H₂/H₂O 混合ガスにより還元したイタビラ鉄鉱石の組織について

美馬 源次郎* 盛田 慎一**

高橋 純造* 山口 正治*

Genjiro Mima, Shinichi Morita, Junzo Takahashi and Masaharu Yamaguchi: Study on the Structure of Itabira Iron Ore Reduced by H₂-H₂O Gas Mixture. The mechanism in the gaseous reduction of iron ore is very confusing and presents many problems still unsolved.

This is because several processes are occurring simultaneously and moreover, there are a large number of variables. In order to provide additional information to the reduction mechanism, in this investigation, the structural change of the ore, especially, the formation process of the sponge iron has been studied by means of optical microscopy and electron microscopy. Itabira iron ore was inserted in a horizontal tube furnace and reduced at 900°C by a H₂-H₂O gas mixture. Thin foils of iron ore and reduced iron were prepared and examined by transmission electron microscopy. It has been frequently observed that some of iron ore crystals are damaged on exposing to the electron beam. Selected area diffraction patterns obtained from these damaged iron ore crystals have shown that iron ore crystals transform to an amorphous state.

Optical and electron microscopic observations have revealed that the small reduced iron particles, as reduction proceeds, coalesce and grow, and finally coarse iron particles are formed.

(Received February 27, 1968)

I. 緒 言

鉄鉱石のガス還元に関してはすでに (1) 平衡論的, (2) 状態図のおよび (3) 速度論的な研究が多く行なわれている。しかしながら還元反応の速度および機構, とくにその律速段階については未だ意見の一致しない点が多い。すなわち低温度域における還元ではトポケミカルな化学反応ということで理解されているが, 高温度域における還元については定説はない。たとえば Seth と Ross⁽¹⁾ は界面反応とガス拡散の両方をあげ, Olsson と Mckewan⁽²⁾ はガス拡散の間

題としている。さらに気孔内拡散を律速段階とする意見もあり⁽³⁾, 還元速度式はそれぞれ著者により異なる。このように見解の異なるのは, おそらく反応が輻輳しているためと考えられる。すなわち酸化物とガスとの化学反応, 酸化

Table 1 Chemical analysis of sample (wt%)

C.W.*	0.34	S	0.003
T.Fe**	68.34	P	0.025
FeO	0.90	Cu	0.003
Fe ₂ O ₃	96.71	As	Tr
SiO ₂	0.97	Sn	Tr
CaO	0.03	Mn	0.04
MgO	0.05	Ni	Tr
Al ₂ O ₃	0.87	Cr	Tr
TiO ₂	0.05	V	0.015

* combined water

** total amount of iron

- 1 SiO₂; 2 CaCl₂; 3 P₂O₅; 4 Activated Cu
5 H₂O; 6 H₂SO₄; 7 Flowmeter
8 Reduction furnace; 9 Specimen

Fig.1 Schematic diagram of apparatus

* 大阪大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka University, Osaka)

** 大阪大学大学院工学研究科; 現在, 造幣局作業管理部 (Graduate Student of Metallurgical Engineering, Osaka University; now, Mint Bureau, Osaka)

(1) B. B. L. Seth and H. U. Ross: Trans. Met. Soc. AIME, **233** (1965), 180.

(2) R. G. Olsson and W. M. Mckewan: Trans. Met. Soc. AIME, **236** (1966), 1518.

Photo.1 Optical microscopic structure of iron ore (×900× $\frac{1}{2}$)

(3) L. V. Bogdandy and W. Janre: Z. Electrochem., **61** (1957), 1147.

物内での鉄原子の拡散，還元ガスの試料内部への拡散，還元生成ガスの試料外への拡散，還元されて出来た鉄の焼結

Photo.2 Diffraction pattern obtained from thin foil of iron ore

などの反応の他に，さらに鉱石自体の化学的物理的性質などが加わって問題を一層複雑にしていると考えられる．ここにおいて著者らはガス還元反応の解明の一助とする目的

Photo.3 Transmission electron micrograph of ore and its diffraction pattern

にて従来の研究と違つた方向，すなわち種々の程度にガス還元した薄片鉄鉱石の組織の変化を光学顕微鏡，透過電子顕微鏡により研究した。

II. 実験方法

Fig.1 は還元装置の概略図を示す．水素に室温で水蒸気を飽和させて還元気流を作り，これを一定流量にて流量計を経て石英管還元炉へ流す．試料には Table 1 に示す化学成分のイタビラ (ブラジル) 鉱を 0.2 mm 厚の薄板にして用い，その表面が還元気流に平行になるようにタングステン製の試料台の上に立てた．還元条件は，還元ガス流量 500 cc/min，還元温度 900°C†，および還元時間は 1 時間単位の累積とした．

試料はまず 120°C で 2 時間加熱し付着水を除いた後，還元炉に入れ，窒素ガスを通じながら昇温し還元温度に達してから窒素を還元ガスに切り換え，その後所要時間還元する．所要時間の還元が終るとただちに還元ガスを流量を減少させた脱水脱酸水素に切り換えて試料の酸化を防ぐと同時に急速に冷却して，試料を取り出した後に秤量し，その減量にて還元率を求めた．鉱石および還元した金属鉄の組織は光学顕微鏡および透過電子顕微鏡により観察したが，後者の組織観察は同一試料をそれぞれ 1, 3 および 12 時間還元した後に行なつた．

Photo.4 (a) Transmission electron micrograph of ore damaged during observation; (b) disappearance of diffraction contrast due to transformation to the amorphous state

† 他研究との比較を考えて粒状鉄鉱石標準試験法に規定された温度を選んだ．

III. 実験結果と考察

1. 鉱石の組織観察

Photo.1 は供試鉄鉱石の顕微鏡組織である比較的多量の空洞が認められる。

Fig.2 Reduction curve

(a)

Photo.5 (a) Optical microscopic structure of iron ore reduced for 1 hr at 900°C (×900×2/3)
 (b) Replica electron microscopic structure of iron ore reduced for 1 hr at 900°C
 (b') Optical microscopic structure of iron ore reduced for 1 hr at 900°C

つぎに電子顕微鏡透過観察および電子線回折結果によると試料鉄鉱石は概して2種類の部分よりなるように認められた。すなわち(i)その一つは強弱の回折点が多数現われる部分で、その一例をPhoto.2に示す。写真に示すように明瞭な回折環と強い回折点が重複して認められる。また、これとは別に回折環がはつきり現われない例も認められる。かかる場合には強い回折点の周辺に極めて弱い回折点が非常にたくさん出現する。(ii)他の一つはPhoto.3に示す例のように回折点がかかなりはつきりと規則性を持つて現われるものである。

面白い事実として電子顕微鏡観察の際、電子線を照射すると、それまで規則的にならんでいた回折点がわずかの時間の間に消え、あたかも非晶質のごとき様相に変化することがしばしば認められた。いまその一例を示すとPhoto.4のようである。またかかる部分は明視野像の観察においても何ら明瞭な内部構造は認められない。

2. 還元試験

Photo.6 Optical microscopic structure of iron ore reduced for 3 hr at 900°C (×900×2/3)

Fig.2 は本実験で得た還元曲線を示す。顕微鏡観察は同一試料をそれぞれ1, 3 および12時間還元した後に行なった。Photo.5(a)は1時間還元した試料の顕微鏡組織を示す。写真に見られるように還元されて出来た鉄は未還元の鉄鉱石あるいは空洞により小さく細分されている。

Photo.5(b)のレプリカ電顕写真に見られるように光学顕微鏡写真Photo.5(b')では一見空洞に見える部分の一部は酸化鉄であることがわかる。また、これらの酸

化鉄の中には、還元鉄との間に明瞭な境界が認められない粒子もある。たとえば Photo.5 (b) の矢印部分はその一例である。考察の項で説明するが、かかる事実は鉄鉱石の還元方法に密接に関係するものと考えられる。なお、3時間還元した場合の試料を **Photo.6** に示す。Photo.6 に明瞭に認められるように還元生成した鉄は密で、その内部では空洞は全く認められない。この事実は Wieberg⁽⁴⁾, Edström⁽⁵⁾, Kohl⁽⁶⁾, Ulrich⁽⁷⁾ などの認めた結果と全く同様である。また、これらの鉄の粒は Photo.5 (b) に見られるように比較的小さい鉄結晶粒から出来ており、これら小さい鉄の結晶粒からなる還元鉄の粒が、次第に合体して粗大な還元鉄の粒へと成長すると考えられる。このことは累計12時間還元した試料の組織においては **Photo.7** (a), (b) に見られるように還元鉄はその量を増すとともに空洞はその数を著しく

減少するが、大きさが増大した空洞が認められることから推測される。しかし、Photo.7 (b) に示すように還元鉄の間になお、線および点状の酸化鉄が少数認められる。この事実は還元実験の誤差範囲内では12時間で還元率は100%に達するが、検鏡にてはなお未還元部分が微量残存し、還元反応は完了していないことを明瞭に示している。

Fig.2 に示した還元率-時間曲線にて還元がほぼ完了する累計12時間還元した試料の透過電子顕微鏡写真の代表例を示すと **Photo.8** のようである。Photo.8 において還元され生成した鉄の内部に転位の存在によつて生じたと思われるコントラストを示す部分が多数認められる。このことは還元直後の鉄には、かなりの歪が残存し Fig.2 に示すような還元曲線において100%の還元率を示した後においても残存する歪の回復に伴う結晶学的な性質の変化が起こ

(a)

(b)

Photo.7 Optical microscopic structure of iron ore reduced for 12 hr at 900°C
(a) ($\times 900 \times \frac{2}{3}$) (b) ($\times 1800 \times \frac{2}{3}$)

Photo.8 Transmission electron micrograph of iron ore reduced for 12 hr at 900°C

り得ることを暗示するものである。また、**Photo.9** に示すように還元生成した鉄の粒の中の大きい結晶粒中には、双晶が多数認められる。この他還元直後の鉄には、転位以外の複雑な格子欠陥が含まれていると考えられるが、この点に関する考察は後報[†]において行なう。

電子線回折の結果、鮮明な電子回折環、ぼけた回折環、ぼけた回折環に回折点が重なった回折像、および電子線が照射されると同時に消失する回折像、などが認められることなどの実験事実を総合して考えると、還元前のイタビラ鉱石はガラス状態の部分、コロイド状酸化物と大きく成長した酸化物とが混在する部分およびメタミクト状態の部分などが混在していると考えられる。またメタミクト状部分

† 本誌投稿中。

- (4) M. Wieberg : Jernkonst Ann., **124**(1940), 179; Stahl u. Eisen, **61** (1941), 141; Faraday Soc., (1948), 231.
- (5) J.O. Edström : J. Iron Steel Inst., **175** (1953), 289; Jernkonst. Ann., **140** ((1956), 116.
- (6) H. K. Kohl u. H. J. Engell : Arch. Eisenhütt., **34** (1963), 411.
- (7) K. H. Ulrich, K. Bohnenkamp u. H. J. Engell : Arch. Eisenhütt., **36** (1965), 611.

の観察頻度がかなり多かつたことは注目すべきである。

3時間還元した試料は1時間還元した組織に比べると小

してつくつた銅粉の焼結について得た結果と似ている。

Photo.9 Optical microscopic structure of iron ore reduced for 3 hr at 900°C
An arrow mark indicates the twin

空洞は消滅し、大空洞がより大きくなる。これは還元過程に生成する金属鉄は格子欠陥を含み、したがって活性度が高く、焼結および粒成長を起こしやすいためと考えられる。これは Rhiness, Birchenall, Hughes⁽⁸⁾が酸化銅を還元

(8) F.N.Rhiness, C.E.Birchenall and L.A. Hughes :
Trans.Met.Soc.AIME, 188 (1950), 378.

IV. 結 言

以上説明した研究結果をまとめると、つぎのようになる。

(1) イタビラ鉄鉱石を電子顕微鏡により透過観察および電子回折像の観察を行なった結果、本鉄鉱石は鮮明な電子回折環、ぼけた回折環、ぼけた回折環に回折点が重なった回折像、および電子線が照射されると同時に消失する回折像などを示す部分からなり立っている。

(2) 還元鉄の粒の中の大きい結晶粒中には多くの双晶が観察された。

(3) 還元生成された鉄の粒は還元の進行とともに合体かつ成長し、鉄の大きい粒を形成する。それと同時に還元生成した鉄の粒の間の空洞はその大きさを増大する。

最後に本研究の試料の提供をいただきました八幡製鉄株式会社技術研究所所長 太宰三郎氏に厚く御礼申し上げます。また実験に御援助下さいました美馬研究室の先輩諸氏に感謝いたします。