

論文

Ti と NiO および CoO 間の置換反応*

泰松 齊**, 和田慶司***, 金児絃征**

Solid-State Displacement Reactions between Ti and NiO or CoO*

Hitoshi TAIMATSU**, Keiji WADA***, and Hiroyuki KANEKO**

Abstract

The Couples Ti/NiO and Ti/CoO were allowed to react at 1273 K in argon. In the couple Ti/NiO, the reaction zone consisted of a Ni+TiO₂ two-phase layer, and in the couple Ti/CoO, a Co+TiO₂ two-phase layer, both layers having a similar morphology. No lower oxides of Ti were found in the both layers. These aggregate layers became wavier with reaction time. The product morphologies in the both couples closely resemble that already found in the couple Fe/NiO: Ni (or Co) phases were 3-dimensionally entangled with each other in a TiO₂ matrix. The mechanism of the development of the product morphologies is discussed on the basis of the model presented by Rapp et al.

1. 緒 言

金属の酸化物とより卑な金属を高温で接触させると、金属の酸化および酸化物の還元反応、すなわち酸素の固相置換反応が生じる。この種の反応は古くから知られているが⁽¹⁾、基本的な反応機構については、Rappら⁽²⁾によって検討された。彼等はCo, Fe, NiとCu₂OおよびFeとNiOの固相反応を調べ、反応生成物の生成機構を提案した。すなわち、この置換反応を $xA + B_yO \rightarrow A_xO + yB$ とすれば、Fig. 1に示すように、反応生成物の配列は、層状配列A/A_xO/B/B_yOおよび複合状配列A/A_xO+B/B_yOに大別され、B中の酸素の移動に比べてAイ

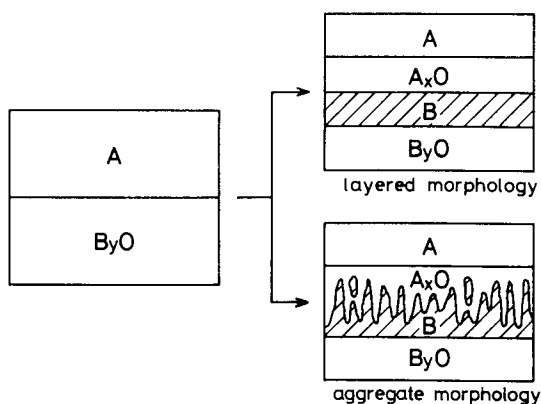


Fig. 1 Development of product morphologies during the displacement reaction between a metal and an oxide. (by Rapp et al.⁽²⁾)

オンの移動が遅い場合には、層状配列を示し、B中の酸素の移動が遅い場合、複合状配列になるとした。その結果、予想どおりCo/Cu₂O, Ni/Cu₂Oは層状配列、Fe/Cu₂O, Fe/NiOは複合状配列になった。

層状配列は、純金属の高温酸化皮膜がそうであるように、通常の金属と酸化物の組み合わせでは常識的

1990年6月30日受理

*日本金属学会第106回大会(1990年4月, 東京)にて発表

**秋田大学鉱山学部物質工学科, Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, Mining College, Akita University.

***秋田大学大学院学生, Graduate Student, Akita University.

で、複合状配列は極めてめずらしいもののような感じを受けがちである。しかし、著者らの一連の研究によって^{(3)~(5)}, Rappらが見つけた二つの系以外に複合状配列を示す系が多く見つかった。これまで調べられた結果を列挙すると、層状配列を示す系はCo/Cu₂O, Mo/Cu₂O, Ni/Cu₂O, W/Cu₂O, Zr/Cu₂O系、複合状配列は、Cr/Cu₂O, Fe/Cu₂O, Fe/NiO, Mn/Cu₂O, Nb/Cu₂O, Ti/Cu₂O系で見られる。このように多数の系が調べられた結果、Cr/Cu₂O, Nb/Cu₂Oのように、最初Rappらによって提唱された生成機構では層状を示すと考えられるにもかかわらず、実際には複合状を示す場合が見つかった^{(4),(5)}。したがって、金属と酸化物の置換反応機構を解明するためにはさらに多くの系の知見が必要になるものと考えられる。このような観点から複合状配列を示す系を探索した結果、あらたにTiとNiOおよびCoOの置換反応生成物の配列が複合状配列になることを見出した。本研究では、これらの反応の生成物の組織形態、成長過程を詳しく調べ、検討する。

2. 実 験

実験装置ならびに実験方法の詳細についてはすでに報告している⁽⁴⁾、ここでは概略にとどめる。

Ti試料は、直径5mmの棒(レアメタリック、99.5%)を厚さ2mmの円盤状に切り出し、反応させる面を平滑な面に仕上げるために、研磨用のホルダーに装着してエメリー紙で研磨後、2.5 μmのダイヤモンドペーストで仕上げた。

NiOおよびCoO試料は、いずれも棒状の単結晶(レアメタリック)を厚さ2mmになるように(100)面に平行に劈開し、Ti試料と同様の形状に仕上げ、平面に研磨した。

このようにして作製したTi試料およびNiOまたはCoO試料を透明石英製の円筒内に研磨面が対向するように入れ、上部から透明石英棒を介して分銅で約90 kPaの圧力をかけ反応対とした。このような反応実験では、実験温度に達するまでの加熱時および実験後の冷却時に生じる反応が常に過剰の反応として問題となる。そこで、この問題をできるだけ避けるために、本実験では急速昇温および降温が可能な赤外線イメージ炉(真空理工)を用いた。この反応対を均熱になるようにニッケル板で覆い、これを炉内に設置したのち、真空にしてから浄化したArガスを流した。反応は1273±0.5 Kで3.6~90 ks間行った。

実験後の反応対は、樹脂で固定後、反応面に対して垂直に切断した。反応層厚さは光学顕微鏡に取付けたマイクロメーターで測定し、反応部をEPMA(日本電子JXA733, Tracor Northern EDS422J)およびX線回析装置(島津XD-3A)によって分析した。

3. 結 果

3.1 反応生成物の組織形態

(a) Ti/NiO 反応対

Fig. 2にTi/NiO反応対の反応部の組織形態を示す。反応部には、Ti酸化物とNiが微細に混じりあった複合組織が観察された。反応部のTi酸化物は、粉末X線回析で調べた結果、ルチル型のTiO₂で、Tiの低級酸化物は認められなかった。3.6 ks後の生成層は、TiO₂とNiが緻密に混合した組織からできており、その厚さは均一であった。しかし、14.4 ks後では、反応部の組織は黒い部分と白い部分にわかれていた。この両部分の厚さの比は場所によって異なっており、さらに反応層全体はゆるやかに波打っていた。さらに反応時間が経過すると、反応層全体の波打ちはより大きくなった。14.4 ks以後では、波打っている各部各部の薄い部分および厚い部分のうち、厚い部分における全厚さおよび白い部分と黒い部分の厚さの比は一定であった。また、薄い部分では黒い部分の割合が高かった。

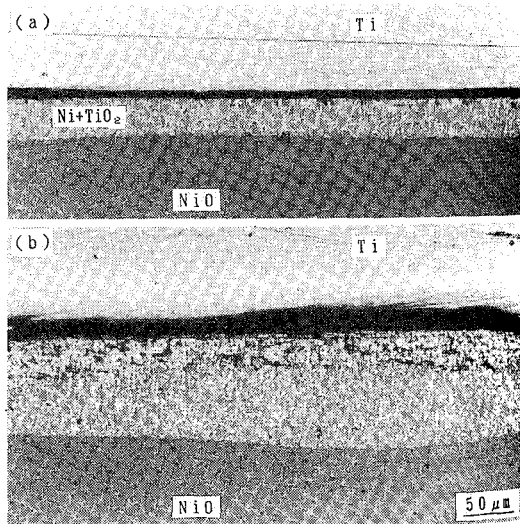


Fig. 2 Progress of displacement reaction for the couple Ti/NiO: (a) after 3.6 ks and (b) after 14.4 ks.

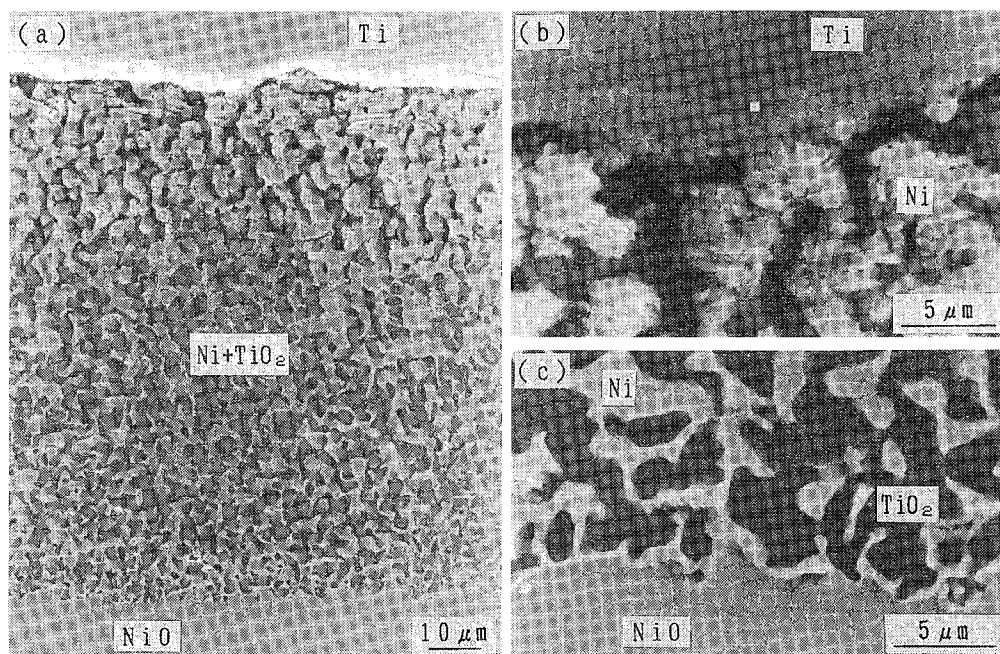


Fig. 3 Product morphology in the couple Ti/NiO after 14.4 ks: (a) total product layer, (b) enlarged view of the Ti/product layer interface and (c) enlarged view of the product layer/NiO interface.

反応部の微細組織を Fig. 3 に示す。Fig. 2 で黒く見えた部分に対応するのは、Ti 側の部分の TiO_2 が欠落、空洞化した部分で、その部分の金属相は白い部分の金属相に比べて粗大化し、丸みを帯びていた。また、白く見えた層は Ni 相と TiO_2 相が 3 次元的に絡まりながら、緻密な網目状の混合相になっていた。Ti と Ni+ TiO_2 混合層の界面の Ti 側には Fig. 3 (b) に示すように別の反応層が認められた。この層は、EPMA で分析した結果、やや Ni の少ない Ti_2Ni であった。また、生成物層中の Ni 相には、いずれも 1~3 at.% 程度 Ti が含まれていた。NiO と反応層の界面を詳しく観察すると、Fig. 3 (c) に示すように、非常に薄い Ni 層が存在しており、生成 Ni 層を介して反応物の NiO と生成物は接していた。上述のように、生成物の組織形態は反応時間が異なっても実験した範囲内では変わらなかった。

これまで見つかっている複合状配列の組織形態は、 $\text{Fe}/\text{Cu}_2\text{O}^{(2),(6),(7)}$ 、 $\text{Ti}/\text{Cu}_2\text{O}^{(5)}$ で見られるような棒状の金属と酸化物が反応面に対して垂直に交互に並ぶ型と $\text{Fe}/\text{NiO}^{(2),(6)}$ 、 $\text{Nb}/\text{Cu}_2\text{O}^{(5)}$ 、 $\text{Cr}/\text{Cu}_2\text{O}^{(4)}$ で見られるような生成金属相が網目状に 3 次元的につながりながら入混じった型の 2 種類に大別される。本研究で見出された Ti/NiO 系の生成物の組織形態は、

Fe/NiO 系で見られたものと極めて似ている。しかし、 Fe/NiO 系では反応層と NiO の界面の Ni 層の存在は報告されていない。

(b) Ti/CoO 反応対

Ti/CoO 反応対の反応生成物の組織形態は Ti/NiO の組織形態と極めて類似しており、Co と TiO_2 が網目状に入混じった複合状組織をしていた。Fig. 4 に反応部の組織形態を示す。反応時間が 14.4 ks までの組織は Ti/NiO 反応対の 3.6 ks 後の組織と同様に、白く見える一様な厚さの緻密な組織から成り立っていたが、32.4 ks 後では、厚さが不均一になるとともに、黒く見える TiO_2 が空洞化した多孔質な層が見られた。波打っている反応層を詳しく観察すると、緻密な層の厚さは場所によらずほぼ一定であり、厚い部分では黒く見える多孔質な部分が厚く、薄い部分では対応して薄かった。

Fig. 5 に反応部の微細組織を示す。(a) は Ti 側の部分、(b) は反応層の中央部、(c) は NiO 側の部分である。Ti と Co+ TiO_2 混合層の界面の Ti 側にはやや Co の少ない Ti_2Co が生成していた。また、Co+ TiO_2 混合層と CoO の界面には、Co 層が存在しており、 TiO_2 と CoO は直接接触してはいなかった。

3.2 生成物の成長速度

これまで報告されている金属と酸化物間の置換反応による反応生成物は、その生成物相の配列が層状、複合状にかかわらず、全反応層に対して放物線的に成長していた⁽²⁾⁻⁽¹²⁾。本実験の場合は、いずれの反応対においても、ある程度反応時間が経過すると、反応層厚さは場所によって一定ではなく、厚い部分と

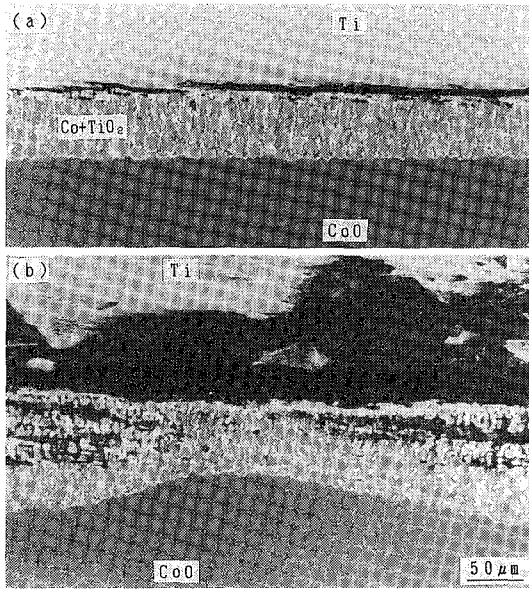


Fig. 4 Progress of displacement reaction for the couple Ti/CoO: (a) after 14.4 ks and (b) after 32.4 ks.

薄い部分があり、波打っていた。しかし、波打っている中の厚い部分に着目してみると、いずれの反応対においても、緻密な層、多孔質な層および全体層厚さは場所によらず一定であったので、厚い部分の厚さを平均して、反応時間の平方根で整理した結果を Fig. 6 および Fig. 7 に示す。いずれの反応対も、全反応層の成長は放物線的であった。しかし、緻密な層は時間とともに成長速度が低下した。それに対して、空洞化した多孔質な層の成長速度は時間とともに増加した。Fig. 6 および Fig. 7 に示した Ti/NiO および Ti/CoO の全反応層の成長に関する放物線速度定数は、それぞれ、 $5.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ および $2.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であった。

4. 考 察

4.1 生成物の熱力学安定性

金属と酸化物の置換反応はそれぞれが安定に存在できる酸素ポテンシャルに差があるために生じる。反応の進行中は物質移動が生じているが、反応物である NiO または CoO と生成物との界面では、前述したように、NiO または CoO は、極めて薄いが、Ni または Co とそれぞれ接しているため、この界面では熱力学的平衡が成り立っているとみなすことができる。したがって、この界面の酸素分圧は Ni/NiO、Co/CoO の平衡酸素分圧、すなわち 1273 K ではそれぞれ $3.71 \times 10^{-11} \text{ atm}$ および $1.41 \times 10^{-12} \text{ atm}$ である⁽¹²⁾。熱力学データによれば⁽¹²⁾、これらの酸素分圧より低い酸素分圧で、TiO₂ およびそれより低級の酸化物 (Ti の代表的な低級酸化物は Ti₃O₅, Ti₂O₃,

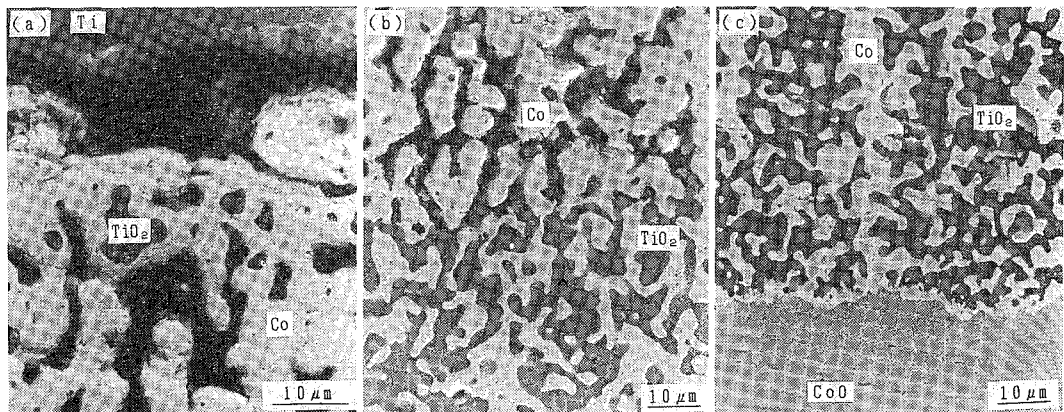


Fig. 5 Product morphology in the couple Ti/CoO after 90.0 ks: (a) Ti/product layer interface, (b) middle part of the product layer and (c) product layer/NiO interface.

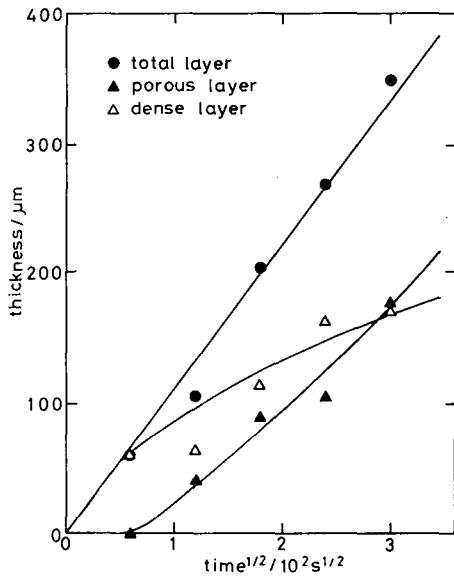


Fig. 6 Change in the layer thickness of the products formed in the couple Ti/NiO with time.

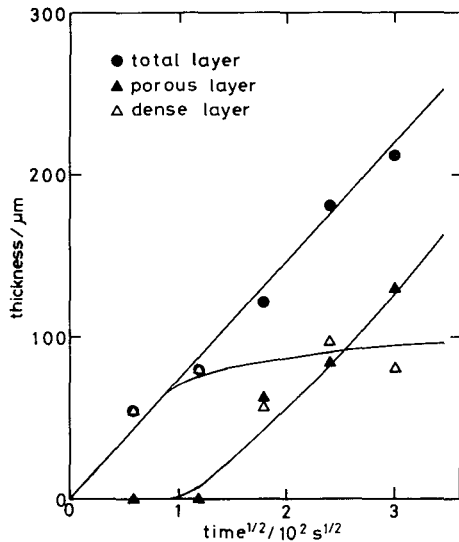


Fig. 7 Change in the layer thickness of the products formed in the couple Ti/CoO with time.

TiO₂である⁽¹³⁾は安定に存在できる。しかし、いずれの反応対においても、組織観察ではTiの酸化物は1相であり、その相は粉末X線回析からルチル型TiO₂で、TiO₂より低級の酸化物は見出されなかった。このような現象はTiの高温酸化実験でも見出されており⁽¹⁴⁾、また、Ti/Cu₂O置換反応におい

ても生成酸化物はTiO₂であった⁽⁵⁾。

4.2 置換反応機構

Rappら⁽²⁾は、金属Aと酸化物B_yOの置換反応 $xA + B_yO \rightarrow A_yO + yB$ が生じて、生成物が層状配列 A/A_xO/B/B_yO になるか、複合状配列 A/A_xO+B/B_yO になるかについて次のように考えた。すなわち、反応の初期段階に層状配列 A/A_xO/B/B_yO の状態で、わずかに A_xO/B 界面が波打っているとき、A_xO 中の A イオンの移動が遅ければ、界面の揺らぎが抑制され結果として層状配列になり、B 中の酸素の移動が遅ければ、揺らぎが助長され複合状配列に発達するとした。彼等は、ほとんどの金属酸化物がそうであるように、生成物 A_xO 中で A イオンが移動する場合を考えたが、酸素イオンが移動すれば、A_xO は A/A_xO 界面で成長するので、彼等のモデルを拡張すれば層状配列になる。これまで調べられた置換反応結果を列挙すると、層状配列を示す系は Co/Cu₂O^{(2),(10)-(12)}、Mo/Cu₂O⁽³⁾、Ni/Cu₂O^{(2),(10)-(12)}、W/Cu₂O⁽⁵⁾、Zr/Cu₂O⁽³⁾系、複合状配列は、Cr/Cu₂O⁽⁴⁾、Fe/Cu₂O^{(2),(6),(7),(11)}、Fe/NiO^{(2),(9),(11)}、Mn/Cu₂O⁽⁶⁾、Nb/Cu₂O⁽⁶⁾、Ti/Cu₂O⁽⁵⁾系であるが、これらのうち Cr/Cu₂O、Nb/Cu₂O 系は彼等のモデルでは層状配列と予測される系であるにもかかわらず、実際には複合状配列になる^{(4),(5)}。このため、複合状配列になる機構は Rapp らの提案した機構によるものとそれ以外の機構によるものがあるように思われる。

本研究で調べた Ti/NiO、Ti/CoO 系はその生成物形態が極めて Fe/NiO 系と似ていたが、Fe/NiO 系は Rapp らのモデルに合う系とされている⁽²⁾。そこで、Ti/NiO、Ti/CoO 系で得られた結果が Rapp らのモデルで説明できるかどうかを検討する。

Fig. 3 および 5 に示したように NiO または CoO と生成物の界面には 1 μm 以下の Ni 層または 2~3 μm の Co 層が存在していた。したがって、NiO または CoO が解離して生成した酸素は必ず Ni または Co 相内を移動せねばならない。酸化物 MO が還元され、金属 M 中で酸素が移動して厚さ x (m) の金属層が生成し、定常状態にあるとき、1 mol の酸素原子の移動によって 1 mol の M 原子が生成するので、生成速度 dx/dt は

$$dx/dt = -V_M D_0 (C_{x=x} - C_{x=0}) / x \quad (1)$$

で表わされる。ここで、 D_0 は M 中の酸素の拡散係数 ($m^2 \cdot s^{-1}$)、 V_M は M のモル体積 ($m^3 \cdot mol^{-1}$)、 $C_{x=0}$ および $C_{x=x}$ はそれぞれ $x = 0$ および $x = x$ における

酸素濃度 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) である。 $C_{x=0} \gg C_{x=x}$ で $C_{x=0}$ は酸素の飽和溶解度 C_0 に等しいと考えると

$$\begin{aligned} dx/dt &= V_M D_0 C_0 / x \\ &= D_0 N_0 / x \end{aligned} \quad (2)$$

となる。ここで、 N_0 は酸素のモル分率で表わした飽和溶解度である。放物線速度定数を k_p ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) とすると、放物線速度則は $dx/dt = k_p/x$ であるので、 k_p は

$$k_p = D_0 N_0 \quad (3)$$

となる。 $D_0 N_0$ は、Ni では $2.3 \times 10^{-15} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1(15)}$ 、Co (Ti を 0.61 at% 含む) では $1.6 \times 10^{-15} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1(16)}$ であるので、これらの値が、酸素拡散支配で Ni および Co が成長するとしたときの放物線速度定数になる。これらの値は全反応層の放物線速度定数 $5.6 \times 10^{-13} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (Ti/NiO) および $2.8 \times 10^{-13} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (Ti/CoO) に比べて極めて小さい。もし、Rapp らが層状配列になると予測した場合のように、生成金属相内を移動する酸素が極めて速く反応生成物/Ti 界面まで到達し、そこで酸素の授受が行われているならば、全反応層の放物線速度定数は計算した k_p に近いものになるはずである。それゆえ、金属相内を移動する酸素は NiO または CoO と Ti のあいだの網目状生成物内いずれかの部分で酸素を授受していることになる。TiO₂ は Ti イオンだけでなく酸素イオンも移動するので⁽¹⁷⁾、酸素の授受される部分で TiO₂ が生成するだけでなく、酸素がイオンとなって TiO₂ 内を通過して Ti 側に移動し Ti/TiO₂ 界面でも生成する可能性がある。しかし、後者の場合、層状の TiO₂ が生成するはずであるから、実験結果から考えてその可能性は少ない。前者の場合、網目状生成物層の中間部で TiO₂ が生成すれば層が横方向に膨らんでしまう。したがって、実験結果から考えて、極めて薄い Ni または Co と網目状生成物層の界面を移動した酸素と TiO₂ 中を速やかに移動した Ti イオンが反応し、TiO₂ が生成した可能性が最も高い。このような物質移動過程は、Rapp らが提案した機構の複合状配列になる場合に合致する。

5. 結 言

Ti/NiO および Ti/CoO 反応対の置換反応を 1273 K で調べた結果、いずれの反応対においても、複合状型反応生成物を生成し、TiO₂ 基地中に Ni または Co が 3 次元的につながりながら微細に分散し

た反応層が観察された。反応層内には、TiO₂ が空洞化した層と緻密な層の 2 層があった。反応層の厚さは場所によって一定ではなかったが、厚い部分は放物線則にしたがって成長していた。得られた結果を検討した結果、複合状組織の生成は Rapp らの提案した機構で説明できることが確かめられた。

終わりに、本研究は池谷科学技術振興財団の助成 (平成元年度, No.1107) のもとに行われたことを記し、感謝の意を表わす。

参 考 文 献

- (1) C. Wagner: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **236** (1938), 320.
- (2) R.A. Rapp, A. Ezis and G.J. Yurek: *Met. Trans.* **4** (1973), 1283.
- (3) 泰松 育, 池田悦久, 中谷文忠: 窯業協会東北北海道支部研究発表会講演要旨集, (1984), 18.
- (4) H. Taimatsu, S. Hirama and H. Kaneko: *Trans. Japan Inst. Metals*, **29** (1988), 735.
- (5) H. Taimatsu, Y. Ikeda, N. Nemoto, T. Kimura and H. Kaneko: *Z. Metallkd.*, **81** (1990), 588.
- (6) G.Y. Yurek, R.A. Rapp and J.P. Hirth: *Met. Trans.* **4** (1973), 1293.
- (7) G.Y. Yurek, R.A. Rapp and J.P. Hirth: *Met. Trans. A*, **10A** (1979), 1473.
- (8) C. Tangchivittaya, J.P. Hirth and R.A. Rapp: *Met. Trans. A*, **13A** (1982), 585.
- (9) P.J.C. Vosters, M.A.J. Th. Laheij, F.J.J. van Loo and R. Metselaar: *Oxid. Metals*, **20** (1983), 147.
- (10) F.J.J. van Loo, J.A. van Beek, G.F. Bastin and R. Metselaar: *Oxid. Metals*, **22** (1984), 161.
- (11) F.J.J. van Loo, J.A. van Beek and G.F. Bastin: *Solid State Ionics*, **16** (1985), 131.
- (12) O. Kubaschewski and C.B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed., Pergamon Press, New York, (1979), 378.
- (13) E.M. Levin, C. Robbins and H.F. McMurdie: *Phase Diagrams for Ceramists II*, Amer. Ceram. Soc., Columbus, (1969), 9.
- (14) P. Kofstad: *High Temperature Oxidation of Metals*, John Wiley & Sons, New York, (1966), 169.
- (15) G.J. Lloyd and J.W. Martin: *Met. Sci. J.*, **7** (1973), 75.
- (16) J. Meguser and G.H. Meier: *Met. Trans. A*, **7A** (1976), 1133.
- (17) P. Kofstad: *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Robert E. Krieger Publishing, Malabar, (1983), 137.