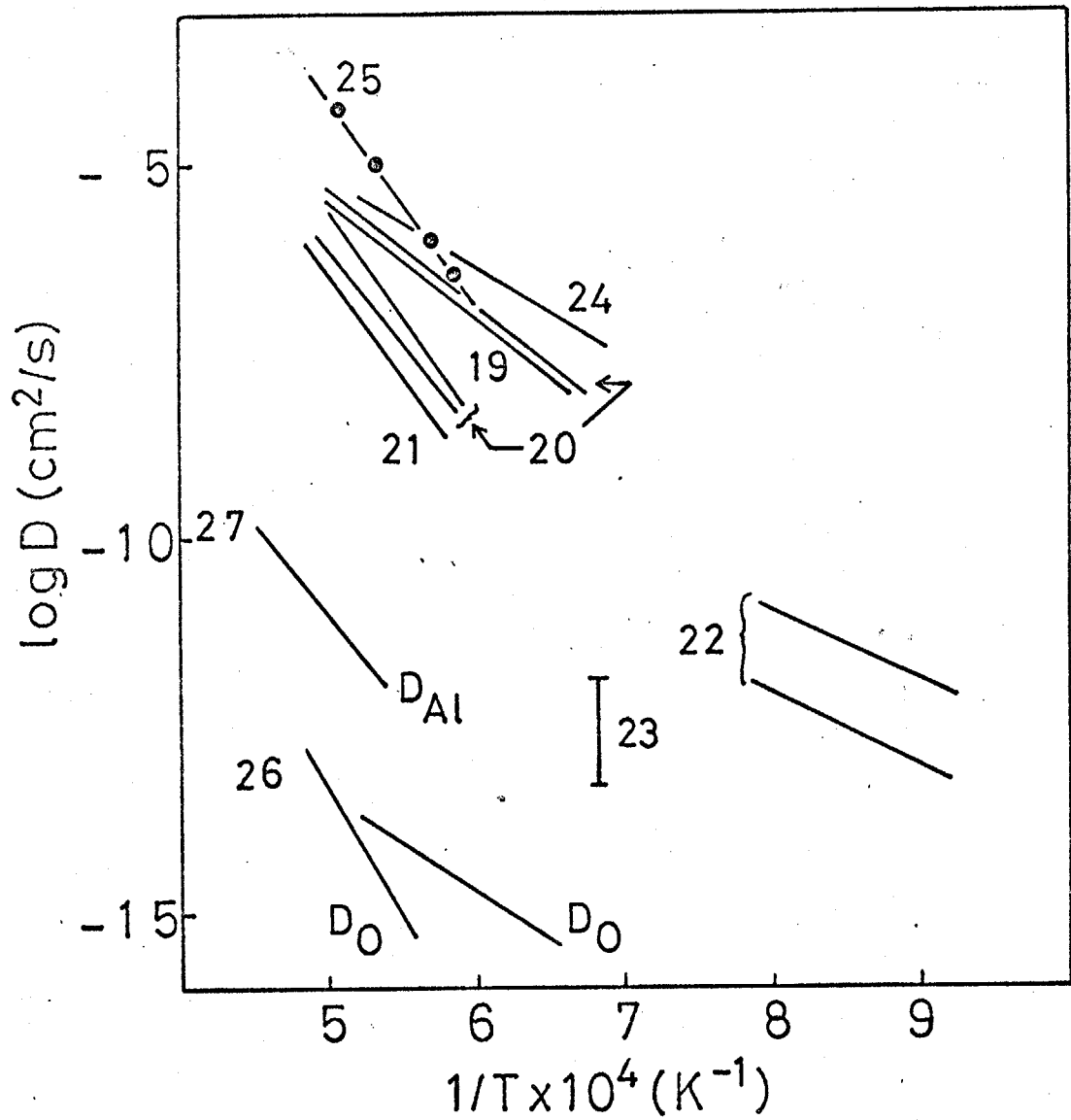


Fig. 1-2. Comparison of surface and volume diffusion coefficients obtained for Al_2O_3 . Numbers represent reference numbers.

文献

- 1) I. Langmuir, J. Franklin Inst., 217, 543 (1934).
- 2) J. G. R. Rockland, Acta Met., 15, 277 (1967).
- 3) D. L. Johnson, I. B. Cutler, J. Amer. Ceram. Soc., 46, 541, 545 (1963).
- 4) Y. Moriyoshi, W. Komatsu, *ibid.*, 53, 671 (1970).
- 5) W. W. Mullins, J. Appl. Phys., 28, 335 (1957).
- 6) R. T. King, W. W. Mullins, Acta Met., 10, 601 (1962).
- 7) W. W. Mullins, Phil. Mag., 6, 1313 (1961).
- 8) S. K. Moon, W. Komatsu, Z. Phys. Chem., NF., 89, 47 (1974).
- 9) K. Hirsta, W. Komatsu, to be published in J. Amer. Ceram. Soc., March-April issue (1977).
- 10) 丸山修, 小松和蔵, 昭和51年窯業協会年会講演要旨集, P. 89 (1976).
- 11) J. B. Lightstone, J. P. Pemsler, "Reactivity of Solids", Ed. by J. W. Mitchell, R. C. Devries, R. W. Roberts and P. Cannon, Wiley, New York, P. 615 (1968).

- 12) D.L. Johnson, L. Borrin, "Sintering and Related Phenomena", Ed. by C.C. Kuczynski, N.A. Hooten and C.F. Gibbon, Gordon and Breach Science Publications Inc., New York, P.445 (1968).
- 13) R.E. Mistler, R.L. Coble, J. Appl. Phys., 45, 1507 (1974).
- 14) N.A. Gjostein, Trans..Met. Soc. AIME, 218, 354 (1961).
- 15) J.Y. Choi, P.G. Shewmon, *ibid.*, 229, 529 (1962).
- 16) P.G. Shewmon, J.Y. Choi, *ibid.*, 227, 515 (1963).
- 17) A. Kuper, H. Letaw, L. Slifkin, E. Sonder, C. Tomizuka, Phys. Rev., 96, 1224 (1954); *ibid.*, 98, 1870 (1954).
- 18) 門間改三, 須藤一, 及川洪, 日本金属学会誌, 28, 192 (1964).
- 19) W.M. Robertson, R. Chang, Mat. Sci. Res., Vol. 3, Ed. by W.W. Kriegel and H. Palmour III, Plenum Publishing Corp., New York, P49 (1966).

- 20) W. M. Robertson, F. E. Ekstrom, *ibid.*, Vol. 4, Ed. by T. J. Gray, V. D. Frechette, Plenum Publishing Corp. New York, P. 271 (1969).
- 21) J. F. Shackelford, W. D. Scott, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 51, 688 (1968).
- 22) S. Prochazka, R. L. Coble, *Phys. Sintering*, 2 [1], 1 (1970); *ibid.*, 2, [2] 1; *ibid.*, 2, [2] 15.
- 23) W. R. Rao, I. B. Cutler, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 55, 170 (1972).
- 24) Y. Moriyoshi, W. Komatsu, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 81, 102 (1973).
- 25) T. Maruyama, W. Komatsu, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 58, 338 (1975).
- 26) Y. Oishi, W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, 33, 480 (1960).
- 27) A. E. Paladino, W. D. Kingery, *ibid.*, 37, 957 (1962).
- 28) 総説と 1 つ 例 えば
北沢 宏一, 窯業協会誌, 83, 263 (1975).

- 29) K. Lehovec, J. Chem. Phys., 21, 1123 (1953).
- 30) E. Fukushima, A. Okawa, J. Phys. Soc. Japan,
10, 970 (1955); 12, 139 (1957).

第2章 反応速度式

2-1 はじめに

第1章で述べたように表面拡散層の厚さ δ を決定することが表面拡散の研究上絶体的に必要であり、また実際に表面拡散が起っている温度での δ を求めろためには動力学的手法が最も適している。

本章では固体表面に厚さ δ の拡散層が存在すると仮定して、拡散律速の反応に適用しうる速度式を導出した。また、その式の妥当性をNiの酸化反応¹⁾の結果を用いて確かめた。

また、等温法による実験では表面拡散によると考えられる初期の反応は、しばしば著しく速いため解析できない。そこで初期の反応を解析するには昇温法による解析が適しているので、あわせて昇温法の解析式を導出した。

2-2 反応速度式の導出

一般に固体の性質は表面からバルクに向けて連続的に変化していると考えられる。たとえば、不純物濃度²⁾、静電ポテンシヤル³⁾等は

表面から図2-1-aのように変化している。拡散係数も同様に表面からバルクに向かって連続的に変化していると考えられる。しかし、速度式の導出上数学的に簡単化するために、表面には拡散係数 D_s を持つ均一構造の厚さ δ の層が存在し、その内部に拡散係数 D_b をもつバルクが存在すると仮定した(図2-1-b)。

また拡散は定常的で、濃度勾配は直線的であり、拡散物質は表面から内部に向けて拡散すると仮定した。

2-2-1 試料が球状の場合

球状試料表面に厚さ δ の均一拡散層を考える(図2-2-a, b)。

○反応層が均一拡散層の厚さ以下 ($0 \leq t < t_0$) の場合(図2-2-a)。

単位時間に拡散係数 D_s をもつ球殻を通過する拡散物質の流量 q_w は Barrer の式⁴⁾ より、

$$q_w = 4\pi D_s \frac{\gamma_2 \gamma_1}{\gamma_2 - \gamma_1} (C_2 - C_1) \quad (2-1)$$

となる。ここで C_1, C_2 は γ_1 (反応層と出発物

質との界面), r_2 (表面) での拡散種の当量濃度である。

また反応による体積変化より, r_2 と r_1 の間には,

$$r_2 = \{ z r_0^3 + r_1^3 (1-z) \}^{1/3} \quad (2-2)$$

が成立する。ここで, z は出発物質と反応生成物との当量体積比, r_0 は出発物質の粒子半径である。

式(2-1)の q_0 と未反応物質の減少速度との関係は

$$\Omega q_0 = -4\pi r_1^2 (dr_1/dt) \quad (2-3)$$

である。ここで Ω は拡散種1個が出発物質と反応したときに減少する出発物質の体積である。

式(2-1), (2-2)を式(2-3)に代入して積分すると

$$\{ 1 + (z-1)\alpha \}^{2/3} + (z-1)(1-\alpha)^{2/3} = z + 2(1-z)k_0 t \quad (2-4)$$

となる。ここで α は反応率で $\alpha = 1 - (r_1/r_0)^3$ で与えられる。また $k_0 = \Omega D_0 \Delta C / r_0^2$, $\Delta C = C_2 - C_1$ で

ある。

式(2-4)は Valensi⁵⁾と Carter⁶⁾によつて導かれた式と同型である。

。反応層がバルクにまで侵入した ($t_0 \leq t$) 場合 (図2-2-b)。

易拡散層での流量 q_s とバルクでの流量 q_v とは

$$q_s = 4\pi D_s \frac{\gamma_2 \gamma'}{\gamma_2 - \gamma'} (c_2 - c') \quad (2-5)$$

$$q_v = 4\pi D_v \frac{\gamma' \gamma_1}{\gamma' - \gamma_1} (c' - c_1) \quad (2-6)$$

と表わすことができる。ここで c' は γ' (易拡散層とバルクの界面) での拡散種の当量濃度である。

定常状態を考えるから

$$q = q_s = q_v = 4\pi \Delta C \frac{D_s D_v \gamma_1 \gamma_2 \gamma'}{D_v \gamma_1 (\gamma_2 - \gamma') + D_s \gamma_2 (\gamma' - \gamma_1)} \quad (2-7)$$

また, $\gamma_1, \gamma_2, \gamma'$ の間には式(2-2), (2-8) の関係がある。

$$r' = \{z(\gamma_0 - \delta)^3 + \gamma_0^3(1-z)\}^{1/3} \quad (2-8)$$

式(2-2), (2-8) を式(2-7) に代入し, さらに式(2-7)を式(2-3)に代入して, 積分範囲 $t_0 \sim t$ で積分すると

$$\begin{aligned} & 2(z-1)k_v(t-t_0) \\ &= (D_v/D_s) \left[\{ (1-\alpha)(1-z) + z(1-w)^3 \}^{2/3} - (1-w)^2 \right. \\ &\quad \left. - \{ z + (1-\alpha)(1-z) \}^{2/3} + \{ z + (1-w)^3(1-z) \}^{2/3} \right] \\ &\quad + (1-z)(1-\alpha)^{2/3} + z(1-w)^2 \\ &\quad - \{ (1-\alpha)(1-z) + z(1-w)^3 \}^{2/3} \end{aligned} \quad (2-9)$$

を得る。ここで, $k_v = \Omega D_v \Delta C / \gamma_0^2$, $w = \delta / \gamma_0$.

$t = t_0$ で易拡散層全体が反応してしまうから, 式(2-4)より

$$\begin{aligned} & \left[1 + (z-1) \{ 1 - (1-w)^3 \} \right]^{2/3} + (z-1)(1-w)^2 \\ &= z + z(1-z)k_v t_0 \end{aligned} \quad (2-10)$$

式(2-10)を式(2-9)に代入すると,

$$\begin{aligned} & 2(z-1)k_v t \\ &= (D_v/D_s) \left[\{ (1-\alpha)(1-z) + z(1-w)^3 \}^{2/3} \right. \\ &\quad \left. + \{ z + (1-\alpha)(1-z) \}^{2/3} + z \{ 1 - (1-w)^2 \} \right] \\ &\quad + z(1-w)^2 + (1-z)(1-\alpha)^{2/3} \\ &\quad - \{ (1-\alpha)(1-z) + z(1-w)^3 \}^{2/3} \end{aligned} \quad (2-11)$$

ここで、 $D_s \gg D_v$ という仮定を用いると

$$\begin{aligned} & 2(1-z)k_v t \\ &= \left\{ (1-\alpha)(1-z) + z(1-w)^3 \right\}^{2/3} + (z-1)(1-\alpha)^{2/3} - z(1-w)^2 \\ &= f(\alpha, w) \end{aligned} \quad (2-12)$$

実験で求めた反応率(α) ~ 時間(t)の関係と適当な w の値を試行錯誤で式(2-12)に代入して、 $f(\alpha, w) \sim t$ のプロットの直線化をはかる。その時の w から δ が求まり、勾配より k_v が求まる。上の計算に用いるプログラムの一例(第3章で用いたもの)を示す(表2-1)。

式(2-12)に代入する w の概値を求めることは計算の簡素化のために重要であるから、次にTander⁷⁾の手法にもとづいて近似式を導出した(図2-3-a, b)。

一次元の拡散を考える。

・反応層の厚さ(x)が δ より小さい場合($t \leq t_0$, 図2-3-a)では、単位時間に単位断面積を通過する拡散物質の流量は

$$J = -D_s \frac{C_1 - C_2}{x} = D_s \frac{\Delta C}{x} \quad (2-13)$$

ここで、 C_2 , C_1 はそれぞれ表面 ($x=0$)、反応層と出発物質の界面 (x) での拡散種の当量濃度である。

また反応層の生成速度と拡散流量の関係は

$$\frac{dx}{dt} = \Omega J \quad (2-14)$$

となる。

式 (2-13) を式 (2-14) に代入し積分すると、放物線則を得る。

$$x^2 = 2\Omega D_s \Delta C t \quad (2-15)$$

。反応層がバルクまで侵入した場合 ($t > t_0$, 図 2-3-b) は拡散流量は定常状態の仮定により、

$$J = -D_s \frac{c' - C_2}{\delta} = -D_v \frac{c_1 - c'}{x - \delta} = \frac{\Delta C}{\left\{ \delta \frac{D_s}{D_v} + (x - \delta) \frac{D_v}{D_s} \right\}} \quad (2-16)$$

ここで、 c' は表面から δ の距離における拡散種の当量濃度である。

式 (2-14) に式 (2-16) を代入して積分し、式 (2-15) より

$$\delta^2 = 2\Omega D_s \Delta C t_0$$

を代入すると、

$$x^2 - 2\left(1 - \frac{D_v}{D_s}\right) x \delta + \delta^2 \left(1 - \frac{D_v}{D_s}\right) = 2\Omega D_v \Delta C t$$

(2-17)

が得られる。

この式(2-17)は平板試料についての厳密式である。

これを半径 Y_0 の球状試料にあてはめるために両辺を Y_0^2 で割り

$$x/Y_0 = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \equiv Y$$

とおくと、

$$Y^2 - 2WY(1 - \frac{D_v}{D_s}) + W^2(1 - \frac{D_v}{D_s}) = 2K_v t \quad (2-18)$$

ここで、 $D_s \gg D_v$ とすると

$$Y^2 - 2WY + W^2 = (Y - W)^2 = 2K_v t \quad (2-19)$$

故に

$$Y - W = \sqrt{2K_v t} \quad (2-20)$$

式(2-20)から、 $Y \sim \sqrt{t}$ のプロットの切片と勾配からそれぞれ W の概値と K_v とが求まる。

2-2-2 試料が円柱状の場合(図2-2-a, b 参照)。

。 $t \leq t_0$ のとき、単位時間の拡散流量⁸⁾ Q_0 は、

$$g_0 = \frac{2\pi D_0 (C_2 - C_1)}{\ln(r_2/r_1)} \quad (2-21)$$

となり、未反応物質の減少速度と

$$g_0 \Omega = -2\pi r_1 (dr_1/dt) \quad (2-22)$$

の関係がある。

r_2 と r_1 の間 k は

$$r_2 = \{z r_0^2 + r_1^2 (1-z)\}^{1/2} \quad (2-23)$$

の関係がある。

式(2-22)に式(2-21)と式(2-23)を代入して、
積分を行ない

$$\alpha = 1 - (r_1/r_0)^2$$

の関係を代入すると、

$$\begin{aligned} & 4(z-1)k_0 t \\ &= (z-1)(1-\alpha) \ln(1-\alpha) \\ &+ \{1+(z-1)\alpha\} \ln\{1+(z-1)\alpha\} \end{aligned} \quad (2-24)$$

が得られる。

これは Valensi⁹⁾ によって求められた式と同型である。

。 $t \geq t_0$ のとき、場拡散層とバルクでの拡散流量はそれぞれ

$$q_s = \frac{2\pi D_s (c_2 - c')}{\ln(r_2/r')} \quad (2-25)$$

$$q_v = \frac{2\pi D_v (c' - c_1)}{\ln(r'/r_1)} \quad (2-26)$$

となり、定常状態を仮定してなるから、

$$q = q_s = q_v = 2\pi \Delta c \left\{ \frac{\ln(r_2/r')}{D_s} + \frac{\ln(r'/r_1)}{D_v} \right\} \quad (2-27)$$

となる。

また r' と r_1 の間には式 (2-28) の関係がある。

$$r' = \{ z(r_0 - \delta)^2 + r_1^2(1-z) \}^{1/2} \quad (2-28)$$

式 (2-23), (2-28) を式 (2-27) に代入し、さらに

k を式 (2-22) に代入し、両辺を積分する

と、

$$\begin{aligned} & 4(z-1)k_v(t-t_0) \\ &= \left(\frac{D_v}{D_s} \right) \left[\{ 1 + (z-1)\alpha \} \ln \left\{ \frac{1 + (z-1)\alpha}{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)} \right\} \right. \\ & \quad - z \{ 1 - (1-w)^2 \} \ln \left\{ \frac{z \{ 1 - (1-w)^2 \}}{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)} \right\} \\ & \quad \left. - (1-w)^2 \ln \left\{ \frac{z - (z-1)(1-w)^2}{(1-w)^2} \right\} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)\} \ln \{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)\} \\
& + (z-1)(1-\alpha) \ln(1-\alpha) - z(1-w)^2 \ln(1-w)^2
\end{aligned}
\tag{2-29}$$

となる。

式(2-23)から t_0 を求めると、

$$\begin{aligned}
4(z-1)k_w t_0 & = (z-1)(1-w)^2 \ln(1-w)^2 \\
& + [1 + (z-1)\{1 - (1-w)^2\}] \ln[1 + (z-1)\{1 - (1-w)^2\}]
\end{aligned}
\tag{2-30}$$

となり、式(2-30)を式(2-29)に代入して、

$$\begin{aligned}
4(z-1)k_w t & = (D_v/D_s) \left[z(1-w)^2 \ln(1-w)^2 \right. \\
& + \{z - (z-1)(1-w)^2\} \ln \{z - (z-1)(1-w)^2\} \\
& + \{1 + (z-1)\alpha\} \ln \{1 + (z-1)\alpha\} \\
& - \{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)\} \ln \{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)\} \\
& \left. - z\{1 - (1-w)^2\} \ln \{1 - (1-w)^2\} \right] \\
& + \{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)\} \ln \{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)\} \\
& + (z-1)(1-\alpha) \ln(1-\alpha) \\
& - z(1-w)^2 \ln(1-w)^2.
\end{aligned}
\tag{2-31}$$

を得る。

ここで, $D_0 \gg D_v$ とすれば

$$4(z-1)kv t$$

$$\begin{aligned} &= \{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)\} \ln \{z(1-w)^2 - (z-1)(1-\alpha)\} \\ &\quad + (z-1)(1-\alpha) \ln(1-\alpha) - z(1-w)^2 \ln(1-w)^2 \\ &= f(\alpha, w) \end{aligned} \quad (2-32)$$

を得る。

この場合の近似式は式(2-17)の両辺を γ_0^2 で割り,

$$x/\gamma_0 = 1 - (1-\alpha)^{1/2} \equiv u$$

とおくことにより式(2-20)と同型の

$$u - w = \sqrt{2kv} \sqrt{t} \quad (2-33)$$

が得られる。

以上の速度式は振散物質が表面から内部に振散すると仮定して導出したが, 逆に内部から表面へ振散する場合についても全く同型の式が成立する。

2-3 速度式のNi酸化反応への適用

2-2で導出した速度式の検証として Gulbransen ら¹⁾のNiの酸化反応の実験結果を速度式にあてはめて表面易拡散層の厚さを決定した。

実験には純度99.99%のNi板(厚さ0.13mm)を用いて、0.1気圧の酸素中で400~750°Cの温度範囲で酸化反応を行なった。その結果を図2-4に示す。

彼らはこの結果を

$$x^2 = kt + C$$

という式で整理しているが、定数Cには何の意味づけもしていない。本節では2-2で導いた速度式を適用して解析する。

図2-4の結果は重量増加を $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で示しており、 $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の重量変化は 62.9\AA のNiOの膜厚に対応する。試料として板状のNiを用いているから、この場合式(2-17)は厳密式として用いることができる。式(2-17)に $D_s \gg D_v$ を適用することにより

$$x^2 - 2x\delta + \delta^2 = (x - \delta)^2 = 2\Omega D_v \Delta C t \quad (2-17')$$

故に

$$\alpha - \delta = \sqrt{2\Omega Dv\Delta C} \sqrt{t} \quad (2-17'')$$

のように変形できる。

式(2-17'')を用いて図2-4の結果を整理したものを図2-5に示す。切片より δ を求めることができる。得られた δ は50~660Åとなり、温度と共に増大している。 $\log \delta$ と $1/T$ をプロットしてみると(図2-6)、約9Kcal/molの温度依存性を示した。

また図2-5の直線の傾きから得られる($2\Omega Dv\Delta C$)をアレニウスプロットして図2-7に示した。傾きより活性化エネルギーとして、40.8 Kcal/mol が得られ、彼らの求めた値41.2 Kcal/molに近い値を得た。またNiO中のNiの自己拡散の活性化エネルギー(45.6 Kcal/mol¹⁰⁾、44.2 Kcal¹¹⁾の値にも近く、式(2-17'')のNi酸化反応への適用は妥当であると考えられる。

2-4 昇温法による解析式

図2-4のNiの酸化の場合についても見られることであるが、等温法の実験結果は表面拡散で反応が進行し放物線則となると考えられる初期反応が非常に速く、解析可能なデータを得ることが困難なことが多い。それゆえ反応初期を解析するには昇温法が適していると考えられる。

一般に等温過程での反応速度式は

$$f(x) = kt = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (2-34)$$

で表わされる。

また昇温過程における反応速度式は

$$df(x)/dt = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2-35)$$

と表わすことができる。この式を積分すると、

$$f(x) = k_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (2-36)$$

となる。

昇温を

$$T = a + bt \quad (2-37)$$

で行なうと

$$dT = b dt \quad (2-38)$$

となる。ここで、 a は反応開始温度、 b は昇温速度である。

式(2-38)を式(2-36)に代入すると、

$$f(\alpha) = \frac{k_0}{b} \int_a^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2-39)$$

となるが、右辺の積分には解析解がないため従来は式(2-35)により接線法による方法がとられてきた。しかし、接線法は一般に精度が低い。それ故、実験温度範囲(500~900K)で式(2-39)の積分可能な近似式を求めることにより解析する。

$e^{-E/RT}$ の値を $E=10, 20, 40, 80$ kcal/mol について、 $T=500\sim 900$ K の範囲で計算して、 $\log(e^{-E/RT})$ を $\log T$ に対してプロットすると(図2-8)、この温度範囲ではそれらの関係は直線に近似でき、

$$\log(e^{-E/RT}) = \alpha + \beta \log T$$

と表わすことができる。

図 2-8 により求めた α , β をそれぞれ E に対してプロットすると (図 2-9), E の一次関数として表わすことができる。

$$\alpha = -2.475E$$

$$\beta = 0.760E$$

以上のことから, 式 (2-39) は

$$\begin{aligned} f(\alpha) &= \frac{k_0 \times 10^{-2.475E}}{b} \int_a^T T^{0.760E} dT \\ &= \frac{k_0 \times 10^{-2.475E}}{b(0.760E+1)} \left\{ T^{0.760E+1} - a^{0.760E+1} \right\} \end{aligned} \quad (2-40)$$

となり, $a^{0.760E+1}$ が $T^{0.760E+1}$ に比較して小さく無視できれば

$$f(\alpha) = \frac{k_0 \times 10^{-2.475E}}{b(0.760E+1)} T^{0.760E+1} \quad (2-41)$$

となる。式 (2-41) を用いて $\log f(\alpha)$ と $\log T$ のプロットの傾きから E を求めることができる。

つぎに, 式 (2-41) の成立する範囲を求めるために, $\log \left\{ (T/a)^{0.760E+1} \right\}$ と $\log \left\{ (T/a)^{0.760E+1} - 1 \right\}$ を $\log (T/a)$ に対して 図 2-10 に示した。 (T/a) が大

きくなるにつれて両者の値は一致してくる。
 $E = 10 \text{ kcal/mol}$ については $1.3 < \frac{T}{a} < 1.4$ で、 $\log \left\{ (T/a)^{0.76^{0E+1}} - 1 \right\}$ の値より $E = 10.9 \text{ kcal/mol}$ が得られ、 E に対する誤差は 9% となる。さらに E が大きくなるにつれて両者の値は低温から一致するようになり、 $E = 40 \text{ kcal/mol}$ では $1.1 < (T/a)$ でほとんど一致する。故に $E = 10 \text{ kcal/mol}$ 以上では $T > 1.3a$ 、つまり $a = 500 \text{ K}$ とすれば $T = 650 \text{ K}$ より式(2-41)を用いることができる。

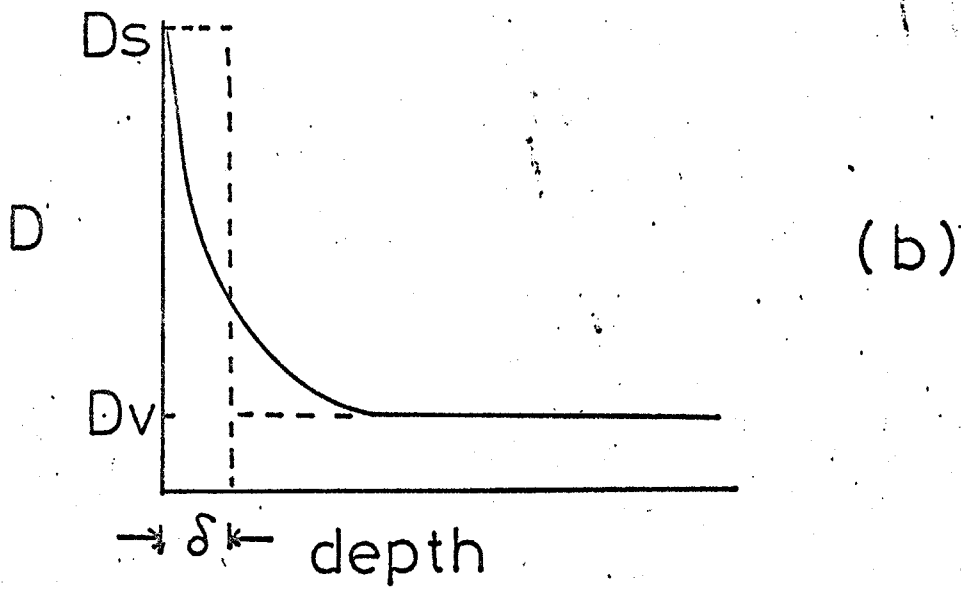
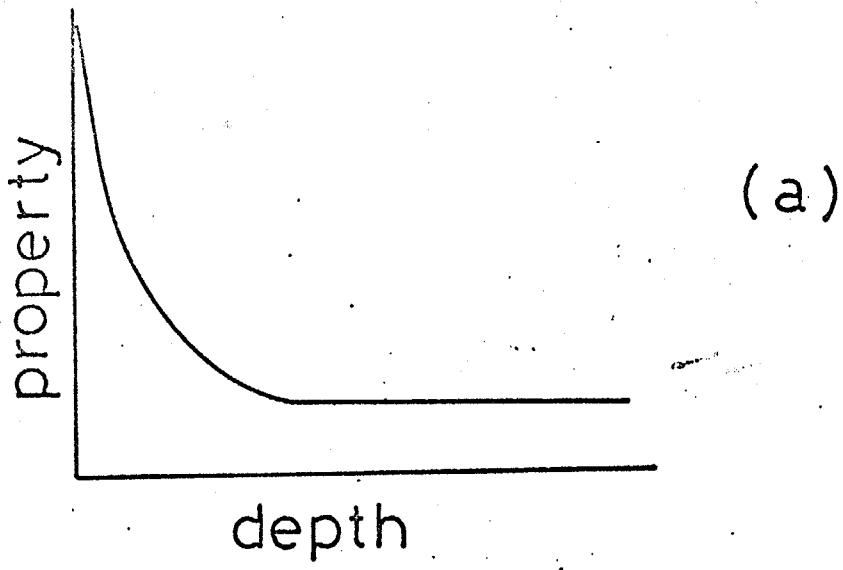


Fig. 2-1. Schematic representations of surface properties.

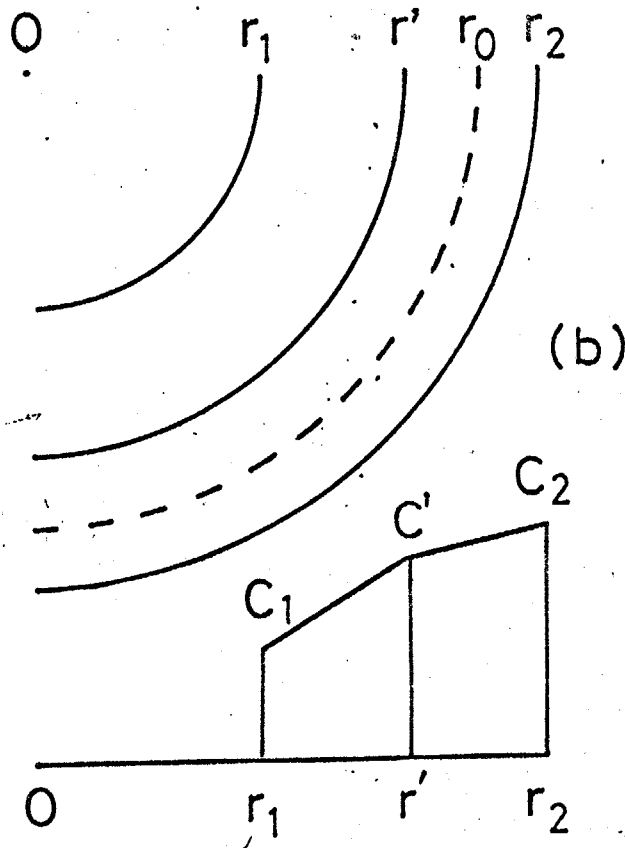
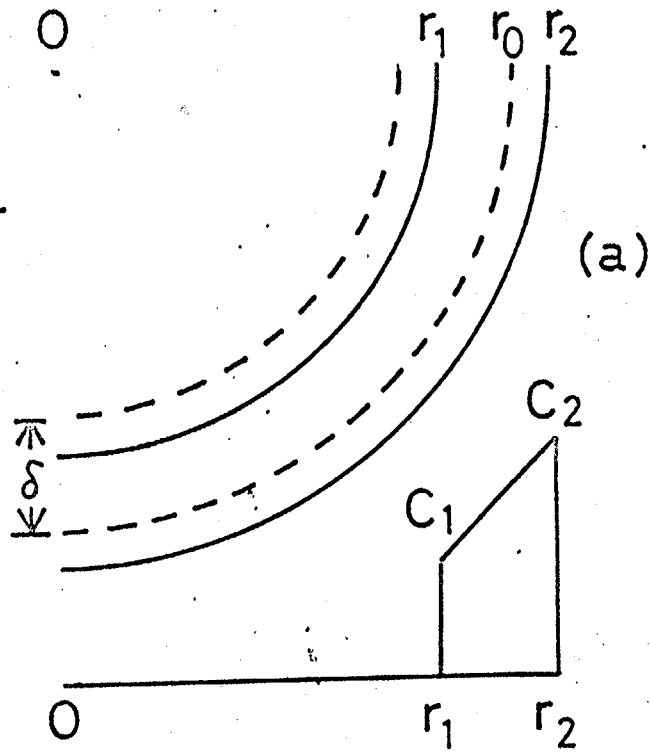


Fig. 2-2: Models for spherical and cylindrical diffusion. (a) Product layer thickness is smaller than surface layer thickness. (b) Product layer thickness is larger than surface layer thickness.

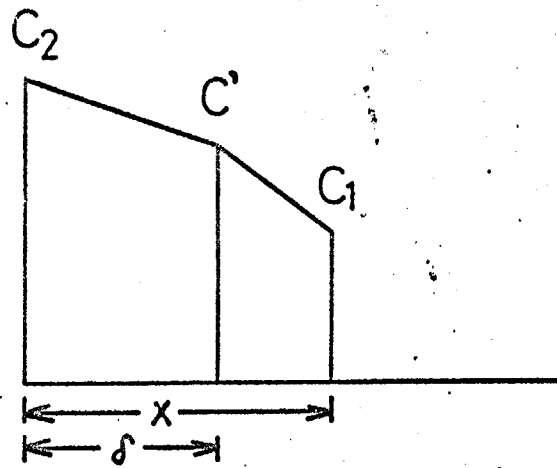
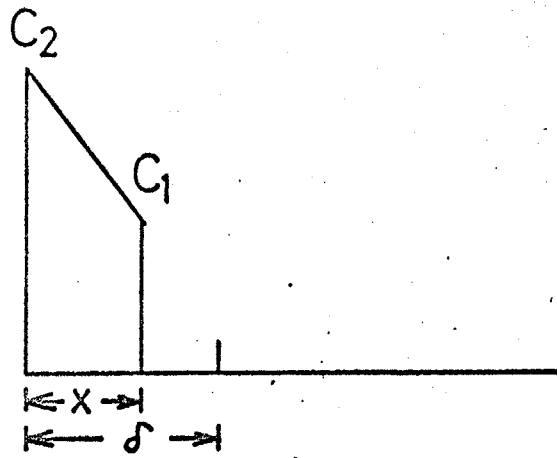


Fig. 2-3. Models for one dimensional diffusion.
 (a) Product layer thickness is smaller than surface layer thickness. (b) Product layer thickness is larger than surface layer thickness.

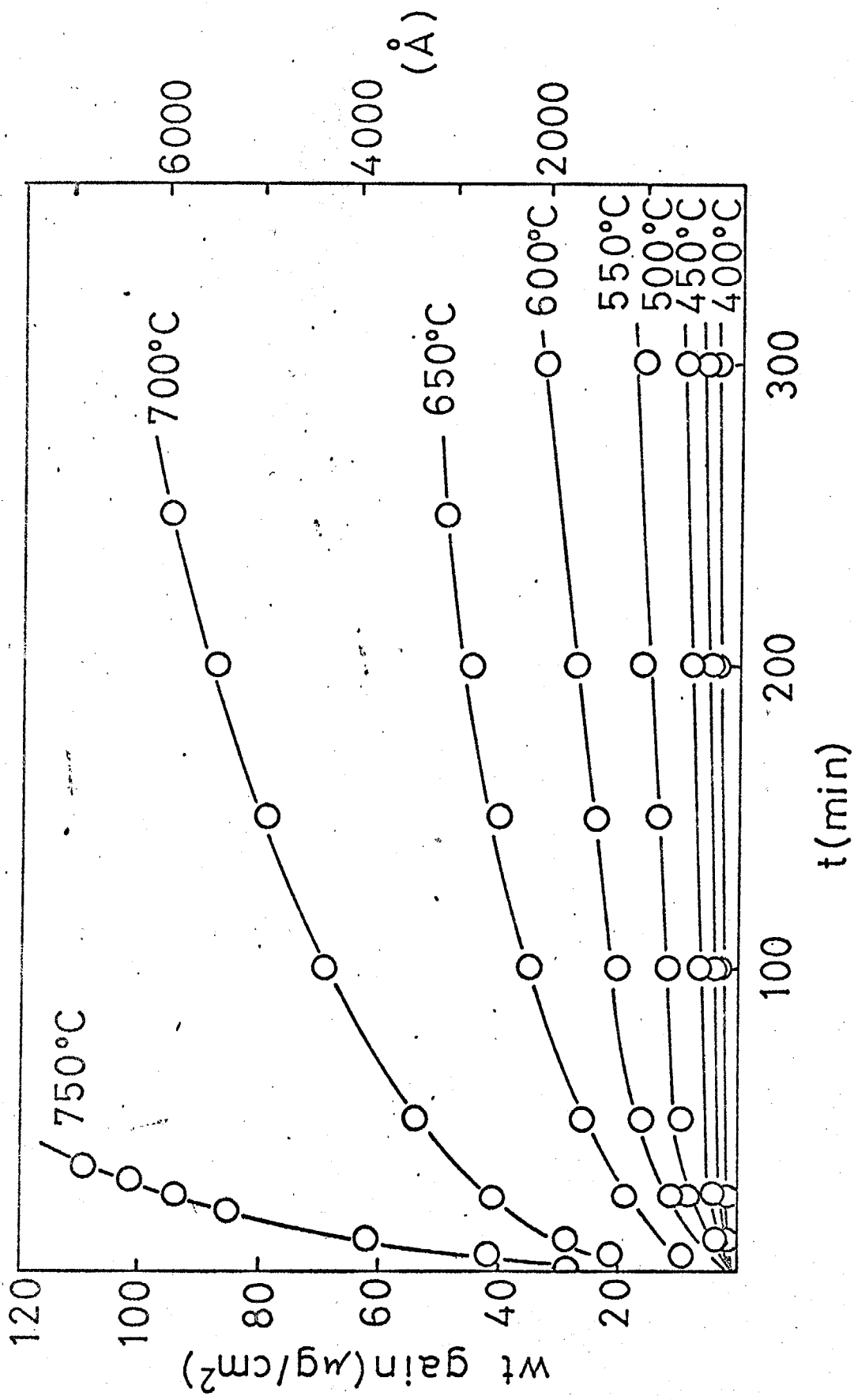


Fig. 2-4. Data of oxidation of Ni by Gulbransen et al.

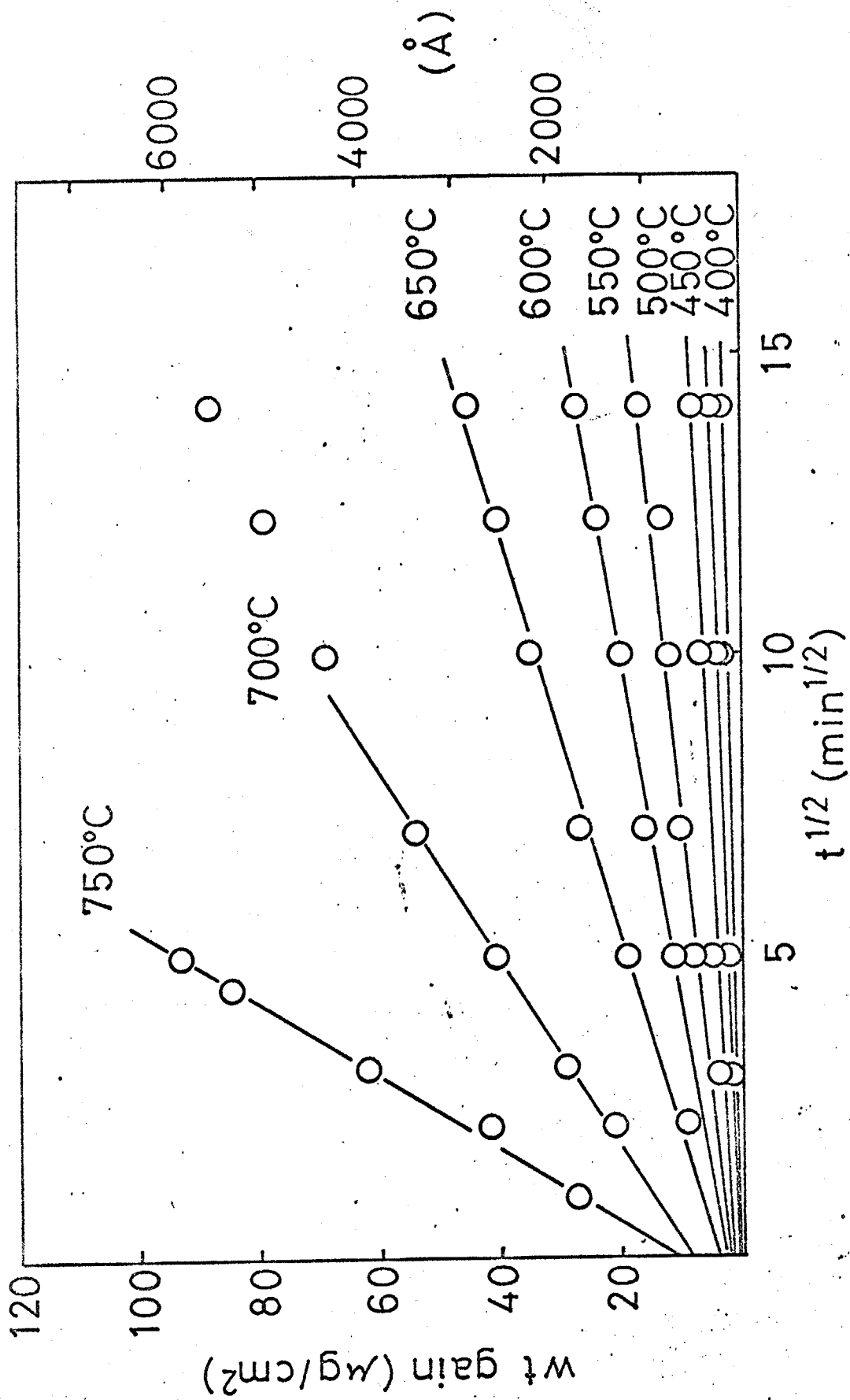


Fig. 2-5. Plots of Eq. (2-17") for data in

Fig. 2-4.

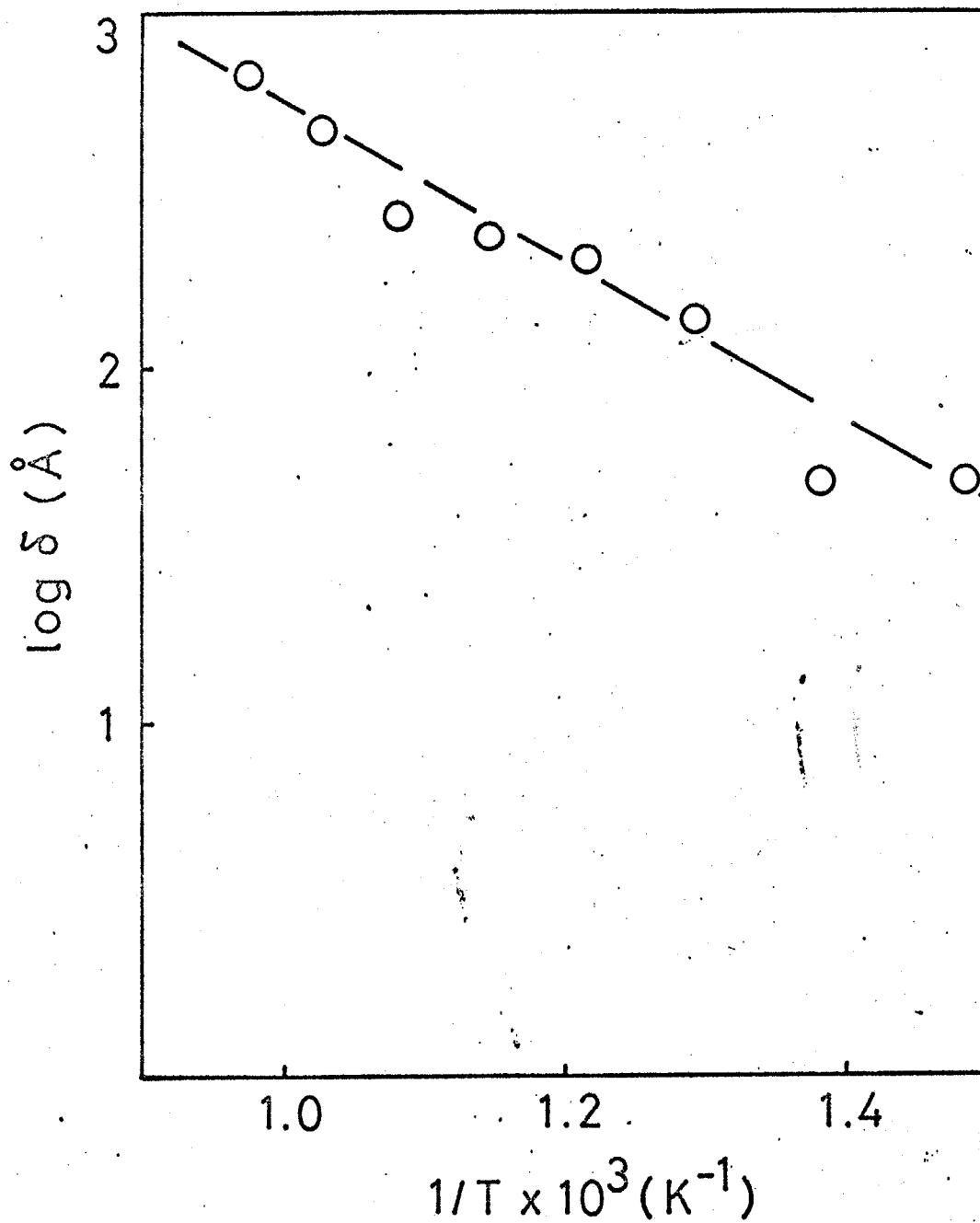


Fig. 2-6. Plots of logarithmus of surface layer thickness vs reciprocal temperature for Ni.

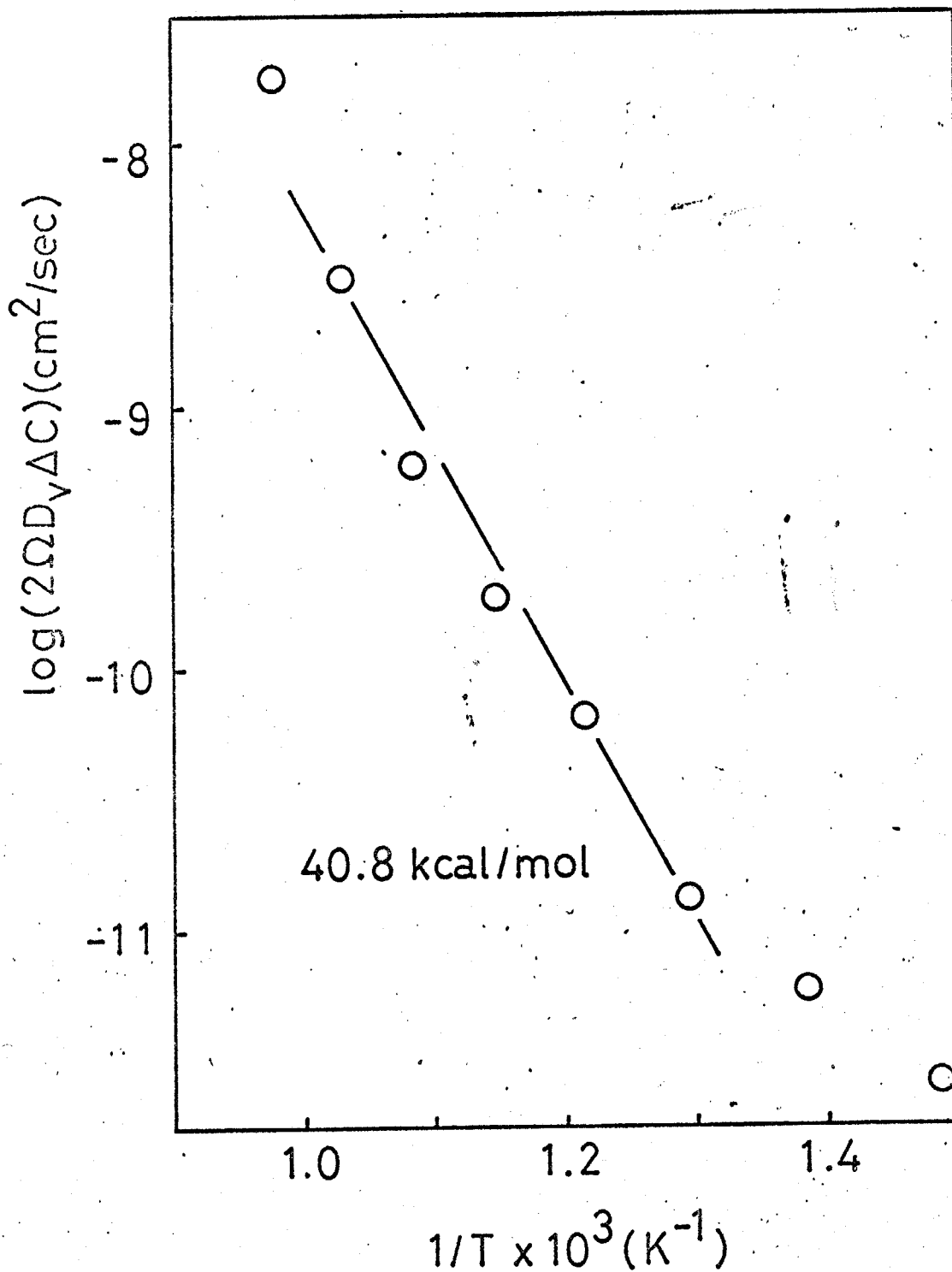


Fig. 2-7. Arrhenius plots of rate constants

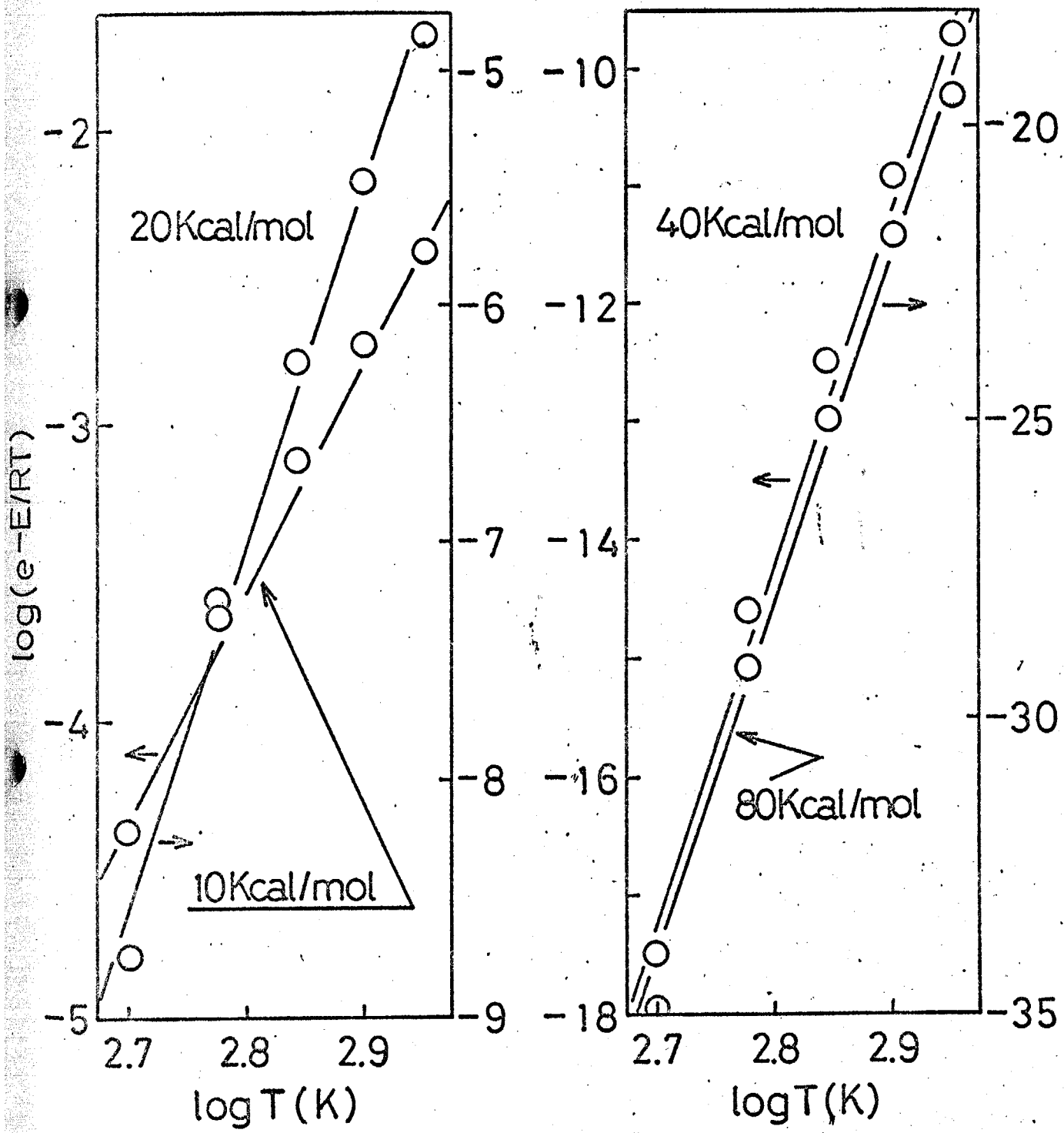


Fig. 2-8. Plots of $\log(\exp(-E/RT))$ vs $\log T$ for various activation energies.

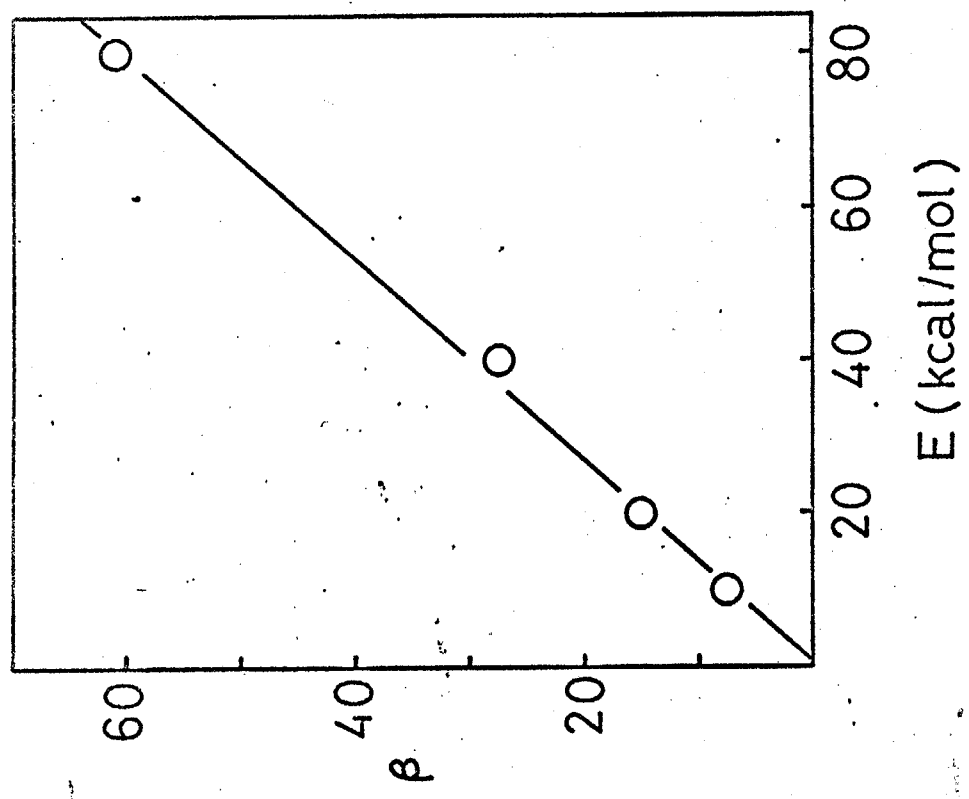
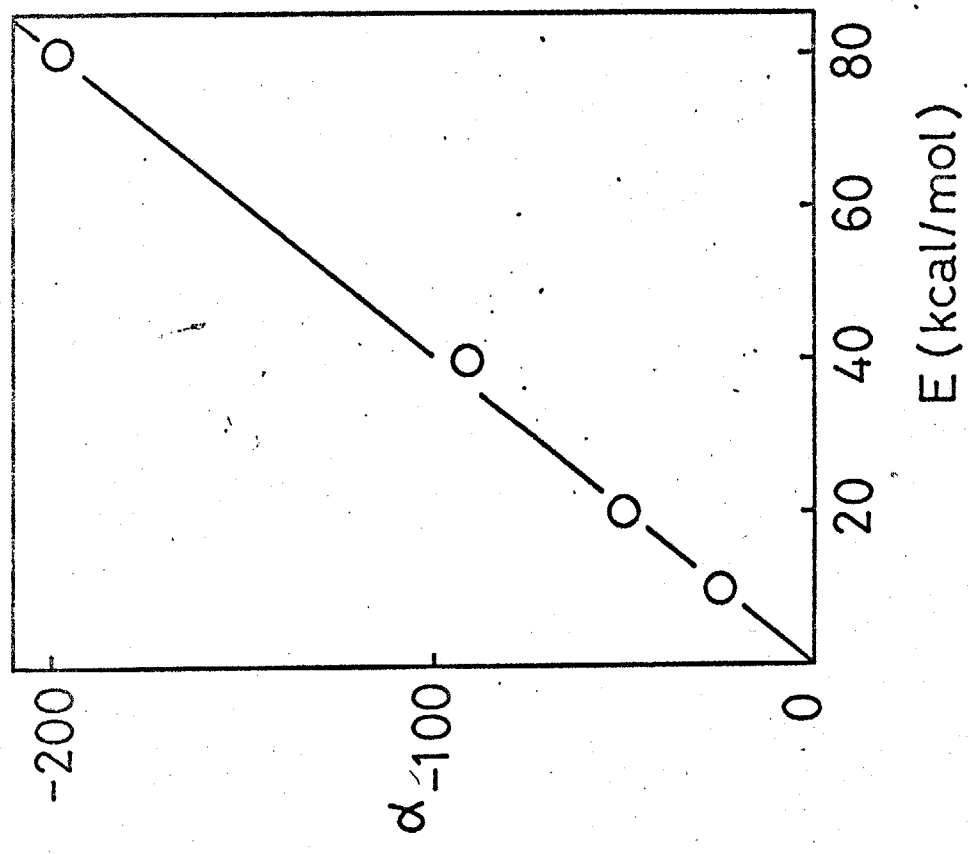


Fig. 2-9. Plots of intercepts (α) and slopes (β) vs activation energy.

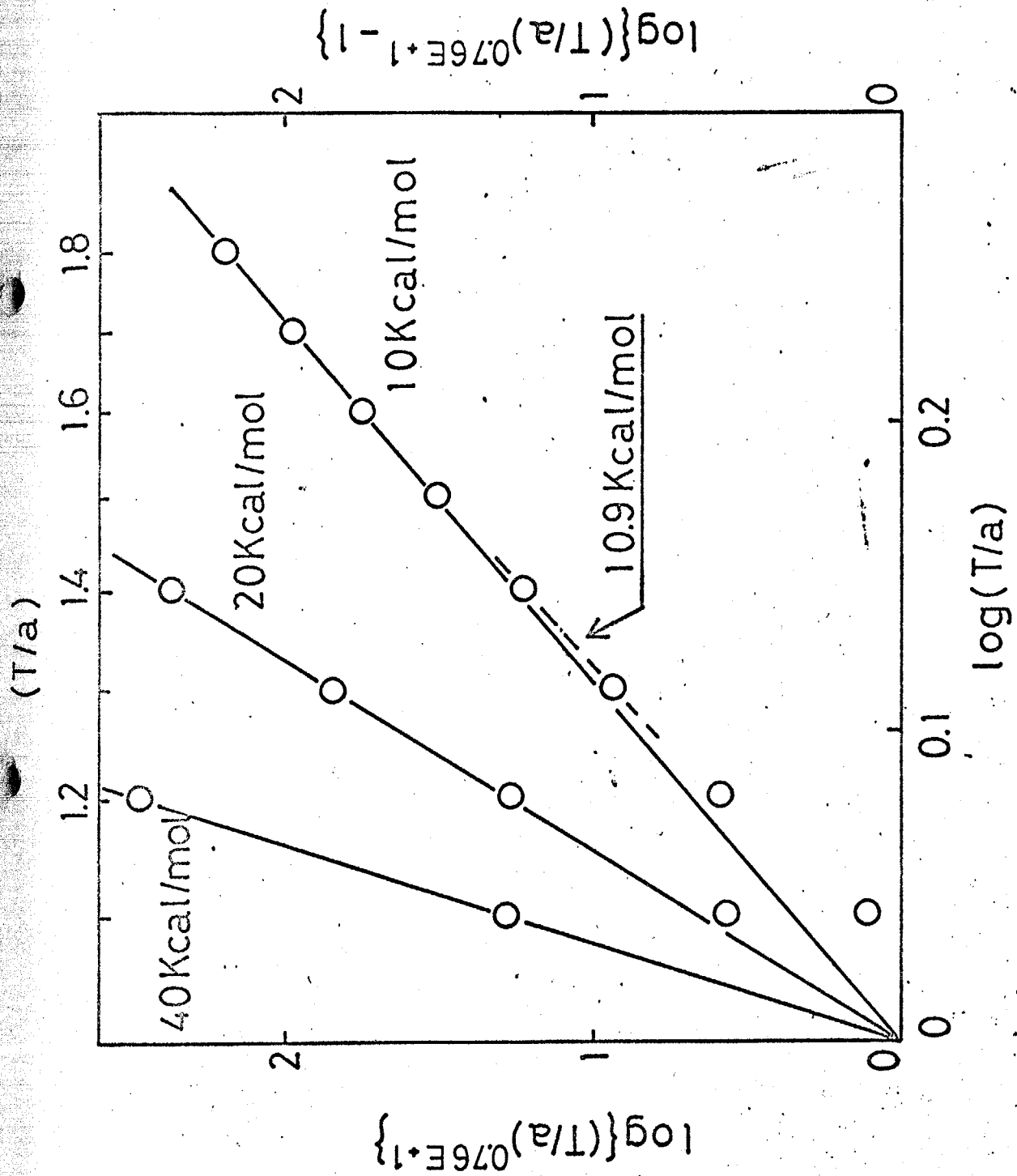


Fig. 2-10. Comparison of $\log[(T/a)^{0.76E+1}]$ and $\log[(T/a)^{0.76E+1}-1]$

*** SOURCE LIST ***

STATEMENT

```

C SURFACE LAYER
  DIMENSION X(20),T(20),G(20),H(20),B(20)
60 S=10.0
  READ(5,100)N,Z1
100 FORMAT(I3,F8.6)
  READ(5,110)(X(I),I=1,N)
110 FORMAT(8F10.6)
  READ(5,111)(T(I),I=1,N)
111 FORMAT(8F10.3)
  V=0.79
 50 WRITE(6,115)V,Z1
115 FORMAT(1H0,2HV=,F7.4,4H Z1=,F8.6)
  WRITE(6,120)
120 FORMAT(1H0,1H1,10X,1HT,9X,1HX,14X,1HB,11X,1HG,14X,1HH)
  DO 10 I=1,N
    G(I)=((1.0-X(I))*(1.0-Z1)+Z1*V**3)**0.66667
    H(I)=(Z1-1.0)*(1.0-X(I))**0.66667
    B(I)=G(I)+H(I)-Z1*V**2
 10 CONTINUE
  WRITE(6,130)(I,T(I),X(I),B(I),G(I),H(I),I=1,N)
130 FORMAT(1H ,I3,3H...,5X,F5.1,3X,F8.6,4X,E11.4,5X,E11.4,5X,E11.4)
  B1=0
  B2=0
  BT=0
  T1=0
  T2=0
  DO 20 I=1,N
    B1=B1+B(I)
    B2=B2+B(I)**2
    BT=BT+B(I)*T(I)
    T1=T1+T(I)
    T2=T2+T(I)**2
 20 CONTINUE
  D=N+1
  A=(D*BT-T1*B1)/(D*T2-T1**2)
  C=(B1-A*T1)/D
  P=(D*T2-T1**2)*(D*B2-B1**2)
  R=(D*BT-T1*B1)/SQRT(P)
  WRITE(6,140) A,C,R
140 FORMAT(3H A=,E11.4,3H C=,E11.4,3H R=,F11.8)
  IF(S-R) 60,60,40
 40 S=R
  V=V-0.01
  IF(0.60-V) 50,50,60
  STOP
  END

```

Table 2-1. A program for calculation of Eq. (2-12).
(v=l-w in this program)

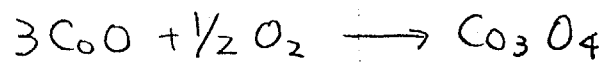
文献

- 1) E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc., 101, 128 (1954).
- 2) W. C. Johnson, D. F. Stein, J. Amer. Ceram. Soc., 58, 485 (1975).
- 3) K. Lehovec, J. Chem. Phys., 21, 1123 (1953).
- 4) R. M. Barrer, Phil. Mag., 35, 802 (1944).
- 5) G. Valensi, Comp. Rend., 202, 309 (1936).
- 6) R. E. Carter, J. Chem. Physics, 34, 2010 (1961).
- 7) W. Jander, Z. anorg. allg. Chem., 163, 1 (1927).
- 8) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", P. 69 (1975).
- 9) G. Valensi, Academie des Sciences, 1935, 603.
- 10) J. S. Choi, W. J. Moore, J. Phys. Chem., 66, 1308 (1962).
- 11) M. T. Shim, W. J. Moore, J. Chem. Phys., 26, 802 (1957).

第3章 CoO の酸化反応による表面易拡散層の厚さの測定

3-1 はじめに

2-2 で導出した式を用いて純粋およびドーピングした CoO の酸化過程



を解析し、易拡散層の厚さを測定した。また、 CoO へのドーピングによる易拡散層の厚さへの影響を電子線回折の結果とともに考察した。

さらに 2-4 で導出した昇温法の式を用いて反応初期を解析し、表面拡散との関連で考察した。

3-2 実験

3-2-1 試料の調製

特級硝酸 (Sp. Gr. 1.38) 150 ml を蒸留水 200 ml で希釈し、これに金属コバルト粉末 (三津和化学, 不純物 Ni 0.02%, Fe 0.01%, CaO 0.02%, SiO_2 0.01%, 粒径 $1\sim 2\mu$) 50 g を少量ずつ加えて溶解させた。次にこれを全量が約 250 ml になるまで煮沸濃縮する。ドーパン

トとしてのLiあるいはAlは、それぞれの硝酸塩として所定量をこの溶液に加えて溶解させた。この濃縮液を磁製皿におけ約 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ の温度で硝酸塩の予備分解を行ない黒色の分解物を得た。この分解物をメノウ乳鉢で軽くほぐして石英管におけ、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から 600°C まで温度を上げ、空气中で24時間焼成し硝酸コバルト及び添加硝酸塩の完全分解ならびにドーピングを行なった。さらに焼成物(Co_3O_4)を白金ルツボにとり、 900°C 、 10^{-2} torr. で15時間加熱し CoO とした。

上記の方法で得られた全ての試料のX線回折パターンには CoO 以外、ピークは認められなかった。また、格子定数は(図3-1) Vegard 則に従って、ドーピング量に対して直線的に変化し、ドーピングが行なわれていることを示している。

走査型電子顕微鏡による各試料の平均粒径を表3-1に示す。

3-2-2 実験操作

熱天秤 (島津 RMB-50V) を用いて温度範囲 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ で空气中で等温法により酸化反応を行なった。実験操作は反応系内を N_2 で置換 (N_2 の流速 280 cc/min) する。次に所定温度に保ってある電気炉を上げ、試料が十分に熱平衡になるまで待つ (約 20分)。尚この間に CO の酸化は起っていないことを確認した。試料が一定温度になったら真空ポンプで N_2 を取り去り、直後空気を導入し大気圧とする。このときを反応開始時間とした。

昇温法は室温より 2°C/min で昇温させて空气中で試料 (4% ドーパ試料は除く) の重量変化を熱天秤を用いて測定した。なお等温法, 昇温法ともに試料は 100 mg 用いた。

電子線回折には試料 (4% ドーパの試料は除く) 約 0.5 g を 2 t/cm^2 で加圧成型した錠剤 (10 mm 中 $\times 2 \text{ mm}$) の一部を用い反射法で行なった。加速電圧は $25, 50, 75, 100, 125 \text{ kV}$ の5種類を用いた。

3-3 結果及び考察

等温法で得られた反応率曲線の一例 (Pure CoO) を図3-2に示す。反応初期に急速な反応がみられ、粒子表面ではバルクにくらべて拡散が容易に起こることを示している。これは特に Al_2O_3 をドープした試料で特に著しくみられた (図3-3)。この関係を式(2-20)で整理した結果を図3-4に示す。この直線の傾きと切片からそれぞれ k_v と w の近似値が得られる。この w を参考にして、式(2-12)の Σ に Co_3O_4 と CoO との当量体積比 $1/1$ を代入して、電子計算機を用いて式(2-12)の直線化を図った。得られた結果を図3-5に示す。図中に示した w の値は各々の直線を得た時に与えた値である。全試料について得られた w に粒半径を代入して δ を求め図3-6に示した。

δ の値は実験温度範囲で数 $10 \sim 1000 \text{ \AA}$ となり温度とともに増大し、 Al_2O_3 をドープすることにより増大し、 Li_2O をドープすることにより減少した。また、 δ の温度依存性は $10 \sim 20 \text{ Kcal}$

1/mol で、ドーピング量が増大すると温度依存性が減少する傾向を示した。表面の構造は転位や欠陥等が多数存在し乱れた構造をっていると考えられる。また、 CoO に対して Al_2O_3 , Li_2O をドーピングすると原子価制御により、 Co 空孔がそれぞれ増減する。この空孔の増減が表面の乱れに影響を与え、 δ が変化するものと考えられる。

厳密には反応中の易拡散層は Co_3O_4 である。それ故得られた δ は CoO の本反応に対する有効易拡散層厚さと考えらるべきである。しかし、反応による体積変化が小さい ($\gamma=1.11$) ことや CoO の欠陥構造が Co_3O_4 に持ち込まれると考えれば、この δ は CoO 中の易拡散層の厚さにはほぼ等しいと考えることができる。

図 3-6 で特に Pure CoO の δ の温度依存性は約 15 kcal/mol とかなり、これは CoO 中での V_{Co} 生成のエネルギー -13 kcal/mol ^(1,2) や 427°C での CoO の酸化反応のエンタルピー変化 -15 kcal/mol に近い値である。そこで初期反応による発熱の

影響を検討するために試料の量を変えて(40, 100, 200 mg)実験を行なったが, k_v , w 共にほとんど変化なく, 発熱による影響は無視しうることがわかった。しかし, この温度依存が空孔の形成のエネルギーと関係しているかどうかは決定できない。

δ の温度依存性について考えてみる。実験的に求められた δ は正の温度依存を持つものが多い。Lightstone, Pensler³⁾が ^{18}O 交換反応によって求めた ZrO_2 の δ は $600 \sim 910^\circ C$ で $14 \sim 118 \text{ \AA}$ であり, Johnson, Berrin⁴⁾が焼結により求めた Al_2O_3 の粒界の δ は $1280 \sim 1520^\circ C$ で $100 \sim 700 \text{ \AA}$ であり, 共に正の温度依存を示した。負の温度依存を示す報告はMistler, Coble⁵⁾の Al_2O_3 の粒界の δ が 100 \AA 程度で温度と共に若干減少する傾向があるというものだけである。しかし易拡散層の形成に可能な種々の現象から考えると, 負の依存性を要求するものが多い。たとえば, Lehovc⁶⁾の空間電荷層の理論がそれであり, また不純物の表面への濃縮, さらに第二相の

析出なども δ に負の温度依存性を要求する。
正の温度依存性を要求するものとしては熱振
動によるものが考えられる。しかし理論的推
算⁷⁾ (単純な仮定のもとにおけるものである
)によると内部とちがう格子間隔は表面より
5原子層程度であり、数100 Åの大きさにはな
りえない。また Fukushima, Okawa⁸⁾ は泡模型
を用いて実験して、熱振動によつて格子欠陥
の周囲の乱れが広がることを示している。

表面層はバルクに比較して欠陥(転位も含
む)濃度が高るかに大きいと考えられ、理想
結晶の状態から非常にかけはなれていると考
えられる。それ故、上記の理論等を適用する
ことはかなりの無理があると考えられる。し
かし、現時点で表面の乱れを考慮した上での
 δ の正の温度依存性を説明するには Fukushima
らの指摘が最も適していると考えられる。

バルクでの反応性を考察するため式(2-12)
で得られた k_0 に γ^2 を乗じて $(k_0\gamma^2)$ をアレニウ
スプロットした(図3-7)。得られた活性化エ

エネルギーと反応速度に与えるドーパントの影響は市村, 小松⁹⁾の結果とほぼ一致した。すなわち, Pure CoOの活性化エネルギーは36 kcal/molで, 市村, 小松のそれは32 kcal/molである。Co₃O₄中でのCoイオンの拡散に関するデータがないため, これらの値と比較はできないが, CoO中でのCoイオンのトレーサーの拡散の値38.5 kcal/mol^{10, 11)}に近い。以上のようにより, 式(2-12)により得られたk_vの値の妥当性から, 本系に対する式(2-12)による解析は妥当なものと考えられる。

つぎに, 粒子表面に関する知見を得るために電子線回折を行なった。回折写真の一例(2% Al CoO)を図3-8に示す。金箔の回折写真から求めた入射角 θ (入: 電子線の波長, L: カメラ長)を用いて, 以下CoOの回折写真を解析した(図3-9)。図3-8からわかるように, 全ての回折写真にはCoO以外の回折線は存在しなかった。このことから表面でも電子線回折の精度以上の矛盾(たとえばCoAl₂O₄

等) の析出はなかったと考えられる。全試料の格子定数と加速電圧との関係を図3-10に示した。なお、25kVの回折線は不明瞭で解析ができなかった。図3-10より相対的位置のばらつきはあるが、加速電圧の増大により格子定数が減少していることがわかる。電子線回折では加速電圧が増大すると電子線の侵入深さが増大するから、換言すれば表面は内部に比して格子が広がっていることを示している。

久保¹²⁾ は表面第一層と内部の正規格子の間には数百層にもわたる乱れた遷移層が存在すべきであると指摘している。この考え方と本結果とは一致している。また、振散係数が表面から連続的に減少していることを示唆するものである。

昇温法による解析

反応初期の急速な反応を解析するために、昇温法で実験を行なった。その反応率と温度の関係の一例 (Pure CoO) を図3-11に示す。全ての反応率曲線を式(2-41)で整理した結果を

図3-12に示す。なお、反応は拡散律速と仮定して、 $f(\alpha)$ にはJander式を用いた。その結果、実験結果は反応の初期と後期ではそれぞれ異なった傾きの直線にのり、それぞれの折れ点は等温法で求めた δ にはほぼ対応する。反応初期部分の傾きより求めた活性化エネルギーは13~15 kcal/molの範囲に入り、後期の傾きはそれより大きくなった。この傾向は全試料に共通なものである。この結果から反応の初期と後期では律速する反応メカニズムが異なると思われる。

Pure CoOについて特に詳しく解析する(図3-13)と、反応率20%位のところに折れ点があり、それより前期では表面拡散によると考えられる低い活性化エネルギー14.4 kcal/mol、後期では高い値20.3 kcal/molを得た。しかし、折れ点より後期では反応層がバルクまで侵入してゐると考えられるから、 $f(\alpha)$ としてJander式を用いることは不適當であり、式(2-19)を使用すべきである。折れ点より求めた δ は、

0.07となりこれを代入して折れ点以後の点を $f(x)$ に式(2-19)を用いた式で計算して破線で示した(図3-13)。この傾きからみかけの活性化エネルギーは 44.5 Kcal/mol となり、等温法で得られた体積拡散の活性化エネルギー 36 Kcal/mol と比較して、折れ点以後は体積拡散が律速してゐると考えられる。

反応初期が表面拡散律速と考え、等温法で求めた δ の温度依存性が 15 Kcal/mol であることを考えると、この系で $D_s \cdot \delta$ の形で得られる表面拡散係数を測定すると、みかけの活性化エネルギー E_{app} は

$$E_{app} = E_s + E_\delta = 14.4 + 15.0 = 29.4 \text{ (Kcal/mol)}$$

となり、体積拡散の活性化エネルギーに近く、第1章で示した銅の場合と類似の結果となることが予想される。したがって銅についての $E_{app} \approx E_v$ なる結果は、 δ の温度依存性を考慮すれば合理的に解釈される。

Sample	Av. grain size
Pure CoO	1.00 (μ)
1%Li CoO	0.73
2%Li CoO	0.85
4%Li CoO	0.87
1%Al CoO	0.54
2%Al CoO	0.54
4%Al CoO	0.45

Table 3-1. Average grain sizes of samples by SEM.

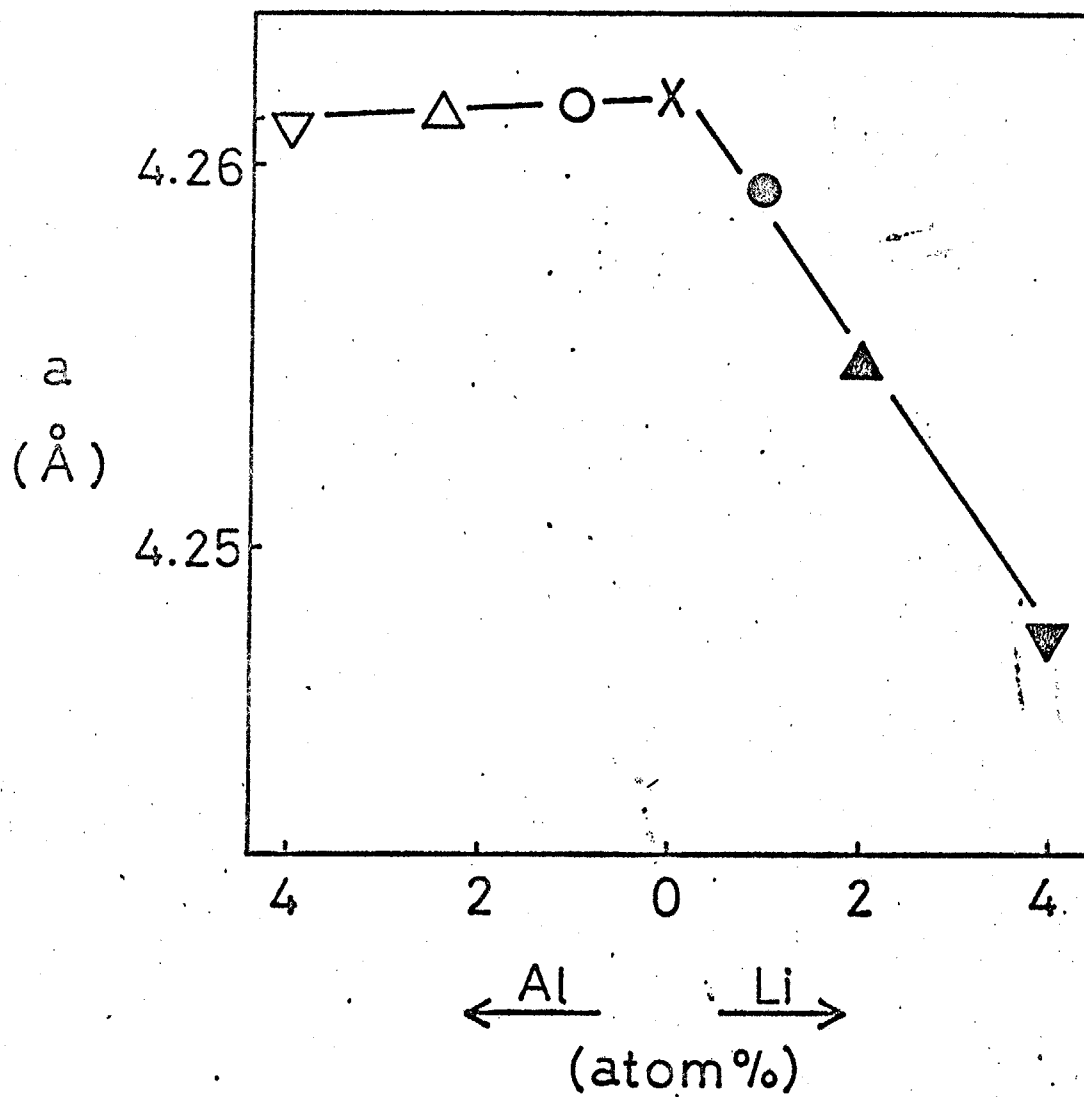


Fig. 3-1. Plots of lattice constants of CoO vs amount of doping

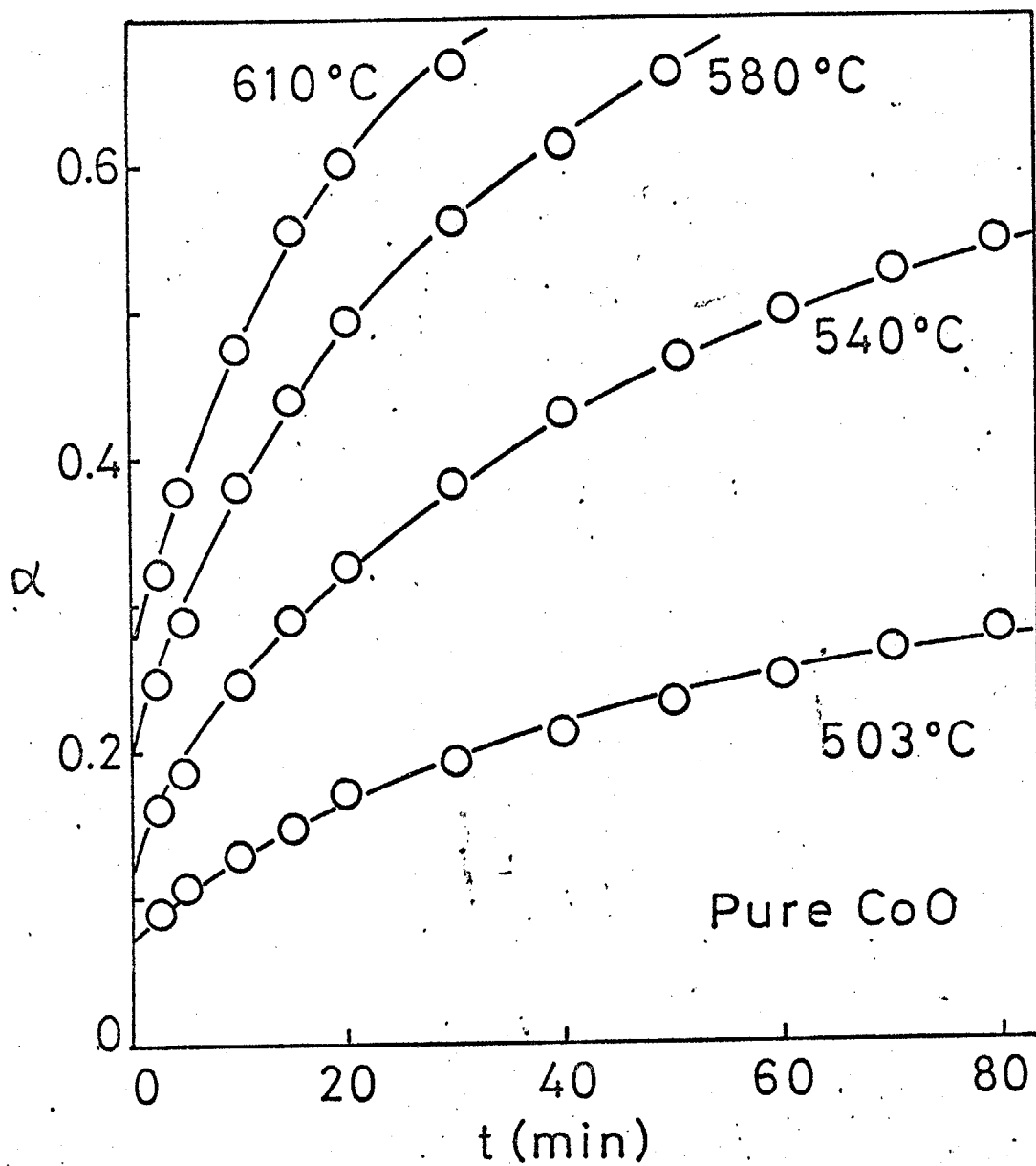


Fig. 3-2. Fraction of reaction and time for oxidation of pure CoO.

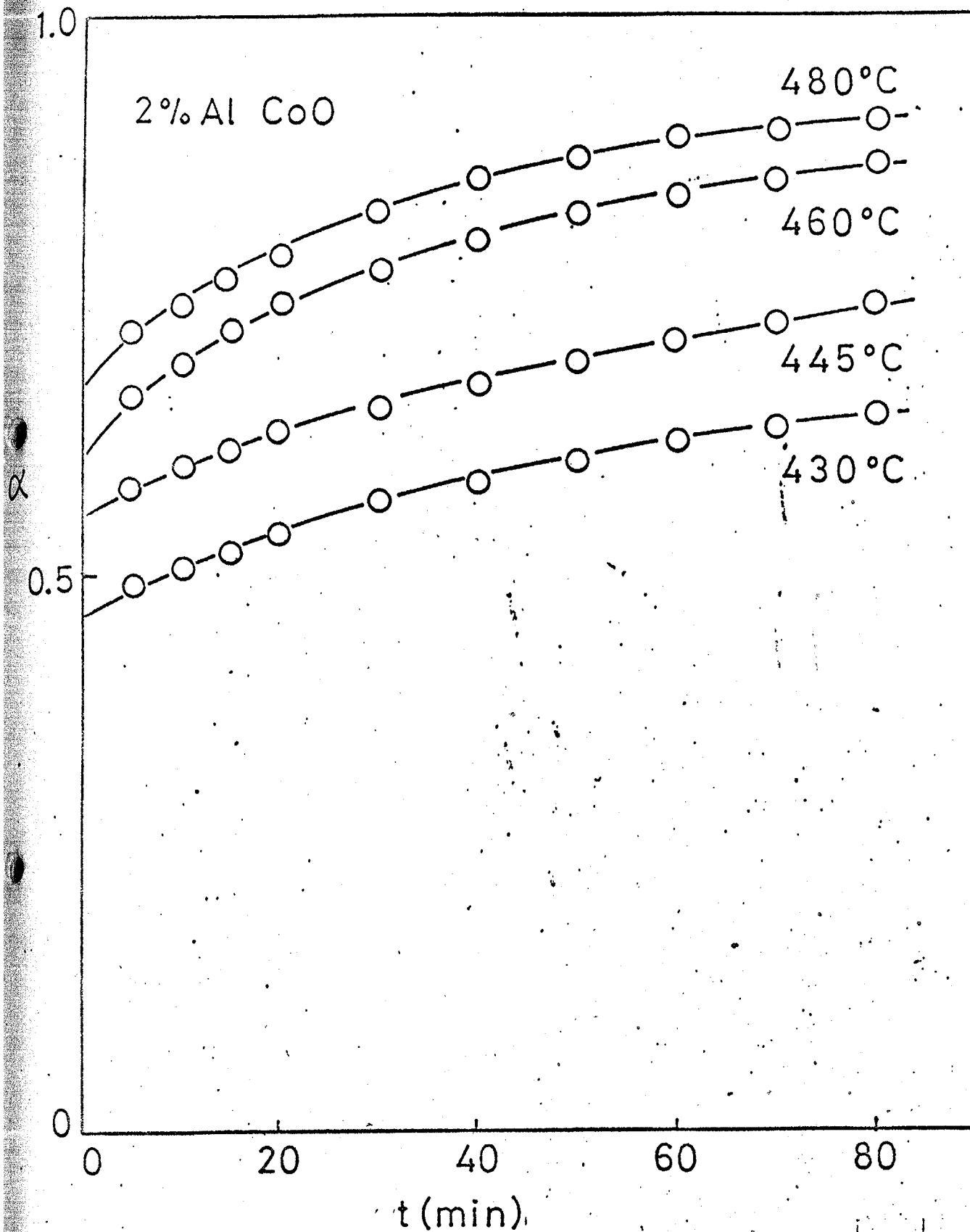


Fig. 3-3. Fraction of reaction and time for oxidation of 2% Al doped CoO.

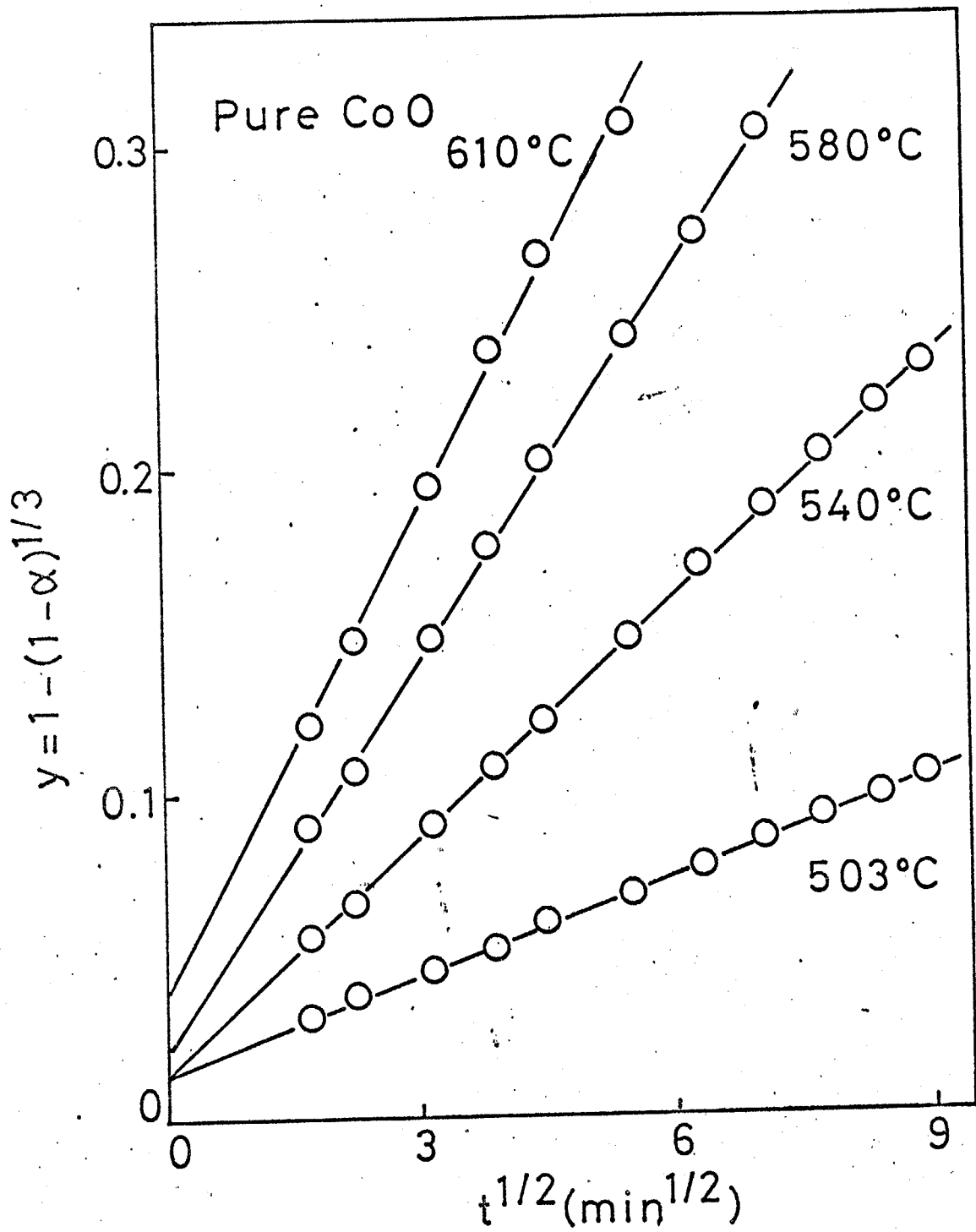


Fig. 3-4. Plots of Eq. (2-19) for pure CoO.

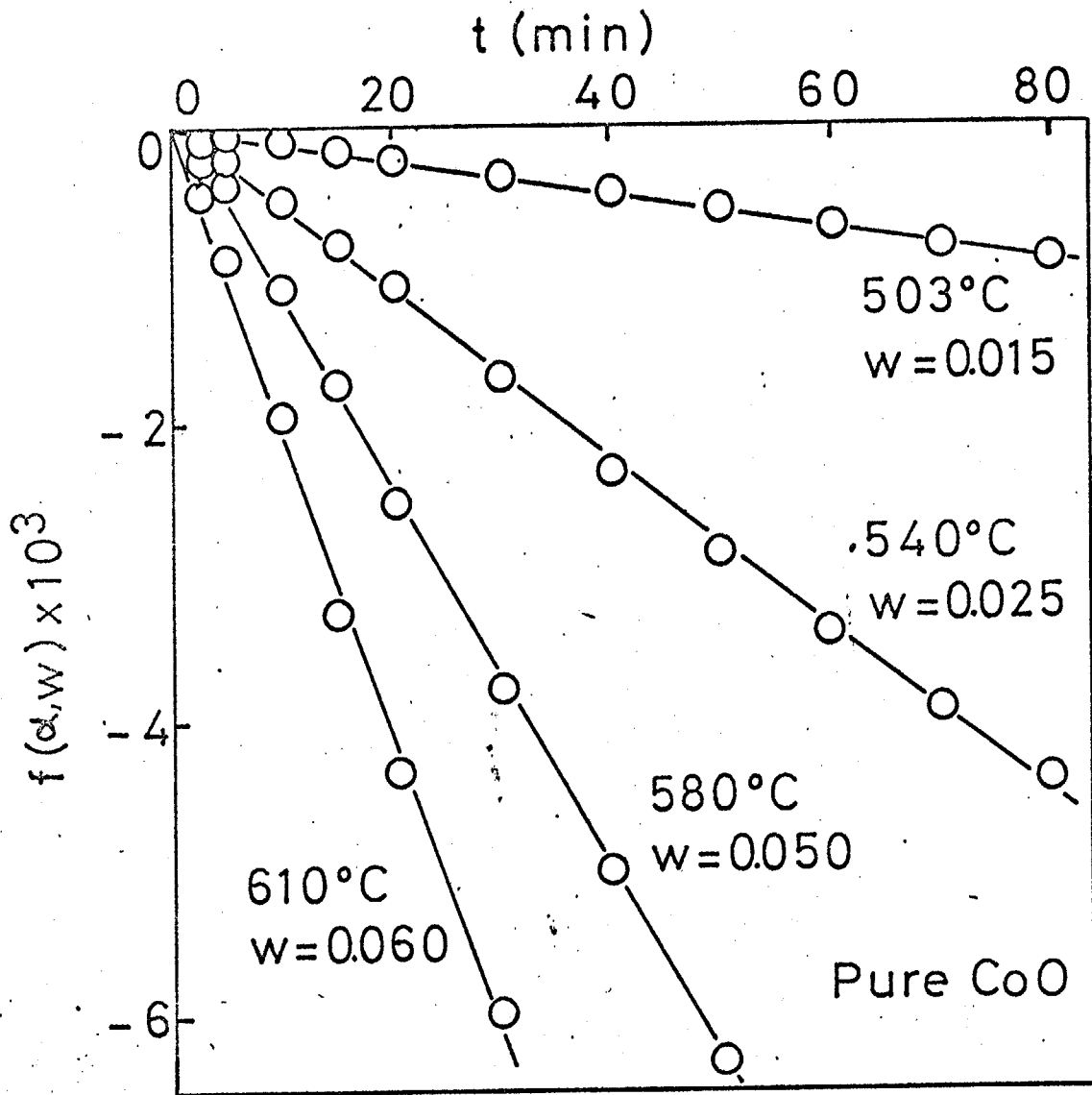


Fig. 3-5. Plots of Eq. (2-12) for pure CoO.

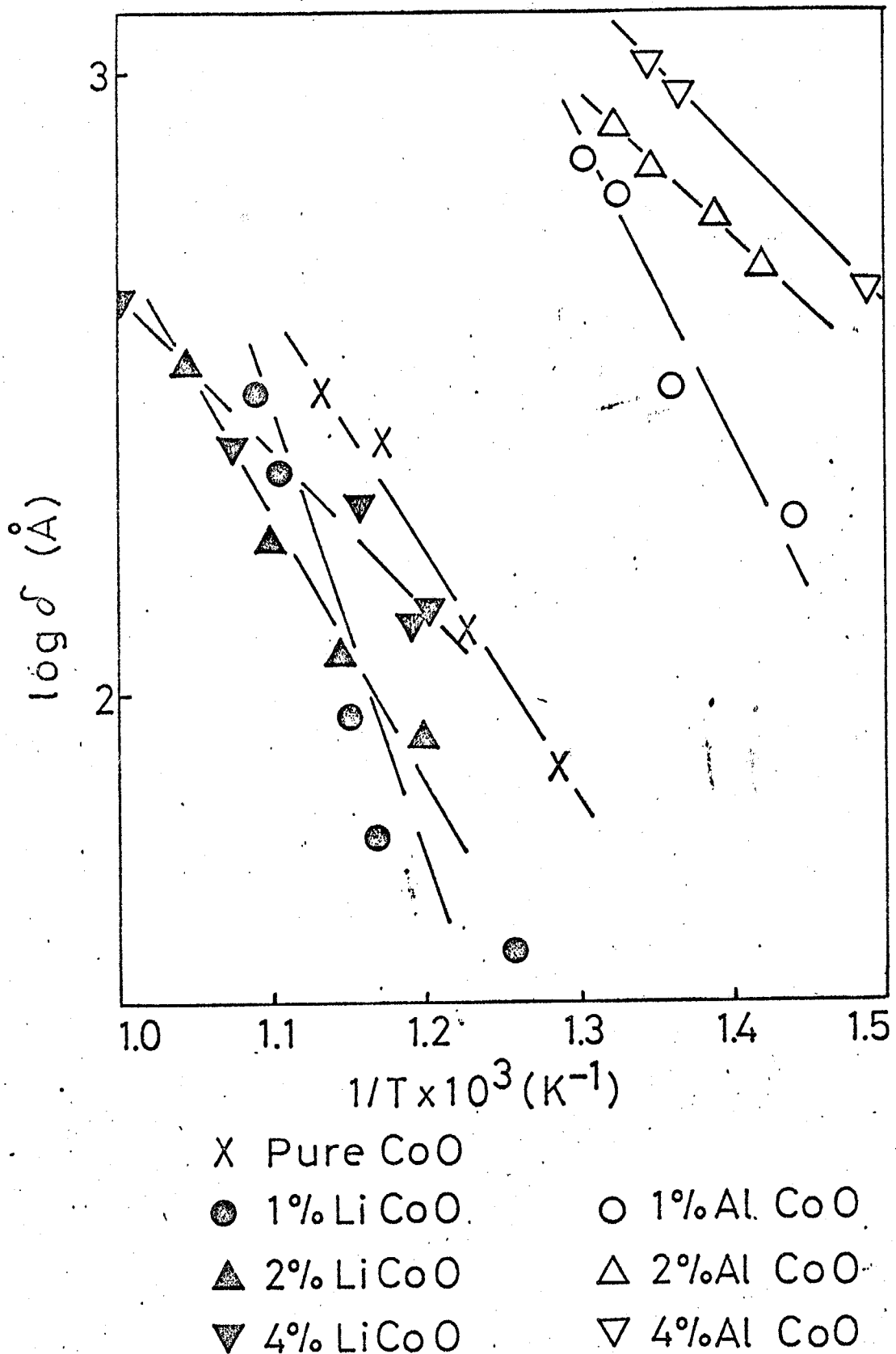
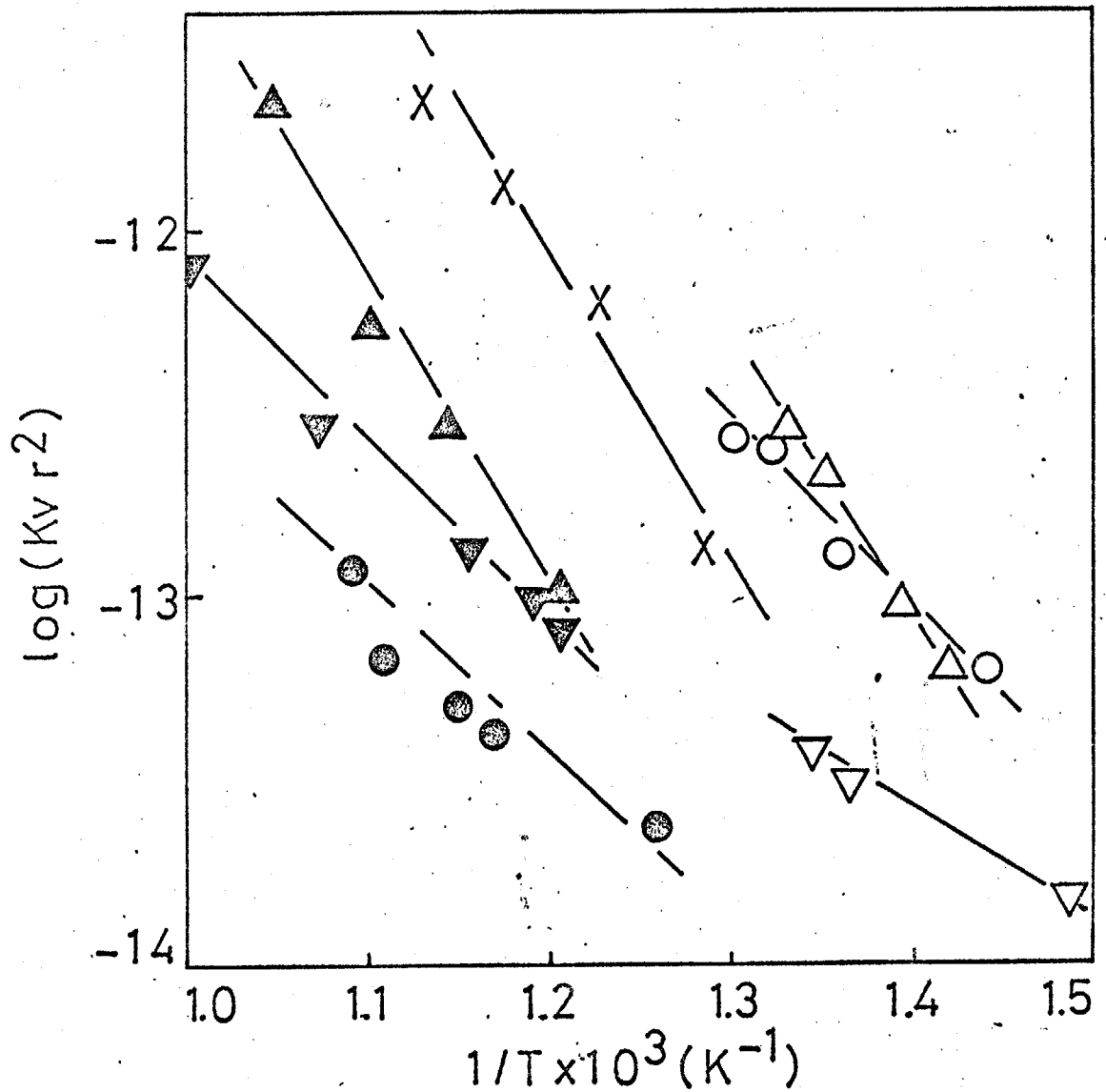


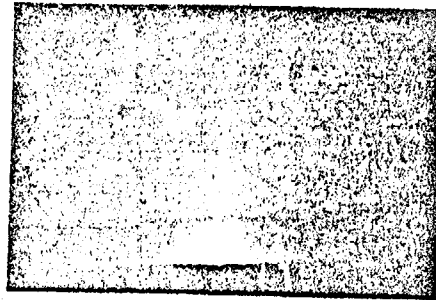
Fig. 3-6. Plots of logarithmus of surface layer thickness vs reciprocal temperature for pure and doped CoO.



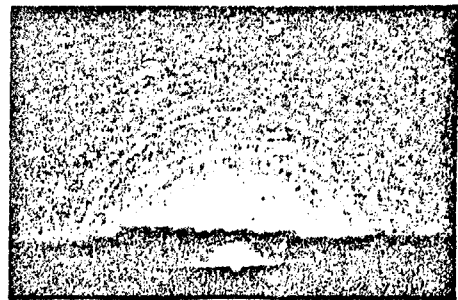
- X Pure CoO
- 1%Li CoO
- ▲ 2%Li CoO
- ▼ 4%Li CoO
- 1%Al CoO
- △ 2%Al CoO
- ▽ 4%Al CoO

Fig. 3-7: Arrhenius plots of rate constants ($K_v r^2$) for pure and doped CoO.

25 kv



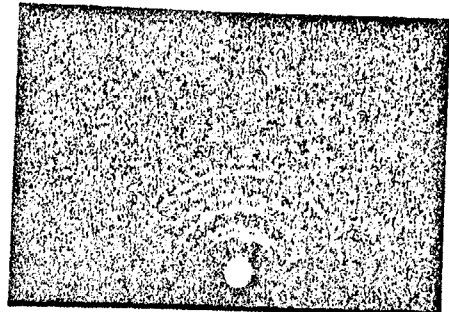
100 kv



50 kv



125 kv



75 kv

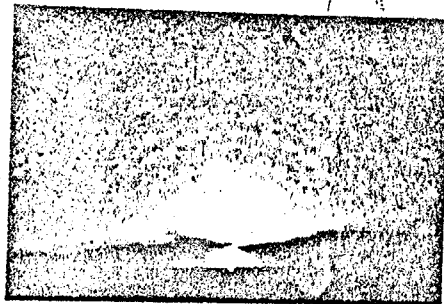


Fig. 3-8. Electron diffraction patterns of 2% Al doped CoO.

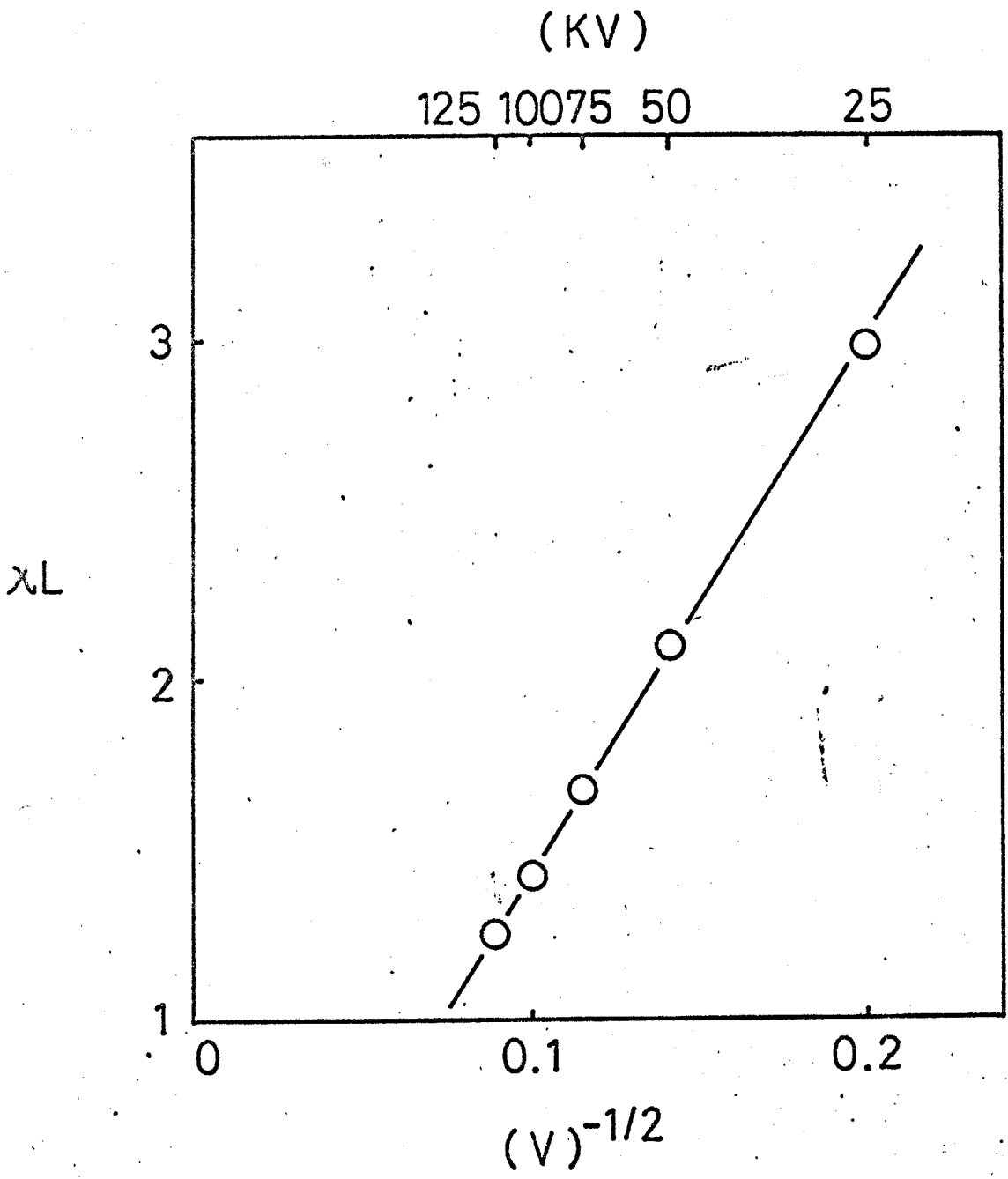


Fig. 3-9. Relation between λL and beam voltage.

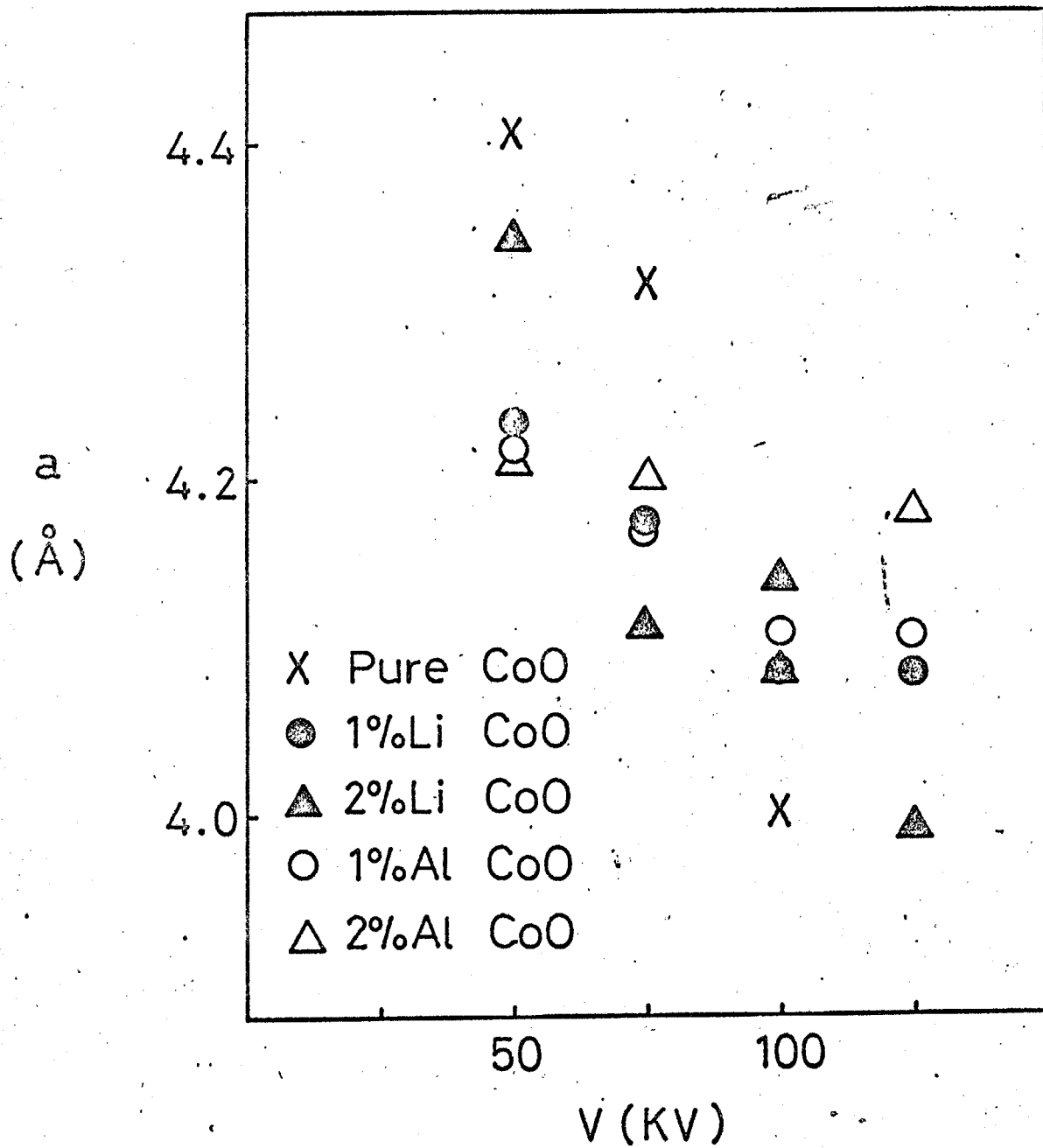


Fig. 3-10. Plots of lattice constants vs beam voltage for pure and doped CoO by electron diffraction

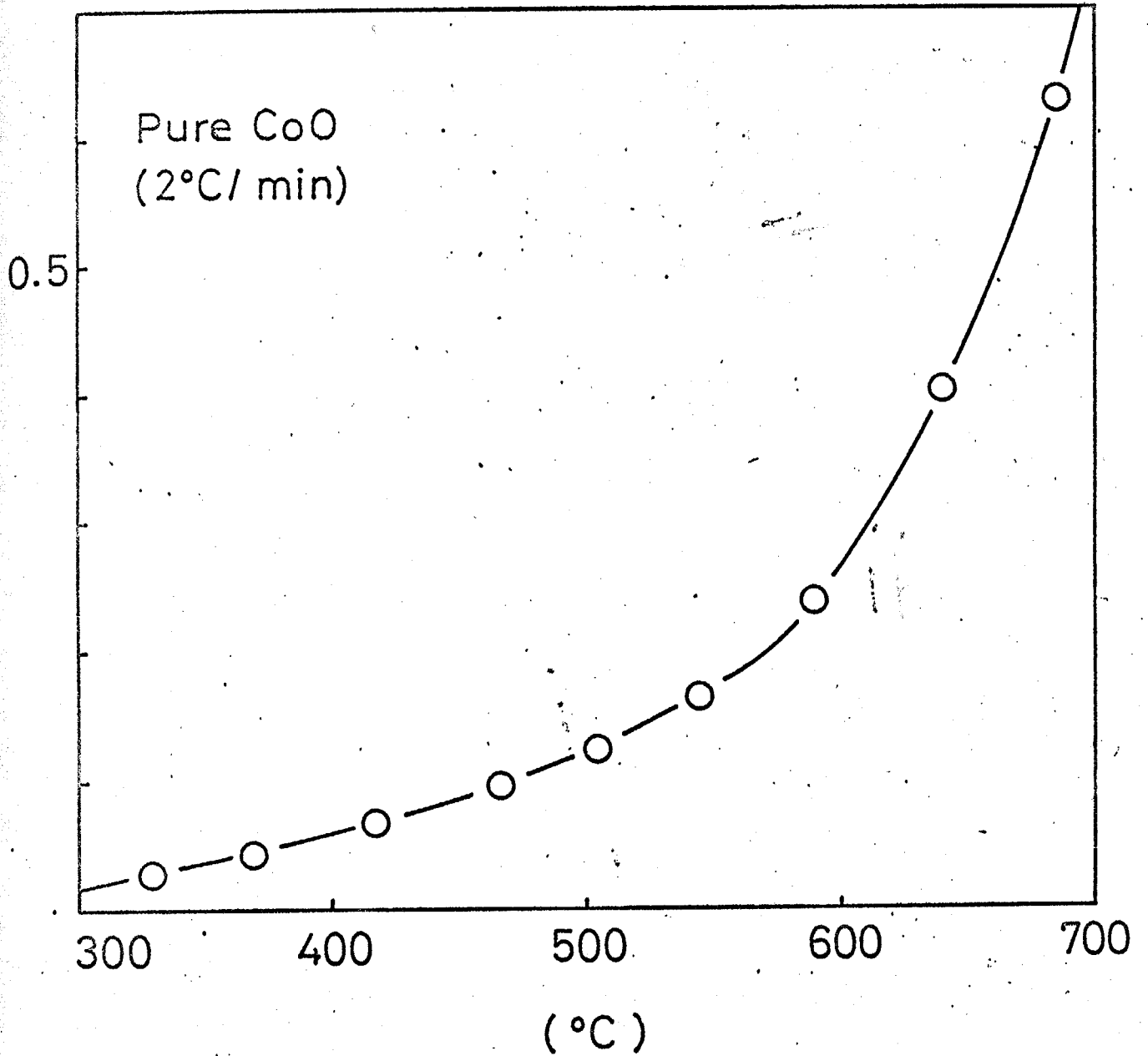


Fig. 3-11. Fraction of reaction and temperature for pure CoO oxidation by constant rate (2°C/min) of heating.

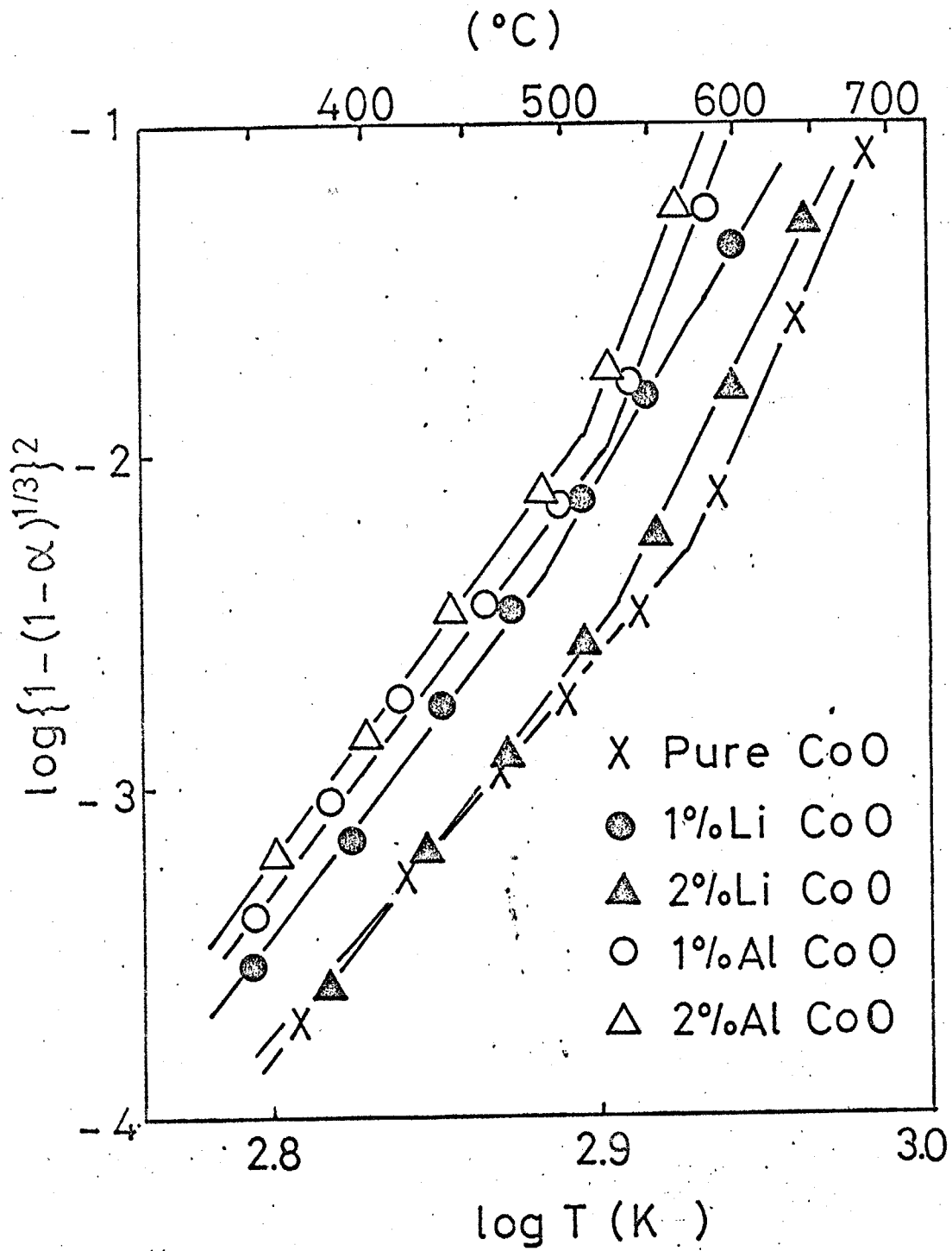


Fig. 3-12. Plots of Eq. (2-40) for pure and doped CoO.

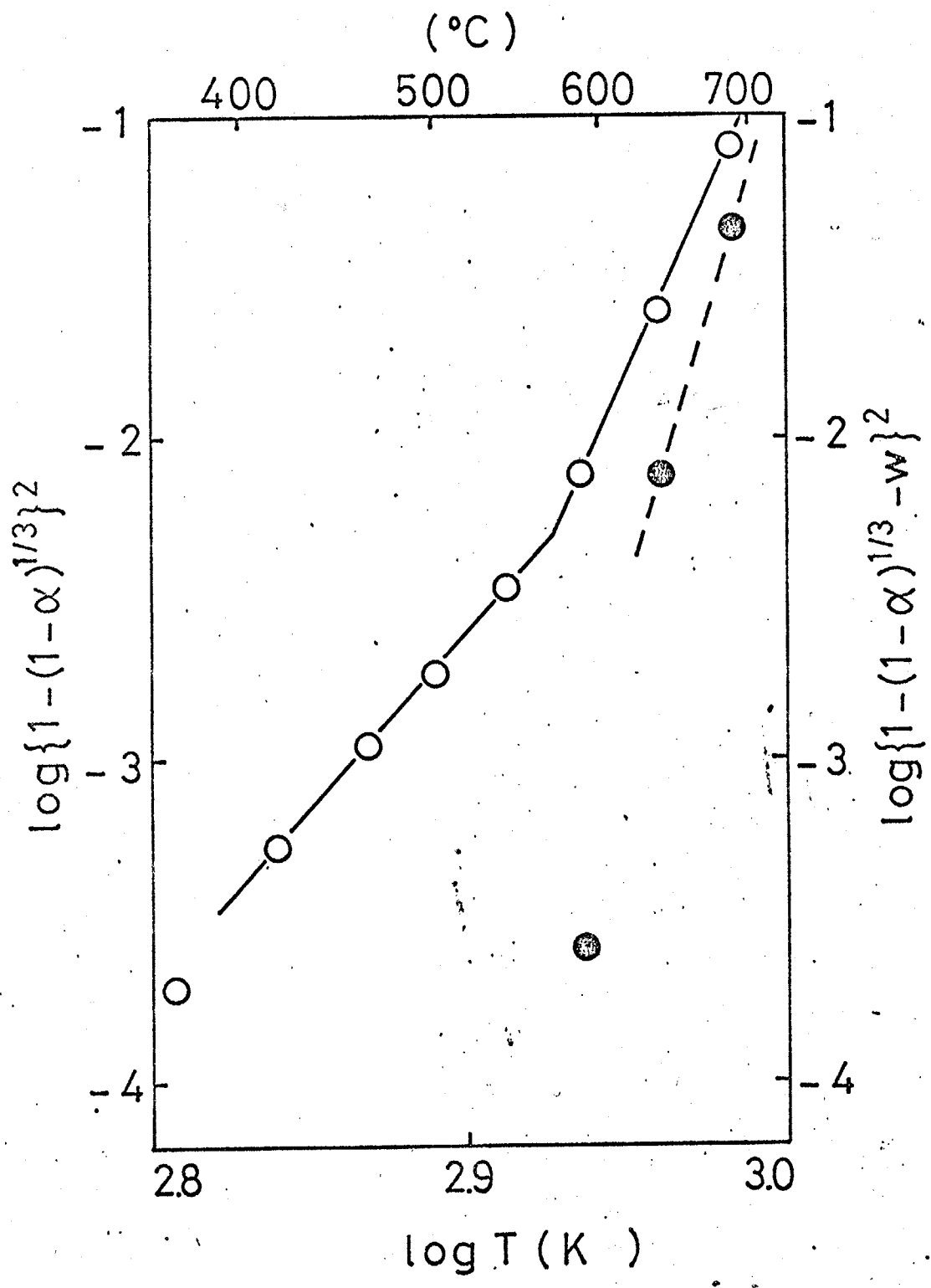


Fig. 3-13. Plots of Eq. (2-40) for pure CoO.

文献

- 1) B. Fisher, D. S. Tammhauser, J. Chem. Phys., 44, 1963 (1966).
- 2) N. G. Eror, J. B. Wagner Jr., J. Phys. Chem. Solids, 29, 1957 (1968).
- 3) J. B. Lightstone, J. P. Pemsler, "Reactivity of Solids", Ed. by J. W. Mitchell, R. C. Dvorsic, R. W. Roberts and P. Cannon, Wiley, New York, P. 615 (1968).
- 4) D. L. Johnson, L. Berrin, "Sintering and Related Phenomena", Ed. by C. C. Kuzynski, N. A. Hooten and C. F. Gibbon, Gordon and Breach Science Publications, Inc. New York, P. 445 (1968).
- 5) R. E. Mistler, R. L. Coble, J. Appl. Phys., 45, 1507 (1974).
- 6) K. Lehovec, J. Chem. Phys., 21, 1123 (1953).
- 7) G. C. Benson, P. I. Freeman, E. Dempsey, J. Chem. Phys., 39, 302 (1963).
- 8) E. Fukushima, A. Okawa, J. Phys. Soc. Japan, 10, 970 (1955); 12, 139 (1957).
- 9) 市村博司, 小松和蔵, 日化, 1972, 1568.

- 10) R.E. Carter, F.D. Richardson, Trans. AIME, 200, 1244 (1954); 203, 336 (1955).
- 11) W.K. Chen, N.L. Peterson, W.T. Reeves, Phys. Rev., 186, 887 (1969).
- 12) 久保光輝 一部, "粉体", 丸善, P.319 (1962).

第4章 BaTiO_3 生成反応による TiO_2 の表面 易拡散層の厚さの測定

4-1 はじめに

第3章では固気系拡散律速の反応に第2章の式を適用して CoO の易拡散層の厚さを測定したが、固体表面に易拡散層が存在すれば、粉体固体間反応においても固体表面は速やかに反応生成層でおおわれるから、2章で用いたモデルに速やかに移行すると考えられる。

本章では2章で導いた式を固体反応



に適用し、 TiO_2 の表面易拡散層の厚さを測定し、あわせて摩砕の影響をも考察した。

4-2 実験

4-2-1 試料

TiO_2 は高純度 anatase 型 TiO_2 (東邦ケミカル) を空气中 950°C で13時間焼成し、完全に rutile 型にしたもの (T) と、それを48時間 $\times 10 \mu$ 乳鉢で摩砕したもの (48T) を調製した。

BaCO_3 は特級 BaCO_3 (小宗化学) を空气中 300°C

で3時間焼成したものを(B)と、それを48時間
メノウ乳針で摩砕したものを(4PB)を調製した。

以上4種の試料の走査型電子顕微鏡による
粒半径は 0.65μ (T), 0.29μ (4PT), 0.35μ (B),
 $0.1\sim 0.01\mu$ (4PB)であった。また摩砕した試
料のX線回折線はブロードになり、これは粒
径の減少、表面の結晶性の悪い層の増大、内
部の格子ひずみの増大によるものと考えられ
る。¹⁾

これらの BaCO_3 と TiO_2 の等モル混合物を、プ
ラスチック容器中でアルユールとともにスラ
リー状にし、1時間混合後 150°C で1時間乾
燥して4種の混合物(T-B, 4PT-B, T-4PB,
4PT-4PB)を調製した。この混合物を約100
mgとり $1\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧成型し $10\text{mm}\phi \times 2\text{mm}$ の錠
剤としたものを試料とした。

4-2-2 実験操作

実験は CO_2 圧414 Torr, 温度範囲 $883\sim 965^\circ\text{C}$
でおこなった。この実験条件においては報告
されている数種の生成物, BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 ,

BaTi_3O_7 , BaTi_4O_9 ^{2~7)}のうち BaTiO_3 のみが生成する。^{5,7)} 熱天秤 (島津 RMB-50V) を用いて試料の重量減少を記録して反応を追跡した。反応率 α は重量減少値と理論値との比で表わした。

4-3 解析

全ての実験で、試料が実験温度と熱平衡に達するのに約10分程度要したため、反応時間に補正を行なった。

試料温度と反応速度定数は図4-1-a, bのよう
に時間とともに変化する。ここで t_1 は熱平
衡に到達したときの時間である。一般に一定
温度での反応速度式は

$$f(\alpha) = kt = k_0 \exp(-E/RT) t \quad (4-1)$$

と表わされる。ここで $f(\alpha)$ は反応率 α の関数、
 k は速度定数、 E は反応の活性化エネルギー
である。反応初期における温度が上昇中の間
($0 < t < t_1$) については、式(4-1)は

$$f(\alpha) = \int_0^t k dt = \int_0^t k_0 \exp(-E/RT) dt \quad (4-2)$$

と表わされる。もし図4-1-aで表わされる様に時刻 t_0 で突然反応温度 T_1 になったとすると、

$$f(x) = k_{T_1} (t - t_0) \quad (4-3)$$

式(4-2), (4-3)より t_0 を与える式(4-4)を得る。

$$k_{T_1} (t_1 - t_0) = \int_0^{t_1} k_0 \exp(-E/RT) dt \quad (4-4)$$

図4-1-bにおいて、式(4-4)の左辺は面積 $t_0 - t_1 - b - a$ を、右辺は面積 $0 - t_1 - b$ を表わす。よって速度定数 k が温度の関数として表わされているとき、図上で面積 $c - b - a$ と面積 $0 - t_0 - c$ とを等しくすることによって t_0 を求めることができる。

k と E の近似値は実験データをJanderの式で解析して求めた。この近似値を用いて式(4-4)により t_0 を決定した。 t_0 の値は本実験では5~9分であった。補正した反応時間

$$t = t_{obs} - t_0$$

を用いて実験データをJanderの式で再び整理して得た k と E は先の近似値と一致したので、これ以上の再計算は必要なしとして、この t

を以下の解析に用いた。

4-4 結果及び考察

補正して得られた反応率曲線の一例 (T-B) を図4-2に示した。この値を用いて式(2-20)でまず整理した。

$$y - w = \sqrt{2k_v} \sqrt{t} \quad (2-20)$$

その結果を図4-3に示す。図の直線のy切片からwが求まる。

本実験により求められたwは0.0014~0.0298であった。このwを用いて式(2-12)で解析する前に、 TiO_2 と $BaCO_3$ 粒子のどちらがJanderモデルにおける中心粒子となるかを決定する必要がある。式(2-20)によって得られた k_v をアレニウスプロットすると、 TiO_2 を摩砕したときのみ k_v が増大することかわかる(図4-4)。 TiO_2 は摩砕により粒径が約 $\frac{1}{2}$ になったことから、 $k_v \propto \frac{1}{r^2}$ の関係から k_v は約4倍大きくなることが予想されるが、この予想と図4-4の結果とは一致した。さらに、 $BaCO_3$ の摩砕も粒径を小さくするが、 k_v に影響を与えないことか

ら TiO_2 粒子が中心粒子であると結論できる。
 久保, 加藤, 藤田ら⁷⁾ は高温 X 線を用いてこの反応を研究し, TiO_2 が中心粒子であり, Ba イオンが反応層を拡散して TiO_2 へ到達することを報告している。それ故, ここで求める δ は TiO_2 の表面易拡散層の厚さと考えられる。

式 (2-20) によって得られた w を参考にして, 式 (2-12)

$$\begin{aligned}
 f(\alpha, w) &= \left\{ (1-\alpha)(1-z) + z(1-w)^3 \right\}^{2/3} + (z-1)(1-\alpha)^{2/3} - z(1-w)^2 \\
 &= 2(1-z)k_v t \quad (2-12)
 \end{aligned}$$

によってデータを整理した。ここで z として $BaTiO_3$ と TiO_2 の当量体積比 $z=2.07z$ を用いた。

整理した結果を図 4-5 に示した。この直線の勾配より求めた k_v のアレニウスプロットを活性化エネルギーの値とともに図 4-6 に示した。活性化エネルギーは 89 Kcal/mol (T-B), 86 Kcal/mol (T-48B) で, TiO_2 を摩砕すると減少した。また, 上記の活性化エネルギーは, Lindner⁸⁾ による $BaTiO_3$ 中の Ba の体積拡散の値

89 Kcal/mol に一致し、本方法で求められる反応速度定数も妥当のものであることを示している。これらの値は、神力、久保⁴⁾による値 60 Kcal/mol より大きい。

$\delta = WY$ の関係から求めた δ を図 4-7 に示す。本実験範囲では未摩砕 TiO_2 の δ は温度依存性はなく平均 60 Å であった。また摩砕した TiO_2 の δ は 32 Kcal/mol (4PT-B), 56 Kcal/mol (4PT-4PB) の正の温度依存をもち平均 110 Å であった。千田、小松⁹⁾ は 3 章と同様な方法で CoO の表面易拡散層に及ぼす摩砕の効果进行研究した。それによると δ は 270 ~ 690°C で 30 ~ 800 Å, また摩砕により 500°C の δ は 100 Å から 400 Å に増大することを認めている。これらのことから、 TiO_2 は CoO にくらべ熱的にも機械的にも安定であることが推察できる。

バルクでの反応性に対する摩砕の効果を議論するため、 K_v から粒径の影響を除くため $K_v Y^2$ をアレニウスプロットしてみた (図 4-8)。図 4-8 より全ての $(K_v Y^2)$ は実験誤差内でほぼ

一致している。

以上のことより、本実験では摩砕は TiO_2 の表面易拡散層を厚くしたが、バルクの反応性にはほとんど影響を与えなかったと結論できる。

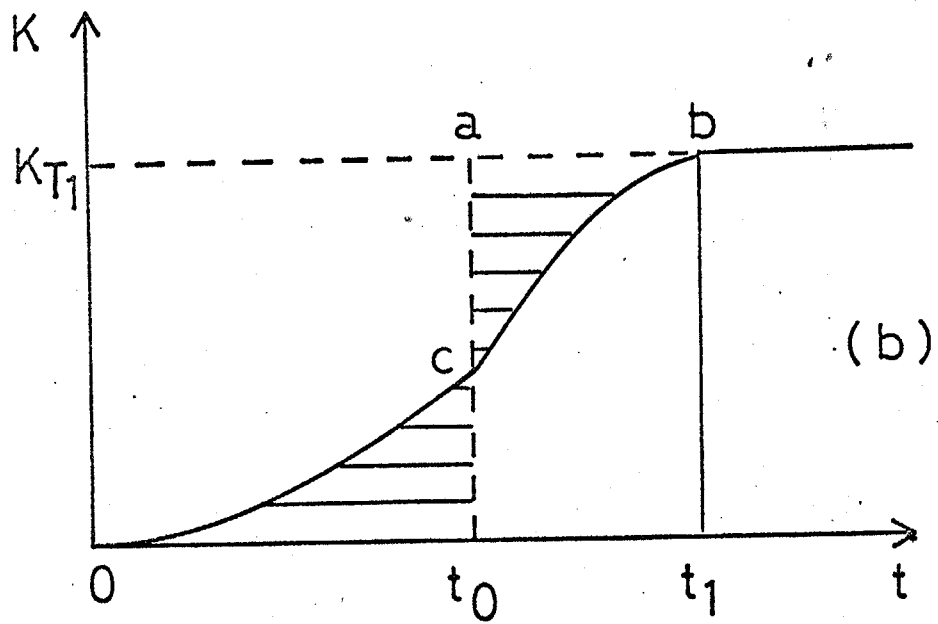
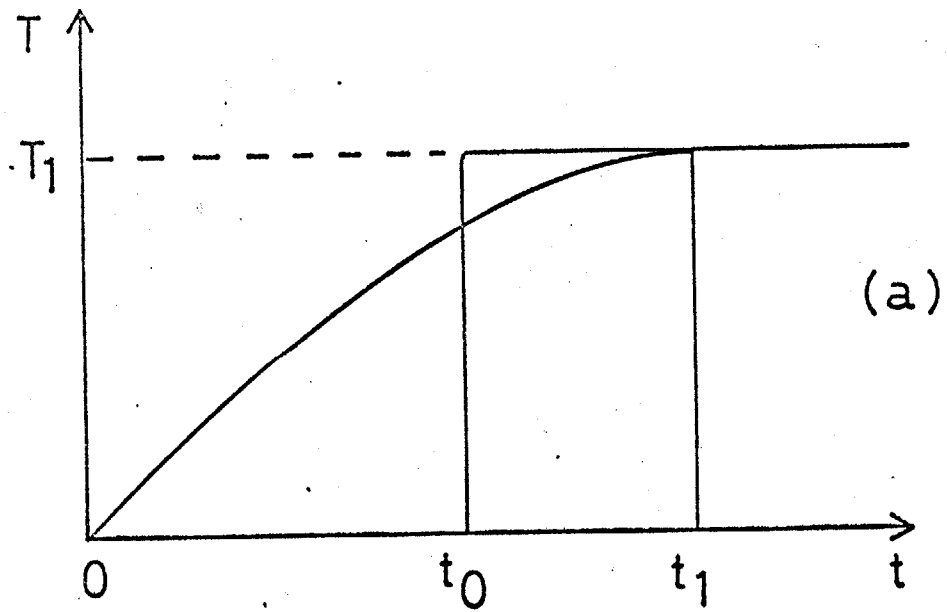


Fig. 4-1. Schematic representation of relations between temperature and time (a) and between rate constant and time (b).

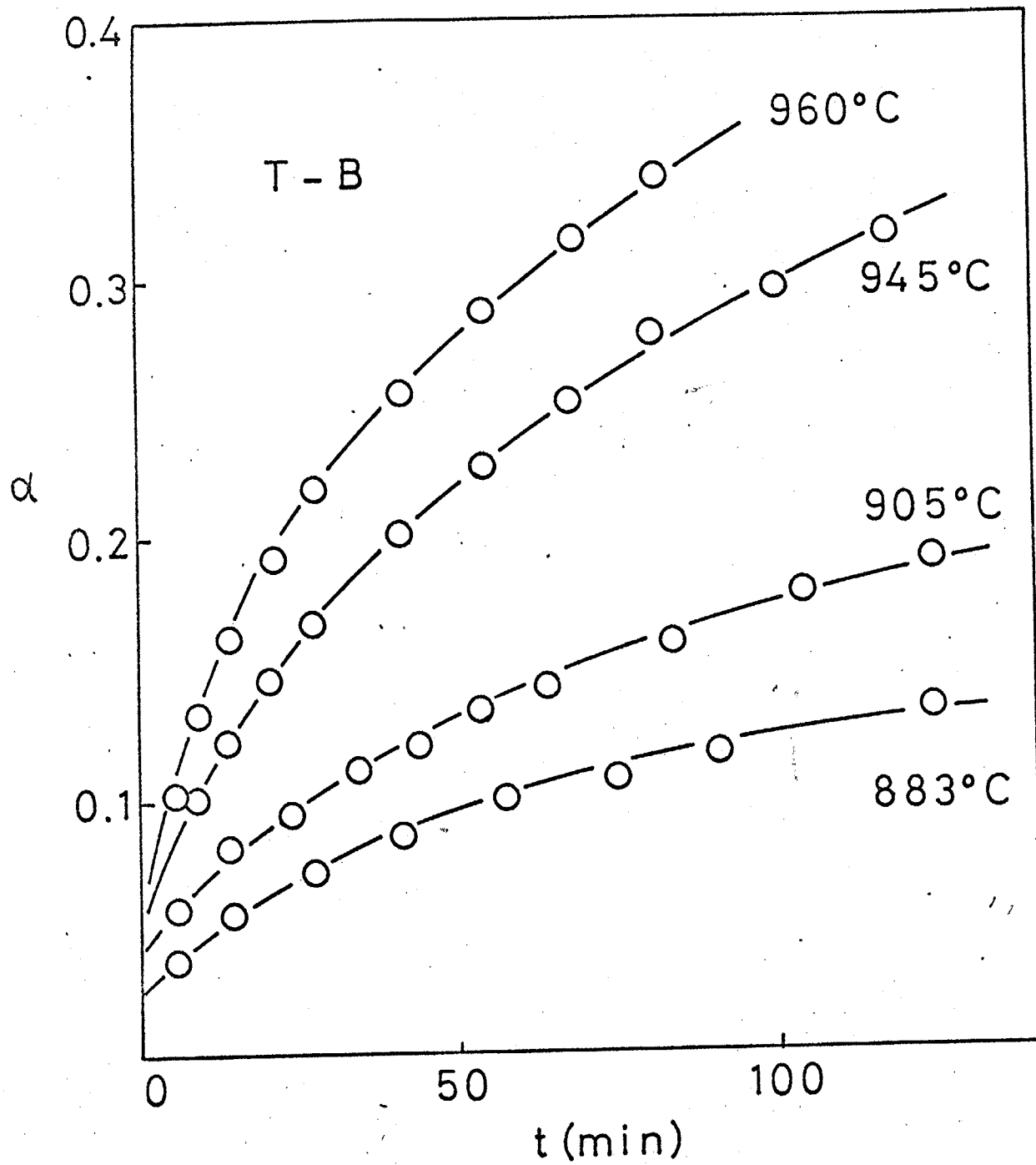


Fig. 4-2. Fraction of reaction and time for T-B mixture.

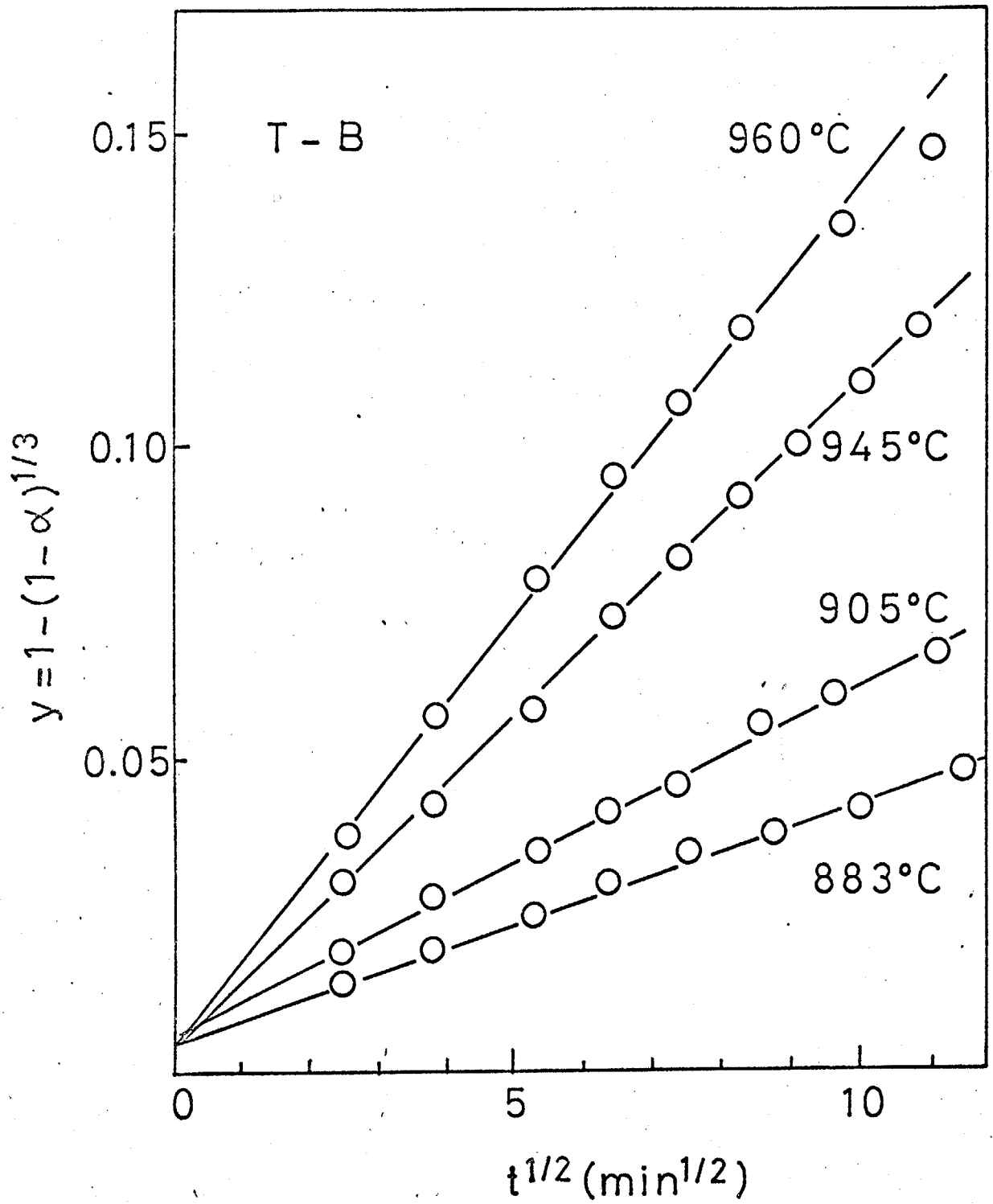


Fig. 4-3. Plots of Eq. (2-19) for T-B mixture.

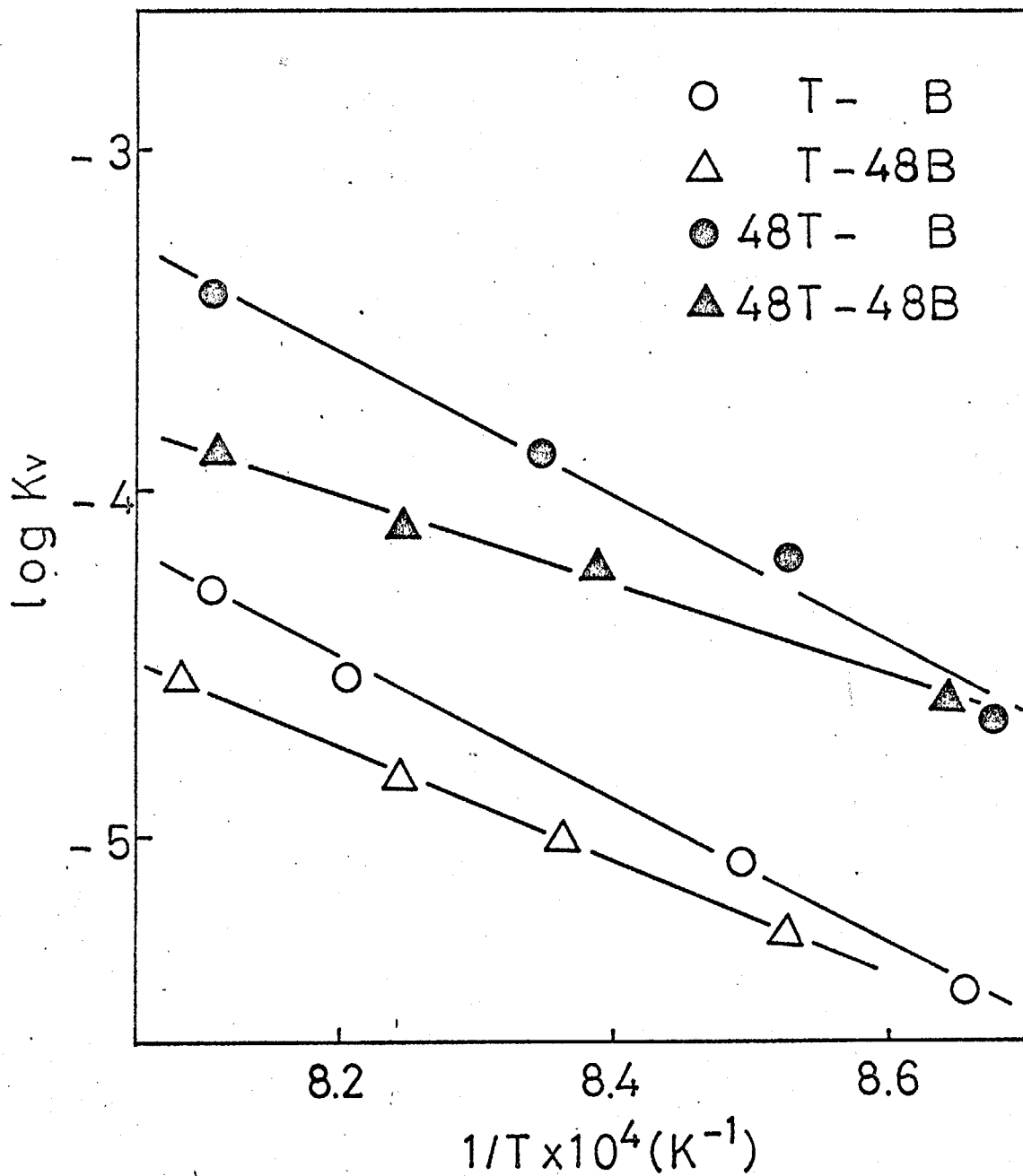


Fig. 4-4. Arrhenius plots of rate constants obtained by Eq.(2-19).

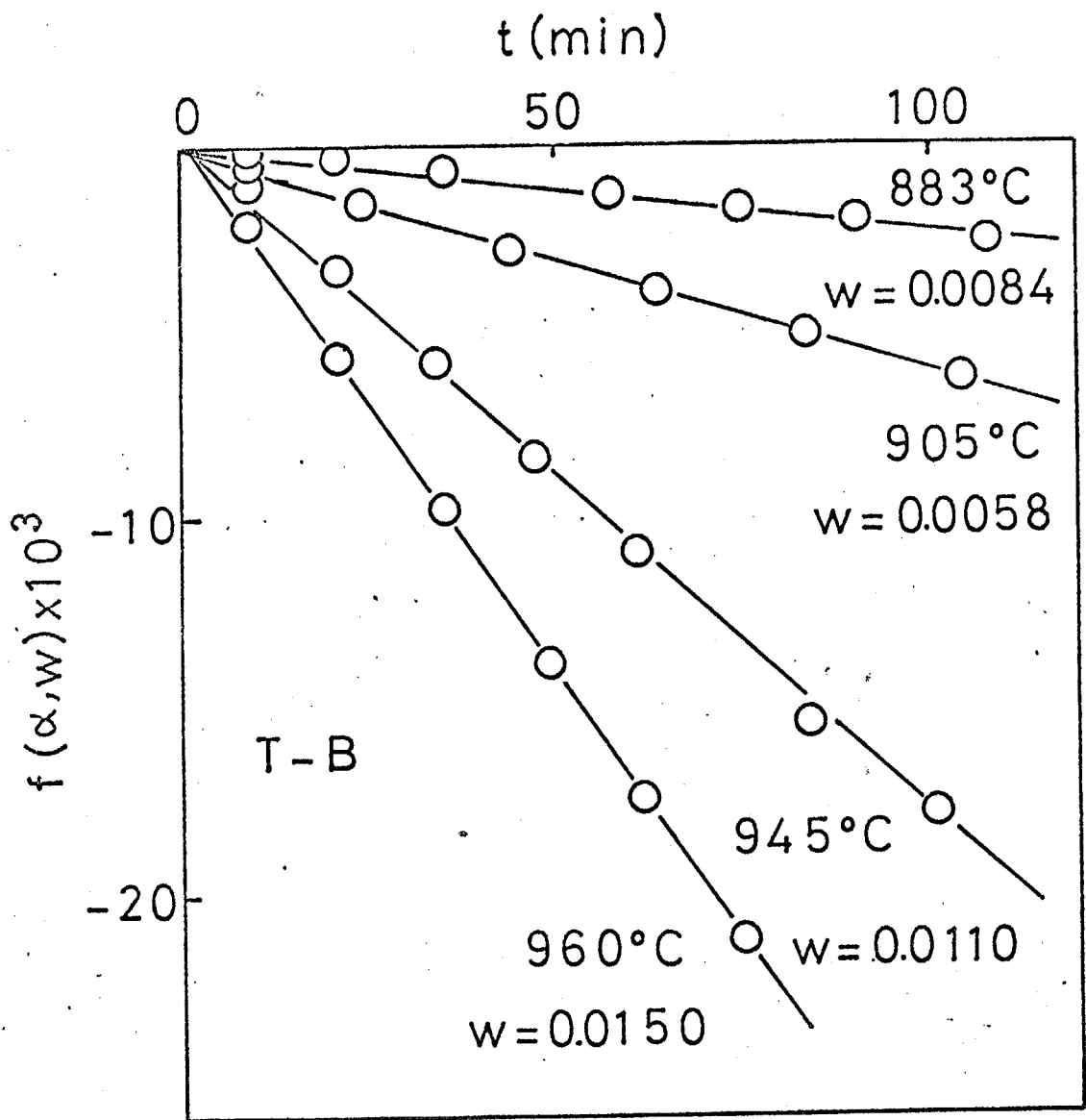


Fig. 4-5. Plots of Eq. (2-12) for T-B mixture.

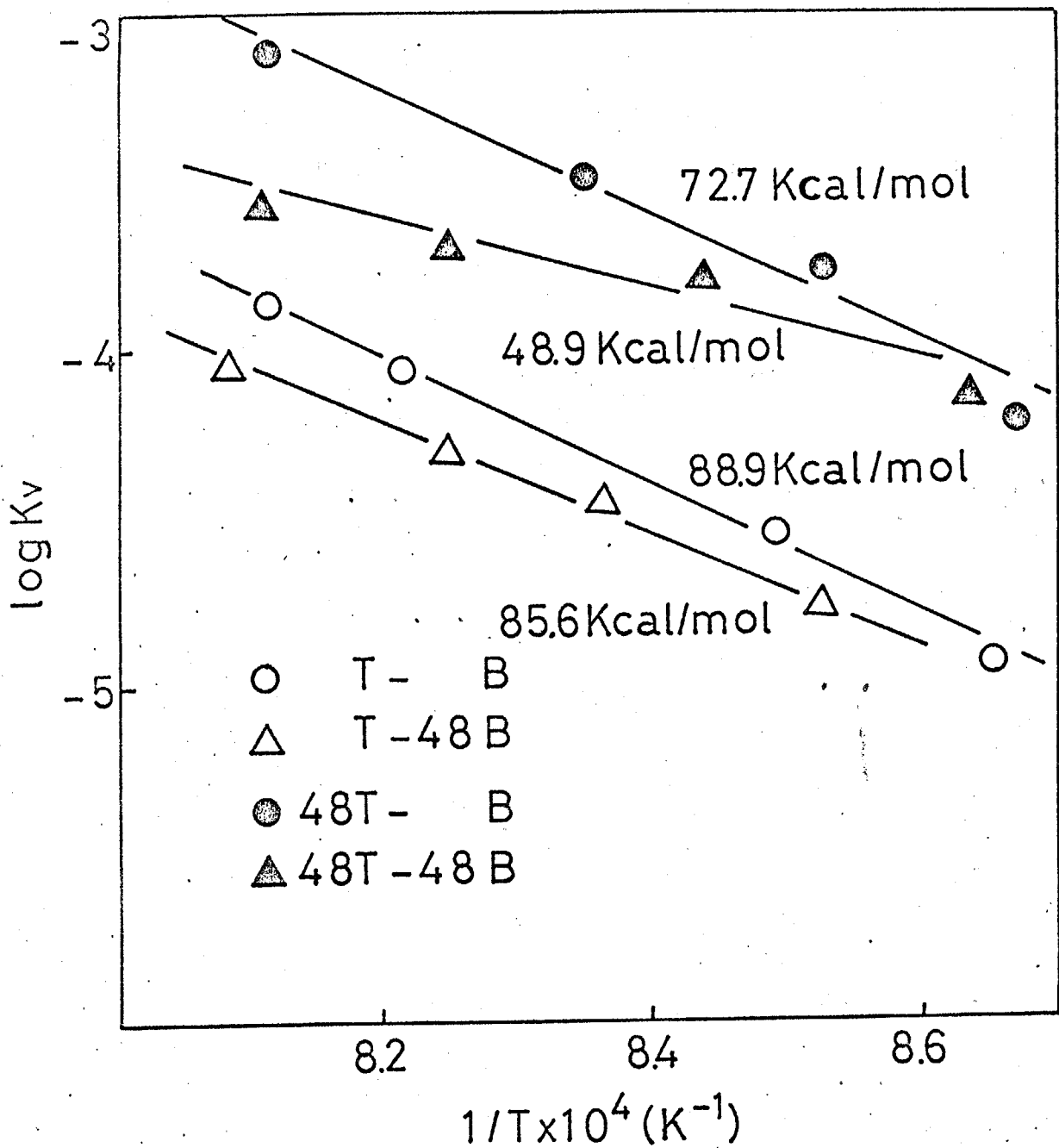


Fig. 4-6. Arrhenius plots of rate constants obtained by Eq. (2-12).

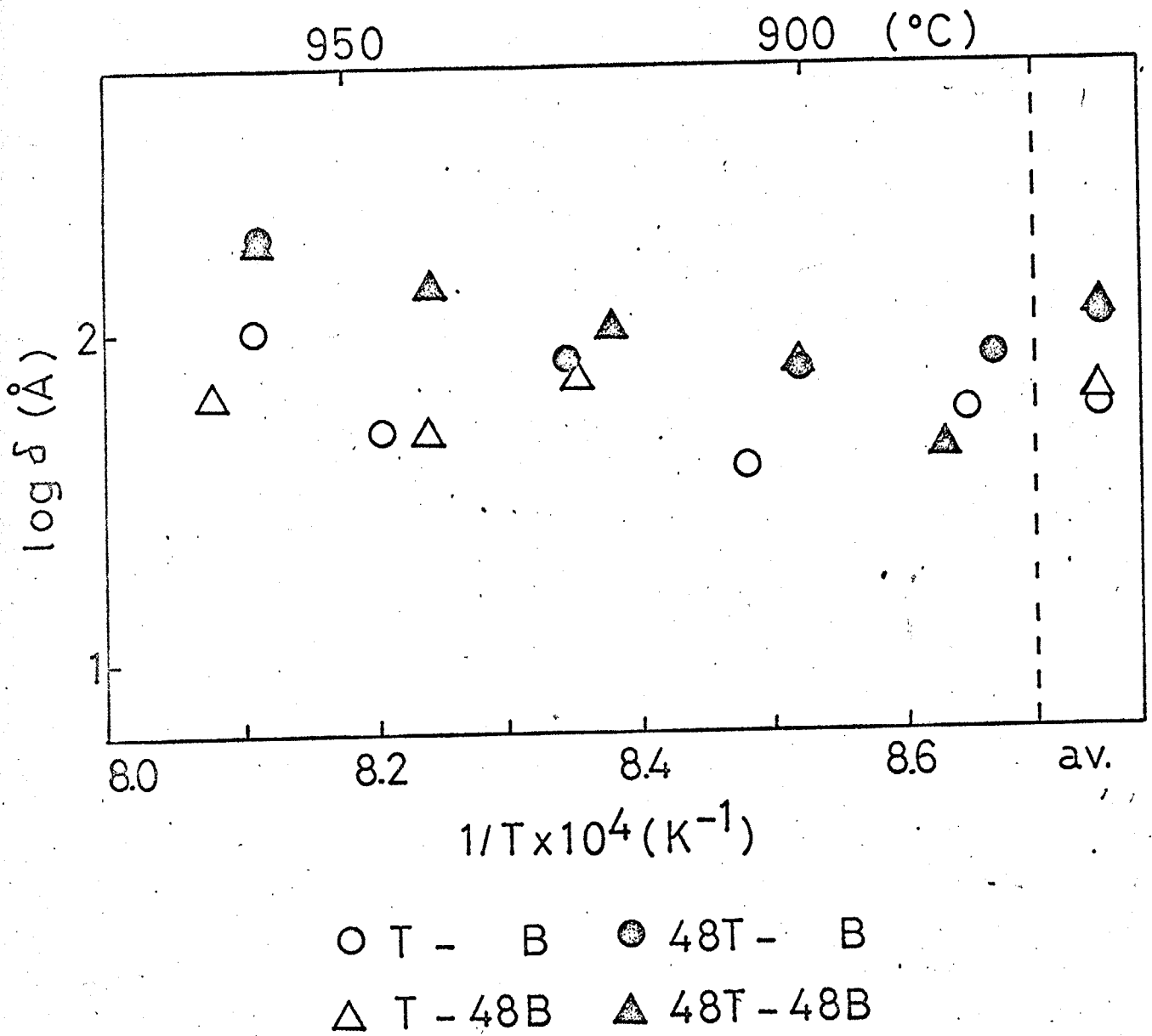


Fig. 4-7. Plots of logarithmus of surface layer thickness vs reciprocal temperature.

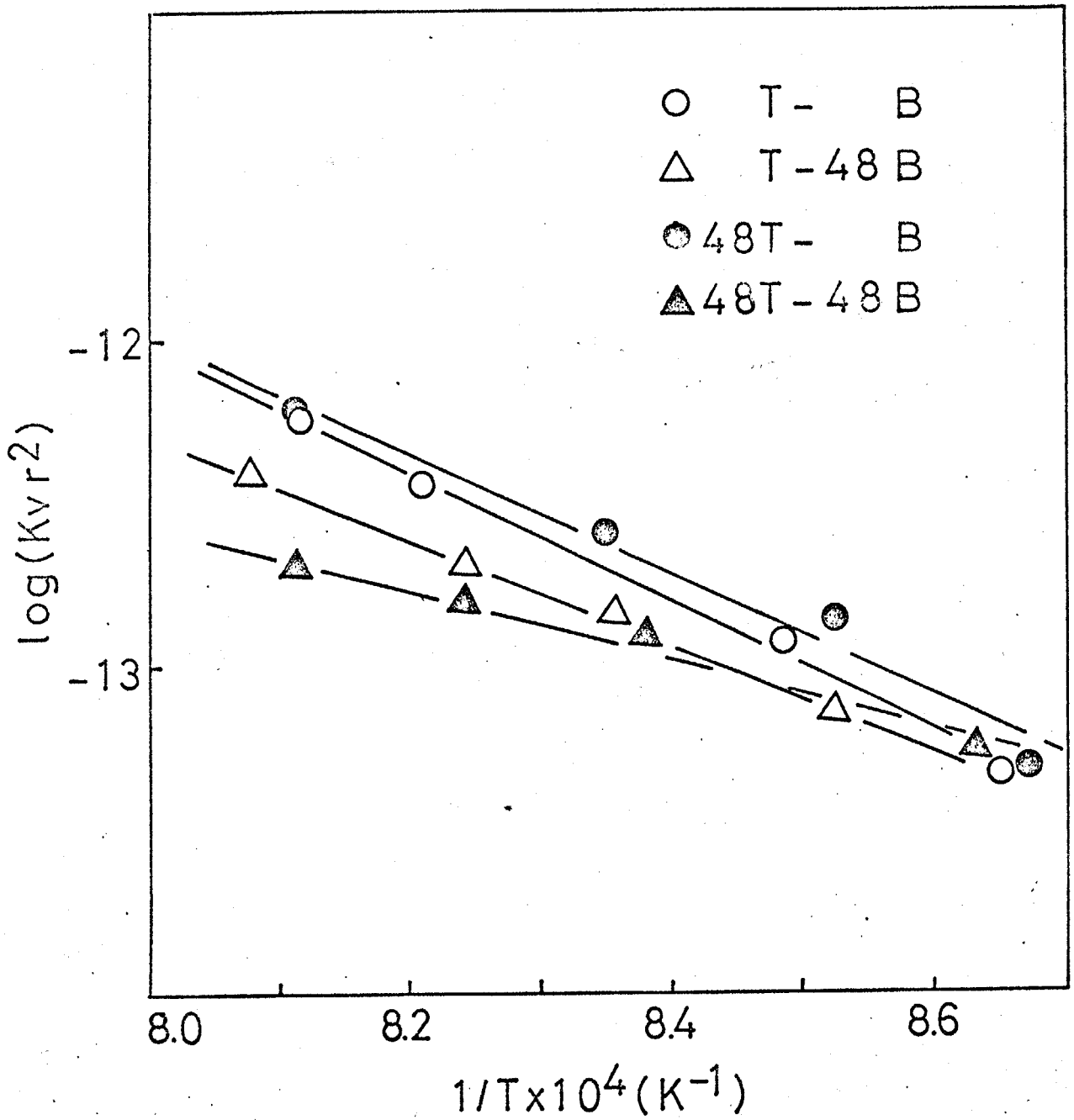


Fig. 4-8. Arrhenius plots of $(K_v r^2)$.

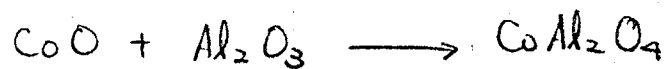
文献

- 1) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 御手洗征明, 高橋淳吉, 大倉研, 工化, 66, 312(1963).
- 2) 久保輝一郎, 神力喜一, 工化, 55, 49(1952).
- 3) 久保輝一郎, 神力喜一, 工化, 55, 137(1952).
- 4) 神力喜一, 久保輝一郎, 工化, 57, 621(1954).
- 5) L. K. Templeton, J. A. Pask, J. Amer. Ceram. Soc., 42, 212(1959).
- 6) J. Wojciechowska, W. Trzebiatowski, M. W. Friedlich, J. Damm, Roczniki. Chem., 26, 12(1952).
- 7) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 藤田恭, 工化, 70, 847(1967).
- 8) R. Lindner, J. Chem. Phys., 23, 410(1955).
- 9) 千田幸雄, 小松和蔵, 昭和51年窯業協会年会講演予稿集, P. 25(1976).

第5章 CoAl_2O_4 生成反応における表面易拡散層の厚さの測定

5-1 はじめに

本章では相互拡散で反応が進行する固体間反応¹⁾ CoAl_2O_4 生成反応



について、第2章の速度式を用いて本反応に対する CoO と Al_2O_3 の表面易拡散層の厚さを測定した。

5-2 実験

試料は第3章で用いた Pure CoO (C) とそれをボールミルで1時間窒素中で摩砕したもの (1C)、高純度 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (信光社) を 1200°C 、24時間空气中で焼成し $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ としたもの (A) と、それを10時間ボールミルで摩砕したもの (10A)¹⁵ とを調製した。粒径は C: 1.00μ 、1C: 0.53μ 、A: 0.365μ 、10A: 0.315μ であった。これら4種の等モル混合物 C-A, 1C-A, C-10A, 1C-10A をつくり試料とした。

実験は CoO の酸化を防ぐため窒素気流中で

行ない、実験温度は 900, 950, 1000°C である。

反応率は未反応 CoO を 600°C で水素で金属コバルトまで還元し、さらに Co_3O_4 まで完全に酸化して、その重量変化から求めた。

また本実験では所定温度に保ってある炉に試料を瞬間的に入れたので反応時間の補正は必要なしと考えられる。

5-3 結果及び考察

反応率曲線の一例 (C-A) を図 5-1 に示す。この反応は相互拡散で反応している。¹⁾ 速度式には Jankeý 型の式、つまり 2 章の式 (2-20) を用いて実験結果を整理した (図 5-2)。図 5-2 の直線の切片より W が得られるが、全試料について得られた W を図 5-3 に示す。3, 4 章の結果と同様、それぞれ温度と共に増大している。¹⁵

ここで得られた W は CoO と Al_2O_3 のどちらの表面層を表わしているかを決定しなければならぬ。反応によって先に表面層が消費される方の W が表われるはずである。

粒子 1 個に対する表面層の体積 v_c , v_A は,

$$V_c = \frac{4}{3} \pi \{ \gamma_c^3 - (\gamma_c - \delta_c)^3 \} \quad (5-1-a)$$

$$V_A = \frac{4}{3} \pi \{ \gamma_A^3 - (\gamma_A - \delta_A)^3 \} \quad (5-1-b)$$

となる。ここで、 γ : 粒半径, δ : 易拡散層の厚さ, 添字は試料 (c: CoO, A: Al₂O₃) を表わす。

等モル混合物中の粒子数を n_c , n_A とすると全表面層体積 V_c , V_A は,

$$V_c = n_c v_c \quad (5-2-a)$$

$$V_A = n_A v_A \quad (5-2-b)$$

となる。

相互拡散により Al₂O₃ 側, CoO 側にできるスチオネルの体積は 3:1 だから²⁾,

$$V_A / 3 \geq V_c \quad (5-3)$$

によって判断できる。

n_c , n_A は

$$\frac{n_A}{n_c} = \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_A} \right)^3 \left(\frac{M_A}{M_c} \right) \left(\frac{\rho_c}{\rho_A} \right) \quad (5-4)$$

の関係がある。ここで、 M : 分子量, ρ : 密度である。

$$M_c = 74.9, \quad M_A = 102.0, \quad \rho_c = 6.3 \text{ (g/cm}^3\text{)}, \quad \rho_A =$$

3.99 (g/cm³) を代入して,

$$\frac{\eta_A}{\eta_c} = 2.15 \left(\frac{\gamma_c}{\gamma_A} \right)^3 \quad (5-5)$$

式 (5-3) と式 (5-1-a, b) (5-2-a, b), (5.5) の関係から,

$$\frac{2.15}{3} \{ 1 - (1 - W_A)^3 \} \geq 1 - (1 - W_c)^3 \quad (5-6)$$

一般に W_A , W_c は 1 に比べてはるかに小さいから, 式 (5-6) を展開して 2 次以上の項を無視すると,

$$W_A \geq 1.4 W_c \quad (5-7)$$

式 (5-7) の関係をもとにして, 図 5-3 の結果を考察してみる。C-A の結果が Al_2O_3 の W_A を表わしているならば,

$$W_A < 1.4 W_c$$

である。この場合, C-A の結果は Al_2O_3 を摩砕するためには W は増大するはずである。なぜならば摩砕により σ_A が変化する場合でも, 粒径が変化している ($\gamma_A = 0.183(\mu) \rightarrow \gamma_{10A} = 0.158(\mu)$) から, 少なくとも

$$W_{10A} = \frac{\delta_{10A}}{\gamma_{10A}} = \frac{\gamma_A}{\gamma_{10A}} \frac{\delta_{10A}}{\gamma_A} = \frac{\gamma_A}{\gamma_{10A}} \frac{\Delta A}{\gamma_A} = \frac{\gamma_A}{\gamma_{10A}} W_A$$

となり，粒径を代入すると

$$W_{10A} = 1.16 W_A$$

となるはずである。しかし，この程度の変化は実験誤差内である。

逆に C-A の結果が CoO の W_c を表わしているならば，

$$W_A > 1.4 W_c$$

であるから， Al_2O_3 の摩砕は W に影響しない。したがって C-A, C-10A の結果から結論は得られない。

しかし，C-A の結果は明らかに W の増大を示している。もし C-A の結果が Al_2O_3 の W_A を示しているならば CoO の摩砕により W は変化しないはずである。よって C-A の W は， CoO の W_c を示していると考えられる。C-A の W が W_c を示していれば，C-10A の結果も CoO の W_c を示していると考えられる。

C-A の W がどちらの表面層を表わしている

るかは $1\text{C}-10\text{A}$ の W がさらに増大することから、 Al_2O_3 の W を示していると考えられる。しかし、 $1\text{C}-10\text{A}$ の W はどちらのもうか決定できない。

得られた W にそれぞれ対応する粒半径を代入して δ を求め図 5-4 に示す。 Al_2O_3 の易拡散層は $30\sim 130\text{\AA}$ となり 42kcal/mol の温度依存性をもち、 CoO の易拡散層は約 $40\sim 140\text{\AA}$ となり温度と共に増大する傾向を示した。Johnson³⁾ は Al_2O_3 の焼結から粒界の易拡散層の厚さを、 $1280\sim 1520^\circ\text{C}$ の間で $100\sim 700\text{\AA}$ 、温度依存性 25kcal/mol を得た。また、Mistler, Cable⁴⁾ は粒成長と拡散のデータから 100\AA 程度 ($1650\sim 1900^\circ\text{C}$) で温度と共に減少するという報告があるだけである。これらの結果と本結果とは系が異なるために直接の比較はできないが、易拡散層の厚さはオーダーとして一致していると言える。また CoO の δ が第3章で求めた値に比較して小さい理由としては、実験温度 ($900\sim 1000^\circ\text{C}$) が第3章のそれ ($400\sim 700^\circ\text{C}$) より高

いために、第3章では見られなかった焼鈍が起きたものと考えられる。

本実験で得られた反応速度定数を図5-5のアレニウスプロットした。市村ら¹⁾は CoAl_2O_4 生成反応を 1000°C , 2 torr. の酸素分圧下で行ない、 $k_v \approx 5 \times 10^{-8}$ (1/sec) を得た。本実験条件 (N_2 気流中, $P_{\text{O}_2} = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ atom (7.6 ~ 0.76 torr.)) 下での結果 $k_v = 4 \times 10^{-8}$ (1/sec) は、彼ら結果とほぼ一致した。また彼らは $P_{\text{O}_2} = 100$ torr. の実験で活性化エネルギー—約 90 kcal/mol を得た。さらに CoAl_2O_4 生成反応が相互拡散で進行するとして、Schmalzried⁴⁾ の理論にもとずいてその活性化エネルギーを推算した。それによると、 Co^{2+} が律速するとき活性化エネルギー—は 65 kcal/mol となり、 Al^{3+} が律速するとき 94 kcal/mol となることから、彼らは Al^{3+} が律速種であるとした。本実験では試料 C-A, IC-A, IC-10A については 60.4, 65.9, 60.4 kcal/mol となり、試料 C-10A については 87.9 kcal/mol となり、一般に低い活性化エネルギーが得られたが、

その理由は明らかでない。

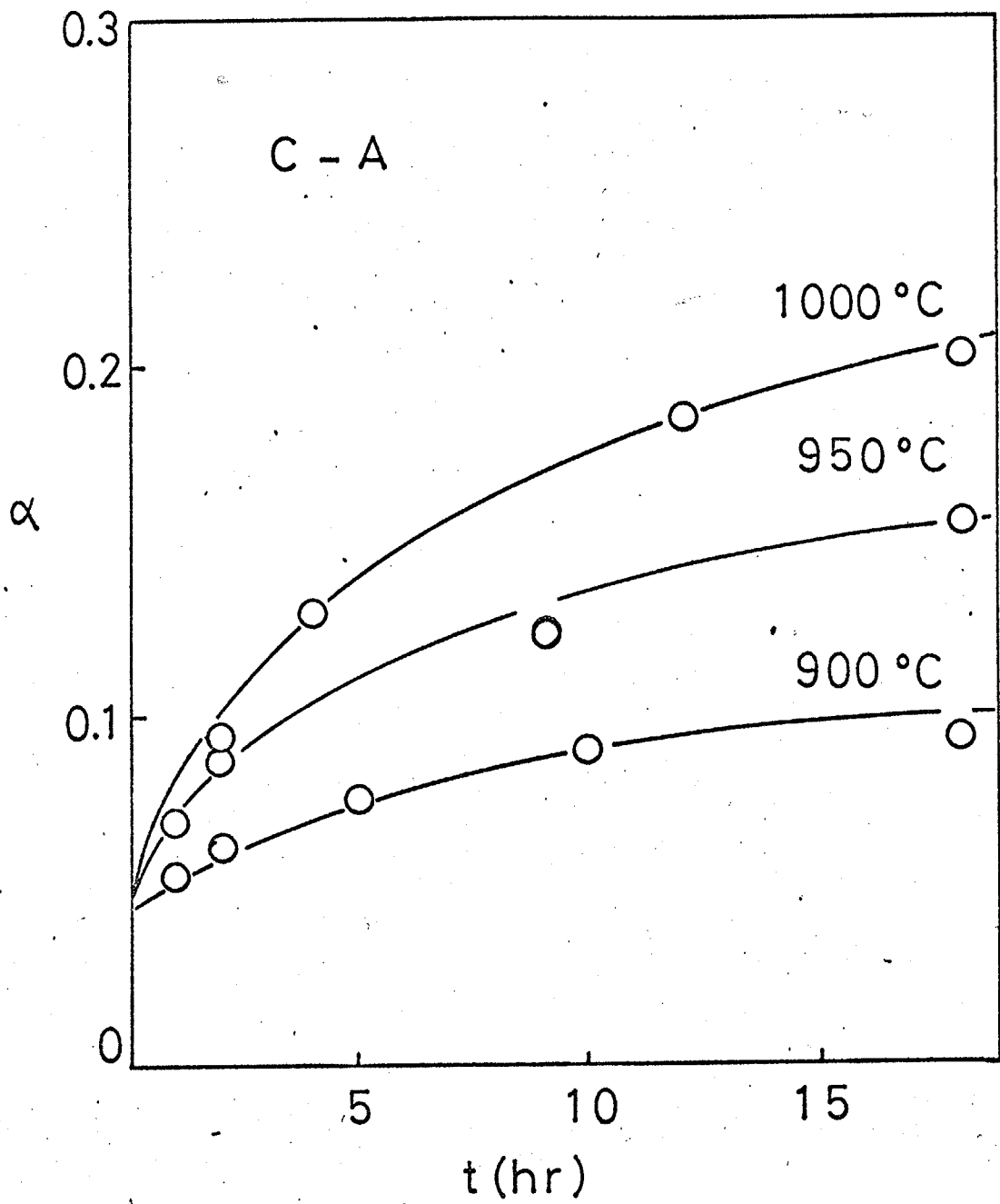


Fig. 5-1. Fraction of reaction and time for C-A mixture.

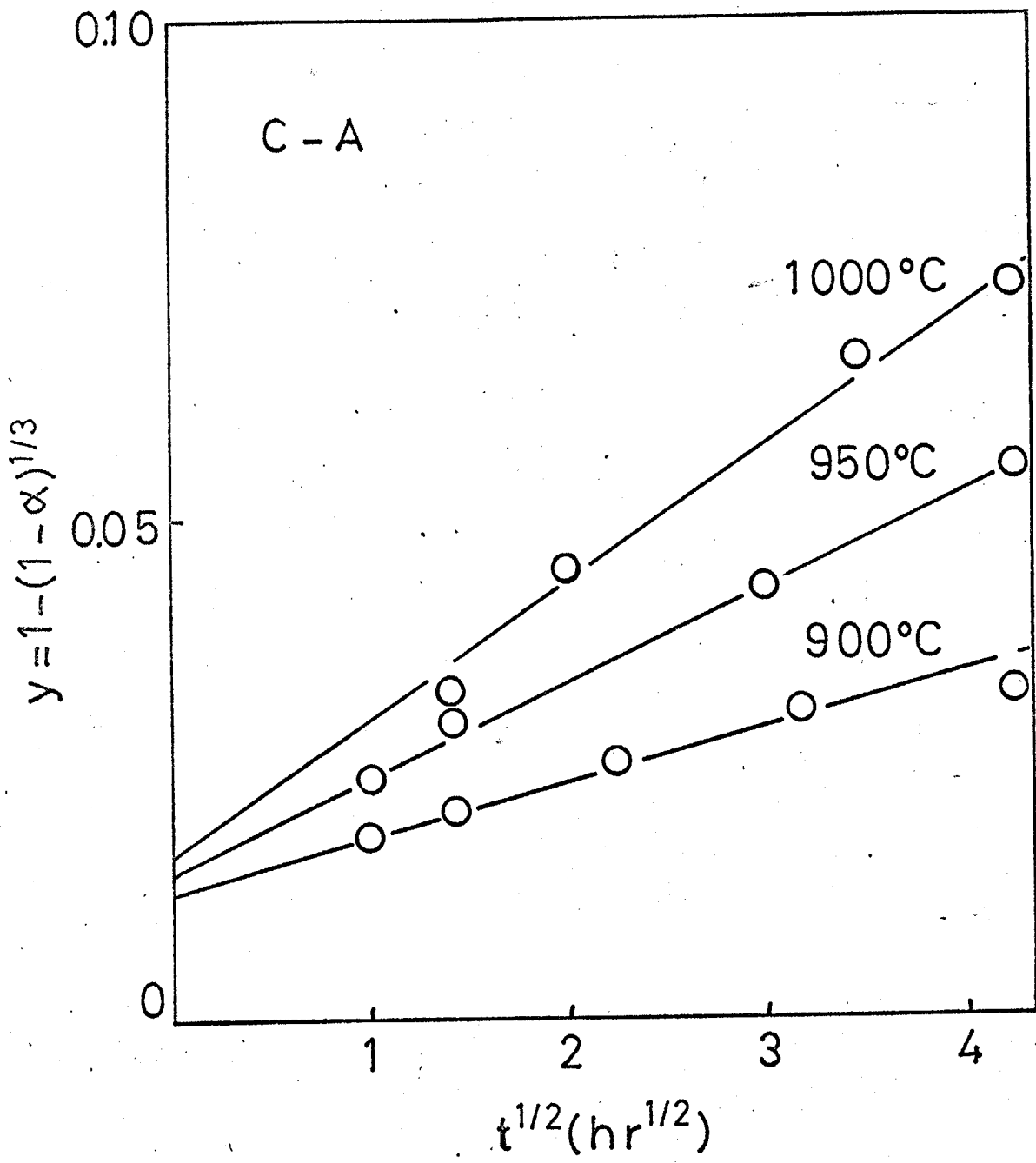


Fig.5-2. Plots of Eq.(2-19) for C-A mixture

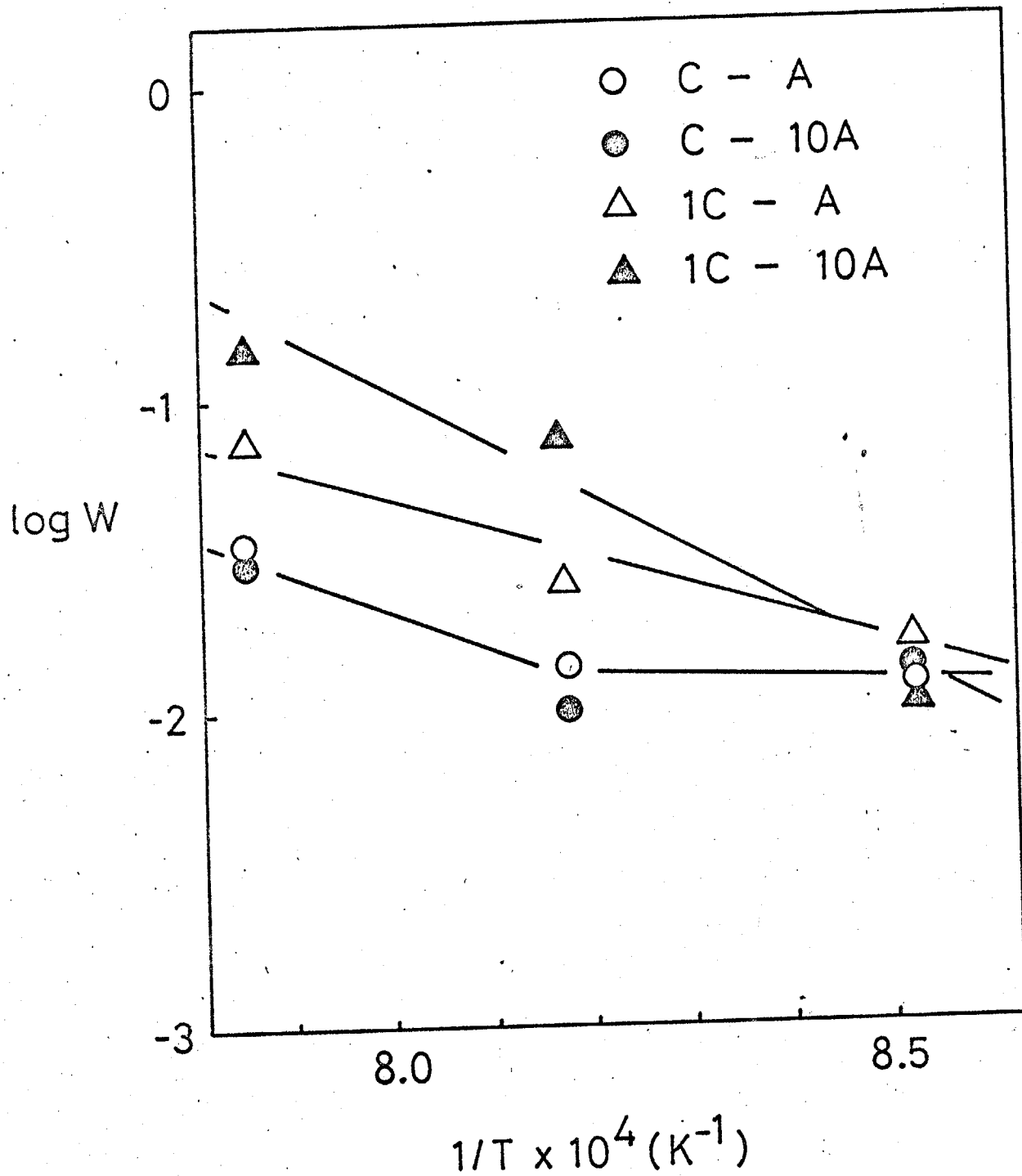


Fig. 5-3. Plots of $\log(w)$ vs reciprocal temperature.

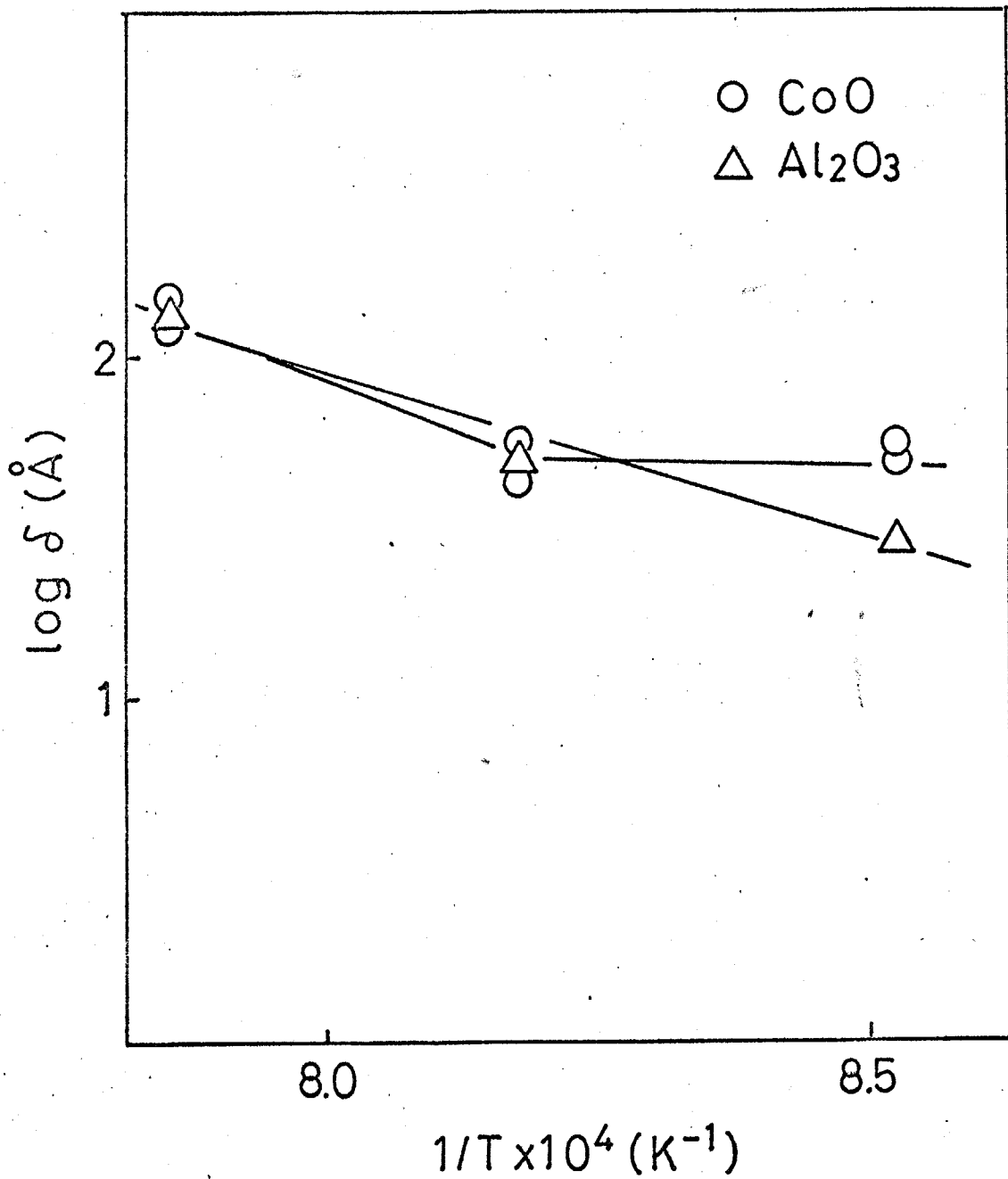


Fig. 5-4. Plots of logarithmus of surface layer thickness vs reciprocal temperature.

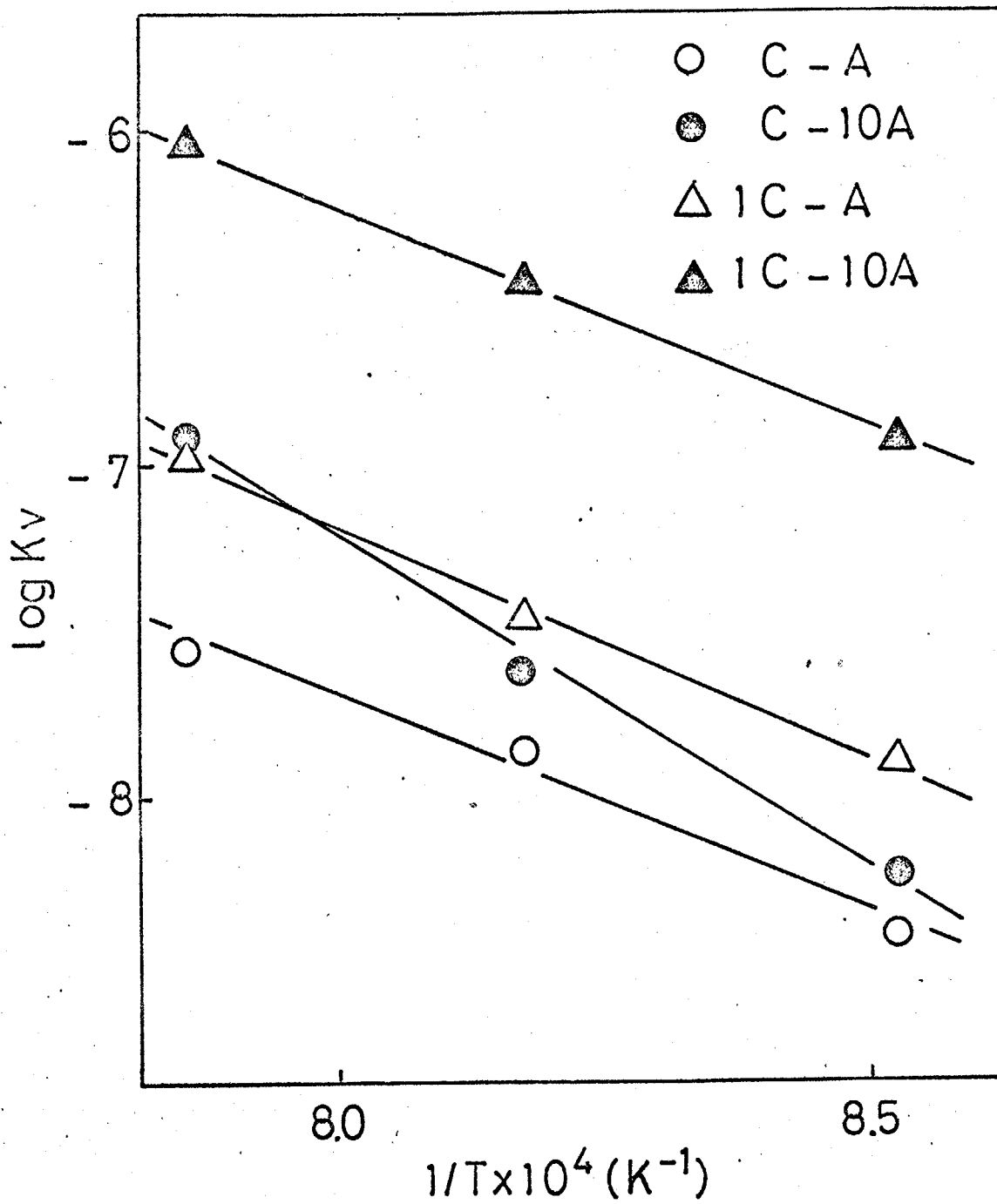


Fig. 5-5. Arrhenius plots of rate constants.

文献

- 1) 市村博司, 東京工業大学博士論文 (1972).
- 2) C. Wagner, *Z. phys. Chem.*, (B), 34, 309 (1936).
- 3) D. L. Johnson, L. Berrin, "Sintering and Related Phenomina," Ed. by C. C. Kuczynski, N. A. Hooten and C. F. Gibbon, Gordon and Breach Science Publications, Inc., New York, P. 445 (1968).
- 4) R. E. Mistler, R. L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 45, 1507 (1974).
- 5) H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.*, NF 33, 111 (1962).

第6章 Al_2O_3 の表面拡散

6-1 はじめに

現在までの酸化物の表面拡散の研究例の中では Al_2O_3 のものが数多く行なわれているが、得られた値は分散している。それらの測定法は Thermal Grooving や焼結によるもので、Scratch Smoothing によるものはなかった。

本章では単結晶 Al_2O_3 の表面拡散を Single Scratch Smoothing 法を用いて研究し、 δ として一分子層を仮定して D_s を求めた。また前章までで得た δ に関する知見をもとに従来得られている表面拡散係数に関して考察した。

6-2 実験

試料には c 軸に垂直に切った Al_2O_3 単結晶 (中住クリスタル, 純度 99.99%) の表面を平滑度 300 \AA 以下まで鏡面研磨したものをを用い、その表面にダイヤモンドレコード針で幅約 10μ , 深さ約 3000 \AA の単一切欠き傷をつけ、焼鈍によるそれらの変化を顕微干涉計 (オリンパス M I) で測定した。

実験はモリブデン炉中で 1200°C で24時間空气中で予備加熱し、表面のひずみを除去した。その際、傷の形の変化は観察されなかった。その後、空气中 $1430\sim 1700^{\circ}\text{C}$ で所定時間加熱し、干渉写真は Na のD線を用いて撮影した。

6-3 結果及び考察

切欠き傷の干渉写真の一例を図6-1に示す。幅 W と深さ d の変化を測定したが、 d の変化は明確でなく実験誤差内であるため W の変化により解析した。

KingとMullins¹⁾によれば、平滑化が表面拡散で進行すると

$$W_s = 6.90 (Bt)^{1/4} \quad (6-1)$$

体積拡散で進行すると

$$W_v = 6.22 (Ct)^{1/3} \quad (6-2)$$

に従って幅が変化する。ここで、 $B = D_s \gamma \Omega^2 / kT$ 、 $C = D_v \gamma \Omega / kT$ 、 D_s : 表面拡散係数、 D_v : 体積拡散係数、 γ : 表面エネルギー、 Ω : 拡散種の体積、 ν : 拡散種の表面密度、 k : ボルツマニ定数、 T : 絶対温度、 t : fictitious time である。

$t = t_0 + t_e$, t_0 はデルタ関数と仮定されたプロファイルから $t_e = 0$ でのプロファイルに変化するに要する時間, t_e は実験時間である。

もし表面拡散と体積拡散とが同時におこり, 平滑化に寄与しているとき, その幅を W_{sv} とすると, W_{sv} の変化速度は

$$\frac{dW_{sv}}{dt} = \frac{(6.90)^4 B}{4 W_{sv}^3} + \frac{(6.22)^3 C}{3 W_{sv}^2} \quad (6-3)$$

となる。上式を変数分離して積分すると,

$$\begin{aligned} (r W_{sv}) - (r W_{sv})^2/2 + (r W_{sv})^3/3 - \ln(1 + r W_{sv}) \\ = r^4 (6.90)^4 B t / 4 = (r W_s)^4 / 4 \end{aligned} \quad (6-4)$$

ここで, $r = 0.141 C/B$ である。

式(6-4)より表面拡散のみの結果をうるこ
とができる。

本実験範囲で平滑過程に対する表面拡散の
寄与率の最少値を求める。 $r W_{sv}$ の値を求める
ために D_v としてとりうる最大の値として Al_2O_3
中の Al イオンの体積拡散係数²⁾ を, D_s にはそ
の最少値として Shackelford ら³⁾ の Al_2O_3 の Thermal
Grooving による値を用いた。また $\gamma = 905 \text{ (erg/cm}^2\text{)}$ ⁴⁾

$\Omega = 2.1 (A^3)^{1/5}$, $\nu = \Omega^{2/3}$, $W_{sv} = 20 (\mu m)$, $T = 1430 \sim 1700^\circ C$ を用いて計算すると, $\gamma W_{sv} < 0.2$ となる。

$\gamma W_{sv} = 0.2$ として式(6-4)に代入すると,

$$3.451 \times 10^{-4} = (\gamma W_s)^4 / 4$$

となり, $\gamma W_s = 0.193$ となる。

故に,

$$W_s / W_{sv} = 0.965$$

以上のことから表面拡散の寄与率は少なくとも96.5%である。よって本実験で得られた結果は表面拡散のみによる平滑化であると考えることができ, 式(6-1)で整理することができる。

なお, fictitious time は式(6-5)から求めた。

$$\frac{W_s}{W_{s_0}} = \left(\frac{t_0 + t_e}{t_0} \right)^{1/4} \quad (6-5)$$

得られた t_0 は 1.3 ~ 242 時間であった。

求めた fictitious time を用いて式(6-1)で整理した結果を図6-2に示す。

に得られた直線の傾きから B を求めて D_p を算

出した。求めた D_s を他の研究者のものと共に
図 6-3 (図中の番号は第 1 章の文献番号に一
致している。) に示した。

図 6-3 から最少二乗法により、

$$D_s = 1.5 \times 10^{10} \exp(-130 \times 10^3 / RT) \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

を得た。

本実験の値は Shackelford³⁾ のものより 2 桁
大きく、この D_s を用いて $\gamma_{W_{sv}}$ を求めると、 2
 $\times 10^{-3}$ 以下となり、体積拡散の影響は無視しう
るほど小さく、本解析が妥当であったことを
示している。

図 6-3 の結果には比較的高温領域に活性化
エネルギーの大きい (130 kcal/mol 程度) もの
があり、低温領域に活性化エネルギーの小さ
い (50 kcal/mol) ものがある。従来得られている
 Al_2O_3 の拡散係数は試料の純度などの点で、体
積拡散においても intrinsic 領域を示すと考
えられるものはほとんどない状態であり、表
面の易拡散層はさらに乱れていると考えられ
るため、表面拡散係数は全て extrinsic 領域の

ものと考えられる。また前章までの結果から δ は温度と共に増大すると考えられる。Johnson ら⁶⁾ による粒界の δ も $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ で $100 \sim 700 \text{ \AA}$ で温度と共に増大し、その温度依存性は 25 Kcal/mol である。しかし、低温になるにつれてある一定値に収束することが考えられる(極限を考えたも、一原子層以下にはなりえない)。それゆえ低温では温度依存性も減少すると考えられる。従来得られている表面拡散係数は $D_s \cdot \delta$ の形で得られたものであるから、模式的に表わすと図 6-4 のようになり、高温で高活性化エネルギー、低温で低活性化エネルギーを得ることが説明できる。

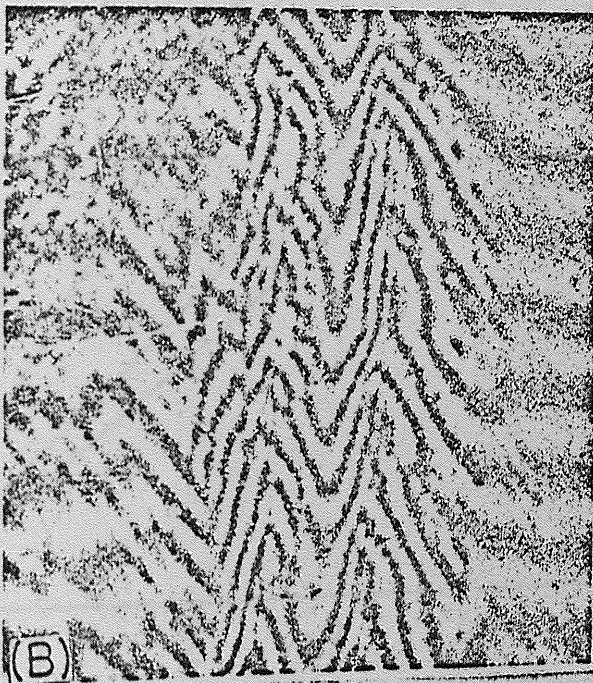
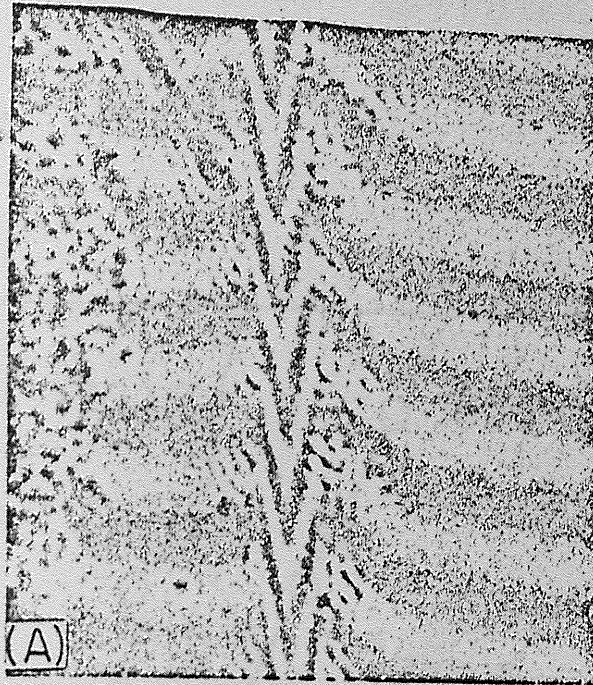


Fig. 6-1. Interferograms of scratches in (A) unannealed specimen and (B) specimen annealed at 1700°C for 30h.

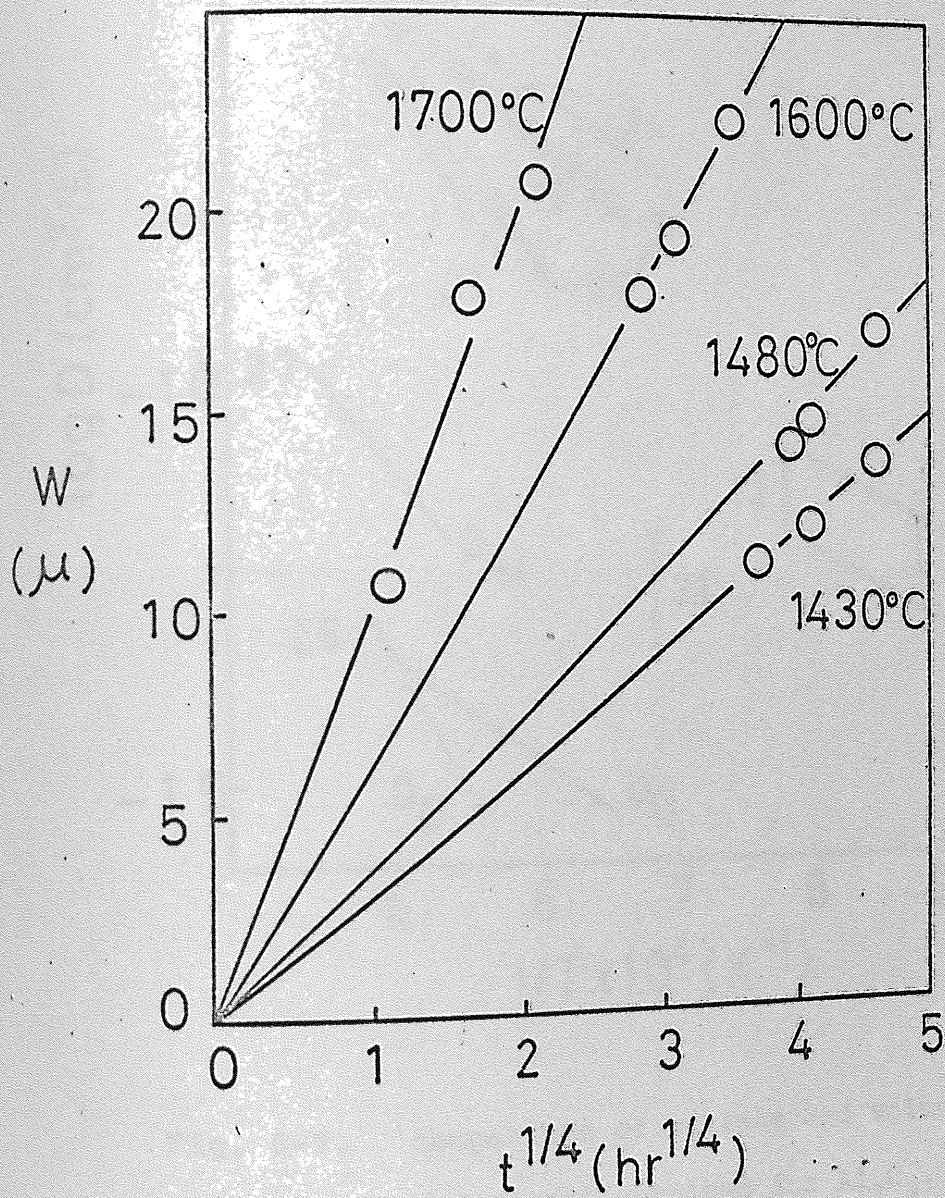


Fig. 6-2. Plots of Eq. (6-1).

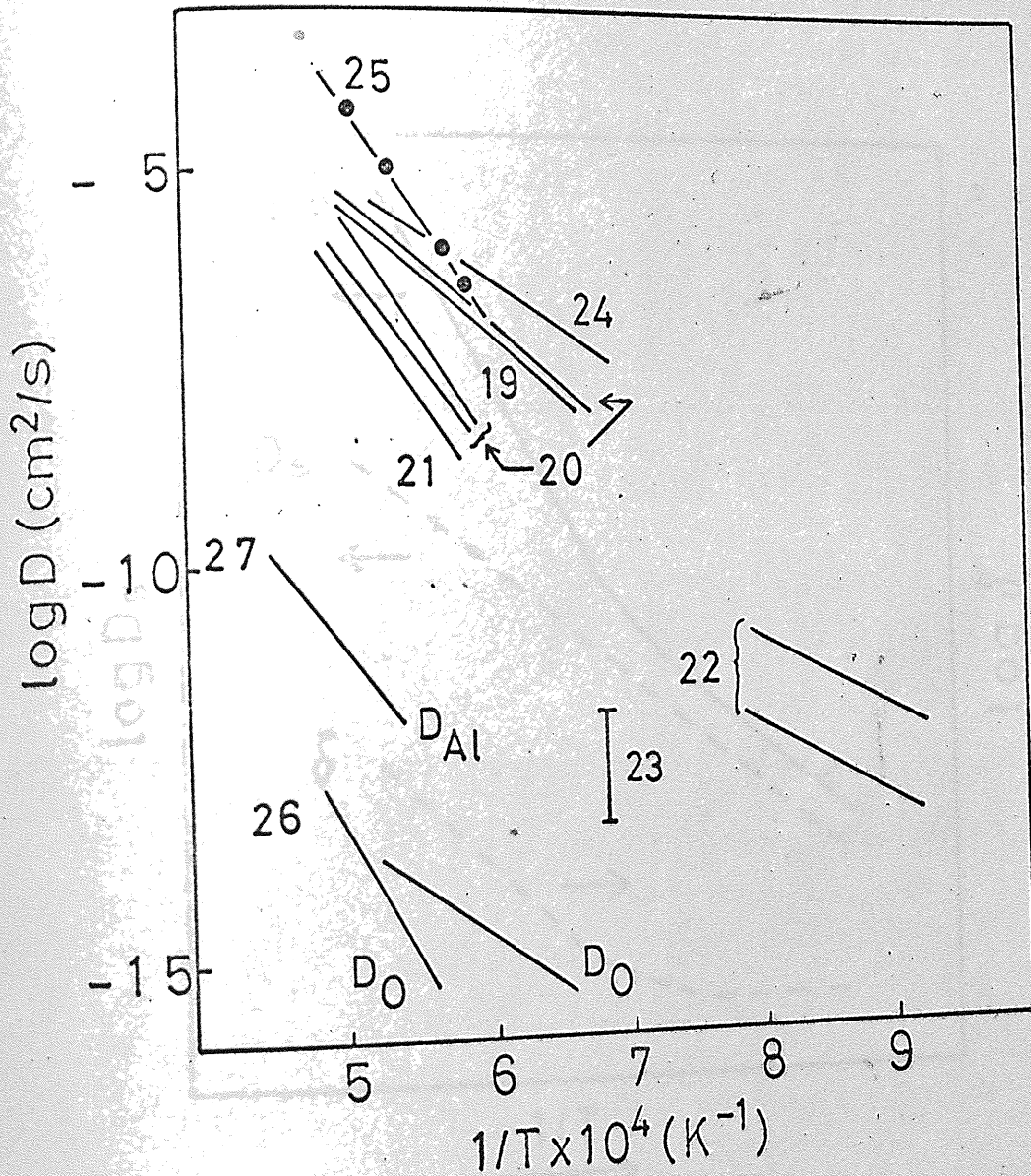


Fig. 6-3. Comparison of surface and volume diffusion coefficients obtained for Al_2O_3 . Numbers represent reference numbers in chapter 1.

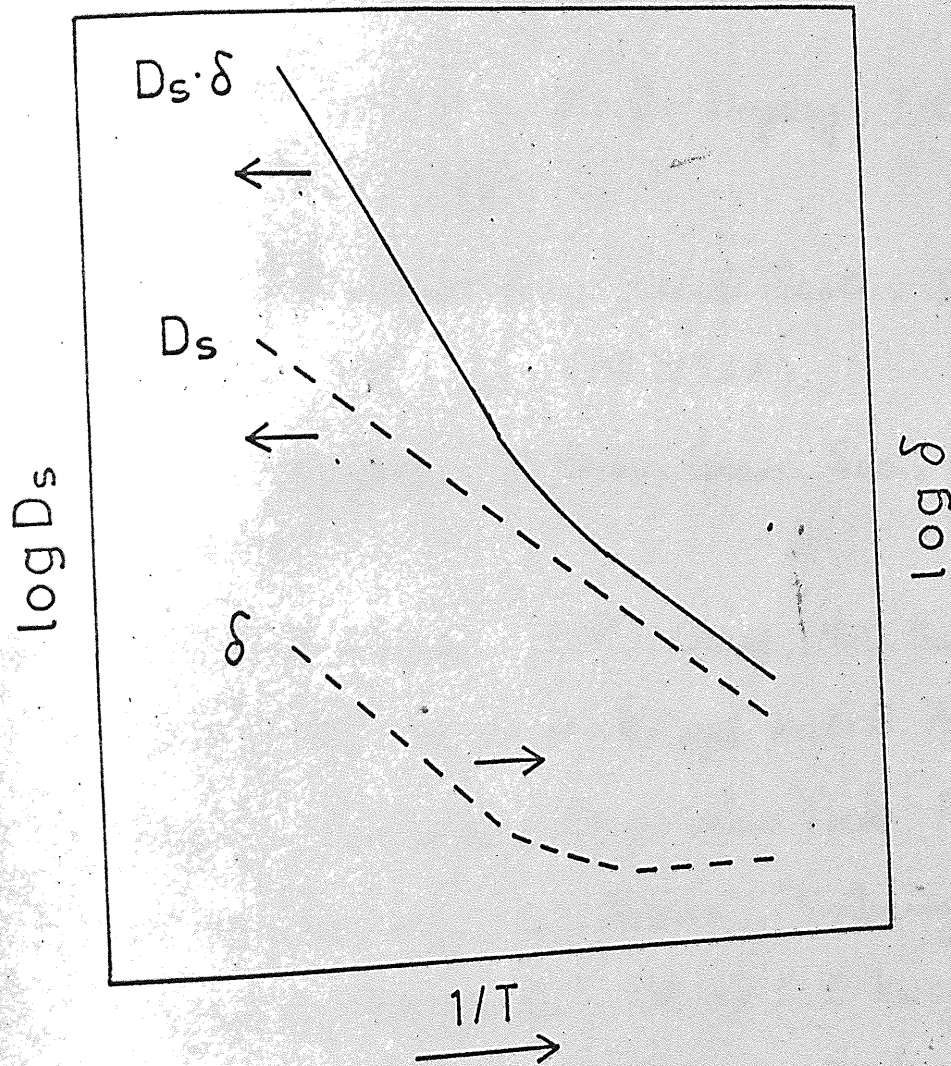


Fig. 6-4. Schematic representation of D_s , δ and $D_s \delta$ vs reciprocal temperature.

文献

- 1) R.T. King, W.W. Mullins, Acta Met., 10, 601 (1962).
- 2) A.E. Paladino, W. D. Kingery, J. Chem. Phys., 37, 957 (1962).
- 3) J.F. Shackelford, W. D. Scott, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 688 (1968).
- 4) W. D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc., 37, 42 (1954).
- 5) W. M. Robertson, R. Chang, Mat. Sci. Res., Vol. 3 Ed. by W.W. Kriegel and H. Palmour III. Plenum Publishing Corp. New York, P. 49 (1966).
- 6) D. L. Johnson, L. Berrin, "Sintering and Related Phenomena", Ed. by C. C. Kuczynski, N.A. Hooten and C. F. Gibbon, Gordon and Breach Science Publications, Inc., New York, P. 445 (1968).

第7章 総括

表面拡散の研究上必要な固体の表面易拡散層に関する研究を行なった。

第1章「緒論」では、表面拡散の研究法と得られた結果の解釈について述べる易拡散層に関する知見なしには表面拡散について論ずることができないことを述べ本研究の目的を明らかにしている。

第2章「反応速度式」では、固体の表面易拡散層の厚さ δ を動力学的に求めるために、易拡散層を考慮した反応速度式を導出した。

球状試料については

$$\begin{aligned} 2(1-z)kvt &= \left\{ (1-\alpha)(1-z) + z(1-w) \right\}^{2/3} \\ &\quad + (z-1)(1-\alpha) - z(1-w)^2 \\ &= f(\alpha, w) \end{aligned} \quad (2-12)$$

ここで、 α : 反応率, $w = \delta/\gamma$, γ : 粒半径,
 z : 生成物と出発物質との当量体積比である。
また、式(2-12)の w の概値を求めるための近似式も導出した。

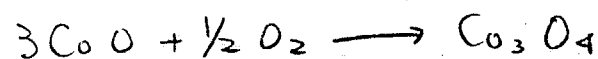
$$1 - (1-\alpha)^{1/3} - w = \sqrt{2k_v} \sqrt{t} \quad (2-20)$$

次に、この考え方を Gulbranson らの Ni の酸化反応の結果に適用し、易拡散層の厚さを 50~660 Å (400~750°C) と求めた。

さらに初期の急速な反応を解析するために、500~900K で使用しうる等温法の速度式を導出した。

$$f(\alpha) = \frac{k_0 \times 10^{-2475/E}}{b(0.760E+1)} T^{0.760E+1} \quad (2-41)$$

第3章「CoO の酸化反応による表面易拡散層の厚さの測定」では、式(2-12)を CoO の酸化反応



に適用して CoO の易拡散層の厚さ δ を等温法で求めた。得られた δ は 400~700°C で数 10~1000 Å となり、温度と共に増大し 10~20 kcal/mol の温度依存性を示した。また δ は Al₂O₃ のドーピングにより増大し、Li₂O のドーピングにより減少した。

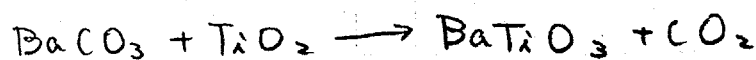
バルクでの反応速度定数は 36 kcal/mol (Pure CoO) の活性化エネルギーを持ち、既報の諸結果と一致し、Co⁺イオンの体積拡散が律速と

考えられる結果を得た。

電子線回折の結果は表面での第二相の存在を否定し、表面から内部に向けて格子定数が連続的に減少していることを示し、遷移層の存在を示した。

昇温法により表面層における反応を解析すると、表面拡散に対応する低い活性化エネルギー -14.4 Kcal/mol (Pure CoO) を得た。その結果、 $D_0 \times \delta$ として求められる表面拡散係数の活性化エネルギーが E_0 および δ の温度依存性の和、つまり $14.4 + 15 = 29.4 \text{ Kcal/mol}$ となりこの値が体積拡散の活性化エネルギーにほぼ一致することを示した。

第4章「 BaTiO_3 生成反応による TiO_2 の易拡散層の厚さの測定」では、式(2-12)を固体間反応

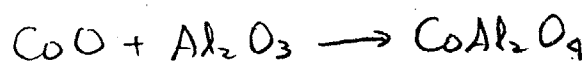


に適用し、 TiO_2 の易拡散層の厚さを測定し、さらに摩砕による効果も考察した。

TiO_2 の δ は約 60 \AA となり摩砕により 110 \AA に

増大し、温度と共に増大する傾向を示した。
またバルクの反応性は磨砕により影響をうけ
ず、活性化エネルギー 89 kcal/mol (T-B), 86 kcal/mol
(T-48B) を得た、これはトレイサー法から求
めた BaTiO_3 中の Ba イオンの拡散の活性化エネ
ルギー (89 kcal/mol) と一致した。

第5章「 CoAl_2O_4 生成反応における表面易拡
散層の厚さの測定」では、式 (2-20) を相互拡
散の固相間反応



に適用し、 CoO , Al_2O_3 の易拡散層の厚さを測
定した。

CoO の δ は $40 \sim 140 \text{ \AA}$, Al_2O_3 の δ は $30 \sim 130 \text{ \AA}$
($900 \sim 1000^\circ\text{C}$) となり、共に温度に対して正の
依存性を示した。 CoO の δ が第3章で求めた
値に比較して小さいのは実験温度が高いこと
によって焼鈍がおこり表面層の厚さが減少す
るためである。また得られた Al_2O_3 の δ は Johnson
らおよび Mistler らによって得られた粒界の厚
さと同程度であった。

反応速度定数は 1000°C で $k_v = 4 \times 10^{-8}$ となり，ほかの実験値 $k_v = 5 \times 10^{-8}$ に一致した。

第6章「 Al_2O_3 の表面拡散」では， Al_2O_3 の表面拡散係数を Scratch Smoothing 法により求めて $1430 \sim 1700^{\circ}\text{C}$ で δ には一分子層を仮定して

$$D_s = 1.5 \times 10^{10} \exp(-130 \times 10^3/RT) \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

を得た。また第5章までに得た δ に関する知見をもとに，従来の Al_2O_3 の表面拡散係数の結果に対して統一的解釈を行なった。

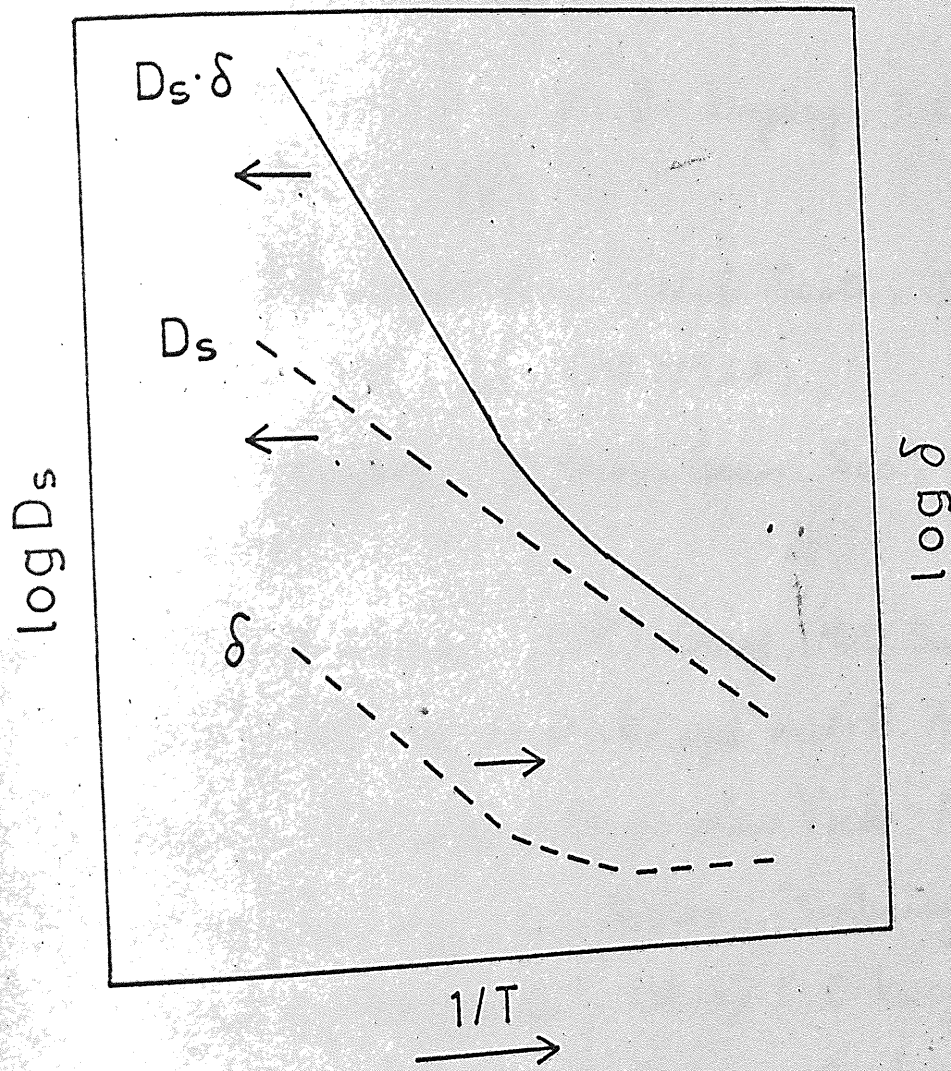


Fig. 6-4. Schematic representation of D_s , δ and $D_s \delta$ vs reciprocal temperature.

謝辞

本研究を行なうに際し終始御指導を賜りました本学教授小松和哉先生に深く感謝致します。

また、終始有益な助言と激励をいただきました守吉佑介先生(現無機材研, 元本学助教授)に深く感謝致します。

さらに実験に御協力下さいました高田和夫氏(第3章), 山下正明氏(第4章), また電子線回折について御協力下さいました電子化学佐藤研並河健博士, 研究協力課大木六郎氏, X線回折について御協力下さいました研究協力課北沢章生氏に深く感謝致します。

また、諸事に渡り御協力を頂きました小松研究室の皆様へ深く感謝致します。

1977年1月11日

丸山 俊夫