

# 減圧下における鉄の室温酸化\*

J. Kruger\*\* & H. T. Yolken\*\*

## 要 約

超高真空条件の下で調製された高純度鉄の表面の 300 °K における酸化に楕円偏光法を用いて膜厚を測定することが研究された。低い酸素の圧力 ( $10^{-7}$ – $10^{-4}$  torr\*) で実験することによって、酸化過程の初期の段階は圧力に比例した速度の直線成長則に従うことがわかった。この挙動は Cabrera が提案したモデルに良く一致している。研究された圧力領域内での酸素の固定の確率は  $5 \times 10^{-3}$  位であった。痕跡程度の水蒸気でも最後には非直線的な酸化段階に近づく限界膜厚を乾燥した酸素の場合すべての圧力において見出されている 26 Å から 18 Å に低下させた。

## 序 説

腐食過程において自然に生成した酸化皮膜のもつ役割を理解するためには、この皮膜の性質とその生成機構を知る必要がある。室温 1 気圧近辺での鉄の酸化に関する研究は沢山あり<sup>1,2)</sup>、これらは皆初期の速い過程と、それに続くゆっくりした限界膜厚 (約 30 Å) に近づく過程とを説明している。しかしながらこれらの研究では酸化の初期段階についてはほとんど明らかにされていない。最近他の金属の研究では<sup>3,4)</sup>、この初期段階の中には核の発生と表面に垂直な方向の生長に先だって起こる横方向の生長が含まれているかも知れぬということが述べられている。これらの初期段階は酸化が大気圧中で行なわれているときには速過ぎて観測することができない。

Roberts<sup>5)</sup> の研究は酸素と鉄との低圧 (約  $10^{-2}$  torr 位、またはそれ以上) における反応についての数少ない研究の一つである。彼は鉄の蒸着膜の酸化に及ぼす圧力の影響を体積変化を測定することによって研究し、酸化速度は常温では圧力の 0.2 乗に比例することを発見した。このことは Cabrera のいう理論的予測<sup>6)</sup>、すなわち圧力  $10^{-4}$  torr 以上では酸化速度は圧力に無関係であるが、この値以下の圧力では圧力に比例するという理論と一致していない。本研究と Roberts の研究との違いは生成した皮膜の厚さの測定が酸素の圧力が約  $10^{-7}$  torr 位において表面に何も無い高純度鉄の表面に直接偏光測

定法を用いて行なわれたという点である。鉄の酸化については同じように偏光を用いた研究<sup>1,7)</sup>はあるが、この研究のように  $10^{-9}$  torr 以下の真空条件下で調製された表面の低圧における研究はない。この研究の入口はこのように超高真空技術を用いて系の清潔さに大きな重点を置き、低酸素圧において直接皮膜の生長を測定することにある。

## 実 験 法

### 膜厚の測定

皮膜成長の動力学は偏光法を用いて追跡された。この方法は楕円偏光を用いて 2 Å またはそれ以下までの皮膜の厚さを測定する。この ellipsometer の使用法および結果の評価法については別に文献がある<sup>8)</sup>。この測定技術は酸化過程が進行中の膜厚の測定が可能なことのために、皮膜の光学的性質を決定するためにも用いることができる。この研究に用いられた光の波長 5,461 Å では、測定された酸化皮膜の複屈折率は 2.5–0.3 であった。

この値は以前に同じ系で行なわれた研究の結果と良く一致している<sup>9)</sup>。この値を用いて種々の値の  $\Delta$ , 相対位相差および  $\Psi$ , 相対振幅減衰度に相当する膜厚が IBM 7090 computer を用いて計算された。

### 材 料

使用した鉄は Battelle Memorial Institute から入手し、フローティングゾーンメルトン法によって精製した。これは 10 ppm 以下の気体不純物および 130 ppm 以下の金属性不純物しか含まなかった\*2。試料は大きなグレイン組織 (平均結晶粒度 3 mm<sup>2</sup>) をもっていた。用いた酸素は加熱された銀の thimble tube を通して系の中に拡散され、また表面の調製に使われた水素は加熱されたニッケルの thimble tube を通して拡散された。水蒸気を系の中に導入する必要があるときには、最初にニッケル thimble tube を酸化して、次のこの酸化物を水素ガスと反応させて還元し、こうして生成した水を液体窒素トラップの中に集め、最後に過剰の水素ガスを排気した。

### 表面の調製と実験法

清潔な表面を作ることと、次の酸化を行なうための装置は図 1 に示されている。これは典型的な超高真空装置で、 $10^{-9}$  torr 以下の圧力まで達成することができる。反応容器には二つの光学的に平坦な厚さ 3 mm の石英ガラスの窓が偏光法に用いられた光が金属表面から反射されるように 68° の入射角で取り付けられている。試料は一番上にある不銹鋼板にねじ込まれた鉄の棒に取り付け

\* 訳者: 馬場立良 (東京都立大学工学部)

\*\* Metal Reactions Section, Metallurgy Division, National Bureau of Standards, Washington 25, D. C. (原文) Room Temperature Oxidation of Iron at Low Pressures. (1963年3月に New York で催された第2回国際金属腐食会議において発表), *Corrosion*, Vol. 20, No. 1, 29 t~33 t (1964) Jan.

\*1 torr=1 mmHg

\*2 気体不純物 (ppm); O<sub>2</sub> (真空溶融法) 2.1, S (比色法) 4±3, C (燃焼, 電導度測定法) 3±3, N<sub>2</sub> (真空溶融法) 0.5, H<sub>2</sub> (真空溶融法) 0.3, おもな金属不純物 (ppm) Al=15, Cr=5, Co=5~7, Ni=20, P=9, Si=10

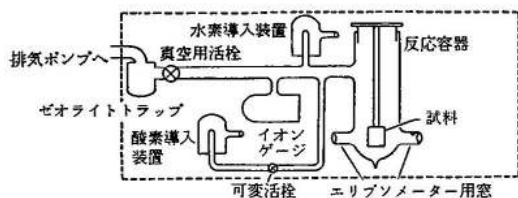


図1 低圧における鉄の酸化の研究のための高真空装置、点線の部分は加熱できるところを示す

られる。この板は耐熱ガラス容器の一部に封じ込まれている特殊合金管\*3の上に溶接された。鉄の試料の大きさは  $11 \times 18 \times 7$  mm で、 $1/4 \mu$  のダイヤモンド研磨剤で研磨され、超音波洗浄により研磨剤を除去し、スペクトル分析用のメタノールで注意深く洗浄された。

乾燥後試料は反応容器の所定の場所にネジ止めされ、次いで容器の底部は酸水素焔で封じられた。真空中で  $800^\circ\text{C}$  の誘導加熱で脱ガスが行なわれたのち、同じ温度で  $85 \times 10^{-3}$  torr の水素ガスが導入された。この圧力においては誘導コイルの電場内ではグロー放電が行なわれた。このグロー放電は3分間続けられ、次いで水素ガスが排気された。この系が  $430^\circ\text{C}$  で6~8時間焼かれてから、3分間のグロー放電のち新鮮な水素を導入しながらこの処理が何度も繰り返された。このようにして表面に水素原子やイオンをたたきつける操作をすることは、ellipsometer による測定からもわかるように、最初から存在している酸化皮膜を還元するのに非常に有効であることがわかった。この測定は水素ガスを通すたびに行なわれたが、測定された光学的パラメーターの値は表面が清浄になって行く方向に変化していた。更に水素処理を行なっても光学的性質にんの変化も生じなければ、更にもう一度焼いたが、光学的性質には少しの変化もみられなかった。これは第2回の加熱中に残留ガスの中の酸素分圧が非常に低いことを示した。これらの値は裸の表面に対する値、あるいはもっと正確に言えば単分子層あるいはそれ以下の吸着ガスをもった表面に対する値とみなされた。次に純酸素が一定の圧力でクークックの調節により系に導入され、その間系はいつも排気されていた。圧力は注意深く調節されたので、その値は1.5倍以下の変動に保たれた。

一つの実験が完了すると、上に述べたような水素処理および加熱処理が繰り返され新しい実験がまた始められた。こうした過程において、ときには容器の壁に目でもはっきり認めうるような鉄の蒸着膜が生じた。この処理を行なうことによる表面の微細構造に及ぼす影響を図2に示す。ここでは16回処理を行なった表面の電子顕微鏡写真を示した。階段や溝を生じている以外には表面はかなり平滑である。

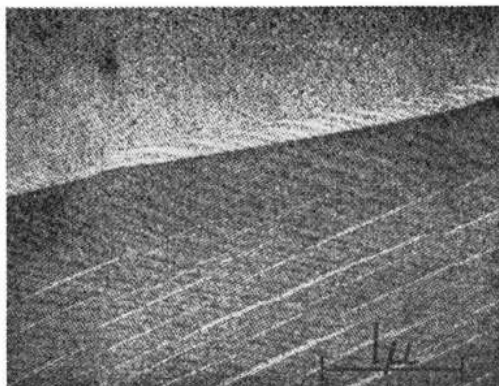


図2  $800^\circ\text{C}$  にて3分間水素グロー放電後の鉄の表面の電子顕微鏡写真 (C-Pt レプリカ)

### 結果と討論

図3は温度  $300 \pm 1^\circ\text{K}$ 、酸素の圧力  $10^{-4}$  torr 以下において多結晶構造の鉄の上に生ずる皮膜の厚さと時間との関係を示す。すべての曲線はこの図に示された時間より長いところでは限界膜厚である  $26 \text{ \AA}$  に近づいている。この限界膜厚は酸化が酸素1気圧のもとで行なわれたときと同じである。低圧における挙動は  $10^{-4}$  torr 以上の場合は酸化過程の初期段階において膜厚が時間とともに直線的に増加しているという点において異なっているようにみえる。

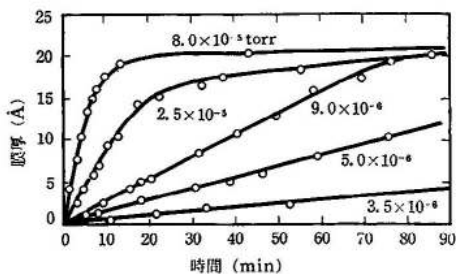


図3  $300^\circ\text{K}$  における酸素分圧と酸化皮膜の厚さの時間的変化との関係、すべての曲線は同じ限界膜厚  $26 \text{ \AA}$  に近づいている

酸化は酸素圧の増大によって影響を受けるので、膜厚対時間の関係の直線部分が短くなり、別の過程が現われ始めることがわかる。 $10^{-4}$  torr あるいはそれ以上においては、この直線部分を捕えることは不可能となり、酸化は大気圧中におけるそれと同じようになり始める(図4)。

こうして  $10^{-4}$  torr 付近において酸化過程は事実上圧力に無関係になる。

今述べた実験事実はすべて何年も以前に Cabrera<sup>6)</sup> によって予測された、空間電荷の影響がないと考えたときの薄膜 ( $50 \text{ \AA}$  以下) の酸化速度に及ぼす圧力の影響についての理論ときわめて良く一致している。

\*3 ガラスを封じるための特殊合金

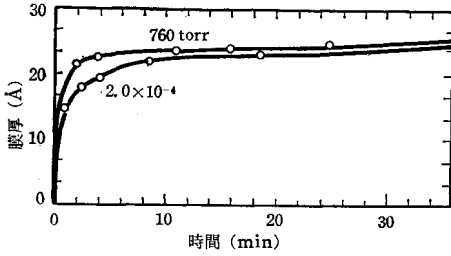


図 4 300°K において 760 torr と  $2 \times 10^{-4}$  torr における鉄の酸化の比較

Cabrera の考えによると、酸素の圧力の影響は酸素の供給速度が表面の吸着酸素イオンの平衡濃度を保持するのに十分でないときに現われてくる。この酸素イオンの平衡濃度  $n$  は Mott<sup>9)</sup> によって初めていわれた考え方によると、金属と酸素との界面において電場  $F$  を作り、初期の酸化速度はその影響下におけるカチオンの拡散によって支配される。 $n$  と  $F$  との関係は次式で与えられる。

$$n = \epsilon F / 4\pi e = \epsilon V / 4\pi e x \dots\dots\dots (1)$$

ここで  $\epsilon$  は誘電率、 $V$  は静電位で  $x$  は膜厚である。酸素圧が平衡値  $n$  を保持するに十分高いときには、

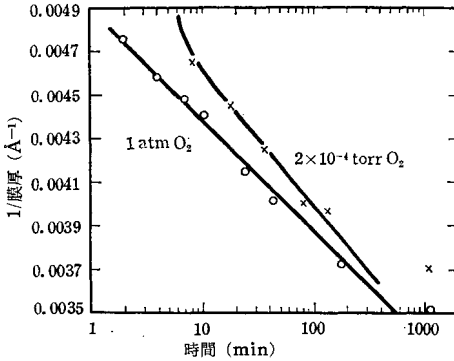


図 5 300°K, 760 torr および  $2 \times 10^{-4}$  torr における膜厚の逆数と酸化時間の対数とのプロット

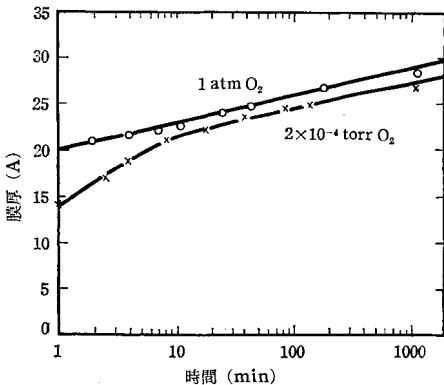


図 6 300°K, 760 torr および  $2 \times 10^{-4}$  torr における膜厚と酸化時間の対数とのプロット

Cabrera と Mott<sup>9)</sup> は逆対数則を予測した。図 5 および図 6 は 1 atm および  $10^{-4}$  torr における数値を直接対数および対数の逆数にとってプロットしたものである。二つの圧力の場合ともに直接対数にとったプロットの方が良く合っていることがわかる。これは文献<sup>10)</sup>の上でもしばしば見られる場合である。 $10^{-4}$  torr の場合には酸化の初期の部分はこれら二つの対数則のいずれにも相当しない。これはこの圧力においては酸化が始まる最初の数分間は酸素イオンの濃度が平衡濃度に達していないことを示している。この時期が過ぎると、図 6 に示すように酸化速度 (直線の傾斜) は二つの圧力の場合ともに等しくなる。

もし速度則が次のように与えられるとすれば

$$x = K_1 \ln t + C \dots\dots\dots (2)$$

二つの圧力に対する速度常数  $K_1$  は約  $1.3 \text{ \AA}$  となるであろう。

対数則は Hauffe および Ilschner<sup>11)</sup> らによって修正された Cabrera-Mott の理論が成立することを示すと考えてよい。この理論は電子電流よりもイオン電流の方が律速的であることを推論している。二つの理論のうちのどちらがより真実に近いかということには無関係に、両者ともにガスと酸化物の界面において酸化物イオンの平衡濃度  $n$  の形成によって酸化物皮膜の両端にかかる電場の形成が要求される。式 (1) が示すとおり、 $n$  は  $x$  に逆比例するので、ある一定の膜厚  $x_0$  が必ず存在するのである。この  $x_0$  以下では酸素圧は酸素の供給が平衡濃度を保持するに十分なだけ大きくないのである。そうすると速度は酸化物と酸素との界面において  $1 \text{ cm}^2$  当たり生成する酸素イオンの数  $j_0$  に比例するのである。従って Cabrera が指摘しているように、そして図 3 にみられるように、成長則は直線である。また直線則は二つの成長速度が等しくなる厚さにおいて明らかに別の形の成長則に移行する。圧力が高く  $j_0$  が大きいとき、厚さ対時間のカーブの直線部分はあまり速く移行するので観測不能である。おそらく Roberts<sup>9)</sup> の研究において速い酸化および遅い酸化が観測されたことはこの場合に相当すると思われる。

彼の用いた圧力はおそらく高過ぎて酸化過程の直線部分が測定できなかったのであろう。もし表面に衝突する酸素分子のすべてがほとんど直ちに格子内の酸素イオンになるならば、速度常数  $K$  は  $j_0 \Omega$  に等しいであろう。ここで  $\Omega \sim a^3$  というのは金属イオン当たりの酸化物の容積である。このような条件下では、 $1 \text{ cm}^2$  の表面に毎秒に衝突する分子の数についての気体の kinetic theory より求められた値  $j_0$  を用いると、速度は次式によって与えられる。

$$K \sim j_0 \Omega \sim \Omega p / \sqrt{2\pi m k T} \dots\dots\dots (3)$$

ここで  $p$  は酸素の分圧,  $m$  は酸素分子の質量,  $k$  はボルツマン定数で  $T$  は絶対温度である。

この式を使って Cabrera は  $10^{-4}$  torr 以上では酸化速度は事実上圧力に無関係になるだろうということをおおざっぱに推定した。図 4 に示されているようにこのことは全く正しい。

(3) 式が示すように,  $K$  は Cabrera がいつている二つの仮定が正しければ  $p$  に比例すべきである。すなわち, (1) 衝突する酸素分子はすべて酸化物の格子の中に入る, (2) 分子の解離には活性化エネルギーがいらないことである。 $8 \times 10^{-5}$  torr 以下のデータの最小自乗法による適合は,  $K=Ap$ ,  $K=Bp^{1/2}$ \*4 および  $K=Cp^{1/3}$  の三つの可能性について行なわれた。後の二つの式の最小自乗法の適用の標準偏差は両方とも最初の式のそれより 40% 以上も大きかった。それゆえに  $K=Bp^{1/2}$  あるいは  $K=Cp^{1/3}$  の可能性も完全に捨てることはできないが,  $K$  が  $p$  に比例するということが一番確からしい。 $K=Ap$  についての最小自乗法の適合に対する直線は図 7 の A 点まで示されている。統計的に決定せられたこの直線の勾配から,  $300^\circ\text{K}$ ,  $10^{-4}$  torr 以下の酸素圧力と反応速度との関係は次式で示される。

$$K(\text{\AA}/\text{min}) = 3.26 \times 10^4 (\text{\AA}/\text{torr} \cdot \text{min}) p(\text{torr}) \dots\dots(4)$$

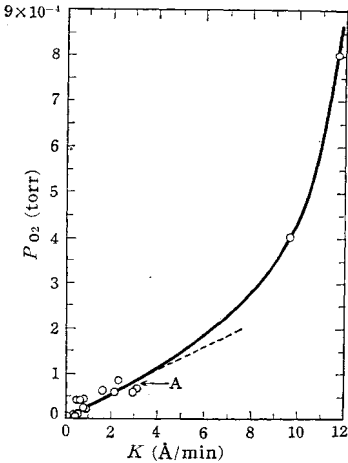


図 7 圧力  $8 \times 10^{-5}$  torr に対する反応速度  $K$  と酸素分圧との最小自乗法による直線

この点以上の圧力に対しては, この直線からのずれは酸化過程の直線部分の測定が困難なので大きくなる。直線成長則からはずれ始めるときの厚さ,  $x_0$  に到達する時間が非常に短くなるのでこのようになるのである。こうして直線速度を決めるには, おそらく  $x_0$  より大きい厚さ

圧力が少なくとも  $8 \times 10^{-5}$  torr 以下では (2) の仮定

もでてくる。しかし図 7 の中の A 点までの直線の勾配は仮定 (1) が要求するように  $\Omega/\sqrt{2\pi mkT}$  ではない。これはおよそその値の  $5 \times 10^{-3}$  倍である。これは次のようなことを意味している。固定の確率  $S$  はこの場合仮定 (1) から要求されるように 1 ではなく,  $5 \times 10^{-3}$  のオーダーであって, これは Becker<sup>12)</sup> がこの位の圧力領域でタングステン上の酸素について求めた値と非常に良く一致している。そこで  $8 \times 10^{-5}$  torr までの圧力領域に対しては,  $S$  は圧力に無関係であるということがわかる。こうして酸化過程の直線部分における反応速度と圧力との間のより正確な表現は次のようである。

$$K \sim S(\Omega p/\sqrt{2\pi mkT}) \dots\dots(5)$$

皮膜が表面に垂直方向に成長する以前にはバリウム<sup>4)</sup> やマグネシウム<sup>3)</sup> の場合のような核形成現象の証拠は全く見られなかった。

このことは次の事実に基づいている。すなわち, 酸素の圧力が  $10^{-7}$  torr 以下においてはほんとうに初期のうちから直線成長則がみられ, 停滞の可能性はないということである。

$10^{-7}$  torr においては, 上に述べた理論と良く一致して反応速度は大変小さいので, もし核形成段階の場合に期待されるように, 停滞の可能性が最初に大きいと, このことはすでに検出されていたであろう。しかし事實はそうではなかった。このことはタングステンの場合に見られるように室温において鉄に吸着される酸素に核形成現象がないということか, あるいはまた酸素がくる前にすでに表面に少なくとも単分子層以上の酸化物が存在し, 核形成過程は終っていることかのどちらかを意味しているといえる。後者の可能性は圧力が  $10^{-7}$  torr において酸素を導入した後に少なくとも数時間の間は  $\Delta$  および  $\Psi$  の値が水素気流中で処理したものの値と違いはなかったということはあるが, それでも確かにありそうなことである。鉄表面の field emission の研究は鉄から最後の単分子層の酸化物を取り除くことのむずかしさを示している。この困難さは蒸着鉄の表面にも良く適用できる。他の金属の蒸着膜の場合もそうであり, Hickmott と Ehrlich<sup>13)</sup> の研究でも明らかになっている。それに

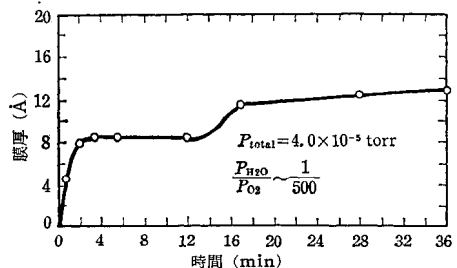


図 8  $300^\circ\text{K}$  における水蒸気の存在下での膜厚と時間との関係

\*4 もしこれらの数値がこの式を示すものならば, 律速段階は酸素分子が酸素原子へ解離するところにあるだろう。

よると蒸着金属面の清潔さは、超高真空条件下で作られたものでも、文献にある大部分の場合疑わしいものである。こうして核形成現象が見られる場合、少なくとも単分子層の酸化物がすでに存在することはあり得ることである。それゆえ鉄はその性状においてタングステンと似ていることもありうる。マグネシウムの場合に見られるような核形成現象は室温ではみられない。表面の汚染の効果については、微量の水の影響が非常に大きいことがわかった。図8は水が故意に導入されたとき現われる二つの影響について示す。第一に、時間につれての厚さの増加は早い時期に中断されてしまう。第二に、限界膜厚は乾燥した酸素の場合よりも低い値  $18 \text{ \AA}$  になってしまう。この水の影響については何の解明も与えられていない。このような限界膜厚は水が存在するときの鉄の上に生じた酸化皮膜、すなわち電解研磨した鉄の表面に生じた自然の酸化皮膜について Sewell, Stockbridge および Cohen らが求めた値と良く一致している。水の存在は疑いもなく酸化皮膜の構造を変え、あるいは生成した皮膜の組成を変え、酸素イオンの平衡濃度を維持するために十分な酸素が供給されている部分での陽イオンの越えるべきエネルギー障壁の高さを変えている。この影響については更に研究するつもりである。

### 結 論

1)  $10^{-7} \sim 10^{-4}$  torr においては、鉄の酸化の初期段階は圧力に比例した成長速度をもった直線則に従う。これは Cabrera の予想に一致している。

2) 酸素イオンの鉄への固定の確率は圧力  $10^{-7} \sim 10^{-4}$  torr の間では  $5 \times 10^{-3}$  のオーダーである。

3) 酸素中の微量の水分は限界膜厚を  $8 \text{ \AA}$  だけ低下させる。

### 謝 辞

数値の統計的取り扱いに援助下された J. M. Camero 氏と有用な討論をされた W. J. Ambs 氏と N. Cabrera 氏らに対し深謝します。また AISI 委員会にはこの研究に用いる高純度鉄を供給されたことに対しても感謝いたします。

### 参 考 文 献

- 1) A. B. Winterbottom: *J. Iron Steel Inst.*, **165**, 9 (1950)
- 2) E. A. Gulbransen: *Trans. Electrochem. Soc.*, **81**, 327 (1942)
- 3) M. S. Cohen: *Acta Met.*, **8**, 356 (1960)
- 4) R. N. Bloomer: *Brit. J. Appl. Phys.*, **8**, 40, 321 (1957)
- 5) M. W. Roberts: *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 99 (1961)
- 6) N. Cabrera: *Phil. Mag.*, **40**, 175 (1949)
- 7) H. Freundlich, G. Patscheke & H. Zocher: *Z. Physik. Chem.*, **130**, 289 (1927)
- 8) J. Kruger & W. J. Ambs: *J. Opt. Soc. Amer.*, **49**, 1195 (1959)
- 9) N. Cabrera & N. F. Mott: *Rep. Progr. Phys.*, **12**, 163 (1949)
- 10) O. Kubaschewski & B. E. Hopkins: *Oxidation of Metals and Alloys*, 2nd Ed., p. 75. Academic Press, New York (1962)
- 11) K. Hauffe & B. Ilschner: *Z. Elektrochem.*, **58**, 382 (1954)
- 12) J. A. Becker: *Solid State Phys.*, Vol. 7, p. 389, F. Seitz & D. Turnbull, Editors Academic Press, New York (1958)
- 13) T. W. Hickmott & G. Ehrlich: *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 47 (1958)
- 14) W. J. Ambs: Private Communication
- 15) P. B. Sewell, C. D. Stockbridge & M. Cohen: *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 933 (1961)

## 腐 食 疲 労 破 壊 の 機 構\*

S. G. Vedenkin & V. S. Sinyabskii

### 概 要

腐食疲労の電気化学的機構を説明する従来の理論は実際的に確認できなかった。交番荷重により金属の電極電位が卑に移行することは、亀裂発生の原因ではなく結果である。陰分極電流による保護作用は、応力を受けている部分と受けない部分の間の局部電流を抑制するのではなく、試験片付近にアルカリ環境を形成することにより鋼を不動態化するものである。転位論および、表面活性物質を吸着することにより金属の強度が低下するとい

う、Rehbinder 効果を考慮した腐食疲労機構を提案した。

交番応力と腐食環境が金属に同時に作用する際に起きる腐食疲労破壊の進展は、多くの著者の意見によれば、電気化学的機構に基づき進行するものである<sup>1-3)</sup>。しかし、この機構においては、金属の変形および破壊過程の研究における物理学および金属学の成果が考慮されていない。電気化学的機構の証明において引用された論拠は確かなものでない。

単に化学的あるいは電気化学的因子のみによる腐食疲労の解明実験は、片寄ったものでこの問題を解決するものでないことが研究<sup>4)</sup>で指摘された。

化学、電気化学、金属組織、X線写真、物理学などの

\* 訳者：小瀬 豊（鉄道技術研究所）  
 (原文) С. Г. Веденкин и В. С. Синабский: О Механизме Коррозионноусталостных Разрушений. *Журнал Физической Химии*, **36**, No. 10, 2209~2214 (1962)