希土類金属 Sm, Eu, Gd の高温酸化挙動

荒川 剛* 大野 泰子** 塩川 二郎*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 4 (1987), pp. 338-341

High Temperature Oxidation Behavior of Rare Earth Metals Sm, Eu and Gd

Tsuyoshi Arakawa*, Yasuko Ohno** and Jiro Shiokawa*

Oxidation of Sm, Eu and Gd was investigated by conventional weight gain tests and SEM with small plates (1 mm×1 mm×0.2 mm) and by the measurement of resistivity of metal thin films in oxygen atmosphere at elevated temperatures. The temperature at which the oxidation of Sm thin film (thickness: 1 μm) began was 780 K and was close to that for the oxidation of Sm metal plate. Thin films of Eu and Gd (thickness: 1 μm) oxidized abruptly above about 400 K. However, the oxidation temperatures of the metal plates differed largely from one another. The reaction kinetics for Sm was parabolic and the others obeyed a linear oxidation law. The values of the activation energy of oxidation were compared with those reported in the literature. Further, the state of surface oxide was briefly discussed on the basis of the SEM photographs of cross sections of the oxidized Eu and Gd plates.

(Received August 18, 1986)

Keywords: rare earth metal, samarium, europium, gadolinium, thin film, high temperature oxidation, oxidation kinetics

I. 緒 言

近年、希土類元素は、触媒、センサ、蛍光体、水素貯蔵合金、磁石などの機能性材料に盛んに使用されるようになってきており、それに関する物性の研究も多い⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。ところで、耐熱合金や鉄鋼に希土類元素を添加すると耐高温酸化性が向上するということからこれらの希土類金属を含む合金の高温酸化の研究は多いものの⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、希土類金属自身の高温酸化に対する研究は非常に少なく⁽⁸⁾⁽⁹⁾、その酸化機構等に対して未知の部分も多い。著者らはこれまで、希土類金属薄膜の酸素に対する反応性を主に薄膜の抵抗変化の測定の面から検討し、希土類金属薄膜間で酸化温度が大きく異なることなどを明らかにした⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。本論文では、4f 電子が6のサマリウム(Sm)、およびともに7で隣接する元素であるユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)の高温酸化挙動を比較検討したので報告する。

II. 実 験

市販の希土類金属(純度: 99.9%, 小塊状)を、窒素雰囲気下、メノウ鉢中で薄く延ばし、これをエメリーペーパーで

研摩後、約 1 mm×1 mm×0.2 mm の形状にそろえ酸化試験片とした。これを数 10 mg 精秤し熱天秤(理学電機, TG-8085)に装填した後、いずれも乾燥空气中、 $0.17 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で所定の温度まで昇温し、その後の連続酸化の増量変化を測定した。なお、全試料について所定の温度まで増量変化はほとんど観測されなかった。試験中の温度の変動幅は $\pm 2 \text{ K}$ 以内であった。酸化皮膜の形態の観察、同定は走査電子顕微鏡(日立 S-450)および X 線回折装置(理学電機 RU-200 V)で行なった。一方、希土類金属表面の酸化の様子を調べるために、白金リード線を取りつけた石英板(10 mm×15 mm×1 mm)を蒸着・抵抗測定が連続してできるようにしたセル内にセットし、各希土類金属を室温で真空蒸着(真空度 $\approx 1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)した。なお、白金リード線は抵抗測定用リード線に直結し、蒸着後、酸素約 $1.33 \times 10^4 \text{ Pa}$ を導入し、温度を $0.07 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で昇温させながら従来の直流二端子抵抗測定装置⁽⁷⁾を使って抵抗変化を追跡した。

III. 結 果 と 考 察

1. 薄膜の抵抗変化

Fig.1 に、希土類金属薄膜(膜厚: 約 1 μm)の酸素雰囲気

* 大阪大学工学部応用化学科(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita)

** 大阪大学工学部学生、現在: 三菱電機株式会社(Undergraduate Student, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita. Present address: Mitsubishi Electric Co Ltd., Amagasaki)

Fig.1 Change in the electrical resistivities of rare earth thin metal films (thickness, $1\mu\text{m}$; area, $5\text{ mm}\times 10\text{ mm}$).

気下での抵抗-温度曲線を示す。約 380 K (Gd), 430 K (Eu), 780 K (Sm) からそれぞれ急激な抵抗の増加が見られる。プラセオジム金属薄膜の場合と異なり⁽¹⁾⁽²⁾, いずれの試料もさらに温度を上げれば, 絶縁物に近い抵抗値を示す。870 K 付近まで測定後, 室温まで冷やし試料を取り出すと, 膜表面はいずれも金属光沢はなくなり, Sm は淡黄色, 他はうすい灰白色を呈していた。また, これらの試料の X 線回折を行なうと回折角, 強度ともに C 型 Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) のものと一致することがわかった。これから上記の抵抗変化は, 希土類金属薄膜の酸素による酸化であると判断した。したがって, Sm 金属表面の酸化はかなり高温でないとおこなないが, Eu, Gd 金属薄膜の酸化は比較的低温で進行すると言える。

2. 酸化増量曲線

Fig.2~Fig.4 に Sm, Eu および Gd の酸化増量曲線を示す。実験は顕著な酸化増量が認められる温度に設定して行なった。Sm の場合, 金属薄膜の酸化が急激に認められる温度と顕著な酸化増量が認められる温度がほぼ一致し, 放物線的な酸化増量曲線が得られた。酸化が進行し重量増加がほとんど認められなくなったところで, 酸素と Sm 金属との原子比を求めると 859 K で 7.2 ks (2h) 酸化後の試料でも約 0.5 であり, Sm_2O_3 から予想される値 1.5 よりかはるかに小さい値を示す。酸化後試料を取り出すと, 金属光沢はなくなり試料表面は白黄色の酸化物 Sm_2O_3 の皮膜でおおわれているが, この皮膜をエメリーペーパーなどで研磨し, 除去すると金属表面が現れることから, 実験条件下では内部まで酸化が進行しないため上記の結果を与えたものと判断した。Eu の場合, 酸化時間を長くすれば, 室

Fig.2 Mass increase during oxidation of Sm metal at temperatures in the range 765–859 K.

Fig.3 Mass increase during oxidation of Eu metal at temperatures in the range 617–661 K.

Fig.4 Mass increase during oxidation of Gd metal at temperatures in the range 959–1039 K.

温 -470 K の温度範囲でも十分質量増加が観測されることが, Lee および Greene⁽⁹⁾ により報告されている。本実験で設定した酸化温度は, Fig.1 で得られた結果より約 140 K ほど高いが, 設定温度以上で急激な増加が認められ, 試料全体が Eu_2O_3 まで酸化されるのに約 0.6 ks (10 min) と非常に短かった。ところで, Gd の場合には, 金属薄

膜の酸化から予想される温度と大きな差がみられる。本研究で得られた Gd 金属片の酸化増量が顕著にみられるのは約 960 K 付近からであり、Basler および Berard ら⁽¹²⁾ の行なった Gd 金属片の高温酸化の実験で得られた 1000 K とほぼ同じである。しかし、前述したように金属薄膜の酸化の結果から判断すれば、見かけ上重量増加にあらわれない表面の酸化膜は比較的低温で生成するけれども、この酸化膜を通しての酸化の進行はかなり高温でないとおこらないものと考えられる。

Sm, Eu, Gd の酸化増量曲線を対数プロットしたのが、Fig.5 である。Sm の場合は傾きが 1/2 となり、放物線則に従う。これは Vorres および Eyring ら⁽⁸⁾ の報告と一致する。Eu と Gd の場合はいずれも傾きが 1 となり、直線則に従う。Gd の酸化はこれまで放物線則に従うことが報告されているが⁽¹²⁾、酸化温度がほとんど同じであるにもかかわらず、我々の結果はこれと一致しない。これは Gd 金属片の作製法が大きく異なるためなのか、現時点では不明である。しかし、いずれにしても Gd と Eu では酸化温度、また後述するように酸化膜の形状が大きく異なるけれども両者とも直線則に従って酸化が進行するのは、酸素の金属面への直接の侵食によって酸化が進行する為と考えられる。

次に各温度における酸化速度定数と、絶対温度の逆数との関係をとると、いずれも良い直線関係が得られ、この関係より各希土類金属の酸化の見かけの活性化エネルギーが求められる。それらの値を酸化速度定数とともに Table 1 にまとめて示した。なお、Sm の酸化速度定数の単位は、Sm 金属の酸化が放物線則に従うことから、 $\text{g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ である。直線則に従う Eu と Gd を比較すると、Eu は酸化温度が低いにもかかわらず酸化速度が大きい。Sm 金属の酸化の見かけの活性化エネルギー $88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ は、多結晶の Sm_2O_3 中の酸素イオンの拡散エネルギー $89 \text{ kJ} \cdot$

Fig.5 Isothermal mass increase vs. time curves for rare earth metals heated in dry air.

† Basler および Berard ら⁽¹²⁾ は、溶融した Gd を冷間加工によってフィルム(厚さ: 0.25 mm)を作り、それをチップ(3 mm×3 mm)にして測定している。

Table 1 Characteristics for the oxidation of some rare earth metals.

Sample	Kinetics ^(a)	Oxidation Rate Constant	Activation Energy ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Eu	L	3.45×10^{-2} (617 K) ^(b)	47
Gd	L	1.34×10^{-2} (959 K) ^(b)	26
Sm	P	0.62×10^{-2} (765 K) ^(c)	88

(a) L: Linear oxidation law,
P: Parabolic oxidation law

(b) Unit: $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, (c) Unit: $\text{g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$

mol^{-1} とほとんど同じである⁽¹³⁾。これと、先述した Sm 金属の酸化実験の結果から、Sm 金属の酸化は表面に生成した酸化皮膜中の酸素イオンの拡散により進行し、酸素イオンの粒界拡散が律速になっているものと考えられる。また、本実験で得られた Gd 金属の酸化の見かけの活性化エネルギーは、1300 K 以下での多結晶 Gd_2O_3 中の酸素イオンの拡散の活性化エネルギー $46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁽¹²⁾ より小さいが、これは、前述したように著者らの Gd 試料と Basler および Berard ら⁽¹²⁾ の Gd 試料の間での酸化様式の違いが大きく影響しているものと思われる。

3. 酸化皮膜の形態

試験小片の表面は、かならずしも平滑ではないが、とくに異常酸化を誘起する原因とはならなかった。Fig.6 は、Eu を 298 K、デシケーター中で 7.2 ks、また Fig.7 は Gd を 975 K で 0.6 ks 間乾燥空气中で酸化させた後の試料断面の SEM 写真である。Eu の場合には、高温では酸化が非常に早いため、デシケーター中で表面を酸化させた試料を用いた。この酸化後の Eu の表面は淡白い緑色の粉末状の皮膜で覆われているが、この皮膜は非常に剥離しやすい。図からも明らかなように、表面に粉末状多孔性酸化物の生成が認められる。前述したように、ある温度を境に急激な酸化が進行するのは、この多孔性の酸化皮膜が金属表面全体をおおいつくし、酸素の金属表面への侵食がより容易になっているのも一因ではないかと考えられる。Gd 金属片を酸化後とり出すと、かなり硬い白色の微少粒が弱く焼結した塊状になっていた。Fig.7(a)に一部酸化され

Fig.6 SEM photograph of the cross section of Eu metal oxidized at 298 K for 7.2 ks.

Fig.7 SEM photographs of the cross section of Gd metal oxidized at 975 K for 600 s.

ずに残る大粒の金属部分と、無数の微少の酸化した粒子が焼結したような形で存在している様子を示した。さらに、Fig.7(b)から、酸化物界面と金属界面との密着性はかなり良いと判断できる。Gd の場合には酸化温度は高いが、Eu と同様、急激な酸化が見られ、Fig.7 から予想すれば、高温では無数の割れ面が生じ、この割れ面が Gd 金属片の酸化の活性化に何らかの役割をはたしているのではないかと考えられる。すなわち、Eu と Gd の金属片の酸化は同じ直線則で進行するが、薄膜の場合と異なり、その酸化温度に大きな差が出るのは、表面にできる酸化膜の形態の違いによるものと推察される。

IV. 結 論

サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム

(Gd)金属の酸素雰囲気中における高温での酸化を、重量増加の測定、SEM、金属薄膜の抵抗測定により調べ、次のような基礎的知見を得た。

(1) Sm 金属薄膜の酸化は 780 K 付近からはじまるが、これは Sm 金属片の酸化温度と一致した。また Eu と Gd 金属薄膜の酸化は約 400 K 以上のほぼ等しい温度で急激におこるけれども、金属小片の酸化温度は両者で大きく異なる。

(2) Sm の酸化は放物線則に従い、他のものは直線則に従って進行する。

(3) Eu と Gd の酸化皮膜の形態を SEM 写真により観察し、Eu の酸化皮膜は粉末状かつ多孔性であること、また Gd の酸化皮膜はかなり硬い微少粒が弱く焼結した状態であることを明らかにした。

文 献

- (1) R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson, Jr., J. P. Remeika and P. K. Gallagher : Science, 195 (1977), 827.
- (2) T. Arakawa, H. Kurachi and J. Shiokawa : J. Mater. Sci., 20(1985), 1207.
- (3) K. H. J. Buschow and H. H. Vanmal : J. Less-Common Met., 29(1972), 203.
- (4) G. Blasse, W. L. Wanmaker, J. W. ter Vrugt and A. Brill : Philips Res. Rep., 23(1969), 189.
- (5) K. N. Strafford : High Temp. Technol., 1(1983), 307.
- (6) 永井 宏, 村井照幸, 三谷裕康 : 日本金属学会誌, 42(1978), 1138.
- (7) 斎藤安俊 : 鉄と鋼, 65(1979), 747.
- (8) K. S. Vorres and L. Eyring : Rare Earth Res., Seminar, Lake Arrowhead, Calif., (1960), 119.
- (9) L. Lee and N. D. Greene : Corrosion, 20(1964), 145t.
- (10) T. Arakawa, A. Kabumoto and J. Shiokawa : Thin Solid Films, 120(1984), L69.
- (11) T. Arakawa, A. Kabumoto and J. Shiokawa : J. Less-Common Met., 115(1986), 281.
- (12) D. B. Basler and M. F. Berard : J. Amer. Ceram. Soc., 57(1974), 447.
- (13) L. Eyring : Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol.3 Ed. by K. A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, North-Holland, Amsterdam, (1979), 378.