

論 文

緻密なウスタイトの水素還元挙動におよぼす
CaO, MgO 添加の影響

© 1986 ISIJ

重 松 信 一*・岩 井 彦 哉*²Effect of the Addition of CaO or MgO on the Reduction of
Dense Wustite with H₂

Nobukazu SHIGEMATSU and Hikoya IWAI

Synopsis:

Dense wustite plates containing CaO or MgO were reduced with H₂ in the temperature range of 670 to 930°C.

The wustite containing CaO was reduced topo-chemically and far faster than pure wustite. The experimental results were analysed by the unreacted core model. The observation of cross sections of partially reduced samples containing CaO makes the following clear. Reduced iron layers containing pores elongated from surface of specimen to interface and the long contact lines between oxide, metal and gas phase are produced by outward growth accelerated by the presence of CaO. It is therefore considered that the acceleration of reduction due to addition of CaO is caused by the formation of reduced iron layer with above mentioned structure.

On the other hand, the wustite containing MgO were reduced slower than pure wustite and major part of the surface of specimens were covered by the dense iron film in the initial stage where the reduction rate obeys the rectilinear law. After this stage, the reduced iron phase grows up nontopo-chemically from the uncovered surface and the reduction rate of this stage is larger than that of pure wustite when it obeys parabolic law.

1. 結 言

鉄鉱石に添加される CaO と MgO はともに高炉スラグ生成に対する重要な媒溶剤であり、また焼結鉱やペレットの被還元性、耐還元粉化性、高温軟化性状などを改善する効果も期待されているが、最も大切な性状である鉱石の被還元性におよぼすこれら添加物の効果あるいはその作用機構はまだ十分には解明されていない。MgO はウスタイト (Fe_{1-y}O, 以下 CaO や MgO を固溶する場合も含めて FeO と略記) の還元を促進するという報告^{1)~4)}と逆に遅滞させるとする報告⁵⁾とがある。CaO については種々の条件下で還元を促進する効果があることが多くの研究者^{1)~9)}によつて観察されている。しかし、その促進機構については以下のように諸説があり、いまだ明確にされていない。例えば KHALAFALLA ら¹⁾は添加された陽イオンが FeO 結晶の格子間に入つて格子の乱れを増加させ、活性中心を増加させるためであるとし、井口ら⁵⁾は FeO-生成鉄の反応界面に近い FeO 中で起こる CaO の濃化に伴つて複合酸化物が析出し、FeO 結晶粒に歪みとき裂を発生させるためと推論し、

高橋ら⁸⁾は固溶 CaO の触媒作用によるものと考えている。さらに、CaO 固溶に伴つてカチオン空格子点 (以下空孔と略記) 濃度が増加するためであると推察する井口ら⁹⁾の報告や、生成鉄層の組織、気孔内拡散におよぼす影響を論ずるもの³⁾などがある。

一方、還元中に起こる異常膨張との関連で繊維状鉄生成の条件と機構が研究されて、CaO はこの生成を強力に促進するが、MgO にはその効果はなく¹⁰⁾¹¹⁾、むしろ FeO 表面に緻密鉄膜の形成を促進する⁶⁾とされている。著者らは CaO, MgO がこの生成鉄の形態におよぼす影響と、上述の還元速度におよぼす影響との間には密接な関係があるものと考え、この観点から CaO, MgO が FeO の還元速度におよぼす影響について調査、検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 試料の作製

還元実験に供した試料は下記の各原料を所定の割合で混合し、鉄るつぼ中で溶解、凝固させて得られた塊から板状に切り出し、酸素ポテンシャルを調整したもので、

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 1 月 7 日受付 (Received Jan. 7, 1986)

* 鉄鋼短期大学 (Iron and Steel Technical College, 1-27-1 Nishikoya Amagasaki 661)

*2 鉄鋼短期大学 工博 (Iron and Steel Technical College)

Table 1. Chemical analysis of the iron powder and iron crucible. (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Sn	As
Powder	0.002	0.008	0.009	0.002	0.008	0.005		0.005	0.005
Crucible	0.049	0.01	0.22	0.009	0.019	0.01	0.02	0.02	

Table 2. Lattice constant and density of specimen.

Addition	Non	1%CaO	3%CaO	5%CaO	1%MgO	3%MgO
Chemical analysis (wt%)	0	0.85	2.87	4.89	0.86	2.73
Lattice constant (10^{-10} m)	4.306	4.312	4.325	4.336	4.306	4.305
γ , estimated (—)	0.057	0.064	0.065		0.054	0.048
Density, calculated (kg/m^3)	5.709	5.642	5.555		5.690	5.638
Density, measured (kg/m^3)	5.70	5.61	5.46	5.41	5.66	5.55
Porosity (—)	0.002	0.006	0.017		0.005	0.016

0.5, 1, 2, 3, 5 wt% の CaO あるいは 0.5, 1, 3 wt% の MgO を固溶する 8 種のものである。用いた原料は高純度電解鉄粉 (東邦亜鉛製 MAIRON PM-250, 化学分析値を Table 1 に示す) および試薬 (Merck p. a.) の Fe_2O_3 , CaCO_3 , MgO である。鉄粉と Fe_2O_3 およびあらかじめ焼成しておいた $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは MgO を所定の割合に秤取混合し, 化学分析用鉄るつぼ (化学分析値を Table 1 に示す) 中に加圧充填して Ar 気流中にて溶解し, るつぼ中で凝固させ, 凝固が完了したとみられる温度にて 6 h 以上保持し均一化をはかった。得られたウスタイト塊から $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}\times 0.1\text{ cm}$ の板状試片を切り出した後, $43\%\text{CO}_2$ - $57\%\text{H}_2$ 混合気流中で 1100°C にて 70 h 以上保持し, 酸素ポテンシャルの調整を行つた。

FeO 結晶の欠陥や歪みは固相内拡散, 界面反応, 鉄核生成などに影響するものと考えられるので, その程度をできるだけ明確にする必要がある。この観点から著者らは結晶格子をできるだけ平衡状態に近づけるため, 酸素ポテンシャル調整の保持時間を上記のように 1100°C にて 70 h 以上と, 通常行われている時間^{4) 6) 8)}よりも長くつた。一般に X 線回折図形における $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線の解像度および格子定数決定用の外挿グラフにおけるプロットのばらつき程度の二つの因子が結晶格子の平衡状態への接近度の目安として用いられる。これら二つの因子と保持時間との関係を検討した結果から, 70 h 以上保持することとした。

2.2 還元用試料の性状

還元用試料について化学分析, X 線回折による格子定数の測定および見かけ比重の測定を行つた。Table 2 にそれらの値を示す。格子定数と添加酸化物の濃度とがよい直線関係を示すこと, 化学分析値と EPMA による分析値がよく一致したことから, 添加酸化物は FeO 中に均一に固溶しているものと判断された。

本実験で用いた FeO 中の空孔濃度 γ の値は純粋

FeO のとき 0.057 である¹²⁾が, CaO を固溶するとこれよりも大きな値に⁹⁾, MgO を固溶したものでは小さな値になる¹³⁾。文献^{9) 13)}に示された等 P_{O_2} 曲線に基づいて推算した各試料の γ 値を Table 2 に示す。この γ 値と格子定数の測定値に基づいて理論密度を計算した, 密度の計算値と測定値から算出した気孔率の値を Table 2 に示す。5%CaO の場合の値を示していないが, これは文献⁹⁾の等 P_{O_2} 曲線がこの CaO 濃度まで示されていないために γ 値が求められなかつたためである。もし等 P_{O_2} 曲線⁹⁾を外挿すると, 気孔率は 2% を越える値となる。一方, 試料を破碎してその断面を肉眼および SEM により観察して気孔の有無を調査したが, 気孔が発見されたのは 3% MgO 試料のみで, 他の試料には全く認められなかつた。Table 2 に示した格子定数値, 密度の測定値は CaO 固溶量に対して単調に変化している。これに対して井口ら⁹⁾の示した等 P_{O_2} 曲線は %CaO の増大に伴つて, 低 CaO 濃度域では γ 値が大きくなるものの, CaO が 2% を越えるあたりからは逆に γ 値が小さくなつている。気孔率の計算値が 3% 以上の CaO のところで大きくなつているのはこれらの変化の仕方の違いから生じているが, Table 2 の気孔率が 1.6% である 3% MgO 試料で気孔が検出されるのに, それよりも大きな気孔率の値が算出された 3% CaO, 5% CaO 試料で気孔が全く検出されない理由は不明である。

さて, 3% MgO 試料で気孔が検出されたが, MgO 固溶の場合は凝固温度範囲が広い¹⁴⁾ために固液共存層が厚くなりやすく, このため凝固収縮に対する融液の供給が十分行われない部分に気泡が発生し, これらの一部はその後の高温保持においても融着しなかつたものと考えられる。しかし 3% MgO 試料において発見された気孔はいずれも独立した細かい球型の閉気孔であり, 還元速度におよぼす影響は小さいものと判断された。

2.3 還元実験

浄化系を通した市販の高純度 H_2 ガス (流量は 1 NI/

min) を用い、670, 730, 800, 890, 930°C の各温度で定温還元を行い、この間の試料減量を Cahn RH 型電気天秤にて測定した。内径 4.2 cm の反応管内で主平面がガスの流れに平行になるように試料を白金線にて天秤に吊し、真空中で所定の温度まで昇温したのち、 H_2 ガスを導入する。導入開始後 10s 以内に 1 atm に達し、20 s 以内にはガスの流れが安定し、天秤の指示も安定した。この方法によると、不活性ガス中で昇温した後還元ガスに切り替える方法にくらべて、還元開始直後の非定常な条件下での還元反応時間が短くなり、極く初期の還元速度を捉えることができた。

還元生成鉄の形態と添加酸化物の分布を調査するため、還元を途中で止めた試料の破断面を SEM により観察するとともに、埋込み、研磨した試料断面について光学顕微鏡観察、EPMA 分析を行った。

3. 実験結果と解析

3.1 還元反応が放物線則に従う区間の還元速度

還元減量を還元時間の平方根に対してプロットした結果を Fig. 1 に示す。還元率 25% 程度から、CaO 固溶の場合は還元完了の少し手前まで、MgO 固溶の場合には還元率が 50% 付近までプロットがほぼ直線となった。これらの区間では還元反応が放物線則に従って進行しているの、これら直線部分の傾きを k_2 ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1/2}$) とし、この見かけの速度定数を用いてこの区間の還元速度をそれぞれ比較、検討することにした。

得られた k_2 値の温度依存性を Fig. 2 に示す。この図から、CaO を固溶すると純粋 FeO の場合¹²⁾ に比べて k_2 値は 1 桁以上大きくなり、固溶した CaO は FeO の還元速度を大幅に増大することがわかる。また 0.5~

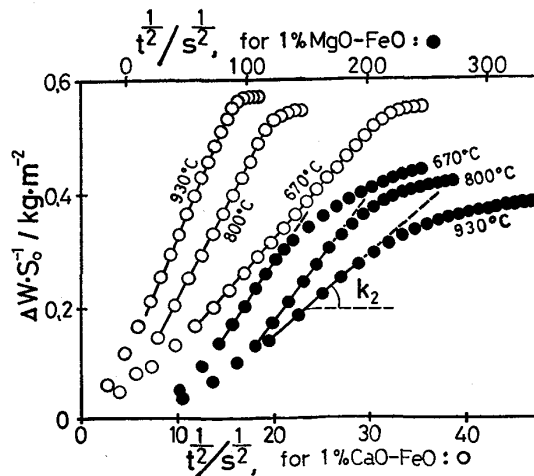


Fig. 1. Plots of loss-in-weight vs. square root of reduction time for estimation of the apparent reaction rate constant k_2 .

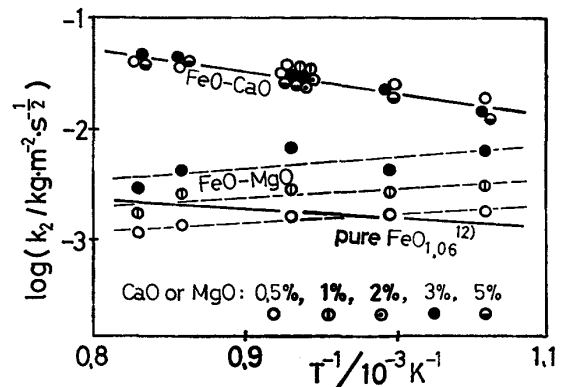


Fig. 2. Temperature dependence of $\log k_2$ for wustite containing 0.5-5%CaO or 0.5-3%MgO.

5% の濃度範囲内では CaO 量による k_2 値の差は認められないので、0.5% の添加で十分な還元促進効果が得られることがわかる。一方、MgO を固溶する場合には、CaO の場合のように急激な変化はないが、MgO 添加量が増すにつれて k_2 値が大きくなっている。また温度依存性が通常とは逆の勾配になっている点が異例である。なお、MgO を固溶する場合には、Fig. 1 にみられるように還元率が 50% に達する付近から還元反応が遅くなり、いわゆる還元停滞の状態になった。

3.2 還元開始直後の直線則に従う区間の還元速度

還元減量が直線則に従う区間が還元開始直後 30~100 s 認められたので、記録紙上からその勾配を求めて見かけの速度定数 k_0 ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) とした。この k_0 値は界面反応速度定数に相当する値あるいはそれに近い値であると考えられる。得られた k_0 値の温度依存性を Fig. 3 に示す。この k_0 値は CaO 固溶により純粋のもの¹³⁾ よりもとくに低温部で大きくなるが、 k_2 値の場合と同様、CaO 添加量の違いによる差は認められなかつた。

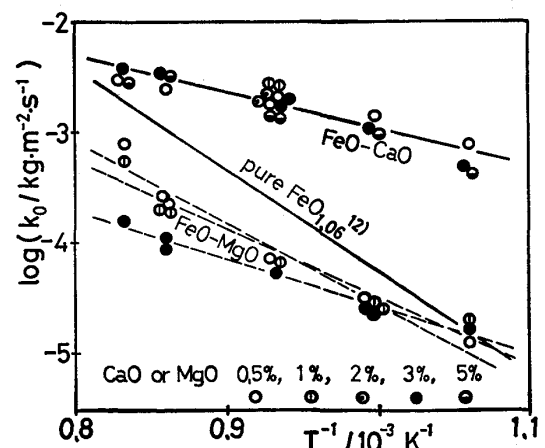
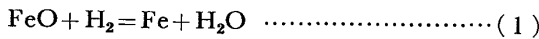


Fig. 3. Temperature dependence of $\log k_0$ for wustite containing 0.5-5%CaO or 0.5-3%MgO.

MgO 固溶の場合は添加量が増えるにつれて、 k_2 値が低温側で大きくなったのとは逆に、 k_0 値は高温側で小さくなっている。なお、これらの k_0 値を求めた直線則に従う区間は、CaO 固溶の場合には酸素除去量が 0.05 (at 670°C) ないし 0.09 kg·m⁻² (930°C) に達するまで続くのに対し、MgO 固溶の場合はほぼその 10 分の 1 の酸素除去量で k_0 区間が終わった。

3.3 未反応核モデルに基づく解析

後述するように、CaO を固溶した試料の還元はトポケミカルに進行するので、未反応核モデルに基づく混合律速式を適用してその速度パラメーターを求めた。縦 $2lx_0$ 、横 $2mx_0$ 、厚さ $2x_0$ の板状試料に対する還元率と還元時間の関係式を井上ら⁷⁾ が導いている。これに FeO の活量 a_{FeO} を考慮に入れた(2)式を用いた。



$$\frac{t-t_0}{F} = \frac{x_0 d_0}{C_b - C_e} \left\{ \frac{1}{k_f} + \frac{1}{k_r} \left(\frac{K}{1 + a_{FeO} \cdot K} \right) + \frac{x_0}{2D_e} F \right\} \dots\dots\dots (2)$$

$$F = (x_0 - x) / x_0 \dots\dots\dots (3)$$

$$f = 1 - (1 - F) \left(1 - \frac{F}{l} \right) \left(1 - \frac{F}{m} \right) \dots\dots\dots (4)$$

$$k_f = D_{H_2-H_2O} (2.0 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3}) / d_p \dots\dots (5)$$

JOHNSON ら¹³⁾ が求めた 1080°C における a_{FeO} と FeO のモル分率 N_{FeO} との関係によると、 N_{FeO} が 1 ~ 0.85 の範囲で a_{FeO} は RAOULT の法則に従う。一般に温度が低くなれば RAOULT の法則からのずれは著しくなるが、CaO 固溶量が最も多い試料の場合でも N_{FeO} が約 0.94 であるから、本実験の還元温度において a_{FeO} は RAOULT の法則に従うものとみなした。計算に必要な K , μ_{H_2} , $D_{H_2-H_2O}$ の値の推算には近江ら¹⁶⁾ の検討結果を用いた。この解析では収支抵抗を考慮に入れていないが、試算したところ、この収支抵抗が速度パラメーターにおよぼす影響は無視できる程度に小さいものであった。

実測値を(2)式に従って $(t-t_0)/F$ vs. F の関係にプロットした結果を Fig. 4 に示す。広い範囲にわたって直線的に推移しており、これらの直線の切片と勾配から速度パラメーターを求めた。

得られた k_r 値を Fig. 5 に示す。その温度依存性は $\log(k_r/m \cdot s^{-1}) = 19.1 - 4.01 \times 10^3/T \dots\dots (6)$ で表される。 k_r 値は CaO が固溶すると純粋な場合¹²⁾ に比べて 1~2 桁大きくなり、活性化エネルギーの値はおよそ半分になっている。井上ら⁷⁾ による同様な試料の CO 還元の場合の k_r 値も同図に示した。900°C 付近では本実験の値に近い値であるが、CO 還元の方が

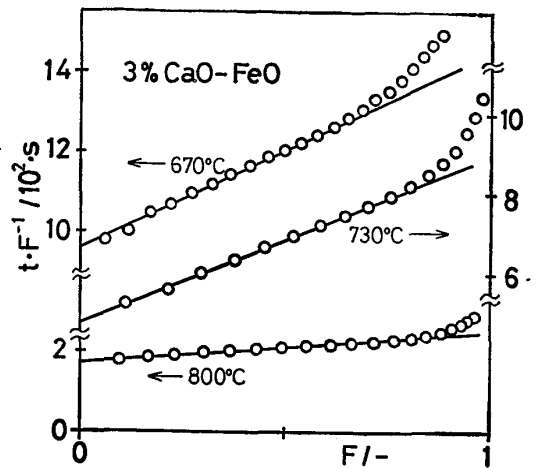


Fig. 4. Examples of graphical analyses of the reduction rate by eq. (2).

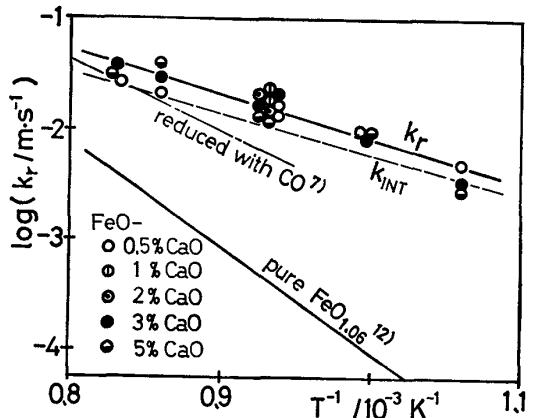


Fig. 5. Temperature dependence of $\log k_r$ for wustite containing 0.5-5% CaO.

活性化エネルギーが大きく、このため低温側では本実験による H₂ 還元の場合の方が k_r 値はかなり大きい。

同図にはまた、還元開始直後の直線則に従う区間 (k_0 区間) の反応が界面反応律速で進行しているものと仮定して、McKEWAN¹⁷⁾ の方法により求めた界面反応速度定数 k_{INT} 値を破線で示した。 k_{INT} 値は k_r 値のおよそ 70% になっているが、ガス境膜内拡散抵抗も考慮に入れて試算したところ更に k_r 値に近づき、およそ 80% の値になった。還元開始直後と定常状態に入った期間とでは、反応の条件に少し異なる点があることが考えられ、そのためにこの 20% の差が生じたものと推察される。還元開始直後に認められる減量曲線の直線部分の傾きは必ず界面反応速度定数に相当する値であるという保証はないが、この k_{INT} 値と k_r 値との比較から、本実験において読み取られた k_0 値が還元開始直後における界面反応速度定数に相当する値 (近似値) であることが確かめられた。

Fig. 6 に得られた D_e 値を示す。その温度依存性は

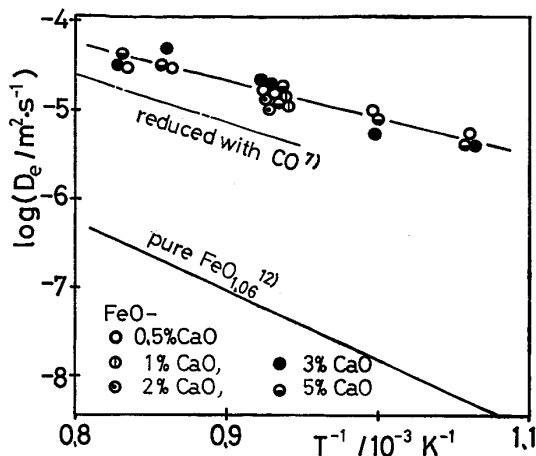


Fig. 6. Temperature dependence of $\log D_e$ for wustite containing 0.5-5%CaO.

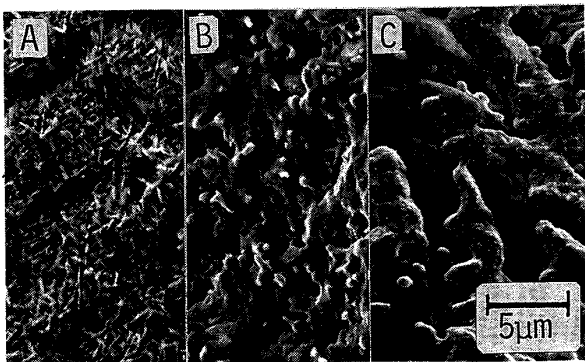
$$\log(D_e/m^2 \cdot s^{-1}) = -0.95 - 4.13 \times 10^3/T \dots (7)$$

で表せる。 D_e 値も CaO を固溶することにより、純粋な場合¹²⁾に比べ 2~3 桁大きくなり、活性化エネルギーもおよそ半分になっている。井上ら⁷⁾の CO 還元の数値も同図に示したが、本実験による H_2 還元の数値の方が大きい値となった。

3.4 還元を中断した試料の表面および断面の観察

還元率がおよそ 30% に達したところで還元を中断した CaO 固溶試料の表面の状況を SEM で観察したところ、繊維状鉄の生成がみられた。Photo. 1 に示すように、還元温度が低い場合には細かい繊維状鉄が多数見られ、温度が高くなるにしたがって太く短くなるが、すでに報告されている¹⁰⁾¹¹⁾ように、本実験の還元温度範囲で CaO には繊維状鉄の生成を促す作用があることが確認された。

つぎにこれら試料の破断面を SEM で観察した結果、CaO 固溶試料の還元は Photo. 2A の例に示すようにすべてトポケミカルに進行していた。そして、その Fe/FeO 界面近傍の観察から、生成鉄層中に存在する気孔は界



Reduction temperature : A; 670°C B; 800°C C; 930°C
Photo. 1. Appearance of partially reduced wustite containing 2%CaO.

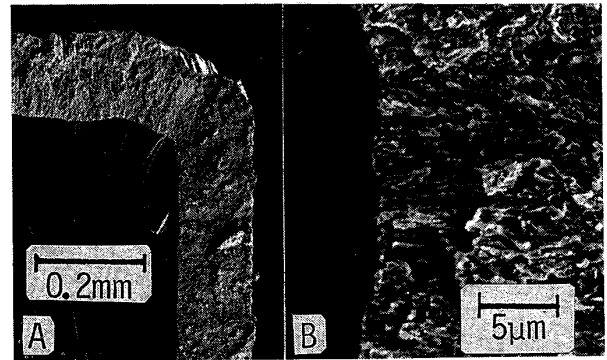
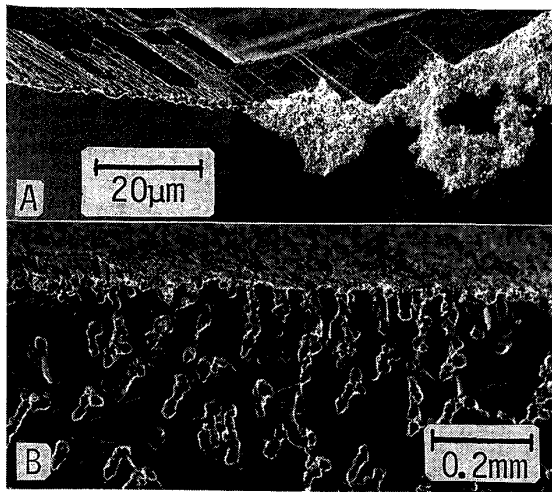


Photo. 2. Cross sections of partially reduced wustite containing 2%CaO reduced at 670°C.

面から試料表面に向かって長く伸びる直管状になっており、反応界面では FeO と還元ガスおよびこれらの反応に対して触媒の働きを考えると考えられる生成鉄の 3 相共存状態が保たれていることが明らかになった。Photo. 2B に Fe/FeO 界面近傍の拡大写真の例を示す。界面に垂直に成長したひだ状あるいは繊維状の金属鉄が連なって鉄層を形成している。したがって気孔は通常の還元鉄層にみられるものとは違って細長く、界面に垂直な直管状であり、迷宮度は極めて小さいと思われる。また反応界面近傍における FeO の表面は鉄膜で覆われずに露出していて、ガスと直接接触できる状態にある。これらの状況から、地表からあたかも筍が生えるように、裸の FeO 表面から根本成長機構で繊維状鉄が多数成長し、これらが互いに焼結して横方向に連なって鉄層を形成しているものと推察される。この CaO を固溶する場合の特徴的な気孔および界面の状況は MOUKASSI ら³⁾の写真にもみられる。硫黄を含有する還元ガスで純粋な板状 FeO を還元した林ら¹⁸⁾の写真にも Photo. 2B と同様の鉄層がみられるが、硫黄は繊維状鉄の生成を促すことが知られており¹⁹⁾、CaO 固溶 FeO を還元した時と共通の機構で鉄層が成長しているものと思われる。さらに CaO を含有する FeO を CO で還元した井上ら⁸⁾は「ひだ状に成長した金属鉄が連なって」と述べていることから、CO 還元の場合も同様の状況が認められるものと思われる。

一方、MgO 固溶試料では、還元開始後間もなく試料表面の大部分が緻密な鉄膜で覆われ、一部の被覆をまぬがれた表面からノントポケミカルなスポンジ状鉄あるいは太い気孔が試料内部に成長している様子が観察された。還元温度が 730°C 以下の場合には Photo. 3A に示すように、一部の表面から発生したスポンジ状鉄がノントポケミカルに試料内部に成長している様子が見られたが、還元温度が高くなるに従い、このスポンジ状鉄の生



A : 3% MgO, at 670°C B : 0.5% MgO, at 890°C
Photo. 3. Cross sections of partially reduced wustite containing MgO.

成が減少し、800°C 以上では Photo. 3B に示すような内壁を薄い緻密鉄で覆われた太い気孔（以下太い気孔という）がみられた。鉄膜の形成が遅れた部分からノントポケミカルにスポンジ状鉄や太い気孔が試料内部へ成長してゆく時期が、Fig. 1 に示した前半の還元速度が速い時期（ k_2 区間）に相当し、高温ほどスポンジ状鉄の成長が少なくなるために、 k_2 値の温度依存性が通常とは逆の勾配になるものと推察される。ノントポケミカルに試料内部へ成長してゆく鉄相と FeO の界面にもやがて緻密な鉄膜が形成されることによつてその成長が鈍化するものと考えられ、これが後半の還元速度が遅い時期（還元停滞期）に相当するものと推察される。

なお、高橋ら⁹⁾が指摘しているように、CaO 固溶、MgO 固溶の場合とも EPMA 分析の結果、スポンジ状鉄層に接した FeO 側に Ca, Mg の濃縮層が認められた。一方、この層中には井口ら⁹⁾が推論しているような析出物あるいはひび割れらしきものは、3000 倍に拡大した SEM 観察によつても全く認められなかつた。生成鉄層が多孔質であるため定量はできなかつたが、生成鉄中にも Ca, Mg が検出された。しかし介在物らしいものは認められなかつた。

4. 考 察

4.1 CaO 固溶による還元促進の主因と反応機構

CaO の固溶は FeO の還元を大幅に促進するが、この場合の k_r 値、 D_e 値はともに純粋 FeO の場合に比べ桁違いに大きいことが明らかになつた。そして、これらの値が大きくなる理由は、試料断面の観察結果から次のように考えられる。すなわち、鉄層中に生成する気孔が界面から表面に向かつて長く伸び、迷宮度の小さい形

状になつているために D_e 値が大きくなつた。また FeO 表面で FeO、還元ガスおよび両相間の反応に対して触媒として作用することが推測される生成鉄の 3 相共存状態が保ち続けられているために k_r 値が大きい。そしてこの鉄層がこのように反応の進行に極めて好都合な状態を保ち続けられるのは、その成長が繊維状鉄の成長機構である根本成長機構にもとづくためと推定される。すなわち、FeO 中に固溶した CaO には根本成長機構による鉄相成長を促す作用があるため、FeO の還元を促進することになると考えられる。

W. PLUSCHKELL ら²⁰⁾は CoO, NiO を $N_2-H_2-H_2O$ ガスで還元し、金属 Co, 金属 Ni が酸化物表面上に斑点状に生成する様子を高温顕微鏡で観察し、反応モデルに対する速度式を導き、計算値と実測値を比較した。その結果、反応は主に「生成金属上に吸着した水素と酸化物の酸素が金属/酸化物の境界線（ガスを含めた 3 相の共存線）で出会い、そこで反応する。」機構で進行していると結論づけている。FeO の還元においても、上記のような 3 相共存状態が維持されている場合には、吉越ら²⁰⁾が考えているように、主として生成鉄上に吸着した水素と FeO の酸素が 3 相共存線上で反応することにより進行しているものと推察される。このことから、主たる反応場所である 3 相共存線が FeO の単位表面積当たりの総和で長く、かつ水素の吸着場所である金属鉄表面が広くなるような状態に、例えば Fig. 7(a) のように、3 相が分布すれば、界面反応が効果的に進行し、結果として k_r 値が大きくなるものと考えられる。CaO 固溶の場合の反応界面はこのような状態にあるものと推定される。

さて、CaO を固溶した場合の k_{INT} 値が k_r 値に極めて近い値になつたことは、還元開始直後における反応界面の状況と還元中期におけるそれとが極めて近い状況にあることを示している。すなわち、FeO 表面に生成した多数の鉄核が横には拡がらずに根本成長機構で細長く伸び続け、反応界面近傍が Fig. 7(a) のような、鉄相の触媒作用が最も効果的な形態になるため、 k_0 値（ k_{INT} 値）が大きくなるものと考えられる。そして CaO 添加による k_0 値の増大が低温部ほど顕著であるのは、生成

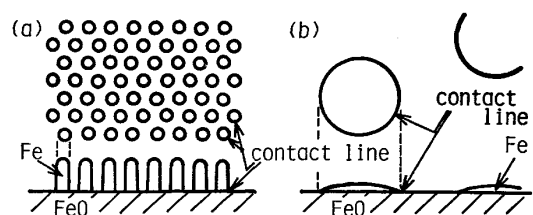


Fig. 7. Two types of iron growth on FeO.

する繊維状鉄が低温ほど細く多数で、触媒作用がより有効であるためと理解できる。これら k_0 値を求めた直線則に従う区間は、前述のように減量が $0.05 \sim 0.09 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ に達するまで続いたが、これは還元に伴う試料の体積変化がないとすると、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の厚さの鉄層生成に相当する。繊維状鉄が成長するとガスの拡散抵抗が増大するが、水素の吸着には有利となるため、これら両因子が相殺される期間があり、このために上記のように長い期間にわたって直線則に従うものと推察される。

4.2 MgO 固溶 FeO の還元速度と還元鉄成長形態の関係

MgO 固溶試料の還元開始時には、CaO の場合とは対照的に、例えば Fig. 7(b) のように、生成した鉄核が長く伸びないで FeO 表面に沿って横に広がるために、主たる反応場所である 3 相共存線の総和が短く、水素の吸着場所である金属鉄表面が狭くなつて k_0 値は小さくなり、また早期に FeO 表面が緻密な鉄膜で覆われやすいために直線則に従う区間が短いものと推定される。

還元開始後まもなく、試料表面の大部分は緻密な鉄膜に覆われ、それ以後のこの部分での還元は鉄結晶格子内の酸素原子の拡散過程に律速されるため、極めて遅くなる²¹⁾。このため、その後の還元は主に鉄膜の形成が遅れた一部の表面から発生するスポンジ状鉄と太い気孔の成長によつて進む。スポンジ状鉄が一部の表面のみから試料内部に広がる過程は、全表面からトポケミカルに成長する場合にくらべて反応界面積、ガスの拡散経路の点で不利な条件があるにもかかわらず、 k_2 値は純粋 FeO の場合¹²⁾ よりも大きいことから、このスポンジ状鉄が試料内部へ成長する際の反応速度は、 k_0 値を求めた還元開始直後における表面での反応速度よりもかなり大きいと考えられる。また、還元温度が高い時には太い気孔が生成するが、この伸長のためには先端近傍における空孔濃度勾配が必要だと考えられている²²⁾。さて、スポンジ状鉄に接した FeO の界面近傍で Mg の濃縮層 (拡散層) が認められたが、Mg の固溶は FeO 中の空孔濃度を下げる¹³⁾ ので、反応界面の極く近傍では Mg の濃度が高いために空孔濃度が低くなり、界面から奥へ入るにつれて Mg 濃度が低くなるために空孔濃度が高くなつていくことが考えられる。一方、酸素ポテンシャル勾配下におけるウスタイトの還元を行つた井口ら²⁴⁾ は、空孔濃度勾配の存在が太い気孔およびスポンジ状鉄の生成を促進することを報告している。これらのことから、前進しつつある反応界面に生成される Mg の拡散層が空孔濃度勾配を大きくすることで、太い気孔および k_0 期の反応速度から予想されるよりも速く成長するスポンジ状鉄の

生成がみられると考えることもできる。

固溶した MgO が FeO の還元速度におよぼす影響について、本研究と同様の緻密な FeO を還元した PIEPENBROCK ら²⁾、MOUKASSI ら³⁾、稲見ら⁴⁾ は促進効果があるとし、本実験でも k_2 値の増大が認められるのに対し、ペレットを還元した井口ら⁵⁾ は還元を遅滞させると報告している。このくい違いを生ずる原因は、MgO が還元遅滞の原因となる緻密な鉄膜の生成を促す一方で、一部表面のみから試料内部へ広がるスポンジ状鉄、太い気孔の成長を促すという 2 面の作用をもつことによるものと思われる。すなわち、緻密な塊を還元した場合には、後者の作用から促進効果が表れるのに対し、ペレットでは構成粒子が数 μm と細かいために、粒内に大きな空孔濃度勾配を生じ難く、またノントポケミカルなスポンジ状鉄が生じても大きく広がる余地がないために、後者による促進作用を受ける可能性が乏しいことが不一致の原因だと推察される。

4.3 CaO と MgO が還元におよぼす作用の本質

CaO を固溶する FeO 表面では鉄核が横には広がらずに根本成長機構で細長く繊維状に伸び続けるのに対し、MgO を固溶する場合は鉄核が長くならないで FeO 表面に沿って広がるため、表面が緻密な鉄膜で覆われやすいという還元生成鉄の成長形態における対照的な差異が認められた。FeO、生成鉄、還元ガスの 3 相の接触形態は、熱力学的に最も安定な形状を志向しているはずであり、上記の生成鉄の形態はこれら 3 相間の界面エネルギーの相互関係を反映したものと考えられる。すなわち、CaO 固溶により Fe/FeO 間の界面エネルギーが Fe/ガスおよび FeO/ガス間の界面エネルギーに対して大きくなり、MgO 固溶の場合は逆に小さくなるために、上記のような作用の違いを生ずるものと考えられる。このような説明を確かめるためには、Fe、FeO、ガスの 3 相の間の界面エネルギーと、これにおよぼす CaO、MgO の影響を知る必要がある。しかし現時点ではこれらの測定値は見当たらず、推定するにも CaO や MgO の固溶状態、とくに表面数原子層における状態をはじめ、これらに関する知見が皆無に近い。今後これらのデータについて調査検討し、上記の説明を確認しなければならぬと考えている。

なお、本実験においてるつぼ中で凝固させた FeO 塊から試片を切り出す際に、るつぼごとと輪切りにした塊に密着している鉄るつぼ壁を取り除く工程が含まれている。CaO 添加の場合には FeO 塊を破損することなく鉄壁を剝離することができたのに対し、MgO 添加の場合には剝離は困難で、FeO 塊の破壊を伴つて、数 mm

厚さの FeO が付着した状態の鉄壁を取り除くことになった。この事実は Fe/FeO 間の界面エネルギーが CaO 固溶により大きくなり、MgO 固溶により小さくなることを示すものと考えられる。

5. 結 言

CaO あるいは MgO を固溶する緻密な FeO の H₂ 還元実験から、つぎの結果が得られた。

1) CaO 固溶 FeO の還元はトポケミカルに進行し、純粋 FeO に比べ著しく速い。未反応核モデルに基づく混合律速式によりその還元速度を解析した結果、つぎの速度パラメーターが得られた。その値は純粋 FeO の場合に比べて桁違いに大きく、CaO 固溶量 (0.5~5%) による違いは認められなかつた。

$$\log(k_r/m \cdot s^{-1}) = 1.91 - 4.01 \times 10^3/T$$

$$\log(D_e/m^2 \cdot s^{-1}) = -0.95 - 4.13 \times 10^3/T$$

2) 部分還元した CaO 固溶試料の断面観察から、 D_e 値が大きいのは気孔が迷路度の小さい形状になっているためであり、 k_r 値が大きいのは Fe/FeO 境界が FeO と H₂ ガスおよび Fe 相の 3 相共存線の総和が長くなるような形に保たれているためであることが明らかになった。このような状況を保ち続けられるのは、CaO が根本成長機構による繊維状鉄の形成を促すためであると考えられる。

3) MgO 固溶 FeO では、還元開始直後の直線則に従う区間の還元速度が純粋 FeO よりも遅く、試料表面の大部分が還元開始後まもなく緻密な鉄膜で覆われる。これらは MgO が FeO 表面に沿って薄く広がる Fe 相の成長を促すためであると考えられる。

試料溶製法および混合律速式による解析法について東北大学選鉱製錬研究所、高橋礼二郎博士に御指導、御助言をいただき、EPMA 分析および化学分析について(株)神戸製鋼所の技術開発本部試作実験センターおよび神戸製鉄所技術部で多大の御協力を賜りました。関係の各位に深謝申し上げます。

記 号

C_b, C_e : バルクおよび平衡の H₂ 濃度 (mol/m³)

d_0 : FeO のモル密度 (mol FeO/m³)

D_e : 粒子内有効拡散係数 (m²/s)

$D_{H_2-H_2O}$: H₂-H₂O の分子拡散係数 (m²/s)

d_p : 面積相当径 (m) f : 還元率 (-)

K : (1)式の平衡定数 (-)

k_0 : 還元開始直後の直線則に従う区間の見かけの速度定数 (kg/m²/s)

k_2 : 還元中期の放物線則に従う区間の見かけの速度定数 (kg/m²/s^{1/2})

k_f : ガス境膜内物質移動係数 (m/s)

k_{INT} : 見かけの化学反応速度定数 (m/s)

k_r : 化学反応速度定数 (m/s)

Re : 粒子レイノルズ数 (-)

Sc : シュミット数 (-)

S_0 : 試料の表面積 (m²) T : 還元温度 (K)

t, t_0 : 還元時間および潜伏期間 (s)

$2x$: 任意の時間における未反応層厚さ (m)

μ_{H_2} : H₂ ガスの粘性係数 (kg/m/s)

文 献

- 1) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON, jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1494
- 2) R. PIEPENBROCK, K. KOCH, G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., 47 (1976), p. 141
- 3) M. MOUKASSI, M. GOUGEON, P. STEINMETZ, B. DUPPE and C. GLEITZER: Metall. Trans., 15B (1984), p. 383
- 4) 稲見 隆, 児王惟孝, 戸田欽二, 岩井雅治: 鉄と鋼, 67 (1981), S 670
- 5) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1692
- 6) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 選研彙, 31 (1975), p. 118
- 7) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: 選研彙, 31 (1975), p. 127
- 8) 高橋礼二郎, 石井正夫, 高橋愛和: 選研彙, 34 (1978), p. 95
- 9) 井口義章, 窪小谷良一, 平尾次郎: 日本金属学会講演概要 (1984年4月), p. 139
- 10) R. NICOLLE and A. RIST: Metall. Trans., 10B (1979), p. 429
- 11) T. EL KASABGY and W.-K. LU: Metall. Trans., 11B (1980), p. 409
- 12) 岩井彦哉, 重松信一: 学振 54 委-No. 1477 (昭和 53 年 11 月)
- 13) T. KATSURA and S. KIMURA: Bull. Chem. Soc. Japan, 38 (1965), p. 1664
- 14) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, Am. Ceram. Soc. (1964), p. 54
- 15) R. E. JOHNSON and A. MUAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1931
- 16) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1888
- 17) W. M. MCKEWAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 22 (1958), p. 791
- 18) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 281
- 19) H. de HAAS, K. GREBE and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenwes., 51 (1980), p. 167
- 20) W. PLUSCHKELL and B. V. S. SARMA: Arch. Eisenhüttenwes., 45 (1974), p. 23
- 21) E. RIECKE, K. BOHNENKAMP and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., 38 (1967), p. 249
- 22) H. K. KOHL and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., 34 (1963), p. 411
- 23) 吉越英之, 徳田昌則, 大谷正康: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1093
- 24) 井口義章, 山南弘文, 平尾次郎: 日本金属学会誌, 49 (1985), p. 351