



酸化鉄還元格子欠陥化学 (2)

岩瀬 正則*・一瀬 英爾*

Defect Chemistry of Iron Oxides and Its Relevance to the Reduction of Iron Ores Blast Furnace (2)

Masanori IWASE and Eiji ICHISE

4. 固体酸化物中の拡散と酸化鉄の還元

4.1 金属の高温酸化

まず酸化鉄の還元とは逆の反応である鉄の高温酸化を考えてみよう。Fe が CO+CO₂ 混合ガスによつて、酸化される状態を模式的に Fig. 8 に示した。(ただし CO+CO₂ 混合ガス中の P_{O₂} は Fe_{1-y}O+Fe_{3-y}O₄ の平衡酸素分圧よりわずかに低いものとする。) 酸化反応の生成物である Fe_{1-y}O の厚み ΔX は一般に(45)式の時間依存性をしめす。

$$(\Delta X)^2 = kt \quad (k; \text{速度定数}, t; \text{時間}) \dots (45)$$

この現象は TANMANN⁵⁸⁾によつて最初に見つけられ、放物線則 (Parabolic rate law) と呼ばれる。放物線則に従う Fe の酸化反応は反応生成物相 Fe_{1-y}O 中の拡散律速である。これを最初に証明したのは C. WAGNER である⁷⁾。

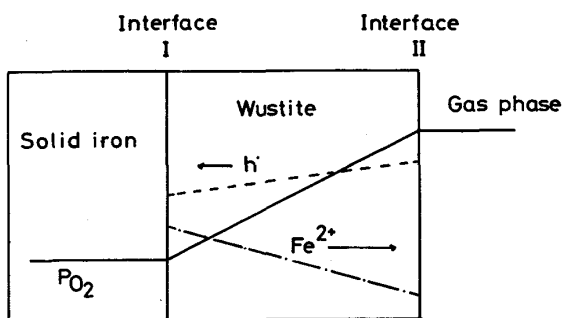


Fig. 8. Sequence of oxygen potential, and lattice and electronic defects in wustite during oxidation of solid iron.

WAGNER は Fe の高温酸化反応を取り扱うにあつて次の仮定をたてた。

(i) Fe/Fe_{1-y}O 界面 (Fig. 8 の界面 I) の P_{O₂} は Fe+Fe_{1-y}O 平衡によつて決まつている。

(ii) Fe_{1-y}O/気相界面の P_{O₂} は気相の P_{O₂} で決まつている。これは局部平衡の仮定と呼ばれる。

WAGNER によれば、Fe_{1-y}O 中の Fe イオンの拡散が律速段階である時、(45)式の数値定数は次式で与えられる。

$$k = 2\alpha C_{Fe} D_{Fe}^* (\ln a_{Fe}^I - \ln a_{Fe}^H) \dots (46)$$

a_{Fe}^I, a_{Fe}^H; 界面 I, II に於ける Fe の活量

α; ΔX を濃度に換算するための定数

C_{Fe}; 界面 I, II 間の Fe の平均濃度

一方 FICK の第一法則を変形すると(46)式と同じ形の式を導くことができ、速度定数は次式で与えられる。

$$k = 2\alpha \bar{D} (C_{Fe}^I - C_{Fe}^H) \dots (47)$$

(46)と(47)を比較すると

$$\bar{D} = D_{Fe}^* C_{Fe} \frac{\ln a_{Fe}^I - \ln a_{Fe}^H}{C_{Fe}^I - C_{Fe}^H} \dots (48)$$

$$= D_{Fe}^* C_{Fe} \frac{d \ln a_{Fe}}{d C_{Fe}} = D_{Fe}^* \frac{d \ln a_{Fe}}{d \ln C_{Fe}} \dots (49)$$

が得られる。(49)式は DARKEN の式と呼ばれ¹⁵⁾、(9)の WAGNER の式と等価である。

C. WAGNER の酸化理論が正しいとするとウスタイト中では Fe²⁺ イオンの方が O²⁻ イオンよりはるかに速く拡散するので、界面 II において Fe²⁺ イオンが O₂ (g) と反応し、界面 II に Fe_{1-y}O を生成することになる。こう考えると、酸化の進行とともに界面 II は右へ移

昭和 60 年 5 月 20 日受付 (Received May 20, 1985) (依頼解説)

* 京都大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606)

酸化鉄還元格子欠陥化学(1)は鉄と鋼 Vol. 72 No. 3 に掲載、目次は以下のとおり

- | | |
|-----------------|----------------------|
| 1. 緒言 | 3.5 ウスタイトの複合欠陥モデル |
| 2. 拡散係数の定義 | 3.6 欠陥モデルの作り方 |
| 3. 格子欠陥の熱化学 | 3.7 マグネタイトの欠陥構造 |
| 3.1 欠陥の表現方法 | 3.8 マグネタイトの複合欠陥モデル |
| 3.2 欠陥平衡の表現 | 3.9 ヘマタイトの欠陥構造 |
| 3.3 ウスタイトの欠陥モデル | 3.10 マグネシオウスタイトの欠陥構造 |
| 3.4 WAGNER の式 | |

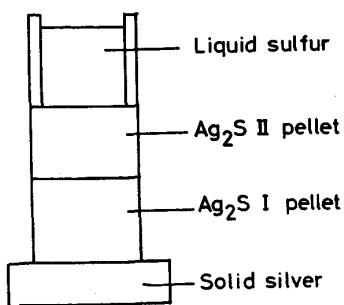


Fig. 9. An experimental set-up for the investigation of sulfurization of solid silver after C. WAGNER.

動するが、界面 I は移動しないことになる。C. WAGNER は Ag の液体硫黄による硫化反応を例にとつて自らの理論が正しいことを実験により証明した⁵⁹⁾。Fig. 9 にこの WAGNER の有名な実験装置を示す。

固体 Ag と二つの Ag₂S ペレットを重ね合わせ、その上にガラス管を密着させ、この中に硫黄を溶融する。1 時間反応させた後、Ag₂S I のペレットの重量を計つたが変化はほとんど認められなかつた。ところが Ag₂S II のペレットの重量は増加し、S(I) と Ag₂S II の界面に新たな Ag₂S の生成が認められ、この生成量に見合うだけの重量減少が固体 Ag に認められた。この実験結果は C. WAGNER の酸化理論が正しいことを証明した最初の実験である。

4.2 酸化鉄の固々相還元

酸化鉄の還元速度に関する解説や成書^{60)~62)}によると酸化鉄の還元反応は次の素過程から成る。

- 1 ガス流と試料表面間の物質移動
- 2 試料表面と内部反応面間の反応生成物層を通しての物質移動
 - i) 固相内拡散過程
 - (a) 低次酸化鉄層内の拡散
 - (b) 金属鉄層内の拡散
 - ii) 気孔内ガス拡散
- 3 界面反応過程
 - i) 酸素除去反応
 - ii) 金属鉄核の生成および成長

本稿は 2 i) (a) すなわち固体酸化物内の物質移動を取り扱うことを目的としている。ゆえに固体酸化物内の拡散のみが律速段階となるような状況の下での酸化鉄の還元反応を考えていくことにする。

EDSTROM⁶³⁾は Fig. 10 に示すように単結晶ウスタイトと固体鉄を重ね合わせ、清浄 N₂ 雰囲気中に所定時間保持してウスタイトを固体鉄によつて還元した。鉄/ウスタイト界面に生成したウスタイトの厚みは放物線則に従つて変化した。そこで実験結果から \bar{D} を求め、(48)式を用いて、 \bar{D} を計算してみた。 \bar{D} (計算値) と \bar{D} (実験値) はよく一致した。

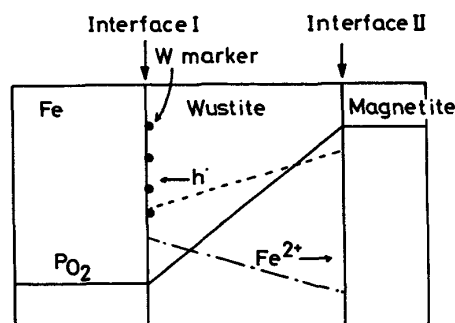


Fig. 10. Sequence of oxygen potential, and lattice and electronic defects in wustite during reduction of magnetite by solid iron.

EDSTROM の結果はウスタイトを固体鉄によつて還元する場合の律速段階は、固体酸化物中の拡散であり、C. WAGNER の酸化理論がそのまま適用できることを示している。すなわち還元速度の記述に必要な \bar{D} は WAGNER の式または DARKEN の式で与えられる。EDSTROM の実験における濃度プロファイルの模式図を Fig. 10 に示した。界面 I, II の P_{O_2} は Fig. 8 に示した鉄の高温酸化の場合と同一である。高温酸化の場合と同様に界面 II の位置は右へ移動していくが、界面 II は移動しない。EDSTROM はタングステンマーカーを用いてこれを確認した。界面 II が Fig. 10 の右端にまで達し、Fe_{3-y}O₄ 相が消滅した時、還元反応は終了する。

4.3 酸化鉄のガス還元

次にウスタイトがガス還元される場合を考えてみよう。Fig. 10 の固々相還元と同一条件にするため、Fig. 11 に示すような状況を設定してみよう。Fe_{3-y}O₄ が固体鉄ではなく CO+CO₂ 混合ガスによつて還元される状況である。ただし CO+CO₂ 混合ガス中の P_{O_2} は Fe+Fe_{1-y}O 平衡酸素分圧よりわずかだけ高いものとしよう。また界面 II は極微量の Fe_{3-y}O₄ が存在し Fe_{1-y}O + Fe_{3-y}O₄ 平衡により P_{O_2} が決まっているものとしよう。つまり Fig. 10 と Fig. 11 では界面 I, II の P_{O_2} は同じである。以上の状況設定には、“界面での局部平衡”以外の仮定は入っていない。従つてガス境膜内拡散

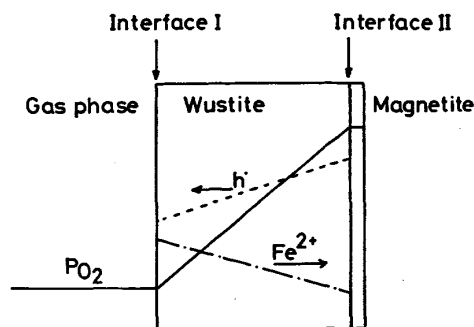


Fig. 11. Sequence of oxygen potential, and lattice and electronic defects in wustite during gaseous reduction of wustite.

が十分速いとすれば、律速段階は Fe_{1-y}O 中の拡散でしかありえない。このとき、ガス還元速度は、WAGNER の酸化理論を適用して考えることができるだろうか？ 以下これについて考える。

Fig. 10 と 11 では Fe_{1-y}O 中の濃度プロファイルは全く同じである。Fig. 10 では Fe^{2+} イオンが左から右へ（界面 I から II へ）移動し、 Fe^{2+} イオンと逆方向に正孔 (h^{\cdot}) が移動して電気的中性を保っている。 O^{2-} イオンはほとんど移動しない。界面 I から II へ移動する Fe は常に固体鉄から供給される。同じ考え方が Fig. 11 (ガス還元) の場合にも成立するだろうか？ 次のような疑問が生じる。

(i) Fig. 11 の界面 I の左側には Fe は存在しない。Fig. 10 と同じように Fe^{2+} イオンが界面 I から II へ移動するとしても、界面 I では Fe はどこから供給されるのだろうか？

(ii) O^{2-} イオンの拡散は方向としては界面 II から I へ向けて起こる。つまり固相から気相へ正味の酸素の移動が起こらなければならない。ところが D^* は D^{\ddagger} よりはるかに小さい (Fig. 1 参照)。換言すると O^{2-} イオンが界面 II から I へ移動するためには、相当大きな Driving force がないと不可能である。ところが、 P_{O_2} の勾配は固々相還元の場合と同じである。では Fig. 11 のようなガス還元は固々相還元よりずっと遅い速度でしか起こらないのだろうか？

以上の疑問に答えるためには、ウスタイト中の電子欠陥と格子欠陥の動きに注目したマイクロメカニズムを考えることが必要である。

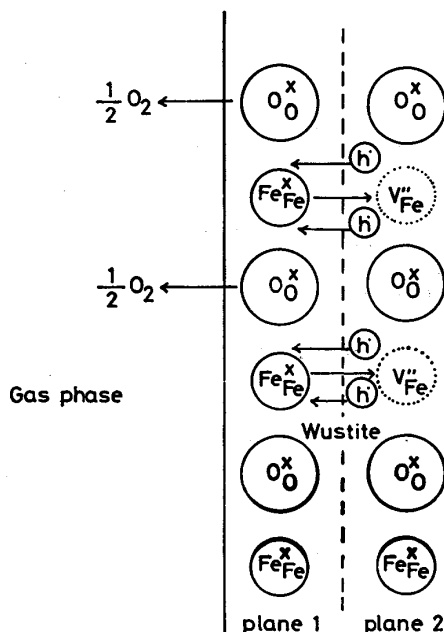
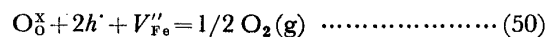


Fig. 12. Movements of lattice and electronic defects in wustite during reduction. Solid iron is not the reaction product.

界面 I のウスタイトをもつと微視的に考える。Fig. 12 にこれを示した。還元反応開始前 ($t < 0$) にはウスタイトは $\text{Fe}_{1-y}\text{O} + \text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ 平衡酸素分圧を持つ気相と平衡しているとする。 $t = 0$ で気相中の P_{O_2} が stepwise に $P_{\text{O}_2}(\text{Fe}_{1-y}\text{O} + \text{Fe}_{3-y}\text{O}_4)$ から $P_{\text{O}_2}(\text{Fe} + \text{Fe}_{1-y}\text{O})$ へ変化したとする。化学反応は律速しない、つまりウスタイト/気相界面ではいつでも平衡が成立しているものとする。すると、 $t = 0$ で気相と平衡するウスタイト中の格子面 1 における鉄の化学ポテンシャルは瞬間的に上昇する。逆に、酸素の化学ポテンシャルは瞬間的に低下し、空孔濃度も低下する。一方、格子面 2 では空孔濃度はまだ低下していない。このように格子面 1 と格子面 2 とで空孔濃度に差があると、格子面 1 の Fe は格子面 2 へ移動する。この移動速度はもちろん D^{\ddagger} の大きさによって決まる。こうして格子面 1 の Fe 濃度が低下すると、相対的に格子面 1 の酸素の濃度が大きくなり、酸素の化学ポテンシャルも上昇する。より高い化学ポテンシャルを得た O^{2-} イオンはただちに O_2 ガスとなつて気相中へ移行する。このとき O^{2-} イオンはウスタイト中を拡散することなしに気相中へ移動する。

O^{2-} イオンは



の反応によつて気体の O_2 を生成する。この反応に必要な正孔が固相内部から格子面 1 へ移動するためには、逆向きの Fe^{2+} イオンの拡散が起こらなければならない。以上の過程によつて、格子面 1 の Fe^{2+} イオンがすべて格子面 2 あるいは 3 へ移動し、 O^{2-} イオンが気相中へ移動すると、格子面 1 には Fe^{2+} イオン O^{2-} イオンとも、もはや存在しない。格子面 2 が新たなウスタイト/気相界面となる。格子面 2 と 3 で同じ過程が繰り返されて、 Fe^{2+} イオンはウスタイト中を左から右へ移動する。ゆえに界面 I は右方向へ移動する。つまり還元の進行とともにウスタイトは収縮する。 O^{2-} イオンは正味の移動方向としては左向きであるが、ウスタイト相中には O^{2-} イオンの濃度勾配は生じない。一方 Fe^{2+} イオンの濃度勾配はウスタイト中に生じている。ウスタイト中の Fe^{2+} イオンが右向きに移動する時、電気的中性を保つため、 h^{\cdot} (正孔) が左向きに移動する。

以上のように考えるとガス還元反応における固体酸化物内拡散律速とは、 Fe^{2+} イオンと正孔との逆向きの拡散にほかならないことがわかる。このとき還元速度を記述するのに必要な化学拡散係数 \tilde{D} は、固々相還元の場合と同様 WAGNER の式あるいは DARKENN の式で与えられる。このことを最初に証明したのは J. B. WAGNER⁸⁾ である。J. B. WAGNER は $\text{Fe}_{0.91}\text{O}$ を $\text{CO} + \text{CO}_2$ 混合ガスにより $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ まで還元した。還元は Fe_{1-y}O 中の拡散律速であることがわかった。そこで還元速度から \tilde{D} を求めた。一方文献値の D^{\ddagger} から WAGNER の式を用いて \tilde{D} を計算しこれを \tilde{D} (実測値) と比較し

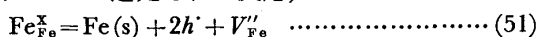
た. Fig. 1 に示すように, \tilde{D} (実測値) と \tilde{D} (計算値) の間に満足すべき一致が得られた. Fig. 1 には EDSTROM が固々相還元実験から求めた \tilde{D} も併載した. 以上の考察から, WAGNER の酸化理論は, 固体酸化物内拡散律速の反応にたいしては, 酸化, 還元を問わず適用できる, と結論できる.

4.4 固体鉄の生成を伴う酸化鉄のガス還元

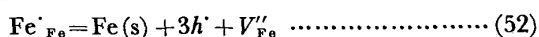
4.3 では, 固体鉄を生成しないような還元ポテンシャル下でウスタイトを還元した場合を想定した. 律速段階は固体酸化物内拡散であり, WAGNER の酸化理論が適用できることを説明した. ところが, 徳田らの解説^{61) 62)}には固体鉄の生成を伴う場合には, このような固体酸化物内拡散律速となる例は全く紹介されていない. 実際, 固体鉄生成を伴う場合には, 実験室的に合成した酸化鉄のみならず, 実鉱石のガス還元の場合にも還元反応の律速段階は, (i) 気相拡散, (ii) 生成物層内拡散, (iii) 界面反応の三つの混合律速として取り扱われる場合が非常に多い. ここでは, 固体鉄生成がおこると, なぜ固体酸化物内拡散律速とならないかについて考えてみる. このために, 固体鉄生成があるにもかかわらず, 固体酸化物内拡散律速となり得るよう, 以下のように条件を設定してウスタイトのガス還元反応を考えてみる.

- (i) $Fe_{1-y}O$ は $t < 0$ では, $Fe_{1-y}O + Fe_{3-y}O_4$ の平衡酸素分圧下におかれ, 気相と完全に平衡している.
- (ii) $t = 0$ で気相の P_{O_2} を固体鉄を生成し得る程度にまで stepwise に変化させる.
- (iii) 生成する固体鉄層はきわめて多孔質で, この層内のガス拡散はきわめて速いものとする. ゆえに固体鉄/ウスタイト界面の酸素分圧は, 気相バルクのそれに等しい. もちろん, ガス境膜内拡散は律速しない.
- (iv) 界面反応も律速しない.

実際にこのような条件下で還元を進行させ得るかどうかは別として, 以上のような思弁的な条件下では律速段階は固体内拡散律速以外には考えられない. このような状況下でウスタイトを還元した場合の模式図を Fig. 13 に示した. $t = 0$ で気相の P_{O_2} が低下した瞬間, 格子面 1 の Fe^{2+} イオンはすべて固体鉄になつている (局部平衡の仮定). O^{2-} イオンが気相へ移行する反応(50), が起こるためには正孔が必要だが, これは Fe^{2+} イオンが固体鉄によつて還元される反応,



または



によつて供給される. ゆえに還元が進行するためには, 正孔が Fe^{2+} イオンサイトから O^{2-} イオンサイトへごくわずかだけ拡散するだけでよい. 最初に設定した条件により, 格子面 1 の Fe^{2+} イオンがすべて固体鉄になつたとしても, 格子面 2 の鉄と酸素の化学ポテンシャルは

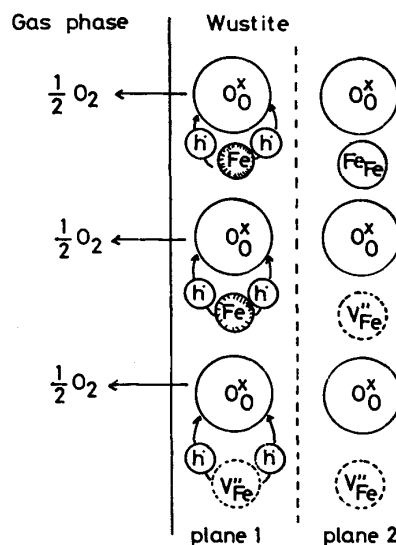


Fig. 13. Movements of lattice and electronic defects in wustite during reduction. Solid iron is the reaction product.

気相バルクの酸素分圧および固体鉄の存在によつて決まっているから, 固体鉄/ウスタイト界面が右方向へ移動するときに必要な固体酸化物内拡散の中味は, 正孔のごくわずかな距離の移動 (これはきわめて速い) であることに変わりはない. Fe^{2+} イオンと O^{2-} イオンの間で正孔がやりとりされるだけである. このようなときには, むしろ, 電荷授受反応律速と言つたほうが良い. つまり固体鉄の生成を伴う場合には, 固体酸化物内拡散律速としかかなり得ない状況を思弁的に考えても, 化学反応律速になつてしまうことを示している. 以上のように考えれば, ウスタイトのガス還元反応の律速段階として, なぜ固体酸化物内拡散が, 従来ほとんど考慮されてこなかつたかが, 理解できる.

4.5 高炉内の還元反応

本稿では, 酸化鉄の還元反応を (i) 固々相還元, (ii) 固体鉄の生成を伴わないガス還元, (iii) 固体鉄の生成を伴うガス還元, の三つに分けて考えた. (iii) 以外はすべて固体酸化物内拡散律速となり得る還元反応である. ところが一般に酸化鉄の還元反応と言え (iii) のみを指す. また JIS 還元試験法⁶⁴⁾なども (iii) の還元反応を定量的に評価することを目的とした試験法である.

「高炉は鉄を生産する反応容器である. ゆえに固体鉄を生成しない還元反応など高炉反応には無関係である.」と考えられてきたのであろう. しかしながら, 近年, 種々実施されてきた高炉炉内調査, なかでもガスサンプリング調査結果を見れば, 高炉内のガス組成はいつでも固体鉄を生成できるだけの還元ポテンシャルを持っているとは考えにくい. とくに化学保存帯では, 還元反応は固体鉄を生成せずに進行していると考えたほうが良いように思われる. 従つて, 今後, 高炉内反応をさらに深く理

解するためには固体酸化物内の拡散に注目することが必要であると考えられる。

5. 複合酸化鉄および酸化鉄固溶体の還元 反応における固体酸化物内拡散

複合酸化鉄や酸化鉄固溶体をガス還元する場合には固体酸化物内拡散律速の可能性はいつそう強くなる。

高炉製鉄に使用される鉄鉱石はいずれも、CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO 等多数の酸化物を含有する Composite であり、同定された鉱物相は 40 種以上である⁶⁵⁾。焼結鉱の主要鉱物相はヘマタイト、マグネタイト、カルシウムフェライトおよび非晶質分を固溶した多成分系固溶体であり、たとえばカルシウムフェライトは少なくとも CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ の 4 成分から成る^{66)~69)}。焼結鉱中でのこれらの鉱物の存在比率は他の成分の含有率によつて左右される⁶⁸⁾。

谷中ら⁶⁶⁾は、焼結鉱等の還元途中の鉱物相について Table 4 のように示した。同様の結果は他の研究者によつても示されており^{67)~69)}、諸家の観察結果は一致しているようである。実鉱石はすべて複合酸化物あるいは酸化鉄固溶体であるにもかかわらず、複合酸化物の還元速度に関する研究は、ごく近年のものが多い^{70)~75)}。先駆的な研究としては、大森と三本木⁷⁶⁾⁷⁷⁾、KHALAFALLA⁷⁸⁾、RUECKL ら⁷⁹⁾が知られている。また、井口と井上^{80)~82)}は酸化鉄の還元挙動におよぼす CaO, MgO, Al₂O₃ 等の添加の影響について系統的に研究し、広範囲にわたり詳細な研究結果を発表している。また焼結鉱、ペレット等の粉化挙動、高温強度などに関しても多くの研究結果が報告されている^{83)~88)}。しかしながら、複合酸化物の還元過程における酸化物中の拡散については必ずしも詳細に議論されていない感がある。ここでは、Fe-Mg-O 系、Fe-Ca-O 系等の 3 成分系酸化物の還元過程におけ

Table 4. Phases appeared within various iron ores during reduction by carbon monoxide⁶⁶⁾.

Acid pellet	
Before reduction	Hematite + slag
1 100 to 1 200°C	Metal + Wustite + Fayalite + Hercynite
1 300 to 1 400°C	Metal + Wustite + Fayalite + Hercynite
Basic pellet	
Before reduction	Hematite + Magnetite + Slag
1 100 to 1 200°C	Metal + Wustite + Iron olivine
1 300 to 1 400°C	Metal + Wustite + Calcium silicate + Mellilite
Sinter	
Before reduction	Hematite + Magnetite + Calcium-ferrite + slag
1 100 to 1 200°C	Metal + Magnesio-wustite + Calcio-wustite + CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ slag + CaO-SiO ₂ -FeO slag
1 300 to 1 400°C	Metal + Magnesio-wustite + Mellilite + Gehlenite + Calcium silicate

る拡散を考えることにする。

5.1 Fe-Mg-O 系の還元

FeO-MgO-Fe₂O₃ 系 3 元状態図の 1 160°C における等温断面図⁸⁹⁾を Fig. 14 に示す。Fig. 14 は FeO-Fe₂O₃ MgO 正三角形の左側に Fe 頂点を付加してある。説明しやすくするためのもので、FeO-Fe-MgO 三角形の内側では組成を読み取ることはできない。

いま、例として Mg/Fe=5/95 (重量比) のマグネシウムオウスタイトを還元する場合を考える。Fig. 14 の直線 AB は Mg/Fe=5/95 (重量比) 一定のいわゆる酸化還元直線 (または Dissociation path) を示す。還元中には Mg と Fe の蒸発損失はないものとする、還元が進行する時、固相の全組成はこの線に沿つて変化する。全組成が B に達した時、還元は終了する。

5.1.1 固体鉄の生成を伴わないマグネシウムオウスタイトの還元

いま還元前のマグネシウムオウスタイトの全組成は d 点にあり、 $P_{O_2}=10^{-9.4}$ atm, 1 160°C で平衡下に存在する

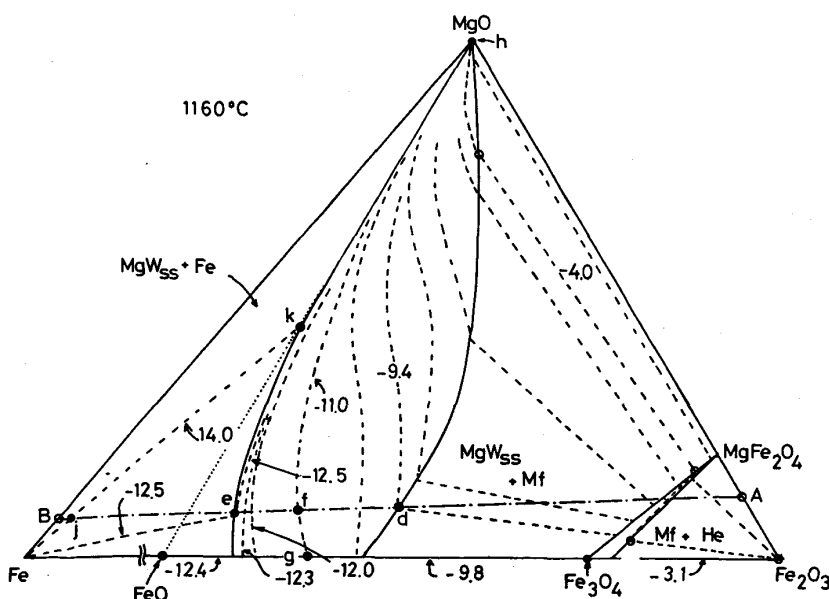


Fig. 14. Phase diagram of the Fe-Mg-O system at 1 160°C. MgW_{ss}, magnesio-wustite solid-solution; Mf, magnesio-ferrite; He, Hematite.

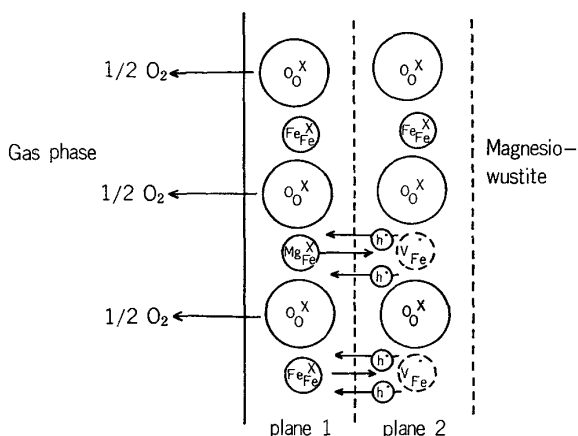


Fig. 15. Movements of lattice and electronic defects in magnesio-wustite during reduction. Solid iron is not the reaction product.

ものとしよう。次に気相の P_{O_2} を stepwise に $10^{-12.5}$ atm に変化させ、還元を d 点から e 点まで進行させる。この過程がマグネシオウスタイト中の拡散律速となる場合の模式図を Fig. 15 に示す。ここでは固体鉄が生成しないものとしている。基本的には純粋ウスタイトのガス還元と同様の反応が気相/固相界面で起こるが、以下の点が異なる。

格子面 1 から 2 への Fe^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンの移動速度が全く同じであれば、固相内部のどの位置においても Mg/Fe 濃度比は一定である。ところが Fe^{2+} イオンの移動のほうが速ければ ($D_{Fe}^* > D_{Mg}^*$)、気相/固相界面に Mg が相対的に濃縮される。ゆえに気相/固相界面の組成はいつでも Fig. 14 の直線 de 上にあるとは限らない。界面では酸素に関するのみ平衡が成立すると仮定しているので、界面組成は $P_{O_2} = 10^{-12.5}$ atm の等酸素分圧線上であれば、どの組成でも取り得る。

MgO, FeO どちらの濃縮が起こり得るかは、気相/固相界面での平衡を仮定する限り、答えは状態図から得られる。e 点の酸素分圧すなわち $10^{-12.5}$ atm の等酸素分圧線は e 点を起点として MgO 側へ引かれている (Fig. 14)。気相/固相界面で Mg が濃縮される場合には、界面の組成はこの等酸素分圧線上を MgO 側へ変化する。ところが Fe が濃縮される場合には、e 点よりも Fe-rich 側には等酸素分圧線は引かれていない。つまりマグネシオウスタイト中に Fe が濃縮されることはありえない。逆に言うと状態図から $D_{Fe}^* > D_{Mg}^*$ であることが推定できる。Fig. 16 はマグネシオウスタイト中の濃度分布と各拡散種の移動方向を示す。 Fe^{2+} は濃度の低い方から高い方へ移動し、いわゆる Up-hill diffusion が起こることがわかる。

さて界面で MgO の濃縮がおこると、固相の内部では逆に FeO の濃縮が起こる。固相の最奥部の組成が還元の前とともどのように変化し得るかを模式的に Fig. 17 に示した。

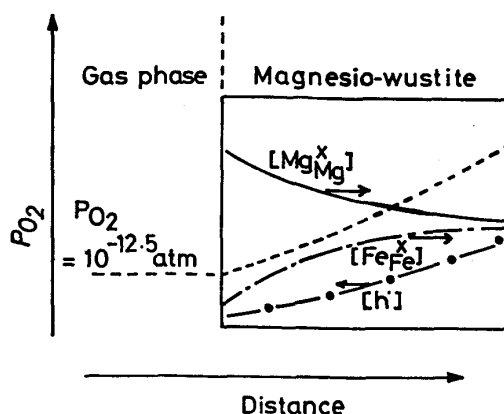


Fig. 16. Movements of lattice and electronic defects in magnesio-wustite during reduction. Solid iron is not the reaction product.

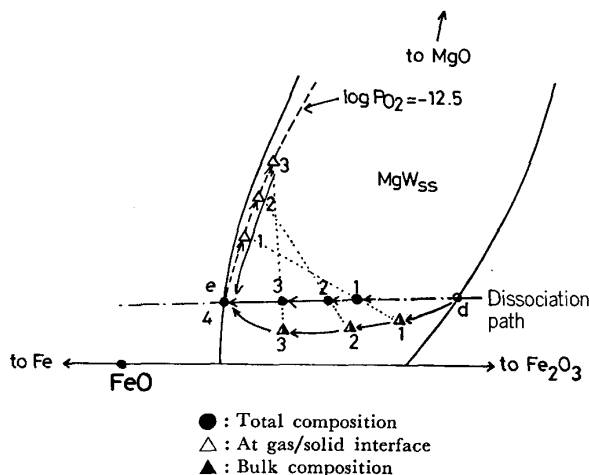


Fig. 17. Changes in compositions in magnesio-wustite during reduction.

以上はマグネシオウスタイトを d 点から e 点すなわちマグネシオウスタイト安定領域内の最も低い酸素分圧で還元する場合であるが、もし還元を f 点すなわちマグネシオウスタイトの安定領域の範囲内に留める場合には、熱力学的には、界面で FeO, MgO どちらの濃縮が起こっても不思議ではない。f 点つまり $10^{-11.0}$ atm の等酸素分圧線は MgO=0% の点 g から FeO=0% の点 h まで引かれているからである (Fig. 14)。しかしながら、もし界面で FeO の濃縮が起こるとすると、 $D_{Fe}^* > D_{Mg}^*$ であることになる。言い換えると、 D_{Fe}^* および D_{Mg}^* は酸素分圧に対して非常に大きな依存性を示すということになり、しかもこの酸素分圧依存性は D_{Fe}^* と D_{Mg}^* では係数が逆で、 D_{Fe}^* は酸素分圧の増大とともに増大するが、 D_{Mg}^* は逆に酸素分圧の増大とともに減少するということになる。これは Fe^{2+} イオンおよび Mg^{2+} イオンの拡散が空孔機構で起こる限り、有り得ない。ゆえに d 点から f 点への還元反応の場合にも、界面では Mg の濃縮が起こると考えるほうが自然である。この場合の、固相最奥部、界面および平均組成の変化経路を

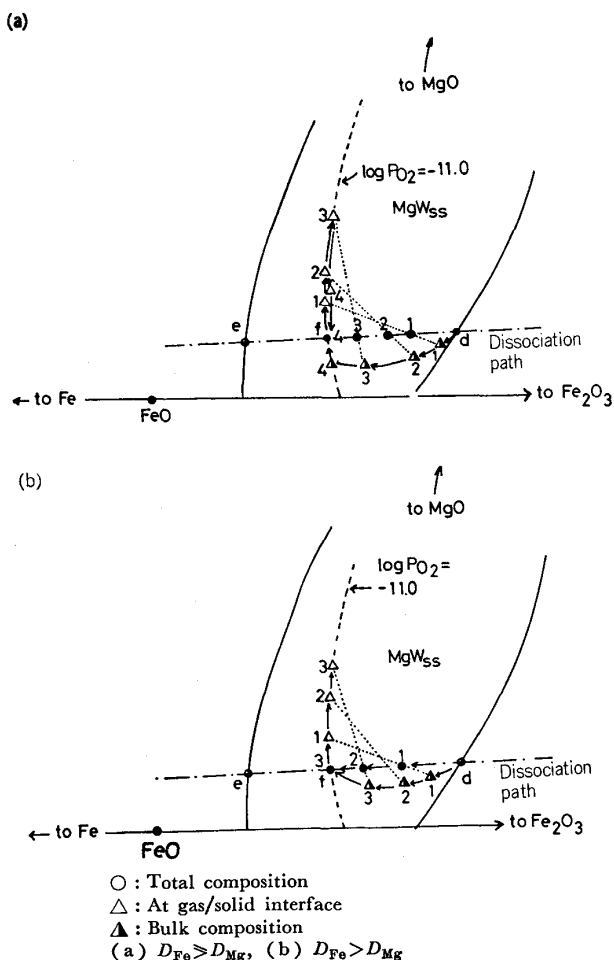


Fig. 18. Changes in compositions in magnesio-wustite during reduction.

Fig. 18 に示した。Fig. 18 (a) は、 $D_{Fe}^* \gg D_{Mg}^* \gg D_{O}^*$ の場合である。 $D_{Fe}^* \gg D_{Mg}^*$ であることにより、固相/気相界面と固相最奥部でそれぞれ非常に大きな濃縮をひき起こし、還元反応が終了して固相の平均組成が f 点に達してもなお界面と固相最奥部に Mg および Fe の濃縮がみられる場合である。

一方 Fig. 18 (b) は、 D_{Fe}^* と D_{Mg}^* の差がそれほど大きくはなく (ただし $D_{Fe}^* > D_{Mg}^*$ ではある)、還元が終了した時には、界面と固相最奥部の濃縮が解消されている場合である。

5.1.2 固体鉄の生成を伴うマグネシオウスタイトの還元

次にマグネシオウスタイトを d 点から j 点まで、つまり固体鉄を生成し得る還元ポテンシャルで還元する場合を考えてみる (Fig. 14)。この時の模式図を Fig. 19 に示した。 $t=0$ で P_{O_2} を $10^{-9.4}$ atm から $10^{-14.0}$ atm へ stepwise に変化させたとする。 P_{O_2} を変化させた瞬間、格子面 1 の Mg の化学ポテンシャルは上昇する。Fe の化学ポテンシャルも上昇して $a_{Fe}=1$ となり、一部は金属鉄になっているが、一部は Fe イオンのまま格子面 1 に残存する。この結果、格子面 1 は、固相内部に比べて

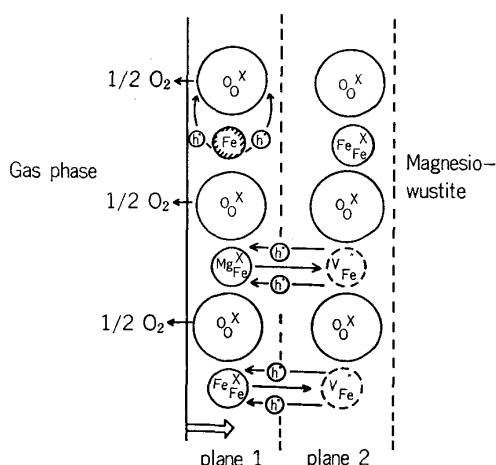


Fig. 19. Movements of lattice and electronic defects in magnesio-wustite during reduction. Solid iron is not a reaction product.

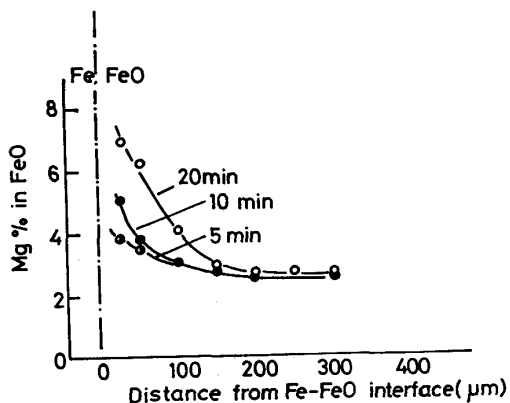


Fig. 20. Concentration profile for iron and magnesium within magnesio-wustite during reduction, after SATA and GOTO.

Mg が濃縮され、その組成は Fig. 14 の k 点で表されるものになっている。佐多と後藤⁷³⁾はマグネシオウスタイトを CO(30%) + N₂ 混合ガスによつて金属鉄にまで還元するとマグネシオウスタイトと固体鉄の界面のマグネシオウスタイト中に Mg が濃縮するのを実験的に確認した。これを Fig. 20 に示した。彼らの還元反応はマグネシオウスタイト中の拡散によつて律速されているとは断定できないが、たとえマグネシオウスタイト中の拡散律でなくとも還元反応の進行とともにマグネシオウスタイト中に拡散現象が起こることを実証した意義は非常に大きい。(なぜなら、これこそが純粋ウスタイトとマグネシオウスタイトの還元反応のマイクロメカニズムの違いであるから。)

格子面 1 の酸素イオンの一部は (50) 式の反応によつて O₂ ガスを生成する。この反応に必要な正孔は (51) または (52) 式の反応によつて供給される。この反応過程で、金属鉄と O₂ 分子を生成するためには、マグネシオウスタイト中の拡散は必要ではない。

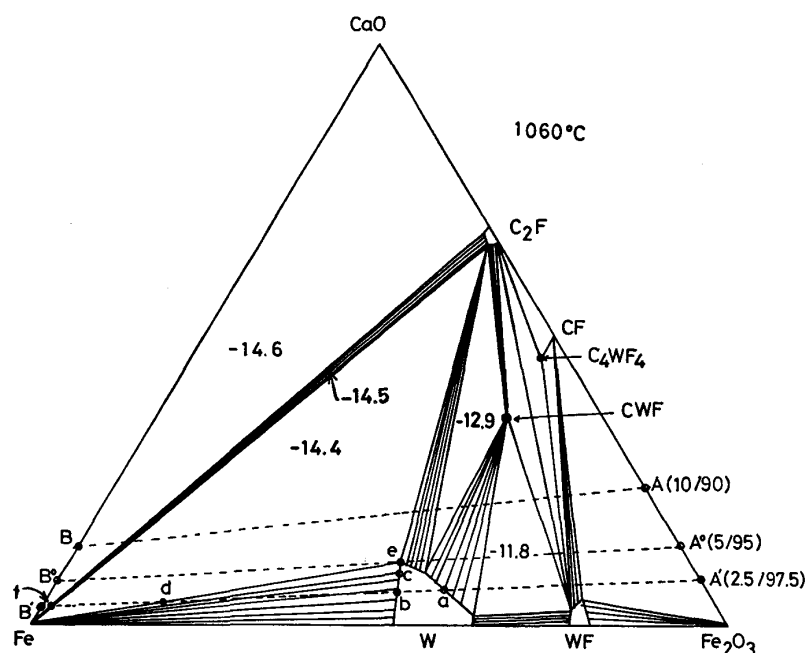


Fig. 21. Phase diagram of the Fe-Ca-O system at 1060°C. W, wustite; WF, magnetite; C_2F , $2CaO \cdot Fe_2O_3$; CF, $CaO \cdot Fe_2O_3$; C_4WF_4 , $4CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$; CWF, $CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$.

一方 $P_{O_2} = 10^{-14.0}$ atm では金属マグネシウムを生成出来るだけの還元ポテンシャルはないから、Mg イオンは格子面 1 に残存し、組成 j (Fig. 14) に見合う分の O^{2-} イオンが格子面に存在する。この残存した O^{2-} イオンが気相へ移行するためには、Mg イオンが格子面 1 から 2 へ移動しなければならない。この Mg イオンが気相/固相界面の格子面 1 から固相内部の格子面 2 へ拡散するときには、逆方向に正孔が拡散する。正孔の濃度は、固相内部の方が高い。Mg イオンが内部へ拡散して、格子面 1 の Fe イオン濃度（あるいは化学ポテンシャル）が相対的に高くなると Fe イオンはただちに金属鉄になる。同時に O^{2-} イオンが O_2 を生成する。マグネシオустタイトの格子面 1 が完全に消失して、金属鉄のみが同じ位置に存在するようになるためには、Fe イオンも格子面 1 から固相内部へ拡散しなければならない。固相内部の方が空孔濃度が高いので（なぜなら、固相内部の方が酸素ポテンシャルが高いから）、Fe イオンは格子面 1 から内部へ容易に拡散し得る。ただし格子面 1 に存在していた Fe イオンの大部分は金属鉄になる。格子面 1 から固相内部へ拡散する Fe イオンの量は相対的には小さい。

以上をまとめると、マグネシオустタイトから気相への酸素の移行には二つの経路がある。

1 は、Fe イオンとの間で正孔をやりとりして気相へ移行するものであり、2 は、マグネシオустタイト中の Mg イオンが固相内部へ拡散して始めて気相へ移行できるものである。

1 は酸化物内の拡散を要しないが、2 は必要である。ゆえに金属鉄の生成を伴うマグネシオустタイトのガス還元反応は化学反応と固体酸化物内拡散との並列的な混合律速になる。

5.2 Fe-Ca-O 系の還元

Fe-Ca-O- Fe_2O_3 3 元系状態図⁹⁰⁾ を Fig. 21 に示した。図中の 3 本の直線は $Ca/Fe = 10/90, 5/95, 2.5/97.5$ (重量比) 一定の酸化還元直線である。 $Ca/Fe > 5/95$ のとき、この線を点 A から B へたどると、3 相-2 相-3 相共存を繰り返して還元が進行することがわかる。一方 Fe-Mg-O 系では 2 相-1 相-2 相共存を繰り返す。この点が Fe-Ca-O 系の還元反応を Fe-Mg-O 系とは決定的に異なつたものにする。

5.2.1 固体鉄の生成を伴わないカルシオустタイトの還元

$Ca/Fe = 2.5/97.5$ のカルシオустタイトを a 点から b 点まで固体鉄を生成させないで還元する場合を考える (Fig. 21)。このときにカルシオустタイト中に起こる拡散現象はマグネシオустタイトの場合と全く同じである。界面組成はカルシオустタイト 1 固相安定領域内に引かれた等酸素分圧線に添つて変化する。カルシオустタイト安定領域内の等酸素分圧線は現在までのところ報告されていない。しかしながら、各 3 相共存域の酸素分圧から推定すると、カルシオустタイト領域内の等酸素分圧線は模式的には Fig. 22 の点線に示すようになっていると考えられる。つまり、界面で濃縮が起こると、界面組成は e 点 (Fig. 22) へ向けて変化する。もし、カルシオустタイト中の平均組成が b 点に達する以前に界面組成が e 点に達すると、界面では $2CaO \cdot Fe_2O_3$ が析出することになる。

5.2.2 固体鉄の生成を伴うカルシオустタイトの還元

$t < 0$ で組成 a のカルシオустタイトがガス相と平衡しており、 $t = 0$ で P_{O_2} を $10^{-14.4}$ atm よりごくわずかだけ高い値へ変化させて、d 点まで還元する場合を考え

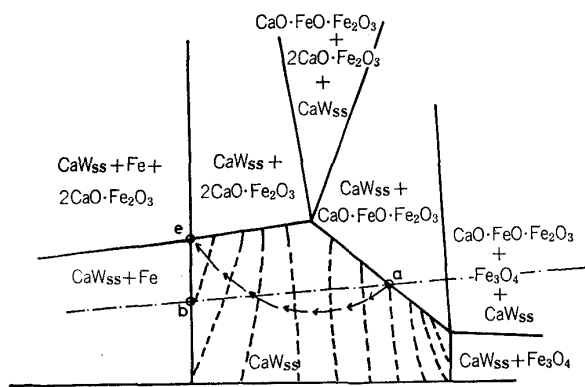


Fig. 22. Iso-oxygen partial pressure curves for calcio-wustite. Arrows show the changes in bulk composition during reduction. CaW_{ss}, calcio-wustite.

る (Fig. 21). カルシオウスタイト中に起こり得る拡散現象は、マグネシオウスタイトの場合と同様で、固体鉄/カルシオウスタイト界面のカルシオウスタイト側には必ず CaO の濃縮が起こり、界面組成は e 点で表される。またこの時の律速段階は界面反応とカルシオウスタイト中の拡散との並列的な混合律速となる。

5.2.3 固体鉄とカルシウムフェライトの生成を伴うカルシオウスタイトの還元

d 点から f 点への還元を考える。d 点では固体鉄と、組成 e のカルシオウスタイトが $P_{O_2} = 10^{-14.4}$ atm の気相中で共存している (Fig. 23 参照)。ここで P_{O_2} を $10^{-14.4}$ atm から $10^{-14.5}$ atm へ stepwise に変化させたとする。 $P_{O_2} = 10^{-14.5}$ atm では $2CaO \cdot Fe_2O_3$ と Fe の 2 相平衡になる。格子面 1 のカルシオウスタイトはすべて消失し、格子面 1 には、固体鉄と $2CaO \cdot Fe_2O_3$ しか

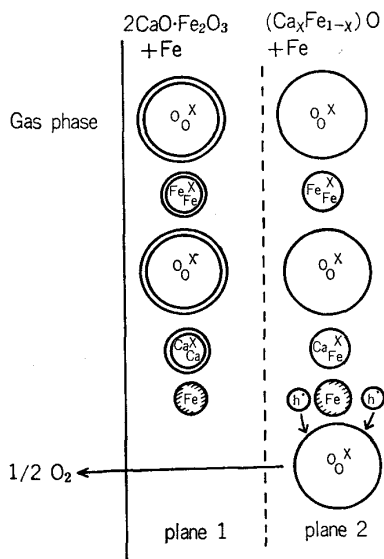


Fig. 23. Movements of lattice and electronic defects in calcio-wustite during reduction. Solid iron and calcium-ferrite are the reaction products.

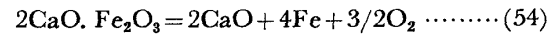
存在しない。 $P_{O_2} = 10^{-14.5}$ atm ではカルシオウスタイトは平衡下に存在できないからである。 $t=0$ において格子面 1 で起こった反応は

$$(Fe_{0.95}Ca_{0.05})_{1-y}O = 0.90(1-y)Fe + \frac{0.05}{2}(1-y)Ca_2Fe_2O_5 + \frac{1-0.25(1-y)}{2}O_2 \dots\dots\dots (53)$$

と書ける。最初の仮定により、生成した O_2 が気相へ移動する過程はきわめて速いものとする。 $t>0$ で格子面 2 のカルシオウスタイト中の Fe イオンが上の反応を起こして金属鉄を生成するためには、固体酸化物中には、何ら拡散を要しない。カルシオウスタイトの組成はすでに e 点になつているから、気相の P_{O_2} が低下した瞬間ただちに反応を引き起こすことができる。ゆえにこの過程は固体酸化物内拡散律速とはなり得ない。

5.2.4 固体鉄と CaO の生成を伴うカルシウムフェライトの還元

5.2.3 の還元が終了したとき、固相の全組成は f 点で表される。次に気相の P_{O_2} を $10^{-14.6}$ atm より低い値へ stepwise に変化させる。 $10^{-14.6}$ atm より低い酸素分圧では $2CaO \cdot Fe_2O_3$ は存在し得ない。ゆえに、酸素分圧が低下した瞬間、格子面 1 から $2CaO \cdot Fe_2O_3$ が消失し、すべて固体鉄と CaO になつている (Fig. 24)。



格子面 2 の Fe イオンと Ca イオンは、格子面 1 から移動することなく、格子面 1 の上に CaO と固体鉄を生成できる。ゆえにこの還元過程も固体酸化物内拡散律速とはなり得ない。

5.2.3 と 5.2.4 はいずれも固相が 2 相共存から 3 相

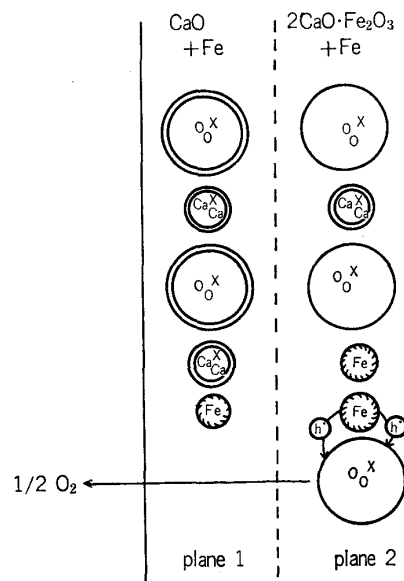


Fig. 24. Movements of lattice and electronic defects in calcium-ferrite during reduction. Solid iron and lime are the reaction products.

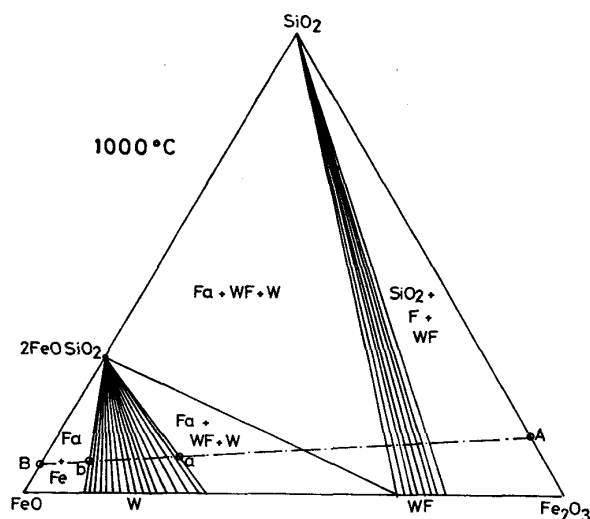


Fig. 25. Phase diagram of the Fe-Si-O system at 1000°C. F, Hematite; WF, Magnetite; Fa, Fayalite.

共存を経て、再び2相共存へ変化する過程である。この過程は、いずれの場合も固体酸化物内拡散を要しないことがわかる。つまり、Fe-Ca-O系は、Fe-Mg-O系に比べて固体酸化物内拡散律速となる可能性の低いことがわかる。このことは、高炉内の塊状帯における鉄鉱石の還元反応を考える上で非常に重要である。

5.3 Fe-Si-O系の還元

Fe-Si-O 3元系状態図⁽¹⁾を Fig. 25 に示した。この系が Fe-Mg-O系、Fe-Ca-O系と異なる点は、Si/Fe比によらず、常に3相-2相-3相共存を繰り返して還元が進行することである。全組成が a 点から b 点へ金属鉄を生成しないで還元される過程を考える (Fig. 25)。a 点では相は、SiO₂ を固溶しないほとんど純粋なウスタイトと 2FeO.SiO₂ の混合物である。この混合物を模式

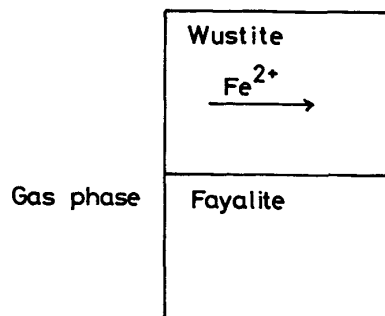


Fig. 26. Sequence of solid phases during the gaseous reduction of a mixture of wustite and fayalite. The late may be considered to be inert with respect to the reactivity of wustite. Solid iron is not the reaction products.

的に Fig. 26 のように考えよう。気相の P_{O2} を b 点の平衡酸素分圧へ変化させた瞬間、ウスタイト/気相界面のウスタイトの組成は b 点に変化している。さらに還元が進行するためには、ウスタイト中を Fe イオンと h^o が逆向きに拡散する必要がある。ファヤライト中の O²⁻ イオンも一部気相へ移行し、ファヤライト中の金属/酸素比は 3/4 より小さくなるはずだが、ファヤライトは状態図に示すようになりに化学量論組成に近い。ゆえに一次近似としては、ファヤライトは inert で P_{O2} を変化させても酸素を放出しないものと仮定しておいてもよいだろう。こう仮定するとこの還元過程は純粋ウスタイトを固体鉄を生成させずに還元する場合と同様である。

5.4 3元系酸化物の還元反応

Fe-Mg-O, Fe-Ca-O, Fe-Si-O系の還元反応の律速段階と拡散媒体、拡散種をまとめて Table 5 に示す。この表から酸化物固溶体や、複合酸化物の還元過程で

Table 5. A summary of rate controlling step in the reduction of ternary iron oxides, Fe-Mg-O, Fe-Ca-O and Fe-Si-O systems.

Reactants	Products	Changes in composition	Corresponding figure number	Rate controlling step
Magnesio-wustite	Magnesio-wustite	d→e	14	Inter-diffusion of Fe ²⁺ and Mg ²⁺ ions
Magnesio-wustite	Magnesio-wustite + metallic iron	d→j	14	Chemical reaction + Inter-diffusion of Fe ²⁺ and Mg ²⁺ ions
Calcio-wustite	Calcio-wustite	a→b	21	Inter-diffusion of Fe ²⁺ and Ca ²⁺ ions
Calcio-wustite	Calcio-wustite + metallic iron	a→d	21	Chemical reaction + Inter-diffusion of Fe ²⁺ and Ca ²⁺ ions
Calcio-wustite	Calcium-ferrite + metallic iron	d→f	21	Chemical reaction
Calcium-ferrite	CaO + metallic iron	f→B'	21	Chemical reaction
Fayalite + wustite	Fayalite + wustite	a→b	25	Chemical reaction
Fayalite + <wustite>	Fayalite + metallic iron	a→B	25	Chemical reaction

は、固体酸化物内の拡散が律速段階（正確には化学反応との混合律速）となり得る場合がかなりあることがわかる。ただし、これは多孔質反応生成物層内やガス境界内のガス拡散は律速しないという仮想的な条件下で考えた場合である。

実験室内でカルシオウスタイトから固体鉄を生成させてガス還元した場合、従来から、(i) ガス境界内拡散、(ii) 多孔質金属内拡散、(iii) 界面反応の三つを考慮した混合律速の速度式⁹²⁾を用いて実験結果を解析することが多い。しかしながら、本稿で述べたように、固体酸化物内拡散にもつと注目した方が良いように思われる。とくに、実高炉内の還元ガスはいつでも固体鉄を生成できるだけの還元ポテンシャルを持っているとは限らないので、実験室的研究結果から、実高炉内での鉄鉱石の被還元性（特に塊状帯および軟化融着帯における被還元性）を評価しようとするならば、固体酸化物内拡散にもつと注目すべきであると考えられる。あるいは、固体酸化物内拡散律速となり得るような状況下での還元実験が必要となろう。

6. お わ り に

以上、本稿では高炉内特に高炉シャフト部で進行すると考えられる酸化鉄の還元反応を念頭において、固体酸化物内でどのような拡散現象が起こるかを概観した。

紙面の都合で触れなかつたが、高炉内では酸化鉄の還元反応以外にも種々の固体反応が進行している。これらの固体反応の取り扱いについては文献 93)~104) を参照されたい。

また、始めに述べたように多元系拡散の問題を取り扱う鍵は現象論方程式である。この方程式の詳細および不可逆過程の熱力学に関しては文献 98)~100) を参照されたい。

本稿は学振 54 委提出資料 (No. 1708, 昭和 59 年 11 月 27 日)「高炉内反応に関与する固体酸化物中の拡散と格子欠陥の熱化学」を修正加筆縮小して作成したものである。

執筆に当たり有益な討論、激励等をいただいた、後藤和弘教授、永田和宏助教授、雀部実教授、大谷正康教授、大森康男教授、徳田昌則教授、万谷志郎教授、朝木善次郎教授、井上道雄名誉教授、大石敏雄助教授、栗倉泰弘講師に深謝いたします。また文献の収集に協力していただいた京大金属系図書室今井淑子司書に感謝いたします。

文 献

- 58) G. TANMANN: Z. anorg. Allge. Chem., 111(1920), p. 78
- 59) C. WAGNER: Z. Phys. Chem., B21 (1933), p. 25. および文献 7)
- 60) L. von BOGDANDY and H. J. ENGELL: The reduction of iron ores (1971) [Springer-Verlag, Berlin]; 森山 昭, 森滋 勝, 荒木和男訳「鉄鉱石の還元」(1975) [養賢堂]
- 61) 徳田昌則, 吉越英之, 大谷正康: 鉄と鋼, 56 (1970) p. 1899
- 62) M. TOKUDA, H. YOSHIKOSHI and M. OHTANI: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 350
- 63) J. O. EDSTROM and G. BITSIANES: J. Met. (1955) June, p. 760
- 64) JIS-M-8713.
- 65) 今井秀喜, 武内寿久彌, 藤木良規: 鉄物工学 [朝倉書店]
- 66) 谷中秀臣, 堀田裕久, 山岡洋次郎: 学振54委— No. 1961 (昭和 59 年 1 月)
- 67) 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 563
- 68) S. C. PANIGRAHY, P. VERTRAETEN and J. DIELEWINS: Metall. Trans., 15B (1984), p. 3
- 69) 井上勝彦, 池田 孔, 上仲俊行: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2431
- 70) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二, 岩井雅治, 鉄と鋼, 67 (1981), p. S670
- 71) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 67 (1981), p. S761
- 72) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二: 鉄と鋼, 68 (1982) p. S830
- 73) 佐多敏之, 後藤和弘: 鉄と鋼, 67 (1981), p. S762
- 74) 福永光成, 井口義章, 平尾次郎: 鉄と鋼, 66 (1980), p. S673
- 75) 井上道雄, 井口義章: 鉄と鋼, 66 (1980), p. S50
- 76) 浅田 実, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 14
- 77) 大森康男, 浅田 実: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 44
- 78) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1494
- 79) R. L. RUECKL: Proc. 21st Blast Furnace Conference, AIME, 21 (1962), p. 229
- 80) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1692
- 81) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 24
- 82) 井口義章, 福永光成, 井上道雄: 日本金属学会誌, 46 (1982), p. 780
- 83) 池田 孔, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 726
- 84) 稲角忠弘, 品川功一, 川辺正行: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2207
- 85) 佐藤勝彦, 鈴木 悟, 沢村靖昌, 斧 勝也: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2215
- 86) 土屋 修, 大槻 健, 杉山 健, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1057
- 87) 志垣一郎, 沢田峰男, 前田昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1513
- 88) 森 克巳, 日高良一, 川合保治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1287
- 89) Phase Diagram for Ceramist, Suppl. [Amer. Ceram. Soc.] (1975)
- 90) Phase Diagram for Ceramists, Suppl. [Amer. Ceram. Soc.] (1981)
- 91) Phase Diagram for Ceramists, vol. 1 (1964) [Amer. Ceram. Soc.]
- 92) T. YAGI and Y. ONO: Trans ISIJ., 8 (1968), p. 377

- 93) E. KOCH and C. WAGNER: *Z. Phys. Chem.*, **B34** (1936), p. 317
- 94) R. E. CARTER: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44** (1961), p. 116
- 95) J. GEBRAUER and E. FITZER: *Zement-Kalk und Gips*, **58** (1969), p. 402
- 96) 速水諒三, 小倉 透: 大阪工業試験所報告, **20** (1969), p. 270
- 97) H. SCHMALZRIED: *Naturwissenschaften*, **50** (1963), p. 62; *Ber. Keram. Ges.*, **42** (1965), p. 11
- 98) 後藤和宏, H. SCHMALZRIED, 永田和宏: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2794
- 99) 例えば, S. R. De GROOT: *Thermodynamics of Irreversible Process*, 1st Edition (1952) [North-Holland Publishing Co.]
- 100) K. S. GOTO, H. SCHMALZRIED and K. NAGATA: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **47** (1976), p. 133
- 101) K. NAGATA, N. SATA and K. S. GOTO: *Metall. Trans.*, **11B** (1980), p. 456
- 102) D. A. OKONGU, W.-K. LU, A. E. HAMIELEC and J. S. KIRKALDY: *J. Chem. Phys.*, **58** (1973), p. 777
- 103) 永田和宏, 佐多敏之, 後藤和宏: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1694
- 104) S. YAMAUCHI, A. NAKAMURA, T. SHIMIZU and K. FUEKI: *J. Solid State Chem.*, **50** (1981), p. 20