

(3) ウスタイトの水素による還元速度におよぼす空孔濃度の影響

鉄鋼短期大学

・重松信一、工博 岩井彦哉

1. 緒言

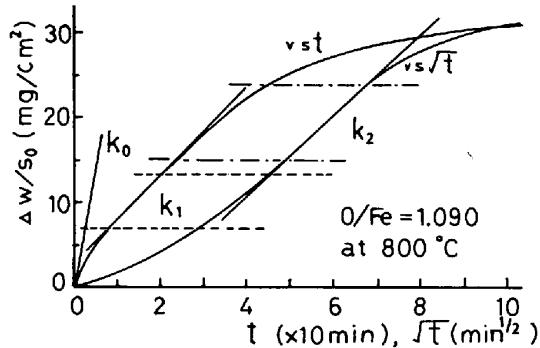
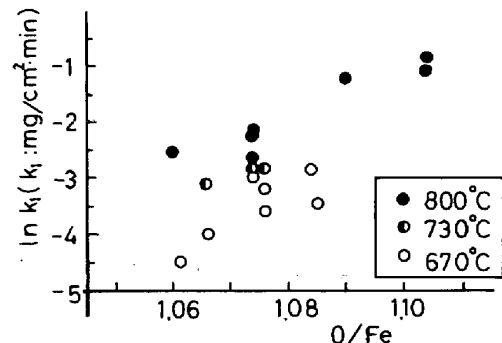
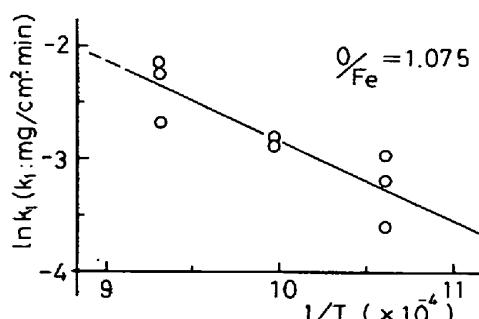
鉄酸化物のガス還元に関する研究は従来数多く行なわれてあり、ここで挙げたウスタイトの水素ガス還元の挙動と組成%Feの関係についても、すでにいくつかの報告が見られるが、なお不明な点もあり、より詳細に確かめるため組成%Feおよび還元温度(670, 730, 800, 890, 930°C)を変えて緻密な板状ウスタイトを純H₂ガスにより定温還元しその挙動を調査した。

2. 実験方法

Fe+Fe₂O₃混合粉末を圧縮成形して後、電子ビーム溶解して棒状のウスタイトを造り、これをsliceして厚さがおよそ0.8mmで重さ150mg程度の板状試料とする。先ず組成%Feを調整するためCO₂-H₂混合ガス中にて1200°Cで70hr以上保持して後急冷する。次にこの試料を真空中にて還元予定温度にまで昇温してからH₂ガスを導入して還元を開始する。H₂ガスを1atmまで満すのに要する時間は10secで、導入開始後20secでほぼ定常流(800mL/min)となり重量変化の測定が始まる(Cahn RH型Electro Balanceを使用)。なお試料の組成については各温度にて減量が30mg/cm²程度まで還元した後、引き続き1000°Cで100%還元した場合の全減量から計算される組成が重クロム酸カリウム滴定法(JIS M-8212)による分析結果とよい一致を示すと共にX線回折法(標準物質としてNaClを使用)により測定された格子定数が従来の結果とよく一致した。全試料について上記の1000°Cに於ける還元を行って、その全減量から組成を決定することとした。

3. 実験結果

試料の幾何学的表面積当たりの還元減量 $\Delta W/S_0$ を時間tおよびその平方根 \sqrt{t} に対してplotすると図1のようになる。立ち上がり期は続く初期が直線則に従い、これに続く中期が放物線則に従い、以後さらには減速するという経過がみられる。そこで初期の速度を $\Delta W/S_0 = k_0 t$ 、中期のそれを $\Delta W/S_0 = k_1 \sqrt{t}$ で表わすこととする。立ち上がり期についてはガス流が定常状態になつて直後の数十秒間が直線則に従うので、この期間の速度を $\Delta W/S_0 = k_0 t$ で表わすこととした。 $\ln k_0$ を%Feに対して温度毎にplotしたところ温度が高いほど $\ln k_0$ は大きく、また%Feに対する勾配が小さくなることが判った。 $\ln k_1$ の%Feに対するplotを結果の一例として図2に示す。温度が高いほど、%Feの大きいほど $\ln k_1$ が大きくなっている。 $\%Fe = 1.075$ の試料について $\ln k_1$ を $1/T$ に対してplotすると図3のようになり、活性化エネルギーは13.9Kcal/moleとなつた。 k_2 についても k_1 とほぼ同様の結果が得られた。

図1 還元曲線の一例と k_0 , k_1 , k_2 図2 k_1 におよぼす組成%Feの影響図3 k_1 の温度依存性