

高温度に於ける金属の酸化速度に就いて

(日本鐵鋼協會 第8回講演大會講演)

深 川 庫 造

ON THE OXIDATION VELOCITY OF METALS AT HIGH TEMPERATURE;

Kurazo Fukagawa. Rigakuhakushi.

SYNOPSIS:— Known papers relating to the investigation of oxidation phenomenon for metals at high temperatures thoroughly studied are very large in their number. But they are only results that concerned the change of weight with time by the oxidation and these results are not sufficient to deduce the course of oxidation of metals. Moreover, in the limit of my inquiring, papers precisely discussed on the theoretical side of this subject have rarely been contributed.

The known equation that expresses the oxidation velocity of metals obtained theoretically and now generally used is as follow:

$\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m}$ where R is a some constant, m the weight of oxide-film, t the time, and this equation is taken as can hold in the whole range of oxidation.

However, in my consideration, it may only hold in a very narrow range of the early period of oxidation and not in a whole range of oxidation as usually taken.

Then I have theoretically considered this problem and arrived at a some conclusions, that is the oxidation of metals may be divided into the three stages, and the above expression may be considered as only applicable to the second stage in the course of oxidation of metals. The first step is the oxidation of metals in no presence of oxide-film on their surface. The third stage is its oxidation after some measurable oxide-film produced on the metal-surfaces.

The author have theoretically derived the expression of the oxidation velocity of metal for this third stage. Practically the oxidation of this stage may be considered as important factor, if we are required to compare the non-oxidisability among many metals.

The experimental test for correctness of the expression derived by the author is now requisited. The author now confines himself on the investigation of this point so that defers to future for its contribution.

緒 言

著者は鐵を主成分とする合金殊に主として特種鑄鐵系の者に就き高温度に於ける酸化現象に關し實驗的研究をやつて來た者である。其結果酸化度と成分間に如何なる關係あるかに對し其一部分已に本學會々誌並に鑄物協會々誌に發表した。乍然著者此迄の實驗は普通行はれてる時間的推移に依る試片の重量的變化を測定したに過ぎぬから酸化現象の詳細なる内容には觸れて居らぬ。從而金属

の高温度酸化現象には如何なる因子が如何なる役目を爲すかに就いては考究しなかつた。處が種々諸金属原素並に諸合金が固體状態を保ち得る高温度内で相等しき條件下で酸化する場合之等物質間の酸化度には著しき差異あることを認めらる。此の差異は金属原素及び合金其物の特性の現れか或は又果して他の如何なるものに基因するか、著者の寡聞内では未だ其の明答あるを知らぬ。著者此處に留意し高温度に於ける金属酸化現象の内在的

因子に關し考究を企てたのである。扱て此の種の現象に對し理論的に取扱はれてる文献を調べたら Langmuir 氏の詳細に亘つて研究した者がある。

Jour. Amer. Chem. Soc. No.1 No.2 1913

Jour. Amer. Chem. Soc. No.1 1919

同氏の研究は一定容積の硝子管内に封じ込んだタングステン線を 0.0001 mm Hg と云ふ非常なる低壓下で高温度に於ける酸化現象を理論的並に實驗的に研究したものである。同氏の此の現象に對する理論的考察は酸素瓦斯分子がタングズテン線に衝突する chance に着目し瓦斯分子運動説より其の酸化速度式を誘導した者である。然るに實驗條件が非常なる低壓下であつた爲めか、酸化膜の發生並に其の酸化膜が金屬の酸化速度に及ぼす影響に關しては殆んど言及されてない様である。要言すれば完全氣體としての酸素分子が金屬面に衝突する數を理論的に計算して其中の金屬面を酸化する部分を實驗的に決定した様である。乍然金屬面が高温度酸化を受け其の表面に密着性な酸化膜が發生する場合、且又其の酸化膜が容易に剝脱する事なく酸化の進行と共に益々其の厚さを増加する場合一旦金屬表面に酸化膜を發生した後の酸化現象は此の酸化膜内に於ける酸素分子の擴散速度が酸化速度の遲速を支配する様に起ることは一般的に考へらるゝ事柄である。實際の場合を考へると、Langmuir 氏の實驗した様な定容の且つ極低壓下では酸化膜發生は問題にならぬかも知れぬ。乍然大氣中の様な絶えず酸素の供給を受けながら高温度酸化される場合酸化速度は酸化膜の物理的性質に依り著しき影響を受くる者と思はる。即ち酸化膜の物理的性質に依り酸素瓦斯分子の擴散速度に變化があれば酸化速度は又其れと並立的變

化を來すものであろう。此の物理的性質の差異が前述した諸金屬原素並に諸合金の後期酸化速度の差異を物語る主因と考へらる。故に此の場合諸金屬の酸化速度の比較研究は酸化膜内に於ける酸素瓦斯分子の擴散速度の比較研究が肝要な問題となる。

従來の酸化速度式の批判的考察

著者は此の研究に先立ち従來金屬の高温度に於ける酸化速度式が如何な形で與へられてるかを調べた結果

$$\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m} \dots\dots\dots (I)$$

R · 恒數 m · 酸化膜の重量 t ··· 時間が與られ又一般に使用されて居ることが知れた。然も此式は Diffusion-law より誘かれたるものであると言はれてる。即ち次式

$$\frac{dm}{dt} = -K_1 A \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots (II)$$

の變形したものと考へらる。

K₁ · 擴散速度恒數 A · 酸化膜又は金屬平均斷面積

x - 酸化膜の厚さ。

今 $x = \frac{m}{A \cdot \rho}$ とせば 但し ρ - 酸化膜の Density

(II) 式は

$$\frac{dm}{dt} = -K_1 A^2 \rho \frac{dc}{dm}$$

即ち $\frac{dm}{dt} = -K_{II} \frac{dc}{dm}$ となる。

次に $\frac{dc}{dm}$ に就いて考ふるに

$x = 0$ ならば $\left\{ \begin{matrix} m = 0 \\ c = c_0 \end{matrix} \right.$ である。

更に $x = x_1$ の時 $\left\{ \begin{matrix} m = m_1 \\ c = 0 \end{matrix} \right.$ とせば

$\frac{dc}{dm} = -\frac{c_0}{m_1}$ となる。 c₀ · 酸素の初濃度で

恒數

故に (II) 式は

$$\frac{dm}{dt} = K_{II} c_0 \frac{1}{m} = \frac{R}{m} \text{となる。}$$

即ち以上の如き假定で Diffusion law より従来一般に使用されてる式が得られる。此式を見るに酸化膜生成速度即ち金属の酸化速度は現存せる酸化膜の量に逆比例すると言ふ事で實際と矛盾する様には思へぬ。處が更に假定

$$x=0 \text{ ならば } \begin{matrix} m=0 \dots\dots(a) \\ c=c_0 \dots\dots(b) \end{matrix}$$

$$x=x_1 \text{ ならば } \begin{matrix} m=m_1 \dots\dots(c) \\ c=0 \dots\dots(d) \end{matrix}$$

に就いて吟味すると

(a)(b)(c) は矛盾する處がないが (d) は成立しない様に考へらる。若し (d) が成立するとせば酸化現象の進行する時常に酸化膜と金属面との境界に於ては酸素の濃度は零と言ふ事である。換言すれば金属面に到達した酸素分子は悉く金属面の酸化に瞬時消費され、と言ふ事であろう。此の事は Langmuir 氏の實驗に由り不合理なることが想像される、何んとなれば次表に示すが様に斯くの如き低壓下で金属面に到達した酸素分子の數でさへも全部は消費されて居らぬのである。

Rate of clean-up of Oxygen at Various temperature $\frac{dq}{dt} = E \times 14.6 p \cdot A$

q · 任意時刻に於ける酸素量 p · 酸素瓦斯の
 壓 A · [タングステン線]の表面積 t · 時間
 E · 酸素分子が filament と衝突した時の結合率

temp.	E (實測値)	E (計算値)
1,070°K	0.00033	0.00016
1,270	0.0011	0.0012
1,470	0.0053	0.00525
1,570	0.0094	0.0095
1,770	0.0255	0.0256
2,020	0.049	0.066
2,290	0.095	0.148

此表は Langmuir 氏 (Jour. Amer. Chem.

Soc. No. 1 1913) の發表せる者の一部である。

E 値が斯く 1 より甚少なる事は結合しない酸素分子の現存を示す事だ、即ち (d) の假定は實驗的に不合理だ。

次に、 $x=x_1$ 又は $m=m_1$ なる時 $c=c_1$ と假定す、然る時

$$\frac{dc}{dm} = \frac{(c_0 - c_1)}{m} \therefore \frac{dm}{dt} = \frac{KA^2 \rho (c_0 - c_1)}{m}$$

然してこれが (I) 式に等しいとせば

$$R = KA^2 \rho (c_0 - c_1)$$

即ち $c_1 = a \text{ Constant}$ となるべきだ。

此れは明に不合理だ。以上の吟味より $\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m}$ は理論的に不完全である。只だ此處に考へらるゝ事は酸化膜の酸素の濃度分布状態より酸化現象の初期に於ては近似的に $c_0 - c_1 = a \text{ Constant}$ と言はれる、勿論此の關係の成立するのは初期の短期間に限られる。故に此の短期間内にて $\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m}$ は近似的に成立する事になる。

〔 $\frac{dm}{at} = \frac{R}{m}$ が實驗的に不完全なる事を示す〕

Jour. Stanley Dun の論文 (Jour Inst. of Metal. No. 2, 1931) 中の實驗結果に依ると實驗温度は判然しないが眞鍮の酸化現象を取扱ひ $\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m}$ より R 値が出してある。

time m	$\frac{md}{dt} = R$	dR/R	time m	$\frac{dm}{dt} = R$	dR/R
0.25h	0.445		3.0h	0.343	-22.5%
0.5	0.430	-3.4%	5.0	0.320	-28.0
1.0	0.400	-10.0	10.0	0.237	-35.5
2.0	0.360	-19.1			

此表を見るに當然に恒數たるべき R の値が規則的に時間の経過と共に低下することが dR/R より分る。此の事は已に (II) 式の不完全なる事を示すのである。處が Stanley 氏は此れに對し式の不完全に觸れず、只だ酸化亜鉛内に於ける酸素の Permeability が低下するに歸因したのだと

述べて居る。斯くの如き實驗に於ては少くとも實驗溫度は嚴密に一定でないとしても兎に角く或は範圍内に於ては一定と言はれるから溫度の變化に依る物理的變化は取扱つて居る物質内には起り得ない。

即ち Stanley 氏の言ふ酸化亞鉛の Permeability が一定

溫度で時間的推移と共に限りなく變化するとの説も正鵠を得てない様に思はれる。著者は此の事に關し金屬表面積の低下に歸因するものではないかと考へて、其れに依る R への影響に關し亞鉛、ニッケルに就き酸化現象を實驗して見た、この結果次の様だ。

實 驗

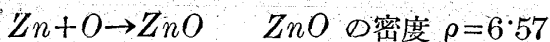
試片は圓筒形で 半徑 $\gamma_0 = 0.35\text{cm}$ 長 $l_0 = 2\text{cm}$

此れが酸化され t 時間後の半徑、並に長さを γ_t, l_t とすれば

$$\gamma_t = \frac{-\gamma_0^2\pi \pm \sqrt{\gamma_0^4\pi^2 + 2\pi^2 l_0 \gamma_0^3 + \pi^2 l_0^2 \gamma_0 - \pi l_0 \Delta m_t / \rho}}{\pi l}$$

$$l_t = l_0 - 2(\gamma_0 - \gamma_t)$$

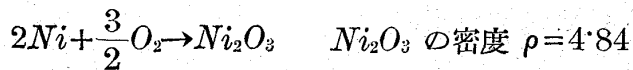
となる、但し Δm は t 時間に發生した酸化膜の量、 ρ は酸化膜の密度、依つて此の兩式より Δm_t の測定より γ_t, l_t を計算で出される。故に平滑面積 A が算出される、更に單位面積の凹凸度を η とすれば實際の金屬表面積は ηA にて示さる。



temp.	Δm	time	γ_t	l_t	$\frac{dR}{R} = \frac{2dA}{A}$
	gr	h	cm	cm	%
250°C	0.0001	5	0.3496	1.999 ₂	-0.34
300°C	0.0002	5	0.3496	1.999 ₂	-0.34
350°C	0.0007	5	0.3495	1.999	-0.4

$R = \frac{K_1}{(\eta A)^2 \rho C_0}$

但し η は酸化時間に無關係なる恒數とした。



實驗溫度 1,000°C

Δm	t	m	$m \frac{\Delta m}{\Delta t} = R$	$(\frac{dR}{R})_{obs}$	γ_t	l_t	$(\frac{dR}{R})_{cal}$	$\frac{2dA}{A}$
0.015 _{gr}	5 _h	0.015 _{gr}	0.000045	—	—	—	—	—
0.0038	10	0.0238	0.000042	-6.7%	0.35 _{cm}	2 _{cm}	—	0%
0.0053	15	0.0291	0.000031	-31.1	0.348 ₅	1.997	-0.98	—
0.0044	20	0.0335	0.000029	-35.5	0.348 ₄	1.9968	-1.04	—
實驗溫度 900°C								
0.0061	5	0.0061	0.00000745	—	—	—	—	—
0.003	10	0.0091	0.00000545	-26.8	0.349 ₃	1.998 ₆	-0.66	—
0.0015	15	0.0106	0.00000317	-57.2	0.349 ₂	1.998 ₄	-0.7	—

以上の表中 $(\frac{dR}{R})_{cal}$ は $\gamma_t, l_t, \Delta m_t$ より t 時間後に於ける金屬表面積より計算したものだ。

此の實驗結果に依ると $(\frac{dR}{R})_{obs}$ と $(\frac{dR}{R})_{cal}$ との差が甚大である、即ち R 恒數の低下は金屬表面積の低下に歸する事も出来なくなつた。此處に於て從來使用し來つた。

$\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m}$ は理論的にも實驗的にも酸化現象の全般に亘つては成立しないことが想像される。此處で著者は次に示す様な考察で酸化速度式を誘導した。

酸化速度式の誘導

酸化膜發生後の酸化速度は酸化膜内に於ける酸素瓦斯分子の擴散速度に支配されるから、先づ酸素の濃度が其の進行する方向に對し時間経過と共に如何に變化するかは Foulmer's law より

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_d = \frac{K}{\sigma \cdot \rho} = \frac{d^2c}{dx^2}$$

なる關係を得る。

處が酸化膜と金屬との境界面即ち金屬面は常に酸素を取つて酸化されるから、若し境界面に於ける酸素の濃度を C とすれば此處での酸素の消費される速度は

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_r = kAC$$

で示される。

故に全體として此の境界附近に於ける酸素の濃

度が時間的に變化する速度は

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_d = \frac{K}{\sigma \cdot \rho} \frac{d^2c}{dx^2} - kAC \text{ となる。}$$

但し K 酸化膜中に於ける酸素の擴散速度

恒數

σ 酸化膜中に於ける酸素の溶解度

ρ 酸化膜の比重

x 酸化膜の厚

k 金属の酸化速度恒數

A 金属の表面積

C 金属面附近に於ける酸素濃度

t 時間

處で擴散現象が定常状態に到達する時

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_d = 0 \text{ となる。}$$

即ち酸化膜内に或る定まれる Gradient を以て酸素が分布され、其状態にて擴散現象が進行することになる。

$$\text{故に } \frac{K}{\sigma \cdot \rho} \frac{d^2c}{dx^2} = kAC \text{ を得る。}$$

此處に $C = e^{-\beta x}$ として

$$\beta = \pm \left(\frac{kA\sigma\rho}{K}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ を得る、}$$

故に一般解 $C = Ae^{+\beta x} + Be^{-\beta x}$ を得る。

今此の一般解に就き Boundary Conditions を求めば

$$x = 0 \text{ のとき } C_0 = A + B$$

$$x = \infty \text{ のとき } C = C_\infty \text{ (ある一定値)}$$

故に $A = 0$ なる關係を得る。

故に $C_0 = B$ となる。

依て酸化膜に於ける酸素瓦斯濃度の分布状態は

$$C = C_0 e^{-\beta x} \text{ にて示さる、此の式より}$$

$$\frac{dc}{dx} = -C_0 \beta e^{-\beta x} \text{ を得る。}$$

扱て一般の擴散速度式は

$$\frac{dm}{dt} = -KA \frac{dc}{dx} \text{ にて示さるから上式}$$

の關係で

$$\frac{dm}{dt} = KAC_0 \beta e^{-\beta x} \text{ となる。}$$

今 $x = \frac{m}{A \cdot \rho}$ とせば、但し此の關係は前述した結局擴散速度式即ち酸化速度式は

$$\frac{dm}{dt} = KAC_0 \beta e^{-\frac{\beta m}{A \cdot \rho}} \text{ となる、此れを積分せ}$$

ば $\int \frac{1}{A \beta} e^{\frac{\beta m}{A \cdot \rho}} dm = \int KC_0 dt$ より

$$\frac{\rho}{\beta^2} e^{\frac{\beta m}{A \cdot \rho}} = KC_0 t + \alpha \quad \alpha \cdot \text{積分恒數}$$

次に $t = 0$ のとき $m = 0$ で $\alpha = \frac{\rho}{\beta^2}$ となる。

$$\text{故に } e^{\frac{\beta m}{A \cdot \rho}} - 1 = \frac{KC_0 \beta^2}{\rho} t$$

此の式が酸化膜發生後に於ける酸化膜發生量と時間との關係を示すのである。更に此の關係式の近似式を求めると、

$$\beta = \left(\frac{kA\sigma\rho}{K}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ なるを以て}$$

$$\frac{\beta}{A\rho} = \left(\frac{k\sigma}{KA\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ となる。}$$

故に $\frac{\beta}{A \cdot \rho} m = \left(\frac{k \cdot \sigma}{KA\rho}\right)^{\frac{1}{2}} m$ となる、此値は正で 1 より小である事は想像するに難くない。

故に、近似式として

$$1 + \frac{\beta}{A\rho} m + \frac{1}{2} \left(\frac{\beta m}{A\rho}\right)^2 = \frac{KC_0 \beta^2}{\rho} t + 1$$

をうる。

$$\text{即ち } \left(m + \frac{A\rho}{\beta}\right)^2 = 2KA^2\rho C_0 t + \frac{A^2\rho^2}{\beta^2}$$

をうる。

此の式は $t = 0, m = 0$ の基點を通過する橢圓曲線式を示す、此式に依れば式中の各恒數が分れば實驗値より $(m \sim t)$ 曲線を求めらる。

酸化現象に関する考察

金属が酸化される場合普通の方法にて $(m \sim t)$ 曲線が得られる、此曲線を見ると一般に $t = 0$ 附

近に於ては酸化速度が甚大である、即ち $t=0$ では $m=0$ であつて $\frac{dm}{dt}=\infty$ と云ふ事である。

此れは $\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m}$ なる式が成立する事を示して居る、然るに著者の誘導した式は、 $t=0$ に於ては

$$\frac{dm}{dt} = C_0 A^{\frac{3}{2}} (kK\sigma\rho)^{\frac{1}{2}}$$

となつて酸化速度が甚大であると云ふ従來の ($m-t$) 曲線に示す實測値と一致しない様である。

t の値が大になつて來ると $\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m}$ は理論的に又實驗的にも正しくない様だ。

此れ等から考へて $\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m}$ は $t=0$ 附近に於ける酸化速度を與へる實驗式と考へるのが至當の様に思はれる、更に著者の誘導した式が $t=0$ 附近に於て實測値と一致しない様に思はれるがそれは斯くの如き状態に於ては酸化膜の厚さと酸素分子の大きさが Comparable なる爲め酸化速度が擴散速度に依つて支配されて居ないものにあらずやと考へて居る。

結 論

此處で全體として金屬の酸化速度式を考へる時先づ酸化膜の發生しない時即ち金屬面自身が酸化を受ける場合は

$$\frac{dm}{dt} = kAC_0 \quad \text{で示される。}$$

但し C_0 は酸素の初濃度、 kA は已述した。

次に $t=0$ 即ち酸化膜發生後 t の非常に小な場合は

$$\frac{dm}{dt} = \frac{R}{m} \quad \text{で示される。}$$

次に t が大になれば著者の誘導した。

$$\frac{dm}{dt} = KAC_0\beta e^{-\frac{\beta m}{AP}} \quad \text{で示される。}$$

$$\text{但し } \beta = \left(\frac{kA\sigma\rho}{K} \right)^{\frac{1}{2}}$$

尙ほ著者の誘導した酸化速度式は未だ其正否の實驗的證明がしてないから目下其方面に關し研究中である。依つて他日其報告を爲す考である。終に此の論文發表の自由を與へられたる莊田所長に謝意を表す。
(三菱造船研究所)