

緒言 緻密なウスタイトに関する還元挙動に関しては、最近多くの研究結果が報告されているが、第三元素を添加したものは極めて少ない。本研究においては CaO を固溶させた緻密なウスタイトを溶解法を用いて作製し、ウスタイトの還元におよぼす CaO ならびに格子欠陥濃度の影響を検討した。

試料 なるべく純度の高い鉄粉を酸化して作った Fe_2O_3 とこの Fe_2O_3 と高純度試薬の CaCO_3 とより合成した $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と上記鉄粉を所定の CaO (0, 0.5, 1, 3, 4 wt %) を含むウスタイトとなるよう配合し鉄るつぼで溶解した。冷却後約 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$ の板状試料を切り出し、 1200°C において 20 hr $\text{CO}-\text{CO}_2$ 気流中にて均一化処理を行ない還元用試料とした。

還元実験 還元実験は横型自動熱天秤を使用し、 $\text{CO}:\text{CO}_2 = 87:13$ の還元ガスを用い、 700 cc/min の流量で、 800° , 900° , 1000°C で行なった。また還元前後の試料は顕微鏡、走査電顕での観察を行なった。

結果および考察 ① 還元速度におよぼす CaO の影響は極めて大きく、0.5 % CaO でも著しく増大する。 800°C における還元では 0.5 %, 1 %, 3 % CaO と段階的に増大しているのがみられるが、 900° および 1000°C では 0.5 % CaO で著しく増大し、1 %, 3 % CaO と余り変らない。② 1000°C における純粋なウスタイトの潜伏期は約 10 分であるのに比し 0.5 % CaO を含むウスタイトでは数分に短縮される。この傾向は 800° ; 900°C で著しく CaO 濃度の増加とともに潜伏期の短縮がみられた。③ 3 % CaO を含むウスタイトについては格子欠陥濃度 y を 0.074 から 0.106 に変化させてみたが、 y の影響は CaO の影響に比して著しく小さかった。④ 未反応核モデルを用いて還元結果を整理し、還元ガス境膜内物質移動係数 (k_f)、粒子内拡散係数 (D_g)、反応速度定数 (k_r) を求めて検討した。還元過程における還元速度に対するそれぞれの抵抗の割合を比較した結果いずれの場合も化学反応抵抗の割合が大きくこのような実験手法が反応速度定数を求めるのに好都合であることが分った。また 3 % CaO の場合には純粋なウスタイトに比べ粒子内拡散抵抗の割合は増大したが、反応抵抗の割合は減少した。⑤ 顕微鏡ならびに SEM の観察結果によれば純粋なウスタイトの還元生成鉄は個々の結晶粒が粒状に成長し、気孔は大きく発達しているのが特徴的である (写真 1 (a))、3 % CaO を含むウスタイトでは ひだ状の還元生成鉄が連なっており気孔は小さい (写真 1 (b))。

微量の CaO を含んだ緻密ウスタイトの還元速度が促進される機構については今後の課題である。

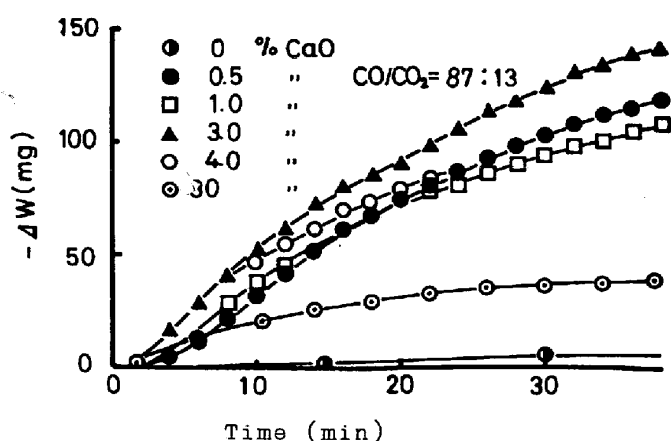


図 1. CaO を含むウスタイトの還元曲線 (900°C)

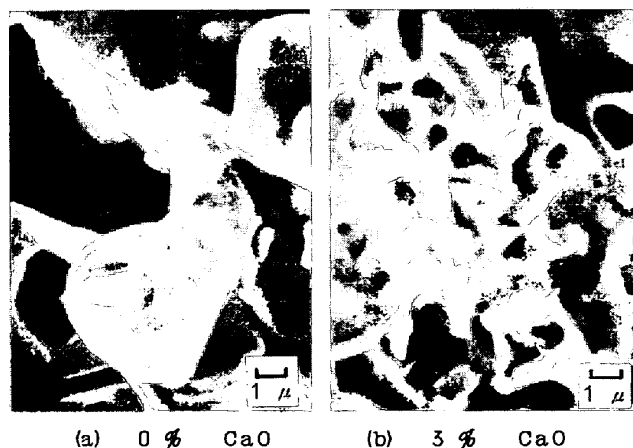


写真 1. 還元鉄の走査電顕写真 (900°C)