

- a) Indian ore showing magnetite and metallic iron, 550°C, H₂, 3 min, ×480
 b) Indian ore showing metallic iron, 550°C, H₂, 15 min ×480
 c) Indian ore showing Wüstite and metallic iron, 750°C, H₂, 1 min ×400
 d) Indian ore showing metallic iron and (SiO₂+Wüstite), 750°C, H₂ 15 min ×400

Photo. 1. Microstructure of Indian ore.
(150 mesh under)

分が完全に鉄となつていることがわかつた。一方750°Cの最終還元組織にみられる淡いネズミ色の部分は、シリコンをおおよそ7%位含んだ酸化鉄であることが判明した。

鉄鉱石のガス還元の際に700°C附近に還元速度がおそくなる異常現象の存在することが古くから知られている。J. HENDERSON⁷⁾は、純度の高い人工ヘマタイトではこの異常現象があらわれないことを報告している。

われわれの微粒鉄石による研究によれば、この異常現象は、還元率が80%以上になると初めて顕著にあらわれることを明らかにした。還元率が80%未満の試料中にみられる未還元物の多くのは未還元物中にSiを含んでいたが、還元率が80%以上の試料中にみられる未還元物中にはSiが含まれている。この点から考えると、還元はまずSiを含まないWüstiteの部分から進行し、Siを含まないWüstiteの還元が完了すると、あとに還元の比較的困難なSiO₂を含むWüstiteが残り、これが異常現象の原因の一つになるものと思われる。

7. 結 言

(1) 鉄鉱石のガス還元の際に700°C附近に還元速度が遅くなる異常現象が存在する。この異常現象は還元率が80%以上になるとはじめて顕著にあらわれることを明らかにした。

(2) X線マイクロアナライザー分析の結果、還元率80%未満の試料中の未還元物の多くのものにはSiが含まれていない。還元率が80%以上の試料の未還元物中にはFeと共存してSiが相当含まれていることが明らかになった。

(3) Wüstiteが表われない温度域(570°C以下)の還元試料中の未還元物にはSiが含まれていず、短時間で還元率100%に到達することを認めた。

(4) 700°C附近の異常現象については、SiO₂を含むWüstiteの形成と、その難還元性がある原因の一つ

になつているものと思われる。

文 献

- 1) Zeitschrift für Angewandte Chemie, 38 (1925), p. 715
- 2) Physikalische Chemie der Metallurgischen Reaktionen, 1930 (Springer, Berlin)
- 3) A. I. M. M. E. Metallurgical Society Conference (April 27, May 1, 1959), Phys. Chem. of Process Metallurgy, p. 647
- 4) J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 289
- 5) A. I. M. M. E. Metall. Soc. Conf. (Apr. 27, May 1, 1959), Phys. Chem. of Process Metallurgy, p. 671
- 6) 鉄と鋼, 47 (1961), 3, p. 272
- 7) Nature, 191 (1961) July 15, p. 268

669.162.252:1369.0941

(39) 900°C から 1300°C の間における鉄鉱石の還元の際にあらわれる還元速度の急激に減少する点について

東京大学生産技術研究所

工博 雀部 高雄・○吉越 英之
福永 弘一・江本 房利

On the Cut off Point of the Reduction Rate during the Iron Ore Reduction at the Temperatures between 900°C ~1300°C.

Dr. Takao SASABE, Hideyuki YOSHIKOSHI,
Koichi Fukunaga and Fusatoshi EMOTO.

1. 緒 言

鉄鉱石の900°C~1300°Cの温度範囲における還元については数多くの研究があり、この温度域の還元では還元率が大きくなると還元速度が小さくなることがよく知られている^{1)~5)}。しかし、この温度域で還元が進行し還元率が相当大きくなつたところに、還元速度が急激に低下する異常点があり、その異常点が何故に生ずるかについては深く研究したものは見当たらない。著者らはこの還元速度の異常点を認め、その原因を明らかにするために研究をすすめた。この異常点を経過する前後におけるそれぞれの残留未還元物をX線マイクロアナライザーで調べ、未還元成分の挙動を研究し、異常点があらわれる原因を究明した。

2. 試料, 実験装置および方法

試料: 供試料は市販試薬 Fe₂O₃ (SiO₂ 0.71%, Al₂O₃ 0.33%を含む) を水でねつて約 15 mm φ のペレットにし、10日以上空气中に放置したものを用いた。このペレットを Al₂O₃ 製ボートにのせて還元炉へ入れた。本実験は比較的高温なのでボート中の成分、特に SiO₂ と反応しないようにするため、SiO₂ の少ない高純度 Al₂O₃

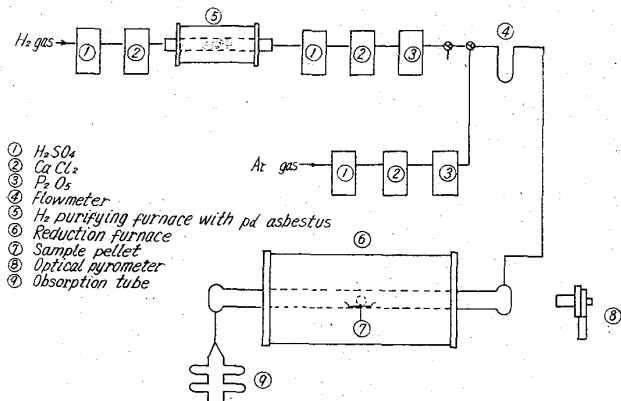


Fig. 1. Diagram of H₂ reduction unit.

ポートを用いた。

装置：実験装置の略図は Fig. 1 に示す。還元剤には市販の高純度乾燥 H₂ を用いた。通常、市販の H₂ には微量の水分、O₂ が含まれているので H₂SO₄、CaCl₂ で脱水し、O₂ は加熱した Pd アスベストを通し、再び H₂SO₄、CaCl₂、P₂O₅ で乾燥し差圧流量計を通して還元炉へ導いた。

一方、還元炉内の不活性雰囲気には高純度乾燥 Ar を用い、H₂ と同様に H₂SO₄、CaCl₂、P₂O₅ で乾燥した。Ar 中の O₂ は非常に微量で実験値に影響しないので、脱 O₂ 過程を省略した。

還元炉は内径 30mm φ の磁性的燃焼管で横型電気抵抗炉により加熱した。還元温度はガラスキャップを通して直接試料を光高温計により測定した。測定温度の誤差は ±10°C である。

還元率は還元による生成水分を SiO₂ ゲルの入った U 字管に吸収させ、その重量から求めた。還元率の算出は 1000°C、2 hr 還元した結果を 100% 還元とみなして求めた。

方法：還元は 900°C、1000°C、1100°C、1200°C、1300°C の各温度で、それぞれ 5 min、10min、20min、30 min で行なつた。ただし、還元率誤差を少なくするため、一個の試料で連続的に各時間の還元率を求めず、一点につき一個の試料を使用した。

まず既知量の試料を還元炉に装入し、Ar に置換して秤量した U 字管をつなぎ、試料を完全に乾燥させるために Ar を 300 cc/min 流しながら約 20 min で 600°C にし 30 min 保持する。さらに所定還元温度まで加熱後、U 字管の増加重量から試料中の水分を知り試料重量を補正する。一方、所定還元温度になると、前もつて秤量してある他の U 字管を反応炉につなぎ Ar から H₂ に切換えて還元を始める。H₂ 流量は 300 cc/min である。所定還元時間後ただちに H₂ から Ar に切換え、キャップ部分に付着している還元生成水分が SiO₂ ゲルに吸収されるまでニクロム線で加熱しながら Ar を流し、完全に吸収してから U 字管の増加重量から還元率を求めた。

3. 実験結果および考察

試薬 Fe₂O₃ のペレットを H₂ ガス 300 cc/min により 900°C、1000°C、1100°C、1200°C、1300°C の各温度で 5 min、15min、20 min、30 min 還元を行つて求めた時間/還元率曲線を Fig. 2(a) に示す。Fig. 2(a)

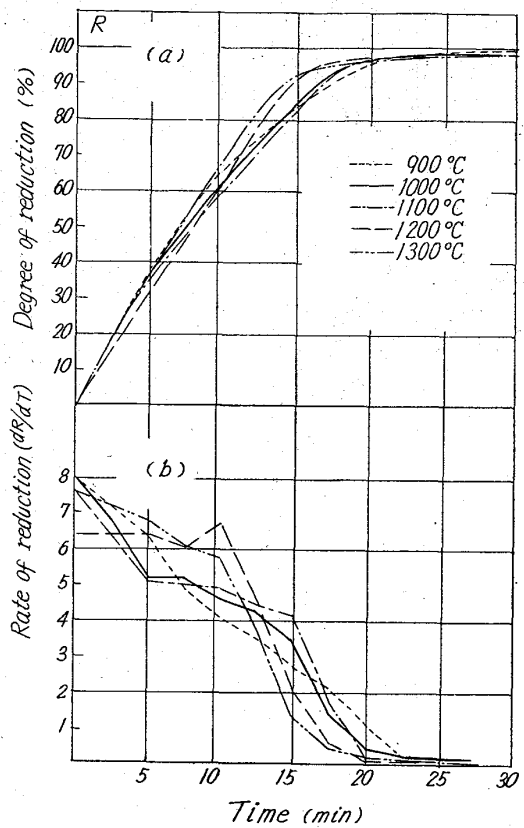


Fig. 2. Reduction rate of Fe₂O₃ pellet.

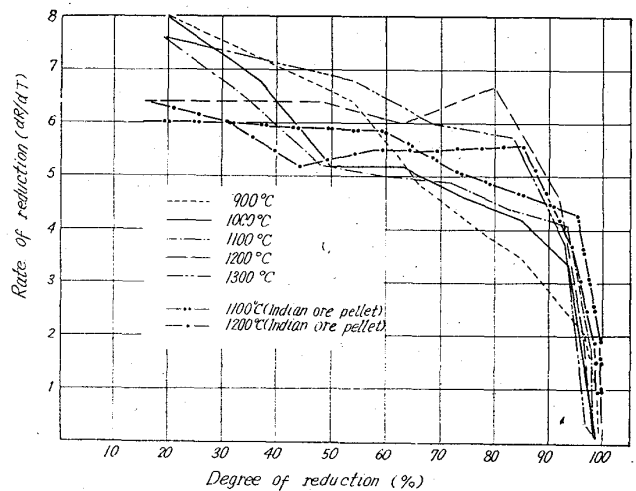
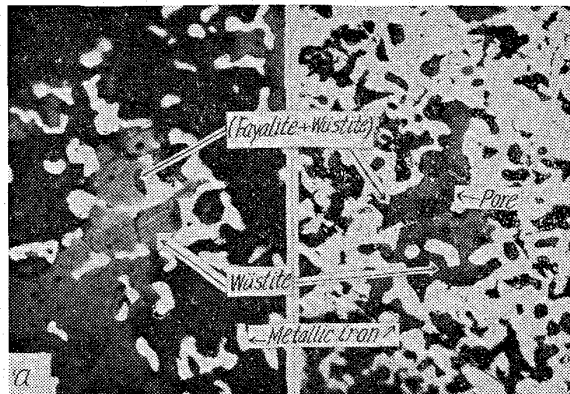


Fig. 3. Relation between rate of reduction and degree of reduction.

からいずれの温度も還元開始後 30 min で 100% 近くまで還元されている。わずかに 1200°C、1300°C が他の温度よりも還元の途中で還元がわずかに早いことが認められる。これらの温度範囲では時間/還元率におよぼす温度の影響は非常にわずかであることがわかる。しかし単位時間当りの還元率の変化、すなわち還元速度の過程を比較すると、Fig. 2(b) に示すごとくそれぞれかなり異なっている。還元開始後 12min から 18min の間に還元速度が急に減少する点がある。Fig. 2 から還元率と還元速度の関係を求めると Fig. 3 が得られる。これによれば、900°C の還元速度は他の温度とやや傾向を



(a) Less than 80% reduction degree $\times 400$
 (b) Over than 80% reduction degree $\times 400$

Photo. 1. Partial reduced pellet showing components by X-ray microanalyzer.

異にしている。1000°C～1300°C においてはいずれも 80%以上の高還元率のところに還元率が急激に低下する異常点の存在することが認められる。

さらに普通品位のインド鉄を 200 mesh 以下に破碎し、試薬 Fe_2O_3 と同様にペレットにし 1100°C, 1200°C で還元を行ない還元速度/還元率曲線を求めた。その結果やはり高還元率のところに著しい異常点の存在することを認めた。H. H. BRANT および W. E. MARSHALL⁶⁾ は 760°C で高還元率における異常現象を認めている。しかしその発生原因は明らかにしていない。

1000°C～1300°C の比較的高温でこの異常点の原因を解明するために、異常点を経過する前と後の還元試料の断面を観察した。肉眼組織から巨視的には還元は試料表面から同心円状に進むことが認められた。1200°C, 10 min の試料は還元率 63% であり、異常点を経過する前の試料である。その未還元部分を 400 倍で観察すると Photo. 1(a) に示すごとく未還元部分の大部は灰色の粒子から成り立っている。しかし、ところどころに少数ではあるが灰色の粒子の中に黒灰色の別の相を含むものが存在する。Photo. 1(a) はこの黒灰色の相を含む粒子を示している。外側の Fe 層の中にも黒灰色の相を伴った灰色の未還元粒子が少数ではあるが認められる。1200°C, 20 min の試料は異常点を経過した後の試料で、還元率は 98% である。この試料の大部分は金属 Fe になっているが、それらの中にはこまかい未還元粒子があり、そのそれぞれの粒子にはほとんどすべて黒灰色の相と灰色の相とが混在し、黒灰色相の中にこまかい灰色の相が点在しているものが多い。Photo. 1(b) は金属 Fe 中に存在する比較的大きな未還元粒子の例であり、黒灰色相と灰色相が共存している。これは異常点を経過した後の試料である。

異常点を経過する前の試料および異常点を経過した後のそれぞれの試料中の各相について X 線マイクロアナライザー (ARL 社製) で調べた結果、いずれの試料においても、金属光沢部分は Fe 単相になっており完全に還元されている。いずれの試料においても未還元部分の灰色の相は、X 線マイクロアナライザーで、Fe 成分のみが認められ Si は含まれていない。未還元部分の黒灰色の相は Fe 成分の他に Si がおよそ 7% 位含まれてい

ることがわかった。未還元部分の灰色の相は Wüstite 相であり、黒灰色の相は (Fayalite+Wüstite) 相であると考えられる。すなわち、本実験においては異常点を経過する前の試料中に存在する未還元物は大部分が Wüstite 相のみであり、ところどころに比較的少量の (Fayalite+Wüstite) 相と Wüstite 相の混合物が含まれている。異常点を経過した後の試料中に存在する未還元物は、Wüstite 相のみの部分は消失し、(Fayalite+Wüstite) 相と Wüstite 相の混合物のみが残っている。

以上の実験結果から、次のごとき推論をこころみた。すなわち 1000°C～1300°C の還元温度におけるガス還元では、 Fe_2O_3 が還元されて Wüstite 相を形成する際に、(a) Wüstite のみからなる Wüstite 相と (b) Wüstite と SiO_2 から Fayalite を形成しこの Fayalite が Wüstite と混在する (Fayalite+Wüstite) 相、との 2 つの相を形成する。二つの相のうち大部分は Wüstite 相であり、比較的少量の (Fayalite+Wüstite) 相が形成される。未還元部分のなかで i) Wüstite 相のみが存在する部分の還元は速かに進行するが、ii) (Fayalite+Wüstite) 相 (黒灰色相) と Wüstite 相 (灰色相) とが混在する部分の還元は速かに進行しない。したがって鉄鉱石の還元においては、Wüstite 相のみが存在する部分の還元が進行している際には還元速度が比較的に速い。しかしこの相の還元が終了し、(Fayalite+Wüstite) 相と Wüstite 相の混在部分のみの還元が進行する場合には還元速度が遅くなっていく。還元が進行して Wüstite 相のみの部分が消失し、(Fayalite+Wüstite) 相と Wüstite 相の混在部のみが残るところで還元速度は不連続的に遅くなる。これが還元速度の異常点としてみられる。

4. 結 言

- (1) 市販試薬 Fe_2O_3 ペレットおよびインド鉄ペレットについて 900°C～1300°C 範囲で H_2 ガス還元を行なった。その結果 80% 以上の高還元率において還元速度の急激に低下する異常点が存在することを認めた。
- (2) 異常点を経過する前の試料中の未還元部は大部分が Wüstite 相であり、わずかの (Fayalite+Wüstite) 相が含まれている。
- (3) 異常点を経過したのちの試料には還元鉄層の間に細かい (Fayalite+Wüstite) 相と Wüstite 相の混合する未還元物が存在する。
- (4) 還元速度の異常点の原因は、異常点が生じる還元率までは Wüstite 相のみの部分が速かに還元され、それ以後は (Fayalite+Wüstite) 相と Wüstite 相の混合物のみが残り、この部分が難還元性であるために還元速度が著しく低下し異常点が生ずるものと思われる。

文 献

- 1) K. HOFMANN: Zeitschrift für Angewandte Chemie, 38 (1925), p. 715
- 2) J. O. EDSTRÖM: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 175 (1953), p. 289
- 3) S. Y. M. EZZ, R. WILD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 194. (1960), p. 211

- 4) P. DICKENS, P. KÖNIG, K. H. Schmitz: Stahl u. Eisen, 84 (1964), p. 9
- 5) R. R. ROGERS: Iron Ore Peduction (A Symposium Sponsered by the Electrochemical Society Inc) Pargamon Press 8 (1962), p. 260
- 6) H. H. BRANT, W. E. MARSHALL: A.I.M.M.E. Matallurgical Society Conference (April 27, May 1, 1959), Phys. Chem. of Process Metallurgy, p. 647

622.341.1-185:620.192.46

(40) 焼結鉄の還元過程におけるクラック生成について

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 石光章利・○竹村哲郎・佐藤勝彦

On the Forming Process of Crack in Sinter during Reduction.

Dr. Akitoshi ISHIMITSU, Tetsurō TAKEMURA and Katsuhiko SATŌ.

1. 緒言

各種焼結鉄の炉内性状を調査した結果, 最近ある種の焼結鉄は低温域における CO ガス還元に伴い著しい粉化現象を生ずることが見出された。高炉における焼結鉄の使用割合および最近の高炉生産性の高度化を考えれば, 高炉操業におよぼす影響もきわめて大きいものと推察され, 焼結鉄の還元粉化性の改善は重要な問題となっている。

焼結鉄の還元粉化性については, これまでに種々の報告¹⁾²⁾があるが, その原因についてはいまだ明確にはされていない。著しい粉化現象を起す焼結鉄であつても常温における諸性状は良好で, 特異な点は認められないものも多い。したがつてこの粉化現象の機構を明らかにすることは, 焼結鉄の熱間性状と常温性状との関連を明らかにする上に重要であり, さらには焼結鉄製造の際の有効なアクションに結びつくものと考えられる。

本報ではこの観点から, CO ガス還元の前進行に伴う焼結鉄の組織変化を観察し, クラックのミクロ的生成状況を検討して還元粉化に対する考察を行なつた。

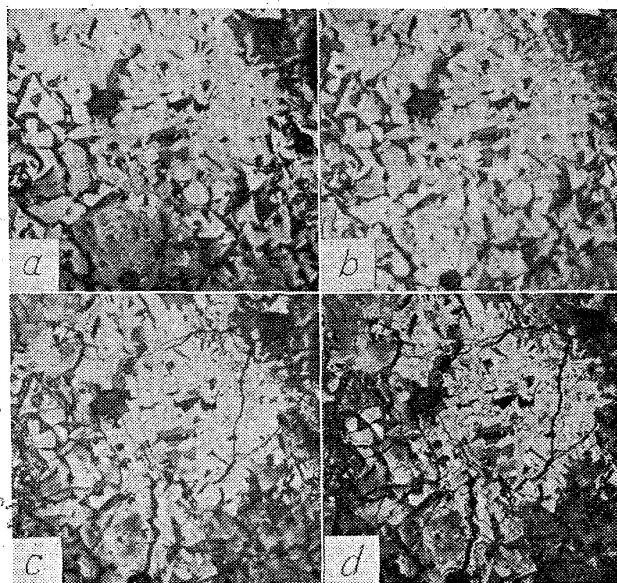
2. 実験方法

還元は管状電気炉を用いて行なつた。試料には還元粉化の著しかつた当所戸畑DL工場昭和 38 年 12 月製焼結鉄を 10mm 角に切り出し, 表面組織観察用には一面を顕微鏡観察用に研磨し, 内部組織観察には研磨せず供した。

還元条件は次の通りである。

還元ガス組成	CO 30%	N ₂ 70%
還元ガス流量	500 cc/min	
還元温度		
表面組織観察	400°C	
内部組織観察	400°C, 500°C, 600°C 700°C, 800°C, 900°C	

還元進行に伴う表面組織変化は, 試料を 30min 還



Reduction time (a) 30 min (b) 60 min (c) 90 min (d) 120 min

Photo. 1. Forming process of crack in sinter during reduction with CO-N₂ gas mixture at 400°C (Part 1: enriched by Ca-Ferrite). ×200 (1/2)

元したのち N₂ 気流中で常温まで冷却し炉外に取り出して検鏡したのち, 再び炉に挿入し N₂ 気流中で所定温度に昇温して還元を続行させる操作を繰り返して行なつた。したがつてこの実験における試料の正確なる温度履歴は, 400°C/1hr の昇温, 400°C 30min の保定, 400°C/30 min の冷却の繰り返しとなる。

内部組織の観察には, 還元後 N₂ 気流中で常温まで徐冷した試料を樹脂に埋込み中心部まで研磨して用いた。

3. 実験結果

組織の代表例として石灰焼結鉄の特徴であるカルシウム・フェライトに富んだ部分, スラグ結合部分および拡散結合部分の 3 例を選び, 還元の前進行に伴う組織変化を観察しクラックの生成状況を検討した。

3.1 カルシウム・フェライトに富んだ部分の組織変化
実験結果を Photo. 1 に示した。この部分の還元前の組織ではカルシウム・フェライトの他にヘマタイト, マグネタイトの酸化鉄鉱物およびスラグが観察された。

30min 還元の場合にはカルシウム・フェライト中に散在しているマグネタイト粒子が還元され始めている。この時期ではヘマタイトはまだ変化を受けていないので, 還元の前進行は微々たるものと考えられる。また粉化に関しては何の異状も認められなかつた。

60 min 還元の場合になるとヘマタイト粒子の一部が還元され始め, 同時に組織中に微細なクラックが発生していることが認められる。その後還元が進行するにつれてこのクラックは大きく成長すると共に, さらに数多くのクラックの発生をみている。したがつてこのクラックは還元粉化現象のミクロ的な現われであると考えられ, クラックの発生が還元時間 30min から 60min の間に認められることから, 還元粉化現象はかなり早期にその胚芽がみられることになる。

3.2 スラグ結合部分の組織変化