

還元海綿鉄粉の酸化速度*

73561

井口義章**・井上道雄***

Kinetics of Re-oxidation of the Sponge-Iron Powders

Yoshiaki IGUCHI and Michio INOUE

Synopsis:

Kinetic studies of the re-oxidation of the sponge-iron powders reduced in the temperature range 400 to 800°C from ferric oxides and Brazilian iron-ores have been carried out at various partial pressures of oxygen in the temperature range 300 to 800°C.

The characteristics of the sponge-irons during oxidation have been determined by means of four methods (gravimetric, microscopic examinations, X-ray diffraction and surface area measurements). Following results were obtained.

- 1) Oxidation of sponge-irons proceeds very rapidly by exposure to oxidizing atmosphere and then proceeds slowly. The latter obeys logarithmic law.
- 2) As those sponge-irons are oxidized, their specific surface areas increase and then decrease gradually.
- 3) The structure of the oxide layers are examined by X-ray diffraction; generally, magnetite is observed as a main component, accompanying small amounts of hematite.
- 4) The early rapid re-oxidation is regarded as gaseous diffusion control and latter slow oxidation obeys the logarithmic oxidation law.

(Received Sept. 29, 1969)

1. 緒 言

酸化鉄および各種鉄鉱石を水素で還元した海綿鉄の再酸化挙動に関する研究において、その酸化率に及ぼす諸因子についてはすでに報告したが¹⁾、引き続き再酸化速度について^{2, 3}の解析を試みた。特に本研究では再酸化過程を観察するために、顕微鏡組織の観察、X線回折、粉体の比表面積測定の結果をもとにして、再酸化の進行にともなう酸化鉄の種類とその量的割合の変化、比表面積の変化から再酸化過程を明らかにするとともに、再酸化速度を初期酸化と後期酸化の2つに分けて解析した。従来、粉状金属鉄の酸化速度についての研究は触媒の分野における研究がある^{2,3)}のみで、冶金学的な観点からの研究はほとんど行なわれていない。しかもこれまでの研究では実験方法が必ずしも適切であるとはいえず、再酸化の律速段階すら明白にされていない。これに対して著者らは実験方法についても^{2, 3}の検討を加え、従来ややもすると不正確であつた酸化初期についても正確な速度を明らかにすることができた。さらに実験結果の解析においても、まず後期酸化速度は対数則に従うことを明らかにすることができ、さらにこの結果を使用することによつて初期酸化速度はガス側の拡散律速であることを明らかにすることができた。

2. 試 料

実験に供した試料は市販の試薬特級 Fe_2O_3 とブラジル鉄鉱石である。化学組成を Table 1 に示す。試薬 Fe_2O_3 は非常に細かい粉体が焼結によつて結合しているにすぎないので、研磨して顕微鏡組織を観察することは困難である。このため顕微鏡組織を観察するときにはブラジル鉄鉱石を用いて実験した。これらの酸化鉄を篩分けて 42~65 Tyler mesh のものを用いた。

3. 実験方法

実験に用いた装置は自記熱天秤である。試料部分の概略を Fig. 1 に示す。試料容器は直径 20 mm 深さ 2 mm の白金皿である。容器には天秤支持棒を通つて熱電対が達しており、重量の変化と同時に試料の温度変化の記録も行なうことができる。

実験は還元実験と再酸化実験を継続してつぎのように行なう。試料を秤量して(試薬 Fe_2O_3 は約 0.2 g, ブラジル鉄鉱石は約 0.3 g) 試料容器に入れ、反応管およ

* 昭和 43 年 9 月 本会講演大会にて発表
昭和 44 年 9 月 29 日 受付

** 名古屋大学大学院

*** 名古屋大学工学部 工博

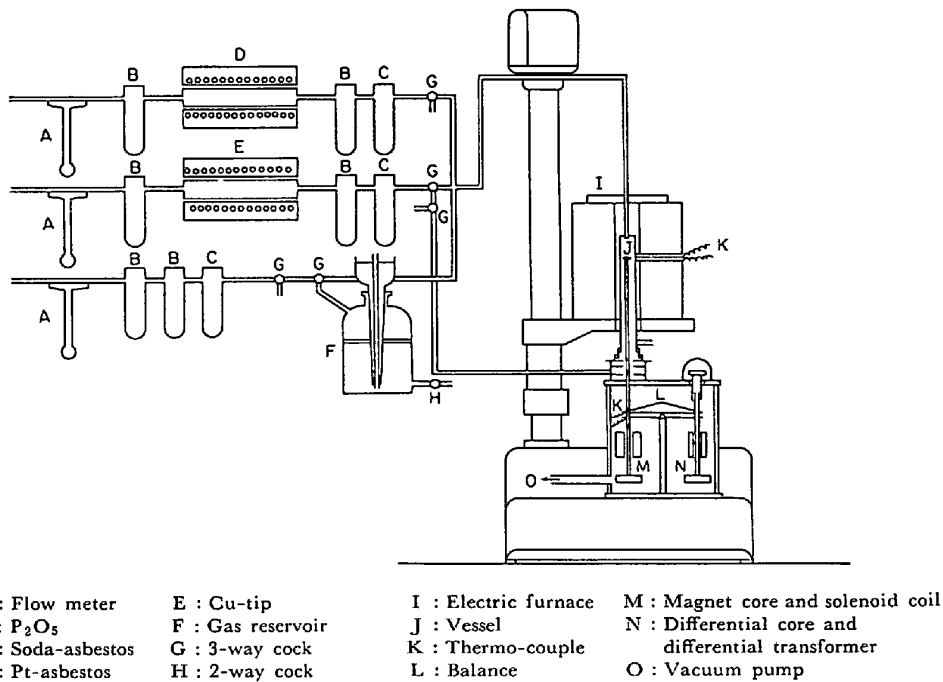


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of iron ores.

	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	P	Cu	Mn
Blazil	66.10	2.25	1.47	0.018	0.041	0.002	0.08
Fe ₂ O ₃	70.0	—	—	—	—	—	—

	CaO	MgO	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	As	C.W.
Blazil	0.16	0.18	0.12	1.04	93.36	0.002	1.06

び天秤室を完全に窒素雰囲気にし、次に水素ガスを通して還元を行なう。還元反応が完全に終了したのち、試料を再酸化温度に調節し、反応管内および天秤室を真空にする。真空状態で試料温度が安定したのち、所定濃度の酸素-窒素混合ガスを送入して再酸化を行なわせる。再酸化途中で試料を取り出すときには、雰囲気を真空にすると同時に炉を取り去って試料を急冷し、室温まで冷却したのち空気中に取り出した。

4. 実験結果および考察

4.1 再酸化過程

金属の酸化については多くの研究が行なわれており、理論的研究も進んでいる。しかしながら、これらは気孔のない板状試料あるいは単結晶についての研究が大部分である。本研究のように多孔質の活性の高い粉末状の金属の酸化反応に関する研究は、触媒の分野における少数の研究があるにすぎない。根本的な酸化の機構について

は、還元海綿鉄の再酸化についても、今までに金属の酸化について確立されている理論および法則が適用できると考えられるが、ガスとの接触界面積の変化、酸化物による気孔の閉塞、格子欠陥濃度の変化といった因子が余分に加わってくるため、海綿鉄粉の再酸化はきわめて複雑な挙動を示す。このような複雑な現象を解析するためには、いろいろな観点からの定性的な現象の観察が必要である。そこで著者らは顕微鏡による組織の直接観察、ガス吸着法による比表面積の測定、X線回折による酸化鉄の同定と相対積分強度による酸化鉄の量的割合の定性的な変化について実験した。

4.1.1 還元海綿鉄粉を種々の時間再酸化したものの組織観察

Photo. 1 にブラジル鉄鉱石を 400°C, 100% H₂ で還元した海綿鉄粉を 400°C, 4.7% O₂-N₂ 混合ガスで再酸化するときの組織を示す。1) は 45 sec 酸化したときの組織であり、粒子表面および粒内気孔表面にすでに薄い酸化皮膜が生成しているのが観察される。地の大部分は白色の金属鉄であり、粒子および気孔の表面に灰色の酸化鉄が生成している。2) は 90 sec, 3) は 112 sec, 4) は 225 sec, 5) は 2400 sec それぞれ再酸化したものであり、酸化時間が長くなるにしたがって再酸化皮膜の厚さがしだいに厚くなっているのが観察される。特に粒内気孔に注目すれば、酸化物によつて完全に埋め尽くされている気孔が数多く観察される。写真において観察されるのは、ある切断面における二次元的状態であるから、三

次元的状態は明らかではないが、気孔入口が酸化物生成による容積膨張によつて閉塞されて閉気孔となり、それ以上酸化しないといた状態が3)、4)から観察される。酸化によつて生成される酸化物は灰色を呈していることから考えて、大部分がマグネタイトである。酸化が最も進んだ5)では粒子表面に非常に薄いヘマタイト層が生成しており、マグネタイトと金属鉄との中間の灰白色を呈しているのが観察される。なお Photo. 1 に示されている再酸化時間と再酸化率との関係を Fig. 2 に示す。

4.1.2 海綿鉄粉の再酸化にともなう比表面積とX線回折の相対積分強度

多孔質で活性な還元海綿鉄粉の再酸化過程を解析するうえにおいて、酸化の進行に伴う比表面積の変化と酸化によつて生成する各種酸化鉄の量的変化を実験的に明らかにしておくことが必要である。試薬 Fe_2O_3 を $600^\circ C$ で水素還元した海綿鉄を、 $400^\circ C$ $4.7\% O_2-N_2$ 混合ガスで種々の時間再酸化した試料についての比表面積、再酸化率および相対積分強度の酸化時間による変化を Fig. 3 に示す。ここで、後述するように、再酸化の過程を酸化が始まつて対数則があてはまり始めるまでの初期酸化とそれ以後の後期酸化に分ける。そして Fig. 3 の結果を両酸化期との関連をも考慮して考察する。比表面積は初期酸化のうちに極大値を経て減少を始めており、後期の酸化ではほとんど変化しない。一方、酸化鉄の量的割合については、マグネタイトは初期酸化のうちの初期に急速に増加してその後期にはほとんど変化しないが、ヘマタイトは初期酸化の後期に増加している。そしてグスタイトはX線回折によつてはぜんぜん検出されなかつた。再酸化によつて比表面積が増加する原因としては、酸化の際の歪による酸化物の剝離が考えられる。減少させる原因としては、Photo. 1 に見られるように酸化物による微細気孔の閉塞が考えられる。この2つの因子が相乗して作用するため、比表面積は極大値を示すものと考えることができる。

また Fig. 4 は、試薬 Fe_2O_3 を同じ温度($600^\circ C$)で還元した海綿鉄を $400^\circ C$ で酸素分圧の低い $1.06\% O_2-N_2$ 混合ガスで種々の時間再酸化したときの、比表面積、再酸化率および相対積分強度の酸化時間による変化を示したものである。全体としては、Fig. 3 に示した傾向とよく一致しており、比表面積は増加して極大値を経たの

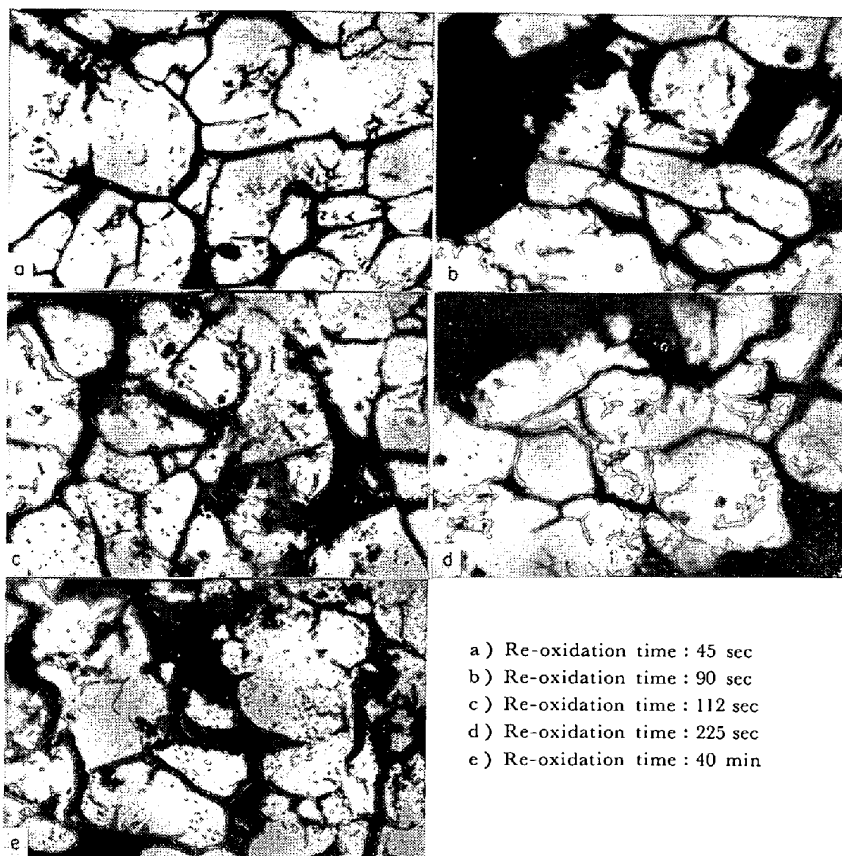


Photo. 1. Microscopic observation of re-oxidation process of sponge-iron. $\times 600$ (4/7)

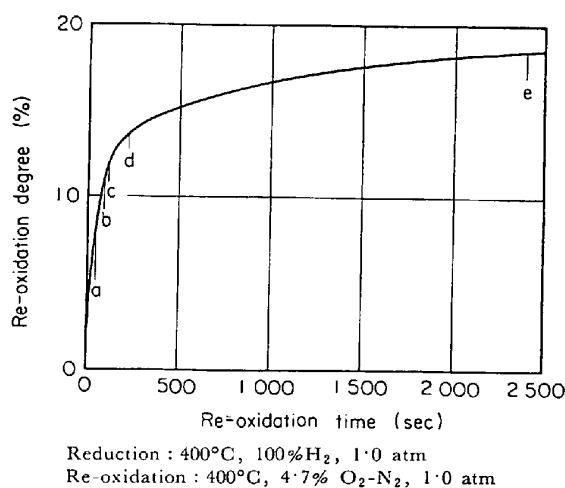


Fig. 2. Relation between re-oxidation time and re-oxidation degree of iron powders reduced from Brazilian ore. a, b, c, d, and e correspond to photo. 1-a, 1-b, 1-c, 1-d, and 1-e.

ち減少し、マグネタイトは初期酸化のごく初期に、ヘマタイトは初期酸化の後期に急速な増加を示している。

次に試薬 Fe_2O_3 を $800^\circ C$ で還元した海綿鉄を $400^\circ C$ 、 $1.06\% O_2-N_2$ 混合ガスで種々の時間再酸化したときの比表面積、再酸化率および相対積分強度の酸化時間による変化を Fig. 5 に示す。すなわち、比表面積は後

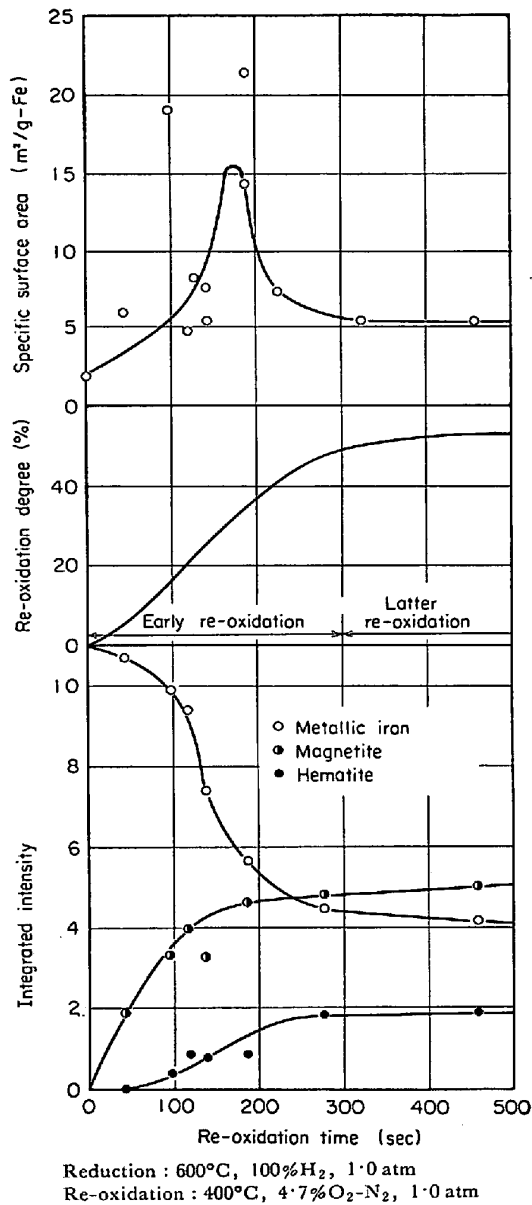


Fig. 3. Changes of specific surface area, re-oxidation degree and integrated intensity of iron oxides by re-oxidation time.

期酸化時間域に入っても増加していることが認められる。酸化鉄はマグネタイトが検出されただけで、ヘマタイト、ヴスタイトは検出されなかつた。かつ、マグネタイトは初期酸化で急速に増加している。

Fig. 3, 4, 5 に示した結果を総合して考えれば、以下のように考察することができる。酸化速度をいちじるしく変化させる原因を考えるために、種々の性質が律速段階の変わる点(初期酸化から後期酸化への遷移点)の前後で示す挙動に注目する。特に、比表面積の極大値を示す時間、およびマグネタイトとヘマタイトが急速に増加する時間域との関係に注目する。比表面積について見ると、Fig. 3 の結果では初期酸化期で、Fig. 4 の結果では

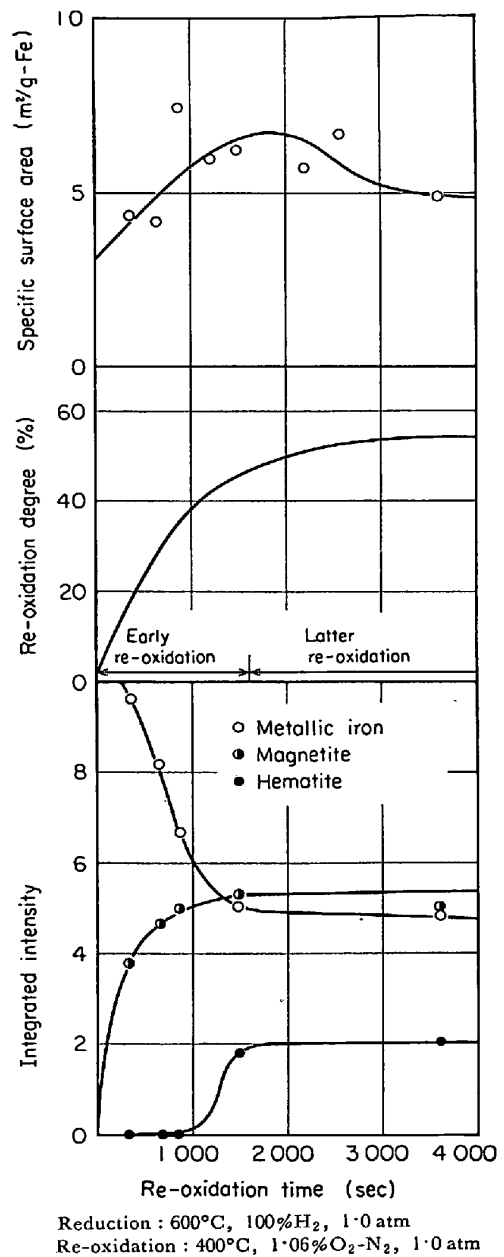


Fig. 4. Changes of specific surface area, re-oxidation degree and integrated intensity of iron oxides by re-oxidation time.

遷移点で、それぞれ極大値を示すが、Fig. 5 の結果では、後期酸化期になつても増加を続けている。この事実は、比表面積の変化と律速段階の変化とは直接関係なく、比表面積の変化はむしろ再酸化率によつて支配されることを示していると考えられる。比表面積の減少が酸化物による気孔の閉塞によつて起こると考えられるので、再酸化率と関係していると考えるのが妥当である。酸化物の量的変化と律速段階の遷移の関係について考えると、マグネタイトは初期酸化のごく初期に急速に増加し、ヘマタイトは初期酸化の後期に急速にその量が増加するので、ヘマタイトが生成すると速度が遅くな

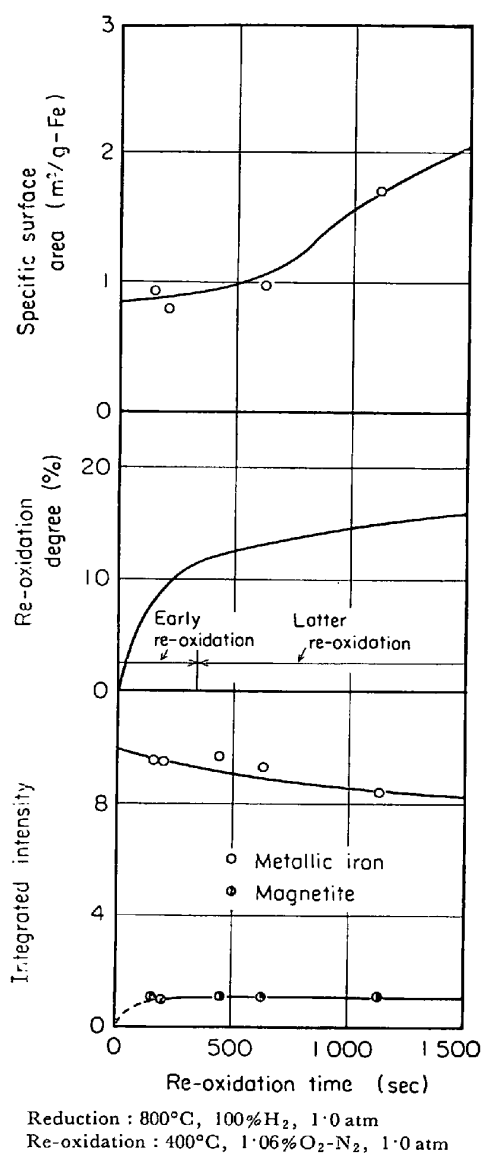
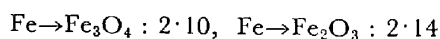
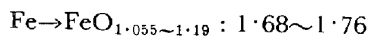


Fig. 5. Changes of specific surface area, re-oxidation degree and integrated intensity of iron oxides by re-oxidation time.

ることも考えられる。しかしながら、Fig. 5の結果にみるようにヘマタイトが生成していないときでも初期酸化から後期酸化への遷移が起こっており、ヘマタイトの生成が後期酸化への移行の原因であるとする考え方は不合理である。

還元海綿鉄粉を再酸化するときと比較するために、板状あるいは塊状金属鉄を酸化するときの比表面積と酸化鉄の量的割合の変化について述べる。板状あるいは塊状金属鉄を酸化するときの比表面積の変化を測定した文献はみあたらないが、金属鉄から酸化鉄になると金属鉄を1として



のように酸化度の上昇とともに容積が大きくなる¹⁴⁾ので、金属鉄と酸化鉄の界面あるいは酸化鉄内部に歪を生ずる。そのため、クラック、ブリストアなどが酸化鉄に生じ、比表面積は酸化の進行とともに大きくなると考えられる。この点、微細気孔を多く含む還元海綿鉄粉の再酸化の場合と異なり、比表面積が酸化途中で小さくなることは考えられない。

酸化鉄の量的変化については、定性的に 570°C 以下では Fe₃O₄ が主成分をなしほかに Fe₂O₃ が生成し、600°C 以上では FeO が主成分をなしほかに Fe₃O₄, Fe₂O₃ が生成することが報告されている^{5)~13)}。本研究では 400°C で再酸化して Fe₃O₄ が主成分をなしており Fe₂O₃ も生成しているの、この点では上述の一般論と一致している。しかし DAVIES ら¹⁴⁾は 225~325°C で酸化実験を行ない、225°C では Fe₂O₃ のみが生成し、250°C では長時間酸化すると Fe₃O₄ も生成し、300°C および 325°C では Fe₂O₃ と Fe₃O₄ がほぼ半々の割合で生成することを報告している。

酸化の進行にともなう各酸化鉄の量的割合については 700°C 以上で 3つの酸化層の相対的厚さは時間によって変化せず、700°C では FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 層の厚さの比は研究者によつて 100 : 10 : 1 とか 100 : 5 : 1 となり、温度の影響はほとんど受けないと報告されている¹⁰⁾。しかし低温酸化での量的割合の変化についての報告はみあたらない。

また板状あるいは塊状金属鉄を酸化するときには、還元海綿鉄を再酸化するときのようないちじるしい酸化速度の変化はみられない。酸化の際の反応熱のため試料温度が上昇して、酸化初期に酸化速度が放物線則からわずかながらはずれることが報告されている¹⁶⁾が、その偏倚はきわめてわずかである。海綿鉄粉を再酸化するときには、酸化初期にいちじるしい温度上昇があり、そのために実験結果のように酸化速度がいちじるしく変化することも考えられる。しかし初期酸化は後述するようにガス側の拡散律速と考えるのが妥当であり、ガス側の拡散律速とすれば、酸化熱によつて温度が高くなつても、理想気体則から酸素の濃度 C は $1/T$ に比例するため、拡散係数が大きくなつても相殺され、また温度上昇の影響がいちじるしければ酸化曲線が S 字状になるはずであるが本研究の結果からはそのような傾向がみられないことから考えて、本実験条件のもとでは、温度上昇の再酸化速度に及ぼす影響は小さいと考えられるので無視した。

WAGNER のイオン拡散説¹⁷⁾に基づけば、鉄の酸化反応では、鉄原子が解離して Fe²⁺ と電子になり、Fe²⁺ が表面に拡散し、一方酸素原子は電子を受けとつて O²⁻

となり内部に拡散するものと考えられる。酸化鉄の性質について考えれば、グスタイトは *p* 型半導体であり、鉄イオン位置の欠陥が多く、この鉄イオン空格子点を経て鉄イオンが拡散する。マグネタイトも鉄イオン位置の欠陥を有するが、その程度がグスタイトより小さく、鉄イオンが大部分拡散し一部酸素イオンが拡散する。ヘマタイトは *n* 型半導体であり、もつばら酸素イオンが拡散する^{2)19)~20)}。

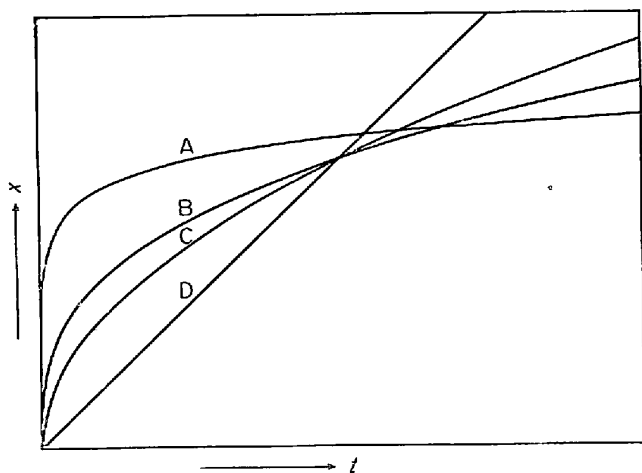
Fe²⁺ は O²⁻ よりもいちじるしく小さい²¹⁾ため Fe²⁺ の拡散のほうが速く、Fe→FeO→Fe₃O₄ の反応は Fe₃O₄→Fe₂O₃ の反応に比較して速い。この現象を根拠として初期の速い反応は Fe→FeO→Fe₃O₄ によつて、後期の遅い反応は Fe₃O₄→Fe₂O₃ によつて進行するとしている報告²²⁾もあるが、ヘマタイトの生成しないときでも、初期の速い酸化から後期の遅い酸化への遷移がみられることおよび初期酸化速度が海綿鉄の比表面積に関係なく同一であることから考えて、このような考え方は適切でないと思われる。

4.2 再酸化速度

酸化鉄を還元した海綿鉄粉を再酸化すると、初期には酸化反応は非常に速く進行するが、酸化後期には反応は非常に遅い。酸化初期および後期を含めての全反応過程の速度を研究するためには、まず固体側の反応過程が律速段階と考えられる後期酸化過程の機構を明らかにする

Table 2. Representative rate law.

Rate law	Relation between <i>x</i> and <i>t</i>
Linear law	$x = k_l \cdot t$
Parabolic law	$x^2 = k_p \cdot t$
Cubic law	$x^3 = k_c \cdot t$
Logarithmic law	$x = k_{log} \cdot \log(t + t_0)$



A : Logarithmic law B : Cubic law
C : Parabolic law D : Linear law

Fig. 6. Representation of various rate laws.

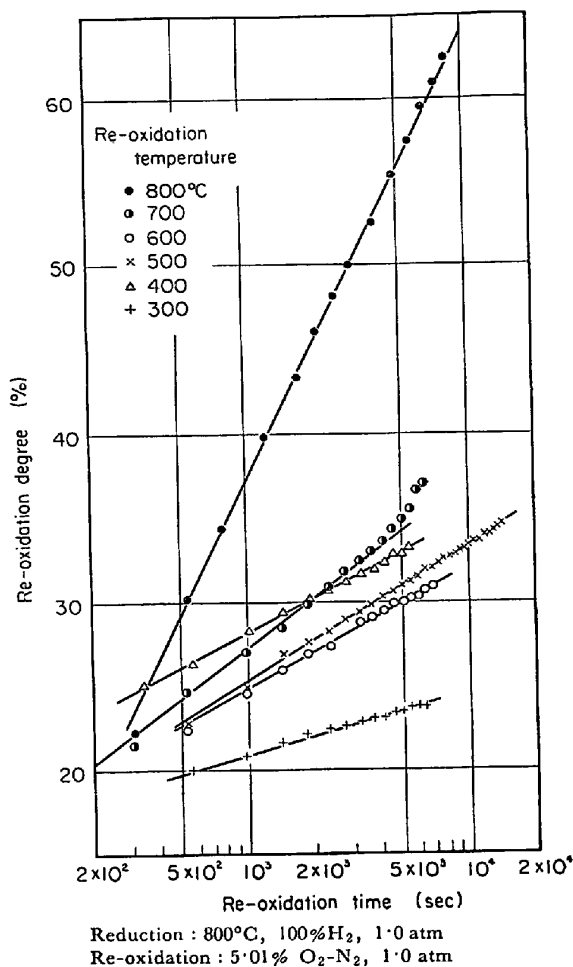


Fig. 7. Logarithmic plot of re-oxidation curves at various temperatures.

ことが必要であると考え、はじめに後期酸化速度についての解析を試みた。引き続き後期酸化速度の結果を使つて、初期酸化速度の解析を試みた。

4.2.1 後期酸化速度

酸化反応について皮膜の厚さの時間変化を調べると、Table 2 および Fig. 6 のようないくつかの速度式にまとめられることが知られている²²⁾。そこで本研究における結果も、これらの速度式のいずれかによつて表わすことができるものと考え、それぞれの式にあてはめることを試みた結果、対数則が酸化後期に対して適用できることが明らかとなった。Fe₂O₃ を 800°C で還元した海綿鉄粉を 300~800°C で 4.7% O₂-N₂ 混合ガスで再酸化したときの酸化曲線を、時間を対数で表わした結果を Fig. 7 に示す。Table 2 の対数則の式で $t \gg t_0$ のときには、 $x = k_{log} \cdot \log t$ と近似できるので、再酸化開始から 300~500 sec までの間を除いて、対数則があてはまることがわかる。また Table 2 の *x* は皮膜の厚さを考えており、酸化増量ではないが、酸化皮膜の大部分はマグネタイトであり、ヘマタイトは少量しか存在しないこと、

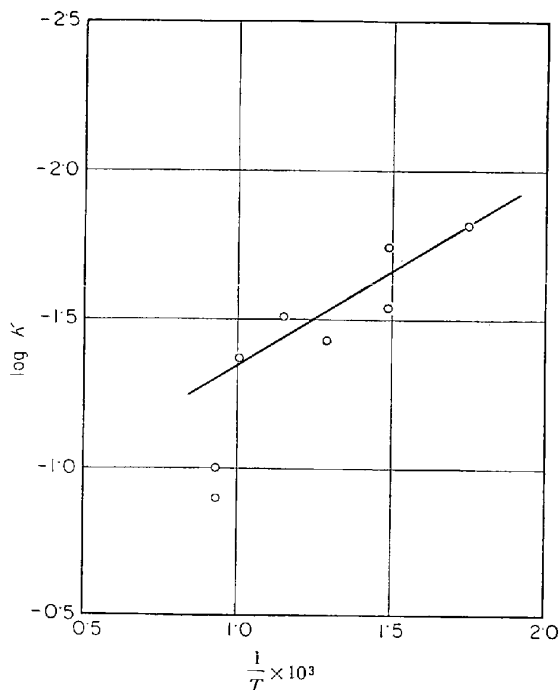
Fe→Fe₃O₄ の酸化段階で 89% の酸化が起こり、Fe₃O₄ →Fe₂O₃ の段階では 11% の酸化が起こるにすぎないことを考えれば、酸化皮膜としてはマグネタイト層のみを考えれば十分である。

対数則を書き直せば

$$\Delta m/A = k \log t + \Delta m_0/A \quad (t \gg t_0) \quad \dots\dots\dots (1)$$

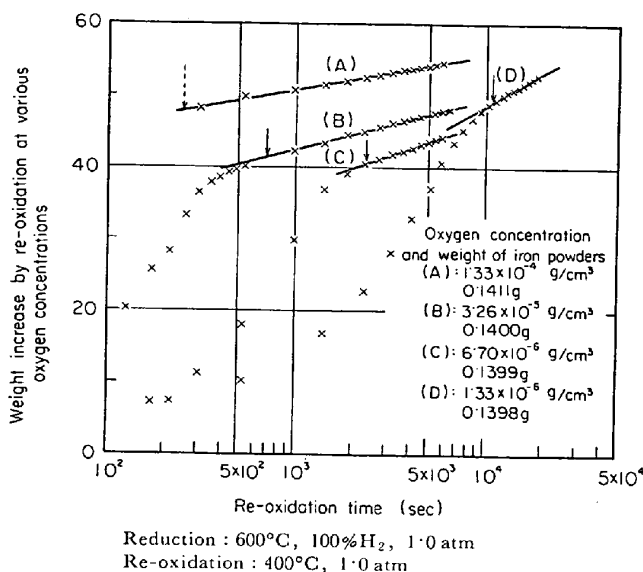
$$R = \frac{\Delta m}{W \cdot C_{Fe} \cdot \frac{3M_O}{2M_{Fe}}} = S_w \cdot \frac{2M_{Fe}}{3M_O} \cdot k \log t + R_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

(2)式に示すように、再酸化率 R と酸化時間 t との関係を $S_w \cdot k \cdot 2M_{Fe}/3M_O$ を係数とする速度式によつて表わすことができる。酸化前の比表面積は $S_w = 0.430 \text{m}^2/\text{g} \cdot \text{Fe}$ であるが、多孔質な海綿鉄粉であるから酸化途中で比表面積が変化することが考えられるので、再酸化後比表面積を測定した結果、酸化温度によつてばらつきがあり、 $0.429 \sim 1.12 \text{m}^2/\text{g} \cdot \text{Fe}$ の値を示した。このように酸化後の比表面積は必ずしも同じではないが、これらの因子をすべて含めて $K = S_w \cdot 2M_{Fe}/3M_O \cdot k$ として各酸化温度による見かけの速度定数 K を求め、Arrhenius の関係式によつて表わすと Fig. 8 のようになる。これらの K の値にはかなりのばらつきが見られるが、多孔質で活性な海綿鉄を取り扱っている関係からやむを得ないものと思われる。Fig. 8 の結果から見かけの活性化エネルギー



Reduction : 800°C, 100% H₂, 1.0 atm
Re-oxidation : 5.01% O₂-N₂, 1.0 atm

Fig. 8. Arrhenius plot for the re-oxidation of iron powders reduced at 800°C.



Reduction : 600°C, 100% H₂, 1.0 atm
Re-oxidation : 400°C, 1.0 atm
Fig. 9. Logarithmic plot of the re-oxidation curves oxidized at various oxygen concentrations.

を求めると 3 kcal/mol であり、MEASORら²³⁾が純鉄の初期酸化から求めた 21.7 kcal/mol とはいちじるしく異なるが、比表面積などすべての因子を総括したものであるから、これらの因子の影響が入っているものと思われる。

つぎに、見かけの速度定数 K に及ぼす酸素分圧の影響を調べるために、試薬 Fe₂O₃ を 600°C で還元した海綿鉄粉を 400°C で 0.21% から 21.1% の酸素-窒素混合ガスで再酸化した結果を Fig. 9 に示す。この結果から酸素分圧が低いほど K が大きくなっているが、これは酸素分圧の高いものほど初期酸化速度が速く反応熱による試料の温度上昇も大きいため、気孔収縮を起こして再酸化に有効な表面積が減少するためと考えられる。このように有効表面積が変化するという随伴現象が起こるため、酸素分圧の影響を正確に求めることはできなかつた。

純鉄の酸化については種々の報告があり、一般に高温酸化では放物線則^{8)11)14)24)~28)}が、低温酸化では対数則¹²⁾¹⁴⁾²⁵⁾が適用されると言われているが、その移行する温度については研究者によつてかなりの相違が見受けられる。一般には 250°C 以上では放物線則^{8)11)15)16)25)29)~32)}が、200°C 以下では対数則¹²⁾³³⁾³⁴⁾が成立するといわれている。しかし D. E. DAVIESら¹⁴⁾は板状金属鉄の酸化について 175~350°C の温度範囲で研究し、175, 225, 250, 275 および 300°C では対数則を、325 および 350°C では放物線則があてはまることを観察している。また J. C. MEASOR ら²³⁾は純鉄の初期酸化速度について 700~900°C の温度範囲で研究を行ない、酸化物の厚さが 150 000 Å のオーダーになるまでは酸化速度は対数則

Table 3. Mean thickness of the sponge-iron reduced at various temperatures.

Reduction temperature	Mean thickness
400°C	250Å
500	390
600	950
700	1 200
800	2 300

に従い、律速段階は酸化物—金属界面での金属から酸化物への電子の移行であることを結論として得ている。本研究での海綿鉄の平均厚さは Table 3 に示すごとくであり、J. C. MEASOR らの報告している 150 000 Å よりも薄い。しかしながら本研究で得られた活性化エネルギーの値は彼らの報告している 21.7 kcal/mol よりもかなり小さい値を示している。一般に対数則は超薄膜の生成に対して適用されるものであり、Morr 氏³⁵⁾³⁶⁾により次のように説明されている。酸化物がイオン导体ではあるが電子に対しては絶縁体のときには、電子の移行が律速段階となる。皮膜がきわめて薄いと電子はポテンシャルの山を越さずにトンネル効果によつてその下を通り抜けることができる。量子力学によれば電子透過の確率は x_0 を特性的長さとして $\exp(-x/x_0)$ で与えられるので超薄膜の成長速度は(3)式の関係となる。

$$dx/dt \propto \exp(-x/x_0) \dots \dots \dots (3)$$

これを積分して(4)式となる。

$$x = x_0 \log(t+t_0) - x_0 \log t_0 \dots \dots \dots (4)$$

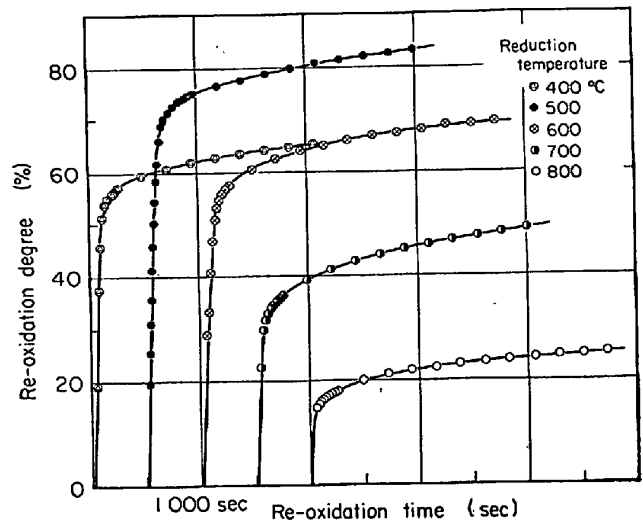
これが対数則である。

これに対して J. C. MEASOR 氏²³⁾は UHLIG のモデル³⁷⁾³⁸⁾を使つて説明しており、TYLECOTE が³⁹⁾銅の酸化において 10^5 Å のオーダーまで対数則が成立したことを報告しているが、この事実とも一致しており 150 000 Å の厚さまで対数則が成立することは不自然でないとしている。

4.2.2 初期酸化速度

前項で後期酸化速度は酸化物—金属界面における金属から酸化物への電子の移行速度であることが明らかとなった。そして後期酸化に対して適用できる対数則は、板状金属鉄の初期酸化に対して適用できることが報告されているから、還元海綿鉄の初期酸化速度はガス側の拡散律速であるとの推測が可能である。さらに Fig. 10 に示すように 400~800°C で還元した海綿鉄粉の初期酸化速度がいずれも等しく、海綿鉄粉の比表面積に無関係であることから、ガス側の拡散律速を推測できる。

ガス側の拡散速度と固体側の対数則との関係を定性的に図示すれば Fig. 11 のごとくである。すなわち対数則



Reduction : 100% H₂, 1.0 atm
 Re-oxidation : 5.16% O₂-N₂, 1.0 atm, 400°C

Fig. 10. Re-oxidation curves of iron powders reduced at various temperatures.

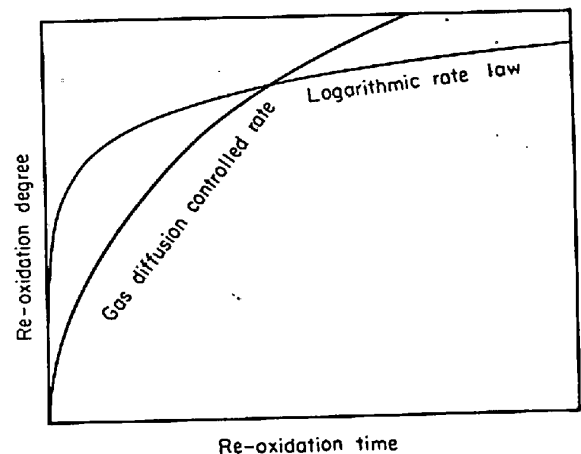


Fig. 11. Relation between gas diffusion controlled rate and logarithmic rate in the re-oxidation of sponge-iron powders.

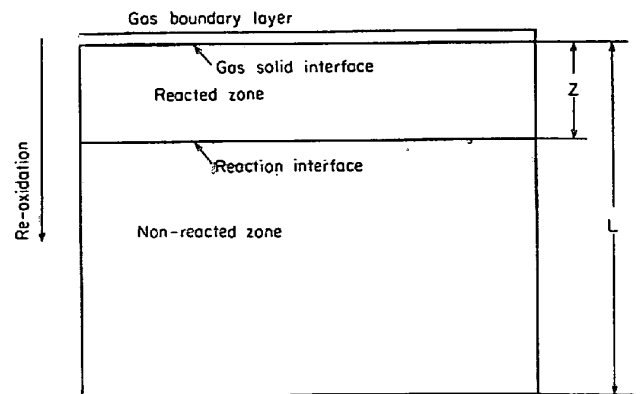


Fig. 12. Schematic profile of re-oxidation.

によれば非常に酸化速度の速い酸化の初期 $t < t'$ ではガス側の拡散律速であり、対数則で酸化速度の遅い酸化後期 $t > t'$ では固体側の律速段階となると考えられる。

本研究では Fig. 1 に示した容器に粉体試料を充填して実験したので、酸化は円柱状の粉末充填体の軸方向に垂直な断面を界面として Fig. 12 のように進行すると考えられる。そうすれば境界を拡散する酸素量は(5)式で表わされる。

$$N_1 = \pi r_0^2 \cdot k_f \cdot (C_0 - C_1) \dots\dots\dots (5)$$

また粉末充填体内の拡散量は(6)式で表わされる。ただし酸素濃度が薄いの対流拡散は無視する。

$$N_2 = -\pi r_0^2 \cdot D_s \cdot \frac{dC}{dZ} \dots\dots\dots (6)$$

さらに $dC/dZ = -(C_1 - C_2)/Z$ とすると(7)式となる。

$$N_2 = \pi r_0^2 \cdot D_s \cdot \frac{C_1 - C_2}{Z} \dots\dots\dots (7)$$

反応界面より上のすでにガス側拡散律速での再酸化を終わった粒子は対数則で再酸化しているので、これによって消費される酸素量を(8)式で表わすことができる。

$$N_3 = \pi r_0^2 \cdot \rho \cdot C_{Fe} \cdot S_w \cdot k \cdot \left(\int_0^Z \log \{t(Z) + t_0\} dZ \right) / dt \dots\dots\dots (8)$$

酸素量についての収支から(9)式の関係が成立する。

$$N_1 = N_2 + N_3 \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 12 に示した関係から反応界面が $Z = L$ に達するまでは、 $N_2 \gg N_3$ が成立するので(10)式が成り立つ。

$$N_1 = N_2 \dots\dots\dots (10)$$

ここで $C_2 \approx 0$ として(11)式の関係を使うと(12)が得られる。

$$N = \pi r_0^2 \cdot \frac{dZ}{dt} \cdot \rho \cdot C_{Fe} \cdot \alpha \dots\dots\dots (11)$$

$$\left(R_g + \frac{D_s}{k_f \cdot L} \right)^2 = \frac{2 \cdot D_s \cdot C_0}{C_{Fe} \cdot \rho \cdot \alpha \cdot L^2} \cdot t + \left(\frac{D_s}{k_f \cdot L} \right)^2 \dots\dots\dots (12)$$

ただし R_g は Z/L であり、初期酸化のみによって達せられる酸化増量に対する時間 t までの酸化増量の割合である。初期酸化による増量は近似的に対数則があてはまり始めたときの酸化増量を使った。

酸化のごく初期を除いて、 $R_g \gg D_s/(k_f \cdot L)$ と考えることができるから(12)式は(13)式となる。

$$R_g^2 = \frac{2 \cdot D_s \cdot C_0}{\rho \cdot C_{Fe} \cdot \alpha \cdot L^2} t + \text{const.} \dots\dots\dots (13)$$

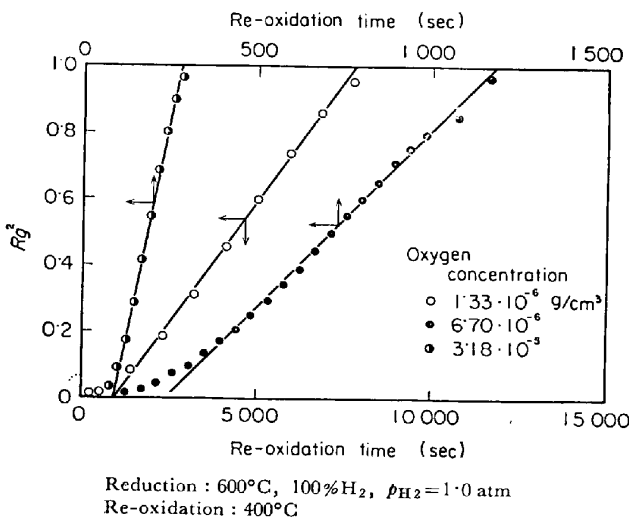


Fig. 13. Relation between square of re-oxidation degree (R_g) during initial re-oxidation and re-oxidation time (t) for various oxygen concentration.

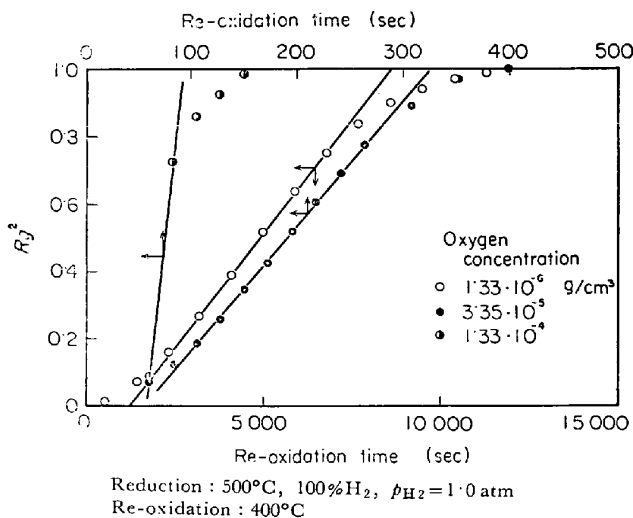


Fig. 14. Relation between square of re-oxidation degree (R_g) during initial re-oxidation and re-oxidation time (t) for various oxygen concentration.

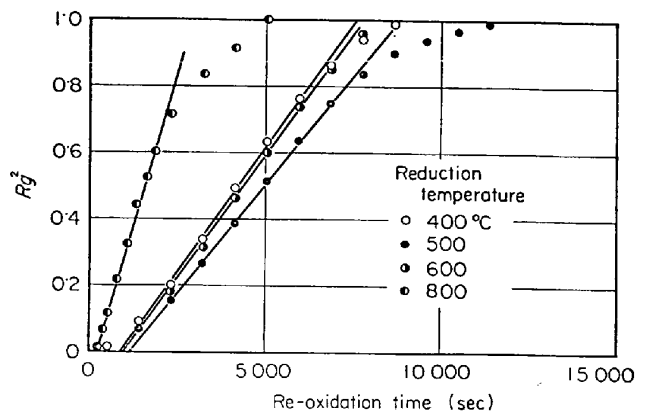


Fig. 15. Relation between square of re-oxidation degree (R_g) during initial re-oxidation and re-oxidation time (t) for various reduction temperatures.

Table 4. Estimated value of K' and $D_s/(\rho L^2)$ in eq.(13).

Reduction temp. (°C)	C_0	α	W	K'	$D_s/(\rho \cdot L^2)$	Remarks
500	1.33×10^{-6}	3.09×10^{-1}	0.2005	1.31×10^{-4}	1.03×10	Effect of C_0
//	3.35×10^{-5}	2.95×10^{-1}	0.1999	3.82×10^{-3}	1.19×10	
//	1.33×10^{-4}	3.19×10^{-1}	0.2017	1.16×10^{-2}	1.39×10	
600	1.33×10^{-6}	2.95×10^{-1}	0.1999	1.43×10^{-4}	1.59×10	Effect of C_0
//	6.70×10^{-6}	1.85×10^{-1}	0.1991	1.08×10^{-3}	1.50×10	
//	3.18×10^{-5}	1.71×10^{-1}	0.1998	5.30×10^{-3}	1.43×10	
400	1.33×10^{-6}	2.75×10^{-1}	0.2019	1.53×10^{-4}	1.58×10	Effect of reduction temp.
500	//	3.09×10^{-1}	0.2005	1.31×10^{-4}	1.52×10	
600	//	2.95×10^{-1}	0.1999	1.43×10^{-4}	1.60×10	
700	//	8.25×10^{-2}	0.2011	4.01×10^{-4}	1.25×10	
600	6.70×10^{-6}	2.12×10^{-1}	0.0496	3.46×10^{-3}	5.45×10	Effect of W
//	//	2.18×10^{-1}	0.2002	8.59×10^{-4}	1.40×10	
//	//	2.58×10^{-1}	0.6027	2.56×10^{-4}	4.93	

Re-oxidation temp. : 400°C

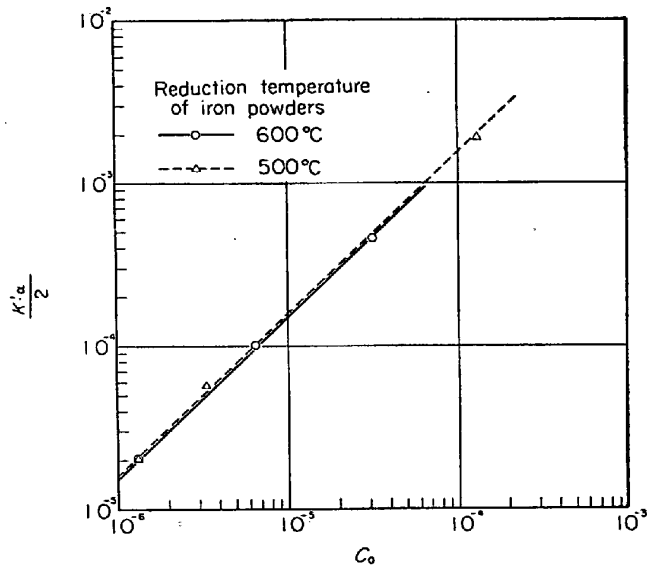


Fig. 16. Relation between $K' \cdot \alpha / 2$ and oxygen concentration (C_0) in eq. (13).

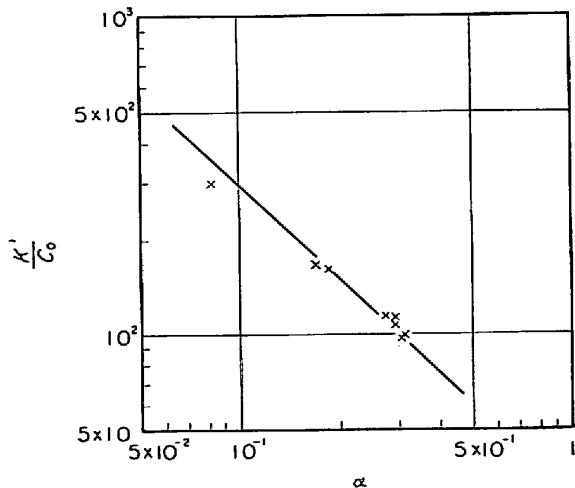


Fig. 17. Relation between K'/C_0 and α in eq.(13).

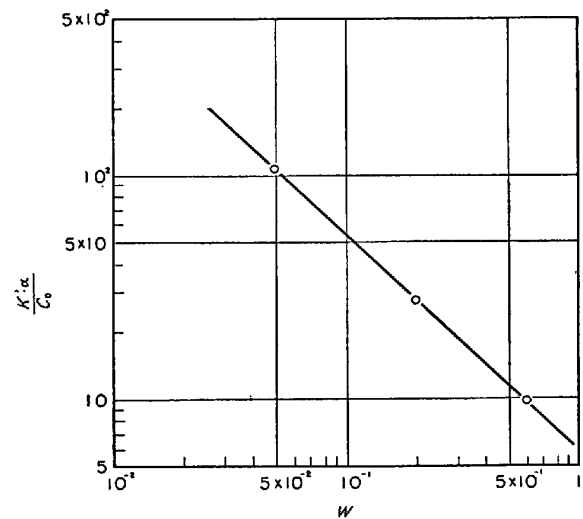


Fig. 18. Relation between $K' \alpha / C_0$ and weight of sample (W) in eq. (13).

Fe_2O_3 を 400~800°C で還元した海綿鉄粉を、400°C で 0.21~21.1% O_2 の酸素-窒素混合ガスを 1.69cm/sec (ガスの温度は室温として計算した) の速度で流して再酸化した結果を (13) 式に従って表わせば、Fig. 13, 14, 15 のようになる。これによればいずれの場合も直線関係が成立する。これから(13)式の数値定数 $K' = 2 \cdot D_s \cdot C_0 / (\rho \cdot C_{Fe} \cdot \alpha \cdot L^2)$ を求め、 C_0 , α , W の値とともに Table 4 に示す。この表に示した値を $(K' \cdot \alpha) / 2$ vs C_0 , K'/C_0 vs α , $(K' \cdot \alpha) / C_0$ vs W の関係について両対数目盛で図示すれば、それぞれ Fig. 16, 17, 18 の結果となる。Fig. 16 の $(K' \cdot \alpha) / 2$ と C_0 の関係について考えると、実験結果は勾配 1 の直線にのっており、 K' の D_s , ρ , C_{Fe} , L^2 が 500°C での海綿鉄粉、600°C での海綿鉄粉について同じであるから、実験結果と理論的に導出した式との間に一致がみられる。Fig. 17 の K'/C_0 と α

の関係についても、実験結果はほぼ勾配-1の直線にのつており、 D_s , ρ , L^2 の値が還元温度などの実験条件によつて多少違いがあるが、ほぼ同じ値であるとみなすことができるから、この場合にも実験結果と理論との間に一致がみられる。Fig. 18の $(K' \cdot \alpha)/C_0$ と W の関係については、実験結果は勾配がほぼ-1の直線にのつており、 K' と $L(L=W/(\rho \cdot \pi r_0^2))$ の関係から考えられる- $\frac{1}{2}$ の勾配と異なつてゐる。これについては、試薬 Fe_2O_3 を還元した海綿鉄の場合特に還元時の収縮がいちじるしく、容器の上面のみでなくて円筒状充填体の側面からも試料容器と試料との隙間からガスが接触するために、このような不一致がみられるものと考えられることができる。

上述のように試料重量の酸化速度に与える影響について理論的に導出した式との間に一致しない点もみられるが、Table 4に示した D_s/L^2 の値を窒素-酸素2元系拡散係数の値 $0.181 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ($273 \cdot 2^\circ\text{K}$)と比較すれば L の値が正確に求められないので定性的にはあるが、有効拡散係数とガス拡散係数の関係として適切である。

5. 結 論

試薬 Fe_2O_3 およびブラジル鉄鉱石を水素で還元した海綿鉄粉の酸化速度について研究し、次の結論を得ることができた。

1) 海綿鉄粉を再酸化すると、酸化速度の非常に速い初期酸化と非常に遅い後期酸化の2段階で反応が進行する。

2) 海綿鉄粉を再酸化すると、その比表面積 ($\text{m}^2/\text{g} \cdot \text{Fe}$) は最初増加するが、極大値を経て減少する。比表面積を大きくする因子としては、酸化物を生成するときの歪によつて亀裂や剝離が生ずることが考えられ、小さくする因子としては、酸化物を生成するとき容積が増大するため、微細な気孔が埋められたり閉塞されたりすることが考えられる。

3) 400°C で再酸化するときには酸化物は大部分マグネタイトであり、ヘマタイトも少量生成される。しかしヴスタイトは生成しない。マグネタイトは初期酸化の初期に、ヘマタイトは初期酸化の後期に、その量が急速に増加する。

4) 後期酸化は対数則に従つてその重量増加が起こり初期酸化はガス側の拡散過程によつてその速度が支配される。

記 号

A : 酸化反応界面積 (cm^2)
 C_0, C_1, C_2 : バルク, 粒子充填体外表面, 反応面の酸素濃度 (g/cm^3)

C_{Fe} : 試料中の鉄の割合 (-)
 D_s : 粒内拡散係数 (cm^2/sec)
 K : 見かけの速度定数 (-)
 K' : 速度定数 (sec^{-1})
 k : 速度定数 (g/cm^2)
 k_f : ガス境膜物質移動係数 (cm/sec)
 k_c, k_l, k_{log}, k_p : 三乗則, 直線則, 対数則, 放物線則の速度定数
 L : 充填層の高さ (cm)
 $\Delta m, \Delta m_0$: 酸化増量およびその初期条件 (g)
 M_{Fe}, M_O : 鉄, 酸素の原子量 (-)
 N_1, N_2, N_3 : ガス境膜, 粒内拡散, 対数則酸化のフラックス (g/cm^2)
 R, R_0 : 酸化率およびその初期条件 (-)
 R_g : 初期酸化についての酸化率 (-)
 r_0 : 円筒状充填体の半径 (cm)
 S_w : 比表面積 ($\text{cm}^2/\text{g} \cdot \text{Fe}$)
 t : 酸化時間 (sec)
 t_0 : 特性時間 (sec)
 T : 試料の温度 ($^\circ\text{K}$)
 W : 試料の重量 (g)
 x : 酸化皮膜の厚さ (cm)
 x_0 : 特性長さ (cm)
 Z : 充填層外表面からの距離 (cm)
 α : 初期酸化によつて酸化する割合 ($\text{g} \cdot \text{oxygen}/\text{g} \cdot \text{iron}$)
 ρ : 見かけの密度 (g/cm^3)

文 献

- 1) 井口, 井上: 鉄と鋼, 56 (1970) 3, p. 000
- 2) 笠岡, 村田: 工業化学雑誌, 64 (1961), p. 978
- 3) 笠岡, 村田: 工業化学雑誌, 64 (1961), p. 986
- 4) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: Oxidation of Metals and Alloys, (1962), p. 6, 10 [Butterworths and Co. Ltd., London]
- 5) K. FISCHBECK and F. SALZER: Metallwirtschaft, 14 (1935), p. 733, 753
- 6) B. J. NELSON: J. Chem. Phys., 6 (1938), p. 606
- 7) G. JACKSON and A. G. QUARRELL: Iron Steel Inst. Spec. Rep., 24 (1939), p. 65
- 8) M. H. DAVIES, M. T. SIMNAD, and C. E. BIRCHENAL: J. Metals, 3 (1951), p. 889, 5 (1953), p. 1250
- 9) L. HIMMEL, R. F. MEHL, and C. E. BIRCHENAL: ibid., 4 (1952), p. 147
- 10) K. HAUFFE: Metalloberfläche (A.), 8 (1954), p. 97
- 11) J. K. STANLEY, J. von HOENE, and R. T.

- HUNTOON: *Trans. Amer. Soc. Metals*, 43 (1951), p. 426
- 12) W.H.J. VERNON, E. A. CALNAN, C.J.B. CLEWS, and T. J. NURSE: *Proc. Roy. Soc. (A.)*, 216 (1953), p. 375
- 13) PFEIFFER and C. LAUBMEYER: *Z. Elektrochem.*, 59 (1955), p. 379
- 14) D. E. DAVIES, U. R. EVANS, and J. N. AGAR: *Proc. Roy. Soc.*, 225 (1954), p. 443
- 15) J. PAIDASSI: *Acta Met.*, 6 (1958), p. 184
- 16) N. G. SCHMAHL, H. BAUMANN, and H. SCHENCK: *Arch. Eisenhüttenw.*, 29 (1958), p. 41, 147
- 17) C. WAGNER: *Z. Physik. Chem.*, 21 (1933), p. 25
- 18) O. KUBASCHEWSKI and B. E. HOPKINS: *Oxidation of Metals and Alloys*, (1962), p. 108 [Butterworths and Co. Ltd., (London)]
- 19) W. D. KINGERY, D. C. HILL, and R. P. NELSON: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43 (1960), p. 473
- 20) L. von BOGDANDY and H. J. ENGELL: *Die Reduktion der Eisenerze*, (1967), p. 20 [Springer-Verlag, Berlin]
- 21) L. PAULING: *The Nature of the Chemical Bond*, (1940), [Cornell University Press, New York]
- 22) 笛木, 栗原: *金属学会会報*, 8(1969), p. 20
- 23) J. C. MEASOR and K. K. AFZULPURKAR: *PHIL. Mag.*, 107 (1964) 10, p. 817
- 24) L. B. PFEIL: *J. Iron Steel Inst.*, 123 (1931), p. 237
- 25) A. B. WINTERBOTTOM: *ibid.*, 165 (1950), p. 9
- 26) E. A. GULBRANSEN: *Trans. Electrochem. Soc.*, 81 (1942), p. 327
- 27) G. PFEIFFERKORN: *Z. Metallk.*, 46(1955), p. 204
- 28) V. R. EVANS: *Trans. Electrochem. Soc.*, 91 (1947), p. 547
- 29) N. B. PILLING and R. E. BEDWORTH: *J. Inst. Metals.*, 29 (1923), p. 529
- 30) K. HEINDLHOFER and B. M. LARSEN: *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.*, 21 (1933), p. 865
- 31) A. PORTEVIN, E. PRETET, and H. JOLIVET: *Rev. Metall.*, 31 (1934), p. 101, 186, 219
- 32) J. PAIDASSI: *Ing. quim.*, 10 (1951) 10, p. 5
- 33) O. KUBASCHEWSKI and D. M. BRASCHER: *Trans. Faraday Soc.*, 55 (1959), p. 1200
- 34) J. MOREAU and M. CAGNET: *Rev. Metall.*, 55 (1958), p. 1091
- 35) N. F. MOTT: *Trans. Farad. Soc.*, 36(1940), p. 472
- 36) N. CABRERA and N. F. MOTT: *Rep. Progr. in Physics*, 12 (1949), p. 163
- 37) H. H. UHLIG: *Acta Met.*, 4 (1956), p. 541
- 38) H. H. UHLIG, J. PICKETT, and J. MACNAIRN: *ibid.*, 7 (1959), p. 111
- 39) R. TYLECOTE: *J. Inst. Metals*, 78 (1950), p. 327