

## 論文

鉄鉱石の CO ガス還元時における  
繊維状金属鉄の成長小林睦弘\*・H. W. グーデナウ\*<sup>2</sup>・W. G. ブルヒャード\*<sup>3</sup>  
H. C. シェーファー\*<sup>4</sup>

## Fibrous Growth of Iron Precipitates during Reduction of Iron Ores by CO Gas

Mutsuhiro KOBAYASHI, Heinrich W. GUDENAU, Willy G. BURCHARD  
and H. Christian SCHAEFER

## Synopsis:

Some iron ores were reduced by CO gas in a modified scanning electron microscope equipped with a temperature and gas control; iron precipitates during the reduction were directly observed. Growing mechanism of such precipitates was discussed on their growth in vertical and horizontal directions: the vertical growth is caused by precipitation of supersaturated iron ions under an iron nucleus, which is consequently pushed out toward a free space; while the horizontal one by precipitation of iron ions at a three-phase boundary of precipitated iron, wustite and gas where they were produced. The typical fibrous iron was represented as the result of predominant vertical growth. Very long, fine and dense fibrous iron which appeared in a sulfur-bearing atmosphere was speculated to be attributed to inhibition of the sulfur from the three-phase boundary reaction.

## 1. 結 言

1965年に渡辺・吉永<sup>1)</sup>によつて、ペレット還元時の異常膨脹が繊維状金属鉄の生成によることが指摘され、以来この繊維状金属鉄の生成機構について多くの報告がなされている。FUWA and BAN-YA<sup>2)</sup>は、この異常膨脹が特定のペレットに限られないことを示し、繊維状金属鉄の生成機構にWAGNER<sup>3)</sup>による還元理論を適用した。これに基づいて、SAYAMAら<sup>4)</sup>は金属鉄析出のウスタイト結晶方位依存性を示し、de HAASら<sup>5)</sup>はイオウ吸着の効果を論じている。またCaO含有焼結鉱からの繊維状金属鉄の生成機構について、LU<sup>6)</sup>は“dirty”ウスタイトの役割を述べた。この説はCaOを多量に含有しない鉱石の場合には適用できないが、この中で繊維状金属鉄生成に潜伏期間が存在すること、および還元ガス組成の時間的変化が金属鉄の成長に敏感に影響することを指摘するとともに、成長の駆動力として還元生成物のFe<sup>2+</sup>の過飽和をとりあげたことは注目される。近年、この過飽和の理論をNICOLLE and RIST<sup>7)</sup>が一般化している。

以上の繊維状金属鉄の生成機構に関する諸モデルで

は、1)析出する金属鉄の形状が繊維状になる必然性、および2)繊維状金属鉄の成長が金属鉄-ウスタイト界面で起こること<sup>1)</sup>(以下根元成長と記す)の機構、の二点において記述が明確ではない。また硫黄の効果については、de HAASら<sup>5)</sup>とNICOLLE and RIST<sup>7)</sup>の解釈は全く異なっている。このような疑問点を明らかにし、繊維状成長機構を解明する上で、繊維状金属鉄の生成過程を観察することは重要であると思われるが、SAYAMAら<sup>4)</sup>やWENZELら<sup>8)</sup>によりわずかになされているにすぎない。そこで本研究では、走査型電子顕微鏡内で鉄鉱石を還元し、その際に起こる金属鉄の析出と繊維状成長の過程を直接的に観察することにより、繊維状金属鉄の生成機構を検討することを目的とした。

## 2. 試料および実験方法

試料の化学分析値をTable 1に示す。Wabush 鉄石試料とMt.-Wright 鉄石試料はマグネタイトであり、原鉄石を粉碎して微粒にした。これらを磁選して大きな介在物を除去し、メッシュで粒径をそろえ、アセトン中で超音波洗浄して表面付着物を除去した。ヘマタイト試料

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 5 月 16 日受付 (Received May 16, 1984)

\* アーヘン工科大学 工博 (現: 東京工業大学工学部) (Institut für Eisenhüttenkunde, Rhein.-Westf. Technische Hochschule, Now Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

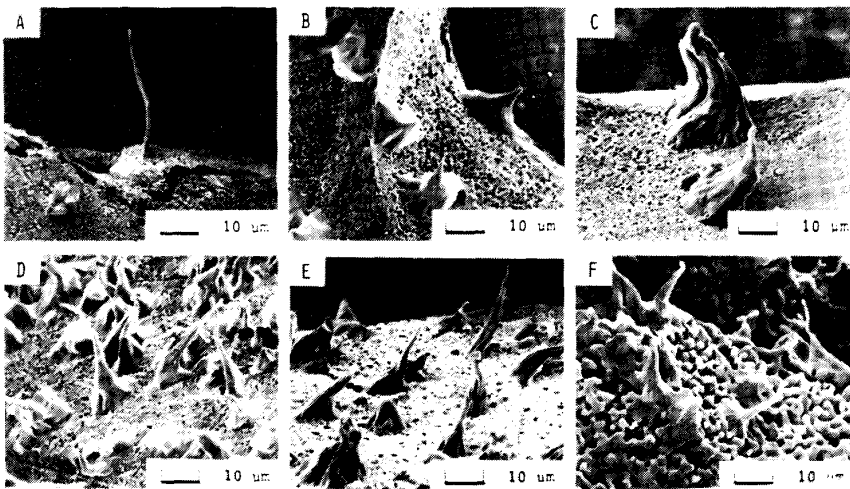
\*<sup>2</sup> アーヘン工科大学 Dr.-Ing. (Institut für Eisenhüttenkunde, Rhein.-Westf. Technische Hochschule)

\*<sup>3</sup> アーヘン工科大学 Dr. rer. nat. (Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie, Rhein.-Westf. Technische Hochschule)

\*<sup>4</sup> アーヘン工科大学 Dr.-Ing. (現: Hoesch Hohenlimburg AG) (Institut für Eisenhüttenkunde, Rhein.-Westf. Technische Hochschule, Now Hoesch Hohenlimburg AG)

Table 1. Chemical composition of the starting materials (wt%).

	Fe <sub>total</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	P	S
Wabush-ore (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	65.7		1.6		0.06	0.19	2.5	0.05		0.016
Mt.-Wright-ore (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	66.2		1.8	0.18	0.06	0.38	4.7	0.08	0.012	0.007
Chemical reagent Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		>99.0					0.005			
	Mn	Ca	Mg	Zn	Ni	SO <sub>4</sub>	Cl	Pb	Cu	As
	1.81									
	0.03			0.005				0.005	0.005	0.005
	0.005	0.05	0.03	0.005	0.002	0.01	0.01			



A: specimen mass : 50 mg, CO/CO<sub>2</sub> = 7/3, total gas pressure : 0.35 atm, reducing time : 30 min;  
 B: 10 mg, CO/CO<sub>2</sub> = 7/3, 0.4 atm, 30 min;  
 C: 50 mg, CO/CO<sub>2</sub> = 7/3, 0.5 atm, 20 min;  
 D: 20 mg, CO/CO<sub>2</sub> = 7/3, 0.4 atm, 30 min;  
 E: 50 mg, CO/CO<sub>2</sub> = 7/3, 0.4 atm, 30 min;  
 F: 50 mg, CO/CO<sub>2</sub> = 8/2, 0.4 atm, 30 min.

Photo. 1. Various shapes of iron precipitates on the specimen surface. (Wabush ore, grain size : 0.20~0.25 mm, temperature : 800°C)

は、市販の化学試薬粉末を圧粉し、大気中1200°Cで6h焼結させたものを粉碎して上記と同様に処理した。試料の粒径および還元処理1回あたりの供試量は以下特に示さない限り、0.20~0.25 mm, 50 mg とした。

還元処理および試料表面の還元状態の観察には、温度と雰囲気ガスの調整ができるよう試料室を改造した走査型電子顕微鏡（日本電子(株)製 S1 型、以下 SEM と記す）を用いた<sup>9)10)</sup>。SEM 試料室中で供試試料を白金製ポート（5×40×0.05 mm の白金板を成型）にのせ、試料室に還元ガスを導入する。還元ガスは CO（純度（以下同じ）99.9%）、CO<sub>2</sub>（99.99%）、H<sub>2</sub>（99.9%）、N<sub>2</sub>（99.999%）の各純ガスを所定の組成に混合したもので、試料室ガス圧は特に示さない限り 0.4 atm とした。試料の加熱は白金製ポートと試料直上に設置した細管に直流を通じて行つた。ポートと細管には PR 熱電対を点溶接し、両者の温度制御を行つた。試料は還元ガス雰囲気中で 30 s 以内に所定の温度まで加熱され、所定時間後ポートと細管への通電を切り、ガス雰囲気中で放冷された。その後試料室を排気してポート上の試料の SEM 観察を行つた。なお SEM 観察後、立体顕微鏡で試料全体

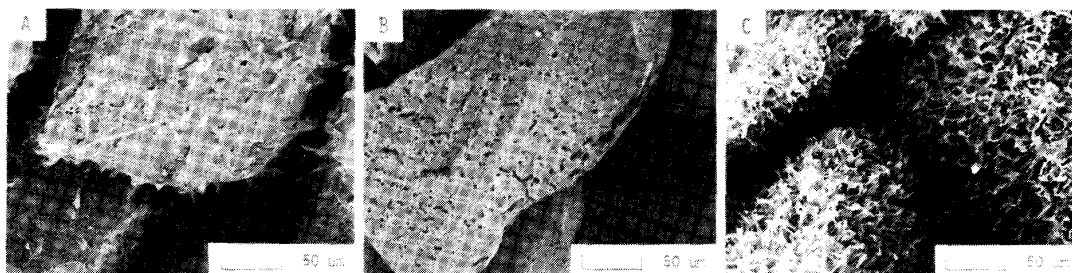
の還元状態を観察した。

### 3. 実験結果

#### 3-1 析出物の形状と分析

還元に伴い試料表面に生成した析出物の形状を分類して Photo. 1 に示す。A は典型的な繊維状の成長形態であり、直径約 2 μm のほぼ円型断面をしている。立体顕微鏡でみると金属光沢を呈すこの析出物は、黒色多孔質の試料表面から自由空間へ向かつて成長している。B と C は円錐状である。B の表面は平滑であるが、C では縦方向に溝がある。D と E は円錐先端部が円柱状に長く成長している。F では D と同型の析出物が成長しているが、下地は海绵状である。この型の析出は比較的高温で還元した場合に認められた。

還元試料断面を EPMA 分析し、また ZnSe 蒸着膜干渉色同定法<sup>11)</sup>および光学顕微鏡で調べた結果、還元試料は金属鉄とウスタイトの 2 相からなり、内部に達する多くの気孔も認められた。金属鉄は試料内部にも析出していたが、繊維状析出物はき裂面を含めて試料表面に存在するのが特徴的であつた。



A: Wabush ore, B: Mt.-Wright ore, C: sintered reagent hematite  
(specimen mass : 50 mg, grain size : 0.20~0.25 mm,  $CO/CO_2=7/3$ , total gas pressure : 0.4 atm, 800°C, 30 min)  
Photo. 2. Variation of surface morphology with kind of specimen.

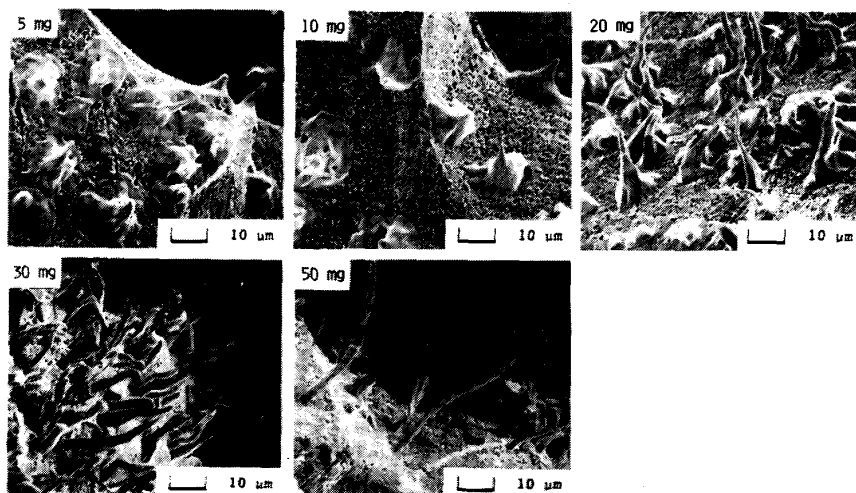


Photo. 3. Variation of shape of iron precipitates with specimen volume.  
(Wabush ore,  $CO/CO_2=7/3$ , total gas pressure : 0.4 atm, 800°C, 30 min)

### 3.2 実験条件による還元形態の変化

#### (1) 試料条件による変化

Photo. 2 に試料の種類による還元状態の相違を示す。 $CO/CO_2$  ガス組成比 7/3(全圧 0.4 atm), 800°C, 30 min の還元処理条件(以下特に示さないかぎり同じ)の下で, Wabush 鉱石試料からは繊維状金属鉄が生成したのに対し, 同じマグネタイトである Mt.-Wright 鉱石試料では, 表面が多孔質に変化しただけで金属鉄は析出しなかつた。(しかし, この試料でも還元温度を 700°C にすると繊維状金属鉄が出現した。)ヘマタイト試料からは細くて短い金属鉄が緻密に生成した。以下, 試料は Wabush 鉱石を用いた。

同一試料でも供試量により還元状態が異なつた。1 mg 以下では試料表面は金属鉄に覆われ, 繊維状金属鉄は認められなかつたが, Photo. 3 に示すように供試量の増加にともない金属鉄の形状は円錐状から繊維状へと連続的に変化する傾向を示し, 多孔質のウスタイト表面が露出するようになった。

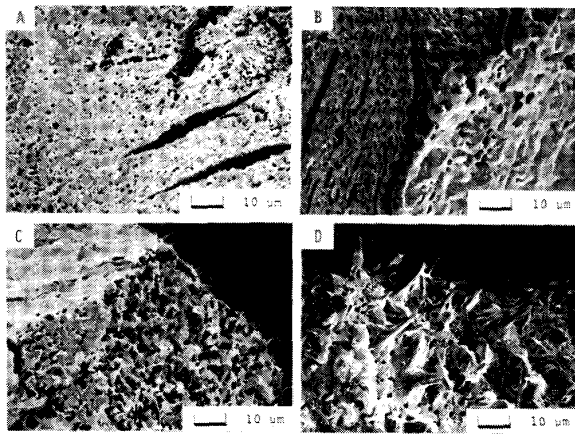
試料粒子の大きさについては, 0.1 mm, 0.2 mm, 1.0 mm の 3 種類の大きさのいずれの試料からも繊維状金属鉄が生成し, 試料間の相違は認められなかつた。

試料の前処理の効果については, 試料を  $10^{-6}$  atm の真空中で 1000°C, 60 min 処理したものと, ウスタイト平衡ガス組成 ( $CO/CO_2=3/7$ ) 中で 800°C, 60 min 処理したものでは, 処理方法による相違は認められなかつた。しかし, 前処理を施さない場合に比べて, 繊維状金属鉄は太く短い形状に変わり, 生成数密度も減少した。

#### (2) 還元ガス条件による変化

還元ガスの種類による還元状態の相違を Photo. 4 に示す。100% $H_2$  の場合, 試料表面は全体に金属光沢を呈し繊維状金属鉄は認められなかつた。一方,  $CO/CO_2=7/3$  の場合には繊維状金属鉄の著しい生成がみられ, 高還元性より低還元性に雰囲気が変わるにしたがい, 金属鉄の形状が層状から繊維状に移行していく傾向が認められた。

還元ガス圧力による還元状態の変化をみると,  $CO/CO_2=7/3$ , 800°C, 30 min の還元条件下で, 0.2 atm でも繊維状金属鉄が生成した。このとき 15 min 後にすでに金属鉄が析出していた。一方 0.15 atm の場合, 還元速度が酸素除去反応に律速されてガス圧に比例するかあるいは気孔内ガス拡散に律速されてガス圧の平方根に比例するかのいずれであつても 30 min の還元量は 0.2



A: 100% H<sub>2</sub>, B: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/8, C: 100% CO, D: CO/CO<sub>2</sub> = 7/3.  
Photo. 4. Variation of reduced surface morphology with gas species.

atm, 15 min の場合より多いと思われるが、試料表面は多孔質化しただけで金属鉄は析出しなかつた†。

還元ガス中に硫黄が存在する時の還元状態を観察するため、硫黄粉末約 1 mg を Pt ボート上で試料とともに加熱し、気化させた場合 (P<sub>S<sub>2</sub></sub> 換算で約 2 × 10<sup>-4</sup> atm)、試料の供試量の多少 (50 mg と 5 mg) によらず、繊維状の緻密な金属鉄が生成した。この直後の実験では、特に硫黄を添加しなくとも前実験中に試料室内壁などに吸着していたと思われる残留硫黄の影響をうけて繊維状金属鉄の著しい生成が認められた (Photo. 5)。この場合の特徴は細くて長い金属鉄が緻密に分布し、ウスタイト表面を金属鉄が覆うようには成長しないことである。

(3) 温度-ガス組成の影響

Fig. 1 は BAUER-GLÄSNER 図 (Boudourd 平衡 : 0.4 atm) 上に還元状態を示したものである。図中各円の下

† 試料室が閉鎖系のため還元ともない CO ガス濃度が減少する。しかし試料室の有効体積は約 2 l であり、全圧 0.15 atm で試料がすべて金属鉄まで還元されても、CO 濃度は Fe-FeO 平衡濃度以下にはならない。

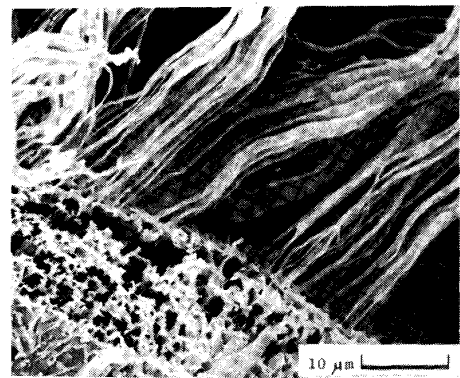
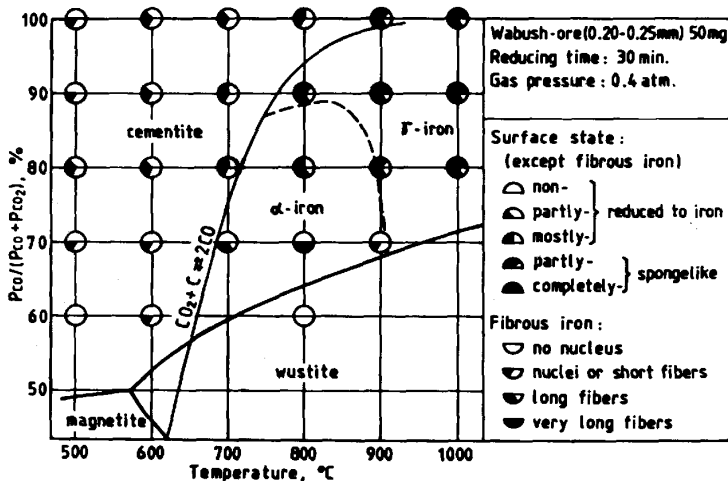


Photo. 5. Fine, long and dense growth of fibrous iron precipitates in a sulfur-bearing atmosphere. (Wabush ore : 50 mg, CO/CO<sub>2</sub> = 7/3, 0.4 atm, 30 min)

半円は金属鉄の繊維状成長の程度を分類し、上半円は繊維状成長部以外にウスタイト表面に生成した金属鉄の状態を分類して示した。同一ガス組成で比較すると、金属鉄は低温 (500~700°C) では多数の小塊状、高温では海綿状になり、中間温度で繊維状になる傾向を示す。小塊状あるいは繊維状の金属鉄は α-鉄、γ-鉄、セメントタイトのいずれの領域でも出現している。繊維状金属鉄の長さは還元温度の上昇にともない増加し、高温で減少する。ウスタイト表面に層状に析出した金属鉄は、常に繊維状金属鉄の根元から広がっている。この広がり高温になるにしたがい増加して表面全体を覆うようになる。この層状の金属鉄は繊維状金属鉄と常に共存するが、逆に繊維状金属鉄は層状金属鉄をとまわずに出現する。このことは 800°C, 70% の還元条件の場合に典型的に示されている。

3.3 繊維状金属鉄の生成過程

Photo. 6 に還元に伴う試料表面状態の時間的変化を示す。試料はそれぞれ所定時間還元した後急冷して観察

Fig. 1. Variation map of surface morphology of reduced iron ores with temperature and CO gas concentration in CO/CO<sub>2</sub> gas mixtures. (Wabush ore : 50 mg, total gas pressure: 0.4 atm, reducing time : 30 min)

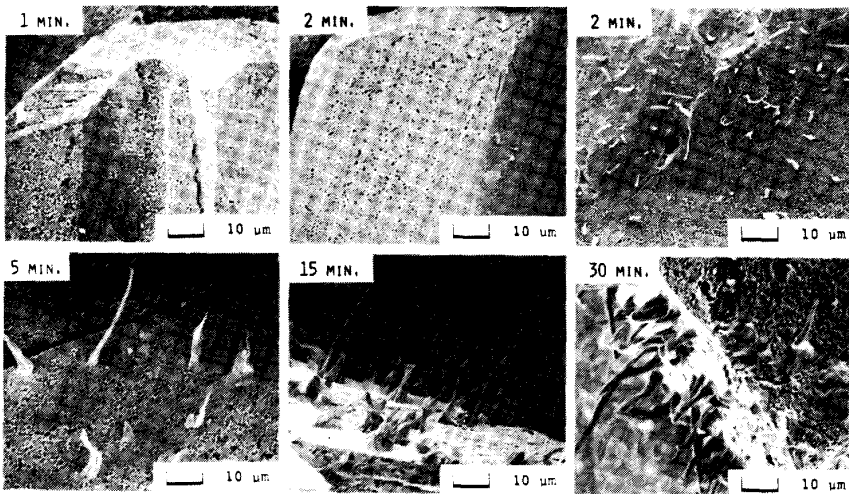


Photo. 6. Variation of surface morphology with reducing time. (Wabush ore : 50 mg, CO/CO<sub>2</sub>=7/3, 0.4 atm, 800°C; each specimen was reduced for the individual time.)

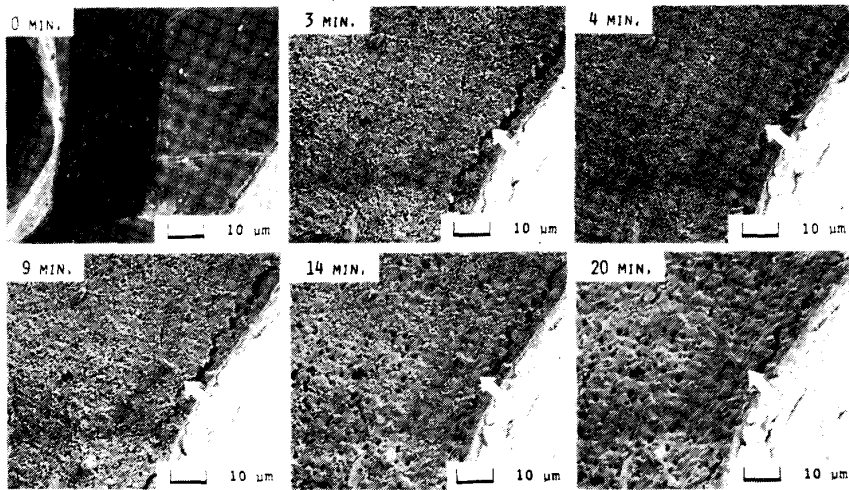


Photo. 7. Variation of surface morphology with reducing time. (Wabush ore : 50 mg, CO/CO<sub>2</sub>=7/3, 0.4 atm, 800°C; the same area was observed by repetitive evacuation and introduction of the reducing gas at each observing time.)

した。還元時間 1 min のものは、還元前平滑だった表面が多孔質化しただけで金属鉄は析出してない(潜伏期間)。還元 2 min 後大部分の表面はそのままの状態を保つが、一部に微小な金属鉄の析出が認められた。金属鉄は 5 min 後には繊維状となり、15 min 後にはさらに成長している。30 min 後の試料では、繊維状に成長した金属鉄の根元部分から黒色多孔質のウスタイト表面を覆うように層状の金属鉄が成長している。

Photo. 7 に同一場所における表面状態の時間的変化を示す。この観察では、試料を一定温度に保持し、SEM 観察時に還元ガスを排気し、観察後ふたたびガスを導入する方法を採った。繊維状金属鉄の成長は著しくないが上記の場合と同様に起こり、ここでは特に金属鉄がウスタイト表面上を成長しはじめるのと同時に、繊維状金属鉄の成長が停止することが認められた。この結果は WENZEL ら<sup>8)</sup>の結果とよく一致している。なお上の結果からは確認できなかったが、繊維状金属鉄の根元成長は

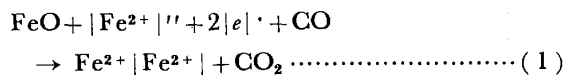
本装置を用いて GUDENAU ら<sup>9)</sup>により確認されている。

#### 4. 考 察

##### 4.1 繊維状金属鉄の生成機構について

試料表面における金属鉄の成長を、試料表面から垂直方向に自由空間へ向かう成長(以下垂直方向成長と記す)と、ウスタイト表面上にひろがる成長(以下水平方向成長と記す)にわけると、3.3 の結果より金属鉄が試料表面に析出し成長する過程は、1) 潜伏期間、2) 核生成と垂直方向成長、3) 垂直方向成長の停止と水平方向成長の3段階において考えることができる。

潜伏期間においては、まず出発物質であるマグネタイトまたはヘマタイトが還元され、多孔質のウスタイトになる。次にウスタイトが次式により還元される。



ここで  $|\text{Fe}^{2+}|''$  は  $\text{Fe}^{2+}$  の空格子点、 $|e|\cdot$  は正孔、

$Fe^{2+}|Fe^{2+}|$  は格子点位置の  $Fe^{2+}$  を示す。こうして生成した  $Fe^{2+}$  はウスタイト表面から試料内部に拡散する。同時に表面の還元反応も進行するから、試料中の  $Fe^{2+}$  の濃度分布は表面反応速度と  $Fe^{2+}$  の拡散速度の相対的關係により決定されることになる。還元の進行にともない、表面近傍の  $Fe^{2+}$  はその濃度を増していき、Fe-FeO 平衡濃度を越えて過飽和に存在するようになる。

$Fe^{2+}$  の過飽和度が臨界値に達するとウスタイト表面で金属鉄の核が生成する。この鉄核にむかつて過飽和の  $Fe^{2+}$  が拡散し、金属鉄として析出する。析出場所が鉄核底面とウスタイトとの界面全体に渡ると、鉄核は自由空間へ押し上げられる。これが連続的に起こると、鉄核は試料表面に垂直方向に成長することになり、結果的に繊維状金属鉄が生成すると考えられる。

いま、析出物(金属鉄)が受ける応力を推定するため、Li ら<sup>12)</sup> がフェライト中のグラファイトの析出について示した次式を用いてみる。

$$RT \ln[c/c_0] = PV \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $c$ ,  $c_0$  はそれぞれ応用場および応力が存在しない場合のフェライト中の炭素の溶解度、 $P$  は析出物に対する静水圧、 $V$  は析出物のモル体積である。この式を過飽和ウスタイト中に析出する金属鉄にあてはめると、例えば 800°C において過飽和度が 0.1% ( $c/c_0=1.001$ ) となつただけでも析出物には 12 atm の圧力がかかることになる。このような圧力は、析出物がウスタイト表面に存在する場合これを自由空間へ押し上げるのに十分であろう。なお、繊維状金属鉄の多くは、ウスタイト表面からほぼ垂直に成長している。こうなるためには Fe-FeO 界面全体にわたって鉄が均質に析出する必要があり、析出機構として界面全体に同時析出するよりも、鉄核底面のラセン転位に沿って析出が進行することが予想される。

次に過飽和領域の大きさと過飽和度を 800°C,  $P_{CO}=0.28$  atm の場合について概算してみる。GERLACH ら<sup>13)</sup> によれば、緻密なウスタイトからの酸素除去速度は

$$-dn/dt = 7.6 \times 10^4 \exp[-212(\text{kJ})/RT] \cdot F \cdot C_{CO} \quad \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる。ここで  $n$  は酸素除去量 (g-atm),  $t$  は時間,  $F$  は試料表面積 ( $m^2$ ),  $C_{CO}$  はガス中の CO 濃度 ( $\text{mol}/m^3$ ) である。金属鉄の核生成までの潜伏期間 (Photo. 6 より約 2 min とみなされる) に除去される酸素量は、その間  $C_{CO}$  がほとんど変化しないとすれば  $1.7 \times 10^{-3} \text{ g-atm}/m^2$  であり、試料内に同量の  $Fe^{2+}$  が生成する。この  $Fe^{2+}$  の濃度分布は

$$c/c_0 = \text{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) - \exp(hx + h^2Dt)$$

$$\times \text{erfc}(x/2\sqrt{Dt} + h\sqrt{Dt}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

で与えられる<sup>14)</sup>。ここで  $c$  は濃度,  $c_0$  は表面平衡濃度 ( $\text{mol}/m^3$ ),  $x$  は距離 ( $m$ ),  $D$  は拡散係数 ( $m^2/s$ ),  $t$  は時間 ( $s$ ),  $h = \alpha/D$  ( $\alpha$  は表面反応速度定数  $m/s$ ) である。(4)式の右辺において、 $D = 1 \times 10^{-12} m^2/s$ <sup>15)</sup> と見積もり、 $x$  方向の濃度分布を求める。この時、この分布曲線の積分値が(3)式より算出した酸素除去量 ( $Fe^{2+}$  生成量) と等しくなるように、 $t = 2 \text{ min}$  前後の値に対して  $h$  の値を選ぶと  $h = 100$  が得られた。これより  $t = 2 \text{ min}$  における生成  $Fe^{2+}$  の濃度分布曲線は誤差関数型の減衰曲線となり、生成  $Fe^{2+}$  の濃度は表面で  $1.8 \times 10^2 \text{ mol}/m^3$ 、深さ  $30 \mu m$  でほぼ 0 ( $5.3 \times 10^0 \text{ mol}/m^3$ ) となる。生成  $Fe^{2+}$  がすべて過飽和のものであるとすると、表面での過飽和度は、ウスタイトの密度を  $5.9 \times 10^3 \text{ kg}/m^3$  として 0.22% の値をとる<sup>12)</sup>。

垂直方向成長は過飽和状態が続く限り進行する。この成長中にもウスタイト表面では還元が続行し、生成した  $Fe^{2+}$  は過飽和領域に供給される。しかし供給速度は時間とともに減少することが、生成  $CO_2$  ガス濃度の時間的減少<sup>5)8)</sup> との対応において考えられる。その結果、 $Fe^{2+}$  の供給速度はその析出速度に及ばなくなり、過飽和状態は消滅し、垂直方向成長も停止する。

過飽和状態消滅のもう一つの原因として、ウスタイト-金属鉄-ガスの 3 相境界還元反応が考えられる。ウスタイト表面に金属鉄が析出すると 3 相境界での還元反応が始まる。金属鉄析出後のウスタイトからの酸素除去速度は、GERLACH ら<sup>13)</sup> によれば次式で与えられる。

$$-dn/dt = 1.4 \times 10^4 \exp[-63(\text{kJ})/RT] \cdot F \cdot P_{CO} \quad \dots\dots\dots (5)$$

記号は(3)式と同じで、 $P_{CO}$  は CO ガス圧 (atm) である。この式より 800°C,  $P_{CO} = 0.28 \text{ atm}$  のときの酸素除去速度は  $3.6 \times 10^{-3} (\text{g-atm}/m^2 \cdot s)$  となる。これは(3)式より計算した金属鉄析出前の値  $1.5 \times 10^{-5} (\text{g-atm}/m^2 \cdot s)$  に比べ 240 倍も大きい。しかし、生成した  $Fe^{2+}$  は 3 相境界部に析出して境界を拡大させ、水平方向成長を促進させるのみで過飽和領域に達しないため、過飽和状態が消滅すると考えられる。この 3 相境界における還元起因する水平方向成長のメカニズムは  $H_2$  による還元の場合<sup>16)</sup>と同様と考えられる。

#### 4.2 垂直・水平両方向成長と析出物の形状の関係

析出金属鉄の形状は繊維状ばかりでなく、円錐状ある

<sup>12)</sup> 試料は 800°C において、 $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{0.90}O \rightarrow Fe_{0.94}O$  の順に還元後過飽和状態になる。 $Fe^{2+}$  の過飽和度の計算において酸素除去反応の出発点を  $Fe_{0.90}O$  にすると 120 s 後の表面は  $Fe_{0.91}O$  となり過飽和状態ではない。したがって実際の還元時には気孔による表面積の拡大や拡散経路の寸断などにより過飽和状態が出現していると思われる。

いはその変形も観察される (Photo. 1). 円錐状の析出形態は前節で述べた垂直方向成長と水平方向成長が同時進行した結果とみなすことができる. すなわち金属鉄の核生成後, ただちに 3 相境界の還元反応が始まって水平方向成長が進行すると, 過飽和に存在していた  $\text{Fe}^{2+}$  は水平方向成長部である鉄層とウスタイトの界面にも析出して鉄層を垂直方向に押し出す. 水平方向成長が核生成点を中心として同心円状に進むと, 中心部ほど  $\text{Fe}^{2+}$  の析出時間が長いから, 析出物の形状は円錐状になる. (Photo. 1 B) 水平方向成長が介在物や気孔などの存在により同心円状に進まない場合, 中心から等距離の点で比較すると, 成長の遅れた方向では析出時間が短いため析出物は円錐の斜面上に縦方向に溝が入った形となる. (Photo. 1 C)

垂直方向成長がその初期において水平方向成長に対して相対的に速い場合には, 析出物はまず繊維状に成長する. その後過飽和状態が消滅する前に, 水平方向成長が増速すると繊維状成長部の下端から円錐状に析出物が成長する. (Photo. 1 D, E, F).

ウスタイトの還元速度が大きい場合,  $\text{Fe}^{2+}$  の過飽和領域がウスタイトの表面近傍に限られている間に過飽和度が臨界値に達する. このため金属鉄が核生成しても  $\text{Fe}^{2+}$  の過剰量が少なく垂直方向成長は進みにくい. 一方鉄核の生成により 3 相境界での還元反応は速やかに進行し, 水平方向成長が促進される. したがってこの場合には析出物は層状に成長し, 垂直方向への成長は起こらない.

### 4.3 実験条件による析出形態の変化の検討

試料の種類による還元状態の変化については, 同じマグネタイトでも Mt.-Wright 鉱石の場合, Wabush 鉱石と異なり繊維状金属鉄が出現しにくい傾向があり, 特に  $800^{\circ}\text{C}$  で金属鉄の析出がなかつた点で相違が著しい. これらの相違は, 還元反応速度や析出のための臨界過飽和度が熱履歴や不純物の温度と分布に影響されているためと思われるが現在のところ明らかではない. ヘマタイト試料で細く短い緻密に繊維状金属鉄が出現したのは, マグネタイトへの構造変化の際にマイクロクラックが多数発生して還元領域が細分化され, それぞれの領域で過飽和状態が形成されたためであろう.

試料粒子の大きさの効果が認められなかつたのは, 粒子が還元ともない核生成前に気孔やクラックで分割されたためであろう. 過飽和領域が粒子全体に及ぶ場合には, 小粒子から比較的短時間に金属鉄の生成がみられよう.

試料の前処理による析出物の減少は, 表面欠陥の減少

によるものであろう<sup>7)</sup>.

供試量の多少によるいわゆる量効果について, de Haas ら<sup>9)</sup> は繊維状金属鉄が生成するための試料の最少量を  $0.1\text{g}$  と報告している. しかし本実験では供試量の変化は層状から繊維状への析出形態の連続的变化をもたらすことが認められた. 試料が少ない場合, 生成した  $\text{CO}_2$  ガスは拡散や対流によつて  $\text{CO}$  ガスと速やかに交換するため, 還元反応は比較的速く進行し, 金属鉄の水平方向成長が支配的になる. 試料が増すにしたがい, 生成  $\text{CO}_2$  ガスは増加して還元容器中に貯留し, ガス境界層を拡大させて還元反応を抑制するようになり, 垂直方向成長が支配的になる. なお  $\text{CO}$  ガスと  $\text{CO}_2$  ガスの交換速度の影響は, 量効果のほかにも白金ボートの形状を変えた場合や, 対流の少ない横型電気炉内で還元容器のアルミナボートの一端を破損した場合にも, 析出形態の変化となつて現れた.

還元ガス種に関しては,  $\text{H}_2$  の場合金属鉄は層状になつたが, このような高還元性雰囲気は, 上記の少量試料の場合や還元生成ガスの対流や拡散を速やかにした場合の極限とみなせる.

温度の変化は, 酸素除去 ( $\text{Fe}^{2+}$  生成) 速度により大きな影響を及ぼす. すなわち, 酸素除去速度は (3) 式より,  $600^{\circ}\text{C}$  (外挿値) における  $8.2 \times 10^{-8} \text{g-atm/m}^2 \cdot \text{s}$  から  $1000^{\circ}\text{C}$  における  $5.0 \times 10^{-4} \text{g-atm/m}^2 \cdot \text{s}$  まで約 6000 倍増加する. 一方,  $\text{Fe}$  の拡散係数はウスタイトの組成により若干異なるが, 例えば  $\text{Fe}_{0.997}\text{O}$  において次のように与えられる<sup>15)</sup>.

$$D_{\text{Fe}} = 1.18 \times 10^{-6} \exp[-125(\text{kJ})/RT] \quad (\text{m}^2/\text{s}) \quad \dots\dots\dots (6)$$

これより拡散係数は  $600^{\circ}\text{C}$  (外挿値) での  $4.8 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$  から  $1000^{\circ}\text{C}$  での  $1.0 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$  まで約 200 倍増加することになり, これは酸素除去速度に比べて 1/30 の増加率にすぎない. したがって,  $800^{\circ}\text{C}$  付近の繊維状金属鉄成長の最適条件に対し, 高温では表面付近の  $\text{Fe}^{2+}$  濃度は速やかに増加して金属鉄を析出する. それとともに 3 相境界で反応が進んで水平方向成長が加わり, 円錐状の金属鉄が成長する. 一方比較的低温では, 拡散速度は酸素除去 ( $\text{Fe}^{2+}$  生成) 速度に比べて相対的に速くなるから, 表面で  $\text{Fe}^{2+}$  が臨界飽和度に達するのに時間を要する. また金属鉄の析出後そこへの  $\text{Fe}^{2+}$  の逆拡散が遅いため, 析出物は繊維状になるに至らなかつたと思われる.

硫黄存在下の析出形態の第一の特徴は, 細くて非常に長い繊維状金属鉄が緻密に生成することであり, 第二の特徴は水平方向成長が認められないことである. 第一の

特徴をもつ析出が起こるためには、ウスタイト単位表面積当たりの  $\text{Fe}^{2+}$  の供給量が多いことが必要であり、それには  $\text{Fe}^{2+}$  の過飽和領域が表面に緻密に分布するとともに、それが試料深部におよんでいる状態が存在するか、析出後も成長中に  $\text{Fe}^{2+}$  が連続的に供給される必要があるであろう。前者の場合、NICOLLE and RIST<sup>7)</sup> のように硫黄がウスタイト表面へ吸着すると還元速度が遅くなるのであれば、過飽和領域は拡大してもそれが  $\text{Fe}^{2+}$  の多量の供給源とはなりえない。また de HAAS ら<sup>5)</sup> のように還元速度が速くなつても同時に核生成の時期も早くなるならば、生成核の数が増加してもやはり  $\text{Fe}^{2+}$  の多量の供給は期待できない。次に後者の繊維状成長の過程でも  $\text{Fe}^{2+}$  が連続的に供給される場合を考えてみる。de HAAS ら<sup>5)</sup> は、硫黄の存在下では還元速度が金属鉄の析出と無関係に還元時間に対して単調減少することを示している。このことは金属鉄析出にともなつて起こる 3 相境界での還元反応や金属鉄の浸炭反応が抑制され、還元反応はウスタイト自由表面でのみ進行していることを示すと思われる。ウスタイト表面で生成した  $\text{Fe}^{2+}$  は鉄核に向かつて拡散していくが、上記第二の特徴である水平方向成長の停滞が示すように、 $\text{Fe}^{2+}$  は 3 相境界で析出することができず、Fe/FeO 2 相界面で析出して垂直方向成長に寄与すると考えられる。このとき、ウスタイト自由表面が存在する限り、垂直方向成長は持続することになる。

繊維状金属鉄生成のための試料室ガス中の硫黄濃度を de HAAS ら<sup>5)</sup> は 5~40 ppm としている。いま Wabush 鉱石試料 50 mg 中の硫黄がすべてガス化したとすると、 $\text{CO}/\text{CO}_2=7/3$ 、全圧 0.4 atm のガス中に硫黄が約 8 ppm 存在することになる。しかし試料室は閉鎖系で加熱部は試料近傍に限られているから、試料室壁面などへの吸着により実質濃度はこれより低いであろう。また Wabush 鉱石試料でも微量試料の場合や、硫黄含有量の低い Mt.-Wright 鉱石試料、分析表には硫黄が認められないへマタイト試料の場合には硫黄濃度はさらに低い。このような場合にも繊維状金属鉄が生成していることから、硫黄の存在は繊維状金属鉄析出のための必要条件ではなく、その成長の緻密微細化の条件と思われる。

## 5. 結 言

本報告では、まず鉄鉱石還元時の金属鉄生成過程を観察し、これが潜伏期、核生成と垂直方向成長、水平方向成長の順に 3 段階にわけられることを見出した。これよ

り二方向成長は異なつた機構によると考えた。すなわち垂直方向成長は潜伏期にウスタイトの還元により生じた過飽和の  $\text{Fe}^{2+}$  が、Fe/FeO 界面で連続的に析出し、その際に過飽和度を駆動力として金属鉄を自由空間へ押し出すことによるとした。水平方向成長は金属鉄の析出後これとウスタイト、ガスの 3 相境界で還元反応と析出が同時に起こるためと考えた。析出物の形態はこの二方向成長の相対的關係によつて決まり、繊維状金属鉄は垂直方向成長が支配的に起こる典型的な場合である。硫黄存在下での繊維状金属鉄の異常成長は、3 相境界での還元・析出反応の抑制によると考えた。

本研究は著者の一人 (K) がフンボルト財団奨励研究員としてアーヘン工科大学に滞在中に行われたものである。財政上の援助をいただいた Alexander von Humboldt 財団と日本学術振興会に感謝いたします。

## 文 献

- 1) 渡辺正次郎, 吉永真弓: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 583
- 2) T. FUWA and S. BAN-YA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 137
- 3) C. WAGNER: The Chipman Conf. (1965), p. 19 [MIT press]
- 4) S. SAYAMA, Y. SUZUKI, Y. UEDA and S. YOSHIYAMA: Trans. ISIJ, 19 (1979), p. 521
- 5) H. de HAAS, K. GREBE and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., 51 (1980), p. 167
- 6) W. K. LU: Scand. J. Metall., 3 (1974), p. 49
- 7) R. NICOLLE and A. RIST: Metall. Trans., 10B (1979), p. 429
- 8) W. WENZEL, H. W. GUDENAU and M. PONTHEKANDATH: Aufbereitungstechnik, 11 (1970), p. 154
- 9) H. W. GUDENAU, W. G. BURCHARD and H. RUPP: Proc. 38th Ironmaking Conf., Detroit (1979), p. 230
- 10) H. W. GUDENAU, W. G. BURCHARD, H. C. SCHAEFER and M. KOBAYASHI: Fachber. Hüttenpraxis Metall., 21 (1983), p. 698
- 11) H. J. KLAAR and W. G. BURCHARD: Sonderbände der Praktischen Metall. Band 10 "Fort-schritte in der Metallographie" (1979), p. 596
- 12) J. C. M. LI, R. A. ORIANI and L. S. DARKEN: Zeitschr. Phys. Chem. Neue Folge, 49 (1966), p. 271
- 13) J. GERLACH, H. PROBST and D. NEUSCHUTZ: Arch. Eisenhüttenwes., 36 (1965), p. 543
- 14) J. CLANK: The Mathematics of Diffusion (1967), p. 34 [Oxford University Press]
- 15) L. HIMMEL, R. F. MEHL and C. E. BIRCHENALL: Trans. Metall. Soc. AIME (1953) 197, p. 827
- 16) W. PLUSCHKELL and H. YOSHIKOSHI: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 715