結晶の最外表面の物理化学的作用について*

J. A. Hedvall**

日常の経験に関する疑問が未解決のまま放置されることが多い。これは、問題が小さくて探求に値いしないとか、問題が複雑すぎて解決の手段方法がまだ発達していないとかが原因であるらしい。このような問題の一族として結晶表面の現象がある。

固体の関与する物理化学的プロセスは常にある種類の表面から始まる。したがって、表面の演ずる役割は理論的にも工学的にも重要である。結晶格子の構造と構造要素の化学的親和力とがいくらかでも解明されるにしたがって、われわれは結晶の網平面、稜および隅が、結晶の内部に比較して、構造要素に関して不飽和であり、したがって化学的により活性であることを理解した。

結晶のマクロ的な隅、稜および面はそれぞれ幾何学的ないしは原子論的に尖っても、鋭利でも、また平滑でもない。ただよく知られていることは、たとえば銀器のイオウによる腐食は、銀器の尖端部から始まり、また古くなった青銅器の相境界に緑青が発生してくることである。相の境界での双極子間の相互作用や電子交換の役割が論ぜられる以前から、窓ガラスのぬれあるいは毛細管現象が固体の上述の意味での不飽和部分の存在と密接な関連にあることが明瞭であった。多数の研究者達は水の吸着層を研究することにより、様々な水の高分子が存在していることを確かめた。過冷却状態の水の存在によって、交通事故の原因が説明されることがある。また、ある場合には、水の六方晶近似配列も推定された。最近 Stanford¹⁾ はレンガが過冷却水をひどく吸いこむことを見いだしている。この現象は霜害の研究にとって重要である。

しかし、固体自身の最外表面層の構造は長い間解明されないままであった。粉末冶金および焼結に関するシンポジウムでの大多数の講演が三次元的体積構造を取り扱っていて、その際 Kuczynski および Kingery の結果が標準的なものとして引用された。彼らの接触電位差の計算は単一相の場合でも重要な物理化学的要因であると考えられている。この「単一相」という概念は非常にあいまいである。なぜならば、完全な均一相の場合でも、結晶構造が異なれば、接触電位差は異なってくるし、また結晶の最外表面の特殊な結晶学的状況が大きな役割を

演ずるからである。事実、最近のストックホルムでの粉末冶金シンポジウムで—1969年—粒面および表面拡散は共通な作用として考慮されるべきであることが強調された。しかし、このシンポジウムでは LEED (低速電子回折) に関する研究はなにもなかった。X線回折が主として応用されていたが、透過能が大きいために、最外表面層の消息を得るのには適しない。これと関連して重要な講演が Bergh²⁾ によって行なわれた。この報告では固体表面における原子の可動性に関する Fischmeister の仕事³⁾が、総括的に論ぜられた。Fischmeister³⁾は、粉末冶金、半融過程では表面での化学活性および原子可動性が重要な要因として期待されるべきであることを示した研究者である。

触媒は長い間神秘につつまれた作用であった。Volmer および Langmuir の古典的研究は平衡論および速度論の観念を基礎においた。しかし、この方法では活性面の構造の問題は明らかにされなかった。この点については、Yamaguchi⁴⁾の研究が注目されねばならない。彼の構造論的研究は、金属の磁気触媒および腐食の解明のために基本的に重要である。

活性表面に関する研究結果について

最外表面に関する「歴史的」な研究としては、金属の表面で反射する円偏光の観測およびその数学的解析があげられる。同様な偏光現象は半導体でも、また Ubbelohde によってグラファイト面に作られた「合成金属」でも起こることが予想される⁵⁾。

約60年前、オランダの Cohén は Cu および Bi 結晶の表面で、その内部とは独立に、特有な構造変態が比較的低温で、それぞれ70°および75°C で起こることを示した。その後30年の後で、著者はこれらの変態に際しても化学的活性の上昇に関する法則—「Hedvall 効果」と一般に呼ばれている法則—がなりたつことを見いだした⁷⁾。

Goetz および Jacobs はこのような現象を擬多形変態と呼んだ⁸⁾。Goetz によれば、エッチングしない Bi の表面は 1.4 μ くらいの小さい擬八面体状のブロックからなるモザイク模様を示し、これらのブロックは変態温度で顕微鏡下で観察できるような異なった結晶形へと変態する。Traube⁹⁾はさらに、これらの結晶の溶解は均等には行なわれないで、ブロックごとに異なっており、プロ

* 訳者：山口成人（科学技術庁無機材質研究所）

** スウェーデン ヨテボリ工科大学教授

ック間の境界腐食の形式で起こる。各ブロックの単結晶の発生を熱力学的に基礎づけようとした Zwicky¹⁰⁾ および Blank¹¹⁾ の考察も上述の古典的な研究結果に属する。

結晶の内部における構造状態が表面の性質に影響を及ぼすことが当然考えられる。ここで強調されるべきことは、幾何学的に理想的な結晶構造はほとんど存在しないことである。温度上昇とともに、いいかえれば構成粒子の振動の上昇とともに結晶内の乱れた箇所と正常な箇所のそれとの間の平衡関係は変化する。われわれはこの最も簡単な熱力学的関係を計算しなければならない。イオン性結晶の内部で、一定温度で、位置交換可能な分子性錯体が現われる。結晶の溶融にさいしては、この錯体は正常の分子となり、表面ではある種の分子様体—モレクロイドとなる。

ここでは簡単のために、化学的に定義される粒子と関連するような結晶内の乱れ位置が取り上げられた。しかし、もちろんこの時、電子殻内の変化が起こりうる。このことは、たとえばハロゲン化物が一定温度あるいは一定温度域でイオン性導体から電子性導体へ移行する事実によって説明される。

これに関しては、約50年前に著者および Heuberger¹²⁾ によって発見され、当時は位置交換反応と呼ばれた反応型

が述べられねばならない。ここで $M'O$ および $M''O$ は酸化物 (たとえば BaO , SrO , CaO)、 XO_n は酸素酸のアニオン (たとえば CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-})、 Q は正の反応熱である。 BaO の場合には約 $350^\circ C$ で、 SrO では約 $100^\circ C$ 以上で、また CaO では約 $500^\circ C$ でこれらの交換反応は突発的に始まる。反応の激しい開始に対して、問題の塩類の化学種としての役割は小さい。純粋な粉体反応は不可能であると考えられていた時代には、特に熱力学者達は気相あるいは液相の作用の粉体反応への参加を仮定した。しかし彼らは、三つの事実を、すなわち、これらの反応条件下では平衡が達せられていないこと、出発反応の速度が非常に大きいこと、および反応系では固相以外の相はまったく存在していないことを忘却した。反応の開始は典型的な表面効果である。

Schäfer および Matossi¹³⁾ はアニオン群 (たとえば CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) の結晶表面および内部での振動様式に関する研究を行なった。この研究は反応の機作の討論では重要である。これらの討論の結果として著者¹⁴⁾ が提案した結晶内乱れ位置の内部から表面への移動が述べられよう。その後 Riehl¹⁵⁾ はこのような活性物質の移動形式に対する条件を考察した。

Debye, Jost および Wagner が出席した 1938 年のダルムシュタットでのシンポジウムで、始めて固相反応の機

構が詳論された。Wagner は、ハロゲン化物でもっての置換反応ではその反応の収量は電解的電気伝導度から計算されうることを報告した。しかし、われわれはこの結果は多くの不導体化合物の位置交換反応に対しては、主として非常に移動しにくいイオンからなる物質、たとえばケイ酸塩とかアルミン酸塩における位置交換反応に対しては適用され得ないことで一致した。伝導性をもつハロゲン化物の内部でのイオンの移動が重要な役割をすることは、われわれが既に昔立証したところである¹⁶⁾。

ダルムシュタット会議の成果のひとつによれば、粉体反応には 2 種の型の機構がある。すなわち、固体表面での反応速度は

$$\frac{dx}{dt} = c$$

に従って急速に進み、それに対して結晶格子の内部では

$$\frac{dx}{dt} = \frac{c}{x}$$

に従っておそい拡散過程でもって反応は進行する。したがって、位置交換反応の初期は可動性にして活性な表面粒子に帰せられる。

長足の進歩をとげた物質構造研究によれば、いわゆる「可逆的欠陥」と同時に異物粒子、遺伝構造、製造条件等により引き起こされる「非可逆的格子乱れ」が存在する。

電気伝導、ケイリン光、吸着能、レーザー、レーザー、触媒等に対する構造欠陥の正確な知識が多方面にわたって必要であるので、固体の物理化学の若い分野では理論的および工学的研究が平行して精力的に行なわれている。この種の研究は長い間主として結晶内部の格子乱れに関係した。最近になって始めて、最外表面の特殊な問題に、特に LEED 装置でもっての研究に焦点がしばられた。また、重要な役割を演じたのは、最近になって遂行されている単結晶および純粋表面の製造方法である。この点で注意されねばならないことは、古い方法で製造された単結晶でもっての拡散の測定結果は必ずしも信用できないことである。というのは、これらの単結晶は周囲の媒体との反応によって「単結晶性」を失っていることがあるからである。

上述の速度式は、常に欠陥構造が参加しているので、多数の部分過程の総和式と見られるべきである。この際いろいろの異なった種類の格子乱れが参与している。

LEED 実験の結果に立ち入る前に、表面の活性と直接に関連している実例をいくつか簡単に述べよう。

多くの混合体において突発的に起こる粒子位置交換反応が、特別に活性にして可動的な表面粒子の存在によって始めて説明される。Volmer および Adhikari¹⁷⁾、その後 de Boer および van Arkel¹⁸⁾ は、大きい有機化合

物分子すらも、表面で測定可能な速度で移動することがあることを証明した。Jagitsch¹⁹⁾と彼の協力者とはヨテボリのケイ酸塩研究所で、同位元素拡散法、秤量法および放射能測定法によって位置交換反応の初期に輸送される粒子の本性を研究した。彼らは、固体表面の近傍で、荷電をもたない可動性の原子錯体（モノクロイド）もまた活性であることを証明した。たとえば、リン酸塩でもっての位置交換反応の場合には「 P_2O_5 様」錯体を考慮に入れねばならない。他方、酸化物（たとえば BaO ）やハロゲン化物（たとえば $CuCl$, $CuBr$, CuI ）の系では、反応はイオン伝導が決定的な役をするような温度で開始される。

周囲の相に対する固体の物理化学的挙動に関する研究では、固相と周囲を含めた物質の全体としての性質が重要なものと考えられた。実例としては、電解質的なあるいはもっと一般的に電気的な関連にある金属の電位、不純物添加による光吸収、ケイ光特性および化学的活性の制御、磁気化学的状況、超音波化学、最後に固体の活性をひき起こす要因に関する初期の研究の一般が列挙されよう。金属と腐食剤との間の電子交換あるいは電流が原因となって、金属表面の焼刃色が形成されることを研究したわれわれの最近の結果は、表面活性と密接な関係にある。ここで、物理化学的活性に対する電気的表皮効果（skin effect）の影響を考えるのは自然である。電子交換あるいは電流による金属の腐食から、変圧器、高電圧電気伝導および電話接点の研究に対する実用的重要性が理解される²⁰⁾。新材料と方法に関係する腐食の問題は多岐で未解決であるが、ここでは他の多くの掘り下げにくい問題と同じ程度に軽く触れよう。

まず現在火急の研究問題が示唆されねばならない。新材料と方法が急速に増大しているために、これは当然である。かつては、製造化学的興味あるいはせいまい範囲で利用されたに過ぎなかった金属およびメタロイドが、今や多数の工学分野で測定装置の構造用として応用されている。特色ある実例として、様々な形式の冶金（特に上述の粉末冶金）、金属セラミックス、原子炉、レーダー装置の構造用材料、太陽電池、複雑な装置と落下傘とをつみ込んだ人工衛星がある。この分野で最新のものは、植物、動物および鉱物からの電磁波を広い範囲にわたって走査し、地球に向かって情報を送り返す高感度の検出器を備えた遠隔操作人工衛星である。この領域は専門グループにとっては周知のことであるから、新材料と方法がどのような関連で使用されているかを、くどくどと述べる必要はなからう。

なお、いくつかの実例が残っている。努力されたけれども未完のテーマは——もちろん、表面現象が関係しているが——腐食と不動態の互によく似た概念である。こ

れについての盛り沢山の方法と薬剤とがあるが、概してパテントの記述のためにどれもが不明瞭である。金属材料の破滅的な損傷を防ぐために幅広い研究が基礎的に行なわれた。金属材料でなくとも、家屋、橋梁用のケイ酸塩構造用材料、またコンクリートの損傷も未解決のままである。多くの国で、建築工学者達はひとしく、材料の物理化学的知識にうとい。異種の材料間の接触位置が損傷の直接の誘発点であることが、彼らの作った構造物の場合に普通に見られる。

新課題と方法

われわれは新材料に関する革命期のただ中にあることを明確にしなければならない。引用された文献によれば、長年月ただ製造化学的な興味をひいたにすぎなかった材料が今や多くの新しい工業的応用面を見いだしている。例として Li , Rb , Cs , Cd , Be , B , Ga , 希土類金属, U , Nb , Ta , Se , Te , Re 等があげられる。これらの元素は純物として、薄層として、合金成分として、一定の格子位置に合目的に沈殿する攪乱原子として、お互いに同志間のあるいは炭素、窒素との間の化合物として、硬材料、高融点材料および特別な性質の材料を創るために応用される。

著者は金属組織学の古い姉妹としてとり残された鉱物組織学に目を向けるべきことを提案した。これらふたつの組織学は定性的にも定量的にも発展的に協力し、新しい材料の要求に答えねばならない。第三番の姉妹組織学たることを、姉妹というよりも娘に近いが、「プラスチック組織学」が主張している。これらの「三姉妹」が「材料組織学」を形成し、登山家に対するアルプスの連峰のように、魅力ある外観を研究者に誇示している。

長い間、共晶体の形成機構が論議されてきた。疑いもなく、共晶の初期には固体粒子の表面に薄い「吸着層」が作られる。簡単のために、化合物も固溶体もできないようなAおよびBからなる系では、Bの上にAの薄層が、Aの上にBの薄層が、あるいは両者の薄層が発生する。このような薄層がLEED法で研究されたかどうか、著者はまだ知らない。表面吸着層中の粒子が内部におけるそれよりも可動的であること、および電子交換とが決定的な役割を演ずるであろう。

表面のもつ活性が病院でも種々の面で重要である。最近の設備のよい病院の研究室では、専門家によって、新しい装置でもって科学的追求が行なわれている。例としては、骨膜とその周囲との間のポテンシャルおよび電子交換が制御されることによって、治癒が促進されるような外科手術があげられる。火傷の場合も同様である。眼科学において眼球の運動に対する電気的パルス応用はまったく新しい。

脳波記録法によって、正常なあるいは病気にかかった

人間の異なった状態からの系統だった図形を得ることができる。この方法は心電図法と同様である。これらの方法では最外表面層の特性とか双極子関係とかが重要な意味をもっている。精神病患者の場合には、細胞の角運動量を感度の良好な分子を通じて近接神経へ移す方法が重要な役をしている²¹⁾。

周知のように著者は表面活性に関心をもつ多数の専門家と接触してきた。談合はお互いに有益であった。そのひとつに外科学の領域がある。骨折手術では非常に細い金属線が用いられる。金属線は次第に細くなり折れてしまうので、しばしば取り換えられねばならない。良い金属線を選ぶために、著者は簡単だがほとんど応用されていない相境界における電位測定を提案した。

再三指摘された LEED 法によって始めて、結晶格子の内部と表面とが異なった状態にあることが研究された。われわれの研究所の物理教室で5年来 Marklund²²⁾と彼の協力者によって多面的な LEED 研究が遂行されている。最外表面膜は、それを構成している粒子の不飽和充填による粒子相互間の凝集力の不足のために、密度が小さく、結晶内部の構造データとは異なったデータを示した。この知見は基本的重要性をもつ。最外表面層の「垂直間隔」は、正常な格子中のそれとは異なるのが事実である。

周囲の相との相互作用が起こり始める最外表面に関する知識は重要で、その研究の新段階が始まっているといえる。たとえば、どのような表面箇所で反応が、触媒過程が、あるいは結晶生長が始まるかを確認する可能性が得られつつある。LEED 装置は高真空 (10^{-9} mmHg) でもって完成される。この条件は酸化、腐食、吸着の開始が研究される時と同じ条件である。古い表現である「活性中心」が再現性のある、より深い描像を得つつある。上述の過程と密接な関係にある「エピタクシー」に対しても同様のことが言える。今日エピタクシーと呼ばれる現象、すなわち分子と結晶学的表面粒子との間の特殊な親和関係は触媒、結晶生長、吸着の理解にとって重要である。この中で吸着は細菌学において特に重要である。最近の研究は Seifert²³⁾に負っている。この点では、Adadurow²³⁾、Balandin²³⁾ および Schwab²³⁾の初期の研究もあげられるべきである。Yamafuji²⁴⁾の生物化学的研究もこの領域に属する。

訳者のあとがき

Hedvall 教授はその著書 Einführung in die Festkörperchemie (1952 Vieweg) と固体反応をコンプレヘンシブにとらえた「Hedvall 効果」とで著名である。われわれ仲間が問題の著作の翻訳を同教授に申し出たところ、快諾と同時に補遺として新原稿が送られてきた(1970. 6. 5.)。この原稿はまだどこにも発表されてい

ない原著である。われわれ仲間とは、中山忠行(早大理工)、青山芳夫(鉄道技研)および訳者である。われわれの本文の訳はまだ仲々おそくなりそうである。

かつて、Hedvall の著書 Solid State Chemistry (1966, Elsevier) を訳された井上勝也教授(千葉大)が指摘しておられるように、彼の文章は難渋である。この「補遺」の場合も事態は同様であった。訳者は Hedvall 教授の売けたドイツ文の意を伝えることだけに汲々とした。

なお、われわれ仲間は Hedvall の著書 Chemie im Dienst der Archäologie Bautechnik Denkmalpflege (1962, Göteborg) の翻訳の許可もまたうけている。しかし、これはよほど消閑の時に恵まれない限り、果せそうもない。

拙訳の発表を許可された無機材質研究所山内俊吉所長に感謝したい。

文 献

- 1) F. Sandford: *Chalmers Techn. Acta*, 1970 (印刷中)。
- 2) S. Bergh: *Jernkontret* (Stockholm) *Pulvermet. Symp.* p. 67 (1969)。
- 3) H. Fischmeister & R. Zahn: *Plenum Press* p. 12 (1966); 11 *Internat. Symp. Reactivity of Solids* (Amsterdam 1960) p. 195。
- 4) S. Yamaguchi: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **305**, 618 (1960)。
- 5) A.R. Ubbelohde: *Proc. Roy. Soc.*, **A312**, 371 (1969)。
- 6) E. Cohén: *Z. Physik. Chem.*, **85**, 419 (1913); **87**, 409 (1914); **89**, 638 (1915)。
- 7) J.A. Hedvall: "Solid State Chemistry", p. 34 (1966), Elsevier, Amsterdam。
- 8) A. Goetz & R. Jacobs: *Phys. Rev.*, **51**, 151, 159 (1937)。
- 9) I. Traube: *Kolloid-Zeits.*, **29**, 236 (1921); *Z. Physik. Chem.*, **138**, 85 (1928)。
- 10) F. Zwicky: *Phys. Rev.*, **38**, 1772 (1931); *Helv. Phys. Acta*, **6**, 210 (1931)。
- 11) F. Blank: *Phys. Z.*, **84**, 353 (1933)。
- 12) J.A. Hedvall: "Solid State Chemistry", p. 8 以下, 上掲。
- 13) Cl. Schäfer & F. Matossi: "Das Ultrarote Spektrum" Berlin (1930)。
- 14) J.A. Hedvall: *Forsch. u. Fortschritte.*, **17**, 322 (1941); *Z. Angew. Chem.*, **54**, 405 (1941)。
- 15) N. Riehl: *Naturwissenschaften*, **46/47**, 708, 709 (1942)。
- 16) Cf. J.A. Hedvall: "Reaktionsfähigkeit fester Stoffe" Ambros. Barth, Leipzig (1938)。
- 17) M. Volmer & G. Adhikari: cf. J.A. Hedvall "Einführung in die Festkörperchemie", p. 54, (1952), Vieweg, Braunschweig。
- 18) J.H. de Boer & A.E. van Arkel: cf. Hed-

- vall "Reaktionsfähigkeit fester Stoffe" p. 40, 161, 上掲.
- 19) R. Jagitsch: cf. Hedvall "Einführung in die Festkörperchemie". p. 113, 以下, 上掲.
- 20) J.A. Hedvall, N.G. Vannerberg & P.O. Blomqvist: *Acta Chem. Scand.*, **22**, 363 (1968).
- 21) Cf. Arvid Carlsson: e.g. "Handb. d. experimentellen Pharmakologie", neue Serie Vol. **19**, 529 (1965); *Annual Review of Pharmacology*, **9**, 119 (1969).
- 22) I. Marklund: "Kosmos (Jahresbericht vom naturwissenschaftlichen Forschungsrat)", p.74 (1965); I. Marklund & S. Andersson: *Surface Science*, **5**, 197 (1965); S.A. Andersson, D. Andersson & I. Marklund: *ibid*, **12**, 284 (1968); cf. J.W. May: *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 18 (1965); cf. I. Marklund, S. Andersson & J. Martinsson: "Ark. Physik. Kgl. Vt. Akad. Handl.", Vol. 37, Nr. 12 (1968).
- 23) Cf. Hedvall: "Solid State Chemistry", 上掲.
- 24) K. Yamafuji: "Nutritional Factors in Virus Formation", Crossby Lockwood & Son, London (1964).

学振腐蝕防止第97委員会会議（昭和45年9月25日）講演概要

ヨーロッパにおけるパイプラインの現況

中川防蝕工業(株) 重野 隼 太

首題の訪欧視察団の一員として5月30日から24日間にわたり英国と独逸伊のパイプライン関係を見学した。最初ロンドンで Pipeline Engineering Convention を傍聴し、腐食関係の展示会を見学した。まず Gas Council で北海の天然ガスおよびアルジェリアの液化天然ガスを主体とした英国の天然ガスの現状を聴取したのち、Bacton および Canvey 島の基地の施設ならびにロンドン近郊のパイプライン工事を見学した。英国ではガス需要量の半分をこれらの天然ガスに依存しているが、将来さらに依存率を高めるべく管路網を拡張工事中である。ガス圧は1,000psi を限界とし安全を厳重に規正している。コールタールエナメル、グラスファイバーの塗覆装に外部電源による電気防食を併用している。

オランダでは Gasunie (半官半民) が地下天然ガスを全国をつなぐ最高67at の高圧ガス管網で一元的に管理、供給している。Ommen 圧縮ステーションを見学し、近くで進行中の42" 本管の布設工事を見学し、翌日は北部の Groningen の本社を訪ね、さらにガス井現場を見学した。天然ガスは Groningen など1.8兆 m³ の埋

蔵量と称され、国外にも供給している。アスファルト・グラスファイバー系の塗覆装に外部電源法の電気防食を適用し、必要な個所には排流設備、絶縁継手、二重のケーシングなどを採用している。7,000km の本管に対し、整流器は英国と同様セレンまたはシリコンを240個、電極は珪素、鋳鉄、平均電流密度は0.2mA/m²、防食電位は平均-1.0V、最大-2.0V(硫酸銅)である。

最後にミュンヘンのドイツ TAL 本社を訪ね、トリエステ港からアルプスを越えて原油を南ドイツに輸送している全長430km、径1m の TAL 本管について説明を聞いたのち、終点の Ingolstadt からパイプライン沿いバスで代表的な施設を見学し、途中獨逸国境の Lienz に1泊しトリエステまで南下した。本管は膜厚4~6mm のアスファルト系の塗覆装が施されておりドイツ Ruhrgas が担当して外部電源方式で電気防食している。防食電位は平均-1.2V、電流密度は0.015mA/m²と低い。本管とタンク、ポンプステーション、分岐管との間は絶縁継手を挿入し、またタンク底も電気防食している。トリエステ港の棧橋は白金合金電極を用いて別個に電気防食している。