低酸素分圧下におけるニッケルおよびクロム超微粒子の室温酸化*

大野 悟** 宇田 雅 廣***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 10 (1989), pp. 1062-1067

Room Temperature Oxidation of Ultrafine Nickel and Chromium Particles under Low Oxygen Partial Pressures*

Satoru Ohno** and Masahiro Uda***

In order to establish the stabilizing condition of ultrafine metal particles, the oxidizing behavior of fresh ultrafine particles (UFP) of nickel and chromium (average diameters: 40 and 60 nm) prepared by the "hydrogen plasma-metal" reaction has been studied under various oxygen partial pressures below about 700 Pa ($P_{O_2} + P_{Ar} = 0.1$ MPa) at room temperature (298 ± 2 K).

The most favorable treatment conditions for the stabilizing of the Ni- and Cr-UFP were to oxidize for 12~15 and 18~24 ks, respectively, under the oxygen partial pressure of about 100 Pa. Then, the thicknesses of oxide films formed on the Ni- and Cr-UFP by the above treatments were calculated to be 0.8~1.0 and 1.0~1.5 nm by assuming the oxide film to be NiO (cubic structure) and Cr_2O_3 , respectively. It was found that the oxidation process of the Ni- and Cr-UFP under oxygen partial pressures below about 700 Pa followed a rate law of the 1.5 power.

(Received May 1, 1989)

Keywords: ultrafine particles, nickel, chromium, stabilizing treatment, oxidation, oxidation kinetics

I. 緒 言

金属を超微粒子化することにより、磁気特性の向上、光吸収の増大、化学反応性の増大、焼結温度の低下など、様々な特異機能を発現することが知られており、その特性の応用研究や用途開発が活発化している⁽¹⁾。

ここでとくに、超微粒子化にともなう化学反応性の増大は、清浄表面を有する超微粒子が大気中で自然発火する要因となるものである。このため、このような金属超微粒子を大気中に取り出す際には、あらかじめ超微粒子表面に安定な酸化被膜を形成させる等の安定化処理が必要となる。なお、金属超微粒子の安定化処理は、一般にわずかに酸素を含む不活性ガス雰囲気中や減圧下で行なわれているが、その処理条件は必ずしも明確とはいえない。また、この処理によって形成された酸化被膜は、超微粒子の磁気特性や焼結特性など、超微粒子特性そのものにも影響を与える場合があり⁽²⁾⁻⁽⁴⁾、良好な超微粒子特性を確保する上でも適切な安定化処理条件の確立が極めて重要であると考えられる。

このような観点から、著者らは先に、金属超微粒子の安

定化処理過程における試料の酸化増量を測定しうる装置を試作するとともに、「水素プラズマ-金属」反応法により作製した鉄超微粒子について、室温・低酸素分圧下($P_{O_2} = 5 \sim 650$ Pa)における酸化挙動ならびに安定化処理条件等を検討した⁽⁵⁾。その結果、鉄超微粒子の見掛けの安定化には、 $P_{O_2} = 200 \sim 650$ Paにおいて約26~18 ksの処理時間が必要であり、その酸化過程は大略放物線則に従うこと、また、この処理によって形成される酸化被膜の厚さは約2 nm程度であると推定されること、などが見出された。

本研究は、金属超微粒子の安定化処理条件を確立することを目的としたもので、ここではその一環として、「水素プラズマ-金属」反応法により作製したNiおよびCr超微粒子の室温・低酸素分圧下における酸化挙動ならびに安定化処理条件等について検討した。

II. 実験方法

1. 安定化処理過程測定装置

Fig. 1に、本実験に使用した安定化処理過程測定装置の概略図を示す。本装置は、グローブボックス内に設置さ

* 1984年10月日本金属学会広島大会(Cr超微粒子)および1985年10月同新潟大会(Ni超微粒子)に発表

** 金属材料技術研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo)

*** 金属材料技術研究所、現在：日新製鋼(株)新材料研究所(National Research Institute for Metals, Tokyo).
Present address: New Materials Research Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., Ichikawa)

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for measurement of the stabilizing process of ultrafine metal particles.

れた電子天秤(最大秤量 60 g, 読取限度 0.1 mg, 偏差 0.15 mg)とこれを外部から操作する制御装置, 天秤の出力をリアルタイムで記録・作図するためのマイクロコンピュータ, 系内酸素分圧監視用の酸素分析計および試料容器などから構成されている。なお, 試料容器はグローブボックス内の天秤の直上に固定され, フレキシブルシャフトによって系外から開閉することにより, 系内雰囲気中に擾乱を与えることなく天秤上に試料を載置することができる。また, この天秤を納めた処理室は, 「水素プラズマ-金属」反応法による超微粒子製造装置⁽⁵⁾の超微粒子捕集室に直結されて設けられており, 捕集された超微粒子試料は大気に曝すことなく両室間で受渡しできるように構成されている。

2. 超微粒子試料

本実験に使用した Ni 超微粒子および Cr 超微粒子は, いずれも「水素プラズマ-金属」反応法により作製したものである。なお, 超微粒子の作製原料には, 所定の質量(約 3~4 cm³ 相当)のニッケルペレット(純度: 99.9%)あるいは電解クロム(99.5%)をそれぞれ 5 %H₂-Ar 雰囲気中でアーク溶解し, ボタン状インゴットに脱酸・成型したものを使用した。超微粒子の作製は, いずれの超微粒子についても, 雰囲気組成: 50%H₂-Ar, 雰囲気圧力: 0.1 MPa, アーク電流: 140 A, アーク電圧: 25~30 V の条件で行なった。

Fig. 2 および Fig. 3 に, これらの条件で作製した Ni および Cr 超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。なお, これら超微粒子の比表面積(BET 法による)は, Ni 超微粒子が約 1.7×10^4 m²/kg(球換算平均粒径約 40 nm), Cr 超微粒子が約 1.4×10^4 m²/kg(平均粒径約 60 nm)であった。

超微粒子回収時における捕集室の雰囲気は, 系内を約 10 Pa 程度に排気した後, 純 Ar を導入して置換した。採取した超微粒子は, 次項で述べる天秤上への載置を容易にするため, 同室内でハンドプレスにより軽く成型(寸法:

Fig. 2 Electron micrograph of ultrafine nickel particles prepared by "hydrogen plasma-metal" reaction.

Fig. 3 Electron micrograph of ultrafine chromium particles prepared by "hydrogen plasma-metal" reaction.

φ 約 5 mm × t 2 mm) した後, 試料容器に封入した。なお, この成型時の加圧力は約 1~1.5 MPa (10~15 kg/cm²) の範囲であり, それによる超微粒子試料の充填率はいずれの超微粒子についても 40~50% の範囲であった。

3. 安定化処理

安定化処理過程の測定は, まず試料容器を処理室内に設置し, 系内を約 10 Pa 程度に排気した後, 酸素および Ar を導入して所定の酸素濃度雰囲気(全圧 0.1 MPa)に調整した。次いで, 電子天秤の電源を投入し, 所定の時間(天秤および系内温度の安定化時間: 3~4 時間)経過後, 外部操作により超微粒子試料を天秤上に載置し, その質量変化を連続的に測定した。なお, 安定化処理時の雰囲気酸素分圧は約 1~700 Pa の範囲で種々変化させるとともに, 処理時間は 60 ks に統一した。また, 安定化処理時の系内温度は, 23~27°C の範囲(室温)であった。

III. 実験結果

1. Ni 超微粒子

Fig. 4 に、安定化処理過程測定装置による測定結果の一例として、雰囲気酸素分圧 81 Pa における Ni 超微粒子の質量変化(酸化増量)と処理時間の関係を示す。なお、この測定では、データのサンプリング間隔を処理時間が 0.6 ks までは 3 秒間隔、それ以後は 30 秒間隔とした。同図に見られるように、Ni 超微粒子の酸化は安定化処理の開始と同時に急速に進行するが、時間の経過とともに次第に酸化速度が低下し、約 16 ks 後には酸化増量がほぼ一定の値を示すようになり、以後処理終了までその値に大きな変化は認められなかった。また、Fig. 5 には、このようにして測定した種々の酸素分圧下における Ni 超微粒子の酸化率(酸化増量/初期質量)と処理時間の関係を示したが、いずれの雰囲気酸素分圧においてもある時間経過後は酸化

Fig. 4 Mass change of ultrafine nickel particles with time in the atmosphere of $P_{O_2}=81$ Pa ($P_{O_2}+P_{Ar}=0.1$ MPa) at room temperature.

Fig. 5 Relation between oxidation ratio of ultrafine nickel particles and treatment time under various oxygen partial pressures at room temperature. (Broken line: non-pressed sample).

の進行がほぼ停止し、見掛け上の安定化状態に到達することが認められた(以後、見掛けの安定化時間)。なお図中の破線は、Ni 超微粒子を成型することなく粉末のまま安定化処理した場合の酸化挙動を示したものであるが、これに見られるように、その酸化過程は成型した試料とほぼ同様な挙動を示している。

Table 1 には、上記見掛けの安定化時間とその時点における Ni 超微粒子の酸化率との関係を示す。見掛けの安定化時間は酸素分圧によって著しく異なり、酸素分圧の低下とともに長時間側へ移行する傾向を示している。また、この見掛けの安定化時間に対応する試料の酸化率は雰囲気酸素分圧の増大とともに増加するが、雰囲気酸素分圧が 67 Pa 以上では酸素分圧に関係なく約 1.5~2.0% の範囲となっている。なお、Fe 超微粒子の安定化処理の結果⁽⁶⁾から見て、この酸化率付近において Ni 超微粒子の安定化(保護酸化被膜の完成)がほぼ達成されたものと推定される。これらの結果ならびに酸化による試料の発熱を極力避けること等を考慮すると、Ni 超微粒子の安定化処理条件としては、酸素分圧 100 Pa ($P_{O_2}+P_{Ar}=0.1$ MPa) において約 12~15 ks の処理を行なうことが必要であると推定される。

なお、Ni の酸化物としては、NiO (Cubic または Hexagonal), Ni_2O_3 および Ni_3O_4 ($NiO \cdot Ni_2O_3$) など⁽⁶⁾が知られているが、Ni 超微粒子表面に形成された酸化被膜が最も一般的な NiO (Cubic)⁽⁷⁾単相からなると仮定すると、上記酸化率 1.5~2.0% に相当する被膜の厚さは約 0.8~1.0 nm となる。この被膜の厚さは、バルクの Ni の室温酸化で知られている酸化被膜の厚さ 1.5 nm⁽⁸⁾より若干小さい値となっている。

Table 1 Relation between apparent stabilizing time and oxidation ratio of ultrafine nickel particles under various oxygen partial pressures.

Oxygen Partial Pressure (P_{O_2} /Pa)	Apparent Stabilizing Time (t/ks)	Oxidation Ratio (%)
2.1	39.6	0.5
6.7	36.0	1.3
67	16.2	2.0
81	16.2	1.5
122	11.4	1.7
134	13.2	1.8
246	7.8	1.7
273	10.2	1.8
328	11.4	1.7
603	7.8	1.8
713	8.4	1.5

2. Cr 超微粒子

Fig. 6 には、種々の酸素分圧下における Cr 超微粒子の酸化率と処理時間の関係を示した。Cr 超微粒子の酸化過

Fig. 6 Relation between oxidation ratio of ultrafine chromium particles and treatment time under various oxygen partial pressures at room temperature.

Table 2 Relation between apparent stabilizing time and oxidation ratio of ultrafine chromium particles under various oxygen partial pressures.

Oxygen Partial Pressure (P_{O_2}/Pa)	Apparent Stabilizing Time (t/ks)	Oxidation Ratio (%)
5.1	45.6	0.5
12.7	36.0	0.8
14.4	40.2	0.9
20	27.0	1.2
50	18.0	1.7
102	24.0	2.1
498	17.4	1.7
510	18.0	1.9
724	21.0	1.9

程も Ni 超微粒子とはほぼ同様に推移し、いずれの雰囲気酸素分圧下においてもある時間経過後酸化の進行が停止することが認められた。また、Table 2 には、Cr 超微粒子の見掛けの安定化時間とそれに対応する酸化率の関係を示した。Cr 超微粒子の場合、酸素分圧が 50 Pa 以上の雰囲気下における酸化率は雰囲気酸素分圧によらずいずれも 1.7~2.1% の範囲にあり、上記 Ni 超微粒子の場合と同様に、この酸化率付近で安定化が達成されたものと推定される。なおこれらの結果より、Cr 超微粒子の安定化処理条件としては、酸素分圧 100 Pa、処理時間 18~24 ks が推奨されよう。

Cr の酸化物として Cr_2O_3 を仮定し、この酸化率に対応する表面酸化被膜の厚さを算出すると、約 1.0~1.5 nm となる。なお、この被膜の厚さはバルクの Cr が室温で酸化された際に生じる被膜厚さ 2.5~3.5 nm⁽⁹⁾ に比べて著しく小さい値となっている。

IV. 考 察

周知のように、金属の酸化速度は金属表面に形成される

酸化被膜の物性および被膜厚さ等によって異なり、酸化被膜の厚さが比較的薄い場合(約 100 nm 以下)には放物線則(被膜が n 型酸化物の場合)や 3 乗則(p 型酸化物)に、また被膜厚さが極めて薄い場合(約 10 nm 以下)には対数則(トンネル効果による電子の移動が律速する場合)や逆対数則(イオンの移動律速)にしたがって成長することが知られている⁽¹⁰⁾(Ni については 200°C 付近において対数則に従う)⁽¹¹⁾。なお、これらの速度式は、反応界面の面積が経時的に一定で、かつ金属の厚さが十分に厚い(半無限固体)場合に成立するものである。

本実験において、安定化処理された Ni 超微粒子および Cr 超微粒子の表面に形成された酸化被膜の厚さは、それぞれ 0.8~1.0 nm および 1.0~1.5 nm と推定された。この被膜厚さはいずれも各超微粒子の平均粒径(Ni: 40 nm, Cr: 60 nm)より十分に薄く、その反応界面の面積は経時的に一定と見なすことができる。したがって、上述の観点よりすれば、これら超微粒子の安定化処理時における酸化過程は対数則あるいは逆対数則に従うことが予想される。しかしながら、これら超微粒子の酸化過程はいずれもそれらの速度則に合致せず、Fig. 5 および 6 の直線の勾配からわかるように、いずれも大略次式で示す 1.5 乗則に従うことが見出された。

$$(\Delta m/m_i)^{1.5} = k \cdot t + C \quad (1)$$

なおここで、 Δm および m_i はそれぞれ試料の酸化増量および初期質量、 k は速度定数、 t は処理時間、 C は定数である。また、Fig. 7 および 8 には、Ni および Cr 超微粒子についての式(1)における速度定数と雰囲気酸素分圧の関係を示した。これらの図に見られるように、いずれの超微粒子についてもその速度定数は雰囲気酸素分圧の増大とともに増大する傾向が認められた。

このように、超微粒子の安定化処理時における酸化過程

Fig. 7 Oxygen partial pressure dependence of rate constants in the rate law of the 1.5 power for ultrafine nickel particles oxidized in the O_2 -Ar atmosphere at room temperature.

Fig. 8 Oxygen partial pressure dependence of rate constants in the rate law of the 1.5 power for ultrafine chromium particles oxidized in the O_2 -Ar atmosphere at room temperature.

が従来の結果と異なった挙動を示す一因として、本実験に使用した超微粒子試料が圧縮成型体(充填率: 大略 40~50%)であることと関連することが考えられる。すなわち、このような超微粒子成型体中に形成される細孔径は極めて小さいものと考えられ、そのためその細孔内におけるガス拡散過程が酸化速度を支配している可能性がある。しかしながら、Fig. 5 中に示したように、圧縮成型せず粉末のまま測定した超微粒子(Ni)の酸化過程は成型体とはほぼ類似の挙動を示していた。このことは、本実験のような室温・低酸素分圧下では、上述のような充填率を有する超微粒子成型体の酸化挙動に対し、細孔内におけるガス拡散の影響が比較的小さいことを示唆するものと考えられる。

ところで、一般に金属の酸化過程はその金属表面に形成された酸化物表面に吸着した酸素イオンにより生じる空間電荷層(約 100 nm 程度)によって影響を受けることが知られている⁽¹⁰⁾。ここで注目されることは、この空間電荷層の厚さは本実験に使用した超微粒子のサイズに比較しうる厚さにあるという点にある。すなわち、このようなサイズの粒子の酸化過程は、半無限固体が仮定できるような粒子や平板の酸化過程と必然的に異なった挙動を示すものと推定される。

そこで、この両者の相違を酸化被膜内の電位勾配(E)の面より考えることとする。

従来、金属の酸化過程の測定・解析は、主として半無限固体が仮定できるサイズの固体について行なわれてきたが、そのような場合における酸化物層内の電位勾配は、次式のように一定と考えることができる。

$$E = \sigma / \epsilon = \text{Const.} \quad (2)$$

ここで、 σ は真電荷、 ϵ は酸化物の誘電率である。

一方、超微粒子の場合には、Fig. 9 に示したように、半径(a)の金属粒子の表面をある厚さ($b-a$: b は酸化物層

Fig. 9 Schematic model of oxide film on an ultrafine metal particle.

Fig. 10 Schematic model of potential gradient in the oxide film formed on a sphere and a semi-infinite plane.

を含めた粒子の半径)の酸化物層が覆っているため、その酸化物層内の電位勾配は半径(r)の関数となる(Q はこの球に与えられた電荷)⁽¹²⁾。

$$E = Q / 4\pi\epsilon r^2 \quad (a \leq r \leq b) \quad (3)$$

Fig. 10 には、半無限固体および球の場合における酸化物層内の電位勾配を模式的に示した。これからわかるように、酸化(物質移動)の駆動力となる電位勾配が半無限固体と球では著しく異なっており、たとえ両者の酸化機構が同一であったとしてもその酸化過程が同一の挙動を示すとは考え難い。また Fig. 9 に示したような球状粒子の場合、金属表面における電位(V)は粒子径や酸化物層の厚さによって影響を受けることが知られており、その関係は次式⁽¹³⁾のように表わされる(ϵ_0 は真空の誘電率)。

$$V = (Q / 4\pi\epsilon_0) \cdot \{b^{-1} + (\epsilon_0 / \epsilon) \cdot (a^{-1} - b^{-1})\} \quad (4)$$

なおここで、表面酸化物層の厚さを δ として $a = b - \delta$ を式(4)に代入すると、

$$V = (Q / 4\pi\epsilon_0) \cdot \{b^{-1} + (\epsilon_0 / \epsilon) \cdot [\delta / b(b - \delta)]\} \quad (5)$$

となり、金属球の表面電位は、粒子径(b)が小さく、酸化物層の厚さ(δ)が厚い程増大することになる。したがって、この点からも超微粒子の酸化過程は半無限固体の場合

と異なった挙動を示すことが予想される。

以上、酸化被膜内電位の観点より、金属超微粒子とバルク金属の酸化過程の相違を定性的に見てきたが、このような被膜内電位が実際の超微粒子の酸化挙動とどのような関係にあるのか不明であり、今後更に検討を要する問題と考えられる。また、超微粒子では、酸化による粒子温度の上昇なども無視できない場合のあることが予想され、それらを含めた総合的な検討が必要と考えられる。

V. 結 言

金属超微粒子の安定化処理条件ならびにその処理過程における酸化挙動を明らかにすることを目的に、「水素プラズマ-金属」反応法により作製した Ni 超微粒子(平均粒径 40 nm)および Cr 超微粒子(平均粒径 60 nm)の室温、低酸素分圧下における安定化処理について検討し、次の結果を得た。

(1) Ni 超微粒子は、雰囲気酸素分圧が約 70~700 Pa ($P_{O_2}+P_{Ar}=0.1$ MPa)において、約 16~7.8 ks の処理を行なうことにより見掛け上安定化することが見出された。

(2) Cr 超微粒子は、雰囲気酸素分圧が約 50~700 Pa ($P_{O_2}+P_{Ar}=0.1$ MPa)において、約 18 ks の処理を行なうことにより見掛け上安定化することが見出された。

(3) 見掛け上安定化した Ni および Cr 超微粒子の酸化

率はそれぞれ 1.5~2.0% および 1.7~2.1% であり、超微粒子表面に形成された酸化被膜の厚さはそれぞれ 0.8~1.0 nm および 1.0~1.5 nm と推定された。

(4) 安定化処理過程における Ni および Cr 超微粒子の酸化速度は、いずれも酸化率の 1.5 乗に比例することが見出された。

文 献

- (1) 例えば、日本粉体工業技術会編：超微粒子応用技術，日刊工業新聞社，(1986)。
- (2) A. Tasaki, M. Takao and H. Tokunaga: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**(1974), 271.
- (3) K. Haneda and A. H. Morrish: *Surf. Sci.*, **77**(1978), 584.
- (4) 大野 悟，宇田雅廣：日本金属学会講演概要，(1986・4月)，346。
- (5) 大野 悟，宇田雅廣：日本化学会誌，(1986)，924。
- (6) 日本化学会編：化学便覧(基礎編 I)，丸善，(1966)。
- (7) 林 主税，上田良二，田崎 明編：超微粒子，三田出版会，(1988)，187。
- (8) L. E. Russell: *Powder Met.*, **10**(1967), 239.
- (9) V. V. Andreeva: *Corrosion*, **20**(1964), 35t.
- (10) 笛木和雄：工業化学，**63**(1960)，688。
- (11) O. Kubaschewski, B. E. Hopkins: *"Oxidation of Metals and Alloys"*, Butterworths, (1962), 37.
- (12) 後藤憲一，山崎修一郎編：電磁気学演習，共立出版，(1983)，75。
- (13) 後藤憲一，山崎修一郎編：電磁気学演習，共立出版，(1983)，78。