

© 1988 ISIJ

論 文

緻密なウスタイトの水素還元挙動におよぼす
SiO₂あるいはAl₂O₃と同時に添加したMgO
の影響重松 信一*・岩井 彦哉*²Effect of MgO Added with SiO₂ or Al₂O₃ on the Reduction of Dense
Wustite with H₂

Nobukazu SHIGEMATSU and Hikoya IWAI

Synopsis:

The dense wustite plates containing MgO with SiO₂ or Al₂O₃ were reduced isothermally in H₂ gas stream over a temperature range of 670 to 930°C.

By the presence of very small of SiO₂ dissolved in wustite phase the reduction reaction was promoted at temperatures above 800°C and retarded at temperatures below 730°C. MgO dissolved in FeO with SiO₂ cancels the effect of SiO₂ mentioned above.

Al₂O₃ dissolved in wustite slows down the reduction in initial stage greatly and that in and after middle stage further more. MgO dissolved in wustite with Al₂O₃ slows down the reduction in the initial stage further.

Correspondence between reduction rate and structure of reduced iron recognized in this work is same as that in previous works.

Key words: direct reduction; ironmaking; gaseous reduction; wustite; addition of MgO with SiO₂; addition of MgO with Al₂O₃; reduction rate; morphology of reduced iron.

1. 緒 言

近年、Al₂O₃含有量の高い豪州系鉄鉱石の輸入比率が増えるのに伴って、高炉スラッグの粘度上昇を防ぐために、装入物に含MgO原料が加えられるようになり、その結果として焼結鉱中のマグネタイトにかなりのMgO分がAl₂O₃と同時に含まれるようになった¹⁾。しかし、Al₂O₃と同時に添加されたMgOがマグネタイト、ウスタイトの還元挙動におよぼす影響を調査した例はまだ見当たらない。

MgOはまた、耐低温還元粉化性、高温軟化性状を改善する効果を期待して、焼結鉱、ペレットに盛んに添加されている。これらの焼結鉱、ペレットの被還元性を理解する上で、最も主要な脈石成分であるSiO₂と同時にMgOを添加した場合のウスタイトの還元挙動におよぼす影響を検討することは重要であると考えられる。しかし、これに関しては、COガスを用いて900°Cで還元実験を行った稲見ら²⁾の簡単な報告が見られるのみであ

る。彼らは、SiO₂、MgOを添加したウスタイトの還元挙動は、SiO₂、CaOを添加したウスタイトの場合とほぼ同じ形態であると述べているだけで、詳細は不明である。

本研究は、ウスタイトにSiO₂、Al₂O₃、MgOをそれぞれ単独で添加した場合に関するこれまでの調査結果^{3)~5)}をふまえ、SiO₂あるいはAl₂O₃と同時にMgOを添加した場合、ウスタイトの還元にどのような影響を与えるかを明らかにし、その機構に関する知見を得ることを目的として行った。

2. 実験方法と試料の性状

2.1 実験方法

今回の還元実験に用いた試料は、0.5、3、5 wt% (以下、単に%とあるのはwt%を意味する)のSiO₂と同時にMgOを、MgOとSiO₂の重量比が0.2、0.5、1となるように添加したウスタイトおよび1%のAl₂O₃と同時にMgOを0.2~3.4%添加したウスタイト、5%

昭和59年10月・62年4月本会講演大会にて発表 昭和62年11月24日受付 (Received Nov. 24, 1987)

* 産業技術短期大学 (College of Industrial Technology, 1-27-1 Nishikoya Amagasaki 661)

*² 産業技術短期大学工博 (College of Industrial Technology)

の Al₂O₃ と同時に MgO を 1% 添加したウスタイトで、実験方法は前報³⁾⁻⁵⁾と同様である。

溶製したウスタイト塊の組織が均一で緻密な部分から、 $1 \times 1 \times 0.15 \text{ cm}^3$ の板状試料を切り出し、57% H₂-43% CO₂ 混合ガス気流中で 1100°C にて 70 h 以上保持して酸素ポテンシャルの調整（純粋ウスタイト (Fe_{1-x}O) では Fe/O=0.94 となる) を行つた後、還元実験に用いた。670, 730, 800, 890, 930°C の各温度で H₂ ガス (1.0 Nl/min) による定温還元を行い、この間の減量を電気天秤で測定した。

2.2 還元実験に用いた試料の性状

酸素ポテンシャル調整後の試料について、化学分析、組織観察、EPMA 分析、X線回折を行つた。得られた結果から還元前の試料中に存在する各相の種類と組成を明らかにした。その方法は前報³⁾⁴⁾と同様である。

酸素ポテンシャルを調整した、還元を行う前の試料の顕微鏡組織の概要を以下に述べる。

ウスタイトに SiO₂ を添加した場合³⁾、その一部はウスタイト相 (FeO) 中に固溶し (FeO に SiO₂, Al₂O₃, MgO を固溶したものを以下 FeO_{ss} と略記する)、残部は連続相の Fayalite (2FeO·SiO₂) として FeO_{ss} との共晶を形成し、初晶 FeO_{ss} の粒間に分布する。これにさらに MgO を添加すると、MgO も両相に分配され、Fayalite は Olivine (2 (Fe_{1-x}Mg_x) O·SiO₂) となる。x の値は後出の Fig. 2 に示す。

ウスタイトに Al₂O₃ を添加した場合⁴⁾ も、その一部は FeO 相中に固溶し、残部は不連続相の Hercynite (FeO·Al₂O₃) として、FeO_{ss} との共晶を形成して、初晶 FeO_{ss} の粒間に分布する。FeO 中への Al₂O₃ 固溶度は温度と共に小さくなるため、1100°C および各還元温度での保持中に FeO 粒内に微細な Hercynite 粒が析出する。これにさらに MgO を添加すると MgO も両相に分配される。Hercynite 中の MgO 濃度は最大でも 3% 以下であった。

試料中に占める Olivine, Hercynite の割合は MgO を添加してもほとんど変化しない。これは、Olivine, Hercynite に含まれる MgO が FeO と置換していること、FeO_{ss} 中に固溶する SiO₂, Al₂O₃ の固溶度の添加 MgO 量の増加にともなう変化がごく小さい (後出の Fig. 2, Fig. 5) ことによる。

なお、5% SiO₂ と同時に MgO を添加した試料の組織は MgO を添加しないものに比べて粗大化していたが、他の組成の試料については MgO 添加にともなう組織上の変化は認められなかった。

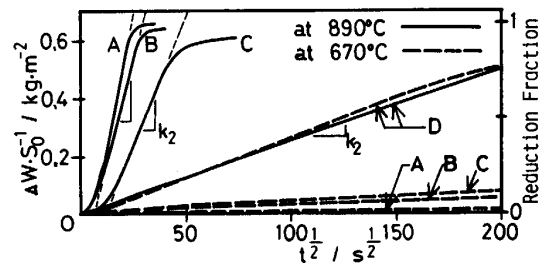
測定された還元速度の値は、FeO 相中に固溶してい

る添加酸化物の濃度との関係が明確になるように整理することとした。これは、前報³⁾⁴⁾に述べたように、FeO の還元を促進あるいは遅滞させる原因は主に FeO 中に固溶している添加酸化物にあり、共存する複合酸化物の還元速度におよぼす影響は比較的小さいものと考えられるからである。

3. 実験結果

3.1 放物線則に従う区間の還元速度

Fig. 1 に示すように、試料の単位表面積あたりの還元減量を還元時間の平方根に対してプロットしたところ、前報³⁾⁻⁵⁾と同様、中期の長い区間で直線となつた。この直線部の傾きを k_2 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}}$) とし、この放



A: FeO-5%SiO₂ B: FeO-5%SiO₂-1%MgO
C: FeO-5%SiO₂-2.5%MgO D: FeO-5%SiO₂-5%MgO

Fig. 1. Plots of loss-in-weight ($\Delta W \cdot S_0^{-1}$) vs. square root of reduction time ($t^{\frac{1}{2}}$) for estimation of the apparent reaction rate constant k_2 .

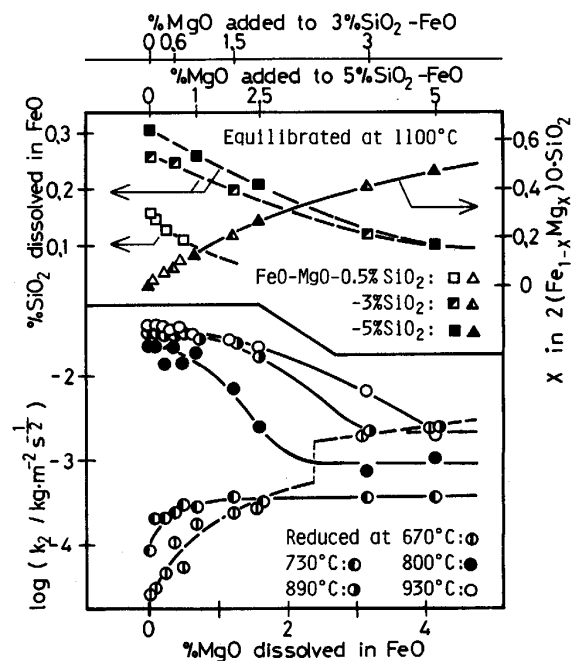


Fig. 2. Variations of $\log k_2$, concentration of SiO₂ dissolved in FeO and x in $2(\text{Fe}_{1-x}\text{Mg}_x)\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ with concentration of MgO dissolved in FeO for FeO-SiO₂-MgO.

物線則にしたがう区間の見かけの速度定数, k_2 値を比較することで還元速度の比較, 検討を行った。

3.1.1 SiO₂ と同時に添加した MgO の影響

Fig. 2 は, SiO₂ と同時に MgO を添加した場合について得られた k_2 値を, FeO_{ss} 中に固溶している MgO 濃度に対してプロットしたものである。同図には, FeO_{ss} 中に固溶している SiO₂ 濃度および Olivine の組成も示した。これらの値は還元を行う前の状態, すなわち 1100°C にて酸素ポテンシャルの調整を行った後の状態における試料の EPMA 分析から得られた。なお, 890, 670°C の両温度において部分還元した試料の断面で, 生成鉄層から十分に離れた点における分析値も求めたが, 得られた値と 1100°C における値との間には有意差は認められなかつた。

Fig. 2 には, 添加 SiO₂ 量が 0.5, 3, 5% と異なる三つのシリーズの k_2 値が含まれているが, k_2 値の固溶 MgO 濃度依存性はこれら 3 シリーズで共通しており, 各還元温度ごとに 1 本の曲線で表すことができる。このことは, Olivine の k_2 値におよぼす影響が固溶酸化物のそれに比べると小さいことを示している。すなわち, 添加 SiO₂ 量が異なると晶出 Olivine 量が異なるにもかかわらず, k_2 値に差異が認められない。

k_2 値は, SiO₂ が単独で 0.2~0.3% 程度固溶することにより, 還元温度が 800°C 以上の温度域 (以下, 高

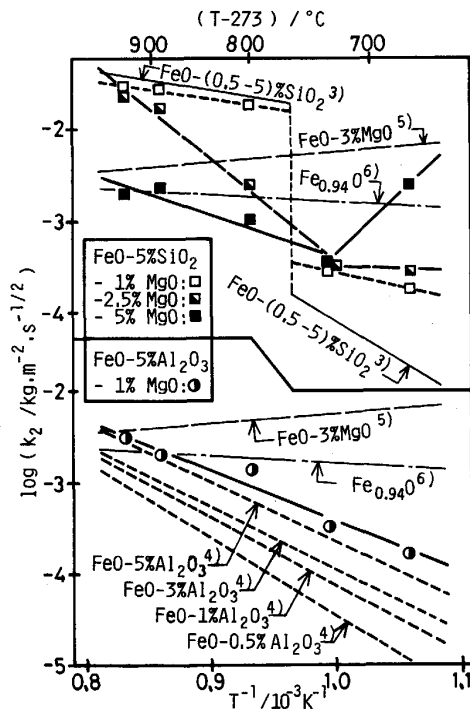


Fig. 3. Temperature dependence of $\log k_2$ for FeO-5%SiO₂-(1~5)%MgO and FeO-5%Al₂O₃-1%MgO.

温部と称する) では純粋 Fe_{0.94}O の場合⁶⁾に比べて大幅に増大し, 730°C 以下の温度域 (以下, 低温部と称する) では大幅に低下し, 温度依存性が不連続となる³⁾。これにさらに MgO を添加すると, その固溶濃度の増大とともに SiO₂ 固溶濃度はしだいに低下する。これに伴って k_2 値は高温部で低下し, 低温部では増大して, 上記の不連続性を解消する方向に向かう。しかし, 固溶 MgO 濃度が 2~3% 以上になると, 670°C における k_2 値だけが急激に増大している。

上述の k_2 値の温度依存性を調べるため, 5% の SiO₂ と同時に MgO を添加した場合を例にとつて, 還元温度の逆数に対する k_2 値のプロットを Fig. 3 に示す。同図には比較のため, 純粋 Fe_{0.94}O の場合⁶⁾ および 0.5~5% の SiO₂³⁾ あるいは 3% の MgO⁵⁾ をそれぞれ単独で添加した場合の k_2 値の温度依存性も示した。

高温部では, 同時に添加する MgO 量の増大とともに k_2 値が低下し, MgO のみを 3% 添加した場合の値よりも低くなっている。低温部の k_2 値は逆に増大するが, 同時添加の MgO 量が 5% になると 670°C における値だけが大幅に増大するため, 730°C における k_2 値が最も低い。これは, 3% SiO₂-3% MgO 添加の場合も同様である。

3.1.2 Al₂O₃ と同時に添加した MgO の影響

Fig. 4 は, Al₂O₃ のみを添加した場合および Al₂O₃ と同時に MgO を添加した場合の還元減量を還元時間の平方根に対してプロットした (低還元率の範囲のみを示した) 例である。Al₂O₃ のみを添加した場合, 同図で, k_2 値を求めた直線部分 (以下, 「 k_2 区間」と略記する) よりも早い時期に, k_2 区間よりも勾配 (還元速度) が大きい期間が認められる。Al₂O₃ と同時に MgO を添加した場合の k_2 値は Al₂O₃ 単独添加の場合に準じて読み取つたが, この場合, 還元温度が 800°C 以上では, Fig. 4 の 890°C の例に見られるように, k_2 区間に比べて速度が大きい期間が Al₂O₃ のみ添加の場合よりも短

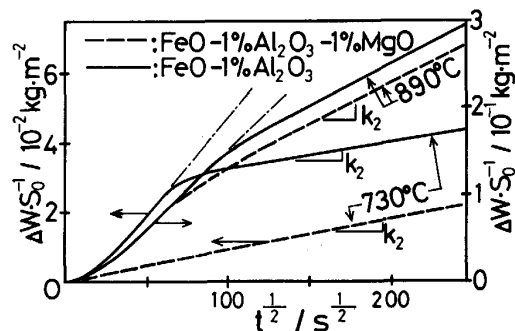


Fig. 4. Plots of loss-in-weight ($\Delta W \cdot S_0^{-1}$) vs. square root of reduction time ($t^{1/2}$) for estimation of the apparent reaction rate k_2 .

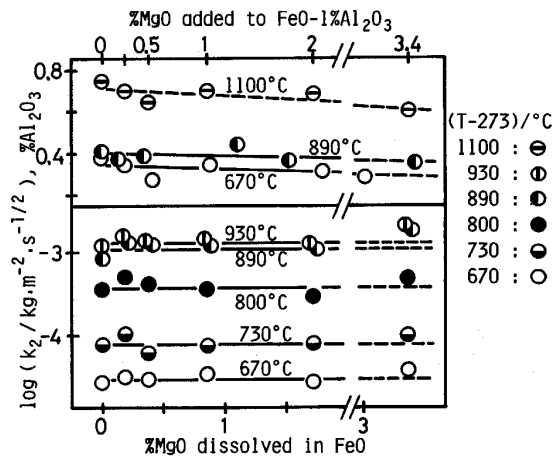


Fig. 5. Plots of the values of $\log k_2$ and the concentration of Al_2O_3 dissolved in FeO vs. the concentration of MgO dissolved in FeO for $\text{FeO}-1\%\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

くなる。また 730°C 以下の場合には、Fig. 4 の 730°C の例に見られるように、 k_2 区間に比べて速度が大きい区間が認められない。

Fig. 5 は 1% の Al_2O_3 と同時に MgO を添加した場合について得られた k_2 値を FeO 相中に固溶する MgO 量に対してプロットしたものである。 k_2 値は、 Al_2O_3 添加によつて純粋 FeO の場合に比べて低下しているが⁴⁾、これにさらに MgO を添加し、固溶 MgO 量が増大しても、ほとんど変化しない。なお、添加 MgO 量が 3.4% になると k_2 値がやや増大しているように見受けられるが、このように MgO 添加量が多い場合には緻密な試料を作製することができず（凝固温度範囲が広がるためと考えられる）、試料に若干の気孔が含まれていたために、見掛け上還元が速くなったものと考えられる。

上述のように MgO の同時添加によつて k_2 値は変化しないが、Fig. 4 に見られるように k_2 区間に比べて速度が大きい期間が短くなるか無くなるため、同一の還元率に達するのに要する時間は長くなる。

Fig. 5 にはまた、 FeO 相中に固溶する Al_2O_3 濃度も示したが、固溶 MgO 濃度が増加してもあまり変化しない。

k_2 値の温度依存性を、 Al_2O_3 のみ添加の場合⁴⁾ および 5% Al_2O_3 と同時に MgO 1% を添加した場合について、Fig. 3 に併示した。 Al_2O_3 1% と同時に MgO を添加した場合の k_2 値は、Fig. 5 に見られるように、 Al_2O_3 のみ 1% 添加の場合の値と変わらないので、その温度依存性は 1% Al_2O_3 添加の場合と同様である。つぎに、 Al_2O_3 5% と同時に MgO 1% を添加した場合の k_2 値を、 Al_2O_3 のみ 5% 添加の場合の結果に比べ

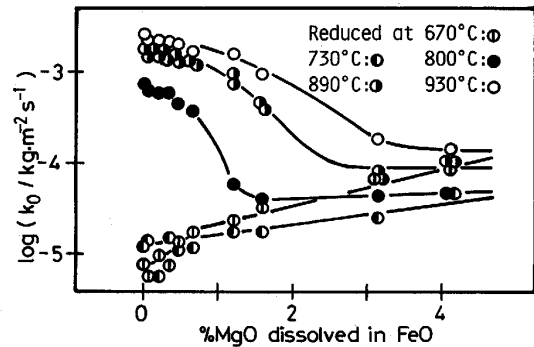


Fig. 6. Variation of $\log k_0$ with concentration of MgO dissolved in FeO for $\text{FeO}-(0.5\sim 5)\%\text{SiO}_2-(0.1\sim 5)\%\text{MgO}$.

ると、還元温度が 800°C 以下のところでやや高めとなっている。

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、前報^{3)~5)}と同様、還元開始直後に 30~100 s 認められたので、記録紙上から求めたその勾配を k_0 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) とした。この還元開始直後に認められる直線則に従う区間の見かけの速度定数、 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⁵⁾。なお、この k_0 値を求めた区間は、Fig. 1 および Fig. 4 において $t^{1/2}/s^{1/2}$ が 10 までの期間で、減量曲線が放物線となつている区間に相当する。

3.2.1 SiO₂ と同時に添加した MgO の影響

Fig. 6 は SiO_2 と同時に MgO を添加した場合について得られたすべての k_0 値を、 FeO 中に固溶する MgO 濃度に対してプロットしたものである。 k_2 値の場合と同様、 SiO_2 単独固溶により、高温部の k_0 値は純粋 FeO の場合に比べて増大し、低温部では低下して、その温度依存性が不連続となつている³⁾。これにさらに MgO を添加した場合も、 k_2 値の場合と同様、その固溶量の増加に伴つて k_0 値は高温部で低下し、低温部で増加する。

上述の k_0 値の温度依存性を比較するため、5% の SiO_2 と同時に MgO を添加した場合を例にとつて、還元温度の逆数に対する k_0 値のプロットを Fig. 7 に示す。同図には比較のため、純粋 FeO の場合⁶⁾、 SiO_2 を単独添加した場合³⁾、 MgO を 3% 単独添加した場合⁵⁾ の k_0 値の温度依存性も示した。 SiO_2 と同時に添加した MgO 量が増加するのに伴つて、高温部の k_0 値は低下するが、 MgO のみ添加の場合の値と等しくなつたところまでとどまる。これは、固溶 SiO_2 濃度が低下し MgO 濃度が増大するのに伴つて、 MgO の影響のみを受

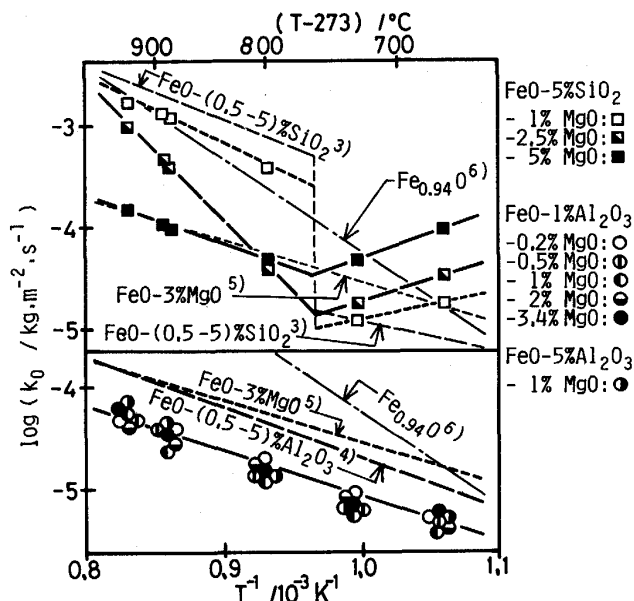


Fig. 7. Temperature dependence of $\log k_0$ for $\text{FeO}-5\%\text{SiO}_2-(1\sim 5)\%\text{MgO}$, $\text{FeO}-1\%\text{Al}_2\text{O}_3-(0.2\sim 3.4)\%\text{MgO}$ and $\text{FeO}-5\%\text{Al}_2\text{O}_3-1\%\text{MgO}$.

けるようになるためと理解することができる。しかし、低温部の k_0 値は MgO のみ添加の値を超えて増大するために、 k_2 値の場合と同様、 $730\sim 800^\circ\text{C}$ 付近で、いわゆる Rate-minimum となっている。3% SiO_2 -3% MgO 添加の場合も、これと同様の状況になった。

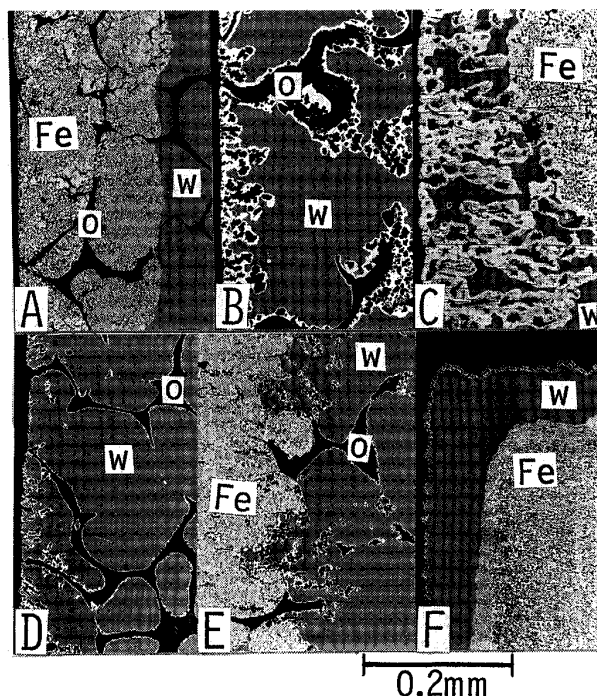
3.2.2 Al_2O_3 と同時に添加した MgO の影響

Al_2O_3 と同時に MgO を添加した場合について得られたすべての k_0 値を、 Al_2O_3 のみ添加の場合の k_0 値の温度依存性を示す直線とともに、Fig. 7 に併示した。0.2~3.4% の MgO 同時添加により、 k_0 値は全実験温度範囲で Al_2O_3 のみ添加の場合よりも低い値となる。この添加量の範囲内で、 k_0 値には MgO 添加量依存性は認められなかった。

3.3 還元中断試料の組織観察

還元生成鉄の形態(組織)と k_2 値との関係については、前報^{3)~5)}において、一般的に次のような対応が認められた。すなわち、還元が極めて速い場合には、 FeO は結晶方位などの局部的条件の違いに関係なくトポケミカルに多孔質鉄層を生成しながら還元される。 k_2 値が小さくなるにしたがい、トポケミカルからノントポケミカルな形態に移行し、さらに k_2 値が小さくなると共存する複合酸化物との界面近傍で優先的に還元が進行するようになる。そして還元が極めて遅い場合は、薄い緻密な鉄膜が FeO 表面を覆っていた。

また、固溶 MgO の作用について次のことが前報⁵⁾で明らかにされた。すなわち、単独で固溶した MgO には、緻密な鉄膜の形成を促す一方で、 FeO 表面の一部から



A, D: $\text{FeO}-3\%\text{SiO}_2-1.5\%\text{MgO}$ B, E: $\text{FeO}-3\%\text{SiO}_2-3\%\text{MgO}$
C, F: $\text{FeO}-1\%\text{MgO}$
A, B, C: Reduced at 890°C D, E, F: At 670°C
w: Wustite o: Olivine

Photo. 1. Cross sections of samples reduced partially.

あたかも風船がふくらむような形で FeO 結晶内部に大きく拡がる(以下、塊状と表現する)多孔質鉄の成長、あるいは FeO 表面から中心部へ向かって棒状または樹枝状に伸びる太い気孔とその内面を覆うように生成する鉄相(以下、棒状鉄と呼ぶ)の成長を促進するという特有の作用が認められた。

本研究においても、減量が放物線則に従う区間(k_2 区間)内で還元を中断させた試料の組織を観察し、組織と 3.1 で述べた k_2 値との対応を調べた。その結果、本研究においても、前報^{3)~5)}と同様の対応関係があることが明らかになった。なお、塊状鉄の生成は全く認められなかった。棒状鉄の生成は認められたが、 MgO のみ添加の場合の棒状鉄に比べると細く短く、その成長は遅いように見受けられた。

3.3.1 SiO_2 と同時に添加した MgO の影響

まず、高温部における組織の変化を、還元温度が 890°C の場合を例にとり示す。Photo. 1A は SiO_2 3% と MgO 1.5% を同時に添加した場合の組織である。このとき、 k_2 値は SiO_2 のみ添加の場合とほとんど変わらないが、生成鉄の組織も SiO_2 単独添加の場合と変わりなく、マクロに見てトポケミカルに近い形で多孔質鉄層が生成している。また、Olivine に沿った部分で還元

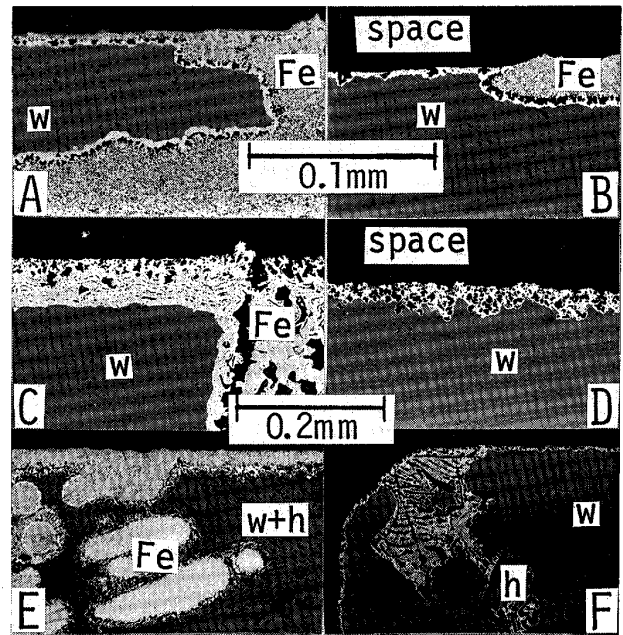
が優先的に進行する様子は認められない。同時添加する MgO 量を 3% に増加すると、 k_2 値は MgO のみ 3% 添加の場合の値よりも低く、純粋 FeO の値にほぼ等しくなる。この場合、Photo. 1B に見られるように、多孔質鉄層の生成は見られず、表面および Olivine に沿って膜状の鉄相と棒状鉄が生成している。比較のために、MgO のみ添加の場合の組織を Photo. 1C に示す。Photo. 1B よりも太く長い棒状鉄と共に、塊状鉄も見られる。

次に、低温部の例として、670°C で還元した場合について述べる。3% の SiO₂ と同時に MgO を 1.5% 添加した場合の k_2 値は、SiO₂ のみ添加の値よりも増大しているが、この場合の組織を Photo. 1D に示す。FeO の試料表面および Olivine との界面に沿った部分に、SiO₂ のみ添加の試料に認められる薄い膜状の鉄相が生成し、さらにその鉄膜のところどころから棒状鉄が伸びている。同時添加する MgO 量を 3% に増加すると、 k_2 値は大幅に増大し、純粋 FeO の値よりも少し高い値となる。この場合の組織を Photo. 1E に示す。試料表面から多孔質鉄が厚く生成すると共に、Olivine との界面に沿った鉄相や棒状鉄も見られる。比較のために、MgO を単独添加した場合の組織を Photo. 1F に示す。この場合の k_2 値は Photo. 1E の場合よりも少し大きい。表面は薄い鉄相で覆われているが、内部に塊状鉄（ウスタイト層の内側にある多孔質鉄層；画面外の試料表面から試料内部へ、あたかも風船をふくらませたような形で大きく拡がっている）が見られる。

3.3.2 Al₂O₃ と同時に添加した MgO の影響

ともに緻密な鉄膜の形成を促す Al₂O₃⁴⁾¹⁰⁾ と MgO⁵⁾¹⁰⁾ が同時に固溶すると、その作用が強化され、FeO 表面がいつそう早期に緻密な鉄膜で覆われることが組織観察の結果、明らかになった。

まず、低温部における例として、670°C で還元した場合を示す。Photo. 2A は Al₂O₃ のみを 1% 添加した試料の組織である。3種類の鉄相、すなわち試料表面を覆うように生成した厚さ 3 μm 程度の薄い鉄相、厚さ 20~30 μm の多孔質な鉄層および粗大な気孔を含む塊状鉄が認められる。試料表面は、ごく薄い鉄相で覆われている部分は少なく、後出の Photo. 2E にも見られるように、広い範囲にわたって均一な厚さの鉄層が生成していた。これに対し、1% の MgO を同時添加した場合では、Photo. 2B に見られるように、塊状鉄は認められず、また、試料表面に沿って均一な厚さの鉄層が生成している部分は少なく、後出の Photo. 2F にも見られるように、表面の大部分はごく薄い鉄相で覆われていた。



A, C : FeO-1%Al₂O₃
E : FeO-5%Al₂O₃
A, B, E, F : Reduced at 670°C
w : Wustite

B, D : FeO-1%Al₂O₃-1%MgO
F : FeO-5%Al₂O₃-1%MgO
C, D : At 890°C
h : Hercynite

Photo. 2. Cross sections of samples reduced partially.

高温部の例としては、890°C で還元した場合を示す。Al₂O₃ のみを添加した試料では、Photo. 2C に見られるように、均一な厚さの鉄層と粗大な気孔を含む塊状鉄が生成していた。これに対し、MgO を同時添加した場合は、Photo. 2D に見られるように、試料表面に多数の短い棒状鉄が生成している。

Photo. 2A, 2B に見られる鉄層の FeO_{ss} 近傍および Photo. 2C に見られる棒状鉄には粗大な気孔が含まれているが、これらの気孔はいずれも FeO_{ss} に対して開口しておらず、したがって、ほとんどすべての FeO_{ss} 表面は緻密な鉄膜によって還元ガスから隔離されている。この事情は Photo. 2C の場合と同様である。このため、 k_2 区間（Photo. 2 の状態）では、還元反応が Fe 結晶格子中の酸素原子の拡散によって律速され、極めて遅くなる⁹⁾ものと考えられる。

Photo. 2 に見られる塊状および均一厚さの多孔質鉄層、ならびに棒状鉄の大部分は、 k_2 区間よりも早い、 k_2 区間よりも還元速度が大きい時期に形成されたもので、これらの成長中に FeO_{ss} 表面を覆うような鉄膜が形成されるため還元速度が低下し、 k_2 区間に入るものと推察される。したがって、これらの鉄層の生成量の多寡が、Fig. 4 に認められる k_2 区間よりも還元速度が大きい期間の長短に、すなわち FeO_{ss} 表面が緻密な鉄膜で覆われるまでの期間の長短にほぼ対応しているものと

考えられる。

つぎに、晶出した Hercynite と還元の進行形態との関係を調査するため、5% の Al_2O_3 と同時に 1% の MgO を添加した場合と、 Al_2O_3 のみを 5% 添加した場合とを比較した。

890°C で還元を行つた場合は、いずれの試料においても Hercynite 周辺の FeO 、すなわち共晶部の FeO が優先的に還元されており、 MgO 添加による違いは認められなかった。しかし、670°C で還元を行つた場合には、 Al_2O_3 単独添加試料は、Photo. 2E に見られるように、初晶 FeO 粒が優先的に還元されるのに対して、 MgO 同時添加試料では、Photo. 2F に見られるように、高温の場合と同様、Hercynite との界面で還元が優先的に進行していた。

4. 考 察

ウスタイトのガス還元挙動におよぼす添加酸化物の影響に関して、前報^{3)~5)}では以下のような知見が得られている。

添加酸化物は FeO 結晶格子中に固溶するものと、 FeO との複合酸化物を形成して FeO_{ss} 相と共存するものに分かれるが、 FeO_{ss} の還元速度、還元進行形態に主として影響を与えるのは前者であり、 FeO 表面に生成した Fe 結晶の成長が FeO 表面に沿って拡がる傾向と FeO 表面に垂直な方向に盛り上がる傾向の、二つの傾向の釣合い（大小関係、以下「 Fe 結晶の拡がりにくさ」と略記する）が固溶酸化物によつて変化することに基づくものと考えられる。

FeO 中に単独で固溶した MgO ⁵⁾ は Fe 結晶を拡がりやすくするが、また、この MgO 特有の作用として、塊状鉄、棒状鉄の生成を促進する傾向も認められる。

FeO 相と共存する複合酸化物は、 FeO 相そのものの被還元性が良好な場合を除き、一般に FeO 相の還元を多少促進するものと考えられる。

前節で述べた実験結果を、上記の 3 要因、すなわち、 Fe 結晶の拡がりにくさにおよぼす固溶酸化物の影響、 MgO に特有の作用、複合酸化物による還元促進の観点から考察する。

4.1 固溶酸化物の作用

4.1.1 Fe 結晶の拡がりにくさと還元速度

Fe 結晶格子中に固溶した添加酸化物は、 Fe 結晶の拡がりにくさに影響を与えることにより、生成鉄の成長形態を変化させ、生成鉄の形態は界面反応、粒子内拡散の過程を支配することから還元速度を支配している。以上の見方は、吉越ら⁷⁾ および PLUSCHKELL ら⁸⁾ が考えた

反応モデルに基づいて、 Fe 結晶の拡がりにくさと還元の進行形態、速度との関係を説明する仮説に基づいている。この仮説については前報^{3)~5)}で詳述した。

4.1.2 SiO_2 と同時に固溶した MgO の影響

高温部では、 SiO_2 単独固溶の場合に表面からマクロにトポケミカルに成長していた多孔質鉄層は、同時固溶する MgO 量の増大に伴つてその成長が抑えられ、また、 k_0 値、 k_2 値が低下する。これは、固溶 MgO 量の増加に伴つて、 Fe 結晶を拡がりにくくする SiO_2 の作用よりも、これを相殺する MgO の作用が強くなるためと考えられる。

低温部では、 SiO_2 、 MgO はいずれも Fe 結晶の FeO 表面に拡がる成長を促進するが、 MgO の作用は SiO_2 のそれに比べると弱い³⁾。したがつて、 SiO_2 固溶により著しく低下した k_0 値、 k_2 値は、固溶 MgO 量の増加に伴つて SiO_2 の影響よりも MgO の影響を強く受けるようになるため、いずれも増大の傾向を示すものと考えられる。

しかし、同時固溶する MgO 濃度が 2~3% 以上の試料を 670°C で還元するときは、表面からトポケミカルに近い形で多孔質鉄層が生成しており、これよりも MgO 濃度が低い場合に比べて k_0 値、 k_2 値ともに増大している。これは、両添加酸化物がそれぞれ単独で固溶した場合に認められる作用からは説明できない事実であり、今後この点に関する詳細な調査を行う必要がある。

4.1.3 Al_2O_3 と同時に固溶した MgO の影響

Al_2O_3 は単独で固溶したとき、 Fe 結晶の拡がる成長を促す⁴⁾。そして、 MgO が Al_2O_3 と同時固溶した場合は、両者の作用が加算されて、拡がる成長を強力に促進するものと推察される。このため、 k_0 値が Al_2O_3 のみ添加の場合よりも一段と低くなり、 FeO 表面がごく早い時期に鉄膜で覆われる。したがつて、還元開始直後の、還元速度が k_2 区間に比べて速い期間が短くなつたり、あるいは認められなくなるなどの変化が表れるものと考えられる。

4.1.4 固溶酸化物の作用機構とその分布状態

ここで、固溶酸化物が Fe 結晶の成長形態におよぼす作用の機構が問題となるが、これらの作用は直接的には、 FeO 結晶の Bulk 中における添加酸化物の濃度、固溶状態ではなく、内部吸着層（数原子層厚さの表面層）における固溶状態、さらには FeO 表面および Fe 相側を含めた Fe/FeO 界面近傍の分布状態に基づくものと考えられる。したがつて今後、局所分析に有効な機器を活用して、界面近傍における添加酸化物の分布状態を調査すべきであると考えられる。しかし現時点では、EPMA、

AES などの局所分析装置はいずれも分解能の点で上記の目的には不十分であると考えられる。たとえば文献 5) の Photo. 2B に見られるように、多孔質鉄層が生成し続けている Fe/FeO 界面において、FeO 表面に接している部分の Fe 相の径は 1 μm に満たない。したがって、サブミクロンの分解能が必要であり、局所分析技術の今後の発達が期待される。

4.2 棒状鉄の生成を促す MgO の作用

MgO を単独で添加した場合⁵⁾、Fe 結晶が FeO 表面に沿って拡がる傾向を助長するため、 k_0 値は純粋 FeO の場合にくらべて小さくなる。しかし、棒状鉄や塊状鉄の生成を促進する、MgO 特有の作用により、 k_2 値は k_0 値の場合とは逆に、純粋 FeO の場合にくらべて大きくなる。このような k_2 値と k_0 値との変化傾向の相異は、SiO₂ と同時に MgO を添加した場合にも認められた。

SiO₂ と同時固溶する MgO の濃度が 3% 以上のとき、高温部の k_0 値は、3・2・1 で述べたように、MgO のみを 3% 添加した場合の k_0 値にほぼ等しくなる。これに対して k_2 値は、3・1・1 で述べたように、MgO のみ 3% 添加の場合の k_2 値よりも低く、純粋 FeO の k_2 値に近い値となつた。これは、3・3・1 で述べたように、表面および Olivine 沿いの部分から棒状鉄が生成するが、この場合の棒状鉄の成長は MgO のみ添加の場合ほど活発でないことに基因するものと考えられる。

SiO₂ あるいは Al₂O₃ と同時に MgO を添加した場合には塊状鉄の生成は認められず、棒状鉄も細く短く、その成長は遅い。これは同時固溶している SiO₂ あるいは Al₂O₃ によつて、MgO に特有の作用が抑制されているためと考えられる。

4.3 複合酸化物の影響

SiO₂ と同時に MgO を添加した場合、固溶 MgO 量が增大すると同時に、Olivine の組成が大幅に変化する。また、SiO₂ のみ添加の場合 (Fayalite の場合) と異なり、Olivine 沿いに生成した鉄膜から棒状鉄が伸びている。しかし、この棒状鉄は試料表面からも伸びているので、棒状鉄が生成するようになるのは、Olivine の組成変化に基づくものではなく、FeO 中に固溶した MgO の作用であることがわかる。したがって、Olivine の組成変化が還元速度に与える影響は無視しうる程度に小さいものと考えられる。

Hercynite が多量に晶出している試料の k_2 値を比べると、3・1・2 で述べたように、800°C 以下では 5% の Al₂O₃ と同時に MgO を 1% 添加した場合の k_2 値が、Al₂O₃ のみ添加の場合の k_2 値よりも少し高くなる傾向が認められた。これは 3・3・2 で述べたように、後者の

場合には初晶 FeO 粒が優先還元されるのに対して、前者の場合には共晶部の FeO が優先還元される、すなわち Hercynite との界面で還元が優先的に進行することと関係があるものと考えられる。このように MgO の添加によつて Hercynite との界面での還元反応が促進されるのは、FeO 相中および Hercynite 相中に固溶した MgO によつて、その界面に何らかの変化が生じるためと推察されるが、その促進機構については現在のところ不明である。

5. 結 言

SiO₂ あるいは Al₂O₃ と同時に MgO を添加したウスタイト試料を溶製し、酸素ポテンシャルを調整したのち、670~930°C の温度範囲で H₂ ガスによる定温還元を行い、次の知見を得た。

1) SiO₂ と同時に添加した MgO は FeO 相と Olivine (2 (Fe, Mg) O · SiO₂) とに分配される。

FeO 相中に固溶した MgO 濃度が増大し、固溶 SiO₂ 濃度が低下するのに伴つて、800°C 以上では還元反応を促進し、730°C 以下では遅滞させる、SiO₂ の作用が抑制される。固溶 MgO 濃度が 2~3% 以上になると、低温部での還元速度の増大が著しくなり、いわゆる Rate-minimum 現象が見られるようになる。

2) Olivine の組成は添加 MgO 量の増加に伴つて大幅に変化するが、還元反応を促進する作用には影響をおよぼさない。

3) Al₂O₃ と同時に添加した MgO も FeO と Hercynite (FeO · Al₂O₃) とに分配されるが、Hercynite の組成変化はわずかである。

Al₂O₃ と同時に MgO が FeO 相中に固溶すると、還元著しい遅滞が早い時期から起こるようになる。

文 献

- 1) 佐々木稔, 肥田行博: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 87
- 2) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二: 鉄と鋼, 68 (1982), S 830
- 3) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1329
- 4) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 2243
- 5) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 2040
- 6) 岩井彦哉, 重松信一: 学振 54 委-No. 1477 (昭和 53 年 11 月)
- 7) 吉越英之, 徳田昌則, 大谷正康: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1093
- 8) W. PLUSCHKELL and B. V. S. SARMA: Arch. Eisenhüttenwes., 45 (1974), p. 23
- 9) H. K. KOHL and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., 34 (1963), p. 411
- 10) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1692