

論 文

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

Al₂O₃, CaO, MgO を含むマグネタイトおよびウス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**・井 上 道 雄**

Pore Radius Distribution of Iron Reduced from Magnetite and Wustite Containing Al₂O₃, CaO or MgO

Yoshiaki IGUCHI and Michio INOUE

Synopsis:

The pore-radius distributions in the reduced iron from magnetite and wustite containing several foreign oxides were measured by the mercury penetration method, and the cross sections of the wustite grains in the partially reduced samples were observed.

The following results were obtained.

- (1) Wustite grains reduced from magnetite containing Al₂O₃ are reduced nontopochemically and the micro pores are formed in the reduced iron. However, this behavior is not observed when the wustite as a starting material contains Al₂O₃.
- (2) Wustite grains which are reduced from magnetite and wustite containing CaO are reduced non-topochemically and the pore radius becomes larger with increasing the quantities of CaO.
- (3) Wustite grains containing MgO are reduced topochemically as in the case of pure wustite grains and the addition of MgO gives little effect to the pore-radius of reduced iron.
- (4) It is concluded that those effects of Al₂O₃ and also CaO can be found when the compounds of the foreign oxides with iron oxides are precipitated in wustite during the reduction.

1. 緒 言

酸化鉄と共存する酸化物がそれからの還元鉄の性状に及ぼす影響については、わずかに Al₂O₃, TiO₂¹⁾ が天然鉱石中に細かく分散して入つていれば、還元鉄の気孔が小さくなり、また Cr₂O₃, Al₂O₃ が還元鉄の触媒活性²⁾を増すことが知られているに過ぎない。その作用機構については、これまでほとんど研究されていない。

このような中にあつて CaO については、その製鉄における重要性のため還元速度、過程についてかなり詳細に研究されているが、焼結鉱、自溶性ペレットのヘマタイトを出発物質とするものか、溶融法によつて製造した緻密なウスタイト³⁾⁴⁾⁵⁾を試料としている。

実際に鉄鉱石、焼結鉱、ペレットを還元するときには、中間生成物であるウスタイト粒はかなり細かく、ウスタイトの還元による金属鉄の核生成、核の成長、すなわち金属鉄の生成状況などその還元経過は緻密な大きなウスタイト粒のそれとはかなり異なるので、マグネタイト、ウスタイトに対する添加酸化物の影響をみるには、粉体の酸化鉄を対象とするのが適切と考えられる。

前報⁶⁾において、ヘマタイトを出発物質として添加酸化物が還元鉄の気孔径分布に及ぼす影響について述べたが、前報の結果を確認し、さらに添加酸化物の作用機構を解明するためには、マグネタイト、ウスタイトを出発物質として、それからの還元鉄の気孔径分布に及ぼす添加酸化物の影響について研究する必要がある。

そこで、本研究では粉体のマグネタイト、ウスタイトを出発物質とし、これに Al₂O₃, CaO あるいは MgO を添加したものを焼成した試料を還元し、ウスタイト粒の還元経過を調べ、還元鉄の気孔径分布を測定した。

2. マグネタイトからの還元鉄の気孔径分布に及ぼす Al₂O₃, CaO 添加の影響

2.1 試料および実験方法

前報⁶⁾の研究で使用した Fe₂O₃ を 90%CO₂-10%CO 混合ガスで還元した Fe₃O₄ を使用した。200 mesh 以下の Fe₃O₄ に (鉄原子の数と添加酸化物の原子の数の割合が 2.5, 5.0 mol%Al₂O₃ あるいは CaO-Fe₂O₃ に相当する) 3.7 mol%, 7.3 mol% の Al₂O₃ あるいは CaO を加え、乳鉢中で約 30 min 混合粉碎し、水造粒したも

* 昭和53年2月9日受付 (Received Feb. 9, 1978)

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

のを乾燥し 1000°C で 95%CO₂-5%CO 混合ガスで 20h 焼成した. 試料重量は 1.40~1.61 g で半径は 0.44~0.47 cm である.

このようにして製造した試料のマグネタイトの格子定

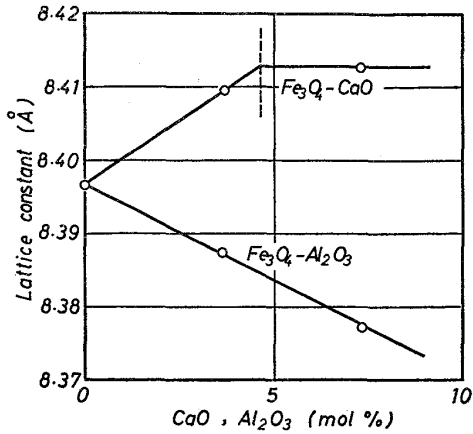


Fig. 1. Lattice constants of magnetite and magnetite containing CaO or Al₂O₃. The dotted line shows the solubility limit of CaO in magnetite.

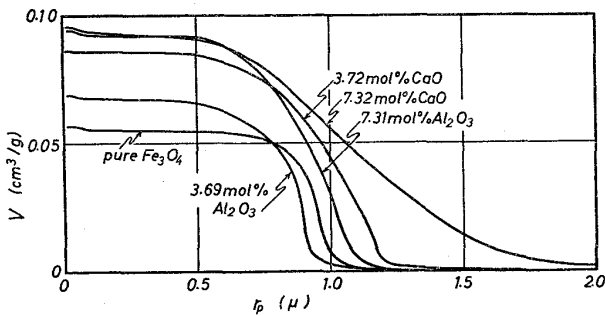


Fig. 2. Pore-radius distribution of magnetite and magnetite containing foreign oxides.

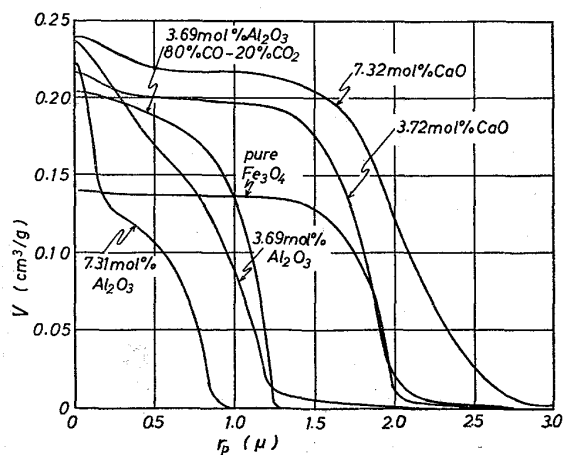


Fig. 3. Effects of Al₂O₃ and CaO on the pore-radius distributions of reduced (at 795°C by H₂) iron from magnetite. One sample of magnetite containing 3.69 mol% Al₂O₃ was reduced by 80% CO-20% CO₂.

数を Fig. 1 に示した. Fe₃O₄-Al₂O₃ 系試料の格子定数は添加量とともに直線的に小さくなり, Fe₃O₄-CaO 系試料のそれは途中に屈曲点を生じ, 図中に破線で示した濃度で飽和に達していることを意味する. この飽和濃度は BERGGREN⁷⁾ による結果とほぼ一致している.

これらの試料を 795°C で H₂ あるいは 80%CO-20%CO₂ 混合ガスにより, また 985°C で H₂ あるいは 95%CO-5%CO₂ 混合ガスにより還元した. 気孔径分布は水銀圧入法で 1000 atm まで測定し, 顕微鏡写真は部分還元した試料の切断面を油浸下で 750 倍で撮影した.

2.2 気孔径分布の測定結果

還元前試料および還元鉄の気孔径分布を Fig. 2~5 に示した. 還元前の試料中の気孔の半径は 0.8 から 1.5 μ の間にあり, 添加酸化物の量が増すとともに気孔径も大きくなり, CaO を添加した試料の方が Al₂O₃ を添加し

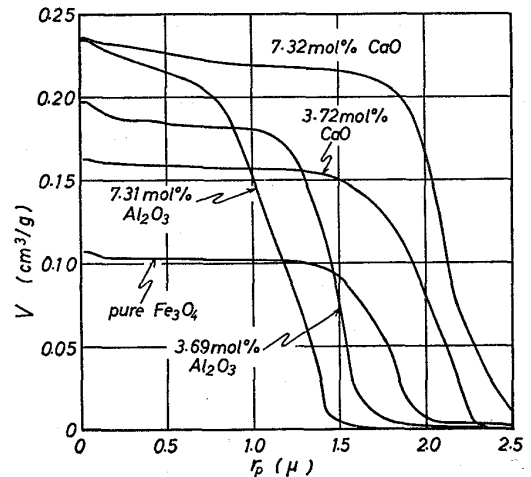


Fig. 4. Effects of Al₂O₃ and CaO on the pore-radius distributions of reduced (at 985°C by H₂) iron from magnetite.

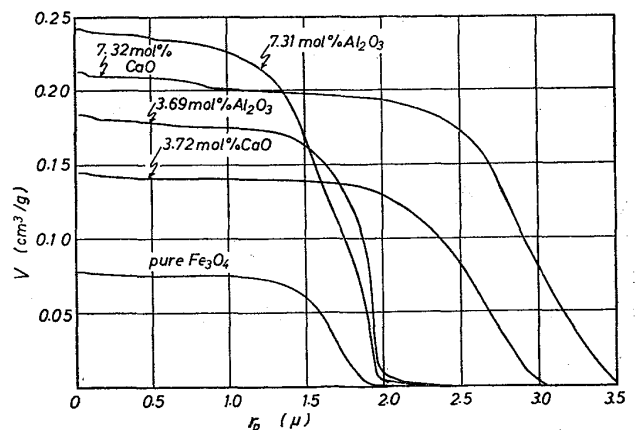


Fig. 5. Effects of Al₂O₃ and CaO on the pore-radius distributions of reduced (at 985°C by 95% CO-5% CO₂) iron from magnetite.

た試料より気孔径が若干大きい。

795°C で還元した鉄の気孔径分布 (Fig. 3) と添加酸化物の種類と量の関係をみれば, Al_2O_3 量の増加とともに気孔径が小さくなるのに対して, CaO 量の増加とともに気孔径が大きくなる。また還元鉄の気孔容積はどちらの酸化物を添加したときもほぼ等しく, pure Fe_3O_4 からの還元鉄のそれよりかなり大きい。

Al_2O_3 を固溶したマグネタイトからの還元鉄は, Al_2O_3 を固溶したヘマタイトからの還元鉄と同じく II 型* の気孔径分布 (前報⁶⁾ 参照) をとる。 CaO を固溶したマグネタイトからの還元鉄は, CaO を添加したヘマタイトからのそれと同様に I 型の気孔径分布をとるが, 半径 0.1~0.5 μ の微細な気孔もわずかに存在する。

なお 3.69 mol% Al_2O_3 を固溶したマグネタイトを 80% CO -20% CO_2 混合ガスで還元した鉄は I 型の気孔径分布を示し, H_2 で還元した鉄にみられた r_{m1} に相当する径の小さい気孔が非常に減少している。

985°C で還元した鉄の気孔径分布 (Fig. 4, 5) によれば, すべて I 型の気孔径分布となり固溶した Al_2O_3 量の増加とともに気孔径がやや小さくなるのに対して固溶した CaO 量が増加しても気孔径はほとんど変化しない。また 95% CO -5% CO_2 混合ガスで還元した鉄の方がやや気孔径が大きい。

2.3 気孔生成過程の顕微鏡観察

795°C で H_2 により部分還元した試料の断面組織のなかでウスタイト粒の還元過程の顕微鏡写真を Photo. 1~3 に示した。 pure Fe_3O_4 試料, 7.3 mol% Al_2O_3 , 7.3 mol% CaO を固溶した マグネタイト試料からのウスタ

* $\frac{dV}{dr}$ が 1 つの気孔半径 r_m で極大値をとる気孔径分布を I 型, 2 つの気孔半径 r_{m1} , r_{m2} ($r_{m1} < r_{m2}$) で極大値をとる気孔径分布を II 型と称することにする。

イトの組織 (Photo. 1~3-a) には大きさ, 形状の差がほとんどみられない。

金属鉄が生成し始めた段階の組織 (Photo. 1~3-b) によれば, pure Fe_3O_4 からのウスタイト粒はその表面に薄い金属鉄の殻が生成されるとそれ以上還元が進行しにくい, Al_2O_3 あるいは CaO を固溶したマグネタイトからのウスタイト粒はいずれも表面から均等に還元されるのでなく, 表面のいくつかの所で還元が始まればそこから内部へ向つての還元が他の表面での還元優先して起こる。そして生成した金属鉄粒の内部に多くの片状**の気孔がみられる。

この段階までは Al_2O_3 を固溶したマグネタイト試料と CaO を固溶した マグネタイト試料から生成した金属鉄には差がない。しかしさらに還元が進んだ段階 (Photo. 2, 3-c) では Al_2O_3 を固溶した試料においては片状気孔の所で還元によつて生成した金属鉄粒は分離し, その際ウスタイト段階で存在していた気孔の空間が狭められるのに対して, CaO を固溶した試料では片状気孔の所で金属鉄粒は分離せずウスタイト段階で存在していた気孔はそのまま存在する。そのため還元鉄の気孔表面は凹凸が激しく乱れている (Al_2O_3) のと滑らか (CaO) のと対照的である。

顕微鏡による組織観察結果と気孔径分布はよい一致がみられる。すなわち CaO を固溶したマグネタイトからの還元鉄中にも径の小さい (半径 0.1~0.5 μ) 気孔が存在する (Fig. 3) が, これは金属鉄中に観察される片状気孔に対応する。また Al_2O_3 を固溶したマグネタイトの還元によつて生成したウスタイトが還元されるとき, 金属鉄中の片状気孔の所で金属鉄粒が分離しウスタイト

** ある断面で線状に見えるので 3 次元的にはある幅を持った面を成していると考えられる。以後片状気孔と称する。

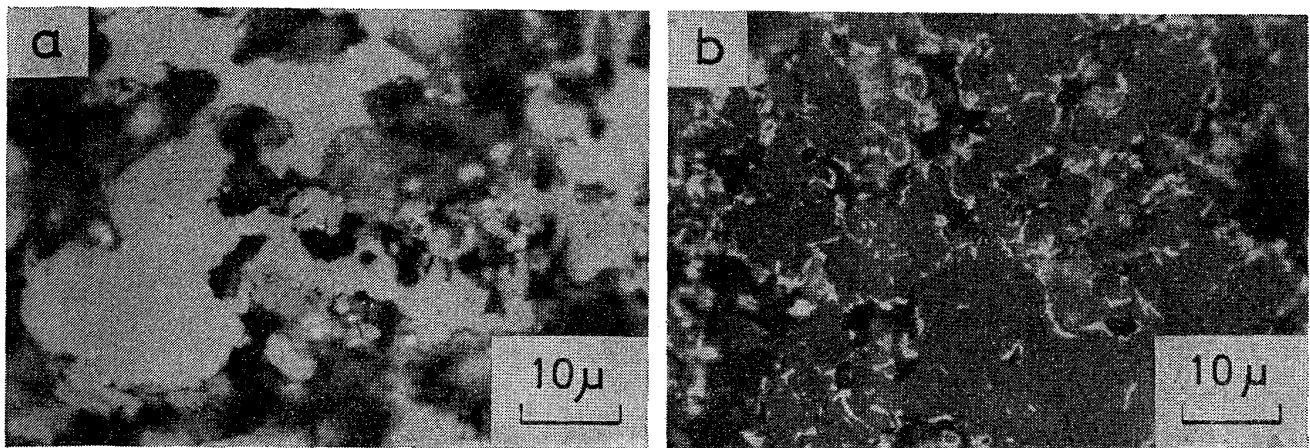


Photo. 1. Cross sections of partially reduced pure magnetite at 795°C by H_2 (Reduction degree : 35%) (a) Wustite (b) Wustite and metallic iron shell.

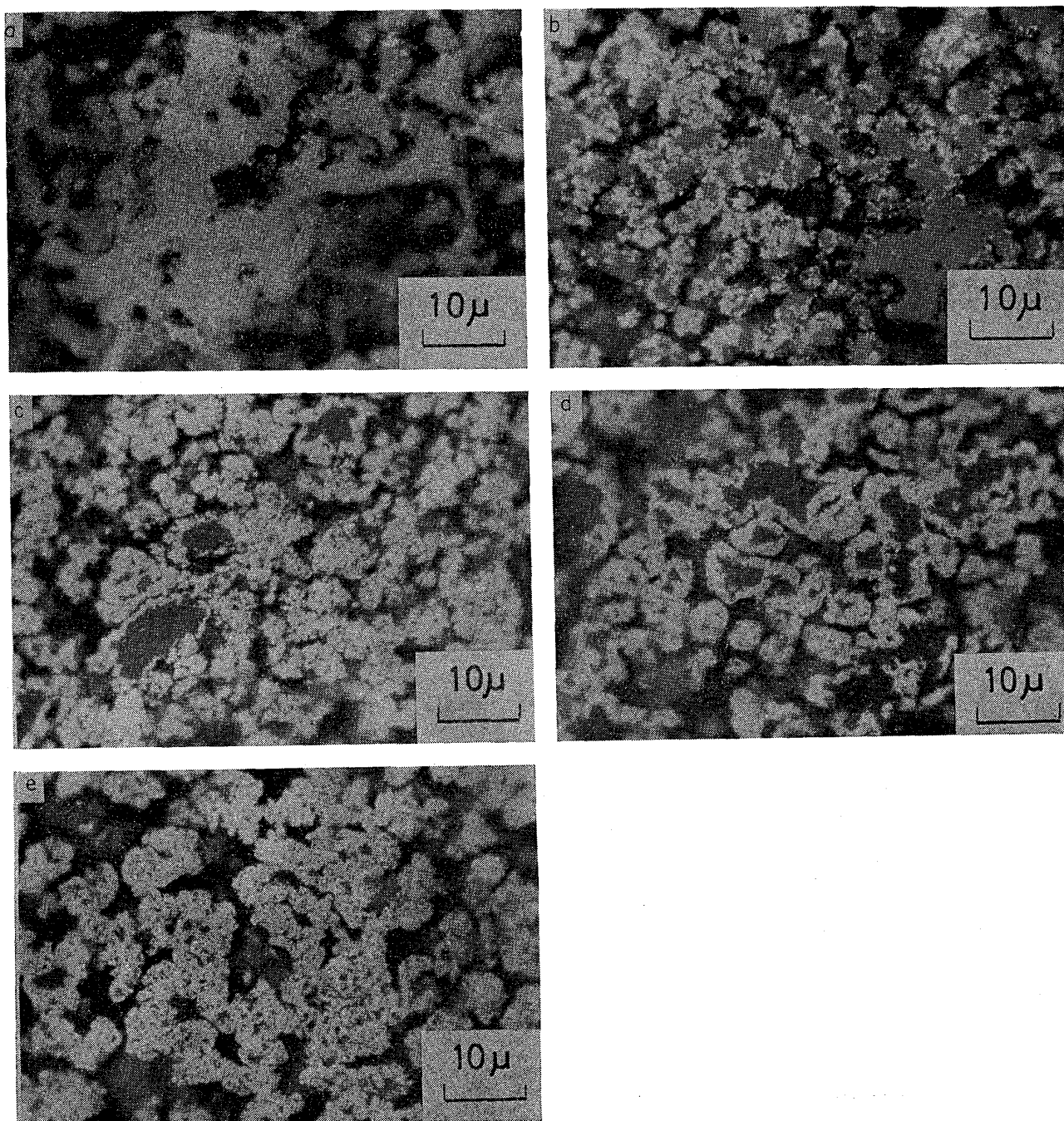


Photo. 2. Cross sections of partially reduced magnetite containing 7.3 mol% Al₂O₃, (a)-(c) reduced at 795°C by H₂ (Reduction degree : 42 %) : (a) wustite (b) wustite and metallic iron (c) metallic iron, (d) reduced at 985°C by H₂ (Reduction degree : 33%), showing wustite and metallic iron, (e) reduced at 985°C by 95% CO-5% CO₂ (Reduction degree : 32%), showing wustite and metallic iron.

段階で存在していた気孔空間が狭められるが、このことは r_{m2} (Al₂O₃ を固溶したマグネタイトの 795°C, H₂ 還元) も Al₂O₃ 量とともに小さくなつていく気孔径分布の測定結果 (Fig. 3) と一致する。

985°C で H₂ により部分還元した 試料断面の組織写真 (Photo. 2, 3-d) によれば Al₂O₃ を固溶した試料からのウスタイトと金属鉄中に非常に小さい析出物がみら

れること、ウスタイトから生成した金属鉄中には 795°C で還元したものにみられた片状気孔がみられないこと、したがつて還元鉄中にも径の小さい気孔が存在しない (気孔径分布の測定結果 (Fig. 4) と一致すること、Al₂O₃ あるいは CaO を固溶したマグネタイト試料からのウスタイトも純粋なマグネタイトからのそれと同様に全表面からほぼ均等に還元が進行するのが特徴的な現象と

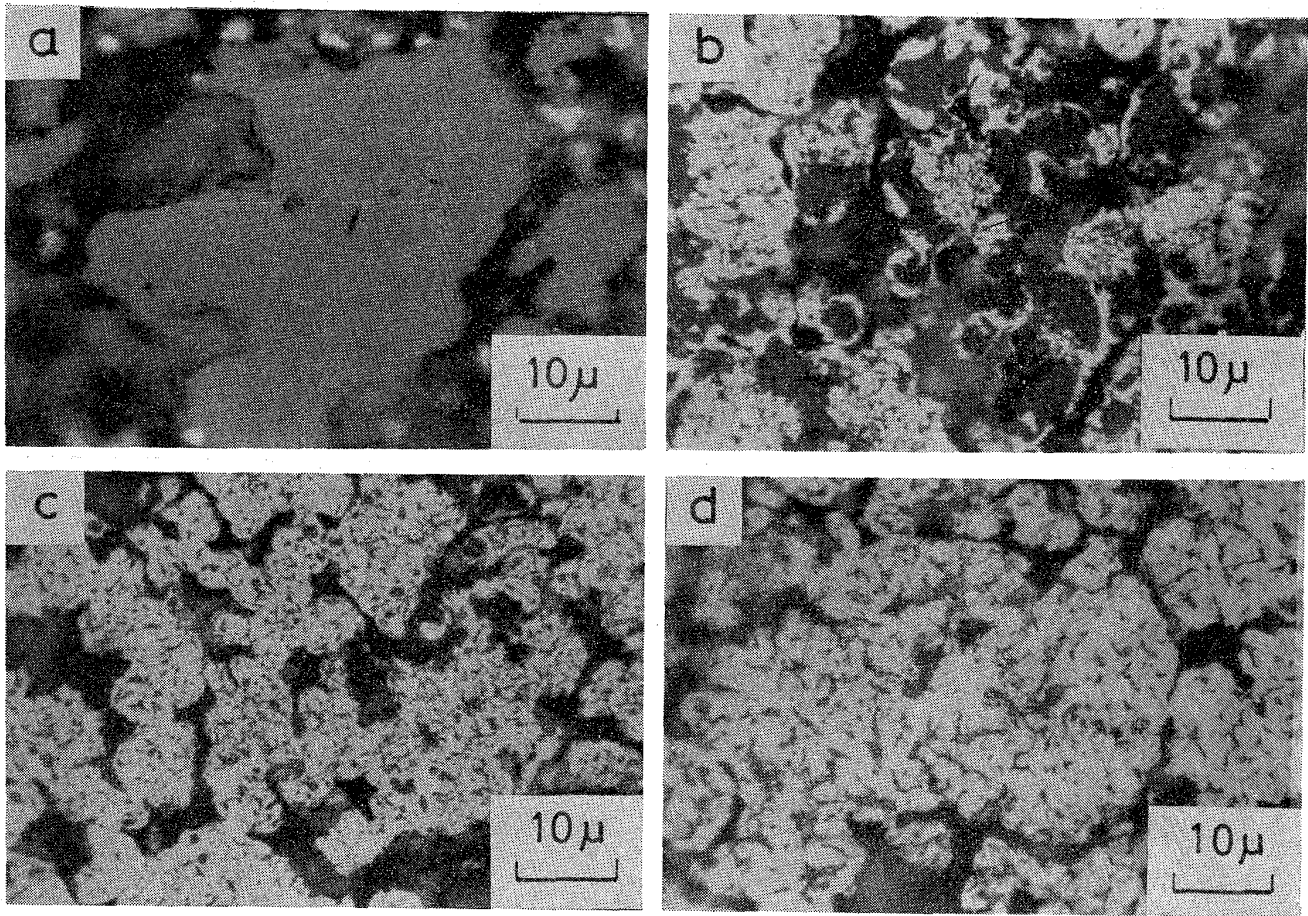


Photo. 3. Cross sections of partially reduced magnetite containing 7.3 mol% CaO, (a)-(c) reduced at 795°C by H₂ (Reduction degree: 39%): (a) wustite (b) wustite and metallic iron (c) metallic iron, (d) reduced at 985°C by H₂ (Reduction degree: 51%), showing metallic iron.

して挙げられる。

Al₂O₃ を固溶した試料を 985°C, 95%CO-5%CO₂ で還元したところ, H₂ で還元するより, 析出物の大きさが明らかに大きかった (Photo. 2-e).

2.4 マグネタイトからの還元鉄の気孔径分布, ウスタイト粒の還元に及ぼす CaO, Al₂O₃ の影響とヘマタイトからのその比較

2.3 節までに述べて来たように, Al₂O₃ を固溶したマグネタイトからの還元鉄の気孔径は, これを添加したヘマタイトからの還元鉄と同様に, Al₂O₃ の添加量の増加とともに小さくなる。

また, CaO を固溶したマグネタイトからの還元鉄の気孔径はこれを添加したヘマタイトからの還元鉄と同様に, CaO の添加量の増加とともに大きくなる。

すなわち, マグネタイトへの Al₂O₃, CaO の添加は, ヘマタイトへの添加と同様の作用を還元鉄の気孔径に及ぼす。

また, 顕微鏡組織の観察結果によれば, Al₂O₃, CaO

を固溶したマグネタイトからのウスタイト粒は非トポケミカルに還元され, Al₂O₃, CaO を添加したヘマタイトからのウスタイト粒の還元と同じである。

3. ウスタイトからの還元鉄の気孔径分布に及ぼす CaO, Al₂O₃, MgO の影響

3.1 試料および実験方法

前報⁶⁾ で使用した Fe₂O₃ を 1000°C で 50%CO-50%CO₂ 混合ガスで還元したウスタイトを使用した。200 mesh 以下のウスタイトに (Fe 原子の数と Ca, Al あるいは Mg 原子の数の比が, 2.5, 5.0 mol%CaO, Al₂O₃ あるいは MgO-Fe₂O₃ に相当する) 1.17 mol%, 2.37 mol% の CaO, Al₂O₃ あるいは MgO を加え, 乳鉢中で約 30 min 混合粉碎し, 水造粒したものを乾燥し 1000°C で 50%CO-50%CO₂ 混合ガスで 5h 焼成した。試料重量は 1.37~1.48 g で半径は 0.42~0.45 cm である。

このようにして製造した試料のウスタイトの格子定数

を Fig. 6 に示した. CaO を添加した試料では添加量とともに直線的に増加し, Al₂O₃ を添加した試料では, 1.17, 2.37 mol% とも, pure ウスタイトより小さい同値となった. CaO は添加した全量が固溶し, Al₂O₃ の溶解度⁸⁾ は非常に小さいので過飽和となっている.

これらの試料を 795°C と 985°C で H₂ により還元

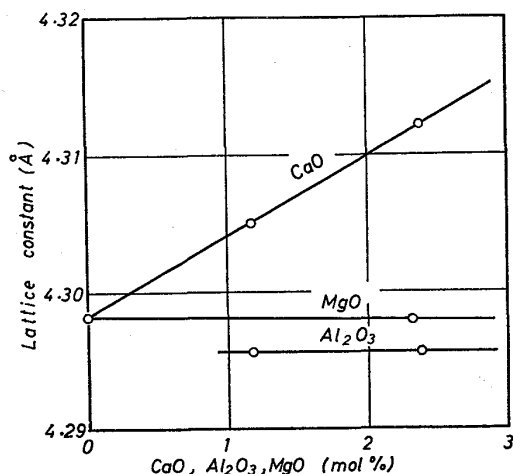


Fig. 6. Lattice constants of wustite and wustite containing CaO, Al₂O₃ and MgO.

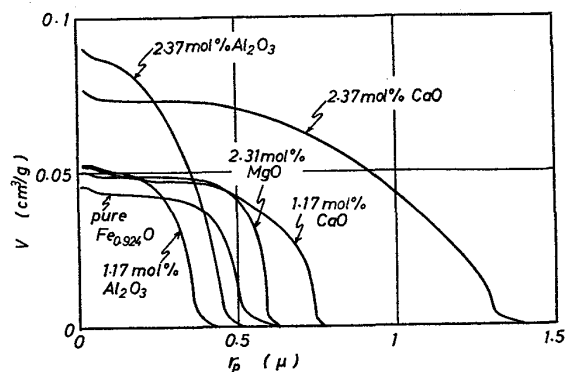


Fig. 7. Pore-radius distributions of wustite and wustite containing CaO, Al₂O₃ and MgO.

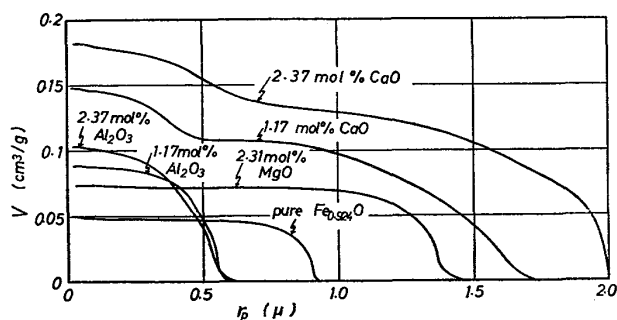


Fig. 8. Effects of CaO, Al₂O₃ and MgO on the pore-radius distributions of reduced (at 795°C by H₂) iron from wustite.

した. その他の実験法は 2・1 節と同様である.

3・2 気孔径分布の測定結果

Fig. 7 に示した還元前の試料の気孔径分布によれば, CaO を固溶した試料は添加量とともに気孔径, 気孔容積とも明白に大きくなる. Al₂O₃ を添加した試料も添加量とともに気孔容積は明白に大きくなり, 気孔径はやや小さくなる. 純粋なウスタイト, MgO を固溶した試料中の気孔の半径は 0.5~0.6μ で, Al₂O₃ を添加した試料と CaO を固溶した試料の間にある.

795°C で還元した還元鉄の気孔径分布と添加酸化物の種類と量の関係 (Fig. 8) をみると, CaO 量の増加とともに気孔径が大きくなるのに対して, Al₂O₃ 量によつては気孔径はほとんど影響されない. とくに Al₂O₃ を添加した試料からの還元鉄の気孔径は純粋なウスタイト試料からの還元鉄のそれより小さいけれども, 還元前の Al₂O₃ を添加した試料の気孔径ならびに還元による試料の収縮が, 純粋なウスタイトのそれらより小さいことが原因と考えられる.

また CaO を固溶した試料からの還元鉄には半径が 0.5μ 前後の比較的径の小さい気孔も生成していることも注目される. この現象は CaO を固溶したマグネタイト試料からの還元鉄にもみられたがウスタイトのときの方が径の小さい気孔の容積が大きい.

ウスタイトからの還元鉄は, ヘマタイトやマグネタイトからのそれと違って, Al₂O₃ の添加によつても I 型の気孔分布をとる. しかし, CaO の添加によつてヘマタイトからの還元鉄と違って II 型の気孔径分布をとる. 純粋なウスタイト, MgO を固溶した試料からの還元鉄はヘマタイト, マグネタイトからのそれと同様に, I 型の気孔径分布をとる.

985°C で還元した還元鉄の気孔径分布 (Fig. 9) によれば, CaO が気孔径, 気孔容積とも大きくする作用が

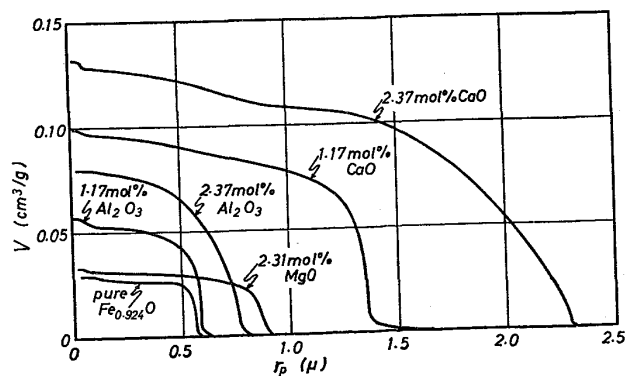


Fig. 9. Effects of CaO, Al₂O₃ and MgO on the pore-radius distributions of reduced (at 985°C by H₂) iron from wustite.

明瞭であり、 Al_2O_3 に気孔径を小さくする作用がないことも明らかである。すなわち Al_2O_3 を添加した試料からの還元鉄の気孔径は純粋なウスタイト試料からのそれよ

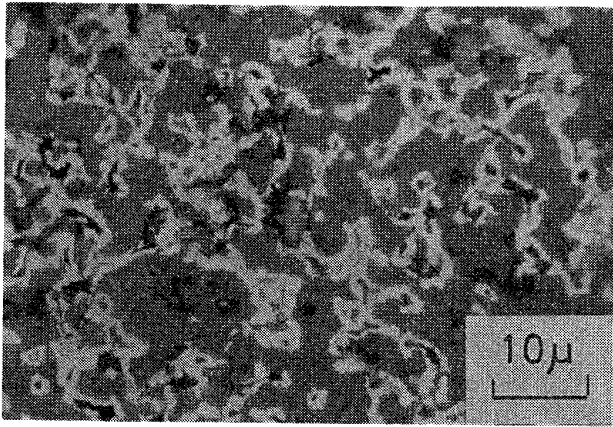


Photo. 4. A cross section of partially reduced pure wustite at 795°C by H_2 (Reduction degree: 36%), showing wustite and metallic iron shell.

り大きい。

3.3 気孔生成過程の顕微鏡観察

795°C で H_2 により部分還元した試料の断面の組織のうちウスタイト粒の還元過程の写真を Photo. 4~7 に示した。2.37 mol% Al_2O_3 を添加した試料のウスタイト粒 (Photo. 5-a) は小さいが 2.37 mol% CaO を固溶したウスタイト粒 (Photo. 6-b) は大きい。純粋なウスタイト、2.31 mol% MgO を固溶した試料からのウスタイト粒の大きさは両者の中間にある。これらの事実は気孔径分布 (Fig. 7) と一致する。

CaO を固溶したウスタイト試料を部分還元したものの断面の肉眼観察によれば、反応界面はシャープであり、トポケミカルに還元が進行している。個々のウスタイト粒は Photo. 6 に見られるように金属鉄殻を生成するのでなく、最初に還元が始まった表面からの還元が他の表面からの還元に優先される。この観察結果は CaO を添加したヘマタイト、マグネタイトと一致している。

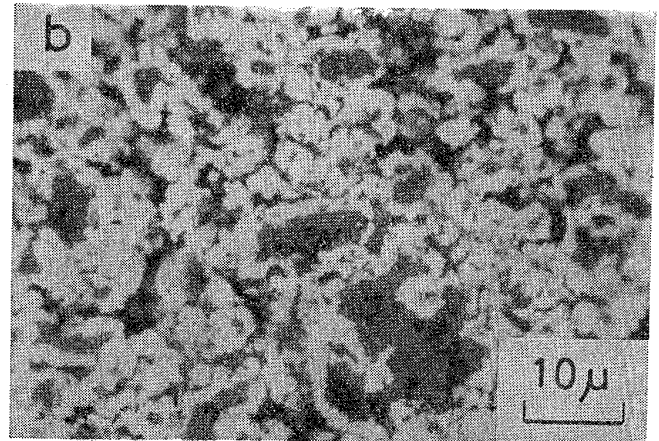
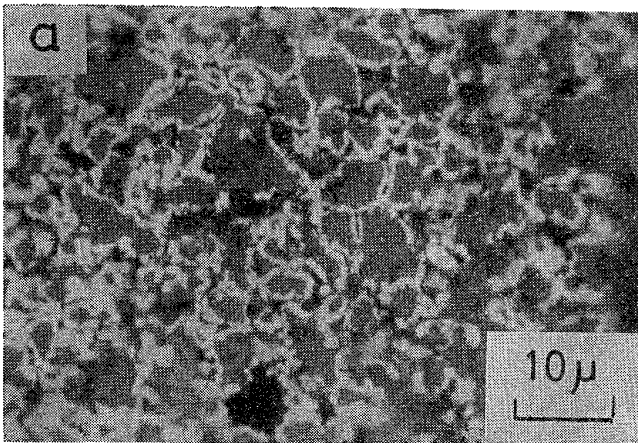


Photo. 5. Cross sections of partially reduced wustite containing 2.37 mol% Al_2O_3 at 795°C by H_2 (Reduction degree: 35%), (a) wustite and metallic iron (b) metallic iron.

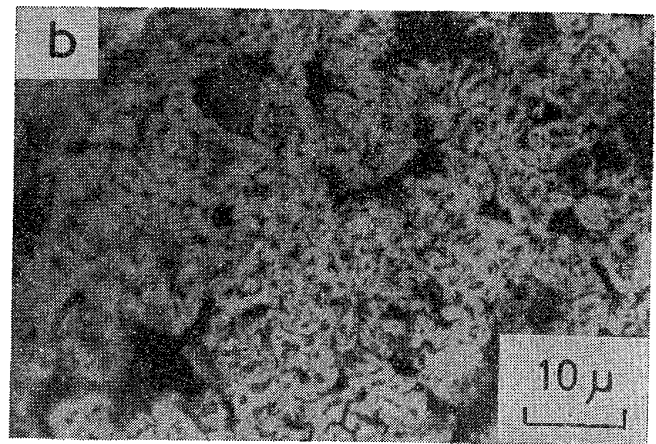
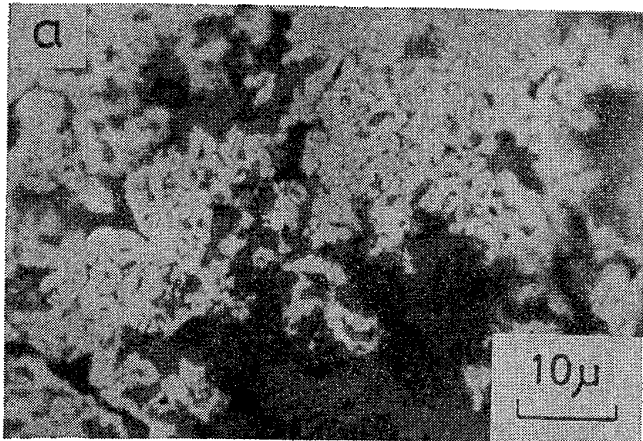


Photo. 6. Cross sections of partially reduced wustite containing 2.37 mol% CaO at 795°C by H_2 (Reduction degree: 46%), (a) wustite and metallic iron (b) metallic iron.

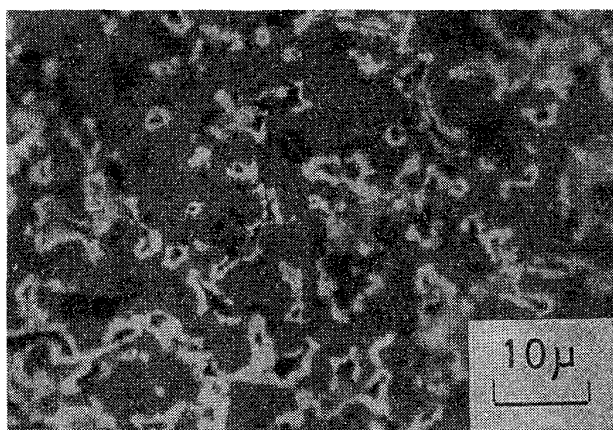


Photo. 7. A cross section of partially reduced wustite containing 2.31 mol% MgO at 795°C by H₂ (Reduction degree : 31%), showing wustite and metallic iron shell.

一方、Al₂O₃ を添加したウスタイト試料を部分還元したものの断面の肉眼観察によれば、はつきりした反応界面はみられない。個々のウスタイト粒には金属鉄殻が生成される (Photo. 5)。これは Al₂O₃ を固溶したヘマタイト、マグネタイトと異なる。

CaO を固溶したウスタイトから生成した金属鉄粒には内部に多くの片状気孔が観察される (Photo. 6-b)。さらに還元が進んでもこの片状気孔の幅は拡がらない。この還元挙動は CaO を添加したヘマタイト、CaO を固溶したマグネタイトの還元によつて生成されたウスタイトの還元と同じである。

MgO を固溶したウスタイト、純粋なウスタイト試料からのウスタイト粒の表面には、Al₂O₃ を添加したときと同様に還元によつて金属鉄殻が形成されるとそれ以上還元が進行しにくいため表面に均一な厚さの金属鉄殻が形成される (Photo. 4, 5, 7)。

CaO を固溶したウスタイト粒から生成された金属鉄粒中にみられる片状気孔は還元鉄の気孔径分布の半径約 0.5 μm の気孔に対応している。

3.4 ウスタイトからの還元鉄の気孔径分布、ウスタイト粒の還元によつて CaO, Al₂O₃, MgO の影響とヘマタイト、マグネタイトからのそれらとの比較

3.1~3.3 節で述べた結果をみれば、ウスタイトに限率固溶する CaO が、ウスタイトに添加され固溶すれば、そのウスタイト粒は非トポケミカルに還元される。そして CaO の添加量の増加とともに、その還元速度は速くなり、還元鉄の気孔径はしだいに大きくなる。これらの還元速度、還元鉄の気孔径に及ぼす CaO の作用は、ヘマタイト、マグネタイトに CaO が添加されたときにみ

られたものと同じである。

一方、ウスタイトにほとんど固溶しない (特に 795°C で) Al₂O₃ がウスタイトに添加されれば、そのウスタイト粒はトポケミカルに還元され、表面に金属鉄殻が生成される。そして還元鉄中に気孔半径が 0.1 μm 程度のミクロな気孔は生成されず、かつ還元による試料の収縮を防止する作用もない。還元速度を速くする作用も弱い。これらの作用はすべて、ヘマタイト、マグネタイトに Al₂O₃ を添加したときにみられた作用と異なり、純粋なウスタイトの還元においてみられる現象に近い。

また、ウスタイトと全率固溶体を生成する MgO をウスタイトに添加したとき、ウスタイト粒はトポケミカルに還元され、表面に金属鉄殻が生成される。そして、還元速度は遅く、還元による試料の収縮を防止する作用もない。これらはヘマタイトに MgO を添加したときと同じである。

4. 考 察

前報⁶⁾では、それぞれの酸化鉄への添加酸化物の溶解特性 (溶解度、限率固溶体か全率固溶体かなど) によつて、ヘマタイトからの還元鉄の気孔径分布に及ぼす添加酸化物の影響を分類した。

そして、マグネタイトを出発物質としたときには、それからの還元鉄の気孔径分布に及ぼす CaO, Al₂O₃ の影響はヘマタイトを出発物質としたときのそれらの影響と同じであることが実験結果から分つた。

しかし、ウスタイトを出発物質としたときには、それからの還元鉄の気孔径分布に及ぼす CaO, Al₂O₃ の影響は、ヘマタイト、マグネタイトを出発物質としたときのそれらの影響と CaO については同じであるが、Al₂O₃ については異なることが実験結果から分つた。

すなわち、Al₂O₃ はそれを添加するときの出発時の酸化鉄によつて、還元鉄の気孔径分布に及ぼす作用が異なるが、CaO はそれを添加するときの出発時の酸化鉄によらず、還元鉄の気孔径分布に及ぼす作用は同じである。

したがつて還元鉄の気孔径分布に及ぼす添加酸化物の作用は、それが持っている触媒作用などの本質的な化学的作用と考えることはできず、酸化鉄の還元のとときに起こる、添加酸化物と酸化鉄との間の物理的な現象によつて引き起こされると考えるのが妥当であることを実験結果は示している。これについてさらに具体的に考察する。

以下に FeO-Fe₂O₃-(添加酸化物) 3 元系等温平衡状態図に基づいて、試料の還元に伴う相変化について述べる。

Fig. 10~12 に FeO-Fe₂O₃-(Al₂O₃⁸⁾, CaO^{7,9)}~¹¹⁾ あ

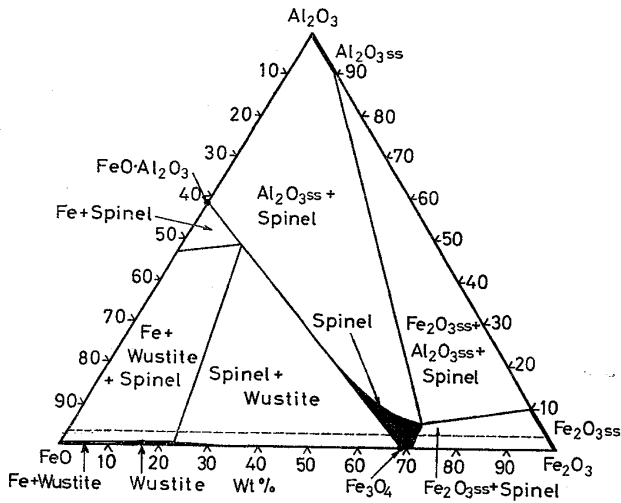


Fig. 10. Phase relations in FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃ system at 1000°C. The dotted line shows the reduction path of 5.0 mol% Al₂O₃-Fe₂O₃, 7.3 mol% Al₂O₃-Fe₃O₄ and 2.37 mol% Al₂O₃-Fe_{0.924}O.

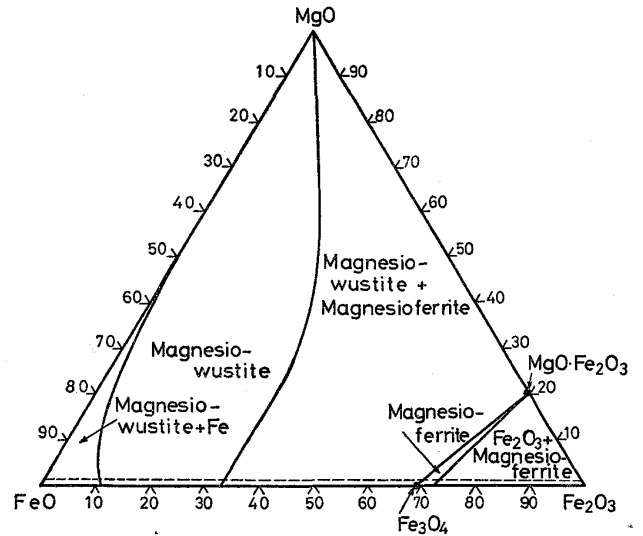


Fig. 12. Phase relations in FeO-Fe₂O₃-MgO system at 1160°C. The dotted line shows the reduction path of 5.0 mol% MgO-Fe₂O₃ and 2.31 mol% MgO-Fe_{0.924}O.

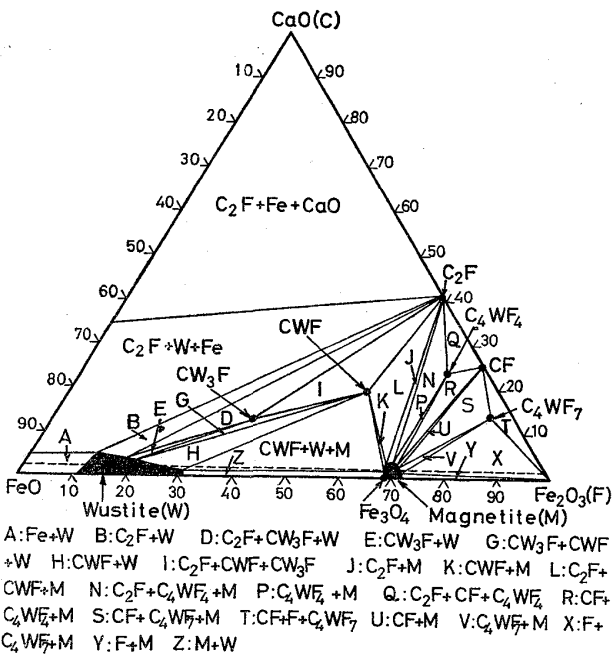


Fig. 11. Phase relations in the FeO-Fe₂O₃-CaO system at 1000°C (magnetite field was represented at 1147°C). The dotted line shows the reduction path of 5.0 mol% CaO-Fe₂O₃, 7.3 mol% CaO-Fe₃O₄ and 2.37 mol% CaO-Fe_{0.924}O.

ると、Al₂O₃、CaO については、いつたん酸化鉄に固溶した添加酸化物が、その酸化鉄の還元に伴って、酸化鉄との複合酸化物となつて酸化鉄中に析出する現象が起こる。この析出物は酸化鉄内の拡散過程を経て生成され、その速度が遅いため、小さい析出物として酸化鉄中に存在する。

ここで、試料中の添加酸化物の全量に対する析出物中の添加酸化物量の比 w を、各添加酸化物についてそれを添加する酸化鉄の種類に応じて求めるとつぎのようになる。

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ を } \begin{cases} \text{マグネタイト} \\ \text{ウスタイト} \end{cases} \text{ に添加} &\longrightarrow \begin{cases} w=1 \\ w=0 \end{cases} \\ \text{CaO} \text{ を } \begin{cases} \text{マグネタイト} \\ \text{ウスタイト} \end{cases} \text{ に添加} &\longrightarrow \begin{cases} w=1 \\ w=1 \end{cases} \\ \text{MgO} \text{ を } \begin{cases} \text{マグネタイト} \\ \text{ウスタイト} \end{cases} \text{ に添加} &\longrightarrow \begin{cases} w=0 \\ w=0 \end{cases} \end{aligned}$$

還元鉄の気孔を微細化する Al₂O₃ の作用がいつたん固溶したのち酸化鉄中に生じた析出物によつてもたらされるとすれば、マグネタイトに Al₂O₃ を添加したときには $w=1$ であるからその作用が強く、ウスタイトに Al₂O₃ を添加したときには $w=0$ であるからその作用はほとんど現われない。

CaO はマグネタイト、ウスタイトのいずれに添加しても $w=1$ であるから、還元鉄の気孔径を大きくし、ウスタイト粒を非トポケミカルに還元する CaO の作用がみられる。

MgO は析出物を全く生じないため、還元鉄の気孔径、

るいは MgO¹²⁾ 3 元系の 1000°C 近傍における等温平衡状態図を示した。図中には 5.0 mol% Al₂O₃、CaO あるいは MgO-Fe₂O₃ 試料の還元経過を破線で示した。7.3 mol% の添加酸化物を含むマグネタイト、2.37 mol% の添加酸化物を含むウスタイトの還元は図中の破線の途中から始まる。

破線で示した還元経過に沿って添加酸化物の挙動をみ

ウスタイト粒の還元経過とも純粋なマグネタイト、ウスタイトと変らないものと推定される。

還元鉄の特性に及ぼす添加酸化物の影響についてはこれまでほとんど研究されておらず、わずかに緒言において示した結果があるのみである。それらのうち触媒における研究では、Al₂O₃, Cr₂O₃ を添加した酸化鉄の還元によつて生成した還元鉄が高い触媒活性を示すのは、これらが金属鉄の焼結を防止するためであろうと述べられている。また、CaO についてはこれを含む酸化鉄を還元すれば塊状の金属鉄が生成されることが示されており著者らの実験結果と一致している。しかし、その原因にまで遡つて言及したものは見られない。

従来のこれらの考え方では、本研究における実験結果特に、添加酸化物を添加する酸化鉄によつてその作用が異なるような実験結果は解釈に窮する。

5. 結 論

マグネタイト、ウスタイトを還元した還元鉄の気孔径の大きさ、ウスタイト粒の還元及ぼす添加酸化物 (CaO, Al₂O₃, MgO) の影響を調べた。

その結果、マグネタイトに Al₂O₃ を固溶させれば、ヘマタイトに Al₂O₃ を固溶させたときと同様に、ウスタイト粒は非トポケミカルに還元され還元鉄の気孔径を小さくするが、ウスタイトに Al₂O₃ を添加してもウスタイト粒はトポケミカルに還元され、還元鉄の気孔径を小さくする作用はない。

一方、マグネタイト、ウスタイトのいずれに CaO が固溶しても、ヘマタイトに CaO を添加したときと同様に、ウスタイト粒は非トポケミカルに還元され、還元鉄の気孔径を大きくする作用がある。

そして還元鉄の気孔径分布に及ぼす添加酸化物の作用

は酸化鉄が還元されるときに、添加酸化物と酸化鉄との複合酸化物が酸化鉄中に析出することによつてもたらされるとの考えを提出した。

これによつて、従来不明であつた、還元鉄の組織、気孔径の大きさに及ぼす共存 (脈石) 酸化物の影響を定性的ながら明らかにすることができた。

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、本研究の一部を担当した当時学生の高橋賢次君に感謝する。

文 献

- 1) B. ILSCHNER : Z. Metallk., 55(1964), p. 153
- 2) 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]
- 3) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 31(1975), p. 118
- 4) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 31(1975), p. 127
- 5) R. PIEPENBROCK, K. KOCH, G. TRÖMEL, and W. FIX : Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976), p. 141
- 6) 井口義章, 飯田真喜男, 井上道雄 : 鉄と鋼, 65 (1971) 1
- 7) J. BERGGREN : Scand. J. Met., 4(1975), p. 140
- 8) L. M. ATLAS and W. K. SUMIDA : J. Amer. Ceram. Soc., 41(1958), p. 150
- 9) E. SCHÜRMAN and P. WURM : Arch. Eisenhüttenw., 44(1973), p. 637
- 10) A. MUAN and E. F. OSBORN : Phase Equilibria among oxides in Steelmaking, p. 52(1965), [Addison-Wesley]
- 11) B. PHILIPS and A. MUAN : Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 1112
- 12) D. H. SPEIDEL : J. Amer. Ceram. Soc., 50(1967) p. 243