

酸化鉄の還元機構

井口 義章*・林 昭二*²

The Mechanism of Reduction of Iron Oxides

Yoshiaki IGUCHI and Shoji HAYASHI

Key words : reduction ; iron oxide ; wustite ; mechanism ; dopant ; impurity ; sulphur ; calcium ferrite ; morphology.

1. 緒言

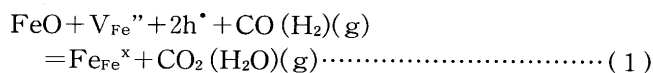
鉄鉱石・酸化鉄の還元については、その工業的な重要性から数多くの研究が行われてきたが、最近においても、焼結鉱、カルシウムフェライトの還元、固溶・混合した不純酸化物を含むウスタイトの還元、イオウを含むガスによる還元に関する研究などが活発に行われている。1976年頃までの基礎的な研究を中心としてBogdandy, Engell¹⁾により「Die Reduktion der Eisenerze」(一部改訂のうえ英語訳²⁾が出版されている)によくまとめられているが、その後この分野の研究を広くレビューしたものは見あたらない。

そこで、還元の現象を重視して既往の研究をレビューした。レビューに当たっては、研究の結果・著者の考えを正確に記述するように努めた。5章に著者の考えを書かせて頂いた。

2. ウスタイトの還元における表面反応、鉄核生成と成長

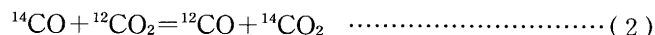
2・1 ウスタイト表面での還元反応速度

ウスタイト表面での還元ガスによる酸素除去反応は、Wagner³⁾により提出された反応(1)によって表される。



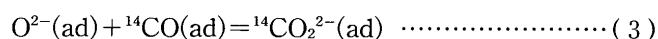
ウスタイト表面でカチオン空孔 V_{Fe}'' と正孔 $h^{\bullet}$ が減少し、Feイオン $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\times}$ の増大が生ずる。

このウスタイト格子表面での化学反応は、反応式(2)の交換反応、

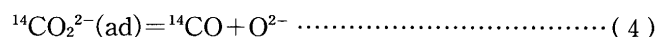


の速度についてのGrabkeらによる研究⁴⁾から、反応式(3)

の素反応の正逆反応が律速することが明らかにされている。



さらに、最近 Sasakiら⁵⁾⁶⁾による、液体の酸化鉄、CaO飽和カルシウムフェライト表面における反応式(2)の逆反応の交換反応速度の測定から、その律速段階は



の素反応であることが示されており、Grabkeらの結果⁴⁾とよく一致している。また、溶鉄表面での交換反応



の速度も低表面酸素濃度では溶融酸化鉄の値とよく一致する⁵⁾⁷⁾。

反応速度 $v(\text{mol}(\text{O}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ はガス成分について一次可逆反応であり、式(6)で表され、 H_2 による還元速度は y^3 に比例する⁸⁾。しかし、Rieckeら⁹⁾はCO還元で y^3 よりも小さい y 依存性を得ている。

$$v = k_{\text{c,R}}(p_{\text{R}} - p_{\text{P}}/K) = k_{\text{c,R}}' \cdot p_{\text{R}} \cdot (y^3 - y^{*3}) \quad (6)$$

ここで、 $k_{\text{c,R}}$, $k_{\text{c,R}}'$ は反応速度定数($\text{mol}(\text{O}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)、 p はガスの分圧(atm)、 K は還元反応の平衡定数、 y , y^* はそれぞれウスタイト表面、還元ガスと平衡するカチオン空孔濃度、下付きの添え字R, Pはそれぞれ還元ガス、還元生成ガスを表す。 H_2 による酸素除去速度はCOより40~50倍速いことが確認されている⁸⁾。ただし、 H_2 還元では表面に気孔が生成され反応面積が拡大している⁸⁾。

反応速度定数は下記のArrhenius型の式で表現することができる。 R はガス定数。

$$k_{\text{c,CO}} = 1.4 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-15000(\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})/RT) \\ (\text{ウスタイト組成不明})^{10)}$$

平成4年9月4日受付 平成4年10月2日受理 (Received on Sep. 4, 1992; Accepted on Oct. 2, 1992) (依頼解説)

* 名古屋工業大学教授 (Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku Nagoya 466)

* 2 名古屋工業大学助手 (Nagoya Institute of Technology)

$$k_{c,co}=4.33 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-33200 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1})/RT)$$

(マグネタイトと平衡するウスタイト)⁸⁾

$$k_{c,co}=6.27 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-28300 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1})/RT)$$

(y=0.115)⁹⁾

$$k_{c,H_2}=2.19 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(-22900 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1})/RT)$$

(マグネタイトと平衡するウスタイト)⁸⁾

2・2 ウスタイト表面での鉄核の生成

2・1に示したウスタイト表面での反応によりウスタイト中のFe濃度(ウスタイトのFe/O比, $Fe_{1-y}O$ の1-yに等しい, で表すものとする)が次第に増大し, 鉄と平衡するウスタイト中Fe濃度を越えて過飽和となり, ついにはウスタイト表面での鉄核生成の臨界Fe濃度を越えると鉄核を生成する。

H₂還元で鉄核の表面密度は純粋ウスタイト, CaO固溶ウスタイトとも温度が低下するほど大きくなる¹¹⁾。1000, 800°CでのCaO添加ウスタイトからの鉄核は純粋ウスタイトと比べて核数が多くより短時間で全表面を覆い, また鉄核とウスタイトの界面がシャープである¹¹⁾。0.5mass%SiO₂を添加したウスタイトの表面に1000, 800°Cで生成した鉄核は横方向への成長が見られず, 核の表面密度が高くなることによって全表面を覆うが, 600°CではCaO添加ウスタイトと同じであった¹¹⁾。

鉄核生成のための臨界Fe濃度は, ウスタイト表面の面指数に依存し, また表面欠陥部で低下する。一方, イオウSがウスタイト表面に吸着することによって活性サイトのポテンシャルが低下し臨界Fe濃度は上昇するとともに, 鉄核分布が均一になることが観察されている¹²⁾。

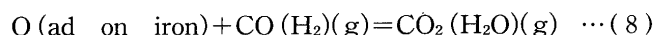
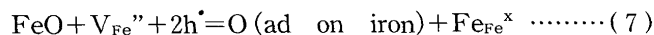
ウスタイト表面での鉄核生成のための臨界Fe濃度の分布(zNマップ)は表面特性に対応しており, 一般的にzN値は時間とともに増大するが, 欠陥部で小さい値をとる¹³⁾。速度の律速過程と表面特性によって, 鉄のモルフォロジーは単一のウィスカーから, 分散したコニカルウィスカーを経て多孔質鉄, 緻密鉄へと変化する¹³⁾。CO還元よりもH₂還元の方がウィスカーは出来にくい¹³⁾。

Moujahid¹⁴⁾は鉄板の表面の厚さ約300μmのウスタイトをH₂, CO還元したとき, 鉄核の成長には2種類あったと報告している。(1)最初にウィスカーとして成長した後でウスタイト表面を覆う緻密鉄になる核, (2)多孔質鉄に成長していく核。580°C ≤ T ≤ 900°Cでは(1)の核が, 430°C ≤ T ≤ 620°Cでは(2)の核が, 580°C ≤ T ≤ 620°Cでは(1)と(2)の混合核が生成される, ただし(1)の核の生成の方が(2)の核の生成よりも早い。

鉄核はウスタイト表面ばかりでなく, 表面に形成された鉄核の直下のFeイオンの過飽和度が大きく核生成に有利な内部サイトにも独立に形成される¹¹⁾。このようにしてレンズ状点在鉄が形成され, その後で鉄相の焼結によって鉄相中に点在鉄を繋ぐ気孔が形成される¹¹⁾。

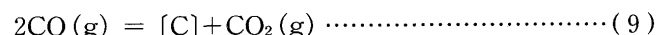
2・3 鉄核生成後の還元反応速度

鉄核生成後は, ウスタイトからの酸素除去は(1)ウスタイト自由表面における, 反応式(1)による酸素除去, (2)鉄(Fe)/ウスタイト(FeO)/ガス3相境界での, つぎの2つの逐次反応による酸素除去の2つがある。

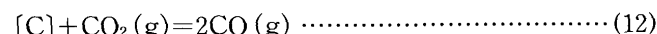
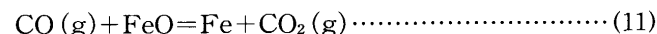
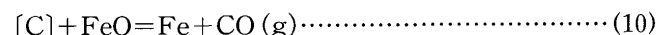


3相境界での酸素除去反応の促進は, 鉄表面での酸素除去反応¹⁵⁾と, 3相境界に非常に近いウスタイト表面での反応(1)がBarin¹⁶⁾の指摘したH₂ガスの活性化で速くなることの2つが考えられる。

Riecke⁹⁾によれば, COによる還元では還元鉄に対する浸炭反応



が起こり, CがFe/FeO界面に到達し, そこでつぎの反応が起こる。



そして, Fe/FeO界面での微小なボイド内の圧力が, 還元ガスの炭素活量 a_c とCの活量が一致し, Fe/FeO平衡の酸素活量 a_o とOの活量が一致する組成のCO+CO₂混合ガスの全圧まで上昇すれば, この全圧によりボイドの体積が膨張するとともに, そのボイドを取り囲む鉄の壁の弱い部分が破れ, 多孔質な鉄層が形成されるとした。また, 各温度でボイドが破れる臨界の炭素活量を求めた。

鉄核生成後は反応サイトが速度の異なる複数種類にわたるため, 見かけ上の単位面積あたりの酸素除去速度として反応速度を表す。その速度式は, 次式で表される。

$$V = k_R'' \cdot (C_R - C_P/K) \cdots (13)$$

ここで, Cはガス濃度 (mol・cm⁻³) で, 反応速度定数 k_R'' (cm・s⁻¹) はRiecke⁹⁾により

$$k_{co}'' = 4.95 \cdot \exp(-28500 \text{ (cal} \cdot \text{mol}^{-1})/RT)$$

と与えられており, 鉄生成により, 速度定数は約10~50倍大きくなる⁹⁾。

高温顕微鏡を使ってウスタイトの還元過程を観察し, 吉越¹⁷⁾はCO還元ではレンズ状多孔質鉄が, H₂還元ではウスタイト中に生成された気孔表面を覆う緻密鉄が形成され, 表面上で生成された鉄核は結晶方位に依らずに一定速度で円形に成長すること, その成長速度はH₂還元では0.2atmまで, CO還元では0.6atmまで分圧に比例することを明らかにした。Fe_{0.945}Oの密度を5.728g・cm⁻³として単位の換算を行うと速度定数 k_R'' (cm・s⁻¹) としてつぎの関係が得られ

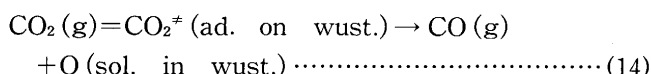
る。

$$k_{\text{CO}}'' = 2870 \cdot \exp(-32600 (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}) / RT)$$

$$k_{\text{H}_2}'' = 21.4 \cdot \exp(-13800 (\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}) / RT)$$

上述の還元速度式を使用する際に、正確な平衡定数が必要だが、Chunら¹⁸⁾は $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ のそれぞれ2相と平衡する $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス組成を、これらを両極とする安定化ジルコニアを使ったセルの起電力をゼロにする方法によって精度良く測定した。

Turkdoganら¹⁹⁾は、 CO_2-CO 、 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ による純鉄のウスタイトへの酸化の初期速度と、緻密ウスタイトの鉄への還元初期速度から、それぞれウスタイト表面、鉄表面での



の反応速度を、 $\Phi_{\text{CO}_2}(1-\theta)(p_{\text{CO}_2}-p_{\text{CO}}/K)$ として解析し、速度定数と空の吸着サイトの積 $\Phi_{\text{CO}_2}(1-\theta)$ (同様に $\Phi_{\text{H}_2\text{O}}(1-\theta)$)を温度関数として求め、鉄表面の方がウスタイト表面より CO_2 で10倍、 H_2O で20倍速いことを示した。この逆反応である還元速度も同倍率だけ速いことを意味する¹⁹⁾。

2・4 鉄核の成長

ウスタイトから生成する鉄のモルフォロジーを決定する最も重要な段階である。

多くの研究者¹³⁾²⁰⁾が、鉄核にウスタイトのバルクからFeイオンが付加されれば鉄核はウスタイト表面にほぼ垂直な方向に、すなわち長さ方向に成長し、ウスタイト表面の拡散を経て、ウスタイト/鉄核/還元ガス3相境界からFeイオンが付加されれば、鉄核は横方向に、すなわちウスタイト表面を覆う形で成長するとしている。

上述した鉄核の成長機構から、ウスタイト中の転位密度が大きいほど、またウスタイト表面での化学反応がFeイオンのバルク拡散に対して遅いほどウスタイト中における過飽和Feイオンの蓄積量が大きくなりウィスカーが出来やすい¹³⁾²⁰⁾。

2・5 還元速度と還元鉄のモルフォロジーに及ぼすウスタイト中不純物の影響

2・5・1 CaOの影響

CaOを固溶したウスタイトの還元に関係する平衡関係について、Chunら²¹⁾は $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を出発物質とするFe-Ca-O系の3凝縮相と $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスを両極とする安定化ジルコニアを使ったセルを構成し、起電力をゼロとする方法でCaOを固溶したウスタイト+鉄と平衡する CO/CO_2 比を測定した。また、Inoueら²²⁾もFe-Ca-O系の平衡酸素分圧を電気化学的に測定した。

井上ら²³⁾²⁴⁾によれば、緻密ウスタイト板に添加されたCaOは多孔質鉄を生成し、反応速度を著しく速くする。900、1000°CでのCO還元で未反応核モデルに基づく反応速度定数は0.5mass%添加で大幅に増加して0%のときの27倍にな

り、1.0mass%で最大値に達しそれ以上添加しても大きくなる。また、鉄核生成の潜伏期がCaO添加によって短縮され、0%CaOのときの420sから0.5mass%CaOのとき180sになった²³⁾。

反応界面の移動に伴い、CaOの一部はFe/FeO界面のウスタイト側に濃化し²⁵⁾、条件によってはカルシウムフェライトとして析出することもあり、それ以降の還元はフェライトの還元となるが、そのフェライトの還元が比較的速度いため、還元を速くする²⁶⁾。

CaOは還元ガスのウスタイトへの直接接触を促進する。CaOはペレットに添加されると、反応速度定数、還元鉄内有効拡散係数ともに大きくする²⁷⁾。特に、鉄中の酸素の拡散の抵抗が無視できないことを定性的に示す、反応速度定数の $\alpha-\gamma$ 変態点近くの γ 鉄中での低下をなくする効果を持つ²⁸⁾²⁹⁾。それに関連して、ウスタイトへのCaO添加は多孔質鉄生成の還元ポテンシャル範囲を低ポテンシャル側にかなり大きく広げる³⁰⁾。

CaOがウスタイトの還元速度に影響する機構は、イオン半径の大きいCaイオンがウスタイトの格子を歪ませる²⁶⁾³¹⁾、Fe/FeO界面に吸着し界面エネルギーを低下させる(界面エネルギーを増大させるの間違いである)、界面における他の成分の吸着に影響する、酸化物の格子定数を変化させて界面における歪エネルギーあるいはミスマッチに影響することである³⁰⁾。しかし、CaOを添加しても CO/CO_2 混合ガス中の CO_2 の割合が十分大きくなるとウスタイト表面に緻密鉄層が生成される³⁰⁾。CaOが固溶するとウスタイトの電気伝導度が著しく減少することから、同様にFeイオンの拡散係数も減少すると推定される³²⁾。

重松ら³³⁾は、CaO固溶によりFe/FeO界面エネルギーがFe/ガスおよびFeO/ガス界面エネルギーに対して大きくなるため、CaOには単位面積あたりのFe/FeO/ガス3相共存線を長く保ち続ける作用があるとしている。これに関連して、鉄ルツボ中のCaO含有ウスタイト凝固体は容易に鉄面から剥離する事実がある³³⁾。

CaOは還元鉄中に細かく分散し焼結を抑制して還元を速くする³⁴⁾。CaOには還元速度そのものを遅くする効果もあるとの報告もある³⁴⁾。

CaOはウスタイトの融点を下げて高温での還元を遅くする。Caイオンのウスタイト内の相互拡散係数は純粋ウスタイト中のFeイオンの自己拡散係数にほぼ等しくかなり拡散が速い³⁵⁾。

2・5・2 MgOの影響

Iguchiら²⁷⁾によれば、2.3mol%MgOを添加したウスタイトペレット、5mol%MgOを添加した Fe_2O_3 ペレットを795°Cで H_2 還元するといずれもウスタイト粒表面に緻密鉄を形成しやすく、その速度は式(15)の緻密鉄殻内酸素拡散律速式で表すことができ(結果の一例をFig.1に示す)、 $\alpha-\gamma$ 鉄変態点近傍の温度での速度定数は純鉄内の酸素の拡散係数と

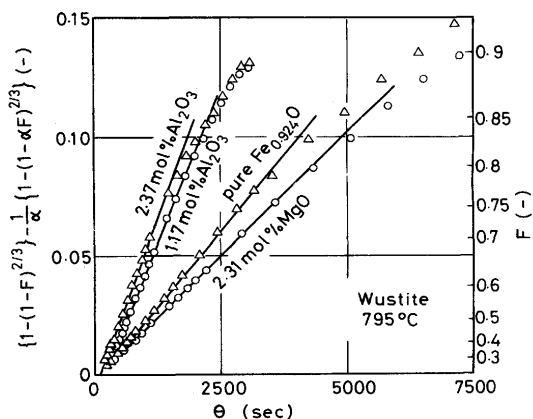


Fig. 1. Graphical analysis of the reduction rate of wustite particles containing Al_2O_3 or MgO and of pure wustite particles with hydrogen at 795°C by Eq.(15).

溶解度の積に対応している。

$$\{1 - (1 - F)^{2/3}\} - \frac{1}{\alpha} \{1 - (1 - \alpha F)^{2/3}\} = \beta t \quad (15)$$

$$\alpha = 1 - (\rho_{\text{FeO}} / \rho_{\text{Fe}}) \cdot [(1 - y)M_{\text{Fe}} / \{(1 - y)M_{\text{Fe}} + M_0\}]$$

$$\beta = (2C_0D_0 / r_0^2 \rho_{\text{FeO}}) \cdot \{[(1 - y)M_{\text{Fe}} + M_0] / M_0\}$$

F はウスタイト→鉄の還元率、 ρ は密度、 M は原子量、 r_0 は粒子半径、 C_0 は酸素の溶解度、 D_0 は酸素の拡散係数である。

重松ら³³⁾は、 MgO 固溶緻密ウスタイトの H_2 還元で、同様の現象を観察したが、一部の狭い Fe/FeO 界面から多孔質鉄を形成する還元がウスタイト内部に向かって広がる現象も観察した。そして、 MgO の作用の根本は、 Fe/FeO 界面エネルギーを小さくすることにより、鉄ルツボ中の MgO 含有ウスタイト凝固体は鉄面に密着して剥離しない。これは CaO 含有凝固体と対照的である。

MgO はウスタイトに固溶してその融点を高くし、ペレットの1200°C以上での高温での還元速度の低下を防止し、高炉内での軟化融着温度を上昇させる^{36)~38)}。また、酸化硫化鉄融液の生成を高温側へずらす効果も有する³⁹⁾。

Mg イオンのウスタイト中の相互拡散係数は Fe イオンの自己拡散係数の約1/3である³⁵⁾。

2.5.3 Al_2O_3 の影響

井口ら^{27)40)~43)}によれば、ウスタイト換算で1.2, 2.4 mol%の Al_2O_3 を添加したヘマタイト、マグネタイト、ウスタイトペレットを800°Cで H_2 還元して、 Al_2O_3 はウスタイト粒子表面に緻密鉄を形成させて還元速度を遅くするが、その中で前2者に添加されるとウスタイトから鉄への還元速度を Al_2O_3 量とともに速くすることを示した。これは還元過程でハーシナイト (hercynite, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) として析出すれば速くする効果を持つことを示す。このウスタイトから鉄への H_2 還元速度は式(15)で表すことができ、ウスタイトへの Al_2O_3 の溶解度以上の範囲でその量の増加とともに還元速度は速くなる。式(15)の速度定数 β の Al_2O_3 添加量と温度による変化をFig. 2に示す。 β が0.5 mol% Al_2O_3 で最小となること、

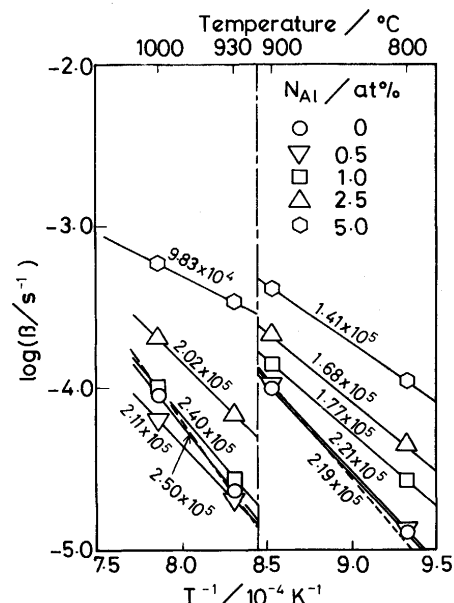


Fig. 2. Dependence of the value of β estimated by the application of Eq.(15) on the reduction temperature and the amount of Al_2O_3 . Dashed lines are the temperature dependence of β calculated by using the value estimated by Riecke et al.⁹⁾ as C_0D_0 and 10^8 as $\{(1 - y)M_{\text{Fe}} + M_0\} / r_0^2 \rho_{\text{FeO}} M_0$.

910°Cの鉄の変態点で β は不連続になることが分かる。

重松ら⁴⁴⁾⁴⁵⁾は0.5~5 mass%の Al_2O_3 を添加した緻密ウスタイトの H_2 還元で、EPMA分析により、 Al_2O_3 の固溶量、析出量との関係を明らかにした。 CO 還元でも H_2 と同様の結果が報告²⁶⁾されている。

固溶した Al_2O_3 が緻密鉄の形成をもたらす作用は、鉄、ウスタイト、還元ガス3相間の界面エネルギーに影響を与える⁴⁴⁾、ウスタイト表面で2次元化合物をつくり、ウスタイト中の転位をブロックして還元を遅くする³⁴⁾などが提出されている。

2.5.4 SiO_2 の影響

H_2 還元での緻密ウスタイトへの SiO_2 の作用は溶解度が0.2~0.3%の固溶した SiO_2 によるものであり、0.5~5%の添加ではほぼ同じ程度の影響を及ぼし⁴⁶⁾、析出したファヤライト (fayalite, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) によるものではない³⁴⁾⁴⁶⁾。 SiO_2 の作用は還元温度によって異なり730°C以下でウスタイトを覆う緻密鉄の生成を促して還元を MgO よりも遅くし、800°C以上で多孔質鉄の生成を促し、 CaO に近い程度に還元速度を速くする¹¹⁾⁴⁶⁾。600°Cでは CaO 添加ウスタイトと同様多孔質鉄が生成されたとの報告もある¹¹⁾。これとは別に、固溶 SiO_2 が還元ガスの吸着、核生成に何らかの作用をして還元を速くし、低温では SiO_2 の関与したクラスタリングが Fe イオンの拡散を遅くするとの作用機構も提案されている³⁴⁾。また、 SiO_2 は反応界面にファヤライトを生成し還元を単純に遅くする²⁶⁾、 SiO_2 はウスタイト表面で2次元化合物をつくり、ウスタイト中の転移をブロックして還元を遅くするとの報告³⁴⁾

もある。

2・5・5 アルカリ金属化合物の影響

緻密ウスタイトのCO還元でウスタイトへの溶解度は小さいと推定されるが³, ウスタイトの還元速度を著しく速くした。アルカリ金属酸化物が固溶すると電子正孔の増加をもたらすCOの吸着を促進し反応速度を速くする。また、アルカリで覆われたウスタイト表面では電子生成の仕事が局部的に低下し、酸化物から吸着ガス分子への電子の容易な移行によって還元を促進する²⁶⁾。

Kの作用は鉄表面にK+O吸着層を形成して3相境界を不活性化し、繊維状鉄の生成をもたらす、また鉄鉱石中のSiO₂ (石英)はKのトラップとして動き、Sの効果を著減させる⁴⁷⁾。

KClを緻密ヘマタイト、緻密マグネタイトに添加して還元し、その影響は弱いと報告されている⁴⁸⁾。

Gougeonら⁴⁹⁾は、K₂CO₃の影響を調べ、K化合物には鉄核生成前の還元速度を大きくする、鉄の核生成の促進、気孔径の大きい鉄層の生成の効果があるとした。イオン半径が大きいウスタイト格子に歪を生じさせる、電子正孔濃度を増す、鉄の表面の性質を変えて気孔構造とガス透過性を大きくするためとしている。

林ら⁵⁰⁾はK₂CO₃を添加して、Kは単独で繊維状鉄を生じさせる効果を持ち、Sとの共存によりその効果が強まることを示した。

Naイオンのウスタイト中相互拡散係数はFeイオンの自己拡散係数とほぼ等しい³⁵⁾。

2・5・6 その他の不純物添加酸化鉄の還元の結果

Khalafallaら³¹⁾は、ウスタイト表面の触媒作用としてのVol'kenshtein効果 (活性な表面吸着サイトを作る効果) によってウスタイトペレットのCOによる初期還元速度に対する不純酸化物の効果をほぼ説明できるとした。これによって、BaO, CaO, K₂O, Na₂Oはイオン半径が大きく還元促進効果が大きいとした。

Piepenbrockら²⁶⁾は鉄ルツボ中で溶解し金型に铸込んだ不純酸化物含有ウスタイトをCO-CO₂で還元し、ウスタイト安定域内での一定速度の還元期、鉄核生成と成長に伴う速度がしだいに速くなる還元期、多孔質鉄で覆われたFe/FeO/ガス3相共存線での反応が支配する速度一定の定常的還元期、緻密鉄で覆われたウスタイト、複合酸化物が還元されるしだいに速度が遅くなる還元期に分けた。Al₂O₃, SiO₂が還元を遅くし、アルカリ、アルカリ土類酸化物はフェライトを形成するが還元を速くし、MgOは3 mass%まで還元を速くし、MnOは少し速くする結果を得た。

燐蒸気Pを10⁻⁴~10⁻³atm含んだCO-N₂混合ガスによる還元によれば、燐は気孔率を増して還元速度を若干速くする⁵¹⁾。V₂O₅はヘマタイトのH₂還元速度を遅くする、また還元鉄の焼結を妨げ、rate minimumを消滅させる⁵²⁾。

2・5・7 2種類の不純酸化物の同時添加

重松ら⁴⁴⁾⁽⁴⁶⁾⁽⁵³⁾は、ウスタイトにAl₂O₃+CaO, SiO₂+CaO,

MgO+(SiO₂あるいはAl₂O₃)を同時に含むウスタイトを溶融法で作製し、H₂で還元し単独添加の結果と比較して同時添加の効果を検討した。2つの不純酸化物の同時添加によって、不純酸化物間の複合酸化物の析出が起こることも多いが³, 2つの不純酸化物の相加的效果が起こるのみで相乗的效果は見られなかった。

2・6 還元速度と還元鉄のモルフォロジーに及ぼすイオウの影響

還元に及ぼすイオウSの影響の研究は、Haasら⁵⁴⁾によって5~50ppmSO₂含有COによる鉄鉱石還元の結果が最初に報告され、Sによる顕著な影響が指摘された。それによれば、還元ガス中のSは、鉄核表面に吸着し、還元の最も速いFe/FeO/ガス3相界面近くの鉄核表面での還元反応と鉄表面での浸炭反応を阻止する。また、繊維状鉄の生成を促す。Nicolleら⁵⁵⁾は高炉を模した向流還元炉を用いてSによる還元促進、ふくれ、還元粉化や軟化の促進を示した。

林ら⁵⁶⁾⁽⁵⁷⁾は、鉄表面に化学吸着する程度の分圧のSを還元ガス中に添加して一連の還元実験を行った。その結果、AES表面分析、Ilschnerのモデル⁵⁸⁾による解析などによって、還元ガス中のSはウスタイトの表面ポテンシャルの高いサイトに吸着して鉄核生成の臨界Feイオン濃度を増大させる、単位面積当たりの鉄核数を減少させる、表面での化学反応速度を遅くする、ことを示した。

還元ガス中のSは鉄表面には酸素よりも優先吸着する⁵⁹⁾⁽⁶⁰⁾ので、鉄核の表面に吸着して反応(8)による還元を著しく遅くし、酸素除去反応はもっぱら反応(1)によるので、総括反応速度はかなり遅くなる¹²⁾が、ウスタイト表面から鉄核へのFeイオン付加が相対的に減少し、鉄核は長さ方向に成長する¹²⁾⁽¹³⁾。CaO, K₂CO₃を含有するウスタイトをSを含むガスで還元すると異常ふくれが起こり、a_s(Fe/FeS平衡を標準状態とする)=0.1付近のSの存在がその必須の条件であることを示した³²⁾⁽⁵⁶⁾⁽⁶¹⁾。SはFe/FeO間の化学的結合を弱め、この2相間結合の弱化が多孔質鉄、繊維状鉄の生成を促す¹²⁾。生成された繊維状鉄は簡単にウスタイトから引き抜け、plate-like structureとなって、ウスタイト自由表面に対して相対的に小さい面積でウスタイトと接してきた³²⁾⁽⁵⁶⁾。

Sが多孔質鉄を生成するときの作用は、Sの途中からの添加、また途中での打ち切りでも、存在時だけに現れた¹²⁾。Sによる繊維状鉄の生成は、最初のSを含まないガスの多孔質鉄生成により抑制された³²⁾。

林ら⁶²⁾によれば、鉄板を酸化した緻密ウスタイト板のCO-CO₂還元の1000°C以下の温度では、Sによって還元鉄は粗粒化し、還元速度は遅くなり、表面反応速度定数は約1/8に小さくなった。1100, 1200°Cで20%までCO₂を加えると、Fe-S-O融液生成以下のa_sで繊維状鉄が生成した。この繊維状鉄は引っ張ると簡単に抜け長方形の棒状にウスタイトと接していた⁶²⁾。固体表面に吸着したSは鉄とウスタイトの格子の固着を破るようだ。Fig. 3に50%還元に必要な還元時間

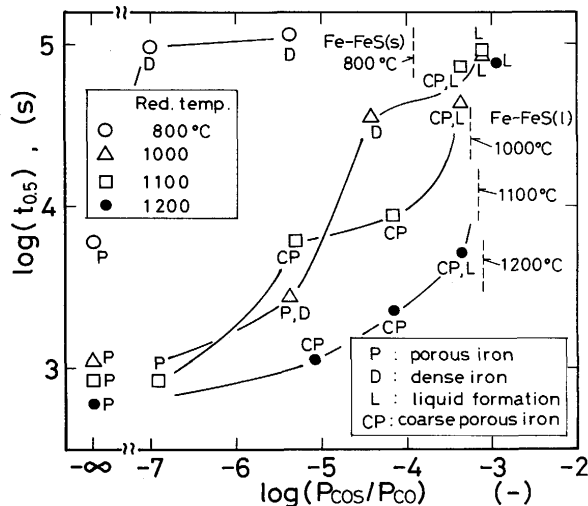


Fig. 3. The variation of the reduction time required to reach a reduction degree of 50% with $p_{\text{COS}}/p_{\text{CO}}$ ratio in CO-COS-1%CO₂.

$t_{0.5}$ と $p_{\text{COS}}/p_{\text{CO}}$ 比の関係を示した。

また、林ら⁶³⁾⁶⁴⁾は緻密純粋ウスタイト板をH₂-H₂O-H₂Sにより還元した。その結果、800, 1000°Cで還元すると、還元速度は a_s の増大にともない約 10^{-2} まで緻密鉄の生成により遅くなり、その後逆転し約 10^{-1} まで速くなり(このときでも、100%H₂還元より少し遅いが、多孔質鉄生成によって高還元率での遅滞がない)、その後還元鉄の粗粒化、S含有融液の生成によって再度急激に遅くなる。1100, 1200°Cでは単調に遅くなる。しかし、H₂-H₂Oでは緻密鉄が生成されるのを、Sの共存によって多孔質鉄化する顕著な効果を有する。Fig. 4に1000°Cでの還元ガス条件を表す $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}-p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ 平面における $t_{0.5}$ の値を示した。

さらに、林ら⁵⁶⁾⁶⁵⁾はウスタイトペレットをH₂-H₂SあるいはCO-COS-CO₂で還元してSの影響を調べた。Sの影響はペレットの気孔率によって異なった。高気孔率のペレットはH₂還元、CO還元ともに、 $a_s < 1$ では a_s の増加とともに還元速度は速くなった。還元速度が速くなったとき、未反応核モデルの適用により求めた反応速度定数 k_r 、有効拡散係数 D_e は、それぞれ減少、増加した⁶⁶⁾。一方、気孔率が低いときには、緻密ウスタイト板の還元と同じ影響を示した。

Sは比較的低温で、Fe-S-O系では910°C以上⁶⁷⁾で、CaOが添加された場合にはさらに低温でFe-Ca-S-O系の融液を生成し、還元速度と還元鉄の組織に大きな影響を与える。これが、極微量な時には繊維状鉄の生成を起し、多量になれば還元速度の顕著な低下を起す³⁹⁾⁵⁶⁾⁶²⁾⁶³⁾。融液の生成し易さはペレットの気孔率、還元温度によって強く影響され、気孔率が小さければ $a_s < 1$ でも生成するが、気孔率が大きければ a_s が1をかなり越えなければ生じない、しかしいったん融液が生成され気孔が閉塞されれば還元は著しく遅滞する³⁹⁾。MgOは融液の生成する a_s を大きくし、CaOは小さくする³⁹⁾。高橋ら⁶⁸⁾は融液生成によって自溶性ペレツ

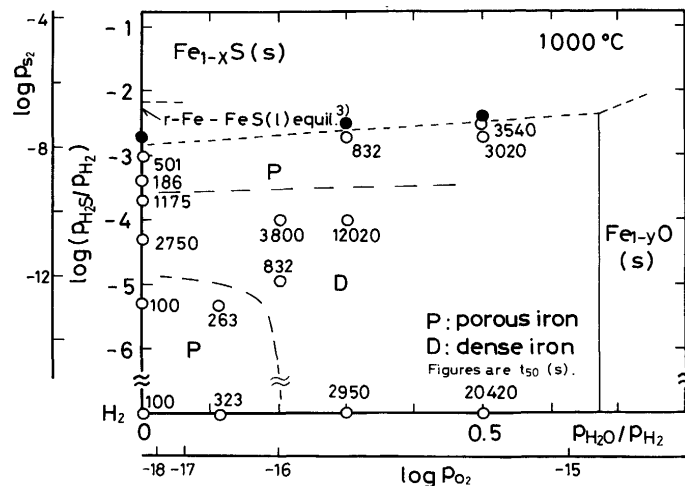


Fig. 4. The variation of the reduction time required to reach a reduction degree of 50% with $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ and $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ratios in H₂-H₂O-H₂S. The morphology of reduced iron was also shown by P:porous iron and D:dense iron and by ● with or ○ without the formation of iron oxysulphide liquid on the wustite surface.

トの方が酸性ペレットよりも早い時期に還元停滞を起すことを指摘した。また、林ら⁶⁹⁾らは固体鉄共存下でFe-O-S融液のFeS、FeOの活量を測定するとともに、溶融酸化硫化鉄のH₂還元の研究⁷⁰⁾を行い、1200°Cでは長坂ら⁷¹⁾の溶融酸化鉄のH₂還元の数値定数の1/10であったが、温度の上昇とともにSの影響は低下することを示した。

桑野ら⁷²⁾⁷³⁾は還元鉄層の気孔が固体硫化鉄の生成によって閉塞され還元が遅滞する影響を指摘した。

2・7 鉄ウィスカーの生成とふくれ

Nicoll, Rist¹³⁾は、核生成までの過飽和Feイオンの蓄積量と鉄核の数の2つの因子を考慮して、還元ガスの中間の酸化度でウィスカーが最も生成しやすいとした。

鉄板表面の薄いウスタイト層の還元¹⁴⁾でウィスカーが最も生成しやすいのは、緻密鉄が生成しやすい領域(温度-還元ポテンシャル2次元平面において)とよく一致し、その中心温度(CO還元で800°C、H₂還元で920°C)で最も細く伸びたウィスカーが生成されやすい。しかし、還元ガス組成がウスタイトとの平衡値に近づくウィスカーは生成されない。

ウィスカーは $y=0.05$ のときには長さが15μm程度の光学顕微鏡で観察できる比較的大きいウィスカーが粗に分布するが、 $y=0.10$ ではSEMでなければ観察できない程度密に生成した²⁰⁾。

還元の初期にウィスカーの生成を抑制しておけば、その後ウィスカー生成条件で還元しても異常ふくれは起らない³²⁾。

林ら⁵⁰⁾は適度の活量のSの存在が異常ふくれに必須であるとしており、0.5mass%K₂CO₃単独添加800°C、1h焼成Fe₂O₃ペレットの800°C、H₂-H₂O-H₂S混合ガス還元で最大300%を超えるふくれを示したが、Sとの重畳作用で($a_s =$

0.01～1のとき)最大600%にも達した。Sのみによるふくれは900℃で $a_s=0.1$ で最大470%となった。CaO単独では、異常ふくれは起こさない⁵⁶⁾が、Sと共存するとCO還元のほかにH₂還元でもペレットの還元ガス供給律速還元条件下で500%を越える膨張率が観察され、浸炭反応との関連を否定している⁵⁷⁾。

3. 還元における気孔の形成と気孔の構造

3・1 ヘマタイト、マグネタイトからウスタイトへの還元における気孔形成

ヘマタイト(Fe₂O₃)からマグネタイト(Fe₃O₄)への還元では、Fe₂O₃鉱石の単結晶を温度、H₂-H₂O、CO-CO₂ガス組成を変えてFe₃O₄に還元した結果、各温度において高酸素ポテンシャル条件で緻密なレンズ状Fe₃O₄が、低酸素ポテンシャル条件で多孔質なFe₃O₄が形成された⁷⁴⁾⁷⁵⁾。しかし、低温で多孔質、高温で緻密なFe₃O₄が生成されとの報告⁷⁶⁾⁷⁷⁾もある。薄板状Fe₂O₃単結晶をFe₃O₄に還元後透過電顕観察し、多孔質Fe₃O₄中には直径が約80nmの管状気孔がFe₂O₃/Fe₃O₄反応界面に向かって垂直に形成されていることが観察されている⁷⁶⁾。また、Fe₂O₃(0001)/Fe₃O₄(111)界面に沿ったFeイオンの拡散によるレンズ状Fe₃O₄先端での成長の機構と、Fe₂O₃/Fe₃O₄界面に沿ったOイオンの拡散を伴う管状気孔の生成による多孔質Fe₃O₄の成長機構が提案されている⁷⁶⁾⁷⁸⁾。Feに対して1at%KのK₂CO₃の添加によってレンズ状Fe₃O₄から多孔質Fe₃O₄に変わったとの報告⁴⁷⁾もある。

ウスタイトに酸素ポテンシャル勾配がかかることによって多孔質化することがUlrichら⁸⁾をはじめ多くの研究者²⁰⁾⁷⁹⁾によって、またウスタイト箔の酸素ポテンシャル勾配下における多孔質化、還元が井口ら⁸⁰⁾によって調べられている。

3・2 ウスタイトの還元における気孔形成

2章で記述した以外のウスタイトの還元における鉄のモルフォロジーに関係する結果を本節に記す。

Rieckeら⁹⁾はCO還元では還元鉄に浸炭が起こり界面でCO+CO₂の圧力が上昇し緻密な鉄層が破裂することを見出し、理論的にも検討した。Johnら⁸¹⁾は還元ガスがCO、H₂いずれのときも、多孔質鉄の生成を界面における緻密鉄層の破裂に依るとした。特に、H₂還元で平衡内圧が外圧よりも低い条件でも、界面での欠陥に吸着したガス分子が欠陥の消滅により脱離して内圧が平衡値以上に大きくなり、また鉄の結晶粒界、鉄/ウスタイト界面に偏析したHが強度を著しく低下させるため、緻密鉄層の破裂が起こるとしている。これに対して、Moujahidら¹⁴⁾はこれを否定した。

林ら⁶²⁾は純粋な緻密ウスタイト板の還元で多孔質鉄を生成する条件から、Rieckeら⁹⁾と異なり、温度の上昇とともに減少し、同じく温度の上昇に伴って弱くなる鉄の強度に対応する臨界圧を算出した。

Johnら⁸¹⁾⁸²⁾は還元鉄のモルフォロジーを3つに分類した。

緻密ウスタイトから生成される多孔質鉄、多孔質化したウスタイトの気孔の表面を緻密鉄が覆った組織、緻密ウスタイトの表面に生成された緻密鉄の組織。この分類にもとづいて、還元温度—還元ガスの酸化度、 p_{CO_2}/p_{CO} あるいは p_{H_2O}/p_{H_2} 、2次元平面での還元鉄のモルフォロジーマップを作成した。多孔質鉄は α 鉄領域ではH₂への2.5% H₂Oの添加まで、COでは10% CO₂までであった。しかし、CO、H₂とも低温では多孔質鉄が得られるCO₂、H₂O範囲は狭かった。

Johnら⁸¹⁾、林ら¹²⁾によって、Fe/FeO界面における化学的な結合の強さによってモルフォロジーが大きく変化し、その結合が強いときに緻密鉄が生成するだろうとの指摘がなされている。そして、Fe/FeO間の格子ミスフィットが大きいほど結合が弱くなり、多孔質鉄が生成する。

3・3 還元鉄の気孔構造とガス拡散

Turkdoganら¹⁹⁾⁸³⁾⁸⁴⁾は不純物の少ない緻密ヘマタイト鉱石を還元し、速度解析によって有効拡散係数を求めるとともに、還元鉄の水銀ポロシメーターによる気孔径分布測定、BET法による比表面積測定、canisterによる還元鉄気孔を通ってのHe-CO₂系(25℃)、He-H₂O(600℃)系拡散実験を行って気孔構造を明らかにし、独立に測定あるいは気孔構造から算出した有効拡散係数が還元実験から求めた値と一致することを示した。800℃以上では理想的気孔構造(気孔は円管状であり、拡散面と45°で交わる)であったが、それより低い温度では迷路度は著しく低下した⁸⁴⁾。CO還元鉄の気孔径はH₂還元のそれよりも大きかった⁸⁴⁾。また、Shigenoら⁸⁵⁾はWicke-Kallenbach法による精巧な測定系を作製し、還元温度で多孔質鉄内の拡散特性を精度よく測定した。

井口ら⁴²⁾⁸⁶⁾⁸⁷⁾は、Al₂O₃、CaOをFe₂O₃、Fe₃O₄、FeOのそれぞれの段階で添加して固相反応法で調整したペレットからの還元鉄の気孔径分布を測定し、Al₂O₃はFe₂O₃とFe₃O₄に添加すれば半径が0.5 μ m以下の微細気孔を形成するが、FeOに添加してもその効果が現れないことを示した。CaOはいずれに添加しても半径1 μ m以上の気孔を生成し、気孔率も大きくする。

多孔質鉄が生成されるとき、気孔径は600℃から1100℃で0.2～2 μ mであった⁸²⁾。また、気孔径は $y=0.05$ では温度の上昇とともにやや大きくなる傾向が見られたが、 $y=0.10$ では顕著な増大は見られなかった⁸²⁾。

緻密なウスタイトのCO還元によって生成された還元鉄についてみると、純粋なウスタイトからの還元鉄は個々の結晶粒が粒状に成長し気孔は大きく発達しているが、CaO固溶ウスタイトからの還元鉄はひだ状に成長した金属鉄が連なっており気孔は小さく、その数は前者よりも多い²³⁾。

SiO₂添加ウスタイトの800℃以上での還元では多孔質鉄が生成されるが、CaO添加ウスタイトからの還元鉄に比べて気孔は粗い¹¹⁾。

4. 高炉装入鉱石類の還元

4・1 2, 3 成分系カルシウムフェライトの還元

CaO-FeO-Fe₂O₃ (C-W-F, C:CaO, W:FeO, F:Fe₂O₃)
3 成分系, C-F 2 成分系のカルシウムフェライトの還元過程を決定する, Fe-F-C 3 成分系の状態図は, それまでの他の研究者の研究結果を元にとめたSchurmannら⁸⁸⁾のものもあるが, Chunら²¹⁾はC・Fの還元過程で生成する相の平衡関係を, 固体電解質を使ってセルを構成し, 3 凝縮相との平衡で起電力がゼロになるCO-CO₂混合ガス組成を直接測定した。Chunらの結果によれば, 3 成分系のカルシウムフェライトはC₂Fと共存しながらCWF, CW₃F, Wを経て鉄に還元される。

Watanabeは⁸⁹⁾2 成分系カルシウムフェライトの被還元性について, 三本木ら⁹⁰⁾は三種類の2 成分系カルシウムフェライトの被還元性の比較と還元反応の速度論的検討について報告している。

4・2 多成分系カルシウムフェライトの還元

池田ら⁹¹⁾, 志垣ら⁹²⁾, 井上ら⁹³⁾は実用焼結鉱中のカルシウムフェライトはCF₂ではなく, Fe₂O₃をF, FeOをW, CaOをC, SiO₂をS, Al₂O₃をAと略記して, [C・S]-[C・(F, A)₃] 固溶体として示される, F-C-S-A 4 成分系の固溶体であり, Sの固溶限は2[C・S]・3[C・(F, A)₃]組成であることを示した。志垣ら⁹²⁾は52.31mass%T.Fe, 2.73%FeO, 13.28%CaO, 6.73%Al₂O₃, 4.24%SiO₂組成の4 成分系カルシウムフェライトを, 500~1100℃でCO-CO₂混合ガスの組成を小刻みに変えて3h還元した。その結果, すべての温度でC₂F+マグネタイト, C₂F+ウスタイトを経て鉄に還元されることを示した。

坂本ら⁹⁴⁾は実機焼結鉱と, それを構成する合成単一鉱物のヘマタイト, 多成分系カルシウムフェライトを30%CO-70%N₂で還元した。還元速度は主として組織内部へのガスの侵入の難易で決まり, 焼成過程でのスラグ融液量を少なくした拡散組織が多成分系カルシウムフェライト, ヘマタイトとも被還元性が良いことを示した。

前田らは⁹⁵⁾15mass%CaO, 5.7mass%SiO₂, 7.8mass%Al₂O₃, 71.4mass%Fe₂O₃の4 成分系カルシウムフェライトを1300℃で焼成して, 1000℃で10%刻みでCO₂を含有させたCOガスで段階的還元を行った。2 成分系カルシウムフェライトが最終的にC₂FとCaO飽和ウスタイトから鉄を生成するのに対して, また志垣らは4 成分系カルシウムフェライトがC₂Fとの共存下でマグネタイト, ウスタイトを経て鉄に還元されたとしたのに対して, 4 成分系カルシウムフェライトはC₂Sを析出しながら, CaO, SiO₂, Al₂O₃を固溶したマグネタイト, それらを固溶したウスタイトを経て鉄に還元されることを示した。さらに, CaO, SiO₂, Al₂O₃を含むウスタイトと鉄平衡の酸素ポテンシャルを測定し, 同平衡のCO-CO₂組成を温度の関数として示した。また, 前田ら⁹⁶⁾は,

鉄への最終段階について, 45~74μm粒子の未焼成タブレットを900~1000℃でH₂とCOガスにより還元し, 800℃ではスラグに沿って還元が進むが, 900℃以上では気孔表面から還元が進むことを示した。その速度を一界面未反応核モデルで解析して, k_r, D_oともにC₂F, 純粋ウスタイトよりも大きい値を得た。

4・3 焼結鉱の還元

焼結鉱の被還元性と鉱物組織の関係が注目されており, 低温焼性によって得られる微細型ヘマタイトと針状のカルシウムフェライトが多い焼結鉱は, 溶融型組織の菱形化した2次ヘマタイト, 2次マグネタイト, 長柱状(短冊型)カルシウムフェライト, スラグから成る組織の焼結鉱より, 被還元性が優れている^{94)97)~100)}。前田ら¹⁰⁰⁾は鉱物組織をヘマタイト, マグネタイト, 針状カルシウムフェライト, 柱状カルシウムフェライト, スラグに分けて, また気孔を異種鉱物間の境界に存在する直径約50μm以上のマクロ気孔と単一の鉱物組織中に存在する直径10数μm以下のミクロ気孔に分けて焼結鉱組織を分類した。焼結鉱を破碎した10数μm以下の気孔しか含まない細粒試料の被還元性は鉱物組織とよく対応しており, ヘマタイトとカルシウムフェライトを主体とする焼結鉱は, マグネタイトとスラグを主体とする焼結鉱に比べて被還元性が優れていることを示した。また, ミクロ気孔だけでなく, 主として鉱物組織間に存在する約50μm以上のマクロ気孔も含んだ粗粒試料の被還元性は鉱物組織だけでは決定されず, マクロ気孔の存在割合によって決定的な影響を受ける¹⁰⁰⁾。

4・4 自溶性ペレットの還元

4・4・1 石灰添加自溶性ペレット

被還元性はペレットの開気孔率との相関性が強い³⁶⁾。低塩基度スラグ珪酸塩溶融結合の組織のとき, 最も被還元性が劣り, スエリングも大きくなり好ましくない³⁶⁾。ヘマタイト+カルシウムフェライト結合, ヘマタイト+高塩基度珪酸塩スラグおよびカルシウムシリケートスラグの溶融結合が単独あるいは混合しているときは被還元性, スエリングともに良好である³⁶⁾。近江ら¹⁰¹⁾は(1)液相焼結の生じたペレットは閉気孔あるいは0.2μm以下の気孔を持つため全気孔率に関係なく, 気孔内の拡散抵抗が大きく初期還元速度が遅い, (2)還元時に鉄核で囲まれたウスタイト粒子(E粒子)の粒径の大きいものができると還元後期の速度を遅くする, としている。このためには, 焼性温度が1150℃の塩基度0~1のペレットがよい。

4・4・2 MgO, 石灰添加自溶性ペレット

石灰の他にMgOを添加することによって, 組織的にはマグネシオフェライトが生成しその割合が次第に増加し, ヘマタイトが減少する³⁷⁾。被還元性は開気孔率との相関性が強いが, MgOの添加によって軟化開始温度, 60%軟化温度が上昇し, 高温還元率がCaO/SiO₂=0.5のときは4mass%MgOの添加によって, それ以上のCaO/SiO₂のときには

2mass%MgO の添加によって著しく改善される¹⁰¹⁾。

5. 新しい鉄核成長機構の提案

本章では、鉄核/ウスタイト界面に沿った拡散を考慮した、新しい鉄核成長機構を提案する。

鉄核の成長に関しては、ウスタイトからのFeイオンがバルクから付加されれば核は長さ方向に、表面から付加されればウスタイト表面に広がるかたちで成長するとされて来た¹³⁾。この考え方では、鉄/ウスタイト界面に沿ったイオンの拡散が全く考慮されていない。著者は、鉄/ウスタイト界面に沿ったイオンの拡散の、ウスタイトバルク中イオンの拡散に対する相対的な大きさが鉄核の成長方向を決定する最も重要な因子であると考え。そして、界面に沿ったイオンの拡散を支配するのは、界面を介して相対する鉄とウスタイトの化学的な結合の強さであると考え。

2つの相の間の化学的結合の強さを決定するのは1つは鉄とウスタイト間の格子整合であり、他の1つは界面への不純物の偏析である。

5.1 鉄/ウスタイト界面の結合

5.1.1 純粋ウスタイトと鉄の結晶格子の整合

純鉄の酸化、単結晶の鉄とウスタイトの接合の研究¹⁰²⁾で調べられた母相の純鉄とウスタイトの結晶の方位関係は、

$$\begin{aligned} (100)_{\text{wustite}} \parallel (100)_{\alpha\text{-Fe}} : [110]_{\text{wustite}} \parallel [100]_{\alpha\text{-Fe}} \\ (100)_{\text{wustite}} \parallel (100)_{\gamma\text{-Fe}} : [100]_{\text{wustite}} \parallel [100]_{\gamma\text{-Fe}} \end{aligned}$$

である。ここでは界面を介してウスタイトのOイオンと鉄核のFe原子が化学的に結合しており、Oイオンについての最近接イオン間距離のみの配置を含むウスタイトの面とFe原子の等間隔で最も近い原子間距離の配置を含む鉄の面が界面を介して接しているときに最も安定であることを示している。文献にあるウスタイト、 α -鉄、 γ -鉄の格子定数を使って、上述の配置で計算したウスタイト格子に対する鉄格子のミスフィットの温度による変化をFig. 5に示す。 γ -鉄域で多孔質鉄が生成され易いとする結果⁸²⁾と一致する。

5.1.2 不純酸化物を固溶したウスタイトと鉄の結晶格子の整合

ウスタイト中の不純酸化物のバルク濃度は低くても、それ自身は難還元性のためこれら不純酸化物はFe/FeO界面に残留濃化して高濃度になり、複酸化物として析出することもある。

まず、複酸化物を析出しないときを考える。ウスタイトの格子定数を決定するのは、不純酸化物の金属イオンの半径と、不純酸化物の固溶によるウスタイト中カチオン空孔濃度の増減である。Oイオン6配位でのイオン半径(Å)は、 O^{2-} :1.40, Fe^{2+} :0.77, Fe^{3+} :0.65, Mg^{2+} :0.72, Ca^{2+} :1.00, Na^{+} :1.02, K^{+} :1.38, Al^{3+} :0.53, Si^{4+} :0.40である¹⁰³⁾。一方、不純酸化物 A_2O , BO , C_2O_3 , DO_2 の固溶反応は次のよ

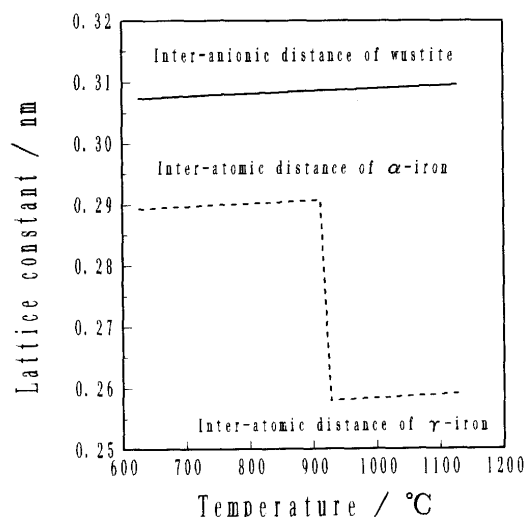
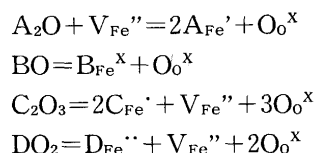


Fig. 5. The variation of the distance between nearest neighbor oxygen anions in wustite, that between nearest neighbor iron atoms in γ -iron, and that between next nearest neighbor iron atoms in α -iron with temperature.

うに書かれる。



このように、イオン価が1, 2, 3, 4価の不純酸化物 A_2O , BO , C_2O_3 , DO_2 一分子の固溶はカチオン空孔をそれぞれ、1個減らす、増減無し、1個増す、1個増す。

カチオン空孔の増加によりウスタイトの格子定数は減少する¹⁰⁴⁾のでイオン半径を考え合わせると、ウスタイトの格子定数を、 Na_2O , K_2O の固溶は非常に大きく増大させる、 CaO は大きく増大させる、 MgO は FeO と連続固溶体を形成し MgO の格子定数が FeO のそれより小さいこともあって、やや減少させる、 Al_2O_3 はかなり大きく減少させる(しかし溶解度は小さい)、 SiO_2 は非常に大きく減少させる(しかし溶解度は非常に小さい)ことが期待される。実際には SiO_2 の添加が格子定数をほとんど変化させないのを除けば、定性的には格子定数の測定結果は上記推定と一致する。また、ウスタイトの格子定数を減少させる不純酸化物は、緻密鉄を形成し還元速度を遅くする傾向がある。 SiO_2 は例外的に格子定数を小さくしない(侵入型の固溶のためと推定される)にもかかわらず730°C以下の温度で還元を遅くする¹¹⁾⁴⁶⁾。

つぎに、界面に不純酸化物が残留濃化したり、偏析して2次元的な複酸化物をつくる場合を考える。ここでは不純酸化物が界面に偏析・濃化したときの生成物は3次元的に安定な不純酸化物と酸化鉄の複酸化物と同じ結晶構造と格子定数をとると仮定する。

それぞれの不純酸化物についての複酸化物の構造と格子定数、ウスタイトの最近接Oイオン間距離を基準としたとき

Table 1. The structure and lattice parameter of the complex oxides which are formed between iron oxides and the dopant oxides are summarized. For each of the complex oxides, further, the distance between the nearest neighboring anions of wustite, the distance between the nearest neighboring atoms of γ -iron, and the distance between the next nearest neighboring atoms of α -iron are compared, neglecting the effect of temperature.

Substance	Crystal structure	Interionic distance	Relative distance (%)		Reference
			α -Fe	γ -Fe	
Fe_{1-y}O	NaCl $a_0=4.3625$	3.0848	-5.77	-16.4	
Fe_2SiO_4	orthorhombic $a_0=4.817$ $b_0=10.477$ $c_0=6.105$	3.0525	(-4.77)	(-15.5)	ASTM 11-262
Fe_2SiO_4	cubic $a_0=8.235$	2.9115	-0.155	-11.4	ASTM 12-284
FeAl_2O_4	cubic $a_0=8.1535$	2.8827	-0.836	-10.5	ASTM 34-192
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	orthorhombic $a_0=5.598$ $b_0=14.754$ $c_0=5.427$				ASTM 19-222

の、 α -鉄、 γ -鉄とウスタイトの格子ミスフィットを Table 1 に示す。

CaO については、いずれの複酸化物についても結晶構造、格子定数ともに鉄の格子と非常に不整合である。

SiO_2 は Fe_2SiO_4 の複酸化物を生成するが、かんらん石構造のファヤライトのときは不整合、高圧下で安定なスピネル構造のときはつぎの方位関係で、良い整合性を示す。

$$\begin{aligned} (100)_{\text{spinel}} \parallel (100)_{\alpha\text{-Fe}} : [110]_{\text{spinel}} \parallel [100]_{\alpha\text{-Fe}} \\ (100)_{\text{spinel}} \parallel (100)_{\gamma\text{-Fe}} : [100]_{\text{spinel}} \parallel [100]_{\gamma\text{-Fe}} \end{aligned}$$

Al_2O_3 はスピネル構造のハースナイトを生成し、結晶構造も良く対応し、ミスフィットがきわめて小さい。

MgO は金属鉄共存下で酸化鉄との間ではウスタイトと連続固溶体を生成する。このマグネシオウスタイトは MgO の増加とともに格子定数は減少する。そのため、鉄と MgO 固溶ウスタイトの界面では MgO が界面偏析・残留濃化して整合性はよい。

5・1・3 鉄/ウスタイト界面への不純物の偏析による結合の脆弱化

還元ガス中に S が添加されると繊維状鉄が形成されやすく、その繊維状鉄はウスタイトへの密着性が弱く容易に剥離することが報告⁶²⁾されている。また、S はステンレス鋼表面への偏析傾向が強く、その表面へスパッタリングで形成した Al_2O_3 薄膜の間に形成されていた Fe (ステンレス中)-O (Al_2O_3 中) の結合を断つことによって、密着性を悪くすることが実験的に確認されている¹⁰⁵⁾。さらに、S は 10ppm 程度含まれていても、超合金の酸化皮膜と合金の界面に偏析し密着性を悪くすることは、いまだ議論のあるところではあるが大方の認めるところである¹⁰⁶⁾。

5・2 界面の結合と界面拡散と鉄核の成長

金属とその酸化物の界面に沿っての拡散についての研究

は全く行われていないが、一般的な拡散の理論によれば、表面の原子はバルク中の原子よりも周りの原子との結合が緩み拡散の際に越えなければならないポテンシャルの山が低くそれだけ拡散の活性化エネルギーが小さく、拡散係数は大きい。

この理論を押し進めれば、界面を介しての原子とイオン間の結合が弱いということはそれだけ拡散の活性化エネルギーが小さいということであり、拡散係数が大きいといえることができる。上に展開してきた論理から、 Al_2O_3 、スピネル構造の複酸化物を界面に生成したときの SiO_2 、MgO は界面に沿ってのイオンの拡散が起こりにくく緻密鉄を生成し易い。一方、格子整合性の悪い、CaO、ファヤライトを界面に生成したときの SiO_2 は界面に沿ってイオンが拡散し易く、多孔質鉄を生成し易い。

6. 結言

ウスタイトから鉄への還元の機構を中心にしてこれまでの研究をレビューした。鉄核の生成、その成長、これらとウスタイトバルクの特性との関係など未解明のことばかりである。基礎的な物性分野の研究者の参加を得てこれらも解明されて行くであろう。また、一方では実際の製錬過程の条件を十分認識した上での基礎的研究がさらに求められよう。

文 献

- 1) L. von Bogdandy and H.-J. Engell: Die Reduktion der Eisenerze, (1967), [Springer-Verlag]
- 2) L. von Bogdandy and H.-J. Engell: The Reduction of Iron Ores, (1971), [Springer-Verlag]
- 3) C. Wagner: The Chipman Conference, (1965), p.19
- 4) H.J. Grabke: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69** (1965), p.48
- 5) Y.Sasaki, S.Hara, D.R.Gaskell and G.R.Belton: Metall.

- Trans. B, **15B** (1984), p.563
- 6) S.K.El-Rahaiby, Y.Sasaki, D.R.Gaskell and G.R.Belton : Metall. Trans. B, **17B** (1986), p.307
 - 7) A.W. Cramb and G.R. Belton : Metall. Trans. B, **12B** (1981), p.699
 - 8) K.-H. Ulrich, K. Bohnenkamp and H.-J. Engell : Arch. Eisenhuttenwes., **36** (1965), p.611
 - 9) E. Riecke, K. Bohnenkamp and H.-J. Engell : Arch. Eisenhuttenwes., **38** (1967), p.249
 - 10) J. Gerlach and H.Probst: Arch. Eisenhuttenwes., **36** (1965), p.543
 - 11) 中川 大, 西原一浩, 小野陽一: 鉄と鋼, **74** (1988), p.1554
 - 12) S. Hayashi and Y. Iguchi : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **29** (1989), p.596
 - 13) R. Nicolle and A. Rist : Metall. Trans. B, **10B** (1979), p.429
 - 14) S.El Moujahid and A. Rist : Metall. Trans. B, **19B** (1988), p.787
 - 15) W. Pluschkell and B.V.S. Sarma : Arch. Eisenhuttenwes., **45** (1974), p.23
 - 16) I. Barin, S. Leber and M. Lemperle : Steel Res., **56** (1985), p.187
 - 17) 吉越英之, 徳田昌則, 大谷正康 : 日本金属学会誌, **36** (1972), p.1093
 - 18) Won Sub Chung, 村山武昭, 小野陽一 : 日本金属学会誌, **51** (1987), p.659
 - 19) E.T. Turkdogan and J.V.Vinters : Metall. Trans., **3** (1972), p.1561
 - 20) D.H. St. John, S.P. Matthew and P.C. Hayes : Metall. Trans. B, **15B** (1984), p.709
 - 21) Won Sub Chung, 村山武昭, 小野陽一 : 日本金属学会誌, **52** (1988), p.973
 - 22) H. Inoue and K. Sanbongi : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **11** (1971), p.466
 - 23) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **31** (1975), p.118
 - 24) 井上博文, 桐谷利信, 高橋愛和 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **31** (1975), p.127
 - 25) 高橋礼二郎, 石井正夫, 高橋愛和 : 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **34** (1978), p.95
 - 26) R. Piepenbrock, K. Koch, G. Tromel and W. Fix : Arch. Eisenhuttenwes., **47** (1976), p.141
 - 27) Y. Iguchi and M. Inouye : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22** (1982), p.678
 - 28) 井口義章, 福永光成, 平尾次郎 : 日本金属学会誌, **46** (1982), p.780
 - 29) Y. Iguchi, M. Fukunaga and J. Hirao : Trans. Jpn. Inst. Met., **24** (1983), p.115
 - 30) F. Nakiboglu, D.H. St. John and P.C. Hayes : Metall. Trans. B, **17B** (1986), p.375
 - 31) S.E. Khalafalla and P.L. Weston, Jr. : Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p.1494
 - 32) D.H. St. John, F. Nakiboglu and P.C. Hayes : Metall. Trans. B, **17B** (1986), p.383
 - 33) 重松信一, 岩井彦哉 : 鉄と鋼, **72** (1986), p.2040
 - 34) M. Moukassi, M. Gougeon, P. Steinmetz, B. Dupre and C. Gleitzer : Metall. Trans. B, **15B** (1984), p.383
 - 35) 井口義章, 小西康夫, 井上道雄 : 日本金属学会誌, **50** (1986), p.818
 - 36) 土屋 脩, 大槻 健, 杉山 健, 小野田守, 藤田勇雄 : 鉄と鋼, **66** (1980), p.1057
 - 37) 土屋 脩, 杉山 健, 小野田守, 藤田勇雄 : 鉄と鋼, **66** (1980), p.1830
 - 38) 土屋 脩, 杉山 健, 小野田守, 藤田勇雄 : 鉄と鋼, **66** (1980), p.1840
 - 39) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎 : 鉄と鋼, **71** (1985), p.672
 - 40) 井口義章, 平尾次郎 : 日本金属学会誌, **48** (1984), p.802
 - 41) 井口義章, 井上道雄 : 鉄と鋼, **65** (1979), p.1692
 - 42) Y. Iguchi, M. Iida and M. Inouye : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **19** (1979), p.619
 - 43) 井口義章, 福永光成, 平尾次郎 : 日本金属学会誌, **47** (1983), p.1042
 - 44) 重松信一, 岩井彦哉 : 鉄と鋼, **73** (1987), p.2243
 - 45) N. Shigematsu and H. Iwai : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p.206
 - 46) 重松信一, 岩井彦哉 : 鉄と鋼, **73** (1987), p.1329
 - 47) J. Roederer, B. Dupré and C. Gleitzer : Steel Res., **58** (1987), p.247
 - 48) H. Nakagawa and Y. Ono : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p.1021
 - 49) M. Gougeon, B. Dupré and C. Gleitzer : Metall. Trans. B, **17B** (1986), p.657
 - 50) S. Hayashi and Y. Iguchi : ISIJ Int., **29** (1989), p.642
 - 51) 佐々健介, 長 隆郎 : 鉄と鋼, **69** (1983), p.1113
 - 52) S.X. Dou, A.V. Bradshaw and S. Blairs : Ironmaking Steelmaking, **15** (1988), p.74
 - 53) 重松信一, 岩井彦哉 : 鉄と鋼, **74** (1988), p.2090
 - 54) H. de Haas, K. Grebe and F. Oeters : Arch. Eisenhuttenwes., **51** (1980), p.167
 - 55) R. Nicolle, M. Schneider and F. Temoin : Ironmaking Steelmaking, **7** (1980), p.153
 - 56) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎 : 鉄と鋼, **71** (1985), p.1311
 - 57) 林 昭二, 井口義章 : 鉄と鋼, **73** (1987), p.1668
 - 58) B. Ilschner : Z. Metallkd., **55** (1964), p.153
 - 59) 吉原一紘, 倉橋正保, 新居和嘉 : 日本金属学会誌, **43** (1978), p.409
 - 60) 吉原一紘, 新居和嘉 : 日本金属学会誌, **44** (1980), p.549
 - 61) S. Geva, M. Farren, D.H. St. John and P.C. Hayes : Metall. Trans. B, **21B** (1990), p.743
 - 62) S. Hayashi, Y. Iguchi and J. Hirao : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p.528
 - 63) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎 : 鉄と鋼, **71** (1985), p.281
 - 64) S. Hayashi, Y. Iguchi and J. Hirao : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p.143
 - 65) 林 昭二, 井口義章, 平尾次郎 : 日本金属学会誌, **48** (1984), p.383
 - 66) 林 昭二 : 工学博士論文 (名古屋大学) (1986)
 - 67) D.C. Hilty and W. Crafts : Trans. Metall. Soc. AIME, **194** (1952), p.1307
 - 68) R. Takahashi, Y. Omori, Y. Takahashi and J. Yagi : Ironmaking Proceedings, **37** (1978), p.78
 - 69) 林 昭二, 井口義章 : 鉄と鋼, **74** (1988), p.656
 - 70) 林 昭二, 井口義章 : 鉄と鋼, **77** (1991), p.636
 - 71) 長坂徹也, 井口泰孝, 萬谷志郎 : 鉄と鋼, **75** (1989), p.74
 - 72) 桑野禄郎, 奥 隆夫, 小野陽一 : 鉄と鋼, **66** (1980), p.1622
 - 73) 桑野禄郎, 小野陽一 : 鉄と鋼, **70** (1984), p.527
 - 74) P.C. Hayes and P. Grieveson : Metall. Trans. B, **12B** (1981), p.579
 - 75) P. Baguley, D.H. St. John and P.C. Hayes : Metall. Trans. B, **14B** (1983), p.513
 - 76) P.R. Swann and N.J. Tighe : Metall. Trans. B, **8B** (1977), p.479
 - 77) A.V. Bradshaw and A.G. Matyas : Metall. Trans. B, **7B** (1976), p.81
 - 78) J.R. Porter and P.R. Swann : Ironmaking Steelmaking, **4** (1977), p.300
 - 79) H.K. Kohl and H.-J. Engell : Arch. Eisenhuttenwes., **34** (1963), p.411
 - 80) 井口義章, 山南弘文, 平尾次郎 : 日本金属学会誌, **49** (1985), p.351
 - 81) D.H. St. John, S.P. Matthew and P.C. Hayes : Metall. Trans. B, **15B** (1984), p.701
 - 82) D.H. St. John and P.C. Hayes : Metall. Trans. B, **13B** (1982), p.117
 - 83) E.T. Turkdogan and J.V. Vinters : Metall. Trans., **2** (1971), p.3175
 - 84) E.T. Turkdogan, R.G. Olsson and J.V. Vinters : Metall. Trans., **2** (1971), p.3189
 - 85) Y. Shigeno, T. Sakakibara and Y. Omori : Metall. Trans. B, **21B** (1990), p.677
 - 86) 井口義章, 飯田真喜男, 井上道雄 : 鉄と鋼, **65** (1979), p.24
 - 87) 井口義章, 井上道雄 : 鉄と鋼, **65** (1979), p.34
 - 88) E. Schürmann and P. Wurm : Arch. Eisenhuttenwes., **44**

- (1973), p.637
- 89) S. Watanabe : Agglomeration Intern. Symp. Philadelphia Pa, (1961), p.865
- 90) 三本木貢治, 大森康男, 戸板公志, 浅田 実 : 鉄と鋼, **50** (1964), p.1574
- 91) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝 : 鉄と鋼, **67** (1981), p.726
- 92) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一 : 鉄と鋼, **68** (1982), p.1513
- 93) 井上勝彦, 池田 孜 : 鉄と鋼, **68**(1982), p.2190
- 94) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄 : 鉄と鋼, **70** (1984), p.504
- 95) 前田敬之, 小野陽一 : 鉄と鋼, **75** (1989), p.416
- 96) 前田敬之, 小野陽一 : 鉄と鋼, **77** (1991), p.1569
- 97) 佐藤勝彦, 鈴木 悟, 沢村靖昌, 斧 勝也 : 鉄と鋼, **68** (1982), p.2215
- 98) 肥田行博, 伊藤 薫, 岡崎 潤, 佐々木稔, 梅津善徳 : 鉄と鋼, **68** (1982), p.2166
- 99) T. Maeda and Y.Ono : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p.1191
- 100) 前田敬之, 小野陽一 : 鉄と鋼, **72** (1986), p.775
- 101) 近江宗一, 内藤誠章, 碓井建夫 : 鉄と鋼, **68** (1982), p.1503
- 102) 坂田君子, 本間一広, 小川一行, 渡辺 治, 新居和嘉 : 日本金属学会誌, **49** (1985), p.540
- 103) R.D. Shannon and C.T. Prewitt : Acta Cryst., **B25** (1969), p.925
- 104) E.R. Jette and F. Foote : J. Chem. Phys., **1** (1933), p.29
- 105) M. Yoshitake, M.Tosa and K. Yoshihara : Thin Solid Films, **172** (1989), p.35
- 106) J.L. Smialek and R. Browning : NASA Technical Memorandum 87168, (1985)