

論 文

UDC 669.162.282 : 669.046.464 : 548.55

酸化鉄単結晶の還元試験*

佐山 惣吾**・植田 芳信**・横山 慎一**

The Reduction of Iron Oxide Single Crystal

Sogo SAYAMA, Yoshinobu UEDA, and Shin-ichi YOKOYAMA

Synopsis:

The change of crystal structure during the reduction of iron oxide and the growth mechanism of fibrous iron were investigated.

In order to elucidate the crystallographic transition of Fe_2O_3 during the reduction, platelets of Fe_2O_3 single crystal with flat (0001) plane (approx. 5 mm in width and 0.5 mm in thickness) were used as samples. Each of Fe_3O_4 , FeO, and Fe was prepared by the reduction of the Fe_2O_3 sample at 750°C in the CO-CO₂ mixture with an appropriate composition for each. The structures of the products were analyzed by X-ray diffraction including the Lane methods and scanning electron microscopy (SEM).

The X-ray diffraction revealed that (0001) plane of Fe_2O_3 changed to (111) plane of Fe_3O_4 and (111) plane of FeO by epitaxial reactions. SEM revealed that as the reduction proceeded, steps parallel to (0001) plane of Fe_2O_3 appeared remarkably, and fibrous iron grew from some nuclei on the steps. The fibrous iron was never seen on (0001) plane of Fe_2O_3 , and the direction of most active growth was $[2\bar{1}10]$ of Fe_2O_3 .

1. 緒 言

酸化鉄の還元機構, 例えば鉄鉱石の粉化および異常膨脹については既に多くの研究がなされている。著者ら¹⁾は前報において6種の天然鉄鉱石を試料とし, 還元時における異常膨脹の機構について検討した。その結果鉄鉱石の結晶構造と異常膨脹性との間には明らかな関連があることを見出した。すなわち異常膨脹が起きる鉄鉱石は結晶性がよく, かつ微細な規則性(例えば連晶)を示す。一方異常膨脹を起こさない鉄鉱石は結晶の成長が不十分で, 不規則なモザイク状組織を示すことが明らかになった。しかし天然鉄鉱石は多結晶体であるために, 結晶面と還元特性の関係についての検討は不十分であつた。

本報においては酸化鉄単結晶を試料とし, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の各還元過程における結晶配列の変化をX線回折により, また異常膨脹の原因となる繊維状金属鉄の成長機構を走査電子顕微鏡観察により検討した。

2. 供試料および実験方法

2.1 供試酸化鉄

Fe_2O_3 単結晶(板状), Fe_3O_4 単結晶(八面体), ブラジル赤鉄鉱, スワジールランド赤鉄鉱および茂山磁鉄鉱の5種を実験に供した。それら酸化鉄の特徴は次の通りである。

Fe_2O_3 単結晶は知床産で, (0001)面の発達した板状結晶であり, その大きさは平且面(0001)の幅が約5~10mm, 厚さは約0.5mmである。また, へき開面は(0001)および(10 $\bar{1}$ 1)である(Photo. 1(a))。

Fe_3O_4 単結晶は香焼産で, (111)で囲まれた八面体であり, その大きさは約3mmである。Photo. 1(b)にへき開面(111)を示した。

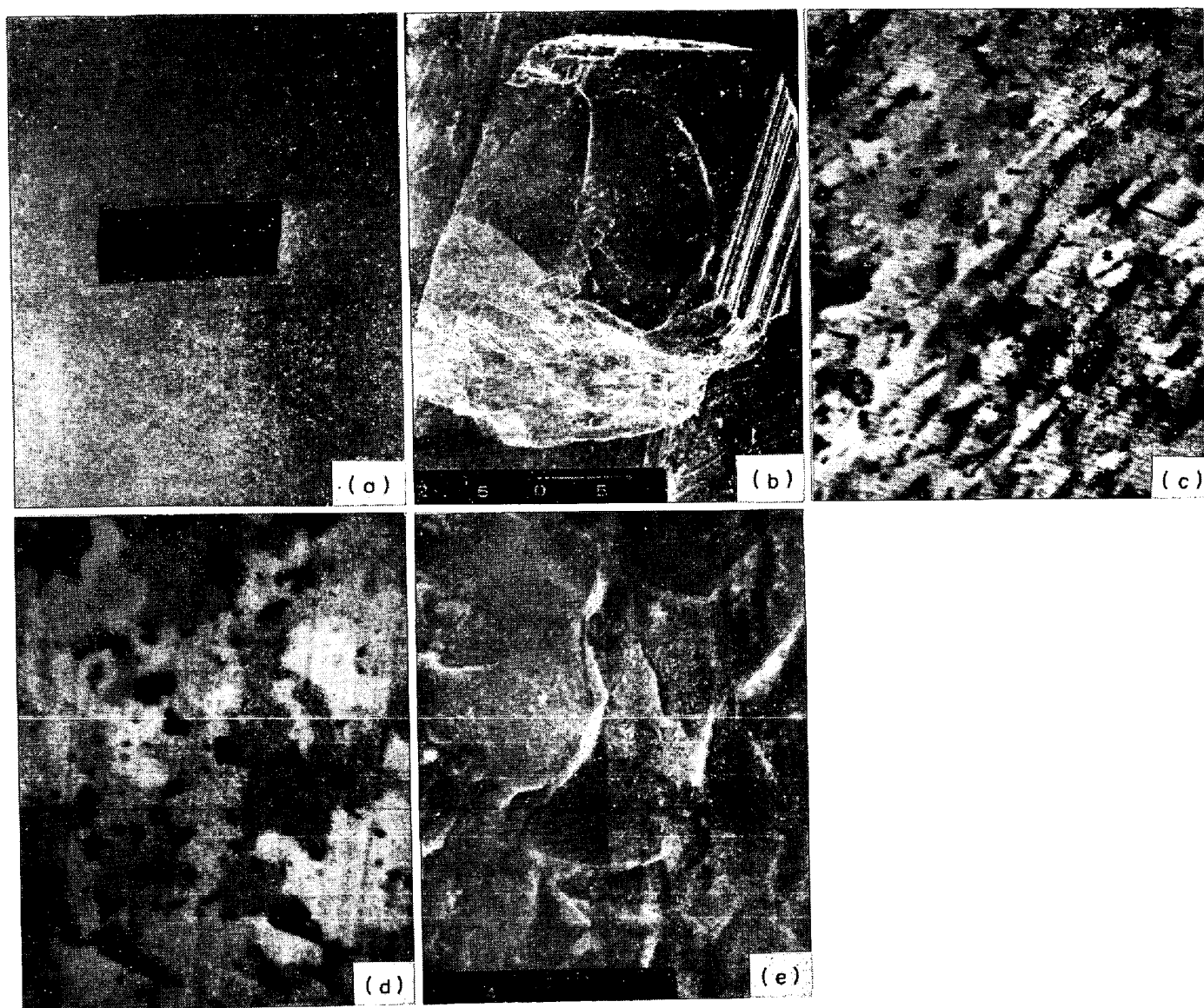
ブラジル赤鉄鉱は典型的な層状組織を示し(Photo. 1(c)), (0001)面で容易にへき開される。

スワジールランド赤鉄鉱は結晶化が不十分であり, 粒界は不規則なモザイク状を示す(Photo. 1(d))。

茂山磁鉄鉱は, 酸化を受けていない緻密な鉄石である

* 昭和49年4月本会講演大会にて発表 昭和49年12月6日受付 (Received Dec. 6, 1974)

** 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Higashisukisappu, Toyohira-ku, Sapporo 061-01)



(a) Fe_2O_3 single crystal, $\times 1.5$, (b) Fe_3O_4 single crystal, $\times 25$, (c) Brazil hematite ore, + nicol, $\times 100$, (d) Swaziland hematite ore, + nicol, $\times 400$, (e) Mosan magnetite ore, $\times 250$

Photo. 1. Iron oxide samples.

(Photo. 1 (e)).

2.2 実験方法

走査電子顕微鏡 (SEM) の試料台 (軟鉄製, 直径 10 mm, 高さ 5 mm) 上に酸化鉄試料を置き, それを石英ボートに乗せ, 水平管状炉 (内径 32 mm) を用いて還元を行なった。

前報の実験において, グリーンホールを還元した場合に最も異常膨張が起きるのは約 750°C であつたので今回の実験においても還元温度は 750°C とした。還元ガスは $\text{CO}-\text{CO}_2$ および H_2-N_2 で, その流量は $200\text{cc}/\text{min}$ とした。各酸化状態の酸化鉄は, $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスの組成を変えて還元することにより作られた。還元後の試料は電気炉をガスの出口方向に移動させることにより, 反応管内で放冷を用いない, 還元ガスを N_2 に切り

変えてから試料をとり出した。試料は SEM 用の試料台に置かれたまま SEM にセットし, 還元後の試料表面を観察した。

Fe_2O_3 板状単結晶は SEM 観察の他に, X線回折による結晶構造の解析に用いられた。粉末X線回折装置の試料台に還元した単結晶を試料台の面に平行になるように貼りつけ回折を行なった。またこの試料は透過ラウエ法による結晶解析にも用いられた。ラウエ法はタングステン管 (40kV , 15mA) を用い, 試料とフィルム間の距離は 40mm である。

3. 実験結果

3.1 X線回折

Fig. 1 に Fe_2O_3 板状単結晶を $\text{CO}-\text{CO}_2$ 気流中で各

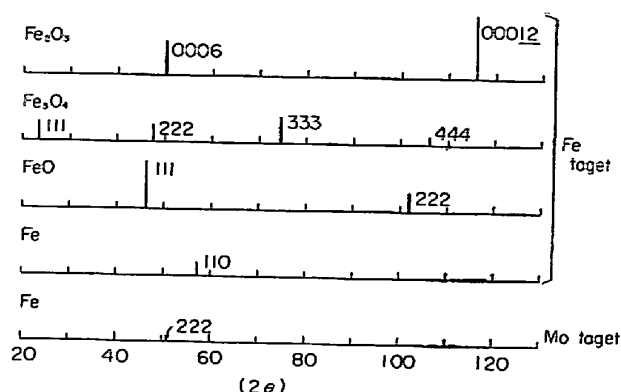


Fig. 1. X-ray diffraction lines of reduced product from platelet of Fe_2O_3 single crystal.

酸化物の状態まで還元した場合の, FeK_α X線を用いた X線回折の結果を示した.

Fe_2O_3 の回折線は (0001) に平行な (0006) および (00012) のみが観察された. Fe_3O_4 については (111) およびそれに平行な (222), (333), (444) の回折線のみが観察された. FeO については (111) および (222) の回折線のみが観察された.

以上の結果より Fe_2O_3 の (0001) 面は Fe_3O_4 の (111) 面に, さらに FeO の (111) 面にと還元過程で変化することがわかる.

つぎに Fe まで還元された試料については, 極めて弱い (110) の回折線のみが観察された. Fe (222) の回折線は FeK_α X線では観察されないので, MoK_α X線を用いて回折を行なった. この結果でも Fe の (222) の回折線は観察されなかつたので, つぎにラウエ法による回折を行なった. H_2 気流中で Fe まで還元された板状試料の透過ラウエパターンを Photo. 2 に示した. 斑点はかなり乱れておりその面指数を明らかにすることはできないが, この結果から還元鉄もおおよそその 3 回対称性を保持しており, したがって Fe_2O_3 の (0001) 面がそ

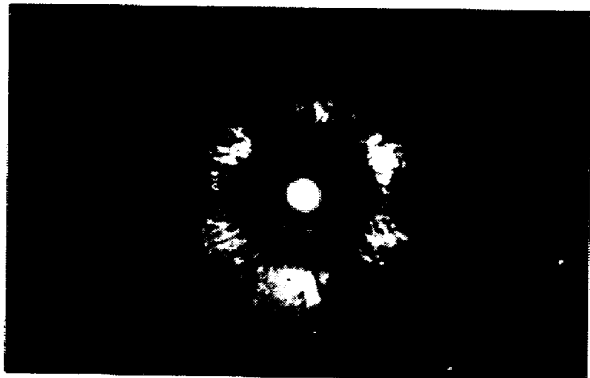


Photo. 2. Raue pattern of iron platelet reduced from Fe_2O_3 single crystal, $\times 1$.

の最終還元産物である Fe の (111) 面と一致している可能性もある.

3.2 顕微鏡観察

3.2.1 Fe_2O_3 板状単結晶の $\text{CO}-\text{CO}_2$ 還元

還元前の結晶を Photo. 3 (a) に示した. SEM 写真上に Fe_2O_3 単結晶の観察した結晶面を次のように印をした. すなわち C : (0001), r : (10 $\bar{1}$ 1), S : [2 $\bar{1}$ 10] 方向が現われる断面である. Photo. 3 (b) に拡大した写真を示した.

Photo. 3 (c) に $\text{CO}-\text{CO}_2$ 気流中で Fe_3O_4 まで還元した試料の表面を示した. C 面 (Fe_3O_4 の (111) 上) には細い亀裂が不規則にみられ, r 面上には C 面に平行なステップが現われる. Photo. 3 (d) に FeO まで還元した場合の表面を示した. 大きな亀裂がおおよそ C 面に (FeO) の (111) に平行に発達するようすがみられる.

Photo. 3 (e) に Fe まで還元された Fe_2O_3 単結晶を示した. これからわかるように還元前の外形は還元後もほぼ完全に保たれている. 拡大した写真 Photo. 3 (f) で示されているように, 繊維状金属鉄は C 面上ではほとんどみられず, 一方その側面上には繊維状金属鉄の成長は顕著である. Photo. 3 (g) は r 面の拡大写真であるが, 繊維状金属鉄のほかには花卉状の突起もみられる. 特に繊維状金属鉄の成長が盛んなのは [2 $\bar{1}$ 10] 方向であり (Photo. 3 (h)), それは Fe_2O_3 の二つのへき開面の交線のなす方向と一致している.

3.2.2 Fe_2O_3 板状単結晶の H_2-N_2 還元

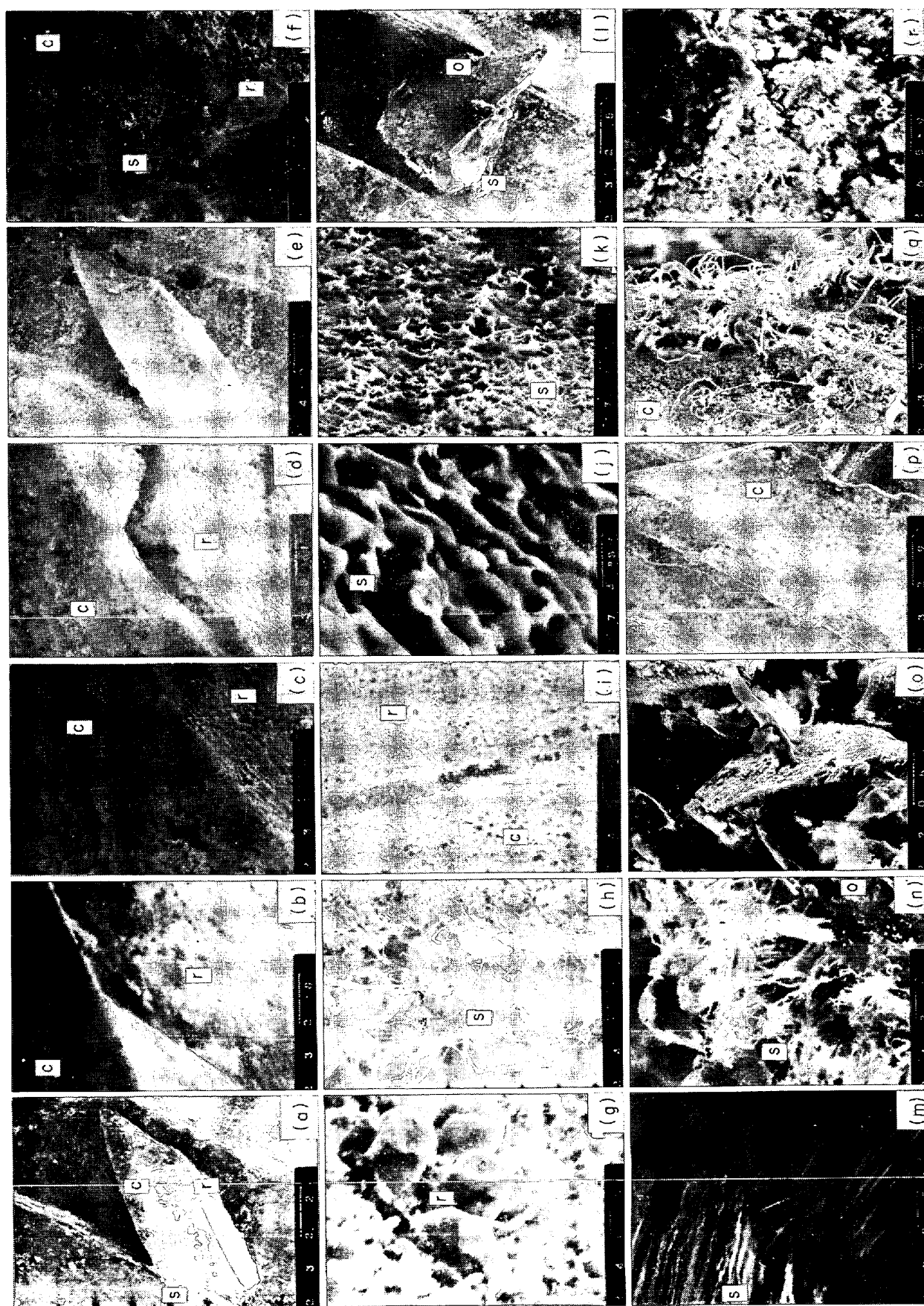
Photo. 3 (i) に H_2 気流中で Fe まで還元した試料の表面を示した. $\text{CO}-\text{CO}_2$ 還元の場合とは異なり, C 面と r 面はほぼ同様な組織を示している. Photo. 3 (j) に S 面の拡大写真を示したが, 還元鉄の表面は滑らかであり, 繊維状金属鉄の成長はみられない.

H_2 還元の場合繊維状金属鉄の成長が起きるかどうかわるため, N_2 で希釈した H_2 ガス ($\text{H}_2 : \text{N}_2 = 20 : 80$) を用い還元試験を行なった. Fe まで還元された S 面を Photo. 3 (k) に示した. これよりわかるように, H_2 濃度の低い気流中で還元を行なった場合には細長く金属鉄が成長する傾向がみられる. ただし CO 還元の場合と比較するとその成長は極めて穏やかである.

3.2.3 Fe_3O_4 八面体単結晶の CO 還元

Photo. 3 (l) に還元前の Fe_3O_4 単結晶を示した. なお Fe_3O_4 単結晶の (111) 面およびその破断面を, それぞれ O および S として, 写真上に印をした. Photo. 3 (m) は FeO まで還元された S 面を観察したものである.

Photo. 3 (n) に CO 気流中で Fe まで還元した試



Mark c, r, s and o mean (0001) of Fe_2O_3 , (1011) of Fe_2O_3 and (111) of Fe_3O_4 , respectively. (a) Fe_2O_3 before reduction, $\times 25$. (b) enlarged picture of (a), $\times 750$. (c) Fe_2O_3 , $\text{CO} : \text{CO}_2 = 15 : 85$, $\times 2500$. (d) Fe_2O_3 , $\text{CO} : \text{CO}_2 = 50 : 50$, $\times 2500$. (e) Fe_2O_3 , CO , $\times 25$. (f) enlarged picture of (e), $\times 250$. (g) enlarged picture of (e), $\times 750$. (h) enlarged picture of (e), $\times 2500$. (i) another part of (i), $\times 2500$. (j) another part of (i), $\times 2500$. (k) Fe_2O_3 , $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 20 : 80$, $\times 750$. (l) Fe_3O_4 before reduction, $\times 25$. (m) Fe_3O_4 , $\text{CO} : \text{CO}_2 = 50 : 50$, $\times 2500$. (n) Fe_3O_4 , CO , $\times 750$. (o) Mosan ore, CO , $\times 1500$. (p) Brazil ore before reduction, $\times 25$. (q) Brazil ore, CO , $\times 750$. (r) Swaziland ore, CO , $\times 750$.

Photo. 3. Surface structure of iron oxides reduced at 750°C for 30 min in a atmosphere of $\text{CO}-\text{CO}_2$ and H_2-N_2 .

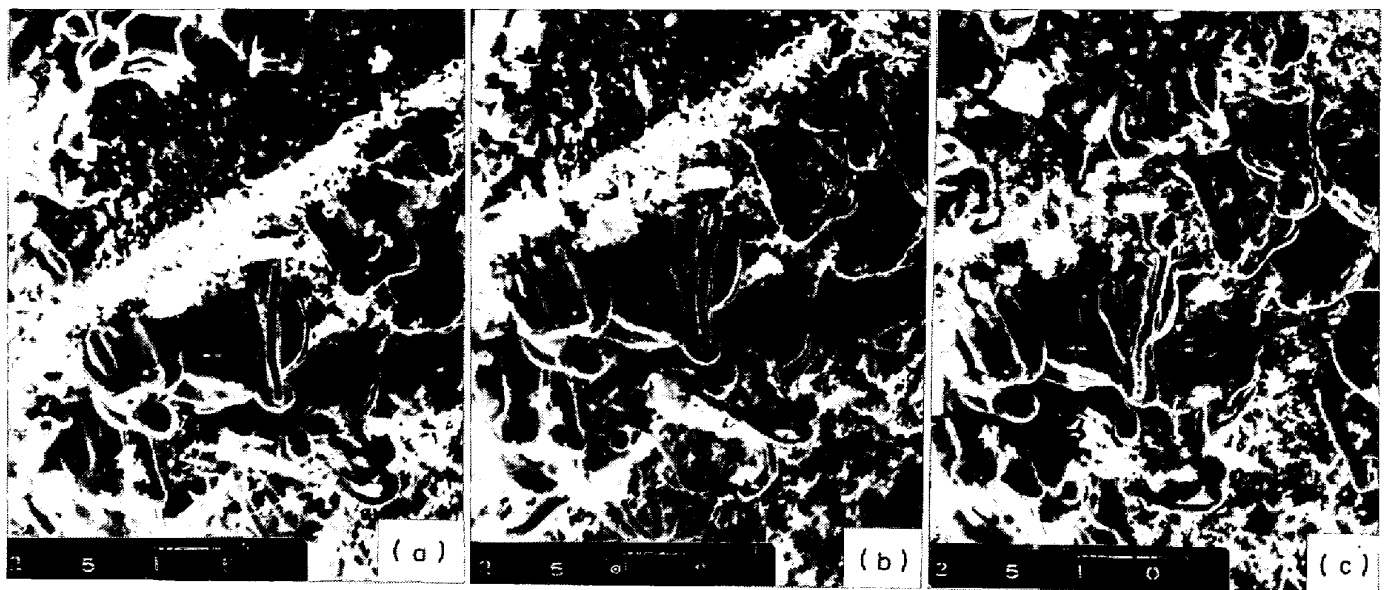


Photo. 4. Continuous observation of fibrous iron growth during the reduction of Fe_2O_3 single crystal at 750°C in CO atmosphere.

(a) 30 min (b) 45 min (c) 90 min, $\times 750$

料の表面を示した。この結果より Fe_3O_4 の (111) 面上には繊維状金属鉄の成長はみられず、その断面方向に繊維状金属鉄の成長が顕著であることがわかる。

3.2.4 鉄鉱石の CO 還元

Photo. 3 (o) に茂山磁鉄鉱を CO 気流中で Fe まで還元した場合の表面を示した。これからわかるようにステップの現われる面上に繊維状金属鉄がみられる。

板状に発達したブラジル赤鉄鉱を Photo. 3 (p) に示した。この赤鉄鉱粒子の平坦な面は (0001) 面と思われる。この粒子を CO 気流中で Fe まで還元した場合の表面を Photo. 3 (q) に示すが、この場合も (0001) 面上には繊維状金属鉄はみられず、その側面上に繊維状金属鉄の成長が起きている。

Photo. 3 (r) にスワージーランド赤鉄鉱を CO 気流中で Fe まで還元した場合の表面を示した。これからわかるようにスワージーランド赤鉄鉱のように結晶性がよくなく、不規則な粒界を有する酸化鉄を還元しても繊維状金属鉄の成長はみられない。

3.2.5 繊維状金属鉄の成長過程

Photo. 4 (a), (b), (c) に板状 Fe_2O_3 単結晶を CO 気流中で 30 min, 45 (30+15) min, 90 (30+15+45) min 還元した場合の、繊維状金属鉄の成長過程を同一箇所を観察した結果を示した。これより繊維状金属鉄は還元時間とともに、その根本より成長することが明らかである。

4. 考 察

以上の実験結果より $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ と還元が進行するにしたいが、 Fe_2O_3 の (0001) 面および Fe_3O_4 の (111) 面に平行なステップが見られることがわかった。このステップは規則的に現われ、その間隔は $1 \sim 2 \mu$ である。BLEIFUSS²⁾ が述べているように、このステップは還元が進行するにともない、結晶内の酸素および鉄イオンの再配列が起きるときの応力のため生ずるものと考えられている。

X線回折の結果から Fe_2O_3 の (0001) 面および Fe_3O_4 の (111) 面は還元反応の過程で極めて安定であることがわかる。これは酸素のほぼ最密パッキングの層が結晶中に安定して存在することを示している。このため、 Fe_2O_3 の (0001) 面、 Fe_3O_4 の (111) 面および FeO の (111) 面が一致するのであろう。そしてそれらの面に平行なステップが生じていることにより、還元過程において結晶は Fe_2O_3 の [0001], Fe_3O_4 の [111], FeO の [111] の軸方向が一致した薄い結晶片の積み重なりによつてできていると考えられる。それぞれの結晶片は緩く結合されており、また微細な亀裂の存在も予想できる。この結晶片間の粒界内は Fe^{++} の拡散が極めて容易と考えられる。また、同様に Fe_2O_3 のもう一つのへき開面 (10 $\bar{1}$ 1) に沿った粒界も存在すると思われ、2つのへき開面 (0001) と (10 $\bar{1}$ 1) の交線のなす方向 [2 $\bar{1}$ 10] には $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ の還元段階で Fe^{++} の拡散が特に進みやすい

と考えられる。繊維状金属鉄の成長過程を観察した結果それは根本より成長することが明らかである。

繊維状金属鉄の成長機構について、不破ら³⁾や GRÄNSE⁴⁾は次のように説明している。すなわち還元反応で FeO の表面より酸素が除去されることによつて過飽和となつた Fe^{++} と電子が、表面に生成した数少ない核に集中的に拡散し鉄相となることにより繊維状金属鉄が成長すると述べている。また小野田ら⁵⁾は繊維状金属鉄の成長現象について、これは表面反応速度と体拡散速度との相対関係により決まるものと解している。著者らも同様な機構により繊維状金属鉄が成長すると考えるが、そこで注意したことは CO 還元の場合繊維状金属鉄の成長は酸化鉄結晶の特定な面、すなわち Fe_2O_3 の (0001), Fe_3O_4 の (111) および FeO の (111) 面上にはみられず、それらの側面上にみられるということである。

吉越ら⁶⁾は、人工 FeO (単結晶の集合体) を試料とし、 H_2 と CO 還元による鉄相の成長について検討し次のことを明らかにしている。CO 還元では鉄核の発生するまでの時間が H_2 還元より著しく長く、核はほとんど試料のへりから発生する。還元反応は鉄と FeO 相の界面で進み、鉄相は多孔質である。一方 H_2 還元では鉄核は試料の表面にも発生し表面の鉄相の成長は速く、緻密な鉄が FeO 表面を覆うと同時に FeO 内部に粒状に鉄が形成される。この報告において H_2 還元の場合には、鉄相の成長速度は FeO 結晶の面指数に依存しないことを確かめて実験を行なっているが、CO 還元についてそれを確かめていない。

Fe_2O_3 単結晶を試料とし、CO- CO_2 および H_2 - H_2O を用い Fe_3O_4 安定域で還元したときの結晶面を観察した報告⁷⁾がある。これによると H_2 還元では (0001) および (10 $\bar{1}$ 1) 面とも同様に気孔しかみられないが、CO 還元では (10 $\bar{1}$ 1) 面上に (0001) 面に平行な割れがみられ、面指数により還元の進行が異なっている。このように H_2 と CO による酸化鉄の還元性状の相異は現象論的には明らかにされているが、還元ガスの特性による還元機構の相異については十分に解明されていない。

著者らはこれまでの実験で明らかになつた現象および上述した他の研究者の報告を参考にして、繊維状金属鉄の成長機構について次のように考察を行なつた。

(1) Fe_2O_3 板状単結晶の還元

CO 還元において鉄核は Fe_2O_3 の (0001) 面の側面、すなわち還元された FeO の (111) 面の側面上に生成する。FeO の (111) 面に平行に発達した粒界内の Fe^{++} の拡散速度は大きく、核の周辺の Fe^{++} 濃度は低いためその流れは核に集中する。核において $\text{Fe}^{++} + 2e \rightarrow \text{Fe}$ の

反応により鉄相をなし、核の鉄相を押し上げるようにして根本より繊維状金属が成長する。表面反応速度は遅く核はある大きさ (約 $1 \sim 3 \mu$) 以上にならないため、成長した繊維状金属鉄の太さはほぼ根本の太さと同様である。核が FeO の (111) 面の側面上のステップに沿つて細長く形成したときは、金属鉄は花卉状の突起となつて成長する。

H_2 還元の場合は鉄核は FeO 結晶の面指数に依存することなくして生成し、表面反応速度が大きいため鉄核は成長し鉄相は結晶の全表面を覆う。この場合には特定の核への Fe^{++} の優先的な拡散は起らないため繊維状金属鉄の成長はみられない。

稀釈した H_2 による還元の場合は、CO 還元の場合と同様に鉄核は FeO の (111) 面の側面上に生成しやすい。 H_2 濃度が低いため表面反応速度は遅く、それと比較して体拡散速度が大きいため核に向かつて Fe^{++} の拡散が進み、繊維状金属鉄が成長する。しかし CO 還元の場合とは異なり、稀釈 H_2 還元の場合は緩やかではあるが表面反応も同時に進行し、鉄核は FeO の表面上で成長する。このため繊維状金属鉄は先端が細く根本が太い形状を示す。核の成長がさらに進み核同志が接触し、やがて表面を鉄相が覆うようになると繊維状金属鉄の成長はとまる。そのため CO 還元でみられるような細長い繊維状金属鉄の成長はみられない。

(2) Fe_3O_4 八面体単結晶の還元

Fe_3O_4 の還元の場合も、 Fe_2O_3 の場合とほぼ同様な機構で還元が進行する。 Fe_3O_4 の (111) 面、すなわち還元された FeO の (111) 面に平行に発達した粒界内は Fe^{++} の拡散が容易であり、また核生成は FeO の (111) 面の側面上に起きやすい。このため FeO の (111) 面上には繊維状金属鉄はみられず、(111) 面の側面上にのみその成長がみられる。

(3) 鉄鉱石 3 種類の還元

スワージーランド赤鉄鉱は規則性のない結晶粒を有し、この鉱石を還元しても Fe^{++} の拡散が容易な粒界が生じ難いため繊維状金属鉄の成長はみられない。

ブラジル赤鉄鉱は C 面の発達した層状構造を有し、板状単結晶を還元した場合と同様に繊維状金属鉄の成長がみられる。

茂山磁鉄鉱の還元の場合もステップの生成がみられ、その面上に繊維状金属鉄が成長する。

5. 結 言

酸化鉄単結晶を試料に用い、還元過程における結晶配列の変化を観察するとともに、繊維状金属鉄の成長機構

について検討し次の結果を得た。

(1) 還元過程において Fe_2O_3 の (0001) 面は Fe_3O_4 の (111) 面に、さらに FeO の (111) 面にエピタキシユアル反応により変化する。 FeO まで還元が進行するにしたがい、 FeO の (111) 面に平行なステップが (111) 面の側面上に規則的に現れる。

(2) FeO まで還元された粒子は、 FeO の [111] 軸の方向が一致した薄い ($1\sim 2\mu$) 結晶片の積み重なりによつてできており、その間の粒界内は Fe^{++} 拡散が容易と考えられている。

(3) さらに還元が進み FeO の (111) 面の側面上に核が生成すると、過飽和の Fe^{++} は FeO の (111) 面に平行に発達した粒界内を鉄核にむかつて拡散する。核において Fe^{++} は電子と結合して鉄相となり、核を押し上げるようにして繊維状金属鉄の成長が進むものと考えられる。

(4) 繊維状金属鉄は FeO の (111) 面の側面上に成長し、(111) 面上にはみられない。この理由は鉄核は FeO の (111) 面上に生成し難いためと、(111) 面上の核にむかつて Fe^{2+} が容易に拡散できる粒界が存在しないためと思われる。

(5) 繊維状金属鉄が成長するためには、鉄核の生成および成長速度と比較して大きな速度で Fe^{++} の拡散が可能な粒界の存在が必要と思われる。したがって結晶性のよい酸化鉄を還元した場合に繊維状金属鉄が生長しやすいものと考えられる。

おわりに本研究に関し有益な御教示を頂いた北海道大学工学部金属工学科吉井周雄教授ならびに応用化学科松下徹教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. SAYAMA and Y. UEDA: Proceedings of the First International Conference on the Compaction and Consolidation of Particulate Matter (1972), p. 89
- 2) R. L. BLEIFUSS: Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971), p. 52
- 3) T. FUWA and S. BANYA: Trans. ISIJ, 9(1969), p. 137
- 4) L. GRÄNSE: Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11(1971), p. 45
- 5) 小野田, 佐々木, 嶺, 徳田: 選研彙, 24(1968), p. 91
- 6) 吉越, 徳田, 大谷: 金属誌, 11(1972), p. 1093
- 7) 富士鉄中研: 学振 54 委, 76(1969)