

海綿鉄製造の際の鉍石の膨脹，収縮， 焼結について

森 棟 隆 弘*
佐 藤 恭 一*

Study on the Contraction and Expansion and Sintering of Iron Ore, in Producing Sponge Iron.

Takahiro MORIMUNE
Kyoichi SATO

Synopsis: In reducing iron ore with H_2 or CO gas, there is the contraction or expansion in reduced ore, also we can able to see the sintering of them.

In producing sponge iron by fluidized method or shaft furnace these sintering are not favorable phenomena in practice, we must avoid these reactions with studying their reasons.

I. 緒 言

海綿鉄はかなり古くから製造されて来たが，最近鉄鋼製品の研究が進むにつれ，良いものを作るためには，熱処理も良くしなくてはならないが，純良な原料を使わねばならない事が微量元素の研究から判って来ている。

海綿鉄は高品位の鉍石を低温で還元する為に，酸化鉄以外は殆んど還元されず，その材質は極めて純度が高いので，鋼および特殊鋼の原料，或いは品位を高める為の添加原料として注目されている。又粉末冶金の進歩と共にその需要も増し，各所で製造しようとし，又研究されていて，極めて多くの報告がある。

最近，我国に於ても，再び海綿鉄が製造され，又研究されている様なことから，著者等は流動還元並びにシャフト炉における焼結が海綿鉄製造に良くない影響を及ぼす事を避ける為，鉍石のガス還元の際の膨脹，収縮について，基本的に調べ，焼結の原因を明らかにしようとした。

流動還元については次の様な文献がある。

H_2 ガス還元によるものとしては，T.F.Read, J. C. Agarwal, E. H. Shipley¹⁾ 等による Nu-Iron 法では水素ガスで還元するのであるが，温度が上がると還元速度が上がるが，還元鉄が壁に附着するだけでなく，互いに焼結して流動を妨げると云っている。又，R. A. Lubker, K. W. Bruland²⁾³⁾ 等による H-Iron 法では焼結を避ける為に還元温度 $537^{\circ}C$ 以下で，ガス圧力 500Psi で行っている。又ソ連のエス・イ・プリバロフ，ヴェ・エヌ・チイモフィフ氏等は $750\sim 950^{\circ}C$ で H_2 と CO の混合ガスで行っている。塩素蒸発を併用せるものとしては，J. H. Oxley, I. E. Campbell 等が研究をしている。塊鉍をシャフト炉で還元する上島式⁴⁾でも焼結現象は見られる様である。

何れにせよ海綿鉄製造と焼結とは深い関係があり，然も出来るだけこれを避ける必要である。従って，これに関する基礎研究の必要がある。

* 富山大学工学部製錬研究室

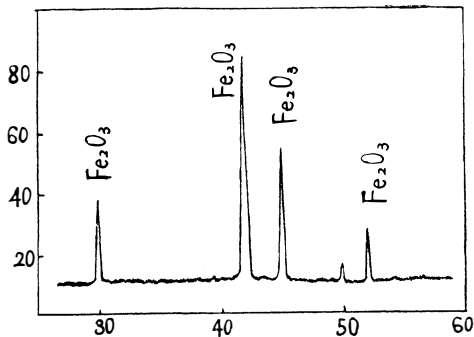
II. 実験試料

実験に使用した鉱石は、インド赤鉄鉱である。

表—1 インド赤鉄鉱成分

Fe	C.W.	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	S	P	Cu
67.68	1.02	0.90	1.35	0.08	0.08	1.06	0.03	0.004	0.031	0.005

図—1 インド赤鉄鉱自記X線



P, S, Cu, MnO が低く, SiO₂, Al₂O₃ も極めて低く Fe は67, 68%で極めて純良な鉱石であり, 鉱石としては我国で入手出来る最高のものである。

図—1 はインド赤鉄鉱のX線廻折であって Fe₂O₃ からなる極めて純良な鉱石である事が知れる。

表—2 に炭素分析に使用した海綿鉄の成分を示す。

表—2 海綿鉄成分

T.Fe	M.Fe	FeO	C	S	P	Cu	還元率
90.98~93.46	82.25~89.55	5.03~12.41	0.8~1.4	0.008~0.022	0.067	0.02	89.57~95.82

M.Fe 高く S, Cu 低く P は 0.06 で少々高いが純良なものである。

III. 実験結果

1. 還元実験

実験装置としては横型管状炉を用い, 使用したガスは硫酸に蟻酸を滴加して発生させ, 良く洗滌して純なものとした CO ガス, H₂ ガスは市販の H₂ ガスを清浄装置を通して用い, 温度, 時間を変えて, 還元前後の伸縮の割合と焼結の有無を調べた。試料はインド赤鉄鉱を粉碎し, 14~28mesh に整粒したものを空気浴中で 120°Cで3h 乾燥し, デシケーター中にて保存して用いた。試料は 2g 秤り, (焼結を調べ検鏡用に供し), 別に顕微鏡のマイクロメーターで縦横の寸法を測定した10粒の試料を同じ磁製ボートに入れ, 炉中に装入し, ガス流量 70cc/mn で, 初め N₂ ガスを通しながら昇温し, 所定温度になってから 20mn 保持した後, 還元ガスに切換え, 所定時間後, 再び N₂ ガスに切換え, 冷却し, 100°C 以下になってから試料をとり出し, 焼結の有無, 強弱を見ると共に合成樹脂に埋込み, 検鏡試料とした。又, 10粒の方は寸法をマイクロメーターで測定して, 還元前を1とした時の膨脹収縮率を調べた。

その結果を表—3, 表—4 に示す。

表—3 CO ガス還元による還元鉄
の伸縮

還元温度 °C	時 間 mn	伸 縮	M.Fe %	焼結状態
900	60	0.992	42.94	強
"	120	0.968	84.48	"
"	180	0.934	88.94	"
850	60	0.965	63.48	強
"	120	0.990	82.96	"
"	180	1.007	88.15	"
800	60	1.017	20.91	弱
"	120	1.071	61.36	"
"	180	1.085	87.31	"
700	60	1.041	16.28	無
"	120	1.088	61.36	"
"	180	1.529	82.46	"

表—4 H₂ ガス還元による還元鉄
の伸縮

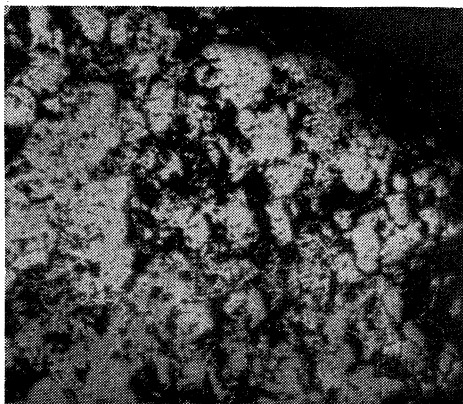
還元温度 °C	時 間 mn	伸 縮	M.Fe %	焼結状態
900	30	0.940	88.17	強
"	60	0.964	90.68	"
800	30	0.955	83.35	弱
"	60	0.973	88.12	"
700	30	0.931	56.13	無
"	120	0.964	87.62	"
600	60	0.998	58.29	無
"	120	0.978	82.26	"

即ち、CO ガス還元の場合、900°C に於ては、還元前に比して全部収縮しており、還元時間が長くなると共に収縮が大となる。850°C に於ては、60mn、120mn では、還元前に比し、収縮していて180mn でほぼ還元前と等しくなり、膨脹の傾向が見られる。900°C、850°C 共に焼結は相当に強い。800°C、700°C では全般に膨脹して居て、還元時間が長くなるに従って、膨脹の傾向が見られる。800°C では一部に弱い焼結が見られ、700°C では焼結が見られない。H₂ ガス還元の場合、全般に収縮しているが、900°C では還元時間が長くなるに従って、膨脹の傾向が見られ、焼結は相当に強く、CO ガス還元による900°C の場合と同程度である。800°C でも同じ膨脹の傾向が見られ、一部に弱い焼結が見られたが、CO ガス還元による800°C の場合より幾分弱い。700°C でも同じ膨脹の傾向が見られるが、焼結は見られない。600°C では逆に還元時間が長くなるに従って、収縮しており、焼結は見られない。

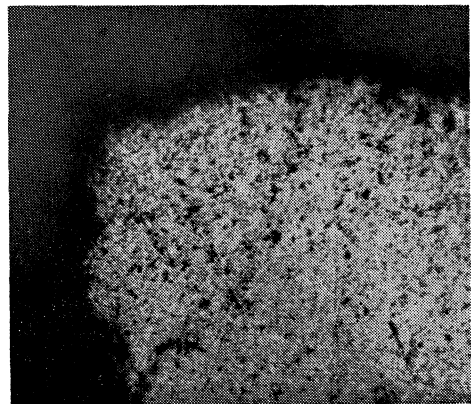
2. 海綿鉄の外形

外観および先に合成樹脂に埋込んだ試料を研磨後検鏡した所では、CO ガスで還元して出来た海綿鉄は全般的に気孔並びに大小の亀裂も多く、多孔質で、特徴としては表面も凹凸も大きく、凹■部

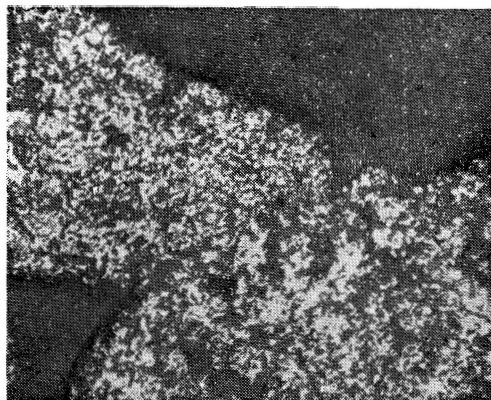
写真—1 海綿鉄顕微鏡写真



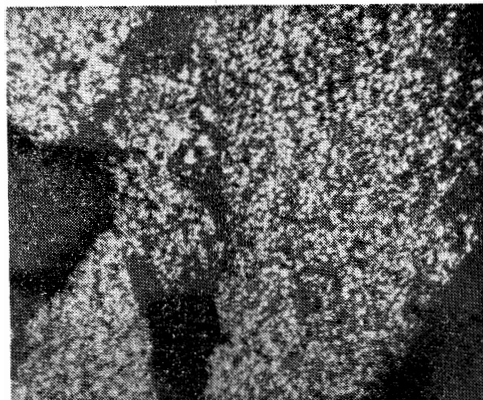
(a) COガス 900°C 180mn 約35倍



(b) H₂ガス 900°C 60mn 約35倍



(c) COガス 900°C 180mn
焼結部 約35倍



(d) H₂ガス 900°C 60mn
焼結部 約35倍

は比較的丸味を帯びている。H₂ ガスで還元して出来た海綿鉄は CO ガスで還元した場合と比べて見て、細かい気孔および亀裂が見られ、緻密で表面の凹凸部は尖った形をしているのが観察される。

図-2 海綿鉄の自記X線

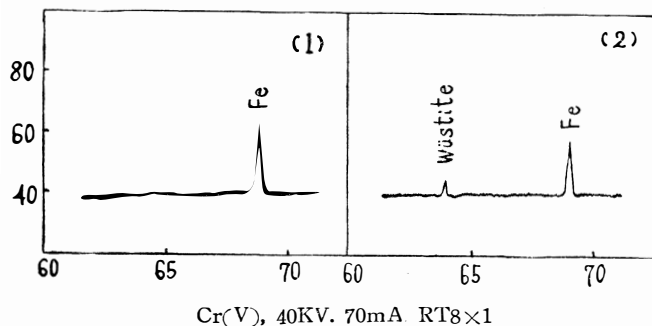


図-2 に海綿鉄のX線回折を示す。

(1)は還元率の高いもので、 2θ 68.8°の所に Fe が見られ、ウースタイトは見られない。

(2)は還元率の低いもので、 2θ 68.8°の所に Fe と 2θ 63.9°の所にウースタイトが見られる。

3. 析出炭素の定量

炭素分析は乾式燃焼法を用い、酸素気流中で、全炭素は 1.100~1.2

00°C で、析出炭素は 850°C で加熱して、得られた CO₂ 量の容積を求めて定量した。試料は表-2 に示した海綿鉄を使用した。その結果を表-5 に示す。

表-5 全炭素および析出炭素の分析

試料番号	全炭素(%)	析出炭素(%)	その他の炭素(%)
No. 1	1.25	1.21	0.04
" 2	1.22	1.16	0.06
" 3	1.22	1.21	0.01
" 4	1.41	1.35	0.06
" 5	1.28	1.27	0.01

即ち、表-5 に見る如く、海綿鉄の全炭素は 1.22~1.41%の間であり、析出炭素(遊離)は 1.16~1.35% であって、0.01~0.06%だけ、何れも全炭素量を下廻っている。この事は極く少量の化合炭素があることを示しているとも考えて良い様にも思えるが、猶研究を要する。

CO ガスによる還元は海綿鉄の外側に

多量の炭素が沈積するので、塊状のもので、その内部を取らねば正確に計り難いもので、この定量はそれ等の影響がない様に充分注意して行った。

IV. 実験に対する考察

焼結の問題は非常に複雑な要素を含んで居り、各方面からの研究を必要とするが、本実験から見た場合、次の事がその主因と考えられる。CO ガス還元の場合は、700°C、800°C で著しく膨張し、900°C では収縮することから、互いに膨張して接触面で押合って入り込み、温度が上って収縮する

につれて、更に強く結合している様である。

又、組織的には気孔著しく拡大し、表面の凹凸がコブ状であることが、 H_2 ガス還元より焼結を容易にする要素である様にも思われる。 H_2 ガス還元の場合は全般に収縮して居るが、表面の凹凸部は尖った形をして居り、接触面で互いに噛み合わさった様な形となっている。

還元温度 $900^\circ C$ 以下に於ける焼結は機械的結合をしているものと考えられる。X線廻折から海綿鉄の組織として、金属鉄と共にウースタイトが認められた。

海綿鉄中の炭素は、初め一部滲炭と云う事も考えられたので、顕微鏡によっても調べて見たが、滲炭組織は見られず、やはり、Carbon deposition の反応により、鉄鉱石や金属鉄が触媒となり、気孔や亀裂の中に炭素が析出しているのが見られた。然し、どの分析の場合にもある、全炭素と析出炭素との間の差は、表面だけでも滲炭していると考えられない事はない。又、鉄の表面に滲炭すれば、その部の融点が下がることも有り得るし、外側についている遊離炭素は微粉だから、還元不十分な海綿鉄が相互に接触すればその間に炭素がはさまれ、その部分の温度が上ることも有り得よう。然し、今迄の実験では顕微鏡的には特に表われなかった。

V. 結 論

海綿鉄製造の際の焼結に関する実験を行って、次の結論を得た。

1. 還元用の赤鉄鉱としては、吾国で入手し得る最良のインド鉄鉱石を使い、外部から入手した海綿鉄は同じ鉄鉱石から造ったものを使った。
2. CO ガスで還元すると、 $800^\circ C$ 迄は膨脹し、それ以上は収縮する。
3. H_2 ガスの還元は全部収縮する。
4. CO 還元のもの外形はコブ状になり、 H_2 ガス還元のもの外側に多くの尖ったものを持っている。
5. CO ガスの方が H_2 ガスより焼結しやすいのは膨脹、収縮と外形にも影響あると思われる。
6. 析出炭素と海綿鉄の全炭素との間には極く微量の差があるが、焼結に対する影響は明らかでない。

以上実験を行うに当り、協力された平沢良介君、中山道子殿、又学生の島崎利治君に感謝の意を表したい。

(昭和36年11月30日受付)

引用文献

- 1) T. F. Read, J. C. Agarwal and E. H. Shipley : J. of metal. (1960), 317
- 2) R. A. Lubker, K. W. Bruland : J. of metal. (1960) 321~324
- 3) G. G. Karian. : Blast furnace and Steel Plant (1960) 276~281
- 4) エス・イ・プリバロフ, ヴェ・エヌ・チイモフィフ, ベ・ア・ボコビコフ : Stal (1960) 5~14
- 5) J. H. Oxley, I. E. Campbell : J. of metal (1959) Vol. II 135
- 6) 上島大助 : 鉄と鋼 (1960) 1128~1130
- 7) 森棟, 平沢, 佐藤 : 鉄と鋼 (1961) 288~290