

© 1987 ISIJ

緻密なウスタイトの水素還元挙動におよぼす Al_2O_3 および Al_2O_3 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 Al_2O_3 and Al_2O_3 - CaO on the Reduction of Dense Wustite with H_2

Nobukazu SHIGEMATSU and Hikoya IWAI

Synopsis :

The dense wustite plates containing Al_2O_3 or Al_2O_3 - CaO have been reduced isothermally in H_2 gas in the temperature range from 670 to 930°C. In the case that 0.5% Al_2O_3 are added, all of the added Al_2O_3 are dissolved in FeO phase. This dissolved Al_2O_3 promotes the formation of dense iron covering the FeO surface and slows down the reduction rate of FeO phase. In the case that Al_2O_3 are added above 1%, hercynite precipitates in the samples and accelerates the reduction of FeO phase. The rate of the reduction of the samples containing 5% Al_2O_3 are slightly larger at the temperatures above 890°C and smaller at the temperatures up to 800°C than that of the pure FeO.

The rate of the reduction of the samples containing Al_2O_3 and CaO increases with increase in the concentration of the dissolved CaO because the effect of the dissolved CaO that promotes the formation of porous iron layer becomes larger than that the above mentioned effect of the dissolved Al_2O_3 .

Key words : direct reduction ; ironmaking ; gaseous reduction ; wustite ; addition of Al_2O_3 ; addition of Al_2O_3 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 Al_2O_3 添加の影響に関する報告^{1)~5)}は既にいくつか見られるが、まだ一致した見解が得られておらず、不明な点が多い。緻密なウスタイトの還元挙動におよぼす Al_2O_3 添加の影響については、ウスタイト (Fe_{1-x}O , これに Al_2O_3 , CaO が固溶しているものを含め、 FeO と略記する.) の粒間に晶出している難還元性の Hercynite ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) が還元反応を妨げるために遅くなるとの PIEPENBROCK ら¹⁾の報告と、逆に Hercynite の近辺で金属鉄が生成されやすいため、還元が促進されるとの稲見ら²⁾の報告がある。一方、 Al_2O_3 を添加したペレットを還元した井口ら^{3,4)}は、 FeO に Al_2O_3 を添加しても還元を促進する効果は認められないが、マグネタイト (Fe_3O_4) に添加すると、 Fe_3O_4 から FeO に変化する際に析出した微細な析出物が FeO 粒子を微細化するため、 FeO から金属鉄への還元過程が促進されると報告している。以上の報告では、内在する複合酸化物の作用のみが論じられている。これに対し、 FeO 中に固溶した Al_2O_3 が還元

反応を抑制するとの報告が最近 MOUKASSI ら⁵⁾から出されている。

Al_2O_3 と同時に CaO を添加した場合の還元におよぼす影響については、 Fe_3O_4 ペレットにこれらを添加した井口ら⁶⁾の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、 Al_2O_3 のみを添加した場合あるいは Al_2O_3 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、およびそれらの影響が析出物と固溶した酸化物のいずれに基因するのかが明白ではない。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、 Al_2O_3 のみを 0.5, 1, 3, 5 % 添加したウスタイトおよび 1 % あるいは 5 % の Al_2O_3 と同時に CaO を、 CaO と Al_2O_3 の比が 0.2, 0.5, 1, 2 となるように添加したウスタイトで、実験方法は前報^{7,8)}と同様である。高純度還元鉄粉と試薬の

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 12 月 18 日受付 (Received Dec. 18, 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)

Fe₂O₃ および CaCO₃ (以上いずれも前報^{7,8)}と同じもの), Al₂O₃ (関東化学(株)規格特級)をそれぞれ所定の割合で混合して鉄るつば中に充填し, Ar 気流中にて 1400°C で 30 min 保持して溶解したのち, およそ 10°C/min で冷却して凝固させ, 表面が凝固すると直ちに, その温度にて 5 h 以上保持して均一化, 緻密化をはかった. 得られたウスタイト塊の, るつば壁から 5 mm 以上離れ, かつ収縮管から 10 mm 以上離れた, 組織が均一で緻密な部分から, 1 cm×1 cm×0.15 cm の板状試料を切り出し, 57% H₂-43% CO₂ 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 O/Fe=1.06 となる)を行つた後, 還元実験に用いた. なお, 酸素ポテンシャル調整前の試片には極く微細な金属鉄が少量析出していたが, 調整後の試片には, 金属鉄の酸化に伴って気孔が発生している様子は認められなかった.

還元温度はそれぞれ 670, 730, 800, 890, 930°C で, H₂ ガス (1.0 Nl/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. 得られた結果から, 還元前の試料中に存在する各相の種類と組成およびその分率を明らかにした. その方法は前報⁸⁾と同様である.

Al₂O₃ のみを 0.5% 添加した試料では, 純粋 FeO の場合と同様, 何らの析出物, 晶出物も認められなかった. 添加した Al₂O₃ はすべて FeO 相中に固溶していると考えられる. Al₂O₃ 添加量が 1% の場合には Photo. 1 A に見られるように, FeO 粒内に微細な析出物が多数認められた. 凝固の際に固溶した Al₂O₃ が酸素ポテンシャル調整のため 1100°C に保持した際に過飽和となり,

その一部が析出したものと考えられる. これは極微細のため同定することはできなかったが, Hercynite であると推定される. 添加量が 3%, 5% の場合には, Photo. 1 B に見られるように, 初晶 FeO の粒間に Hercynite (FeO·(Al_{0.9}Fe_{0.1})₂O₃) が FeO との共晶の形で晶出していた. この場合, 析出物は晶出 Hercynite の近傍には認められなかった. これは過飽和成分が析出するとき, 晶出 Hercynite の表面に析出するためと考えられる.

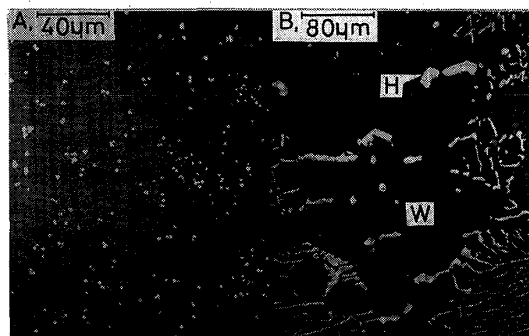
5% の Al₂O₃ と同時に CaO を添加した試料の組織は, いずれも Photo. 1 B と同様, 初晶 FeO の粒間に FeO と複合酸化物の共晶が存在していた. 複合酸化物は CaO 添加量によつて異なり, CaO 添加量が 1% (% CaO/% Al₂O₃ = B=0.2) の場合, 晶出している複合酸化物は Al₂O₃ のみ添加の場合と同じ Hercynite であるが, 2.5% CaO (B=0.5) のときは Hercynite と CaO·Al₂O₃, 5% (B=1) のとき CaO·Al₂O₃ のみ, 10% (B=2) では 12 CaO·7 Al₂O₃ である. 一方, 1% の Al₂O₃ と共に CaO を添加した試料の組織はいずれも, Photo. 1 A と同様で, 極微細な析出物が認められたが, 同定することはできなかった.

3. 実験結果

3.1 中期の放物線則に従う区間の還元速度

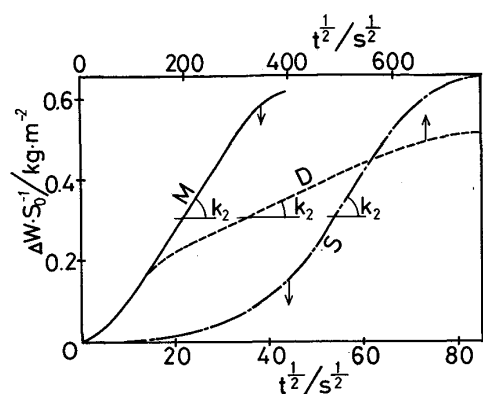
試料の単位表面積当たりの還元減量 ($\Delta W \cdot S_0^{-1}$) を還元時間の平方根 ($t^{1/2}$) に対してプロットしたところ, 中期の長い区間で直線となつた. 前報^{7,8)}と同様に, この放物線則に従う区間の直線の傾きを k_2 (kg·m⁻²·s^{-1/2}) とし, この k_2 値を比較することで還元速度の検討を行つた.

本実験で得られた減量曲線は, その形状から Fig. 1 に示すような, 三つの型に分類できた. トポケミカルにスポンジ状鉄層が生成している場合に得られる曲線を M 型と名づけた. 初期には M 型と同じ経時変化をするが, 途中から遅くなるものを D 型と呼ぶ. S 型はいわゆるシグモイド型と呼ばれるもので, 還元時間の平方根に対してプロットすると曲線の立ち上がりはなおいつそうゆるやかになる. k_2 値が同じであつても, 曲線の形状が異なれば, 同一の還元時間における還元率は異なる. M 型, S 型の例として Fig. 1 に示した二つの場合の k_2 値はほぼ等しいが, 一定の還元率まで達するに要する時間は M 型の方が短いことは明白である. Al₂O₃ のみを添加した場合に得られた還元曲線はすべて D 型であり, 還元の進行は遅く, したがつて k_2 値も小さくなつた. Al₂O₃ と同時に CaO を加えると, 添加 CaO 量の増加に伴つて



A: 1% Al₂O₃-FeO B: 5% Al₂O₃-FeO
W: FeO H: FeO·(Al_{0.9}Fe_{0.1})₂O₃

Photo. 1. Structure of the samples before reduction.



M type : 5% Al_2O_3 -5% CaO -FeO, at 800°C
 S type : 5% Al_2O_3 -1% CaO -FeO, at 890°C
 D type : 1% Al_2O_3 -0.2% CaO -FeO, at 890°C

Fig. 1. Plots of loss-in-weight ($\Delta W \cdot S_0^{-1}$) vs. square root of reduction time ($t^{1/2}$) for estimation of the apparent reaction rate constant, k_2 .

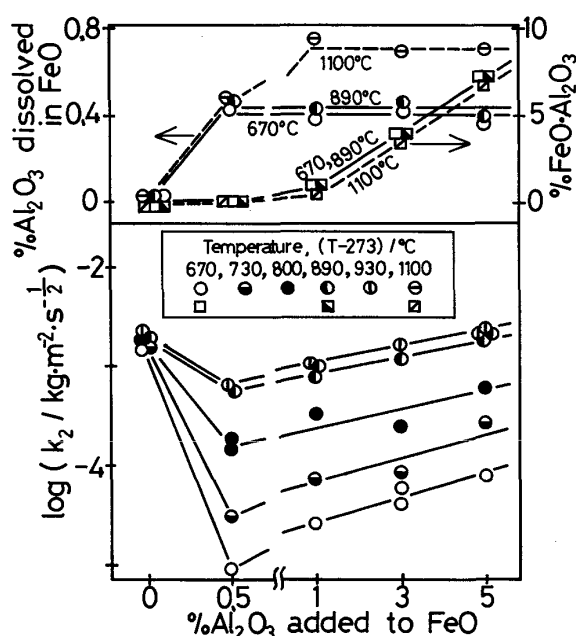


Fig. 2. Plots of $\log k_2$, the concentration of Al_2O_3 dissolved in FeO phase and the weight percentage of hercynite vs. the percentage of Al_2O_3 added to the samples.

D型からS型を経てM型に移行した。

3.1.1 Al_2O_3 のみを添加した場合の k_2 値

Al_2O_3 のみを添加した試料の還元によつて得られた k_2 値を Fig. 2 に示す。この図から、FeO 相中に固溶する Al_2O_3 は FeO 相の還元を遅滞させるが、晶出 Hercynite および FeO 粒内の微細析出物には Al_2O_3 を固溶した FeO 相の還元を促進する作用があることが推察できる。

FeO 相中に固溶している Al_2O_3 量および試料中に内在している Hercynite 量を Fig. 2 の上部に示した。固

溶 Al_2O_3 量のプロットで 1100°C と記したものは、酸素ポテンシャル調整後の、還元実験に供する前の試料の値で、670, 890°C と記したものはそれぞれの温度における還元を中断した試料の未還元部における値である。添加 Al_2O_3 量が 1 % 以上の場合に見られるこの両者の Al_2O_3 固溶量の差は、還元実験前の FeO 相中に固溶していた Al_2O_3 の一部が還元温度に保持中に析出するために生じたものと推察される。還元中断試料における未還元部の組織と還元前のそれとの間には明瞭な違いは認められなかったが、晶出 Hercynite および微細析出物がわずかに大きくなっているものと推察される。

k_2 値は、0.5% の Al_2O_3 添加で純粋 FeO の場合⁹⁾に比べて大幅に低下する。この場合、晶出 Hercynite、微細析出物ともに皆無に等しいので、この大幅な k_2 値の低下は FeO 相中に固溶する Al_2O_3 の作用によるものと考えられる。添加 Al_2O_3 量が 1 % のとき、 k_2 値は 0.5% 添加の場合に比べかなり増大している。晶出 Hercynite は認められないから、この k_2 値の増大は Photo. 1 A に示した微細析出物に起因していると考えられる。添加 Al_2O_3 量が更に増すと、 k_2 値もさらに増大する。この間には晶出 Hercynite 量が増加していることから、晶出 Hercynite は還元を促進するものと推察される。

Al_2O_3 添加が k_2 値におよぼす影響を他の添加酸化物のそれと比較するため Fig. 3 に、純粋 FeO の場合⁹⁾および Al_2O_3 、 CaO ⁷⁾、 SiO_2 ⁸⁾ をそれぞれ単独で添加した場合の k_2 値の温度依存性を示した。0.5% Al_2O_3 添加の場合と、 SiO_2 添加の場合の比較から、固溶 Al_2O_3 が k_2 値を低下させる作用の大きさは、低温部における SiO_2 のそれ以上であることがわかった。

3.1.2 Al_2O_3 と同時に CaO を添加した場合の k_2 値

Fig. 3 に 1 % の Al_2O_3 添加と同時に CaO を所定量添加した場合の k_2 値をあわせて示す。低温側ではわずか 0.2% の CaO 添加で k_2 値が CaO のみを固溶する場合の値と同等の値にまで上昇している。一方、高温部では CaO 添加に対する k_2 値の上昇度は小さく、2 % を添加しても CaO のみを添加した場合の値よりも少し低目の値にとどまっている。このように還元温度により多少の違いはあるが、いずれにしても CaO 添加により k_2 値が大幅に増大している。この k_2 値の増大の原因としては、FeO 相中への CaO の固溶と、共存する析出物の変化とが考えられる。試みに前者と k_2 値との対応を調べるため、 Al_2O_3 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 中に固溶している CaO 量に対してプロットした結果が Fig. 4 である。同図にはまた、還元前の試料および 890, 670°C の各温度

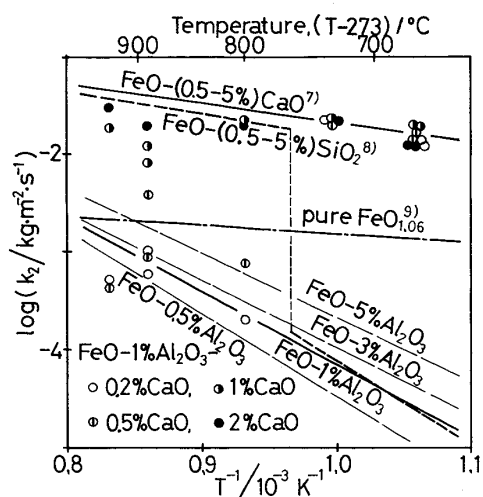


Fig. 3. Temperature dependence of k_2 for the samples containing 0.5-5% Al_2O_3 and containing 1% Al_2O_3 and 0.2-2% CaO .

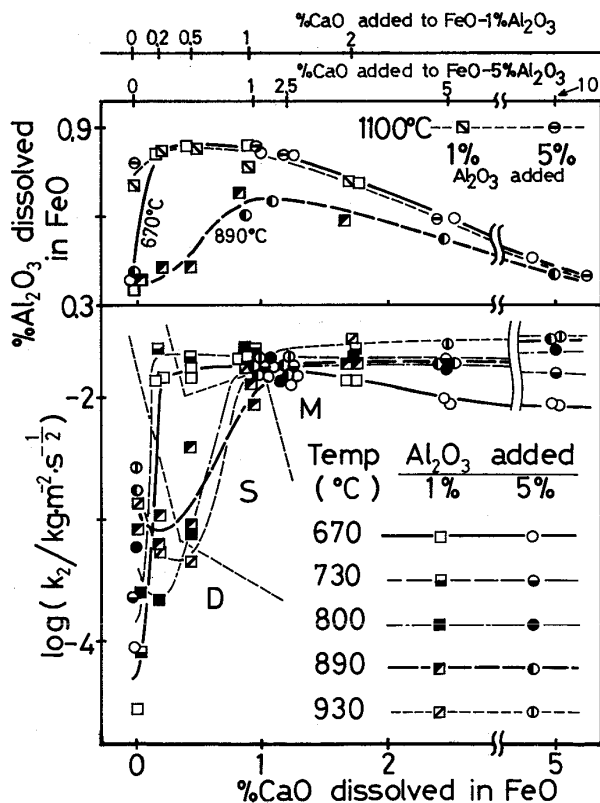


Fig. 4. Plots of $\log k_2$ and the concentration of Al_2O_3 dissolved in FeO phase vs. the concentration of CaO dissolved in FeO phase for the $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ samples.

にて保持した試料の FeO 相中に固溶する Al_2O_3 量と CaO 量の関係も示した。

k_2 値は、還元温度が 800°C 以上の場合には CaO 固溶に伴っていったん低下した後に増大に転じ、固溶 CaO 量が 1% 程度になると最大値に達するが、670、

730°C の時にはわずか 0.2% で最大値に達する。この k_2 値が最大値に達する CaO 濃度は、固溶 Al_2O_3 濃度が最大値に達する CaO 濃度と、890、 670°C の両温度において一致している。

Al_2O_3 のみを 5% 添加した場合の k_2 値と Al_2O_3 5% と同時に CaO 1% を添加した場合の k_2 値とは大きな差異があるが、2.2 で述べたように、これら二つの場合に晶出している複合酸化物は同じ Hercynite であり、相違しているのは FeO 相中に CaO が固溶しているか否かの点のみである。一方、2.2 で述べたように、5% の Al_2O_3 と同時に 1~10% の CaO を添加した場合、 CaO 添加量の増加に伴って晶出物の種類が変化するが、 k_2 値には上述のような大きな変化は認められない。

以上の諸点から、還元速度は主として FeO 中に固溶した酸化物の濃度に依存することが推察される。なお、還元曲線の型も、固溶 CaO 量の増加に伴って、D型からS型を経てM型へと移行するが、それぞれのおよその範囲を Fig. 4 に示した。

井口ら⁶⁾は、マグネタイトペレットの還元を 800°C で行い、添加 CaO 量一定で Al_2O_3 添加量が増すと共に還元速度はある濃度まで減少し、極小となり、その後増加すると報告している。Fig. 4 に示した 800°C 以上における結果は、これと関連するものと考えられる。

3.2 還元開始直後の直線則に従う区間の還元速度

前報^{7,8)}と同様に、還元開始直後に減量が直線則に従う区間が数十秒間認められたので、記録紙上からその勾配を求めて見かけの速度 $k_0(\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$ とした。この k_0 値は界面反応速度定数にはほぼ対応する値⁷⁾である。

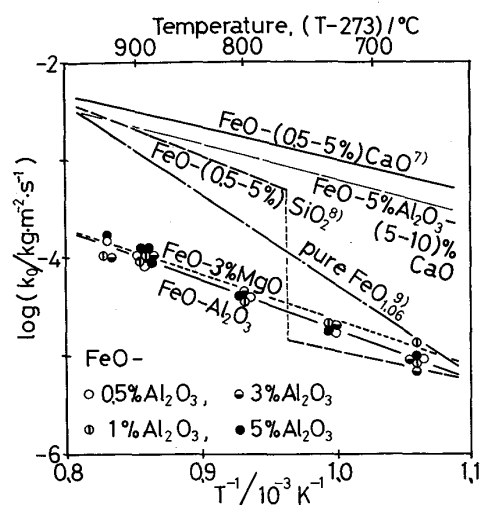
3.2.1 Al_2O_3 のみを添加した試料の k_0 値

Al_2O_3 のみを添加した試料の還元実験から得られた k_0 値の温度依存性を Fig. 5 に示す。 k_0 値はいずれも、純粋 FeO の場合⁹⁾にくらべて小さく、また Al_2O_3 添加量の違いによる差異は認められなかつた。Fig. 2 の上図との対応から、 k_0 値は Al_2O_3 固溶により低下し、晶出 Hercynite、微細析出物にはほとんど影響されないことが推察される。

同図に示した SiO_2 のみを添加した場合⁸⁾、 MgO を 3% 添加した場合⁷⁾との比較から、 Al_2O_3 添加が k_0 値を低下させる作用の強さは、 SiO_2 の低温部におけるそれよりも弱く、3% MgO のそれと同程度であることがわかる。

3.2.2 Al_2O_3 と同時に CaO を添加した試料の k_0 値

Al_2O_3 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、Fig. 4 と同様、 FeO 中に固溶する CaO 量に対してプロットすると Fig. 6 のようになつ



k_0 : The apparent reaction rate constant at the initial stage of reduction in which the rate of loss-in-weight follows the rectilinear law.

Fig. 5. Temperature dependence of k_0 for the samples containing Al_2O_3 .

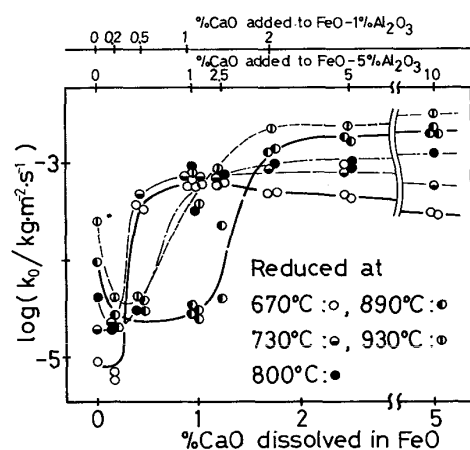


Fig. 6. Plots of $\log k_0$ vs. the concentration of CaO dissolved in FeO phase for the $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ samples.

た。Fig. 4 の上の図と Fig. 6 の照合から、 k_0 値と対応する固溶酸化物濃度との関係は、 k_2 値の場合とよく似ており、界面反応の速度も固溶 Al_2O_3 量および CaO 量に大きく依存するものと考えられる。

Fig. 6 において k_0 値が最大値またはこれに近い値に達する固溶 CaO 濃度は、Fig. 4 における k_2 値のそれよりも高い。したがって、 k_0 値が最大値に近い値に達していないにもかかわらず、 k_2 値が最大値に近い値に達している範囲が存在する。この範囲における還元曲線が S 型である。

固溶 CaO 量が 2 % 以上の場合 ($\text{FeO}-5\%\text{Al}_2\text{O}_3-(5\sim 10\%)\text{CaO}$) の k_0 値の温度依存性を示す直線を Fig. 5 に示した。参考として示した CaO のみ添加の場合⁷⁾ にな

り近いが、その値よりも少し低目である。

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、還元を途中で中断した試料の断面の組織を観察した。その結果、 FeO 中に固溶した Al_2O_3 には、還元の際して緻密な鉄相の形成を促す作用があること、 Al_2O_3 と同時に固溶した CaO には、単独で固溶した場合と同様に、均一な多孔質鉄層の形成を促す作用があることが推察された。また、晶出 Hercynite との界面で FeO が優先的に還元される様子が認められ、Hercynite に FeO の還元を促進する作用があることが明らかになった。

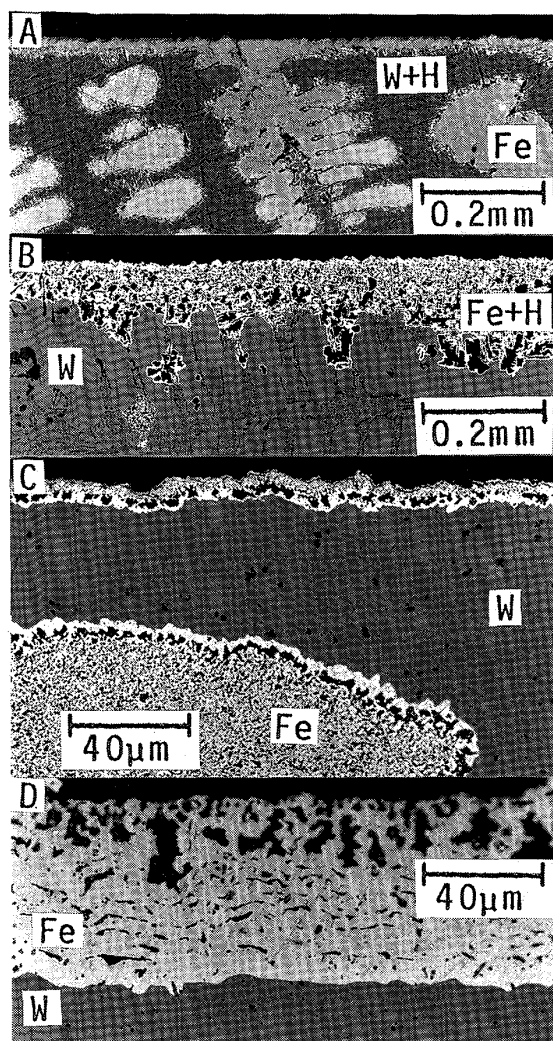
3.3.1 固溶 Al_2O_3 が生成鉄の形態におよぼす影響

Al_2O_3 のみを添加した試料では、最初にほぼ均一な厚さの鉄層が生成するが、やがてその成長が停止してノントポケミカルな進行に移行することが推察された。その様子を Photo. 2 A, 2 B に示す。ノントポケミカルな進行の過程では、還元温度が低いときには Photo. 2 A のように初晶 FeO が、また還元温度が高いときには Photo. 2 B のように共晶の FeO が優先的に還元されるように見受けられる。なお、写真では示していないが、還元開始直後に薄い緻密な鉄膜で試料表面が覆われ、Photo. 2 A, 2 B のような均一な厚さの鉄層が生成していない部分も認められた。

高倍率で試料表面近傍を観察した例を Photo. 2 C, 2 D に示す。890°C で還元された Photo. 2 D に見られる均一な厚さの鉄層には、試料表面に近い部分に大きな気孔が多数含まれているが、 FeO との界面に近くなると気孔が小さく、少なくなっている。気孔を含まない鉄膜で FeO 表面が覆われた時点から、この部分における還元は Fe 結晶格子内に固溶した酸素原子の拡散で律速される¹⁰⁾ ようになり、進行が極めて遅くなるものと考えられる。

Photo. 2 C は 670°C で還元されたもので、試料表面に形成された均一な厚さの鉄層と、試料内部へ広がるノントポケミカルなスポンジ状鉄の一部が見られる。 FeO の周囲に大きな気孔が並んでいる部分が存在するが、これらの気孔は FeO に対して開口することなく、緻密な鉄膜で隔てられている。したがってこの部分での還元進行は極めて遅く、停止しているように見受けられる。

以上のように、 Al_2O_3 を固溶した FeO の還元では、還元開始直後に表面の一部に緻密な鉄膜が形成されること、またこのような鉄膜の生成がなく、均一な厚さの鉄層が形成される部分でも、やがて FeO との界面に緻密な薄い鉄膜が形成されることから、固溶 Al_2O_3 には緻密な鉄相の形成を促す作用があることが推察された。



A, C: Reduced at 670°C B, D: 890°C

W: FeO H: $\text{FeO} \cdot (\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{O}_3$

Photo. 2. Structure of the partially reduced samples containing 5% (A, B) or 1% (C, D) Al_2O_3 .

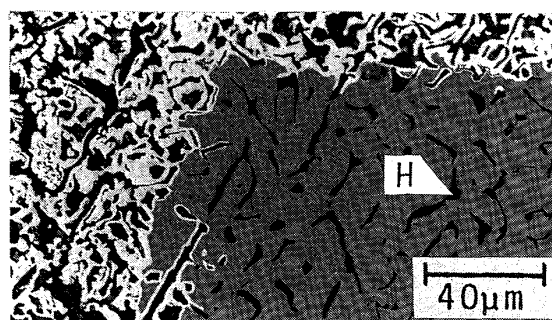
3・3・2 Hercynite の生成鉄形態におよぼす影響

3・1・1 で述べたように、凝固時に形成された共晶中の Hercynite は FeO 相の還元を促進する作用があるものと推察されたが、これに関して共晶部における還元進行の様子を Photo. 3 に示した。Hercynite に沿った部分で FeO の還元が優先的に進行しており、晶出 Hercynite が共晶 FeO の還元を促進することを裏づけている。この点についてはすでに稲見ら²⁾も指摘している。

Hercynite と推定される FeO 粒内の微細析出物にも、 FeO 相の還元を促進する作用があるものと 3・1・1 で推察したが、Photo. 2 D に見られるように、析出物の周りで還元が優先的に進行しているという明白な状況は認められなかった。

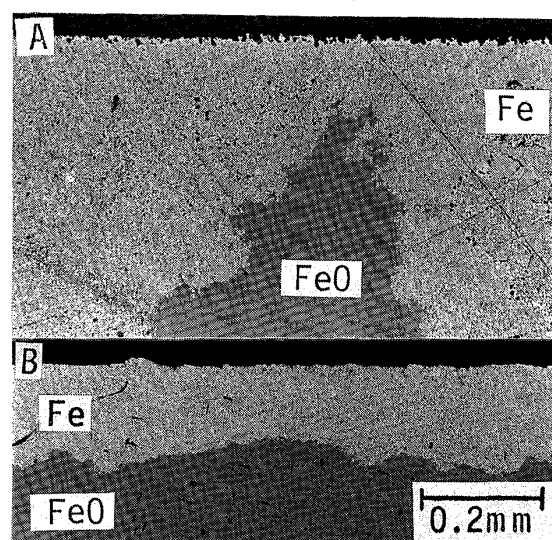
3・3・3 Al_2O_3 と同時に添加した CaO の影響

Al_2O_3 と同時に CaO を添加すると、3・1・2 および



White: Fe Gray: FeO H (Black flakes): $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Photo. 3. Structure of the sample containing 5% Al_2O_3 partially reduced at 890°C.



A: 1% Al_2O_3 -1% CaO -FeO B: 1% Al_2O_3 -2% CaO -FeO

Photo. 4. Structure of the samples partially reduced at 890°C.

3・2・2 で述べたように、 FeO 相中に固溶する CaO 量の増加に伴い、還元曲線は D 型から S 型を経て M 型に変わり、 k_2 値も大幅に増大する。そこで、1% の Al_2O_3 と同時に CaO を添加した試料を 890°C で還元した場合を例にとつて、還元速度と生成鉄相の形態との対応を次に示す。添加 CaO が 1% の場合、Fig. 4 に見られるように、 k_2 値は最大値に近い値にまで達しているが、 k_0 値は Fig. 6 に見られるように、低レベルにあり、還元曲線の型は S 型となる。この場合の生成鉄の形態は Photo. 4 A に示すように、ノントポケミカルに生成したスポンジ状鉄層は均質で、Photo. 2 D に見られるような気孔分布の不均一性はなく、 FeO との界面に緻密な鉄膜の形成も認められない。 CaO が 2% の場合は k_0 値も最大値に近い値に達し、M 型に変わる。このときは Photo. 4 B に見られるように、マクロ的にトポケミカルに近い形で均質なスポンジ状鉄が生成している。すなわち、固溶 CaO 量の増加に伴って緻密鉄を形成する傾

向が低減し、トポケミカルな多孔質鉄を形成する傾向が増大することがわかった。しかし、Photo. 4 B に見られる Fe/FeO 界面は、 CaO のみを添加した場合⁷⁾に比べると凹凸が多く、多分、固溶 Al_2O_3 の影響が完全には消失していないことを示している。

なお、 Al_2O_3 と同時に CaO を添加した試料では、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ および $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ が晶出しているが、これらに沿った部分で FeO の還元が優先的に進行している様子は認められなかった。また、5%の Al_2O_3 と同時に 10% の CaO を添加した試料および 1% の Al_2O_3 と同時に 2% の CaO を添加した試料には、Photo. 4 B に見られるような、 CaO に富む針状の析出物が認められたが、これについてもその周囲で FeO の還元が優先的に進行している状況は認められなかった。

4. 考 察

4.1 固溶 Al_2O_3 の還元挙動におよぼす作用

3.1.1, 3.2.1, 3.3.1 で述べたように、 Al_2O_3 を固溶する FeO の還元挙動にはいくつかの特徴が認められた。これらの特徴は著者らが前報^{7,8)}で述べた仮説によって矛盾なく説明することができる。

4.1.1 反応モデルと固溶酸化物の作用

この仮説は吉越ら¹¹⁾が考えた反応モデルに基づいている。すなわち、 FeO 表面に Fe 結晶が斑点状に分布しているとき、還元反応は主として Fe 表面に吸着した水素原子と FeO 表面上の酸素が Fe , FeO , 還元ガスの 3 相共存線上で出合うことによつて進行すると考える。

この場合、 FeO 表面上に多数の鉄核が発生し、これらが FeO 表面に沿つて拡がり難く、 FeO 表面に垂直な方向に、盛り上がるように成長する傾向が強ければ、3 相共存線の総和が FeO 表面の単位面積当たりで長くなるため k_0 値は大きくなり、3 相共存状態が保ち続けられて多孔質鉄が生成する。したがつて k_2 値も大きくなる。逆に、生成する Fe 結晶が FeO 表面上に薄く拡がる傾向が強ければ、主たる反応場所である 3 相共存線の総和が短くなるため k_0 値は小さくなり、 FeO 表面は早期に緻密な鉄膜で覆われやすい。したがつて k_2 値も小さくなると考える。

そして、 Fe 結晶が FeO 表面に沿つて薄く拡がる傾向と、表面に垂直な方向に成長する傾向のいずれが強くなるかは、 FeO 結晶中に固溶する酸化物が、 Fe , FeO , 還元ガスの 3 相間における界面エネルギーに影響を与えることによつて決定されるものと考えている。

4.1.2 固溶 Al_2O_3 の作用の仮説にもとづく解釈

k_0 値は、 Fe 結晶の成長が FeO 表面に薄く拡がる傾

向と、垂直な方向に盛り上がる傾向のいずれが強いかの程度を示す指標と考えられる。3.2.1 で述べた k_0 値の比較から、固溶 Al_2O_3 には緻密な鉄膜の形成を促す作用があるが、その強さは SiO_2 を固溶した場合の低温部におけるものほど強くはなく、 MgO を固溶した場合のそれと同程度であると推察される。このため、3.3.1 で述べたように、還元開始直後に緻密な鉄膜が形成されるのは FeO 表面の一部のみで、残部では気孔を含む均一な厚さの鉄層が形成される。したがつて、初期の還元曲線は M 型と同型になるが、緻密鉄相形成傾向が存在するため、やがて多くの部分で FeO 界面に緻密な鉄膜が形成され、ノントポケミカルな進行に移行する。これにともなつて還元曲線が折れ曲がり D 型に変わるから、Fig. 3 の 0.5% Al_2O_3 添加の場合の直線で示される、 Al_2O_3 固溶にともなう k_2 値の低下は Fig. 5 で示される k_0 値の低下幅から予想されるよりも大幅となり、3.1.1 で述べたように、 SiO_2 固溶の場合の低温部における値よりも小さな k_2 値となつた。

4.1.3 固溶 Al_2O_3 の作用に対する他の解釈

Moukassi ら⁵⁾は、 Al_2O_3 の固溶が FeO の還元反応を抑制し、生成した鉄は緻密で、大きな少数の気孔を伴うと報告しており、本実験の結果もこれと一致している。

彼らは、850°C 以下では固溶 SiO_2 が Al_2O_3 と同様に還元を遅くする原因として、 FeO 結晶内における有効な拡散路である転位の端を Si のクラスターが塞ぐことを示唆している。そして、 SiO_2 を固溶した場合には 850°C 以上で還元が促進される点について、温度が高くなると体積拡散の寄与率が高くなると同時に、 FeO 表面の Si が吸着、核生成に影響を与えるためであるとの考えを示している。しかし、固溶 Al_2O_3 の場合には温度が高くなつても還元抑制効果が消失しない点については何も述べていない。

Al_2O_3 を添加したマグネタイトペレットを還元した井口ら³⁾も緻密な鉄膜が形成されると報告しているが、彼らは、 Fe_3O_4 が FeO に変化する際の析出物が FeO 粒を微細化するため、粒内にカチオン空格子点の濃度勾配がなくなり、したがつて Kohl ら¹⁰⁾が示した機構で緻密鉄が形成されるものと考えている。しかし、この考え方では、本実験および Moukassi ら⁵⁾の実験において認められた、数 100 μm の大きな FeO 結晶粒でも緻密な鉄相が形成されるという結果を説明することができない。

4.2 Al_2O_3 と共に固溶した CaO の作用

3.1.1 および 3.2.1 で述べたように、 Al_2O_3 と同時に添加する CaO 量が増すにしたがつて、還元曲線が D 型から S 型を経て M 型へと変化し、 k_2 値、 k_0 値が増大す

ること、そしてこれらの変化は FeO 相中に固溶する酸化物の濃度に大きく依存することが明らかになった。またこれらの変化は、3・3・3 で述べたように、生成鉄相の多孔質化、均質化に伴って起こっていることがわかった。これらのことから、 Al_2O_3 と共に CaO を添加した場合の上述の変化は、FeO 表面に沿って Fe 結晶が拡がる傾向を助長する固溶 Al_2O_3 の作用よりも、拡がりを抑え、盛り上がるような形での成長を促す固溶 CaO の作用⁷⁾が優勢になることにもとづくものと推察される。

なお、還元曲線が S 型の場合は k_0 値が低レベルにあるにもかかわらず k_2 値が最大値に近い値となつている。この場合、還元初期は FeO 中の CaO 濃度が比較的低く、その還元促進作用が十分でないために k_0 値が小さいが、還元の進行にともなうて反応界面近傍の FeO 中に CaO が濃縮され⁷⁾¹²⁾、その作用が増大するために還元がしだいに速くなり、 k_2 値が大きくなるものと推察される。

4・3 Hercynite の還元促進作用

Al_2O_3 添加量が 1 % 以上の場合、Hercynite が FeO 結晶中に微細な析出物として、また初晶 FeO の粒間に共晶成分の一つとして分布している。3・1・1 で述べたように、 k_2 値の比較から、いずれの形態の Hercynite にも FeO 相の還元を促進する作用があることが推察された。そして、3・3・2 で述べたように、晶出 Hercynite に沿った部分で FeO が優先的に生成している様子が認められ、その還元促進作用が裏づけられた。しかし、析出 Hercynite についてはそのような状況は認められなかった。この点について筆者らの考えを以下に述べる。

晶出物は液相から生成し、FeO 相とは粒界で接しているため、その界面近傍では原子配列の乱れが大きい、周辺の FeO 結晶内に発生する歪みは狭い範囲内に限られる。これに対し、析出物は FeO 結晶格子内にマトリックスとの整合性を保ちながら生成するため、界面近傍での原子配列の乱れは少ないが、FeO 結晶内に発生する歪みは広い範囲に及ぶものと考えられる。

晶出物の周囲では原子配列の乱れが大きいため、拡散が容易であり、還元が優先的に進行する。これに対し、析出物の周囲では乱れが少ないため、そのような現象は認められない。しかし、井上¹³⁾が考えているように、FeO 結晶中に生じた歪みによつて還元が促進されており、広い範囲に歪みを発生させる析出物が多数分布するため、FeO 結晶全体が歪みを受けており、還元が一樣に促進されているものと推察される。

なお、この推察については、応力下での還元挙動を調査するなど、なお検討を行う必要がある。

5. 結 言

Al_2O_3 および CaO を添加した緻密なウスタイトを作製し、1100°C にて酸素ポテンシャルを調整したのち、670~930°C の温度範囲で H_2 ガスによる定温還元を行い、次の知見を得た。(1) Al_2O_3 を添加した場合、0.7% 程度までは FeO 相中に固溶し、残部は $\text{FeO} \cdot (\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{O}_3$ として晶出する。前者が還元温度において過飽和 (0.4~0.5% 以上) であるときは、FeO 粒内に微細な化合物が析出する。(2) FeO 相中に固溶した Al_2O_3 は、還元の際して緻密鉄相の形成を促し、FeO 相の還元速度を低下させる。(3) 晶出している $\text{FeO} \cdot (\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{O}_3$ および微細析出物には FeO 相の還元を促進する作用がある。しかし、その作用の大きさは、固溶 Al_2O_3 が還元速度を低下させる作用よりも弱い。(4) CaO を Al_2O_3 と同時に添加すると、両成分とも一部が FeO 相中に固溶し、残部は複合酸化物として晶出する。後者は添加 CaO 量の増加にともなうて、 $\text{FeO} \cdot (\text{Al}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2\text{O}_3$ から $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ へと変化する。(5) 固溶 CaO 量の増大にともなうて、緻密鉄相形成を促進する Al_2O_3 の作用よりも、多孔質鉄層の形成を促進する CaO の作用が優勢となり、還元速度は CaO のみを固溶する FeO の還元速度に近い値にまで増大する。(6) 晶出している $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ には還元を促進する作用は認められない。

EPMA 分析、化学分析をお引き受け下さいました(株)神戸製鋼所の関係各位に深謝申し上げます。

文 献

- 1) R. PIEPENBROCK, K. KOCH, G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., **47** (1976), p. 141
- 2) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二: 鉄と鋼, **68** (1982), S830
- 3) 井口義章, 福永光成, 平尾次郎: 日本金属学会誌, **47** (1983), p. 1042
- 4) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 1692
- 5) M. MOUKASSI, M. GOUGEON, P. STEINMETZ, B. DUPRE, and C. GLEITZER: Metall. Trans. B, **15** (1984), p. 383
- 6) 井口義章, 平尾次郎, 福永光成: 鉄と鋼, **68** (1982), S78
- 7) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 2040
- 8) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1329
- 9) 岩井彦哉, 重松信一: 学振 54 委-No. 1477 (昭和 53 年 11 月)
- 10) H. K. KOHL and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), p. 411
- 11) 吉越英之, 徳田昌徳, 大谷正康: 日本金属学会誌, **36** (1972), p. 1093
- 12) 高橋礼二郎, 石井正夫, 高橋愛和: 東北大学選研集報, **34** (1978), p. 95
- 13) 井上道雄, 井口義章: 学振 54 委-No. 1414 (昭和 52 年 7 月)