

微量熱量計を用いた Mg 金属の安定性評価

鈴木 隆*

Evaluation of Stabilities for Mg Metals by using Micro-Calorimeter

Takashi SUZUKI

Some solid state materials are deteriorated by several factors such as oxygen, heat, water, light, radiation and so on. These deteriorations may cause the unexpected disasters. Therefore, it is important that reaction rates and heats of deterioration for solid state materials are investigated.

In this report, heats of oxidation of Mg metal were measured from 338.15 to 353.15 K by using micro-calorimeter and then reaction rate constants of oxidation of Mg metal were determined. These results will be reported in detail.

Keyword microcalorimeter, reaction rate, activated energy

1. はじめに

固体試料・固体材料は、長期間保管・使用により、様々な内的要因（晶形、表面積、放射性崩壊等）および外的要因（酸素、熱、水、光、薬品、放射線、微生物等）のほか、電気的および機械的要因が関与した複雑なメカニズムで劣化すると考えられる。また、この劣化に伴う化学反応等の影響が思わぬ事故・災害を招くことも考えられる。このため、実際の保管条件・使用条件に近い条件のもと、これらの劣化試験を行い、評価を行うことは非常に重要である。以前より、微量熱量計を用いた安定性試験は、医薬品¹⁾、防災²⁾、バイオコックス³⁾等、様々な分野で行われ、その手法、成果、意義等が報告されている。

本研究では、固体試料の安定性を考察する上で比較的容易に入手でき、かつ、取り扱いが平易な試料として、Mg 金属に着目した。Mg 金属は入手した時点ですでに表面が酸化され、不働態を形成し、常温の空気中では安定に存在する金属として知られている。Mg 金属を種々の温度に精密にコントロールされた微量熱量計内に静置し、その温度下での熱出力 $P = \{\partial q / \partial t\}$ の時間経過に伴う変化を測定した。測定された熱流量 - 時間曲線の非線形フィットによる解析からこの反応の反応速度定数を求め、さらに、反応速度定数の温度依存性より Arrhenius 式を用いて活性化エ

ネルギーを算出し、Mg 金属の安定性評価を行ったので、報告する。

2. 実験方法

測定には Mg 粉末（和光純薬工業）、Mg リボン（和光純薬工業、幅 5 mm）を使用した。Mg 粉末試料は 1 g 程度を精確に秤量し、測定用ガラスアンプルに空気雰囲気中で封入した。Mg リボンは 5 cm にカットしたものを 4 本、空気雰囲気中でガラスアンプルに封入した。（測定温度 ± 0.0001 K に精確に温度コントロールされた等温微量熱量計内（TAM II 2277）に各試料を静かに導入し、試料の変化に伴い発せられる微少な熱をナノワットのレベルで検出し、記録した。熱流量測定は 338.15 K, 343.15 K, 348.15 K, 353.15 K において約 10 日間行い、単位重量あたりの発熱量を比較した。

3. 結果および考察

3.1 熱流量 - 時間曲線と反応速度定数の予測

Mg 粉末および Mg リボンの各温度における単位重量あたりの熱流量 - 時間曲線を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。単位重量あたりの発熱量を比較したところ、Fig. 1 に示した Mg 粉末は温度が上昇するにつれて発熱が大きくなる傾向が見られたが、3 日後以降では 338.15 K を除き、同じ挙動を示すことが明らかとなった。しかしながら、Mg リボンでは温度上昇に伴う発熱挙動に関連性は見られ

*近畿大学工業高等専門学校
総合システム工学科（共通教育）

なかった。また、338.15 K の Mg リボンの発熱が Mg 粉末の発熱よりかなり大きく測定され、形状の違いによる反応過程に大きな差がみられることが分かった。

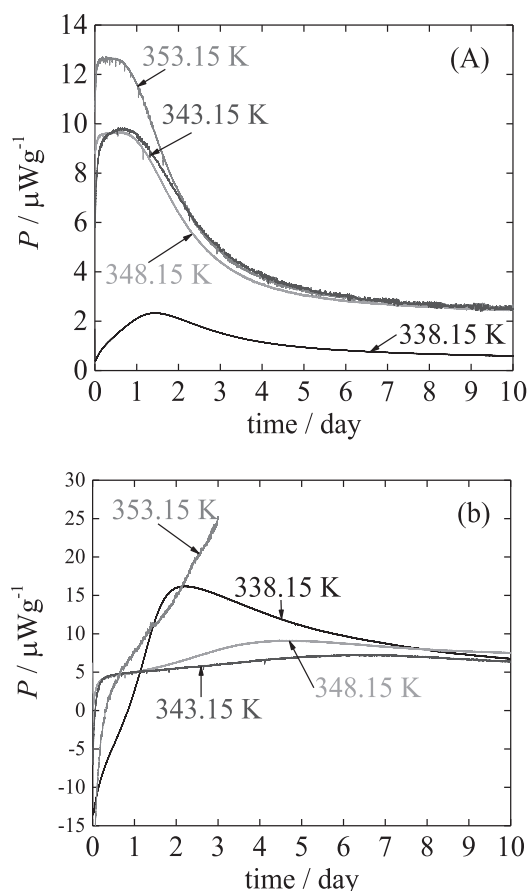


Fig. 1 Heat flux curves of Mg oxidation from 338.15 K to 353.15 K : (A); Mg powder, (B); Mg ribbon.

3.2 反応速度定数の予測

各熱流量 - 時間曲線をより、Mg の酸化反応過程は 1 次反応式 $-\ln(1-\alpha) = kt$ (α : 反応率, k : 反応速度定数, t : 時間) に従った挙動を示すと仮定した。微少熱量計から得られる実験データへ適用するため、(1) 式を用いて近似を行った。

$$P = Ae^{-kt} + P_0 \quad (1)$$

ここで、 P は熱流量値、 A は頻度因子、 P_0 は収束値を示す。近似により予測された反応速度定数を Table 1 に示す。Table 1 の結果より、338.15 K から 348.15 K へ 10 K 温度上昇に伴い、Mg 粉末は 1.45 倍反応速度定数が上昇したが、Mg リボンは 1.03 倍の上昇にとどまった。これは Mg 粉末の場合、粒形（表面積）が大きく、酸化反応を行う Mg が多く、反応速度が大きくなったのに対し、Mg リボンでは表面積が小さいために、酸化反応の場が少なく、温

度上昇に伴う酸化反応に大きく影響を与えなかったためと考えられる。

Table 1 Reaction rate constants of oxidation of Mg from 338.15 K to 353.15 K.

T / K	$10^6 k / s^{-1}$	
	Mg powder	Mg ribbon
338.15	5.7873	2.9898
343.15	6.8348	0.7704
348.15	8.3829	3.0775
353.15	8.4589	—

3.3 反応速度定数の温度依存性

金属の安定性評価には (2) 式に示した Arrhenius 式を用いた速度論的解析による安定性予測を行った。

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

ここで、 k は反応速度定数、 A は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 T は絶対温度、 R は気体定数を示す。

今回測定した Mg 粉末と Mg リボンの見かけの反応速度定数 k の対数と $1/T$ の関係を Fig. 2 に示した。

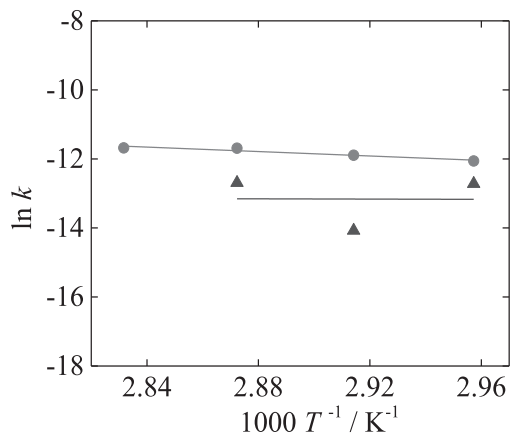


Fig. 2 Arrhenius plots of oxidation of Mg : ●; Mg powder, ▲; Mg ribbon.

Fig. 2 より得られた傾きより活性化エネルギーを算出した。その結果を Table 2 に示す。

本来、同じ Mg 金属であることから、酸化による活性化エネルギーは同じであることが予測されたが、Mg 粉末および Mg リボンの活性化エネルギーはそれぞれ 26.750 kJ mol⁻¹, 1.5266 kJ mol⁻¹ であった。これは同じ金属であっても形状によって酸化の速度が異なり、表面積の大きい粉末の方がリボンよりも温度に対する酸化速度の影響が大き

いことが示唆された。

Table 2 Estimated activation energies of oxidation of Mg from Fig. 2.

	$(E_a / R) / K$	$E_a / kJ\ mol^{-1}$
Mg powder	3217.5	26.750
Mg ribbon	183.62	1.5266

3.4 アレニウスプロットの補外による反応速度定数の予測

本研究では比較的高温である 338.15 K から 353.15 K で Mg 金属の酸化に伴う発熱挙動を測定することができたが、室温付近およびそれ以下の温度では、酸化の反応速度が非常に遅く、発熱の挙動を測定することは非常に困難であると考えられる。そこで、本研究で得たアレニウスプロットの補外を行い、室温付近における反応速度定数の予測を行い、反応速度定数の変化の考察を行った。アレニウスプロットの補外を Fig. 3、これより得られた反応速度定数を Table 3 に示した。

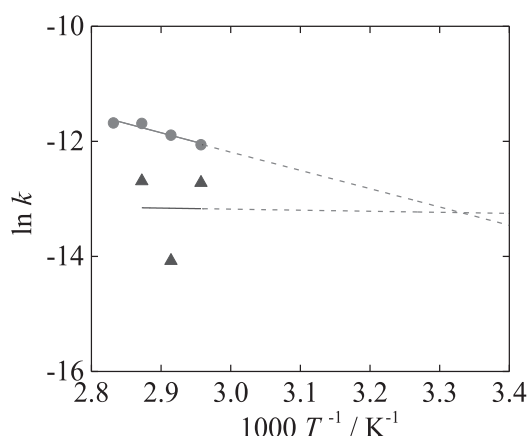


Fig. 3 External procedures of Arrhenius plots : ●; Mg powder, ▲; Mg ribbon.

Table 3 Estimated reaction rate constants of oxidation of Mg from Fig. 3.

T / K	$10^6 k / s^{-1}$	
	Mg powder	Mg ribbon
298.15	1.6557	3.2785
308.15	2.3500	3.2786
318.15	3.2629	3.2786
328.15	4.4407	3.2787

Mg 粉末の反応速度定数は温度上昇に伴い顕著に上昇し、温度上昇 10 K 毎に反応速度定数は 1.4 倍になった。しかしながら、Mg リボンの温度変化は非常に乏しく、温度上昇に伴う反応速度定数に変化はみられなかった。これは Mg 金属の酸化反応はその形状に大きく依存することを顕著に示した結果であり、表面積の大きい粉末の方が表面積の小さいリボンよりも温度に対する酸化速度の影響が大きいことが示唆された。

参考文献

- 1) 吉橋泰生, 米持悦生, 寺田勝英:「固体医薬品の安定性評価と微少熱量計の応用」, pp.80-86, Netsu Sokutei **31** (2), 2004.
- 2) 森尻 宏, 苔米地守, 富田 功:「微少熱量の蓄積による発火機構に関する調査研究(第1報) —等温微少熱量計を用いた測定手法について—」, pp.15-19, 消防科学研究所報 41 号, 2004.
- 3) Ken Ohashi, Ken'ichi Sasauchi, Satoru Mizuno, Tamio Ida, Manabu Fuchihata and Takashi Suzuki: "Thermal Properties of Biocoke for Safety Storage", 第9回燃焼、焼却/熱分解、排出、気候変動に関する国際会議(9th i-CIPEC), 2016.