

論 文

還元鉄の酸化挙動に及ぼす CaO , Al_2O_3 の影響井 口 義 章*・井 上 道 雄*²Effect of CaO and Al_2O_3 on the Oxidation Behavior of Reduced Iron

Yoshiaki IGUCHI and Michio INOUE

Synopsis:

The effects of foreign oxides on the oxidation behavior of reduced iron are investigated and the following results are obtained. The oxidation starting temperature of iron reduced from pure hematite and hematite containing Al_2O_3 or CaO at 800°C are about 430° , 300° and 460°C , respectively. It is found that oxidation of reduced iron apparently stop before being completely oxidized to ferric oxide, when iron reduced from hematite containing a sufficient amount of CaO is oxidized at the temperature higher than 600°C . The higher the oxidation temperature and the lower the water vapor pressure, the lower the oxidation degree. Further, the oxidation degree depends on the content of CaO and shows the minimum at 1.25 mol% CaO . On the other hand, iron reduced from hematite containing Al_2O_3 is oxidized towards the complete oxidation without the apparent stop of oxidation. The porosity of iron reduced from hematite containing CaO and Al_2O_3 is practically the same and higher than the critical porosity except the case of the extremely low content of CaO . The contraction during oxidation of reduced pellets containing CaO and decrease of pore radius by the oxide built upon the wall of pore are considered to be the cause of the apparent stop of oxidation.

1. 緒 言

直接製鉄においては、還元鉄の酸化ロスをおいかにして防ぐかが一つの課題である。そこで、還元鉄の酸化性ガスによる酸化特性に及ぼす添加酸化物の影響について把握しておくことは、酸化ロスの防止をはかるといふ工業的な要求を達成する第一段階として是非とも必要と思われる。

直接製鉄において使用される原料に課せられる必要条件として、良好な被還元性が求められる。著者らの、酸化鉄の還元速度に及ぼす添加酸化物の影響についての研究結果から、 CaO , Al_2O_3 はヘマタイト、マグネタイトに添加された場合、ウスタイトから金属鉄への段階の還元速度を大きくする。そのため、本研究では添加酸化物として、 CaO と Al_2O_3 を対象とした。 MgO は還元速度を遅くするので対象としなかつた。

本研究においては、酸化性ガスとしてアルゴン-水蒸気混合ガスを用いた。酸化の際の発熱量が小さく、またガスの拡散抵抗を変えられることができるようにするためである。

2. 試料および実験方法

試料のベースとなる酸化第二鉄粉としては、市販(関東化学)の試薬酸化第二鉄に適量の水を加えてペレット

に造粒し、 1300°C にて 1 h 焼成し、粉碎して 250 ヶシユ以下のものを使用した。 CaO は特級炭酸カルシウムを 1000°C に 1 h 仮焼して得た。 Al_2O_3 は市販の試薬である。

これらを秤量して所定の濃度となるように混合し、水を加えて造粒後 Fe_2O_3 - CaO 2 成分系試料は 1200°C に 5 h, Fe_2O_3 - Al_2O_3 2 成分系および無添加の酸化第二鉄試料は 1300°C に 5 h それぞれ大気中で焼成した。

添加酸化物の濃度は、 CaO , Al_2O_3 ともに 2.5, 5.0, 7.5 mol% とした。また、一部の試験では 0.31, 0.63, 1.25 mol% CaO の試料も用いた。ペレットの半径は 0.412 ~ 0.454 cm, ペレットの重量は 1.33 ~ 1.54 g である。

還元および酸化は、これまでと同じ自動記録式熱天秤¹⁾を使用した。還元は $400\sim 800^\circ\text{C}$ において内径約 1.8 cm の反応管内で 2 l/min の水素流通下で行つた。還元終了後窒素ガス雰囲気中で酸化温度を調節し、アルゴン-水蒸気混合ガスで還元ペレットを酸化した。水蒸気濃度は 5 ~ 27% とし、アルゴンガス中に水蒸気を予備的に過飽和としたのち、所定の水蒸気分圧となるように温度調節した恒温槽に浸した螺管を通して調節した。混合ガス流量は 500 cc/min とした。また、還元鉄の酸化温度は後述の酸化開始温度と還元温度の間の温度、すなわち $400\sim 500^\circ\text{C}$ から 800°C とした。

一部の還元ペレットおよび酸化された試料を走査型電

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 8 月 13 日受付 (Received Aug. 13, 1981)

* 名古屋大学工学部(現:名古屋工業大学) 工博 (Faculty of Engineering, Nagoya University, Now Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

*² 名古屋大学名誉教授 (Professor Emeritus, Nagoya University)

子顕微鏡で観察するとともに、樹脂に埋め込んだのち切断し、研磨後金属顕微鏡で観察した。

なお、本研究で使用した試料は、前報²⁾で使用した試料と同じ条件で作成したので、試料の気孔径分布、ヘマタイトの格子定数および還元鉄の気孔径分布は前報の結果を参考にすることができるよう。

3. 実験結果

3.1 定速昇温時における酸化開始温度

還元鉄の酸化性ガスとの反応性は、還元鉄の気孔内面をも含めた表面の状態によつて決まる。それを表す一つの尺度として、一定速度での昇温下において一定組成の水蒸気-アルゴン混合ガスによる酸化開始温度を調べた。Fig. 1 に、100%Fe₂O₃, 5.0 mol%CaO-Fe₂O₃, 5.0 mol%Al₂O₃-Fe₂O₃ の3種類の試料の600°Cおよび800°Cでの還元により生成した還元鉄の2.5°C/minの速度での昇温下、27%H₂O-Ar混合ガスによる酸化率 R と温度 T の関係を示した。ここで、 R はすべての金属鉄がFe₂O₃まで酸化したときを1として比例計算した。Al₂O₃を加えたFe₂O₃から生成した還元鉄は、純粋なFe₂O₃から生成した還元鉄よりも低い温度において酸化され始めるが、CaOを加えたFe₂O₃から生成した還元鉄は後者より高い温度になつてから酸化され始める。また、いずれの試料についても、600°Cでの還元によつて生成した還元鉄は800°Cでの還元で生成した還元鉄よりも低い温度で酸化され始める。上述した酸化開始温

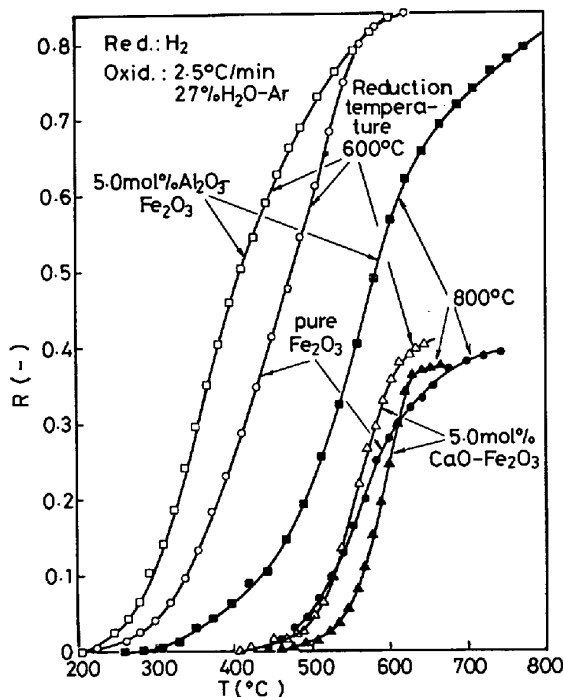


Fig. 1. Oxidation curves of reduced iron by 27% H₂O-Ar gas mixture under heating series.

度は、同じ試料であつても、昇温速度、水蒸気濃度によつても影響される。前者の影響を1.25, 2.5, 5.0°C/minの3つの条件下において調べた結果、昇温速度が小さいほど酸化開始温度が低くなる傾向はみられたけれどもその影響は比較的小さかつた。後者の影響については明確な傾向は認められなかつた。また、CaO, Al₂O₃の添加量が酸化開始温度に及ぼす影響を、それぞれ2.5, 5.0, 7.5 mol%の試料について調べたが、この濃度範囲ではその影響は両酸化物とも比較的小さかつた。

3.2 一定温度における還元ペレットの酸化

3.2.1 酸化温度の影響

5.0 mol%CaO-Fe₂O₃ペレットを800°Cで還元し、

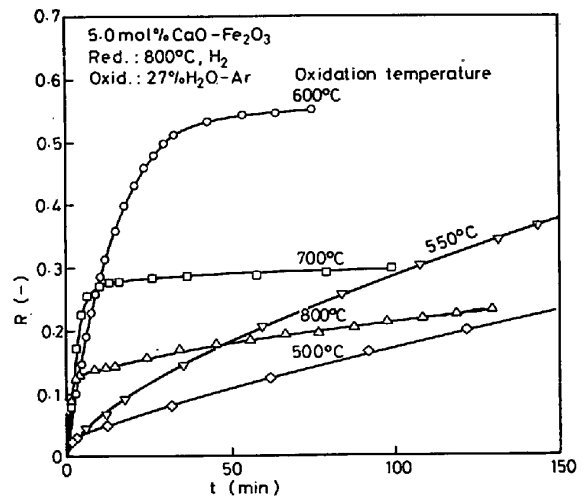


Fig. 2-a. Oxidation curves of reduced iron by 27% H₂O-Ar gas mixture at various temperatures.

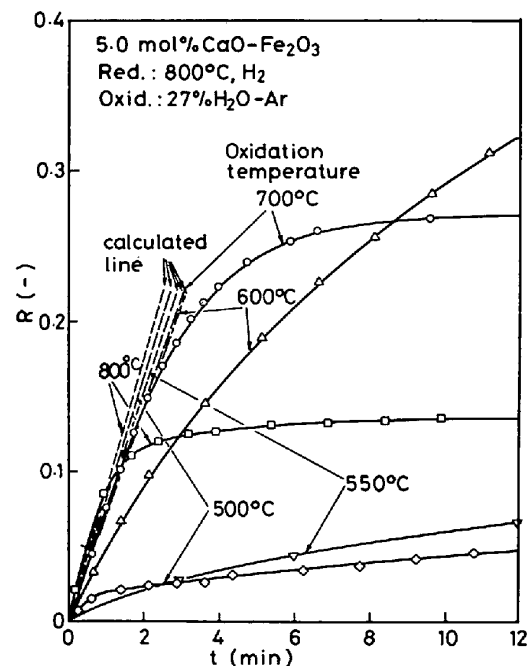


Fig. 2-b. Magnified figure of the initial period of the oxidation curves shown in Fig. 2-a. The calculated maximum rate of oxidation was shown as calculated line.

500~800°C の温度において 27% H_2O -Ar 混合ガスで酸化したときの酸化率と時間の関係を Fig. 2-a に、酸化初期部分を拡大して Fig. 2-b に示した. 600°C 以上の温度で酸化した場合には、酸化が途中で見掛け上停止する現象が見られ、初期の速い酸化期(初期酸化期と称する)とその後の非常に遅い酸化期(後期酸化期と称する)に分けることができる. 初期酸化が終了した時点での酸化率(見掛け上停止時の酸化率と称する)は酸化温度が高くなるとともに低下する. 550°C 以下の温度で酸化したときには、見掛け上停止する現象はみられない.

つぎに、5.0 mol% Al_2O_3 - Fe_2O_3 ペレットを 800°C で還元し、400~800°C の温度において 27% H_2O -Ar 混合ガスで酸化した結果を Fig. 3-a に、初期酸化部分を拡大して Fig. 3-b に示した. CaO を添加した試料に

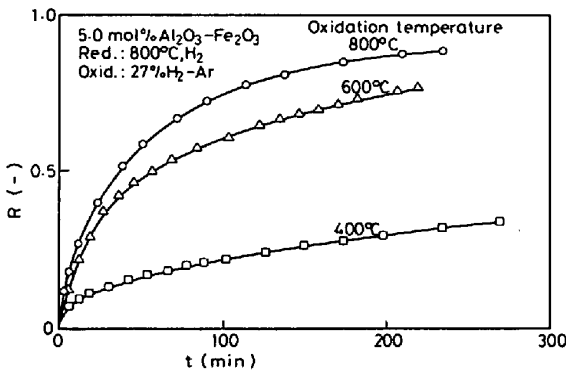


Fig. 3-a. Oxidation curves of reduced iron by 27% H_2O -Ar gas mixture at various temperatures.

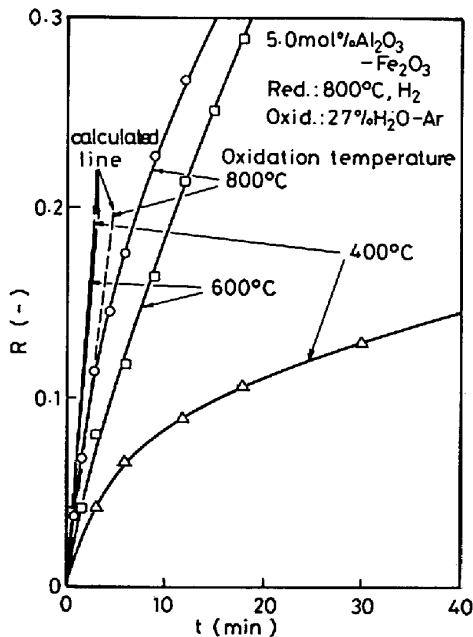


Fig. 3-b. Magnified figure of the initial period of the oxidation curves shown in Fig. 3-a. The calculated maximum rate of oxidation was shown as calculated line.

みられた見掛け上酸化が停止する現象がみられず、酸化温度が高くなるにしたがって酸化速度が大きくなり、そのまま 100% まで酸化される.

3-2-2 見掛け上停止時の酸化率に及ぼす CaO 添加量の影響

前項において述べたように純粋な Fe_2O_3 と 5.0 mol% CaO - Fe_2O_3 では酸化挙動がいちじるしく異なる. そこで、 CaO 添加量を変化させて、 CaO 添加による影響をより詳細に調べた. その結果、Fig. 4-a, b に示したように、添加量が増すのにもなつて 1.25 mol% CaO

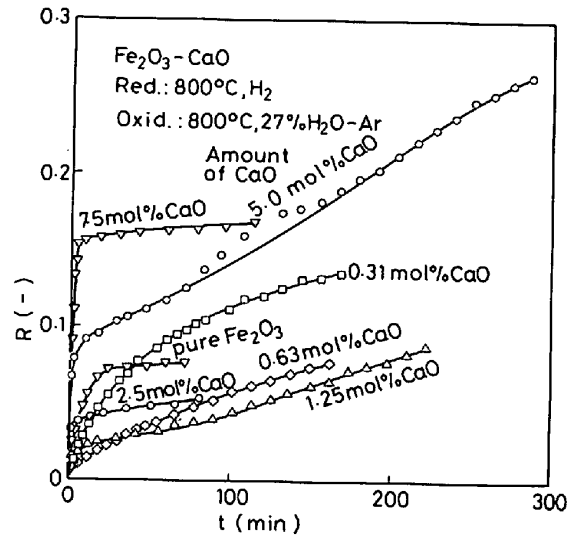


Fig. 4-a. Oxidation curves of reduced iron by 27% H_2O -Ar at 800°C.

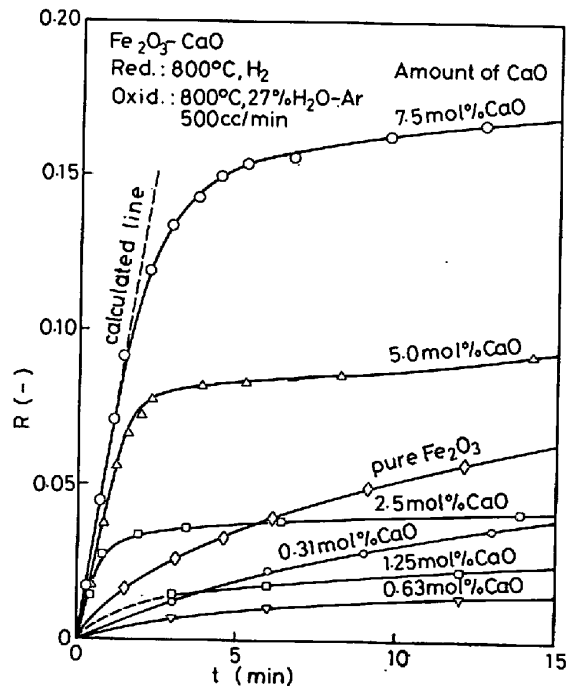


Fig. 4-b. Magnified figure of the initial period of the oxidation curves shown in Fig. 4-a. The calculated maximum rate of oxidation was shown as calculated line.

までは酸化率は減少し、それ以上に添加量を増せば酸化率は逆に増加する。したがって、酸化率を最低にするためには 1.25 mol% 程度の CaO の添加が最適である。

また、酸化率曲線の形状についてみれば、0.63 mol% CaO までは放物線型、1.25 mol% 以上の CaO の添加量では初期、後期酸化に分離できる型である。

一方、Al₂O₃ 添加の影響については、Al₂O₃ 添加量の増加にともなつて酸化率は単調に増加する傾向にあり、酸化率曲線はいずれも放物線型であつた。

4. 考 察

4.1 酸化開始温度に及ぼす添加酸化物の影響

前報²⁾ に示した本研究と同一条件にある還元鉄の気孔径分布をもとに考察する。添加酸化物による還元鉄の比表面積の変化は、それから知ることができる。Al₂O₃ の添加によつて微細気孔が生成するので比表面積も増大する。逆に、CaO の添加によつて気孔が粗大化するので比表面積は減少する。Fig. 1 に示した酸化開始温度は比表面積が大きいほど低いという結果となつている。また還元温度が低いほど気孔径も小さいので比表面積も大きくなり、酸化開始温度も低くなつている。酸化開始温度は比表面積のみならず気孔壁の表面性状にも依ると思われるがこれを正確に把握するのはむずかしい。

4.2 見掛け上酸化が停止する理由について

まず、5.0 mol% CaO-Fe₂O₃, 5.0 mol% Al₂O₃-Fe₂O₃ ペレットの還元 (800°C, H₂) によつて生成した還元鉄の酸化 (400~800°C, 27% H₂O-Ar) を中断した試料の断面を顕微鏡観察した。5.0 mol% CaO を添加した試料について見掛け上酸化が途中で停止する場合には、Photo. 1-a に示すように還元ペレットの外表面に緻密と思われる酸化物皮膜が形成され、酸化が試料の外表面の周辺部に限られる。500°C 以下の低温で酸化した場合には緻密な酸化物皮膜はみられず、中心部まで気孔表面

が酸化されている。また、5.0 mol% Al₂O₃ を添加した試料の還元鉄は、800°C で酸化された場合でも、Photo. 1-b に示すように緻密な酸化物皮膜は形成されず、中心部まで酸化が及んでいる。

以上の事実より、見掛け上酸化が停止する現象はペレット外周部に緻密な酸化物皮膜が形成されるために生ずることが分つた。

4.3 見掛け上停止時の酸化率を低くするための条件

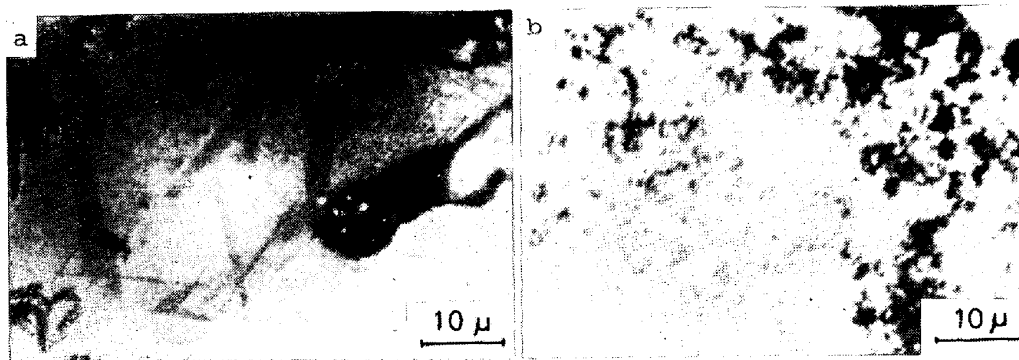
前節で、見掛け上酸化が停止する理由が明らかになつたので、実験結果を参照しつつ、酸化をできるだけ低い酸化率で見掛け上停止させるための条件を決めたい。そのために、まず還元鉄の酸化過程について考察する。

酸化はつぎの6つの素過程を経て進行する。

- (i) H₂O のガス境膜内拡散過程
- (ii) H₂O の気孔内拡散過程
- (iii) 外表面および気孔内表面における化学反応
- (iv) 外表面および気孔内表面に形成された酸化物内のイオン拡散過程
- (v) H₂ の気孔内拡散過程
- (vi) H₂ のガス境膜内拡散過程

以下にこれらの過程の速度に対する相対的抵抗について考察する。まず H₂O 濃度を一定にして温度を変えたときについて考察する。

H₂ と H₂O は相互拡散であるから、(i) と (vi)、(ii) と (v) の過程の抵抗は、それぞれガス境膜内物質移動係数、有効拡散係数によつて決まる。さらに、(iv) の過程の抵抗は拡散イオンの自己拡散係数によつて決まる。これら3つの係数の温度依存性を Arrhenius 型の式で表した場合、前2者の活性化エネルギーは 10 kJ/mol 程度の値であるのに対して、マグネタイト内を拡散する鉄カチオンの自己拡散係数の活性化エネルギーは 230 kJ/mol³⁾、ウスタイト内を拡散する鉄の自己拡散係数の活性化エネルギーは 159 kJ/mol⁴⁾ である。これらの活



(a) 5.0 mol% CaO. Nonporous layer. (b) 5.0 mol% Al₂O₃. Porous.

Photo. 1. The sectional view of oxidized iron just below the exterior surface of reduced pellets. Reduction : 800°C, H₂, Oxidation : 800°C, 27% H₂O-Ar.

性化エネルギーの値から考えて、低い温度における酸化ほど、酸化鉄内の鉄カチオンの拡散抵抗が相対的に大きい。したがって、気孔壁の酸化はペレットの中心部まで及びペレット全体にわたって酸化されることになる。逆に、温度が高くなるのにもなつて、酸化鉄内の鉄カチオンの拡散抵抗は他の2つの抵抗に比して相対的に減少する。そして、ついには (iii), (iv) を除いた4つの過程のガス拡散律速となり、酸化が外表面から中心に向かって未反応核モデル的に進行する。特にその間に酸化鉄による気孔閉塞が起これば、酸化はペレットの外表面の周辺部に限られる。

1 g-atom の Fe が占める体積は、Table 1 に示したように、高級酸化物になるほど大きくなるので、酸化の進行にもなつて気孔径が小さくなる。その際、還元鉄の酸化の間に試料形状が変化しなければ、還元鉄の気孔率が金属鉄と酸化鉄の密度差でちょうど気孔が閉塞され得る値（ここでは臨界気孔率と称する）より小さければ、気孔はついには閉塞される。酸化はこの時点で見掛け上停止すると推察される。臨界気孔率は生成される酸化鉄の種類にも依存し、Table 1 に併記したようになる。

つぎに温度を一定にして Ar-H₂O 混合ガス中の H₂O 濃度を変えたとき、酸化速度に対する上述の過程の相対的抵抗について考察する。H₂O 濃度が小さいほど (i), (ii), (v), (vi) のガス拡散抵抗が相対的に増大し還元鉄の酸化が外表面に近い所に限られる。

したがって、見掛け上酸化が停止するとき、その酸化率を低く抑えるための酸化条件は、(a) 高温であること (b) 酸化性ガスの Ar-H₂O 混合ガス中の水蒸気濃度が低いことである。温度の影響については Fig. 2 に、水蒸気濃度の影響については Fig. 5 に示されているように、考察から推察されることは実験事実とも一致している。なお還元鉄の特性の面からは気孔率が小さいこと、気孔径が小さいことが望ましいことは言うまでもない。

なお、固体表面における化学反応は、酸化物皮膜の厚さがある程度まで大きくなれば、酸化鉄内の鉄カチオンの拡散抵抗に比して無視できるとみなして、(iii) の過

Table 1. Volume of iron oxide per 1 g-atom Fe and critical porosity.

	Specific volume (cm ³ /g-atom Fe)	Critical porosity (%)
Fe	7.09	—
Fe _{0.924} O	12.7	44.2
Fe ₃ O ₄	14.9	52.4
Fe ₂ O ₃	15.2	53.3

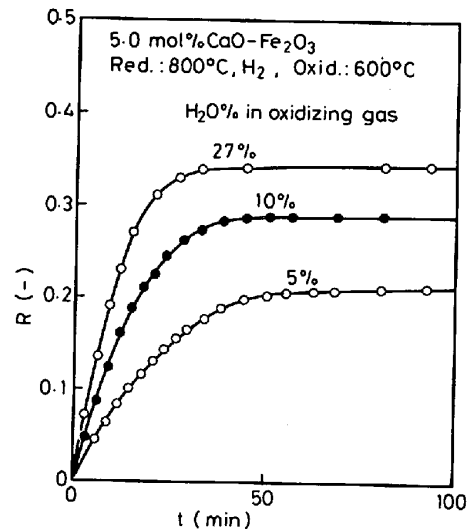


Fig. 5. Effect of the water vapor concentration in the oxidizing gas on the oxidation curves of iron reduced from hematite containing 5.0 mol% CaO.

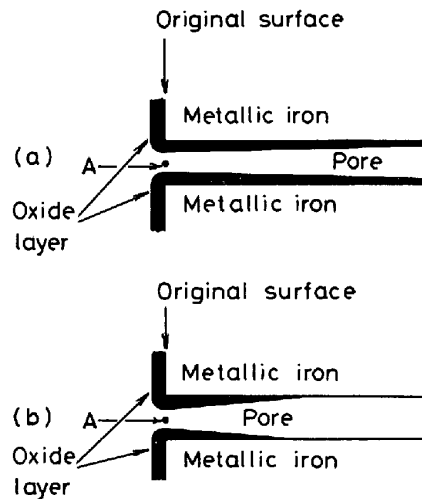


Fig. 6. Schematic diagram showing the change of inside diameter of a pore in reduced iron by the formation of iron oxide.

程は除いて考えた。

4.4 見掛け上酸化が停止するまでに要する酸化時間の検討

ここでは単純化のため、還元鉄内の気孔は半径 r_0 の円筒状であると仮定する。還元鉄の酸化は外表面と気孔壁の両方から進行するので酸化皮膜は Fig. 6 に示すように形成される。A 点で気孔は最も細くなり、気孔率が臨界気孔率より小さければ、気孔は酸化鉄によつて閉塞される。本節においては、ガス境膜を通つて十分な量の水蒸気が拡散し、反応生成物としての水素による水蒸気の稀釈効果も無視できると仮定して、気孔閉塞に必要な酸化時間を求める。この条件下においては、A 点はペレ

ットの外表面に近いので、A点でのガス組成はバルクガス相と同一とみなしてさしつかえない。このとき酸化時間 t と A 点における気孔半径 r の関係は以下のように導くことができる。

ここでは A 点と同じ条件にある単位長さの気孔の酸化速度について考える。いま、Fig. 6 に示した気孔の内面の酸化速度は WAGNER の酸化理論⁵⁾ によれば(1)式で表される。

$$N \cdot dr = q C_0 \left(\frac{Z_{Fe}}{|Z_0|} D_{Fe}^* + D^* \right) d \ln a_0 \dots\dots\dots (1)$$

ここで N はイオンの移動速度の和である。 $q = 2\pi r$ において(1)式を $r = r_0 \sim r$, $\ln a_0^{(i)} \sim \ln a_0^{(a)}$ の間で積分すれば(2)式が得られる。

$$N = - \frac{2\pi k}{|Z_0| \ln(r/r_0)} \dots\dots\dots (2)$$

$$k = |Z_0| C_0 \int_{a_0^{(i)}}^{a_0^{(a)}} \left(\frac{Z_{Fe}}{|Z_0|} D_{Fe}^* + D^* \right) d \ln a_0 \dots\dots (3)$$

k は oxidation constant と称せられる。一方、(4)式の関係があるので、(4)式を(2)式に代入して(5)式が得られる。

$$N = 2\pi r \cdot C_0 \cdot \left(- \frac{dr}{dt} \right) \dots\dots\dots (4)$$

ただし、ここで酸化物層は単一の酸化鉄から成り、組成が同じであり、 C_0 は定数とみなせると仮定した。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{k}{|Z_0| C_0} \cdot \frac{1}{r \ln(r/r_0)} \dots\dots\dots (5)$$

この式を初期条件

$$I. C. : t = 0 \text{ で } r = r_0$$

のもとで解けば気孔壁に形成された円環状の酸化物の内面の半径 r が $r = 0$ になるために必要な時間 t が(6)式のように得られる。

$$t = \frac{|Z_0| C_0}{k} \int_{r_0}^0 r \ln \frac{r}{r_0} dr \dots\dots\dots (6)$$

ここでさらに

$$\int_{r_0}^0 r \ln \frac{r}{r_0} dr = - \frac{1}{4} r_0^2$$

の定積分の値を代入すれば最終的に(7)式が得られる。

$$t = \frac{|Z_0| C_0 r_0^2}{4k} \dots\dots\dots (7)$$

(3)式の定数項に数値を代入し $D_{Fe}^* \gg D^*$ の関係を使えば

$$k = 4.6 C_0 \int_{a_0^{(i)}}^{a_0^{(a)}} D_{Fe}^* d \ln a_0 \dots\dots\dots (8)$$

気孔壁に生成された酸化物は酸化温度によつて異なり、570°C 以下の温度では気相側からヘマタイト層とマグネタイト層、それより高い温度では気相側からヘマ

タイト層、マグネタイト層、ウスタイト層である。ここでは簡単のため、酸化物層の大部分は単一の酸化鉄より成るとして、気孔閉塞のために必要な酸化時間を計算した。

例えば、800°C における還元によつて生成した還元鉄の 600°C における酸化において、酸化鉄の大半をマグネタイト層が占め、マグネタイトは薄いヘマタイト層と薄いウスタイト層に挟まれていると仮定する。マグネタイトの oxidation constant $k_{Fe_3O_4}$ は次式によつて与えられている。

$$k_{Fe_3O_4} = 00551 D_{Fe}^* \log(a_0^{(a)}/a_0^{(i)}) \dots\dots\dots (9)$$

$a_0^{(a)}$ はヘマタイトとマグネタイトが平衡しているときの水蒸気と水素の比 P_{H_2O}/P_{H_2} であり、 $a_0^{(a)} = 2.28 \times 10^4$, $a_0^{(i)}$ はマグネタイトとウスタイトが平衡するときの P_{H_2O}/P_{H_2} 比であり、 $a_0^{(i)} = 0.616$, またマグネタイト中の鉄の自己拡散係数³⁾ は次式によつて与えられている。

$$D_{Fe}^* = 5.2 e \times p(-55000/RT) \dots\dots\dots (10)$$

以上の値から $k_{Fe_3O_4} = 1.99 \times 10^{-13}$ (at 600°C) が得られる。さらに 800°C にての還元によつて生成した還元鉄の気孔半径²⁾ r_0 を $r_0 = 10^{-4}$ cm とすれば気孔閉塞時間は $t = 2200$ s と求まる。これに対して実際の時間は 2400 s であり、ほぼ満足できる一致がみられる。

つぎに、800°C における還元によつて生成した還元鉄の 800°C における酸化において、ウスタイト層が酸化物の大半を占めると仮定して気孔閉塞時間を求める。ウスタイト内の鉄カチオンの自己拡散係数⁴⁾ は酸素ポテンシャルに依存すると考えられており定数として扱えないが簡単のため $D_{Fe}^* = 1 \times 10^{-8}$ を使用し、マグネタイトとウスタイトの平衡時の P_{H_2O}/P_{H_2} 比として $a_0^{(a)} = 3.35$, ウスタイトと金属鉄の平衡時の P_{H_2O}/P_{H_2} 比として $a_0^{(i)} = 0.355$ を用いて

$$k_{FeO} = 3.63 \times 10^{-9}$$

が得られる。ここでも $r_0 = 10^{-4}$ cm とすれば、気孔閉塞に要する酸化時間は $t = 0.114$ s と求められる。これに対して実際の時間は約 150 s であり、理論的時間よりもいちじるしく長い。このように、800°C における酸化では、計算によつて求めた気孔閉塞時間と実際の時間とは、オーダーがいちじるしく異なっている。その理由について次節で検討する。

4.5 初期酸化速度に及ぼすガス境膜内拡散および収支抵抗の影響

ここで、ガス境膜内拡散と反応生成物の水素による水蒸気の稀釈効果を考慮して最大酸化速度を理論的に求める。この速度を実験結果と比較して、上記 2 抵抗の影響

を調べるとともに前節で示した素過程の中で (iii), (iv) の素過程の寄与についても考察する。収支抵抗としてはペレットを覆うガス境膜の外側のガス組成は、反応管内の試料の十分下流のガス組成と同じであるとした。また、ペレット表面では、金属鉄、ウスタイトとガス間に平衡が成立していると仮定する。これらの条件のもとで、ペレットへの水蒸気移動速度 \dot{n} は次式⁶⁾⁷⁾ で表される。

$$\dot{n} = 4\pi R_0^2 k_F \cdot (C_{H_2O}^{(b)} - C_{H_2O}^{(e)}) \dots\dots\dots (11)$$

$$\frac{1}{k_F} = \frac{1}{k_f} + \frac{4\pi R_0^2}{Q} \dots\dots\dots (12)$$

k_f は Ranz-Marshall の式から計算して求めた。

Fig. 2-b, Fig. 3-b に、それぞれ 5.0 mol% CaO-Fe₂O₃, 5.0 mol% Al₂O₃-Fe₂O₃ の還元によつて生成した還元鉄を種々の温度で 27% H₂O-Ar 混合ガスで酸化したときの酸化初期の速度を \dot{n} から計算された理論的最大酸化速度と比較して示した。どちらの試料も酸化温度が上昇するとともに、両速度はしだいに接近し、800°C 以上の温度において両者はほぼ一致する。このことは、酸化温度が高くなるとともに酸素供給律速に近づくことを意味している。4.3 節で 800°C において酸化した場合に、気孔閉塞時間についての計算値と実験値が一致をみながつた理由は、本節での理論的最大酸化速度の計算に際して考慮したガス境膜内拡散抵抗と収支抵抗の2つが 800°C では主抵抗になつていることにあると言える。

また、Fig. 2-b の結果を詳細に見れば、CaO を添加した試料の中には実験の酸化速度が計算値より大きいものがある。これは、ガス境膜の外側の平均的水蒸気濃度が、本研究で採用した仮定である試料の下流の濃度よりも実際には小さいため、すなわち収支抵抗のとり方に問題があると推察される。この実験事実は、同時に、CaO を添加した試料の酸化速度は Al₂O₃ を添加した試料よりも大きいことを示している。

つぎに、CaO 量を 0.31 mol% から 7.5 mol% まで変化させて、800°C で水素で還元し、800°C で 27% H₂O-Ar 混合ガスで酸化した実験結果の初期酸化速度と、試料中の Fe₂O₃ 量を 1.5 g, 半径を 0.44 cm として \dot{n} から計算した初期酸化速度を比較して Fig. 4-b に

示した。CaO を 1.25 mol% 以上添加すれば初期酸化速度は CaO 量の増加とともにしだいに増大し、7.5 mol% CaO では、実験結果と計算結果はほぼ一致している。

還元鉄の初期酸化速度(見掛け酸化が停止するとき、停止するまでの酸化速度)を大きくする因子としては(a)気孔率の増大(b)微細気孔の生成(比表面積の増大)(c)気孔表面において酸化反応を速くする作用(触媒作用など)が考えられる。1.25 mol% 以上の CaO の添加、Al₂O₃ の添加によつて初期酸化速度が大きくなるのは(a), (b)の作用と考えてよからう。これら2種類の添加酸化物の中で CaO を添加した試料の酸化速度が Al₂O₃ を添加した試料のそれより大きいのは(a) (b)の作用によるとは考えにくい。なぜならば、還元鉄の気孔半径は Al₂O₃ の添加によつていちじるしく小さくなり、比表面積はいちじるしく増大するので、(a), (b)から考えれば Al₂O₃ を添加した試料の方が酸化速度が大きいはずである。残された(c)で説明するしかないように思われる。しかし、断定的にするためにはさらに詳細な研究が必要である。

4.6 CaO を添加したヘマタイトの還元によつて生成した還元鉄のみ酸化が見掛け上停止する理由について

還元鉄の気孔が反応生成物である酸化鉄によつて閉塞されるかどうかは、酸化中に試料の形状変化がなければ還元鉄の気孔率(開気孔のみを考える)が Table 1 に示されている臨界気孔率より小さいか大きいかによつて決まる。本研究で用いた試料を 800°C で還元して得られた還元鉄の見掛け密度、計算上の気孔率を Table 2 に示した。CaO, Al₂O₃ の添加物の種類による差はほとんど見られない。また一部のものを除いて還元鉄の気孔率は臨界気孔率より大きい。酸化中に還元鉄の収縮が並行して起こらなければ気孔閉塞は起こり得ない。Fig. 7 に、還元前の試料の体積を基準として表した、還元鉄の体積、昇温酸化後の還元鉄の体積を示した。CaO を添加したヘマタイトの還元によつて生成した還元鉄の体積は酸化中にかなり減少している。ここに還元鉄の酸化が見掛け上停止することの根本原因を求めることができ。また、低濃度の CaO を含むヘマタイトの還元によ

Table 2. Apparent density and porosity of iron reduced from hematite containing various amount of CaO or Al₂O₃.

Kind of foreign oxide	CaO						Al ₂ O ₃			—	
	Amount (mol%)	0.31	0.63	1.25	2.5	5.0	7.5	2.5	5.0	7.5	—
Apparent density (g/cm ³)	6.57	5.08	4.49	3.66	3.07	2.76	3.12	3.09	2.89	3.62	—
Porosity* (%)	15.4	34.6	42.3	52.6	60.3	64.1	60.3	60.3	62.8	53.8	—

* Porosity was estimated by assuming the density of iron as 7.8 g/cm³.

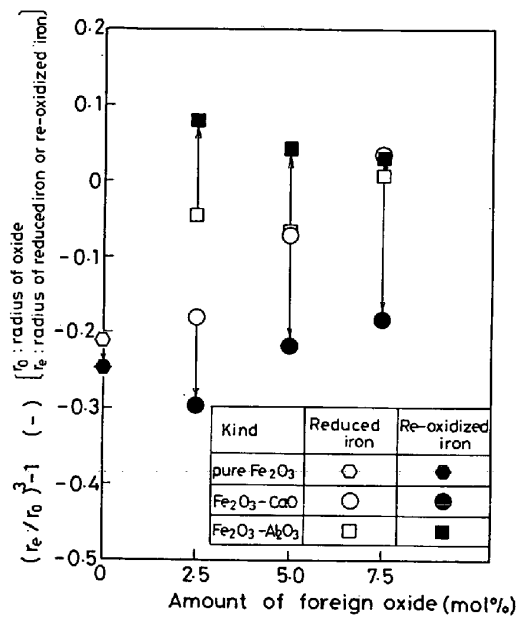


Fig. 7. Effect of foreign oxide on the volume change of reduced iron during oxidation by 27% H₂O-Ar gas mixture under heating series.

つて生成した還元鉄の酸化が低い酸化率で見掛け上停止するのは、還元鉄の気孔率が低いために推定される。

また、還元鉄の酸化時における試料の温度変化については、1 mol のウスタイトを生成するときの発熱量が、酸素で酸化するときは 260 kJ であるのに対して、水蒸気で酸化するときは 22.26 kJ と非常に小さいので本研究では考慮しなかつた。

5. 結 論

前報における、還元によつて生成する還元鉄の気孔径分布に及ぼす添加酸化物の影響に関する研究に引き続いて、還元鉄の酸化性ガスによる酸化挙動に及ぼす CaO, Al₂O₃ の影響について研究し、つぎの結論を得た。

(1) CaO を添加したヘマタイトの還元によつて生成した還元鉄を Ar-H₂O 混合ガスによつて 600°C 以上の温度において酸化したところ、すべてがヘマタイトに酸化される前に途中で見掛け上酸化が停止する現象が見出された。これは還元鉄の気孔が反応生成物である酸化鉄で閉塞されることに起因することが顕微鏡による直接観察から分かつた。Al₂O₃ を添加したヘマタイトの還元によつて生成した還元鉄については、このような見掛け上酸化が停止する現象はみられず、すべてがヘマタイトになるまで酸化が連続的に進行する。

(2) 見掛け上酸化が停止したときの酸化率は CaO の添加量に依存し、1.25 mol% CaO のときに最小値を示す。

(3) 見掛け上酸化が停止したときの酸化率は酸化条

件にも依存し、酸化温度が高いほど、酸化性ガス中の水蒸気濃度が低いほど、酸化率を低く抑えることができる。

(4) 酸化が見掛け上停止するまでに要する時間を WAGNER の酸化理論による oxidation constant を使つて理論的に計算し、600°C での酸化においては実験結果との満足すべき一致をみた。しかし、800°C においてはガス境膜内拡散抵抗と収支抵抗の 2 つによつて決定されるとみなされる。

(5) CaO を添加したヘマタイトの還元によつて生成した還元鉄の酸化が見掛け上途中で停止する原因はつぎのごとく考えられる。外表面に近い部分で気孔が酸化物によつて狭まることと外表面部の酸化される部分が体積収縮を起こすことの重複の結果として還元鉄の気孔が閉塞される。

記 号

- a_0 : P_{H_2O}/P_{H_2} 比として定義された酸素の活量 (-)
- $a_0^{(a)}$: 考慮している酸化鉄層の酸素活量が高い側の端における a_0 (-)
- $a_0^{(i)}$: 考慮している酸化鉄層の酸素活量が低い側の端における a_0 (-)
- C : 酸化鉄中の酸素濃度を表す変数 (g-atom/cm³)
- C_0 : 酸化鉄中の酸素濃度 (g-atom/cm³)
- $C_{H_2O}^{(b)}$: 酸化性ガス中の H₂O の濃度 (mol/cm³)
- $C_{H_2O}^{(e)}$: ウスタイト-金属鉄平衡時の H₂O の濃度 (mol/cm³)
- D_{Fe}^* : 酸化鉄中の鉄の自己拡散係数 (cm²/s)
- D_O^* : 酸化鉄中の酸素の自己拡散係数 (cm²/s)
- k : oxidation constant
- M_0 : 酸素の原子量
- \dot{n} : 還元ペレットへの理論的最大の水蒸気移動速度 (mol/s)
- q : 反応面積 (cm²)
- r : 円柱状気孔の円柱座標の半径方向の変数 (cm)
- r_0 : 還元鉄中の気孔の半径 (cm)
- R : 酸化率 (-)
- R_0 : ペレット半径 (cm)
- t : 還元鉄の酸化時間 (s)
- Z_{Fe} : 酸化鉄中の鉄イオンの原子価 (-)
- Z_0 : 酸化鉄中の酸素イオンの原子価 (-)

文 献

- 1) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 12, p. 1692
- 2) 井口義章, 飯田真喜男, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 12, p. 24
- 3) L. HIMMEL, R. F. MEHL, and C. E. BIRCHENALL: J. Metals, 5 (1953), 827
- 4) P. F. J. LANDLER and K. L. KOMAREK: Trans. Met. Soc. AIME, 236 (1966), p. 138
- 5) K. HAUFFE: Oxidation of Metals, (1956), p. 282 [Plenum Press]
- 6) 原行明, 土屋勝, 近藤真一: 鉄と鋼, 55 (1969) 14, p. 1297
- 7) 小野陽一, 上甲忠嗣: 鉄と鋼, 63 (1977) 12, p. 1785