

© 1988 ISIJ

論 文

緻密なウスタイトの H_2 による還元速度並びに
生成鉄の形態に及ぼす CaO と SiO_2 の影響中川 大*・西原 一浩*²・小野 陽一*³Effects of CaO and SiO_2 on the Rate of H_2 Reduction of Dense Wustite
and the Morphology of Product Iron

Hiroshi NAKAGAWA, Kazuhiro NISHIHARA and Yoichi ONO

Synopsis :

Effects of CaO and SiO_2 on the rate of H_2 reduction of dense wustite were investigated in the temperature range of 600~1 000°C.

The morphology of product iron by H_2 reduction is classified into three types; dense iron with coarse pores, dense iron with few pores, and sponge iron with many fine pores. The reduction rate is closely related to the morphology of product iron. Difference of morphology of product iron was investigated in terms of the nucleation of iron, the manner of its growth and the morphology on the cross section of iron nucleus formed on the surface of wustite in the early stage of reduction.

In the reduction of pure wustite, dense iron with coarse pores was obtained at higher temperature. It appears that pores in the dense iron layer were produced as a result of difference in specific volume between iron and wustite and sintering process of iron.

In the reduction of wustite containing CaO , porous iron was produced inside the iron nucleus in the early stage of reduction at all the temperatures examined. From the observation of iron nuclei, it was suggested that the presence of CaO in wustite accelerated the chemical reaction between H_2 and wustite surface.

In the reduction of wustite containing SiO_2 , iron nuclei on the wustite surface were very small and did not show any further growth. Subsequent reduction occurred only with the increase in the number of iron nuclei. The morphology of product iron layer was sponge iron with many fine pores except for the reduction at 700°C.

Key words : H_2 reduction ; reduction rate ; dense wustite ; sponge iron ; morphology of product iron ; effects of CaO and SiO_2 ; iron nuclei.

1. 緒 言

焼結鉄中の酸化鉄は純粋なヘマタイトやマグネタイトではなく、多くの場合、微量の CaO , SiO_2 などの不純物を含んでいる。また、焼結鉄中のカルシウムフェライトの還元途中に生成するウスタイトには CaO 等が固溶している。従って、高炉における焼結鉄の還元挙動を理解するためには、酸化鉄の還元速度に及ぼす微量不純物元素の影響を明らかにすることが重要である。

近年、ウスタイトの還元挙動に及ぼす不純物元素の影響^{1)~4)} に関して CaO , SiO_2 を添加した場合の報告が幾

つか成されている^{5)~14)}。 CaO については還元を促進するという点ではほぼ一致しているが、その機構については異なる幾つかの機構¹⁾⁵⁾⁶⁾ が提案されている。一方 SiO_2 の場合は、還元挙動の観察結果そのものが異なっており^{5)11)~13)} おのおのの立場からの還元挙動の機構が提案されているが、不明な点が多い。

そこで、本研究では、緻密なウスタイトの H_2 による還元速度に及ぼす CaO と SiO_2 の影響について、生成鉄構造との関係を還元初期の核生成と成長様式の点から調査し検討した。

昭和 61 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 8 月 19 日受付 (Received Aug. 19, 1987)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*² 九州大学大学院 (現:新日本製鉄(株)) (Graduate School, Kyushu University, Now Nippon Steel Corp.)*³ 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

2. 実験方法

2.1 試料の作製

高純度スポンジ鉄 (99.99% 以上) をディスク状に加圧成形した後, シリコニット酸化炉に挿入し, 1250°C で CO/CO₂=1/1 の気流中で 12 h 酸化してウスタイトを作製した. このウスタイトを 74 μm 以下に粉碎し, 鉄るつばに充填して Ar 気流中で溶解し, るつば中で凝固させた. その後, 鉄るつばを旋盤で削り取り, 内部の凝固した棒状ウスタイトをダイヤモンドカッターでディスク状に (直径 20 mm, 厚さ 0.6 mm) 切り出した. このウスタイト・ディスクをふたたび酸化炉に挿入し, 1250°C で CO/CO₂=1/1 の気流中で 20 h 酸化してウスタイト中の空孔濃度を調整した.

CaO, SiO₂ を添加したウスタイト試料は前述の高純度スポンジ鉄と市販の特級試薬 CaCO₃, SiO₂ をそれぞれ CaO, SiO₂ がウスタイト時に 0.5 wt% になるように配合し, 純粋なウスタイト作製の場合と同じ手順で作製した.

2.2 試料の性状

純粋なウスタイトおよびそれぞれ CaO, SiO₂ を添加したウスタイトの 3 種類の試料の断面を光学顕微鏡, EPMA によって気孔の有無, Ca, Si の分布状況を調べ, X線回折によっておのおのの試料の格子定数を求めた. その結果, 試料中には気孔はほとんどなく非常に緻密であることが分かった. また, CaO 添加ウスタイト中には数 μm 程度の Ca のかたまり (CaO とと思われる) が見られたが, それを除くと Ca はほとんど均一に分布していた. 一方, SiO₂ 添加ウスタイト中には所々に 100 μm 前後の Fayalite とと思われるかたまりが存在するが, Si は均一に分布しており, Fayalite は X線回折では確認できないほど少量であり, 還元挙動にはほとんど影響しないと思われる.

純粋なウスタイトの組成は, 酸化温度と酸素分圧を考慮して BOGDANDY ら²⁰⁾ による状態図から, Fe/O 比は 0.917 と決定した.

また, X線回折による格子定数の測定結果は, 純粋なウスタイトが 4.294 Å, CaO 添加ウスタイトが 4.296 Å, SiO₂ 添加ウスタイトが 4.297 Å で, CaO と SiO₂ はウスタイトに固溶してわずかながら格子を歪ませ格子定数を大きくしていることが分かった.

2.3 還元実験

還元実験は純 H₂ ガス (流量 2 Nl/min) で, 600, 700, 800, 900, 1000°C の各温度で行った. 試料は研磨せずに, 空孔濃度を調整したままの結晶面を用い, その面に対し

てガス流れが平行になるように白金線で熱天秤の石英反応管 (内径 35 mm) 内に吊るした. Mg 脱酸炉を通した N₂ ガス雰囲気中で所定の温度まで昇温した後, H₂ ガスに切り替えた. なお, 昇温時間は長くても 40 min 以内である. 還元中の重量減少はストレインゲージを応用した自動記録熱天秤によって連続的に記録した. 還元初期における試料表面及び断面の鉄核の様子や試料断面の生成鉄の形態の違いを調べるために, 還元を中断して光学顕微鏡, SEM, EPMA で観察を行った.

3. 実験結果並びに考察

3.1 純粋なウスタイトの還元挙動

Fig. 1 に純粋なウスタイトの還元率曲線を示す. 還元のごく初期では温度が高いほど還元は速いが, 還元時間の経過とともに 800°C における還元速度が他の温度のそれに比べて極端に遅くなるいわゆる “Rate minimum” 現象が起こっている. また, 800~1000°C では長時間側で還元の停滞傾向がみられるが, 600, 700°C ではこの傾向はまだ現れておらず, 特に 600°C では 60 min 経過時点で 1000°C とほぼ等しい還元率に達している.

Photo. 1 に還元を中断した純粋なウスタイト試料の断面の光学顕微鏡写真を示す. 生成鉄の形態はおおまかに三つの形態に分類される. すなわち, Photo. 1a, b の 1000, 900°C 還元では, 比較的粗大な気孔を含む鉄が生成し, ウスタイトとの界面近傍の鉄は非常に緻密である. Photo. 1c の 800°C 還元では, 試料表面から気孔の少ない緻密な鉄が点在して内部に伸びている. Photo. 1d, e の 700, 600°C 還元では, 微細な気孔を持つスポンジ鉄が生成している.

Fig. 1 の還元率曲線と Photo. 1 の生成鉄の形態とを対比させると, 還元速度と生成鉄の形態との間には密接

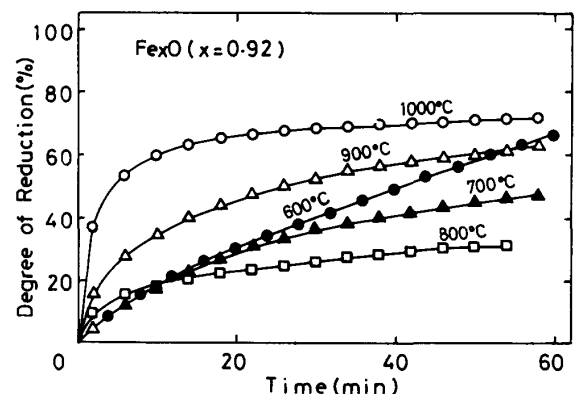


Fig. 1. Reduction curves for H₂ reduction of pure wustite.

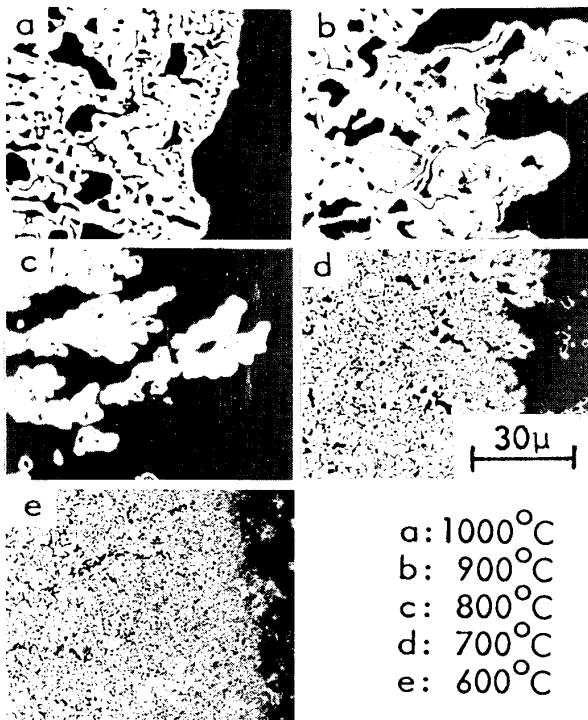


Photo. 1. Micrographs of cross section of pure wustite partially reduced by H_2 .

な関係があることが分かる。すなわち、還元鉄がウスタイト試料の表面全体を覆うまでのごく初期の還元期間は、温度が高いほど還元は速いが、それ以降の還元は生成鉄層内での反応に関与する物質の移動過程が支配的になるために、緻密な鉄が生成する $1000\sim 800^\circ\text{C}$ では鉄層中の酸素の拡散が律速となりしだいに停滞傾向が現れる。一方、多孔質のスポンジ鉄が生成する $600\sim 700^\circ\text{C}$ では、生成鉄層内のガスの拡散が容易であるので停滞傾向はほとんど現れていない。

還元生成鉄の形態について述べる時、その表現法は研究者によつて若干の違いはあるが、 $1000, 900^\circ\text{C}$ で観察された粗大気孔を含む緻密な鉄は St. JOHN ら¹⁵⁾、川上¹⁶⁾、岩井ら¹⁸⁾によつても確認されている。岩井らは、生成鉄の形態は還元温度及び空孔濃度が低いほど多孔質であるが、還元温度と空孔濃度が高くなるにつれて試料表面から中心に向かう“中空棒状鉄”(粗大気孔を含む緻密な鉄)が発達すると述べており、本実験の結果と一致している。一方、St. JOHN らは H_2/H_2O 比と温度を変えた場合の生成鉄の形態の違いについて調べ、還元温度、還元ガス組成図に鉄、ウスタイト、マグネタイトの安定領域とともにその生成鉄の形態を分類して示した。その結果、純 H_2 還元では $600\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度ではすべてスポンジ鉄が生成し、緻密な鉄は観察されなかつたと報告しており、本実験の結果とは異なっている。

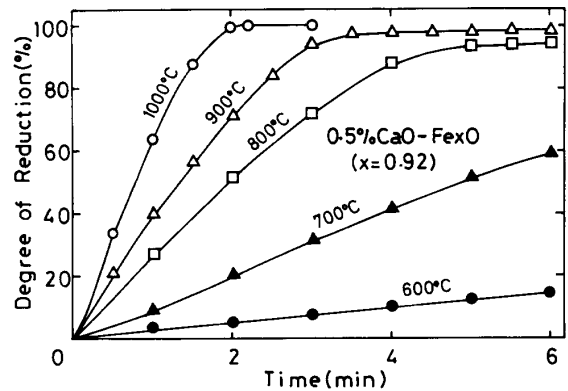


Fig. 2. Reduction curves for H_2 reduction of wustite containing 0.5%CaO.

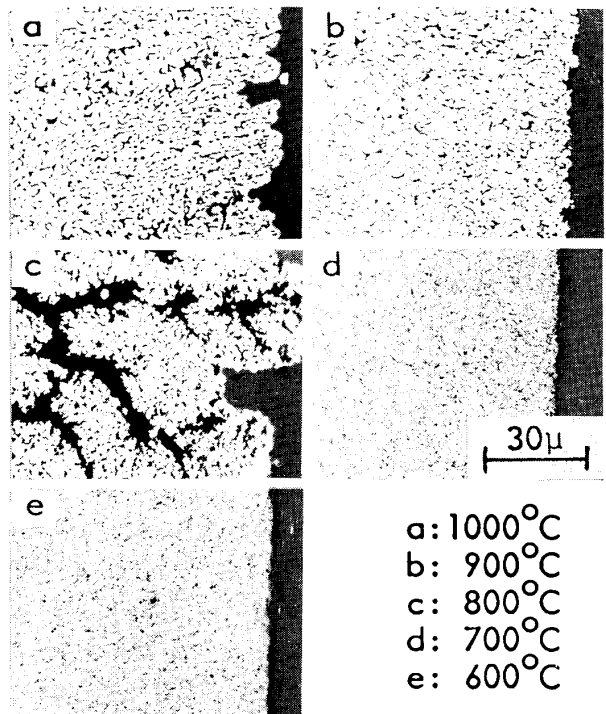


Photo. 2. Micrographs of cross section of wustite containing 0.5%CaO partially reduced by H_2 .

3.2 CaO 添加ウスタイトの還元挙動

Fig. 2 に CaO 添加ウスタイトの還元率曲線を示す。CaO の添加によつてすべての温度で還元が著しく促進され、また還元温度が高いほど還元が速くなつていくことが分かる。また純粋なウスタイトの還元で観察された“Rate minimum”や、還元停滞現象は無くなり還元が最も遅い 600°C でも、60 min 経過後には 90 数%の還元率に達した。

Photo. 2 に還元を中断した CaO 添加ウスタイトの試料の断面の光学顕微鏡写真を示す。純粋なウスタイトで見られた粗大気孔を含む緻密な鉄や気孔の少ない緻密な

鉄は生成せず、すべての温度で多孔質なスポンジ鉄を生成しているが、気孔は温度が低くなるにつれて小さくなる傾向がある。また反応は純粋なウスタイトよりもトポケミカルに進行している。

Fig. 2 の還元率曲線と Photo. 2 の生成鉄の形態とを対比させると、CaO 添加によつて、すべての温度で還元が進行する間スポンジ鉄が生成しつづけ、生成鉄層内のガスの拡散並びにウスタイト/鉄層界面でのガスの接触が容易になり、そのために純粋なウスタイトで観察されたような“Rate minimum”や還元停滞が現れず、温度が高くなるにつれて還元が速くなるものと考えられる。

CaO 添加による還元の促進効果は多くの研究者によつても確認されており、CaO 添加によつて生成鉄が多孔質化することについてはほぼ一致している。しかし、生成鉄の多孔質化ないしは還元の促進のメカニズムについては意見が分かれている¹⁾⁵⁾⁶⁾²⁴⁾。

井口ら⁶⁾は、ウスタイトが還元される時ウスタイト中に固溶した CaO がウスタイト/鉄界面近傍のウスタイト中に濃化し、それに伴う複合酸化物の析出がウスタイトに歪みとき裂を発生させるために生成鉄が多孔質になり、生成鉄層内ガス拡散と界面化学反応の混合律速型が維持されるためであると考えている。

一方重松ら⁵⁾は、解析結果から化学反応速度定数と粒子内有効拡散係数が純粋なウスタイトに比べて桁違いに大きくなったことと、試料断面の観察から、FeO、還元ガス、生成鉄の3相共存状態が、繊維状鉄の成長機構である根本機構によつて維持されるためであると推定している。

また、NAKIBOGLU ら²⁴⁾は、CaO 添加による生成鉄の多孔質化のメカニズムは、KHALAFALLA ら¹⁾、井口ら⁶⁾が考えているメカニズムが組み合わさつたものと考えている。CaO を添加したウスタイト還元の進行状況は、界面でデンドライト状の気孔が形成され、還元の進行はその気孔の先端が最も速いため界面は非トポケミカルであつたと報告している。本研究と比較すると、デンドライト状の気孔とは、800°C 還元の Photo. 2c に見られるようなものであると考えられるが、他の還元温度ではそのような気孔は観察されず、還元は比較的トポケミカルに進行している。

3.3 SiO₂ 添加ウスタイトの還元挙動

Fig. 3 に SiO₂ 添加ウスタイトの還元率曲線を示す。SiO₂ の添加によつて 800°C 以上では還元が著しく促進されていることが分かる。しかし 600, 700°C では純粋なウスタイトよりも還元が遅く、逆に抑制されていることが分かる。還元時間が 15 min 程度では 600, 700°C の

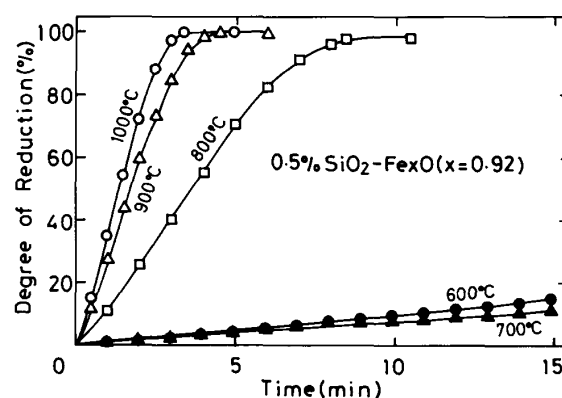


Fig. 3. Reduction curves for H₂ reduction of wustite containing 0.5%SiO₂.

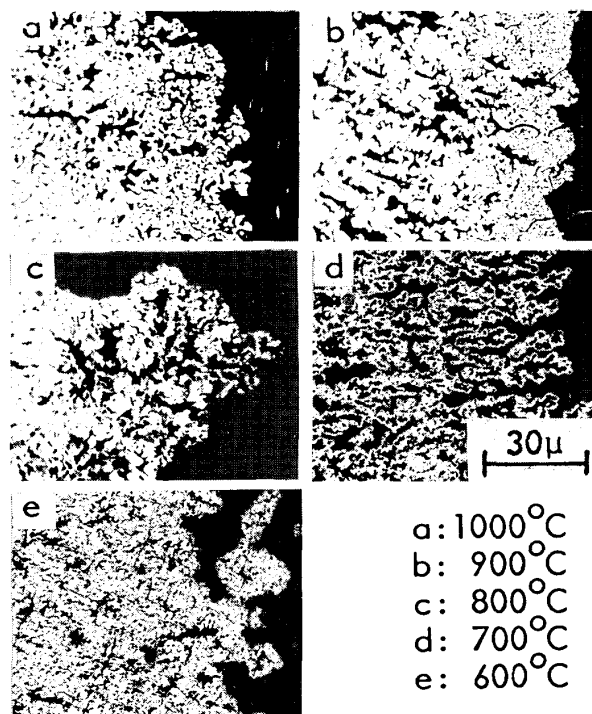


Photo. 3. Micrographs of cross section of wustite containing 0.5%SiO₂ partially reduced by H₂.

還元率は同程度であるが、60 min 経過後には 600°C が 60 数%、700°C が 20 数%となり、700°C で還元が最も遅くなる“Rate minimum”現象がみられる。

SiO₂ 添加ウスタイトは高温側で還元が促進され、低温側で抑制される傾向があることは M. MOUKASSI ら¹³⁾によつても確認されている。Photo. 3 に還元を中断した SiO₂ 添加ウスタイト試料の断面の光学顕微鏡写真を示す。還元が促進された 800°C 以上の生成鉄の形態は、Photo. 3a~c に示すように、多孔質なスポンジ鉄から成つているが、CaO 添加ウスタイトに比べて気孔は粗くなつている。Photo. 3d の最も還元が遅い 700°C では、

気孔は存在するが、気孔の周りには緻密な鉄が生成しており、多くの未還元部分を残したまま還元が内部に進行している。Photo. 3e の 600°C 還元では、純粋なウスタイト、CaO 添加ウスタイトの同一温度における生成鉄の形態と良く似たスポンジ鉄が生成している。Fig. 3 と対比させてみると、還元速度と生成鉄の形態との関係は前述の試料と同様に現象的に良く対応している。

3.4 鉄核の生成と成長機構

これまで、還元速度と生成鉄の形態との関係についてみてきたが、ここでは、ウスタイト表面での鉄核の生成と成長様式、およびその核の断面方向での成長様式について調べた。鉄核ができる直前のウスタイトの構造変化や核そのものの観察は St. JOHN ら¹⁵⁾²²⁾²³⁾ や吉越¹⁷⁾ によつて純粋なウスタイトについて調べられている程度で不純物を含んだ場合についての報告例はほとんどない。

試料の片面を研磨して 600, 800, 1000°C で 20 s (ただし CaO 添加試料は 800, 1000°C で 12 s) H₂ (2 NI/min) で還元して、試料表面の鉄核の生成頻度と形状、成長様式の違いを光学顕微鏡および EPMA で調べた。

3.4.1 純粋なウスタイト

Photo. 4 は純粋なウスタイトの表面の鉄核の光学顕微鏡写真であるが、温度が低くなるにつれて鉄核の試料表面に沿った横方向の成長は遅くなり、一方核の数は増加している。Photo. 4a の 1000°C 還元では、一つの核がほぼ円形に急速に成長し、核の表面は粗く、試料表面での鉄核とウスタイトの界面は不規則に入り組んで不鮮明である。Photo. 4b の 800°C 還元では鉄核の表面は比較的緻密であり、核同志がぶつかり合つてつながつたと

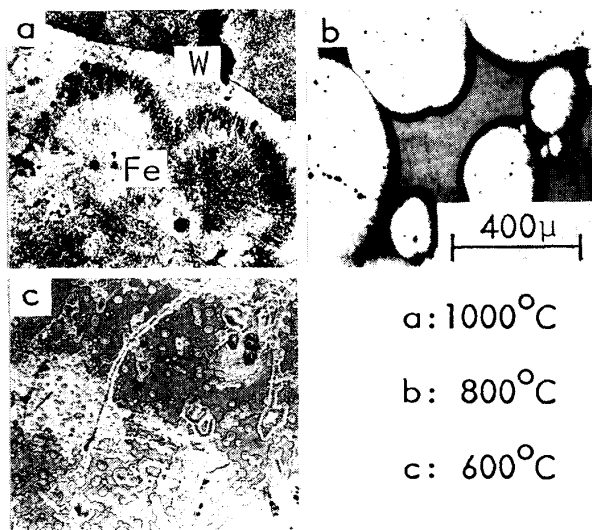


Photo. 4. Micrographs of iron produced on the surface of pure wustite by H₂ reduction at 600, 800 and 1000°C.

ころはほとんど区別がつかない。また試料表面での鉄核とウスタイトの界面はごく薄い中間領域で分けられているが境界は明瞭である。Photo. 4c の 600°C 還元で生成した核はほとんどが数十 μm 以下の大きさで、還元時間をさらに延長してもこれらの核はさほど大きくなり、新たな核が生成して試料表面を覆つてゆくことが分かつた。

Photo. 5 は 1000°C (20 s) 還元で生成した核の表面と断面の光学顕微鏡写真を合成したものである。鉄核の断面は鉄が試料表面に対してほぼ垂直に断続的につながつて内部に成長し、全体の輪郭はレンズ状 (以下レンズ状点を鉄と称す) になつている。レンズ直下のウスタイト中の気孔は研磨中に生じたもので、界面近傍のウスタイトは構造的に弱くなつていることが示唆された。

800°C (20 s) 還元の場合は、断面方向の鉄はそれほど成長しておらず鉄核表面直下 10 μm 位までに極めて小さな粒状の鉄が点在し、1000°C 還元でみられたような内部に細長く伸びた鉄はみられなかつた。

さらに 600°C (20 s) 還元で生成した鉄核は、極めて小さいが、その断面のレンズの中は 1000, 800°C で見られたようなウスタイトとの混在組織ではなくすべて鉄になつていた。

St. JOHN ら¹⁵⁾²²⁾ は純 H₂ 還元の場合還元温度が 600~1100°C の間では、還元初期のウスタイト表面には緻密な鉄が生成するが、還元がさらに進行すると、この緻密な鉄層は CO 還元の場合と同様の機構で破壊され、それ以降はバルクウスタイト中で多孔質な鉄が生成すると報告しており、本研究の 800°C 以上で観察された生成鉄の形態とは大きく異なつている。また、St. JOHN らが本研究と同様の粗大気孔を含む緻密な鉄を観察したとき

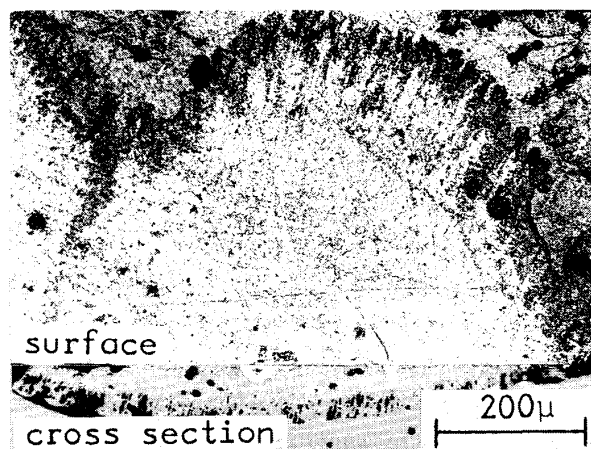


Photo. 5. Micrographs showing both the surface and the cross section of iron produced on the surface of pure wustite by H₂ reduction at 1000°C.

の還元条件は、還元ガスに H₂O を添加して、還元ポテンシャルを下げた場合であるが、川上¹⁶⁾ や岩井¹⁸⁾ も純粋な H₂ ガスによる高温還元で、本研究と同様の生成鉄の形態を観察している。このような粗大な気孔を含む鉄が生成される還元条件は、研究者間で必ずしも一致していないが、St. JOHN らは気孔の形成機構を次のように説明している。還元初期のウスタイト表面とバルクウスタイト間での、Fe²⁺ イオンの濃度勾配の局所的な乱れがウスタイト表面にくぼみを形成する。このくぼみの先端のバルクウスタイト中の Fe²⁺ イオン濃度は、他の試料表面よりも低いので、化学反応速度はこのくぼみの位置が最も速く、ウスタイトの分解速度は加速される。そのため、このくぼみは、更にウスタイト内部へと発達して気孔が生成され、その後、この気孔内壁から緻密な鉄が生成し始める。

しかし、本研究では Photo. 1a, b から分かるように、界面前方のバルクウスタイト中には、緻密な鉄で覆われた気孔も形成されていないことから、本研究で観察された鉄層中の粗大気孔の形成機構は St. JOHN らの機構とは異なっていると思われる。

Photo. 4a, Photo. 5 から、高温還元時の粗大気孔の形成機構は以下のようなものであると考えられる。還元が始まると同時にガス/ウスタイト界面での化学反応によつて、ウスタイト表面の Fe/O 比は増大し、ウスタイト表面とバルク間に Fe²⁺ イオンの濃度勾配が生じ Fe²⁺ イオンは内部に向かつて拡散を始める。しかし、ウスタイト表面での化学反応による酸素原子の除去速度はバルク中への Fe²⁺ イオンの拡散速度よりも速いので表面近傍の Fe²⁺ イオンはしだいに濃厚となり過飽和領域を形成する。そしてその後、ウスタイト表面の核生成に有利なサイトで鉄核が生成されるが Fe²⁺ イオンの表面拡散は、バルク拡散よりも速く (1000°C 還元では、Photo. 4a で見られるような鉄核の形状は、この後 10 数秒でウスタイト表面を覆いつくして識別不能になる) 急速にウスタイト表面で成長してゆく。

一方、ウスタイト表面の最初の核生成点直下の、過飽和になつているバルクウスタイト中の Fe²⁺ イオンも表面の鉄核に向かつて拡散し始めるであろう。しかし、ウスタイト表面の鉄核の、表面に沿つた横方向の成長は速いので、成長しつつある表面の鉄核領域内の下部の、バルクウスタイト中の Fe²⁺ イオンは、ウスタイト表面に対してほぼ垂直方向に表面に向かつて拡散することになる。

そして、この表面鉄核下部のバルク領域中にも鉄核の生成に有利なサイト (このようなサイトがもともとウス

タイト中に存在するのか、還元初期の物質移動の結果作り出されるのかは不明) があるとすると、そこからも鉄核が生成し始める。その結果、これら試料内部の鉄核は、ウスタイト表面の鉄核の中心点下部が最も厚いレンズ状の領域に“さみだれ状”に生成される。この段階が、Photo. 5 に見られるような“レンズ状点在鉄”組織であると推定される。この時点で、表面鉄核の中心点直下の鉄はかなり成長して太くなつていて、気孔が形成されつつある。また、“レンズ状点在鉄”中のおのおの鉄核とウスタイトの界面には気孔はなく緻密である (SEM 像観察でも確認) こと、そして還元がさらに進行した状況でもウスタイト/鉄層界面のごく近傍は、気孔がなく緻密である (Photo. 1a, b, c) ことから、気孔はこれらの点在鉄が大きくなるにつれて、鉄とウスタイトの比容積の差と焼結作用によつて、鉄層内部で大きくなり、粗大な気孔を含む緻密な鉄が生成されると考えられる。Photo. 1a, b, c での気孔形態の違いは、還元温度と還元時間の違いによる焼結作用の寄与の度合いが異なるためであると推定される。

3.4.2 CaO 添加ウスタイト

Photo. 6 は CaO 添加ウスタイト表面の鉄核の光学顕微鏡写真である。純粋なウスタイトの場合と同様に、還元温度が低くなるにつれて、核は小さくなりその数も増加する傾向にあるが、Photo. 6a, b の 1000, 800°C 還元では純粋なウスタイトの場合と比べて核数が多くウスタイト/鉄の界面もシャープである。Photo. 6c の 600°C 還元では核の様子は純粋なウスタイトの 600°C 還元の場合と良く似ている。

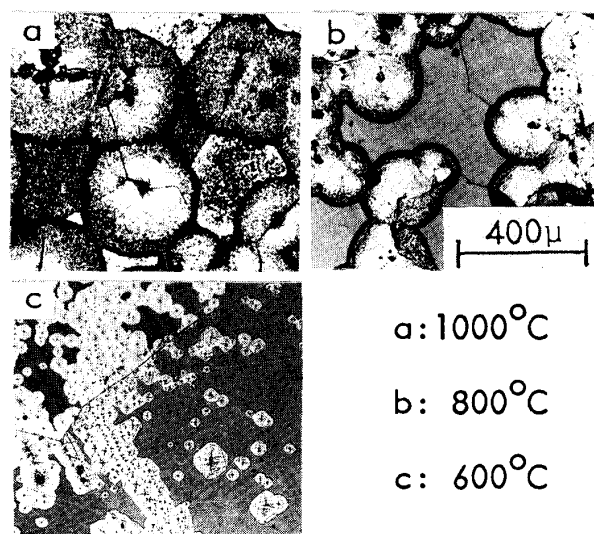


Photo. 6. Micrographs of iron produced on the surface of wustite containing 0.5%CaO by H₂ reduction at 600, 800 and 1000°C.

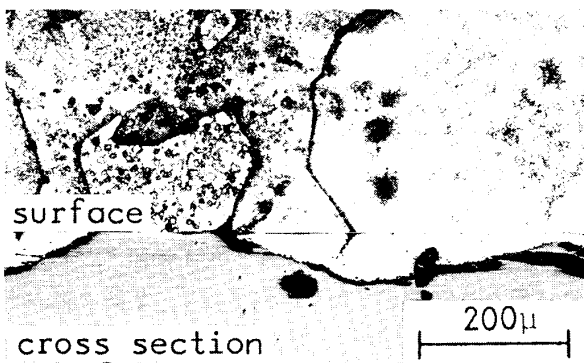


Photo. 7. Micrographs showing both the surface and the cross section of iron produced on the surface of wustite containing 0.5%CaO by H_2 reduction at $1000^\circ C$.

試料表面のウスタイト/鉄界面の SEM 像観察では、ウスタイト側に数 μm の凹凸が生成し、その形状は温度が低くなるほど微細になつていて鉄核中の気孔の形と良く似ていた。また、還元鉄相中には重松ら⁵⁾が報告したような繊維状鉄は観察されなかつた。また、鉄核の深さ方向の CaO の濃度分布を EPMA で調べた結果、井口ら⁶⁾が報告しているようなウスタイト中での CaO の濃化も観察されなかつた。Photo. 7 は $1000^\circ C$ (12 s) 還元で生成した核の表面と断面の合成写真である。鉄核の断面はどの温度でも写真のようなレンズ状に発達しており、その内部はこの時点ですべてスポンジ鉄となつている。しかも CaO 添加試料表面での核の生成頻度は純粋なウスタイトよりもずっと大きいので、Photo. 7 に示した未反応のウスタイト表面にもすばやく鉄核が生成し他のレンズ状核とつながり、それ以降の還元は Photo. 2 に見られるように比較的トポケミカルに進行してゆくものと考えられる。

3.4.3 SiO_2 添加ウスタイト

SiO_2 添加ウスタイトの場合、 $1000, 800^\circ C$ 還元では、試料表面に小さな鉄が点々と生成し、還元を継続しても核の横方向への成長はほとんどなく、核の密集度が増加するのみで、前述の2種類の試料とは違つた核の生成、成長様式が観察されたが、 $600^\circ C$ 還元の様子は純粋なウスタイトや CaO 添加ウスタイトと良く似ていて、小さな核が試料全体を覆つてゆく。

試料表面のウスタイト/鉄界面の SEM 観察では、CaO 添加試料と同様にウスタイト中の凹凸が鉄核中の気孔形と似ていて純粋なウスタイト、CaO 添加ウスタイトとの際だつた違いは認められなかつた。 SiO_2 添加ウスタイトの場合、鉄核が非常に小さいため、核断面の観察は困難であつたが、その形状は $1000, 800^\circ C$ で半

球状や不定形の鉄が、また低温側の $600^\circ C$ ではレンズ状の鉄が観察され、その内部は CaO 添加ウスタイトよりも粗い多孔質鉄であつた。

以上のことから、還元初期におけるウスタイト表面での鉄核の生成とその表面方向及び断面方向への成長様式がその後の生成鉄の形態を決定することが分かつた。従つて、生成鉄の形態ひいては還元速度の還元温度及び添加不純物の種類による違いを明らかにするには、これらの因子によつて鉄核の生成と成長に違いが生じる機構を明らかにすることが必要であるが、この点は今後に残された課題である。

4. 結 言

緻密なウスタイトの H_2 による還元速度に及ぼす CaO と SiO_2 の影響を生成鉄の形態、とくに還元初期の鉄の核生成と成長様式との関係に重点をおいて調べ、次のことが明らかになつた。

1) $600\sim 1000^\circ C$ 還元で観察された生成鉄の形態は、粗大な気孔を含む緻密な鉄、気孔の少ない緻密な鉄、多孔質なスポンジ鉄の3種類に分類される。

2) 純粋なウスタイトの場合、ウスタイト表面が比較的少数の鉄核の成長によつて覆われてしまうとき ($800^\circ C$ 以上) は、緻密な鉄が生成される。一方、ウスタイト表面の個々の生成鉄核がきわめて小さく、それらの核がその後もさほど成長せず、新たな核が生成してウスタイト表面を覆つてゆくとき ($700^\circ C$ 以下) は、多孔質なスポンジ鉄が生成する。

3) 還元初期の生成鉄核の断面観察の結果、緻密な鉄層中に含まれる粗大な気孔は、単にウスタイトと還元鉄の比容積の差と焼結作用によるものであると推定される。

4) CaO 添加ウスタイト試料表面のウスタイト/鉄核界面の観察で、ウスタイト側の表面形状は、鉄核中の気孔形態と良く似ていた。鉄核の断面はすべての温度で、純粋なウスタイトの還元の場合と異なりすべてスポンジ鉄になつていて、KHALAFALLA ら¹⁾が報告しているように、ウスタイトに固溶した CaO が、 H_2 とウスタイト表面の化学反応を促進していることを示唆していた。

5) SiO_2 添加ウスタイトは、他の2種類の試料と異なり、高温還元でもウスタイト表面の鉄核は非常に小さく、還元を継続しても核の試料表面に沿つた横方向の成長はほとんどなく、核の密集度が増加するのみであつたが、試料表面のウスタイト/鉄核界面のウスタイト側の表面形状は、CaO 添加試料の場合と良く似ていた。 $700^\circ C$ 還元で観察された生成鉄の形態は他の温度のそれ

との違いがきわだっているが、還元初期の鉄の核生成と成長様式の観察からは、機構の違いを説明できる材料は得られなかった。

文 献

- 1) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON, Jr: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **239** (1967), p. 1494
- 2) 井口義章, 井上道雄: *鉄と鋼*, **65** (1979), p. 34
- 3) 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** (1982), p. 2046
- 4) H. NAKAGAWA and Y. ONO: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25** (1985), p. 1021
- 5) 重松信一, 岩井彦哉: *鉄と鋼*, **72** (1986), p. 2040
- 6) 井口義章, 井上道雄: *鉄と鋼*, **65** (1979), p. 1962
- 7) T. ELKASABGY and W-K. LU: *Metall. Trans. B*, **11** (1980), p. 409
- 8) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: *東北大学選研彙報*, **31** (1975), p. 118
- 9) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和: *東北大学選研彙報*, **31** (1975), p. 127
- 10) 井口義章, 福永光成, 平尾次郎: *日本金属学会誌*, **46** (1982), p. 780
- 11) R. PIEPENBROCK, K. KOCH and G. TROMEL: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **47** (1976), p. 141
- 12) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二, 岩井雅治: *鉄と鋼*, **67** (1981), S670
- 13) M. MOUKASSI, M. GOUGEON, P. STEINMETZ, B. DUPRE and C. GLEITZER: *Metall. Trans. B*, **15** (1984), p. 383
- 14) A. A. EL-GEASSY: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **25** (1985), p. 1036
- 15) D. H. St. JOHN and P. C. HAYES: *Metall. Trans. B*, **13** (1982), p. 117
- 16) 川上 潔: 九州大学修士論文 (昭和 58 年 3 月)
- 17) 吉越英之, 徳田昌則, 大谷正康: *日本金属学会誌*, **36** (1972), p. 1093
- 18) 岩井彦哉, 重松信一: 学振 54 委-No. 1477 (昭和 53 年 11 月)
- 19) 井口義章, 山南弘文, 平尾次郎: *日本金属学会誌*, **49** (1985), p. 351
- 20) L. von BOGDANDY and H-J ENGELL 著, 森山 昭他訳: *鉄鉱石の還元* (1975), p. 36 [養賢堂]
- 21) P. K. FOSTER and A. J. E. WELCH: *Trans. Faraday Soc.*, **52** (1956), p. 1626
- 22) D. H. St. JOHN, S. P. MATTHEW and P. C. HAYES: *Metall. Trans. B*, **15** (1984), p. 701
- 23) D. H. St. JOHN, S. P. MATTHEW and P. C. HAYES: *Metall. Trans. B*, **15** (1984), p. 709
- 24) F. NAKIBOGLU, D. H. St. JOHN and P. C. HAYES: *Metall. Trans. B*, **17** (1986), p. 375