

ウスタイトの還元挙動

東北大学 工学部

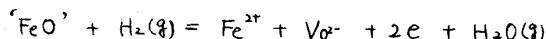
○尾花保雄 不破 祐

1. 緒言 ; Gellner と Richardson¹⁾ は固体鉄表面に生成させたウスタイトを水素還元し、900℃における還元ではトポケミカルに還元が進行せず、ウスタイドー基鉄界面から還元鉄が析出し成長していることを認めた。この現象は鉄鉱石還元過程の swelling に関連がある²⁾と思われる。そこで本研究ではウスタイトの組成、還元温度、還元速度の3種を還元鉄の析出状況に影響をおよぼす因子にとり、ウスタイトー基鉄界面から還元鉄が析出し成長する条件を求めた。

2. 実験方法 ; 実験には自動記録式熱天秤を使用した。電解鉄試料片(10×20×0.2 mm)を所定の温度までアルゴン気流中で加熱し、所定の温度に到達後、雰囲気をCO+CO₂混合ガスに切替え、試料を酸化し、表面に緻密なウスタイト層を生成させる。ウスタイトの組成はCOとCO₂とのガス比を変化させて調整した。ウスタイトの生成条件はウスタイト相安定領域の温度とガス組成とから選択した。次いでCO+CO₂混合ガスを水素に切替え、同温度でウスタイトを還元する。還元速度は水素流量を変化させ調整した。未還元ウスタイトが存在する状態で、雰囲気をアルゴンに切替え、冷却する。採取試料は顕微鏡にて断面を観察し、またE.P.M.A.によりウスタイトの組成分析を行う。

3. 実験結果および考察 ; ウスタイトー基鉄界面から還元鉄が析出し成長する現象はウスタイトの組成、還元温度および還元速度に大きく依存した。ウスタイトの組成については鉄イオン空孔濃度の増加とともに、温度については910℃以上で、また還元速度については水素流量を小さくすることによる速度の低下により表面に析出した還元鉄が緻密になり、この場合にウスタイトー基鉄界面から還元鉄が析出する。その実験条件をFe-C-O三元系状態図とともに図1に示す。水素流量は40 cc/minである。■を施した領域では、ウスタイトー基鉄界面から還元鉄が析出した。基鉄界面から還元鉄が析出した試料断面の顕微鏡写真を写真1に示す。

ウスタイトー基鉄界面から還元鉄が析出する機構は次のように考えられる。ウスタイト表面に析出した緻密な還元鉄とウスタイトとの相界面で、還元反応は



ただし、Vo^{••}はウスタイト結晶格子中のO²⁻イオン空孔。この緻密な表面の還元鉄層はウスタイトとガス相との接触により大きな抵抗を与える。従って、Fe²⁺イオンのウスタイト中の拡散速度が緻密な還元鉄層を通過するガスの移行速度と、水素によるウスタイトの還元反応速度より速い場合に、還元鉄の析出のエネルギーが小さい不均一界面で還元鉄が析出するものと考えられる。不均一界面には、ウスタイト結晶粒界、ウスタイトと基鉄との異相間の界面がある。ウスタイトー基鉄界面から還元鉄が析出する場合の下限の温度は910℃であることから、鉄ーウスタイト相界面での結晶構造の違いに起因するウスタイト格子の歪が最も核析出のエネルギーを小さくしていると考えられる。

文献 ; 1) O.H. Gellner and F.D. Richardson ; Nature, 168 (1951), 23 2) 不破祐, 萬谷志郎 ; Trans. JISI, 9 (1959), 37

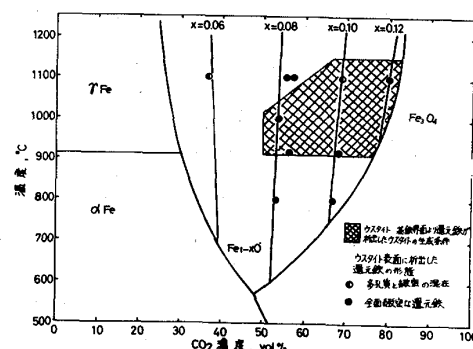


図1 $P_{\text{H}_2}=1\text{atm}$, 流量40cc/minの条件下で還元した場合のウスタイト表面に析出した還元鉄の形態と基鉄界面に還元鉄が析出した試料のウスタイト生成条件との関係

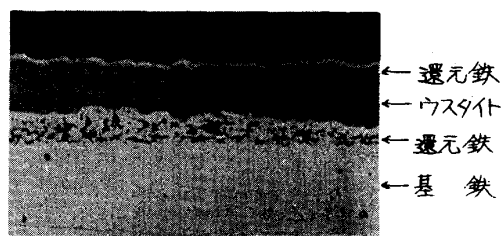


写真1 基鉄界面から還元鉄が析出した試料断面の顕微鏡写真(X200)