マグネシオウスタイト中の相互拡散係数

井 口 義 章* 青 木 義 一**
山 南 弘 文*** 平 尾 次 郎*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 8 (1984), pp. 798-802

Interdiffusivity in Magnesio-wustite Solid Solution

Yoshiaki Iguchi*, Yoshikazu Aoki**, Hirofumi Yamanami**
and Jiro Hirao*

MgO is added as a flux to iron-ores in the sintering and pelletising processes. MgO diffused into wustite influences the reduction of wustite. In order to understand the dissolution rate of MgO, diffusion experiments were conducted by means of the FeO-MgO diffusion couple method. The diffusivity $\bar{D}$ was obtained in the range of Fe cation-site fraction (N_{Fe}) from 0.3 to 0.85 and relatively lower temperatures (1188~1529 K). $\bar{D}$ increases exponentially with N_{Fe} in the range of N_{Fe} from 0.3 to 0.6, but in the range more than 0.6, the increasing tendency becomes weak gradually. The variation of $\bar{D}$ with N_{Fe} can be interpreted due to the facts that $\bar{D}$ is proportional to 1.6 powers of vacant cation-site fraction (N_V) and that the N_V increases exponentially with an increase in N_{Fe} , but the increase in N_V shows the tendency to be suppressed in the range of N_{Fe} more than 0.6. The experimental results can be represented by the equation, $\log \bar{D} = A (\log P_{O_2} + 8) + B$. A and B are shown in Figs. 5 and 6, respectively.

(Received January 17, 1984)

Keywords: magnesio-wustite, interdiffusion coefficient, composition dependency, vacancy-fraction dependency

I. 結 言

近年、ドロマイトを添加することによって焼結鉱、自溶性ペレットの高温性状の改善がなされるようになった。改善効果を生む主な原因はドロマイトの熱分解生成物の一つである MgO がウスタイトに固溶してその融点を高くすることにあることが報告⁽¹⁾されている。また MgO を固溶したウスタイト粒子が還元されるときにその表面は緻密な金属鉄層で覆われやすいことが報告⁽²⁾されている。このような MgO の作用をより詳細に理解するためには、上述の原料が還元される過程での中間生成物であるウスタイト中への MgO の固溶速度、また MgO を固溶したウスタイトの還元時におけるウスタイト中での MgO の濃化および移動速度を知ることが必要である。このためウスタイト中における相互拡散係数の測定が必要と考えられる。

従来、耐火物としての MgO に対する FeO の作用という観点から FeO 濃度の小さいマグネシオウスタイトを対象とした拡散の研究⁽³⁾⁻⁽⁵⁾がなされて来た。FeO 濃度の大きいマグネシオウスタイトを対象とした研究としては、

Sata と Goto⁽⁶⁾の研究がある。彼らは特に酸素分圧が相互拡散係数に及ぼす影響について検討している。しかし彼らの測定温度範囲は 1523 K 以上である。本研究ではマグネシオウスタイトの還元において興味のある 1188~1529 K において測定した。また、相互拡散係数とカチオン空孔濃度の関係について若干の考察を行った。

II. 試 料

純粋なウスタイト板は電解鉄を真空溶解して得た純鉄 (0.006%Mn, 0.05%C, 0.005%S, 0.005%Si, 0.004%Cu, 0.003%P) の厚さ約 2×10^{-3} m の板を 50%CO-50%CO₂ 混合ガスにより 1573 K で 90 ks (25 h) 酸化して製造した。ウスタイトの欠陥濃度は 1273 K で CO-CO₂ 混合ガス中で 90 ks (25 h) 焼鈍することによって調整された。ウスタイトの結晶粒径は 2×10^{-3} ~ 3×10^{-3} m であった。このウスタイト板の片面を研磨して鏡面に仕上げた。

一方、MgO 板としては厚さ 2×10^{-3} m の単結晶を使った。この単結晶の劈開面である (100) 面を研磨して鏡面にした。

* 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

** 名古屋工業大学大学院生、現在：動力炉核燃料開発事業団 (Graduate Students, Nagoya Institute of Technology, Nagoya. Present address: Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp., Tohkai-Mura, Ibaragi)

*** 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Students, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

III. 実験方法

ウスタイト板と MgO 板をその鏡面同志が接するように重ね合せ、試料接合用治具にセットし、Ar 雰囲気下で約 8 kg の荷重を掛け、1273 K にて約 300 s 加熱して接合した。接合処理後、接合の完全なもののみを拡散実験に供した。

この接合した拡散対を所定温度で所定組成の CO-CO₂ 混合ガス中に 10.8~39.6 ks 保持した後急冷した。拡散後、拡散対を樹脂に埋め込み拡散対の接合面に垂直に切断し、切断面を研磨した。そして、研磨面上を拡散方向に沿って EPMA により Fe と Mg の分析を行った。分析は 1 個の拡散対について場所の異なる 3 本の直線上で行った。そして濃度分布がほとんど一致していることを確認した。EPMA によって得られた X 線強度は、予め既知の割合に混合された Fe_{0.924}O 粉と MgO 粉を焼成して作成した標準試料による検量線にもとづいて、濃度に変換された。Fe の K α 線強度とマグネシオウスタイト中の FeO 重量百分率との間に直線関係があった。相互拡散係数 $\bar{D}$ は Boltzmann-Matano の方法⁽⁷⁾によって算出された。

IV. 実験結果

1. 50%CO-50%CO₂混合ガス中における相互拡散

拡散焼鈍した拡散対を X 線マイクロアナライザーにより分析して得た Fe-K α 、Mg-K α の X 線強度と距離の関係の一例を Fig.1 に示す。

1188~1529 K の範囲の温度での拡散実験から求めた $\bar{D}$ の N_{Fe} 依存性を、温度をパラメーターとして、Fig.2 に示した。ここで N_{Fe} はカチオン副格子に占める Fe カチオンの分率である。このような鉄の高い濃度範囲の測定例として Sata と Goto⁽⁶⁾の測定があるが、彼らの測定温度範囲 1523~1623 K の下限(1523 K)における相互拡散係数は $N_{Fe} < 0.7$ の範囲で本研究で得られた相互拡散係数とよく一致している。また $\log \bar{D}$ と N_{Fe} の間には $0.3 < N_{Fe} < 0.6$ の範囲でよい直線関係が見られ、Scmalzried と Holt⁽⁸⁾の用いた $\bar{D} = \bar{D}_0 \cdot \exp(\beta N_{Fe})$ の関係によく従う。ここで $\bar{D}_0$, β は組成に依らず温度により決る定数である。本研究では $0.3 < N_{Fe} < 0.6$ の組成範囲で $\beta = 10$ が得られた。この値は同じ組成範囲においては、Sata と Goto⁽⁶⁾の β の値とよく一致しているが、彼らの報告している $\bar{D}$ は N_{Fe} が 0.3 か

Fig.1 Relation between X-ray intensities of Fe-K α and Mg-K α by EPMA analysis, and a diffusion distance.

Fig.2 Interdiffusivity ($\bar{D}$) represented as a function of the cation-site fraction of Fe (N_{Fe}).

ら 0.8 まではほぼ一定の β 値を示すのに対して本研究で得られた $\bar{D}$ についての β 値は $N_{Fe} > 0.6$ では N_{Fe} の増大とともにしだいに減少し、 $N_{Fe} \approx 0.85$ でゼロになる。

2. 相互拡散係数の温度依存性

Fig.3 に 50%CO-50%CO₂ 混合ガス中で測定した相互拡散係数の温度依存性を、 N_{Fe} をパラメーターとして、示した。バラツキがかなり大きい、Arrhenius の関係をほぼ満足する。見掛けの活性化エネルギーは N_{Fe} にほとんど依存せず、活性化エネルギーは $136(\pm 17) \sim 155(\pm 11)$ kJ·mol⁻¹ である。

3. 相互拡散係数の酸素分圧依存性

酸素分圧 P_{O_2} (Pa) は拡散焼鈍中の雰囲気である CO-CO₂

Fig.3 Temperature dependence of $\bar{D}$.

Fig.4 Oxygen dependence of $\tilde{D}$. Fig.5 N_{Fe} dependence of A when $\log \tilde{D}$ is expressed as $A(\log P_{O_2} + 8) + B$. Fig.6 N_{Fe} dependence of B when $\log \tilde{D}$ is expressed as $A(\log P_{O_2} + 8) + B$.

混合ガスの組成から算出した。 P_{O_2} の計算の際、反応 $2CO_2(g) = 2CO(g) + O_2(g)$ の標準自由エネルギー変化として次の文献値⁽⁹⁾ $\Delta G^0/\text{cal} = 135000 - 41.50T$ を用いた。

Fig.4 に $\log \tilde{D}$ と $\log P_{O_2}$ の関係を、 N_{Fe} をパラメーターとして、示した。図には拡散焼鈍の温度と雰囲気ガスの分圧比 P_{CO_2}/P_{CO} も示した。Sata と Goto⁽⁶⁾ が示したように、 $\log \tilde{D}$ は N_{Fe} 一定のもとでは $\log P_{O_2}$ の線型関数として表わされる。ここで、 $\log \tilde{D} = A(\log P_{O_2} + 8) + B$ により実験結果の再帰式を求めることを試みた。 $P_{O_2} = 10^{-8}$ Pa のときの $\tilde{D}$ の値である B と Fig.3 の勾配 A を最小自乗法により求めた。 A と N_{Fe} の関係、 B と N_{Fe} の関係をそれぞれ Fig.5, 6 に示した。Sata と Goto⁽⁶⁾ は 10^{-7} から 10^{-3} Pa の範囲の P_{O_2} に対して $\tilde{D}$ を求めている。彼らの $\tilde{D}$ と P_{O_2} の関係を本研究の P_{O_2} の範囲まで外挿したところ $N_{Fe} < 0.6$ の範囲では本研究の値とかなりよく一致した。

V. 考 察

1. 測定誤差

本研究において求めた $\tilde{D}$ の誤差について検討する。誤差の要因としては、温度、拡散時間、X線マイクロアナライザーによる分析、Boltzmann-Matano 法による $\tilde{D}$ 算出時の面積、濃度勾配の計算が考えられるが、その最大のもののは濃度勾配計算の誤差である。この要因を中心に $\tilde{D}$ の誤差を推算した結果、 $0.4 \leq N_{Fe} \leq 0.7$ で $\pm 30\%$ 、 $N_{Fe} < 0.4$ で $\pm 50\%$ 、 $N_{Fe} > 0.7$ で $\pm 70\%$ である。

2. 相互拡散係数の空孔濃度依存性

Schmalzried と Holt⁽⁸⁾ は、ほとんど理想的な固溶体である (Ni, Mg)O 系において (i) 酸素アニオンは拡散しない、(ii) 正孔の輸率が1である、(iii) 局所的な熱力学的平衡が成立しているとき、相互拡散係数 $\tilde{D}$ は式(1)によって表わされることを示した。

$$\tilde{D} = N_{NiO} D_{Mg} + N_{MgO} \cdot D_{Ni} \quad (1)$$

ここで N_i は成分 i のモル分率、 D_j はカチオン j の固有拡散係数である。

本研究における FeO-MgO 系酸化物固溶体は理想的固溶体ではないので活量係数も考慮すれば $\tilde{D}$ は式(2)で表わされる。

$$\tilde{D} = (N_{MgO} \cdot D_{Fe} + N_{FeO} \cdot D_{Mg}) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{FeO}}{d \ln N_{FeO}} \right) \quad (2)$$

ここで γ_{FeO} は FeO の活量係数である。

固有拡散係数 D_j は式(3)⁽¹⁰⁾によって表わされる。

$$D_j = \frac{f_j}{f^0} D_j^t = \frac{g}{f^0} \cdot a_0^2 f_j N_{Vj} w_j \quad (3)$$

ここで、 f_j はトレーサーイオンのノンランダムな運動を考慮した相関係数であり、酸化物固溶体の組成により変化する。 f^0 は単一の酸化物 MgO, FeO 中のトレーサー拡散を描写するのに必要な“幾何学的”相関係数であり、結晶

構造により決る。FeO-MgO 固溶体との NaCl 構造では $f^0 = 0.78146^{(11)}$ である。 D_j^t はカチオン j のトレーサー拡散係数、 g は結晶構造により決る幾何学的因子、 a_0 は酸化物固溶体の格子定数、 N_V はカチオン副格子に占める空孔のモル分率、 w_j はカチオン j がカチオン副格子上的最近接サイトにある空孔にジャンプする頻度である。

式(3)を式(2)に代入すると式(4)が導かれる。

$$\tilde{D} = \frac{g a_0^2}{f^0} (N_{\text{MgO}} \cdot f_{\text{Fe}} w_{\text{Fe}} + N_{\text{FeO}} \cdot f_{\text{Mg}} w_{\text{Mg}}) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\text{FeO}}}{d \ln N_{\text{FeO}}} \right) N_V \quad (4)$$

ここで、FeO と MgO の格子定数が ASTM カードによれば、それぞれ 0.4307 nm, 0.4213 nm であってお互に近いので、マグネシオустタイトの a_0 (したがって FeO-MgO 固溶体のモル体積 V_m も) は、組成に依らず一定と近似する。したがって、 $\tilde{D}$ は $(N_{\text{MgO}} f_{\text{Fe}} w_{\text{Fe}} + N_{\text{FeO}} f_{\text{Mg}} w_{\text{Mg}}) (1 + d \ln \gamma_{\text{FeO}} / d \ln N_{\text{FeO}}) N_V$ に比例する。

Tikkannen と Makkonnen⁽¹³⁾ により報告されている N_V と組成の関係を Fig. 7 に示す。

$\log \tilde{D}$ 対 N_{Fe} の関係 (Fig. 2) と Fig. 7 の $\log N_V$ 対 N_{Fe} の関係を比較すると N_{Fe} が 0.6 よりも小さい範囲の組成では 2 つの図に示した関係とも直線関係にあり、その勾配は Fig. 2 においては 10, Fig. 7 においては 6.2 である。また N_{Fe} が 0.6 ないし 0.7 よりも大きい組成範囲では N_{Fe} が小さい範囲での直線関係を外挿した値よりも $\log \tilde{D}$ と $\log N_V$ が負に偏倚する。Fig. 8 に Fig. 2 において小さい N_{Fe} の範囲から外挿された直線で表される値と実際の $\log \tilde{D}$ の差を N_V に対して示した。また Fig. 8 には Fig. 7 において小さい N_{Fe} の範囲から外挿された直線で表される値と実際の $\log N_V$ の差の 1.6 倍も示した。両者のかなり良い一致は、 $\tilde{D} \propto N_V^{1.6}$ の比例関係を示している。

マグネシオустタイトの熱力学的研究としては、固体電解質を使った電気化学的方法による Engell の研究⁽¹⁴⁾ と、ガスと平衡させる方法による Muan らの研究⁽¹⁵⁾ がある。これらの研究によれば、それぞれ N_{Fe} が 0.4 より小さい組成範囲 (Muan の研究)、 N_{Fe} が 0.6 より小さい範囲 (Engell の研究) では、 $(1 + d \ln \gamma_{\text{FeO}} / d \ln N_{\text{FeO}})$ はほぼ一定である。

Fig. 7 Vacant cation-site fraction represented as a function of Fe cation-site fraction quoted from the data of Tikkannen and Makkonnen⁽¹³⁾.

Fig. 8 Comparison between the deviation of $\log \tilde{D}$ in the range $N_{\text{Fe}} > 0.6$ from the linear relation of $\log \tilde{D}$ vs. N_{Fe} extrapolated from the range, $0.3 < N_{\text{Fe}} < 0.6$, and the deviation of $\log N_V^{1.6}$ in the range $N_{\text{Fe}} > 0.6$ from the linear relation of $\log N_V^{1.6}$ vs. N_{Fe} extrapolated from the range, $0.3 < N_{\text{Fe}} < 0.6$.

$(1 + d \ln \gamma_{\text{FeO}} / d \ln N_{\text{FeO}}) N_{\text{Fe}} > 0.4$ or $N_{\text{Fe}} > 0.6$ / $(1 + d \ln \gamma_{\text{FeO}} / d \ln N_{\text{FeO}}) N_{\text{Fe}} < 0.4$ or $N_{\text{Fe}} < 0.6$ の対数を Fig. 8 に併せて示した。Fig. 8 から熱力学項 $(1 + d \ln \gamma_{\text{FeO}} / d \ln N_{\text{FeO}})$ の相互拡散係数に及ぼす影響はマグネシオустタイトでは小さいことが分かる。

マグネシオустタイト中におけるように空孔濃度の大きいときには、空孔間の相互作用と空孔の運動の相関効果のために、 f, w と組成の関係は複雑である。しかし、本研究で実験した全組成範囲で $\tilde{D} \propto N_V$ なる比例関係があることから Fe カチオンと Mg カチオンのジャンプ頻度に差があるために起こる相関効果 $f_{\text{Fe}}/f^0, f_{\text{Mg}}/f^0$ の組成による変化の方が大きく影響していると推定される。Schmalzried ら⁽¹⁰⁾ は (Co, Mg)O 固溶体において測定した Co と Mg のトレーサー拡散係数から求めた両者のジャンプ頻度の比 $w_{\text{Co}}/w_{\text{Mg}}$ を使って Fe カチオン Mg カチオンの相関係数を求めた。(Co, Mg)O 系と同様に考えれば、マグネシオустタイト中においては、 w_{Fe} が w_{Mg} よりもかなり大きいために、 $w_{\text{Fe}}, w_{\text{Mg}}$ が N_{Fe} とともに大きくなる。また、 N_{Fe} が大きくなるに伴って、 $f_{\text{Fe}}, f_{\text{Mg}}$ が増大すると推察される。ジャンプ頻度の差によって、上述の比例関係 $(N_{\text{MgO}} f_{\text{Fe}} w_{\text{Fe}} + N_{\text{FeO}} f_{\text{Mg}} w_{\text{Mg}}) \propto N_V^{0.6}$ が定性的には説明できる。

VI. 結 論

マグネシオустタイト内の相互拡散係数 $\tilde{D}$ を純粋な FeO 板 (事実上単結晶とみなせる) と MgO 単結晶の間の拡散対法によって測定した。 $\tilde{D}$ はカチオン副格子に占める空孔の分率 N_V の 1.6 乗に比例することが分かった。その結果、カチオンサイトに占める Fe の分率 N_{Fe} が本研究の実験組成範囲の下限 (0.3) から 0.6 までは $\tilde{D}$ は N_{Fe} の指数関数として表わされるが、 N_{Fe} が 0.6 から実験範囲の上限 (0.80) までは $\tilde{D}$ の増大傾向がしだいに弱くなり、 N_{Fe} が約 0.85 では組成に依存しなくなる。また $\tilde{D}$ は酸素分圧

PO_2 のみの関数としてよく表わされ, 本研究で得られた $\tilde{D}$ は $\log \tilde{D} = A(\log PO_2 + 8) + B$ の再帰式でよく表わすことができた.

文 献

- (1) 土屋 脩, 杉山 健, 小野田 守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, **66**(1980), 1840.
- (2) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65**(1979), 1962.
- (3) E.B.Rigby and I.B.Cutler: J.Amer. Ceram. Soc., **48**(1965), 95.
- (4) S.L.Blank and J.A.Pask: J.Amer. Ceram. Soc., **52**(1969), 669.
- (5) J.C.-K.Soong and J.B.Cutler: J.Solid State Chem., **3**(1971), 134.
- (6) N.Sata and K.S.Goto: J.Amer. Ceram. Soc., **65**(1982), 158.
- (7) C.Matano: Jpn.J.Phys., **8**(1933), 109.
- (8) H.Schmalzried and J.B.Holt: Z.Phys. Chem. NF, **60**(1968), 220.
- (9) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Ed. Pergamon Press, (1979), 378.
- (10) M.Schnehage, R.Dieckmann and H.Schmalzried: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **86**(1982), 1061.
- (11) A.D.LeClaire: *Physical Chemistry*, Academic Press, New York, (1970), chapter 5.
- (12) K.Compaan and Y.Haven: Trans. Faraday Soc., **52**(1956), 786.
- (13) M.H.Tikkannen and R.Makkonnen: 5th International Symposium on Reactivity of Solids, München, (1964).
- (14) H.-J.Engell: Z.Phys. Chem.NF, **35**(1962), 192.
- (15) C.W.Hahn, Jr. and A.Muan: Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962), 416.