

670°Cにおけるウスタイトの水素還元において生成する鉄核の形態におよぼす還元開始方法と固溶酸化物の影響

重松 信一*・岩井 彦哉*

Effects of Initiation of Reduction and Oxide Additives on Morphology of Iron Nuclei in the Reduction of Wustite with Hydrogen at 670°C

Nobukazu SHIGEMATSU and Hikoya Iwai

Synopsis : The influence of initiation of reduction and of traces of impurity oxides added specifically and dissolved in FeO on morphology of iron nucleus formed by the reduction of dense wustite with H₂ gas at 670°C has been investigated. The reduction was started in two ways: ① the sample was heated to reduction temperature in vacuo and then H₂ gas was introduced to the sample at various rates, ② the sample kept at room temperature was inserted into the H₂ gas stream kept at reduction temperature.

When pure FeO was reduced in the procedure ①, porous nuclei (they are lenticular shapes and grow to form a porous layer which surface remain at the level of the sample surface) were not observed but were observed locally in the case of that H₂ gas was introduced at the fastest rate. CaO favored porous nuclei particularly and MgO slightly. Al₂O₃ and SiO₂ were unfavorable for porous nuclei. Iron nuclei precipitated in cooling period were observed on the surface of the sample when the sample containing CaO was cooled slowly after interruption of oxygen removal reaction.

When samples were reduced in the procedure ②, surfaces of all kinds of samples were covered with porous iron. The influence of impurity oxide did not appear clearly.

Key words : wustite ; Hydrogen reduction ; iron nuclei ; morphology ; dopant ; reduction procedure.

1. 緒言

鉄核の生成は還元鉄層形成過程の起点であるという点で関心をもたれ、ウスタイト(Fe_{1-y}O, 以下FeOと略記する)のH₂ガス還元において生成する鉄核の形態についても既にいくつかの報告^{1)~4)}が見られる。しかし、その観察結果は一致していない。この不一致の原因は一応、実験方法の違いにあるものと考えられ、鉄核生成に対する理解を深めるためには、実験方法による核生成の差異を調査することが必要だと考えられる。

鉄核の観察を行うための還元は時間が短いために過渡期の影響が大きく、還元開始方法および停止方法の違いが上述の不一致の原因となっていることが考えられる。

定温還元を開始する方法としては、試片を所定の温度に保持しておいて還元ガスを導入し、所定の還元性雰囲気にする方法¹⁾²⁾(方法①)と、還元性雰囲気が一定に保たれている中へ常温の試片を挿入する方法³⁾⁴⁾(方法②)とがある。多くの研究で前者の方法①が採られているが、この場合は、還元ガスの導入を始めてから所定の雰囲気に達するまでの還元ガス分圧の経時変化の仕方(ガス導入パターンと呼ぶ)が核生成と成長に影響を与えることが考えられる。しかし、

従来の報告では還元ガス導入パターンは明らかにされていない。一方、後者の方法②では昇温還元の過程が含まれるが、このことが方法①で還元を開始した場合とは異なる結果を生ずることも考えられる。

本研究ではこれらの点に着目し、方法①で開始した場合にガス導入パターンが鉄核の形態に影響を及ぼすか否か、また方法②で開始した場合に①の場合と差異が生ずるか否か、を実験的に調査した。

還元反応を停止する方法として、還元ガスを真空ポンプによって反応管内から速やかに排出し、直ちに試片を冷却する場合を考える。この場合、酸素除去反応が停止した時点ではFeO相中に過飽和のFeイオンが残留している可能性がある。また試片の冷却に伴ってFeO相中へのFeイオンの溶解度限が低下するため、Feイオンが過飽和となる。これらの過飽和Feイオンが冷却途中で金属鉄として析出する(以下、冷却に伴う析出と呼ぶ)可能性があるが、その析出の仕方は冷却速度に依存するものと予想される。冷却に伴う析出については井口ら⁵⁾⁶⁾により調査が続けられているが、還元反応進行中における析出との違いはまだ調査されていない。本研究ではこの点を解明する手がかりを得ることも考え、還元反応停止後の試片の冷却速度を変えた場合の鉄

核の形態に及ぼす影響についても調査を試みた。

なお、本研究では上述の調査を純粋なFeOおよびSiO₂, Al₂O₃, CaO, MgOを固溶したFeOで行い、これらの固溶酸化物が鉄核の形態に及ぼす影響も調査した。

2. 実験方法

純粋なFeOおよび0.2% (mass%, 以下同じ) SiO₂, 0.5% Al₂O₃, 0.5% CaO, 0.5% MgOのいずれかを添加したFeOの緻密な板状試片を作成し、酸素ポテンシャルを調整した後、670°CにおいてH₂ガスにより64sの定温還元を行った。得られた試片の表面析出物等について走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察を行った。

鉄核の生成、成長はごく短時間で起る変化であり、その様子を観察するためにはその進行が遅い方が、すなわち還元温度が低い方が容易である。この観点から、鉄酸化物のガス還元が工業的に、あるいは実験室的によく行われる温度範囲内では比較的低い温度である670°Cを還元温度として選んだ。

2・1 試料の作成方法、性状

用いた原料は、高純度電解鉄粉 (99.5%以上) および試薬のFe₂O₃, CaCO₃, MgO (以上いずれもMerck保証試薬), SiO₂ (JIS特級), Al₂O₃ (特級) である。鉄粉とFe₂O₃および添加物を所定の割合に秤取混合し、化学分析用鉄るつぼ⁷⁾中に加圧充填して、Ar気流中にて溶解し、るつぼ中で凝固させ、凝固完了温度直下にて6h保持し均一化をはかった。得られたFeO塊から10×10×1.5mm³の板状試片を切り出した後、43%CO₂-57%H₂の混合ガス気流中で1100°Cにて70h以上保持して、酸素ポテンシャルの調査を行った後急冷した。

このようにして得られた試片では、純粋なFeOの原子数比O/Feは1.06であり、添加されたCaO, MgO, Al₂O₃はすべてFeO相中に固溶している⁷⁾⁸⁾。FeO-0.2%SiO₂試片について電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) により行われた分析によると、FeO相中のSiO₂濃度は0.14%である⁹⁾。また、破断面のSEM観察によって粒界に微細な異種の結晶らしきものの存在が確かめられている⁹⁾。このことから0.2%SiO₂添加試料には、FeO固溶体の粒界に極く少量のfayalite (2FeO・SiO₂) が分布しているものと考えられる。しかし、fayaliteが試料の還元挙動におよぼす影響は、fayaliteが多量に共存する場合でも670°Cでは固溶SiO₂の影響に比べて極くわずかである⁹⁾。従って、SiO₂添加試料の粒界とその近傍を観察するときのみfayaliteの存在を配慮すれば、上記の添加不純物がFeO相中に固溶した場合の影響を調査することが出来る。

2・2 還元装置と実験手順

使用した還元装置の概略をFig. 1に示す。反応管 (内容積約4×10⁻⁴m³) はステンレス鋼 (SUS340) 製で二重管になっており、還元ガスは外筒と内筒の間を通る間に加熱され、

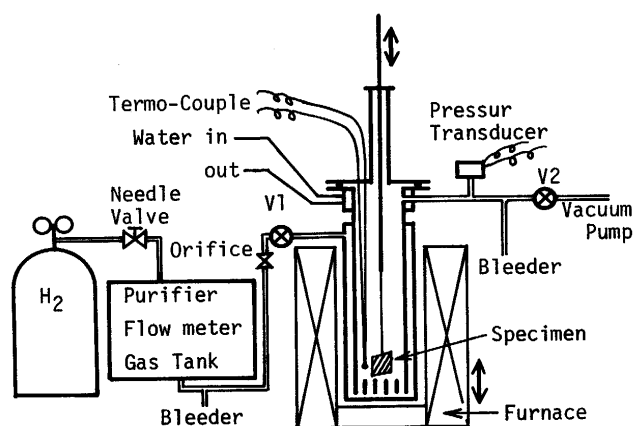


Fig. 1. Schematic illustration of reduction apparatus.

底で反転したあと整流格子を通して内筒内を上昇する。試片は内筒 (内径20mm) 内にその主平面がガス流れに平行になるようにNi線で吊るした。還元ガスは市販の高純度水素ガスを清浄系を通して使用した。

方法①で還元を開始する場合、真空中で試片を670°Cまで加熱した後、反応管内にH₂ガスを導入する。H₂ガス導入口 (V1) の近傍にオリフィスを設置し、その内径が異なるものに交換することによりガス導入パターンを変化させた。ガス導入開始後所定の時間を経過した時点で、反応管内を真空ポンプで排気して酸素除去反応を停止させた後、直ちに試片を冷却したが、急冷する場合は試片を反応管上部に引き上げ、徐冷する場合は試片をそのままにして炉を下げ、反応管を強制空冷した。

なお、H₂ガス導入口、真空排気口 (V2) の各バルブの開閉は電子タイマーと遅延リレーなどを用いた回路により自動制御されている。また、オリフィスの入口側と反応管の出口側にブリーダ (水銀マノメータ) を設け、それぞれ一次側の圧力調整装置、排気 (溢流) 口として利用している。反応管内の圧力測定には静電容量型の圧力変換器 (精度±1 Torr, 応答5 ms以内) を用いた。

方法②の場合は、まず試片を反応管上部にセットし、管内を真空にした後に炉を上げて反応管下部を670°Cまで加熱する。次に管内の雰囲気ガスをH₂ガス気流 (15Nml/s) に切り替えた後、試片を速やかに反応管下部に下げて還元を開始した (試片を反応管上部にセットしてから反応管下部に下げるまでの間の試料温度は40°Cを超えない)。停止は方法①の急冷する場合と同様の手順で行った。

2・3 ガス導入パターン

方法①で還元を開始する際のガス導入パターン (反応管内圧力の経時変化) および試片の温度 (試片の近傍に設置した熱電対の高温接点の温度) 変化をFig. 2に示す。それぞれのパターンにおける反応管内圧力の上昇速度 (0.01MPaにおける値) および所定の圧力 (0.105MPa) に達した後に定常的に反応管内を流れるガスの流量をTable 1に示す。

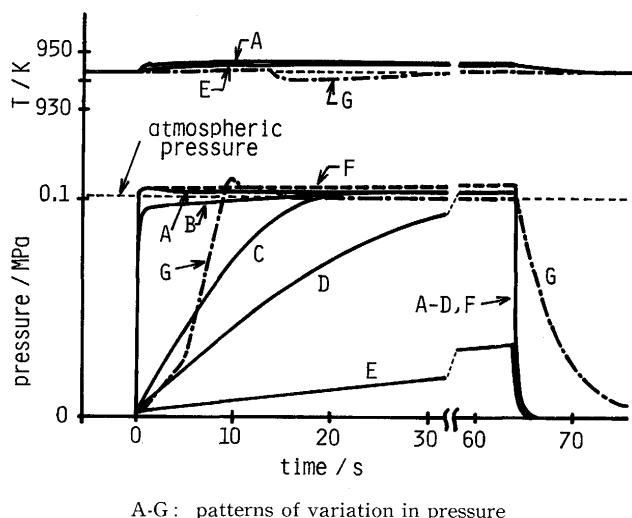


Fig. 2. Variations of pressure of hydrogen gas in the reaction tube and temperature of sample during reduction.

Table 1. Maximum rate of increase in pressure of gas and flow rate of hydrogen gas at constant pressure.

pattern	rate of increase in pressure (kPa/s)	flow rate ($10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$)
A	650	15
B	500	15
C	7.7	6
D	3.8	1.5
E	0.5	—
F	650	0
G	5/15	15

Aの場合、約0.2sで所定の圧力に達するが、B、C、Dと順次圧力上昇が遅くなり、Eでは所定の圧力に達しないまま、64sの還元時間が終了している。Gは前報^{7)~9)}で還元速度の測定および部分還元試料の作成を行った場合の状況を再現するために、Fig. 1に示した装置ではなく、前報で用いた還元速度測定装置を用いて還元を行ったものである。約0.02MPaまでの圧力上昇はDに近いが、それ以後はBとCの中間の速度である。

Fは密閉系での還元を行ったもので、Aと同一の速度で0.106MPaまで上昇するが、排気口(ブリーダ)を閉止して、ガスが流通しないようにしたものである。

試料温度はA~Eではガス導入に伴って5~3°C上昇し、Gでは排気口の開放に伴って逆に最大3°C程度低下する。

還元反応の停止は真空ポンプで還元ガスを排気して行うが、この際の減圧速度(0.08MPaにおける値)はA~Fの場合は0.63MPa/s、Gの場合は0.01MPa/sである。前者の場合は0.2sで0.02MPa以下に下がる。

3. 実験結果と考察

方法①で還元を開始した場合に生成する鉄核の形態は、

ガス導入パターンおよび固溶不純物により異なった。CaO添加試料を徐冷した場合は、急冷した試片には見られない形態の鉄核が認められた。方法②で還元を開始した場合に生成する還元鉄の形態は、①の場合と大きく異なった。以下にその状況を述べる。

3・1 還元前の試料表面

還元前の試料表面には階段状、ピラミッド状を始めとする多様な凹凸模様が見られる。これらの凹凸模様は、酸素ポテンシャル調整のために1100°Cで70h以上保持している間に起こった再結晶に伴って生じたもので、凹凸を構成する面の多くは低指数面のfacetである。したがって、これらの模様は結晶粒の試料表面に対する方位によって異なる。

鉄核の生成形態、分布状況には、多くの場合、上述の結晶粒の向きや面指数による違いは認められなかったが、認められる場合もあった。しかし、どのような場合にどのように異なるのか、という点でははっきりした傾向は掴めなかった。

また、試片の端と中心部とで生成状況に差異が認められる場合もあった。この差異はガスの流れが周辺部と中心部とで異なるために生じたものと考えられる。

以上のように、一つの試片でも観察場所によって鉄核の生成状態が多少異なる場合があることを前提に、代表的と思われる生成形態について述べる。

3・2 形態に基づく鉄核の分類

Moujahidら¹⁾は鉄核を多孔質核と緻密核とに分類している。多孔質核はレンズ状の形をした、その表面が周りのFeO表面と同一の、あるいはこれよりも僅かに低いレベルを保ちながらFeOを侵食して成長する多孔質鉄を指す。また、緻密核はFeO表面上に隆起した形で生成する緻密な鉄核を指し、繊維状、粒状から薄膜状まで多様な形態のものがある。本研究ではMoujahidら¹⁾の分類法にならい、鉄核をその外見から、多孔質核と緻密核とに分ける。

本研究で観察された繊維状鉄には、先に向かって次第に細くなる針状のもの、ほぼ均一な太さの棒状で先端が丸くなっているもの、伸びる途中で折れ曲がり、もやしのような様相をしているものなどがあつた。粒状鉄には孤立したものから、粒同士が密集して一部が融合しているもの、また、小さな粒状鉄が環礁状にならんでいるものなどが見られた。粒状と膜状の間に位置する形状のもの、すなわち広い裾野をもつ山のように、中央部が盛り上がっているが周辺部に向かってなだらかに低くなり、周辺部は膜状になっているものも観察された。

このように、観察された緻密核の形態は多様で分類が困難なものも多く、1つの試片に複数の形態の緻密核が同時に生成しているため、各形態毎の発生頻度と試料の化学組成、還元パターンとの対応は一部の場合を除き、明確には出来なかった。このため、以下に鉄核の形態毎の発生条件を述べるのに際して、識別が容易な繊維状鉄を除き、原則

として緻密核の形態に基づく分別は行わなかった。

3・3 方法①で還元を開始した場合

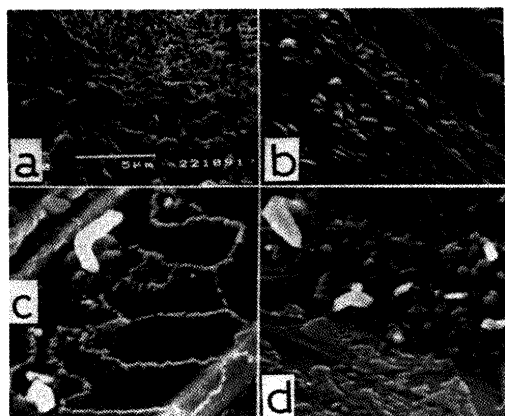
3・3・1 H₂ガス導入パターンがA～Eの場合

(1) Fig.3a, 3b, 3c, 3dは純粋なFeOをそれぞれA, B, C, Dの各パターンで還元した場合の観察例である。これらの写真に見られるように、純粋なFeOの還元では一般に緻密核が生成するが、Aパターンの場合だけはFig.3aに見られるように、多孔質核も見られた。Fig.3c, 3dに繊維状鉄が見られるが、その析出量はA～Eのパターンの中ではDの場合に最も多かった。なお、形態を区別せずに鉄の析出量をA～Eのパターンで比べると、後述の不純物添加試料も含めて一般的な傾向として、ガスの導入速度が最も速いAの場合に最も多く、遅くなるにつれて少なくなり、最も遅いEで最も少なかった。鉄の析出が少ない試片では個々の鉄核が散在していることもあるが、多くの場合に集落を形成していた。

(2) 0.5%CaO添加試料を還元した場合、何れのパターンにおいても多孔質核のみが観察され、緻密核は認められなかった。Fig.4aに観察例を示す。左上寄りの白っぽい部分が多孔質鉄になっているが、Moujahidら¹⁾が述べているように、複数の多孔質核が成長、合体して出来たものである。なお、多孔質鉄部の表面の状況は多様で、FeO結晶の方位(面指数)によって異なるように見受けられた。成長した多孔質鉄層の表面にはひび割れが見られる部分もあった。右下寄りの黒っぽい部分が未還元部である。未還元部は通常平滑であるが、右下に見られるように、孔が開いている部分も見られた。

(3) 0.5%MgO添加試料を還元した場合に生成するのは緻密核が主体であるが、多孔質核もCパターンではかなり広い範囲で、Dでは局部的に生成していた。繊維状鉄はごく少数が散見される程度であるが、A～Eのすべての場合に認められた。膜状鉄はA, BではFig.4cに見られるように、かなり厚みのあるものになっている。

(4) 0.2%SiO₂添加試料あるいは0.5%Al₂O₃添加試料を



a: pattern A b: pattern B c: pattern C d: pattern D

Fig. 3. Surface of pure wustite reduced at 670°C for 64s.

還元した場合、Fig.4b, 4dに見られるように、何れのパターンでも多孔質核は全く生成せず、緻密核のみが生成した。A～Eのパターンで最も多く繊維状鉄が生成したのは、Al₂O₃添加試料ではC, SiO₂添加試料ではBであった。これ以外のパターンでも少数が局部的に散在していた。

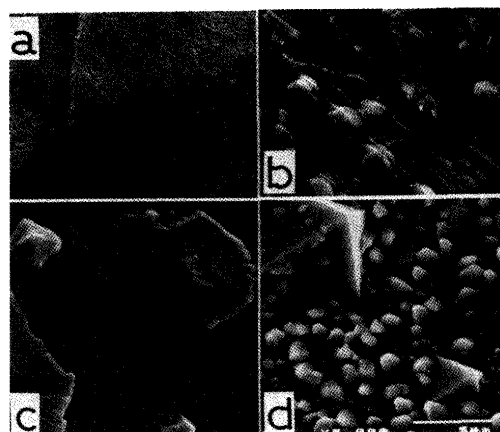
3・3・2 Gパターンで還元した場合

前報⁷⁾でCaO添加試料を部分還元したところ、その表面に微細な繊維状鉄が高密度で生成している様子が観察された。還元速度測定装置を使ったこのGパターンは、前報の状況が再現されることを期待して設けたものである。しかし今回観察されたのは多孔質核のみで、繊維状鉄は全く認められなかった。前報のように繊維状鉄が生成しない原因については3・7で検討する。

MgO添加試料では緻密核が主体であるが、多孔質核も局部的に見られた。純粋FeOおよびSiO₂あるいはAl₂O₃添加試料では多孔質核は見られなかった。Gパターンの場合の緻密核の生成量は、概ねDパターンの場合に近く、多孔質核の生成量はBあるいはCの場合に近いものと見受けられた。

3・3・3 ガス導入パターンの影響

以上の観察において、CaO添加試料ではパターンに関係なく多孔質鉄のみが生成し、SiO₂あるいはAl₂O₃を添加した試料では逆に何れのパターンでも多孔質核は生成せず、多孔質核の生成に関しては導入パターンの影響は見られなかった。しかし、純粋なFeOで多孔質鉄が生成したのはAの場合のみであり、MgO添加試料ではC, D, Gの3パターンに限られた。また、各試料とも、ある特定のパターンの場合に繊維状鉄が最も多く析出した。これらのことから、鉄核の形態と還元条件との関係を検討する場合には、定常的な条件だけでなく、還元開始から定常状態に至るまでの条件(ガス導入パターン)も含めて考える必要があることが明らかになった。



a: 0.5%CaO-FeO b: 0.2%SiO₂-FeO
c: 0.5%MgO-FeO d: 0.5%Al₂O₃-FeO

Fig. 4. Surface view of samples which were partially reduced at 670°C for 64s with hydrogen introduced into reaction tube by pattern A.

3・3・4 密閉系(Fパターン)で還元した場合

このパターンは、密閉系で還元を行った場合に生成する鉄核が、気流中で還元を行った場合(Aパターンで還元を開始した場合)に生成するものと差異が生じるか否かを調べるために設定したものである。

多孔質核が生成するか否かに関して、純粋FeOおよびMgO添加試料で差異が認められたが、その他の試料では差異は認められなかった。すなわち、純粋FeO試料ではAで発生した多孔質核がFでは全く認められず、逆にMgO添加試料ではAでは全く見られなかった多孔質核がFでは局部的ではあるが、生成していた。Aパターンに比べて全般的な違いとしては、鉄の生成量が少ない点が挙げられる。なお、緻密核の形態に関しては明確な差異は認められなかった。

密閉系では還元の進行に伴って還元ガスの分圧が低下する。また、試料表面に沿ったガスの流れがない。これらの違いから、気流中における還元とは異なる結果が生じることは十分に予測されることではあるが、以上の観察で、僅か64sの短時間の還元においても密閉系と気流中では鉄核の生成状況に差異が生じることが確認された。すなわち、鉄核の形態を検討する場合には密閉系での結果と気流中での結果は分けて考えるべきであることが確認された。

3・4 方法②で還元を開始した場合

方法②で還元を開始した場合の観察例をFig. 5に示す。何れの組成の試料でもほぼ全面に多孔質鉄が見られ、前述の方法①における観察結果とはかなり異なっている。方法①の場合に何れのパターンにおいても多孔質核のみが生成したCaO添加試料は勿論、多孔質核は特定のパターンの場合に限り、局部的にしか生成しなかった純粋なFeOおよびMgO添加試料においても、それぞれFig. 5a, 5cに見られるように、ほぼ全面に多孔質鉄が見られた。さらに方法①の場合には多孔質核が全く認められなかったSiO₂あるいはAl₂O₃添加試料においても、それぞれFig. 5b, 5dに見られるように、広い範囲で多孔質鉄が生成していた。なお、CaO添加試料以外では、極く少量が散在している程度ではあるが、繊維状鉄が観察された。

純粋なFeOおよびCaOを添加したFeOに関する上述の観察結果は、これと同様の方法で還元を開始した試片を観察したHayesら³⁾⁴⁾の結果と一致している。このような方法で還元を開始した場合にはさらに、MgO, Al₂O₃, SiO₂を固溶した場合にも表面が多孔質鉄で覆われることが本研究により明らかになった。

多孔質鉄層を生ずる過程についてHayesらは、表面が最初緻密な鉄膜で覆われるが、これが破裂して多孔質化すると述べている。しかしこの現象は、還元ガス中で試片が急熱された場合にのみ起こる特異な現象である可能性も考えられる。昇温過程では反応速度、拡散速度が経時変化し、両者のバランスが所定の温度におけるものとは異なることが考えられるほか、試片内の温度勾配に基づいて発生する

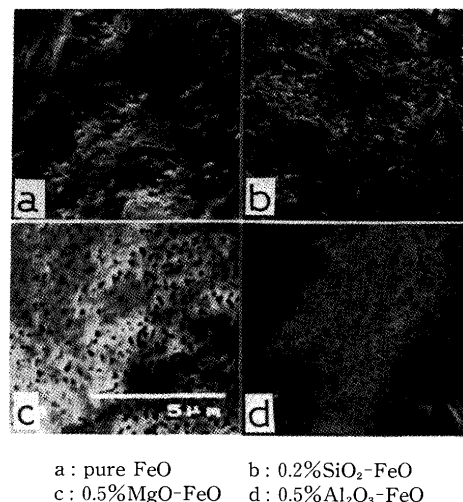


Fig. 5. Surface of samples reduced at 670°C for 64s. To start the reduction the samples were inserted into the hot hydrogen gas stream.

熱応力やイオンの溶解度限の勾配など、定温の場合とは異なる要因がある。

以上の観察から、鉄核の形態を検討する場合には、原則として、方法①の結果と方法②の結果とは分けて考えるべきであることが明らかになった。

3・5 酸素除去反応停止後の試片を徐冷した場合

方法①, Aパターンで還元を開始し、酸素除去反応停止後徐冷したCaO添加試料の観察例をFig. 6aに示す。多孔質鉄の部分(右下)と未還元部(左上)との境界に粒状鉄と膜状鉄が見られるが、これらは急冷した場合のFig. 4aには認められず、従って、冷却に伴う析出物と考えられる。井口ら⁵⁾⁶⁾は、鉄過飽和ウスタイトからの鉄の析出の過程を連続的に観察し、冷却段階で繊維状、粒状の析出物が発生、成長する過程を確認しているが、上記の冷却に伴う析出物はこれと同様のものであると考えられる。

CaO添加試料以外の試料においても、徐冷した試片には上述のように冷却に伴う析出物が生成している可能性があるが、これらの場合には冷却に伴う析出物を確認することが出来なかった。冷却に伴う過飽和鉄の析出速度について井口ら⁵⁾⁶⁾は、CaO添加の場合は純粋なFeOあるいはMgO, Al₂O₃, SiO₂を添加したFeOの場合に比べて遅いと述べている。このことから、本研究で行った程度の急冷では、CaO添加試料では冷却に伴う析出物が出ないが、CaO添加以外

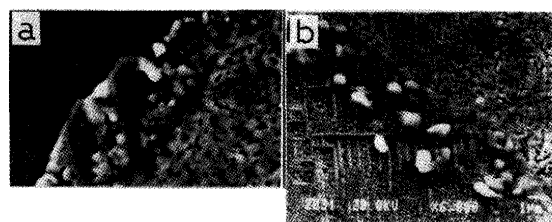


Fig. 6. Surface of 0.5% CaO-FeO reduced at 670°C (pattern A) and cooled slowly.

の場合には出ており、従って徐冷試料との差異が認められず、冷却に伴う析出物を確認することが出来なかった、という可能性もある。

以上の観察および検討から、還元によって生成する鉄核の形態を調査する場合には反応停止後の試片の冷却を可能な限り速くするべきであると言える。

なお、未還元部の表面は多くの場合、Fig.6aの左上部に見られるように平滑であるが、CaO添加試料ではFig.6bの左下に見られるような粒子状あるいは格子状の表面凹凸模様が斑点状に分布している様子が観察されることがあった。Fig.6bはこのような斑点状の部分（EPMA分析でFeOであることが確認された）と多孔質鉄層が接した境界近傍を撮影したもので、その境界部には上述の冷却に伴う析出物が見られる。ここで、この境界部よりも左下の未還元部の模様には右上の多孔質鉄部の模様と共通の方向性が認められる点が注目される。

3・6 試片の表面加工の影響

本研究ではFeOの再結晶面で生成する鉄結晶の形態を観察している。緻密な試料の還元実験ではこの他に、表面を研磨により平坦化した試片、あるいは研磨によって生じる加工層を酸によって溶解除去した試片も用いられることがある。このような試片の表面性状の違いが鉄核の性状に及ぼす影響について若干の検討を行った。

表面の加工が繊維状鉄の生成を促進することが報告されている¹¹⁾ことから、酸素ポテンシャル調整済みの0.5%CaO添加試片の表面をエメリー紙（0/5）にて研磨、平坦化した後、方法①で還元したところ、Fig.7に見られるように、再結晶面では発生しなかった繊維状鉄が多数生成している様子が観察された。次に、表面を研磨した0.5%CaO添加試片を30% HCl-70% C₂H₅OHに30min浸漬して加工層を取り除いた後、同様に還元したところ、再結晶面の場合と同様に、繊維状鉄は生成しなかった。

以上の観察により、還元に伴って生成する鉄核の形態を検討する場合には、研磨面を使用した場合の結果と、再結晶面あるいは腐食面を使用した場合の結果とは、分けて考えるべきであることが確認された。ところで、Fig.7では繊維状鉄の存否に係わりなく、表面全体が多孔質鉄層で覆われている。Moujahidら¹¹⁾は緻密核と多孔質核が混合して現れ

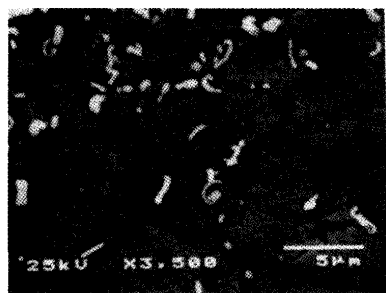


Fig. 7. Surface of 0.5% CaO-FeO polished and reduced at 670°C for 64s.(pattern C)

る場合には、緻密核の方が先に現れるが、成長は多孔質核の方がはるかに速く、露出した表面はまもなく多孔質鉄で覆われると述べている。これらのことからFig.7の場合も、繊維状鉄は最初の、特別な条件が満たされた時期にのみ生成し、その後の多孔質鉄核の成長は繊維状鉄の存在に影響されることなく進行するものと推察される。すなわち、FeO表面を加工するか否かは、CaO添加試料の場合には多孔質鉄層の形成に対して、また、その後の還元速度に対して、影響を及ぼさないものと考えられる。

3・7 固溶不純物の影響

3・3で述べたように、方法①で多孔質核が発生したのは、純粋FeOではAの場合のみであったが、CaO添加試料ではすべての場合に、MgO添加試料ではC, D, Gの場合に発生した。これに対し、SiO₂あるいはAl₂O₃を添加した試料では何れのパターンにおいても多孔質核の発生は認められなかった。これらのことから、FeOに固溶したCaOは多孔質核の生成を強く促進し、MgOも弱いながら促進する。また、SiO₂, Al₂O₃は逆に多孔質核の発生を抑制すると考えられる。

一方、繊維状鉄はCaO添加試料では何れの場合にも認められず、MgO添加試料で認められたものは純粋なFeOの場合よりもずっと小さく、少数であった。このことから、CaOは強く、MgOは弱いながら、繊維状鉄の生成を抑制する作用があるように見受けられる。

CaO添加試料に関する上述の観察結果は、中川ら²⁾がレンズ状の形状をした多孔質の領域が発生し、繊維状鉄は見られなかったと報告していることと一致している。しかし、Nicolleら¹⁰⁾、Kasabgyら¹¹⁾がCaOは繊維状鉄の生成を強力に促進すると報告していること、また、前報⁷⁾の部分還元試片の表面に繊維状鉄が高密度で生成していたことから、ある条件の下ではCaOは繊維状鉄の生成を促進するものと考えられる。井口¹²⁾は鉄核の成長機構に関する新しい考え方を提案し、その中で次のように述べている。すなわち、Fe/FeO界面に沿ってのイオンの拡散が還元反応よりもはるかに速く、FeO/Fe/ガスの3相界面に鉄イオンが蓄積されないと、鉄核は繊維状に成長するか、多孔質鉄が生成されると述べている。すなわち、多孔質鉄と繊維状鉄の生成条件は同一である。その条件が満たされた場合に、2者のうち何れが生成するのかについての条件が明らかではない。

本研究のパターンGは前報⁷⁾の還元条件を再現する意図で設定したものであるが、この場合にも繊維状鉄は生成しなかった。その原因として、Gが前報におけるガス導入パターンを正しく再現していないことが考えられる。前報で使用した装置ではガス導入口の開閉は手動であり、圧力変化の測定を行っていなかったうえ、その後大幅に改造されているために、現在では正確な再現が不可能である。

3・8 多孔質核の生成過程

CaO添加試料の未還元部の一部に、表面に粒子状あるいは格子状の模様がある領域が斑点状に生成している状況が

観察されることを3・5で述べた。この表面がエッチングされたような凹凸模様は、鉄の析出を伴わない酸素除去反応により生じたもので、Fig. 4aの右下部分に見られた、未還元部にピットが生じた状態を経て形成されたものではないかとも考えられる。そして、この表面がエッチングされたような模様の斑点状に生成する領域と多孔質鉄部とが接している所では、Fig. 6bで見られたように、隣接するこれらの2領域の表面の模様は共通の方向性が認められた。このことから、このエッチングされたような領域は多孔質核の前駆状態ではないかと考えられる。すなわち、このエッチングされたような領域では、更に酸素除去反応が続くと表面の鉄の過飽和度が次第に高まり、鉄が析出して多孔質鉄核になるものと推察される。

3・9 従来の報告との比較

既に述べたように、純粋なFeOをH₂ガスで還元した場合に生成する鉄核の形態に関する報告は幾つか見られる。これらと本研究の結果とを以下に比較してみる。

Moujahidら¹⁾は生成する鉄核の形態を還元温度とガス組成に対して図示している。これによると、H₂ガスにより670°Cで還元した場合には多孔質核のみが現れる。これに対して本研究では3・3で述べたように、方法①のAパターンで還元した場合にMoujahidらが報告している多孔質核が見られたものの、緻密核の方が多く、他のパターンでは多孔質核は生成せず、彼らの結果とは一致しなかった。Moujahidらが用いた試料は純鉄箔を部分酸化して得られたFeO/Fe/FeOサンドイッチであるのに対して、本研究で用いた試料は溶製し、酸素ポテンシャルを調整したFeOであり、試料の性状(例えば格子欠陥濃度など)が異なるものと考えられる。また、MoujahidらはAr中で加熱した後に還元ガスを至近距離から吹き付けて還元している。これらの実験条件の違いが上述の結果の不一致を生じたものと考えられる。

中川ら²⁾は、800°Cでは微細な鉄が試料表面に対してほぼ垂直に断続的につながって内部に成長している、全体の輪郭がレンズ状になっている領域(レンズ状点在鉄と呼ぶ)が生成するが、600°Cではこの領域(直径数十μm以下)の中はFeOとの混在組織ではなく、すべて鉄になっていたと報告している。本研究においても試料断面の観察を行ったが、中川らが述べているレンズ状点在鉄は見つからなかった。彼らが用いた試料は本研究で用いた試料と同様の、溶製し、酸素ポテンシャルを調整したFeOである。還元も本研究と同様にH₂気流中で行っている(導入パターンは不明)。還元を行う前の加熱をN₂中で行っている点が本研究と異なるが、これが上述の結果の不一致の原因なのか、他に原因があるのかは現在のところ不明である。

方法②と同様の方法で還元を開始したSt. Johnら³⁾は、初期にFeO表面が緻密な鉄膜で覆われるが、さらに還元が進行

すると鉄膜が破裂してこれ以後は多孔質な鉄が生成すると述べている。本研究においても3・4で述べたように、方法②で還元した場合には試料表面が多孔質鉄で覆われていた。この点では彼らの観察結果と一致しているが、この多孔質鉄の生成過程については、本研究の目的から外れるため、調査は行わなかった。

4. 結言

純粋なFeOおよび少量のCaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃を固溶したFeOを670°CにおいてH₂ガスにより還元した場合に生成する鉄核の形態を、還元を開始する方法を変えて観察した結果、次のような知見を得た。

(1) 所定の温度に保持した試料を含む反応管内にH₂ガスを導入して還元を開始した場合(方法①)と所定の温度のH₂ガス気流中に常温の試片を挿入して還元を開始した場合(方法②)とでは生成する鉄核の形態に差異が認められる。従って、両者の結果は分けて考えるべきである。

(2) 方法①で還元を開始した場合に生成する鉄核の形態はガス導入パターンの影響を受ける。従って、鉄核の形態を検討する場合にはガス導入パターンを明らかにするべきである。

(3) 酸素除去反応停止後の試片を徐冷すると、還元反応に伴って析出する鉄核に加え、冷却に伴って析出する鉄核も観察されることがある。従って、前者の形態を検討する場合には酸素除去反応停止後の試片を直ちに急冷するべきである。

(4) FeOに固溶したCaOは多孔質核の生成を強く促進し、MgOも弱いながら促進する。また、SiO₂, Al₂O₃は逆に多孔質核の発生を抑制すると考えられる。

還元装置の設計、製作にあたり、産業技術短期大学機械工学科、大室慶典講師に多大のご支援を頂いた。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) S. El Moujahid and A. Rist: Metal. Trans. B, **19** (1988), p.787
- 2) 中川 大, 西原一浩, 小野陽一: 鉄と鋼, **74** (1988), p.1554
- 3) D. H. St. John, S. P. Matthew and P. C. Hayes: Metal. Trans. B, **15** (1984), p.701
- 4) F. Nakiboglu, D. H. St. John and P. C. Hayes: Metal. Trans. B, **17** (1986), p.375
- 5) 井口義章, 後藤敬典, 林 昭二, 山口 周, 西村 努: 材料とプロセス, **4** (1991), p.157
- 6) 井口義章, 後藤敬典, 林 昭二, 山口 周, 上田勇一: 材料とプロセス, **5** (1992), p.82
- 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.2243
- 9) 重松信一, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **73** (1987), p.1329
- 10) R. Nicolle and A. Rist: Metall. Trans. B, **10** (1979), p.429
- 11) T. El Kasabgy and W. - K. Lu: Metall. Trans. B, **11** (1980), p.409
- 12) 井口義章: 材料とプロセス, **5** (1992), p.83