



レーザーフラッシュ型微小試料法による ウスタイトの熱拡散率測定

太田 弘道*・秋山 友宏*²・羽鳥 仁人*³
八木 順一郎*²・早稲田 嘉夫*²

Thermal Diffusivity Measurements of $Fe_{1-x}O$
by the Devised Laser-Flash Method for Small Samples

Hiromichi OHTA, Tomohiro AKIYAMA, Kimihito HATORI, Jun-ichiro YAGI and Yoshio WASEDA

1. 緒言

製鉄原料である酸化鉄の熱拡散率の値は、製鉄プロセスの解析に不可欠な情報である。また磁性材料などの新素材の焼成過程の検討においても、酸化鉄の熱拡散率に関する信頼性の高い値が要求される。原料としての酸化鉄の熱拡散率は脈石組織、反応器内での温度変化による気孔率、気孔構造、還元率の変化などにより複雑に変化することが知られている¹⁻³⁾。

本報では不定比化合物であるウスタイト ($Fe_{1-x}O$) の鉄イオン空孔濃度 (x) を、CO/CO₂混合ガスと平衡させることにより系統的に変化させ、レーザーフラッシュ型微小試料法を用いて測定した熱拡散率について報告する。

2. 実験

2.1 試料

熱間静水圧プレス (HIP) および溶解法により 2 種類の試料を作製した。粒径 1 μ m 以下の粉末状のウスタイトの特級試薬を冷間静水圧プレス (CIP) で高密度に成形した後、HIP によりさらに加圧焼結して直径約 15mm、高さ約 25mm の円柱試料を得た。加圧処理は Ar 雰囲気下で行い、CIP は 500MPa、昇圧 120s、保持 120s、降圧 180s、HIP は 150MPa、1173K、昇圧昇温 5.4ks、保持 7.2ks、昇圧降温 10.8ks とした。

溶解法による試料は以下の手順⁴⁾で作製した。高純度還元鉄粉約 500g を約 1070K、108ks で空気中で酸化し、Fe₂O₃ を得た。この Fe₂O₃ と還元鉄粉を等モルより Fe₂O₃ 過剰に混合し、約 80g を内径 30mm、外径 34mm、高さ 50mm の純鉄るつぼ中で Ar 気流中にて約 1720K、1.8ks で溶解した。溶解後試

料を約 10mm × 10mm、厚さ 1mm の板状に切り出し、Ni で作製した籠に入れ温度 1473K、CO 分圧 0.57atm の CO/CO₂ 混合ガス雰囲気中で 72ks 保持した。なお、蛍光 X 線分析により試料への Ni の固溶がないことを確認した。また 2 つの試料ともアルキメデス法により密度を測定し、ウスタイトの理論密度と一致することを確認した。

2.2 鉄イオン空孔濃度の調整

Fe_{1-x}O 試料は、切断と研磨により 0.4 × 2 × 6mm の大きさに加工した後、アルミナセルに入れ、赤外線ヒータを加熱源とする熱重量測定装置 (TG) 中で CO/CO₂ 混合ガスによる平衡処理を行った。ガス流量は室温における体積で 1.2 ml/s、CO 分率は 20%、50% および 70% の 3 組成 (対応する鉄イオン空孔濃度 x は、それぞれ 0.11, 0.08, 0.05) に設定した。昇温速度 0.13K/s で 1273K まで昇温し 10.8ks 保持した後、炉冷 (冷却速度は 1273K から 1000K まで約 0.3ks, 1273K から 600K まで約 1ks) した。試料により異なるが、2 種類とも CO 分率 20% で保持時間約 4ks, 50% で約 2ks, 70% で約 1ks で試料に重量変化が認められなくなった。なお、各条件について 2 個、計 6 個の試料を作製した。

2.3 熱拡散率測定

熱拡散率はレーザーフラッシュ法により測定した。ただし測定対象とする試料のサイズが小さいので Fig. 1 に示す特殊セルを利用する微小試料法⁵⁾を採用した。試料を熱拡散率の低い石英リングで挟み、下部ホルダーの中央を通して試料の片面にレーザーを照射し、対向する上部ホルダーの細孔を通して試料上面からの赤外線を観測し温度応答を測定できるよう工夫している。なお、この微小試料法は、SUS304 あるいは Pyrex7740 などの標準物質を用いて熱拡散率が $1 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s} \sim 1 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ の物質について、測定温度 300K

平成 8 年 3 月 5 日受付 平成 8 年 5 月 13 日受理 (Received on Mar. 5, 1996; Accepted on May 13, 1996)

* 茨城大学工学部 (Faculty of Engineering, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa-cho Hitachi 316)

* 2 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials and Processing, Tohoku University)

* 3 茨城大学工学部学生 (Student, Faculty of Engineering, Ibaraki University)

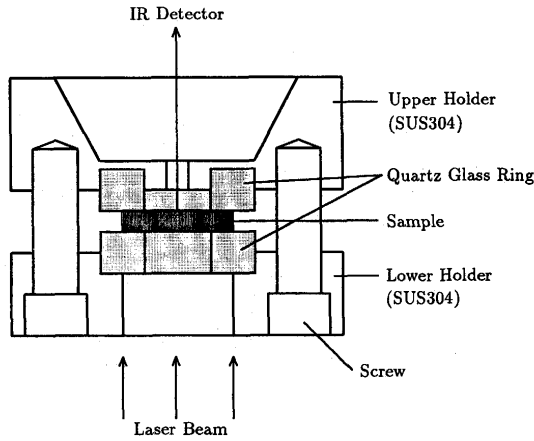


Fig. 1. Schematic diagram of a cell for measuring the thermal diffusivity of a small sample.

~950Kの範囲において±5%の誤差範囲内で正確な値を決定できることが確認されている⁵⁾。本研究では、一つの試料について10回の測定を行い、平均値を熱拡散率の値とした。

3. 結果と考察

HIPおよび溶解法により作製した3組成の試料について得られた熱拡散率の値をCO/CO₂混合ガスにより平衡させる前の値と共に、Fig. 2に示す。いずれの場合も混合ガスと平衡させる前後で熱拡散率の変化が認められ、特にHIPで作製した試料の変化率は著しいことが分かる。また、CO/CO₂混合ガスと平衡させる前の熱拡散率の値は、HIPにより作製した試料が著しく大きいのに対し、平衡後の値はHIPにより作製した試料の方が溶解法により作製した試料の値と比較して、小さい値を示す。また、熱拡散率の酸素イオン空孔濃度による変化は著しくはないが、HIPおよび溶解法で作製した試料ともx=0.11の場合が、x=0.05およびx=0.08の場合と比べて大きな値を示す。

Fig. 3および4に、CO/CO₂混合ガスと平衡させる前の状態におけるHIPおよび溶解法により作製した試料のX線回折プロファイルを示す。HIPにより作製した試料には原料試薬に起因するFe₃O₄のピークが認められる。これに対して溶解法により作製した試料ではFe_{1-x}O以外のピークは認められない。一方、Fe₃O₄の熱拡散率は7.20×10⁻⁶m²/sであり、今回のウスタイト試料に関する測定値(5.1×10⁻⁷m²/s)と比べて著しく大きい。したがってHIPにより作製した試料の熱拡散率の値が、CO/CO₂混合ガスで平衡させる前の状態で大きいのは、著しく熱拡散率の大きいFe₃O₄成分が混在するためと考えられる。一方、CO/CO₂混合ガスと平衡後は逆にHIPにより作製した試料の熱拡散率が溶解法による試料に比べて、むしろ小さくなる傾向を示す事実はFe₃O₄がFe_{1-x}Oに変態する際に旧Fe₃O₄/Fe_{1-x}O界面に導入される欠陥が伝熱抵抗となるためと解釈できる。このような理由により、以後

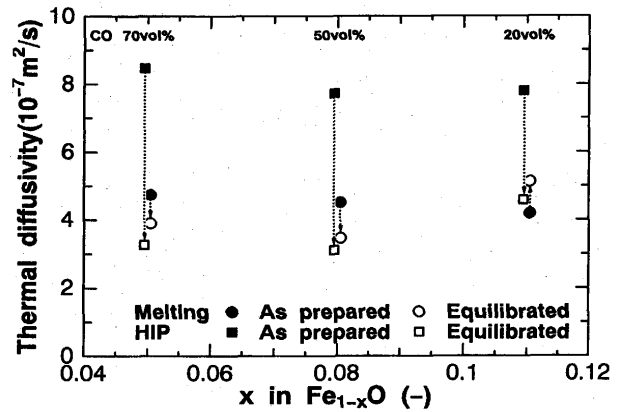


Fig. 2. Thermal diffusivities of Fe_{1-x}O.

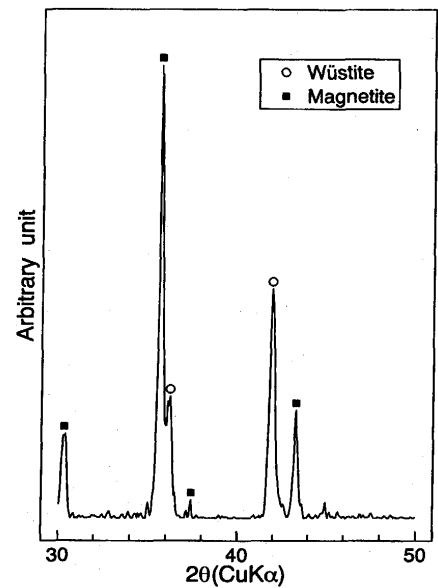


Fig. 3. X ray diffraction profile for the HIP sample before equilibration.

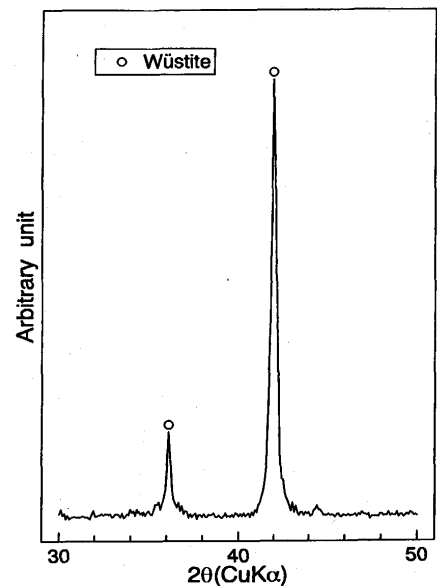


Fig. 4. X ray diffraction pattern for the sample produced by melting before equilibration.

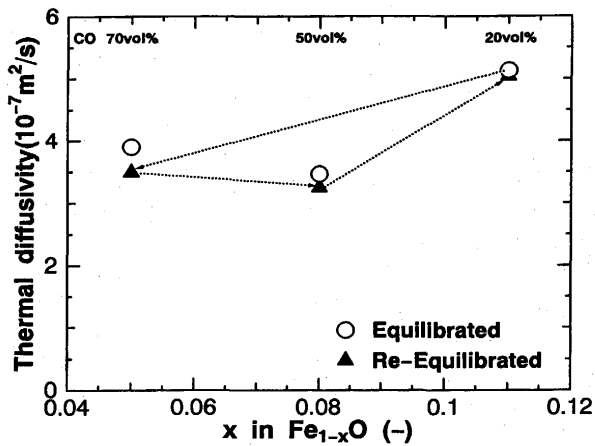


Fig. 5. Effect of thermal treatment on the thermal diffusivity of Fe_{1-x}O equilibrated in different CO/CO_2 gas mixtures.

は、溶解法により作製した試料についてのみ考察を試みた。試料を詳細に観察すると混合ガスで平衡処理を行った後で表面の光沢の変化する場合が認められた。このことから、ウスタイトの熱拡散率の変化は試料の鉄イオン空孔濃度以外の要因、例えば CO/CO_2 混合ガスと平衡する過程において生ずる体積変化に伴って微小なクラックが発生し、これによって熱拡散率が変化している可能性が考えられる。この点を確認するため、次の実験を行った。溶解法により作製した試料2個について、 CO 分率20%の CO/CO_2 混合ガスと平衡させた。この試料を、再び CO 分率70%の混合ガスと平衡させ熱拡散率を測定した。熱拡散率測定後、今度は CO 分率50%の混合ガスと平衡させ熱拡散率を測定、さらに、最初に平衡させた CO 分率20%の混合ガスと平衡させ、熱拡散率測定を行った。この実験により得られた熱拡散率の値をFig. 5に示す。さまざまな酸素分圧で繰り返し平衡させた試料の熱拡散率は、1回の平衡操作を行った試料の値と良く一致しており、履歴は認められない。したがって CO/CO_2 混合ガスとの平衡処理過程に発生すると考えた微小クラックを原因とする熱拡散率の変化は、考えなくても良いと判断した。

溶解法により作製された試料から得られた平均値から、 Fe_{1-x}O の熱拡散率を求めると、 $x=0.11, 0.08, 0.05$ において、それぞれ $5.11 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, $3.31 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, $3.70 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ である。

TiAl のような不定比化合物においては、 Ti/Al 比が1の場合、熱拡散率が極大値を示し、これは、この組成において最も欠陥が少なくなるためフォノンおよび電子散乱が極小となることと対応すると考えられている⁶⁾。しかし、 Fe_{1-x}O では最も欠陥の少ないと考えられる $x=0.05$ ではなく、測定誤差を考慮に入れても最も欠陥の多いと考えられる $x=$

0.11の場合の方が熱拡散率の値が大きい。この欠陥濃度の増大に伴い熱伝導率が単調に減少しない傾向は最近の電子線、X線回折の結果から以下の理由によると考えられる。

X線や中性子回折実験の結果から、 Fe_{1-x}O 中に存在する欠陥、主として Fe イオン空孔はランダムに分布するのではなく、規則的に配列し超格子構造をとることが示唆されている⁷⁻¹⁰⁾。したがって、この超格子構造の生成のため空孔量とともに格子の不規則性が線型に増加しないので、空孔量を表す x の増大に対応してフォノン散乱による熱拡散率の単調な減少が生じない。これが Fe_{1-x}O においては空孔量を表す x と熱拡散率の間に単純な相関が成立しない理由と考えられる。

4. 結言

Fe_{1-x}O の熱拡散率を室温においてレーザーフラッシュ型微小試料法により測定し、以下の結論を得た。

(1) Fe_{1-x}O の熱拡散率は、鉄イオン空孔濃度 $x=0.11, 0.08, 0.05$ において、それぞれ $5.11 \pm 0.37 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, $3.31 \pm 0.09 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$, $3.70 \pm 0.25 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ である。

(2) HIPで作製した試料は、 CO/CO_2 ガスと平衡させる前の状態では、 $5 \sim 7 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ の熱拡散率を有する微量の Fe_3O_4 を含むため、相対的に大きな熱拡散率の値を示す。しかし、 CO/CO_2 混合ガスにより、これらの相も Fe_{1-x}O 相に変態させれば、3種類の空孔濃度の試料とも、 $3 \sim 5 \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ の熱拡散率の値を示すようになる。

(3) Fe_{1-x}O の熱拡散率は、空孔の増大に伴い不規則度が高くなり、フォノン散乱が増大し低下するという、他の不定比化合物で提唱されている単純なモデルでは説明できない。空孔濃度と熱拡散率の間に線型の関係が見られない原因は、回折実験で認められている空孔の規則的配列(超格子構造の発現)と対応すると考えられる。

文 献

- 1) 太田弘道, 徐 仁国, 秋山友宏, 高橋礼二郎, 八木順一郎, 早稲田嘉夫: 鉄と鋼, **75** (1989), 1877.
- 2) 秋山友宏, 小倉 岳, 太田弘道, 高橋礼二郎, 早稲田嘉夫, 八木順一郎: 鉄と鋼, **77** (1991), 231.
- 3) 秋山友宏, 福谷隆志, 太田弘道, 高橋礼二郎, 早稲田嘉夫, 八木順一郎: 鉄と鋼, **78** (1992), 870.
- 4) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 選研彙報, **31** (1975), 118.
- 5) Y. Waseda, K. Watanabe, H. Ohta, An-Pang Tsai, A. Inoue and T. Masumoto: Zeit für Naturforsch, **48a** (1993), 784.
- 6) 高橋一郎, 田中康司: 熱物性, **8** (1994), 155.
- 7) E. Bauer, A. Pianelli, A. Aubry and F. Jeannot: Mat. Res. Bull., **15** (1980), 323.
- 8) E. Gartein, T. O. Mason and J. B. Cohen: J. Phys. Chem. Solids, **47** (1986), 759.
- 9) C. Lebreton and L. W. Hobbs: Radiation Effects, **74** (1983), 227.
- 10) A. N. Men' and C. Carel: J. Phys. Chem. Solids, **46** (1985), 1185.