

論 說

海綿鐵製造を目的とせる磁鐵鑛の還元 (I)

小塊の還元と之に伴ふ體積、比重及び氣孔率の變化

垣内 富士雄*・山本 純三*

REDUKTION VON MAGNETIT ZUR HERSTELLUNG DES SCHWAMMEISENS. (I)

Ueber die Reduktion und die damit zusammenhängenden Veränderung von Volumen, spezifisches Gewicht, Porosität des Kleinerzes.

Fuzio Kakiuti u. Zyunzo Yamamoto.

Zusammenfassung:—Kleine Magnetitstücke von etwa 8gr. wurden mit Koksabrieb bei verschiedenen Temperaturen über 800°C bis 1,300°C reduziert und folgende Resultate erhalten.

Die Reduzierbarkeit von Magnetitstücken bei niedrigen Temperaturen z. B. unterhalb 1,000°C ist gering. Man muss bei Temperaturen über 1,200°C reduzieren um gut reduziertes und dichtes Schwammeisen zu erhalten. Schwammeisen, das bei 1,050° bis 1,150°C reduziert wurde, hatte das grösste Volumen von 108% des Erzes und die grösste Porosität von über 40%. Das bei 1,300°C erhaltenes Schwammeisen hatte ein Volumen von 90% des Erzes und eine Porosität von 37%.

I. 緒 言

磁鐵鑛の塊を原料として海綿鐵を製造するには豫め塊鑛の還元實驗を行つて、還元の狀況及びこれに伴ふ物理的變化を知つて置く必要がある。本實驗に於ては先づ小塊の還元實驗を行ひ、併せて還元溫度に依る體積、比重及び氣孔率の變化を測定することとした。

II. 試料及び實驗法

試料は弓長嶺富鑛中黒滑面を有する約 70% Fe の大塊鑛を碎きて略 8g 程度の大きさにしたものと 11mm 立方體に仕上げたものを用ひた。全試料を同一成分のものとする事は實際上不可能で試料毎に夾雜物の含有量は多少違つて居つた。かくして得たる試料の物理的性質は平均次の通りである。

見掛比重 4.9675, 眞比重 5.0625, 氣孔率 2.13%

還元の方法は先づ 100 メツシ以下の粉コークス 50g に 10% の石灰粉を混合してこれをルツボに入れ、その中に試料を埋め、このまゝ電氣爐で加熱した。所定の溫度で加

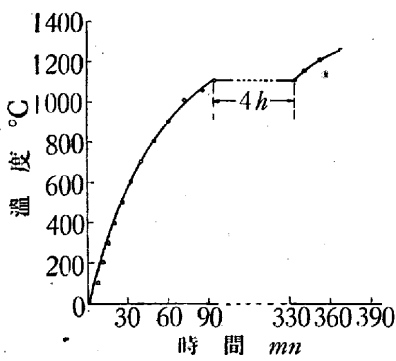
熱した後は電源を切つて爐内で放冷し、冷却後、分析その他の測定を行つたのである。1個の還元物から分析用、顯微鏡用及び物理的測定用の試料を採ることが出來ないので、先づ同一條件で4個の還元物を造り、その中2個は分析及び顯微鏡用に供し、他の1個は體積及び見掛比重の測定用に、残りの1個は眞比重の測定用に使用したのである。斯様な實驗を2回づゝ繰返し行つて實驗結果とした。

III. 實 驗 結 果

1. 還元に就て

實驗の初期に於ては約 8g 程度の大きさの鑛石塊を原料とし、1,100°C 以下の還元實驗では所定溫度で 4h の還元を行ひ、1,150°C 以上の實驗では 1,100°C で 4h 還元を行つた後所定溫度に加熱し、この溫度で 2h 加熱してから爐内冷却を行つた。1,150°C 以上の實驗に於て、先づ 1,100°C で 4h 還元を行つた後所定溫度で加熱すると云ふ方法を探つたのは、常溫から實驗溫度まで溫度が上昇するまでに多少還元せられて Wüstite が生成せられ、これが 1,150°C 位から燒結し始め更に溫度が高くなると半熔融或は熔融する可能性が豫想せられ、還元の進行を妨げ或は還元物の物

*昭和製鋼所

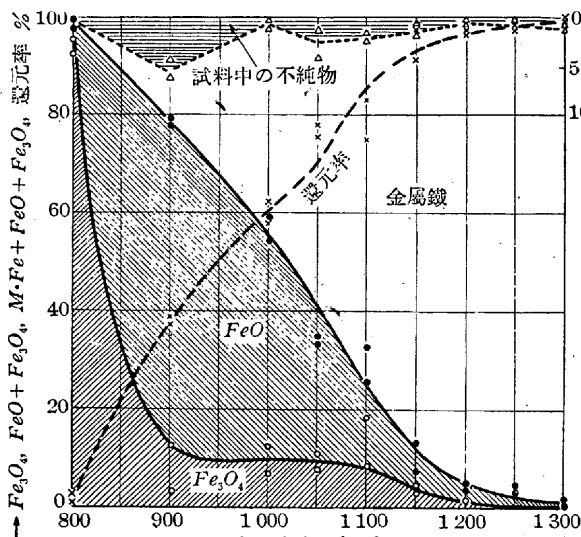


第1圖 實驗溫度に達するまでの時間

理的測定を困難ならしめると云ふ心配があるので、一應1,100°Cで鐵の大部分を金屬鐵にして置いてから高温處理による

影響を見ようと試みたのである。常温から實驗溫度までは大體第1圖の加熱曲線に沿つて溫度を上昇した。

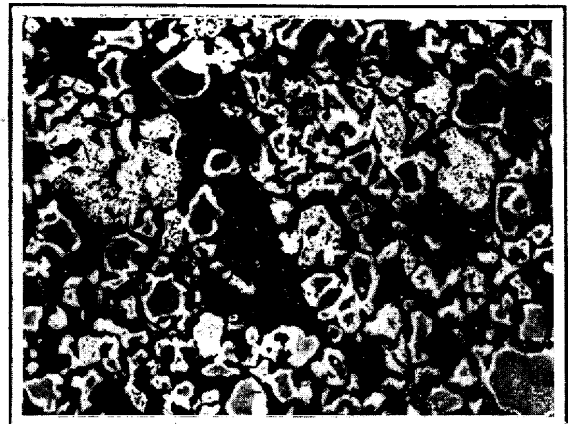
實驗の結果は第2圖の通りである。800°Cでは4h還元を行つても殆ど還元せられない。従つてこれ以下の溫度では餘程長時間還元を行つても海綿鐵塊を得ることは實用上不可能と考へなければならぬ。900°Cでは $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$ の反應が相當に進行し、また $FeO + CO = Fe + CO_2$ の反應も起つて居る。900°C以上1,100



第2圖 還元試驗結果

°Cまでは溫度の上昇するに従つて $FeO + CO = Fe + CO_2$ の反應が次第に盛んとなり金屬鐵の量が増加して FeO の量が減少した。實驗の計畫に際しては1,100°Cで4h還元すれば鐵が全部金屬鐵に還元せられるであらうと考へたのであるが事實は豫期に反し $FeO + Fe_3O_4$ の合計約25%以上残留した。これは鑛石の中心部に未還元の Wüstit が残留せるためであらう。第3圖はこの試料の顯微鏡寫真で試料の結晶粒中には表面だけ金屬化して内部がまだ金屬化してゐないものが多數認められる。この部分は Wüstit と考へられるものである。8g程度の小塊でも1,100°C, 4hの還元では中心まで全部金屬化することは困難である。従

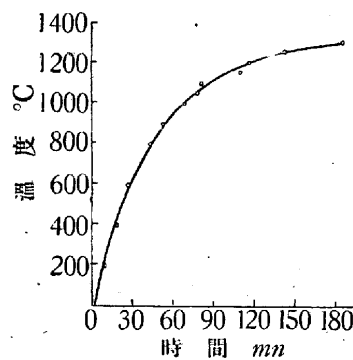
つてこれより大きい塊ならば中心まで完全に還元することは相當困難であると思はれる。1,150°C以上の實驗では前述の通り常温から短時間に高温まで溫度を上げると溫度



第3圖 1,100°C, 4h 還元後の組織の一部 ×50

上昇中に生成せられる Wüstit が焼結したり半熔融状になつたりして還元もうまくゆかないと考へられるので1,100°Cで4h還元してから溫度を上げて所定溫度で2h加熱したのであるが、1,200°C以上で處理したものは大部分金屬鐵となり酸化物が極めて少なくなつた。

次に11mm角の立方狀試料について同様に還元實驗を行つた。この場合には高温處理の試験に於ても1,100°Cで先づ大部分を還元して置くと云ふ手数を省略したのであ

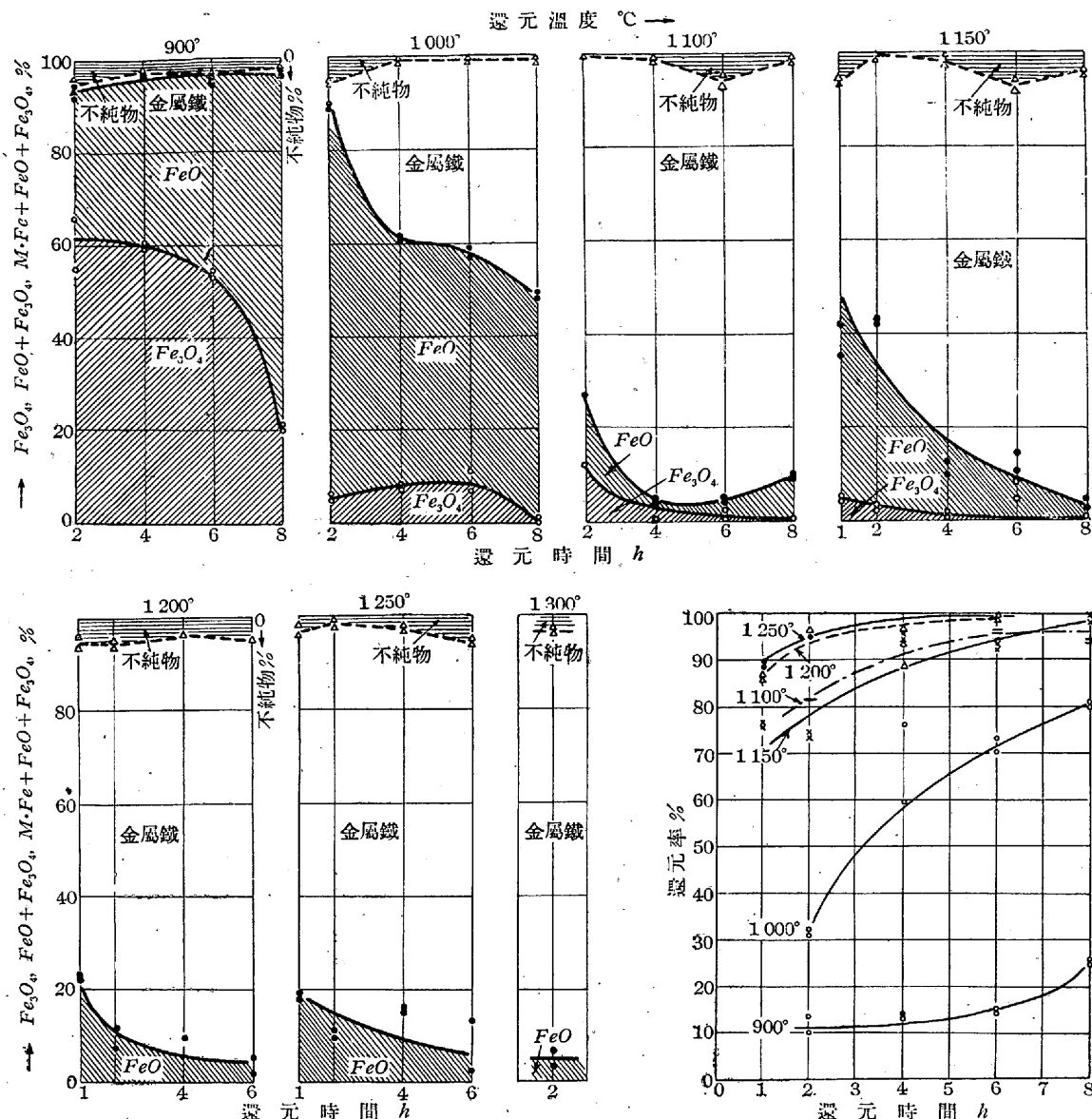


第4圖 實驗溫度に達するまでの時間

るが、最初に心配したところの Wüstit の焼結或は半熔融化による實驗上の故障が認められずこれは小塊に對しては杞憂

に過ぎないことが解つた。この實驗では各溫度に於ける還元時間と還元率の關係を求め併せて顯微鏡組織を調べた。實驗溫度までの溫度上昇速度は第4圖の通りである。

實驗の結果は第5圖の通りで前實驗と同様1,000°C以下の溫度では容易に金屬化しない。やはり1,200°C以上で還元しなければ高率の還元率が得られないことが解つた。長時間還元を行ふ場合には1,100°Cでも良く還元せられる。圖に示す如く大體溫度の高い程還元がよく行はれる傾向になつて居るが1,100°Cと1,150°Cの場合が逆になつて居る。これは還元工程中に生成せられる Wüstit が



第 5 圖 還元試験結果

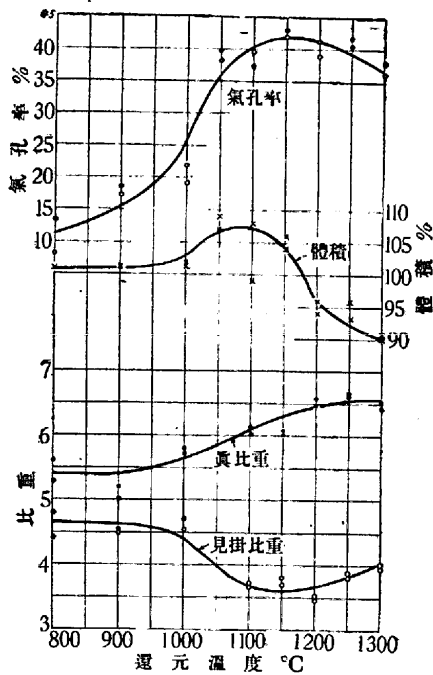
1,150°C 附近から焼結を始めるのでそのために還元速度が鈍る結果 1,100°C に於ける還元よりも稍不良となるのであらうと推定せられる. 1,200°, 1,250°, 1,300°C では CO の還元能力が強いため焼結せる Wüstit も結局還元せられ圖に現れてゐるやうな高還元率を示すのであらう.

以上の還元實驗結果を綜合して考へるに磁鐵礦を塊のまま還元するには相當高温で還元することが實用上必要で、1,200°C 以上の温度で還元すれば良好である. また還元工程中に生成せられる Wüstit の焼結等による還元に対する影響に就てもあまり考慮を拂ふ必要がない (但上述するところは 8g 程度以下の小塊に就て云ひ得ることで大塊の還元に於ては後述する如くこの考へをそのまま適用することは出来ない). 第 2 及び 5 圖に示す FeO は未還元の FeO と再酸化のために生じた FeO の合計量である. 或は高温で

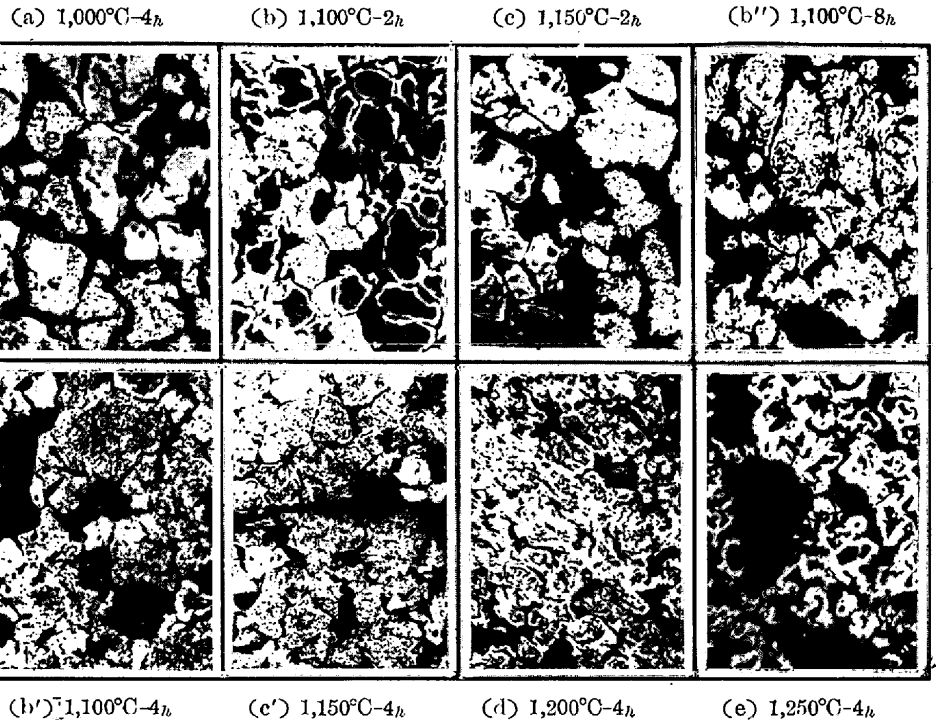
還元せるものゝ FeO は後者のみかも知れないが 1,200°C 以上で處理せるものゝ還元率が非常に高い、即ち FeO が少いと云ふことは高温に加熱したものは再酸化に對して安定であると云ふことを示唆せるものゝやうに考へられる.

2. 體積, 比重, 氣孔率に就て

前述の 8g 大の鑛石を 4h 還元し、或は 1,100°C で 4h 還元後更に高温で 2h 加熱し爐内冷却を行つたものに就て體積の變化、見掛比重、【眞比重及び氣孔率の測定を行つた. その結果は第 6 圖の如くである. 體積に就て云へば、1,050°C~1,150°C で還元せるものは最も膨脹して居り、1,200°C 以上に熱したものは原體積(これを 100% とす)よりも收縮して居る. 見掛比重は 1,100~1,200°C で處理せるものが最も小さく 1,200°C 以上で處理せるものは體積の收縮するに従つて見掛比重が大となる. 氣孔率は 1,050°C で處理せるものが最も高く 40% 以上になつて居



第6圖 體積、比重及び気孔率



第7圖 顯微鏡組織 (×50)

る。更に高温で処理せるものは気孔率が多少下る。これによれば還元物即ち海綿鐵の物理的性質は 1,050~1,150°C で処理せるものが多少特異な變化を示し 1,200°C 以上で處理したものは気孔率も下り體積も縮少し見掛比重も高くなつて海綿鐵として良い性質を持つことになる。尚之等の曲線により工業的に海綿鐵を製造する場合の處理温度と海綿鐵の諸性質の關係が大體數字的に豫想せられる。

3. 組織に就て

未還元のものが残つてゐる場合や還元温度の高低及び還元時間の長短によつて組織が如何に違つて來るかを調べて見た。分析上未還元物の多く残つてゐる場合には鑛石の結晶粒中に表面だけ金屬鐵となつてゐるものが相當多く残つてゐる。第7圖 a, b, c はその例である。1,000°C, 1,100°C で還元せるものは a, b, b' の如く鑛石が還元せられて單に海綿狀になつたに過ぎないやうに見えるが 1,200°C 以上で還元せるものは d, e の如く半熔融狀のものを還元したか或は還元してから半熔融狀になつたか寫眞だけでは分らないが結果から見て半熔融狀に見える。1,100°C にて

も 8h 還元せるものは b' の如く半熔融狀を示してゐる。1,150°C で還元せるものは c' の如く丁度 1,100°C と 1,200°C の還元物の中間の組織を示してゐる。1,050~1,150°C で還元せるものと 1,200°C 以上で還元せるものとは前述の如く體積、比重等に関して相違してゐるがこれは恐らく組織の變化に基くものであると考へられる。

IV. 總括

弓長嶺富鑛の小塊について還元試験を行ひ次の如き結果を得た。即ちこの鑛石は高温で還元しなければ容易に金屬化しない。1,200°C 以上の温度で處理すると還元がよく行はれ且緻密質な海綿鐵が得られる。1,050~1,150°C 付近で還元したものは體積最も大にして気孔率も高い。1,300°C 付近で處理せる海綿鐵は體積は原鑛より約 10% 減じ、気孔率は約 37%、見掛比重は約 4 となる。還元成績、組織及び物理的性質から見て海綿鐵製造工程中の最高温度を 1,200°C 以上にすることが有利のやうである。