

論 文

UDC 622.341.1-188:669.046.512

酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度

佐藤 彰*・中川龍一*・吉松史朗*・福沢 章*・尾崎 太*²

Melting Rate of Iron Oxide Pellets into Iron Melt

Akira SATO, Ryuichi NAKAGAWA, Shiro YOSHIMATSU,
Akira FUKUZAWA, and Tsuyoshi OZAKI

Synopsis:

Iron oxide pellets being resistant to crushing into pieces on adding onto the iron melt were made from iron oxide powder by pressing and sintering. The melting rate of pellets into iron melt and the reducing rate of pellets by carbon in iron melt were obtained by measuring CO gas evolved. The effects of the kind of iron oxide, oxide additives in pellets, temperature and carbon content of iron melt on the melting rate, and the rate of reduction of solid iron oxides by carbon in iron melt were investigated. The following results were obtained:

(1) The result using heated pellets showed that the heat transfer was not the rate-determining step. The estimated diffusion layer of carbon in iron melt showed that the carbon transfer could be the rate-determining step. Both the carbon transfer and the chemical reaction were estimated to control the melting and reducing of iron oxide.

(2) The relation between the total reduction and the time was linear from about 20% to about 70% of the reduction, where solid iron oxides were reduced by carbon dissolved in iron melt.

(3) The apparent activation energies of melting of pellets into the carbon saturated iron melt were 35 for Fe_2O_3 , 18 and 41 for Fe_3O_4 above and below 1470°C , and further 44 and 79 kcal/mol for FeO above and below 1470°C , respectively.

(4) The melting rates of Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , and FeO pellets into the iron melt at 1570°C were proportional to the 0.57, 0.45, and 0.42 power of the carbon content in iron melt (wt %), respectively. The minimum volume of CO gas evolved was obtained at about 2% C.

1. 緒 言

還元鉄、半還元鉄を原料とする連続製鉄プロセスの開発研究において、これらのペレットの溶鉄中への溶解挙動が極めて重要である。ペレット中の脈石成分の組成と量、未還元酸化鉄量、溶鉄の温度と炭素量、溶鉄上の溶滓などがペレットの溶鉄中への溶解速度に大きい影響をおよぼすことが確認された^{1)~3)}。ペレット中の酸化鉄として含有される酸素量が同じとき、溶解速度は高温では酸化鉄の種類に無関係であつたが、低温では種類によつて差があることが示された⁴⁾。ここでは、酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解速度および固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度を、発生 CO ガス量を測定することによつて求めた。酸化鉄ペレットの溶解速度および還元速度におよぼす酸化鉄の種類、ペレットへの添加酸化物、

溶鉄の温度および炭素量などの影響について検討した。

2. 実験方法

最初に、溶鉄上に添加する際に破碎しない酸化鉄ペレットの製造法について検討した。用いた酸化鉄は Fe_2O_3 粉 (特級および一級相当試薬)、 Fe_3O_4 粉 (一級相当試薬) および FeO 粉 (一級相当試薬の Fe_2O_3 を還元して製造したもので、93.8% FeO) であつた。各種類の酸化鉄粉を焼成前あるいは焼成後、10~50 g 秤量し、圧縮成形した。圧縮成形は断面 7 cm^2 のダイスとポンチを用い、60 t 油圧プレスで $4\sim 6\text{ t/cm}^2$ の圧力で行つた。焼成は $1000^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ 、1~4 h、空気中またはアルゴンガス雰囲気中で行つた。

Fe_2O_3 粉 (特級) 10 g に 2, 4, 8, 16 wt% の CaO 粉 (95.2% CaO)、 Al_2O_3 粉 (一級試薬)、MgO 粉 (一

昭和 54 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 2 月 15 日受付 (Received Feb. 15, 1980)

* 金属材料技術研究所 工博 (National Research Institute for Metals, 2-3-12 Nakameguro Meguro-ku 153)

*² 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

級試薬), SiO_2 粉 (99.8% SiO_2) および CaO-SiO_2 (1:1 の複合添加) を添加したペレットは, 4 t/cm^2 で成形後, 空气中, $1000^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ で焼成した.

ペレットの重さを直視天秤で, 直径と厚さをマイクロメーターで測定し, 比重を求めた.

実験装置は前報^{2)~4)}と同じ 3 kg 雰囲気溶解タンマン炉を主とするものであり, 炉の温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ で制御された. 発生 CO ガス量は積算型の湿式実験用ガスメーターで測定した. メーターの測定範囲が $5 \sim 300 \text{ l/h}$ であつたので, 少量のガス発生量を検出するために常に 60 l/h の窒素ガスを流した.

炭素飽和溶鉄は黒鉛るつぼ, 飽和以外のものは半溶融アルミナるつぼで実験した. るつぼは内径 55 mm, 高さ 19 cm であつた. 溶解材は電解鉄と電極炭素粉からあらかじめ溶製した鉄-炭素合金であつた.

実験手順は以下のものである. 窒素ガス雰囲気中で所定の温度に保持された約 1.5 kg の溶鉄を攪拌し, 表面を清浄にし, 分析試料を採取する. 窒素ガス流量を 2 min 間測定した後, あらかじめ装置内に封じられたペレットを溶鉄上に落とす. 落下時を起点として 5 s ごとにガスメーターの目盛を記録する. 各条件について複数回の実験で再現性を確認した.

発生 CO ガス量が零となるまでの時間をペレットの溶解に要する時間とし, 前報^{2)~4)}と同様, ペレットの重量と溶解に要する時間とから溶解速度 (g/s) を求め検討した. さらに, 溶解に要する時間において主要な役割を果たす固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度について, 文献^{9)~11)}に提示されている種々の還元速度式を用いて検討した.

3. 実験結果

Table 1 は作製された酸化鉄ペレットの比重と, 文献

¹²⁾ の真比重から計算した気孔率を示す. 粉末試料の X 線回折から焼成による酸化鉄組成の変化はないことを確認した. 本実験で主に用いたペレットは表の *** 印であつた. Fe_2O_3 (15 g), Fe_3O_4 (30 g) および FeO (20 g) ペレットのおおよその直径と高さは, それぞれ, $30 \phi \times 4, 30 \phi \times 11$ および $31 \phi \times 7 \text{ mm}$ であつた.

Fig. 1 は酸化鉄ペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解における CO ガス発生量, 時間, 温度および酸化鉄の種類の影響を示す. 図で直線で示したガス発生量の約 20% から約 70% では, 固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元であり, 反応速度は一定である. 反応速度は高温ほど大きい.

Fig. 2 は酸化鉄ペレットの炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間におよぼす溶鉄温度と酸化鉄の種類の影響を示す. 溶解に要する時間は低温ほど長く, 酸化鉄の酸素量が少ないほど長い. 特に, 1320°C 溶鉄に溶解した FeO ペレットは, 10 min 間でわずか 2.2 g であつた. これは, 10 min 後のペレットを水冷し, $105^\circ\text{C} \times 6 \text{ h}$ の乾燥後, 重さを測定して確認した. このペレットを切断して検鏡, EPMA および粉末 X 線回折に用いた. 1470°C 以上の温度では溶解の後期に酸化鉄が液体になることが観察された.

Fig. 3 は酸化鉄ペレットの 1570°C 溶鉄中への溶解に要する時間におよぼす溶鉄の炭素量と酸化鉄の種類の影響を示す. 1520°C の実験では, 炭素量が約 2% になるとるつぼ内壁に鉄と酸化鉄の混合物と考えられる付着物ができ, 内径が減少して実験ができなかつた. 1570°C では, この付着物はできなかつた. 溶解に要する時間は炭素量が 1% 以下になると著しく長くなつた. 酸化鉄を含有する還元鉄ペレットの溶解に要する時間は 2.5 ~ 3.5% C で最小値を示した^{2)~4)}が, 図では最小値を示す炭素量は確認できなかつた.

Table 1. Density and porosity of pure iron oxide pellets.

	Pressed at				Sintered after pressing*				Pressed after sintering**			
	4 t/cm ²		6 t/cm ²		4 t/cm ²		6 t/cm ²		4 t/cm ²		6 t/cm ²	
	g/cm ³	%	g/cm ³	%	g/cm ³	%	g/cm ³	%	g/cm ³	%	g/cm ³	%
Fe_2O_3 (15 g) (special grade)	3.06	41.7	3.23***	38.4***	4.12	21.4	—	—	—	—	—	—
Fe_2O_3 (30 g) (first grade)	—	—	—	—	—	—	—	—	3.82	27.1	3.95	24.7
Fe_3O_4 (30 g)	3.02	41.6	—	—	3.95	23.8	—	—	3.80***	26.6***	—	—
FeO (20 g)	4.36	23.6	—	—	4.05***	29.0***	—	—	—	—	—	—

*: Fe_2O_3 : $1000^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ in air, Fe_3O_4 and FeO : $1000^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ in Ar gas.

** : Fe_2O_3 : $1150^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ in air, Fe_3O_4 : $1150^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ in Ar gas.

*** : used mainly in this report.

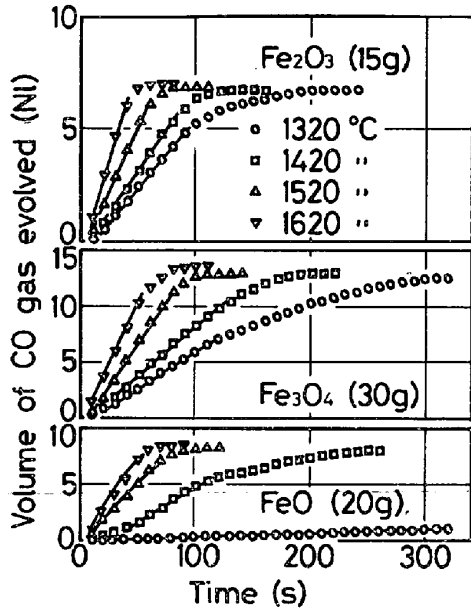


Fig. 1. Relations among the volume of CO gas evolved, the time, the temperature of iron melt saturated with carbon and the kind of iron oxide.

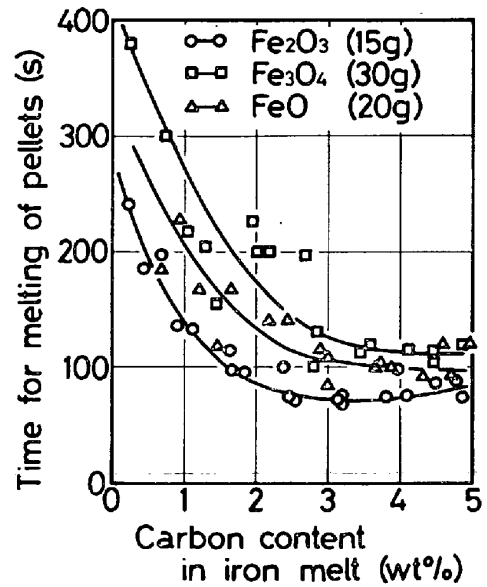


Fig. 3. Dependence of the time for melting of pellets on the carbon content in iron melt at 1570°C and the kind of iron oxide.

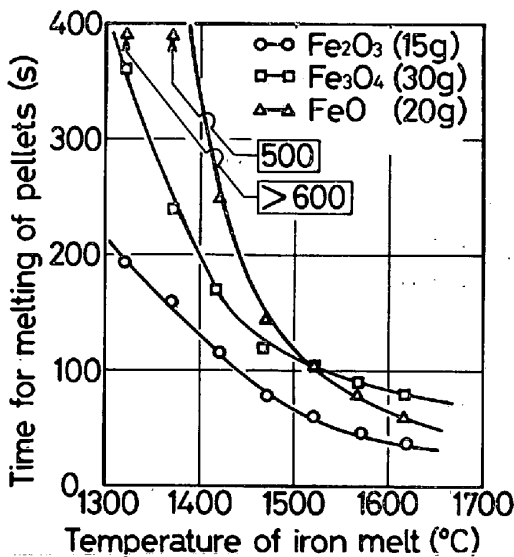


Fig. 2. Dependence of the time for melting of pellets on temperature of iron melt saturated with carbon and the kind of iron oxide.

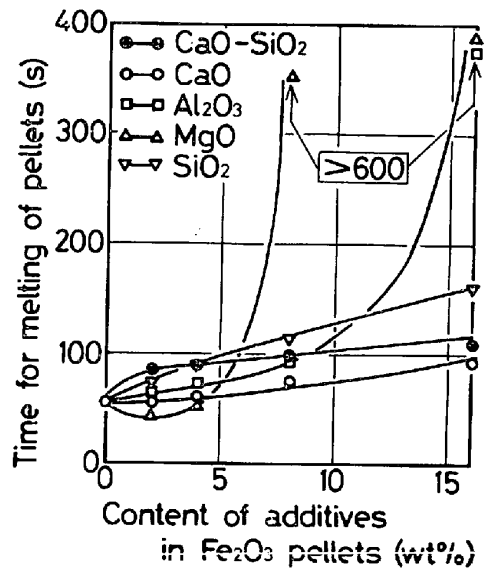


Fig. 4. Dependence of the time for melting of pellets into the carbon saturated iron melt at 1520°C on the content of oxide additives in Fe_2O_3 pellets.

Fig. 4 は Fe_2O_3 ペレットの 1520°C 炭素飽和溶鉄中への溶解に要する時間におよぼすペレット中の酸化物の添加量の影響を示す。CaO, SiO_2 , CaO- SiO_2 を含有するペレットの溶解に要する時間は添加量と共に長くなり、16% 添加量では無添加のもの約 1.5~3 倍になった。Al₂O₃ を含有するペレットの溶解に要する時間は 8% までは前記と酸化物の場合と同じであったが、16% では著しく長くなった。MgO を含有するペレットの溶解に要する時間は 2% では無添加のものよりわずかに短か

つたが、8% および 16% では著しく長かつた。16% MgO ペレットは、10 min 間で 1.7 g 溶鉄中へ溶解した。これは、10 min 後のペレットを水冷、乾燥、重量測定して確認された。このペレットを顕鏡、EPMA、X線回折に用いた。

4. 考 察

4.1 溶解に要する時間

ペレットの溶解に要する時間には、加熱に要する時

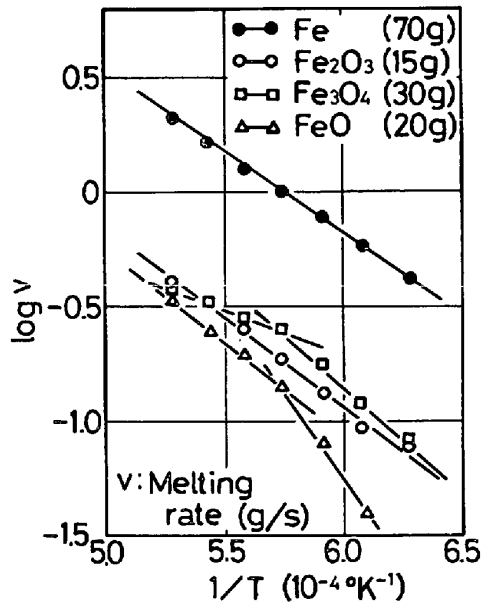


Fig. 5. Relations between the logarithm of the melting rate into the carbon saturated iron melt and $1/T$.

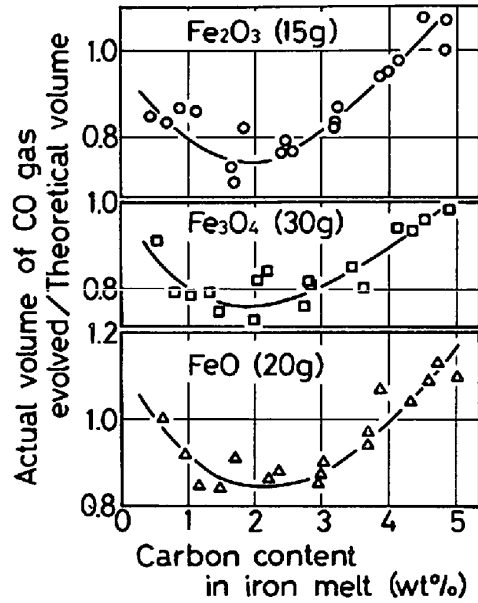


Fig. 7. Dependence of the ratio of the actual volume of CO gas evolved to the theoretical volume on the carbon content in iron melt at 1570°C .

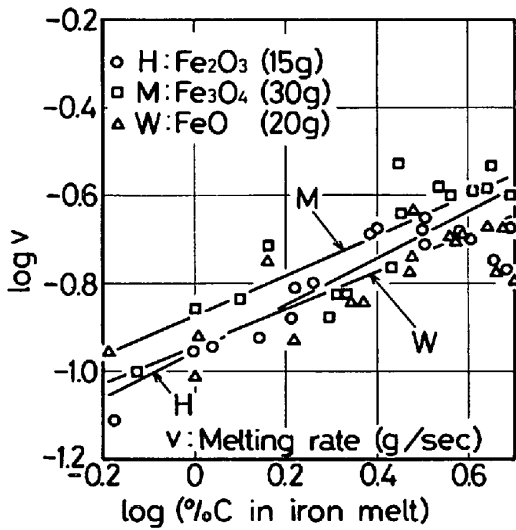


Fig. 6. Relations between the logarithm of the melting rate and the logarithm of the wt % C in iron melt.

間、後述する固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元を要する時間、一部あるいは全部が液体の状態の酸化鉄の溶鉄中炭素による還元を要する時間が複雑に交絡して含まれている。しかしながら、新製鉄プロセスの開発においては、酸化鉄ペレットが溶鉄中へ溶解消滅するのに要する時間、すなわち、溶解に要する時間が重要であると考えられる。そこで、まず、この値を用いて実験結果を考察した。

Fig. 5 は炭素飽和溶鉄中への溶解速度 (g/s) の対数と温度の逆数との関係を示す。Fe₂O₃ ペレットは純鉄ペ

レットとはほぼ同じ勾配の直線関係にある。Fe₃O₄ および FeO ペレットは 1470°C より高温または低温において勾配の違う直線関係にあることが認められる。これらの直線関係から得られるみかけの活性化エネルギーは、Fe₂O₃ では 35 kcal/mol 、Fe₃O₄ の高温および低温域では 18 および 41 kcal/mol 、FeO の高温および低温域では 44 および 79 kcal/mol であった。 1470°C においてみかけの活性化エネルギーが変化することは、酸化鉄の液化と関係しているからと考えられる¹³⁾。すなわち、FeO の融点は $1378^{\circ}\sim 1420^{\circ}\text{C}$ ¹²⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ なので、 1470°C より高温では酸化鉄が液化する。このことは、実際に、反応の後期に液体酸化鉄となつて還元されることから確認できた。

Fig. 6 は 1570°C 溶鉄中への溶解速度の対数と溶鉄中の炭素量 (wt%) の対数との関係を示す。約 $4\% \text{C}$ 以上の領域を除くと、各種の酸化鉄ペレットについて直線関係が認められ、直線の勾配は、Fe₂O₃、Fe₃O₄ および FeO で、それぞれ、 0.57 、 0.45 および 0.42 であった。 1520°C の実験では、前述のように約 $2\% \text{C}$ 以下の領域は実験できず、実験数も少ないが、直線の勾配は少し急であった。

Fig. 7 は 1570°C 溶鉄中への溶解における発生 CO ガス量と溶鉄中炭素量との関係を示す。理論的 CO ガス発生量に対する実測値の比で示した。黒鉛るつぼ中の炭素飽和溶鉄のときのガス発生量は、Fe₂O₃、Fe₃O₄ および FeO ペレットについて、それぞれ、 1.1 、 0.96 お

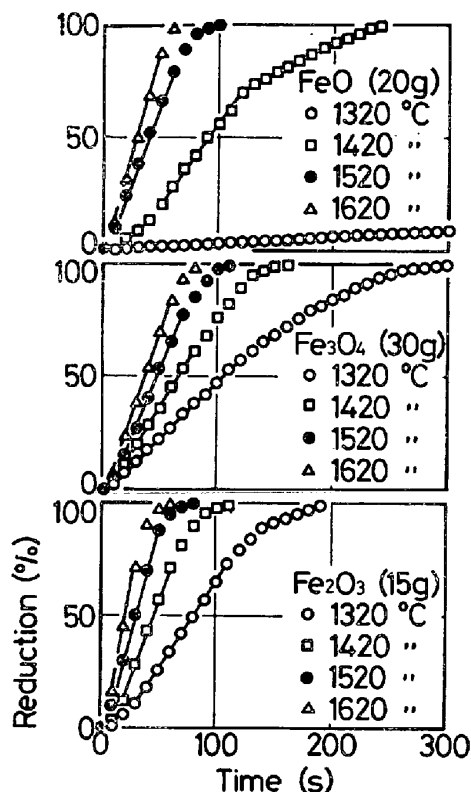


Fig. 8. Effect of the temperature of iron melt saturated with carbon and the kind of iron oxide on the relations between the total reduction and the time.

よび 1.3 であつた。理論値以上となるのは、ペレット重量が少し重いことおよび測定誤差が $\pm 5\%$ であるためである。しかし、FeO は純度が 93.8% であり、残りが Fe_2O_3 であることから著しく高くなつたと考えられる。アルミナをつぼでも、高炭素量の溶鉄でのガス発生量は、黒鉛をつぼのときとほぼ同じであつた。発生ガス量は炭素量が約 2% のときに最小となることが示された。1520°C のときも、発生ガス量は炭素量が約 2% まで、炭素量の減少と共に減少した。約 2% C で発生ガス量が最小となることは、 CO_2 ガスの発生²⁾⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾ から説明できると考えられる。すなわち、高炭素量では発生するガスはほぼ CO であるが、炭素量が低下すると CO_2 の発生量が増加する。しかし、2% C 以下に炭素量が低下するとガス発生速度が低下するため、発生した CO_2 がるつぼ上部の黒鉛円筒と反応して CO になる量が増加するため、ガス発生量は再び増加したと考えられる。

4.2 固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元

のぞき窓からの観察によつて、反応の後期を除いて酸化鉄ペレットは固体状態で溶鉄中へ溶解することが確認された。したがつて、固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元が、酸化鉄ペレットの溶鉄中への溶解において大きな

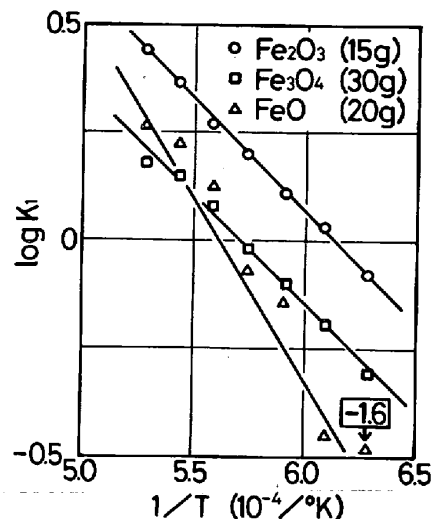


Fig. 9. Relations between the logarithm of K_1 and $1/T$. Values of K_1 (reduction per cent/s) were obtained from the data in Fig. 8.

役割を果たしていると考えられる。

Fig. 8 は全還元率と時間との関係におよぼす炭素飽和溶鉄の温度と酸化鉄の種類の影響を示す。全還元率 20~70% では反応速度は一定であり^{5)~9)}、固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元である。全還元率が 0~20% では下に凸な曲線で、ペレットの加熱に関係すると考えられる。全還元率が 70~100% では上に凸な曲線で、ペレットが小さくなり反応界面面積が減少することおよび液体酸化鉄の還元が起こることによると考えられる。固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度が一定であることは、ガス発生を伴う反応においてバブリングが激しいと物質移動の境界層厚さは十分に薄く、化学反応律速で 0 次反応になることに合致した⁸⁾。しかし、後述のように、境界層厚さを推定したところ、溶鉄中の炭素の移動律速を否定できるほど薄くないことがわかつた。

DANCY⁵⁾ の結果と比較するために、Fig. 8 のデータを一次または二次反応として検討したが、いずれも一致しなかつた。また、KONDAKOV¹⁰⁾ および加藤ら¹¹⁾ の結果と比較するため、提示された速度式によつてデータを検討したが、やはり一致しなかつた。

Fig. 9 は固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元とみなせる Fig. 8 の直線の勾配 K_1 (還元率/s) の対数と温度の逆数との関係を示す。 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 では良好な直線関係が認められ、FeO では 1320°C の値が異常に低いので除外すると、みかけの活性化エネルギーは、それぞれ、23, 23 および 42 kcal/mol であつた。

Table 2 は溶鉄中炭素による酸化鉄の還元についての従来の研究および本研究の結果を示す。本研究で得られ

Table 2. Experimental results in references and the present work.

Author Ref.	Iron oxide		Iron melt		Temperature °C	Atmosphere mmHg	Crucible	Activation energy kcal/mol
	Kind	g	g	wt % C				
Dancy (5)	FeO Fe ₃ O ₄	0.5 "	50 "	sat. "	1 300~1 610 1 580~1 840	100 "	MgO "	43 37
MacRae (6)	Fe ₂ O ₃	3	600	sat.	1 240~1 450	2~600	Graphite	27~44
Lloyd (7)	Fe ₂ O ₃	0.710	180~200	4.15	1 300~1 600	520	Al ₂ O ₃	56
	"	0.333 0.710	"	0.05~ 4.15	1-600	"	"	—
Present	Fe ₂ O ₃	15	1 500	sat.	1 320~1 620	760	Graphite	23
	Fe ₃ O ₄	30	"	"	"	"	"	23
	FeO	20	"	"	1 370~1 620	"	"	42
Present	Fe ₂ O ₃	15	"	0.3-sat.	1 570	"	Al ₂ O ₃	—
	Fe ₃ O ₄	30	"	"	"	"	"	—
	FeO	20	"	"	"	"	"	—

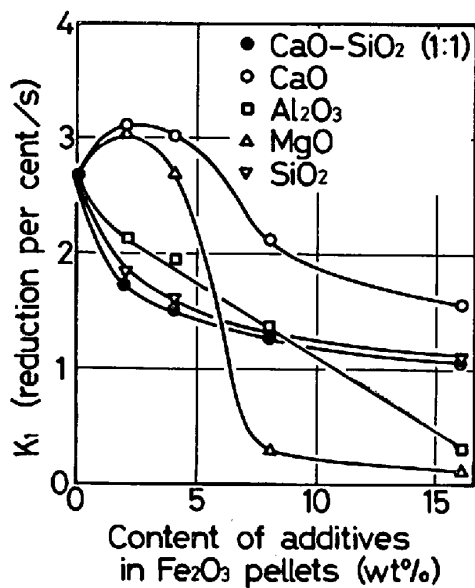


Fig. 10. Dependence of K_1 (reduction percent/s from about 20% to about 70% of total reduction) on the content of oxide additives in pellets reduced with carbon saturated iron melt at 1 520°C

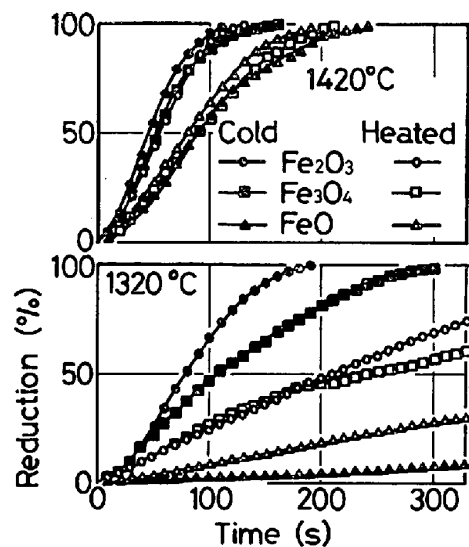


Fig. 11. Effect of the heating of pellets on the relations between the total reduction and the time. The heating of pellets was performed by suspending them with Pt wire at about 2 cm above the iron melt for 5 min. (1 320°C) and 2.5 min. (1 420°C).

たみかけの活性化エネルギーは、従来の研究のものと大差ないことが確認できた。

固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元において、固体中の酸素の拡散を無視し、溶鉄中の炭素が境界層を形成するとして、CO ガス発生速度から境界層厚さを計算した。 $N/A = k_1 \cdot C_{cb}$, $k_1 = D/\delta$ で表され、ここで、 N は単位時間当たり発生する CO ガス量 (mol/s), A は反応界面々積 (cm^2), k_1 は溶鉄中炭素の移動速度定数 (cm/s), C_{cb} は溶鉄中の炭素濃度 (mol/cm^3), D は溶鉄

中炭素の拡散係数 (cm^2/s), δ は境界層厚さ (cm) である。酸化鉄ペレットの溶鉄上に浮ぶ条件から溶鉄との接触面積を求め、反応界面々積とした。文献¹⁶⁾¹⁷⁾のデータを用いて得られた境界層厚さは、炭素飽和溶鉄で $2 \sim 4 \times 10^{-3} \text{ cm}$, 1 570°C, 約 1% C 溶鉄で $8 \times 10^{-4} \text{ cm}$ であつた。森ら¹⁸⁾が鋼クラックの鉄-炭素溶液への溶解の際に用いた $5 \times 10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}$ より小さい。森らの実験が高周波炉による溶鉄の攪拌が十分であるということ

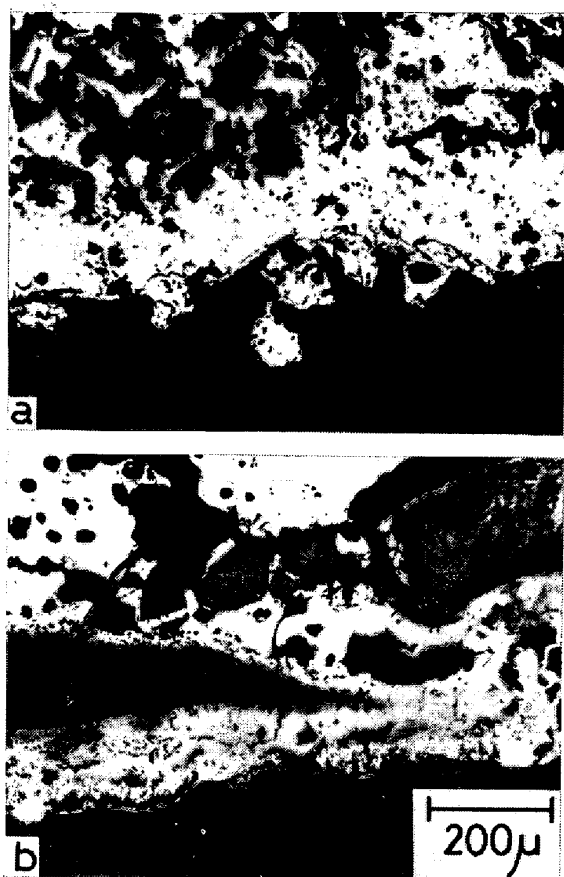


Photo. 1. Microstructures at the melting interface of iron oxide pellets floated for 10 min on the carbon saturated iron melt (lower, not shown). (a) FeO at 1320°C and (b) Fe₂O₃-16% MgO at 1520°C

考慮すると、本実験で得られた小さい境界層厚さは、反応がガス発生を伴い、バブリングによつて反応界面が攪拌されるからと考えられる。しかしながら、炭素移動律速を否定できるほど小さい値が得られたとは言えない。

Fig. 10 は固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度 K_1 (還元率/s) におよぼす Fe₂O₃ ペレット中の添加酸化物の影響を示す。CaO~SiO₂ (1:1 の複合添加)、Al₂O₃ および SiO₂ は還元速度を減少させた。CaO と MgO は約 4% までは還元速度をわずかに増加させるか、または、減少させないが、8% 以上で著しく減少させた。

4.3 酸化鉄ペレットの加熱

Fig. 11 は酸化鉄ペレットを白金線で溶鉄上約 2 cm に吊して加熱した後、炭素飽和溶鉄上に添加したときの還元率と時間の関係を示す。加熱時間は 1320°C および 1370°C では 5 min, 1420°C では 2 min 半であつた。1420°C での加熱では、加熱時間が約 3 min 半ですべての種類の酸化鉄ペレットから液滴が落下し始めたので、

前記の加熱時間でペレットは溶鉄温度まで十分近く加熱されたと考えられた。加熱の効果は酸化鉄の種類によつて逆になつた。FeO ペレットの還元速度は加熱によつて増加したが、Fe₂O₃ および Fe₃O₄ ペレットでは減少した。特に、1320°C では著しいことが示された。1370°C および 1420°C に加熱された FeO ペレットの溶解に要する時間は、加熱しないものに比べて、たかだか 10% ほど短縮されただけであるから、熱移動律速は否定されたと考えられた。

酸素濃度が 0.5 ppm の窒素ガス中における加熱で Fe₂O₃ および Fe₃O₄ は FeO に変換すると考えられる¹⁹⁾。加熱ペレットのガス発生量は、Fe₂O₃, Fe₃O₄ および FeO で加熱しないときより、それぞれ、29%, 19% および 3% 減少したことからもこのことが確認された。したがつて、加熱による還元速度の減少は、この生成した FeO が反応を停滞する原因になつたと考えられるが、FeO が反応を停滞する理由は現在不明である。

Photo. 1 は炭素飽和溶鉄上に 10 min 間浮上していた (a) FeO ペレット (1320°C) および (b) Fe₂O₃-16% MgO ペレット (1520°C) の溶解界面近傍のマイクロ組織を示す。FeO ペレットの溶解界面には鉄と考えられる白い組織があり、酸化鉄と緻密な層を形成している。Fe₂O₃-16% MgO ペレットの溶解界面近傍には MgO が凝集している。鉄と考えられる白い組織は (a) に比べて極めて薄い。内部は両者ともポーラスである。

Photo. 2 は FeO ペレットの溶解界面近傍の組織を EPMA で面分析した結果を示す。a~d は、それぞれ、二次電子線、反射電子線、鉄の K_α および酸素の K_α 線像である。白い組織は Fe K_α が濃く、O K_α がほとんどないことから鉄であることが確認された。また、粉末試料の X 線回折から FeO と Fe が同定された。

Photo. 3 は Fe₂O₃-16% MgO ペレットの溶解界面近傍の組織を EPMA で面分析した結果を示す。a~d は、それぞれ、反射電子線、Mg K_α, Fe K_α, O K_α 線像である。MgO が溶解界面近傍に凝集しており、酸化鉄に固溶²⁰⁾していることも認められる。粉末試料の X 線回折の結果、Fe₂O₃ は FeO に変化していることが確認されたので、MgO は FeO に固溶している²⁰⁾。

5. 結 言

溶鉄上に添加する際に破砕しない酸化鉄ペレットを酸化鉄粉の圧縮成形と焼成との組み合わせによつて作製した。ペレットの溶鉄中への溶解速度および固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元速度を発生 CO ガス量を測定することによつて求めた。溶解および還元速度におよぼす

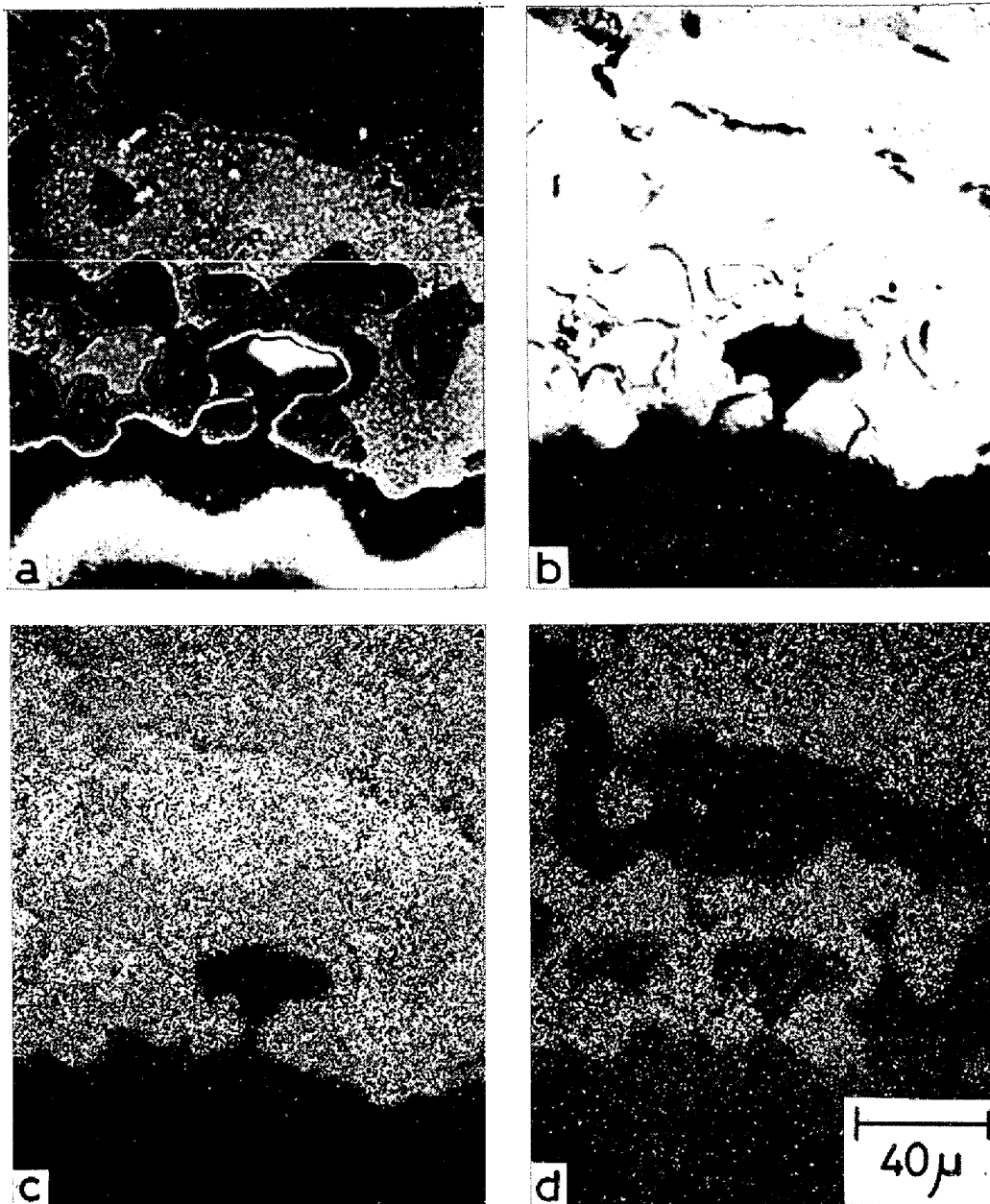


Photo. 2. Electron and X-ray images at the melting interface of FeO pellet floated for 10 min on the carbon saturated iron melt (lower, not shown) at 1320°C. (a) Secondary electron, (b) Back scattered electron, (c) Fe K_{α} , (d) O K_{α} .

酸化鉄の種類，ペレットへの添加酸化物，溶鉄の温度 (1320°C~1620°C) および炭素量などの影響について検討し，以下の結果を得た。

(1) 加熱酸化鉄ペレットの実験において， Fe_2O_3 および Fe_3O_4 は加熱しないものより溶解および還元速度が減少し，FeO の速度だけがわずかに増加したことから，熱移動律速は否定された。

(2) 還元率が約 20 から約 70% までは，還元速度は一定であり，固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元で，化学反応律速の可能性が示された。

(3) 固体酸化鉄の溶鉄中炭素による還元において，

溶鉄の炭素の境界層厚さを計算すると，炭素飽和溶鉄では $2\sim 4 \times 10^{-3}$ cm，1570°C，約 1%C の溶鉄では 8×10^{-4} cm が得られ，溶鉄境界層での炭素移動律速は否定できなかった。

(4) 炭素飽和溶鉄中への溶解のみかけの活性化エネルギーは， Fe_2O_3 では 35 kcal/mol，FeO の 1470°C より高温および低温域では 18 および 41 kcal/mol，FeO の 1470°C より高温および低温域では 44 および 79 kcal/mol が得られた。1470°C での活性化エネルギーの変化は，酸化鉄の液化によると考えられた。

(5) Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 および FeO ペレットの 1570

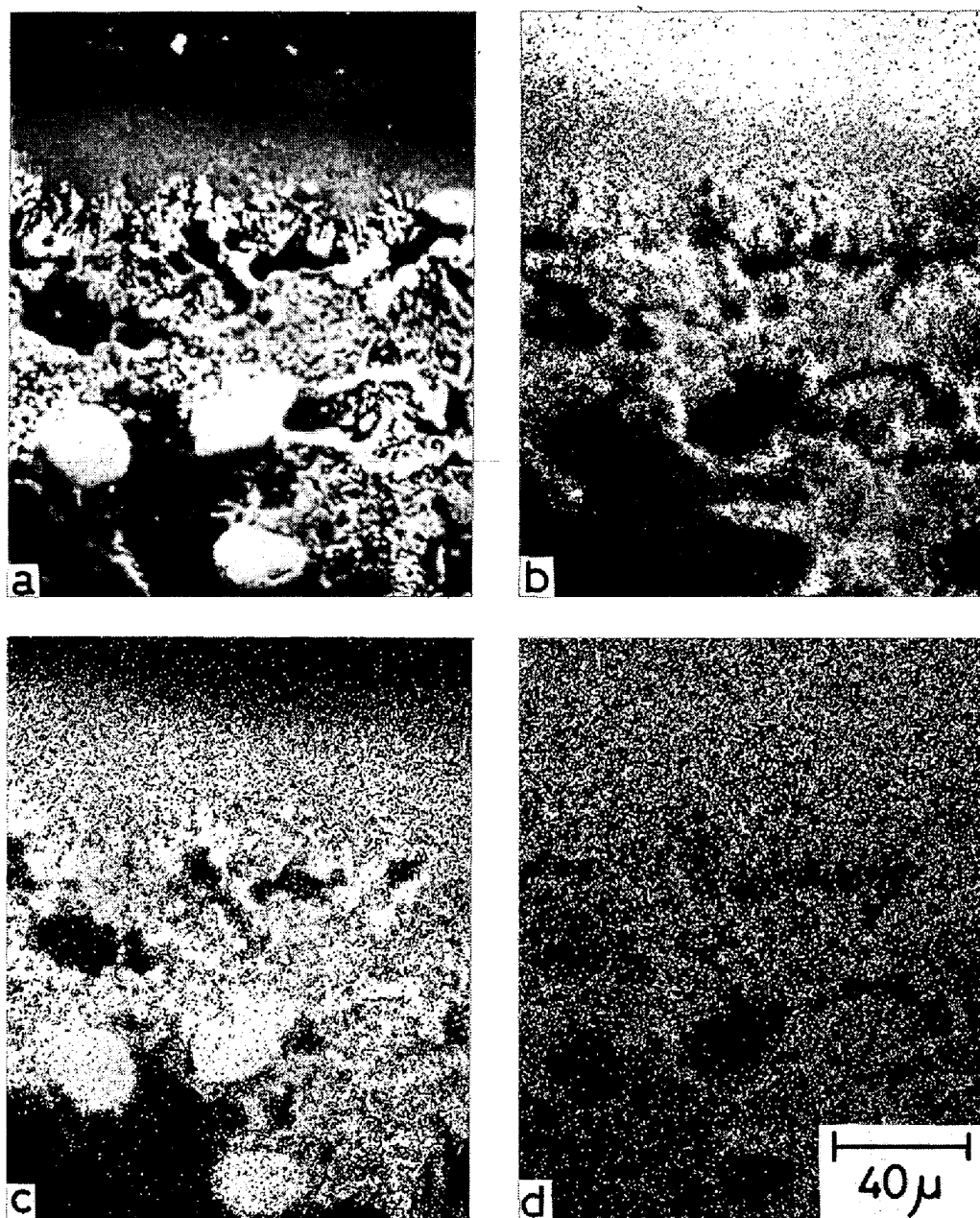


Photo. 3. Electron and X-ray images at the melting interface of Fe_2O_3 -16% MgO pellet floated for 10 min on the carbon saturated iron melt (lower, not shown) at 1520°C . (a) Back scattered electron, (b) Mg $\text{K}\alpha$, (c) Fe $\text{K}\alpha$, (d) O $\text{K}\alpha$.

$^\circ\text{C}$ 溶鉄中への溶解速度 (g/s) は、溶鉄中炭素 (wt%) が 4% 以下において、それぞれ、炭素量の 0.57, 0.45, および 0.42 乗に比例した。また、溶鉄の炭素量が約 2% のとき発生 CO ガス量が最小となり、 CO_2 ガス発生量が最大となるからと考えられた。

(6) CaO-SiO₂ (1:1 の複合添加), Al₂O₃ および SiO₂ を含有する Fe_2O_3 ペレットの溶解および還元速度は大きく低下した。CaO および MgO を含有するペレットの溶解および還元速度は、2~4% ではわずかに上昇したが、8% 以上では著しく低下した。

(7) FeO ペレットの 1320°C 炭素飽和溶鉄中への

溶解速度は、溶解界面に Fe と FeO との緻密な層が形成して著しく低下した。 Fe_2O_3 -8 および 16%MgO ペレットの 1520°C 炭素飽和溶鉄中への溶解速度は、溶解界面に MgO が濃化蓄積して著しく減少した。

文 献

- 1) 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎太, 笠原和男, 福沢安光, 三井達郎: 鉄と鋼, 64 (1978) 3, p. 385
- 2) 佐藤 彰, 笠原和男, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢章, 尾崎 太, 岩井良衛, 福沢安光, 三井達郎: 鉄と鋼, 65 (1979) 2, p. 195

- 3) 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎太: 鉄と鋼, 65 (1979) 12, p. 1683
- 4) 佐藤 彰, 中川龍一, 吉松史朗, 福沢 章, 尾崎太: 鉄と鋼, 66 (1980) 5, p. 545
- 5) T. E. DANCY: JISI, 169 (1951) 9, p. 17
- 6) D. R. MACRAE: J. Metals, 17 (1965) 12, p. 1391
- 7) G. W. LLOYD, D. R. YOUNG, and L. A. BAKER: Ironmaking and Steelmaking, 2 (1975) 1, p. 49
- 8) 佐々木康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978) 3, p. 376
- 9) 高橋謙一, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 61 (1975) 11, p. 2525
- 10) V. V. KONDAKOV, D. I. RYDJONKOV, and D. M. GOLENKO: Izv. Vys. Uche. Zav. Cher. Met. (1960) 4, p. 23
- 11) 加藤栄一, 桜谷和之, 山縣千里: 鑄研報告, (1973) 28, p. 67
- 12) Handbook of Chemistry and Physics (53rd edition) ed. by R. C. Weast (1972~1973), [CRC Press, Cleaveland]
- 13) 桜谷敏和, 森 一美: 鉄と鋼, 63 (1977), S 115
- 14) JANAF Thermochemical Tables, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U. S. A.), (1971), Washington.
- 15) O. KUBACHEWSKI and E. L. EVANS: Metallurgical Thermochemistry (1958) [Pergamon Press, London]
- 16) 溶鋼・溶滓部会報告: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会編 (1972)
- 17) 新制金属講座, 新版製錬編: 鉄鋼製錬, 日本金属学会編 (1965)
- 18) 森 一美, 野村宏之: 鉄と鋼, 55 (1969) 5, p. 347 および 54 (1968) 10, S 420
- 19) A. MUAN and E. F. OSBON (宗宮重行訳): 製鉄における酸化物の相平衡, (1971) [技報堂]
- 20) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. P. McMURDIE: Phase diagrams for ceramists, American Ceramic Society Inc., (1964). Columbus