

焼結鉱の CO-CO₂-N₂ 混合ガスによる還元の
初期段階における鉱物相変化と到達還元率碓井 建夫*・近江 宗一*²・北川 伸和*³
金田 真司*⁴・川端 弘俊*⁵・森田善一郎*Change of Sinter Minerals and Final Fractional Reduction in the Reduction
Stage from Hematite to Magnetite with CO-CO₂-N₂ Gas MixtureTateo USUI, Munekazu OHMI, Nobukazu KITAGAWA,
Shinji KANEDA, Hiroto KAWABATA and Zen-ichiro MORITA

Synopsis :

To examine the reduction behavior of commercial sinter in the initial stage, the following analyses were done : Quantitative analysis of sinter before reduction was done by EPMA and the contents of hematite, calcium ferrite (CF), magnetite and slag were determined. Comparison between EPMA surface analyses of sinter before reduction and reduced to magnetite stage at 1133 K suggests that CF breaks up into magnetite and slag during reduction. Quantitative analysis of sinter minerals during reduction to magnetite stage was done by the X-ray internal standard method using the above-stated contents. Variations in the amount of hematite, CF and magnetite with fractional reduction are revealed; CF is reduced to magnetite at 1033 and 1133 K but is not at 933 nor 983 K. Microstructures of samples reduced up to magnetite stage show that CF is reduced at 1033 K but not at 983 K. Final fractional reduction in the hematite to magnetite stage under rising temperature conditions up to 1173 K, F_f' , was measured after measuring the one at a predetermined temperature, F_f ; below about 1003 K, CF is hardly reduced and $F_f \cong 0.7$ when oxygen reducible in this stage is assumed to come from hematite and CF. The ratio F_f'/F_f is given as a function of reduction temperature.

Key words : ironmaking; reduction; sinter; calcium ferrite; EPMA; X-ray diffraction.

1. 緒 言

実機焼結鉱単一粒子および固定層の CO-CO₂-N₂ あるいは H₂-H₂O-N₂ 混合ガスによる還元実験ならびに未反応核モデルによる解析の結果を前に報告^{1)~3)}したが、カルシウムフェライト (以後 CF と略記する) の還元については考慮せずに、ヘマタイトと見なして解析していた。

実機焼結鉱中の CF について、佐々木ら⁴⁾は、還元初期にマグネタイト化し、その後ウスタイト、鉄へと還元されていくことを報告しているが、志垣ら⁵⁾は、ダイ

カルシウムフェライトとウスタイトに分解後、金属鉄に還元されると報告しており、両者で初期の還元挙動に一致しない点がある。また、低温度域においては実機焼結鉱中の CF は還元されない (あるいは還元されにくい) という報告^{5)~7)}があるものの、それが何度以下であるのか明らかではなく、ましてや被還元酸素量がどれだけ少なくなるのかということはほとんど検討されていない。

そこで本研究では、実機焼結鉱の CO-CO₂-N₂ 混合ガスによる等温還元の初期段階における還元挙動を調べるため、EPMA 分析、X線回折、顕微鏡観察および到

昭和 63 年 4 月・11 月、平成元年 4 月本会講演大会および平成 2 年 10 月第 6 回鉄鋼科学技術国際会議にて発表
平成 2 年 10 月 15 日受付 (Received Oct. 15, 1990)

* 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 (現: 帝京大学) 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, Now Teikyo University)

*³ 大阪大学大学院 (現: 川崎製鉄(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Kawasaki Steel Corp.)

*⁴ 大阪大学大学院 (現: トヨタ自動車(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Toyota Motor Corp.)

*⁵ 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

達還元率を求める実験を行った。

2. 焼結鉍中の鉍物相の EPMA による定量分析

2.1 実験

実験に用いた実機焼結鉍の化学成分、物理性状を Table 1 に示す。これを適当な粒径に砕いて試料質量を約 5 g とした。実験装置を Fig. 1 に示す。試料は所定時間還元後、冷却用 N_2 ガスを約 $3.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ (s. t. p.) 流している炉の上部の冷却部へ巻き上げ、約 20 min 保持してから取り出し、還元前後の質量変化

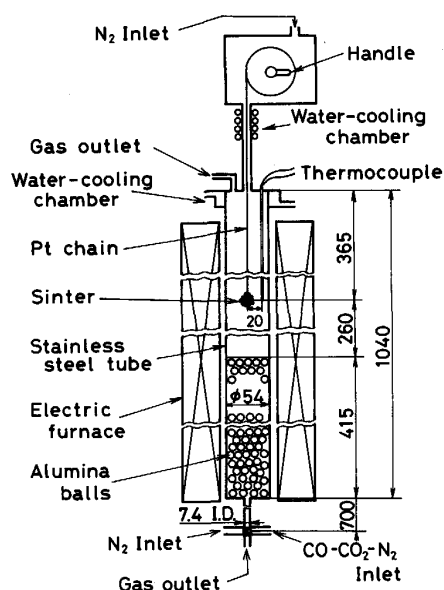


Fig. 1. Experimental apparatus used for partial reduction; dimensions in mm.

から還元率を求めた。ここでは還元温度 1133 K, $CO-CO_2-N_2$ 混合ガスの総流量 $V_{CO} + V_{CO_2} + V_{N_2} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ (s. t. p.), N_2 流量 $V_{N_2} = 9.17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (s. t. p.), $V_{CO}/(V_{CO} + V_{CO_2}) = 0.15$ においてヘマタイト段階からマグネタイト段階へ十分還元した。この試料と未還元試料を樹脂に埋め込み、切断・研磨後、試料表面を金スパッタ蒸着した。蒸着膜の厚さは約 40 nm とした。これらの試料をエネルギー分散型 EPMA を用いて面分析し CF の還元挙動を調べるとともに、未還元試料中の CF 相とスラグ相についてはさらに Fe, Ca, Si, Al の定量分析も行って各鉍物相の含有率を評価した。

2.2 結果と考察

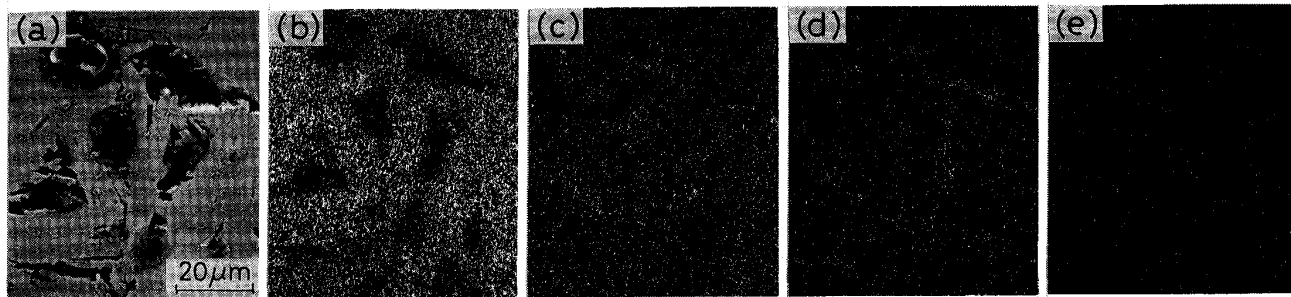
CF 粒子は、いろいろな形状を呈して存在することが報告⁸⁾ されているが、本研究で用いた焼結鉍では、長柱状粒子が比較的多いことと、微針状粒子などと比べて、CF の存在する断面積が広いので分析しやすいことから、長柱状粒子の部分を探し出して EPMA による定量分析を行った。

まず、CF について面分析を行った結果を述べる。Photo. 1 に未還元試料の面分析結果を示したが、長柱状の組織は Fe と Ca が重なっており、一部 Si と Al も共存していることから、4 元系の CF であるとみなされる。Photo. 2 は 1133 K でヘマタイト段階からマグネタイト段階へ十分還元した試料の面分析結果である。長柱状の部分と Fe の分布は一致しているが、Ca や Si の分布は一致せずむしろ反転したようになっていることから、Photo. 1 とも対比して、CF は還元される

Table 1. Chemical analysis and physical properties of the sinter used.

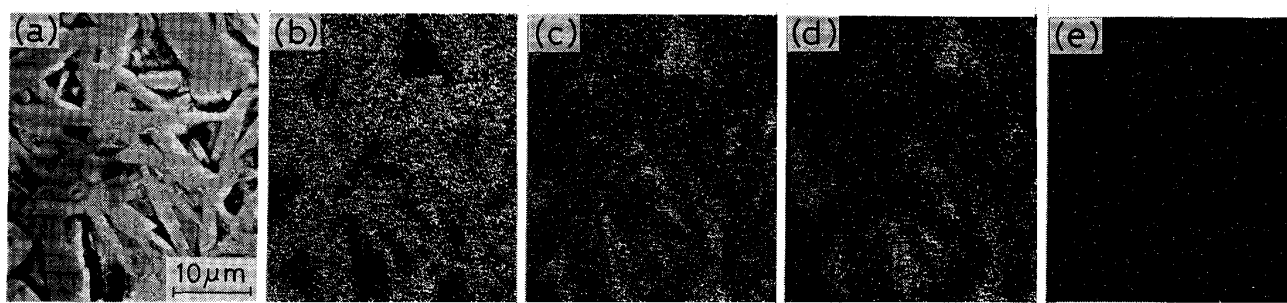
Chemical analysis (wt%)										SI (%)	RDI (%)	Apparent density (g/cm ³)	True density* (g/cm ³)
T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Zn				
57.08	5.07	8.78	5.46	1.91	1.37	0.83	0.36	0.102	0.008	90.4	31.3	3.8	4.59

SI: Shutter index RDI: Reduction degradation index *Calculated



(a) SEM (b) Fe (c) Ca (d) Si (e) Al

Photo. 1. EPMA surface analysis of the sinter before reduction.



(a) SEM (b) Fe (c) Ca (d) Si (e) Al

Photo. 2. EPMA surface analysis of the sinter reduced up to magnetite stage at 1133 K.

Table 2. Quantitative analysis of the sinter before reduction by EPMA.

(wt%)					
Phase	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
CF	69.3	—	22.8	5.85	2.10
Slag	—	12.4	42.5	42.5	2.63

CF: Calcium ferrite

とマグネタイト化するとともに、周りのスラグ相中に CaO 等が移動するものと推察される[†]。

次に、未還元焼結鉄の CF 相とスラグ相について、Fe, Ca, Si, Al の定量分析を行った結果を Table 2 に示す。ただし、これらの値は 7~8 回の測定の実測値であり、Fe は CF 中では Fe₂O₃、スラグ中では FeO、また Ca, Si, Al はそれぞれ CaO, SiO₂, Al₂O₃ の形で存在しているとして計算した値である。

さて、未還元試料中のヘマタイト、CF、マグネタイトおよびスラグ相の含有量は下記の各成分の物質収支式から計算できる。

$$\text{wt\% Fe}^{3+} = (2M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \cdot W_h + (2M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) \cdot (X_{\text{Fe}_2\text{O}_3})_{\text{CF}} \cdot M_{\text{CF}} + (2M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \cdot W_m \dots (1)$$

$$\text{wt\% Fe}^{2+} = (M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) \cdot W_m + (M_{\text{Fe}}/M_{\text{FeO}}) \cdot (X_{\text{FeO}})_S \cdot W_S \dots (2)$$

$$\text{wt\% CaO} = (X_{\text{CaO}})_{\text{CF}} \cdot W_{\text{CF}} + (X_{\text{CaO}})_S \cdot W_S \dots (3)$$

$$\text{wt\% SiO}_2 = (X_{\text{SiO}_2})_{\text{CF}} \cdot W_{\text{CF}} + (X_{\text{SiO}_2})_S \cdot W_S \dots (4)$$

ここで M : 分子量 (g/mol), W : 重量百分率 (wt%), $(X_A)_B$: B 相中の A 成分の重量分率, h, m, S : ヘマタイト, マグネタイト, スラグ相を表す。Table 1 の化学分析値より、Fe²⁺ と Fe³⁺ の重量百分率は次のように

[†] 中沢・佐々木⁹⁾ は、高炉内から採取した半還元焼結鉄の EPMA 分析により、CF 粒子がマグネタイト化する過程で、CaO, Al₂O₃, FeO 分が周りのシリケートガラス中に移動して鉱物相変化を起こすことを見出しており、さらに佐々木ら⁴⁾ は、1173 K で $V_{\text{CO}}/V_{\text{CO}_2}=0.3$ において 60 min 焼結鉄を還元することにより、このような変化が実験室的にも再現されることを報告している。なお HSIEH & WHITEMAN¹⁰⁾ は、焼結鉄製造の際の加熱段階において、かなり高温では CF はマグネタイトと硫酸塩融液に分解することを実験室的研究により示しており、上記の 4 元系 CF の還元挙動は、この結果からも首肯される。

表される。

$$\text{wt\% Fe}^{2+} = (\text{wt\% FeO}) \cdot (M_{\text{Fe}}/M_{\text{FeO}}) = 3.94 \dots (5)$$

$$\text{wt\% Fe}^{3+} = \text{wt\% (T. Fe)} - \text{wt\% Fe}^{2+} = 53.14 \dots (6)$$

そこで (1)~(4) 式に (5), (6) 式の値, CaO, SiO₂ の化学分析値 (Table 1), ならびに EPMA による分析結果 (Table 2) を代入し、連立して解くと以下の値が得られる。

$$W_h = 53.9, W_{\text{CF}} = 19.7, W_m = 12.3,$$

$$W_S = 10.1 \text{ (wt\%)} \dots (7)$$

なお林ら¹¹⁾ は、上記各鉱物相割合の FeO 分析値による変化を図により示しており、この図から本試料の FeO 分析値 (5.07 wt%) における各相の割合を求めると

$$W_h = 44.0, W_{\text{CF}} = 33.8, W_m = 14.1,$$

$$W_S = 8.1 \text{ (wt\%)} \dots (8)$$

となり、マグネタイトとスラグについてはよく対応しているが、ヘマタイトと CF については 10% 程度絶対値が異なっており、製造条件の違いなどが関係しているものと思われる。

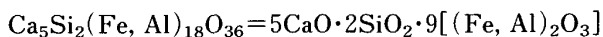
3. 還元初期段階における鉱物相変化の X 線による定量分析

3.1 実験

2.1 節と同様の試料、実験装置を用いてヘマタイトからマグネタイトへの還元段階の部分還元を行った。CO-CO₂-N₂ 混合ガスの総流量と N₂ 流量は 2.1 節と同じであるが、CO ガスの割合は 933, 983 K においては $V_{\text{CO}}/(V_{\text{CO}}+V_{\text{CO}_2})=0.20$, また 1033, 1133 K においては $V_{\text{CO}}/(V_{\text{CO}}+V_{\text{CO}_2})=0.15$ とした。得られた試料あるいは未還元試料と標準物質 CaCO₃ とをそれぞれすりつぶし、330 メッシュのふるいを通した後、9:1 の質量比で混合し、X 線回折に供した。ターゲットには Co あるいは Cu を用いた。

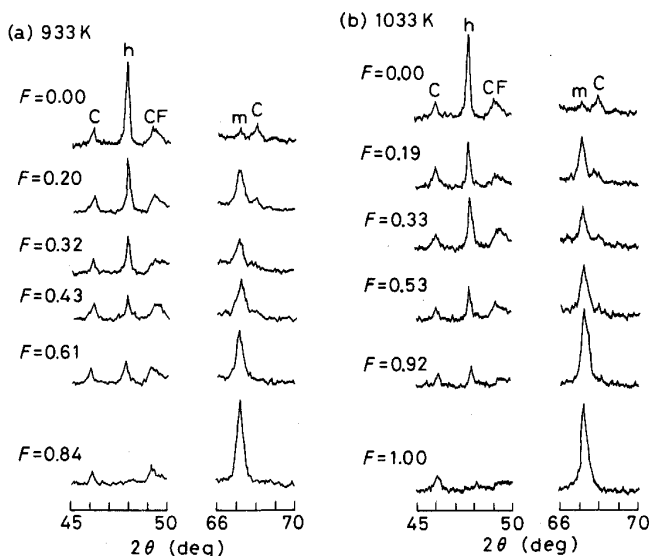
3.2 結果と考察

X線内部標準法による定量分析を行うのに先立ち、試料中の鉱物相の同定と定量時の回折線の選択をするために、未還元試料および CaCO_3 についてX線回折を行った。同定された物質はヘマタイト、CF およびマグネタイトであった。ここで CF は井上・池田¹²⁾ が焼結鉱中の理想化学組成として示した



の組成を有する、いわゆる4元系のものであった。なお佐々木¹³⁾ は焼結鉱中のスラグ分の基本的構造はダイカルシウムシリケートであると述べているが、スラグ分が同定できなかったことから、焼結鉱中のスラグ分はそのほとんどがガラス質構造ではないかと考えられる。定量分析に用いる回折線には、できるだけピークが鋭く、他の回折線との重なりが少ないものを選んだ。

さて還元に伴う各相のピークの変化例を Fig. 2 に示す。ここで図中の還元率 F の定義を Appendix に示しておく。(a) 933 K (および 983 K) の場合には、還元の進行に伴ってヘマタイトのピークが減少しマグネタイトのピークが増大していくが、CF のピークは一定のまま還元される様子は見られない。他方、(b) 1033 K (および 1133 K) の場合には、還元の進行に伴ってヘマタイトのピークとともに CF のピークも減少し、還元率 100% の試料ではピークが消失していることがわかる。しかしながら、CF の還元に伴い、マグネタイトのピークが増大していく以外は、他に新しいピークが出現ある



C : Calcium carbonate CF : Calcium ferrite h : Hematite
m : Magnetite

Fig. 2. Variations of X-ray diffraction patterns of the sinter during the reduction from hematite to magnetite stage by the use of Co target.

いは増大することはなかった。スラグ分が同定できなかったことから、スラグ相の還元前後の組成変化は不明であるが、2.2 節で述べたことと上記のことから、CF は還元されると、マグネタイト化するとともに、周りのスラグ相が鉱物相変化する⁴⁾⁹⁾ ものと推察される。したがって、前報^{1)~3)} の還元速度の解析においては、CF の還元は考慮せずに、その中に存在する Fe_2O_3 分もヘマタイトとみなして、焼結鉱を単にヘマタイトとマグネタイトの集合体として計算したが、CF が還元される場合には、少なくとも定性的には満足のいく近似解析法であると考えられる。なお、同解析法における被還元酸素量の近似の程度についても、Appendix において吟味したが、その結果から CF が還元される場合には、定量的にも満足のいく近似解析法であると考えられる。

次に、定量分析による各相の還元に伴う量的変化の測定結果について述べる。標準物質を添加した未還元試料 4 個についておのおの 3 回ずつ X 線回折を行い、ヘマタイト相、CF 相、マグネタイト相の標準物質に対する積分強度比の平均値 I_A/I_{CaCO_3} ($A=h, CF, m$) を求めると Table 3 の値が得られた。一般に

$$I_A/I_{\text{CaCO}_3} = K_A \cdot W_A \quad (A=h, CF, m) \quad \cdots (9)$$

の関係が成り立つので¹⁴⁾¹⁵⁾、Table 3 に示した I_A/I_{CaCO_3} の値と、(7)式に示した未還元試料についての重量百分率値 W_A とを用いて(9)式中の定数値 K_A を決定し、つぎの形の検量線に相当する式を求めた。

$$W_A = K_A^{-1} \cdot (I_A/I_{\text{CaCO}_3}) \quad (A=h, CF, m) \quad \cdots (10)$$

K_A^{-1} 値は Table 3 に示してあり、上式に、各部分還元試料について求めた積分強度比 I_A/I_{CaCO_3} を代入して、還元途中の焼結鉱中の各 W_A 値を求めた。

3 相の相対重量分率

$$I_A' = W_A / (W_h + W_{CF} + W_m) \quad (A=h, CF, m) \quad \cdots (11)$$

の還元に伴う変化を Fig. 3 に例示する。(a) 983 K (および 933 K) では CF はヘマタイトが還元されてもほぼ一定のままであることがよくわかり、他方、(b) 1133 K (および 1033 K) では CF はヘマタイトの還元に伴って同時に還元されていくことがよくわかる。

Table 3. Ratios of integrated intensities measured by the X-ray internal standard method and the resultant constants in Eq. (10).

Target	I_h/I_{CaCO_3}	I_{CF}/I_{CaCO_3}	I_m/I_{CaCO_3}	K_h^{-1}	K_{CF}^{-1}	K_m^{-1}
Co	3.01	1.54	1.82	17.9	12.8	6.76
Cu	8.59	3.65	4.88	6.27	5.39	2.52

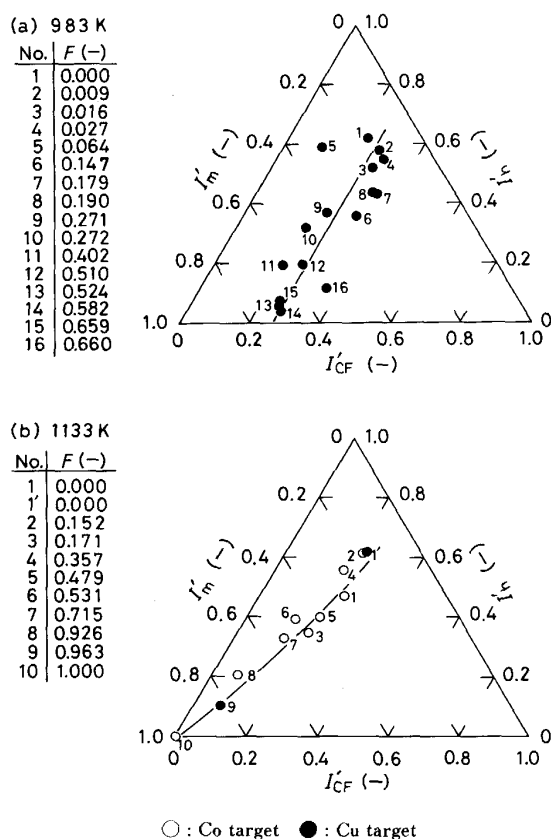


Fig. 3. Changes in relative weight fraction I_A' with fractional reduction F in hematite to magnetite stage. ($A = h, CF, m$)

4. 顕微鏡観察

4.1 実験

2.1 と同様の試料, 実験装置を用い, また 3.1 節と同様のガス比率を採用した. 983 K と 1033 K において, ヘマタイトからマグネタイトへの還元段階の反応終了時点まで (480 min) 還元し, 試料の断面組織を光学顕微鏡により観察し CF の還元性を調べた.

4.2 結果

Photo. 3 (a), (b) に 983 K の場合の観察結果を示す. 比較的還元性のよい針状や長柱状の CF が未還元のまま残っていることがわかる. また Photo. 3 (c), (d) には 1033 K での結果を示したが, この場合には CF はほぼ還元されていることがわかる.

5. 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の測定

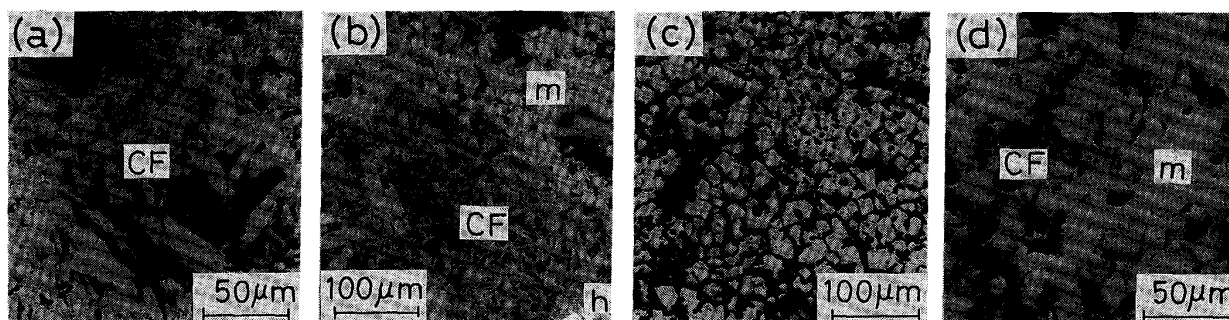
CF が還元されなくなる (あるいは非常にまれになる) 温度と, 還元されない場合の被還元酸素量を明らかにするために, 種々の温度で到達還元率を測定した.

5.1 実験

2.1 節と同様の試料について, 約 0.5 g の粒子を多数用意し, その中から任意に 10 個選んで 5.0 ± 0.2 g とし, 組成のばらつきの影響を少なくした試料を用い, 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, 723~1173 K の温度範囲で実施した. ここで用いた実験装置は, Fig. 1 の反応管上部の試料巻上器を, Fig. 4 に示した重量変化測定装置に取り替えたもので, これは歪みゲージ型荷重変換器 (荷重 5 g 用) の試料支持棒を長くすることと, 初期荷重を天秤により釣り合わせ, 重量変化の感度を高めて測定するようにしてある. しかも, 荷重変換器を室温より少し高い一定温度に加熱・制御するとともに, 重量変化測定装置内に N₂ ガスを約 1.7×10^{-5} m³/s (s. t. p.) 流して, 出力の安定を計っている. 混合ガスの総流量と N₂ 流量は 2.1 節と同じであるが, ガス比率 $V_{CO}/(V_{CO} + V_{CO_2})$ は, 上記温度範囲で 0.20 とした. なお一部ガス比率を変化させた実験も行った.

5.2 結果と考察

5.2.1 等温還元実験



(a) 983 K, $F = 0.79$, near surface (b) 983 K, $F = 0.86$, near surface
(c) 1033 K, $F = 0.84$, near surface (d) 1033 K, $F = 0.90$, central part
CF : Calcium ferrite h : Hematite m : Magnetite P : Pore

Photo. 3. Microstructures of the sinter reduced up to magnetite stage (in 480 min).

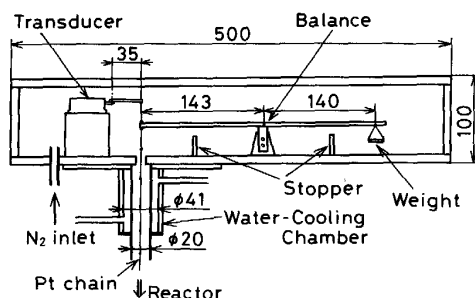


Fig. 4. The device for measuring the loss in weight; dimensions in mm.

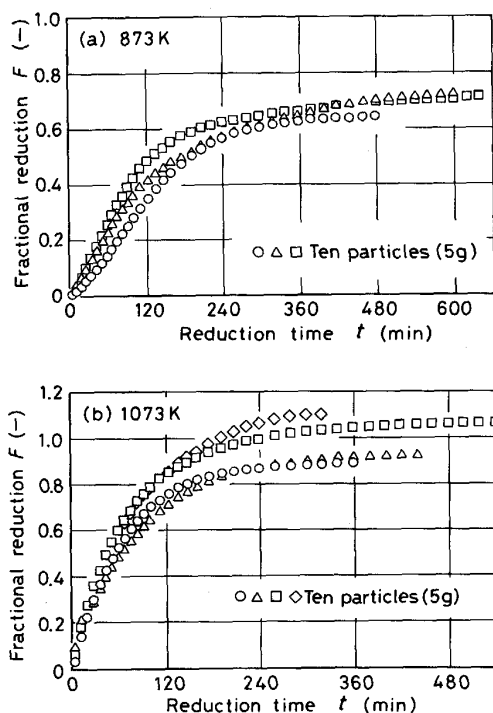


Fig. 5. Reproducibility of experimental reduction curves at constant temperatures.

まず等温還元実験により得られた還元曲線の再現性の例を Fig. 5 (および Fig. 7) に示す。0.5 g の粒子 10 個で 1 組とした試料を用いたにもかかわらず、再現性のよくないものがある。

次に、各設定温度で得られた到達還元率 F_f を Fig. 6 に示す。なお図中の●プロットは約 5 g の単一粒子を用いた場合の結果を示している。還元温度が約 1003 K 以上では到達還元率がほぼ 1.0 に達しているが、それより低い温度では 0.8 を超えるものはごくまれであり、723~993 K の範囲の全データの平均値は $F_f=0.70$ であった。

5.2.2 再昇温還元実験

前記等温還元実験の後、引き続き同じ組成の還元ガスを流したまま、さらに 1173 K まで昇温しながら還元を

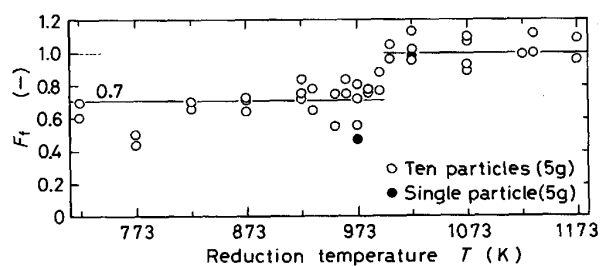


Fig. 6. Final fractional-reduction F_f as a function of reduction temperature.

続行する実験も、1073 K 以下の等温還元実験の場合について大部分追加実施した。得られた還元曲線の例を、一部昇温曲線とともに Fig. 7 に示す。CF が還元されない温度における例として 723 K の場合、還元がほぼ終了した（到達還元率 F_f に達した）後、昇温すると温度の上昇とともにゆるやかに反応が進行し、993 K を超えたあたりから再び急速に還元が進行していることが Fig. 7(a) からわかる。他方、CF が還元される温度の場合には、 F_f 値を求めた後 1173 K まで昇温してもあまり還元は進行しないことが Fig. 7(d) からわかる。

さて、各設定温度において、再昇温還元で得られた最終還元率 F_f' で除して補正した到達還元率値 F_f/F_f' を Fig. 8 に示す。このように整理すると、Fig. 6 と対比して、試料の組成のばらつきの影響がかなり小さくなり、再現性がよくなった。しかも、723~993 K の温度範囲で F_f/F_f' 値に顕著な温度依存性が認められた。各実測値に対して最小自乗法に基づいて得られた温度依存式は次のとおりである。

$$F_f/F_f' = 7.7 \times 10^{-4} T - 0.04 \quad (12)$$

ここで T は絶対温度 (K) を表す。このような温度依存性は、低温でヘマタイトの反応速度が遅いために生じたものと考えられ、各設定温度においてもっと長時間還元すれば、低温での F_f 値（したがってまた F_f/F_f' 値）はもう少し高くなってくると思われる。ただし、高炉内での滞留時間を考えた場合、480 min 前後という本実験での還元時間は、十分長いと考えられるので高炉の解析では低温度域での被還元酸素量の評価に $F_f \approx 0.7$ よりも (12) 式を用いた方がより正確であると考えられる。

なお、Fig. 8 のプロットのばらつきが比較的小さいことから、ヘマタイトと CF の含有量の比 W_h/W_{CF} は各試料間であまり差異がないものと考えられる。これと呼応して Fig. 7 において、 F_f 値と F_f' 値の大小関係がよく対応しているが、各試料間で両値がばらつく原因は、主として還元に関与する相としない相の含有量の比 $(W_h + W_{CF})/(W_m + W_S)$ が異なることによるものと考え

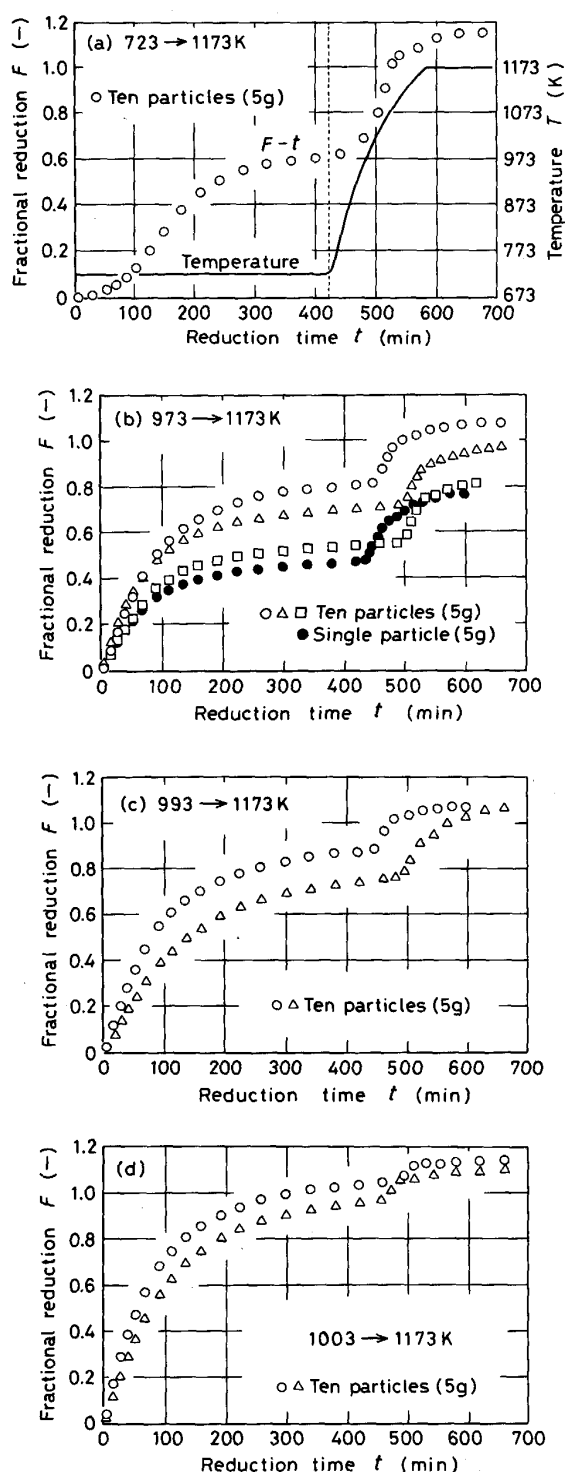


Fig. 7. Reduction curves obtained at predetermined constant temperatures and then under rising temperature conditions up to 1173 K.

えられる¹².

5・2・3 ガス比率を変化させた還元実験

前記等温還元実験と同様に、設定温度 773, 873 K で $V_{CO}/(V_{CO} + V_{CO_2}) = 0.20$ において十分還元した後、こ

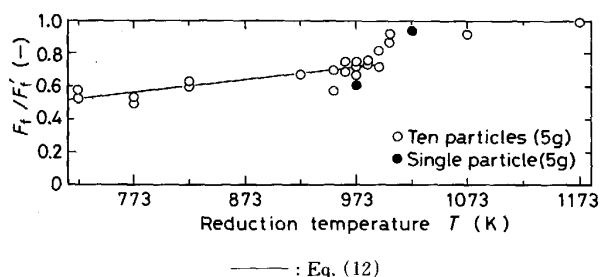


Fig. 8. Ratio of final fractional-reduction at predetermined constant temperature, F_f , and the one under rising temperature conditions up to 1173 K, F_f' , as a function of reduction temperature.

こでは同一温度でガス比率を、Fe-C-O 系平衡図におけるマグネタイト安定領域の上限まで段階的に高めて還元実験を続けた。どちらの温度でも CO ガスの割合が高くなるに従わずかに還元が進行するだけで、マグネタイト安定領域では、低温から 1173 K への再昇温還元実験の場合のような大きな変化は現れず、残っていた少量のヘマタイトが還元された程度のものであると考えられる。

6. 結 論

主としてガス比率 $V_{CO}/(V_{CO} + V_{CO_2}) = 0.20$ の CO-CO₂-N₂ 混合ガスによる実機焼結鉄の初期段階の還元挙動を調べた結果、以下の結論を得た。

(1) 化学分析値および EPMA による CF (カルシウムフェライト) とスラグ相中の Fe, Ca, Si, Al の定量分析値から、未還元焼結鉄中のヘマタイト, CF, 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(7)式の値を得た。マグネタイトとスラグの含有量は林ら¹¹⁾の報告とよく対応しているが、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思われる。

(2) EPMA による面分析と X 線回折から、CF は 4 元系¹²⁾であり、還元されるとまずマグネタイト化すると同時に、周りのスラグ相が鉄物相変化する⁴⁾⁹⁾ものと推察された。

(3) (7)式の値を用い 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鉄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。

¹² HSIEH & WHITEMAN¹⁰⁾ は、焼結鉄製造の際の冷却段階で生成される鉄物相に及ぼす酸素分圧の影響について実験的に研究しており、その結果から判断すると、焼結機内で酸素分圧がある程度高いところでは、マグネタイトとスラグが少なく CF とヘマタイトが多いことになり、酸素分圧が比較的低いところでは逆になると考えられる。したがって、ヘマタイトからマグネタイトへの還元段階で還元に関与する相としない相が、製造段階で場所によっておのおの一群となって逆向きに増減していることになり、両者の比がばらつきやすいことが説明できる。

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 480 min 程度の時間内にほとんどすべて還元されるのは約 1003 K 以上であり, それより低い温度では 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 1173 K まで昇温して最終還元率 F_f' を測定し, 各設定温度で 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, (12)式を得た。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。

(5)CF が還元される場合には, 前報^{1)~3)}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 Fe_2O_3 分もヘマタイトとみなして, 焼結鉱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) 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。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る, $F_f \approx 0.7$ よりも(12)式を用いた方がより正確であると考えられる。

おわりに, 貴重なご助言ならびに試料等のご提供をいただいた新日本製鉄株式会社第三技術研究所前所長下村泰人氏, 同研究所製鉄研究センター前所長須賀田正泰氏, 同センター部長 故 林 洋一氏, その他研究員の諸氏に厚く御礼申し上げます。なお本研究の一部には文部省科学研究費補助金 (一般研究(C), No. 63550494) を受けたことを付記しておく。

Appendix

還元率 F は, 前報^{1)~3)}と同様, 次のように定義した。まず FeO については, 90% は Fe_3O_4 の形で存在し, 10% は還元に寄与しない (スラグ中に存在する) のと考え, またカルシウムフェライトの還元は考慮せずに, 未還元焼結鉱の被還元酸素量をすべてヘマタイトとマグネタイトに由来するとして振り分けて, 各段階の被還元酸素量を算出²⁾することにより各段階の還元率を計算した。なお, このようにして振り分けた仮想的なヘマタイト量およびマグネタイトの推定量は, Table 1 より

$$\text{wt}\% \text{Fe}_3\text{O}_4 = 5.07 \times 0.9 \times (231.55/71.85)$$

$$= 14.71 (\text{wt}\%)$$

$$\text{wt}\% \text{Fe} (\text{in } \text{Fe}_2\text{O}_3) = 57.08 - 14.71 \times (55.85 \times 3/231.55)$$

$$- 5.07 \times 0.1 \times (55.85/71.85) = 46.05$$

$$\text{wt}\% \text{O} (\text{in } \text{Fe}_2\text{O}_3) = 46.05$$

$$\times [16.0 \times 3 / (55.85 \times 2)] = 19.79$$

$$\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 46.05 + 19.79 = 65.84$$

となり, 2・2 節に示した値, (7)式, あるいは林ら¹¹⁾の値, (8)式, とよく対応していることがわかる。すなわち Table 2 より CF 中の Fe_2O_3 が 69.3wt% であることから, 仮想的なヘマタイト量は

$$W_h + W_{CF} \times 0.693 = 67.6 \text{ wt}\% \text{ (本研究),}$$

$$67.4 \text{ wt}\% \text{ (林ら}^{11}) \text{ の値より)}$$

と計算され, またマグネタイト量の分析結果は

$$W_m = 12.3 \text{ wt}\% \text{ (本研究),}$$

$$14.1 \text{ wt}\% \text{ (林ら}^{11}) \text{ の値より)}$$

であるから, 前報の被還元酸素量の振り分け方 (たとえばヘマタイトからマグネタイトへの還元段階の被還元酸素量は, 上記の値より $\text{wt}\% \text{O} (\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4) = 19.79 \times (1 - 8/9) = 2.20 (\text{wt}\%)$ と計算される) には一応の妥当性があることが裏付けられた。ところでヘマタイトの分析値 W_h を仮想的なヘマタイト量で除いた “到達還元率” に相当する値は, 本研究の値からは 0.80, また林ら¹¹⁾の値からは 0.65 と算出され, これらの値は焼結鉱の製造条件の違いも考え合わせると, 実測到達還元率とおおむね対応している。

文 献

- 1) 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 年 4 月), p. 545 [Iron and Steel Society of AIME]
- 2) 碓井建夫, 近江宗一, 平嶋成晃, 北川伸和: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1956
- 3) 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 (昭和 62 年 11 月)
- 4) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1209
- 5) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1513
- 6) 神坂栄治, 相馬英明, 高田 司: 鉄と鋼, **69** (1983), S 741
- 7) 岡本 晃, 内藤誠章, 斧 勝也, 林 洋一, 井上義弘: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1529
- 8) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 1217
- 9) 中沢孝夫, 佐々木稔: 鉄と鋼, **55** (1969), p. 112
- 10) L. H. HSIEH and J. A. WHITEMAN: ISIJ Int., **29** (1989), p. 625
- 11) 林 秀高, 井上勝彦, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 鉄と鋼, **68** (1982), S 738
- 12) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2190
- 13) 佐々木稔, 中沢孝夫, 近藤真一: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 1225
- 14) B. D. CULLITY 著, 松原源太郎訳: X線回折要論 (1961), p. 400 [アグネ]
- 15) 稲葉晋一, 志垣一郎, 澤田峰男, 吉岡邦宏: 学振 54 委-No. 1803 (昭和 61 年 11 月)