寄 書

銅の高温酸化における律速過程について

(Rate Determining Process in the Oxidation of Copper
at High Temperatures)

本 間 禎 一* 一 色 貞 文*
(Teiichi Homma and Sadabumi Issiki)

銅の高温酸化については古くから多くの研究が行なわれているが、その機構および速度論的データの一部分についてはまだ統一された解釈がなされていない。たとえば、酸化の活性化エネルギーは $500^{\circ}\sim 700^{\circ}\text{C}$ を境界にしてそれより高温域で 40 kcal/mol 、低温域で 20 kcal/mol の値が観察されている。Valensi⁽¹⁾ はこの差を酸化の律速過程の変化で説明した。かれは Cu_2O と CuO が放物線時間則にしたがつてそれぞれ成長すると仮定し、高温では Cu_2O 層成長が、低温では CuO 層成長が律速過程であると考えた。この際各層の厚さの比は時間に依存しないことが理論的に導かれるが、一方 Sartell ら⁽²⁾ はこの厚さ比が時間により変化することを実験的に指摘し、さらに Cu_2O 層のみの成長速度が約 700°C を境にして不連続的に変化し、その活性化エネルギーが上記の値にほぼ一致することから、前記活性化エネルギー差を Cu_2O 層内の Cu^+ イオン拡散機構の変化として説明

した。そのために CuO 針状晶の生長が重要な役割を果たす酸化機構を提案した。Valensi のモデルは、厚さ比が時間とともに変化する他の実験結果⁽³⁾⁽⁴⁾ から否定されるが、Sartell らのモデルもつぎの実験事実から否定される。(1) Lasko ら⁽⁵⁾ は 800°C (酸素中) で平均表面密度 $\sim 10^6\text{ cm}^{-2}$ の針状晶発生を観察した。(2) 酸化層の高温 X 線回折法による観察から、針状晶生長の前後において、酸化層内応力分布状態の変化に相当する変化が認められなかった⁽⁶⁾。Gulbransen ら⁽⁷⁾ が指摘するように、針状晶発生による表面積増加効果は最大表面密度 $\sim 10^8\text{ cm}^{-2}$ 程度では期待できないので、針状晶生長は酸化機構から分離した問題として扱うべきである。

高温域の活性化エネルギーは、この温度範囲で Cu_2O が酸化層の支配的組成であり、また Cu_2O 中の Cu^+ イオン拡散の活性化エネルギーの RI による測定値とほぼ一致すること

* 東京大学 生産技術 研究所 (Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

- (1) G. Valensi: Pittsburgh International Conference on Surface Reaction, (1948), 156.
- (2) J. A. Sartell, R. J. Stokes, S. H. Bendel, T. L. Johnston and C. H. Li: Trans. Metall. Soc. AIME, **215** (1959), 420.

(3) R. F. Tylecote: Metallurgia, **53** (1956), 191.

(4) J. Paidassi: Acta Met., **6** (1958), 216.

(5) W. R. Lasko and W. K. Tice: J. Electrochem. Soc., **109** (1962), 211.

(6) 一色, 本間: 応用物理, **32** (1963), 933.

(7) E. A. Gulbransen, T. P. Copan and K. F. Andrew: J. Electrochem. Soc., **108** (1961), 119.

から Cu_2O の成長の活性化エネルギーと考えられ、高温域の律速過程は Cu_2O 中の Cu^+ イオンの格子拡散であると結

組成で、層全体の成長は立方則に従い、その活性化エネルギーは約 20 kcal/mol⁽⁹⁾であるので、この際の律速過程は CuO

Fig. 1 Changes in the CuO content in the scales formed at various temperatures. (According to Tylecote⁽³⁾ and Paidassi⁽⁴⁾)

論できる。

低温域は事情が複雑で、Fig. 1に示すように 400°~500 °Cでは CuO が酸化層の支配的組成であるが、400°C以下では初め支配的組成である CuO が酸化層の成長に伴い 40%にまで減少を示している。400°~500°C範囲における律速過程は CuO 中の Cu^{++} イオンの拡散であると考えられるが、これにたいする活性化エネルギーとしては 20 kcal/mol はかなり低い。ところで異なる時間則に従う層の成長に際し、その厚さ比は時間の函数として示される⁽⁸⁾。Fig. 1に示すように時間とともに増加する場合には、400°~500°Cで酸化層全体の成長が放物線則に従うので、この温度範囲で支配的組成である CuO の成長が放物線則に従うことが期待でき、 Cu_2O は立方則に従うことが推定できる。400°C以下では、酸化初期 ($\Delta m < 0.2 \text{ mg/cm}^2$)には CuO が支配的

Photo. 1 Transmission Laue photographs showing changes in a grain size.

の立方則成長であり、また Cu_2O は放物線則に従うことが期待できる。

Cu_2O が 400°C 付近を境にして低温域で放物線則に、高温域で立方則に、さらに 500°C 以上で再び放物線則に従うこと、および CuO が 500°C を境にして低温域で放物線則に、高温域で立方則に従うこと、さらにまた CuO の低温域酸化の活性化エネルギーが低い値であることを説明できる機構として粒界拡散効果を指摘したい。高村ら⁽⁹⁾は、粒界→格子のように拡散タイプが変化するとき時間則の指数が 2~4 の間で変化できることを導いた。また粒界拡散の活性化エネルギーが格子拡散のその半分程度⁽¹⁰⁾であることなどから、前述の酸化挙動が説明できる。酸化層の透過ラウエ写真 (Photo. 1) および顕微鏡観察の結果によれば Cu_2O と CuO の結晶粒度が 400°C および 500°C 付近を境に変化を示し、前述の解釈を支持している。

(8) 一色、本間：1961年4月本会東京大会講演概要，p. 22；生産研究，13(1961)，110。

(9) 高村，阿部：1962年4月本会東京大会講演概要，p. 27。

(10) I. Langmuir：J. Franklin Inst., 217(1934)，543。