

## B. スポンヂ鐵製造に於る製鍊法

## スポンヂ鐵の組織的狀態と其の製鍊法の考察

(第2回砂鐵部會講演)

梅津七藏

## 目次

## 緒言

- I スポンヂ鐵の組織
- II スポンヂの組織上チタンの含有状態
- III スポンヂ鐵中のチタンの低下
- IV スポンヂ鐵中の不純物還元状態  
實驗(1) 苦土坩堝熔解 實驗(2) 黒鉛坩堝熔解
- V スポンヂ鐵の製鍊法に對する考察

## 緒言

スポンヂ鐵製鍊法に對する意見としては實地經驗を有しないから其の性質の一端を申上げ其れに對する2, 3の實驗と其の考察を述べたいと思ふ。

## I. スポンヂ鐵の組織

砂鐵鑛より作りたるスポンヂ鐵を顯微鏡的に見れば第一並鐵鑛石より作られたる其れと全く其の組織を異にして居る。並鐵鑛石より作りたるスポンヂ鐵例へば寫眞 No. 2 に示すが如く是れはノールウエイのトルンドヒム、ノルスクスタート産のスポンヂ鐵であるが、其の殆んど各粒が金屬鐵粒のみよりなり恰もハンマースケール還元鐵の如く單に相當の加壓によりて鐵塊を得られる状態にある現にハンマースケールの充分なる還元鐵は斯如き方法を以て立派なる鐵塊を作って居る。然るに砂鐵鑛に於ては勿論其の還元程度は異なれども

砂鐵鑛よりのスポンヂ鐵は寫眞 No.1 或は No.3, No. 4, No. 5 に於て明なる如く、其の各粒に於て極めて微細なる還元鐵の粒子が散在状態にあり其の鐵粒間には一種の鑛滓を以て包圍せられて居る有様なのである。假ひ砂鐵鑛からのスポンヂ鐵が100%還元せるものにあつても砂鐵鑛の大部分が磁鐵鑛—チタン鐵鑛系にあり稀にチタン鐵鑛—赤鐵鑛系のものもあるが、何れにしても双方の還元能率に多少の差異あると共にチタン鐵鑛の如きは其の鐵分全部還元しても猶  $TiO_2$  が残留することとなり元來砂鐵鑛の組織状態から又今日スポンヂ鐵の製造に於ける其の還元溫度及時間等より考へて必然的に以上の組織的狀態を保有し並鐵鑛石のスポンヂ鐵の如く其の全部が酸化鐵に屬するものと違つた斯かる組織的狀態を示すべきは容易に推定せらる。

## II. スポンヂ鐵の組織上チタンの含有状態

普通今日吾人が取扱つて居る砂鐵鑛の還元實驗結果から砂鐵鑛に含有せられて居る  $TiO_2$  が現在製造せられて居るスポンヂ鐵状態では其れが金屬チタン迄還元せられて居ないだらうと云ふ事は容易に推定せられるが亦今日其のスポンヂ鐵製造に於ても普通使用せられる還元劑で且つ其の還元溫度が  $1,000-1,100^{\circ}C$  位では先づ  $TiO_2$  が金屬チタン迄の還元は考へられない而し  $TiO_2$  が

或程度迄の還元影響を蒙り又スポンジ鐵の製造條件に依りては純二酸化チタンの還元實驗結果からチタンの非金屬化合物を形成する場合ありはせぬかと云ふ事は容易に想像せられる、是れも特種の還元劑及其還元圈境の場合に限られる。純二酸化チタンの諸還元實驗に於て還元溫度 1,000°C—1,100°C 位の場合  $Ti_2O_3$  迄の還元生成量が約 50% 附近に止りスポンジ鐵製造の場合も是れより考察すれば猶一層其の是に於ても僅少なる可きを想像する、従つて本邦産砂鐵鑛の大部分を占めて居る含チタン砂鐵鑛から作られたスポンジ鐵が今假りに 100% 還元せられるものでも其の組織状態は還元鐵粒と或低級チタン酸化物を主とした且つ他の僅少なる不純物の酸化物とが混在せる粒子と見做される。

### III. スポンジ鐵中のチタンの低下

以上の如きスポンジ鐵の顯微鏡的状态からして磁鐵鑛粒の如き酸化鐵單獨粒子は兎に角として一般にスポンジ鐵粒中の顯微鏡的に峽在せる不純物は磁力撰鑛及ディスインテグレーター或は其他の如何なる機械的方法を用ひても不純物の完全なる分離は絶対に其の組織上不可能と思はれる。勿論斯かる状態のスポンジ鐵中よりチタンの低下は望まれない、而し斯かるスポンジ鐵に於ても是れを還元氣中で熔融せざる範圍で相當時間加熱する時は還元鐵の微粒子及鑛滓質の微粒子は互に集團的傾向を有する、而し猶是れを冷却後粉碎選別するも完全なる雙方の分離は出来ない。然るに加熱状態で適當のフォーミングによりて機械的に含有せる鑛滓分を搾り出して鍊鐵が得られる。斯如き處理法に依りて含有チタンの絶對的低下は困難である、従つて他の鑛滓系酸化物も顯微鏡的の微細な

る混在組織の下にあるものは先づ同様に考へられる。

### IV. スポンジ鐵中の不純物還元状態

スポンジ鐵中主なる不純物であるチタンの還元状態に就ては以上の様に考察せられるが、他の不純物殊に今日問題視されて居る砂鐵特有元素の還元状態に就て考察するに、先づクロム及びバナヂウムであるが是等の酸化物の還元に就ては可成昔の人が其の還元如何を述べた斷片的な文献も多數ある。

最近に於ては本邦でも大いに問題視せられ是れに對する研究發表もある、是等に對する實驗的結果を見てもクロムは 1,200°C 3 時間で完全なる還元をなし 1,250°C では 1 時間で還元が終りバナヂウムの如きは 1,200°C 以上で VO 迄還元が行はれ 1,250°C 以上の溫度では蒸發現象を見ると發表されて居る。砂鐵鑛中特殊の元素ではないが P, S は可成低い溫度で次に Mn Si 等の還元は其等に比して相當高溫度で還元せられるといふ事は既に吾人が周知の事實である。

何れにしても以上の結果は其の多くが純粹なる酸化物の場合に對する結果であるが、實際本邦産砂鐵鑛から得られたスポンジ鐵の状態では如何なる組織的状态であるかといふ事を考究する目的の下に茲に久慈製鐵所、スポンジ鐵に依り二三次の如き實驗をなして其の考察をなして見た。即ち久慈製鐵所で製造せられたスポンジ鐵を使用して可及的に其の單獨熔解を試み其の生成せる金屬鐵成分の變化をなさしめざる様に注意して回収し、其の金屬鐵を分析して鐵以外の不純物含有量及鑛滓中の成分結果を實驗的に求めたのである。

實驗1:—試料スポンジ鐵は丁度久慈製鐵所に於

て其の製造の最初に得られた製品を分與して貰つたもので、上等の製品ではなかつた事を斷つて置く次第である、且つ其の製品に對する原砂鐵の分析成分が如何なる砂鐵を使用されたるか全く不明で本實驗上の考察を困難にせるところなるが先づ久慈産砂鐵の一般的成分は次の如き成分である。

久慈五番坑砂鐵完全分析

<i>T.Fe</i>	57.110%	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0.770%	<i>S</i>	0.023%
<i>FeO</i>	31.170	<i>MnO</i>	0.840	<i>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	46.970	<i>CaO</i>	0.220	<i>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0.377
<i>TiO<sub>2</sub></i>	14.770	<i>MgO</i>	1.780	<i>Ti/Fe</i>	0.138
<i>SiO<sub>2</sub></i>	2.780	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0.064	<i>TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	39.200

斯かる砂鐵鑛成分の其の主なる鑛物成分は

Ilmenite	Appatite	Magnetite	Hematite
28.1%	0.2%	60.1%	5.5%
Anorthite	Corundum	Hypersthine	
0.3%	0.7%	4.3%	

主として磁鐵鑛及チタン鐵鑛を主成分とせる大體同上の如き鑛物成分を有する砂鐵鑛である、而して是より製造したるスポンヂ鐵の分析成分結果は次の様である。

<i>T.Fe</i>	<i>M.Fe</i>	<i>C</i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>	<i>P</i>
71.24	50.37	0.267	1.36	16.53	0.315	0.48	0.047	0.052

以上本試料の分析結果を見る如くスポンヂ鐵としては全く上等の製品とは申し兼ねる、既に猶未還元鐵として 20% 位を含有して居る従つて計算上より本スポンヂ鐵程度の構成推算成分を算出すれば、

<i>MiFe</i>	<i>FeTiO<sub>3</sub></i>	<i>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>C</i>	Total
50.37	30.36	15.20	1.36	0.315	0.267	100.87%

となり同上成分より考ふればチタン鐵鑛の有する鐵分は勿論磁鐵鑛の有する鐵分の幾分をも猶未還元状態にある事が察せられる、是れを見ても此の試料のスポンヂ鐵が粗品である事は明白である。

而し斯かる状態のスポンヂ鐵を單獨熔解し其の

有する金屬鐵部を完全に分離せしめ、其の峽雜せる不純物の状態如何を検する爲にヘリックス炭素電氣抵抗爐を使用し、熔器は高温度熔融點を有し且つ不還元性物質に比較的浸蝕し難き苦土坩堝を以て加熱熔解し生成せる金屬鐵の回收を計つた。然るに其のスポンヂ鐵中の鑛滓系のは苦土坩堝に吸收せられ金屬鐵のみが試料 50 瓦に對し殆んど裝入中理論的 100% の回收率を得た、其の回收鐵の分析結果は次の如し、又其の顯微鏡的組織は寫眞 No. 6 の如し。

苦土坩堝單獨熔解分離金屬鐵

<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Ti</i>	<i>C</i>	<i>Cu</i>	<i>V</i>
0	trace	0.072	0.011	0.029	0.024	0.006	0.....(1)

次に同試料に對し約 10% の *CaO* を附加して鑛滓の熔融點を降下せしむる目的にて苦土坩堝にて前熔解と同様にした、此時得られた鐵の成分は次の如し、

<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Ti</i>	<i>C</i>	<i>Cu</i>	<i>V</i>
0	0.118	0.012	0.012	0.04	0.034	0.013	0.....(2)

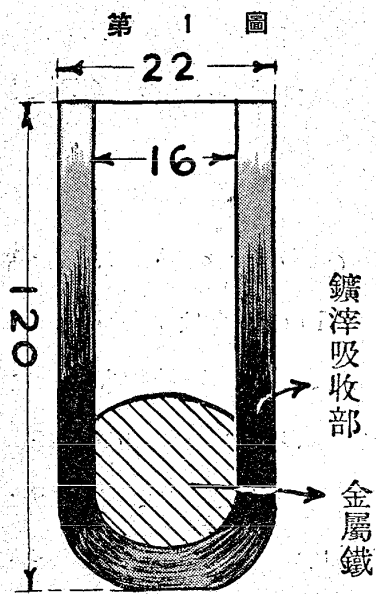
以上に於て見る如く(1)の場合は *Si*, *Mn*, *V* 等は殆んど還元せられず、其他の不純物も一般に僅少であるが但し *P* は原スポンヂ鐵中の大部分が還元せられて居る結果を示して居る。是れは熔解の際に相當高温度に加熱されたる爲に鹽基性平爐作業に於て普通認められる様に鐵中に *P* が還元せられ侵入したるにはあらざるかと考へられる。而して此時チタン量は極めて少量なれども數値に現はれたるは誠に疑はしく事實還元せられたるにはあらずと考へる、本分析試料を取る際鑛滓として入り來るものか或はチタンの非金屬化合物として入り來るか此の二つの何れかと推定する、何となれば本チタンの分析的數値は全チタン量を測定したるものにて特に金屬チタンを検定したる値に

あらず、是等還元關係より考察するに先づ前述の考は正當に思考せらる。

(2) の場合は大體 (1) の場合と其の成分に於て同様であるが、此際は  $CaO$  の多少を加へたるに依り  $P$  が減少し  $Cu$  及  $Mn$  が明に増加したるが (1) の成分に對する特異の點である其他の不純物は一般に多少増加の傾向あれども大差は認められない勿論  $P$  の減少は  $CaO$  附加の爲と思はる。

以上の 2 實驗に於て兎に角スポンヂ鐵の單獨熔融に於て鐵と鑛滓とは大體其の分離可能なる事を明白に認むるを得た。

本實驗に當りスポンヂ鐵中の鑛滓は熔解と共に



其の含有する鑛滓の殆んど全部が苦土坩堝に吸收せられ金屬鐵のみ殘溜したのであるが其の吸收部の状態は圖示するが如く坩堝の下部 1/3 が黒色に變化した、而して其の吸收部と原坩堝成分との分

析的比較は次の様である。

原苦土坩堝成分

$SiO_2$	$FeO$	$TiO_2$	$Ti_2O_3$	$MnO$	$CaO$	$MgO$	$Al_2O_3$	total
4.71	3.34	—	—	0.26	1.06	89.01	1.19	99.57

黑色鑛滓吸收部成分

3.88	16.69	3.22	0.09	0.62	27.68	46.29	1.29	99.76
------	-------	------	------	------	-------	-------	------	-------

即ち同上分析結果より見れば苦土坩堝の成分に於て其の過半迄他の成分混入するも猶斯かる成分に於て破損する事なくスポンヂ鐵の熔解状態を保持

し得る事が認められる。然るに  $Al_2O_3$  系の此種タンマン坩堝に於ては直に破損して使用に耐へなかつた。

本結果は斯如きスポンヂ鐵中の不純物成分が苦土成分を比較的浸蝕し難き事を證するものにして一面斯かるスポンヂ鐵熔解に於ては苦土系坩堝の使用が適當なるを物語るものである。

以上の (1) 及 (2) 實驗により斯かるスポンヂ鐵より得たる金屬鐵成分はアームコ鐵成分に良く一致して居る。例へば當研究室所有のアームコ鐵成分を示せば次の様である。又其の顯微鏡的組織は寫眞 No. 7 の如し。

Si	C	Mn	P	S	Ti	Cu
0	0.04	0.044	0.008	0.024	0	0.065

即ち本試料に使用したるスポンヂ鐵より上等のスポンヂ鐵を用ひて其の單獨熔解により上等の純鐵が得られる事は指定に難からざるところである。

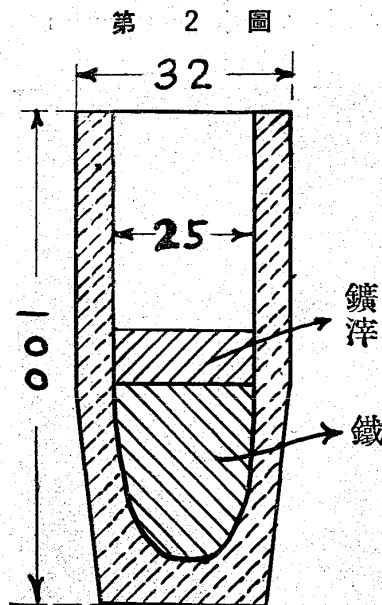
實驗 2: 一本實驗に於ては實驗 1 と同試料のスポンヂ鐵を圖に示すが如き黒鉛坩堝にて熔解し、其の含有鑛滓を完全に鐵と分離し次の如き鑛滓及鐵の分析成分のものを得た。

$SrO_2$	$TiO_2$	$CuO$	$MgO$	$FeO$	$Al_2O_3$	$MnO$
3.35	48.77	30.92	5.84	5.29	4.96	1.38

Si	Mn	P	S	Ti	C	Cu	V
0.004	0.166	0.011	0.012	0.076	5.3	0.009	0.009

・ 同上結果に於て見るが如くスポンヂ鐵中の主なる不純物である。原チタン量が殆んど鑛滓成分として抽出せられ、他の不純物成分に於ても殆んど滓化されて居る事が明白である。

但し本實驗に於ては坩堝が還元性であるから、苦土坩堝の場合に比して一般に多少不純物の還元が行はれ金屬中に入り来る氣味がある殊に前



實驗迄にはあまり還元せざりし  $Si, V, Ti$  等の元素が炭素によりて幾分還元せられて居る事が明である而して  $P, S$  が少なくなり  $Mn$  が多くなつた事は  $CaO$  附加の結果

炭素は無論多くなつて居る、本實驗に依りて得たる鐵の顯微鏡組織は寫眞 No. 8 に示す如し。

以上の2實驗に於て次の事項が推定出来る即ち

- 1) スポンヂ鐵も適當な熔離によりて鑛滓と鐵とを殆んど完全に分離し得る。
- 2) 砂鐵より製したる金屬鐵約 60% 位のものに於ても苦土坩堝熔解によりては殆んどアームコ鐵類似の鐵が得られる。
- 3) 本實驗使用のスポンヂ鐵状態では  $Si, V, Ti$  の還元は殆んどないといつてもよい。
- 4) 本實驗の如き實驗條件の下には苦土坩堝は他の過半の不純物が浸入するも、 $1,600^{\circ}C$  附近の高温度に於ても坩堝が充分耐へ得る事が明つた。

#### V. スポンヂ鐵の製鍊法に對する考察

スポンヂ鐵の製鍊は以上組織的狀態及熔解實驗結果に依り次の二つが先づ考へられる。

#### 1) 鐵の製鍊

2) 砂鐵鑛即ちスポンヂ鐵特有元素の利用等である、而し何れにしても滋式分離式は一旦熔解状態を経たる後の製鍊によらざれば完全なる目的を達し得ない事が明白である。

#### イ) 滋式處理法に就て

これは先づチタンの如きは二酸化チタンとして回収し此の純粹なものから所要の目的に従つて窒化物、炭化物其他の化合物に変化するのを、大體の順序と思はれる。鐵は硫酸鐵、鹽化鐵として結晶分離せしむるか又は是等の適當なる溶液として電解し純鐵の製造を行ふものであると考へられる。

是等滋式處理法に就ては可成實驗的研究又は特許せられたるもの少なくないが、當研究室に於ても大體研究を終了し所要目的に従ひては適當の利用が講せられる點が明つた。

#### ロ) 一旦熔體状態を経たる製鍊法に就て。

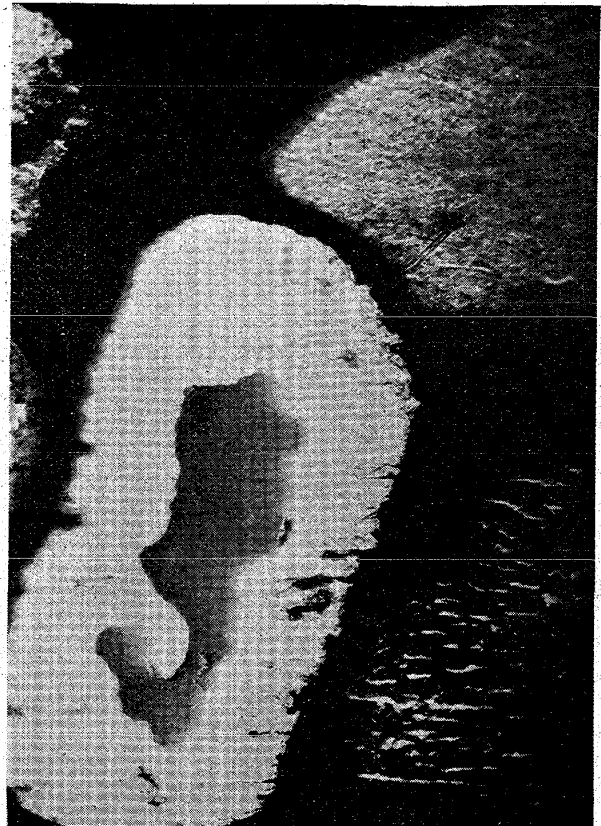
是れは勿論電氣爐其他の爐にて一旦スポンヂ鐵を熔體状態となし鐵と鑛滓とを適當に分離し、其の操作中バナヂウム或はクロム等の砂鐵特有元素の還元を計り特種鐵の製造及チタン元素の如きは完全なる金屬還元は望まれざれば可及的滓化せしめて其の滓化物より回收利用を計るにありと思考する。

以上は目下本邦砂鐵鑛より製造せられたるスポンヂ鐵の組織状態及其の熔離實驗より得たる最も適當なる製鍊及操作順序と思はれる次第である。

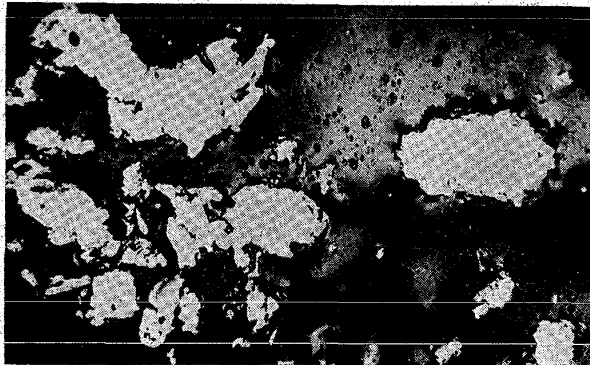
No. 1 Micro-structure of sponge iron from Kuji.  $\times 500$  Metallic iron about 70%



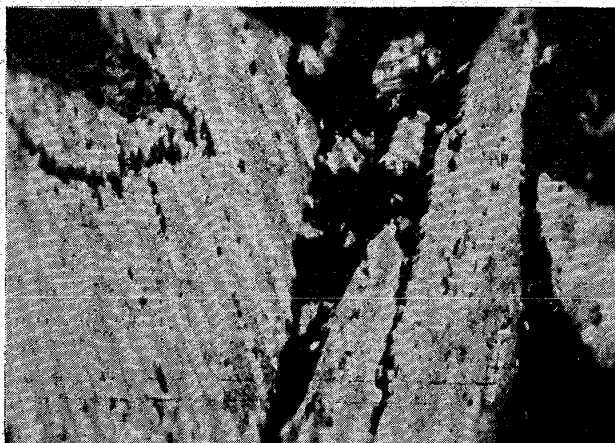
No. 4 Sponge Iron from Kuji. Concentrates from centrifugal mill separation.  $\times 330$



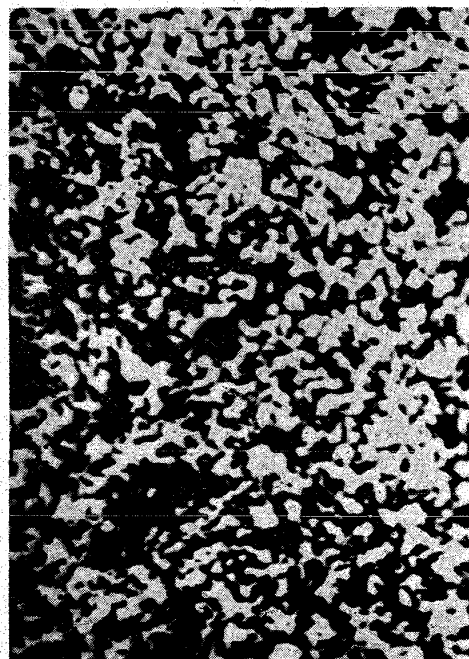
No. 2 Ditto from Trondhym Norskstaat, in Norway.  $\times 130$   
Raw material.....magnetite  
Metallic *F*.....about 90%

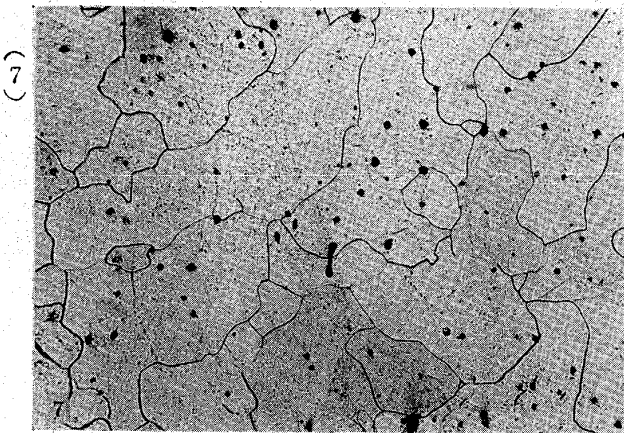
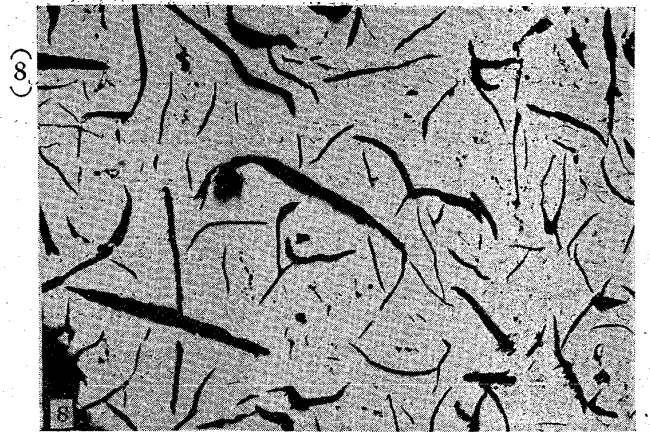
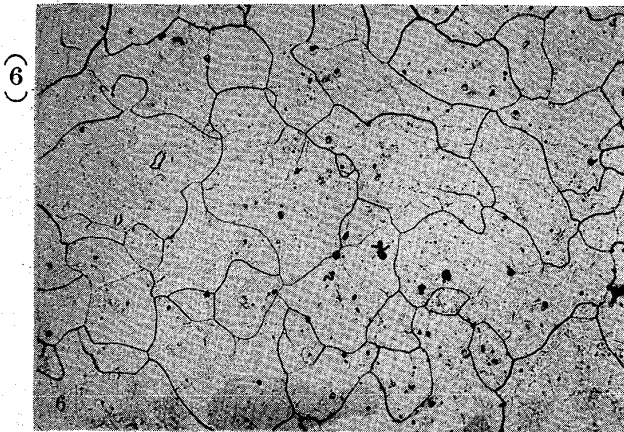


No. 3 Ilmenite from Chosen, reduced at 900°C for 2 hrs. with CO gas.  $\times 250$   
Red. (*M. Fe*).....56.20%



No. 5 Sponge Iron from Kuji.  $\times 1200$





No. 6 ×67

Metallic iron in the sponge iron.  
Melted with magnesia crucible.  
Etched with  $HNO_3$ .

No. 7 ×67

Aimco iron. Etched with  $HNO_3$ .

No. 8 ×67

Metallic iron in the sponge iron.  
Melted with graphite crucible.

## スポンジ鐵の製造に就て

(第2回砂鐵部會講演要旨)

岩瀬慶三

今日わが國では砂鐵を一度スポンジ鐵にして更に之を電氣爐なり平爐なりで製鍊することは工業的には駄目であると云ふ意見が多い様に見える。然しながら斯様な意見が生じた原因を考へてみると、何れも良質のスポンジ鐵を用いた上での結論ではなくて、悪いスポンジ鐵を使つての結論である。そして砂鐵からは良質のスポンジ鐵は出来難いから悪いスポンジ鐵を使ふ位ならばむしろ直接に鑛石から Start した方がましだと云ふ意見の様に思はれる。果して然らば砂鐵からは良質のス

ポンジ鐵が出来ないと云ふに、吾々の研究に由れば砂鐵も普通鑛石もスポンジ鐵を作るに當つては特に差違のあるものではないことが判つた。従つて砂鐵からスポンジ鐵を作る製鍊法の問題はむしろ一般鐵鑛石よりスポンジ鐵を作るの可否の問題として論ずべき性質のものと思はれる。尤も砂鐵中に  $TiO_2$  が含有されてゐるからそれだけはスポンジ鐵の品位が劣るわけであるがこれは  $TiO_2$  を再生利用することによつてその不利を補なひ得る。尙砂鐵は貧鑛であり且その採鑛等に種々の