

談 話 室

酸化鉄表面に CaO が偏析
—最近の研究から—

井 口 義 章*

反応式で簡単に $\text{FeO} + \text{CO} (\text{H}_2) = \text{Fe} + \text{CO}_2 (\text{H}_2\text{O})$ と書かれる酸化鉄のガス還元反応もそこで起こっている現象はなかなか難しい。この現象を複雑にしているのは、反応生成物の Fe が固体（通常の還元では固体であることが多い）として二つの反応物質の FeO と CO (H_2) の間に生成し、それらを隔離する程度がいろいろな条件で変わることによる。一番極端な場合は、連続的な層を成して完全に二つの反応物質の直接的な接触を断つてしまう。一方では、繊維状の鉄を生成して、両者の接触が大幅に保たれる場合もある。これらがちよつとした条件の変化（温度、 $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 、S ポテンシャル、CaO 等の固溶酸化物など）で微妙に変わるのである。

そもそも製鉄原料の鉄鉱石類は共存不純物、溶剤としての添加物などから、いろいろな異種酸化物を取り込んでいる。その代表的なものが MgO と CaO なのだが、この二つはそれの及ぼす作用が対照的でなかなか興味深い。周期表の同じ II_a 族に属し、わずかにイオン半径が違うだけなのだが、

上記の還元反応を詳しくみると、CO (H_2) の拡散とその吸着（FeO と Fe の表面）、化学反応、Fe イオンの濃化、Fe の核生成、Fe イオンの拡散、Fe 核の成長、CaO (MgO) の FeO 中での濃化、CO₂ (H_2O) の拡散などが同時進行している訳だ。これらが複雑なだけにこれまで多くの研究者が勝手(?)な推論を繰り広げてきた。厳密に取り扱うにはこれらの素過程を一つ一つ丁寧に潰していかなければならないのだが、

また最近の研究¹⁾によれば、CO (H_2) 中に S が少し混ざっていると総括反応速度が大幅に揺れ動く。S の濃度によって速くなったり遅くなったりするのである。一つの元素が-から+までの作用を及ぼすのである。S は上記化学反応そのものを遅くするのは間違いなからう。それにもかかわらず総括速度は非常に速くなり得るのである。ここがこの還元反応のやつかいなところでもある。面白いところでもある。反応生成物のできる状態によってこのようなことが起こるのである。そして CaO が FeO 中に固溶していると S が総括速度を大きくするときと非常によく似た結果になるのである。片方は FeO 中への固溶はほとんど考えられなくて表面・界面に吸着すると考えられる²⁾³⁾のに対して他方は FeO 中に固溶

しているはずである⁴⁾。この二つは全く違うのである。だが同じ作用（こう言い切つてもよいと思う）をするのである。

CaO については、FeO に固溶して格子に歪みを与えることによつて Fe イオンの拡散を速くし（これを裏付ける実験結果はないのだが）、FeO 表面の活性点を増して反応速度を速くするといわれてきた⁵⁾。この CaO が、活性点に吸着して反応を遅くする S と同じ作用を及ぼすのだ。

ここで、はたと思いあたつた。CaO も表面活性物質ではないかと。そこでオージェ分析をやつてみた。あるあるなんとバルク濃度は低いが FeO 表面には高濃度の CaO が偏析しているのである⁶⁾。また CaO と対照的な影響しか及ぼさない MgO の表面偏析は全く見られないのである。これで S と CaO が同じ作用を及ぼすことを統一的に解釈できることになつた。だが待てよ。S は Fe の表面にも吸着するが CaO はするのだろうか。これに対しては今のところおそらくとしかいえないが、Fe/FeO/CO (H_2)-CO₂ (H_2O) 3 相共存している Fe 表面には、状態図の Fe/2CaO · Fe₂O₃ 共存に対応して、薄いカルシウムフェライト層ができていよう（現在確認実験中だが実験がなかなかむずかしい）。

また、これまでに知られている結果では、MgO を固溶した FeO と還元生成鉄の密着性は非常良いが CaO を固溶した FeO と Fe、S を含むガスで還元した FeO と Fe の密着性は極めて悪い⁷⁾⁸⁾。これらは界面現象が重要な役割を演じていることを示している。またこれらは鉄鋼材料とセラミックスの接合を考えるとセラミックス中の微量不純物の影響という観点からも面白いと思うのだが、

文 献

- 1) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎: 日本金属学会誌, **48** (1984), p. 383
- 2) R. NICOLLE and A. RIST: Metall. Trans. B, **10** (1979), p. 429
- 3) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉: 日本金属学会誌, **43** (1979), p. 409
- 4) E. SCHURMANN and P. WURM: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p. 637
- 5) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON, Jr.: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 1494
- 6) 井口義章: 投稿準備中
- 7) S. HAYASHI, Y. IGUCHI and J. HIRAO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 528
- 8) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 204

* 名古屋工業大学 助教授