

緻密なウスタイトの高温還元挙動におよぼす SiO₂ およびSiO₂ とCaO同時添加の影響

重松 信一*・岩井 彦哉*

Effect of the Addition of SiO₂ and SiO₂-CaO on the Reduction of Dense Wustite
at High Temperatures

Nobukazu SHIGEMATSU and Hikoya IWAI

Synopsis : The dense wustite plates containing SiO₂ or SiO₂-CaO have been reduced isothermally in a stream of hydrogen at temperatures between 1000 and 1345°C. The specimens used in this work consist of FeO phase with a dissolved part of added oxides, Fe-Ca olivine and dicalcium-silicate. At temperatures below 1100°C, reduction of FeO is accelerated by the presence of SiO₂ and/or CaO dissolved in a small amount, and affected slightly by Fe-Ca olivine and dicalcium-silicate.

At temperatures above 1200°C, reduction of FeO is not accelerated by the additives, but retarded by the formation of the layer of dense iron on wustite or by low reducibility of the oxide which are formed with reduction of the molten oxide which is formed from the complex oxides and a part of FeO phase.

Key words : ironmaking ; H₂ reduction ; high temperature ; wustite ; molten oxide.

1. 緒言

高炉に装入された酸化鉄はヘマタイト(Fe₂O₃)からマグネタイト(Fe₃O₄)、ウスタイト(Fe_{1-y}O；以下FeOと記す)の各段階を経て金属鉄まで還元される。高炉内でFeOが還元されるのは高温熱保存帯温度以上の温度域において、すなわち1000°C以上の高温域においてであるが、このような高温における還元挙動には不明な点が多い。

本研究は1000～1345°Cの温度範囲において、最も主要な脈石成分であるSiO₂を単独で、あるいは最も主要な溶媒成分であるCaOをSiO₂と同時に、FeOに添加した場合にこれらの添加物がFeOの還元挙動におよぼす影響を調査したものである。

高温では融液が生成し、これが還元挙動に大きな影響を与えるものと考えられるが、SiO₂を単独で、あるいはSiO₂と同時にCaOを添加した場合には、FeO固溶体と複合酸化物相との共晶系となるため、広い温度範囲で固液共存状態が保たれる。このことから本系は、融液が還元挙動に及ぼす影響を調査する対象として好都合であり、得られた結果は、融液が重要な役割を果たしていると考えられる、複雑で未知の部分が多い塊成鉱の高温還元挙動を正確に理解するための一助となるものと期待される。

なお、このような高温における本系に関するこの種の調査は殆どなされていないが、融液が発生しない温度域につ

いての調査結果は既に幾つか報告^{1)～3)}されている。

2. 実験方法

純粋なFeO、SiO₂を0.1, 0.2, 0.5, 2, 5 mass%(以下%と略記)添加したFeO、および0.5%あるいは5%のSiO₂と同時にCaOを、CaOとSiO₂の比が0.5, 1, 1.5, 2となるように添加したFeOの塊を溶製し、板状に切り出したあと、酸素ポテンシャルを調整して還元用の試料とした。還元は純H₂ガスによる定温還元で、1000, 1100, 1200, 1300, 1345°C(一部の試料については1345°Cに代えて1250°C)の5段階の温度で行い、還元中の減量を電気天秤で測定した。

2・1 還元用試料の作成

原料である高純度電解鉄粉(Fe 99.5%以上、分析値は前報⁴⁾に示されている)および試薬のFe₂O₃、CaCO₃(いずれもMerck化学分析用)とSiO₂(JIS特級)を所定の割合に秤取混合し、化学分析用鉄るつぼ(分析値は前報⁴⁾に示されている)中に加圧充填する。これをAr気流中で溶解し、るつぼ中で凝固させ、凝固完了温度直下にて5 h以上の均質化焼鈍を行ったのち冷却した。

得られたウスタイト塊から10×10×1.5mm³の板状試料に切断した後、43%CO₂-57%H₂混合ガス気流中で1100°Cにて70h以上保持して酸素ポテンシャルの調整を行ったもの(純粋FeOではO/Fe=1.06となる)を還元実験用の試料とした。

この様にして得られた試料の組織、存在する相の種類と組成および各相の分率が前報¹⁾で調査されている。その概略をつぎに述べる。

SiO₂を単独で添加した試料では、およそ0.2~0.3%がFeO中に固溶され、残りはFayalite (2FeO·SiO₂) として初晶FeOの粒界に晶出している。

SiO₂と同時にCaOを添加した試料においても添加物の一部はFeO中に固溶し、残りは複合酸化物として晶出しているが、複合酸化物の種類は添加物のCaO/SiO₂比(重量比, Bと記す)により3つのタイプに分けられる。B<1.1の場合は、初晶FeOの粒間にFe-Ca olivine (2(Fe, Ca)O·SiO₂, 以下これをOlivineと略す)が晶出している。1.1<B<1.8の範囲では、初晶FeOの粒間に出るOlivine中にさらに少量のDicalcium-Silicate (2(Ca, Fe)O·SiO₂, 以下C₂S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、初晶FeOの粒間にC₂SとFeOの層状共晶が晶出する。何れの場合も、複合酸化物の晶出量はSiO₂添加量によって変わる。

2・2 還元実験の方法

還元装置は前報¹⁾で使用したものを高温に耐えるように改造して使用した。これに伴って試料の加熱冷却を、電気炉を昇降させる方式から、試料を電気天秤に吊るした状態で昇降させる方式に変更した。

還元実験は浄化系を通した市販の高純度H₂ガスによる定温還元で、この間の還元減量をCahn RH型電気天秤により測定した。

内径4.2cmの反応管内で試料の主平面がガスの流れと平行になるようにMo線にて電気天秤に吊るし、真空中で所定の温度まで昇温したのち、還元ガスを導入して還元を開始する。還元ガスの流量は2.3Nl/minで、反応管内を上から下に向かって流れている。

なお、還元速度の整理に用いた試料の表面積は還元前の各試片について測定した外形寸法より算出した。

3. 実験結果と考察

試料の単位表面積当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、中期の長い区間で直線となった。この放物線則に従う区間の直線部の傾きを k_2 (kg·m⁻²·s^{-1/2}) とし、 k_2 値を比較することで還元速度の比較を行った。

k_2 値の温度依存性はいずれの場合も、1100℃以下の温度域(低温部と呼ぶ)と1200℃以上の温度域(高温部と呼ぶ)とで明らかに異なった。低温部ではいずれの場合も k_2 値が還元温度の逆数に対して直線的に変化しており、1000℃未満の温度範囲で調査された前報¹⁾の結果の延長線上にあると判断された。一方、高温部では k_2 値の温度依存性は複雑な変化を示した。

高温部における還元速度と進行形態との関係を、部分還

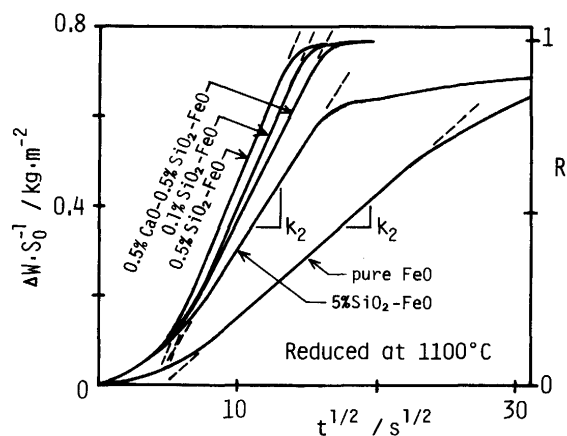


Fig. 1. Plots of loss-in-weight vs. square root of reduction time for estimating apparent reaction rate constant, k_2 .

元試料の断面組織観察に基づいて検討した。その結果、生成した融液が重要な役割を演じている様子の一端が明らかになった。

3・1 純粋なFeOの還元速度とSiO₂添加の影響

純粋なFeO_{1.06}およびSiO₂を単独で添加した試料の還元によって得られた k_2 値の温度依存性をFig. 2に示す。なお、同図には前報¹⁾で求められた930℃における k_2 値もプロットされている。

純粋なFeOの k_2 値は930℃から還元温度が高くなるのに伴って急激に増大したあと頭打ちとなり、1345℃でやや低下の傾向を示し、1355℃では大幅に低下している。1100℃以下の低温部における k_2 値は還元温度の逆数に対して直線的に変化しているが、この区間の温度依存性は前報¹⁾の670~930℃の温度範囲で求められた温度依存性とはかなり異なっており、 k_2 値の温度依存性が鉄のA₃変態点を境に変化しているものと考えられる。純粋なFeOの k_2 値が示すこのような温度依存性についての考察は、本研究の目的から外れるのでここでは省略する。

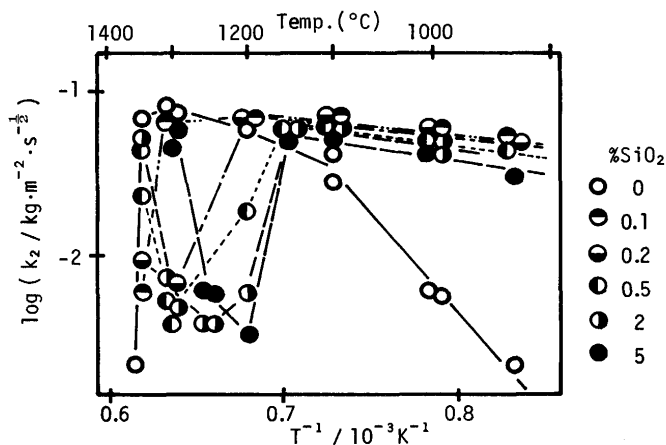


Fig. 2. Temperature dependence of $\log k_2$ for pure wustite and wustite containing SiO₂.

SiO₂添加の場合も、低温部では k_2 値が還元温度の逆数に対して直線的に変化している。0.1%以上のSiO₂添加により k_2 値は純粋なFeOの場合に比べて増大しているが、添加するSiO₂量が0.5%を超えて2%、5%と増大すると、 k_2 値は小幅ながら0.1~0.5%添加の場合に比べて低下している。これらの影響は前報¹⁾に述べられている800~930℃における影響とよく一致している。本研究の結果と前報¹⁾の結果とを合わせると、SiO₂の添加が還元速度におよぼす上述の影響は、800~1100℃の温度域にわたって確認されたことになる。その機構について前報¹⁾では次のように説明している。すなわち、固溶SiO₂の作用により、生成鉄層の多孔質化が促進され、還元速度は大幅に増大するが、SiO₂添加量が多くなると、見かけ上、還元速度がやや低下する。

一方、高温部では、Fig. 2に見られるように、還元温度が高くなるにつれて k_2 値が低下した後に再び増大している。そして、 k_2 値が大幅に低下する温度はSiO₂添加量によって異なり、SiO₂添加量が0.5%以上の場合は1200℃、0.2%の場合は1300℃、0.1%の場合は1345℃となっている。この k_2 値が大幅に低下する温度とSiO₂添加量との関係を平衡状態図と対応づけて検討した。

Fig. 3はFeO-SiO₂系状態図⁹⁾の一部である。本研究で用いた試料のSiO₂添加量は5%以下であるから、FeO-Fayaliteの共晶系で、共晶点である1177℃以上の温度では融液が生成することになる。Fig. 3の左に書き加えたのはFeO相の固相線および固溶限曲線の模式図である。1100℃における酸素ポテンシャル調整後の試料について前報¹⁾で行ったEPMA分析によると、FeO相中へのSiO₂の溶解度は0.2%程度と推定された。この点を考慮してFig. 3より推察すると、1200℃ではSiO₂添加量が0.2%以下の場合には融液は生成しないが、0.5%以上の場合は生成すると考えられる。この溶解度は一般に温度が更に高くなるほど小さくなると考えられるから、1300℃では0.1%は固溶するが0.2%添加した場合は融液が

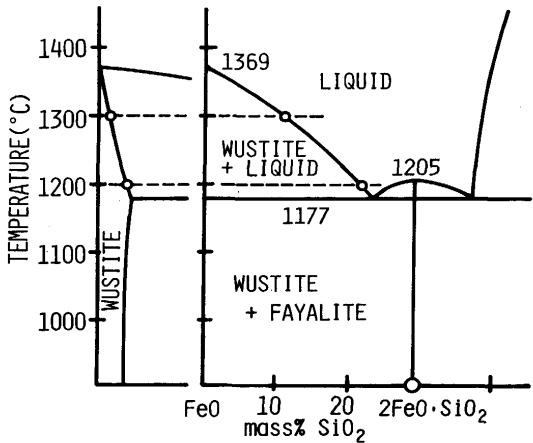


Fig. 3. A part of phase diagram for the system FeO-SiO₂.

生成する、1345℃では0.1%でも固溶しきれず、融液が生成するということが十分に考えられる。この融液が生成し始める温度と、上述の k_2 値が大幅に低下する温度とがよく対応しているの、試料に融液が生成すると、生成しない場合に比べて k_2 値が大幅に低くなるものと考えられる。

ところで、固液が共存する場合、一定の温度ではSiO₂添加量が変わっても試料中で共存する固相と液相の組成は変わらず、それらの量比が変化するのみである。このことから、融液の生成量と還元速度との関係を調べてみる。Fig. 4はFig. 2の k_2 値をSiO₂添加量に対してプロットし直したものである。プロットの横に記入した数字は、平衡状態で試料中に生成すると推定される融液のおよその量で、状態図から読み取った。数字の記入が無いものは、融液が生成しないと考えられる場合のプロットである。1100℃では融液が生成しないので、添加量が増えても k_2 値には大きな変化は認められない。1200℃では融液が生成し、その量が2%、10%、25%と増えるにつれて、 k_2 値が低下する。1300℃では1%あるいは4%という少量の融液発生に伴って k_2 値は急激に低下するが、融液量が極めて多くなると再び k_2 が大きくなるという現象が見られる。1200℃と1300℃とでは k_2 値と融液量との対応関係が異なる。融液量の見積りは正確なものではないが、2つの場合に違いが生ずる原因としては、温度の違いと融液組成が異なることが挙げられる。

この融液の生成と還元の進行状況との関係を1300℃を例に取って検討する。Fig. 5は1300℃で部分還元した試料の断面写真である。白い部分が還元鉄で、その下の明るい灰色の部分がFeO、また暗い灰色の部分はFayaliteである。黒い(最も暗い)部分は空間で、殆どの場合に埋め込み樹脂が入っている。Fig. 5 Aの純粋なFeOの場合は多孔質鉄層を生成しながら還元が進んでいる。これに対して、Fig. 5 BのSiO₂を0.5%添加したものでは、試料表面に緻密な鉄膜が生成し、一部に粗大な気孔を含む鉄塊が出来ている。この鉄膜とFeOの間にはFayaliteの薄い層が挟まっており、還元温度ではここに融液が発生していたものと思われる。そして、この

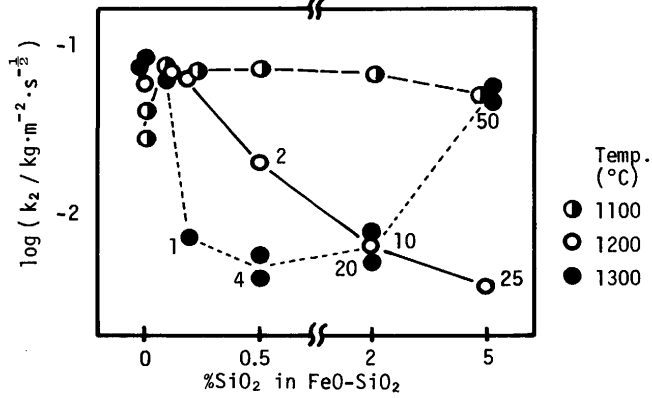


Fig. 4. Plots of $\log k_2$ vs. mass percentage of SiO₂ in FeO-SiO₂ system.

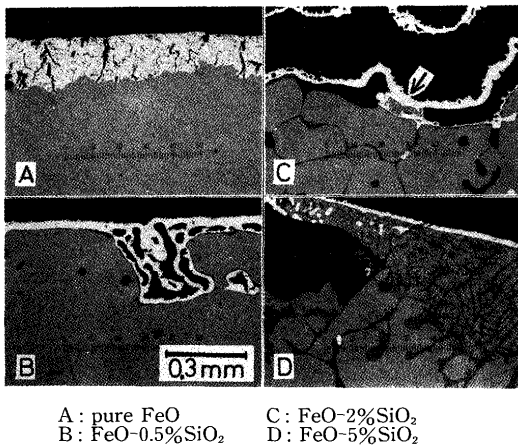


Fig. 5. Cross sections of FeO and FeO-SiO₂ reduced partially at 1300°C.

融液が緻密な鉄膜の形成に関与しているものと推察される。なお、この試料の還元後の表面には小さな膨れが所々にできていた。次に述べる鉄膜の剥離が局部的に発生したものと考えられる。

2%SiO₂添加のFig. 5 Cでは緻密な鉄膜が未還元部から剥がれて浮き上がり、その下に新しい鉄膜が形成され始めている。これよりも先に剥がれた鉄膜が上方に見られるが、この場合は画面外に更にもう一枚あった。この様に次々と鉄膜が生成しては剥がれる現象を繰り返しながら還元が進行しているらしく、還元完了後の試料はパイのように薄皮を何枚も重ねたような状態になり、試料の厚さは元の2倍程度になっていた。Fig. 5 Cには鉄膜に包まれた細かい模様の部分(矢印)があるが、これは還元中には融液であったものが、還元を停止させるために試料を冷却した際に共晶反応を起こして、この様にFeO固溶体とFayaliteとに分かれたものと推察される。

5%添加のFig. 5 Dの場合、鉄膜の内側にある細かい模様の部分は融液であったと思われる。この試料の還元実験に供する前の表面は写真の長辺にはほぼ平行であるが、主平面全体が一度に大きく膨らむ形で鉄膜が膨れた結果、融液が移動し、この様な分布になったものと推察される。鉄膜が剥がれると、融液は主として鉄膜側につくようである。鉄膜が膨らみ過ぎて破裂し、還元ガスが中に入ったために還元が急速に進むことがあり、これに対応した還元曲線の屈曲を3・2で説明する。また、鉄膜の破裂に伴って融液が飛散したために、試料重量が不連続的に減少することもあった。

以上の観察から、SiO₂を単独で添加した場合に生成するFeO-SiO₂融液は、量の多寡によらず還元の際して表面に緻密な鉄膜の形成を促すこと、この緻密な鉄膜がFeOと還元ガスとの接触を阻むために還元速度の大幅な低下を引き起こすこと、が明らかになった。

3・2 5%SiO₂と同時に添加したCaOの影響

5%SiO₂と同時にCaOを添加した場合のk₂値を添加CaO

量に対して還元温度毎にプロットした結果をFig. 6に示す。この場合も低温部では前報¹⁾の800~930°Cの場合と同様で、CaO同時添加によるk₂値の大幅な変化は認められない。ただし、1100°Cの2.5%CaO添加の場合だけは例外的にk₂値が著しく低い。

1200, 1250°CではCaO無添加の場合のk₂値が1100°Cの場合に比べて大幅に低い値となっている。これにCaOを同時添加し、その量が増加するとk₂値は増大し、1100°Cにおける値と同等のレベルにまで達する。

1300°CではCaO無添加の場合にk₂値は高いレベルにあり、CaOを添加してもk₂値には大きな変化は無いが、Fig. 5 Dに見られたと同様に、これらの場合には多量の融液が発生していて、還元曲線が複雑な形をしている。従って、これらのk₂値の読み取り方に問題があり、この点をFig. 7の還元曲線で説明する。

CaO無添加の場合およびCaOを5%以上同時添加した場合は還元率R=0.3~0.5のところから還元が停滞するので、これらのk₂値は停滞以前の部分から読み取った(Fig. 2に示したSiO₂のみ0.5%添加試料の1355°Cにおけるk₂値も同様である)。しかし、SiO₂のみ5%添加の場合の還元曲線には停滞以前の部分に大きな屈曲(矢印)がある。これは3・1の

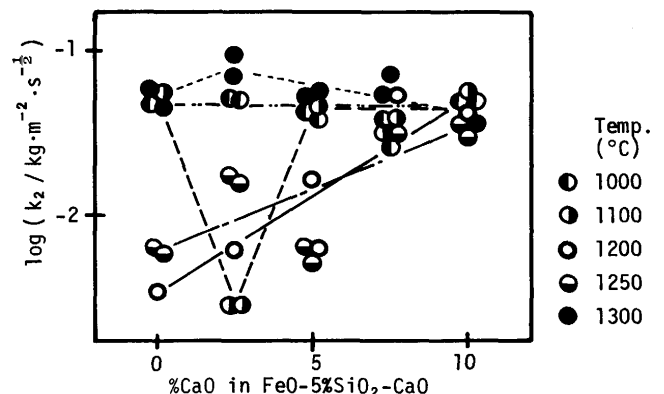


Fig. 6. Plots of log k₂ vs. mass percentage of CaO in FeO-5%SiO₂-CaO system.

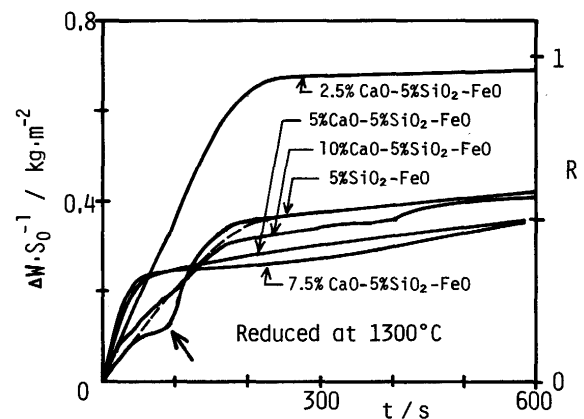


Fig. 7. Reduction curves at 1300°C for FeO-5%SiO₂-CaO.

最後の節でFig. 5 Dに基づいて説明したように、還元の進行に伴って表面に緻密な鉄膜が生成したために還元が遅くなった後、これが破裂して再び速くなるが、露出部が再び鉄膜で覆われて還元停滞に入っているものと考えられる。このような場合には k_2 値の正常な読み取りは出来ないにも拘らず、Fig. 2, Fig. 6 にその値を示した。これは便宜的に、前半の部分が破線のように滑らかな放物線であると見なして、前半の平均的な速度を示すような値を読み取ったものである。

これに対し、CaO添加量が2.5%の場合は、還元率が90%以上に達するまで還元停滞を起こさずに進行する。

これらの還元停滞が起こる場合と起こらない場合の違いを部分還元試料の断面観察から検討する。5%SiO₂と同時にCaOを添加した試料を1300°Cで部分還元したものの断面写真をFig. 8 に示す。

Fig. 8 A, 8 B, 8 Cの中央より下部に島状に分布している灰色の部分がFeOで、その周囲の黒い部分は空洞(この写真では埋め込み樹脂が入っている)になっている。還元前にはFeOの粒間にOlivineがあるが、そのOlivineと周辺のFeOが融液となり、表面に流出して各写真の上部に見られる厚さ0.2~0.3mmの融液の層を造り、それが還元されて白く見える鉄結晶が生成したものと推察される。これらの鉄結晶の形態はCaO添加量(従って融液のCaO/SiO₂比)によって多少異なるが、何れも融液中で生成したものであることは、その形から明らかである。CaO無添加の場合はFig. 5 Dに見られたように、表面に緻密な鉄膜が生成するが、CaOを同時添加すると、このように鉄膜を形成しなくなる点が注目される。

Fig. 8 AはCaOを2.5%添加した、還元停滞が起こらない場合であるが、鉄結晶は表面に垂直な方向に伸びていて、その間には酸化物が詰まっている所もあるが、多くの部分が空隙(写真では埋め込み樹脂)になっている。したがって、還元ガスはこの層を通して内部に入ることが可能であ

ろう。前半で融液層が還元されて空隙が出来ると、後半で内部の固体FeOが還元されるので、還元停滞が起こらないものと推察される。

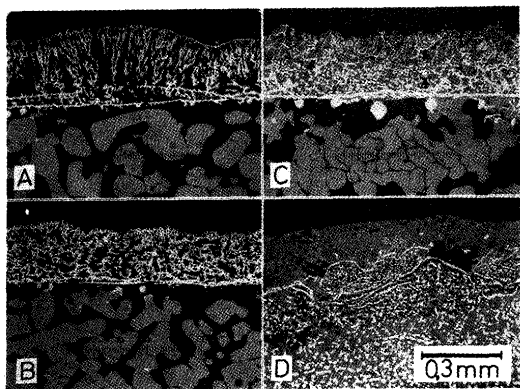
一方、CaOを5%, 7.5%添加したFig. 8 B, 8 Cでは、鉄結晶の間に酸化物が詰まっていたり、還元ガスが内部に入ることが出来ないと思われる。融液の還元で鉄結晶の間に残ったこの酸化物は、還元に伴ってSiO₂とCaOが濃縮された難還元性のものであるために、途中から還元停滞が起こるものと推察される。

上述のように、表面の融液層の還元に伴って、CaO添加量が2.5%の場合には鉄結晶の間に空隙が発生するのに対して、5%, 7.5%の場合には発生しない。この空隙は鉄結晶の間にあった融液が移動することによって生成したものと考えられる。融液の移動を妨げる要因としては、上述の鉄結晶の形態の違いの他、SiO₂, CaOが濃縮された融液の性状(粘性など)の違いが考えられることから、EPMA分析で鉄結晶の間に残っている酸化物の組成を調査した。その結果、Fig. 8 A(2.5%CaO添加)の場合、33%SiO₂-15%CaO-52%FeO、また、Fig. 8 B(5%CaO添加)の場合は34%SiO₂-30%CaO-36%FeOの値が得られた。1300°Cにおけるこの系の粘性のデータは見あたらないが、1400°Cにおける等粘度曲線⁷⁾によれば、これら2組成の融液の粘性には大きな差異はない。従って、上述の空隙が生ずるか否かを決定する要因として酸化物融液の粘性は考え難く、今後の調査、検討が必要である。なお、Fig. 8 C(7.5%CaO添加)の場合は、酸化物が2相に分かれており(冷却に伴う共晶反応によると思われる)還元温度における相の組成を推定をすることは出来なかった。

Fig. 8 DのCaOを10%添加した場合は、溶融還元というべき状態で、この画面に写っている部分全体が液状であったと思われる。表面に金属鉄を全く含まない層がある。この層がSiO₂とCaOが濃縮された難還元性のもので、内部に残っている酸化物と還元ガスとの接触を妨げて、還元停滞を起こしているものと思われる。なお、Fig. 8 Dの状態では表面の酸化物層はC₂SとCalcio-wustiteの2相に分かれている。

以上の観察から、還元の際に試料表面にFeO-SiO₂-CaO融液層が生成しても、FeO-SiO₂融液の場合のように表面に緻密な鉄膜の形成を促すことはないが、融液中にSiO₂, CaOが濃縮されて難還元性の酸化物層となり、これが内部の酸化物と還元ガスとの接触を妨げると還元停滞を引き起こすことが明らかになった。

ただし、後に述べるように、FeO-SiO₂-CaO融液の場合も、液層がごく薄い場合には表面を覆うように緻密な鉄膜が形成されるものと推察される。Fig. 6の説明に際して既に述べたように、1100°Cにおける k_2 値のうち、2.5%CaO添加の場合だけは他の組成のものに比べて著しく低い。部分還元試料の断面観察から、この2.5%CaO添加の場合だけはFeO表面を覆うように緻密な鉄膜が生成していることが明らか



A: FeO-5%SiO₂-2.5%CaO C: FeO-5%SiO₂-7.5%CaO
B: FeO-5%SiO₂-5%CaO D: FeO-5%SiO₂-10%CaO

Fig. 8. Cross sections of FeO-5%SiO₂-CaO reduced partially at 1300°C.

になった。Fig. 8 Aに示した鉄結晶の間に在った融液の組成は、FeO-SiO₂-CaO系平衡状態図⁹⁾上ではWollastonite (β (Ca, Fe)O·SiO₂)とOlivine (2(Fe, Ca)O·SiO₂)の共晶点(1093°C)のごく近傍に位置する。これらのことから、1100°Cにおいても2.5%CaO添加の場合だけは融液が生成し、これに伴ってFeO表面を覆う緻密な鉄膜が生成し、この鉄膜が反応の進行を妨げるために k_2 値が例外的に低くなっているものと考えられる。

3・3 0.5%SiO₂と同時添加したCaOの影響

0.5%のSiO₂と同時にCaOを添加した場合の k_2 値を添加CaO量に対して還元温度ごとにプロットした結果をFig. 9に示す。この場合も低温部では、CaOの同時添加による k_2 値の大幅な変化は認められない。

これに対して高温部では、CaO無添加の場合に1100°Cにおける値よりも大幅に低くなっている1200, 1300°Cにおける k_2 値が、0.25%以上のCaOの同時添加により大幅に増大し、1100°Cにおける値、あるいはFig. 2に示した純粋なFeOの1200, 1300°Cにおける値と同等の値となっている。ただし、1300°CではCaO添加量が1%まで増加すると、 k_2 値は逆に0.75%における値よりも少し低下している。なお、CaO添加量が0.25~0.75%の場合の1300°Cにおける還元曲線の形はいわゆるシグモイド型で、立ち上がりが遅く、中期で速くなった。Fig. 9に示した k_2 値は中期における値である。

1345°CではCaO無添加の場合の k_2 値がかなり高いレベルにあり、この場合の k_2 値はCaOを同時添加しても大幅な変化は見られない。しかし1345°Cにおける還元は、Fig. 7に示した5%SiO₂をベースにした試料の1300°Cにおける還元と同様に、還元率0.4前後から停滞するようになる。Fig. 9に示した k_2 値は停滞する前の、還元が速い時期から読み取ったものである。

1345°Cで還元した試料はいずれも大きく膨れていた。部分還元試料の断面を観察したところ、0.5%SiO₂単独添加の場合および同時添加するCaO量が0.25~0.75%の場合、Fig. 5 Cに示した2%SiO₂添加試料を1300°Cで還元した場合

と同様に、緻密な鉄膜が出来ては剥がれることを繰り返しながら、還元が進行しているものと推察された。0.25~0.75%のCaOを添加した試料の表面には、後述のFig. 10で示すものと同様の、樹木が生えたような形の鉄結晶が散見された。この鉄結晶の成長の仕方はFig. 8 A, 8 B, 8 Cに見られるものとよく似ていることから、鉄膜表面に流出した、滴状に盛り上がった形の融液が還元されて出来たものと思われる。これらの観察から、FeO-SiO₂-CaO融液が生成した場合に還元にとまって生成する鉄相の形態は、融液層の厚さによって異なるものと推察される。すなわち、層が厚い場合は3・2で述べたように、液中で鉄結晶がデンドライト状に成長するが、液層が薄く、鉄結晶が液中でデンドライト状に成長する余地が無い場合には、表面を覆うように緻密な鉄膜が形成されるものと推察される。CaO添加量が1%の試料では、表面に緻密な鉄膜が生成してこれが大きく膨れ、その内部に局部的であるが、Fig. 8 Dに見られたような、鉄結晶と酸化物の混合物が見られた。

1300°Cで部分還元した試料の断面組織をFig. 10に示す。CaO添加量が1%の場合はFig. 10Dに見られるように、緻密な鉄膜が出来ては剥がれることを繰り返しながら還元が進行しているものと思われる。この場合は、上述の1345°Cにおけるよりも融液量が少なく、液膜が途切れ途切れであるために鉄膜の剥離が局部的に起こり、粗大な気孔を含む鉄層が形成されているものと考えられる。この場合の k_2 値は次に述べるCaO添加量が0.25~0.75%の場合よりも少し低い。

CaO添加量が0.25~0.75%の場合、Fig. 10A, 10B, 10Cに見られるように、試料表面上(矢印)に上述の「樹木が生えたような形の鉄結晶」が見られる。そして、鉄層の表面近傍の部分では試料表面に平行な方向に偏平に伸びた形(断面形状は横長)の気孔が生成している。この偏平な気孔の形成機構を解明するためには、なお詳細な調査、検討が必要であると思われるが、これまでに観察された融液量と鉄膜

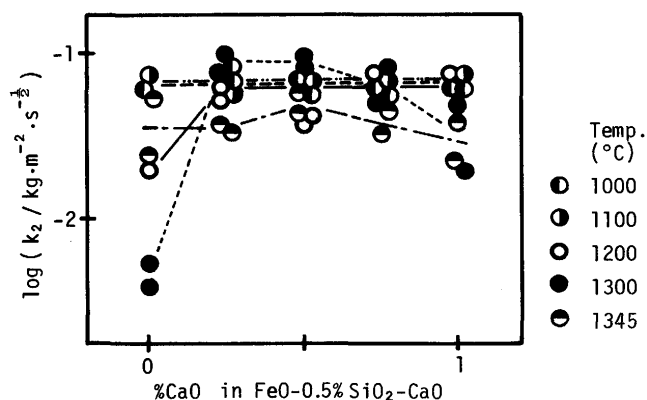
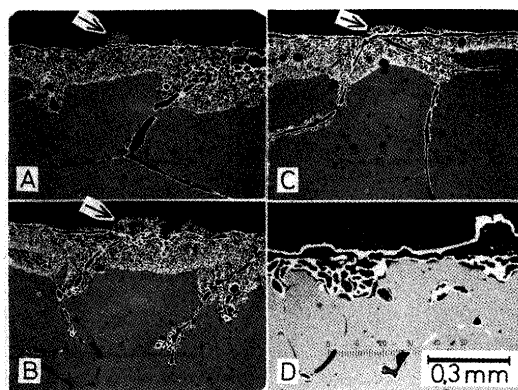


Fig. 9. Plots of $\log k_2$ vs. mass percentage of CaO in FeO-0.5%SiO₂-CaO system.



A: FeO-0.5%SiO₂-0.25%CaO C: FeO-0.5%SiO₂-0.75%CaO
B: FeO-0.5%SiO₂-0.5%CaO D: FeO-0.5%SiO₂-1%CaO

Fig. 10. Cross sections of FeO-0.5%SiO₂-CaO reduced partially at 1300°C.

の形態との関係から類推して、一応、次のようにも考えられる。すなわち、CaO添加量が0.25~0.75% (Fig.10A, 10B, 10C)の場合は1% (Fig.10D)の場合よりも更に融液量が少なく、ごく薄い液膜が小さい斑点状にFeO表面に分布している状態で還元が進むことでこの様に偏平な気孔が生成したものと推察される。

Fig.10A, 10B, 10Cに見られる気孔は、試料表面近傍では上述のように、偏平な形をした粗大なものであるが、内部に入ると細くなり、Fe/FeO界面近傍に生成した気孔は微細で、むしろFe/FeO界面に垂直な方向に(縦長に)伸びた形をしたものも見受けられる。この様な気孔の形態の変化は還元曲線がシグモイドで、立ち上がりが遅いが中期から速くなるという特徴に対応しているものと考えられる。気孔形状がこの様に变化する機構を解明するにはなお詳細な調査、検討が必要であるが、現時点では一応、次のように推測される。

すなわち、初期には表面に少量の融液が生成するために、鉄膜が出来て剥がれることを繰り返しながら還元が進行する。この期間に生成する気孔は偏平で、反応の進行は遅い。しかし、還元の進行に伴って、融液が表面上に流出したり、鉄膜と鉄膜の間に捕捉されたりして、反応界面から減って行く。やがて融液が無くなると、細かい気孔を生成しながら還元が進行するようになる。この期間の還元進行は速い。この中期の反応が速いことから、初期に生成した偏平な気孔は互いに連通しており、ガスの拡散が十分に可能な状態にあるものと考えられる。

なお、この場合も表面に生成する融液は、Fig. 8の場合と同様、主として粒界から移動したものと考えられる。Fig. 10A, 10B, 10Cに見られる粒界に沿って試料内部に伸びた鉄は、融液の移動により粒界に発生した空隙に還元ガスが入ったために生成したものと考えられる。

3・4 鉄膜の剝離

FeO固溶体の表面に融液が生成した状態で還元が進行して融液/還元ガス界面に緻密な鉄膜が形成された場合に、さらに還元が進行すると鉄膜が膨れたり、鉄膜の内側に空洞が生ずると考えられる状況が観察された。表面が鉄膜で覆われた状態で還元反応が進行する機構としては、鉄中に固溶した酸素原子あるいは水素原子の拡散過程を含む2つの機構が考えられる。鉄膜とFeO固溶体との間には融液が存在するために、両者の間には固着力が無く、酸化物融液の解離で生成した酸素原子が鉄膜を通して外部に出れば内部に空洞が出来る。一方、還元ガスの解離で生成した水素原子が鉄膜を通して内部に入り、融液と反応するとH₂Oガスが析

出し、鉄膜内の圧力は上昇する。1300°C (1573K)は鉄の融点(1807K)の0.87に相当する高温であり、鉄の強度は極めて低い。従って、FeO固溶体に固着されていない鉄膜は少しの圧力上昇でも容易に膨れ、場合によっては破裂するものと考えられる。

この様な鉄膜の膨れによって試料の厚さが2倍にもなることがあったが、もし焼結錠やペレットの構成粒子にこれと同様の現象が起これば、マクロ気孔を閉塞する可能性がある。

4. 結言

H₂ガスにより1000~1345°Cの温度でFeOを定温還元し、添加したSiO₂あるいはSiO₂とCaOの影響を調査した結果、次のことが明らかになった。

1100°C以下の低温域では、中期の放物線則に従う区間の見かけの還元速度、k₂値の温度依存性がアレニウスの式で表される。また、SiO₂添加によりk₂値は純粋なFeOの値よりも増大するが、これに更にCaOを添加しても変わらない。1200°C以上の高温域では融液が発生するためにk₂値は複雑な温度依存性を示す。融液が還元反応に及ぼす影響に関して次のように推察された。

1. SiO₂を単独添加した場合に生成するFeO-SiO₂融液は、その量の多少に拘らず、還元の際に表面(還元ガス/融液界面)に緻密な鉄膜の生成を促す。この緻密な鉄膜はFeOと還元ガスとの接触を阻み還元速度を大幅に低下させる。

2. CaOを同時添加した場合にFeO-SiO₂-CaO融液の厚い層が生成すると、還元に伴って鉄結晶が融液中でデンドライト状に成長する。還元によってもたて融液中にSiO₂, CaOが濃縮されて難還元性の層となり、これが内部の酸化物と還元ガスとの接触を妨げると還元停滞を引き起こす。

3. FeO-SiO₂-CaO融液の層が薄く、鉄結晶が液中でデンドライト状に成長する余地が無いときは、表面を覆うような形で緻密な鉄膜が形成される。

文 献

- 1) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **73** (1987), p.1329
- 2) 中川 大, 西原一浩, 小野陽一: 鉄と鋼, **74** (1988), p.1554
- 3) 稲見 隆, 児玉惟孝, 戸田欽二: 鉄と鋼, **68** (1982), S830
- 4) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **72** (1986), p.2040
- 5) 岩井彦哉, 重松信一: 学振54委-No.1477 (昭和53年11月)
- 6) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists, (1964), p.59, p.204 [The American Ceramic Society, Inc.]
- 7) 村松嘉高, 白石 裕: 溶鉄・溶滓の物性値便覧(鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会編), (1972), p.62