

UDC 659.162.282
622.341.11-188.5

マグネタイト混合ペレットの還元過程の X 線の考察

Study on the Reduction Process of Magnetite Mixed Pellets by X-ray Diffraction Method

マグネタイトペレットの還元に関する研究 (2)

Study on the reduction of magnetite pellets (2)

李 海 洙*・館 充*

Hesu REE and Mitsuru TATE

すでに報告¹⁾したマグネタイト混合ペレットの還元焼成過程を X 線的に調べることは、マグネタイト混合ペレットの還元機構解明に有力な手がかりを与えるものと考えられるが、これに関する系統的な研究は見当たらない。

このような条件下において今回われわれはその X 線的研究をおこなったので結果を報告する。

実験方法

試料は前報²⁾と同じ 3 種のガス雰囲気中、径 20 mm の混合ペレットを 1100°C、1200°C にて 5、10、15、30、60 分還元焼成したものを外、内、中心部に分割して回折用試料とした。X 線の回折は 30 kVA、15 mA にて Fe でフィルタした $C_{\alpha}K_{\alpha}$ 線を用い粉末法でおこなった。また各試料とも 2 θ 、20~60° の範囲に各組織の特徴ある回折線が現われたので、主にこの回折角範囲で回折させた。

実験結果

本実験に使用した茂山磁鉄鉱を X 線回折したところ、かなり鮮明で鋭い Fe_3O_4 および α -quartz の回折線を示した。このことから鉱石の Fe_3O_4 成分は単一組織をなしていることが容易に推定される。このような組成の鉱石からなる混合ペレットを CO_2 混合ガス中 1100°C にて還元焼成した試料の外、内、中心部の X 線回折図を図 1 に示す。図から還元焼成時間の経過とともに漸次還元が進んでいることが線強度の比較からわかる。還元焼

成 5 分で外、内部とも FeO が著しく生成するが、外部は内部より線強度が高く、しかも Fe の生成をも示した。それに対し内部では Fe の回折線を示さなかった。なお 15 分、30 分と還元焼成時間が長くなるにつれ、 Fe の線強度は増大するが、15 分までは中心部より外部の方が強度は高くなり 30 分ではほぼ同じ強度を示すようになった。また 30 分では、 FeO 、 Fe 、 α -quartz の回折線以外に Fayalite からの回折と目される回折線が外部と内部に見られた。またそれと同時に α -quartz の線強度が若干減少している。

以上のように X 線回折から還元の進行状況を容易に推察することができ、それと同時に組織的变化をも追跡できる。このような観察を各ガス組成雰囲気中 1200°C にて還元焼成した $B_{200} 80 C_{200} 20$ と $B_{200} 80 C_{60} 20$ について系統的におこなった。その結果は以下の通りである。

i) CO_2 混合ガス中で還元焼成した場合

$B_{200} 80 C_{200} 20$ は 3 分で外部と内部に Fe の回折線が現われその線強度は外部がかなり高い、なお FeO も、1100°C に比べ高い線強度を示した。また Fayalite と見られる回折線もこの焼成時間で現われ、それは焼成時間とともに外部では線強度と回折線の数を増していった。これと同時に α -quartz の線強度は減り、30 分で完全に消滅する。さらに外部試料は全体に還元焼成時間 30

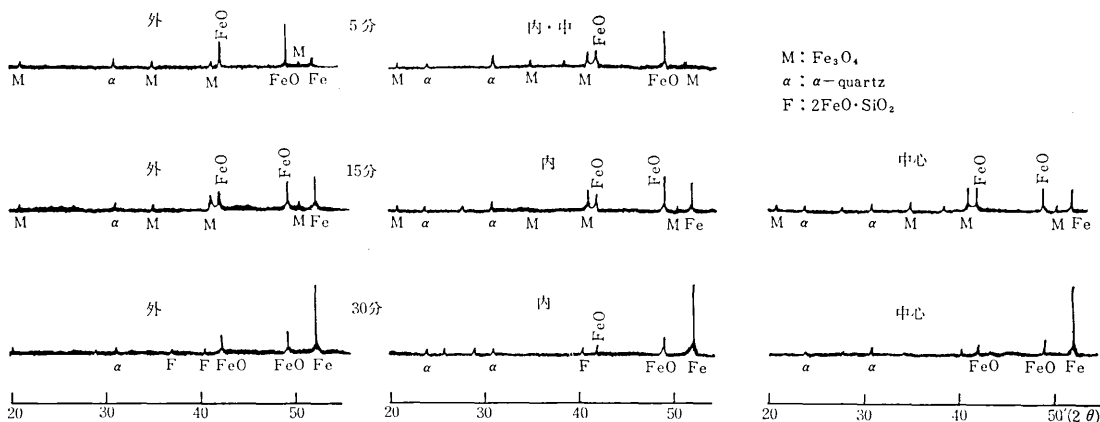


図 1 CO_2 混合ガス中 1100°C にて還元焼成した $B_{200} 80 C_{200} 20$ の外、内、中心部の X 線回折図

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

分までかなり強い FeO の回折線を示したが、60 分でそ

研究速報

の線強度が減少していた。

外部試料の Fe 線強度は還元焼成 15 分あたりで最高となり、それからは徐々に減ることが認められた。これに対し内部では還元焼成 3 分から 30 分まで、中心部では 10 分まで外部に比べ大変弱い線強度の Fayalite の回折線を示したが、60 分でその Fayalite の回折線は消失し Fe, α -quartz のみの回折線を示すようになった。その時の試料断面を写真 1 に示した。この写真からわかるように外部は緻密な殻で、内部は多孔質のスポンジ状を程していた。



写真 1 CO₂ 混合ガス中 1200°C にて 60 分還元焼成した B₂₀₀ 80 C₂₀₀²⁰ の断面写真

B₆₀ 80 C₆₀ 20 の場合は B₂₀₀ 80 C₂₀₀ 20 に比べ全体の還元の進行が遅いことを線強度の変化から推測できた。なお回折線の推移は B₂₀₀ 80 C₂₀₀ 20 とほぼ同じような推移をたどるようである。

ii) N₂ ガス中で還元焼成した場合

B₂₀₀ 80 C₂₀₀ 20 の外部は還元焼成 5 分で、内、中心部は 10 分まで弱い Fe₃O₄ の回折線を示した。また 15 分まで全体に Fayalite の弱い回折線が現われるが、それ以後は外、内、中心部とも消滅し Fe と α -quartz の回折線のみとなった。また FeO は 15 分で痕跡程度に弱くなった。

B₆₀ 80 C₆₀ 20 でも 60 分まで外部試料からの Fayalite の回折線は焼成時間の経過につれ線強度を増してゆることが認められた。なお FeO の回折線は 15 分まで外、内、中心部のいずれにおいても現われるが 30 分以後では現われなくなった。

iii) CO 混合ガス中で還元焼成した場合

B₂₀₀ 80 C₂₀₀ 20, B₆₀ 80 C₆₀ 20 とも還元焼成過程での還元の進行状況はほぼ N₂ 中の場合と似ていることが

回折線図からわかった。しかしファヤライトの回折線はいずれの試料においても示さず、還元焼成 30 分で外、内、中心部とも Fe, α -quartz の回折線を示すだけであった。また B₂₀₀ 80 C₂₀₀ 20, B₆₀ 80 C₆₀ 20 とも焼成 15 分まで外部から中心部に向かって還元が進み、それ以後は外、内、中心部にはっきりした差を認めたいことが回折線の強度の比較からもわかった。

以上の結果から、

(1) CO₂ 混合ガス中で還元焼成をおこなった場合特に外部において Fayalite の生成が焼成時間の経過とともに増大することが明らかとなった。この生成は 2 つの異なる反応過程によると考えられる。すなわち焼成初期の還元によって生じた FeO と SiO₂ の反応からのものと、少なくとも焼成 30 分以後においてはペレット外部の炭素の減少で酸化性雰囲気に変るため再酸化が進行し、その結果生じた FeO と SiO₂ の反応からのものであることが前報の還元率の推移と FeO の安定領域³⁾から推察される。このため低温溶融物⁴⁾である Fayalite は本実験温度域において融けだし、それが写真 1 のような緻密な殻を形成するものと推察される。さらにこの殻の形成はガスの拡散を阻害するようになり、その結果中心部は炭素の存在下引き続き C+CO₂=2CO の反応をくり返し還元雰囲気を維持することができるので殻の内側は還元が進んだものと考えられた。そうして焼成初期に内、中心部で形成された Fayalite もついに還元されるものと推測される。

(2) N₂ ガス中還元焼成過程で形成される Fayalite は還元によって生成する FeO と SiO₂ が還元雰囲気下で反応してできたものと考えられ、FeO の還元が Fe へと進むにつれ Fayalite も還元され SiO₂ を再び遊離することが X 線的に明らかとなった。

(1970 年 2 月 18 日受理)

参考文献

- 1) 李, 尹, 館: 日本鉄鋼協会 78 回講演大会講演集 S414
- 2) 李, 尹, 館: 生産研究 22 (1970) 1, 53
- 3) J. White J. Iron. Steel. Inst 148 (1943) 579.
- 4) J. O. Edstrom. J. Iron. Steel Inst. 175 (1953) 289.