論 文

UDC 669.16.046.46 : 669.162.12 : 541.127.2

ち密なウスタイトの還元の初期段階について*

雀部 実**・後藤 和弘***・染野 檀****

Initial Stage of Reduction of Dense Wustite

Minosu SASABE, Kazuhiro Sylvester GOTO, and Mayumi SOMENO

Synopsis:

The reduction of dense wustite crystals quenched from the molten state has been studied over the temperature range from 600° to 1 000°C in order to investigate the rate controlling step of the initial stage of reduction. The reduction rate was calculated from the weight change of the specimen measured by a thermobalance. The change in iron concentration and the relief of the surface of specimen with time were observed with an Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) and an optical microscope. The reduction rate was expressed by the rectilinear law $R=k_1t$ at the initial stage, and then by the parabolic law $R=k_2t^{1/2}$ at the middle stage of reduction process.

As long as the rectilinear law was valid, the number of point-like reduced irons increased on the surface of specimen. As the reduction proceeded furthermore, the diameter of point-like reduced irons became large. When the point-like irons were contacted with each other, the specimen surface was completely covered with reduction iron. When the surface of specimen was covered with reduction iron, the reduction rate equation was changed to the parabolic law.

It is concluded that the overall reduction rate can not be expressed by only one general equation for dense iron oxide, "FeO", because the micro-mechanism of the reduction process is not same for these three stages.

(Received May 9, 1972)

1. 緒 言

鉄鉱石の還元に関する研究は、ペレットを用いた研究は多いが^{(1)~(7)}、塊鉱石を用いた研究は少ない。また、化学工学的な取扱いをした研究は多いが、物性的な研究は少ない。本研究は鉄鉱石の還元の詳細機構を研究することを目的として、試料にち密な酸化鉄を使用した。還元速度はスプリング・コイル型熱天秤で重量変化を測定することにより知り、また、EPMA と光学顕微鏡を用いて、還元にもなう試料表面の変化および試料内部の変化を観察した。

2. 試料および実験方法

試料はち密な FeO である。この試料は試薬一級四酸化鉄粉末とカーボニル鉄粉を化学量論的 FeO の組成となるように混合し、アルミナルツボ中で 1 600°C にて加熱溶解後 10 min 保持してから鉄板上に焼入れて得た。得られた試料を粉末 X 線回折法により分析したところ、FeO 以外の回折線は検出されなかつた (Fig. 1)。この酸化鉄の結晶の大きさは約 10 μ である。還元にもな

う重量変化を測定するための試料は約 5 mm の直径の塊で、熱天秤の感度は 0.2mg/div である。測定終了までの試料の全重量変化は約 50mg である。ち密なウスタイトとの比較を行なうため、ち密な酸化銅の還元も行なつた。

重量変化から還元速度を知るための実験装置を Fig. 2 に示した。還元ガスは市販水素をマグネシウム・チップ、硫酸、塩化カルシウム、五酸化リンで脱酸と脱水したものをを使用した。還元ガスの圧力は 1 気圧、流量は 200cc/min である。還元温度は 600°C から 1 000°C までの 100°C 間隔とした。

還元にもなう試料表面の変化を観察するための試料は、Fig. 3 のような銅のホルダーに入れて 700°C で還元した。この試料の表面上にはマイクロ・ピッカースで 2 つの印がつけてあり、5 min 還元すると水素で焼入れ

* Trans. ISIJ, 10 (1970), p. 25~28, 昭和43年 4 月本会講演大会にて発表

昭和 47 年 5 月 9 日受付

** 東京工業大学工学部

*** 東京工業大学工学部 工博 Ph.D

**** 東京工業大学工学部 工博

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the "FeO" specimen.

Fig. 2. Schematic diagram of gas purification train.

Fig. 3. Relation between time and reduction fraction. The specimen numbers used for EPMA are shown with arrows. (The numbers in the figure correspond to those in Fig. 7.) The specimen, FeO, is mounted in Cu holder.

をして炉からとり出し、この2つの印をむすぶ直線に沿って鉄と酸素について EPMA 分析を行なった。分析が終了すると再び 5 min 還元したのち、同じ位置を同様に分析することをくりかえし、全体で 40 min の還元を行なった。Fig. 3 に分析試料と還元量および還元時間の関係を示した。図中の矢印の位置で試料を取り出して分析を行なった。

3. 実験結果

3.1 重量変化測定

ち密なウスタイトの還元速度は、還元初期が還元中期にくらべるとはい。このような傾向は KOHL および ENGELL¹²⁾ の研究にも見られるが、ヘマタイトペレットを還元するときにも現れることがいくつか報告されている^{7)~9)}。還元率と還元時間の関係を両対数グラフとして Fig. 4 に示した。この図からわかるように還元の初期段階は、

$$R = k_1 t \quad \dots\dots\dots (1)$$

R : 還元率 (%)

k_1 : 反応速度定数

t : 還元時間 (min)

で示することができる。(1)式は一般に直線法則とよばれる。同様に還元中期は、放物線法則とよばれる

$$R = k_2 t^{1/2} \quad \dots\dots\dots (2)^*$$

で示することができる。

初期段階の継続時間は温度が高いほど短い。(1)式か

Fig. 4. Relation between reduction fraction of "FeO" and reduction time.

* ただし、(2)式は反応界面が常に一定であるときに成立する式であつて、正確には球形試料に対する放物線法則ではない。しかし、還元率 R のときの還元鉄-酸化鉄界面積と試料の表面積の比が $(1-R)^{2/3}$ で表わされることを用いて、還元率 40% のときの反応界面積と試料表面積の比を計算すると、 $(1-R)^{2/3} = 0.72$ となり、反応界面積は試料表面積より約 28% ほど小さくなることを示している。したがって、放射線法則を示しはじめばかなりの段階では、反応界面積はほぼ一定に保たれているとしてきつかなない。本報告では還元初期と中期の各段階を同一の両対数グラフ上に示すことによつて、反応機構の変化を定量的に示すことができる、という特徴から(1)式と(2)式で反応速度式を表わすことにした。

ら(2)式への移行は還元時間よりむしろ還元率によつて支配され、5~15% の還元率で反応速度式が(1)式から(2)式へ移行する。この移行は温度が高いと高い還元率で移行する。

反応速度定数と温度の関係を Fig. 5 に示す。この反応の見かけの活性化エネルギーは(1)式では 14.2 kcal/mol 、(2)式では 12.3 kcal/mol である。

FeO を還元したときとほぼ同じ条件で Cu_2O の還元を行なつたが、その結果を Fig. 6 に示す。 Cu_2O では還元速度は全還元過程で直線法則に従つた。

Fig. 5. Relation between apparent reaction rate constant for "FeO" and reciprocal temperature.

3.2 EPMA 分析と光学顕微鏡観察

試料表面の鉄の分布が還元時間とともに変化してゆく様子を EPMA で観察した結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7 の試料 No は Fig. 3 の試料 No に対応するものである。ウスタイト表面の鉄元素の分布は、還元前は均一であるが、還元を開始すると酸化物表面は一様には還元されず、表面に点状の金属鉄が発生するのが見られる。表面に生じた点状の金属鉄の数は時間とともに増加してゆき、同時に点状の金属鉄一つ一つの大きさも成長し、ついには金属鉄により酸化物の全表面がおおわれてしまう。還元を中程度まで行なつた試料を EPMA で表面から深さ方向へ鉄と酸素の分析を行なうと、還元様式は一種のトポケミカルであつてかなり明確な還元帯と未還元帯の区別をつけることができた。しかし、未還元帯と思

Fig. 6. Relation between reduction fraction of Cu_2O and reduction time.

Fig. 7. Scanning data by EPMA for the reduced surface of "FeO" (Specimen numbers correspond to those in Fig. 3.)

Fig. 8. Scanning data by EPMA for cross-section of "FeO" (reduced for 1 hr).

Fig. 9. Relation between the number of pointed reduced irons and reduction time.

われる酸化物中に棒状あるいは板状の金属鉄が存在することがみとめられた (Fig. 8). このような棒状あるいは板状の金属鉄は還元を行なっていない処女試料中にはまったく見られなかった. EPMA 分析中の試料電流値はほぼ一定であり, 試料表面は比較的平滑であることを示している.

還元初期試料の表面を光学顕微鏡で観察したところ, 金属鉄が酸化鉄の中に島状に点在しているのが見られた.

酸化銅を水素還元して EPMA で同様の観察を行なったが, 金属銅が不均一に分布する現象は見られなかった. しかし光学顕微鏡で観察を行なうと, 還元銅が非常に大きなブロックを形成していることがみとめられ, EPMA の試料電流も, ところどころに大きくなることが示した.

3.3 以上の結果の関連性

Fig. 9 に試料表面に点状に発生した金属鉄の 1 mm² 当たりの平均数と還元時間の関係を示した. 還元の初期段階では点状の鉄の数は時間とともに増加している. 一方時間の経過とともに, 新しい点状の金属鉄の発生と同時に, すでに発生している金属鉄の直径の成長も進行している. この点状の鉄が成長してくるとお互いに境界を接し, やがて積み重なるようになってお互い同志の区別がつかなくなる. こうしてやがては金属鉄が試料の全表面をおおってしまう.

熱天秤による重量変化測定と EPMA 分析は還元速度が (1) 式に従っている間は, 還元時間の進行とともに点状の鉄の数が増加し, また成長する段階であり, 試料表面が還元鉄にすべておおわれると還元速度は (2) 式に従うようになることを示している.

4. 考 察

4.1 還元初期の点状還元鉄の発生について

還元の初期に点状の鉄が現われる原因として, 2 つのことが考えられる. そのひとつは, 試料の中に還元されやすい特異点が存在することである. この場合には試料表面は均一に還元が進行せず, 還元時間が短い間は還元された金属の点の数が時間とともに増加する.

もうひとつの理由は, 金属酸化物と還元された金属との密度の差が大きいことである. 今, M を酸化物の分子量, m を 1 mol の酸化物から還元されてできた金属の重量, D を酸化物の密度, d を金属の密度とすると, ウスタイトの Md/mD 値は 1.79, 酸化銅では 1.71 である. $Md/mD > 1$ のときには, 還元によってもなつて試料の体積は減少する¹⁰⁾. 還元によってもなつて酸化物より密度の大きい鉄が酸化物表面に発生した場合, 体積から考えて還元鉄が酸化物表面すべてを, おおうことができないので, 点状の鉄が発生する可能性がある.

酸化銅の Md/mD 値がウスタイトのそれにくらべてあまり差がないのに, 酸化銅の還元速度が全還元期にわたって直線法則に従うということは, 金属と酸化物の密度差のみが点状の還元鉄を発生させる原因ではないことを示している. したがって, ウスタイト中には還元を受けやすい特異点があると考えられる. この考え方は, 還元試料の表面以外の全体的にみれば未還元帯に属する部分に棒状あるいは板状の還元された鉄が存在していたことから支持される. YOSHIKOSHI と PLUSCHKE¹¹⁾ は, 還元されやすい特異点は結晶中の格子欠陥に関連があることを予測しているが, その点に関しては本研究ではわからない.

4.2 反応速度式について

GERLACH, PROBST および NEUSCHTZ¹²⁾ ならびに WILHELM および PIERRE¹⁴⁾ は水素中でウスタイトを還元する際に 界面反応律速 となる 場合の 活性化エネルギーを 15 kcal/mol と報告している. 一方, SCHENK, SCHMIDTMANN および MÜLLER¹⁵⁾, KOHL および ENGELL¹²⁾, BOHNENKAMP および ENGELL¹⁶⁾, あるいは須賀田, 会田, 原および近藤¹⁷⁾ はウスタイトの還元速度が固体鉄中の酸素拡散過程で律速される場合には, その活性化エネルギーは 30~50 kcal/mol となることを報告している.

本研究では、反応の初期段階は直線法則で記述することができること、およびこの反応の活性化エネルギーが従来の研究の界面化学反応の活性化エネルギーとよい一致を示していることから、還元の初期段階は化学反応速度が律速段階であると考えられる。

一方、還元中期においては、反応速度式は拡散律速を示唆しているが、その活性化エネルギーは、固体鉄中の酸素の拡散とするには小さすぎる。一方、気孔内のガスの拡散のみが律速段階と考えたときには、活性化エネルギーは $1 \sim 2 \text{ kcal/mol}$ といわれているので、得られた活性化エネルギーは大きすぎる。WARNER¹⁸⁾ あるいは BOGDANDY, SCHULTZ, WURZNER および STARANSKI¹⁹⁾ によれば、ウスタイトを水素中で還元した場合、不純物の存在するウスタイトや空格子点濃度の少ないウスタイトの場合には、ち密な Fe 層ができるが、純粋の FeO の場合には海綿状の Fe が生成することを報告している。そして、海綿の気孔の平均直径は還元温度が高くなるほど大きく、その気孔拡大のための活性化エネルギーは約 17.6 kcal/mol と計算されている。本研究に使用した試料は、かなり純度が高いので比較的気孔の大きな鉄層が生成するはずであり、このことは光学顕微鏡観察あるいは EPMA 観察の結果からも推定できる。

本研究の還元中期の段階は反応速度式からは鉄層内の拡散律速と考えられる。ただし、その活性化エネルギーが鉄層内の酸素の拡散の活性化エネルギーに一致しないのは、生成した鉄層が均一でなく、鉄層内の気孔内拡散、あるいは鉄層内の粒界拡散などの効果が活性化エネルギーに影響を与えているものと考えられる。

5. 結 言

熔融状態から焼入れて作ったち密なウスタイト結晶を 600° から 1000°C の温度で水素還元し、還元初期の律速段階をしらべた。その結果、還元初期では還元速度は $R = k_1 t$ なる直線法則で示すことができ、それ以後の中期では $R = k_2 t^{1/2}$ なる放物線法則で示すことができることがわかった。反応の初期および中期の反応速度定数はそれぞれ

$$k_1 = 2.64 \times \exp(-14.2 \times 10^3/RT)$$

$$k_2 = 2.40 \times \exp(-12.3 \times 10^3/RT)$$

で示される。

直線法則に従っている間は、点状の還元鉄が試料の表面に増殖する。還元がさらに進行すると、点状の還元鉄の直径が大きくなり、お互い同志凝集すると試料表面は

還元された鉄で完全におおわれる。試料表面が鉄におおわれると、速度式は放物線法則に従うようになる。

還元過程の微細機構は、初期、中期、末期で異なるので、ち密なウスタイトの還元速度は還元過程全体に適用できるような唯一の一般式で示すことは困難である。

終りに、EPMA 分析をしていただきました東京工業大学技官小林睦宏氏ならびに奥田義雄氏に感謝いたします。また X 線回折をしていただきました東京工業大学助教加藤誠軌博士ならびに同研究室の方々にお礼申し上げます。

文 献

- 1) L. BOGDANDY and W. JANKE: Z. Electrochem. Soc., 61 (1957), p. 1146
- 2) W. M. MACKEWAN: Trans. AIME, 218 (1960), p. 2
- 3) W. M. MACKEWAN: Trans. AIME, 221 (1961), p. 140
- 4) W. M. MACKEWAN: Trans. AIME, 224 (1962), p. 2
- 5) W. M. MACKEWAN: Trans. AIME, 224 (1962), p. 387
- 6) N. J. THEMELIS and W. H. GAUVIN: Trans. AIME, 227 (1963), p. 290
- 7) 原行明, 合田敏男, 近藤真一: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 207
- 8) 八木貞之助, 小野陽一: 学振 54 委 1068 (1966)
- 9) 矢野元威, 森山昭, 井本立也: 工化., 65 (1962), p. 485
- 10) N. B. PILLING and R. F. BEDMORTH: J. Inst., Met., 29 (1923), p. 529
- 11) W. PLUSCHKELL and H. YOSHIKOSHI: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970), p. 715
- 12) H. K. KOHL and H. J. ENGEL: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 411
- 13) J. GERLACH, H. PROBST, and D. NEUSCHUTZ: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 543
- 14) A. J. WILHELM and G. R. S. PIERRE: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 1267
- 15) H. SCHENK, E. SCHMIDTMANN, and H. MÜLLER: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 121
- 16) K. BOHNENKAMP and H. J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 1011
- 17) 須賀田正泰, 会田敏男, 原行明, 近藤真一: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 574
- 18) N. A. WARNER: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 163
- 19) V. L. BOGDANDY, H. P. SCHULZ, B. WÜRZNER and I. N. STRANSKI: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67 (1963), p. 958