



還元途上における酸化鉄の凝集に及ぼす酸素ポテンシャルの影響

山下 智司*・藤原 大介*²・雀部 実*

Effect of Oxygen Potential on Cohesion of Pulverized Iron Oxide under a Reducing Atmosphere

Satoshi YAMASHITA, Daisuke FUJIWARA and Minoru SASABE

Synopsis : The effect of the oxygen potential on cohesion was examined by using the pulverized ore of iron sand, hematite ore, and magnetite ore. The sample was kept under atmosphere by which the oxygen potential and the temperature were kept constant during the fixed time, and the state of cohesion was examined. The temperature was an interval of 50°C of 1173~1423K, and the holding time was done in 15 min until 60 min.

It has been understood to cohere easily in the oxygen potential in the stability area of the wustite in each pulverized ore. Order of the tendency of cohesion was as follows, iron sand > hematite ore > magnetite ore. SiO₂ and TiO₂ of the mineral composition in iron sand are greatly related to cohesion. The surface of the ore particle melted, and the fusion of the ore particle each other was confirmed.

Key words: Tatara steelmaking, reducing atmosphere, cohesion, iron sand, iron ore

1. 緒言

近年、たたら製鉄の製鉄方法に関する研究が注目されている。たたら製鉄における技術の水準や発展の推移については多くの研究者により研究されており、例えば、たたら製鉄遺跡付近で出土される鉄滓の化学組成と鉱物組成は、製錬の諸過程に密接に関係しているので、この鉄滓の鉱物相を観察して組織上の特徴に基づいて分類し、たたら製鉄製錬技術の発展過程を推論している¹⁾。また遺されている鉄滓によりたたら製鉄炉内反応の解析を試み、鉄滓によるたたら製鉄法の解析法の考察がなされている²⁾。しかし、たたら製鉄炉内での砂鉄の還元機構、鉄（けら）や銑（ずく）の生成機構については、諸説があり、まだ、そのメカニズムの確定的な結果は得られていない。

清永³⁾は金属学的観点からみたたたら製鉄を概説している。その中の鉄成長は砂鉄が鉄上で半還元され、半溶融状態となって焼結し、それがさらに還元されて鉄を成長させるとしている。そしてその際1670K以上の高温の保持と、80%以上のCOガスによる還元が効率的に行われる事が望ましいともしている。またTiO₂の影響については砂鉄の融点を下げ、流動性を増し、還元性はやや低下するとしている。永田^{4,5)}は小型実験たたら炉を用いて鉄の生成および成長機構を調べ、1623K程度の低い温度で吸炭が起こり、鉄の組成はオーステナイトと液相の固液共存領域にあり、一部液体となった粒鉄が酸素ポテンシャルの

高い溶融スラグ上に落ちる。その中を沈降して互いに合体しながら炉底で鉄となり、温度低下に伴って固相を晶出し鉄塊が成長すると報告している。

本研究は、たたら製鉄法の生成物である鉄の生成機構を解明する基礎データを得るために、まず、たたら製鉄炉内で鉄が生成するメカニズムは、次のどれの可能性が大きいかを探ることを目的とした。

- ① 炉内を降下した粉鉱石は表面だけが溶融してスポンジ状に融着する。これが還元されて鉄になる。
- ② 粉鉱石が還元前に集まって溶融酸化物集合体を作る。この溶融酸化物集合体が固体炭素と反応して固体鉄を作る。溶融還元反応時に生じた還元ガスがスポンジ状の還元鉄を作る原因となる。
- ③ 粉鉱石が固体のまま還元されて鉄粉を生成し、この鉄粉が集まってスポンジ状の鉄塊を作る。

以上の仮説①~③のいずれかが妥当であるのかを検討するために、砂鉄試料を使用して酸素ポテンシャルを一定に制御し、還元時間を変化させながら砂鉄試料の凝集の程度を調べ、還元途上における酸素ポテンシャルが粉鉱石の凝集にどのように影響を及ぼすかについて検討した。

2. 実験方法

試料をアルミナ製タンマン管に挿入し、これを酸素分圧と温度を一定に保った雰囲気下に所定時間保ち、その凝集

平成16年6月28日受付 平成16年9月21日受理 (Received on June 28, 2004, Accepted on Sep 21, 2004)

* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275-8588)

*2 千葉工業大学大学院生 (Graduate Student of Chiba Institute of Technology)

状態を調べた。

試料の主成分の含有量をTable 1に示す。砂鉄は2種類を用い、いずれも TiO_2 を約8 mass%含んでいる。これらの SiO_2 濃度は異なるが T Fe/TiO_2 の値ほぼ等しい。砂鉄-1はニュージーランド・タハロア産である。比較のためにマグネタイト系およびヘマタイト系粉鉱石も用いた。 SiO_2 濃度はヘマタイト鉱石の方がマグネタイト鉱石より若干大きい。これらの3種類の試料は篩目150~180 μm の間にに入るよう筛別し、実験に供した。

実験装置の概略をFig. 1に示す。装置は雰囲気制御系と凝集実験炉の二つから構成されている。試料約3 gをアルミナ製タンマン管に入れ、ムライト製ガス吹込みランスの先端が試料の直上にくるようにタンマン管とガス吹込みランスを組み合わせ、試料が噴出しないように線速度0.4 cm/sの N_2 ガスを試料層に直接吹き付けながら、 N_2 雰囲気下で所定温度に保持された反応管内の所定の位置にゆっくりと挿入した。試料が所定温度に到達保持後、2台のマスフロー・コントローラーで別々に流量をコントロールされ、系外に流されていた所定比のCO-CO₂混合ガスを三方コックにより吹込みランス側に切り替え凝集実験を開始した。所定時間保持後、電気炉の電源を切って三方コックを切り替え N_2 ガスを吹き込みランスから直接試料層に吹き付けるとほぼ同時に反応管内上部から流量300 mL/minの N_2 ガスを導入した。室温まで冷却したタンマン管を篩目180 μm の篩の上で逆さにして試料全量を取り出して篩分け、篩上試料と篩下試料のそれぞれの質量を測定した。本研究では篩目180 μm の篩上に残った試料を凝集物とみなし、実験後180 μm の篩上に残った重量を全重量（篩上試料+篩下試料）で割ったものを凝集率として評価した。

凝集率を求めた試料全部をJIS M8212およびM8213に準じて全鉄及び2価鉄の分析に供し、試料の還元率を求めた。

雰囲気の酸素ポテンシャルは全圧1013 hPaのCOとCO₂の混合ガスで決め、酸素ポテンシャルはマグネタイト、ウスタイトの安定領域を取り上げた。保持時間は15, 30, 60 minとし、途中の試料をサンプリングするという方法は取らなかった。

3. 実験結果および考察

3.1 砂鉄試料

砂鉄試料の凝集結果の一例として、Fig. 2に保持時間60 minにおける実験結果をFe-C-O系還元平衡図上に示す。

砂鉄試料-1は1173~1323 Kでは、ほとんど凝集しない。これは保持時間を120, 240 minと延長しても同じであった。1373 Kにおいて凝集し、 $P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2}) = 0.06$ で凝集率は40%， $P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2}) = 0.16$ で55%， $P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2}) = 0.37$ で70%と $P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2})$ が大きくなると共に凝

Table 1. Chemical composition of the sample (mass%)

Sample	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
Iron Sand-1	58.1	28.6	51.3	7.8	3.7
Iron Sand-2	56.4	28.4	49.0	7.2	10.3
Hematite ore	58.0	1.1	81.6	0.11	8.1
Magnetite ore	64.0	7.6	83.0	0.02	3.1

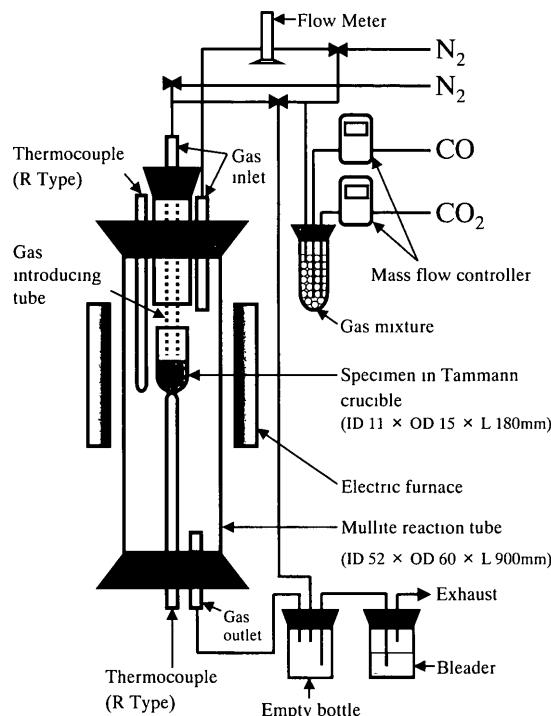


Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus.

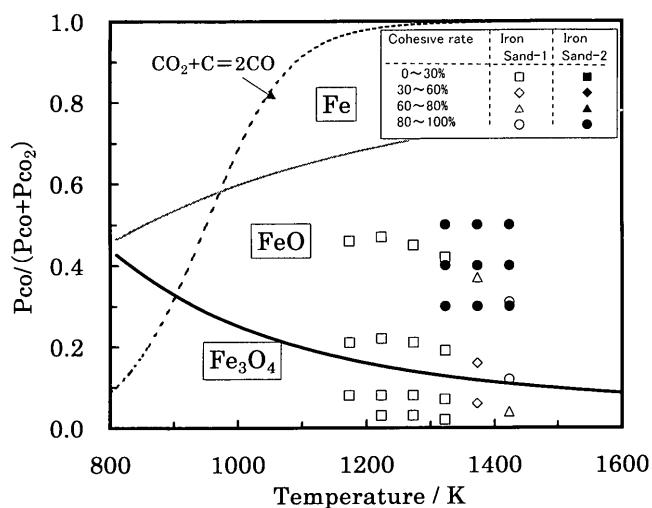


Fig. 2 Effect of atmosphere on cohesive rate of iron sand after reduction time, 60 min

集率は大きくなっている。さらに1423 Kでは $P_{CO}/(P_{CO} + P_{CO_2}) = 0.12$ 以上で、砂鉄はほとんど凝集した。これらの結果より $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2$ の平衡反応を境に酸素ポテ

ンシャルの低い側で砂鉄の凝集率は大きくなり、雰囲気がFeOの安定領域となると凝集し易いことがわかった。

一方、砂鉄-2は、砂鉄-1ではほとんど凝集しなかった1323Kにおいても、そのほとんどが凝集した。SiO₂を多く含む砂鉄-2の方が凝集し易く、凝集開始温度が低下することがわかった。

3・2 ヘマタイト系およびマグнетイト系粉鉱石試料

ヘマタイト系およびマグネットイト系粉鉱石試料における保持時間60分における実験結果をFe-C-O系還元平衡図上でFig. 3に示す。ヘマタイト系およびマグネットイト系粉鉱石試料においても砂鉄試料同様に $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ の平衡反応を境に凝集は増加し、還元雰囲気がFeOの安定領域になると凝集し易いことがわかった。

ヘマタイト系粉鉱石は前節の砂鉄試料の結果に比べ1273Kにおいても凝集率は10~20%と小さいが、凝集する。また温度の上昇に伴い凝集率は増加し、1423Kにおいて凝集率は80~90%と大きい。還元雰囲気がFeOの安定領域において凝集率を見ると、ヘマタイト系粉鉱石試料は凝集し易く、凝集率としては小さいが、低い還元温度でも凝集はする。ここでは、ヘマタイト系粉鉱石試料中にSiO₂が約9%含まれ、TiO₂が含まれていないことに注目しておく。

マグネットイト粉鉱石はより低温で、ヘマタイト粉鉱石や砂鉄試料に比べ凝集率は大きく、低温においても凝集しやすいといえるが、温度が上昇しても、その温度上昇に伴う凝集率の増加の割合が小さい。また $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})$ を大きくしても、それほど凝集率は大きくならず、全ての実験において凝集率は80%以上にはならなかった。

これまで各試料について個別に各還元雰囲気、温度における凝集率の変化について述べてきたが、これら3つの試料を併せて次に比較検討を行った。

3・3 実験に供した試料の総合的評価

3・3・1 凝集率および還元率に及ぼす保持時間の影響

各還元雰囲気において、いずれの試料も温度上昇に伴い凝集速度は大きくなり、その傾向は同じであった。そこで1373Kの結果を代表させ砂鉄、ヘマタイト系、マグネットイト系粉鉱石をFeOの安定領域の $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})=0.37$ で行った保持時間の違いによる凝集率および還元率の変化をFig. 4に示す。図中実線は凝集率、破線は還元率の変化を示す。●印で示す砂鉄-1では、凝集率は30分までは時間経過と共に大きく増加し62%となるが、それ以上に保持時間を延長してもほとんど増加せず、60分において約70%であった。一方、初期の還元速度は凝集速度より大きく15分で45%となるが、それ以上保持時間を延長しても還元率はそれほど増加せず、60分において約60%であった。それに対してSiO₂の多い○印で示す砂鉄-2は15分でほとんど凝集する。しかし、還元率は15分で10%、60分においても20%と小さい。両者を比べると、SiO₂の少ない砂鉄-1では凝集率は小さいが、還元率は大きく、それに

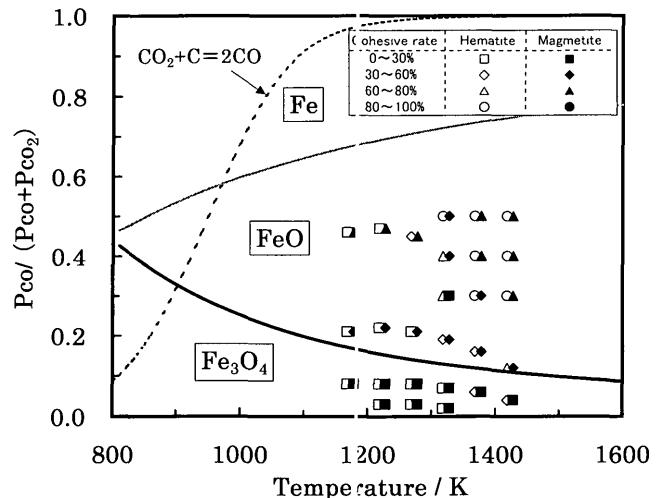


Fig. 3 Effect of atmosphere on cohesive rate of hematite ore and magnetite ore after reduction time, 60 min

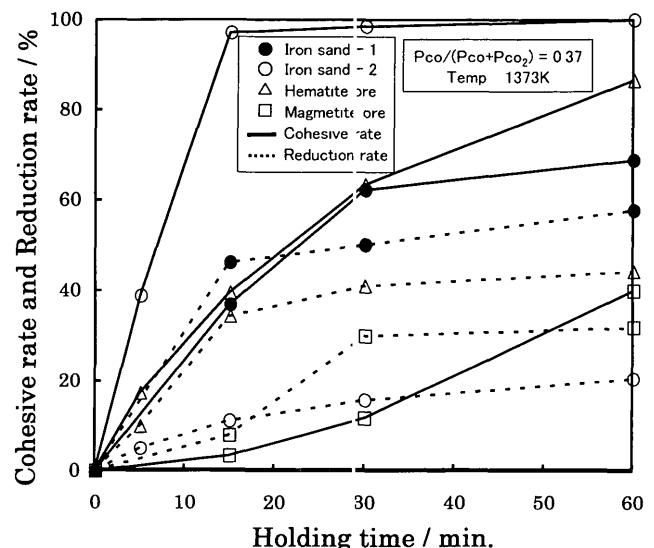


Fig. 4 Effect of holding time on reduction rate and cohesive rate at 1373K

対してSiO₂の多い砂鉄-2はその逆の傾向を示すことがわかった。この結果から還元が進行しても凝集率が大きくなるとは限らないこと、また含有するSiO₂量が凝集速度に大きく影響を及ぼすこともわかった。

△印で示すヘマタイト系粉鉱石の凝集率は時間の経過に伴い大きくなり、砂鉄-1とほぼ同じ凝集速度を示し、30分で65%となる。しかし、それ以降の時間経過と共に砂鉄-1の凝集曲線は停滞するのに対して、ヘマタイト系粉鉱石は増加して60分で85%となった。一方、還元率は15分までは急激に大きくなり15分で約40%，それ以上保持時間を延長しても還元率はあまり増加せず、60分で58%である。

□印で示すマグネットイト系粉鉱石は、30分までの凝集速度は小さく、30分において0%であるが、30分以後の凝集速度はヘマタイト系粉鉱石とほぼ同じ速度で大きくな

り、60分において40%となった。初期の還元速度は砂鉄-1と同様に凝集速度より大きいが30分以降は停滞し、60分でも還元率は30%にすぎない。

以上より還元雰囲気が FeO の安定領域にある1373Kの結果をまとめると、 SiO_2 濃度の高い砂鉄-2は還元時間15分以内でほとんど凝集するが、その還元率は20%程度にすぎない。一方砂鉄-1は砂鉄-2より還元速度は大きいが、凝集速度は小さく30分以降は停滞する。それに対してヘマタイト系は、還元率が一定となつても凝集は停滞すること無く、増加する。マグネタイト系粉鉱石は、還元初期の凝集速度は小さいが、30分以上になるとヘマタイト系粉鉱石と同様の凝集速度となる。しかし還元率は30%と小さい。

ヘマタイト系とマグネタイト系粉鉱石を比べると、ヘマタイト粉鉱石は凝集速度が大きく、還元速度が大きい。これはヘマタイトがマグネタイトよりも還元速度が大きいとする従来の見解と一致する⁶⁾。その他に、後記する鉱粒のモルフォロジーも凝集速度に大きく関係している。

以上から凝集の生じる条件を整理すると、ウスタイトが安定で存在できる酸素ボテンシャル条件におかれたときに

凝集は生じやすい。凝集のし易さの順序は砂鉄-2>ヘマタイト、砂鉄-1>マグネタイトであった。特に砂鉄試料は、試料中の SiO_2 濃度の高い方が凝集しやすいが、しかし還元はしにくいことがわかった。

3・3・2 還元前後の試料のX線解析結果

次に、X線回折を行った結果について述べる。 SiO_2 の多い砂鉄試料-2の実験前におけるX線回折結果をFig. 5に示す。 TiO_2 を約8%含むにもかかわらず、 Fe_2TiO_4 [Ulvöspinel], FeTiO_3 [Ilmenite], FeTi_2O_5 [Pseudobrookite]などFeと Ti の複合酸化物はなく、また TiO_2 も同定されなかった。これらは、非晶質であるか或いは固溶されているものと思われる。同定されたのは Fe_3O_4 と SiO_2 である。1323K, $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})=0.5$ 、保持時間60min後の凝集試料のX線回折結果をFig. 6に示す。 Fe_3O_4 , FeO , Fe_2SiO_4 , SiO_2 が同定された。ここではFeと Si の複合酸化物である Fe_2SiO_4 が同定されたことに注目しておく。

ヘマタイト系粉鉱石、マグネタイト系粉鉱石について得られた還元前後のX線解析結果を砂鉄試料の結果と一緒にTable 2に示す。還元条件は砂鉄試料と同じである。

ヘマタイト系粉鉱石の実験前のX線解析結果では Fe_2O_3 ,

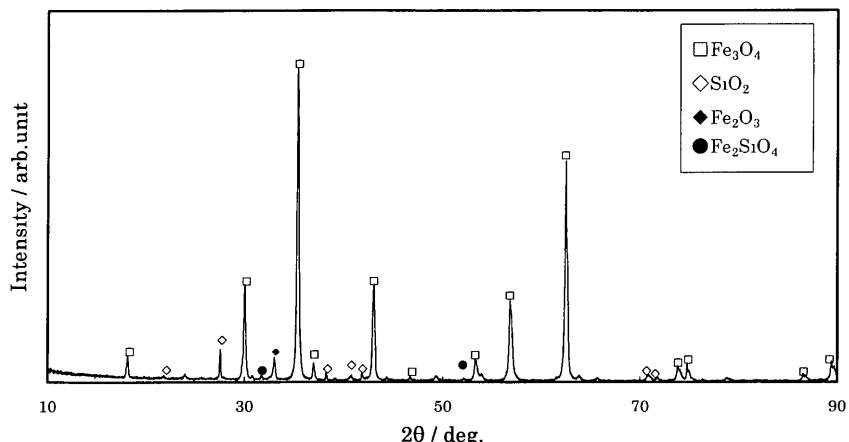


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of iron sand-2 before reduction

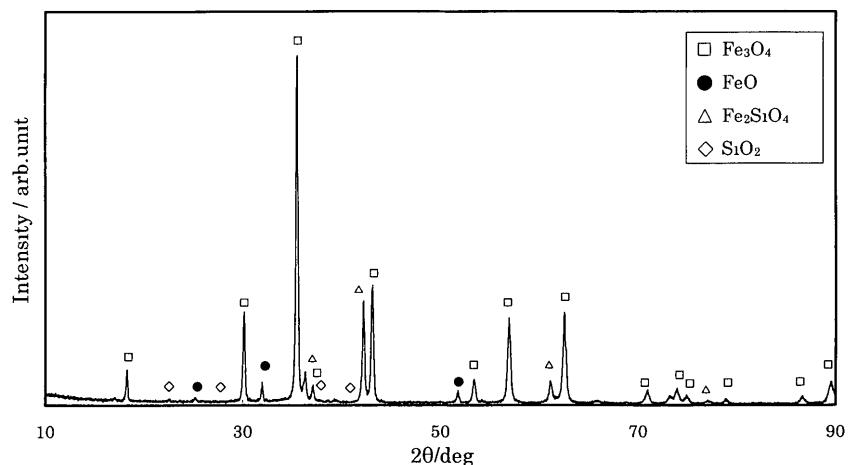


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of iron sand-2 after reduction

SiO_2 が同定された。還元後の凝集試料は Fe_3O_4 と Fe_2SiO_4 が同定された。マグネタイト系粉鉱石試料の実験前のX線解析では Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 が同定され、一部同定できない回折ピークも見られた。本試料は酸化鉄として Fe_3O_4 単独ではなく Fe_2O_3 が含まれているものであった。還元後の凝集試料は Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , SiO_2 , FeO が同定された。

構成鉱物組成とX線解析の結果を整理すると、試料間の構成鉱物の違いは、Table 1より砂鉄とヘマタイト、マグネタイト系粉鉱石では TiO_2 (約8%)があるかないかであり、また砂鉄-1と砂鉄-2とを比べると砂鉄-2は SiO_2 が多い。またヘマタイト系粉鉱石とマグネタイト系粉鉱石を比べると、 SiO_2 含有率はヘマタイト系粉鉱石の方が多い。

還元後の試料の構成鉱物相は、砂鉄では Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 が、ヘマタイト系は Fe_3O_4 と Fe_2SiO_4 が、マグネタイト系は Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , SiO_2 , FeO が同定された。いずれも Fe_2SiO_4 が同定されている。

3・3・3 還元前後の試料のモルフォロジー

次に、凝集実験前の粉鉱石のSEM像をFig. 7に示す。砂鉄-1, 砂鉄-2共にほとんど同じ形態であったので、Fig. 7には砂鉄-2のSEM像を代表させ砂鉄として示した。砂鉄やマグネタイトの鉱粒の表面はかなり平滑であるのに対し、ヘマタイト系粉鉱石は鉱粒表面に細かい鉱粒が多数付着した状態で存在している。

凝集実験の結果では、砂鉄はマグネタイト鉱石と同じ平滑面を有するにもかかわらず、凝集速度が大きい、これについては TiO_2 の存在の有無と、含有する SiO_2 とその濃度の違いを考える必要がある。

SiO_2 の少ない砂鉄-1の還元速度の方が砂鉄-2に比べ大き

Table 2. Results of X-ray analysis of the sample before and after reduction.

Sample	Before reduction	After reduction
Iron sand-2	Fe_3O_4 , SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_2SiO_4	Fe_3O_4 , FeO , Fe_2SiO_4
Hematite ore	Fe_2O_3 , SiO_2	Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4
Magnetite ore	Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2	Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4 , SiO_2 , FeO

い。これについては、McAdams¹⁾が TiO_2 0.8~8.2%の4種類の砂鉄を1373KにおけるCO-CC₂ガスによる還元性を検討した結果、マグネタイトからウスタイトへの還元に対しては、 TiO_2 あるいは $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ の量の少ないほど還元性は良好であるが、ウスタイトから鉄への還元に対しては、これらの量はほとんど影響を与えるないと報告しており、本研究結果はこれと同様の結果を示していると考えられる。

一方、ヘマタイト粉鉱石は凝集速度と還元速度がマグネタイト粉鉱石に比べ大きくなつた。これについては一般的にヘマタイトがマグネタイトよりも還元速度が大きいことは知られているが、還元に際して、先のヘマタイト粉鉱石のSEM像に見られた鉱粒表面に付着している細かい粒子が先ず還元されるために、ヘマタイト粉鉱石は凝集速度と還元速度がマグネタイト粉鉱石に比べ大きくなつたことも加わるものと考えられる。その他、特に凝集に対しては、先の砂鉄-1, 2の違いから、 SiO_2 濃度の影響が大きかったことを考えると、ここでも鉱物組成 SiO_2 濃度も関係しているものと思われる。

1423Kにおいて $P_{\text{CO}}/(P_{\text{CO}}+P_{\text{CO}_2})=0.37$ の雰囲気で60分保持後の砂鉄-2のSEM像をFig. 8に、ヘマタイト系粉鉱石のSEM像をFig. 9に示す。このときの凝集率はいずれの試料もほぼ100%であった。砂鉄、ヘマタイト系粉鉱石共に鉱粒表面が明らかに溶融しており、さらに鉱粒同士の接触部が融着していることがはっきりとわかる。

Table 1において砂鉄-1と2では SiO_2 濃度に差がある。またヘマタイト系粉鉱石では SiO_2 を約8%含んでいる。実験後のX線解析結果ではいずれも Fe_2SiO_4 が同定されている。還元に伴い鉄酸化物が還元され FeO となり、これが SiO_2 と反応してファイアライトを形成し、それが凝集速度の増大や凝集開始温度を低下させる要因となるのではないかと思われる。

実験結果において、特に SiO_2 の多い砂鉄-2の凝集は15分で終了して、その還元率は20%と低い。これは砂鉄試料は早い段階で還元されて生成された FeO , Fe_2SiO_4 や、 TiO_2 が関与して融点が低くなり 試料表面が溶けて鉱粒同士が凝集、融着して、気相還元が進行しなくなるものと考えられる。

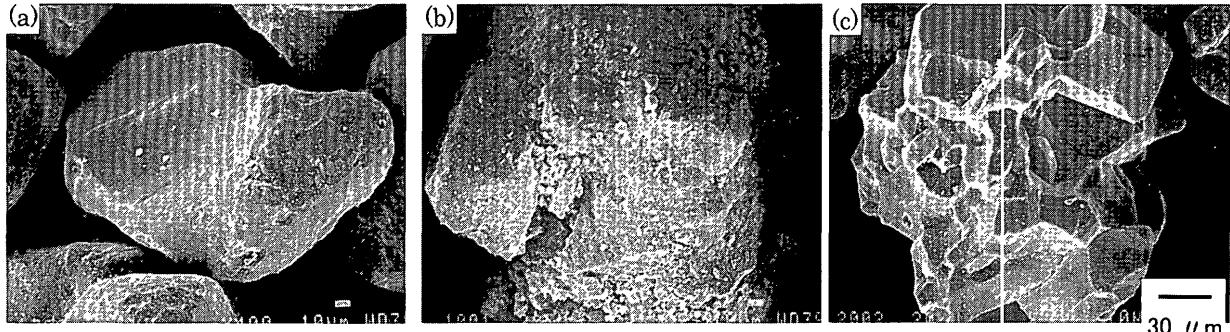


Fig. 7 SEM images of sample before reduction: (a) Iron sand, (b) hematite ore, (c) magnetite ore.

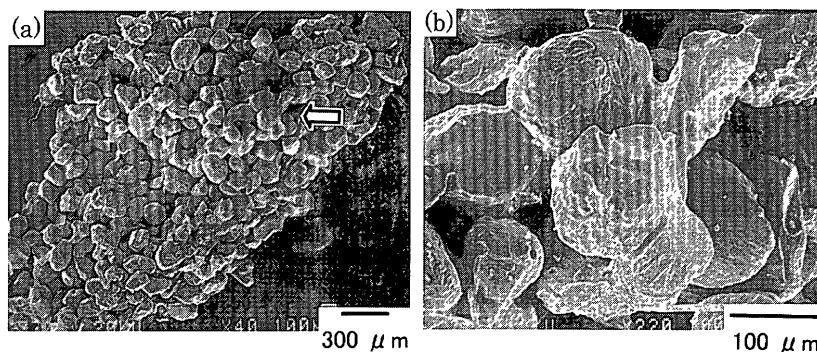


Fig. 8. (a) SEM image of iron sand after reduction (b) Magnified micrograph of Fig 8 (a) in allow area

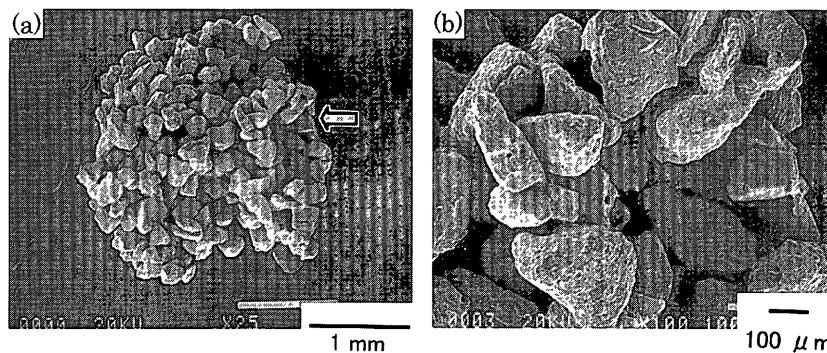


Fig. 9 (a) SEM image of hematite ore after reduction. (b) Magnified micrograph of Fig 9 (a) in allow area.

3.3.4 平衡状態図からの情報

平衡状態図から得られる情報を整理し、Table 3 に示す。還元の進行に伴い試料表面にウスタイトが生成される。その場合の融点を考えると $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の共晶点は $\text{Fe}_2\text{O}_3=9 \text{ mass\%}$ で 1644K であり⁸⁾、本実験温度より高い。次にウスタイトと SiO_2 が共存するとどのようになるかを考えると、 $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ 系状態図において $\text{SiO}_2=5 \text{ mass\%}$ 付近の液相線温度は =1623K であり⁸⁾、先より若干低下する程度である。しかし還元後には Fe_2SiO_4 が確認されている。 Fe_2SiO_4 の融点は 1481K であり、同じ状態図より $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ の共晶温度は 1448K とかなり低くなる⁸⁾。一方、砂鉄には TiO_2 が含まれるので TiO_2 の存在を考慮すると、 $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ 系状態図よりこの系の共晶点は $\text{TiO}_2=10 \text{ mass\%}$ で共晶温度は 1585K であるが⁸⁾、まだ本実験温度より高い。本研究結果では SiO_2 濃度の高い砂鉄が凝集速度は大きく、また還元後は Fe_2SiO_4 の存在が確認されている。そこで Fe_2SiO_4 と TiO_2 の関係を考慮すると、著者らが投稿中の $\text{Fe}_2\text{SiO}_4-\text{TiO}_2$ 摂二元系状態図では $\text{Fe}_2\text{SiO}_4-\text{TiO}_2$ 系の共晶点は $\text{TiO}_2=9.5 \text{ mass\%}$ で 1407K とかなり低くなることを見出している⁹⁾。これは本実験範囲の上限に近い値であり、先の還元後の SEM 像からも明らかに鉱粒表面は溶融している。これより TiO_2 や SiO_2 の存在は酸化鉄の還元途上において、鉱粒表面で融点が低い生成物を形成し、凝集や融着を引き起こすことが考えられる。

Table 3 Information obtained from equilibrium phase diagram.

Data of equilibrium phase diagram		Ref
$\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Eutectic point, $\text{Fe}_2\text{O}_3=9 \text{ mass\%}$, 1644K	8
$\text{FeO} - \text{SiO}_2$	Liquidus line temperature \approx 1623K	8
$\text{FeO} - \text{TiO}_2$	Eutectic point, $\text{TiO}_2=10 \text{ mass\%}$, 1586K	8
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{TiO}_2$	Eutectic point, $\text{TiO}_2=9.5 \text{ mass\%}$, 1407K	9

以上、凝集実験結果と状態図の比較から得た結論としては、砂鉄の凝集のし易さは TiO_2 や SiO_2 の存在が大きい。ヘマタイトとマグнетライトの相違は存在する不純物の種類あるいは含有量の差だけでなく、還元速度の比較が必要で、それには鉱粒のモルフォロジーも大きく関係している。

4. 結言

砂鉄試料と比較材にヘマタイト系およびマグネットイト系粉鉱石を用いて、還元途上の凝集に及ぼす酸素ポテンシャルの影響を調べた。得られた結果を整理すると以下のようになる。

いずれの粉鉱石も、ウスタイトの安定領域の酸素ポテンシャルにおいて凝集し易いことがわかった。その凝集のし

やすさの順序は次の通りであった。

砂鉄 > ヘマタイト > マグнетタイト

この凝集のし易さについては、砂鉄に含まれる TiO_2 の影響が大きい。また SiO_2 の多い砂鉄の凝集速度が一番大きく、還元の進行に伴い FeO と SiO_2 により Fe_2SiO_4 が生成され、これが凝集にかなり大きく影響を及ぼすことがわかった。そして還元率が大きくなくても鉱粒表面が溶融し鉱粒同士が融着することも確認された。従って、緒言で検討課題に挙げた錫が生成するメカニズムの仮説3つの内、本研究の結果からは仮説①が妥当のように思われる。即ち、粉鉱石が還元前に集まってスponジ状に酸化物を作り、この酸化物全体は溶融せずに表面だけが溶融して融着する。これが還元されて錫になるものと思われる。これには砂鉄中の鉱物組成の SiO_2 と TiO_2 が大きく関与している。

本実験データは凝集するまでの基礎データであり、たら炉内反応で凝集後どのように浸炭現象が起こるかはわからない。今後は凝集物への浸炭現象を調べることが、錫生成機構や、たら炉内反応の解明に重要であると思われ

る。

本研究の実験遂行に当たっては、当時の千葉工業大学・工学部・金属工学科の学生であった松川真吾、設楽了、高橋由里子、本間崇、戸田省吾、八柳俊之、諸君の協力があった。記して感謝の意を表する。また、使用した粉鉱石は川崎製鉄KK（当時）より提供を受け、また試料の分析についても同社天辰正義博士に多大なご協力を頂いた。記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) H Minato and M Sasaki *Tatara Kenkyu*, **14** (1968), 90
- 2) M Maruyama *Tatara Kenkyu*, **22** (1978), 482
- 3) K Kiyonaga *Materia Jpn*, **33** (1954), 1453
- 4) K Nagata *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 715
- 5) K Nagata *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 633
- 6) JO Edstrom *J Iron Steel Inst*, **175** (1953), 289
- 7) G D McAdams *Ironmaking Steelmaking*, **1** (1974), 138
- 8) Verein Deutscher Eisenhuttenleute Slag atlas, Verlag Stahleisen mbh Dusseldorf, (1981), 42, 46, 45
- 9) M Sasabe, S Yamashita, S Utsuno and M Tate *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 33