

論 文

マグネタイトと無煙炭からなる混合ペレットの 還元に関する研究*

李 海 洙**・館 充***

Study on the Reduction of Magnetite Pellets Containing Anthracite

Hesu REE and Mitsuru TATE

Synopsis:

A study was made of the influence of firing atmosphere ($\text{CO}_2\text{-N}_2$, N_2 , and CO-N_2) on the reduction of magnetite pellets containing anthracite. Phase change during the firing was investigated by X-ray diffraction method and microscopic observations. The results are as follows.

- 1) The finer the particles of ore and anthracite were, and the more content of anthracite in initial pellet was, the faster the reduction proceeded.
- 2) Fayalite was found in the outside layer of magnetite pellets which were fired in $\text{CO}_2\text{-N}_2$ atmosphere.
- 3) The amount of residual carbon in pellets decreased rapidly during the first 30 min of firing in every atmosphere, but the decrease was most rapid in $\text{CO}_2\text{-N}_2$ atmosphere.
- 4) It was found in microscopic observations that reduction of ore particles in pellets proceeded topo-chemically.
- 5) Decrepitation and lamellar structure of metallic iron were found in some of ore particles in pellets fired.
- 6) Cementation of metallic iron was observed in pellets fired in N_2 and CO-N_2 atmosphere.

(Received June 9, 1970)

1. 緒 言

近年鉄鉱石粉の事前処理法の一つである還元ペレットに対する関心が高く、その製造研究がさかんである。還元ペレットの持つ利点についてはすでに指摘されてきたとおりであるが、製鉄法の将来をも展望すると、この還元ペレットの研究にはまだ多くの興味ある問題を含んでいると考えられる。

還元ペレットの製法はつぎの2つに大別することができよう。すなわち一つは鉄石粉単味のペレットを還元ガスまたは固体還元剤によつて還元しようとするものであり、他方は鉄石粉と粉状固体還元剤を直接混合ペレット化してそれを種々の焼成雰囲気中で還元しようとするものである。

そこで著者らは低廉な固体還元剤を用いても高還元ペレットの製造が可能であると見られる、混合ペレット法に着目し、これまでの研究^{1)~3)}ではあまり扱われていないマグネタイト鉄石粉と無煙炭からなる混合ペレットの研究に着手した。

著者は種々のガス雰囲気のもとでマグネタイト混合ペ

レットの還元過程を X-ray および顕微鏡的に調べ、このペレットの還元速度とその性状に関する若干の知見を得ることができた。以下はそれをまとめたものである。

2. 実験方法

2.1 実験試料および装置

試料は Table 1 に示した化学組成を有する Musan (茂山) マグネタイト鉄石と無煙炭をおのおの 200 mesh および 60 mesh 以下の粒度に調製し、粒度の組み合わせと配合をさまざまに変えて十分混合したのち PV A1 % 溶液によつて練つたものを予備実験用に 5g、本実験用には 15g を取り手で球状に成型した。

成型試料は一昼夜自然乾燥したのち、さらに 130~140 °C の乾燥器中で 7hr 乾燥した。乾燥試料の平均粒径は 5g のが 14~15 mm, 15g のが 21~22 mm (以下 15 mm, 20 mm 試料と記す) であつた。焼成は横型エレマ

* 昭和44年10月, 45年4月本会講演大会にて発表
昭和45年6月9日受付

** 東京大学生産技術研究所

*** 東京大学生産技術研究所 工博

Table 1. Chemical analysis of ore and anthracite.

Ore	T·Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	S	TiO ₂
	60.75	11.80	0.38	0.021	0.035	0.08
Anthracite	F·C	ash	V·M	H ₂ O	S	kcal/kg
	75.02	12.15	6.32	5.21	0.30	6.200
Anthracite ash	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	
	56.72	29.02	0.97	7.98	0.98	

炉をあらかじめ所定の温度に上げ市販高純ガスで調製した 30%CO₂-70%N₂, 30%CO-70%N₂ の混合ガス (以下 CO₂, CO 混合ガスと呼ぶ) および N₂ ガスを流速 400cc/min 一定に流しながら行なつた。試料は熱割れを防ぐため磁製ボートにのせ 900~950°C 近辺で 3~4 min 予熱して一挙に所定の温度まで上昇させた。

また試料の取り出しも同一ガス気流中において一旦 900~950°C 近辺に引き出して冷却後、炉芯管の先端へ徐々に移動させながら冷却しデシケータ中に保存した。焼成時間は予備実験の場合 10, 20, 30 min で本実験は 3, 5, 10, 15, 30, 60 min とした。

2.2 化学分析および X-ray 回折

還元率の調査にあつては φ15 mm, 20 mm の焼成試料をそのまま、さらに 20 mm 試料については外部と内部での還元の違いを比較するため大円方向に切断し、その切断面の外部から中心に向かって3分割した各部分を化学分析して算出した。

X-ray 回折は化学分析用と同じように作成した φ20 mm 焼成試料の3分割した各部分につき CoK_α を用い粉末法によつておこなつた。

2.3 顕微鏡組織

φ20 mm の試料を化学分析用とまったく同じ条件で焼成したものを大円方向に切断し研摩後腐食しない組織とピクリン酸5%アルコール溶液による腐食組織を観察した。

3. 実験結果および考察

3.1 混合ペレットの還元性状

3.1.1 予備実験

本実験に先立ちマグネタイト混合ペレットの焼成温度、粒度および無煙炭量の影響を把握するため、無煙炭 10, 15, 20 wt% 配合の各種粒度組み合わせペレットを

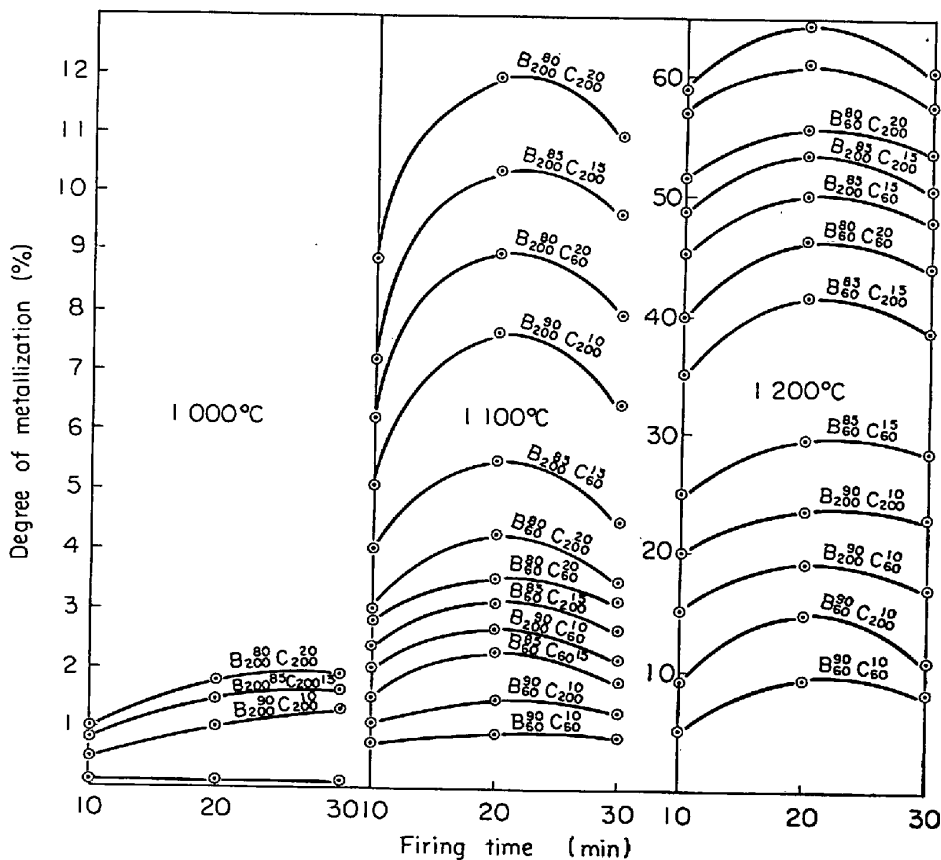


Fig. 1. Relation between metallization and firing time. [Diameter of pellet; 15 mm, Atmosphere: CO₂-N₂, B: ore, C: anthracite. Suffix numerals of B and C mean mixing-ratio (upper numerals) and particle size in mesh (lower numerals), respectively];

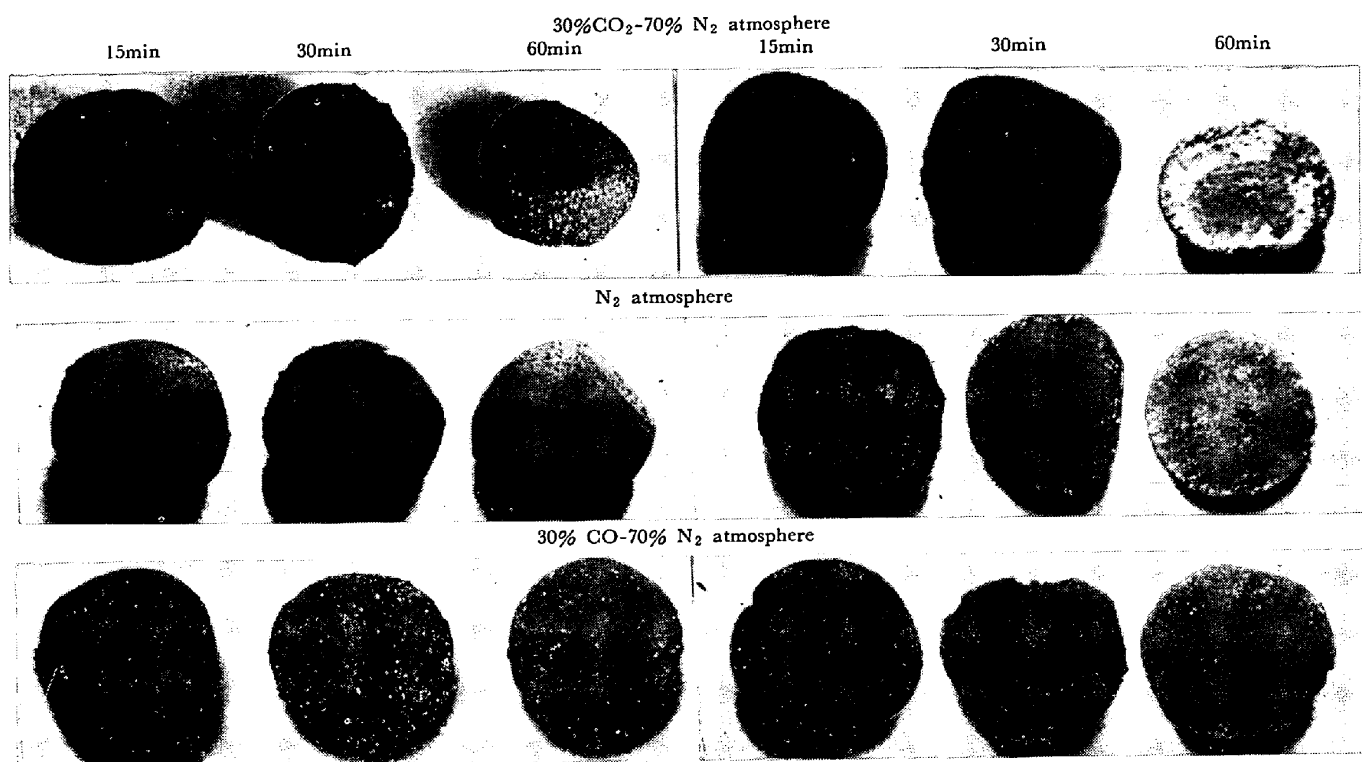


Photo. 1. External appearance and macroscopic observation of section of B₂₀₀C₂₀₀ fired at 1200°C.

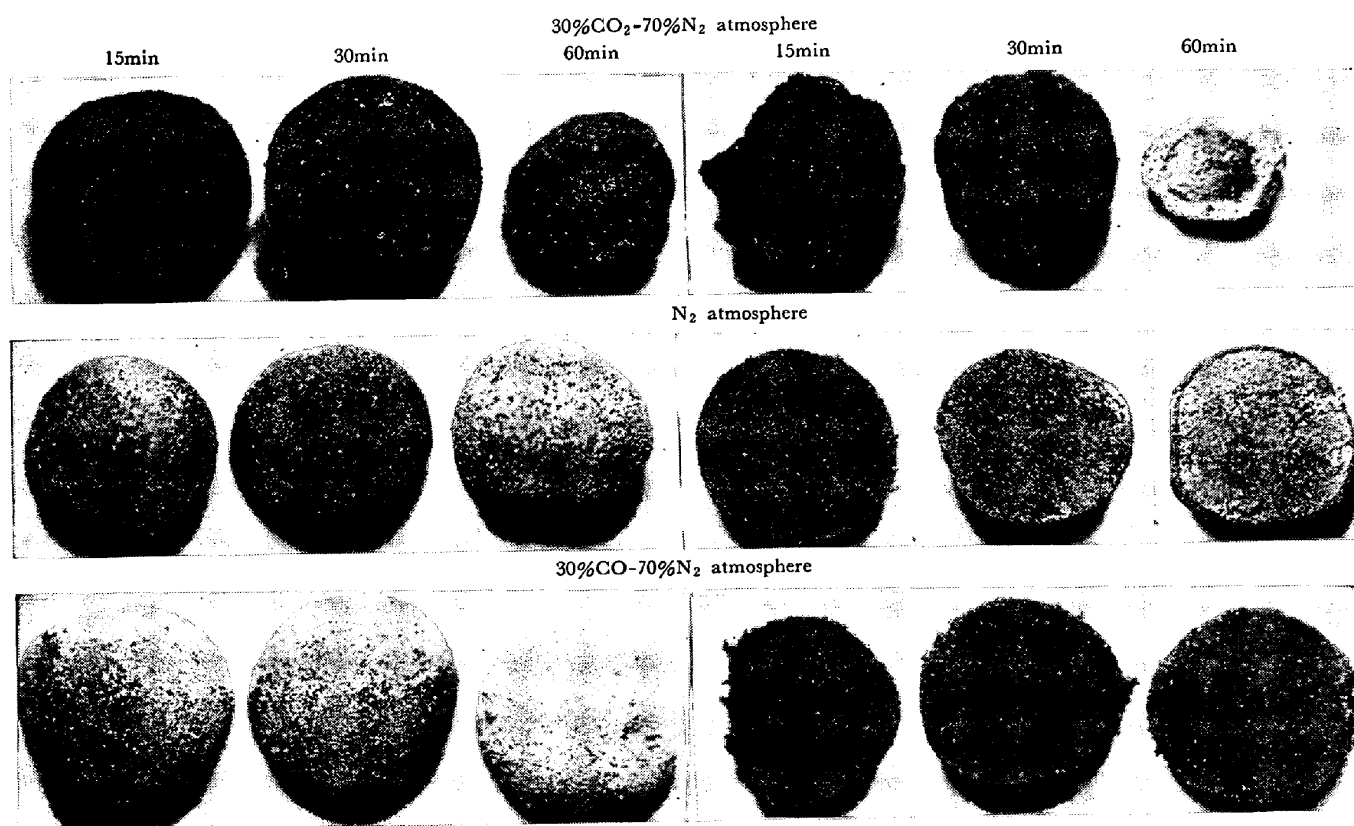


Photo. 2. External appearance and macroscopic observation of section of B₈₀C₆₀ fired at 1200°C.

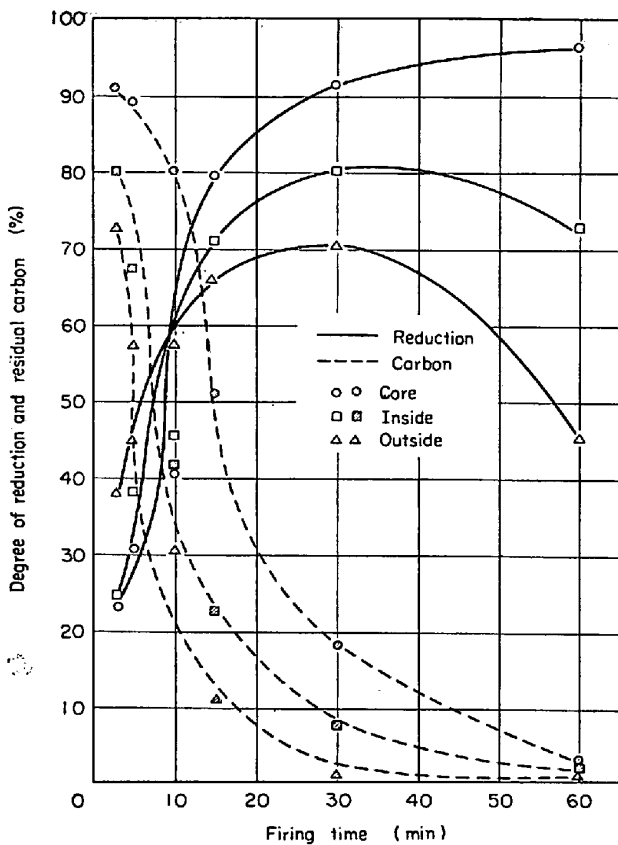


Fig. 2. Change of reduction degree and residual carbon of $B_{20}C_{20}$ during the firing in CO_2-N_2 at $1200^\circ C$.

3種のガス雰囲気中もつとも還元には好ましくないと見られる CO_2 混合ガス雰囲気中 $1000, 1100, 1200, 1250^\circ C$ の各温度で焼成を行ない、そのときの金属化率および状態変化を調べた。

その結果を Fig. 1 に示す。これからわかるように各焼成温度中もつとも還元が進んだ $B_{20}C_{20}$ (200mesh 鉍石 80 wt% と 200 mesh 無煙炭 20 wt% 配合ペレットで以下各種配合ペレットを同じ形式で表示する) は $1000^\circ C$ 30 min と $1100^\circ C$ 20 min でそれぞれ金属化率 2%, 12% で最高値になった。一方 $B_{20}C_{20}$ のように粒度も粗く無煙炭量も少ないペレットはこの温度でほとんど還元されなかつた。 $1200^\circ C$ になると還元は急速に進み焼成 20 min で $B_{20}C_{20}$ は金属化率 70% にも達する。

以上のことから予備実験に用いた粒度構成範囲と実験条件においては粒度の細かいものほど、また無煙炭量の多いものほど金属化率が高く、しかも無煙炭の粒度より鉍石粒度のほうが還元に対する影響の大きいことを知った。すなわち鉍石粒子の細かいものほど還元されやすいようである。これは他の研究報告¹¹⁾ともほぼ一致する。

なお焼成温度を詳細に検討したところ $1150^\circ C$ 近辺で

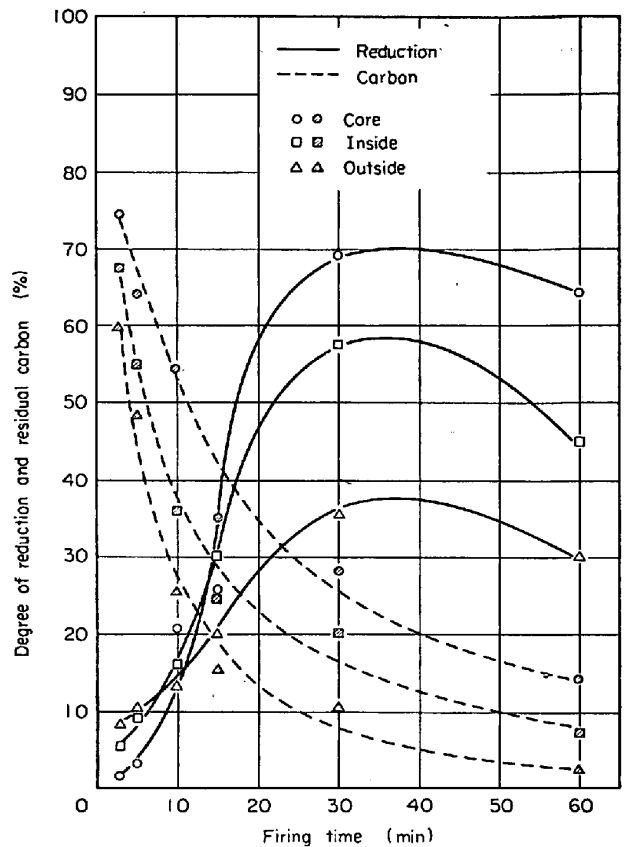


Fig. 3. Change of reduction degree and residual carbon of $B_{30}C_{30}$ during the firing in CO_2-N_2 at $1200^\circ C$.

還元が急速に進むことを知った。また $1100^\circ C, 1200^\circ C$ 焼成 20 min までは焼成時間とともに金属化率は増加するが 20 min を過ぎると低下することを確認した。さらに $1200^\circ C$ 30 min 焼成試料はボートの接触面で溶着を起こし、 $1250^\circ C$ では原形をとどめぬほど溶融した。

3.1.2 焼成ペレットの状態変化

予備実験の結果に基づき本実験では溶融によつて試料の取り扱いが困難になるということがなく、しかも還元が急速に進むと見られる $1200^\circ C$ で $B_{20}C_{20}$ および $B_{30}C_{30}$ の $\phi 20$ mm 混合ペレットを各ガス雰囲気中で焼成することにした。

Photo. 1, 2 はそれぞれ $B_{20}C_{20}$ と $B_{30}C_{30}$ を3種のガス雰囲気中 15, 30, 60 min 焼成したときの外観とその断面写真である。

$B_{20}C_{20}$ は各ガス雰囲気中焼成 15 min まで明確な状態変化を示さなかつたが 30 min では全体に若干収縮した。60 min になると N_2 CO 混合ガスのはそれほどでもないのに CO_2 混合ガスのはひどく収縮を起こした。

これに対し $B_{30}C_{30}$ のほうは各ガス雰囲気中 30 min ま

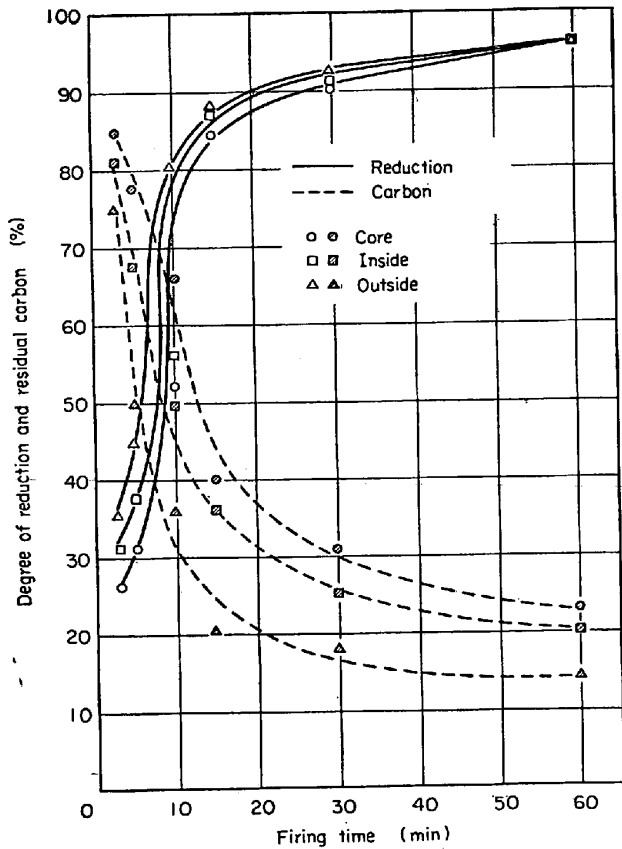


Fig. 4. Change of reduction degree and residual carbon of $B_{200}C_{200}$ during the firing in N_2 at $1200^\circ C$.

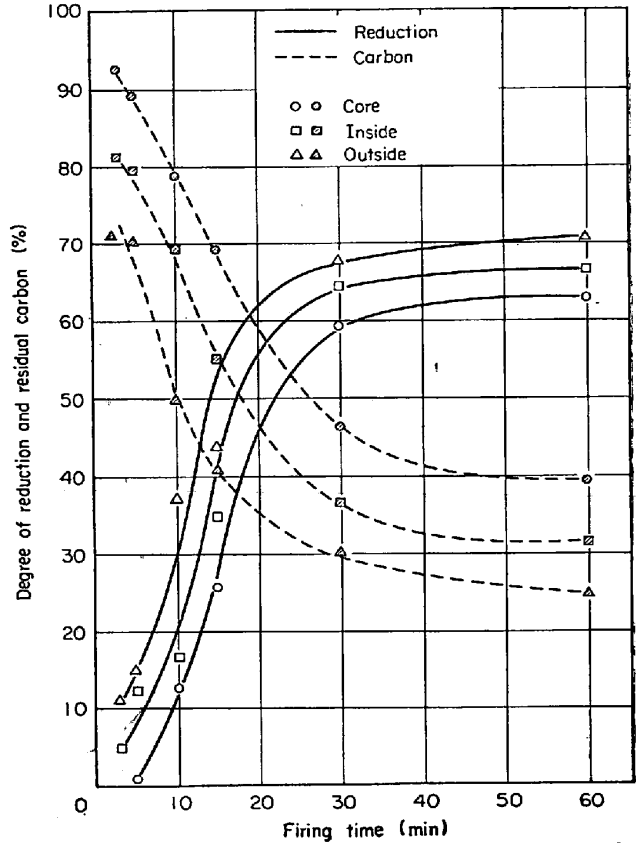


Fig. 5. Change of reduction degree and residual carbon of $B_{80}C_{80}$ during the firing in N_2 at $1200^\circ C$.

で若干の体積膨張を示し、ペレット表面は手に触れるだけで粒子が崩れ落ちるほどに、もろくなっていた。しかし 60 min 焼成の CO_2 混合ガス中では $B_{200}C_{200}$ と同様著しく収縮を示したがほかのものは若干収縮しただけであった。

断面の肉眼的組織は CO_2 混合ガス中 60 min の $B_{200}C_{200}$ と $B_{80}C_{80}$ は緻密で硬質の殻を外周につくり、その内部は sponge 状を呈した。 $B_{80}C_{80}$ の殻は $B_{200}C_{200}$ のそれに比べ緻密度は低い。他方 N_2 , CO 混合ガスの場合は外周にこのような殻をつくっておらず全体が sponge 状組織であった。

3.1.3 還元曲線

Fig. 2, 3 は CO_2 混合ガス中, Fig. 4, 5 は N_2 ガス中, Fig. 6, 7 は CO 混合ガス中でそれぞれ $B_{200}C_{200}$ と $B_{80}C_{80}$ を焼成し、それを 3 分割したもののうち外部と中心部およびその中間の還元率と残留炭素量を焼成時間に対し図示したものである。

これから CO_2 混合ガス雰囲気中のは他のガス雰囲気と比べ還元率は低く、また 3 種のガス雰囲気共 $B_{200}C_{200}$ は $B_{80}C_{80}$ に比較して還元率は全体に高いことがわかる。 CO_2 混合ガス中で焼成した場合焼成初期にはペレット

外部の還元率が高いが焼成 10 min を境として逆に中心部のほうが高くなる。しかし $B_{200}C_{200}$ の外部と $B_{80}C_{80}$ の外、中心部は焼成 30 min を境として還元率の低下を示すのに $B_{200}C_{200}$ の中心部は焼成時間の増加につれ還元率も上昇し 60 min で 95% 以上になる。

このような外部での還元率低下はペレット外部における固体炭素の消費が他の部分より多いためそれまで還元性雰囲気であった表面は酸化性雰囲気へと移行してゆき、それに伴って還元速度の減少、さらには再酸化されるためであると考えられる。しかし $B_{200}C_{200}$ では Photo. 1 のごとく焼成時間の経過につれ外部に緻密な殻が形成され、この殻がその内側とのガスの流通をしや断してしまうので中心部は固体還元剤の存在の下、連鎖的に $CO_2 + C = 2CO$ の反応を繰り返して還元性雰囲気をつくり、その結果還元が進んだものと考えられる。

一方 $B_{80}C_{80}$ の場合も $B_{200}C_{200}$ 同様殻をつくるがその緻密さが低いためガスを通し、その結果中心部の CO 濃度は稀釈され還元も進まなかつたと解される。

各ガス雰囲気とも共通して 15 min までは反応が急速に進み、それからゆるやかとなる。 N_2 および CO 混合ガス中のは CO_2 混合ガスの場合より 15 min までの速

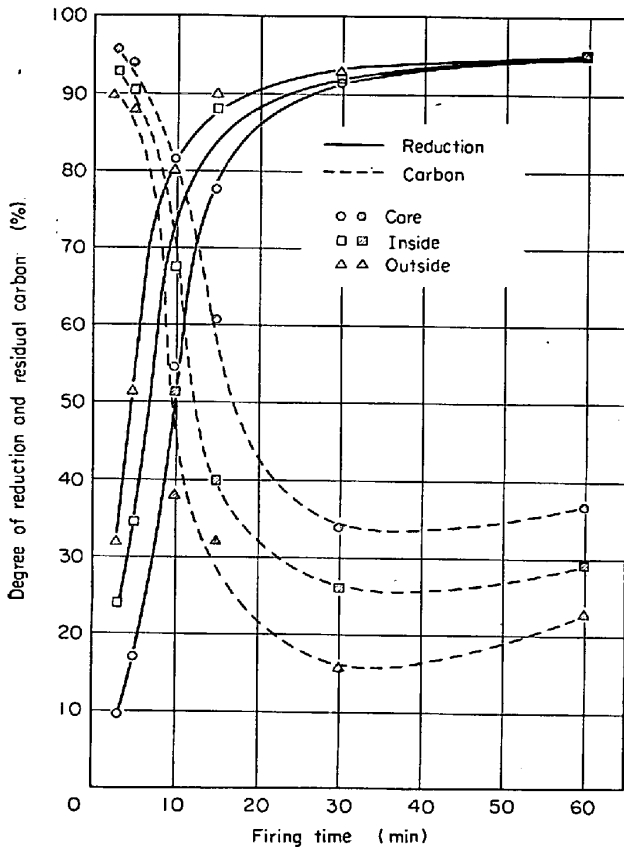


Fig. 6. Change of reduction degree and residual carbon of $B_{200}C_{200}$ during the firing in $CO-N_2$ at $1200^\circ C$.

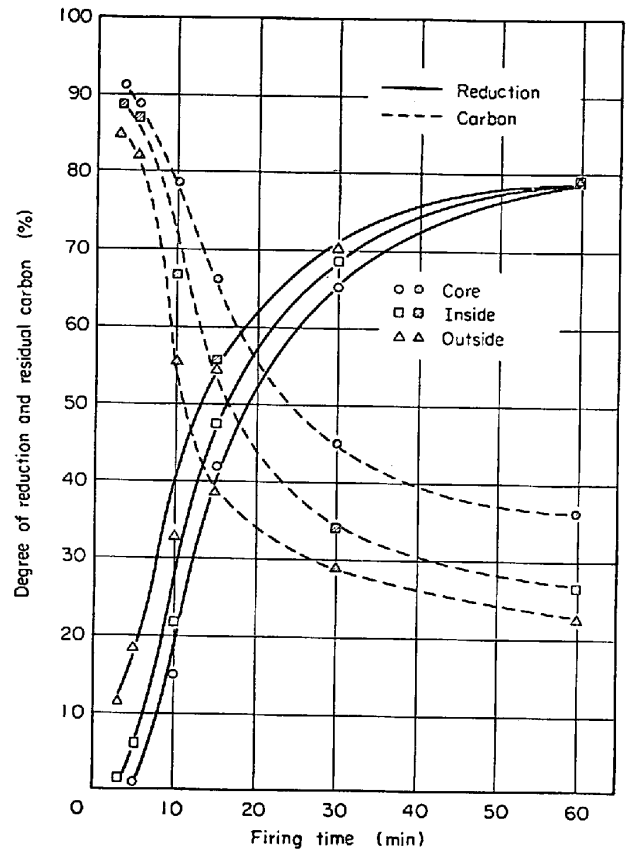


Fig. 7. Change of reduction degree and residual carbon of $B_{80}C_{20}$ during the firing in $CO-N_2$ at $1200^\circ C$.

度が速く、60 min で外、中心部とも還元率 95% 以上に達する。

N_2 と CO 混合ガス雰囲気の違いによる還元率の差は $B_{200}C_{200}$ についてはほとんど認めがたいが粒子の粗い $B_{80}C_{20}$ の場合は CO 混合ガスが還元を促進させるもののである。またこれら 2 種のガス雰囲気では焼成初期に中心部が外部に対し還元の遅れを示したが焼成が進むにつれ回復している。この原因については、いろいろ考えられるが送込時における外部と中心部の温度差もその一因と見られる。

3.1.4 残留炭素

焼成過程での固体炭素の減少は 3 種のガス雰囲気中 CO_2 混合ガスの場合がもつとも激しく、 N_2 と CO 混合ガスでは同じ程度に減少している。

3 種のガス雰囲気に共通して固体炭素の減少は焼成開始から 15 min あたりまでが最も急で、それからはゆるやかとなる。これがまた還元曲線とよい対照を示していることは興味深い。 CO 混合ガス雰囲気中での $B_{200}C_{200}$ に限り焼成 30 min を境界として残留炭素量の増加が見られ、それもとくに外部において顕著である。この原因

は多くの研究^{11)~14)} 報告から推察すると冷却過程での炭素析出が主因であろうと考えられる。

しかし同じ CO 混合ガス雰囲気中の $B_{80}C_{20}$ にはこのような残留炭素量の増加が見られなかった。その理由としては還元曲線からして還元が不十分のため冷却過程で還元で費やされた炭素量が析出炭素より相対的に多かったので分析値に現われなかったからではないかと考える。しかし $B_{200}C_{200}$ の残留炭素量の増加が還元のかかり進んだところで起こっているのに対し $B_{80}C_{20}$ のほうはまだ還元が不十分だったことを考え合わせると双方の炭素析出が同一機構によつたのかどうかは不明で今後の研究を待たねばなるまい。

3.1.5 ペレット外部から中心部への還元推移

Fig. 8 は CO 混合ガス中種々の混合ペレットを焼成したときの FeO の化学分析値と $FeO(200)$ 面からの X-ray 回折線強度 (Chart に書いた回折線の半値幅×高さ) の関係を図示したものである。

Fig. 9~11 は各ガス雰囲気中外部から中心部に向かう還元率の推移と X-ray 回折図の 2.153\AA (FeO) を使って Fig. 8 の関係から求めた FeO の分析値をも一緒に

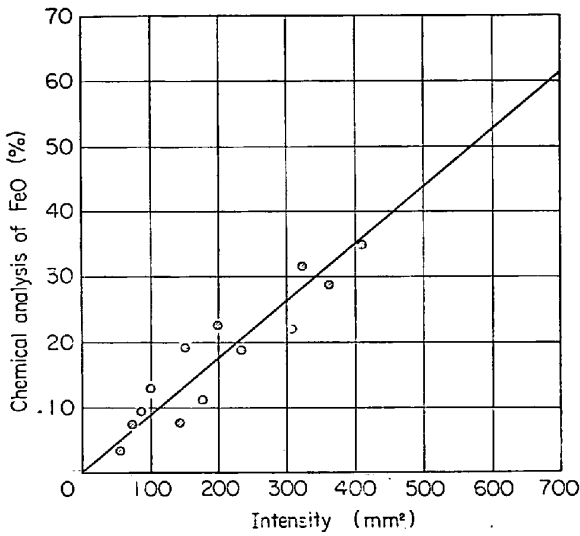


Fig. 8. Relation between chemical analysis and X-ray diffraction intensity of FeO.

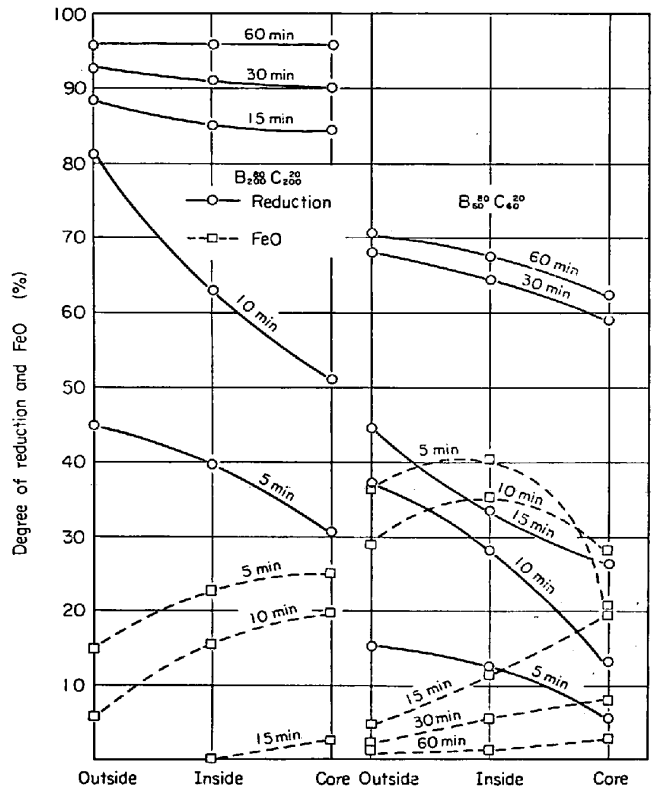


Fig. 10. Ununiform proceed of reduction in a pellet (N_2 atmosphere, $1200^\circ C$).

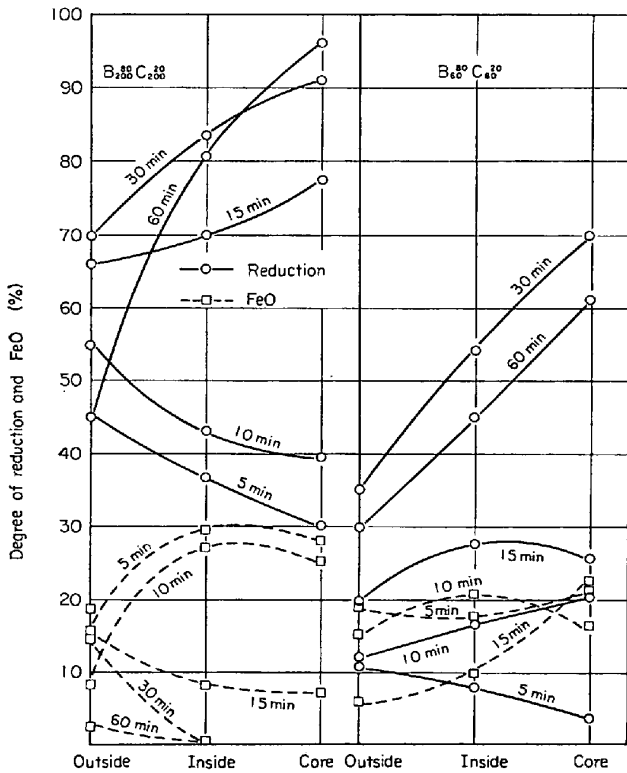


Fig. 9. Ununiform proceed of reduction in a pellet (CO_2-N_2 atmosphere, $1200^\circ C$).

示したものである。

これによれば CO_2 混合ガス中で長時間焼成すると再酸化が進むことがわかる。また他のガス雰囲気中では焼成時間 30 min を越えると FeO が見られなくなるのに CO_2 混合ガスの外部は全焼成時間を通じ FeO の存在が認められた。また N_2 , CO 混合ガス雰囲気焼成によって生成する FeO の存在期間はいずれも $B_{20}C_{20}$ のほうが長い。

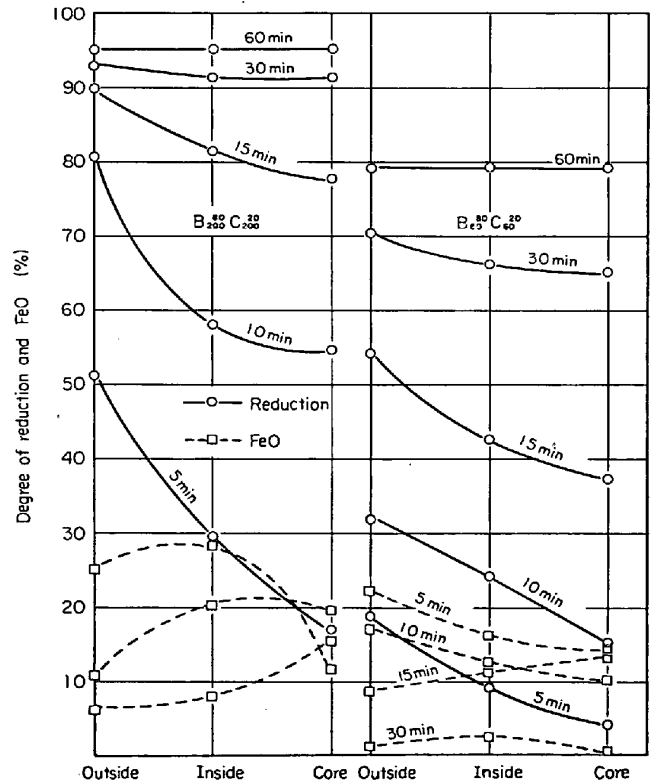


Fig. 11. Ununiform proceed of reduction in a pellet ($CO-N_2$ atmosphere, $1200^\circ C$).

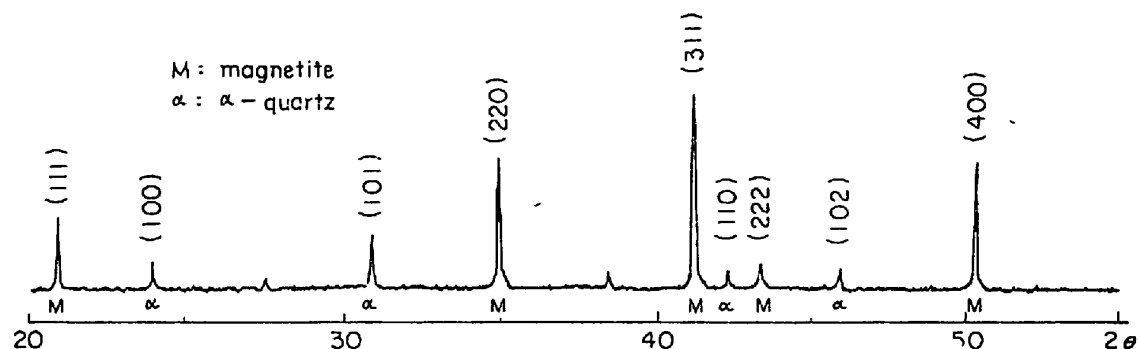


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of Mnsan ore.

Table 2. Lattice constants of $B_{80}C_{20}$ fired in CO_2-N_2 at $1200^\circ C \times 15 \text{ min}$ and each compositions.

$B_{80}C_{20}$		$\alpha\text{-Fe}$ (15)			FeO (16)			$\alpha\text{-quartz}$ (17)			$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (18)		
d (Å)	I	d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl
4.3198	W							4.26	35	(100)	3.95	45	(021)
4.0065	VVW										3.54	75	{(111) (120)}
3.5967	VW							3.34 ₈	100	(101)	2.82	95	(130)
3.3682	MS										2.63	30	(022)
2.8486	W										2.55	70	(131)
2.6534	VVW										2.49	100	(112)
2.5782	W												
2.5130	W												
2.4902	MS				2.486	80	(111)	2.45 ₈	12	(110)	2.40	30	
2.4191	VVW												
2.3622	VVVW												
2.3178	VVW										2.31	30	
2.4112	VVW												
2.2522	VVW							2.28 ₂	12	(102)			
2.1990	VVW										2.19		
2.1569	S				2.153	100	(200)						
2.0331	S	2.0268	100	(110)									
1.8221	VW							1.817	17	(112)			
1.7868	VW										1.78	70	(222)
1.6998	VVVW										1.70	15	
1.6762	VVVW										1.65	15	
1.6467	VVVW										1.63	15	
1.6206	VVVW										1.60	15	
1.5406	VVW							1.54	15	(211)	1.54	15	
1.5235	MS				1.523	60	(220)				1.52	70	
1.4368	VW	1.4332	19	(200)									
1.3773	VVW							1.37 ₃	11	(203)			
1.2982	VW				1.299	25	(311)						
1.2382	VW				1.243	15	(222)						
1.1711	W	1.1702	30	(111)									
1.0757	VVW												

S : strong, M : middle strong, W : weak, VW : very weak, VVW : very very weak, VVVW : very very very weak

各ガス雰囲気での外部から中心部への還元はほぼ二次曲線的に推移しており還元が順調に進んだ N_2 , CO 混合ガス中での還元を見ると反応初期は外部の還元率が高いが焼成時間の経過につれ中心部の還元率が増加し、ついには外, 内, 中心部共一定値に達する.

3.2 X-ray 回折

3.2.1 成分組成の同定

Fig. 12 は実験に供した原料鉱石の X-ray 回折図で

ある. Fe_3O_4 と $\alpha\text{-quartz}$ の鋭い鮮明な回折線を示し, その他の回折線は痕跡程度であったことから鉱石はおもに結晶性のよい magnetite と $\alpha\text{-quartz}$ の 2 組成からなるものと思われる.

Table 2 は本実験でもつとも回折線が鮮明でその数も多かった CO_2 混合ガス雰囲気中 $1200^\circ C$ にて 15 min 焼成した試料外部の回折線から求めた格子定数と, この混合ペレットの焼成過程で新たに現われると予想される

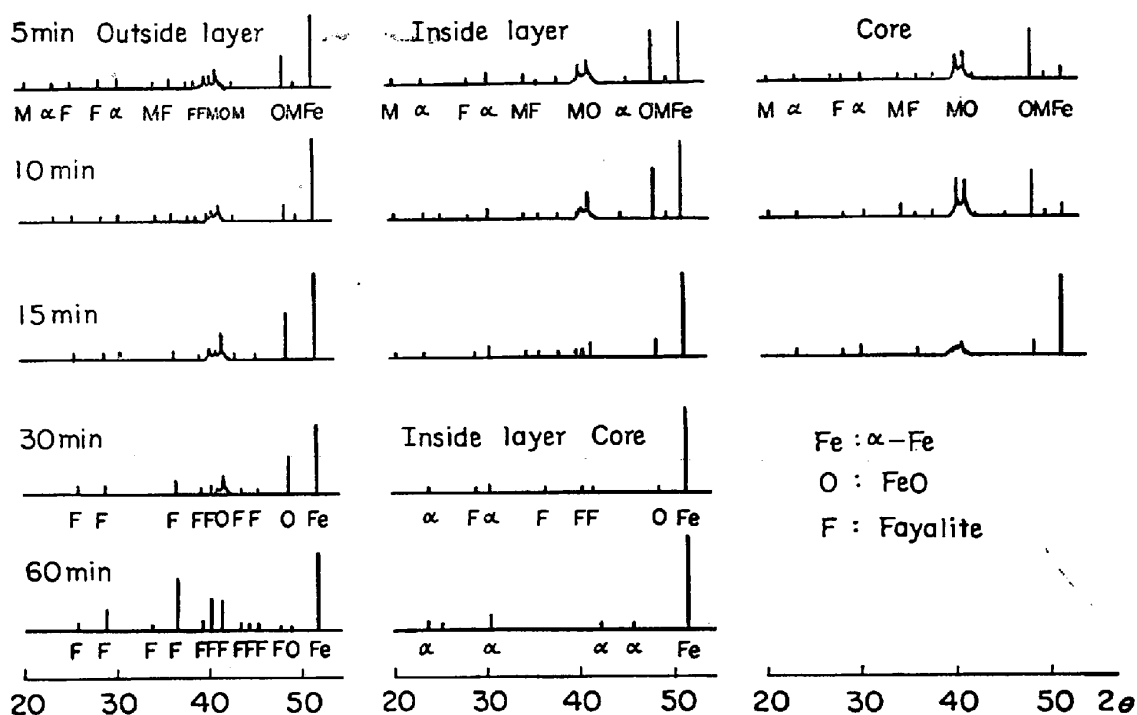


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of B₂₀₀C₂₀₀ fired in CO₂-N₂ at 1200°C.

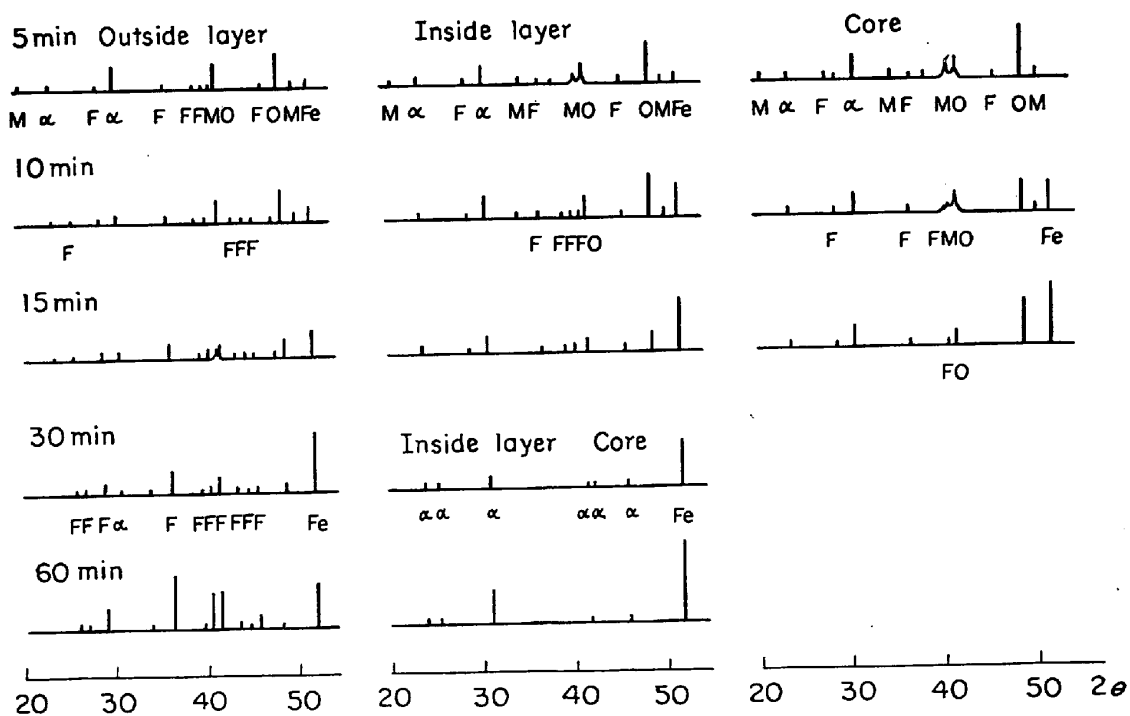


Fig. 14. X-ray diffraction patterns of B₆₀C₆₀ fired in CO₂-N₂ at 1200°C.

α-Fe, FeO, α-quartz, fayalite の格子常数を対照させたものである。

この表からわかるように FeO と α-quartz の格子常数で 2.49Å および α-quartz と fayalite の 1.52Å が重なり合うが、その他では各成分組成とも誤差範囲内で

よい一致を見せている。また重なった回折線についても同一成分組成の他の回折線強度を比較することで両者の回折線がどれほど影響し合っているかを知ることが容易であった。

こうして焼成の過程で生ずる生成物の回折線の出現消

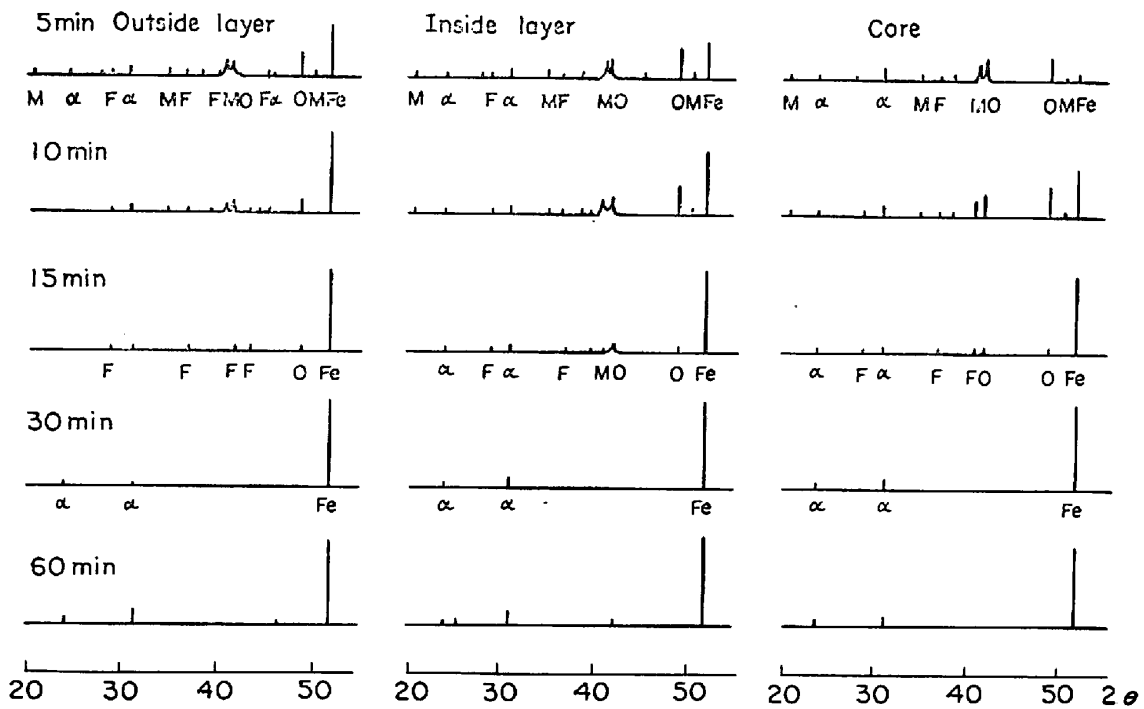


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of $B_{20\%}C_{20\%}$ fired in N_2 at $1200^\circ C$.

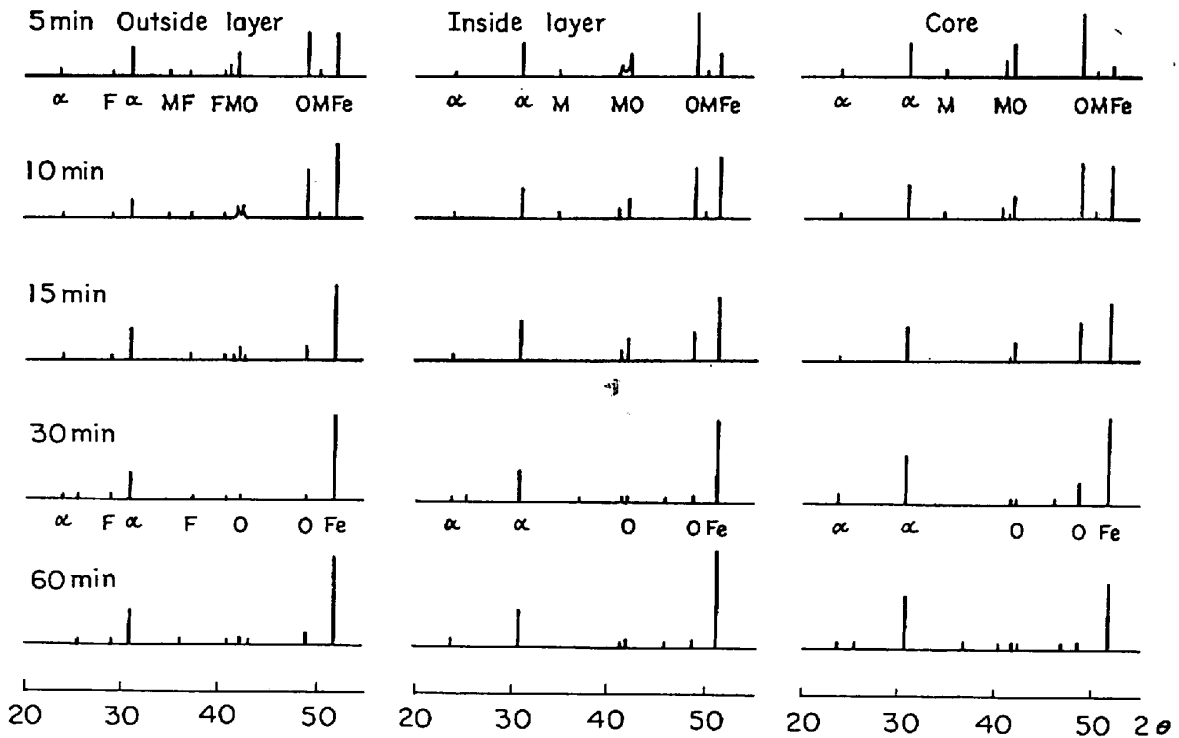


Fig. 16. X-ray diffraction patterns of $B_{80\%}C_{20\%}$ fired in N_2 at $1200^\circ C$.

減，線強度の変化などからペレットの還元推移を系統的に把握することができた。

3-2-2 CO_2 混合ガス中焼成試料の X-ray 回折

Fig. 13, 14 はそれぞれ $B_{20\%}C_{20\%}$ と $B_{80\%}C_{20\%}$ を CO_2 混合ガス中で焼成したとき外，内，中心部の各回折線図

である。ただし 60 min 焼成ペレットは外周にできた殻と sponge 層が明りように分離されていたのでその殻を外部 sponge 層を内，中心部として回折した。

この結果焼成 5 min で fayalite の弱い回折線が各部分に現われそれをさらに焼成すると外部では回折線の数

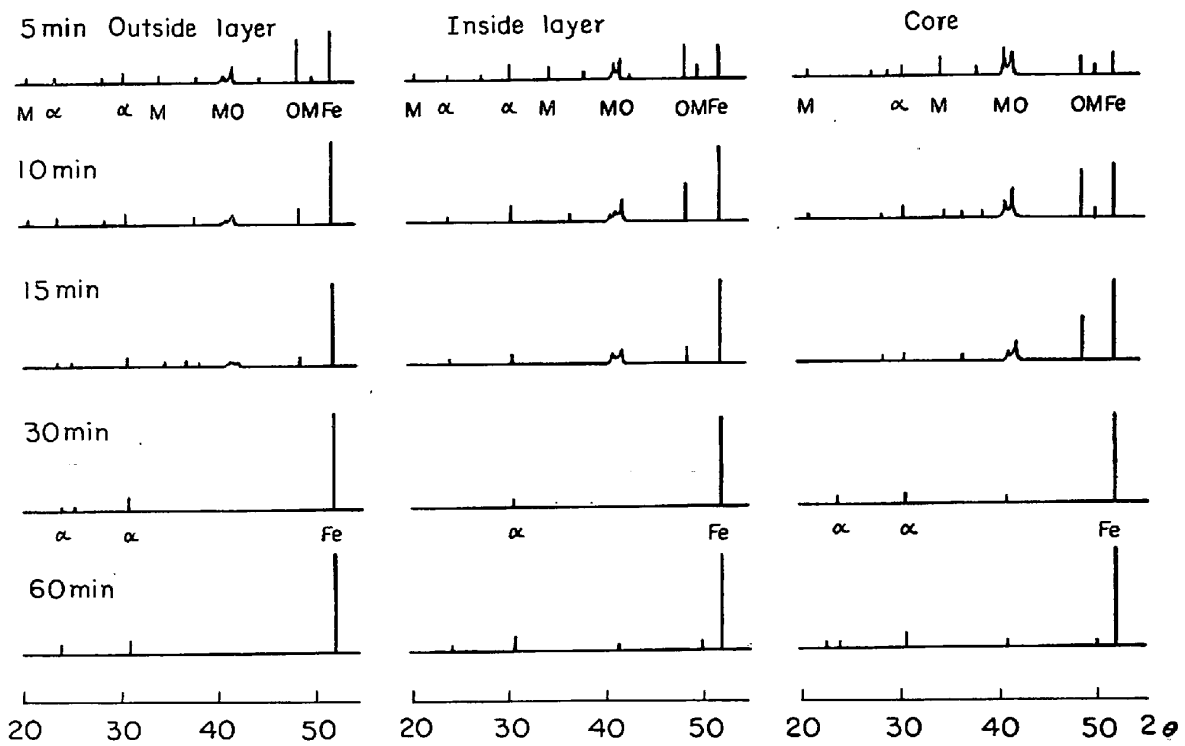


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of $B_{200}C_{200}$ fired in $CO-N_2$ at $1200^\circ C$

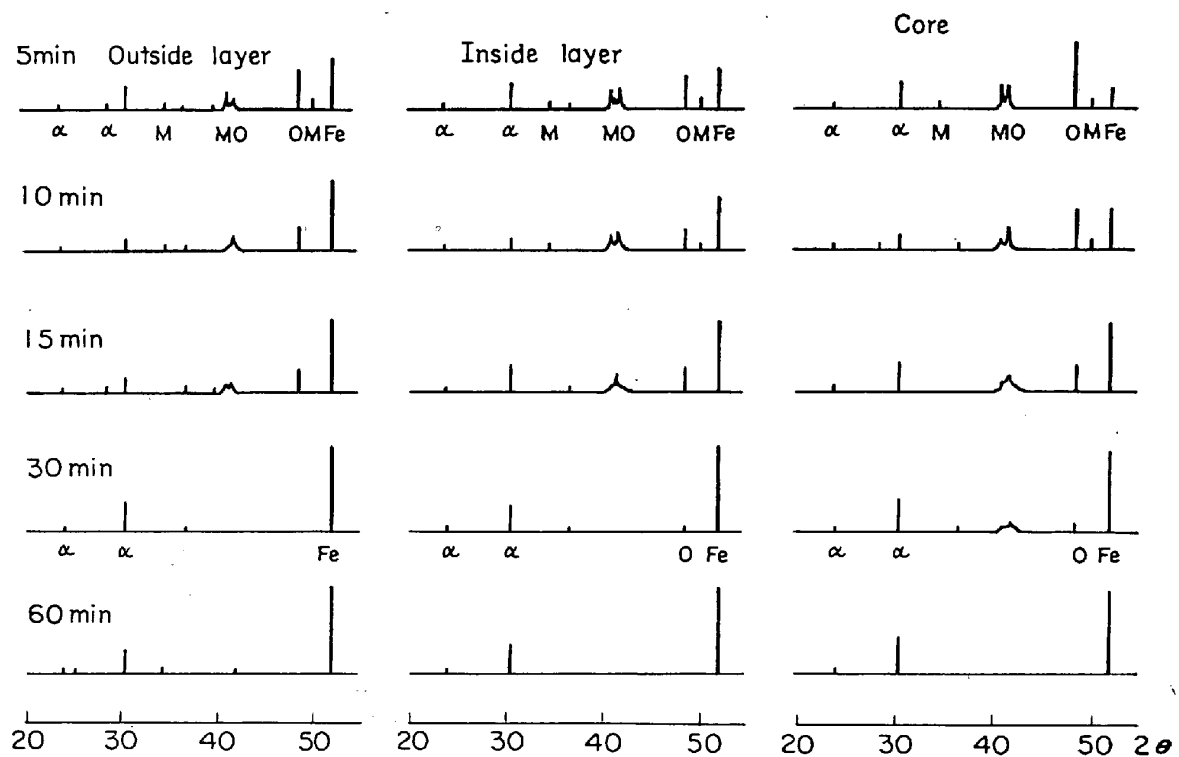


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of $B_{80}C_{60}$ fired in $CO-N_2$ at $1200^\circ C$.

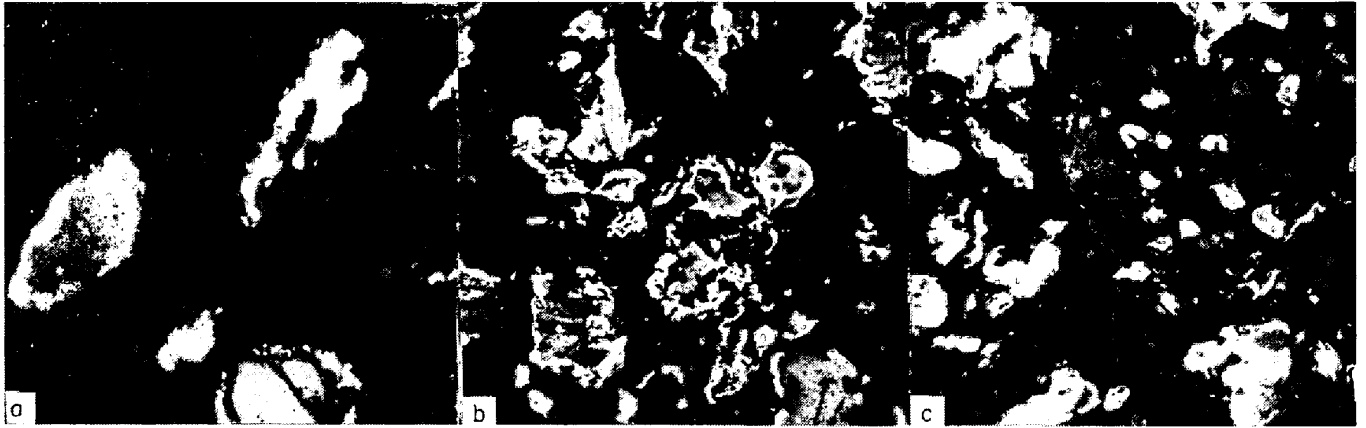
と強度を増してゆくのに対し内、中心部は焼成 15 min まで、さほど変化もせず 30 min では消滅し α -Fe, α -quartz の回折線だけを示すようになった。

外部の焼成過程を順次追つて見ると焼成初期は α -quartz の回折線も現われるが同時に fayalite の回折線も現われた。しかしその後 fayalite の線強度を増してゆくとつれ α -quartz は減少してゆき、ついには消滅して

しまう。これは FeO と SiO₂ の反応が進んだ結果である。

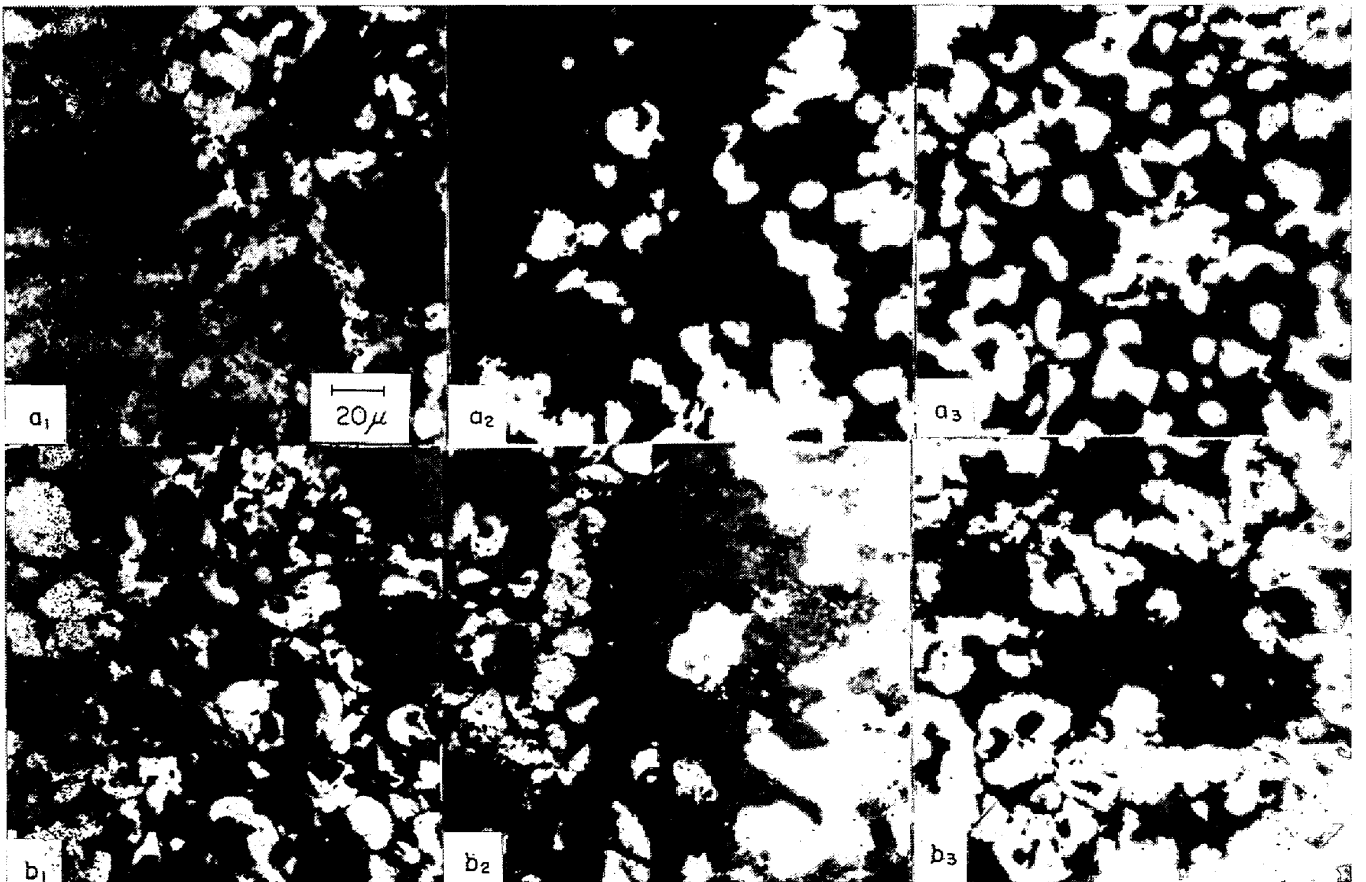
以上のように CO₂ 混合ガス中では焼成の全過程を通じてとくにペレット表面層から fayalite の生成反応が起こることを X-ray 的に確認した。

Photo. 1, 2 に示した外周殻はまさしくこの fayalite の生成によつて粒子間の濡れがおこることにより形成さ



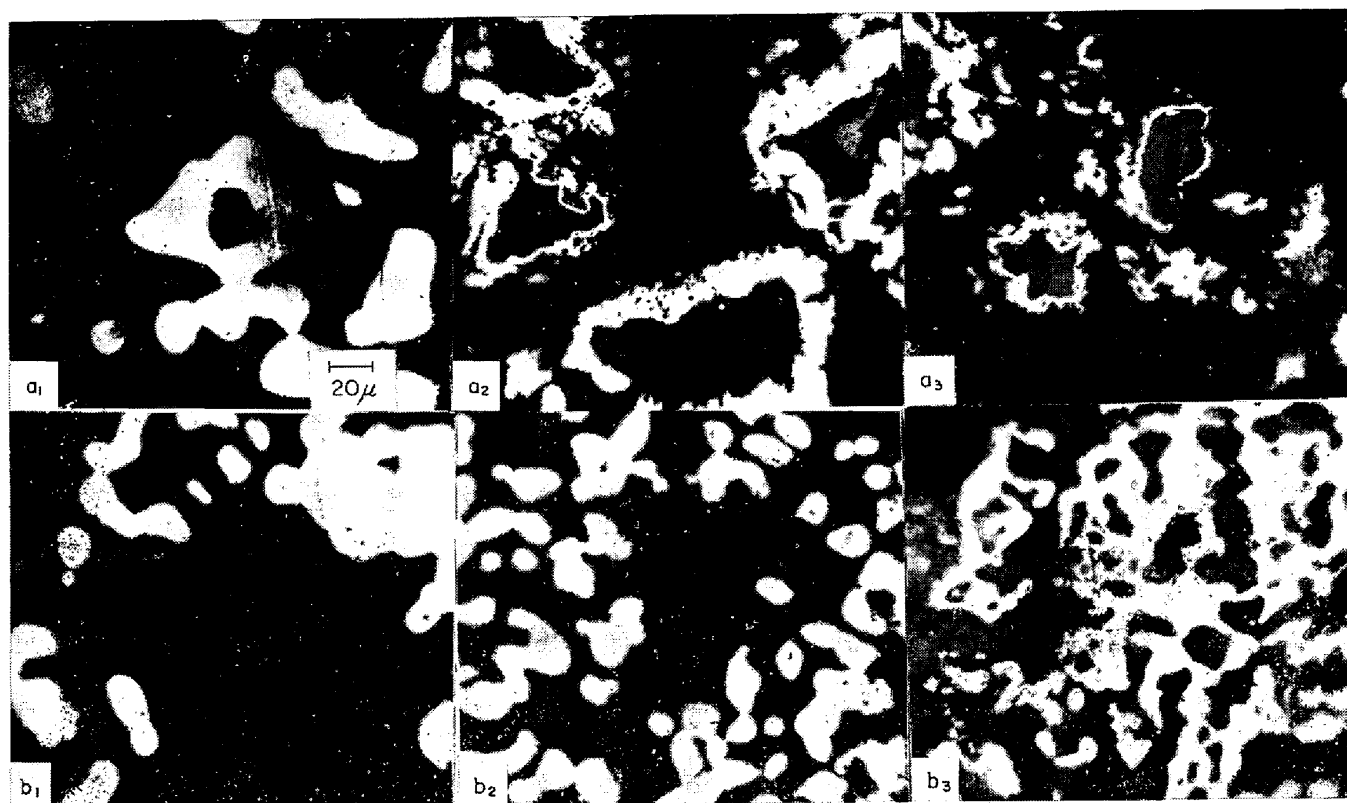
(a) CO₂-N₂-atmosphere (b) N₂-atmosphere (c) CO-N₂-atmosphere (non-etched ×400) (2/3)

Photo. 3. Microstructure of pellets fired 15min at 1200°C.



White: metallic iron Whitish gray: FeO Dark gray: fayalite (a) Fired 30min (b) Fired 60min (1) Reoxidized layer (2) Boundary between reoxidized layer and reduced layer (3) Core (non-etched ×400) (4/5)

Photo. 4. Microstructure of B₂₀₀C₂₀₀ fired 1200°C in CO₂-N₂.



White : metallic iron Whitish gray : FeO Dark gray : fayalite (non-etched ×400) (2/3)
 (a) Fired 30min (1) Reoxidized layer (2) Boundary between reoxidized layer
 (b) Fired 60min and reduced layer (3) Core

Photo. 5. Microstructure of $B_{20}C_{20}$ fired at 1200°C in CO_2-N_2 .

れたものと考えられる¹⁹⁾²⁰⁾.

また焼成初期から内、中心部に生じた fayalite の回折線の消滅が FeO の消滅とよい対応を示していることから焼成初期の fayalite の生成は Fe_3O_4 が還元されてできた FeO との反応によるものであり、反応後期に外部で見られる fayalite は再酸化からの FeO との反応が主であろうと推測される。

3.2.3 N_2 ガス中焼成試料の X-ray 回折

Fig. 15, 16 は N_2 ガス中で焼成したときの X-ray 回折図である。

その結果焼成 $B_{20}C_{20}$ は 15 min まで全体に fayalite の弱い回折線を示すが 30 min でそれが消え α -Fe, α -quartz の回折線だけとなる。しかし $B_{60}C_{60}$ は焼成 60 min まで fayalite の弱い回折線を外部と 30 min の内、中心部に示し、また FeO は 60 min まで全体に存在した。

後述の CO 混合ガスの場合を考え合わせると混合ペレットの焼成過程における fayalite の生成には CO/CO₂ のある範囲が存在することを暗示しているが、これまでの研究²¹⁾²²⁾ではこの点まだ明らかにされていないようである。

3.2.4 CO 混合ガス中焼成試料の X-ray 回折

Fig. 17, 18 は CO 混合ガス雰囲気中で焼成した試料

の X-ray 回折図である。

このガス雰囲気では fayalite の生成を認めることができず、また $B_{20}C_{20}$ の還元推移は N_2 ガスの場合とほぼ似ている。だが $B_{60}C_{60}$ においては N_2 ガスと異なり FeO の存在を示さなかつた。

このように還元に対する N_2 , CO 混合ガス雰囲気の差は鉱石粒子が大きくなるにつれはつきりしてくるようである。

3.3 顕微鏡組織

3.3.1 各ガス雰囲気下の還元組織

Photo. 3 は各ガス雰囲気中 $B_{20}C_{20}$ を 15 min 焼成したとき外部に見られる顕微鏡写真(研磨のまま)である。

これによればペレットを構成する個々の鉱石粒子の還元は大体 topochemical に進行するものと思われる。その傾向は粒子が大きくなるほど顕著に現われた。

マグネタイト混合ペレットの焼成過程での還元はこのようにおおむね鉱石粒子の topochemical 反応がペレット全域にわたって一様に進むものと推測される。

これは固体還元剤が個々の鉱石粒子と密に接触した状態で焼成されると、まず carbon と酸化鉄の界面で直接還元および付着酸素などの反応により CO₂, CO を生ずる。するとこれが一つのきつかけとなり個々の鉱石粒

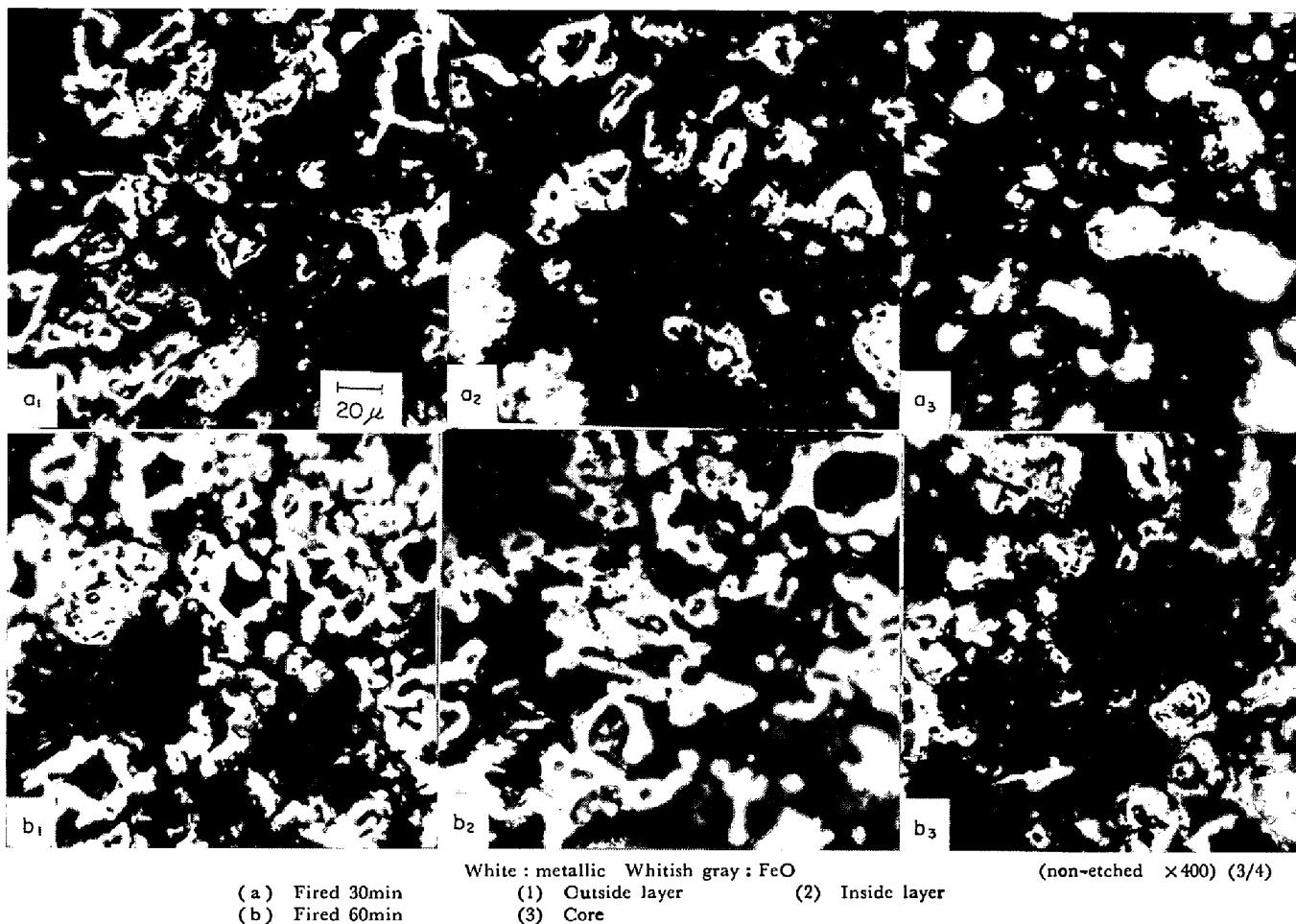


Photo. 6. Microstructure of $B_{200}C_{200}$ fired at 1200°C in N_2 .

子と固体還元剤の間で $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$, $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ の反応が連鎖的に進行することを暗示している。

Photo. 4～9 は各種ガス雰囲気中で $B_{200}C_{200}$ と $B_{80}C_{80}$ をそれぞれ 30, 60 min 焼成したペレットの外, 内, 中心部の顕微鏡写真である。

Photo. 4, 5 からわかるように CO_2 混合ガス中焼成のものは 30 min で表面層に再酸化によって生成した FeO とその囲りに fayalite の組織が見られ 60 min になるとこのような層は内部へと広がり fayalite はさらに増加する。60 min 焼成の $B_{80}C_{80}$ になると外部の FeO 組織はかなり減少しよく発達した fayalite 組織²³⁾で取り囲まれた鉄結晶粒がところどころに観察された。

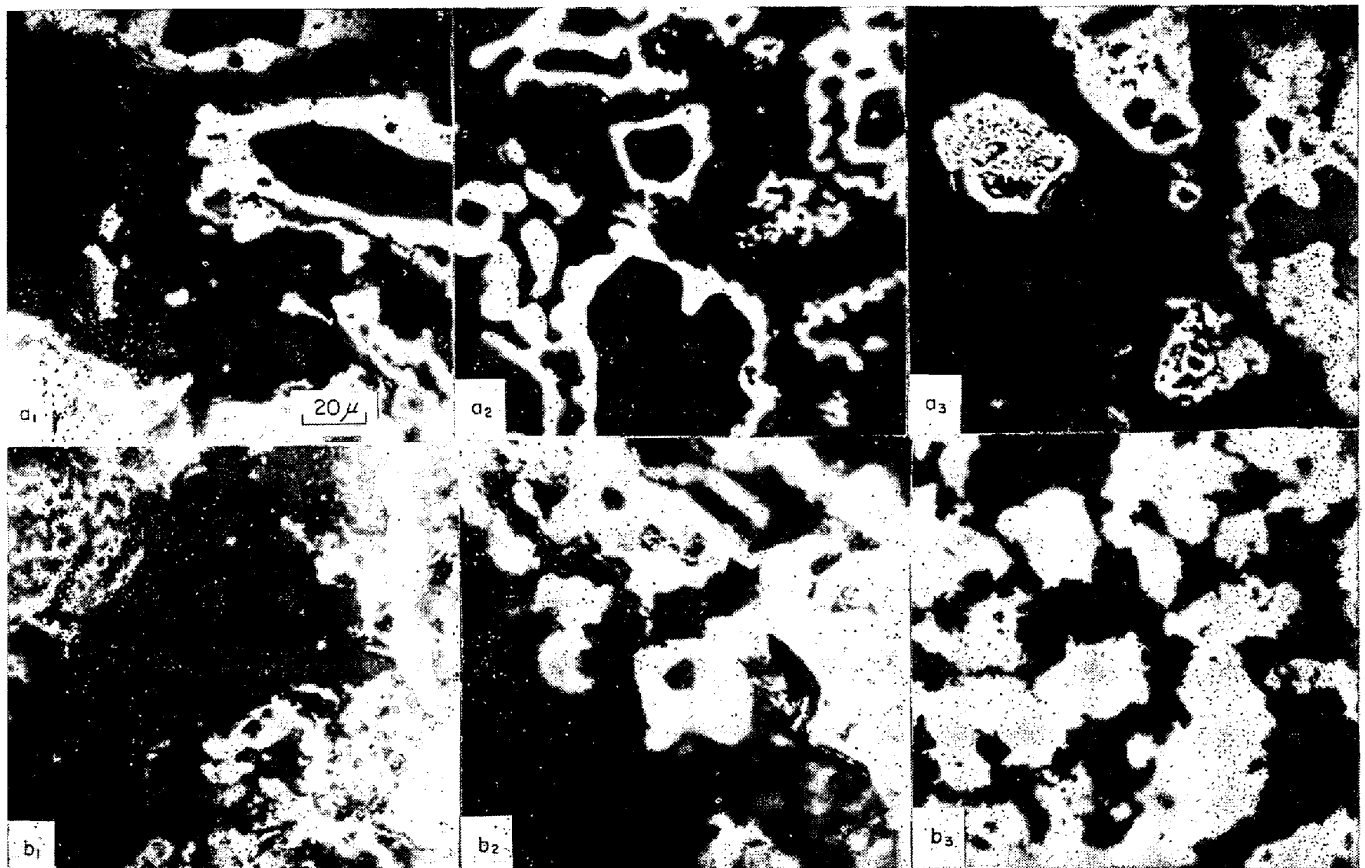
このことから CO_2 混合ガス中で焼成された $B_{200}C_{200}$ はまず還元によって金属鉄粒子が無数に生成しそれらはさらに大きい粒子へと成長してゆくが、一方焼成が進むにつれ混合炭素量が減少するので、それに伴い CO/CO_2 が FeO の安定域に移るためペレット外部から内部に向かって Fe の再酸化が進行する。そうしてできた FeO

の一部は SiO_2 と反応を起こし fayalite を生成するものと考えられる。

$B_{80}C_{80}$ においても還元焼成過程は $B_{200}C_{200}$ と同じ経過をたどるが、この場合 30 min 還元焼成の内、中心部には未反応芯をもつた還元鉱石粒子が多く観察される。また 30 min 焼成はもちろんのこと 60 min にいたつても外部に点々と金属鉄粒の残存が観察されたのは多分出発鉱石粒子が $B_{200}C_{200}$ に比べ大きかつたことに主因したと考えられる。

これに対し N_2 および CO 混合ガス中の還元組織を Photo. 6～9 に示したが、これからもわかるように、両雰囲気中 $B_{200}C_{200}$ と $B_{80}C_{80}$ を焼成した場合、いずれも焼成初期は内部より外部の方が還元されており、しかも金属鉄結晶粒もよく成長している。60 min 焼成のを比較すると $B_{200}C_{200}$ はその差をほとんど示さないのに $B_{80}C_{80}$ は内部に生成した鉄結晶粒が外部より小さい。

なお CO_2 混合ガス中 30 min 焼成 $B_{80}C_{80}$ の内部組織に見られたのと同様この雰囲気中 30 min の $B_{80}C_{80}$ の内部組織にも未反応芯をもつた還元鉱石粒子が見られ



White : metallic Whitish gray : FeO (non-etched ×400) (2/3)
 (a) Fired 30min (1) Outside layer (2) Inside layer
 (b) Fired 60min (3) Core

Photo. 7. Microstructure of $B_{20}C_{20}$ fired at $1200^{\circ}C$ in N_2 .

たが 60 min のにはほとんど見られなかつた。また還元がほぼ完了した $B_{20}C_{20}$ の大きな還元鉱石粒子中内部が空洞になつて見られるものが多数観察された。

以上のごとくマグネタイト混合ペレットの N_2 および CO 混合ガスにおける還元焼成の過程は還元と同時に金属鉄の結晶成長を伴う過程であるのに対し、 CO_2 混合ガス中における還元焼成過程は初期が還元と鉄結晶成長でその後含有炭素量の減少により外部が酸化性雰囲気転ずるため外部より内部へと再酸化が進行する。しかもこの酸化域においては著しい fayalite の生成反応をも伴うという複雑な過程であることが顕微鏡組織的に明らかとなつた。

3.3.2 焼成過程での鉱石割れと層状還元鉄の生成

Photo. 10 は CO_2 , CO 混合ガス中焼成の $B_{20}C_{20}$ に観察された鉱石割れであるが、このように割れる鉱石粒の還元は相対的に遅いように見受けられる。

すでに鉱石割れの原因については多くの議論¹⁴⁾²⁴⁾²⁵⁾があるがこの割れがなにによつて起きたかは明確でない。

Photo. 11 は N_2 および CO 混合ガス中で焼成した $B_{20}C_{20}$ によく見られる還元鉱石粒子で (a), (b) のごとく

く他の鉱石粒の還元と異なり層状模様を形成しながら反応が内部へと進んでいる。

ガス通路(黒い層)と目される部分を含んだこの層状模様はさらに焼成が進むと大きな鉄の結晶粒に成長して (a₂), (b₂) に見られるようなより大きな鉄粒子と空洞に発達してゆく。

以上のように同一産地の magnetite 鉱石であるにもかかわらず個々の鉱石粒子が焼成過程で異なる挙動を示すのはそれら鉱石粒子の持つ物性の差によるものと考えられる。

3.3.3 浸炭組織

Photo. 12 は $B_{20}C_{20}$ を各ガス雰囲気中で 60 min 焼成したものを腐食して観察した顕微鏡組織である。

N_2 , CO 混合ガス雰囲気中には pearlite 組織がはつきり観察される。この pearlite 化の程度は N_2 ガスより CO 混合ガスのほうが、また外部より中心部のほうが進んでいる。

これからマグネタイト混合ペレットを中性または還元雰囲気中で焼成をおこなうと、その過程で還元鉄への浸炭がおこることを知る。この浸炭の過程は当然ガスと固体

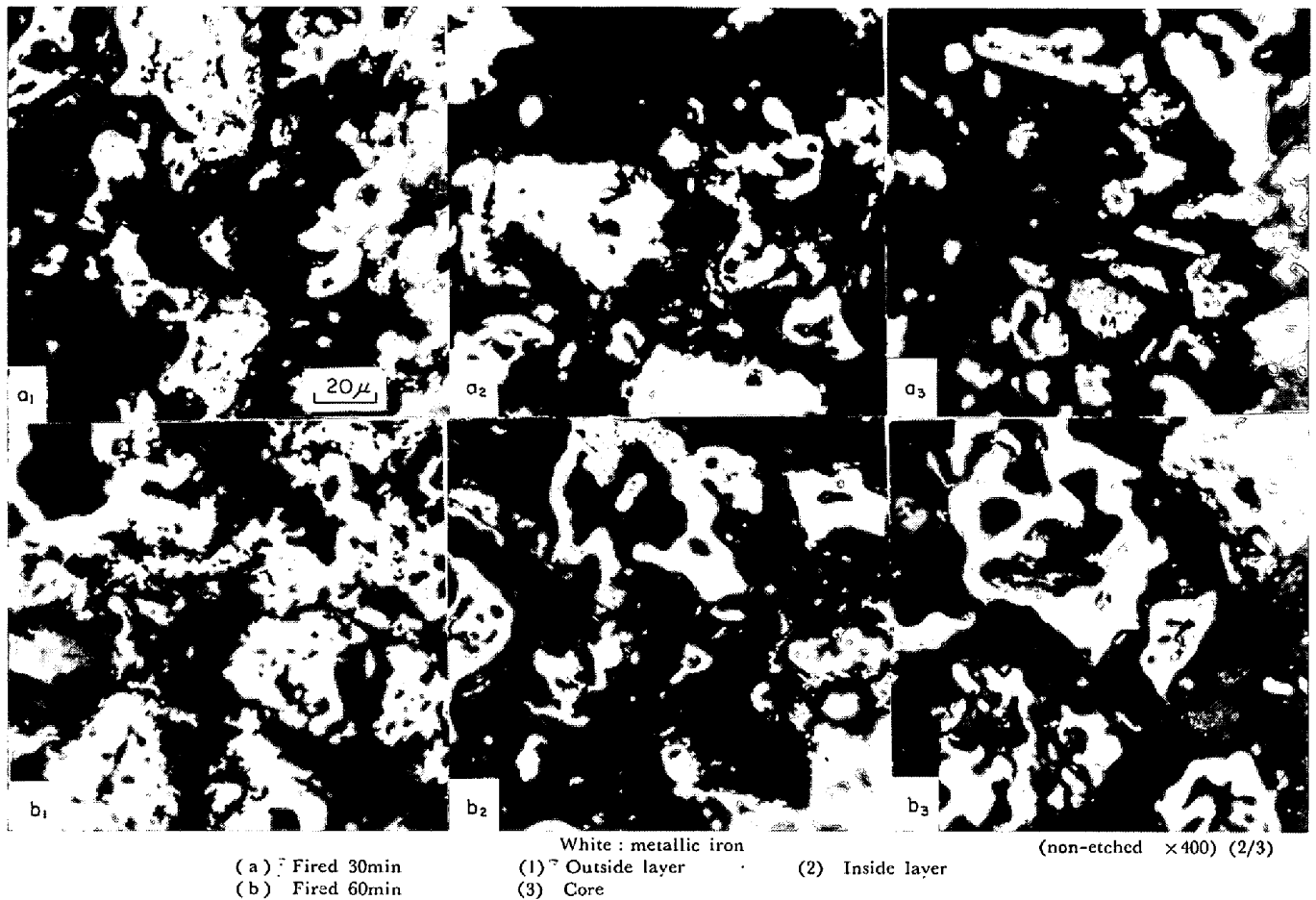


Photo. 8. Microstructure of $B_{200}C_{200}$ fired at $1200^{\circ}C$ in $CO-N_2$.

浸炭が並行したものと見られるがとくにガス浸炭では CO 分圧の影響が大きく働いたものと考えられる。なお CO 混合ガス雰囲気下の浸炭は外部より内部にいくにつれ著しくなるがそれは内部の残留炭素量が外部より多いことからして内部にゆくにつれ固体浸炭の影響がでてきたためと考えられる。

なお前述した CO 混合ガス雰囲気中焼成のさい残留炭素の増加は析出炭素量のほかにガスからの浸炭量も考慮されねばならない。

4. 総 括

Musan マグネタイト鉱石と無煙炭からなる混合ペレットの焼成時の還元へのガス雰囲気の影響およびその過程の性状変化を X-ray および顕微鏡的に調べた。その結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) マグネタイト混合ペレットは $1150^{\circ}C$ 近辺から還元反応が急速になり鉱石、無煙炭粒子が細かく無煙炭量の多いものほど還元される。

(2) $B_{200}C_{200}$ を CO_2 混合ガス中 $1200^{\circ}C$ で焼成すると fayalite の生成によつて外周に緻密な殻を作

り激しい収縮と溶着を引き起こす。

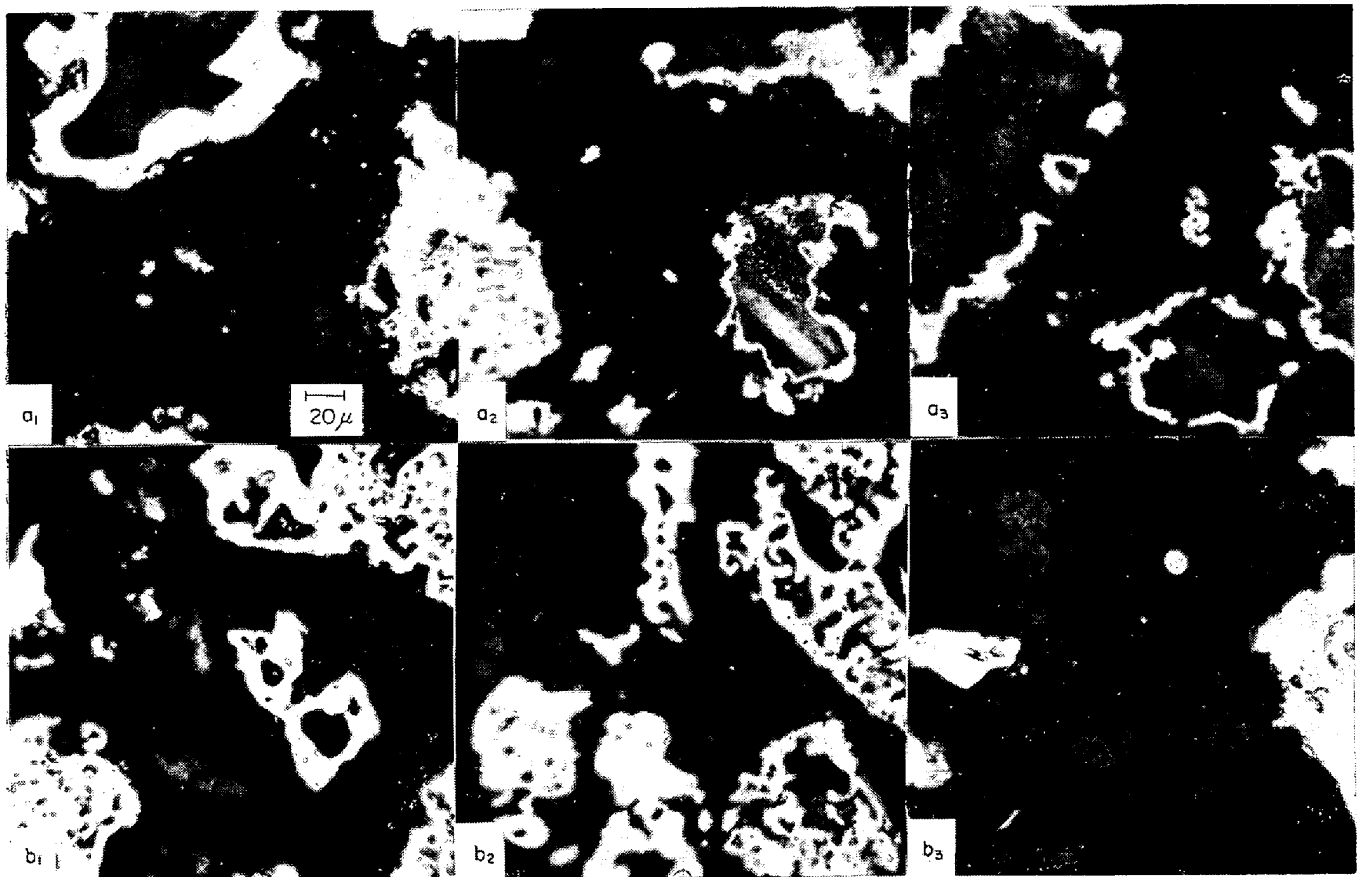
(3) N_2 , CO 混合ガス中 $B_{200}C_{200}$ の $1200^{\circ}C$ 焼成ではガス雰囲気による還元の違いをはつきり認め難いが、 $B_{200}C_{200}$ の還元には CO 混合ガスが有利と見られる。

(4) 各ガス雰囲気中 $1200^{\circ}C$ 焼成における含有炭素量は焼成 30 min まで急速に減少する。とくに CO_2 混合ガスの場合がもつとも激しい。

なお CO 混合ガス中では焼成後期に残留炭素の増加が観測されたが、これは冷却過程での炭素析出と浸炭による増加量と考えられる。

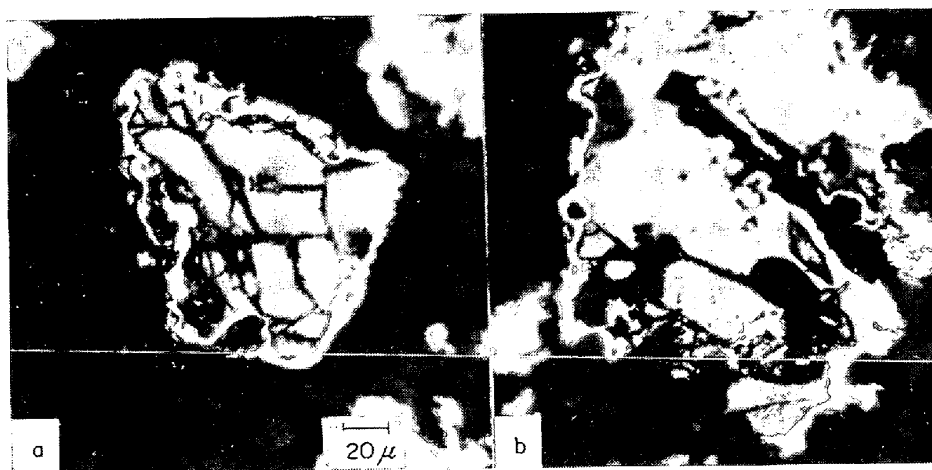
(5) CO_2 混合ガスの焼成過程では fayalite の生成が外部で顕著に見られ、その結果特有の殻を形成する。この殻が緻密である場合はそれによつて囲まれた内部で還元が進む、また N_2 ガスでも反応初期には全域にわたつて fayalite が若干生成され、後期には再び還元されて α -quartz を遊離することを X-ray 的に確認した。

(6) マグネタイト混合ペレット中の鉱石粒子の還元はほぼ topochemical に進行するものと見られ、その傾向は鉱石粒子が大きくなるにつれ顕著となる。



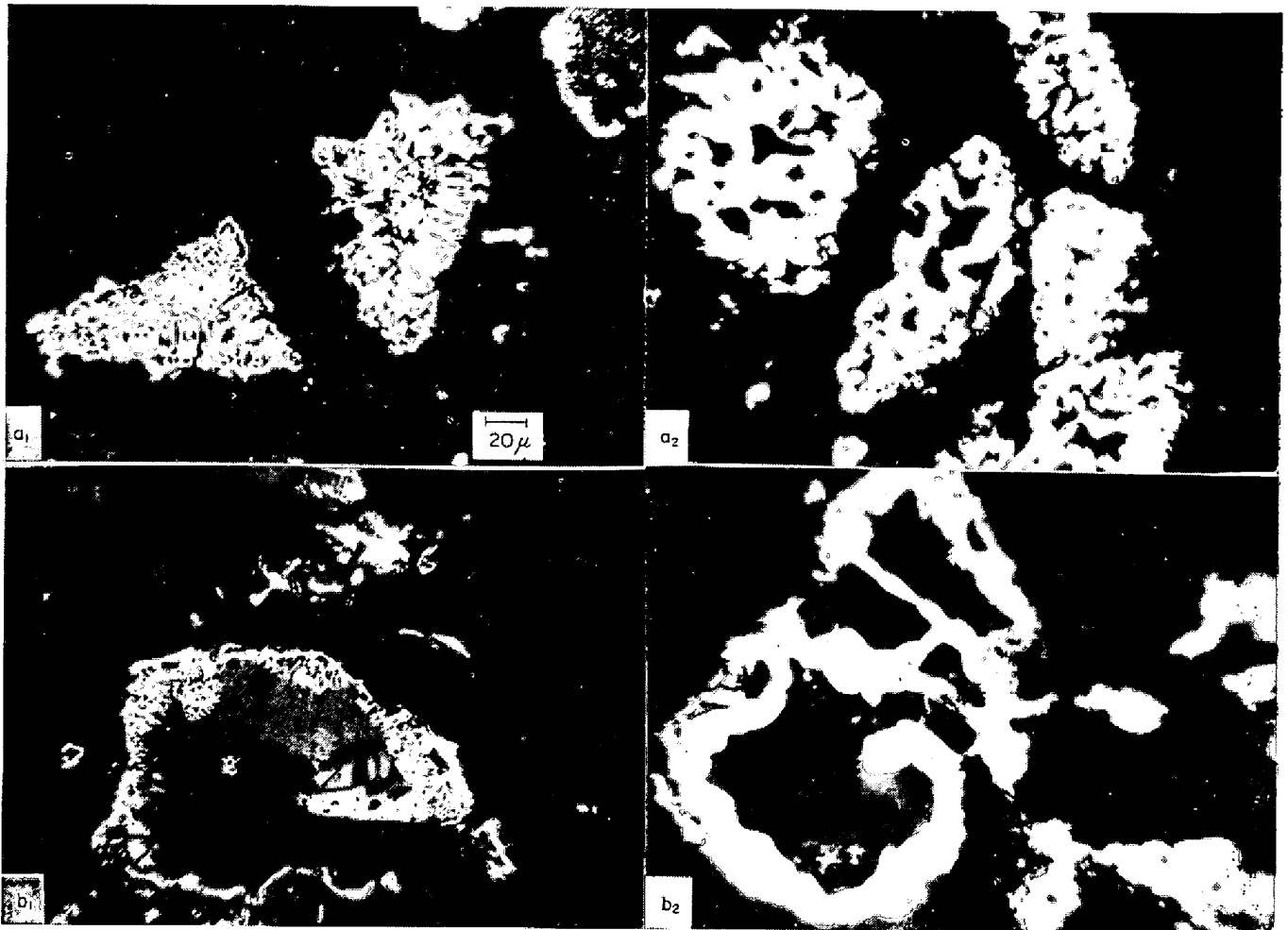
White : metallic iron Whitish gray : FeO
 (a) Fired 30min (1) Outside layer (2) Inside layer (non-etched ×400) (2/3)
 (b) Fired 60min (3) Core

Photo. 9. Microstructure of $B_{80}C_{20}$ fired at $1200^{\circ}C$ in $CO-N_2$.



White : metallic Whitish : FeO (non-etched ×400) (5/7)
 (a) CO_2-N_2 (b) $CO-N_2$

Photo. 10. Decrepitation of ore particle of $B_{80}C_{20}$ fired 30min at $1200^{\circ}C$.



(a) Fired in N_2 -atmosphere (1) Firing time, 30min (non-etched $\times 400$) (2/3)
 (b) Fired in $CO-N_2$ atmosphere (2) Firing time, 60min

Photo. 11. Lamellar structure of metallic iron in pellets ($B_{60}C_{20}$) fired at $1200^\circ C$.

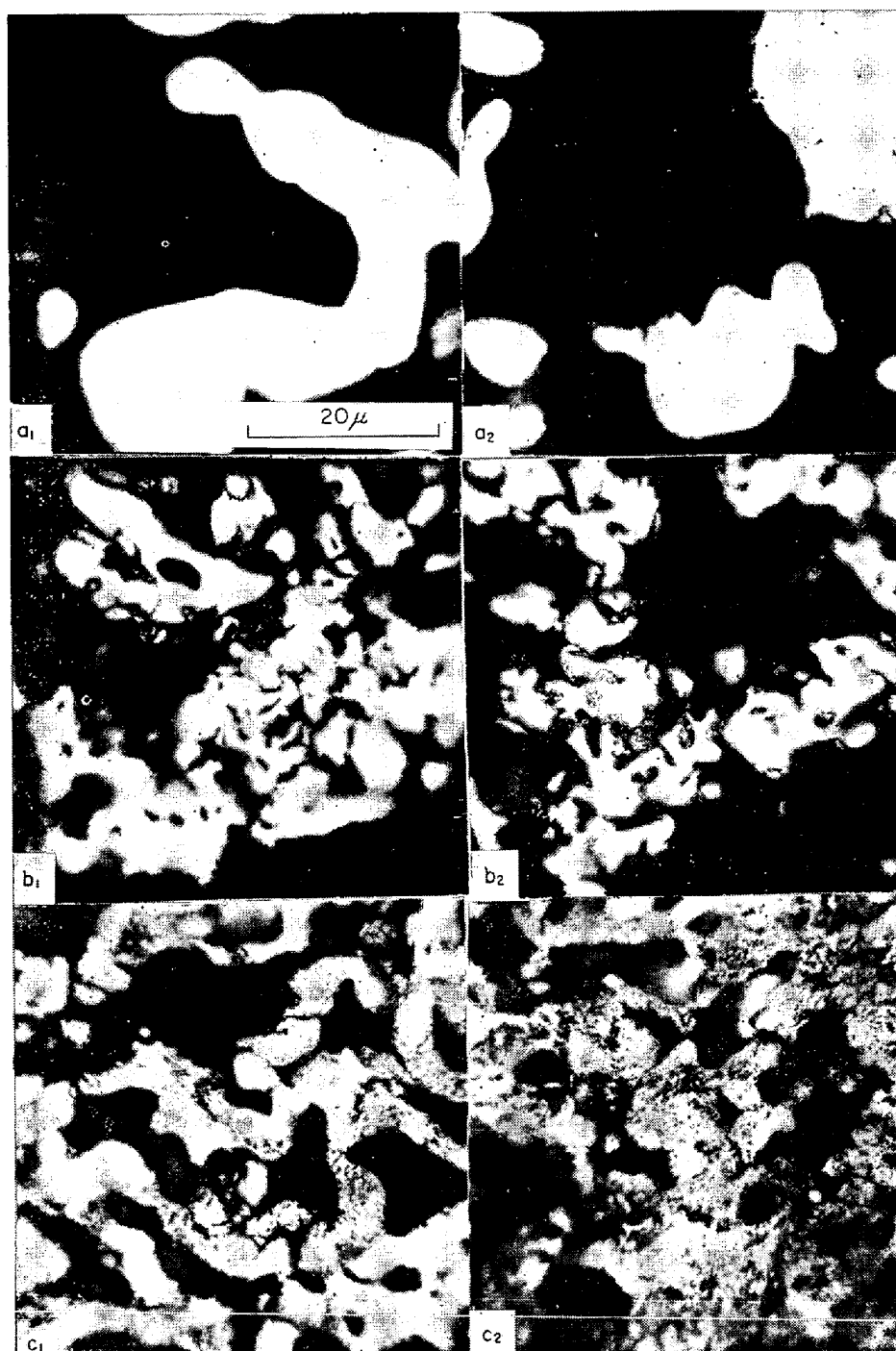
(7) 同一産地の鉱石であるにもかかわらず熱割れや特異な還元性状を示す鉱石粒子のあることを顕微鏡的に確認した。

(8) マグネタイト混合ペレットを N_2 および CO 混合ガス中で焼成をおこなうと還元鉄の浸炭がおこることを確認した。

終わりに本研究を遂行するにあたり終始有意義なご意見と種々の便宜を賜わった当研究室の皆様は厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) J. A. PEART, et al.: J. Metals, 12(1965), p. 1396
- 2) N. B. MELCHER, et al.: J. Metals, 7(1966), p. 795
- 3) P. L. WOALT: J. Metals, 12(1966), p. 243
- 4) 雀部: 鉄鋼技術論, (1968)
- 5) G. I. KONTOROVICH, et al.: Stal' (in English), 11(1959), p. 797
- 6) J. A. LNNES: J. Metals, 4(1963), p. 294
- 7) J. P. HANSEN, et al.: J. Metals, 4(1961), p. 314
- 8) L. A. PETROV, et al.: Stal' (in English), 12(1968), p. 1001
- 9) 神谷, 大場: 鉄と鋼, 52(1966) 3, p. 244
- 10) V. Ya. MULLER, et al.: Stal', 2(1961), p. 80
- 11) 谷口, 久保: 鉄と鋼, 56(1970) 2, p. 157
- 12) P. L. WALKER, et al.: J. Phys. Chem. Solids, 63(1959) 2, p. 14
- 13) T. F. BERRY, et al.: J. Amer. Ceram. Soc., 39(1956), p. 308
- 14) A. D. GOTLIB(館訳): 高炉製鉄法の理論, (1966)
- 15) ASTM Card: No 6-0696, (1961)
- 16) ASTM Card: No 6-0615, (1961)
- 17) ASTM Card: No 5-0490, (1961)
- 18) ASTM Card: No 9-307, (1961)
- 19) J. WHITE, et al.: JISI, 148(1943), p. 579
- 20) G. R. MORTON, et al.: JISI, 12(1969), p. 1556
- 21) 渡辺: 金属学会誌, 27(1963) 8, p. 365



(a) $\text{CO}_2\text{-N}_2$ -atmosphere (1) Outside layer
 (b) N_2 -atmosphere (2) Inside layer
 (c) CO-N_2 atmosphere
 (etched by picric acid $\times 1000$) (5/7)

Photo. 12. Cementation of metallic iron in pellets fired 60 min at 1200°C .

- 22) 養輪, 山田: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1203
- 23) 日本学術振興会, 製鉄54委: 焼結鉄組織写真識別法, (1968)
- 24) 石光, 菅原: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1760
- 25) 菅原, 佐藤: 鉄と鋼, 55 (1969) 13, p. 1107

討 論

【質問】 神鋼中研 谷村 亨

還元に対する因子として粒子があるが鉄石粒子と炭素材粒子のいずれが支配的か。

【回答】

鉱石および無煙炭の 200 mesh と 60 mesh をそれぞれ組み合わせてつくった $\phi 15$ mm ペレットを 30%CO₂ 70%N₂ の混合ガス雰囲気中、1200°C で焼成したときの結果を Fig. 1 に示した。

この結果では鉱石粒子のほうが還元への影響が大きいことを示している。なお MULLER¹⁾ も鉱石粒子の影響が大きいことを報告している。

【質問】 住友金属 河西健一

1. N₂ 雰囲気内でのテストの場合還元により発生する CO₂ による妨害について、および発生 CO₂ と雰囲気としての N₂ との量的バランスについてお答え下さい。

2. 還元中における割れ、成品還元ペレットの強度についてお答え下さい。

【回答】

1. CO ガスのみの還元の場合は発生 CO₂ が CO ガス流から反応界面への拡散を妨害するものと考えられる。だが混合ペレットのように反応界面と固体炭素が接触しているような条件下では 1200°C という温度域であるから発生 CO₂ は直ちに CO₂+CO=2CO の反応を起こすことにより分圧の高い CO を生成するので還元反応は、上述した CO ガスのみの還元より促進されるのではないかと考えられる。

本実験で各混合ペレットとも焼成中の炭素量の減少と還元率の上昇がよい対応を示したことはそれを暗示していると考えられる。

2. 本実験では試料送入時の熱割れを防ぐため予熱操

作を施したが、それでも焼成物表面に微細な亀裂の発生を見る場合がある。それが何によつたかは不明であるが、さらに予熱時間を長くすると亀裂はかなり減少する。なお構成粒子の細かいペレットほど割れ、亀裂を起しやすいようである。

また表面に割れ、亀裂がない焼成物でも切断面に内部の亀裂と見られるものを観察したが、これは焼成中の収縮がおもに原因したと考えられる。

焼成物の強度は測定していないが B₂₀₀C₂₀₀ は焼成時間が長いと強度はだんだん上がるように見える。その理由としては、CO₂ 混合ガス中での fayalite の生成、N₂, CO 混合ガス中での鉄結晶粒の成長が考えられる。だが B₆₀C₆₀ においては、N₂, CO 混合ガス中 60 min でもかなりもろい。

文 献

1) V. Ya. MULLER, et al.: Stal', 2(1961), p. 80

【質問】 東北砂鉄鋼業 及川 恒

磁選によつてグレードアップしたか。

【回答】

入荷試料については特別にやつていない。しかし本実験では原料鉱石を 60mesh と 200mesh に粒度調製をおこなっている関係上、入荷鉱石はいつたん粉砕をおこなつた。

このとき粉砕の過程で、篩分け残留物中に SiO₂ が濃縮してゆくのを X-ray 分析によつて確認したので既定粒度に調製した物を再び化学分析したところ Table 1 のような結果になつた。