

論 文

鉄鉱石 Pellet の焼結機構 (II)*

中村 信夫**・佐藤 豊**

STUDIES ON THE SINTERING MECHANISM OF IRON ORE PELLET (II)

Nobuo Nakamura and Yutaka Sato

Synopsis:

In continuation to the previous research (Tetsu-to-Hagané, vol, 43, No.5 1957, p. 619) the phenomena of sintering process of iron oxide pellet was investigated by use of new apparatus. And some kinetic considerations were made on the sintering process and it was found that the *W. Jander's* equation on solid reaction,

$$F = (1 - \sqrt[3]{1-x}) \dots \dots \dots (2)$$

exactly had conformed to the experimental data.

Deducting from these experiments and considerations, the authors distinguished the sintering process into two parts: i.e. the former was "film sintering" and the latter was "body sintering" at higher temperature, and much care should be paid to the former stage of practical pelletizing operations.

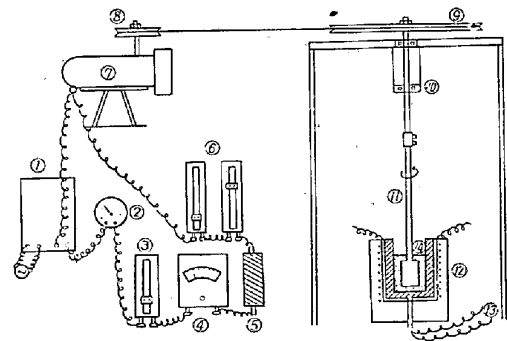
I. 結 言

前報 (I) において鉄鉱石粉の焼結機構に関連あると推定される二、三の現象について観察の結果をのべたが本報では攪拌法、電気抵抗測定法等を用いて、さらに低温域よりの焼結過程の挙動を追跡し、最後に反応速度論的考察を行つて、焼結速度恒数を求めるとともにその活性化エネルギーを得た。

II. 粉鉄焼結過程の動的研究結果

本実験の目的は、考えられる焼結機構の中で粒子間の大量の物質移動や表面のガスおよび酸化物被膜の影響を排除して常に新鮮な表面状態に基因す現象を抽出して追及しようとしたもので、装置は Fig. 1 のごとく 30 mmφ の黒鉛ルツボ中に試料粉末を入れ、石英ガラス羽根を挿入して、これに 38.2 r.p.m. の定速回転を与えつつ温度を上昇せしめる。この間の攪拌抵抗による微小電流の変化を連続測定して行つた。回転速度の保持は抵抗器、可変インダクタンスにより調節し、その基準はシンクロナスモーターに取付けたストロボスコープによつた。実験はまず、粒度の異なる石英粉で予備実験を行つた後磁鉄鉱、赤鉄鉱、純 hematite 粉について実験した。

この方法は、Tamman, Mansuri¹⁾ の方法を大巾に改良したもので、彼等の方法は単に攪拌翼の停止温度す



- ① Stabilizer, ② Slidac, ③ Rheostat, ④ Amp. meter
 ⑤ Inductance, ⑥ Rheostat, ⑦ Synchronous motor
 ⑧ Stroboscope, ⑨ Pulley, ⑩ Ball bearing, ⑪ Rotating agitator,
 ⑫ Ni-Cr electric furnace, ⑬ To pyrometer,
 ⑭ Iron powder to be tested

Fig. 1. Apparatus for measurement of sintering process of iron powder.

なわら焼結の始発点を求めたのみであるが、この方法では攪拌速度、攪拌力等致命的な影響をおよぼす変動因子のため始発点の真の値を求めることは困難で、かつ、それ以後の焼結挙動は求めえない欠点をもっている。筆者等の本法は、攪拌力は最少限とし感度を上げた。その値は重量にして 20~100 g であるし、回転数を一定にして攪拌力そのものの函数(電流)を全焼結温度域にわたつて連続的に読みとるのであるから、前述の Tam-

* 1956 年 10 月本会広島大会にて発表 (一部)

** 日立金属工業株式会社, 安来工場

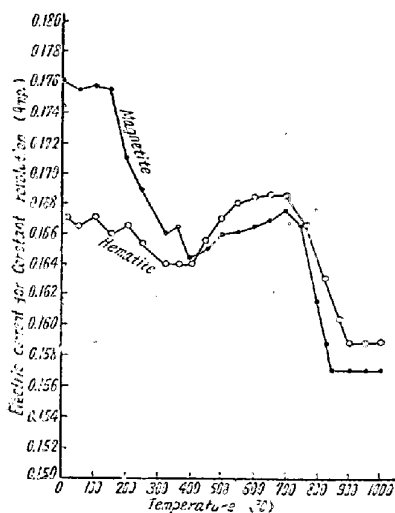


Fig. 2. Agitation resistance of pulverised iron ore.

man 等の行った停止法の場合の欠点はなくなるものと考えられる。この方法の再現性はきわめて良好であつて、T.Fe 64.77%, SiO₂ 2.12% の釜石特粉, Fe₂O₃ 分 98.4% の純 hematite の -250mesh の粉末各 70 g を用いての実測結果を示すと Fig. 2 の通りであつて両者の粒度分布, 粒形および化学的性質の差異, それに結合水分の多少によつて, 曲線のズレはあるが, 石英粉実験の場合も勘案して一般的につぎのごとくいえる。すなわち, 粒子表面の界面エネルギーは温度上昇によつて励起されるが, 初期は水分の蒸発と, 攪拌によつて粒子間の凝集が妨げられ, 励起エネルギーはいたずらに発散される結果, 次第に攪拌力の減衰となつて現われてくること, しかしこの場合でも励起点は曲線に現われており, 50~100°C に第 1 段階が発現し, 100~150°C に第 2 段階, 200~350°C に第 3 段階, 約 400°C に第 4 段階がある。800~900°C より曲線が下降しかつ平行になるのは攪拌羽根と容器間隙の粉鉋が焼結して収縮するためである。このように, 広義の焼結作用はきわめて低温より段階的に進行するものであることはわかつたが, 以下簡単にその挙動について考察を試みると, この場合, 攪拌羽根に作用する力是一種の剪断力 τ であつて,

$$\tau = C + (\sigma + U_w) \tan \phi + m \cdot \theta \dots \dots \dots (1)$$

の関係が成り立つ。ここに, C: 粒子間附着力, σ = 粒子間応力, U_w : 間隙水頭あるいは毛管圧力, ϕ : 内部摩擦角, m : 運動量, θ : 角速度であつて, U_w はある程度の水分があつたり, 表面に粘性または塑性変形を生じた場合は大きくなる性質のものである。しかし飽水したり, ある限度以上の粘性を生じた場合は負号をとる。本実験の初期に曲線の下つているのは, この U_w の

減少と何等かの関係があると考え, すなわち低温域における水分脱着が影響しよう。しかしその後露出された新鮮な面の附着力 (C) のためふたたび上昇する。しかし全体としては温度上昇とともに減衰しつつ特定点で不連続性を示している。その理由は, この種粉砕微粉体の表面の原子配列は乱れていて, 多くの表面格子欠陥を有して不安定な状態にあると想像できる。最外層の原子イオンはその隣接原子イオンによつて, その半面を囲まれているだけであるから, なお高いエネルギー準位にあると考えられる。そのために表面に過剰エネルギーをもち常に収縮しようとする傾向にある。この表面過剰エネルギーは表面張力と Gibbs 自由エネルギーの和であつてこれが初期焼結過程に重大な役割を果すことは想像に難くない。このエネルギーが特定温度で励起された際, 原子あるいは分子の移動が起り, かつ表面にとくに集中した箇處が溶融して毛管引力が増大し, これらが相まつて剪断力 τ を増加せしめる。しかしこれがただちに攪拌によつて離されるとエネルギーは発散し, つぎの励起点まで減衰が続く。この現象を繰返して行くのであるが, 全体として τ が減衰しているのは粒子表面の再配列を伴う表面過剰エネルギーの発散による附着力 C の減少と, これに関連した内部摩擦角 ϕ の減少で, この ϕ は粒子群の自然堆積角と函数関係にあり, 温度上昇に伴うこの値の減少は別の実験によつて筆者等も確認した。

Fig. 2 の曲線よりみて, 前半低温域は水分の脱着に続く表面過剰エネルギーに基く, いわゆる表皮焼結 (film sintering) の段階であり, 後半の 700°C を超える高温域になると, 励起帯は粒子本体にまでおよび高積拡散, 部分的な塑, 粘性流の機構も加わり攪拌されながらも相当持続し遂に攪拌力にまさつてくる。したがつてこの段階を体焼結 (body sintering) と仮称してこの種鉋粉焼結の段階を把えることにした。

III. 焼結過程における電気抵抗の変化

周知のごとく比抵抗は圧粉体の組織の変化に対してきわめて鋭敏であるが, その絶対値は実験条件にしたがつてかなり変動するものである。ただ同一条件下の測定値はよい再現性をもつており比較値をみるには有力な手法たるを失わない。筆者等は前述の magnetite および hematite を用いて pellet を作り, これを 100~1000°C で 8 h 焼結して, 両面に膠質黒鉛塗布を行つて電気抵抗を測定した結果, hematite の場合は焼結温度に対する抵抗値の曲線は拋物線を描いているが, magnetite は 300°C 附近まで一度抵抗は下り, 酸化のはじまる頃より抵

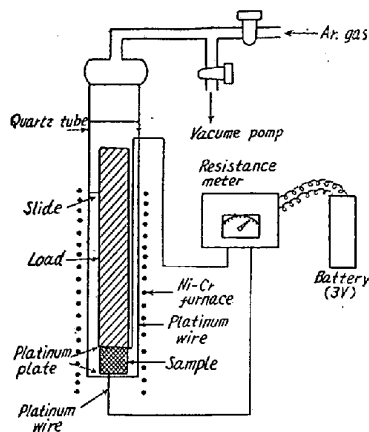


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus for electric resistance measurement of iron oxide pellet in elevated temperatures.

抗は急に上り、以後 hematite の場合と同様の経過を辿っていた。つぎに、従来その例を寡聞にして知らない焼結高温状態の抵抗を測定した。考案した装置は Fig. 3 のごとく、石英ガラス製真空筒中に白金板で挟んだ試料をおき、溶封白金線で組試験器に接続した。green pellet の結合水分も飛ばないように、とくに蒸着法その他の手法はとらず、上記白金板を耐熱鋼棒で垂直方向に押えて接触を保つのみで測定した。試料そのものの抵抗がきわめて大きいので、この程度で接触抵抗はとくに問題とする必要はないとした。また圧粉体の抵抗はオームの法則からずれることもあるが、本測定時の電流は $5 \times 10^{-2} \mu\text{A}$ 程度で、この現象は余りないと考えた。なお、この実験には鉄鉱石の半導体としての特性が顕著に現われてくるものと予想され、高温になると不純物準位はもちろんであるが、半導体自身の原子が自由電子を励起させ、これは不純物中心からの電子にへらべるとはるかに多いために伝導度は急速に増大するものであるし、また magnetite の場合は $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ への隣接原子間の電子伝導の励起もあり、なおかつ、加熱過程においてイオン伝導が開始されると、曲線は乱れてくることも推定される。いま、アルゴンガス中の測定結果は省略して、空気中の抵抗測定結果を示すと Fig. 4 の通りであつて、この例では砂鉄および釜石の magnetite のみであるが、green pellet の附着水分の影響で 100°C まで一度下り、また上つて約 200°C において水分皮膜の脱着に伴い粒子表面の H_2 や (OH) ボンドが粒子間の初期イオンボンドとおき換るため急速に抵抗は下つてくる、 300°C を起えて一度上昇するのは magnetite の酸化のためであり、その後ふたたび降下を示すのは生成 hematite の電子移動や表面拡散が温度に励起されて激

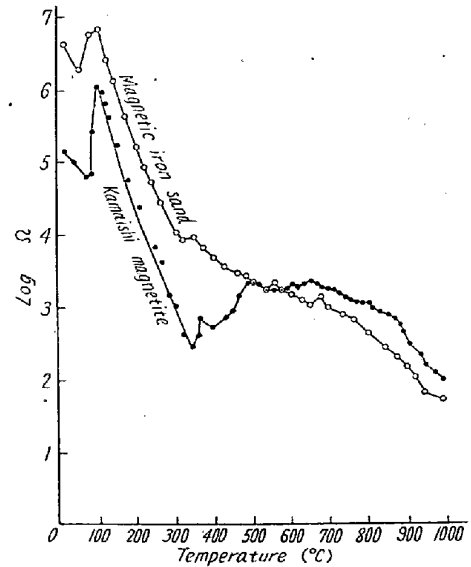


Fig. 4. Change of electric resistance of the magnetite pellets during sintering in air.

しくなつてきたものと考えられる。この $600 \sim 700^\circ\text{C}$ までが、いわゆる film sintering の段階であり、ついで body sintering の段階に入ると、すでに完全に $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ となつていたので、酸素の欠陥格子があり、したがつて同数の Fe^{++} イオンが間隙に入り、2 箇の自由電子が伝導に寄与することも当然考えられる。

IV. 焼結の速度論的考察

以上段階的焼結の機構について明らかにしたが、各段階にしたがつて機構も異なり、また全般を通じて不連続であるのは、ある種の律速段階要因を捉えて一般式を導くことの困難性が予想された。過去の文献によつても、この種酸化物の焼結速度式としては、粒子間の毛管引力にもとづく塑性流を仮定した Clark, White²⁾等の式も有名であるが、実験データをあてはめて計算してみても筆者等の問題としている 1000°C までの低温域においては、偏倚が甚だしい。その他焼結合金の分野でも論じられている蒸発凝縮、表面拡散、体積拡散および粘性流の諸理論があるが、これらを援用しても必ずしも満足すべき結果はえられなかつた。しかしながら、なんらかの形における物質の交互輸送が、焼結の全過程を通じて行われていることは明らかであつて、したがつて、焼結現象を一種の固体反応とみなして差支えないと考えた。これが許されると当然周知の W. Jander の式が適合するはずであり、いま x を実験最高温度 1000°C における飽和強度に対する試料 pellet の強度変化率として、

$$F = (1 - \sqrt[3]{1-x}) \dots\dots\dots (2)$$

とおけば、 F は拋物線則より

$$dF/dt = k/F \dots\dots\dots(3)$$

の関係があり、これを積分して、 $\int F dF = k \int dt$

ゆえに、 $F^2 = 2kt + C \dots\dots\dots(4)$

となり、 F^2 すなわち $(1 - \sqrt{1-x})^2$ と、時間 t とは直線関係にあるはずである。いま 15 mmφ の砂鉄 pellet の強度変化率を求めて、 $t-F^2$ 線図で示すと Fig. 5 のとおりであつて明らかに直線関係にあり、前記想定の妥当性を示している。 k は速度恒数であり、もとより Arrhenius の関係式も成り立ち計算により活性化エネルギーは $Q = 14,751 \text{ cal}$ であること

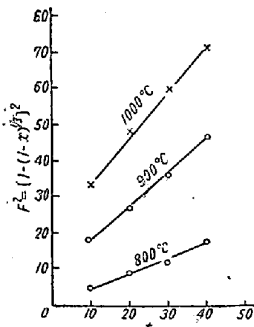


Fig. 5. T-F² Curves.

を知つた。

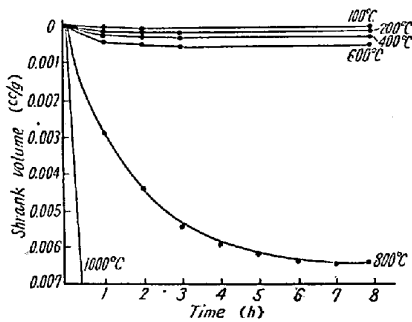


Fig. 6. Shrinkage curves of chemical pure Fe₂O₃ pellets during sintering in air.

つぎに Fig. 6 を求めた実測値を、焼結前後の比体積の変化より導いた岡村、増田両氏の式³⁾にあてはめてみた。その式を示すと、 W を粒子間隙容積の減少率、 V_p を圧粉体の比体積、 V_s を焼結体の比体積、 V_m を酸化鉄の比体積とすると

$$W = (V_p - V_s) / (V_p - V_m) \dots\dots\dots(5)$$

が成り立ち、 $\log W$ と時間 t の関係を求めると直線であつた。この場合低温域の 400°C までのグループと、それ以上のグループはおなじく直線性は満足しておりながら、間隔、傾斜度を多少異にしていた。もともと、この傾斜は温度に無関係とされ、

$$W = At^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(6)$$

とおいている。Kuczynski⁴⁾ にまじり Bockstiegel, Masing, Zapf⁵⁾ 等もこれに類似の考え方をしているが、(6) 式の場合 A は主として温度に依存する常数、 n は粉末のはじめの集合状態に依存し、 $n > 1$ とされている。(6) 式を偏微分すると $A^n/n = k$ とおいて、

$$\partial W / \partial t = kW^{(1-n)} \dots\dots\dots(7)$$

となる。 k は速度恒数であつて、 $\log k$ と $1/T$ の関係は、この式が成り立つ限り直線であるはずであるが前述のごとく低温域と高温域では温度に無関係であり得ないため、Fig. 7 のごとく、全く様相を異にしている。このことから鉄鉱石 pellet の焼結が、けつして直線的に行われなことを知るのである。

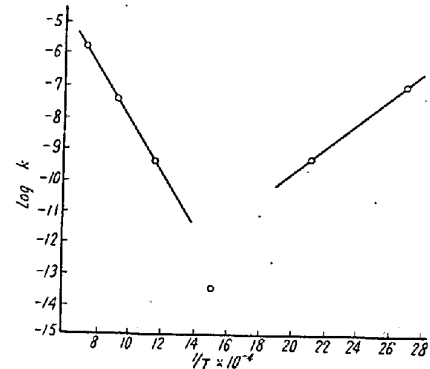


Fig. 7. $k-T$ curves led from Fig. 6 and Eq. 7

V. 結 言

以上これを要約するとつぎのごとくである。

(1) 新たに考案した攪拌法によつて、鉄鉱石粉の加熱焼結過程の挙動を追及した。

(2) その結果、大きく分けて、約 700°C を境にして前半低温域を film sintering の段階、後半高温域を body sintering として考察すべきことを提唱した。

(3) つぎに、鉄鉱石圧粉体の加熱焼結過程における電気抵抗の変化を高温状態で測定する装置を組立てて実験した。

(4) その結果、(1)、(2) と同様に段階焼結の様相を解析しえた。

(5) これらの実験結果と諸考察から、焼結現象を一種の固体反応の面から解釈して、これを W. Jander の式への適合性より、その妥当性を知り、活性化エネルギー $Q = 14,751 \text{ cal}$ をえた。

(6) ついで、これを比容積の変化率よりみる岡村、増田の式を用いて解析し、film sintering と body sintering の段階において、その適合性の異なることを確かめた。

最後に本研究は昭和 26 年度通産省工業化試験補助金対象研究の補助的基礎研究の一部としてなされたものであり、関係諸官の御指導に対し衷心より感謝の意を表するとともに当冶金研究所長、工博、小柴定雄氏の終始変らざる御鞭撻御指導に対し深く御礼を申し上げたい。

(昭和 31 年 12 月寄稿)

文 献

- (1950), 6
- 1) G. Tamman, Q. A. Mansri: Z. F. Anorg. Chem. 126, (1923), 119
- 2) P. W. Clark, J. H. Cannon, J. White: Trans. Brit. Cera. Soc., 52, (1953), 1
- 3) 岡村, 増田: 金属粉末における焼結現象, (1950), 6
- 4) G. C. Kuczynski: Trans. AIME, 185(1949) 169
- 5) G. Bockstiegel, G. Masing, G. Zapf: Applied Scientific Research, A4, (1954), 284

平炉の空気力学的構成 (V)*

(気道の機能)

橋 本 英 文**

AERODYNAMIC CONSTITUTION OF OPEN-HEARTH FURNACE (V)

(Functions of the Air-Uptake)

Hidefumi A. Hasimoto

Synopsis:

The air-uptake not only connects the lower furnace with the upper furnace but also determines, in concert with the furnace head, the combustion in the furnace chamber by composing the type of air flow for the burner jet. The furnace head must be arranged from this point of view.

The uptake flow is apt to be stronger in the pit-side than in the charging-side. Generally, the double air-uptake causes the unbalanced air flow and the deformed mixing situations. The single air-uptake is preferable for oil-fired open-hearth furnaces as it promotes air mixing under the burner jet.

Model studies on the dimensions of the air-uptake in a single air-uptake design explained followings:

- (1) The uptake width shall be 50~60% of the chamber width, and it is securer to adopt 50%.
- (2) The uptake length shall be one-third of the chamber width.
- (3) The uptake width of the central uptake design shall be four-sevenths of the head width, while they are equal in the spread uptake design.

I. 緒 言

鋼滓室から炉頭に通ずる燃焼用の空気あるいは排気の通路となる部分を一口に気道と呼ぶ。平炉には一つの気道を持つ単気道型と二つを持つ複気道型とがあり、後者の場合は炉頭の前裏両隅に分散して配置されているが、前者の場合これを炉頭の全巾に拡げたもの(拡り気道型)と中央においたもの(中央気道型)とがある。気道は単に通路であるのではなくこの配置・広狭等が炉頭の在り方をきめ両者の構成のいかんが燃焼の機構・炉腔内の流れに大きく影響する。すなわち噴流に対する空気の流れの型はほとんど気道によつて決り他はこれを仕上げるも

のといえる。

この報文は気道の構成がいかにあるべきかを検討し、主として単気道型に対する構成の基準を考究したものである。

II. 配 置

1. 単 複

気道上昇流の型は炉頭~炉腔における燃焼機構を左右する。鋼滓室から気道に昇る気流は普通は裏側が強く、

* 昭和 31 年 4 月, 日本鉄鋼協会講演大会にて発表

** 住友金属工業, 小倉製鉄所