

© 1987 ISIJ

緻密なウスタイトの水素還元挙動におよぼす
 SiO_2 および SiO_2 と CaO 同時添加の影響

論文

重松 信一*・岩井 彦哉*2

Effect of the Addition of SiO_2 and CaO on the Reduction of Dense Wustite
with H_2

Nobukazu SHIGEMATSU and Hikoya IWAI

Synopsis:

The dense wustite plates containing SiO_2 and CaO were reduced isothermally in H_2 gas stream over a temperature range of 670 to 930°C. The wustite samples used in this work consist of FeO phase dissolving SiO_2 and CaO , Fe-Ca olivine and dicalcium silicate. It was clear that the reduction rate of the samples was affected mainly by the additives dissolved in FeO phase and slightly by the complex oxides. By the presence of very small amount of SiO_2 dissolved in FeO phase the reduction was promoted at temperatures above 800°C and retarded at temperatures below 730°C. The reduction was promoted very much by the presence of dissolved CaO over a temperature range of this work. It was recognized that the effect of these dissolved oxides on the reduction rate originated from their effect on the morphology of the reduced iron.

Key words: direct reduction; ironmaking; gaseous reduction; wustite; addition of SiO_2 and CaO ; reduction rate; morphology of reduced iron.

1. 緒 言

ウスタイトのガス還元挙動におよぼす SiO_2 の影響に関する報告^{1)~4)}はいくつか見られるが、一致した見解が得られておらず、不明な点が多い。添加 SiO_2 はウスタイトの還元を遅くするとするもの¹⁾、速くするとするもの²⁾、さらには高温での還元を速くするが低温では遅くするとする報告³⁾もある。また、その促進あるいは遅滞作用の機構についても、ウスタイト固溶体 (Fe_{1-x}O に SiO_2 , CaO が固溶したものを指し、以下 FeO と略記する) の粒間に析出する Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) に起因すると考えるもの¹⁾²⁾と、 FeO 格子中に固溶する SiO_2 の作用として論ずるもの³⁾とがある。また、 SiO_2 と同時に CaO を添加した場合の FeO の還元におよぼす影響については、稲見ら⁵⁾の簡単な報告が見られるのみで、詳しいことは不明である。

以上のように、 SiO_2 のみを添加した場合、あるいは SiO_2 と同時に CaO を添加した場合に、 FeO の還元が促進あるいは抑制される条件とそれらの作用の原因が析出物が固溶した酸化物のいずれにあるのか明白ではない。本研究はこれらの点を明らかにすることを目的として行つた。

2. 実験方法と試料の性状

2.1 実験方法

今回の還元実験に用いた試料は SiO_2 のみを 0.1, 0.2, 0.5, 3, 5% 添加したウスタイトおよび 3% あるいは 5% の SiO_2 と同時に CaO を CaO と SiO_2 の比が 0.5, 1, 1.5, 2 となるように添加したウスタイトで、実験方法は前報⁶⁾と同様である。高純度還元鉄粉(分析値は前報⁶⁾に示す)と試薬の Fe_2O_3 および CaCO_3 (いずれも Merck 保証試薬)、 SiO_2 (試薬特級)を所定の割合で鉄るつば(分析値は前報⁶⁾に示す)中に充填し、 Ar 気流中にて溶解後、そのまま凝固させた。得られた塊から $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.13\text{ cm}$ の板状試料を切り出し、57% H_2 -43% CO_2 混合ガス気流中、1100°C にて 70 h 以上保持して酸素ポテンシャルの調整(純粋 FeO では $\text{O/Fe}=1.06$ となる)を行つた試料を還元実験に用いた。還元温度はそれぞれ 670, 730, 800, 890, 930°C で、 H_2 ガス(1.0 l/min)による定温還元を行い、この間の減量を Cahn RH 型電気天秤にて測定した。

2.2 還元実験に用いた試料の性状

酸素ポテンシャル調整後の試料について、化学分析、組織観察、EPMA 分析、X線回折などを行つた。得られた結果を FeO-CaO-SiO_2 系平衡状態図⁷⁾と照合し、

昭和 57 年 9 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 8 月 25 日受付 (Received Aug. 25, 1986)

* 鉄鋼短期大学 (Iron and Steel Technical College, 1-27-1 Nishikoya Amagasaki 661)

*2 鉄鋼短期大学 工博 (Iron and Steel Technical College)

還元前の試料中に存在する各相の種類, 組成及びその分率を明らかにした. 添加した SiO_2 と CaO の一部は FeO 中に固溶し, 残りは複合酸化物として晶出している. Photo. 1 に組織写真の例を示す. 添加物の CaO/SiO_2 比 (重量比, 以下この比を B と略記) により三つのタイプに分けられる. $B < 1.1$ の場合は Photo. 1A に示すように, 初晶 FeO の粒間に連続相の Fe-Ca olivine ($2(\text{Fe}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $B=0$ のときは Fayalite である. 以下これを Olivine と略す) が FeO 粒子を分断するような形で晶出している. SiO_2 添加量が少なく, 従つて Olivine の晶出量が少ない場合, この Olivine は粒界に不連続的に散在するような形となる. $1.1 < B < 1.8$ の範囲では Photo. 1B のように, 初晶 FeO の粒間に出る Olivine 中に更に少量の $\text{Dicalcium-silicate}$ ($2(\text{Ca}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, 以下 C_2S と略記する) が晶出している. $1.8 < B$ になると Olivine は無くなり, Photo. 1C のように初晶 FeO の粒間に C_2S と FeO の層状共晶が晶出する. この場合は FeO が連続相であるため, 各初晶 FeO 粒は共晶 FeO を介してつながっている. これらの組織は凝固の際にはほぼ決定され, その後の均一化を目的とした凝固点直下における保持や酸素ポテンシャル調整の際の 1100°C における保持の間に変化するものではない.

2.3 EPMA 分析

後述するように, 本研究では還元速度を FeO 相中に固溶する SiO_2 , CaO の濃度の関数として整理した. これらの濃度は EPMA 分析により求めたが, その精度を明らかにする意味で, 分析方法を以下に述べる.

純粋 $\text{FeO}_{1.06}$ と CaSiO_3 結晶を標準試料とし, 測定された Fe , Si , Ca の特性 X 線強度に対して ZAF 補正を行つて濃度を算出した. なお O は分析精度が悪いので, 特性 X 線強度は測らず, Fe , Si , Ca がそれぞれ FeO , SiO_2 , CaO の形で存在するものとして濃度を算出して

いる. 試料は各組成ごとに 3 検体を準備し, 1 検体につき 4 点以上の分析を行い, 得られた分析値の平均値を採用した.

後出の Fig. 2 に示した試料中に占める Fayalite 相の重量百分率 W_F は, EPMA 分析によつて求めた FeO 相中に固溶する SiO_2 濃度, $(\% \text{SiO}_2)_W$ と, Fayalite 相中の SiO_2 濃度, $(\% \text{SiO}_2)_F$ および化学分析によつて求めた試片 (各組成ごとに 3 検体を準備) 中に含まれる SiO_2 の濃度, $(\% \text{SiO}_2)_T$ とから次式により算出した.

$$W_F \times (\% \text{SiO}_2)_F + (100 - W_F) \times (\% \text{SiO}_2)_W = 100 \times (\% \text{SiO}_2)_T$$

2.4 FeO 相中に検出された SiO_2 , CaO の固溶の確認

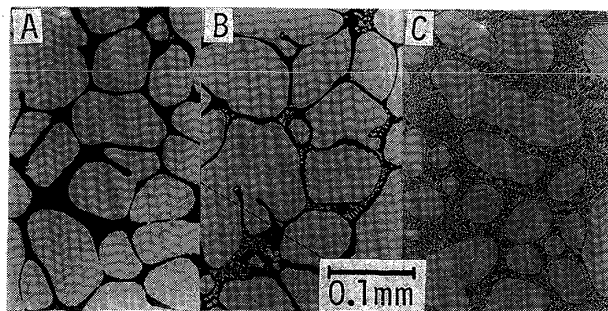
EPMA 分析で FeO 相中に検出された SiO_2 , CaO が FeO 結晶格子中に固溶していることを確かめる意味で, X 線回折により FeO 相の格子定数を測定した. SiO_2 のみを添加した試料について SiO_2 固溶量と格子定数値との関係を調査したが, FeO 相中への固溶量が少なく, したがつて格子定数の変化量もわずかであるため, これを確かめることはできなかった. しかし, 後出の Fig. 4 に示した固溶 SiO_2 量が 0.2% 程度以上の試料で測定した格子定数は, 前報⁶⁾で示した CaO のみ固溶の FeO 試料の場合よりやや小さい値が得られ, SiO_2 固溶量が極く少ない (固溶 CaO 量が 0.3% 以上) 試料については, 前報で示した CaO のみが固溶した試料の値とよく一致した. 一方, 各組成の試料を破碎して, その断面を SEM により 3000 倍で観察したが, FeO 相中には析出物らしきものは認められなかった. また, EPMA による試料電流像, 特性 X 線像にも FeO 相中に析出物の存在を疑わせるものは見当たらなかった. これらのことから, FeO 相中に検出された SiO_2 , CaO はいずれも FeO 格子中に固溶しているものと判断した.

3. 実験結果

3.1 中期の放物線則に従う区間の還元速度

前報⁶⁾と同様に, 試料の単位表面積当たりの還元減量を還元時間の平方根に対してプロットしたところ, Fig. 1 に示すように, 中期の長い区間 (多くの場合, 還元率が $0.3 \sim 0.9$ の範囲) で直線となつた. この放物線則に従う区間の直線の傾きと還元の速さがよく対応するので, この直線部の傾きを $k_2 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-\frac{1}{2}})$ とし, この k_2 値を比較することで還元速度の比較を行つた.

SiO_2 のみを添加した試料の還元によつて得られた k_2 値を, それぞれ試料中に晶出している Fayalite 量および FeO 相中に固溶している SiO_2 量とともに Fig. 2 に示す. k_2 値は純粋 $\text{FeO}_{1.06}$ の場合⁸⁾ に比べて, 極く少



A: $5\% \text{SiO}_2$ - $2.5\% \text{CaO}$ - FeO ($B=0.5$) B: $5\% \text{SiO}_2$ - $7.5\% \text{CaO}$ - FeO ($B=1.5$) C: $5\% \text{SiO}_2$ - $10\% \text{CaO}$ - FeO ($B=2$)

Photo. 1. Structure of the samples before reducing.

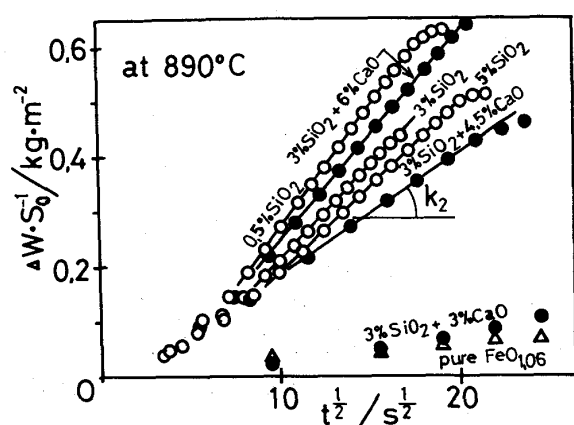


Fig. 1. Plots of loss-in-weight vs. square root of reduction time for estimation of the apparent reaction rate constant k_2 .

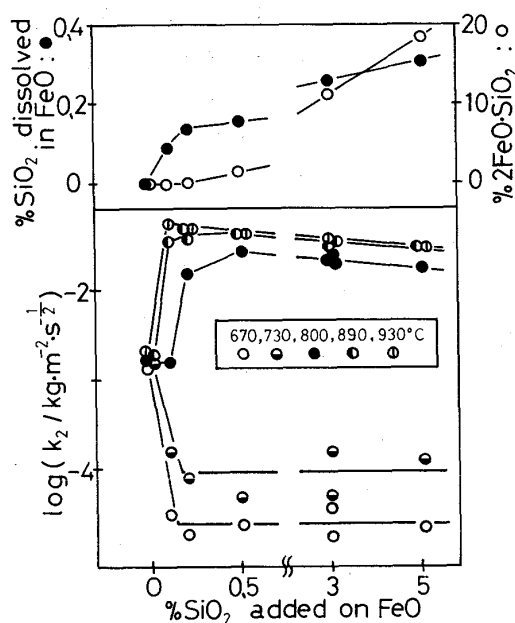


Fig. 2. Plots of $\log k_2$, the concentration of SiO₂ dissolved in FeO phase and the weight percentage of fayalite in the sample vs. the percentage of SiO₂ added on the samples.

量の SiO₂ 添加で、還元温度が 800°C 以上の高温部では大幅に増大しているが、730°C 以下の低温部では逆に大幅に小さくなっている。添加 SiO₂ 量が 0.2% の場合、Fayalite の晶出は認められないので、この大幅な k_2 値の変化は固溶 SiO₂ の作用によるものと考えられる。また SiO₂ 添加量が多くなると、Fayalite の晶出量が増えるが、これに伴う変化としては、高温部の k_2 値がやや低下する傾向が認められる程度であり、Fayalite が還元速度におよぼす影響は固溶 SiO₂ のそれに比べると小さい。なお、低温部では k_2 値のばらつきが大きいので、Fayalite 晶出量と k_2 値との間にははつきりした傾向は

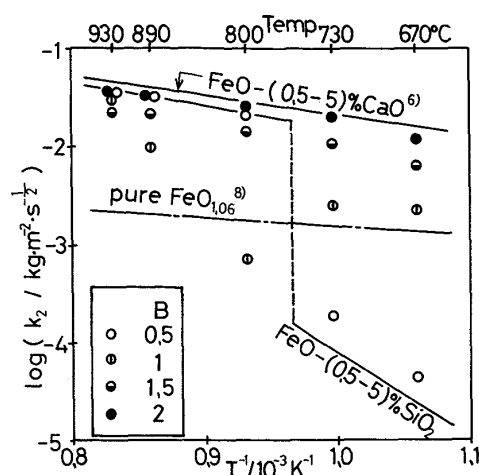


Fig. 3. Temperature dependence of k_2 for the samples containing 5%SiO₂ and 2.5-10%CaO. "B" is the weight ratio of CaO/SiO₂ added to FeO.

認められない。この原因として、 k_2 値が小さい場合には減量の読取誤差および天秤の Drift の影響が大きくなるうえ、小さな値に対して対数をとるため、 $\log k_2$ 値の精度が悪くなるものと考えられる。なお、このように還元の進行が極めて遅い場合の減量は、先に示した還元率の範囲よりも低還元率側で放物線則に従い、還元完了までには非常に長時間を要した。このため、原則として 30 h で還元を打ち切り、 k_2 値も先に示した範囲より低還元率の区間から読み取った。

Fig. 3 に 5% の SiO₂ 添加に対して CaO を所定量同時添加した場合の k_2 値を示す。同図には比較のため、Fig. 2 から固溶 SiO₂ の作用が最大値に達していると判断される 0.5% 以上の SiO₂ を添加した場合、ならびに純粋 FeO_{1.06} の場合⁸⁾、CaO のみを添加した場合⁶⁾ の k_2 値の温度依存性もそれぞれ示した。SiO₂ のみを添加した場合の高温側における k_2 値は CaO のみを添加した場合の値に近い値になっているが、低温側では純粋 FeO よりもずっと小さい値になって、温度依存性が不連続である。5% の SiO₂ と同時に加える CaO 量が $B=0.5$ (2.5%CaO) と少ない時の k_2 値は SiO₂ のみ添加の場合と変わらない。しかし $B=1$ (5%CaO) になると低温側の値は大きくなり、純粋 FeO の場合の値と同程度になるが、800, 890°C における値は $B=0.5$ (2.5%CaO) と比べて逆に小さくなるため、800°C 付近にいわゆる Rate minimum 現象が見られる。さらに CaO 量が増え $B=1.5$ (7.5%CaO) では温度依存性は直線的となり、 $B=2$ (10%CaO) になると k_2 値は全温度域で大きくなり、CaO のみを添加した場合とほぼ同じ値になる。3% の SiO₂ と同時に CaO を添加した試料についても、

B 値と k_2 値の間には Fig. 3 と同様の関係が得られた。

添加された酸化物は FeO 相に固溶するものと異相を形成するものとに分けられるが、後述するように、還元中断試料の断面観察の結果から、還元速度に主に影響を与えているのは前者であると判断された。そこで、 SiO_2 と同時に CaO を添加した場合について得られたすべての k_2 値を FeO 中に固溶する CaO 量に対してプロットしてみた。その結果を Fig. 4 に示す。同図にはまた、FeO 中に固溶する SiO_2 量と CaO 量の関係も示した。固溶 CaO 量がわずかで固溶 SiO_2 量が 0.2% 以上のときは、ほぼ固溶 SiO_2 のみの作用を受けて k_2 値は高温側では大きく、低温側では小さくなって温度依存性が不連続になっている。CaO 固溶量が 0.1% を超えると固溶 SiO_2 はほとんど無くなるので、固溶 SiO_2 の作用をほとんど受けなくなる。しかし、CaO 固溶量が還元促進作用を発揮するのに十分な濃度に達しない間は、800°C 以下の k_2 値が純粋 FeO の場合に近い値となつていますが、CaO 固溶量が 0.3% を越えると固溶 CaO による還元促進効果が有効となり、全温度範囲で k_2 値が大きくなり、0.8% 以上では CaO のみを添加した場合にほぼ等しい値になつていく。以上のように、還元速度は固溶酸化物の濃度に大きく依存することが推察された。

3.2 還元開始直後の直線則に従う区間の還元速度

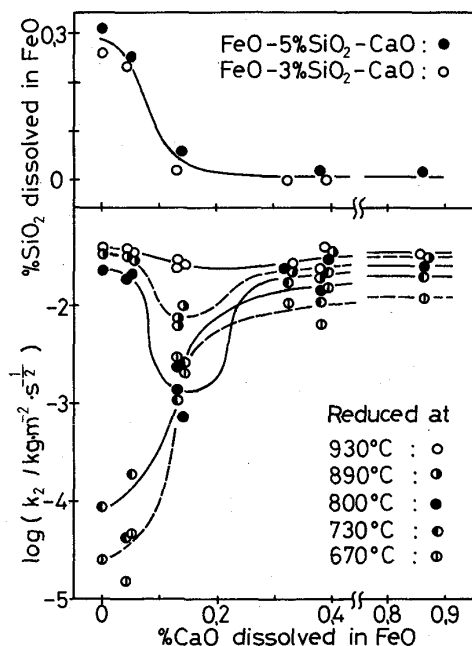


Fig. 4. Plots of $\log k_2$ and the concentration of SiO_2 dissolved in FeO phase vs. the concentration of CaO dissolved in FeO phase for the FeO- SiO_2 -CaO samples.

還元開始直後における還元曲線の例を Fig. 5 に示す。前報⁶⁾と同様に、減量が直線則に従う区間が数十秒間認められたので、その勾配を求めて見かけの速度定数 k_0 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) とした。この k_0 値は界面反応速度定数にほぼ対応する値⁶⁾である。

Fig. 6 は SiO_2 のみを添加した試料の還元実験から得られた k_0 値を示したものである。Fig. 2 の上の図との対応から推察すると、 k_2 値の場合と同様、 k_0 値も微量の SiO_2 固溶により、800°C 以上の高温部では純粋 FeO の値⁸⁾よりも大きくなり、730°C 以下の低温部では小さくなっている。

5% の SiO_2 と同時に CaO を添加した試料について得られた k_0 値を Fig. 7 に示す。同図には比較のために、Fig. 6 から固溶 SiO_2 の作用が最大値に達していると判断される 0.5% 以上の SiO_2 を添加した場合、ならびに純粋 $\text{FeO}_{1.06}$ の場合⁸⁾、CaO、MgO のみを添加した場合⁶⁾の k_0 値の温度依存性を示す線も示した。 SiO_2 のみを添加した場合の k_0 値の温度依存性は、 k_2 値の場合と同様に不連続になっている。 SiO_2 と同時に CaO を加

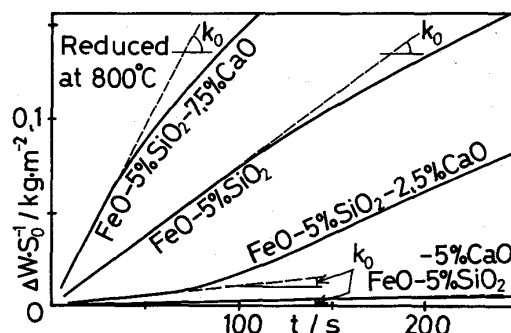


Fig. 5. Relation between the curves of loss-in-weight vs. reduction time and the apparent reaction rate constant k_0 .

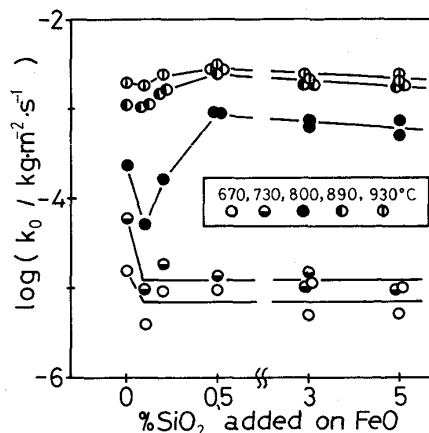


Fig. 6. Plots of $\log k_0$ vs. the percentage of SiO_2 added to the samples.

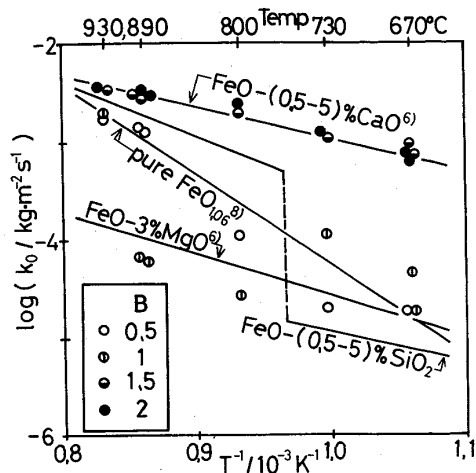


Fig. 7. Temperature dependence of k_0 for the samples containing 5%SiO₂ and 2.5-10%CaO.

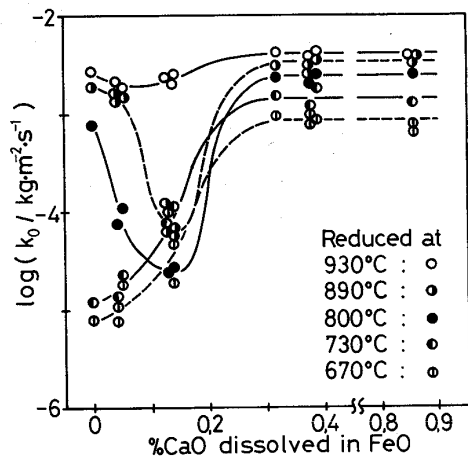


Fig. 8. Plots of $\log k_0$ vs. the concentration of CaO dissolved in FeO phase for the FeO-SiO₂-CaO samples.

えると、 B 値が大きくなるにしたがい低温側では k_0 値が単調に増大するのに対して、高温側では一度低下したあと再び増大している。 $B > 1.5$ では、全温度範囲で CaO のみ添加の場合の値にほぼ等しくなる。なお、3%のSiO₂ と同時に CaO を添加した場合についても、Fig. 7 と同様の結果が得られた。

つぎに Fig. 4 のように、SiO₂ と同時に CaO を添加した試料について得られたすべての k_0 値を、FeO 中に固溶する CaO 量に対してプロットすると Fig. 8 のようになる。Fig. 4 および Fig. 8 の両図から、 k_0 値と対応する固溶酸化物濃度との関係も k_2 値の場合と同様であり、界面反応の速度も固溶 SiO₂ 量および CaO 量に大きく依存するものと考えられる。

なお、 k_0 値を求めた直線則に従う期間は 20~100 s

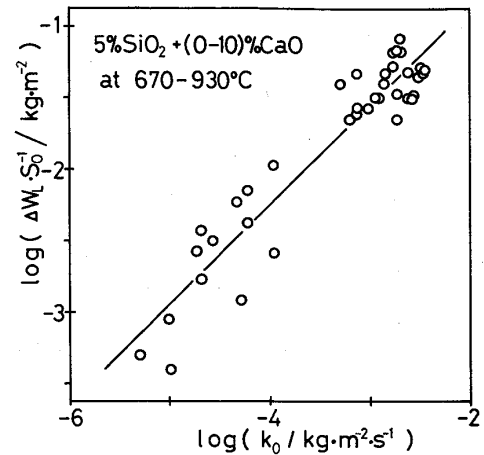


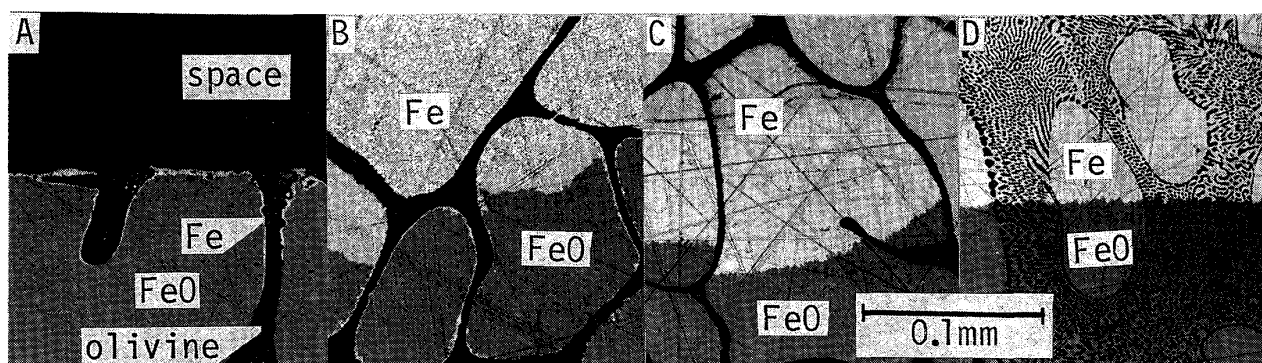
Fig. 9. Plots of the maximum loss in weight at the k_0 stages vs. the k_0 values.

程度で、 k_0 値が小さい場合の方が長かったが、この期間における減量は逆に k_0 値が大きい場合の方が大きい値となった。Fig. 9 に 5% の SiO₂ と同時に 0~10% の CaO を添加した場合の k_0 区間終点の減量と k_0 値の関係を示す。

3.3 還元中断試料の組織観察

還元速度と還元の進行形態との関係を調査するため、還元を途中で中断させた試料の断面の組織を観察し、3.1 で述べた k_2 値との対応を調べた結果、次のことが明らかになった。すなわち、いずれの還元温度においても、還元が極めて速く、CaO のみを添加した場合に近い k_2 値が得られる場合には、FeO は結晶粒の違い（結晶方位などの違い）に関係なくトポケミカルにスポンジ状鉄を生成しながら還元される。 k_2 値が小さくなるにしたがい、トポケミカルからノントポケミカルな形態に移行し、さらに k_2 値が小さくなると Olivine との界面で優先的な還元の進行が認められるようになる。そして k_2 値が極めて小さい場合は、薄い緻密な鉄膜が FeO 表面を覆っている。

例えば、670°C では B 値が大きくなると k_2 値が増大する (Fig. 4) が、これに伴って還元鉄の生成形態が Photo. 2A, 2B, 2C, 2D のように順次変化している。 $B = 0, 0.5$ の場合、Photo. 2A に示すように、FeO の表面に薄い鉄相が生成するとともに、Olivine 界面に沿って金属鉄が試料内部へ伸びているのが見られる。稲見ら²⁾ は、SiO₂ 添加により還元が促進される原因として、このように Olivine の周囲に金属鉄が生じやすくなることを挙げている。しかし、この現象が認められるのは還元が遅い場合のみである。 $B = 1$ になると、Photo. 2B のように、ノントポケミカルに広がったスポンジ状鉄層と、Olivine 界面に生成する薄い鉄相が見られた。しかし、



A: 5%SiO₂-FeO ($B=0$) B: 5%SiO₂-5%CaO-FeO ($B=1$) C: 5%SiO₂-7.5%CaO-FeO ($B=1.5$) D: 5%SiO₂-10%CaO-FeO ($B=2$)

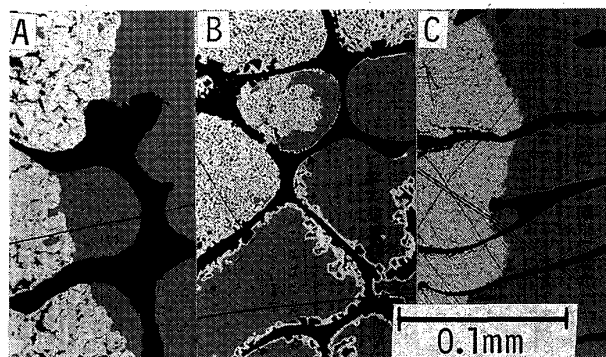
Photo. 2. Structure of the samples partially reduced at 670°C.

$B=1.5$ では, Photo. 2C のように, Olivine 界面での優先還元は全く見られなくなり, $B=2$ になると, Photo. 2D のように, FeO は初晶部, 共晶部の区別なくトポケミカルに還元されている. C_2S そのものには変化が見られないが, 不連続相であるため, FeO の還元を妨げない. また還元を促進する作用もないものと思われる. なお, $B=0, 0.5$ の場合に FeO 表面に生成する薄い鉄相は, 更に還元を続けてもほとんど厚くならない. Photo. 2A と同一の試片の破断面を SEM 観察した結果, この薄い鉄相中には若干の気孔が含まれているが, いずれも FeO 表面には開口していない. 従って FeO 表面はすべて緻密な薄い鉄膜で覆われていることが分かった.

なお, 800°C 以上では, $B=1$ の付近で k_2 値が極小となる特異な現象が認められた (Fig. 4) が, この場合の k_2 値と生成鉄の形態との関係も, 上述の 670°C における関係と同様である. k_2 値の変化幅が最も大きい. 800°C の場合の還元鉄の生成形態を Photo. 3 に示す. 800°C における $B=0.5, 1.5$ の場合の k_2 値は, 670°C における $B=1.5$ の場合の値に近く, $B=1$ の場合の k_2 値は 670°C における $B=1$ の場合の値に近い. 従って生成鉄の形態も, Photo. 3A, C に示した $B=0.5, 1.5$ の場合は Photo. 2C に, Photo. 3B に示した $B=1$ の場合は Photo. 2B にそれぞれ類似した形態となつている.

以上の観察から, 還元速度は還元鉄の生成形態と密接に関係していることが明らかである.

PIEPENBROCK ら¹⁾ は, SiO₂ を添加すると FeO 粒界に晶出している難還元性の Fayalite が還元を妨げるため, 還元は遅滞すると述べている. しかし, Photo. 2B, 2C では, スポンジ状鉄が FeO 粒間に晶出している Olivine を越えて生成している. また, これらの場合の還元は純粋 FeO の場合よりも速い. PIEPENBROCK ら¹⁾ およ



A: 5%SiO₂-2.5%CaO-FeO ($B=0.5$) B: 5%SiO₂-5%CaO-FeO ($B=1$) C: 5%SiO₂-7.5%CaO-FeO ($B=1.5$)

Photo. 3. Structure of the samples partially reduced at 800°C.

び稲見ら²⁾ は還元を遅滞あるいは促進させる原因を Fayalite の存在に求めている. しかし, 以上の観察から, 複合酸化物が還元速度におよぼす影響は小さいことが推察される.

4. 考 察

4.1 還元生成鉄の形態と k_0 値, k_2 値との関係

3.3 で述べたように, 生成鉄の形態と還元速度との間に明らかな相関が観察された. そして 3.2 で述べたように, k_2 値と k_0 値は還元温度, 固溶酸化物濃度に対する変化がよく似ているので, k_2 値と生成鉄の形態の関係は, そのまま k_0 値と生成鉄の形態の関係にも適用できる. これらのことから, 生成鉄の形態は界面反応, 粒子内拡散の両過程に大きな影響をおよぼすことにより, 還元速度を支配しているものと考えられる. この点について, 前報⁶⁾ と同様に, 次のように推察した. すなわち, FeO 表面に生成する鉄結晶の成長が表面に沿って拡がれば k_0 値が小さくなり, 表面が緻密な鉄膜で覆われやすく, したがって k_2 値も小さくなる. 逆に鉄結晶が表

面に垂直な方向に成長を続ければ k_0 値は大きくなり、鉄層は多孔質となつて k_2 値も大きくなるものと理解できる。

吉越⁹⁾ が考えたように、 FeO , H_2 ガス、生成鉄の3相が反応界面で共存するときには、還元反応は主として3相共存線上で起こっているものと考えられる。主たる反応場所が3相共存線であれば、3相共存線が FeO 表面の単位面積当たりの総和で長くなるような形で生成鉄が成長すれば k_0 値は大きくなる。 FeO 表面に多数の鉄核が生成し、これらが表面に沿つて拡がらずに表面に垂直な方向に成長する傾向が強ければ、 FeO 表面の単位面積当たりの3相共存線の総和が長くなるから、 k_0 値は大きくなる。また、反応場所への還元ガスの拡散に対する抵抗の小さい、したがつて還元速度が直線則に従う、区間が大きな減量に達するまで続く (Fig. 9)。このようにして成長した鉄結晶はやがて互いに焼結してスポンジ状鉄層を形成する。この場合、界面への還元ガスの拡散、界面での3相共存状態が維持され続けるから、中期以降も還元が速く進行する。すなわち k_2 値も大きくなる。逆に、 FeO 表面に生成した鉄核が表面に垂直な方向に伸びないで、表面に沿つて拡がる傾向が強ければ、3相共存線の総和は短くなるため、 k_0 値は小さくなり、また FeO 表面が早期に緻密な鉄相で覆われやすいため、少量の鉄相析出で直線則に従う区間が終わる (Fig. 9)。 FeO 表面が緻密な鉄膜で覆われると、以後の還元は Fe 結晶格子中における酸素原子の拡散によつて律速される¹⁰⁾ ため、極めて遅くなる。すなわち k_2 値が極めて小さくなる。

鉄核の成長が両者の中間の傾向をもつ場合は、 k_0 値は中程度の値となるが、生成鉄が FeO 表面を覆うか、多孔質鉄を生成し続けるかは、鉄核の生成密度、鉄核が FeO 表面に沿つて拡がる傾向の強さなどに影響を与える局部的条件の影響を受けやすい。すなわち、 Fe , FeO 表面に吸着するガス、反応界面近傍の FeO 中の空孔、固溶酸化物の濃度とその分布および FeO の結晶方位と反応界面の向きの関係などがこの場合の局部的条件と考えられる。また、多孔質鉄を生成し続けている部分においても、局部的条件の違いから、3相共存線の総和が比較的長い所と短い所、すなわち界面反応の速度が部分的に異なる場合も生じる。したがつて、この場合には鉄相の成長が部分的に不均一になり、ノントポケミカルなスポンジ状鉄を形成するものと考えられる。またこの場合は、トポケミカルなスポンジ状鉄を形成する場合に比べて、3相共存状態を保つ界面が少なくなることと、ガスの拡散経路の点で不利になることから、 k_2 値もトポケ

ミカルな場合に比べて小さくなる。

4.2 還元速度に主として影響を与える添加酸化物の形態

3.3 および 4.1 で述べた生成鉄の形態と還元速度との関係から、添加酸化物によつて生成鉄の形態に違いが生じる主因は、異相を形成している添加酸化物にあるのではなく、 FeO 相中に固溶している添加酸化物の作用にあるものと推察される。Fig. 4 は、この推察にもとづいて、 k_2 値を FeO 相中に固溶する CaO 量、 SiO_2 量に対して表示したものである。Fig. 4 および Fig. 2 に見られるように、 k_2 値の変化が固溶酸化物濃度の変化でよく説明できることから、 SiO_2 および CaO を添加した場合の FeO の還元速度を大きく支配しているのは、 FeO 中に固溶しているこれら酸化物の作用であることが明らかである。

4.3 FeO 相中に固溶する SiO_2 および CaO の生成鉄形態におよぼす作用

4.1 で述べたように、生成鉄層の形態は反応界面への還元ガスの拡散速度ならびに界面における化学反応の速度に影響をおよぼすことから還元速度を支配すると考えられるが、これは FeO 表面に生成する鉄結晶の成長が表面に沿つて拡がるか、表面に垂直な方向に伸びるかのいずれが優勢になるかということで決定されるものと考えられる。また、4.2 で述べたように、 FeO の還元速度を大きく支配しているのは、 FeO 中に固溶している SiO_2 , CaO の作用であることが明らかになった。これらのことから、固溶 SiO_2 , CaO は、鉄結晶の成長が表面に沿つて拡がるか、表面に垂直に伸びるかのいずれが優勢になるかという点に影響を与えることで生成鉄の形態、還元速度を支配しているものと考えられる。

筆者らはこのことに関して、前報⁶⁾ にも述べたように、固溶酸化物が FeO 、生成鉄、還元ガスの3相間における界面エネルギーの相互関係に影響を与えているものと考えている。すなわち、全温度範囲で k_0 値、 k_2 値を大きくする固溶 CaO には、 Fe/FeO 界面の界面エネルギーを大きくする作用があるものと推察した。同様に、 FeO が 0.2~0.3% の SiO_2 を固溶することにより、800° 以上では Fe/FeO 間の界面エネルギーが大きくなり、730° 以下では小さくなるために、高温部では純粋 FeO よりも大きな k_0 値、 k_2 値が得られ、低温部では小さな値になるものと推察される。

4.4 SiO_2 固溶により還元速度の温度依存性が不連続となる原因

Moukassi ら³⁾ は、 SiO_2 を固溶させた FeO 単結晶の H_2 還元を行い、850°C 以上の高温では CaO と同程度の

反応促進効果があるが、低温では抑制作用を示すことを報告している。彼らは、高温領域では固溶した Si が還元ガスの試料表面への吸着、還元鉄の核生成などの過程になんらかの作用を及ぼすことで界面反応を促進するが、低温では例えば Si のクラスタリングが試料内の原子拡散移動を妨害することで、還元が抑制されるのではないかと考えている。

これに対し、著者らは高温部での現象と低温部での現象が逆行する温度範囲が狭いことから、上述の界面エネルギーの変化が SiO_2 を固溶する FeO 結晶の変態、過飽和成分の析出などに伴って生ずる可能性が大きいと考え、以下のような調査を行つたが、これを裏づけるような現象は認められなかった。

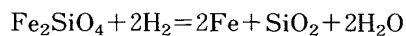
3% SiO_2 添加試料を 670° にて 40 h 還元し (還元率 3% 程度)、粉砕後金属鉄を取り除いて、粉末法による X 線回折を行つた。また、同様試料を埋込み、研磨したものに対して FeO 粒にのみ X 線を照射する微小部回折装置による回折を行つた。しかし、いずれの場合も還元前的高温で平衡させた試料との違いは認められなかった。さらに、1% の SiO_2 を添加した試料の 670° , 890° における還元を中断したものについて、その破断面を SEM にて 3000 倍で検鏡したが、いずれの試料の FeO 粒内にも析出物は見当たらなかった。

X 線回折により存在量が 1% 以下の微量な異相を検出することは困難である。したがって、極く微細な析出物が存在する可能性は上述の結果で否定されるものではない。今後、この問題に関しては、FeO、金属鉄、還元ガスの 3 相間における界面エネルギーの相互関係におよぼす SiO_2 固溶、温度の影響を実験的に確かめる必要があると考えられる。

4.5 Olivine の還元速度におよぼす影響

3.3 で述べたように、本実験では FeO の粒間に晶出している難還元性の Olivine の存在に関係なくスポンジ状鉄の生成が進行すること、また還元が遅いときには Olivine 界面において還元が優先的に進行することがわかった。これらの現象は、もし Olivine が本実験の条件下で還元され、多孔質になるものであれば、容易に理解できる。この可能性について検討してみる。

熱力学データ¹¹⁾を用いて次の反応の平衡 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 比を求めると、 $670\sim 930^\circ\text{C}$ において 14~5 である。



純粋 FeO のそれは 2.1~1.5 であるから、FeO 相に比べればはるかに還元され難いが、本実験のように純粋 H_2 ガスを使用している場合には還元される可能性も考えられる。本実験の結果では Olivine の存在が FeO 試

料の還元速度に大きな影響を及ぼさないことがわかった。しかし、還元生成物にガスの拡散を可能にするような気孔が含まれているかどうかという問題も考えられ、今後、Olivine 単体の還元実験を行い、その還元挙動、生成物の性状等について詳細を確かめる必要があると考えている。

5. 結 言

SiO_2 および CaO を添加した緻密なウスタイト試料の H_2 ガスによる定温還元を行い、次の知見を得た。(1) 添加した酸化物の一部は FeO 相中に固溶し、残部は Fe-Ca olivine および Dicalcium-silicate を形成する。還元速度に主に影響を与えるのは FeO 相に固溶した酸化物であり、複合酸化物が還元速度におよぼす影響は小さい。(2) 0.2% 程度の SiO_2 を固溶することにより、ウスタイトの見かけの還元速度、界面反応速度は、純粋ウスタイトに比べて、 800°C 以上では大きくなるが、 730°C 以下では逆に小さくなり、温度依存性が不連続となった。(3) SiO_2 と同時に CaO を添加した場合、添加した CaO と SiO_2 の比が大きくなると、まず固溶 SiO_2 量が減少し、次いで固溶 CaO 量が増大する。これに伴って、上記の還元速度の温度依存性が不連続となる現象が解消し、還元速度は全温度範囲で純粋ウスタイトの場合に比べて大幅に増大し、 CaO のみ固溶の場合と同程度になる。(4) FeO 相中に固溶している酸化物は、生成鉄相の形態を支配する。したがって還元速度にも大きな影響を与えるものと考えられる。

EPMA 分析および化学分析については (株) 神戸製鋼所の技術開発本部試作実験センターおよび神戸製鉄所技術部に多大の御協力を賜りました。関係の各位に深謝申し上げます。

文 献

- 1) R. PIEPENBROCK, K. KOCH and G. TRÖMEL: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p. 141
- 2) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二, 岩井雅治: 鉄と鋼, **67** (1981), S 670
- 3) M. MOUKASSI, M. GOUGEON, P. STEINMETZ, B. DUPPE and C. GLEITZER: Metall. Trans. B, **15** (1984), p. 383
- 4) A. A. EL-GEASSY: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 1036
- 5) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二: 鉄と鋼, **68** (1982), S 830
- 6) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2040
- 7) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase diagrams for ceramists (1964), p. 204 [The American Ceramic Society]
- 8) 岩井彦哉, 重松信一: 学振 54 委-No. 1477 (昭和 53 年 11 月)
- 9) 吉越英之, 徳田昌則, 大谷正康: 金属学会誌, **36** (1972), p. 1093
- 10) H. K. KOHL and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), p. 411
- 11) O. KUBASCHWSKI, E. LL. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical thermochemistry (1967), p. 421 [Pergamon Press]