

東京工業大学 ○佐多延博・後藤和弘

1. 緒言 鉄鋼製錬においてMgO とFeO の拡散現象はマグネシア系耐火物の侵食過程や焼結鉱中への微量添加物としてのMgO の役割という2つの面において重要な意味を持っている。本研究では、ウスタイトの不定比性をいくつか変えた試料を作製し、Fe濃度、酸素分圧に対して相互拡散係数を測定し、格子欠陥による影響を考察した。

2. 実験方法 ウスタイト試料は各種CO-CO₂ 雰囲気にて1300°C 約10時間、板状の電解鉄(99.9%)を酸化して作製した。得られたウスタイトは厚さ約1mm 粒径2-3mmの多結晶板である。このウスタイト板より4mm 角に切り出し、均一化焼鈍、最終0.05 μ mCr₂O₃ 粉末にて研磨し拡散試料とした。

MgO は単結晶より切り出したものであり、拡散面は(100)面である。

両者の研磨面を合せて白金線で固定し、拡散対とした。所定温度、所定時間拡散させた後、拡散面に対して垂直に切り出し、研磨、カーボン蒸着をほどこしてEPMAにてFe、Mgの濃度プロファイルを測定した。図1はその一例である。別に検量線を作成し、Feの重量濃度とX線濃度が比例するのを確認できたのでFeのプロファイルよりMatano-Boltzmanの方法を用いて相互拡散係数を求めた。また、欠陥濃度を求めるために α ・ α' ジピリジル吸光光度法にて二価及び三価の鉄を分析した。

3. 実験結果及び考察 図1よりわかるようにFeO とMgO の相互拡散係数は濃度依存性の大きいことがみてとれる。図2に相互拡散係数をFe濃度に対してプロットしたものを示す。FeO、MgO両端における値はFeO、MgOを拡散対とした実験では誤差が大きく求められない。図2に示したように相互拡散係数はFe濃度に対して2ケタ以上変化し、しかも直線的に変化した。

図3に同一温度での酸素分圧による変化を示した。

FeO 中の欠陥構造はRoth⁽¹⁾、Koch and Cohen⁽²⁾らによって調べられ、単純な空孔ではなくクラスターを形成していると考えられている。このようなクラスター構造はMgO との固溶体においてもある程度の濃度範囲まで存在すると考えてよい。

本研究では拡散試料中の二価及び三価の鉄を分析することにより、欠陥平衡の立場からクラスターの存在と拡散係数の間の関係を考察した。

4. 文献

- 1) W. L. Roth. Acta Cryst., 13(1960) pp140
- 2) F. Koch and J. B. Cohen. Acta Cryst., B25(1969) pp275

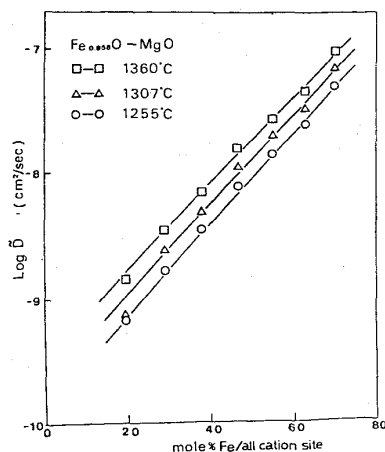


図2 拡散係数の濃度依存性

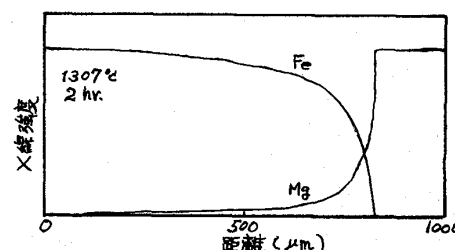


図1 濃度プロファイルの一例

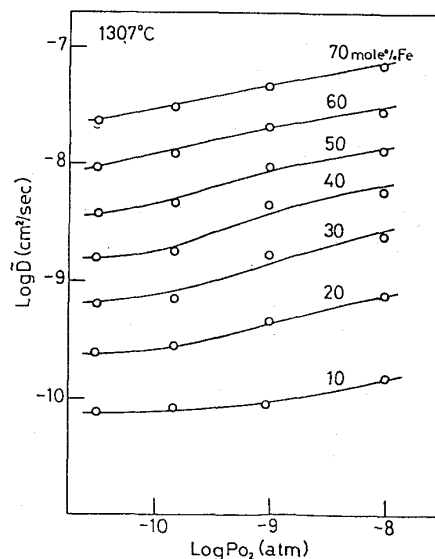


図3 拡散係数の酸素分圧依存性