

ヴィスタイトの硫化反応機構

森山 淳*・森田 一樹*²・佐野 信雄*²

Sulfurization Mechanism of Wustite

Atsushi MORIYAMA, Kazuki MORITA and Nobuo SANO

Synopsis : In order to investigate the mechanisms of sulfurization of iron oxide such as the formation of iron sulfide dust during smelting reduction of iron ore, wustite samples synthesized to some specific compositions as well as magnetite and metallic iron were sulfurized mainly at 900°C in a controlled sulfur partial pressure. The degree of sulfurization reaction was thermogravimetrically monitored for each experiment and several samples were subject to XRD, SEM and EDX analyses. The rate controlling step of sulfurization reaction has been considered to be the diffusion of iron in the FeS layer produced, and its diffusion coefficient at 900°C is estimated to be $4.7\text{--}7.0 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$.

Key words : sulfurization ; FeS ; wustite ; diffusion ; thermogravimetry.

1. 緒言

現在の高炉—転炉システムに代わる新しい製鉄プロセスとして、熔融還元製鉄法が注目されている。本プロセスにおいて混入する硫黄のほとんどは石炭からのものであり、そのうち約60%がメタル、スラグに、約30%はダスト中に排出されている¹⁾。ダスト中の硫黄は熔融還元過程で生成、飛散したヴィスタイトが硫化したものであると言われているが、系統的な研究によるダスト生成機構の解明はなされていない。

ヴィスタイトの硫化反応についてはOzturkらによる測定例²⁾があるが、その非化学量論組成の影響は報告されていない。そこで本研究では、ヴィスタイトの硫化反応速度を解析することにより、熔融還元プロセスで発生するダストに含まれるFeSの生成機構を把握することを目的とし、種々の条件下でのヴィスタイトの硫化に伴う重量の時間変化を熱天秤を用いて測定し、反応機構の解析を行った。

2. 実験方法

実験装置の概略をFig. 1に示す。熱天秤にはCARN社製R-100を用い、天秤部にはアルゴンガスを満たして反応ガスの混入を避けた。試料はSiC電気抵抗炉の反応管内均熱帯部に位置するよう石英製フックで天秤部から吊り下げ、PIDコントローラーにより試料の温度を所定温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。なお、熱天秤により測定中の試料重量の変化は出力信号をAD変換し自動記録を行った。

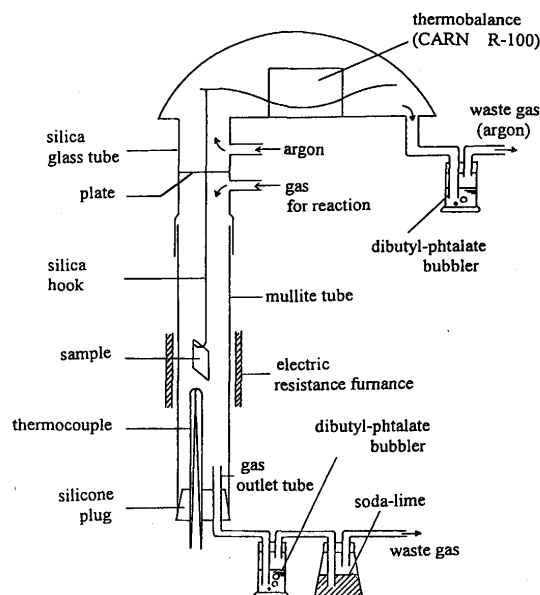


Fig. 1. Schematic cross section of experimental apparatus.

2・1 ヴィスタイト試料の作製

純度99.8%の鉄板(10×15×0.1mm)を熱天秤から反応管内に吊るし、アルゴン雰囲気中で1200°Cに昇温した後、所定酸素分圧になるように混合したCO-CO₂ガス140cc/minを流して約2時間保持し、ヴィスタイトを作製した。目的組成のヴィスタイト生成の確認は、熱天秤で測定した重量変化および反応前後の重量測定により行った。一部の実験で用いたマグネタイト試料についても、同様の方法で作製した。

2・2 硫化反応

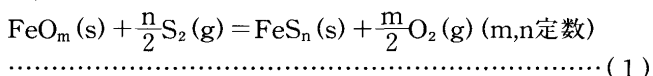
作製したヴィスタイトを熱天秤から反応管内に吊り下げ、

平成8年7月17日受付 平成8年11月12日受理 (Received on July 17, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

* 東京大学大学院工学系研究科 (現: 東日本旅客鉄道(株)) (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, now East Japan Railway Company)

* 2 東京大学大学院工学系研究科 (Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

Ar雰囲気中で所定温度まで昇温，保持した後，所定の割合で混合したCO-CO₂-(Ar-3%SO₂)ガス，またはH₂-(Ar-1% H₂S)ガス140cc/minを流し，(1)式に示す硫化反応を進行させ，重量変化の測定を行った。



硫化した試料は組成分析を行い，必要に応じ，X線回折測定，SEMによる表面，断面の観察およびEDXによる硫黄の特性X線分析を行った。試料中の硫黄は硫酸バリウム重量法，鉄は塩化不溶(II)還元二クロム酸カリウム滴定法により定量した。

3. 実験結果

実験条件および後述する速度定数の値をTable 1に示す。表中の実験記号は実験内容を示しており，最初の文字が実験に使用したガス種(S:SO₂, H:H₂S)を，後ろの文字は実験条件のパラメータ(V:ヴィスタイトの酸素濃度，T:実験温度，O:酸素分圧，S:硫黄分圧)，それら共通の基準条件下での実験(B)または純鉄の硫化実験(F)を示している。SO, SFシリーズの括弧内に，矢印左側に出発試料を右側に硫化時に安定となる物質の形態を示す(W:ヴィスタイト，M:マグネタイト，Fe:純鉄)。

3・1 硫化反応の経時変化(SB)

CO-CO₂-Ar-3%SO₂ガスを用い，組成がFe_{1-0.090}Oであるヴィスタイトの硫化を行った。実験温度を900°C，硫黄分圧を2.86×10⁻³atmとし，酸素分圧を初期のヴィスタイトの酸

素濃度が維持されるよう1.17×10⁻⁶atmに制御して行い，本条件を以後の実験の基本とした。得られた重量増加の経時変化をFig. 2に示す。いったん重量増加が見られなくなった後，再び重量が増加し最終的にほぼ一定重量となることがわかる。そこで，得られた重量増加曲線を，3領域(I, II, III)に分け，各々について検討した。

領域Iでは，重量増加量は時間の1/2乗に比例しており，非常によい再現性が得られた。そこで速度定数k(g/cm²s^{1/2})を(2)式に示すように定義し，これを本領域内における反応速度の指標とした。

$$k = \frac{\Delta W}{S\sqrt{t}} \dots \dots \dots (2)$$

ここで，ΔWは重量増加量(g)，Sは試料反応面積(cm²)，tは経過時間(s)を表す。図中A点における断面の観察結果をFig. 3(a)に示す。試料中には気孔の形成は観察されず，表面付近に硫化物層と判断される層が生成していることから，硫化反応はトポケミカルに進行したものと考えられる。

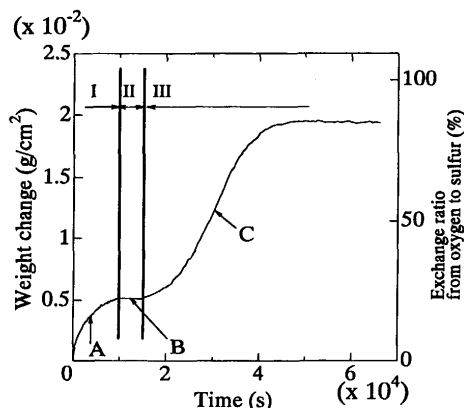


Fig. 2. Change in weight of sample with time during sulfurization. (SB)

Table 1. Experimental conditions and results.

No.	t of Fe _{1-x} O	P _{O2} (atm)	P _{S2} (atm)	Temperature(°C)	K(g/cm ² s ^{1/2})
SB	0.090	1.17 × 10 ⁻¹⁶	2.86 × 10 ⁻³	900	4.80 × 10 ⁻⁵
SV-1	0.067	1.43 × 10 ⁻¹⁷	2.84 × 10 ⁻³	900	5.65 × 10 ⁻⁵
SV-2	0.070	4.58 × 10 ⁻¹⁷	2.90 × 10 ⁻³	900	5.52 × 10 ⁻⁵
SV-3	0.110	6.32 × 10 ⁻¹⁶	2.85 × 10 ⁻³	900	4.10 × 10 ⁻⁵
SV-M	(magnetite)	7.07 × 10 ⁻¹⁵	2.90 × 10 ⁻³	900	-
SO-1 (W→Fe)	0.090	1.01 × 10 ⁻¹⁸	2.88 × 10 ⁻³	900	5.68 × 10 ⁻⁵
SO-2 (W→M)	0.090	1.01 × 10 ⁻¹⁶	2.84 × 10 ⁻³	900	5.62 × 10 ⁻⁵
SO-M (M→W)	(magnetite)	1.17 × 10 ⁻¹⁶	2.86 × 10 ⁻³	900	-
SS-1	0.090	1.26 × 10 ⁻¹⁶	5.43 × 10 ⁻⁴	900	4.35 × 10 ⁻⁵
SS-2	0.090	1.18 × 10 ⁻¹⁶	6.06 × 10 ⁻³	900	4.87 × 10 ⁻⁵
SS-3	0.090	1.26 × 10 ⁻¹⁶	1.09 × 10 ⁻²	900	5.65 × 10 ⁻⁵
ST-1	0.090	5.97 × 10 ⁻¹⁷	2.80 × 10 ⁻³	875	4.28 × 10 ⁻⁵
ST-2	0.090	4.65 × 10 ⁻¹⁶	2.84 × 10 ⁻³	925	8.40 × 10 ⁻⁵
ST-3	0.090	1.65 × 10 ⁻¹⁵	2.86 × 10 ⁻³	950	1.07 × 10 ⁻⁴
SF-1 (Fe→W)	-	1.17 × 10 ⁻¹⁶	2.86 × 10 ⁻³	900	-
SF-2 (Fe→Fe)	-	1.01 × 10 ⁻¹⁸	2.88 × 10 ⁻³	900	-
HV-1	0.054	-	2.57 × 10 ⁻³	900	9.50 × 10 ⁻⁵
HV-2	0.070	-	2.57 × 10 ⁻³	900	8.85 × 10 ⁻⁵
HV-3	0.090	-	2.57 × 10 ⁻³	900	8.83 × 10 ⁻⁵
HV-4	0.106	-	2.57 × 10 ⁻³	900	6.85 × 10 ⁻⁵
HT-1	0.090	-	3.87 × 10 ⁻³	925	9.25 × 10 ⁻⁵
HT-2	0.090	-	5.63 × 10 ⁻³	950	1.30 × 10 ⁻⁴

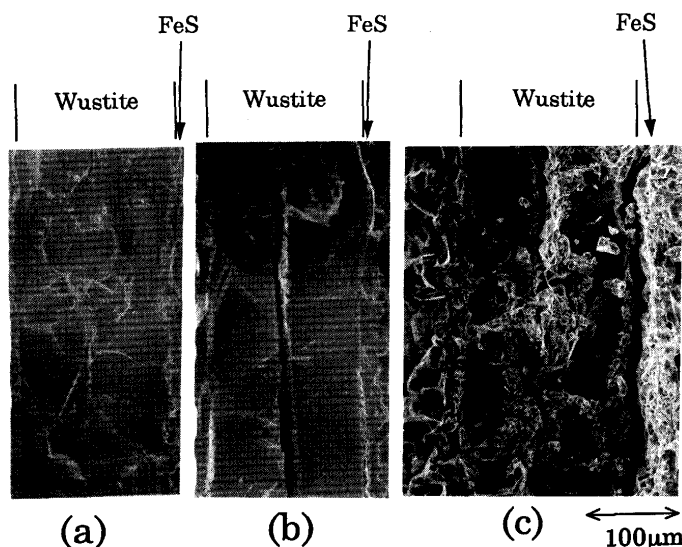


Fig. 3. SEM images for the cross sections of samples. (a) : Sample A (b) : Sample B (c) : Sample C

領域IIでは、重量増加が見られず硫化反応は進行していないものと思われる。この領域の持続時間には再現性がなく、1~4h程度であった。Fig. 2中B点における断面の観察結果をFig. 3 (b)に示す。硫化物層厚さは領域IのA点に比べ増加したが、表面から成長した硫化物層と内部の未反応ヴィスタイトの間に亀裂が生じており、この亀裂が外部と貫通していなかったため、未反応層への硫黄の供給がなくなり、重量増が止まったものと考えられる。また、試料の中央部にも大きな亀裂が観察されていることから、考察で後述するように、ヴィスタイト中の拡散種は酸素イオンではなく鉄イオンであると判断できる。

領域IIIでは、重量は非常に速く増加したが、その重量変化には再現性がなかった。なお、終点では試料全体が硫化したように見られたが、試料の酸素→硫黄置換率は100%に達せず、Fig. 2に示すようにすべての場合85%程度であった。図中C点における断面の観察結果をFig. 3 (c)に示す。硫化物層の厚みはさらに増え、試料内部には表面からの連続貫通孔の形成が多数見られた。反応ガスが再び未反応層に到達すると同時に反応界面積が増大したため、非常に速い重量増が見られたものと考えられる。

85%しか硫化反応が進行しないのは、状態図等の報告とは矛盾するもののFeS中に固溶した酸素が残留していることによる可能性もあるが、本研究ではその理由の解明には至らなかった。従って、以後の実験では主として再現性のある領域Iでの挙動を種々の条件下で比較することとした。

3・2 硫化反応速度に及ぼすヴィスタイト中酸素濃度の影響(SV,HV)

種々の酸素濃度のヴィスタイトを作製しSO₂またはH₂Sを含有したガスを用いて実験を行った。なお、SVシリーズの実験では実験前後でその酸素濃度が維持されるような酸素分圧に制御した。速度定数の計算結果をFig. 4に示す。ヴィスタイトの酸素濃度が高くなるほど、すなわち鉄イオン欠陥濃度が高くなるほど、速度定数は小さくなった。速度定数は硫黄源としてH₂Sを用いた場合の方がSO₂の時の約1.6~1.8倍であった。この理由は定かではないが、H₂Sを用いた場合、酸素分圧を制御していないために酸素分圧は非常に低く、反応が必ずしもヴィスタイト安定領域で進行し

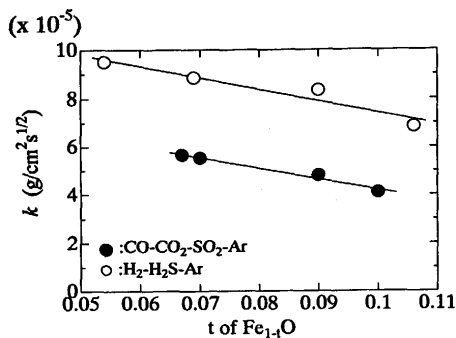


Fig. 4. Relationship between iron defect and rate constant.

なかった可能性がある。このためSO₂を用いた場合と反応機構が異なると考え、詳細な考察は割愛した。

また、試料作製時の酸素分圧を上げることによりマグネタイトの試料を作製し、同様の実験を行ったが、硫化反応はほとんど進行せず、速度定数を見積もることはできなかった。

3・3 硫化反応速度に及ぼす酸素分圧の影響(SO)

ヴィスタイトの初期酸素濃度、硫黄分圧、実験温度を一定とし、酸素分圧依存性を調べる実験を行った。得られた重量増加量を反応全体についてFig. 5に、反応初期の部分を拡大してFig. 6に示す。図中の記号はTable 1に準ずる。ヴィスタイトの硫化反応初期は、酸素分圧による重量増への影響は見られないが、鉄安定とした実験では3・1節で示した領域IIの期間が見られず、一定の反応速度で硫化反応が完了している。一方、マグネタイト安定とした実験では反応率が約20%の時点で重量増が見られなくなった。これらは、3・6節で後述するように純鉄を純鉄安定条件下で硫化した際に非常に速い重量増が見られたことと、マグネタイトをマグネタイト安定下で硫化した際はほとんど重量増加が認められなかった事実(3・2節)に対応しており、硫化反応開始後にヴィスタイトの還元や酸化による試料の組成変化が起きたためと考えられる。

一方、マグネタイトの硫化をヴィスタイト安定の酸素分圧下で行った実験では、Fig. 5に示すように当初わずかしか重量増加が見られず、約4h経過後から大きな重量増加が観察された。これも同様に、硫化反応開始後マグネタイトの

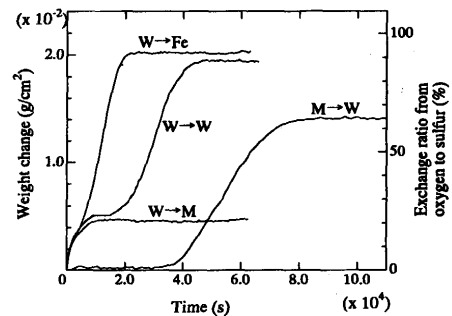


Fig. 5. Change in weight of samples with time during sulfurization. (SO)

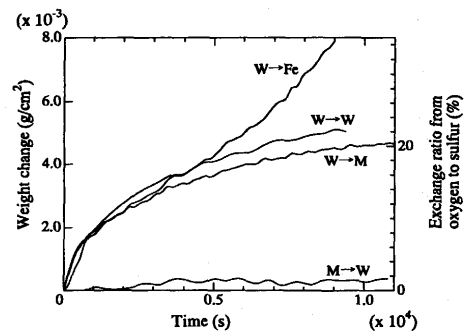


Fig. 6. Change in weight of samples with time during initial stage of sulfurization. (SO)

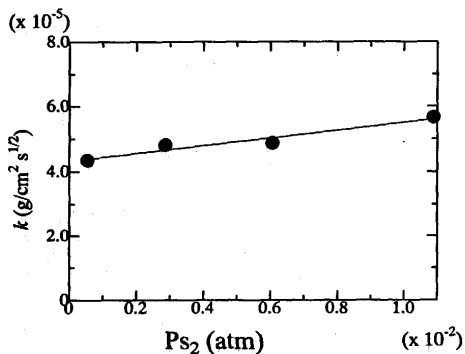


Fig. 7. Relationship between sulfur partial pressure and rate constant.

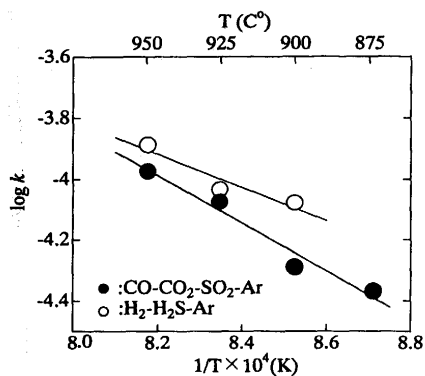


Fig. 8. Relationship between temperature and rate constant.

還元反応により試料表面がヴィスタイト組成になった後に、硫化反応が開始したためと推察される。

3・4 硫化反応速度に及ぼす硫黄分圧の影響(SS)

ヴィスタイトの初期酸素濃度、酸素分圧、実験温度を一定 ($\text{Fe}_{1-0.090}\text{O}$, $P_{O_2} = 1.17 \sim 1.26 \times 10^{-16} \text{atm}$, 900°C) とし、硫黄分圧の影響を調べる実験を行った。領域 I における速度定数を Fig. 7 に示す。硫黄分圧の上昇に伴い、速度定数が増加していることがわかる。このことは、考察で検討するように、硫黄分圧の上昇により FeS 表面上の鉄の濃度が減少し、鉄の拡散が促進されることで説明できる。

3・5 硫化反応速度の温度依存性(ST,HT)

ヴィスタイトの初期酸素濃度を一定とし、その酸素濃度が維持されるように酸素分圧を制御し、硫化反応速度の温度依存性を調べた。速度定数を Fig. 8 に示す。反応速度定数は温度の上昇と共に大きくなり、絶対温度の逆数と反応速度定数の対数の間には直線関係が見られた。また、 H_2S を用いた硫化反応の方が速度定数の温度依存性は小さい。

3・6 鉄の硫化反応(SF)

鉄安定およびヴィスタイト安定の酸素分圧下で鉄の硫化実験を行った。得られた重量増を Fig. 9 に示す。いずれの場合も、初期段階では重量は直線的に増加した後、暫く重量増加が停滞し、その後再び重量増加が見られた。これは、ヴィスタイトの場合と同様に鉄と FeS 層の間に亀裂が生じたためと考えられる。重量増が停滞するときの酸素→硫黄置

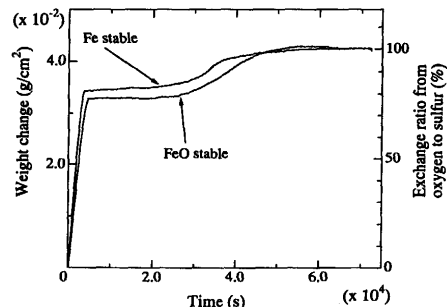


Fig. 9. Change in weight of samples with time during sulfurization. (SF)

換率は酸素分圧が異なる 2 つの実験で多少異なるが、終点での酸素→硫黄置換率はいずれの場合も 100% で一致した。それぞれの終点に達した試料の鉄および硫黄の定量分析結果からもこのことは確認された。

3・4 節においても見られたように鉄安定条件下ではほぼ直線的に重量増が観察されたのは、生成された FeS は緻密な層を形成せず反応ガスが亀裂または気孔を通じて鉄表面に到達し硫黄の供給律速となったためと推察される。

4. 考察

4・1 生成物層中での鉄の活量勾配

3・2 節で得られた、ヴィスタイト中酸素濃度の増加に伴う反応速度の低下について、以下のように考察した。硫化反応時に試料中央部に大きな亀裂が発生している事実や過去の知見から、硫化反応時のヴィスタイト中の拡散種は鉄イオンと考えてよい。試料内部から表面へ鉄が拡散する際にヴィスタイト層と FeS 層を通過するため、化学反応が十分速いとすればいずれかの層中での鉄の拡散律速または双方の混合律速であると考えられるが、簡単のためいずれかの層中での拡散が律速しているものとしてその解析を試みた。Fig. 10(a) はいずれかの層中での拡散が律速している場合の試料断面の鉄の活量を、Fig. 10(b) は断面の酸素分圧、硫黄分圧を化学ポテンシャル状態図上に、それぞれ模式的に示したものである。

FeS 中の鉄の拡散が律速している場合には、鉄の活量はヴィスタイト層中では一定の値をとるが (●-○)、生成した FeS 層中では、試料表面の鉄の活量が低い値となり (■), Fig. 10(a) 中の I に示すような鉄の活量の勾配が生じる。一方、ヴィスタイト層中の鉄の拡散が律速している場合には、鉄の活量は FeS 層中では一定の値をとり (□-■)、ヴィスタイト層中では中心部 (●) と FeS との界面 (□) の間に同図中の II に示すような鉄の活量の勾配が生じる。すなわち、Fig. 10(b) において未反応試料の中心部はヴィスタイト安定領域内の ●、試料表面は FeS 安定領域内の ■ で示され、FeS 層中の鉄の拡散が律速する場合は経路 I が、ヴィスタイト層中の鉄の拡散の場合は経路 II が、それぞれ試料中の酸素分圧、硫

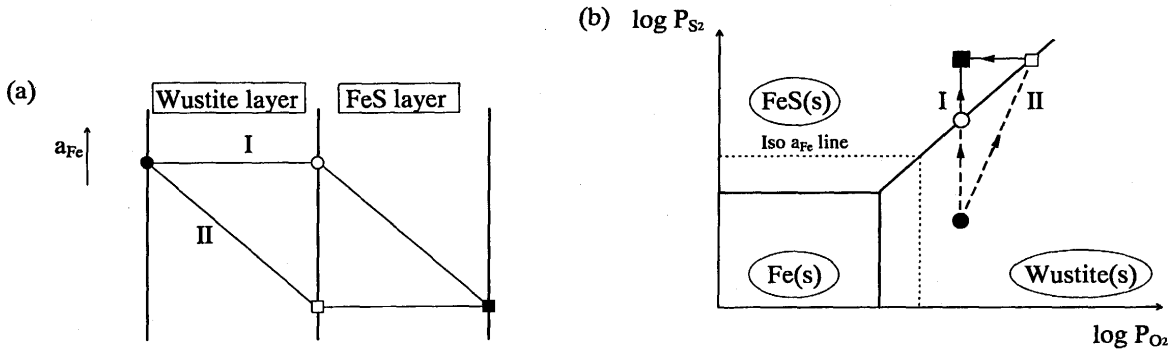


Fig. 10. Schematic diagrams. (a): Distribution of iron activity in the sample during sulfurization. (b): Phase relations as functions of oxygen and sulfur partial pressures. (The rate controlling steps are assumed to be the diffusion of iron in FeS for the case I and that in wustite for the case II, respectively.)

黄分圧の分布を表している。混合律速の場合Fig.10(b)中の経路 I, IIに囲まれた領域内を通して反応が進行することになるが, どちらかの場合が支配的と考え, 以下, I, IIの場合に分けて考察する。

4.1.1 FeS中の鉄の拡散が律速している場合(I)

本実験で得られたkの値から拡散係数を以下のように推算した。ヴィスタイト表面から硫化物層が一次元方向に成長しているとき, 試料表面方向への鉄の流れをN(mol/s), 試料表面積をS(cm²), 拡散係数をD(cm²/s), ヴィスタイト界面および表面上のFeS層中の鉄の濃度をそれぞれc_{Fe,i}, c_{Fe,s}(mol/cm³), 生成された硫化物層の厚さをx(cm)とし, 表面から反応界面までの硫化物層内の鉄の濃度勾配を一定とすると, (3)式が成り立つ。

$$N = SD \frac{c_{Fe,i} - c_{Fe,s}}{x} \dots\dots\dots (3)$$

一方, ヴィスタイト界面でのFeS層の成長速度から, (4)式が得られる。

$$N = S \frac{dx}{dt} c_{Fe,i} \dots\dots\dots (4)$$

(3), (4)式および初期条件(5)式より(6)式が得られる。

$$t = 0 : x = 0 \dots\dots\dots (5)$$

$$x = \sqrt{\frac{2D(c_{Fe,i} - c_{Fe,s})}{c_{Fe,i}}} \cdot \sqrt{t} \dots\dots\dots (6)$$

試料の重量増をΔW(g)とし, FeS密度をρ_{FeS}(4.8g/cm³), FeSおよびヴィスタイトの式量をそれぞれM_{FeS}(87.92), M_{FeO}(71.85)と一定と仮定すると, xは(7)式で表される。(7)式第1項の分母の2は試料両面から反応が進行することによる。

$$x = \frac{M_{FeS}}{2\rho_{FeS} \cdot (M_{FeS} - M_{FeO})} \cdot \frac{\Delta W}{S} = 0.570 \cdot \frac{\Delta W}{S} \dots\dots (7)$$

したがって, (6), (7)式より(8)式が得られる。

$$\Delta w = 2.48S \cdot \sqrt{\frac{D(c_{Fe,i} - c_{Fe,s})}{c_{Fe,i}}} \cdot \sqrt{t} \dots\dots\dots (8)$$

この式は重量増ΔWが時間の1/2乗に比例することを示している。よって, 本実験で定義した見かけの速度定数kは(9)

Table 2. Diffusion coefficient estimated at 900°C. (SV)

No.	t of Fe _{1-x} O	(c _{Fe} -c _{Fe})/c _{Fe}	D (cm ² /s)
SV-1	0.067	7.40 × 10 ⁻²	7.0 × 10 ⁻⁹
SV-2	0.070	7.21 × 10 ⁻²	6.9 × 10 ⁻⁹
SB	0.090	6.74 × 10 ⁻²	5.5 × 10 ⁻⁹
SV-3	0.110	5.80 × 10 ⁻²	4.7 × 10 ⁻⁹

式となり, 実験で得たkの値を用いて拡散係数を推算することができる。

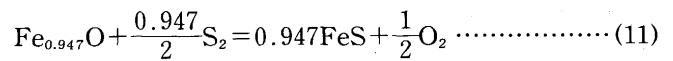
$$k = \frac{\Delta W}{S\sqrt{t}} = 2.48 \sqrt{\frac{D(c_{Fe,i} - c_{Fe,s})}{c_{Fe,i}}} \dots\dots\dots (9)$$

なお, (9)式中のc_{Fe,s}およびc_{Fe,i}は以下の手順に従って算出した。Nagamoriら³⁾によって, 硫黄分圧とFe_{1-y}Sの非化学量論組成の間の関係が(10)式のように求められている。

$$\log P_{S_2}^{1/2} = -0.202b^2 + 1.69b - 3.77 \dots\dots\dots (10)$$

$$b = S(\text{at.}\%) - 50$$

試料表面の組成はP_{S2}に実験時の硫黄分圧を, ヴィスタイトの界面の組成はP_{S2}に(11)式の自由エネルギー変化(12)式から得た平衡硫黄分圧を代入することにより求め, Fe_{1-y}S結晶が硫黄と鉄および鉄の空孔からなると仮定してc_{Fe,s}とc_{Fe,i}を算出した。



$$\Delta G^0 = 117,000 - 10.50T \text{ (J/mol)} \dots\dots\dots (12)$$

このようにして求めたヴィスタイト中の酸素濃度の異なる試料(SV)の拡散係数を, Table 2に示す。ヴィスタイトの酸素濃度, すなわち界面での酸素分圧の増加とともに, 拡散係数はやや減少の傾向を示すが, 4.7~7.0 × 10⁻⁹ cm²/sと大きな変化は見られなかった。このことから, Fig. 4で酸素分圧が高いほどFeS中の鉄の濃度差すなわち拡散の駆動力が小さいために反応が速くなったことが説明できる。尚, 得られた拡散係数の値は, Sterten⁵⁾による同温度での化学量論組成でのFeS中の鉄の自己拡散係数の測定結果D=9.0 × 10⁻⁸ cm²/sに比べると1桁以上小さい。

Table 3. Diffusion coefficient estimated at 900°C. (SS)

No.	P _{S₂} (atm)	(C _{Fe,c} -C _{Fe,i})/C _{Fe}	D (cm ² /s)
SS-1	5.43x10 ⁻⁴	5.44 × 10 ⁻²	5.6 × 10 ⁻⁹
SB	2.87x10 ⁻³	6.74 × 10 ⁻²	5.5 × 10 ⁻⁹
SS-2	6.06x10 ⁻³	7.55 × 10 ⁻²	5.1 × 10 ⁻⁹
SS-3	1.09x10 ⁻²	8.06 × 10 ⁻²	6.4 × 10 ⁻⁹

4.1.2 ヴィスタイト中の鉄の拡散が律速する場合(II)

時間t(s)におけるヴィスタイトの厚さを2x(cm), 試料表面方向への鉄の流れをN(mol/s), 試料表面積をS(cm²), 拡散係数をD(cm²/s), ヴィスタイト中心部およびFeSとの界面での鉄の濃度をそれぞれC_{Fe,c}, C_{Fe,i}(mol/cm³)とすると(3), (4)式と同様の関係が得られ, 初期条件(13)式を使うと(14)式が得られる。

$$t=0 : x=x_0 \dots\dots\dots (13)$$

$$x = \sqrt{-\frac{2D(C_{Fe,c}-C_{Fe,i})}{C_{Fe,i}} \cdot t + x_0^2} \dots\dots\dots (14)$$

試料の重量増をΔW(g), 硫化反応が完了した場合の理論重量増をΔW₀(g)とすると, (15)式が得られ, (14), (15)式から(16)式が成立する。

$$1 - \frac{x}{x_0} = \frac{\Delta W}{\Delta W_0} \dots\dots\dots (15)$$

$$\Delta W = \Delta W_0 \left\{ 1 - \frac{1}{x_0} \cdot \sqrt{-\frac{2D(C_{Fe,c}-C_{Fe,i})}{C_{Fe,i}} \cdot t + x_0^2} \right\} \dots\dots (16)$$

本式に従うとすると, 重量増ΔWは時間とともに増え方が大きくなるのがわかる。しかし, 本実験で得られた重量増は時間の1/2乗に比例していることから, 本実験条件の硫化反応ではヴィスタイト中の鉄の拡散が律速段階ではないと考えられる。

4.2 拡散機構の検討

3・4節において硫黄分圧の増加により速度定数の増加が見られたが, それぞれの速度定数と硫黄分圧から4.1.1節と同様に拡散定数を求めるとTable 3のようになり, ほぼ一定の値5.1~6.4 × 10⁻⁹cm²/sが得られている。このことから, 速度定数の増加は, 硫黄分圧の増加により試料表面の鉄の活量を下げFeS層内の鉄の拡散の駆動力を増大させたためと判断できる。4.1.1節および上記の解析結果から, FeS層中の鉄の拡散が硫化反応を律速していると考えられる。

一方, 鉄の硫化反応速度がヴィスタイトのそれに比べて非常に速く時間の1/2乗に比例しない事実を説明することは困難であるが, ヴィスタイト層中の鉄の拡散が影響し, FeSとヴィスタイトとの界面での鉄の活量を下げることによって拡散の駆動力が小さくなり, 得られた拡散係数が真の値よりも小さい可能性がある。

3・5節でSO₂ガスを用いて得た各温度での速度定数から

Table 4. Diffusion coefficients estimated at various temperatures.(ST)

No.	Temperature (°C)	(C _{Fe,c} -C _{Fe,i})/C _{Fe}	D (cm ² /s)
ST-1	875	6.73 × 10 ⁻²	4.4 × 10 ⁻⁹
SB	900	6.74 × 10 ⁻²	5.5 × 10 ⁻⁹
ST-2	925	5.91 × 10 ⁻²	1.9 × 10 ⁻⁸
ST-3	950	5.38 × 10 ⁻²	3.4 × 10 ⁻⁸

求めたFeS層中での鉄の拡散係数をTable 4に示す。ここで, 各温度でのC_{Fe,s}およびC_{Fe,i}はNagamoriら³⁾の得た800~1000°Cでの硫黄分圧とFe_{1-y}Sの非化学量論組成の間の関係から求めた。得られた拡散係数の温度依存性からFeS中の鉄の拡散の活性化エネルギーとして340 ± 60 kJ/molを得た。この値は750~902°Cで測定したSterten⁵⁾の温度依存性の結果から得られる値170kJ/molの約2倍である。

5. 結言

熱天秤を用いてヴィスタイトの硫化反応速度を測定し, 以下の知見を得た。

(1)一定の硫黄分圧下ではヴィスタイトの鉄イオン欠陥濃度が小さくなるほど(酸素分圧を低くするほど), 硫化反応速度は大きくなる。

(2)重量増が時間の平方根に比例していることから, 試料表面に生成したFeS層中での鉄の拡散が硫化反応を律速し, 上記(1)の理由として, ヴィスタイトの鉄イオン欠陥濃度の減少によりヴィスタイト-FeS界面の鉄の活量が增大し, FeS層中の鉄の活量勾配が大きくなるためと考えられる。

(3)FeS層中での900°Cにおける鉄の拡散係数は4.7~7.0 × 10⁻⁹cm²/sと見積もられた。

(4)一定の酸素分圧下では硫黄分圧の増加に伴い, 硫化反応速度は大きくなる。これは試料表面の鉄の活量が小さくなり, FeS層中の鉄の活量勾配が大きくなるためと考えられる。

(5)硫化にSO₂ガスとH₂Sガスを用いた場合では, 後者の方がヴィスタイトの硫化反応の速度定数が增大する。また, SO₂ガスを用いた場合のFeS層中の鉄の拡散係数の温度依存性から, 同拡散の活性化エネルギー340 ± 60kJ/molを得た。

文 献

- 1) 山瀬 治, 岩崎克博, 和田 隆, 高橋謙治: 材料とプロセス, 8 (1995), 169.
- 2) B.Ozturk and R.J.Fruehan : Iron and Steelmaker, 21 (1994) November, 63.
- 3) M.Nagamori and M.Kameda : Trans.JIM, 9 (1968), 187.
- 4) E.T.Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, (1980), 10.
- 5) A.Sterten : Corros.Sci., 14 (1974), 377.