

Fig. 1 DTA and TG curves of zirconium borides

して高い。生成物はX線回折の結果 ZrO_2 と B_2O_3 であることがわかった。重量増加はTable 1に示したように、(1)および(2)式で計算した理論増加量の67.4%, 30.9%と比較すると低い。気相の酸素による酸化率はジルコニウムが97%以上に達するのに対して、ホウ素が61%⁸⁾であるから、ホウ素の酸化生成物である B_2O_3 の気相酸素に対する拡散抵抗が大である。

Table 1には燃焼熱の測定結果を併記した。 ZrB_2 の酸化率は(1)式の計算値と比較すると、TGの重量増加率と同様に低い値を示した。

3.3 酸化速度

種々の温度における酸化速度を、重量増加速度より求めた。最終的な増加率は昇温加熱(TG)に比べて ZrB_2 が55%(理論値の77.6%; $55/70.9=0.776$), ZrB_{12} が65%(同44.9%; $65/144.9=0.449$)程度に増加した。これは用いた試料量や加熱法の相違により、気相酸素の拡散に対して抵抗を示す B_2O_3 の物理的性質が異なることによるものであろう。この最終増加率を

Table 1 Weight gain(TG)and heat of combustion of borides

Boride	Weight gain(%)			$-\Delta H_c$ (kJ/mol)		
	Found	Ideal	F/I	Found	Ideal	F/I
ZrB_2	47.8	70.9	0.674	1261	2051	0.615
ZrB_{12}	44.8	144.9	0.309	3574

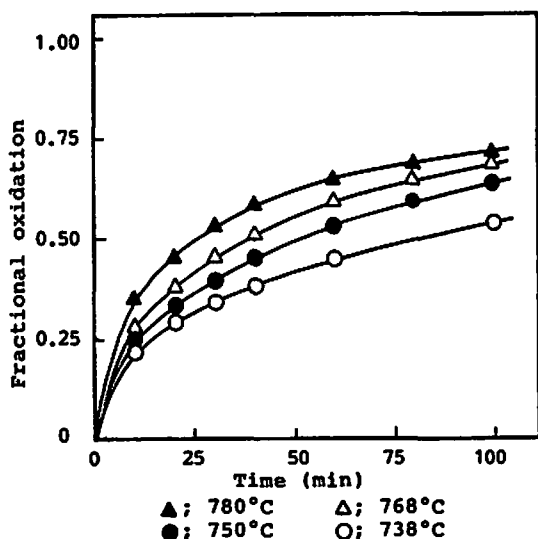
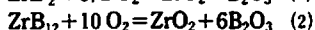
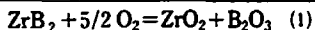


Fig. 2 Isothermal oxidation curves of ZrB_2 at various temperatures

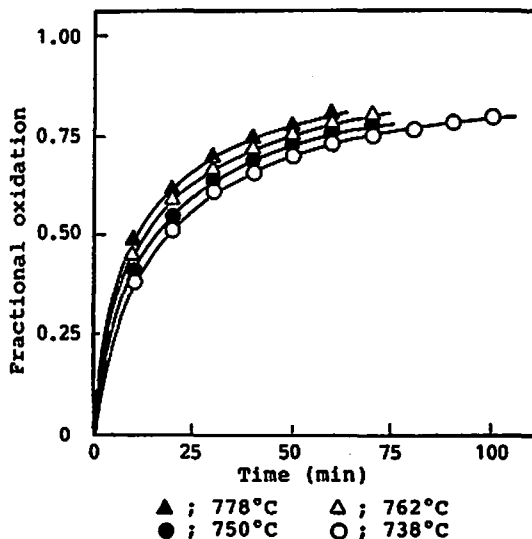


Fig. 3 Isothermal oxidation curves of ZrB_{12} at various temperatures

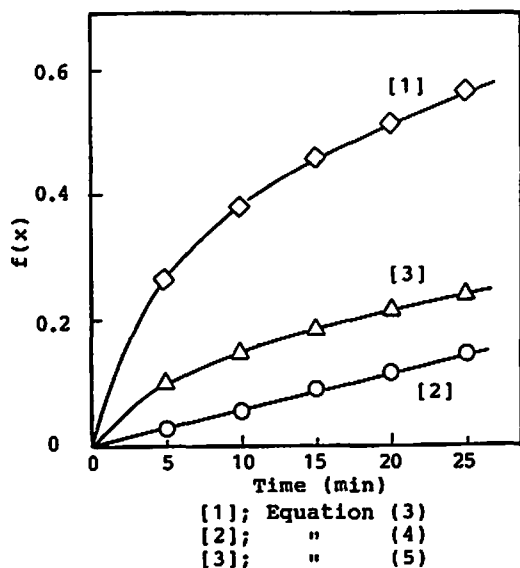


Fig. 4 Application of unreacted-core model for oxidation of ZrB_{12} at $738^{\circ}C$

酸化率100%として、時間に対する酸化率をプロットしたのがFig.2およびFig.3である。酸化率が80%程度まで達した後の重量増加速度は非常に遅い。

固体表面で反応が生起して生成物層を形成すると、気相酸素がその生成物層を通して反応し、反応界面が粒子内部に向かって移動する。このようなモデルの場合の反応機構⁹⁾は(1)ガス境膜内拡散、(2)生成物層内拡散、(3)未反応核表面での反応の3つの過程から成立する。ここで擬定常状態の近似を採用し、3つの過程の1つが律速段階となる場合を考えると、それぞれの過程について次式で表される。

(1)ガス境膜内拡散律速:

$$t/t^* = x = f(x) \quad (3)$$

(2)生成物層内拡散律速:

$$t/t^* = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = f(x) \quad (4)$$

(3)表面反応律速:

$$t/t^* = 1 - (1-x)^{1/3} = f(x) \quad (5)$$

x: 反応率, t: 反応時間, t*: 反応完了時間

1例として ZrB_{12} の $738^{\circ}C$ における酸化曲線を上の3つの式に適用した図をFig.4に示した。このうち(4)式の関係が最も良い直線性を示しているので、この反応の律速段階は生成物層内拡散である。両試料の種々の温度における測定結果について(4)式を適用したのがFig.5およびFig.6である。いずれの場合にも良い直

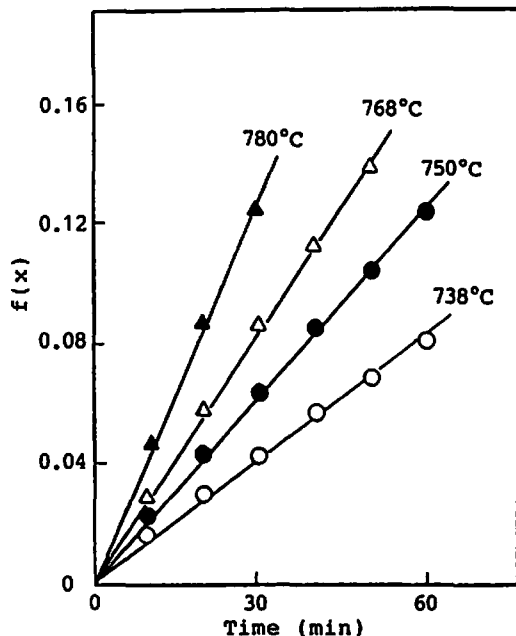


Fig. 5 Linear plots of a diffusion-controlled shrinking unreacted-core model (Eq. 4) for the oxidation of ZrB_2

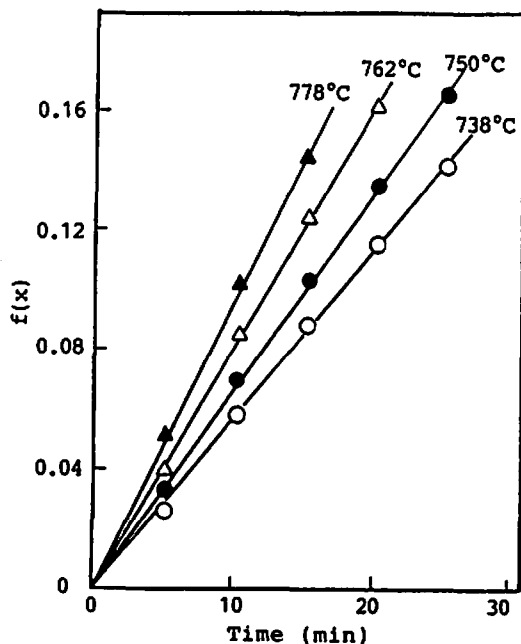


Fig. 6 Linear plots of a diffusion-controlled shrinking unreacted-core model (Eq. 4) for the oxidation of ZrB_{12}

線性を示している。

気相-固相反応においては、表面反応が律速となり、

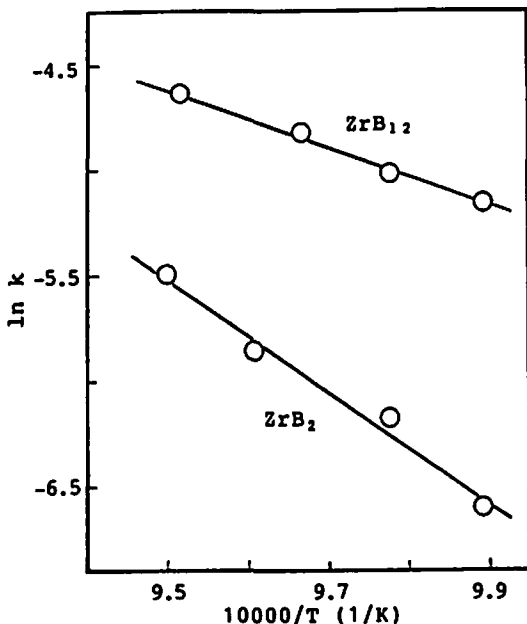


Fig. 7 Arrhenius plots for the oxidation of zirconium borides

生成膜が厚くなるに従い生成物層内拡散律速となるのが一般的である¹⁰⁾。このホウ化ジルコニウムの場合、反応生成物が酸化ジルコニウムとガラス化した無水ホウ酸であるために、気相酸素の拡散抵抗¹¹⁾が大きく、表面反応律速の段階は短い時間に終了し、見かけ上直ちに生成物層内拡散律速となるのではないかと考えられる。

さらに(4)式の直線の傾き $1/t^*$ は試料の密度、粒子の半径、酸素濃度などの項を含み⁹⁾、パラメーターと対応し、これを速度定数 k と定義する。そこで両試料について速度定数を求め、Fig. 7にアレーニウスプロットを示した。この直線から活性化エネルギーを求めると、

ZrB₂について221.6kJ/mol, ZrB₁₂については117.0 kJ/molとなった。

4. 結 論

気相酸素によるホウ化ジルコニウムの酸化反応は、生成物による酸素の拡散抵抗が大きく、反応率はいずれの試料についても低く、定温酸化法でZrB₂では78%、ZrB₁₂では45%程度に止まる。

酸化速度は、いずれも未反応核モデルの生成物層内拡散律速の式に従って進行し、その活性化エネルギーはZrB₂が222kJ/molであり、ZrB₁₂は117kJ/molであった。

文 献

- 1) 宮本欽生, ニューセラミックス, 1991, 79 (1991)
- 2) J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", McGRAW-HILL (1967) p. 9-62
- 3) D. R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical Tables (熱化学データ表 (上巻)), 堀越研究所 (1975) p. 203
- 4) 日本化学会編, "化学便覧基礎編II", 丸善 (1984) p. II-306 および p. II-313
- 5) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons (1983) p. 162
- 6) ASTM, "X-Ray Powder Data file", Set 6-610
- 7) ibid. Set 6-590
- 8) 例えば中村英嗣, 嶋 康晴, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 48, 151-157 (1987)
- 9) 橋本健治, "反応工学", 倍風館 (1979) p. 222
- 10) 日本化学会編, "化学便覧基礎編II", 丸善 (1966) p. 965
- 11) 中村英嗣, 前嶋康成, 原 泰毅, 長田英世, 工業火薬, 44, 200-205 (1983)

Oxidation of zirconium borides

by Hidetsugu NAKAMURA*, Kouichi MURATA*, Toshiyuki ANAN**
and Yasutake HARA*

In this report, the oxidation of two kinds of zirconium borides, which were ZrB_2 and ZrB_{12} having a large heat of combustion, was studied using thermal analyses, and their oxidation mechanisms were discussed.

The oxidation of zirconium borides by oxygen in air did not proceed completely because of the resistance of reaction product to oxygen diffusion. The final fractional oxidation was 78% for ZrB_2 and 45% for ZrB_{12} . The oxidation rate for each boride was expressed by a diffusion-controlled shrinking unreacted-core model. The activation energies were 222 kJ/mol for ZrB_2 and 117 kJ/mol for ZrB_{12} .

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui, Tobata-ku, Kitakyushu 804, JAPAN)

**Asahi Chemical Industry Co., LTD, 2620 Oaza Sato, Oita 870-03, JAPAN)
