

© 1985 ISIJ

微量硫黄含有 CO-CO₂ 混合ガスによる
ウスタイトペレットの還元に伴う体積膨脹

論文

林 昭二*・井口 義章*²・平尾 次郎*Swelling of Wustite Pellets during the Reduction with CO-CO₂
Mixtures Containing Small Amounts of Sulphur

Shoji HAYASHI, Yoshiaki IGUCHI and Jiro HIRAO

Synopsis:

Swelling of wustite pellets during the reduction with CO-CO₂ mixtures containing COS at low partial pressure was investigated in the temperature range from 800 to 1 000°C.

When the ratio $P_{\text{COS}}/P_{\text{CO}}$ in reducing gas was lower in 10^{-2} than the equilibrium ratio between iron and iron sulphide, the abnormal swelling of pellets was observed as accompanied with the formation of fibrous iron. This range of the gas ratio was seemed to be independent of the presence of CaO and K₂O in wustite.

CaO and K₂O dissolved in wustite did not directly induce the abnormal swelling, but the gaseous sulphur enhanced the abnormal swelling more greatly due to the coexistence of oxide additive in wustite.

Two reasons for the favorable formation of fibrous iron induced by the gaseous sulphur were based on the sulphur adsorption on the solids. One is that sulphur diminishes the number of sites for the iron nucleation due to its adsorption at defects on wustite surface. The other is that sulphur induces upward growth of iron, inhibiting lateral growth of iron due to its adsorption on active iron surface.

1. 緒 言

酸化鉄の還元に伴う体積膨脹（ふくれ）はウスタイトから繊維状金属鉄が生成する場合により顕著なものになることが知られている。ところで最近 HAAS ら¹⁾や NICOLLE ら²⁾は、微量硫黄を含むガスによつて酸化鉄を還元すると繊維状鉄が生成することを観察している。前者は還元鉄への浸炭挙動に及ぼす硫黄の影響などから、後者は硫黄による還元反応の律速段階の変化からその生成を説明した。しかし硫黄ポテンシャルの不明確さなども含め、さらに検討が必要と思われる。

そこで本研究では硫黄ポテンシャルの影響を詳しく調べるために広範囲の COS 分圧を有する CO-CO₂ 混合ガスによるウスタイトペレットの還元及びふくれ挙動を調べた。その結果、還元ガス中の硫黄ポテンシャルが鉄と硫化鉄平衡値からその値よりもかなり低値の範囲において、繊維状鉄生成を伴う顕著なペレットのふくれを観察したのでそれらの結果を示す。

さらに純粋および CaO やアルカリを含むウスタイトペレットの作製条件や硫黄含有ガスの還元条件によるふくれ挙動の変化を調べ、CaO やアルカリによるふくれ^{3)~11)}とガス状硫黄によるふくれ¹⁾²⁾との互いの関連について追求した。また NICOLLE らが示したふくれの諸要因¹²⁾（1. ウスタイト表面の性質、2. 還元ガスの種

類とガス状硫黄、3. ウスタイト中異種カチオン、4. ウスタイト粒子径）を本実験結果に照らし合わせた検討も行つた。

2. ふくれに関する従来の研究

渡辺ら¹³⁾、石光ら¹⁴⁾や不破ら¹⁵⁾などはマルコナペレットの異常ふくれを研究した。第1と3者はウスタイトから生成する繊維状鉄がふくれの原因であることを示した。不破らは、ふくれはマルコナペレットだけのものではなく各種鉄鉱石においても見られる現象であることを示した。CaO 添加の影響に関しては BLEIFUSS⁹⁾、ENDE⁴⁾、LU⁵⁾、KASABGY ら⁶⁾や SEATON ら⁷⁾などの研究がある。アルカリの影響については ENDE ら⁸⁾、中沢ら⁹⁾、LU¹⁰⁾や植田ら¹¹⁾などの研究がある。これら既往の研究のほとんどはその繊維状鉄生成理由をウスタイトの格子欠陥の種類、数ならびにその分布などに関連させたものであるが、鉱石中の硫黄も含めてふくれに及ぼす硫黄の影響には全く留意していない。

3. 実験方法

著者らによる従来¹⁶⁾で行っている方法で特級 Fe₂O₃ から作製したウスタイト粉末（-250 mesh）[†]と CaO あるいは K₂CO₃ を後述の Table 1 に示す濃度に混合して水を加えてペレットにした。焼成条件の影

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 9 月 10 日受付 (Received Sep. 10, 1984)

* 名古屋工業大学 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

*² 名古屋工業大学 工博 (Nagoya Institute of Technology)

響を調べるためこれらを 850, 1000, 1200°C の温度で 6~25 h, 50%CO-50%CO₂ 混合ガス中で焼成した. また未焼成試料も実験に供した. この単一ウスタイトペレットの硫黄含有 CO-CO₂ 混合ガス (1 l/min) による還元速度を熱天秤によつて測定した. また部分還元前後の平均ペレット半径 r_0 , r から次式によりペレットの体積膨脹率 $V(\%)$ を求めた.

$$V = \{(r/r_0)^3 - 1\} \times 100 \quad (1)$$

CO, CO₂ ガスは市販高純度ガスを精製系に通し使用した. ガス状硫黄は CO を恒温 (110~150°C) の溶融硫黄中にバブリングさせ硫黄を S₈ 分子の形で飽和気化させた後 1000°C の小粒炭素層を通し COS に変成した^{†2}. ガス中の全硫黄量は燃焼法により確認した.

ウスタイト試料の格子定数を Fig. 1 に示す. 未焼成試料の還元条件に対応させた 900°C, 20 min の焼成でも CaO と K₂O はウスタイト中にかなり固溶していた.

4. 実験結果

4.1 焼成ペレットの還元及びふくれ挙動

4.1.1 結果の概要

(1) 硫黄と酸素ポテンシャルの影響

焼成試料の 1000, 800°C 還元の結果をそれぞれ Table 1, 2 に示す. ガス組成の影響は焼成条件や添加化合物によつてやや異なるが, 各温度とも還元ガス中の $P_{\text{COS}}/P_{\text{CO}}$ がおよそ鉄と硫化鉄平衡値からその値よりも約 2 桁低い値までの範囲 (1000°C では $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$) においてふくれが大きくなることがわかった. 鉄と硫化鉄が平衡する $P_{\text{COS}}/P_{\text{CO}}$ は Table 3 に示した. およそこの平衡値以上では硫化鉄などの生成 (組織観察

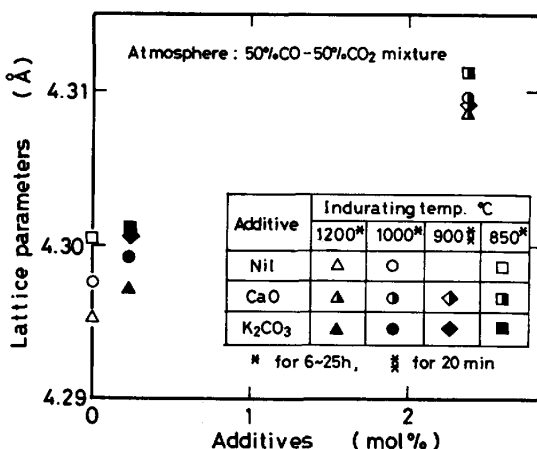


Fig. 1. Lattice parameter of wustite in pellets.

† 0.001% S, 0.004% (Na+K)

†² 熱力学数値¹⁷⁾より 1000°C, 1 atm で平衡する $P_{\text{COS}}/(S \text{ 成分ガス分圧の和})$ は炭素共存下, $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 0.9/0.1$ でそれぞれ 0.89, 0.98 である.

により確認し, Table 1, 2 の Run 番号に ○ 印を付けた) により還元が遅くなり¹⁹⁾, かつふくれは起こらなか

Table 1. Experimental results at 1000°C (*: H, M and L are indurated at 1200, 1000 and 850 °C. ϵ_0 : Total porosity. *₂: Composition of reducing gas. *₃: Partial reduction degree. *₄: Common logarithm of time at half reduction degree. V and V_{100} : Volume change at partial and complete reduction.)

Run	Additive (wt%)	* ₁	ϵ_0	$P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$	* ₂ $P_{\text{COS}}/P_{\text{CO}}$	* ₃ (%)	* ₄ (s)	V (%)	V_{100} (%)
1			0.13	0.99/0.01	0	21	3.98	-3.1	
2	H		0.10	0.99/0.01	6×10^{-6}	15	4.23	-6.9	
3			0.15	0.8/0.2	2.2×10^{-5}	4	4.83	0	
4			0.37	0.8/0.2	0	44	3.20	-0.3	
5	M		0.37	0.8/0.2	4.6×10^{-5}	47	3.13	+51	+109
6*	Nil		0.34	0.8/0.2	1.1×10^{-3}	47	3.15	+2.6	
7			0.34	0.99/0.01	0	54	2.74	-16	
8			0.35	0.99/0.01	1.7×10^{-5}	72	2.57	+67	+93
9	L		0.34	0.8/0.2	0	53	3.23	-12	
10			0.34	0.8/0.2	4.6×10^{-5}	47	3.07	+45	+96
11			0.11	0.99/0.01	0	49	3.04	-6.8	
12			0.15	0.99/0.01	4.0×10^{-5}	65	3.14	+14	+22
13			0.16	0.8/0.2	0	32	3.91	-0.4	
14	H		0.16	0.8/0.2	3×10^{-7}	23	3.93	-5.1	
15			0.16	0.8/0.2	6×10^{-6}	27	3.64	+29	+109
16			0.14	0.8/0.2	4.6×10^{-5}	38	3.70	+40	+105
17*			0.15	0.8/0.2	1.1×10^{-3}	3	4.73	-0.8	
18	1.97%		0.32	0.99/0.01	0	47	2.66	-3.6	
19	CaO		0.32	0.99/0.01	3.9×10^{-5}	55	2.67	+0.8	
20			0.32	0.8/0.2	0	39	3.14	+7.3	+19
21	M		0.30	0.8/0.2	5×10^{-6}	41	3.10	+43	+106
22			0.31	0.8/0.2	5.9×10^{-5}	45	3.06	+66	+147
23			0.30	0.8/0.2	4.3×10^{-4}	46	3.10	+13	+28
24*			0.29	0.8/0.2	2.4×10^{-3}	43	3.32	-7.3	
25			0.38	0.8/0.2	0	53	3.06	+15	+29
26	L		0.39	0.8/0.2	4.6×10^{-5}	61	3.02	+37	+60
27	0.53%		0.27	0.8/0.2	0	37	3.58	-4.0	
28	CaO	M	0.29	0.8/0.2	5.0×10^{-5}	46	3.08	+28	+61
29			0.18	0.8/0.2	0	19	3.83	+1.3	
30	H		0.18	0.8/0.2	6×10^{-6}	19	3.82	+2.4	
31*			0.18	0.8/0.2	5.3×10^{-5}	weight up		+0.7	
32	0.47%		0.26	0.8/0.2	0	34	3.29	+0.6	
33	K ₂ CO ₃	M	0.27	0.8/0.2	4.8×10^{-5}	40	3.14	+94	+234
34			0.26	0.8/0.2	1.1×10^{-3}	43	3.15	+30	+70
35*			0.26	0.8/0.2	2.4×10^{-3}	41	3.35	+0.2	
36			0.38	0.8/0.2	0	49	3.01	+12	+24
37	L		0.36	0.8/0.2	4.6×10^{-5}	88	3.01	+87	+98
38	0.094%		0.33	0.8/0.2	0	27	3.39	-0.9	
39	K ₂ CO ₃	M	0.30	0.8/0.2	4.6×10^{-5}	43	3.10	+31	+72

○: Liquid formation

Table 2. Experimental results at 800°C.
(Marks are referred to Table 1.)

Run	Additive (wt%)	*	ϵ_0	P_{CO}/P_{CO_2} ^{*2}	P_{COS}/P_{CO}	ϵ_3 (%)	ϵ_4 (s)	V (%)	V ₁₀₀ (%)
40	Nil	H	0.12	0.99/0.01	0	1	5.48	-2.0	
41			0.10	0.99/0.01	5×10^{-6}	1	5.76	0	
42	M		0.32	0.8/0.2	0	26	3.80	+0.1	
43			0.33	0.8/0.2	1.2×10^{-5}	34	3.67	+4.5	+13
44	1.97% CaO	H	0.12	0.99/0.01	0	7	4.76	-1.5	
45			0.12	0.99/0.01	6×10^{-6}	25	4.20	+14	+58
46			0.12	0.85/0.15	0	3	4.97	-1.2	
47			0.15	0.85/0.15	3×10^{-6}	28	4.18	+21	+74
48			0.16	0.85/0.15	6.3×10^{-5}	14	4.12	+23	+160
49°			0.17	0.85/0.15	3.2×10^{-4}	weight up		+0.9	
50	M		0.28	0.8/0.2	0	39	3.32	+1.2	
51			0.29	0.8/0.2	1.2×10^{-5}	50	2.98	+24	+48
52	0.47% K ₂ CO ₃	H	0.14	0.99/0.01	0	16	4.32	+1.2	
53			0.11	0.99/0.01	3×10^{-6}	31	3.67	+2.4	
54°			0.15	0.99/0.01	4.0×10^{-5}	2	4.87	+0.7	
55	M		0.25	0.8/0.2	0	36	3.64	-1.0	
56			0.25	0.8/0.2	1.2×10^{-5}	47	3.20	+21	+44

° : Sulphide formation

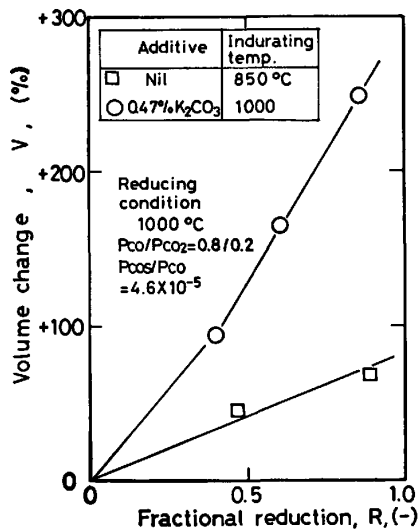


Fig. 2. Swelling of pellets during the reduction.

つた。更に Run 12 と 16, 19 と 22 や 45 と 47 をみると P_{CO}/P_{CO_2} が小さい方がふくれが大きいのでガス状硫黄や添加化合物によるふくれの程度を相互に比較するためには主に P_{CO}/P_{CO_2} が 0.8/0.2 の条件を選んだ。

(2) 還元進行に伴うふくれ

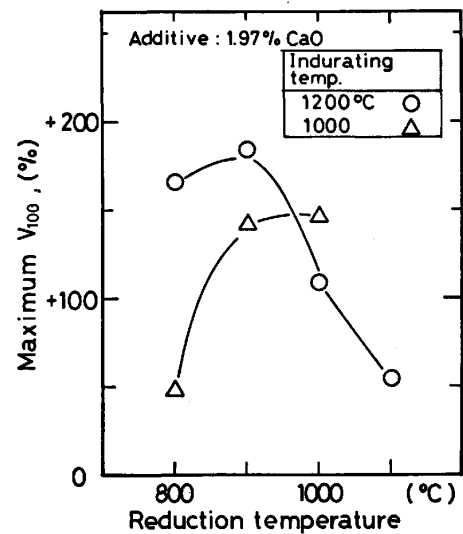
還元進行に伴うふくれの変化をみるために Run 10 と 33 の試料と還元条件における結果を Fig. 2 に示した。体積膨脹率 V は還元率 R に対してほぼ直線的に増加した。そこで各部分還元試料の V と R から完全

Table 3. The values of P_{COS}/P_{CO} in the equilibrium of the reactions.

Reaction	P_{COS}/P_{CO}			Ref.
	800°C	900°C	1000°C	
A	1.18×10^{-4}	2.16×10^{-4}	5.8×10^{-4}	18
B	2.42×10^{-5}	4.88×10^{-5}	8.81×10^{-5}	17
C	1.3×10^{-15}	1.6×10^{-14}	1.4×10^{-13}	17

A: $FeS + CO = Fe + COS$,B: $CaS + FeO + CO = CaO + Fe + COS$,C: $K_2S + FeO + CO = K_2O + Fe + COS$,

* : Liquid FeS

Fig. 3. Temperature dependence of V_{100} values in maximum swelling during the reduction of wustite containing 1.97%CaO with CO-CO₂ mixtures bearing sulphur.

還元したペレットの体積増加率 V_{100} を次式で求め、この値によつてもふくれの大きさを表すことにする。

$$V_{100} = V/R \dots\dots\dots (2)$$

(3) ふくれに及ぼす温度の影響

硫黄含有ガスによる CaO 添加試料の還元で得られた最大の V_{100} 値と還元温度の関係を Fig. 3 に示す。800 から 1000°C の範囲にふくれのピークがある。これは従来の結果と同じである¹⁵⁾。

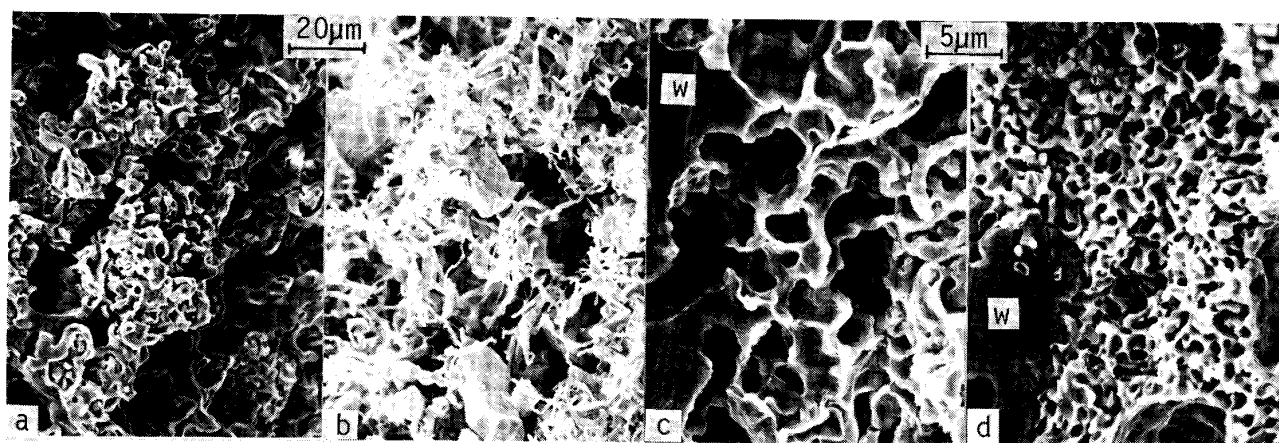
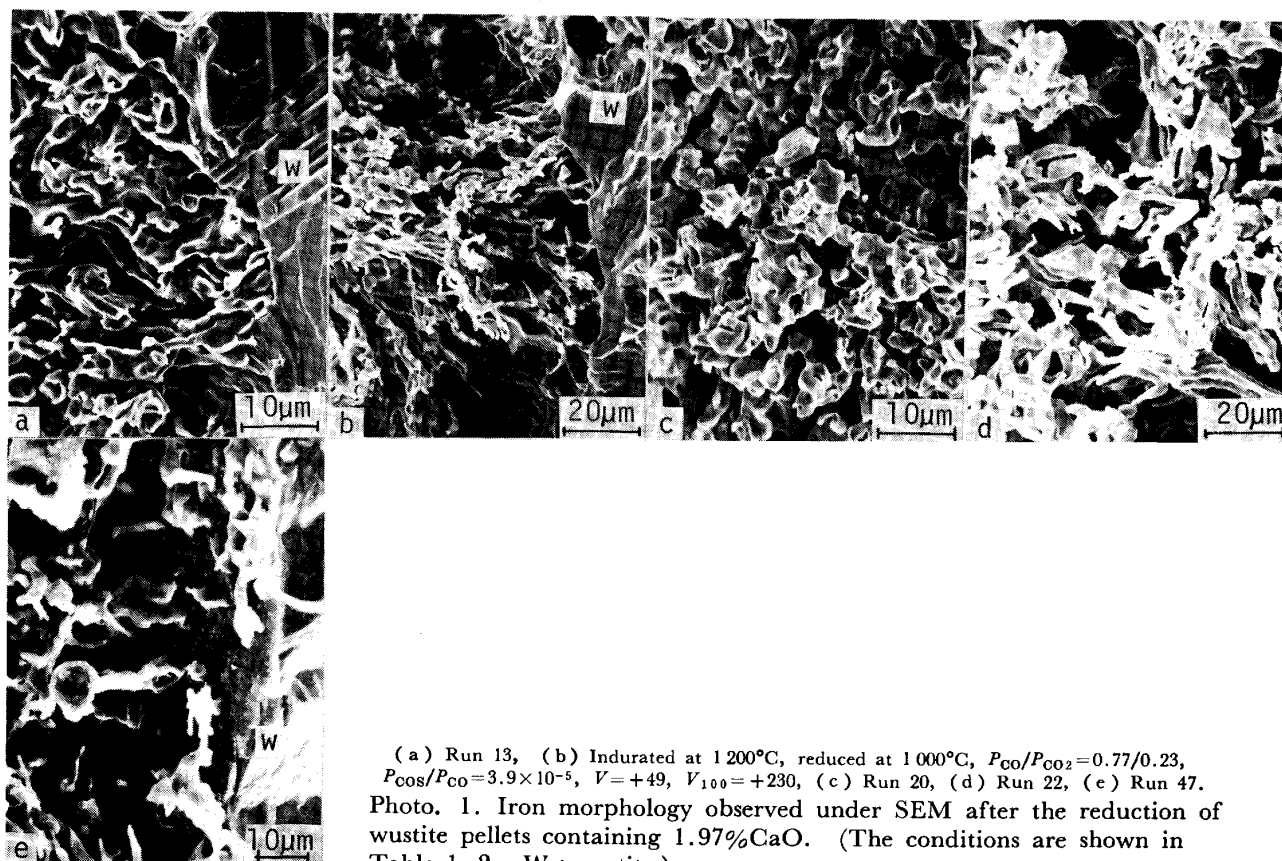
(4) 還元後のペレット中硫黄濃度

Run 4~10 の S 濃度を Table 1 に併示した。

4.1.2 純粋ウスタイトペレットのガス状硫黄によるふくれ

Run 1~10, 40~43 の 1200°C 焼成試料を除いて P_{COS}/P_{CO} が Fe-FeS 平衡値の約 1/10 の条件 (以後この程度を微量 S と呼ぶ) でそれぞれ $V_{100} = +100$, +13 のふくれが起こった。

4.1.3 化合物添加ペレットの硫黄を含まないガスに



よる還元挙動

CaO 含有試料の硫黄を含まないガスによる還元でふくれを示したのは Run 20, 25 だけでそれぞれ $V_{100}=+19$, $+29$ と小さい. Photo. 1(a), (c) にそれぞれ Run 13, 20 の SEM 写真を示したが繊維状鉄はない. しかし Run 1 と 11 及び 40 と 44 を比べると CaO により 50% 還元時間 t_{50} がそれぞれ約 1/9 及び約 1/5 に短縮する.

K₂CO₃ 添加試料の Run 36 が $V_{100}=+24$ を示した. Run 40 よりも Run 52 の方が K₂CO₃ により 50% 還元時間が約 1/14 に短縮し, Photo. 2(a), (c) のような多孔質鉄が生成していた.

4.1.4 化合物添加ペレットのガス状硫黄によるふくれ

微量 S を含むガスによる CaO 含有試料の還元中のふくれは試料の焼成条件, CaO 濃度, ガス組成などに依

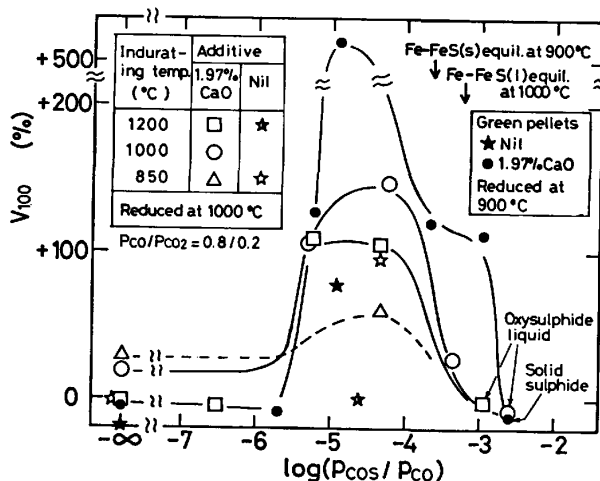


Fig. 4. Effects of gaseous sulphur and indurating condition on swelling during the reduction of wustite containing 1.97%CaO.

存した。総括還元速度が大きい条件 ($P_{CO}/P_{CO_2}=0.99/0.01$) では、ペレットの全気孔率 ϵ_0 の高い Run 19 では $V=+0.8$ と小さいが、 ϵ_0 の低い Run 12, 45 ではそれぞれ $V_{100}=+22$, $+58$ となった。1.97%CaO 添加試料の 1000°C 還元 ($P_{CO}/P_{CO_2}=0.8/0.2$) でのふくれに及ぼす P_{cos}/P_{co} の影響を Fig. 4 にまとめた。1200°C 焼成の純粋試料では微量 S によるふくれは起こらなかったが、同一焼成条件の CaO 添加試料では $V_{100}=+100$ のふくれが起こった。1000°C 焼成において、ふくれへの CaO 添加の影響は Run 22 を除いて小さいが、CaO 添加試料の方が ϵ_0 が低いにもかかわらず純粋試料よりも 50% 還元時間が約 1/1.2 に短縮する。800°C 還元の Run 46 と 48 を比べると微量 S により $V_{100}=+160$ を示し、かつ 50% 還元時間は 1/7 に短縮する。ふくれが起こった試料では Photo. 1(b), (d), (e) に示す繊維状鉄が生成していた。

K₂CO₃ を含む 1200°C 焼成試料では微量 S 添加してもふくれは起こらなかった。しかし Run 53 は硫黄により 50% 還元時間が約 1/4.5 に短縮し、Photo. 2(d) のように多孔質鉄が微細化していた。0.47%K₂CO₃ 添加試料のふくれに及ぼす P_{cos}/P_{co} の影響を Fig. 5 にまとめた。CaO 添加試料では Fe-FeS 平衡よりも少し低い P_{cos}/P_{co} でふくれは小さくなるが、K₂CO₃ 添加試料ではこの平衡値よりも高 P_{cos}/P_{co} 側までふくれが持続する。Photo. 1(d) よりも 2(b) に示した繊維状鉄の方が細長く V_{100} 値も +200 を越えている。

4.2 未焼成ペレットのふくれ挙動

$P_{CO}/P_{CO_2}=0.8/0.2$ のガスによる純粋, 1.97%CaO 及び 0.47%K₂CO₃ 添加未焼成試料の 900°C 還元でのふくれをそれぞれ Fig. 4, 5 に併示した。ガス中に硫

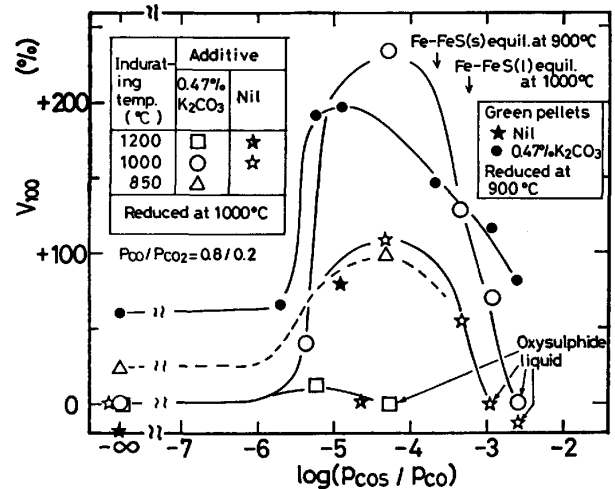


Fig. 5. Effects of gaseous sulphur and indurating condition on swelling during the reduction of wustite containing 0.47%K₂CO₃.

黄を含まない場合は純粋, CaO 添加試料とも収縮が大きいが、K₂CO₃ 添加試料では $V_{100}=+50$ のふくれがあった。しかし 3 種類の試料とも微量 S によつて顕著なふくれが起こり、CaO, K₂CO₃ 添加試料ではその P_{cos}/P_{co} 範囲も焼成試料の場合よりも高 P_{cos}/P_{co} 側へ拡大する。最大ふくれは CaO 添加試料に現れ V_{100} が +500 以上を示し、Photo. 3(a) のきわめて細長い繊維状鉄が生成していた。Fe-FeS 平衡以上では Photo. 3(b) のように太いものとなった。

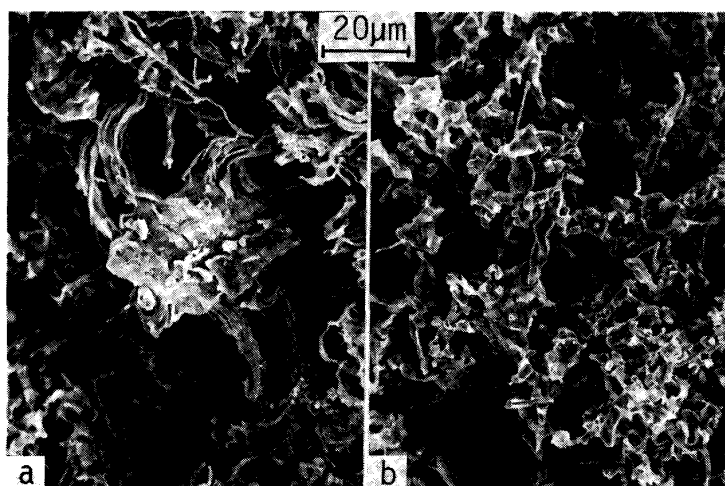
4.3 部分還元ペレットの断面組織

Table 1 と未焼成試料の結果を部分還元試料の断面組織と t_{50} 値からみた還元速度に及ぼすペレットの焼成条件、添加化合物及びガス状微量 S の影響として Fig. 6 にまとめた。矢印に付けた記号 (LA など) によつて還元速度の相対的变化を表した。この図の説明は 5.3 で行う。

5. 考 察

5.1 ふくれの硫黄ポテンシャル依存性

Fig. 4, 5 に示したように各温度の Fe-FeS 平衡値 (P_{cos}/P_{co})_{eq} の約 1/100 からふくれが増大し始め、その約 1/10 で最大値をとることは添加化合物や焼成条件にあまりよらないが、最大値より高 P_{cos}/P_{co} 側でのふくれの消失する P_{cos}/P_{co} はそれらに依存した。最大値より低 P_{cos}/P_{co} の条件でのふくれは還元鉄への S 吸着量の増加に基づいた現象と推察される¹⁸。GRABKE ら²⁰) によれば CH₄-H₂-H₂S 混合ガスによる純鉄への浸炭速度は、S 吸着のために $P_{H_2S}/P_{H_2}=10^{-7}$ から減少し始めるが、本系の COS-CO-CO₂ 混合ガスでは P_{O_2} がより大のためそれよりも 10^2 倍の P_{H_2S}/P_{H_2} (これは



(a) $P_{\text{Cos}}/P_{\text{Co}} = 1.2 \times 10^{-5}$, $V_{100} = +513$

(b) $P_{\text{Cos}}/P_{\text{Co}} = 1.1 \times 10^{-3}$, $V_{100} = +113$

Photo. 3. Iron whiskers observed under SEM after the reduction of green wustite pellets containing 1.97%CaO with 80%CO-20%CO₂ mixtures bearing sulphur at 900°C.

Specimens	Gaseous sulphur	Wustite containing 1.97%CaO	Pure wustite	Wustite containing 0.47%K ₂ CO ₃	Remarks
Pellets of low porosity *	absent	porous iron 	porous iron or dense iron 	porous iron 	Macroscopic reduction patterns of pellets
	present	iron whisker 	porous iron or dense iron 	finer porous iron 	
Pellets of high porosity **	absent	iron 	enclosed by iron 	iron 	Reduction patterns of wustite particles
	present	iron whisker 	iron whisker 	iron whisker 	

★: Indurated at 1200°C, ★★: Indurated at 1000 and 850°C, or Green wustite pellets reduced at 900°C. W: wustite
Acceleration of reduction evaluated by the time at half reduction: large, small; LA, SA.
Retardation of reduction: large, small; LR, SR.

Fig. 6. Effects of foreign oxides, indurating condition and gaseous sulphur on the typical cross sections of partially reduced wustite pellets and the relative reduction rates at 1000°C.

$P_{\text{Cos}}/P_{\text{Co}} = 10^{-6}$ に相当する) から S の影響が現れ始めたものと考えられる。また鉄とウスタイト平衡下での添加化合物と S との反応による硫化物生成 $P_{\text{Cos}}/P_{\text{Co}}$ 値 (Table 3) は添加化合物により大きく異なるが、ほぼ決まった $P_{\text{Cos}}/P_{\text{Co}}$ 値でふくれが開始されたことも鉄への S 吸着とふくれとの関連を裏付けている。一方、ふくれの最大値より高 $P_{\text{Cos}}/P_{\text{Co}}$ 側では鉄への S 吸着とともに硫化物生成を伴う還元停滞現象¹⁹⁾も含めた観点から検討すべきと考える。

5.2 ふくれに及ぼす CaO, K₂CO₃ 及びガス状硫黄の単独添加の影響

純粋ウスタイトでは還元ガスへの微量 S 添加により

^{†3} 参考として Table 1 の下に純粋試料の還元後 S 濃度を示した。

$V_{100} = +100$ のふくれが起こった。これは 0.004% アルカリとガス状 S との相互作用の結果とも考えられるが、0.1%K₂CO₃ 添加しても Run 5 と 39 のふくれには差がないことから純粋試料の微量 S によるふくれはガス状 S 自体の作用といえる。もつとも S を含まないガスによる純粋試料のふくれは起こらないので試料中の 0.004% アルカリと 0.001% S は共に何らの作用も及ぼしていないことは明らかである。

一方、1.97%CaO や 0.47%K₂CO₃ 添加試料では Run 20, 25, 36 の S 無添加でも $V_{100} = +25$ のふくれがあつた。このふくれはこれら添加物自体によるものと考えられる。しかしそれらは還元をかなり速めるが大きなふくれには直接結びつかない。

5.3 ガス状硫黄による繊維状鉄生成に及ぼす CaO, K₂O の影響

ウスタイトの還元挙動への固溶 CaO, K₂O の作用は①ガスとウスタイト間の化学反応速度の増大²¹⁾, ②ウスタイト中の体積拡散の増大¹²⁾, ③多孔質鉄生成による還元¹⁶⁾などが予想される。S の作用は⑦多孔質鉄¹⁶⁾や繊維状鉄¹⁾²⁾²²⁾の生成, ④ガスとウスタイト間の化学反応速度の減少¹⁶⁾²²⁾などが考えられる。

Fig. 6 に示したように ϵ_0 の低い試料の場合にはペレット全体がほぼ緻密なため純粋試料では表面を緻密な鉄がおおいやすく還元は遅い²²⁾²³⁾。従つて還元促進における異種カチオンの影響は強く現れ, ①よりも③の影響がより大きいと推察される¹⁶⁾。この場合に S を添加すれば K 含有試料の場合を除いて⑦により③の変形としての繊維状鉄ができたものと考えられる。一方, ϵ_0 の高い試料の場合では純粋試料の還元によつて生成する鉄はウスタイト粒子をおおうが緻密性は弱く, かつペレットとガスとの反応面積が大きいので還元は遅くない。従つて①と③にみる異種カチオンの影響の程度は弱い。このような場合では S による④があるものの⑦によつて繊維状鉄が生成したものと推察される。

以上のように CaO や K₂O は鉄の多孔質化などによる還元¹⁶⁾の増大によつて間接的にふくれを助長するものと思われる。

5.4 ガス状硫黄の繊維状鉄生成への影響

ウスタイトの定常的な還元によつて生成する金属鉄の気孔の大きさなどの性状はガスによるウスタイト表面の反応速度と体積拡散速度とを等式で結んだ ILSCHNER²⁴⁾の一次元モデルの(3)式によつて評価できる。

$$v/2 = 2D_0 \Delta C_0 / dV_M \dots\dots\dots (3)$$

ここで v : 化学反応速度 (mol/cm²·s), D_0 : 空孔の拡散係数 (cm²/s), ΔC_0 : 鉄核生成の臨界空孔過飽和度 (—), d : 鉄核間距離 (cm), V_M : ウスタイトのモル体積, 12.5 cm³/mol. この式はガスとウスタイトとの反応面積と鉄とウスタイト界面積が等しいとしたものである。S により繊維状鉄が生成する場合にはこの太さは約 1 μ m でありそれらの間隔の方がかなり大であるので(3)式の左辺の 2 を 1 とした。 v と d には実測値を D_0 には CaO の影響が不明なため HIMMEL ら²⁵⁾による値を用い, これらの式をほぼ正しい反応面積の評価が可能な ϵ_0 の低い 1.97%CaO 含有試料の還元¹⁶⁾に適用し, ΔC_0 値を見積もつてみた。これを Table 4 に示す。S 添加では 1000, 800°C とともに No. 2 を除いて $\Delta C_0 = 0.0064 \sim 0.0084$ が得られた。一方 S 無添加では $\Delta C_0 = 0.001 \sim 0.0015$ となり S 添加の場合の値よりもかなり小

Table 4. Distances among iron whiskers or iron particles formed on dense wustite pellets containing 1.97% CaO.

No.	Red. temp. (°C)	Gas composition P_{CO}/P_{CO_2}	v	R (%)	ΔC_0 (—)	d (μ m)	V_{100} (%)
1	1000	0.99/0.01	0	4.2×10 ⁻⁶	49	0.0015	1 Sh
2	1000	0.99/0.01	4.0×10 ⁻⁶	4.6×10 ⁻⁶	65	0.0034	1 +22
3	1000	0.9/0.1	0	1.7×10 ⁻⁶	53	0.0012	2 Sh
4	1000	0.9/0.1	4.2×10 ⁻⁶	2.9×10 ⁻⁶	39	0.0065	3 +34
5	1000	0.8/0.2	0	9.4×10 ⁻⁷	32	0.0010	2.5 Sh
6	1000	0.8/0.2	6×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻⁶	27	0.0064	6 +109
7	800	0.85/0.15	0	5.5×10 ⁻⁸	3	dense iron	Sh
8	800	0.85/0.15	6.3×10 ⁻⁶	4.4×10 ⁻⁷	14	0.0084	7 +160

v : Reduction rate at R , (mol/cm²·s). R : partial reduction degree. ΔC_0 : Calculated super saturation degree. d : Observed distance among iron particles. V_{100} : Volume change at complete reduction calculated by (2) eq. Sh: Shrinkage of pellet.

さい。S はウスタイト表面上のエネルギーの高い欠陥部にまず吸着し表面エネルギーを低下してしまうため ΔC_0 が大となつたものと推察する。このために実際にも S 添加により鉄核の発生が抑制され, その数も少なくなつており, d 値は少し増加している。

一方, HONDROS²⁶⁾は 1410°C での δ -Fe の表面エネルギーをゼロクリーブ法により測定し, 酸素吸着した鉄の表面及び鉄とウスタイト界面エネルギーをそれぞれ 1700, 650 erg/cm² と報告した。後者の方が低値のため S を含まないガスによる還元では鉄とウスタイト界面積が増大する方向, すなわち自由ウスタイト表面積を減少させる方向にも金属鉄は成長すると考えられる。これは繊維状鉄生成傾向とは逆の現象である。他方ガス中に微量 S が存在する場合には鉄への S 吸着により鉄の表面エネルギーが O 吸着の場合よりもさらに減少することが予想され, 上述した側面方向の鉄の成長は抑制され, 垂直方向の成長のみが優勢になり 1 μ m 程度の太さをもつ細い繊維状鉄になると推察される。しかし多くは今後の問題として残る。

なお Table 4 に示したように v が大になると S 添加した場合でも d が小となりふくれは減少することがわかる。また著者らによるウスタイトペレットの H₂ 還元¹⁶⁾あるいはヘマタイトペレットの H₂-H₂O 混合ガスによる還元²⁷⁾への微量 H₂S 添加によりそれぞれ多孔質鉄や繊維状鉄が生成したことからわかるようにふくれにはある還元速度の上限が存在するようである。

5.5 ふくれの諸要因と本研究との関連

緒言で示した繊維状鉄生成の各要因と本研究結果との関係について述べる。まず要因 1 については試料の焼成が十分であるほど表面の欠陥が少なく従つて繊維状鉄は

生成しにくいという研究²⁸⁾や焼成した方がそれが生成したというものもある¹⁴⁾²⁹⁾。しかしこれら逆の結果も還元ガス中 S ポテンシャルの検討によつて説明できるかも知れない。要因 2 については 5・4 で述べたようにふくれには H_2 や CO などのガスの種類にはほとんどよらずにある還元速度の上限があり、かつ必ず S の存在が必要であることがわかった。従つて NICOLLE ら¹²⁾の研究は S による繊維状鉄生成を観察したが S の存在を軽視した感がある。要因 3 に関しウスタイト中異種カチオンは還元を促進するという面から繊維状鉄生成を助長し、あくまでも主役はガス状 S であることがわかったので、従つて石灰やアルカリ添加によるふくれの増大などの既往の研究^{3)~11)}は鉱石内の S 挙動を含めての考察が要と思われる。要因 4 は初めに不破ら¹⁵⁾により示された。NICOLLE ら¹²⁾は、ウスタイト粒径が小さいほど初めの鉄核発生前の鉄カチオンの蓄積量が大きくなるので繊維状鉄が生成しやすいとした。しかし Photo. 1(b), (c) に示したように大きな粒径でも S 添加により繊維状鉄が生成したことや 5・4 で述べた S の作用機構より検討を要すと考えられる。以上四つの要因すべてに S は大きく関与しており S 挙動の観点からの研究がさらに望まれる。

なお本研究のほかにガス状 S による繊維状鉄生成に関しては HAAS ら¹⁾や NICOLLE ら²⁾の研究があるが、石灰やアルカリとの関連については考えていない。HAAS らはその生成を鉄への浸炭の有無などにより解釈したが、 H_2 - H_2O 混合ガスでも S 添加により顕著なふくれが起こるので²⁷⁾浸炭挙動とは直接結びつかないと思われる。

6. 結 言

微量 COS 含有 CO - CO_2 混合ガスによるウスタイトペレットの還元に伴う体積膨脹を 800 から 1000°C の温度範囲で測定し、次の結果を得た。

(1) 還元ガス中の P_{COS}/P_{CO} がおよそ鉄と硫化鉄平衡値からその値より約 2 桁低い範囲に繊維状鉄生成を伴うペレットの顕著なふくれが観察された。この P_{COS}/P_{CO} 範囲はウスタイトへの CaO , K_2CO_3 添加にあまりよらない。

(2) 従来より異常ふくれに影響を及ぼすとされている CaO や K_2O をウスタイトに固溶させても直接的には異常ふくれは起こらなかった。しかしこれらはガス状硫黄によるふくれを増大させ異常ふくれに結びつける。

(3) ガス状硫黄による繊維状鉄生成の二つの原因が予想される。S はウスタイト表面の欠陥部に吸着し、鉄核の数を少なくする。S は活性な金属鉄表面に吸着し、それを安定化するため鉄核の側面方向の成長を抑制し、

垂直方向の成長を促す。

文 献

- 1) H. de HAAS, K. GREBE and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., 51 (1980), p. 167
- 2) R. NICOLLE, M. SCHNEIDER and F. TEMOIN: Ironmaking Steelmaking, 39 (1980), p. 153
- 3) R. L. BLEIFUSS: Trans. SME/AIME, 247 (1970), p. 225
- 4) H. vom ENDE, K. GREBE and S. THOMALLA: Stahl Eisen, 91 (1971), p. 815
- 5) W-K. LU: Scand. J. Metallurgy, 3 (1974), p. 49
- 6) T. El KASABGY and W-K. LU: Metall. Trans., 11B (1980), p. 409
- 7) C. E. SEATON, J. S. FOSTER and J. VELASCO: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 497
- 8) H. vom ENDE, K. GREBE and S. THOMALLA: Stahl Eisen, 90 (1970), p. 667
- 9) 中沢孝夫, 佐々木稔, 伊藤 薫, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1039
- 10) W-K. LU: Scand. J. Metallurgy, 2 (1973), p. 65
- 11) 植田芳信, 佐山惣吾, 西川泰則, 鈴木良和, 信岡聡一郎: 鉄と鋼, 68 (1984), p. 2046
- 12) R. NICOLLE and A. RIST: Metall. Trans., 10B (1979), p. 429
- 13) 渡辺正次郎, 吉永真弓: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 583
- 14) 石光章利, 菅原欣一: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 277
- 15) T. FUWA and S. BAN-YA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 137
- 16) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 383
- 17) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochem. (1979), p. 378 [Pergamon Press]
- 18) H. RAUSCH, A. SAATCHI, W. THUMM and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p. 623
- 19) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 672
- 20) H. J. GRABKE, W. PAULITSCHKE, G. TAUBER and H. VIEFHAUS: Surface Science, 63 (1977), p. 377
- 21) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON, Jr: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1494
- 22) S. HAYASHI, Y. IGUCHI and J. HIRAO: Trans. ISIJ, contributed
- 23) E. RIECKE, K. BOHNENKAMP and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., 38 (1967), p. 249
- 24) B. ILSCHNER: Z. Metallkd., 55 (1964), p. 153
- 25) L. HIMMEL, R. F. MEHL and C. E. BIRCHENALL: Trans. AIME, 197 (1953), p. 827
- 26) E. D. HONDROS: Acta Metall., 16 (1968), p. 1377
- 27) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 未発表
- 28) W-K. LU: Scand. J. Metallurgy, 2 (1973), p. 169
- 29) 佐山惣吾, 関口逸馬, 植田芳信: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 240