

論 文

UDC 669.141.17 : 669.181.428 : 669.162.282 : 669.046.464 : 546.-31

種々の酸化物を含むヘマタイトの還元によつて
生成する還元鉄の気孔径分布*

井口 義章**・飯田真喜男***・井上 道雄**

Pore Radius Distributions of Iron Reduced from Hematite
Containing Several Foreign Oxides

Yoshiaki IGUCHI, Makio IIDA, and Michio INOUYE

Synopsis:

The pore-radius distribution of the reduced iron from hematite containing several foreign oxides was measured by the mercury penetration method. Hematite was reduced by hydrogen and carbon-monoxide at about 800° and 1000°C.

These foreign oxides were grouped into four types depending on the effect on the pore radius.

(1) The oxides such as Al_2O_3 , Cr_2O_3 and TiO_2 which are considerably soluble in hematite and magnetite but practically insoluble in wustite.

(2) The oxides such as CaO which are considerably soluble in wustite but have limited solubilities.

(3) The oxides such as MgO which form continuous solid solutions with wustite and do not have limited solubilities.

(4) The oxides such as SiO_2 which are almost insoluble in any iron oxides.

According to the present work, the effects of those oxides on the pore radius in reduced iron are as follows.

The oxides in group 1 form the micro pores of the radius which decreases with increasing the amount.

The oxides in group 2 form the macro pores of the radius which increases with increasing the amount.

The oxides in group 3 show practically little effect on the pore radius. The oxides in group 4 do not influence the pore radius.

1. 緒 言

還元鉄の性質がその還元された温度によつて著しい違いのあることは、よく知られている。低温で還元されるほど還元鉄の気孔径は小さく、かつ比表面積が大きく活性であり、ガスとの反応性も強く、低温で還元されたものは触媒としても利用されている。しかし冶金学的立場からこれを利用する場合には、これらの性質はその取り扱い上種々の問題を生ずるため、還元鉄を不活性化して利用することが多い。不活性化については著者らの研究¹⁾を含めいくつかの研究²⁾³⁾が報告されている。

他方、鉄鉱石中には酸化鉄以外の酸化物が共存するが、それが還元鉄の性質に及ぼす影響についてはほとんど研究されていない。わずかに、 Al_2O_3 、 TiO_2 が天然鉄石

中に細かく分散して入つていれば還元鉄の気孔⁴⁾が小さくなり、また Cr_2O_3 、 Al_2O_3 が還元鉄の触媒活性⁵⁾を増すことが知られているに過ぎない。

そこで本研究では、鉄鉱石中に存在する一般的な不純酸化物である SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、特殊な鉄石に含有されている Cr_2O_3 、 TiO_2 ならびにアルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物である Li_2O 、 BeO また ZrO_2 について還元鉄の性質に及ぼす添加酸化物の影響について調べ、添加酸化物の特性との関係を明らかにしようとするものである。

なお還元鉄の物理特性としてその気孔径分布をとり上げれば、比較的容易に精度の良い結果が得られ、還元鉄の大気中における酸化ロスと特に関係の深い比表面積もこれから概算することができる利点も指摘できる。

* 昭和 51 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 52 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1977)

** 名古屋大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku Nagoya 464)

*** 名古屋大学大学院 (現: 日本電装(株)) (Graduate School, Nagoya University, Now Nippon Denso Corp.)

2. 等温平衡状態図に基く酸化鉄と添加酸化物の平衡関係の検討

添加酸化物は酸化鉄との平衡関係によって次の5つに分類することができる。

(A) ヘマタイトと(単体あるいは酸化鉄との化合物として)全率あるいは限率の固溶体をつくり、マグネタイトとは(スピネル構造の酸化鉄との化合物として)全率固溶体をつくるが、ウスタイトにはほとんど固溶しないもの。

(B) ヘマタイトには固溶しないがマグネタイト、ウスタイトには(酸化鉄との化合物として)限率固溶体をつくるもの。

(C) ヘマタイトには固溶しないがマグネタイトには(酸化鉄との化合物として)ウスタイトには(単体として)それぞれ全率固溶体をつくるもの。

(D) いずれの酸化鉄にも固溶しないが酸化鉄と化合物を生成するもの。

これらを Fe_2O_3 - FeO -(添加酸化物) 3元系等温平衡状態図として模式的に示せば Fig. 1(A)~(D)となる。

(A)には Al_2O_3 ⁶⁾⁷⁾, Cr_2O_3 ⁸⁾, TiO_2 ⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾がある。ヘマタイトと Al_2O_3 は限率固溶体を、 Cr_2O_3 は全率固溶体をつくる。 TiO_2 は $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ として全率溶体をつくる。マグネタイトとは $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$,

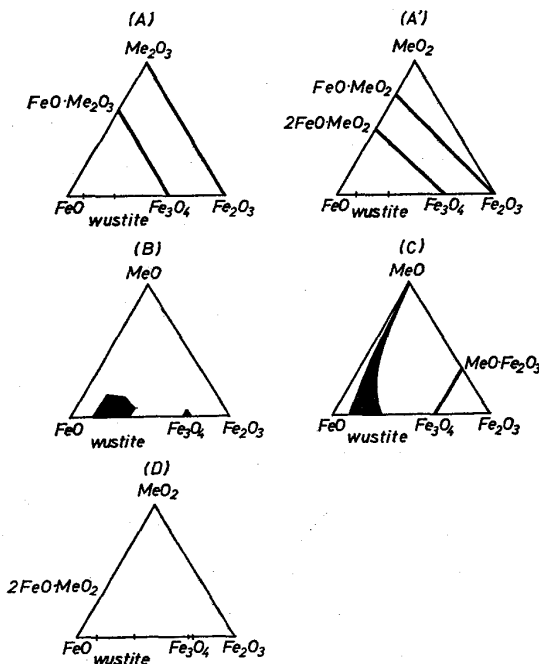


Fig. 1. Schematic representation of isothermal sections through the systems FeO - Fe_2O_3 -(MeO_2 , Me_2O_3 , MeO or Me_2O).

$2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ が全率固溶体をつくる。(B)には CaO ¹²⁾があり、酸化鉄と種々の化合物をつくり、マグネタイト、ウスタイトと限率固溶体を生成する(C)には MgO ¹³⁾¹⁴⁾があり、 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ がマグネタイトと全率固溶体をつくり、ウスタイトとは単体として全率固溶体をつくる。(D)には SiO_2 ¹⁵⁾があり、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ を生成する。その他本研究で使用した BeO , Li_2O は利用しうるデータがなく不明である。

3. 水銀圧入法による気孔径分布の測定

試料を内径 3.0 mm 長さ約 10 cm の毛細管によって外と通じているガラス容器にセットし、真空のもとで水銀を毛細管の途中まで満たす。これをエチルアルコールに浸し、エチルアルコールに加えられた圧力と毛細管内の水銀面の位置の関係を記録する。このようにして、ゼロから P atm までに圧入された水銀量 V が P の関数として得られ、 $P\cdot r = -2\sigma \cos\theta$ ($\theta = 140^\circ$ ¹⁶⁾ $\sigma = 480 \text{ dyn/cm}$ ¹⁷⁾) の関係を使って ∞ から r までの半径をもつた気孔の容積 V が r の関数として求まる。本研究では V と r の関係を便宜的に気孔径分布と称した。

本研究で得られた気孔径分布曲線は、Fig. 2 に模式的に示した 2 つの場合に大別される。I 型は $-dV/dr$ に 1 つの極大値を含み、II 型は 2 つの極大値を含む。ただし非常に小さい $-dV/dr$ の極大値は無視した。

4. 試料

4.1 試料の作成

Fe_2O_3 は市販の試薬特級 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ を焙焼し、さらに 1300°C で酸素流通下に 1 h 加熱して得た。 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , MgO , BeO , LiOH はそれぞれ市販の試薬を使用し、 SiO_2 は石英ガラスの 200 メッシュ以下のものである。

試料は、 Fe_2O_3 -(添加酸化物) 2元系で、添加酸化物の濃度は 2.5 および 5.0 mol% とした。 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , CaO は 7.5 mol% の試料も作成した。

試料の製造は 2 つの段階に分けられる。まず第 1 の段階では、秤量したものを Y 型混合機で十分に攪拌混合

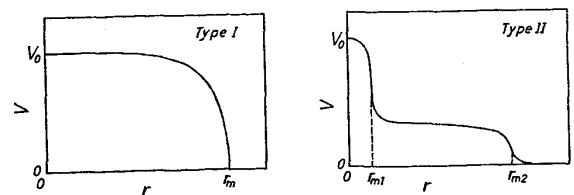


Fig. 2. Schematic representation of the types of pore-radius distribution.

し、水を加えて造粒後乾燥し、 Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 を添加したものは 1300°C で大気中において 1 h, CaO , MgO , BeO , LiOH を添加したものは 1200°C で大気中において 1 h 焼成した。ヘマタイトに固溶しない SiO_2 , CaO , MgO , BeO , Li_2O を添加したものは第 1 段階での試料 (Fig. 10, 11 に示した結果など) も使用した。

第 2 段階では、第 1 段階の試料を再び粉碎後乳鉢中で十分に粉碎攪拌混合し、造粒乾燥し前と同様に 1200°C あるいは 1300°C で大気中において 5 h 焼成した。なお LiOH は焼成条件下で安定な Li_2O として濃度を計算した。

4.2 ヘマタイト中における添加酸化物の存在状態

試料は十分に長い時間焼成したので、焼成条件下で平衡が達せられていると考えてよい。従つて冷却時に状態変化がないと仮定すれば、ヘマタイト中における添加酸化物の存在状態は、雰囲気酸素分圧 ($P_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$) 下での Fe_2O_3 - (添加酸化物) 擬 2 元系平衡状態図から知ることができる。

Al_2O_3 , Cr_2O_3 ¹⁸⁾ は添加した全量 (7.5 mol% まで) 固溶し、 TiO_2 ¹⁹⁾ は $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ として全量 (7.5 mol% まで) 固溶するが、 SiO_2 ²⁰⁾ は固溶体、化合物を生成せず、 CaO ²¹⁾ は $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ を生成し、 MgO ²²⁾, Li_2O ²³⁾ はスピネル固溶体を生成して、それぞれ Fe_2O_3 と共存す

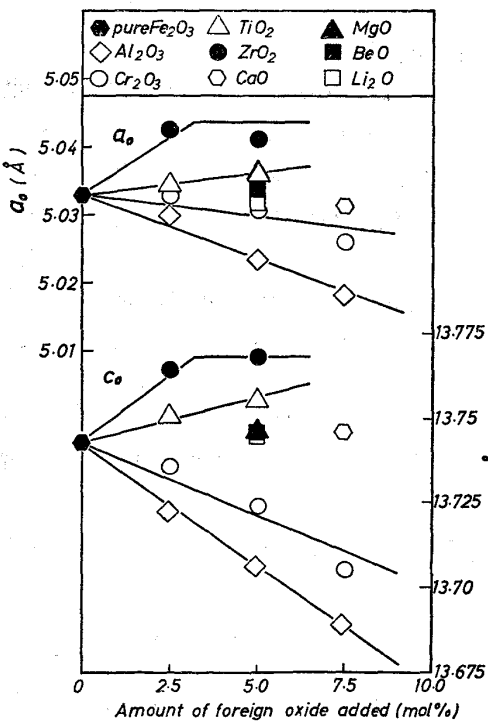


Fig. 3. Lattice constants of hematite and hematite containing foreign oxides.

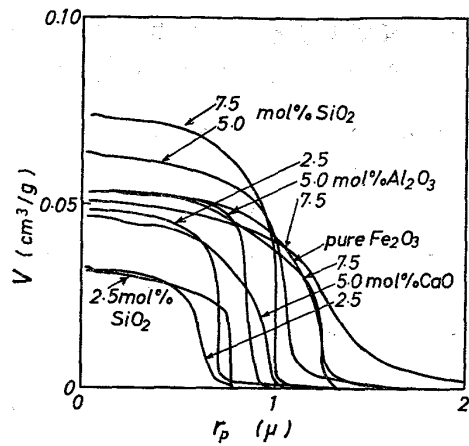


Fig. 4. Pore-radius distributions of hematite and hematite containing foreign oxides.

るが BeO , ZrO_2 については知見が得られていない。

Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 を添加した試料のヘマタイトの格子定数は、Fig. 3 に示したように、添加量と直線関係にある。また 5.0 mol% Al_2O_3 , TiO_2 , 7.5 mol% Cr_2O_3 を添加した試料をさらに、5 h 焼成してもその格子定数は変化しなかつた。これらの事実は添加した全量が固溶していることを意味する。

ヘマタイトに固溶しないその他の酸化物を添加したヘマタイトの格子定数は Fig. 3 に示したようにほとんど変化していない。

4.3 試料の気孔径分布

Al_2O_3 , SiO_2 , CaO を添加した還元前の試料の気孔径分布を Fig. 4 に示した。添加酸化物の種類に依らず I 型の気孔径分布であり添加量が増すと気孔径も大きくなる傾向が共通してみられる。なかでも Al_2O_3 , CaO を混合した試料にはこの傾向が強い。 r_m は 1μ 前後で

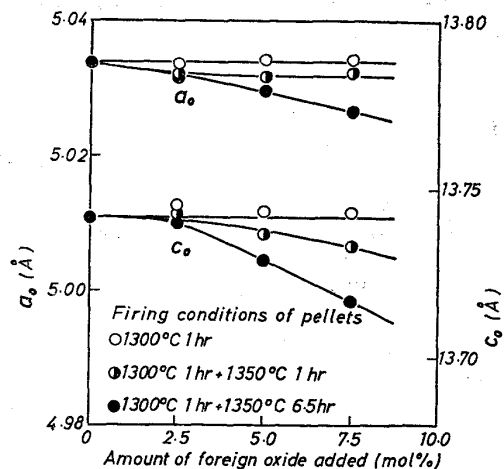


Fig. 5. Changes of lattice constants of hematite in pellets containing various amounts of Al_2O_3 under various firing conditions.

ある。

5. 実験方法

試料は従来から使用している熱天秤²⁴⁾を用い、795°Cで H_2 , H_2-H_2O あるいは 80%CO-20%CO₂ 混合ガス、985°Cで H_2 , H_2-H_2O あるいは 95%CO-5%CO₂ 混合ガスにより還元した。CO-CO₂ 混合ガスで還元するとき、還元温度で Fe₃C を生成しない組成とした。

気孔径分布は水銀圧入法により約 1000atm の圧力まで測定した。

部分還元した試料の顕微鏡観察は油浸下で行ない、写真は 750 倍で撮影した。

6. 実験結果

6.1 ヘマタイトへの Al₂O₃ の固溶量と還元鉄の気孔径の関係

ヘマタイトに固溶する添加酸化物については、添加量とともにその固溶量が問題になる。そこで Al₂O₃ についてその影響を調べた。

まず所定の濃度となるように秤量した Fe₂O₃ と Al₂O₃ を Y 型混合機で約 3h 混合して水を加え造粒乾燥した。つぎの3つの焼成条件 (1300°C 1h, 1300°C 1h + 1350°C 1h, 1300°C 1h + 1350°C 6.5h) の試料を作成した。これらの試料の格子定数を Fig. 5 に、5.0 mol% Al₂O₃ の試料を 795°C, H₂ で還元した還元鉄の気孔径分布を Fig. 6 に示した。

添加した Al₂O₃ の量と焼成時間が長いほど、格子定数が減少しヘマタイトへの Al₂O₃ の固溶量が増大することが分る。一方還元鉄の気孔径はヘマタイトへの Al₂O₃ の固溶量の増大に伴って小さくなる。

これから、ヘマタイトに添加した Al₂O₃ は固溶して初めて還元鉄の気孔径を小さくする作用を有することが

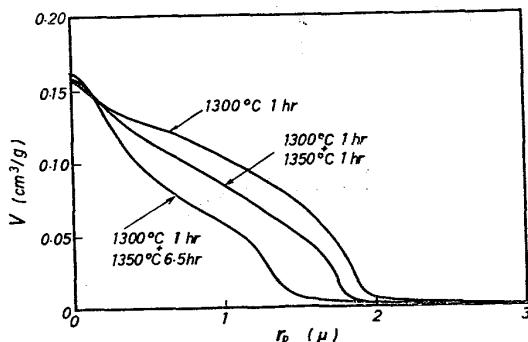


Fig. 6. Effect of firing conditions of hematite pellets containing 5 mol% of Al₂O₃ on the pore-radius distribution of iron reduced with H₂ at 795°C.

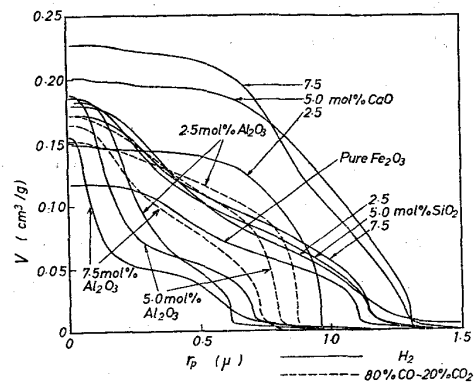


Fig. 7. Effect of Al₂O₃, CaO and SiO₂ on the pore-radius distribution of iron reduced from hematite at 795°C.

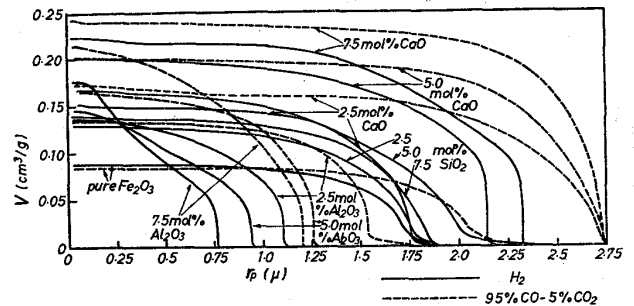


Fig. 8. Effect of Al₂O₃, CaO and SiO₂ on the pore-radius distribution of iron reduced from hematite at 985°C.

わかる。以下の実験においては添加した Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ の全量がヘマタイトに固溶した試料を使用した。

6.2 還元鉄の気孔径分布に及ぼす添加酸化物の種類と量の影響

Al₂O₃, SiO₂ および CaO の影響を Fig. 7 (795°C還元) と Fig. 8 (985°C還元) に示した。

これらの結果を概観すると、還元鉄の気孔径を Al₂O₃ は小さくし、CaO は大きくする作用があり、その作用は添加量とともに増大する。また両酸化物とも還元によって試料の容積が減少するのを防止する作用があり、全気孔容積 V₀ (還元鉄 1g 当りの開気孔の容積) を pure Fe₂O₃ と比べて大きくする。

これに対して SiO₂ は、微粉碎され、よく混合され、長時間焼成されれば、還元による試料の容積の減少を防ぐ作用が生ずるが、微粉碎されよく混合された試料も、2.5, 5.0, 7.5 mol% SiO₂ の試料からの還元鉄の気孔径分布は互いにほとんど一致しており、その気孔径は pure Fe₂O₃ からの還元鉄のそれとほとんど同じである。

還元ガスの影響をみると、795°C (80%CO-20%CO₂)、985°C (95%CO-5%CO₂) のどちらの温度で還元したと

きも、CO で還元した還元鉄の気孔径の方が H₂ で還元した還元鉄よりも気孔径が大きい。

気孔径分布曲線の型については 795°C で還元した Fe₂O₃-Al₂O₃, Fe₂O₃-SiO₂, pure Fe₂O₃ からの還元鉄では II 型の気孔径分布を示すのに対して 985°C で還元した還元鉄は I 型の気孔径分布をとる。Fe₂O₃-CaO 系の試料から 795°C, 985°C のいずれの温度で還元された還元鉄も I 型の気孔径分布をとる。なお Al₂O₃ を添加した試料からの 795°C, CO での還元鉄は I 型に近い気孔径分布をとる。

Cr₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgO, BeO, Li₂O の影響を Fig. 9 (795°C 還元) と Fig. 10 (985°C 還元) に示した。これらの結果と Fig. 7, 8 の結果と比較してつぎのように述べる事ができる。

Cr₂O₃, TiO₂ は Al₂O₃ と同様にどちらの温度で還元しても (TiO₂ は 795°C で還元したときのみ) その添加量の増加に伴って気孔径を小さくする作用がある。また

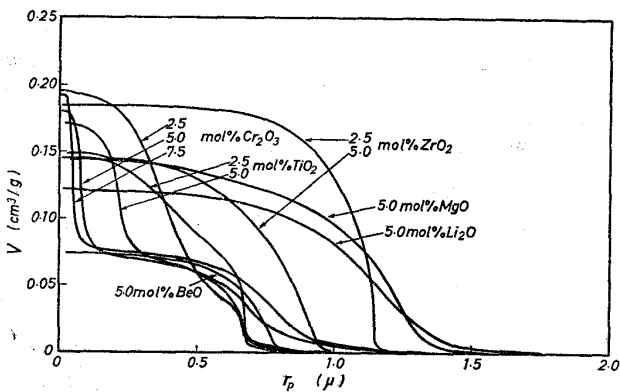


Fig. 9. Effect of Cr₂O₃, TiO₂, ZrO₂, BeO, MgO and Li₂O on the pore-radius distribution of iron reduced from hematite with H₂ at 795°C.

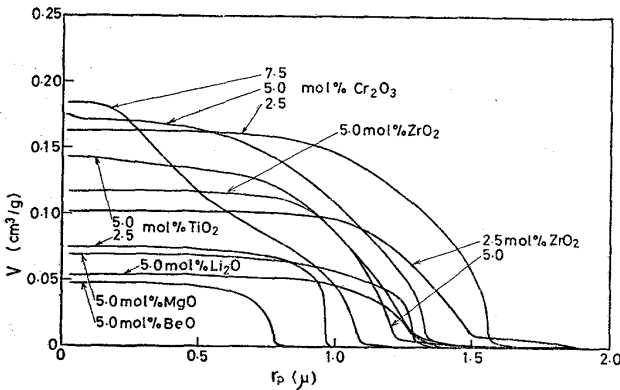


Fig. 10. Effect of Cr₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgO and Li₂O on the pore-radius distribution of iron reduced from hematite with H₂ at 985°C.

Cr₂O₃ は Al₂O₃ と同様に還元による試料の容積の減少を防ぐ作用も有するが、TiO₂ はこの作用が弱い。ZrO₂ は TiO₂ に近い作用を及ぼすが、その作用は TiO₂ よりさらに弱い。

これに対して MgO, BeO, Li₂O はどちらの温度で還元した場合も、還元による容積減少を防止する作用が弱く試料はかなり収縮するけれども、気孔径は添加量とともに大きくなる傾向が弱いながらみられる。

還元温度の影響をみるといずれについても 985°C での還元鉄の方が 795°C でのそれより気孔径が大きい。また Cr₂O₃, TiO₂ を固溶した試料からの 795°C での還元鉄は、Al₂O₃ の固溶した試料からの還元鉄と同様に、II 型の気孔径分布をとるが 985°C でのそれは I 型の気孔径分布をとる。MgO, BeO, Li₂O, ZrO₂ を添加した試料からの還元鉄はどちらの温度で還元されたものも I 型の気孔径分布をとる。

6.3 還元鉄の気孔径分布に及ぼす還元速度の影響

Al₂O₃, CaO を混合した試料について影響を調べた。還元速度は H₂ に H₂O を混合することによって調節した。

Fig. 11 に示した結果によれば、還元速度を遅くしても Al₂O₃ を添加した試料からの還元鉄の気孔径は変わらず、気孔容積だけが減少する。CaO を添加した試料からの還元鉄の気孔径は、還元速度が遅くなるとともに大きくなる傾向がみられた。

この CaO を添加した試料についての傾向は、ウスタイトへの CaO の固溶と関係があると予想されるので CaO, MgO を添加したヘマタイト試料をいつたんウス

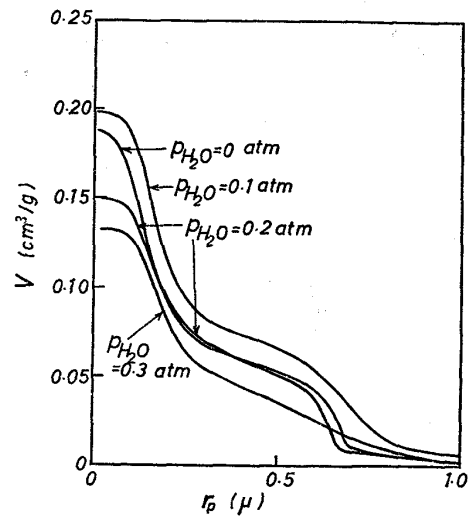


Fig. 11. Effect of the rate of reduction on the pore-radius distribution of iron reduced from hematite containing 5.0 mol % Al₂O₃ by H₂-H₂O gas mixture at 795°C.

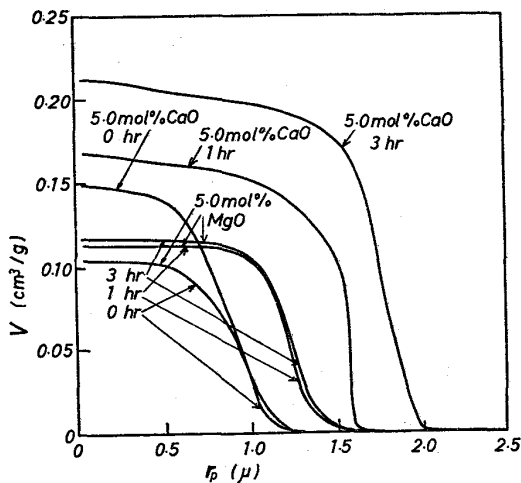


Fig. 12. Effect of the heating time within wustite range during reduction on the pore-radius distributions of iron reduced from hematite containing 5.0 mol% CaO or 5.0 mol% MgO with H_2 at $795^\circ C$.

タイトまで還元しそのまま種々の時間保持したのち還元した。この保持時間が還元鉄の気孔径に及ぼす影響を、Fig. 12 に示した。保持時間が長くなるとともに還元鉄の気孔径、気孔容積とも大きくなった。これはウスタイトでの保持時間が長くなるほど CaO, MgO の固溶量が増加するためと考えられる。

7. 考 察

7.1 還元鉄の気孔径分布に及ぼす作用と添加酸化物の特性との関係

6.2 節で述べた実験結果から、添加酸化物が及ぼす影響を次の4つに分類することができる。

(1) 還元鉄の気孔径を(添加量が増すほど)小さくし、還元による試料の容積減少を防止する作用を有する。例, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , (TiO_2, ZrO_2) 。

(2) 還元鉄の気孔径を(添加量が増すほど)大きくし、還元による試料の容積減少を防止する作用を有する。例, CaO

(3) 還元による試料の容積減少を防止する作用はないが、還元鉄の気孔径は(添加量が増すほど)若干大きくする。例, MgO

(4) 還元鉄の気孔径にはほとんど影響しない。しかし酸化物の混合のしかたによつては還元による容積減少を防止する。例, SiO_2 。

添加酸化物の種類と還元鉄の気孔径分布に及ぼす影響との関係を見るとつぎのようになる。

まず 2 章に示した(添加酸化物)-FeO-Fe₂O₃ 3 元系等温平衡状態図に基づくヘマタイトの還元に伴う添加酸

化物の挙動と還元鉄の気孔特性との対応関係を示せばつぎのようになる。

ヘマタイトの還元に伴う添 還元鉄の気孔特性に及
加酸化物の挙動(第 2 章参照) ぼす添加酸化物の影響

A	—————→	1
B	—————→	2
C	—————→	3
D	—————→	4

すなわち、ヘマタイト、マグネタイトには固溶するがウスタイトにはほとんど固溶しない添加酸化物は還元鉄の気孔径を小さくし、かつ還元による容積減少を防ぐ。またマグネタイトに固溶しかつウスタイトには限率固溶する添加酸化物は還元鉄の気孔径を大きくしかつ還元による容積減少を防ぐ。しかしウスタイトに全率固溶する添加酸化物は容積減少を防ぐ作用はない。

7.2 板状ウスタイトの還元についての従来の研究結果に基づく考察

本研究の試料のウスタイト粒は 7.4 節の Photo. 1, 2 に見られるように直径約 10μ 以下で緻密な板状試料と比べて著しく小さく、ウスタイト粒の表面と内部の空格子点の濃度差は小さいと考えることができる。

このような条件にあるウスタイト粒は、金属鉄との平衡組成に近い組成の板状ウスタイト²⁵⁾²⁶⁾と同じく、 H_2 - H_2O ガスで還元されれば緻密な金属鉄が生成するであろう。

CO-CO₂ ガスで還元するときには、還元ガスから移行した金属鉄中の炭素が金属鉄-ウスタイト界面でウスタイトの酸素と反応して CO を生成することは古くから知られている。

RIECKE²⁶⁾によればこの反応が進行するのは、金属鉄中の炭素の活量 a_C (金属鉄中の炭素の拡散速度は酸素のそれよりいちじるしく速いので、ウスタイトに接した還元鉄中でも還元ガスと平衡していると考えてよい)とウスタイト(鉄と平衡した)中の酸素の活量(温度のみの関数)から求められる P_{CO} がウスタイトを覆っている金属鉄層を破裂させる条件を満たしているときである。金属鉄の強度(これを破裂させうる P_{CO})は温度のみによつて決まるため、結局多孔質な鉄ができる臨界炭素活量 $a_C^{\#}$ も温度の関数として求まり、 $a_C > a_C^{\#}$ であれば多孔質な鉄が生成される。

RIECKE²⁶⁾は $a_C^{\#} = 0.9 \sim 1.0$ ($800^\circ C$) $0.15 \sim 0.20$ ($1000^\circ C$) と与えている。

本研究の実験条件 ($795^\circ C$ で $80\%CO-20\%CO_2$, $985^\circ C$ で $95\%CO-5\%CO_2$) では還元ガスと平衡する還元鉄の炭素の活量は $795^\circ C$ で 0.55 , $985^\circ C$ で 0.17 とな

り, a_c^{Fe} が温度の低下とともに大きくなることを考えれば, 985°C でも $a_c > a_c^{\text{Fe}}$ となり, 多孔質な鉄はできず緻密な鉄層が形成される.

このように考えれば, 1つのウスタイト粒からの還元鉄が多孔質になるのではなく, その粒間, あるいはウスタイト粒内に亀裂のあるときにはその部分に気孔が生成されると考えられる.

またウスタイト中に共存する不純物が金属鉄の核として作用し緻密な金属鉄が生成されるとの考え²⁵⁾によれば, 本研究の試料のウスタイト中に異相として存在する添加酸化物あるいはそれと酸化鉄との化合物が核として作用することが, ウスタイト粒内に空格子点濃度差が非常に小さいこととともに, それぞれのウスタイト粒からの緻密な金属鉄の生成に寄与すると考えられる.

7.3 還元鉄の気孔径分布の従来の結果との比較

鉄鉱石から製造したペレットを還元した還元鉄の気孔径 (分布) を測定した諸家^{29)~32)}の報告から 800°C において H_2 で還元した還元鉄の気孔径 (r_m) と気孔容積をペレットの銘柄とともに示せば次のようになる. TURKDOGANら³⁰⁾; hematite ore からの塊成物, $r_m=0.3\mu$, $V_o=0.34\text{cm}^3/\text{g}$, 原ら²⁹⁾; Brazil ore からのペレット, $r_m=0.2, 2.0$, $V_o=0.19$, 高橋ら³¹⁾; 自溶性ペレット, $r_m=0.5$, $V_o=0.22$, SCHENCKら³²⁾; Marcona ペレット, $r_m=0.3, 1.7$, $V_o=0.21$. 本研究の結果と比較すれば, 本研究で Al_2O_3 , Cr_2O_3 を添加した試料からの還元鉄の気孔径は 795°C , 985°C 還元ともこれらの結果の値よりかなり小さく, CaO を添加した試料からの還元鉄の気孔径はこれらの結果の値よりかなり大きい.

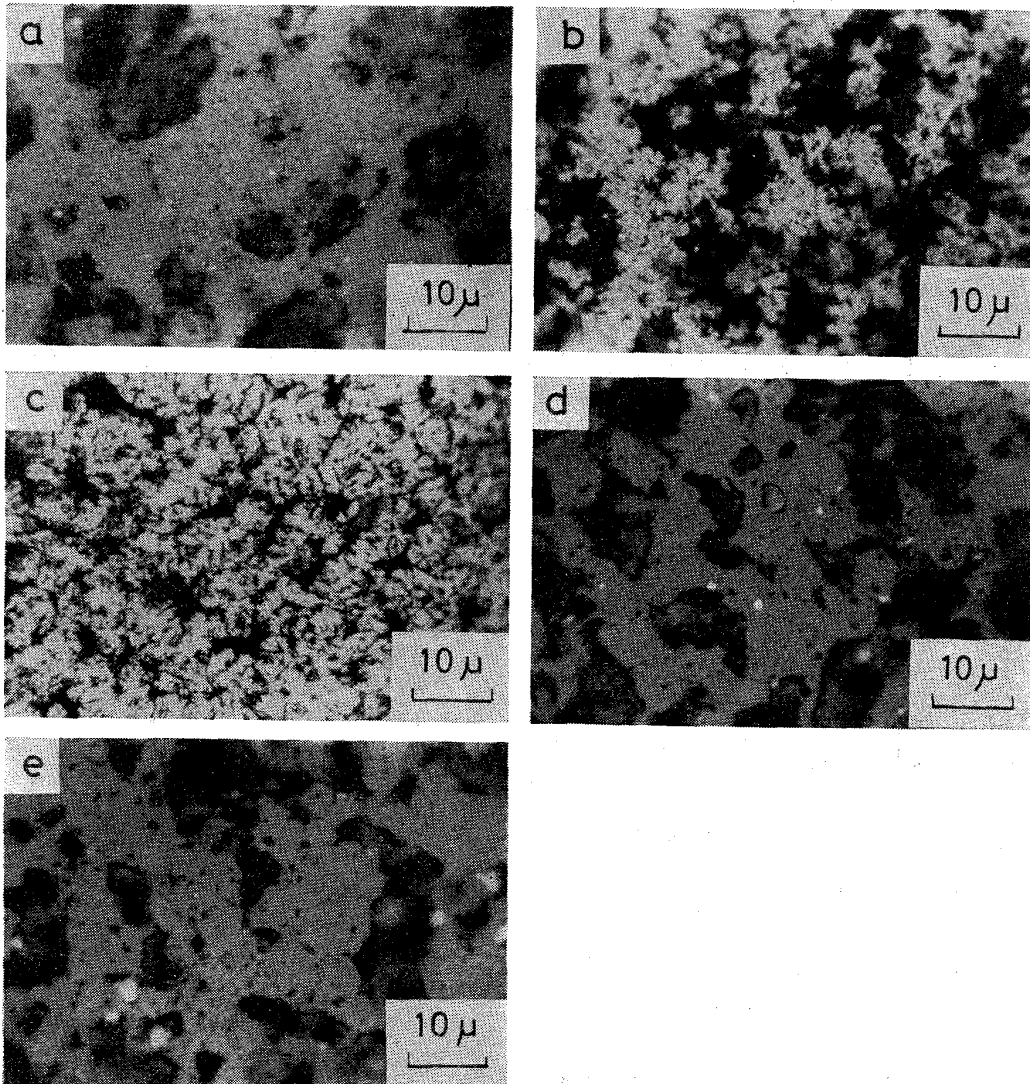


Photo. 1. Cross sections of partially reduced hematite containing 5.0 mol % Al_2O_3 . (a)-(c) reduced at 795°C by H_2 : (a) wustite (b) wustite and metallic iron (c) metallic iron (d) reduced at 985°C , showing wustite (e) reduced at 985°C by 95% CO_2 , showing wustite.

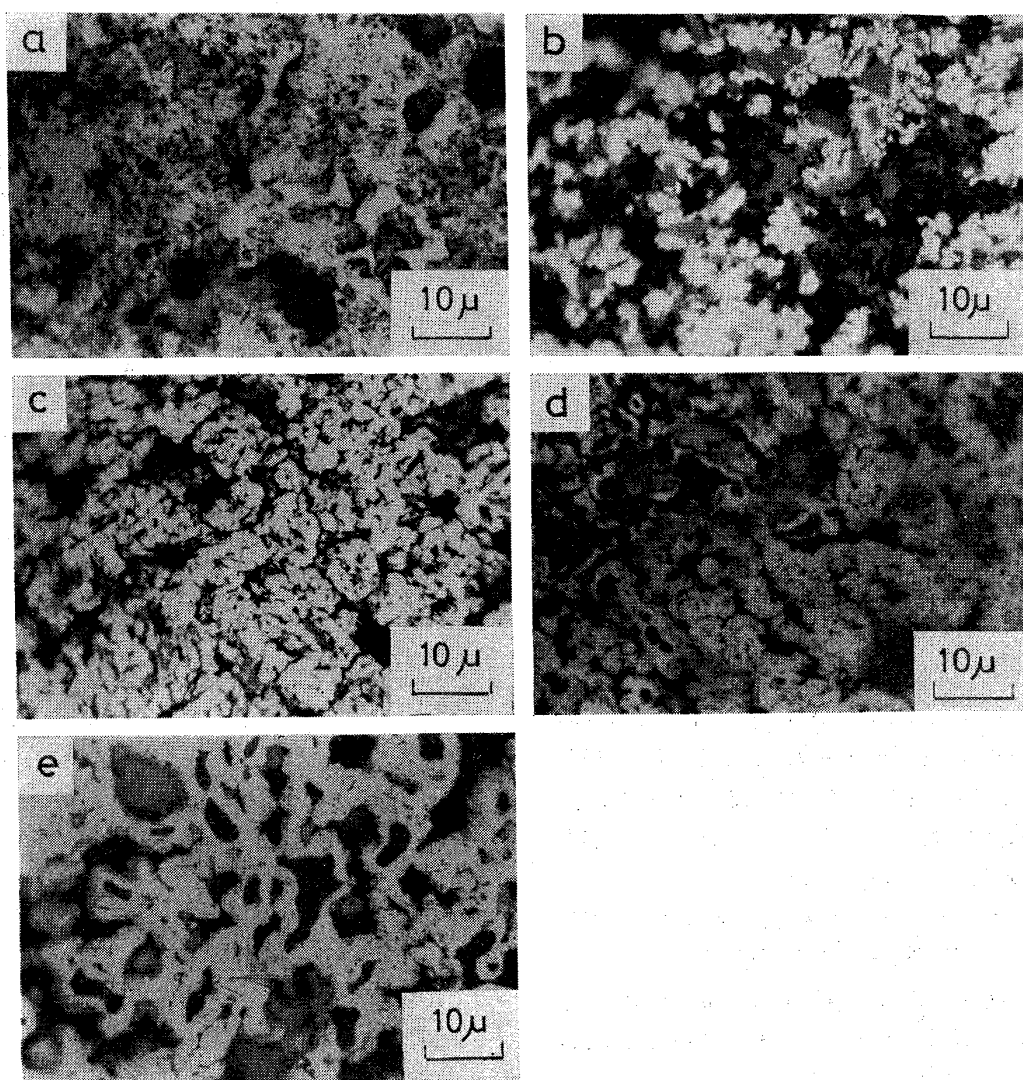


Photo. 2. Cross sections of partially reduced hematite containing 5.0 mol % CaO, (a)-(c) reduced at 795°C by H₂: (a) wustite (b) wustite and metallic iron (c) metallic iron, (d) reduced at 985°C by H₂ showing wustite and metallic iron (e) reduced at 985°C by 95%CO-5%CO₂, showing wustite and metallic iron.

天然のヘマタイトのうち結晶度の高いものあるいはそれを原料としたペレットは、ヘマタイトからマグネタイトに還元されるときに EDWARDSら²⁷⁾, BRADSHAW²⁸⁾が指摘しているようにヘマタイトの(0001)面に平行に生じたマグネタイトの(111)面に沿つて“elongated pore”が生成されることが認められており、これらの気孔が還元鉄の気孔を比較的小さくすることに寄与していると考えられる。原ら²⁹⁾(Brazilian ore), TURKDOGANら³⁰⁾(Hematite ore 銘柄不明)の結果がこれに相当すると考えられる。

7.4 還元によつて生成するウスタイトと金属鉄生成過程の顕微鏡観察

5.0 mol % の Al₂O₃ あるいは CaO を添加した試料からのウスタイトおよび金属鉄が部分的に生成したウス

タイトの顕微鏡組織を Photo. 1, 2 に示した。

Al₂O₃ の固溶したヘマタイトからのウスタイトには微細な析出物が多数分布する。一部の析出物はウスタイトの結晶粒界と思われるところに並んでいるものもある。また析出物は還元温度が高い(985°C, Photo. 1-d)方が低い(795°C, Photo. 1-a)ときより大きく、H₂還元(1-d)よりCO還元(1-e)の方が大きい。このような析出物はが固溶したヘマタイトからのウスタイト、還元鉄中にも存在したが、析出物の数は Cr₂O₃>Al₂O₃>TiO₂>ZrO₂ の順であつた。この順番は気孔の大きさの順番と逆で、小さい析出物が多数分布するほど、還元鉄中の気孔径が小さいという結果になつている。

CaO を添加した試料からのウスタイト粒は、Al₂O₃, Cr₂O₃ などの固溶した試料からのウスタイトよりもか

なり小さい (Photo. 2-a).

ウスタイトから金属鉄が生成する状況 (Photo. 1, 2-b) を観察すると Al_2O_3 , CaO を添加した試料はマクロにトポケミカルに還元されるが, 個々のウスタイト粒はその表面から不均等に還元されるのに対して, pure Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 を添加した試料はマクロには非トポケミカルに還元されるがウスタイト粒は金属鉄殻を生成してトポケミカルに還元される。

なかでも Al_2O_3 を固溶したヘマタイトからのウスタイト粒はその一部表面からの還元が他の表面に優先するかたちで内部に向って還元される。そしてその反応面では点状 (観察面で) 金属鉄が互いに一部を接して生成し, 凹凸の激しい金属鉄ウスタイト界面を成している。

さらに還元が進めば点状金属鉄が互いに分離しそこに微細な気孔 (r_{m1} に相当) が生ずる。 Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 の固溶したヘマタイトからのウスタイトも同じ様に還元される。

これに対して CaO を添加したヘマタイトからのウスタイトは比較的滑らかな金属鉄-ウスタイト界面を保ちながら一部の表面からの内部へ向つての還元が他の表面からのそれに優先する。そして1つのウスタイト粒が1つの金属鉄粒になるようである。

純ヘマタイト, SiO_2 , MgO を添加したヘマタイトが還元されるときは, 比較的滑らかな金属鉄-ウスタイト界面を成して全表面からほぼ均等に内部に向って還元される。そしてウスタイト粒表面の金属鉄層が厚さを増していき, やがて1つの金属鉄粒となる。

8. 結 論

Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 は Fe_2O_3 に固溶すれば, 還元鉄の気孔径を小さくする作用があるのに対して CaO は大きくする作用があり, これらの作用は添加量が増せば強くなる。またこれらの添加酸化物は還元による試料の容積減少を防止する作用も同時にもっている。

MgO , BeO , Li_2O は添加量が増すとともに気孔径は若干大きくなるが還元による試料の容積減少を防ぐ作用は弱い。

等温平衡状態図との関係からヘマタイト, マグネタイトには固溶するがウスタイトにはほとんど固溶しない添加酸化物である Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 が還元鉄の気孔径を小さくするのにに対してマグネタイト, ウスタイトに限率固溶する添加酸化物である CaO が気孔径を大きくすることが分つた。ウスタイトに全率固溶する MgO は還元による容積減少を防ぐ作用がなく気孔径はやや大きくなる。

終りに, 水銀ポロシメーターの使用の便宜を取計つて頂いた東京工業試験所第6部小寺嘉秀部長(当時), 藤堂尚之課長(当時), 名古屋工業試験所第5部米持修氏, 名古屋大学工学部化学工学科白戸紋平教授に感謝の意を表します。また本研究の実験の一部を担当した当時学生の奥田義彦, 高橋賢次の両君に感謝する。なお, 本研究を行なうに当りその一部に昭和52年度科学研究費補助金を頂いたことを感謝いたします。

文 献

- 1) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 375
- 2) 近藤真一, 松本龍太郎, 和田 要: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1648
- 3) 大蔵明光, 松下幸雄: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 11
- 4) B. ILSCHNER: Z. Metallk., 55 (1964), p. 153
- 5) 藤堂尚之: 元素別触媒便覧(斯波編), 触媒工学講座, 10 (1967), p. 421 [地人書館]
- 6) L. M. ATLAS and W. K. SUMIDA: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 150
- 7) A. MUAN and C. L. GEE: J. Amer. Ceram. Soc., 39 (1956), p. 207
- 8) T. KATSURA and A. MUAN: Trans. Met. Soc., AIME, 230 (1964), p. 77
- 9) A. H. WEBSTER and N. F. H. BRIGHT: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961), p. 110
- 10) R. W. TAYLOR: Amer. Mineralogist, 49 (1964), p. 1016
- 11) N. G. SCHMAHL, B. FRISCH, and E. HARGARTER: Z. anorg. allgem. Chem., 305 (1960), p. 40
- 12) E. SCHÜRMAN and P. WURM: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973), p. 637
- 13) A. E. PALADINO: J. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960), p. 183
- 14) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: Amer. J. Sci., 29 (1935), p. 151
- 15) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking (1965), p. 64 [Addison-Wesley Publishing Company]
- 16) H. L. RITTER and L. C. DRAKE: Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 17 (1945), p. 782
- 17) 化学工学協会編: 物性定数 2集 (1964), p. 269 [丸善]
- 18) A. MUAN and S. SOMIYA: J. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960), p. 204
- 19) J. B. MAC CHESNEY and A. MUAN: Amer. Mineralogist, 44 (1959), p. 926
- 20) A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 203 (1955), p. 965
- 21) B. PHILIPS and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445
- 22) B. PHILIPS, S. SÖMIRYA, and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961), p. 167
- 23) D. W. STRICKER and R. ROY: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961), p. 227

-
- 24) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 507
25) K.-H. KOHL and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 411
26) E. RIECKE, K. BOHNENKAMP, and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 38 (1967), p. 249
27) H. B.-EDWARDS, B. L. DANIELL, and R. L. SAMUEL: JISI, (1965), p. 361
28) A. V. BRADSHAW and A. G. MATYAS: Met. Trans., 7B (1976), p. 81
29) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1297
30) E. T. TURKDOGAN R. G. OLSSON, and J. V. VINTERS: Met. Trans., 2 (1971), p. 3189
31) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 31 (1975), p. 98
32) H. SCHENCK, A. MAJDIC, and U. PUTZIER: Stahl u. Eisen, 87 (1967), p. 1065
-