

© 1992 ISIJ

 ////////////////
 論 文
 ////////////////

焼結鈹の CO-CO₂-N₂ 混合ガス還元の初期段階 におけるカルシウムフェライトの還元挙動に 及ぼす CO 分圧と還元温度の影響

碓井 建夫*・川端 弘俊*²・藤森 敏夫*³
 福田 功*⁴・森田善一郎*

Influence of CO Ratio and Reduction Temperature upon the Reducibility of Calcium Ferrite in Sinter in the Initial Stage of Reduction with CO-CO₂-N₂ Gas Mixture

Tateo USUI, Hirotoshi KAWABATA, Toshio FUJIMORI,
 Isao FUKUDA and Zen-ichiro MORITA

Synopsis :

The reduction behavior of calcium ferrite (CF) in commercial sinter in the initial stage was examined by the gravimetric method.

In a previous work, final fractional reduction, F_f , obtained in the reduction stage from hematite to magnetite at $GR \equiv V_{CO}/(V_{CO} + V_{CO_2}) = 0.2$ (V : flow rate) and EPMA, X-ray and microscopic analyses clarified that at 1003 K and more CF was reduced to magnetite but below about 1003 K CF was hardly reduced and $F_f \approx 0.7$ when the oxygen reducible in this stage was assumed to come from hematite and Fe₂O₃ in CF.

In the present work, influence of both CO ratio GR and reduction temperature T upon the reducibility was studied by changing either GR or T while keeping the counterpart constant. The following "quasi-equilibrium line" below which CF was not reduced was found out within the magnetite stable region in the equilibrium diagram for Fe-C-O system :

$$T = 1030 - 10.2GR - 801GR^2 \quad (873 \leq T \leq 1023 \text{ K})$$

When GR or T were decreased after CF was reduced, "re-oxidation" took place below this line. Long term reduction curve in twice as much as the period for ordinary experiments demonstrated that eight hours were long enough to judge the reducibility of CF and determine F_f .

Key words : ironmaking; reduction; sinter; calcium ferrite; hematite; magnetite; reducibility; re-oxidation.

1. 緒 言

著者らはすでに、実機焼結鈹単一粒子の CO-CO₂-N₂ 混合ガス還元における鈹物相変化の調査¹⁾²⁾と還元速度解析法の検討³⁾を行って、主としてガス比率 $GR \equiv V_{CO}/(V_{CO} + V_{CO_2}) = 0.20$ (V : 流量) の CO-CO₂-N₂ 混合ガスによる実機焼結鈹の初期段階の還元挙動を調べ、以下の結果を報告した²⁾。

(1) 化学分析値および EPMA による定量分析値か

ら、未還元焼結鈹中のヘマタイト、カルシウムフェライト (以後 CF と略記する)、マグネタイトおよびスラグ相の含有量を、物質収支式により求めたところ、マグネタイトとスラグの含有量は林ら⁴⁾の報告とよく対応したが、ヘマタイトと CF については異なっており、製造条件の違いなどが関係しているものと考えた。

(2) EPMA による面分析と X 線回折から、CF は Fe₂O₃-CaO-SiO₂-Al₂O₃ から成る 4 元系⁵⁾であり、還元されるとまずマグネタイト化すると同時に、周りのスラ

平成 3 年 11 月 8 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 8, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*³ 大阪大学工学部 (現: 山陽特殊製鋼(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Sanyo Special Steel Co, Ltd.)

*⁴ 大阪大学工学部 (現: 村田機械(株)) (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Murata Machinery Ltd.)

グ相が鈷物相変化する⁶⁾⁷⁾ものと推察された[†].

(3)(1)の結果を用い X 線内部標準法により、ヘマタイトからマグネタイトへの還元段階における各鈷物相の変化を定量的に求め、CF は 983 K 以下では還元されないが、1033 K 以上では還元されることを明らかにした。またこのような還元挙動は顕微鏡観察からも確認された。

(4)ヘマタイトからマグネタイトへの還元段階において各設定温度で到達還元率 F_f を測定した結果、CF が 8 h 程度の時間内にほとんどすべて還元されるのは 1003 K 以上であり、それよりも低い温度 (993 K 以下) では CF は非常に還元されにくく、到達還元率は 0.7 前後の値となった。引き続き同じガス比率のまま 1173 K まで昇温して最終還元率 F'_f を測定し、各設定温度 T (K) で F_f/F'_f 値を求めたところ、ばらつきが小さくなるとともに顕著な温度依存性が認められ、次式を得た。

$$F_f/F'_f = 7.7 \times 10^{-4} T - 0.04$$

$$(723 \leq T \leq 993 \text{ K}) \dots\dots\dots(1)$$

なお、773 K と 873 K において、マグネタイト安定領域ではガス比率にかかわらず CF が還元されないことを確かめた。以上の CF の還元挙動を Fig. 1 にまとめておく。ここで縦軸の $p_{CO}/(p_{CO} + p_{CO_2})$ は $V_{CO}/(V_{CO} + V_{CO_2}) \equiv GR$ と同じである。

(5)CF が還元される場合には、前報^{8)~10)}の還元速度の解析法 (CF の還元は考慮せずに、その中に存在する Fe₂O₃ 分もヘマタイトとみなして、焼結鈷を単にヘマタイトとマグネタイトの集合体として計算する方法)

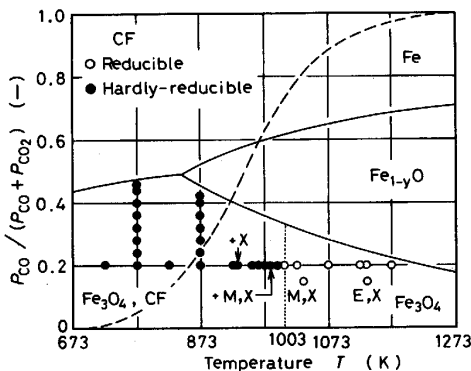


Fig. 1. Summary of previous work¹⁾²⁾ on reducibility of quaternary calcium ferrite (CF) in commercial sinter determined by EPMA (E), X-ray analysis (X), microscopic observation (M) and gravimetric method (No mark).

[†] ここでマグネタイト化した物質とは、純粋のマグネタイトではなく、CaO, Al₂O₃ ならびに SiO₂ を少量固溶したマグネタイトと考えられる⁶⁾⁷⁾¹¹⁾.

には近似解析法として一応の妥当性があることが、(2)の結果から定性的に、また(1)の結果から定量的に裏付けられた。一方、CF が還元されない場合には、(4)の結果に従って被還元酸素量の振り分け方を修正する必要があり、 $F_f \approx 0.7$ よりも(1)式を用いた方がより正確であると考えられる。

本研究では、上記結果なかでも(4)に関連して、ガス比率と還元温度を詳細に変化させた実験を行い、CF の還元挙動に及ぼす両因子相互の影響をさらに詳しく検討して、マグネタイト安定領域内に CF がマグネタイト化される境界の線、すなわち“擬平衡線”が存在するかどうかを調べた。

2. 実験

本研究でも、前報^{1)~3)}と同じ実験装置、実機焼結鈷 (主な化学成分 T. Fe 57.08, FeO 5.07, CaO 8.78, SiO₂ 5.46, Al₂O₃ 1.91, MgO 1.37 mass%) を用いた。組成のばらつきの影響を少なくするために、これを約 0.5 g に砕いた粒子を多数用意し、その中から任意に 10 個選んで 5.0 ± 0.2 g とした試料を用い、主としてヘマタイトからマグネタイトへの還元段階における到達還元率を調べる実験を、773~1173 K の温度範囲で実施した。

従来から行ってきた等温・再昇温還元実験における混合ガスの流量と組成は、

$$\begin{aligned} \text{総流量 } V_{CO} + V_{CO_2} + V_{N_2} &= 1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s} \\ & \quad (\text{s. t. p.}) [10 \text{ NL/min}] \\ \text{N}_2 \text{ 流量 } V_{N_2} &= 9.17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} (\text{s. t. p.}) \\ & \quad [5.5 \text{ NL/min}] \end{aligned}$$

ガス比率 $GR \equiv V_{CO}/(V_{CO} + V_{CO_2}) = 0.20$ であったが、本研究ではガス比率を変えるに当たり、CO または CO₂ ガスのどちらか一方の流量を変えたため、変更のたびに総流量も若干変化している。なお流量の調節には従来より質量流量制御器と容積流量計 (乾式ガスメーター) を併用しており、精度の高い混合ガス流量を反応管内に供給している。

また炉内温度の調節についても従来より PID 制御器を用いて、設定値の ± 2 K 以内に制御してきたが、昇降温実験では、電気炉の能力の許す範囲で速やかに目標値まで昇温、あるいは電気炉内に設置された反応管の冷却能力に応じて目標値まで降温した後、直ちにその設定値の ± 2 K 以内に制御した。

本研究では、一定温度でガス比率を変更する還元実験と、一定ガス比率で温度を変更する還元実験を行い、それぞれの還元温度、ガス比率に対応して得られる還元率

の変化を調べることにより、CFが還元されたか否かの判定を試みた。その際に、ガス比率あるいは還元温度を下げる実験も行って、一旦還元されたCFが“再酸化”されるかどうか、すなわち“擬平衡線”¹²が存在するかどうかについても調べた。なお従来、高炉内での反応時間よりは十分長い8h程度の時間で重量変化がほぼ停滞した時点で到達還元率を求めていたが、これの2倍程度長時間にわたり還元する実験も行い、このような評価方法の妥当性についても検討した。

3. 実験結果および考察

3.1 ガス比率を変化させた還元実験

(a) 773 K の場合

773 Kにおいてガス比率 $GR = 0.20$ で十分等温還元を行った後、CO濃度の高い方へガス比率を段階的に変化させた。

$$GR = 0.20 \rightarrow 0.24 \rightarrow 0.28 \rightarrow 0.32 \rightarrow 0.36 \rightarrow 0.40 \rightarrow 0.44 \rightarrow 0.46$$

と変化させた場合については2度実験を実施し、一例を前に報告したが³⁾、いずれの実験でも、ガス比率が高くなるに従い還元の駆動力が大きくなった分だけわずかに残っていたヘマタイトの還元が進行するだけで、マグネ

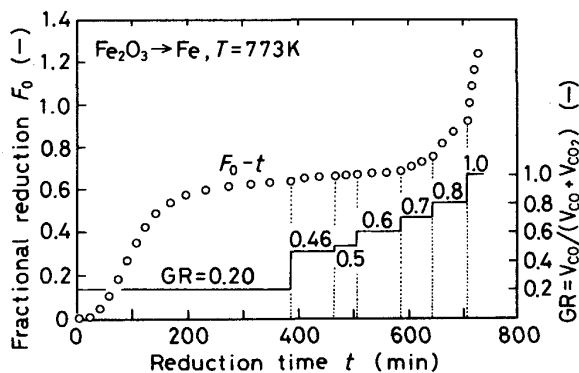


Fig. 2. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and then under stepwise rising CO concentration.

¹² 前報²⁾の結論(2)(緒言参照)に述べたことから、4元系カルシウムフェライトの還元において、固溶していた成分の一部がスラグ相へ拡散するものと考えられるので⁶⁾¹¹⁾、“再酸化”の際にも拡散を伴うため元どりの4元系カルシウムフェライトに戻り切るとは考えにくい。したがって、純粋な平衡線とは言えないが、擬似的に平衡線に類した線という意味で“擬平衡線”と呼ぶことにする。なお、HsiehとWhiteman¹³⁾の焼結鉄製造過程の基礎研究によると、4元系カルシウムフェライトは高温で還元性雰囲気においてマグネタイトとシリケート融液に分解し(このことは固相状態の4元系カルシウムフェライトの還元で、スラグ成分を排出しながらマグネタイト化すること⁶⁾⁷⁾¹¹⁾とよく対応している)、冷却段階で中程度の酸素分圧において、マグネタイトがシリケート融液および酸素と反応して4元系カルシウムフェライトを生成するとあることから、固相状態でも、元のカルシウムフェライトに向かって再酸化されようとするのではないかと考えた。

タイト安定領域では低温からの再昇温還元実験(前報²⁾³⁾の $T = 723 \text{ K}$ における実験結果参照)のような大きな変化は見られなかった(すなわち、CFは還元されなかった)。Fig. 2では $GR = 0.20$ で十分還元した後、直ちにマグネタイト/鉄平衡線直下の0.46まで高めて、ほとんど還元が進行しないことを確かめた後、平衡線上の0.50に高めたが、還元率の上昇が非常にわずかであったので、さらに $0.60 \rightarrow 0.70 \rightarrow 0.80 \rightarrow 1.0$ へと高めていった。図より、CFの還元を識別することはできないが、少なくともマグネタイトから鉄への還元については、平衡線よりかなり上にならないと明瞭な上昇が認められないことがわかる。このような挙動が焼結鉄に特有のものであるかどうかを調べるため、酸化鉄ペレットを用いた実験も行った。Fig. 3に示すように、やはり平衡線よりある程度高いガス比率にならないとマグネタイトから鉄への還元が進行しないことから、低温度域において、マグネタイト/鉄平衡線の直上までガス比率を上げても、還元反応はなかなか進行しないという傾向は焼結鉄特有のものではないと考えられる。なお、還元率 F_0 は緒言の(5)に述べたように、CF中の Fe_2O_3 もヘマタイトとみなした上で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元段階における被還元酸素量を基準にとって、その終了点を $F_0 = 1$ として算出している。

(b) 873 K の場合

773 Kの場合と同様に873 Kにおいてもガス比率 $GR = 0.20$ で十分等温還元を行った後、CO濃度の高い方へガス比率を段階的に変化させた。

$$GR = 0.20 \rightarrow 0.24 \rightarrow 0.28 \rightarrow 0.32 \rightarrow 0.36 \rightarrow 0.40 \rightarrow 0.42$$

と変化させる実験を2回行ったが、ほとんど還元が進行しないこと、すなわちCFは還元されていないことと、ウスタイト領域上部の $GR = 0.50$ までガス比率を高め

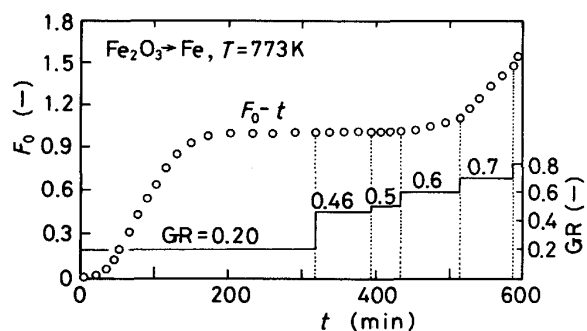


Fig. 3. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and then under stepwise rising CO concentration (Iron oxide pellet).

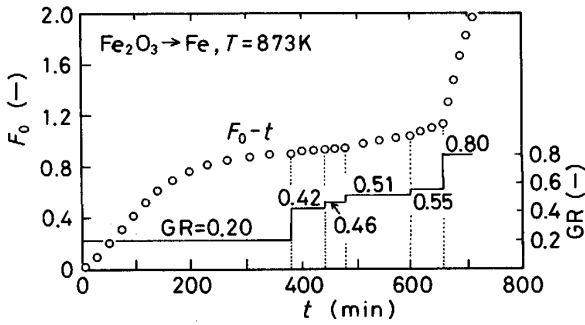


Fig. 4. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and then under stepwise rising CO concentration.

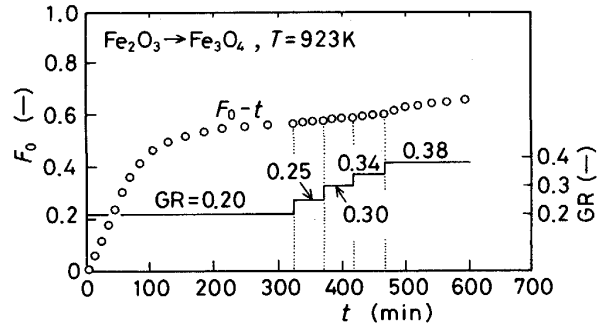


Fig. 6. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and then under stepwise rising CO concentration.

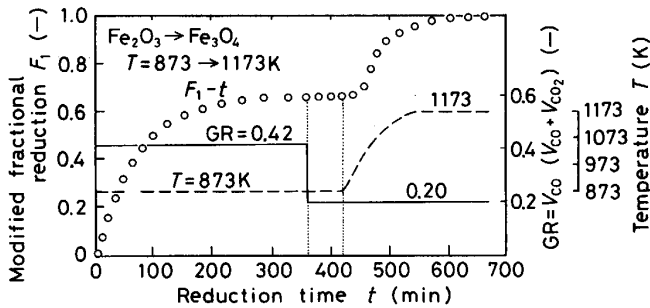


Fig. 5. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and temperature and then under step falling CO concentration and afterwards rising temperature conditions. $F_1 = F_0/F_f'$, where F_f' is the final fractional reduction obtained at $T = 1173$ K and $GR = 0.20$.

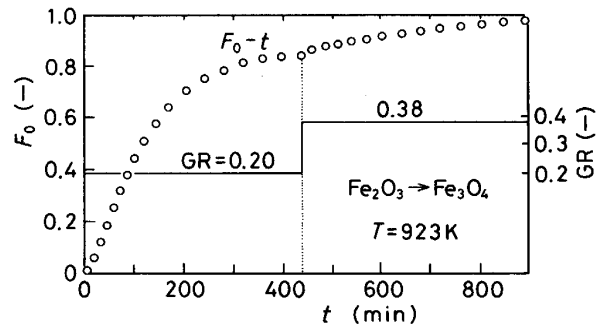


Fig. 7. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and then under step rising CO concentration.

でもほとんど還元しないが、鉄領域上部の $GR = 0.80$ とすると目に見えて還元が進行することが認められた。Fig. 4 では $GR = 0.20$ で十分還元した後、直ちにマグネタイト/ウスタイト平衡線直下の 0.42 まで高めて、ほとんど還元が進まないことを確かめた後、平衡線直上の 0.46 に高めたが、還元率の上昇が非常にわずかであったので、さらに、ウスタイト/鉄平衡線直下の 0.51 に高めたところ還元の進行が認められた。平衡線直上の 0.55 では還元の進行が速まり、鉄領域上部の 0.80 では非常に速いことがわかる。つぎに Fig. 5 では、初めから $GR = 0.42$ で十分還元した後、 $GR = 0.20$ に下げても何も変化しないことを確かめ(もしも $GR = 0.42$ で CF が還元されているとすると、 $GR = 0.20$ に下げたときに再酸化が起こるはずである)、そのまま還元温度を 1173 K に上げて CF が還元されていくことを確かめた。なお、前報³⁾と同様に、 $GR = 0.20$ で 1173 K に昇温して最終還元率 F_f' を得ている場合には、実測還元率 F_0 を F_f' で割った値を $F_1 = F_0/F_f'$ と定義して縦軸に用いた (Fig. 5 の他 Fig. 8, 9, 11, 13, 15)。この

ように整理すると、試料の組成のばらつきの影響がかなり小さくなり、再現性が非常に良くなることを前報³⁾で報告している。

(c) 923 K の場合

Fig. 6 に 923 K で、まず $GR = 0.20$ において十分還元した後、マグネタイト/ウスタイト平衡線直下の $GR = 0.38$ までガス比率を段階的に高めた結果を示す。判定が難しいが、 $GR = 0.34$ 以下では還元の駆動力が大きくなったために、残っていたヘマタイトが還元されただけで、CF はガス比率を 0.34 から 0.38 に変えたときに、初めて還元され始めたと考えた。つまり $GR = 0.34$ までは CF は非常に還元されにくい、 $GR = 0.38$ では還元されると判断した。なお Fig. 7 で、 $GR = 0.20$ において十分還元した後、ガス比率を直ちに 0.38 に高めて明瞭な還元率の上昇が起こることも確かめた。ところで、Fig. 6 と 7 で $GR = 0.20$ における F_0 の値がかなり異なるのは、焼結鉄の組成のばらつきが原因であると考えられる²⁾。

(d) 948 K の場合

Fig. 8 に 948 K で、まずは $GR = 0.20$ で十分還元した後、 $GR = 0.30 \rightarrow 0.34 \rightarrow 0.36$ と高めていったところ、

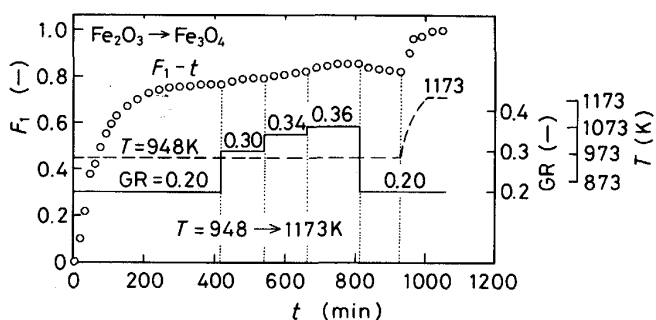


Fig. 8. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and temperature and then under stepwise rising and step falling CO concentration and afterwards rising temperature conditions.

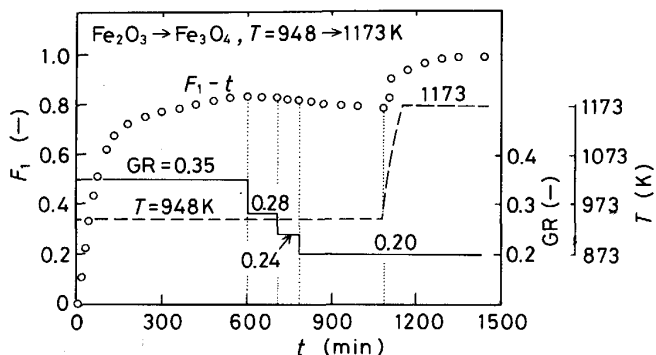


Fig. 9. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and temperature and then under stepwise falling CO concentration and afterwards rising temperature conditions.

0.36 において明瞭な還元の見進が認められ、 $GR = 0.20$ に下げたところ“再酸化”が生じた。また、Fig. 9 に 948 K で、まず CF が還元されると予想されるガス比率 $GR = 0.35$ においてよく還元した後、ガス比率を段階的に $GR = 0.35 \rightarrow 0.28 \rightarrow 0.24 \rightarrow 0.20$ と下げていった結果を示す。0.28 ではかすかに“再酸化”が始まっているように見えるが(残存ヘマタイトの還元と還元された CF の再酸化が同時に起こっているのではないかと考えられる)、0.24 になって初めてはっきりと“再酸化”が始まっていることが認められた。これより、 $GR = 0.35$ では CF は還元されるが、少なくとも $GR = 0.24$ では還元されないと判断した。なお、 $GR = 0.28$ では控え目に、CF は“非常に還元されにくい”という取り扱いにした (Fig. 18 参照)。

(e) 973 K の場合

Fig. 10 に 973 K の結果を示す。まず $GR = 0.20$ において十分還元した後、マグネタイト/ウスタイト平衡線直下の $GR = 0.33$ でも長時間還元し、次に平衡線直

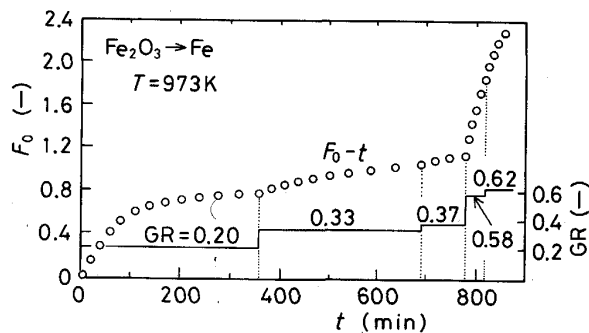


Fig. 10. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and then under stepwise rising CO concentration.

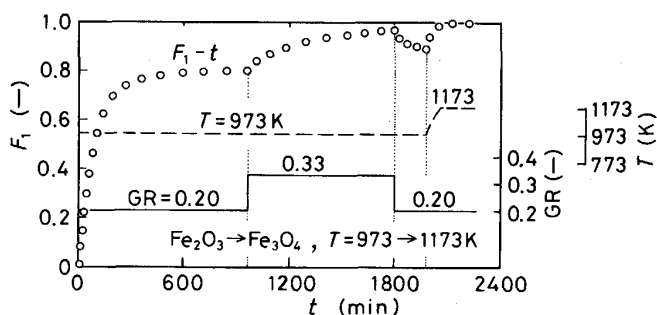


Fig. 11. Long term reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and temperature and then under step rising and falling CO concentration and afterwards rising temperature conditions.

上の 0.37 で還元の上、ウスタイト/鉄平衡線直下の $GR = 0.58$ と直上の 0.62 で還元した。少なくとも、 $GR = 0.20$ では CF は還元されず、0.33 では還元されると考えることができる。

Fig. 11 に、 $GR = 0.20$ で通常の約 2 倍の 16 h 還元した後、マグネタイト/ウスタイト平衡線直下の $GR = 0.33$ でやはり通常より長時間還元し、CF がほぼ還元し尽くされるのを確かめた後、ガス比率を元の 0.20 に戻して、“再酸化”が起こることを見届けてから、引き続き 1173 K に昇温して CF がほとんどすべて還元されることを確認した結果を示す。これより、還元時間が 8 h 程度で CF が還元されるか否かは判定でき、時間が長くなるほど残存ヘマタイトが減っていくが、到達還元率 F_f の値も 8 h 程度の還元でほぼ把握できていると考えられる(緒言中の(4)参照)。また、CF は還元速度が非常に遅いではなくて、還元されない温度・ガス比率の領域が存在すると考えた方がよいことが、この図からもわかる。

Fig. 12 にガス比率を $0.20 \rightarrow 0.25 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.33$ と高めていった場合の結果を示す。 $GR = 0.25$ では CF は

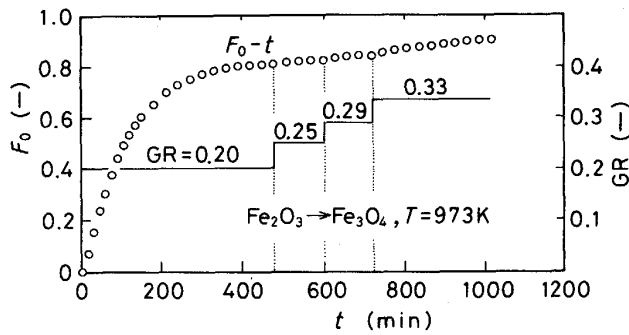


Fig. 12. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and then under stepwise rising CO concentration.

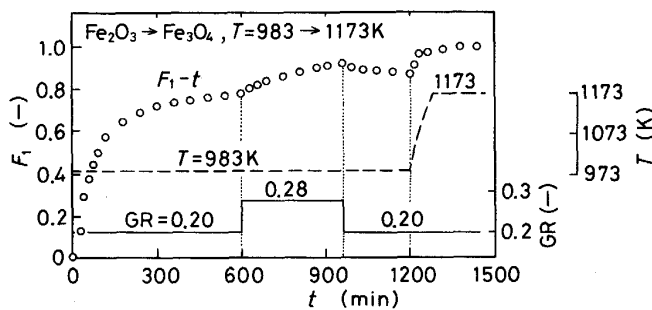


Fig. 13. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and temperature and then under step rising and falling CO concentration and afterwards rising temperature conditions.

非常に還元されにくいと判断したが、GR = 0.29 については CF は還元されると考えてよいかどうか判断が難しい。なお同じ実験をもう一度行ったが、結果は同じであった。そこでこの点については後述するガス比率一定で温度を変化させた実験により判定することにした (Fig. 17 参照)。

(f) 983 K の場合

Fig. 13 に 983 K で、まず GR = 0.20 において十分還元した後、GR = 0.28 に高めて CF が還元され、さらに GR = 0.20 に下げて“再酸化”され、最後に還元温度を 1173 K に高めて、再度 CF が還元される状況を示す。973 K の場合と同様に、単に GR = 0.20 では CF の還元される速度が遅く、0.28 のときには速くなったことにより還元率が上がったのではなく、明らかに還元される領域とされない領域が存在し、983 K ではその境界が GR = 0.20 と 0.28 の間にあるものと考えられる。

(g) 1003 K の場合

Fig. 14 に 1003 K の結果を示す。前報^{1)~3)}で GR = 0.20 において CF は 1003 K より低い温度では還元さ

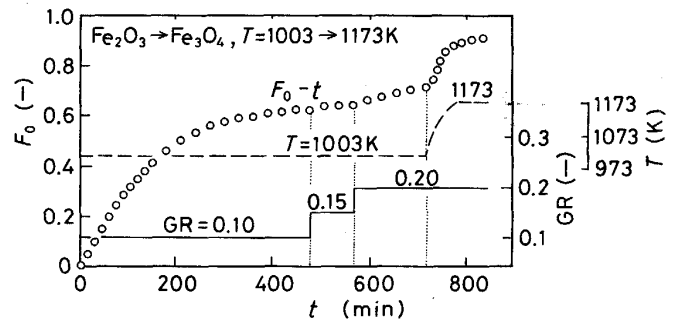


Fig. 14. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and temperature and then under stepwise rising CO concentration and afterwards rising temperature conditions.

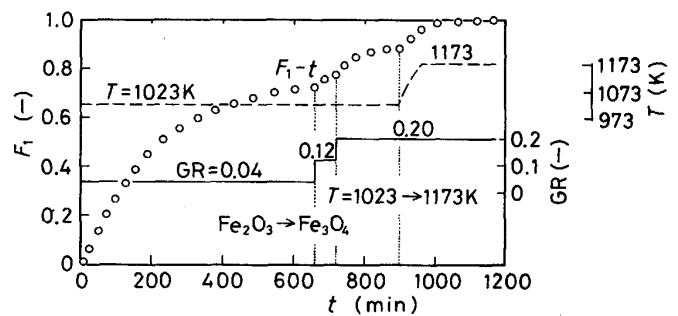


Fig. 15. Reduction curve obtained at a predetermined constant CO concentration and temperature and then under stepwise rising CO concentration and afterwards rising temperature conditions.

れないことを報告したが (緒言中の (4) 参照)、本研究の (c)~(f) で、この温度より低温でもガス比率を上げれば CF は還元されることがわかったので、逆に 1003 K 以上の温度では GR = 0.20 よりも低いガス比率において CF が還元されない領域が存在するものと考えて実験を行った。まず GR = 0.10 において十分還元した後、0.15 に高めたが、CF が還元されていくようには見えなかったため、つぎに 0.20 に高めたところ、はっきりと還元率の上昇が認められた。したがって、GR = 0.15 では CF は還元されないと判断した。さらに、GR = 0.20 のままで還元温度を 1173 K に高めて、CF が十分還元されていくことを確認した。

(h) 1023 K の場合

Fig. 15 に 1023 K の結果を示す。まず GR = 0.04 において十分還元した後、0.12 に高めたところ急激に還元が進んだので、0.04 では CF は還元されず、0.12 では還元されると判断した。なおガス比率をさらに 0.20 に高め、つぎに還元温度を 1173 K に高めて、CF が十分還元されるのを確かめた。

3.2 還元温度を変化させた実験

前節の一定温度でガス比率を変更する実験では判定の

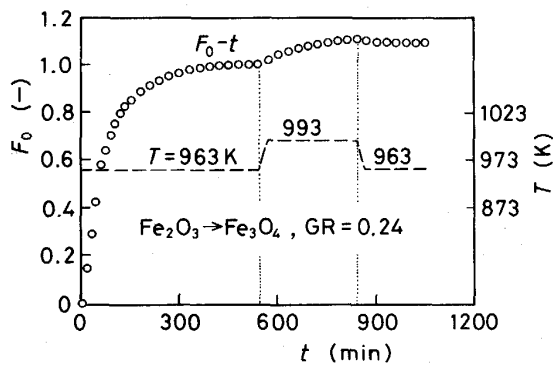


Fig. 16. Reduction curve obtained at a predetermined constant temperature and then under rising and falling temperature conditions.

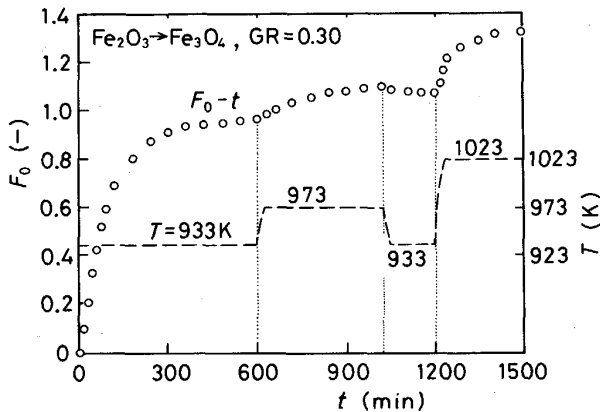


Fig. 17. Reduction curve obtained at a predetermined constant temperature and then under rising, falling and rising temperature conditions.

難しかった 973 K 付近の CF の還元挙動を調べる目的で、以下の一定ガス比率で温度を変更する実験を行った。

(i) GR = 0.24 の場合

Fig. 16 にガス比率を $GR = 0.24$ 一定として、還元温度を変化させた場合の結果を示す。ここでは、まず 963 K において十分還元した後、993 K に高めて還元が進行することを確かめてから、963 K に戻して“再酸化”されることを確認した。この結果から、 $GR = 0.24$ においては、963 K では CF が還元されず、993 K では還元されると判断した。また両者の間に 4 元系カルシウムフェライトがマグネタイト化する反応の“擬平衡線”が存在すると思われる。

(j) GR = 0.30 の場合

Fig. 17 に $GR = 0.30$ の結果を示す。ここでは、まず 933 K において十分還元した後、973 K に高めて還元が進行することを確かめてから、933 K に戻して“再酸化”されることを見届け、最後に 1023 K まで昇温して還元し尽くされることを確認した。これより、933 K で

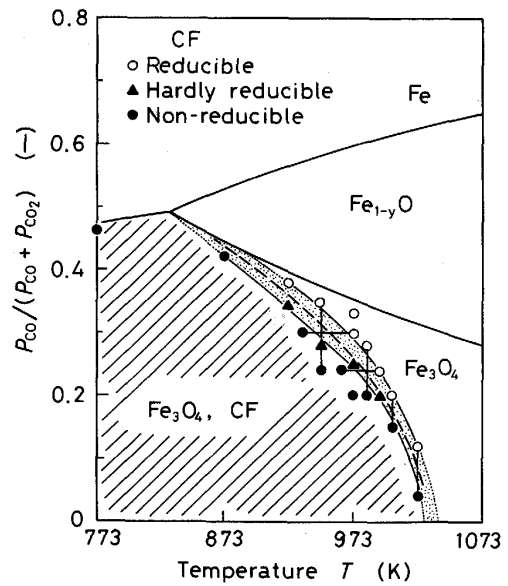


Fig. 18. Non-reducible region of quaternary calcium ferrite (CF) in commercial sinter (hatched region) and “quasi-equilibrium line” given by Eq. (2) (Dashed line).

は CF は還元されず、973 K では還元されると判断した。

3.3 考察

以上の結果をまとめると、まず(a), (b)の結果より、少なくとも 873 K 以下の還元温度では、マグネタイト安定領域内ではガス比率にかかわらず CF は還元されないが、(c)~(j)の結果より 923~1023 K の調査温度範囲内には、低温ほど高いガス比率、高温ほど低いガス比率において、4 元系カルシウムフェライトがマグネタイト化し始める“擬平衡線”が存在するものと考えられる。

(a)~(h)の結果より、ある温度においてガス比率 GR を変化させて調べた際の、CF が還元されないと考えられた最も高い GR 値を●プロットで、非常に還元されにくいと考えられた最も高い GR 値を▲プロットで、また CF が還元されると考えられた最も低い GR 値を○プロットで表示して、Fig. 18 に一括して示した。なお図中のプロットを結んだ縦線“|”は一組の判定を表している(複数の実験により判定したものも含む)が、973 K の場合は(e)で述べたように、判定の難しいデータがあり、図も錯綜してくるので、“|”線を省略した。さらに、あるガス比率において還元温度を変化させて調べた結果((i), (j))も同様にプロットするとともに、一対の判定を横線で表した。また前報^{1)~3)}で、 $GR = 0.20$, $T = 993$ K においては CF が非常に還元されにくいという結果を得ていたので(緒言中の(4)参照)、Fig. 18 中のその位置に▲プロットを付け加えた。Fig. 2~4、

10 で平衡線より少し上では、還元は非常にゆるやかであることを示したが、このことは、重量変化法で平衡線を調べるのはかなり難しいことを示唆している。また実機焼結鉱中の 4 元系カルシウムフェライトは組織によって組成が少し異なると報告されている¹²⁾ので、Fig. 18 に示した [] の幅の中に“擬平衡線”が存在するものと考えられるが、一本の線を実験により提示することはできなかった。

しかしながら、前報¹²⁾の結果をまとめた Fig. 1 と本研究の結果をまとめた Fig. 18 との間には食い違った点はなく、したがって両者を考え合わせるならば、重量変化だけから判定して得た [] の幅より上側では CF は還元されるが下側では還元されないという Fig. 18 の結果には、EPMA, X 線、顕微鏡による裏付けも一部あることになる。そこで、還元速度の解析などのための実用上の見地から、あえて [] の幅のほぼ中央を通る式を作成することにした。幅の中央を通る点を定め、最小自乗法により 2 次式を当てはめた結果、次式

$$T = 1030 - 10.2 GR - 801 GR^2$$

$$(873 \leq T \leq 1023 \text{ K}) \dots \dots \dots (2)$$

を得た。上式を Fig. 18 中に破線で示しておく。

4. 結 論

マグネタイト安定領域において、773~1173 K の温度範囲で、一定温度で混合ガスの比率を増加あるいは減少させる実験と、一定ガス比率で還元温度を増加あるいは減少させる実験を行って、CO-CO₂-N₂ 混合ガスにより実機焼結鉱中の 4 元系カルシウムフェライト (CF) が還元されない領域および還元され始める領域を還元率の変化から調べた。その結果、低温ほど高いガス比率、高温ほど低いガス比率において CF がマグネタイト化し始める“擬平衡線”が存在すること (Fig. 18 参照)、これを横切って温度またはガス比率を下げると“再酸化”が起こることが判明した。ただし、重量変化法で平衡線を調べるのはかなり難しいことと、CF は組織によって組成が少し異なる¹²⁾ことなどから、一本の“擬平衡線”

を実験により提示することはできなかったが、実用上の見地から、その幅 (Fig. 18 の [] の領域) の中央を通る式として (2) 式を提示した。なお CF の還元される領域と還元されない領域の境界付近では、還元されるガス比率・温度であっても、CF の還元は非常にゆっくりと進行する。

また前報^{1)~3)}では、高炉内での反応時間よりは十分長い 8 h 程度の還元時間で重量変化がほぼ停滞した時点で到達還元率を求めていたが、これの 2 倍程度長時間にわたり還元した実験結果から、CF が還元されるか否かの判定および到達還元率の評価は 8 h 程度で十分可能であることもわかった。

おわりに、試料のご提供をいただいた新日本製鉄株式会社へ謝意を表します。

文 献

- 1) T. Usui, M. Ohmi, N. Kitagawa, S. Kaneda, H. Kawabata and Z. Morita: Proc. 6th Int. Iron Steel Cong., Nagoya, Vol. 1 (1990), p. 99 [Iron Steel Inst. Japan]
- 2) 碓井建夫, 近江宗一, 北川伸和, 金田真司, 川端弘俊, 森田善一郎: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1251
- 3) T. Usui, M. Ohmi, S. Kaneda, M. Ohmasa and Z. Morita: ISIJ Int., **31** (1991), p. 425
- 4) 林 秀高, 井上勝彦, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 鉄と鋼, **68** (1982), S738
- 5) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2190
- 6) 中沢孝夫, 佐々木稔: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 112
- 7) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1209
- 8) T. Usui, M. Ohmi, S. Hirashima and Y. Oshima: Proc. 6th Process Technology Conference, Vol. 6 (Fifth International Iron and Steel Congress, Book 3), Washington, DC (1986), p. 545 [Iron and Steel Society of AIME]
- 9) 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 北川伸和: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1956
- 10) 大森康男, 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 北川伸和, 大島 裕: 学振 54 委-No. 1838 (1987 年 11 月)
- 11) Y. Ono, T. Murayama and T. Maeda: Iron Steelmaker, **17** (1990), p. 57; Trans. Iron Steel Soc., **12** (1991), p. 115
- 12) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 1217
- 13) L.-H. Hsieh and J. A. Whiteman: ISIJ Int., **29** (1989), p. 625