

# 燃焼ガス模擬雰囲気において低炭素鋼板上に生成した 酸化物スケールの還元挙動

佐伯 功\*・池田 貴司\*・大野 浩一\*・佐藤 忠夫\*・黒澤 進\*<sup>2</sup>

Reduction of Oxide Scales Formed on Low Carbon Steel Sheet in Synthesized Combustion Gas

Isao SAEKI, Takashi IKEDA, Koichi OHNO, Tadao SATO and Susumu KUROSAWA

**Synopsis :** Reduction of oxide scale, which formed on low carbon steel sheet at 973K for 4.5 ks in 10.9 kPa CO<sub>2</sub>–14.5 kPa H<sub>2</sub>O–bal. N<sub>2</sub>, was studied at 673–1073K in pure H<sub>2</sub>. Reduction was slow at 673K and it became fast up to 823K. Between 823–873K, however, the reduction became slower than that at lower temperatures and showed a minimum at 873K. Then the reduction became faster with increasing temperature above 873K. The temperature at which the reduction was the slowest coincides with that of transformation between magnetite and wüstite. Surface appearance of scales was different in these two temperature regions; surface cracks increased with reduction time at low temperature, whereas surface sintering proceeded with the time at high temperatures. The reason for the sudden reduction manner change around 873K was considered in terms of morphology, type and porosity of the oxide scales. It is concluded that the former two can be the reason for the sudden change of reaction manner.

**Key words:** protective coating; plate.

## 1. 緒言

連続溶融 Zn–Al めっき鋼板の生産では、めっき槽に鋼板が入る際の表面性状がめっき膜の密着性に影響し、たとえばめっき前工程で表面に油汚染や発錆などがあるとめっきの密着不良が発生する。そこでめっき前に電解洗浄等による脱脂除去（電解洗浄方式）、弱酸化性雰囲気での汚染物燃焼除去とこれにひき続く水素還元（燃焼還元方式）のいずれかの前処理が行われる。このうち燃焼還元方式では炭素由来の表面汚染物を二酸化炭素および水蒸気として燃焼もしくは揮発除去したのち、燃焼生成した鋼の高温酸化物スケールを還元する。このとき還元が不完全であると、表面汚染物や酸化物の残留によりめっき金属と鋼板の濡れあるいは反応が妨げられめっきの密着不良がおこりうる<sup>1,2)</sup>。

燃焼還元方式を用いた溶融亜鉛系めっきラインは多く建設されているにもかかわらず、そこで実際におこっている酸化還元については報告がない。燃焼還元設備を要素に分けると、鋼の高温酸化に関しては多くの研究がなされており、生成する高温酸化物スケールの構成、酸化速度定数に対する酸素分圧の影響などに関していくつものテキストにまとめられている<sup>3,4)</sup>。また鉄鉱石あるいは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO など Fe 酸化物の比較的低温における水素還元に関しては研究報告がなされているが<sup>5–15)</sup>、めっき前処理のような

低温度域における純度の高い高温酸化物スケールの水素還元に関する報告はほとんどない<sup>8–9)</sup>。

本研究はこれらの背景にもとづき、(1)実際には弱酸性雰囲気である無酸化炉における高温酸化物スケールの生成挙動、および(2)水素還元炉におけるスケールの還元除去挙動に関する基礎的な知見を得る目的で実施した。なお、実ラインでは鋼材の無酸化炉の滞在時間はわずか数秒程度であるが、そのような短時間で生成する薄いスケールの評価は難しいので、今回は厚いスケールに関する検討結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料と前処理

試料は厚さ 0.3 mm の JIS SPCC 鋼で、その組成を Table 1 に示す。試料を 20×10 mm<sup>2</sup> に切り出し、上部に直径 2 mm の吊るし穴をあけた後、最終 #1000 まで蒸留水中で湿式研磨、さらに 1 μm アルミナペーストにより琢磨した後、エタノールにより超音波脱脂・乾燥した。

Table 1. Chemical composition of JIS SPCC specimen (in mass%)

| C     | Mn   | P     | S     | Si    |
|-------|------|-------|-------|-------|
| 0.043 | 0.19 | 0.015 | 0.007 | 0.012 |

平成 22 年 3 月 15 日受付 平成 22 年 9 月 17 日受理 (Received on Mar. 15, 2010; Accepted on Sep. 17, 2010)

\* 室蘭工業大学材料物性工学科 (Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology, 27–1 Mizumoto Muroran Hokkaido 050–8585)

\* 2 北海鋼機 (株) (Hokkai Koki Co. Ltd.)

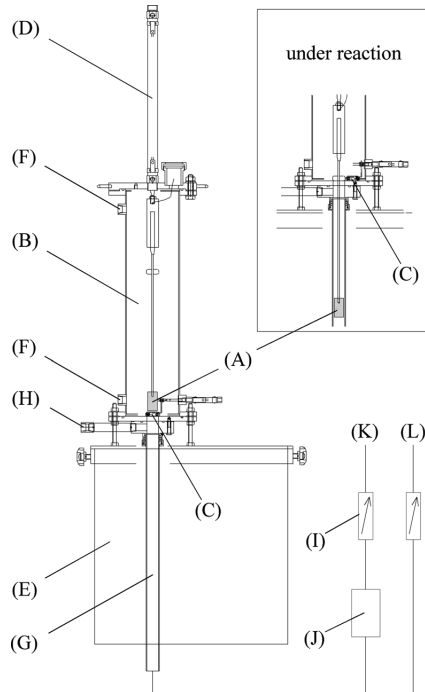


Fig. 1. Schematic representation of experimental set-up. (A) specimen, (B) preparation chamber, (C) shutter, (D) air cylinder, (E) furnace, (F) coolant gas inlet, (G) quartz tube, (H) exhaust port, (I) flow meter, (J) humidifier, (K)  $N_2$ , (L)  $CO_2$  or  $H_2$ .

## 2・2 高温酸化および還元

Fig. 1に本研究のために作成した高温酸化・還元装置の概略図を示す。試料は(A)位置にあるK型熱電対に吊るし、(B)のチェンバー内部を約1.2ksの間、流量 $1.7\text{ cm}^3\text{ s}^{-1}$ の $N_2$ で置換したのち、(C)のシャッターを開けたらちに(D)のエアシリンダーによりあらかじめ所定温度に維持している(E)の電気炉に急速に引き下げた。一定時間の酸化もしくは還元を行ったのち、試料を引き上げ、(F)から $N_2$ ガスを導入し試料を急冷した。酸化雰囲気は11.3kPa  $CO_2$ –15.3kPa  $H_2O$ –bal.  $N_2$ とし、還元は純 $H_2$ ガスを用いた。実際の生産ラインでは還元の際にたとえばアンモニア分解ガスなどを用いており水素分圧は低い、ここでは実験の安全を考慮して純 $H_2$ ガスとした。なお、還元実験は973Kで4.5ks酸化した試料を用いて行った。

Fig. 1の装置を用いて酸化および還元を行った際の試料の温度履歴をFig. 2に示す。加熱速度は一定ではなく973Kに近づくと減少するため、正確な加熱完了時間を決定することは難しい。そこで本研究ではFig. 2のように補助線を引き、交点を酸化時間ゼロ( $t_{ox}=0\text{ ks}$ )と定義した。これより酸化温度973Kへは約35sで到達すると見積もられた。還元の場合も同様の手法で加熱完了時間を見積もったところ873Kでは約28s、1073Kでは約20sとなり、酸化に比べてわずかに短い。酸化と還元における加熱完了時間の差は、酸化の場合、炉挿入時には表面は金属であるのに対し、還元実験では表面が酸化物に覆われており電気炉発熱体から

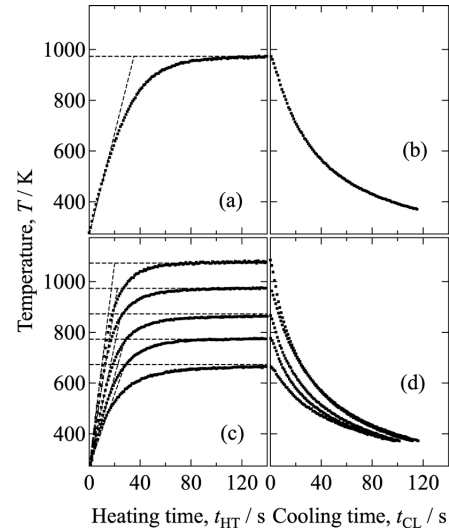


Fig. 2. Heat patterns of JIS SPCC steel strip ( $20 \times 10 \times 0.3\text{ mm}^3$ ) during heating and cooling while (a, b) oxidation at 973K, and (c, d) reduction at 673–1073K.

の輻射熱吸収が良好なこと、あるいは還元剤の $H_2$ ガスの伝熱係数が大きいことに起因していると思われる。

## 2・3 酸化・還元挙動および試料の性質評価

高温酸化速度則の推定および酸化速度定数の見積もりのため、酸化実験前後の質量変化を測定した。同様に還元量も質量変化から評価した。

高温・還元実験後の試料表面マイクロ形態は電界放射型走査電子顕微鏡(JEOL JSM-6330F)により観察した。その際加速電圧は5kV、作動距離は約38mmとした。また試料断面の形態は実験終了後の試料をエポキシ樹脂に埋包し光学顕微鏡を用いて観察した。

試料表面生成物の結晶構造をX線回折(RIGAKU RINT1500)により解析した。その際X線源にはCu  $K\alpha$ 線を用い、管電圧40kV、管電流20mA、 $\theta$ – $2\theta$ 法によりステップ幅 $0.02^\circ$ 、走査範囲 $20 \sim 80^\circ$ で測定した。X線浸透深さを射出X線の強度が入射X線強度の $1/e$ になる試料厚さをと定義すると、X線浸透深さはFe、FeO、 $Fe_3O_4$ および $Fe_2O_3$ ではそれぞれ約5.3、7.8、9.2、 $9.2\mu\text{m}$ と推定された<sup>16,17)</sup>。

## 3. 結果

### 3・1 高温酸化実験

Fig. 3に973Kにおける酸化時間と質量増加の2乗の関係を示す。本研究の主たる目的が酸化物の還元挙動解明であり、還元実験は4.5ks酸化した試料を用いて行ったため、この時間でのデータが多くなっている。それ以外の時間ではデータ数が少ないものの、全体としてはほぼ直線関係とみなせ、酸化が見かけ上放物線速度則にしたがっていることがわかる。この直線の傾きから放物線酸化速度定数を求

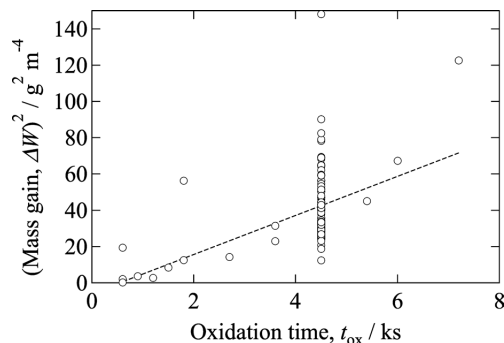


Fig. 3. Relation between oxidation time,  $t_{ox}$ , and square of mass gain,  $\Delta W^2$ , during oxidation of JIS SPCC steel strip ( $20 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) at 973K in 10.9 kPa  $\text{CO}_2$ –14.5 kPa  $\text{H}_2\text{O}$ –bal.  $\text{N}_2$  atmosphere.

めると約  $1 \times 10^{-12} \text{ g m}^{-4} \text{ s}^{-1}$  となった。順序が前後するが、還元実験には  $5 \mu\text{m}$  程度の厚さの酸化物が解析等の都合上好ましいと考えられ、Fig. 3の結果より 973K で 4.5 ks 酸化した試料を用いることとした。ただし図からわかるように、同じ酸化時間 4.5 ks でも質量増加はばらついている。ばらつきの分布を検討したところ、質量増加はおおむね正規分布しており、平均と 95% 信頼範囲を求めて表示すると還元実験に用いた試料の質量増加は  $\Delta W = 6 \pm 2.5 \text{ g m}^{-2}$  と表される。

Fig. 4 に 973K で 4.5 ks 酸化後冷却した試料の X 線回折図を示す。酸化物相からはウスタイトの回折線が強く検出され、マグネタイトの回折線も弱いながらもみられたが、ヘマタイトの回折線はほとんど検出されなかった。今回の実験で作成した酸化物の全体の厚さは  $5 \mu\text{m}$  程度であり、かつウスタイト、マグネタイトおよびヘマタイト層の厚さの比が文献値の 1:4:95 であるとする、ヘマタイト層の厚さは  $50 \text{ nm}$  と見積もられる<sup>5,18)</sup>。これら 3 種類の酸化物はいずれも 973K, 11.3 kPa  $\text{CO}_2$ –15.3 kPa  $\text{H}_2\text{O}$ –bal.  $\text{N}_2$  で生成しているはずであるが、ヘマタイト層は X 線回折で検出するには薄く、このため回折線がほとんど検出されなかったと考えられる。

### 3.2 高温還元実験

Fig. 5(a) に還元時間と質量減少の関係を示す。673K では 5.4 ks まで還元を行っても試料の質量はほとんど減少せず、反応が遅いことがわかる。773K では実験開始直後に質量が急速に減少し、時間の経過とともに質量減少速度の絶対値は小さくなった。図中の一点鎖線および破線で示した水平線は前節で述べた 4.5 ks 酸化した際の質量増加および 95% 信頼区間に  $-1$  を乗じた線であり、破線の範囲まで質量が減少すると還元が完了したことを示す。これより 773 ks では 5.4 ks で酸化物のすべてが還元されたと推定される。さらに温度が 50K 高い 823K では反応初期の質量減少は 773K の場合より速く進むが、約 0.9 ks 以降では 773K の場合と同様還元は減速し、酸化物がすべて還元するまでの時間は 773K の場合とほぼ同程度であった。一方、温度が

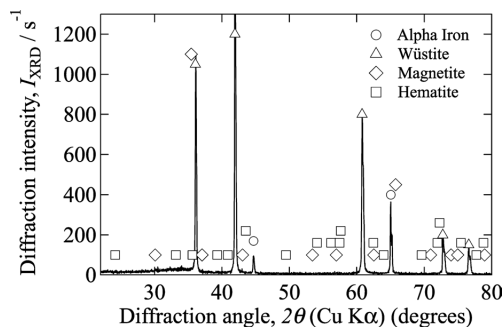


Fig. 4. X-Ray diffraction pattern of JIS SPCC steel strip ( $20 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) after oxidation at 973K for 4.5 ks in 11.3 kPa  $\text{CO}_2$ –15.3 kPa  $\text{H}_2\text{O}$ –bal.  $\text{N}_2$  atmosphere.

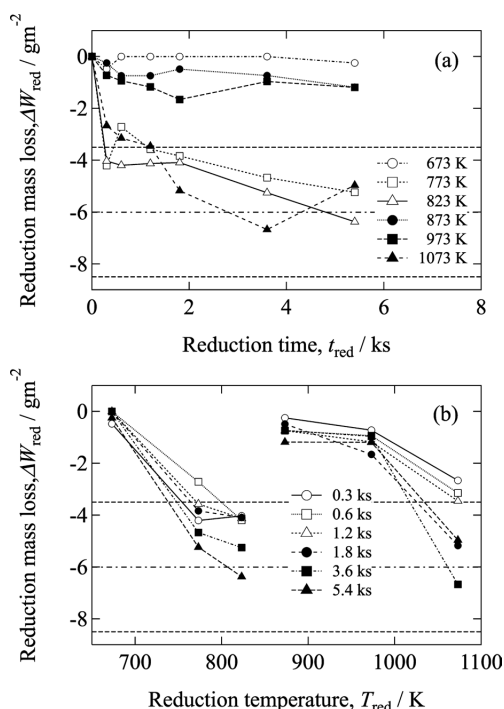


Fig. 5. Relation between (a) reduction time, (b) reduction temperature and mass loss of JIS SPCC steel strip ( $20 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) during reduction in pure  $\text{H}_2$  at 673–1073K.

さらに 50K 高い 873K になると、773, 823K の場合と比べ初期とたとえば 0.9 ks 以後のいずれにおいても反応が遅くなり、5.4 ks 経過しても還元量は高々  $1 \text{ g m}^{-2}$  で頭うちとなった。一方、さらに反応温度が高い 1073K の場合には還元が速く進行し、773, 823K の場合と同様の挙動を示し、5.4 ks では酸化物のほぼすべてが還元したと推定される。

Fig. 5(b) は Fig. 5(a) の結果を還元温度を横軸として整理した結果である。いずれの還元時間でも 673K から 823K までは還元温度の増加とともに還元質量減少が大きくなり、873K では一旦還元が進まなくなるが、さらに温度が増加すると 823K 以下の場合と同様に還元量が増加することがわかる。Edström は<sup>5)</sup>ヘマタイトおよびマグネタイトを 723–1273K において純  $\text{H}_2$  で 60–80% まで還元したところ、

還元にかかる時間は873Kあたりで最も短くなり、923K付近で最も長くなることを見いだしている。還元挙動がこのように温度に対して不連続になることはほかにも報告されているが、不連続になる遷移温度は623~873K程度とばらつきがみられた<sup>9-11)</sup>。

### 3.3 還元にもなう酸化物の性質変化

まず773Kで還元した試料の表面および断面形態の時間変化をFig. 6に示す。773Kで0.3 ks還元すると $\Delta W = -4.2 \text{ g m}^{-2}$ まで還元が進んだ。表面には外径がおおよそ $3 \mu\text{m}$ の酸化物粒子が観察され、これは還元実験前の表面形態とあまり変わらない。断面観察の結果、表面から約 $4 \mu\text{m}$ の旧酸化物スケール層と推定される部分全体にわたって白っぽい部分と黒い斑点部分が均一に混合していることがわかる。この白い部分は還元完了部、黒い斑点部分は未還元部もしくは孔と思われる。還元時間1.2 ksでの表面および断面形態は0.3 ks還元の場合と類似している。一方、3.6 ks還元試料では表面に見られる粒子の間に図中(A)で示した黒い間隙が多く見られるようになり、断面形態から間隙は表面から旧酸化物スケール層の厚さの半分あるいはそれ以上深いところまで広がっていることがわかる。

次に1073Kにおける表面断面形態の時間変化をFig. 6に示す。1073Kで0.3 ks還元した試料の表面観察の結果、還元前に生成していた酸化物粒子は、あたかも氷が解けたごとく形状が丸みを帯び、粒子どうしがなめらかに接続されているように見える。このような特徴は還元時間が長い場

合同様であるが、3.6 ksまで還元した場合には、図中(B)で示した丸みを帯びた表面に直径300 nm程度の孔が5つ観察された。断面観察の結果、0.3 ks還元した試料では旧酸化物の厚さ全体にわたって還元された部分と酸化物が残存している形態が不均一に見られ、還元時間1.2 ksでは還元を受けた部分の割合が多いことがわかる。3.6 ks還元試料では未還元部は見られない。この試料では旧酸化物層に直径約 $1 \mu\text{m}$ の孔が観察され、おそらく表面に見られた孔と接続していると思われる。

1073Kと773Kで還元した試料の表面および断面形態と比較すると、1073Kでは還元初期に不均一な還元挙動がみられるが、どちらの温度でも3.6 ks経過すれば旧酸化物はすべて還元し、被還元部分は孔を含んでいる点が類似である。しかし、773Kで還元した場合には孔は小さいが幅の広い間隙が表面から下方向へ広がっているのに対し、1073Kでは孔のサイズが大きく表面に間隙がない点が異なっている。

Fig. 7に673~1073Kで5.4 ks還元反応後の表面・断面形態を示す。まず673Kで反応した場合には表面、断面のいずれを見ても還元はほとんど進行していないことがわかる。773Kで5.4 ks還元した場合は、表面断面ともFig. 6の3.6 ks還元の場合と形態は同様で、深い間隙が特徴的である。823K、5.4 ksでは、質量減少および断面観察の結果から還元がほぼ完了していることがわかり、断面に見られる微細な孔のサイズは773Kの場合と似ている。一方、表面

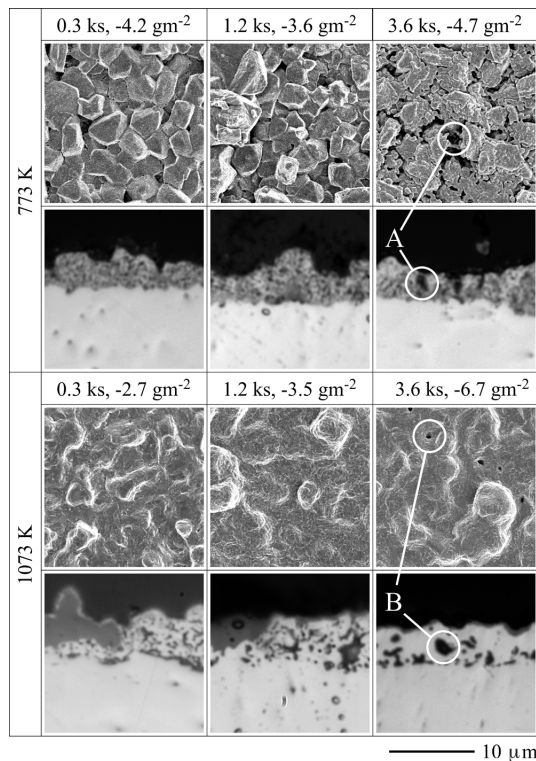


Fig. 6. Surfaces and cross sections of oxidized JIS SPCC steel strip ( $20 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) before and after reduction in pure  $\text{H}_2$  at 773 and 1073K up to 3.6 ks.

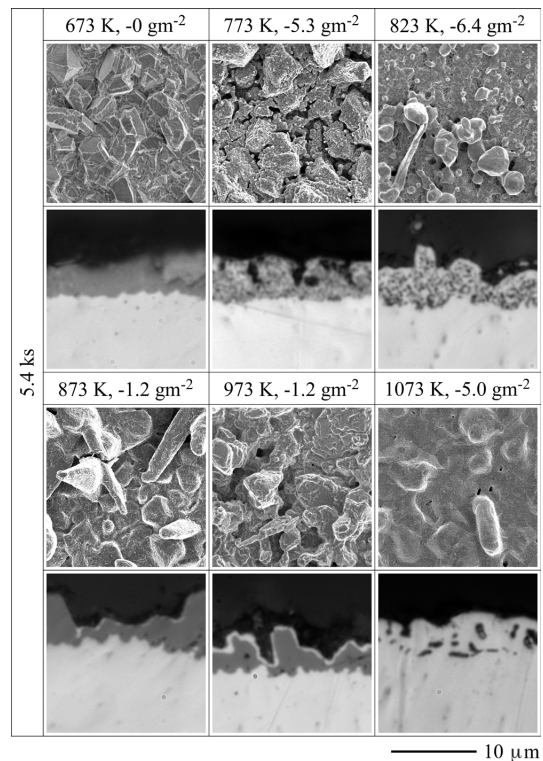


Fig. 7. Surfaces and cross sections of oxidized JIS SPCC steel strip ( $20 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) before and after reduction in pure  $\text{H}_2$  at 673–1073K for 5.4 ks.

形態は、773Kで還元した場合のように粒子間に深い間隙があるようには見られず、また1073Kで還元した試料表面のように粒子の形状が滑らかになっているとも断言できず、773Kと1073Kの中間的な形態を呈している。さらに温度が高い873~973Kで5.4 ks反応した試料の断面は、上層に還元鉄層が、下層に未反応酸化物が明瞭に分離した形態になっており、還元はあまり進んでいない。これら2つの温度では表面の形態は1073Kの場合ほど顕著ではないが、粒子の角が丸みを帯びていることが823K以下とは異なる。さらに1073Kになると、Fig. 6で述べたように5.4 ksで還元はほぼ完了し、旧酸化物層には大きな孔が含まれる一方、表面は丸みを帯びている。

以上の酸化物形態観察の結果をまとめると、773Kと1073Kではどちらも還元が進みやすいが、それぞれ還元後の表面および断面の形態は異なっている。この間の温度では、表面形態は773~823Kの間で、断面形態は823~873Kおよび973~1073Kの間で異なっており、還元速度が823~873Kの間で明瞭に異なったことと完全には一致しなかった。

Fig. 8に(a) 773Kで還元、(b) 1073Kで還元および(c) 673~1073Kで5.4 ks還元した試料のX線回折結果を示す。まず(a)をみると、973K、4.5 ksの酸化・冷却後(oxidized)

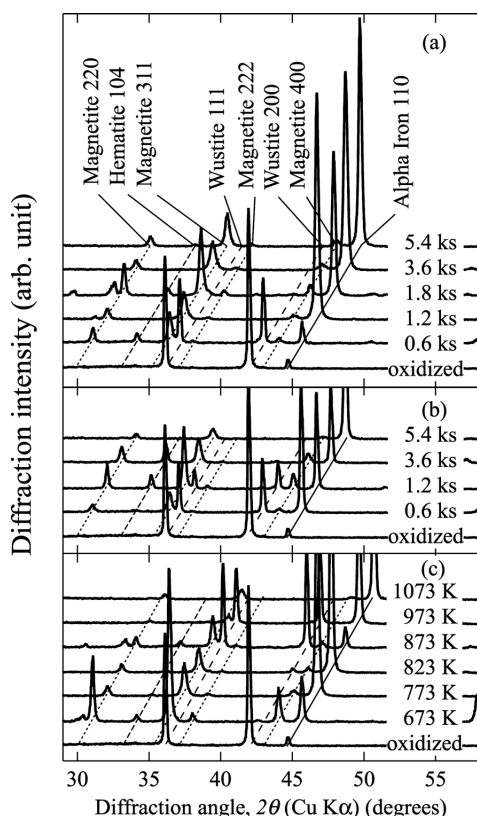


Fig. 8. Change in X-ray diffraction patterns of oxidized JIS SPCC steel strip ( $20 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) with reduction time at (a) 773K and (b) 1073K, and with (c) reduction temperature during reduction in pure  $\text{H}_2$ .

検出された酸化物はFig. 4ですでに示したように主にウスタイトであったが、これを773Kで0.6 ks還元したところ30, 35.5°付近にマグネタイト、および33°付近にヘマタイトの回折ピーク、さらに45°付近には $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピークが検出された。さらに還元時間が長くなるとウスタイトの回折ピークは消失して酸化物としてはマグネタイトとヘマタイトが残り、 $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピークが強くなった。

次に1073Kの場合(b)，還元時間の増加とともにウスタイトの回折ピークは徐々に低くなり、3.6 ksで消失しているが、この時間でもマグネタイトの回折ピークは少しみられる。5.4 ksになると $\alpha\text{-Fe}$ の回折ピーク以外はどれも強度は弱く、この時間ではFig. 5に示したように還元がほぼ完了していることと対応している。

最後に各温度において5.4 ks還元した後のX線回折結果を比較する。破線で示したウスタイトの回折ピークは823 ks以下の温度ではすべて消失しており、平衡から予測されたとおりの結果である<sup>9)</sup>。これらの温度ではウスタイトが分解して生成したと思われるマグネタイトが検出されたが、その強度はFeの回折ピークに比べて低い。また873, 973Kでは5.4 ks反応後にまだウスタイトが残留しているが1073Kではほぼすべての酸化物が鉄まで還元されたと判断できる。

Fig. 9にはFig. 8(c)のX線回折図の回折ピーク面積を結晶構造ごとに積分して求め、それぞれの構造の分率を還元温度に対してプロットした結果を示す。823K以下ではFe(○)が温度の増加とともに増加し、一方マグネタイト(△)は温度の増加とともに減少している。ヘマタイト(□)の回折ピーク面積分率はわずかで、当然ながらウスタイトは生成していない。873K以上の温度では状況は大きく異なっている。すなわち873Kでもっとも強く検出されたのはウスタイト(●)であり、Feの回折強度は弱い。温度の増加とともにウスタイトの回折ピーク面積分率は減少し、一方Feのそれは増加する。マグネタイトは温度とともに緩やかに減少し、ヘマタイトはあまり検出されな

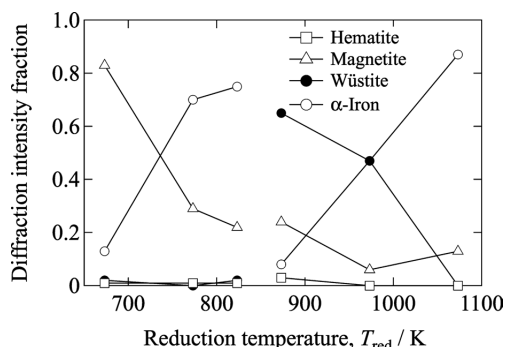


Fig. 9. Relation between reduction temperature and the sum of diffraction peak area in X-ray diffraction patterns of oxidized JIS SPCC steel strip ( $20 \times 10 \times 0.3 \text{ mm}^3$ ) during reduction in pure  $\text{H}_2$  at 673–1073K for 4.5 ks.

かった。Edström は<sup>5)</sup> 823~973Kにおいて純  $H_2$  で 60~80% まで還元したヘマタイトをX線回折法によって分析し、823Kでは未還元のヘマタイト、マグネタイトおよび還元鉄が、873K以上ではこれらに加えてウスタイトを検出した。それぞれの回折強度については言及していないが、検出された物質の種類は本研究の結果と一致している。

## 4. 考察

### 4.1 高温酸化物スケールの還元挙動と鉄鉱石の還元挙動の比較

鉄鋼上に生成する酸化物皮膜の還元に関する研究はほとんど報告がない一方<sup>11)</sup>、鉄鉱石もしくは鉄鉱石を模擬して作成したヘマタイトやマグネタイトの還元に関する研究は数多く報告されている。したがってこれら報告の内容を高温酸化物スケールの還元に応用できるかどうかを検討することは興味深い。そこで、Fig. 5の結果から還元率、 $f_{ox}$ 、を求め還元時間に対しプロットした結果をFig.10に示す。なお、還元率は還元質量変化を酸化質量変化で割った値で、0の場合には未還元、1の場合はすべて還元されたことを示す。1073Kで還元した場合、還元開始から還元率0.5程度までは還元挙動はヘマタイト鉱石を水素還元した際の挙動に類似しているが、この程度の還元率から高温酸化物スケールの還元は進まなくなり、同じ温度におけるマグネタイトの還元速度に近づいた<sup>5)</sup>。スケールはヘマタイト、マグネタイト、さらにウスタイトからなっており、このうちヘマタイトとマグネタイトはスケール全体の数%程度に過ぎない。したがって、この温度では酸化物皮膜の還元は

初期の段階はヘマタイト、マグネタイトの還元であるが、すぐにウスタイトの還元となる。ウスタイトの還元はFig. 10においては短時間のデータしかないが、これを見る限り、1073Kでは同温度におけるマグネタイトの還元挙動に近いがこれより遅いことがわかる。したがって、高温酸化物スケールを還元した際にみられたように、初期にはヘマタイトの挙動に近いが、やがて還元が減速し、最終的にはもっとも遅いウスタイトの還元挙動に近づくと考えられる。

また、773, 823Kにおいて、高温酸化物スケールは還元率0.6~0.8程度までは同温度におけるヘマタイト、マグネタイト鉱石よりも速やかに還元するが<sup>5,7)</sup>、これらの還元率に到達した後の時間では還元は進みにくくなるか、または同程度の温度におけるヘマタイトもしくはマグネタイト鉱石と同等の還元挙動を示す。この温度域ではウスタイトは生成せず、スケールの表面にヘマタイトが生成し、スケールの多くの部分はマグネタイトからなる。したがって、初期には還元が速く進行し、やがて減速する挙動は、これら温度においてもヘマタイト鉱石の還元速度のほうがマグネタイト鉱石よりも還元が速いという報告結果と類似しており、最終的に高温酸化物スケールの還元挙動はマグネタイトのそれに近づくと考えられる。

以上述べたように、鉱石と高温酸化物スケールでは厚さや不純物濃度、試料形状が異なるにもかかわらず、スケールの還元速度に関して、還元率が0.5以下ではヘマタイト鉱石の、0.5以上ではマグネタイト鉱石あるいはウスタイトの還元速度を参考にすることができると考えられた。

### 4.2 823Kと873Kの間で見られる還元挙動の急激な変化について

これまで述べてきたように、823K以下と873K以上では還元の進行の速さが異なることがわかっている。ここではその原因について検討する。

まず高温酸化物スケールのポロシティーの影響を考える。Kondo ら<sup>13)</sup>はヘマタイトおよびマグネタイトを主とする鉱石を種々の温度で水素還元したのち、水銀圧入法により孔径分布の測定を行った。その結果823Kと873K以上では分布が異なり、前者では0.01~0.1  $\mu m$  の、後者では0.1~1  $\mu m$  のミクロポアが最も多かった。このように温度域で差が見られたが、0.01~0.1  $\mu m$  の孔中のガス輸送はKnudsen拡散、0.1~1  $\mu m$  の孔中では分子拡散であり、物質輸送から考える限り、前者のほうが抵抗が大きく、低温のほうが還元が有利とはいえない。Turkdogan ら<sup>14)</sup>は高純度ヘマタイト鉱石を種々の温度で水素還元したのちBET比表面積を行い、BET比表面積は温度の増加とともに明らかに減少することを示した。この結果からも温度が低いと孔を通しての物質輸送は起こりにくいといえる。以上の結果より、酸化物のポロシティーは823K以下と873K以上でみられた還元挙動の不連続な変化の原因とは考えにくい。

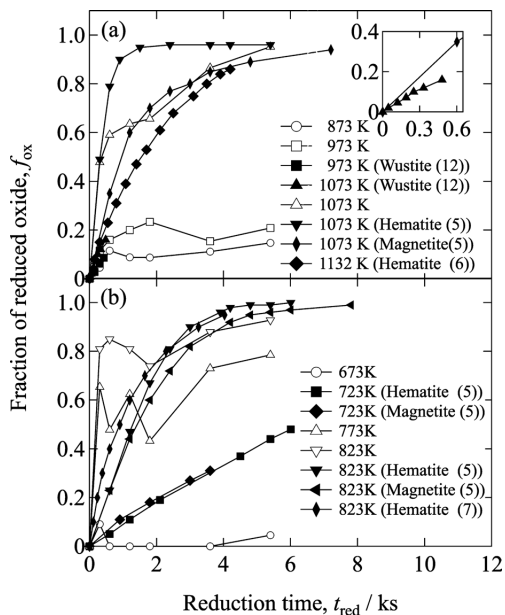


Fig. 10. Comparison of reduction kinetics between oxide scale (present work) and iron ores mainly composed of Hematite,<sup>5-7)</sup> Magnetite,<sup>5)</sup> or Wüstite<sup>12)</sup> at temperatures of (a) 873K and above, and (b) 823K and below.

次に酸化物の間隙について検討する。Edström<sup>5)</sup>は723~1273Kでマグネタイトおよびヘマタイトを水素還元したのち断面を観察した。その結果923K以上ではポーラス鉄が生成したが、823K以下では緻密な鉄が生成し、鉄層に大きなクラックが層を貫通していることを明らかにした。Tokudaら<sup>8)</sup>は合成したヘマタイトを純水素で還元し、823K以下の温度で還元した場合には鉄層は緻密でかつマクロクラックが顕著に見られ1073Kといった温度ではミクロポーラスな鉄の生成を示した。本研究でも773Kで還元後の表面観察でみられた間隙は粒子間に発生したマクロクラックと思われる。このように鉄層を通したマクロクラックの生成は還元ガスあるいは還元生成した水蒸気の輸送を容易にすると考えられ、低温側で還元が進みやすいという事実をうまく説明できると考えられる。したがって、高温酸化物スケールのマクロクラック発生は823~873Kにおける不連続な温度効果の原因の一つと考えられるが、823Kでは粒子間の間隙は見られなかったことから、マクロクラックの発生とそれを通してのガス拡散の有無だけで823~873Kでの還元速度の違いを説明するのは難がある。

最後に、酸化物の種類の違いに基づく反応速度の違いについて検討する。Okuraら<sup>15)</sup>は粉碎した28~100 meshのヘマタイト鉱石を純水素ガスで還元し反応速度定数を求めた。その結果、773~873Kで還元速度定数が大きく異なり、低温側の方が大きいことを見いだしている。さらに律速過程を検討し高温側では $\text{Fe}^{2+}$ から金属鉄、低温側では $\text{Fe}^{3+}$ から $\text{Fe}^{2+}$ への還元がもっとも遅いと述べている。この結果を言い換えると、ウスタイトを還元するよりマグネタイトを還元した方が速く鉄が得られることになる。すなわち、本研究で得られたウスタイト生成温度である846Kを超えた873Kで最も還元が遅いという結果をうまく説明できる。

以上の検討から、823Kと873Kの間で見られる還元挙動の急激な変化の原因としては主にウスタイト相の有無が考えられ、旧酸化物層中のマクロクラックの有無も原因の一つと考えられた。

## 5. 結言

プロパンガス燃焼雰囲気模擬した11.3 kPa  $\text{CO}_2$ -15.3 kPa  $\text{H}_2\text{O}$ -bal.  $\text{N}_2$ 中、973Kにおいて4.5 ksの間JIS SPCC鋼材高温酸化し生成した高温酸化物スケールを1 atm  $\text{H}_2$ 雰囲気673~1073Kで還元した結果以下の知見を得た。

(1) 高温酸化物スケールの還元は823Kまで温度の増加とともに速くなり、823Kと873Kの間で急速に遅くなった後、再び温度の増加とともに速くなる。これは従来鉄鉱石の還元において知られている挙動と類似している。ただし、鉄鉱石の場合よりもこれら温度の間での変化は急激である。

(2) 高温酸化物スケールの還元進行度と時間の関係を鉄鉱石に関する報告値と比較したところ、スケールの還元は、初期にはヘマタイト鉱石の、還元がある程度進行したあとではマグネタイト鉱石あるいはウスタイトの還元速度が参考になりうることを示唆された。

(3) 高温酸化物スケール還元の進行の速さが823Kと873Kの間で不連続に変化する理由を検討したところ、低温側ではマグネタイトが生成し、マグネタイトから鉄への還元が速いことが主な原因として挙げられ、低温側では還元鉄層を貫通するマクロクラックが発生し還元ガスの供給がたやすいことも原因の一つと考えられた。

本研究の一部は日本鉄鋼協会鉄鋼研究振興補助金（第13回）により実施した。ここに感謝の意を表します。電子顕微鏡観察は国立苫小牧高専の古崎教授および照井技術職員のご支援をいただいた。ここに感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) N.Shinozaki, M.Suenaga and K.Mukai: *Mater. Trans., JIM*, **40** (1990), 52.
- 2) Y.Hirose, H.Togawa and J.Sumiya: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 665.
- 3) K.Hauffe: *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, (1965), 274.
- 4) P.Kofstad: *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London, (1988), 105.
- 5) J.O.Edström: *J. Iron Steel Inst.*, **175** (1953), 289.
- 6) R.Takahashi, J.Yagi and Y.Omori: *Tetsu-to-Hagané*, **57** (1971), 1597.
- 7) Y.Hara, M.Sugata, T.Aida and S.Kondo: *J. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1967), 207.
- 8) M.Tokuda and Y.Matsushita: *Tetsu-to-Hagané*, **48** (1962), 1235.
- 9) D.I.Ryzhonkov and S.B.Sorin: *Solid State Ionics*, **117** (1999), 145.
- 10) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 3175.
- 11) Y.Matsushita and M.Tokuda: *Tetsu-to-Hagané*, **51** (1965), 651.
- 12) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Metall. Trans.*, **3** (1972), 1561.
- 13) S.Kondo, Y.Hara, M.Sugata and M.Tutiya: *Tetsu-to-Hagané*, **53** (1967), 724.
- 14) E.T.Turkdogan and J.V.Vinters: *Metall. Trans.*, **2** (1971), 3189.
- 15) A.Okura and Y.Matsushita: *Tetsu-to-Hagané*, **48** (1962), 1237.
- 16) 菊田惺志：X線回折・散乱技術 上，東京大学出版会，(1992)，39.
- 17) C.T.Chantler: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**, (1995), 71.
- 18) 谷口滋次，黒川一哉：高温酸化の基礎と応用，内田老鶴圃，(2006)，16.