

以上計算した結果は熔鐵に最大限の a_0 を維持させ[C]+[O]→CO 反應を出来るだけ抑制して固體石灰により脱磷した場合の限度を示すものである。第2表より明かな様に 1500°C でCを含まない熔鐵を固體石灰で脱磷する場合は 0.005% P迄下げることが出来るがCを4%含む鉄鐵ではその約1/3の0.0016%P迄脱磷することが出来る。然しこの場合[C],[O]反應が起りかりに a_0 が半減したとすれば[C%]は殆ど變化しないにも拘らず熔鐵中の[P%]は5倍以上にも増加し脱磷効果はそれだけ悪くなる。更に[O]が[C]と平衡する値に迄下つた場合は a_0 は非常に小さくなり従つて脱磷限度は第1圖に示す如く問題にならない程高い値となる。然し乍らCを含有せしめることによつて被脱磷性を増大し熔融點を下げ低温精鍊を行えば脱磷限度自體が非常に低いこと並びに[C][O]の反應速度が小さいことが相まつて良好な脱磷効果を得ることが期待出来る。

尙この計算に使用した Bookey 等¹⁾の實驗結果は測定温度範圍が狭いこと (1540~1580°C) 並びに計算中に設けた假定の不確實さから之等を低温に外挿する程又Cが増加する程誤差が大きくなることは明記されなければならぬ。

- 1) F. B. Bookey, F. D. Richardson & A. F. E. Welch; Jnl. Iron & Steel Inst. 171 (1952) 404.
- 2) W. A. Fischer & H. Ende; Archiv. Eisenhüttenwes. 23 (1952) 21.
- 3) F. Körber & W. Oelsen; Stahl. u. Eisen 57 (1937) 1349.
- 4) J. A. Kitchener, J. O.M. Bockris & D. A. Sprott; Trans. Faraday Soc. 48 (1952) part 7, 608.

(64) 人工ファイヤライトのガス還元について

富士製鐵 廣畑製鐵所 研究課 高橋 愛和

I. 緒言

筆者は先に種々の酸化、還元雰囲気中にて作製せる團塊試料、及び主な製鐵所にて生産せる實際の焼結鐵試料に關してその被還元性の測定を行い、被還元性と顯微鏡組織の關係について検討したが、それ等の結果よりすれば、實際の焼結鐵試料に於てはその被還元性、強度共に焼結鐵の酸化度と深い關係を有し、酸化度高きものは被還元性が良好であるが強度低く、酸化度低きものは強度が高いが被還元性悪く、強度と被還元性との間には相

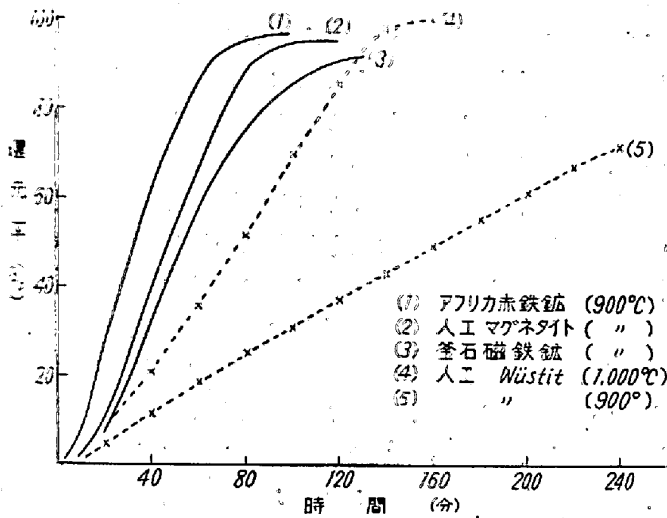
反關係が存在すること、又焼結鐵の被還元性は構成する酸化鐵粒子の存在状態によつても支配されるが更に共存する matrix の影響が極めて大きいと考へられた。最近に於ける優良焼結鐵の動向としては、被還元性の良い従つてファイヤライトの如きものを生成せしむべきではないと云う方向に向ひつゝあるが、一方その強度も忽に出来ず、成可く強度を害ふことがない様にと云う要望も強い。優良焼結鐵については今後實際の焼結鐵に依る高爐作業の成績に俟たねばならぬが一方に於て、酸化鐵粒子の生成状態及び matrix を形成すると考へられる人工鐵物の鐵物學的組織とその被還元性の決定に期待する所も大きい。例へばファイヤライトを生成せしめてもその被還元性の低下は多孔質と云う性質によつて補はれ得ると云う主張の如きも、ファイヤライトの還元が如何に困難であるかと云うことを知れば、焼結鐵の多孔性と云うことを過信する危険は少いであらう。以上の如き觀點から先づファイヤライトのガス還元の舉動を検討し、順次 FeO-SiO₂-CaO 系, Fe₃O₄-SiO₂-CaO 系, Fe₂O₃-SiO₂-CaO 系等鐵の複合酸化物の鐵物學的組成及びそのガス還元の舉動を検討することは實際問題に關しても重要であるばかりでなく、鐵物學的にも興味深い課題である。

茲にはその一段階として、赤鐵鐵、磁鐵鐵、Wüstite についてその被還元性を検討すると共に、人工ファイヤライトについて 900~1,100°C に亘り CO 及び H₂ に依る還元の舉動を検討した結果について報告する。

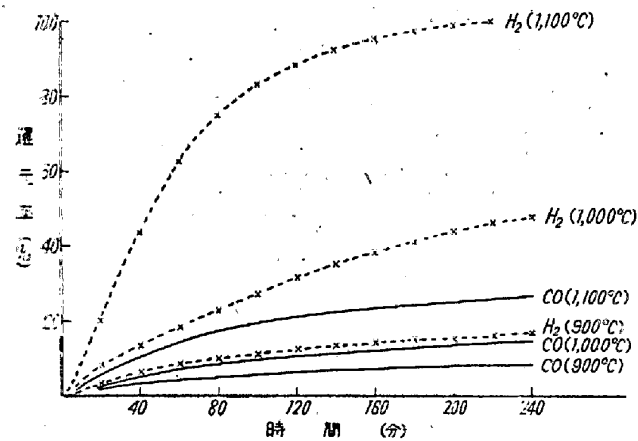
II. 實驗方法

人工ファイヤライトについては可成く不純物の少いファイヤライトを作ること、還元試料としては可成りの大いさを有すること、高温に於ける還元中に坩堝との反應を少くすること等の點を考慮して次の如くして作られた豫め 40%CO-60%CO₂ 1,000°C にて豫備還元して作りたる Wüstite の粉末と SiO₂ (石英砂粉末) とをファイヤライトの組成に混合し、1,100°C~1,200°C; 40%CO-60%CO₂ 氣流中にて Ni ボートにて豫備焼結せしめる。一度40%粒碎し再び小さな Ni ボートに入れて 1,250°C; CO-60%CO₂ 氣流中にて短時間熔融せしめ、酸化を防ぎつゝ冷却する。Ni ボートを外してカーボラダムにて長さ15mm、幅6mmの板狀に約1gになる迄削り落して成形する。それを細い Ni 線にて結びそのまま石英紐を用いて石英スプリングバランスに垂し、N₂ 氣流中で加熱して所定の還元温度に加熱し、50c.c./minのCO又はH₂ を通じて還元を行い、讀取顯微鏡にてスプリングの伸びの變化を讀んで還元曲線を求める。酸化鐵の試料も

同様板狀に削り出して使用した。



第1圖 酸化鐵の還元曲線



第2圖 ファイヤライトの還元曲線

III. 實驗結果

酸化鐵に関するものと撰んだアフリカ赤鐵礦，釜石磁鐵礦，某工場産人工マグネタイト，實驗室にて熔融成形せる Wüstite の CO に依る還元曲線は第1圖に示す如きものである。之等の中では赤鐵礦最も早く，人工マグネタイト之に次ぎ ($\text{FeO} = 20.06\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 72.80\%$ ， $\text{SiO}_2 = 0.20\%$ ，酸化度 $=92.4\%$ にて Fe_3O_4 より可成り酸化度高し)，釜石磁鐵礦，Wüstite と酸化度の順に並び Wüstite は可成り遅いことを示している。Wüstite も $1,000^\circ\text{C}$ になると可成り還元が促進されている。

ファイヤライトの CO 及び H_2 に依る還元曲線は第2圖に示す如くである。一見して知られる如く前記の酸化鐵に比べて著しく悪い。殊に CO に於ては悪く， 900°C より $1,000^\circ\text{C}$ ， $1,100^\circ\text{C}$ と上昇せしめても幾分促進されて来るが，尙頗る悪い。之に對して H_2 に於ては CO より

は幾分宜しく， $1,000^\circ\text{C}$ ， $1,100^\circ\text{C}$ と還元温度の上昇と共に可成り改善され，CO の場合と相當の開きを示している。之に依つてもファイヤライトのガスに依る還元は $900\sim 1,100^\circ\text{C}$ に於ても尙頗る悪く，想像以上に悪いことが指摘されよう。

ファイヤライトの還元試料を顯微鏡下にて觀察すると星雲の如く點々と細かい金屬鐵がファイヤライトの分解に依り析出しているのが觀察される。

尙實驗中ファイヤライト及び比較的還元し難い Wüstite の試料に於ては，ガス還元の際して活性化に關係すると考へられる還元途中の急激な促進或は遲滯の現象が觀察されたことを附記する。

IV. 結 言

種々の酸化鐵及び人工ファイヤライトのガス還元の実験に依り，酸化鐵自身の還元速度もその酸化度に依り著しい影響を受けること，及びファイヤライトのガスに依る還元は $900\sim 1,100^\circ\text{C}$ に於ても頗る悪く，その生成は被還元性の點より考へれば頗る好ましくないことを確認した。勿論，尙詳細に検討すれば，熔融後の冷却速度，結晶粒子の大きさ等に依つても影響されるであらうと考へられる。

(65) CO ガスによる酸化鐵の還元度の連続測定法に就て

大阪大學教授 工博 藤 井 寛
大阪大學助教 應 工 中 谷 文 忠
○水 川 清

CO ガスによる鐵礦石の還元狀況については，從來より多くの測定が行はれ，ガス組成並に流速の影響，試料の組成及び粒度の影響，炭素沈澱等の個々について報告され，その際の還元進度は，生成ガスの分析，又は反應後の試料の化學分析によつてゐる。しかし，時々刻々の炭素沈澱の様相と，還元の様相とを，同時に遲滯することなく區別して正確に把握している試験は少い。殊に低温に於ける試験には，完全なものが少い様に思はれる。故に，著者等は此の點に留意し，特別の方法を用いて反應速度の増大を計ると共に，連続的な排出ガスの分析及び反應ガスの容積變化を利用して，數學的に直にその際の還元進度と沈澱炭素量とを算出し，還元反應の本質を究めんとした。

CO により酸化鐵を還元する際には，