ペントランダイトの酸化反応

田 辺 晃 生* 川 口 健 一**
朝 木 善次郎* 近 藤 良 夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 8 (1986), pp. 720-726

Oxidation Kinetics of Pentlandite

Teruo Tanabe*, Ken'ichi Kawaguchi**, Zenjiro Asaki*
and Yoshio Kondo*

Dense square plates of pentlandite, $\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$, were oxidized in a mixed 20 vol% O_2 - N_2 gas stream at 783, 823 and 863 K. Iron was preferentially oxidized, and a duplex oxide was formed on the sample surface; the outer and inner oxides were Fe_2O_3 and Fe_3O_4 , respectively. A small amount of nickel was contained in the Fe_3O_4 layer. A very small amount of SO_2 gas was evolved in the initial hundred seconds of oxidation, and no SO_2 gas was detected thereafter. The analysis of elements using EPMA in the inner sulfide core revealed, on the other hand, that sulfur was oxidized slowly during the oxidation for 72 ks. The thickness of Fe_3O_4 layer increased rapidly at the initial stage of oxidation, and then both layers of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 grew following the parabolic rate law. The activation energies for the formation of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 layers were 170 and 160 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively.

(Received April 23, 1986)

Keywords: pentlandite, preferential oxidation of iron, oxidation kinetics, parabolic rate constant, diffusion in oxide

I. 緒 言

ペントランダイト ($[\text{Fe}, \text{Ni}]_9\text{S}_8$) はニッケル製錬に用いられる主要な硫化鉱物の一つである。ニッケルの自溶炉製錬においては、硫化ニッケル精鉱とフラックス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が生ずる。Kullerud⁽¹⁾および Shewman と Clark⁽²⁾によると、合成したペントランダイト ($\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$) は 883 ± 2 K 以上の温度で熱分解し、Ni を固溶したピロタイト ($[\text{Fe}, \text{Ni}]_{1-x}\text{S}$) と Fe を固溶したニッケル硫化物 ($[\text{Ni}, \text{Fe}]_{3-x}\text{S}_2$) を生ずる。したがってニッケルの自溶炉製錬では、炉内でペントランダイトを主成分とする精鉱の熱分解と酸化反応とが進行し、その反応熱で硫化物融体が得られるものと考えられる。そこで、このような反応の進行を理解するためには、ペントランダイトの酸化反応の速度と機構に関する知見を得ることは重要である。

ペントランダイトの酸化反応に関してはいくつかの研究結果が報告されている。Thornhill と Pidgeon⁽³⁾は、30 ないし 40 メッシュの大きさのペントランダイトの粒子をステンレス鋼製の皿の上に散布して酸化実験を行った。部分的に酸化した粒子について顕微鏡観察、X 線回折等を行い、923 K 以下の酸化では反応初期に Fe の優先酸化がお

こり、Ni および S は酸化されずに未反応核に濃縮されることを報告している。また彼らは、金属イオンが酸化物層を拡散して表面で優先的に酸化され、その後、硫化物/酸化物界面における S_2 ガスの分圧が増大して酸化物層が破壊されると S の酸化が進行し、この過程の繰返しによって酸化物層が多孔質になると推察している。また、鄭と陳⁽⁴⁾はペントランダイトを 773 ないし 923 K において空気中で酸化させ、 SO_2 ガスの発生速度を測定するとともに、反応生成物の組織観察、X 線回折、元素分析を行った。彼らの報告によると、Fe は Ni より先に酸化されて Ni は未反応核内に濃縮される。また S は Fe とほぼ同時に酸化されるが、その速度は、反応初期には Fe の酸化速度よりも遅い。生成した酸化物層は、外側から順に緻密な Fe_2O_3 、多孔質の Fe_2O_3 および緻密な Fe_3O_4 からなり、酸化鉄層中に NiFe_2O_4 がわずかに生成していた。一方、Dunn と Kelly⁽⁵⁾は TG および DTA によってペントランダイト粉末の空気による酸化挙動を調べ、973 K 以下では Fe_2O_3 、 NiSO_4 、 FeSO_4 、 NiO 、 NiS および NiFe_2O_4 が生成し、1073 K 以上では NiSO_4 は分解して Fe_2O_3 、 NiO および NiFe_2O_4 が得られることを報告している。

上に述べた従来の研究においては、いずれも天然のペントランダイトが試料として用いられているが、それぞれ試

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

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

料粒子の大きさが異なり、また実験方法も違っているため、反応途上で得られる生成物は研究者によって異なる。またいずれの場合にも、反応速度に関しては定量的な検討は行われていない。さらに、上に述べたように、ペントランダイトは 883 K で熱分解するので、これより高温と低温で反応機構が変化する可能性もあるが、このことについては従来の研究では考慮されていない。

著者らは、これまで Cu-Fe-S⁽⁶⁾、Ni-Co-S⁽⁸⁾ および Ni-Fe-S 系⁽⁹⁾の複合硫化物の緻密な平板試料を合成し、これらを用いることによって酸化反応の機構と速度に関して定量的な検討を行うことができた。そこで本報においても、合成したペントランダイトの緻密な平板試料について、その熱分解温度以下における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。

II. 実験方法

1. 試料の作成

Fe-Ni-S 系の 873 K における状態図⁽²⁾を Fig.1 に示す。ペントランダイトは図の中央部に比較的広い組成範囲をもつ。図中の○印は本研究で用いた Fe, Ni 等モルのペントランダイト (Fe_{4.5}Ni_{4.5}S₈) 試料の組成を示す。Kullerud の研究⁽¹⁾によると、Fe_{4.5}Ni_{4.5}S₈ は 1135 K で熔融するが、Fe 過剰の融体と Ni 過剰の融体とに分離し、1370 K 以下では均一融体にはならないと考えられている。そこで本研究で用いるペントランダイト試料は、Kellerud の研究結果を考慮して次のようにして作成した。

まず純度 99.99% の Fe 粉および純度 99.999% の S 粉の等モルを混合して石英管中に真空封入し、1173 K に加熱して FeS を作成した⁽⁶⁾。得られた FeS 粉に(株)高純度化学研究所製の純度 99.9% の NiS 粉を混合し、さらに純度 99.99% の Ni 粉および Fe 粉を加えて所定の組成とし、石英管中に真空封入する。これを 1400 K で約 7 ks 保持して熔融、均一化した後、一旦固体ペントランダイトが安定に存在しうる 850 K で約 10 ks 保持して水中に投入した。

以上の方法で得られた硫化物試料を粉末 X 線回折で同定した結果、ペントランダイトの他に若干のピロタイトが検

Fig.1 Phase diagram for the system Fe-Ni-S at 873 K⁽²⁾.

Fig.2 Phase relations in the central portion of the Fe-Ni-S system along a section with atomic ratio Fe/Ni=1.0. Notation "○" denotes experimental points. (After Shewman *et al.*⁽²⁾)

出された。また光学顕微鏡によっても第2相がわずかに存在していることが観察された。しかし Fig.2 に示した Fe/Ni 比が1の組成-温度図⁽²⁾からわかるように、室温ではこの組成の試料はペントランダイト、ピロタイトおよび Fe を固溶した Ni 硫化物 ([Ni, Fe]_{1-x}S) の3相に分離するが、本研究における 863 ないし 783 K の実験温度範囲ではペントランダイトの均一相になっていると考えられる。

得られた緻密な硫化物試料をマイクロカッターで厚さ約 2 mm、表面積 25 mm² 程度の平板に切出し、表面を研磨して形状を整え、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⁽⁶⁾に示したとおりである。硫化物試料を白金ネットにのせ、石英線によって自動熱天秤から吊下げた。これを N₂ ガス気流中で所定温度まで昇温させた後、O₂-N₂ 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島津製作所製自動熱天秤 RMB-50 V で、また排ガス中の SO₂ 濃度を島津製作所製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後の試料は、光学顕微鏡および SEM によって組織観察を行い、さらに粉末 X 線回折および EPMA によってそれぞれ酸化生成物の同定と元素分析を行った。

すでに述べたように、Fe_{4.5}Ni_{4.5}S₈ は 883 K 以上で分解するため⁽¹⁾、本研究においては、反応温度は Fig.2 に示した通り 783, 823 および 863 K の3水準とした。なおいずれの実験においても、O₂-N₂ 混合ガスの流量を 1.67 × 10⁻⁵ m³・s⁻¹、また酸素分圧を 2.0 × 10⁴ Pa に保持し、一定とした。

III. 実験結果および考察

1. 試料の質量変化と SO₂ ガスの発生

酸化反応の進行途上における試料の質量変化の一例を、

Fig. 3 Mass change of sample during oxidation at 863 K.

温度 863 K の場合について **Fig. 3** に示す。この図では質量変化の測定値を試料単位表面積当りに換算して示した。また反応生成物について検討するため、反応時間を 3.6 ないし 72 ks に変えて実験を行ったが、それらの結果も合せて示した。図にみられるように、多くの場合に試料質量は増加を示したが、その増加速度には差がみられ、また場合によっては減少を示すこともあった。

一方、いずれの実験条件においても、反応開始後 100 s 以内に排ガス中の濃度でたかだか 3×10^{-3} vol% の希薄な SO_2 ガスの発生が認められ、またその後はほとんど検出されなかった。鄭ら⁽⁴⁾は反応開始後 60 ないし 120 s の間に比較的多量の SO_2 ガスの発生がみられたと報告しているが、これは、彼らの用いたペントランダイトが粉末であったその比表面積が大きかったためと思われる。

酸化反応によって試料の質量が増加したり減少したりする現象は、Cu-Fe 複合硫化物の酸化反応⁽⁶⁾⁽⁷⁾においても認められている。質量増加の反応は、硫化物の S ポテンシャルが低い場合に、硫化物内部から表面に向けて Fe が拡散して試料表面に緻密な酸化物層を形成する反応であり、

S は酸化されずに硫化物内に濃縮される。この S の濃縮によって硫化物の S ポテンシャルが高くなると、 SO_2 ガスを発生して多孔質の酸化物を生成し、質量減少を示す反応が進行した。Fig. 3 にみられた試料質量の時間的変化のばらつきは、これらと同様の反応が同時に進行し、質量増加と減少の反応量の比が必ずしも一定ではなかったためと考えられる。これらの反応が試料内で同時に進行するためには、反応界面における S ポテンシャルが場所によって異ったり、時間的に変化することが期待され、また生成した酸化物に緻密な部分と多孔質の部分があることが期待される。しかしながら反応量が僅少であり、また試料の冷却時に酸化物層が剥離したこともあって、試料断面の顕微鏡観察では緻密な酸化物層は認められたが、多孔質酸化物の生成は確認できなかった。また顕微鏡観察によると、試料表面だけでなく試料の割れ目等を通じて内部に不規則な形で反応が進行しているのが認められた。このような不規則な反応の進行も試料の質量変化のばらつきの原因の一つであると考えられる。なお、Fig. 3 に○印で示した質量減少を示す実験では、質量減少の反応量が増加のそれより多かったためと考えられ、 SO_2 ガスの発生量は比較的多いと考えられるが、3. に述べるように、反応速度が遅いため用いたガス分析計ではほとんど検出しえなかった。

2. 酸化反応生成物

温度 783, 823 および 863 K で 72 ks 酸化した試料の断面で、緻密な酸化物層が生成した部分について撮影した顕微鏡写真を **Fig. 4** に示す。いずれの温度においても酸化物層は 2 層からなることが認められた。これと同一試料の断面の EPMA による線分析の結果を **Fig. 5** に示す。いずれの条件においても酸化物層は Fe の酸化物であり、内側の層にはわずかに Ni が含まれていることがわかる。また試料表面から削りとった酸化物を粉末 X 線回折で同定した結果、 Fe_3O_4 および Fe_2O_3 が検出された。以上から試料表

Fig. 4 Oxide layers formed on the surface of samples oxidized for 72 ks at 783 K (a), 823 K (b) and 863 K (c).

Fig. 5 EPMA patterns of Ni, Fe, S and O on cross section of samples oxidized for 72 ks at 783 K (a), 823 K (b) and 863 K (c).

Fig. 6 SEM micrographs of oxide layers of samples oxidized for 72 ks at 783 K (a), 823 K (b) and 863 K (c).

面に生成した酸化物は外側が Fe_2O_3 、内側が Ni を若干含有した Fe_3O_4 であると考えられる。この Fe_3O_4 中の Ni 濃度を EPMA によって定量分析した結果、Fe-Ni 複合酸化物の組成を $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ で表わしたときの x の値はたかだか 0.08 であった。前報⁽⁹⁾に報告した組成 Ni_3S_2 -3 mass% FeS の Ni-Fe 複合硫化物の酸化においては、反応の進行とともに x がほぼ 1 まで上昇したとことと比較すると、本研究では実験に供した硫化物の Fe 濃度が高いため、Ni はわずかしき酸化されていないことがわかる。

Fig. 6 は Fig. 4 および 5 と同じ試料の破面の SEM 写真である。783 および 823 K で酸化した場合には、試料表面に生成した酸化物層は、SEM 観察用に試料を分割する際によく剥離した。したがって図中の (a) および (b) の写真では、硫化物と酸化物層の高さが若干違っているため、硫化物の焦点が合わなくなっている。また (b) の写真における

硫化物/ Fe_3O_4 界面付近の黒い部分は空隙であり、試料の冷却の際にできたものと考えられる。この SEM 写真にみられるように、内側の Fe_3O_4 層では柱状結晶が試料表面に垂直な方向に成長しており、外側の Fe_2O_3 層は粒状の結晶からなっている。後で述べる酸化物層の成長速度に関する検討には、Fig. 6 のような SEM 写真から酸化物層厚さを測定した。

3. 未反応硫化物核の組成変化

温度 863 K で 0.96 ないし 72 ks 酸化させた試料の未反応硫化物核内の Fe, Ni および S の濃度を EPMA で分析した。その結果を **Fig. 7** に示す。分析は、硫化物核の中心部および酸化物/硫化物界面から 5 ないし 10 μm 内部の 2 ヶ所について行った。図中には、各元素の比率を Fe/Ni および $\text{S}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ のモル比で表わし、これらを反応時間

Fig. 7 Time variation of Fe/Ni and S/(Fe+Ni) ratio in the sulfide core of samples oxidized at 863 K.

の平方根に対してプロットしてある。Fe/Ni 比は、中心部および界面近傍のいずれも時間とともに減少していることがわかる。すでに述べたように、試料表面には Fe_3O_4 および Fe_2O_3 が生成し、Ni はほとんど酸化されていない。未反応硫化物中の Fe 濃度の低下はこのことと対応している。なお反応初期においては、酸化物/硫化物界面の近傍における Fe/Ni 比は硫化物中心部より低く、長時間の酸化によってその差は小さくなるように見うけられる。これは硫化物中の Fe の拡散によるものと考えられる。

次に、S/(Fe+Ni) 比は試料中心部と界面近傍との差は見られず、いずれも反応初期にわずかに減少し、その後ほとんど変化していない。上述の Fe の優先酸化と硫化物内部から酸化物への Fe の拡散とこの S の濃度変化とをあわせ考えると、S も硫化物中から継続的に外部へ除去されていると考えられる。そこでこの S が SO_2 ガスとして排ガス中に放出されると仮定し、反応時間 72 ks 内の平均濃度を計算すると、約 $0.9 \times 10^{-3} \text{ vol}\%$ となる。この値は本研究で用いた SO_2 ガス分析計の検出限界以下である。先に述べたように、反応開始後 100 s 以降において SO_2 ガスの発生がほとんど認められなかったのはこのためと考えられる。

4. ペントランダイトの酸化反応

以上に述べた検討結果を総合すると、ペントランダイトの酸化反応は次のように考えることができる。まず Fe が優先酸化され、試料表面に比較的緻密な Fe_3O_4 および Fe_2O_3 の層が生成して試料質量が増加することから、次の反応が考えられる。

および

この反応によって酸化物の S 濃度が部分的に高くなると、

SO_2 ガスを発生して質量減少を示す次の反応も進行する。

SO_2 ガスの発生量および Ni の酸化の分率が少ないことから、反応 (1) にくらべて反応 (3) の進行はそれ程顕著ではないと考えられる。

またこのように反応 (1) および (2) による Fe の優先酸化と SO_2 ガスの発生を伴う反応 (3) による酸化反応とが同時に進行するためには、反応界面における S ポテンシャルが場所によって異なり、また時間的に変化することなどが期待されるが、1. に述べたように、これらを定量的に把握することはできなかった。

5. Fe 酸化物層の成長速度

すでに述べたように、ペントランダイトの酸化においては、試料表面に緻密な酸化物を生成する質量増加の反応と SO_2 ガスの発生を伴う質量減少の反応とが同時に進行する。これらのうち後者の反応速度については、上に述べたように正確な測定値が得られなかった。一方前者の反応については、試料表面に生成した比較的緻密な酸化物層の厚さを測定することによって、その機構と速度を検討することができる。

試料表面に生成した Fe_3O_4 および Fe_2O_3 層の厚さをそれぞれ SEM 写真から求め、反応時間の平方根に対してプロットして Fig. 8 および 9 に示す。 Fe_3O_4 層は、Fig. 8 にみられるように反応初期に急速に成長した後、その速度は低下して放物線則に従って成長する。ただし 823 および 863 K においては、反応時間 72 ks の測定値は放物線則からずれている。

反応初期に Fe_3O_4 層が急速に成長する現象は、著者らによる $\text{FeS}^{(12)}$ 、Cu-Fe 複合硫化物⁽⁶⁾ および Ni-Fe 複合硫

Fig. 8 Parabolic plot of the thickness of Fe_3O_4 layer.

Fig.9 Parabolic plot of the thickness of Fe_2O_3 layer.

化物⁽⁹⁾の酸化反応においても観察されている。これらの研究結果からつぎのように考えることができる。反応初期には試料表面に生成した酸化物層の厚さが薄く、その成長速度は酸化物層内の拡散過程よりは主として硫化物中の Fe の拡散によって支配されるが、その後酸化物層の厚さの増加とともに、反応の律速段階が酸化物中の拡散過程に移行するためであると考えられる。

この放物線則に従って Fe_3O_4 層が成長する部分について、Fig. 8 に示した直線の傾きの平方 $k'_{p(M)} [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ を求め、これから次式によって Fe_3O_4 層の成長に関する放物線則速度定数 $k_{p(M)} [\text{g}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}]$ を得ることができる。

$$\sqrt{k_{p(M)}} = \frac{\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} (4M_{\text{O}})}{M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} \sqrt{k'_{p(M)}} \quad (4)$$

Fe_2O_3 層の成長についても同様に、Fig. 9 の直線の傾きの平方 $k'_{p(H)}$ から次式によって放物線則速度定数 $k_{p(H)}$ が求められる。

$$\sqrt{k_{p(H)}} = \frac{\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} (3M_{\text{O}})}{9M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \sqrt{k'_{p(H)}} \quad (5)$$

ただし、式(4)および(5)の M および ρ はそれぞれ分子質量および密度を表わす。

Fig. 10 は、以上のようにして求めた Fe_3O_4 および Fe_2O_3 層の成長に関する速度定数の温度依存性を示したものである。なお Fig. 3 に示したように、反応速度が極めて遅いので酸化反応熱による試料温度の上昇は無視した。直線の傾きから得られる Fe_3O_4 および Fe_2O_3 層の生成に関する活性化エネルギーは、それぞれ 170 および 160 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

これらの放物線則速度定数は酸化物中の Fe の拡散が律速段階であると仮定して得られたものであり、 Fe_3O_4 層に少量固溶した Ni の影響を無視すると、Fe あるいは低級酸化鉄の酸化による Fe_3O_4 および Fe_2O_3 層の生成に関する速度定数の従来の測定結果と比較検討することができる。そこで Fig. 11 に、本研究で得られた Fe_3O_4 生成に関

Fig.10 Arrhenius plot of parabolic rate constants for the growth of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 layers. Fig.11 Arrhenius plot of parabolic rate constants for the growth Fe_3O_4 layer.

する $k_{p(M)}$ を他の研究者のものと合せて示した。Himmel ら⁽¹⁰⁾は $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 混合ガス中で FeO を、Davies ら⁽¹¹⁾は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の O_2 ガス中で FeO を、Asaki ら⁽¹²⁾は O_2 分圧 $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ の O_2-N_2 混合ガス中で FeS を、また Surman⁽¹³⁾は $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス中で Fe を、それぞれ酸化させ、 Fe_3O_4 層の成長速度から $k_{p(M)}$ を求めている。一方 Channing と Graham⁽¹⁴⁾は Fe 箔を一旦 Fe_2O_3 まで酸化させ、これを Fe_3O_4 まで還元する過程の測定値から $k_{p(M)}$ を得ている。

この図に見られるように、Fe、FeO および硫化物について得られた $k_{p(M)}$ の値は、それぞれの化学種については研究者間で良く一致している。しかしその反面、異なる化学種間では $k_{p(M)}$ および活性化エネルギーの値に差が認められる。この原因は明らかではないが、生成した Fe_3O_4 の構造の違いに起因するのではないかと推察される。

次に、 Fe_2O_3 層について得られた $k_{p(H)}$ を他の研究者による結果と合わせて Fig. 12 に示す。Himmel ら⁽¹⁰⁾は $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 混合ガス中で、また Davies ら⁽¹¹⁾および Channing

Fig.12 Arrhenius plot of parabolic rate constants for the growth of Fe_2O_3 layer.

ら⁽¹⁵⁾は 1.0×10^5 Pa の O_2 ガス中で Fe_3O_4 を酸化し、 Fe_2O_3 層の成長速度を測定した。一方、Paidassi⁽¹⁶⁾は空気中で FeO および Fe を酸化した場合の Fe_2O_3 の成長速度を求めた。図にみられるように、 $k_{p(H)}$ の値は測定に用いた化学種によってかなり異なるが、その活性化エネルギーはほとんど同じ値を示す。

本研究で得られた放物線則速度定数は、これらの研究者の結果と比較してほぼ妥当な値であると思われる。

IV. 結 言

合成したペントランダイト ($\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$) の緻密な平板試料を 783, 823 および 863 K の各温度において、酸素分圧 2.0×10^4 Pa の O_2 - N_2 混合ガス流中で酸化させた。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、さらに試料断面の組織観察、元素分析および X 線回折などによって反応の進行について検討した。得られた知見をまとめると次のようになる。

(1) 試料の表面には、外側から Fe_2O_3 および Fe_3O_4 の 2 層からなる酸化物が生成し、 Fe_3O_4 中には Ni がわずかに含まれていた。

(2) 酸化の進行に伴う試料の質量変化の測定値は、同一

反応条件においても増加を示す場合と減少を示す場合があり、良好な再現性は得られなかった。 SO_2 ガスは反応開始から約 100 s の間に微量発生し、それ以降はほとんど検出されなかった。しかし未反応硫化物の元素分析から、この反応初期以降の段階においても S の酸化がわずかながら進行していると考えられる。

(3) 酸化によって生ずる Fe_3O_4 層は反応開始後急速に成長し、その後成長速度は低下して放物線則に従って成長する。また Fe_2O_3 層は反応開始から 72 ks にわたって放物線則に従って成長した。

(4) Fe_3O_4 および Fe_2O_3 層の成長に関する放物線則速度定数は、いずれも他の研究者によって得られた結果と比較して妥当な値であった。また活性化エネルギーはそれぞれ 170 および 160 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった。

なお 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) G. Kullerud : Can. Miner., **7** (1963), 353.
- (2) R. W. Shewman and L. A. Clark : Can. J. Earth Sci., **7** (1957), 67.
- (3) P. G. Thornhill and L. M. Pidgeon : Trans. AIME, **209** (1957), 989.
- (4) 鄭 曉虹, 陳 新民 : 有色金属, **35** (1983), 42.
- (5) J. G. Dunn and C. C. Kelly : J. Therm. Anal., **18** (1980), 147.
- (6) H. Tsukada, Z. Asaki, T. Tanabe and Y. Kondo : Metall. Trans. B, **12B** (1981), 603.
- (7) Z. Asaki, M. Tosa, T. Tanabe and Y. Kondo : Trans. JIM, **25** (1984), 487.
- (8) 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** (1984), 633.
- (9) 田辺晃生, 小川 真, 朝木善次郎, 近藤良夫 : 日本金属学会誌, **50** (1985), 192.
- (10) L. Himmel, R. F. Mehl and C. E. Birchenall : Trans. AIME, **197** (1953), 827.
- (11) M. H. Davies, M. T. Simnad and C. E. Birchenall : ibid., **191** (1951), 889.
- (12) Z. Asaki, K. Matsumoto, T. Tanabe and Y. Kondo : Metall. Trans. B, **14B** (1983), 109.
- (13) P. L. Surman : Corros. Sci., **13** (1973), 825.
- (14) D. A. Channing and M. J. Graham : ibid., **12** (1972), 271.
- (15) D. A. Channing, S. M. Dickerson and M. J. Graham : ibid., **13** (1973), 933.
- (16) J. Paidassi : Acta Met., **6** (1958), 184 and 219.