Ni-Fe 複合硫化物の酸化反応

田 辺 晃 生* 小 川 真**
朝 木 善次郎* 近 藤 良 夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 2 (1986), pp. 192-200

Oxidation of Mixed Nickel-Iron Sulfide

Teruo Tanabe*, Makoto Ogawa**, Zenjiro Asaki*
and Yoshio Kondo*

A dense plate of the mixed Ni-Fe sulfide of Ni_3S_2 -3 mass%FeS was oxidized in a mixed O_2 - N_2 gas stream at 923, 973 and 1023 K. The oxygen partial pressure was maintained at 2.0×10^4 Pa. The sample mass was increased during the oxidation, and the rate of mass increase was higher than that in the oxidation of Ni_3S_2 . A very small amount of SO_2 gas was evolved in the initial few hundred seconds, and no SO_2 gas was evolved thereafter during the oxidation for 72 ks. SEM observation, EPMA and powder X-ray diffraction revealed that a multi-layered oxide film of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 and $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ was formed on the sample surface.

In the early stage of oxidation, a thin layer of Fe oxide was rapidly formed, and the rate was controlled by the iron diffusion in the sulfide core. The activation energy was $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. In the subsequent stage of oxidation, both the Fe oxide and $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ layers grew in accordance with the parabolic rate law. The growth rate of Fe oxide was controlled by diffusion of iron through the oxide layer with the activation energy of $127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The chemical diffusion coefficient of Ni in the $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ layer was estimated as 10^{-16} to $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The Ni concentration in $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ layer was increased with the reaction time, until the composition attained NiFe_2O_4 . Thereafter, NiO was formed between the sulfide and NiFe_2O_4 in the oxidation at 1023 K.

(Received December 5, 1985)

Keywords: mixed nickel-iron sulfide, oxidation kinetics, multi-layered oxide film, magnetite, mixed nickel-iron oxide

I. 緒 言

複合硫化物の酸化反応は非鉄金属製錬において重要な反応である。著者らはこれまで Cu-Fe⁽¹⁾⁽²⁾および Ni-Co 複合硫化物⁽³⁾の酸化反応の機構および速度について検討を加えた。組成 Cu_2S -2FeS の緻密な Cu-Fe 複合硫化物の平板試料の酸化反応においては、 SO_2 ガスは反応初期にわずかに発生するがその後の発生は認められず、試料表面に Fe の優先酸化によって Fe_3O_4 および Fe_2O_3 の 2 層の酸化物層が生成する。一方、組成 Ni_3S_2 -10 mass% Co_9S_8 の

Ni-Co 複合硫化物の緻密な平板試料を酸化させると、反応初期に Ni-Co 複合酸化物 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ が試料表面に生成し、その後 $(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ 層の外側に Co_3O_4 層が生成し始める。いずれの酸化物層も放物線則に従って成長を続け、また SO_2 ガスの発生は認められなかった。

著者らは、以前に不定比硫化物である $\text{Fe}_{1-x}\text{S}^{(4)}$ および $\text{Ni}_{3\pm x}\text{S}_2^{(5)}$ の緻密な平板試料の酸化反応についても研究を行い、硫化物の硫黄ポテンシャルが低い場合には、 SO_2 ガスを発生せずにカチオンが試料表面に拡散して酸化物層を形成することを報告した。上に述べた複合硫化物の酸化反

* 京都大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

** 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University, Kyoto)

応において、いずれも事実上 SO_2 ガスの発生が認められなかったのは同様の理由による。このような条件における酸化反応においては、各成分金属の酸化速度と生成した硫化物の性質によって、上述のように Cu-Fe および Ni-Co 複合硫化物で酸化挙動に違いが現われる。

本研究においては、複合硫化物の酸化反応に関する研究の一環として Ni-Fe 複合硫化物を取りあげ、その酸化反応の速度と機構について検討を加えることとした。ニッケルの自溶炉溶錬においては、ペントランダイトを含む硫化物精鉱と溶剤が予熱空気とともに炉内に吹込まれ、セッターでマットとスラグを形成する。Kullerud⁽⁶⁾によると、合成したペントランダイト ($\text{Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5}\text{S}_9$) は $883 \pm 2 \text{ K}$ 以上の温度において熱分解し、Ni を含有したピロタイト ($[(\text{Fe}, \text{Ni})_{1-x}\text{S}]$) と Fe を固溶したニッケル硫化物 ($[(\text{Ni}, \text{Fe})_{3-x}\text{S}_2]$) を生成する。したがって、炉内反応にはペントランダイトの熱分解、分解した硫化物の部分酸化、溶融などが関与していると考えられ、Ni-Fe 複合硫化物の酸化反応の挙動を明らかにすることは実際的にも重要である。

なお、複合硫化物試料として粉体あるいはペレットを用いると、ガス相における物質移動が総括反応速度に著しい影響を与えるので、反応機構の検討を容易にするため、本研究では Cu-Fe および Ni-Co 複合硫化物⁽¹⁾⁻⁽³⁾の場合と同様に緻密な平板試料を用いた。

II. 実験方法

1. 試料の作成

本研究においては組成 Ni_3S_2 -3 mass% FeS の複合硫化物を試料として用いることとした。Ni-Fe-S 系状態図の 973 K における等温断面図⁽⁷⁾を Fig. 1 に示す。図中の○印が試料の組成に相当する。試料は、合成した FeS および Ni_3S_2 を所定の組成になるように混合し、溶融することによって作成した。

FeS は、純度 99.99% の金属鉄および純度 99.999% の

Fig. 1 Fe-Ni-S Isotherm at 973 K (after K.C. Hsieh et al.⁽⁷⁾).

硫黄粉末を等モルになるように秤量し、石英管中に真空封入して 1173 K に 18 ks 保持し、水中に投入して得た。 Ni_3S_2 は、純度 99.99% の金属ニッケルおよび上記の硫黄粉末を Ni_3S_2 の組成になるように秤量して石英管中に真空封入し、1173 K で 18 ks 保持した。得られた Ni_3S_2 を粉碎し、再び石英管中に真空封入して 1373 K で 18 ks 溶融・保持した後、一旦 973 K で 36 ks 保持し、その後水中に投入した。

以上のようにして得られた FeS および Ni_3S_2 の粉末を、所定の組成になるように混合し、石英管中に真空封入した。これを加熱して 1223 K で 18 ks 保持して硫化物を溶融・均一化した後、973 K で 36 ks 保持して水中に投入した。得られた緻密な Ni-Fe 複合硫化物をマイクロカッターで平板状に切出し、エメリー紙で研磨して縦横いずれも 7~8 mm、厚さ約 1.5 mm の形状とし、アセトンで洗浄して実験に供した。

2. 実験方法

実験装置および方法の詳細は前報⁽¹⁾に述べたとおりである。試料を白金ネットにのせ、石英線によって (株) 島津製作所製の自動熱天秤 RMB-50 V から吊下げ、 N_2 気流中で所定温度まで昇温した後、 O_2 - N_2 混合ガスに切換えて酸化反応を開始させた。酸化反応に伴う試料の質量変化を自動熱天秤で、また排ガス中の SO_2 ガス濃度を (株) 島津製作所製の赤外線式ガス分析計 URA-2S でそれぞれ連続的に測定した。所定時間酸化させた試料は、光学顕微鏡および SEM で観察し、粉末 X 線回折および EPMA によって酸化生成物の同定および元素分析を行った。

なお、実験温度は 923, 973 および 1023 K の 3 水準に変化させ、 O_2 - N_2 混合ガスの流量は $1.67 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 、酸素分圧は $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ に保った。

III. 実験結果および考察

1. 試料の質量変化と SO_2 ガスの発生量

酸化反応に伴う試料の質量変化を Fig. 2 に示す。923 K

Fig. 2 The change in sample mass per unit surface area.

いし 1023 K のいずれの温度においても、反応の初期に試料質量は急激に増加し、その後増加速度は低下して緩やかな質量増加が継続する。同図には Ni_3S_2 の酸化反応における測定結果⁽⁵⁾をも併せて示した。これと比べると、 Ni_3S_2 に FeS を少量加えることによって酸化による質量増加速度が著しく増加することがわかる。同様の現象が Ni_3S_2 に Co_9S_8 を加えた場合の酸化反応⁽³⁾においても認められた。

またいずれの温度においても、反応初期の 0.1 ないし 0.2 ks の間に微量の SO_2 ガスが発生したが、その後は検出されなかった。

2. 酸化物の生成状況

反応温度 923, 973 および 1023 K において 36 ks 酸化した試料の断面の SEM 写真を Fig. 3 に示す。いずれの場合にも酸化物は 2 層からなっている。これらのうち内側の層は比較的細かい粒子からなり、また外側の層は表面に垂直な方向に成長した結晶の集合体からなっている。これら

の試料の断面に沿った EPMA による元素分析を行い、その結果を Fig. 4 に示す。この結果から、外側の酸化物層は Fe 酸化物であり、内側の層は Ni-Fe 複合酸化物であることがわかる。また Ni-Fe 複合酸化物中の Ni 濃度は、同一の反応時間であっても温度の上昇とともに増大しているのが認められる。試料表面の酸化物層を削りとり、粉末 X 線回折で同定した結果では、 Fe_3O_4 と少量の Fe_2O_3 が検出された。

酸化後の試料を EPMA, X 線回折などの分析に供するため、いくつかの部分に分ける際、反応時間の長い試料では表面に生成した酸化物層が剥離し易い。Fig. 5(a) は、1023 K において 36 ks 酸化した試料であって、外側の Fe 酸化物層が剥離した部分の SEM 写真である。なお、写真の下方部には部分的に Fe 酸化物層が剥離せずにそのまま残っている。この写真の白い枠の部分を拡大したのが同図 (b) で、写真の右下方部が外側の Fe 酸化物であり、左上

Fig. 3 SEM micrograph of the samples oxidized for 36 ks. Temperature: (a) 923 K, (b) 973 K and (c) 1023 K.

Fig. 4 EPMA profiles of Ni, Fe and S along a cross section of samples oxidized for 36 ks at (a) 923 K, (b) 973 K and (c) 1023 K.

Fig.5 SEM micrograph of a sample oxidized at 1023 K for 36 ks. (a) Sample surface where oxide film is partially spalled, (b) magnification of framed area shown in (a), and (c) surface of Ni-Fe oxide.

Fig.6 Edge of fractured sample oxidized at 1023 K for 36 ks.

方が Ni-Fe 複合酸化物である。この Ni-Fe 複合酸化物をさらに拡大して同図(c)に示す。この酸化物結晶は先の尖った角柱の形態を示している。なお、同一の試料で Ni-Fe 複合酸化物も剝離し、試料内部の硫化物が露出している部分の SEM 写真を Fig.6 に示す。酸化物層の剝離した硫化物表面には小さい“くぼみ”が多数認められ、また大きなポイドも認められる。

次に、破断した試料で硫化物/酸化物界面付近がエッジになっている部分について透過電子線の回折パターンを得た。1023 K で 36 ks 酸化した試料について、その一例を Fig.7 に示す。(a)は硫化物/酸化物界面近傍のもので NiO の逆格子を示す。また(b)は界面からやや酸化物層に入った部分のもので、 $\text{Ni}_{0.53}\text{Fe}_{2.43}\text{O}_4$ の回折パターンと一致した。このことから、先に述べた EPMA による元素分析では検出されない程度の極めて薄い NiO 層が硫化物に接して生成していることがわかる。また Ni-Fe 複合酸化物は、通常 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ と表示されるスピネル型酸化物であると考えられる⁽⁸⁾。

さらに、反応温度 1023 K で 72 ks 酸化した試料の断面について、EPMA による元素分析を行った結果を Fig.8 に示す。この図に見られるように、上と同じ 1023 K で反応時間が 72 ks に長くなると、硫化物と Ni-Fe 複合酸化物の間に NiO がかなり成長しているのが認められる。しかし反応温度 923 および 973 K では、72 ks においても NiO の生成は認められなかった。

以上の観察結果をまとめると、試料の表面には外側から Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 および $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ がそれぞれ層状に生成し、高温長時間の酸化によって、さらに内側には硫化物と接して NiO が生成するものと考えられる。

3. 反応初期の質量増加

すでに述べたように、酸化反応の開始とともに SO_2 ガスはほとんど発生せずに試料質量が増大する。そこで反応の比較的初期における質量変化を時間の平方根に対してプロットし、Fig.9 に示す。この図から明らかなように試料質量は反応開始とともに放物線則に従って増大するが、1023, 973 および 923 K の各温度において、それぞれ約 0.1, 0.2 および 0.4 ks 付近で質量の増加速度が低下する。反応初期に酸化が比較的速かに進行することは、Cu-Fe 複合硫化物の酸化反応⁽¹⁾においても見出されており、硫化物中の Fe が拡散して試料表面に酸化物層が形成されること、また反応初期においては酸化反応速度は硫化物内の Fe の拡散によって律速されることを報告した。後で述べるように、Fig.9 に示した反応初期における質量増加は主として Fe_3O_4 の生成によると考えられる。温度 1023 K で反応時間 0.1 ks における質量増加から Fe_3O_4 層の厚さを推定すると、約 $1.2\mu\text{m}$ となる。したがって、0.1 ks までの段階での酸化速度は酸化物層中の拡散によってはそれほど影響されず、むしろ前報と同様に硫化物中の Fe の拡散によって律速されると考えるのが妥当である⁽⁴⁾。

硫化物平板試料の内部から表面への Fe の拡散は次式によって表わされる。

Reciprocal lattice of NiO

Reciprocal lattice of $\text{Ni}_{0.53}\text{Fe}_{2.43}\text{O}_4$

Fig.7 Electron diffraction pattern obtained near the oxide/sulfide interface of Fig.6
(a) NiO and (b) $\text{Ni}_{0.53}\text{Fe}_{2.43}\text{O}_4$.

Fig.8 EPMA profiles of Ni, Fe, S and O along a cross section of sample oxidized at 1023 K for 72 ks.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{Fe}} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (1)$$

ただし、 c および D_{Fe} はそれぞれ硫化物中の Fe 濃度および拡散係数である。硫化物中の Fe の初期濃度を c_0 とし、硫化物/ Fe_3O_4 界面における Fe 濃度が c_1 で時間によって変化しないと仮定すると、初期および境界条件は次のよう

Fig.9 Parabolic plot of mass gain per unit surface area in the early stage of oxidation.

に表わされる。

$$\left. \begin{aligned} t=0 \text{ において } c &= c_0 \\ y=0 \text{ (硫化物/Fe}_3\text{O}_4 \text{ 界面)で } c &= c_1 \\ y=l \text{ (試料中心)で } \frac{\partial c}{\partial y} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

試料の質量増加速度は、式(1)の解を用いて

$$\frac{dW}{dt} = \frac{2}{3} A M_{\text{O}_2} D_{\text{Fe}} \left. \frac{dc}{dy} \right|_{y=0} \quad (3)$$

ただし A は試料表面積である。式(1)および(2)による質量増加 ΔW は、反応初期においては近似的に次のように放物線則によって表わされることが導かれている⁽⁹⁾。

$$\left(\frac{\Delta W}{A} \right)^2 = k_p' t \quad (4)$$

式(4)の比例定数 k_p' には、硫化物中の Fe の拡散係数、試料の厚さ、 c_0 と c_1 の差等が含まれている。そこで Fig.9

Fig.10 Arrhenius plot of parabolic rate constant in the initial stage of oxidation.

に示した直線の初期の傾きから k_p を求め、そのアレニウスプロットを **Fig.10** に示す。この図の傾きから求められる活性化エネルギーは $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、Cu-Fe 複合硫化物の酸化において得られた $130 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1(1)}$ よりも大きい値を示す。

4. Fe 酸化物層の成長

Fig.9 に示したように、反応初期の比較的速度な質量増加の後その速度は低下するが、やはり放物線則に従って質量は増加しつづける。**Fig.11** に、973 K において 0.54, 1.8 および 18 ks 酸化させた試料の断面の SEM 写真を示す。Ni-Fe 複合酸化物および Fe 酸化物のいずれの層も時間とともに成長していることがわかる。ここではまず Fe 酸化物層の成長について検討することとする。

Fig.12 は 973 K において 36 ks 酸化させた試料の断面の顕微鏡写真である。この写真では Fe_3O_4 層と Fe_2O_3 層とが明確に識別しうるが、 Fe_2O_3 層の厚さが薄く厚さ測定の精度が悪いので、Fig.11 に示したような SEM 写真から Fe_3O_4 と Fe_2O_3 を合せた Fe 酸化物層の厚さを測定することとした。測定した Fe 酸化物層の厚さを時間の平方根に対してプロットし、**Fig.13** を得た。いずれの温度に

Fig.12 Micrograph of a cross section of the sample oxidized at 973 K for 36 ks.

においても Fe 酸化物層の厚さは放物線則に従って成長し、その後急速に成長速度が低下する。反応初期において直線が原点を通らないのは、3. に述べたように、反応初期にみられた硫化物中における拡散律速の比較的速度な酸化反応による。

また反応後期において Fe 酸化物層の成長速度が急速に低下する原因を調べるために、成長速度が低下する時点における硫化物中の Fe 濃度について検討することとした。すでに述べたように、 SO_2 ガスを発生せずに酸化物層を生成するこの酸化反応では、硫化物中の Fe が優先的に酸化されるので未反応硫化物中の Fe 濃度は低下する。生成した Fe 酸化物が緻密な Fe_3O_4 であるとして、その厚さから

Fig.11 SEM micrographs of the samples oxidized at 973 K. Reaction time : (a) 0.54 ks, (b) 1.8 ks and (c) 18 ks.

Fig.13 Parabolic plot of thickness of iron oxide layer.

Fig.14 Arrhenius plot of parabolic rate constant for growth of Fe_3O_4 layer.

酸化された Fe の割合を近似的に計算すると、反応前に硫化物中に含有されていた Fe のほぼ 85~100% の値が得られた。したがって Fe 酸化物層の成長速度が低下する時点では、硫化物中の Fe 濃度はかなり低下していると考えられる。

Fig.13 において、Fe 酸化物層が成長する部分の直線の傾きから放物線則速度定数 k_p を求め、温度の逆数に対してプロットすると Fig.14 を得る。この直線の傾きから得られた活性化エネルギーは $127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。先に述べたように、 Fe_2O_3 層はかなり薄く、Fe 酸化物層のほとんどは Fe_3O_4 から成る。したがって、ここに求めた活性化エネルギーは Fe_3O_4 層中の Fe の拡散に関する値であると考えてよい。

Channing ら⁽¹¹⁾⁽¹²⁾、Surman⁽¹³⁾および Hussey ら⁽¹⁴⁾は、ウスタイトが不安定である 900 K 以下の温度において、純鉄上に Fe_3O_4 層を生成させた実験から活性化エネルギーとして 130 ないし $135 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を得ており、上に求めた値と良い一致を示している。しかしながら一方、Davies ら⁽¹⁵⁾および Himmel ら⁽¹⁶⁾は 1123 K 以上の高温でウスタイトを酸化させて Fe_3O_4 を生成させ、活性化エネルギーとして 190 ないし $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の値を得ている。出発試料の違いによって、同じ Fe_3O_4 中の拡散に関する活性化

エネルギーは著しく異っており、この原因についてはいまだ明らかでない。

5. $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層の成長と Ni 濃度

Fe 酸化物と同様に、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層の厚さを SEM 写真から測定した結果を Fig.15 に示す。 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層の厚さは放物線則に従って成長するが、その成長はその後ほぼ停止してしまうことがわかる。また図にみられるように、成長速度には温度依存性がほとんど認められない。これを Fig.13 と比較すると、923 K 以外では、成長が停止する時点は Fe_3O_4 層の成長速度が低下する時点とほぼ一致している。

なお 1023 K では 36 ks 以降で層厚さが再び厚くなっている。これは、Fig.8 に示した EPMA 分析にみられるように、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層の内側に硫化物と接して NiO 層が生成したためであると考えられる。ただし SEM 写真では $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層と NiO 層の識別は困難であった。

次に、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層中の Ni 濃度 (x) を EPMA によって分析した結果を Fig.16 に示す。この図に示した値は $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層の平均的な Ni 濃度を示す。この図からわかるように、Ni 濃度はいずれの温度においても放物線則

Fig.15 Parabolic plot of thickness of $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ layer.

Fig.16 Parabolic plot of nickel concentration in $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ layer.

に従って増大し、反応の後半においてその増加速度が上昇する。Fig.15 に示した $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層の厚さの変化と比較するとわかるように、Ni 濃度の増加速度が上昇する時点は層の厚さが一定になる時点と一致している。すなわち、Ni は硫化物から $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層中に拡散しており、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層が成長途上にあるときと比べて、層厚さが一定になると Ni 濃度の増加速度が速くなると考えられる。

1023 K においては約 15 ks で x の値が 1 に近くなり、それ以上に x は増加しない。 NiFe_2O_4 と Fe_3O_4 は全率固溶体を形成する⁽¹⁷⁾ので、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ /硫化物界面付近には Ni 濃度の高い NiFe_2O_4 が生成しており、これが Fe_3O_4 と反応することによって Ni が拡散し、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層が成長するものと思われる。Fig.15 および 16 の比較から、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層全体がほぼ NiFe_2O_4 になった時点で、硫化物と Ni-Fe 複合酸化物の間に NiO が生成することがわかる。

上に述べたように、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層の厚さが一定になった後も Ni 濃度はさらに増加した。この段階においては、硫化物から一定の厚さの $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層中に Ni が拡散すると考えることができる。 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層中における Ni の拡散係数 D_{Ni} は組成によって変化すると考えられるが、ここでは上記のことを利用して、平均的な拡散係数を推定することとした。 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層中の Ni の拡散は次式で表わされる。

$$\frac{\partial c_{\text{Ni}}}{\partial t} = D_{\text{Ni}} \frac{\partial^2 c_{\text{Ni}}}{\partial y^2} \quad (5)$$

Ni 濃度の層厚さ方向 (y 方向) の分布はこの層の成長期の影響を受けるため、式 (5) を厳密に解くのはかなり複雑である。そこで、ここでは次のような初期および境界条件をおくことにする。

$$\left. \begin{aligned} t=0 \text{ において } c_{\text{Ni}} &= 0 \\ y=0 (\text{硫化物}/\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4 \text{ 界面}) \text{ で } c_{\text{Ni}} &= c_1 \\ y=l (\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ 界面}) \text{ で } \frac{\partial c_{\text{Ni}}}{\partial y} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ただし、 c_1 は NiFe_2O_4 の Ni 濃度である。 $\sqrt{D_{\text{Ni}}t}/l^2 \leq 0.5$ の条件の下では次式が成立する⁽¹⁰⁾。

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_{\infty}} = 2\sqrt{\frac{D_{\text{Ni}}t}{\pi l^2}} \quad (7)$$

ここで ΔN および ΔN_{∞} は、それぞれ時間 t および無限時間において酸化物中に拡散する Ni のモル数である。ところで $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中の Ni 濃度は NiFe_2O_4 になるまでの増加を考えているため、式 (7) の左辺は Fig.16 の縦軸の x に相当する。したがって、Fig.16 の後半の直線の傾きから式 (7) によって D_{Ni} を求めることができる。層厚さ l は Fig.15 から求め、1023, 973 および 923 K においてそれぞれ 2.5, 3.8 および 4.4 μm である。これらの数値を用いて得られた D_{Ni} は、1023, 973 および 923 K において、それぞれ 3.1×10^{-16} , 1.4×10^{-16} および $6.7 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であ

Fig.17 Arrhenius plot of chemical diffusion coefficient of Ni in $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ layer.

った。そのアレニウスプロットを Fig.17 に示す。図中の直線の傾きから得られた活性化エネルギーは $121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。

ここに述べた D_{Ni} の求め方は、Fig.16 の後半の直線を時間ゼロまで外挿していることになる。したがって層厚さが l に到達した時点における層内の Ni 濃度分布は、層が成長している時の濃度分布と若干異なるかも知れず、本法はこの点で近似法である。なお式 (7) の成立条件 $\sqrt{D_{\text{Ni}}t}/l^2 \leq 0.5$ をチェックしてみると、 $\sqrt{t}$ の上限として約 70 (1023 K), 160 (973 K) および 270 $\text{s}^{1/2}$ (923 K) となる。したがって、1023 K においては式 (7) の適用できる範囲はかなり狭い。

IV. 総 括

Ni_3S_2 -3 mass%FeS の緻密な Ni-Fe 複合硫化物の平板状試料を作成し、酸素分圧 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の O_2 - N_2 混合気流中で、923, 973 および 1023 K の各温度において酸化反応を行った。酸化反応に伴う試料の質量変化および排ガス中の SO_2 ガス濃度を連続的に測定し、さらに酸化生成物の観察と分析を行った。得られた結果をまとめると次のようになる。

(1) 試料の質量は酸化反応の進行とともに増大し、その増加速度は、いずれの温度においても Ni_3S_2 の酸化速度に比べて著しく増大した。 SO_2 ガスは反応の初期に微量発生するが、その後は検出されなかった。

(2) 反応の初期に試料質量は急激に増大し、試料表面に厚さ約 1.2 μm の Fe_3O_4 層が生成する。この段階における酸化速度は硫化物中の拡散によって律速され、その活性化エネルギーは $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

(3) その後、試料表面には Fe 酸化物層が、またその内側には $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層が生成し、それぞれ放物線則に従って成長する。この成長は硫化物内の Fe 濃度がかなり低下するまで続く。

(4) Fe 酸化物層は主として Fe_3O_4 からなり、その外側に少量の Fe_2O_3 が生成する。Fe 酸化物層の成長速度に関する活性化エネルギーは $127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

(5) $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層中の Ni 濃度は時間とともに増大し、

$x=1$ に到達するとそれ以上増加しない。1023 K においては、その後硫化物と NiFe_2O_4 層の間に NiO が生成した。

(6) $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 中における Ni の拡散係数の推定値は、実験条件の範囲内で 10^{-16} ないし $10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であり、その活性化エネルギーは $121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

(7) SEM 観察の結果、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 層は比較的細かい結晶からなり、Fe 酸化物層は表面に垂直な方向に大きく成長した結晶の集合体であることが認められた。

実験に際して新田正樹君(元京都大学学生、現：神戸製鋼(株))の協力を得た。また EPMA 分析、SEM 撮影、X 線回折において京都大学技官 畦崎輝義、中川 勇、木村訓の諸氏にお世話になった。記して謝意を表する。

文 献

- (1) H. Tsukada, Z. Asaki, T. Tanabe and Y. Kondo: Metall. Trans. B, **12B**(1981), 603.
- (2) Z. Asaki, M. Tosa, T. Tanabe and Y. Kondo: Trans. JIM, **25**(1984), 487.
- (3) 田辺晃生, 御手洗 毅, 朝木善次郎, 近藤良夫: 日本金属学会誌, **49**(1985), 633.
- (4) Z. Asaki, K. Matsumoto, T. Tanabe and Y. Kondo: Metall. Trans. B, **14B**(1983), 109.
- (5) Z. Asaki, K. Hajika, T. Tanabe and Y. Kondo: ibid., **15B**(1984), 127.
- (6) G. Kullerud: Can. Mineral., **7**(1963), 353.
- (7) K. C. Hsieh, Y. A. Chang and T. Zhong: Bull. Alloy Phase Diagrams, **3**(1982), 167.
- (8) I. A. Menzies and J. Lubkiewicz: Oxid. Metals, **3**(1971), 41.
- (9) R. L. Levin and J. B. Wagner, Jr.: Trans. AIME, **232**(1965), 159.
- (10) J. Crank: *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1956), 45, 55.
- (11) D. A. Channing and M. J. Graham: Corros. Sci., **12**(1972), 271.
- (12) D. A. Channing, S. M. Dickerson and M. J. Graham: ibid., **13**(1973), 933.
- (13) P. L. Surman: ibid., **13**(1973), 825.
- (14) R. J. Hussey, D. Caplan and M. J. Graham: Oxid. Metals, **15**(1981), 421.
- (15) M. H. Davies, M. T. Simnad and C. E. Birchenall: Trans. AIME, **191**(1951), 889.
- (16) L. Himmel, R. F. Mehl and C. E. Birchenall: ibid., **197**(1953), 827.
- (17) T. Gordeev and M. Tretyakiv: Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, Khim., **18**(1963), 32.