

論 文

UDC 621.341.1 : 669.094.2 : 546.262.1-13 : 620.183.6

低温域における酸化鉄の還元過程の高温 X-ray 装置による研究*

李 海 洙**・館 充***

Study of the Reduction Process of Iron Oxide by High Temperature X-ray Apparatus at Low Temperature

Hesu REE and Mitsuru TATE

Synopsis:

This study deals with the reduction process hematite and magnetite with CO gas during gradual heating to 800°C. The process is analysed by high temperature X-ray diffraction technique. The main results are as follows;

- 1) The mechanism of production and vanishing of various products obtained in the CO reduction process of hematite and magnetite ores is clarified;
- 2) The wüstite (FeO) is most slowly reduced among the products obtained in the CO reduction process, furthermore, the reduction velocity of FeO obtained by the reduction of magnetite is slower than that of FeO obtained by the reduction of hematite.
- 3) It is observed that the number of pore in FeO produced from hematite is larger than that from magnetite. The difference of porosity is considered to be one of factors influencing on the reduction velocity of FeO;
- 4) The iron produced by the reduction of FeO consists of α -phase, and subsequently, transformed to γ -phase;
- 5) The cementation structure of iron crystal of γ -phase is microscopically observed.

(Received March 27, 1973)

1. 緒 言

酸化鉄の低温および高温域におけるガスまたは固体還元に関する研究が数多く発表されている^{1)~11)}。しかし還元過程を通じて生成、消滅する低位酸化物および還元鉄の鉱物学的挙動を高温 X-ray 装置によつて調べたものはあまり見当つてない。

V. LADISLAUS, VISNYOVSKY¹²⁾は Derivatography を用い還元生成物の生成、消滅の過程を試料の重量、温度、生成ガス濃度の変化から研究しているが、これからもその実体を把握することは困難で、推測の域を出ない。酸化鉄のようにいくつかの反応が逐次に進み最終生成物にいたる場合、その反応過程を正確にとらえることは容易ではない。

そこで著者らは赤鉄鉱と磁鉄鉱を低温域で CO ガスにより還元し中間生成物の鉱物学的変化を高温 X-ray 装置を用いて調査した。その結果この方法により昇温中の

全還元過程および素過程の推移が把握でき新しい知見を得たので報告する。

2. 実験方法並びに装置

2.1 実験試料

試料としては Table 1 に示す化学組成のインド赤鉄鉱 (hematite) と茂山磁鉄鉱 (magnetite) の塊を厚さ 1 mm に切出し、その表面を鏡面状に研磨した後 15 mm × 30 mm の長方形試料台に納まるよう加工したものをを用いた。

2.2 実験装置

装置は理学電機製 CAT. No 2311 型の高温 X-ray 装置で、この装置は Fig. 1 に示したように試料台を一

* 昭和46年4月本会講演大会にて発表
昭和48年3月27日受付

** 東京大学生産技術研究所

*** 東京大学生産技術研究所 工博

Table 1. Chemical composition of iron ore (%).

	T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Hematite	67.10	0.36	0.12	2.39	0.45
Magnetite	64.80	26.75	0.20	4.62	0.81

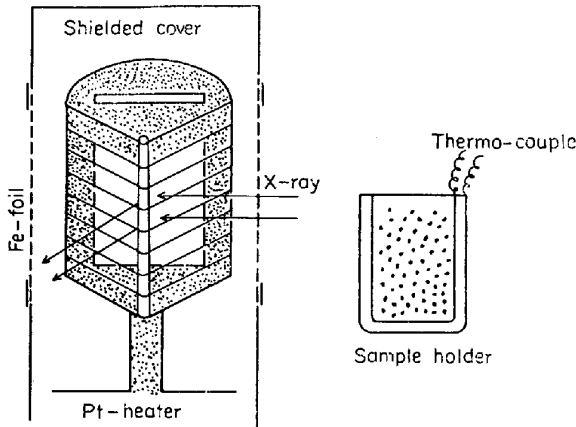


Fig. 1. Apparatus for the reduction.

定温度に加熱できる白金線加熱炉とともに気密カプセルに納めたもので、カプセルの底部に設置したガス導入管よりカプセル内にガスを送り込むことができ、そのガスは試料台に接し上部の排気口から外部に排出されるようになっていいる。また試料はホルダーに入れ加熱炉内に納めることができる。

本実験では還元ガスとして CO ガスを送り、昇温は Fig. 2 に示したような昇温曲線で 800°C まで 40 min で昇温し、それから一定温度 (800°C) に保持するよう制御した。

なを Control potentiometer の読みが試料温度と正しく対応するかどうかを調べたところ Fig. 3 のような関係が得られ、良く対応することを確認した。また昇温を開始すると同時に CO ガスを流して還元をおこなったがそのときのガス流は 100cc/min と 200cc/min の 2 通りであった。

このときの還元の進行状況は管電圧および電流をそれぞれ 30KVA, 10MA とし CoK_α を用い、還元によって出現する Fe₃O₄ は (400), FeO は (200), α-Fe は (110), α-Fe は (111) からの回折線を同時追跡した。またこれらの回折面を選んだ理由は CoK_α に対し回折角 2θ がそれぞれ Fe₂O₃ の (113) で 48°, Fe₃O₄ の (400) で 50°7', FeO の (200) で 49°4', α-Fe の (110) で 52°3', γ-Fe の (111) で 51° と 47°~53° の範囲内に納まるため追跡が短時間でおこなへ、しかもこれらの線強度 I/I₀ は 70, 50, 100, 100, 100, と比較的強か

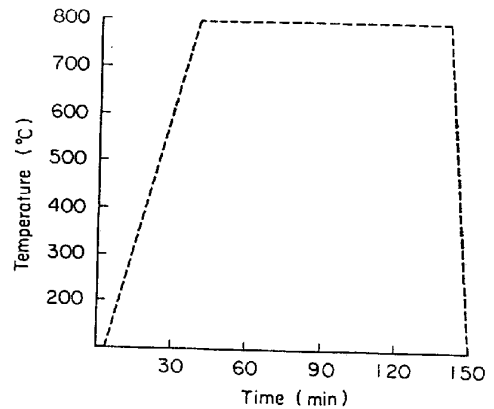


Fig. 2. Temperature-time curve of the apparatus.

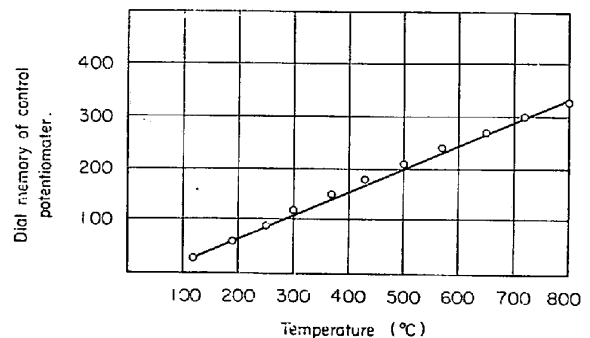


Fig. 3. Relation between the temperature of sample and the dial memory of control potentiometer.

つたからである。

追跡回折角 2θ 47°~53° は連続的に 1°/min の走査速度で往復させ、それによつて得られた回折線を記録解折して追求した。

3. 実験結果

3-1 hematite と magnetite の還元推移

Fig. 4, 5 は CO 200cc/min 気流中での hematite および magnetite の各還元過程を追跡して得た回折図の一部である。

hematite は昇温 24 min (460°C) で Fe₃O₄ (400) からの回折線が現われ Fe₂O₃→Fe₃O₄ の還元が始まっていることを示した。それからさらに線強度は増大し、4 min 後の 28 min (560°C) で Fe₃O₄ の線強度は極大に達するとともに、このとき Fe₃O₄ の還元で生じた FeO (200) の回折線も現われた。その後 32 min (650°C) になると Fe₂O₃ の回折線は消失してしまい Fe₃O₄ も急速に減少しつつ 38 min (780°C) で完全に消滅した。

これに対し FeO の回折線強度は 28 min と 32 min の間で急速に増大し、38 min では FeO→α-Fe の還元によると見られる α-Fe (110) の弱い回折線を現わした。それ以後 α-Fe の線強度は時間とともに増加してゆくが

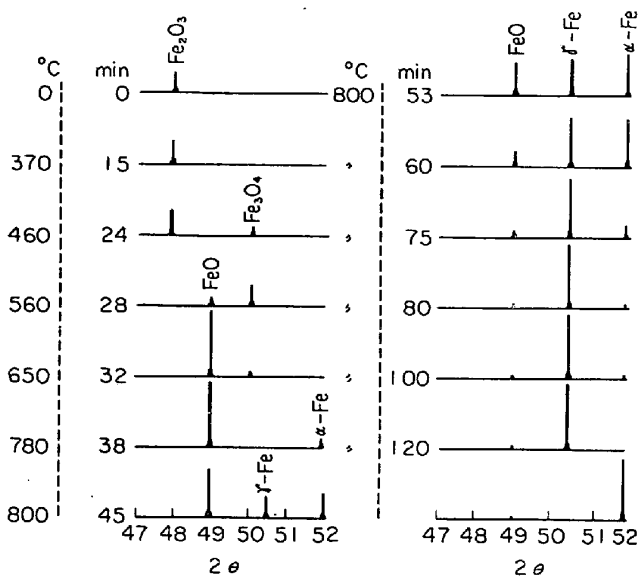


Fig. 4. Patterns of X-ray diffraction in the reduction process of Fe_2O_3 in CO 200cc/min.

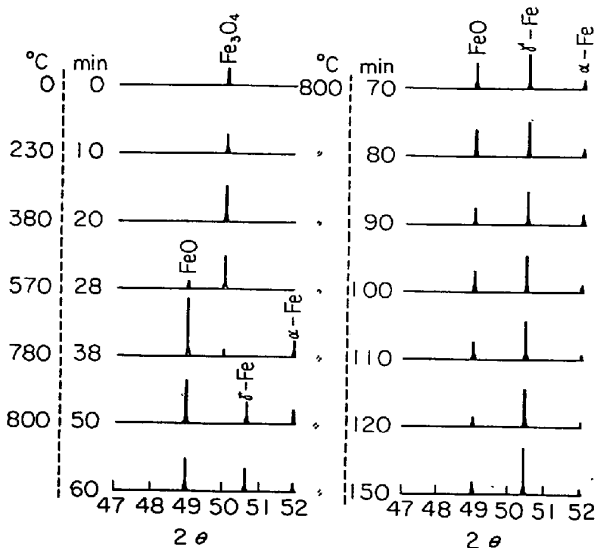


Fig. 5. Patterns of X-ray diffraction in the reduction process of Fe_3O_4 in CO 200cc/min.

一方 38 min (780°C) と 45 min (800°C) の間で γ -Fe (111) の回折線が現われる。これは $FeO \rightarrow \alpha-Fe \rightarrow \gamma-Fe$ の酸化と結晶変態が平行して進んだことを暗示している。

その後 800°C に保持状態になっている 60 min 後を境に α -Fe は急速に減少し、100 min で痕跡程となった。そうして 120 min にいたつては Fe 晶は γ のみを現わした。

一方 FeO は 60 min 後でも相当量残存するがそれから 120 min まで漸次減少し痕跡程度となった。これからも FeO の還元は他の酸化鉄に比べ速度が遅いことが

わかる。

他方, magnetite は還元開始から 28 min たつて FeO の生成が認められるようになったがそれから 10 min (780°C) 後 FeO の線強度は急速に増大し、 Fe_3O_4 の回折線を痕跡程残した。また magnetite の還元によつて生成した FeO の回折線の変化の過程で α -Fe(110) の回折線を現わし、逐次 $FeO \rightarrow \alpha-Fe$ の反応が進んでいることを示した。なおこの α -Fe の出現は hematite の場合と同一温度レベルであつたことが注目される、

しかしその後 α -Fe の回折強度は急激に変化せず、かなり緩慢に減少し、昇温時間 150 min でも痕跡程になった。これに対し γ -Fe も漸次増加しているが hematite 還元の場合程の変化は見られなかつた。なおこれは後述するように FeO の還元が遅いことと対応している。

FeO は昇温 100 min に及んでもかなりの線強度をもつた回折線を示し、その後 150 min にいたつてもなを残存した。これは hematite の還元過程とはかなり違う傾向を見せている。このように magnetite の還元は hematite のそれに比べ相対的に遅いが、その主要原因と magnetite を還元してできた FeO が hematite を還元してできた FeO に比べ緩慢に還元が進むことと関連があると考えられた。

3.2 hematite と magnetite の還元推移の比較

続いて CO ガス 100cc/min, 200cc/min の各気流中における hematite と magnetite の還元過程を比較するため、それを X-ray 的に追跡して得た各回折線と線強度の推移を昇温曲線と共に Fig. 6, 7, 8, 9 に図示した。

図から明らかなように hematite, magnetite とともにガス流量が 100cc/min と 200cc/min では還元の速度は異

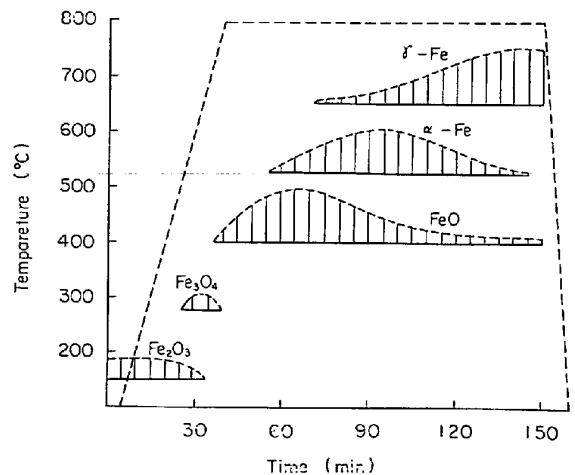


Fig. 6. Time-patterns of X-ray diffraction in the reduction process of Fe_2O_3 in CO 100cc/min.

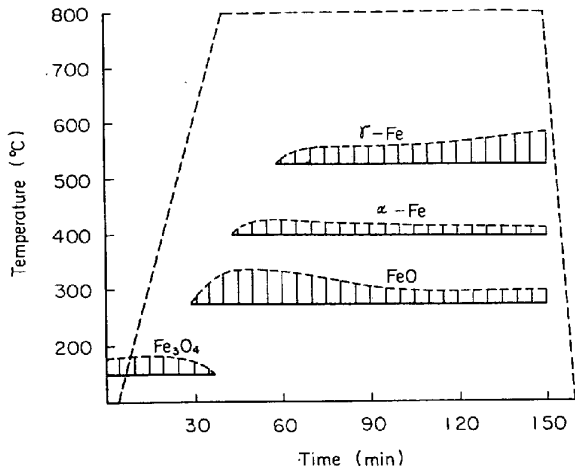


Fig. 7. Time-patterns of X-ray diffraction in the reduction process of Fe_3O_4 in CO 100cc/min.

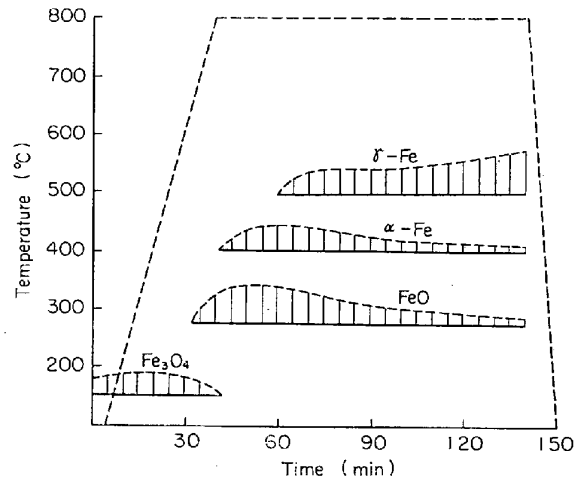


Fig. 9. Time-patterns of X-ray diffraction in the reduction process of Fe_3O_4 in CO 200cc/min.

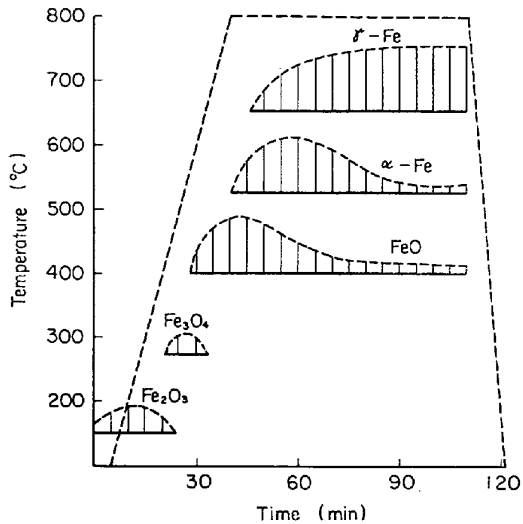


Fig. 8. Time-patterns of X-ray diffraction in the reduction process of Fe_2O_3 in CO 200cc/min.

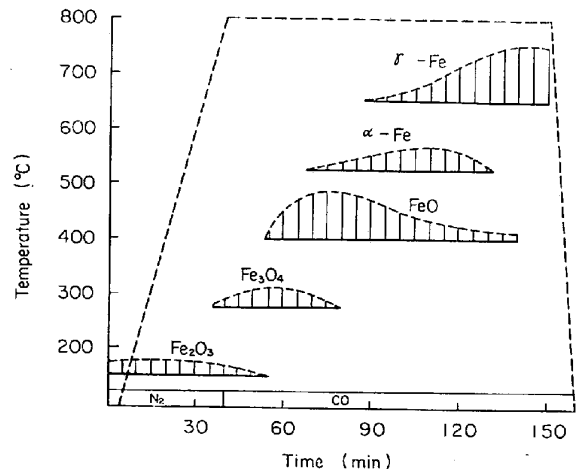


Fig. 10. Time-patterns of X-ray diffraction of Fe_2O_3 reduced by CO 100cc/min after elevated to 800°C in N_2 .

なっており、還元速度へのガス流の影響を示している。またこの影響は magnetite に比べ hematite の方が大きく現われた。さらに hematite, magnetite の還元過程で生成する各酸化物中還元反応速度に最も大きな影響を及ぼしているのは FeO 晶であることも明らかとなった。すなわち hematite の Fe_3O_4 , FeO への還元は、いたって容易であるのに、FeO の Fe の還元には非常に長い還元時間を要する。また magnetite から生成した FeO は hematite からのそれよりもさらに長い Fe への還元時間必要とする。

このように FeO の生成とその還元消滅の過程を詳細に調べた結果、酸化鉄の最終還元へは FeO が最も大きな影響を与え、それはまた出発酸化鉄によつて異なる挙動を示すことが明らかとなった。

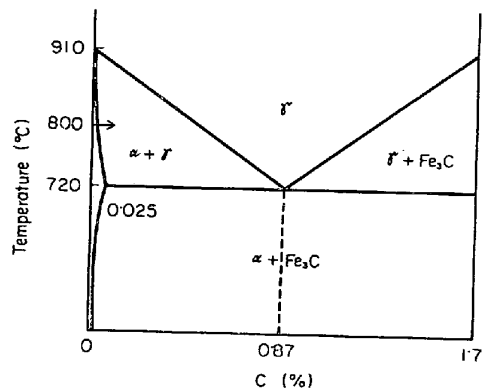


Fig. 11. Fe-C diagram.

一方 FeO へのガス流の影響も他の酸化物に対するより一層大きいようである。Fig. 6 と 8 から明らかな通り 200cc/min の場合には FeO は Fe の生成に伴い急速に減少する傾向を示すが 100cc/min ではこの傾向が弱

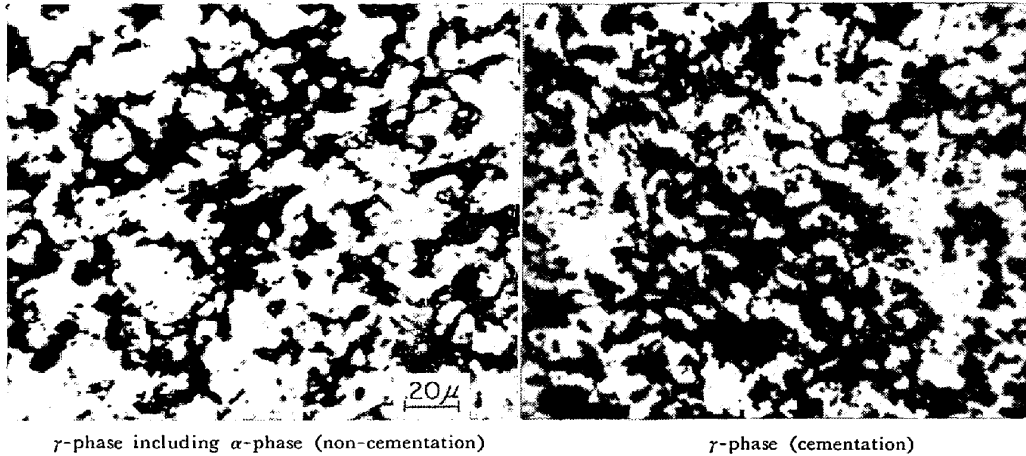


Photo. 1. Etching structure of metallic iron in reduced Fe_2O_3 .

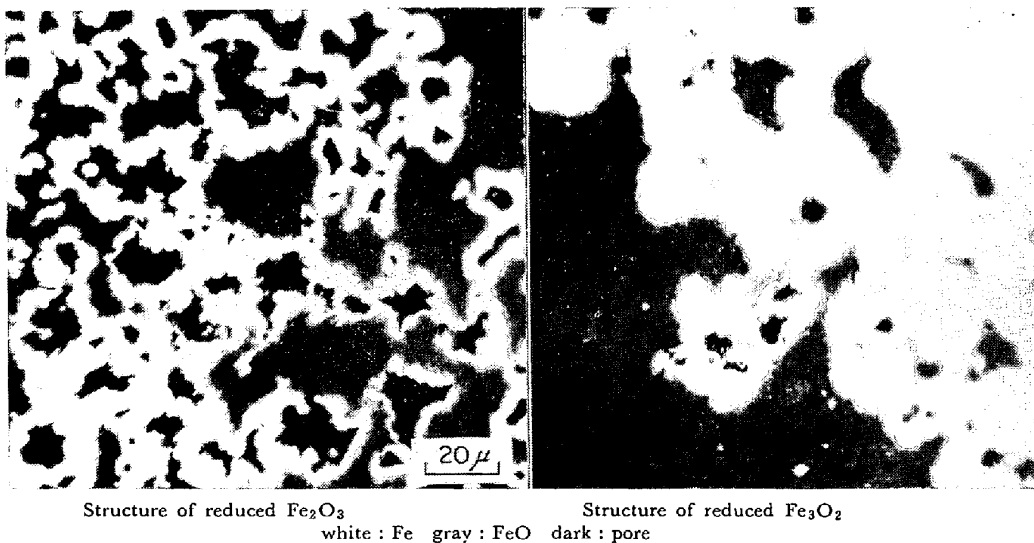


Photo. 2. Reduction behavior of FeO produced from Fe_2O_3 and Fe_3O_4 in CO 200 cc/min.

く、magnetite では Fig. 7 と 9 に見るように一層緩慢に変化した。

また昇温最高温度 800°C において生成 Fe 晶の初期は $\alpha\text{-Fe}$ であつたのが漸次 $\gamma\text{-Fe}$ へと移行していく、これは Fig. 11 の Fe-C 状態図からも推察されるように Fe 晶への C の固溶によつて α と γ の共存域が γ 域に移行したためと考えられる。その組織を観察したところ $\gamma\text{-Fe}$ 生成初期の試料には浸炭組織は見られなかつたが、hematite 還元の場合には $\alpha\text{-Fe}$ が消失したときの γ 晶試料には Photo. 1 に示したように若干浸炭組織と思われるものが観察され、 CO 還元の過程では浸炭をも伴うことがわかつた。

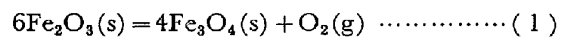
これに対し magnetite の還元から得られる $\gamma\text{-Fe}$ は常に α 晶と共存し、また浸炭組織と思われるものは見られなかつた。

3.3 hematite の等温還元

前項までの試験は昇温開始と同時に CO ガスを流した

昇温還元であるが、普通の還元試験では一定の温度まで N_2 気流中で昇温し、所定の温度に到達してから還元ガスを通す等温還元を行なつていたので、昇温還元と等温還元との還元推移の違いを見るため 800°C まで N_2 気流中で昇温し、それから CO 還元を行なつた。この結果を Fig. 10 に示した。

これから明らかなように昇温還元のそれと基本的にその推移の pattern は変わつていない。しかし昇温 700°C を越えた所で hematite の一部に $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の移行が認められ、次の解離反応が生じたことを暗示した。



先行研究者ら¹¹⁾は $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 範囲における hematite の等温還元の際して、各所定温度までは N_2 気流中にて昇温している場合が多い。そうしてこの過程で若干の重量減少が生ずることを認めているものの、その原因を詳細に検討している例は見当つていない。

本実験において $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の明確な移行を認める

にいたつた以上、これが(1)式の解離反応に基因したと考えるなら、800°Cにおける Fe_2O_3 の酸素分圧 p_{O_2} は(2)式¹⁴⁾によつてほぼ 10^{-9} と計算され、雰囲気中の酸

$$\log p_{\text{O}_2}(\text{atm}) = -\frac{26\,063}{T} + 14\,697(298 \sim 1\,460\text{K})$$

素分圧はそれよりも低い値に達していなければならないはずである。

実験に使用した N_2 ガス中酸素 p_{O_2} は 10^{-9} よりは高かつたと予測され、それが 10^{-9} 以下の雰囲気になる原因の1つには N_2 ガスが加熱炉に入りFe-foil (Fig. 1)に接触することからFe-foilの一部を酸化し、その結果 10^{-9} 以下になつたのであろうと考えられる。それを裏付けるように、実験後のFe-foilには酸化された跡とも見られる微細な気孔が多く発生していた。

一方この原因とは別に N_2 ガス中hematiteの昇温過程で脈石成分の影響も加わつて Fe_2O_3 が Fe_3O_4 へと移行するほかの反応が生じているかも知れない。したがつて N_2 ガス中昇温時hematiteの $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の移行過程は今後さらに究明すべき問題であると考えられた。

以上のような還元挙動の観察と並行してhematiteとmagnetiteの反応の違いを調べるため還元試料の研磨面の物理的性状は大差なかつたにもかかわらずmagnetiteの還元鉄層はhematiteのそれに比べ気孔の少ない緻密な組織を示した。

さらにFeOを観察したところhematite還元の場合はFeOの段階で多量の空孔が生じ $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の還元はPhoto. 2示したごとくこの空孔を通じて顕著に進んでいることがわかつた。それに対しmagnetiteのFeOにはそれほどの空孔の発生は見られず $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ と進むにつれ多少の空孔が現われるだけであつた。これについては他の研究者によつても指適されている通りである⁹⁾。

以上の事実によりhematite, magnetiteから得られる各Wüstiteの還元速度の違いの一因はWüstite段階におけるこの気孔発生状態の相異にあるものと考えられた。

この気孔発生の相異は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ と $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の離脱酸素量の違いもさることながら各出発酸化鉄からFeOへの還元過程における結晶学的変化の違いにも原因があるものと考えられる¹³⁾。

とくに本研究で800°Cにおける還元鉄はhematite, magnetiteのいずれにおいても生成初期は $\alpha\text{-Fe}$ へと徐々に移行するという興味ある結果を得た。このときhematiteからのFe晶に比べmagnetiteのFe晶は $\gamma\text{-Fe}$ への移行がおそかつたがこれは多分magnetiteの $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 反応速度が遅く、その結果生成 $\alpha\text{-Fe}$ 中に固

溶酸素量が高かつたことに起因すると見られ注目された。

4. 結 言

昇温時におけるhematite, magnetiteのCO還元を高温X-ray装置により鉱物学的挙動を研究し次のような結果を得た。

(1) 出発鉱石hematite, magnetiteのCO還元時に生ずる各生成物の生成と消滅の過程を明らかにできた。

(2) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元は100cc/min, 200cc/minでそれぞれ500°Cおよび450°C近傍で始まり、続いて $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ は650°Cと550°C近傍で始まつた。また $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ はいずれの場合でも800°Cにいたつて始まつた。

(3) 出発鉱石magnetiteの場合はCOガス100cc/min, 200cc/minでいずれも550°C前後で $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の還元が始まつたが $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ はhematiteからのそれに比べかなり緩慢に進行した。

(4) 800°CにおけるFeOの還元生成物はhematite, magnetiteのいずれも初期は $\alpha\text{-Fe}$ であつたが保持時間とともに $\gamma\text{-Fe}$ へと移行し、ついに γ 晶のみとなるようである。しかしFeOの残留が認められる場合は $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$ の共存相を形成することが見られた。

(5) magnetiteから生成したFeOはhematiteからのそれに比べ還元速度はかなり遅いことを知つたがその原因の一つにFeO晶の気孔生成が考えられた。

(6) $\gamma\text{-Fe}$ に移行した鉄晶には浸炭組織が観察され、この結果CO還元後期には浸炭を伴うことを確認した。

文 献

- 1) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) 2, p. 2
- 2) J. M. QUETS, et al.: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) 6, p. 545
- 3) B.B.L. SETH and H. U. ROSS: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965) 2, p. 180
- 4) V. JOHANNES, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965) 8, p. 543
- 5) 小野田, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 54(1968)1, p. 33
- 6) 相馬: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1753
- 7) V. ECKCHARD, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 43 (1972) 6, p. 457
- 8) 李, 館: 鉄と鋼, 57 (1971) 3, p. 465
- 9) J. O. EDSTRÖM: JISI, (1953) p. 289
- 10) V. AGATHE ENDOM, et al.: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964) 7, p. 577
- 11) P. K. STRANGWAY and H. U. ROSS: Trans. Met. Soc. AIME, 242 (1968) 9, p. 1981
- 12) V. LADISLAUS VISNYOVZSKY: Arch. Eisenhüttenw., 39 (1968), p. 733
- 13) R. L. BLEFUSS: Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 52
- 14) 大谷: 鉄冶金学熱力学 (1971), p. 152