

## 鉄鉱石の還元について

雀部高雄・大蔵明光・江本房利・吉越英之・福永弘一

あらゆる金属の総生産量のうち、鉄はつねに 90% 以上を占め、現代は鉄の時代ともいわれている。溶鉱炉の急速製錬化やコークスによらない新しい急速製錬法の開発には、鉄鉱石の還元機構の本質的な解明が必要である。近い将来、鉄 Whisker の製造法も問題になる。これらの問題点をとらえ最近の研究を展望する。

## 1. ま え が き

主要資本主義国における構造用材料消費の傾向をみると、1962 年には、鉄鋼が 90.1% を占め、軽金属が 2.5%、プラスチックが 3.5% を占めている。現在、鉄鋼材料は産業の主食になっている。鉄鉱石の主成分は酸化鉄であり、これを溶鉱炉で還元して銑鉄にする。大部分の銑鉄はさらに製鋼炉で精錬し鋼にして使用する。

産業と科学のつながり方をふり返えると、鉄鋼産業と化学産業ではまったく異なる道すじをたどったことが注目される。後者では、化学における諸発見があって合成染料やプラスチックのような新しい産業をおこしている。前者においては、近代科学が確立される以前にすでに溶鉱炉製鉄法が確立され、これが現在の製鉄法の主流になっている。従来の製鉄に関する理論的研究の多くは、主として伝統的な化学から得た知識を冶金学にほんやくして、経験主義的な製鉄行程における諸反応のうち、取扱いやすい一面のみをとらえて科学的に説明しようとしていた。たとえば、鉄鉱石の還元に関する化学熱力学的研究などがその一例である。

ところが、近年イギリス鉄鋼研究所 (BISRA) の Sir C. F. Goodyve<sup>1)</sup> は「研究室における化学反応で数秒間に行なわれる反応が、溶鉱炉の中では 12 時間を必要としている」と指摘し、新しい研究開発の方向を提唱している。現在必要とされている知識は、既存の製鉄法を小手先で少し変化させるための知識ではなく、本質的な変化を行なわせるための基礎を与えるような製鉄の諸反応と還元機構の満足な知識である。

溶鉱炉内の還元反応を説明する理論は、各種のテキストや便覧<sup>2)</sup> に詳しいから、それにゆずることにしよう。以下においては鉄鉱石の還元に関する現在の問題点をとらえながら、最近の研究の傾向を展望することにしよう。

## 2. 900°C 以下の温度域における鉄鉱石の還元

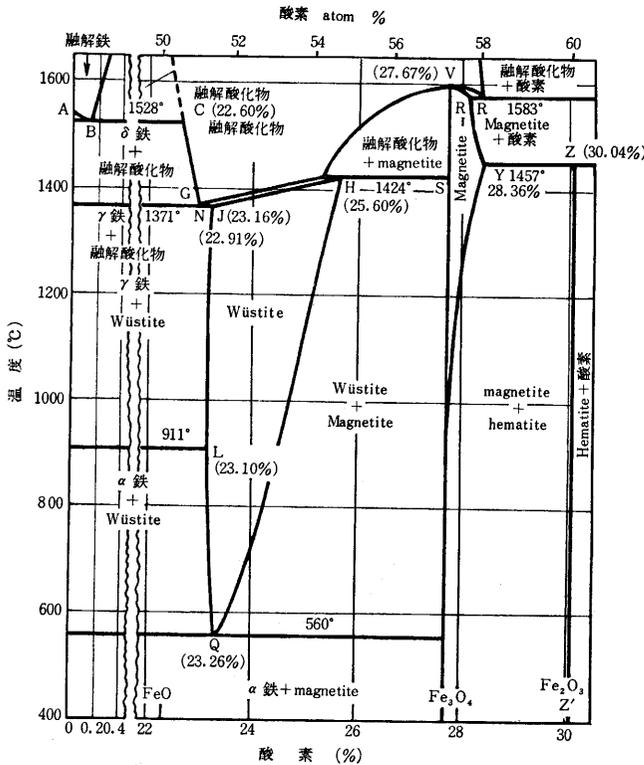
現在の製鉄法は、まず高温で銑鉄をつくり、ついでこれを製鋼過程で精錬しなおして鋼をつくる間接製鉄法である。鉄鉱石から直接に銑または鋼をつくる直接製鉄法は、間接製鉄法より合理的であるように考えられ、きわめて魅力的であったから、世界の多くの国々においてきわめて多数の試験が行なわれた。実験のおよびパイロ

トプラント的に成功したかにみえた多くの直接製鉄法も、現代の高性能の溶鉱炉製鉄技術に立ちうちできずにその影をひそめた。直接製鉄法は、比較的低温度域で還元を行なう場合が多いから、将来の直接製鉄法の開発のためには、900°C 以下の温度域における鉄鉱石の還元機構が十分に解明されていなければならない。現在、この点になお多くの問題が残されている。

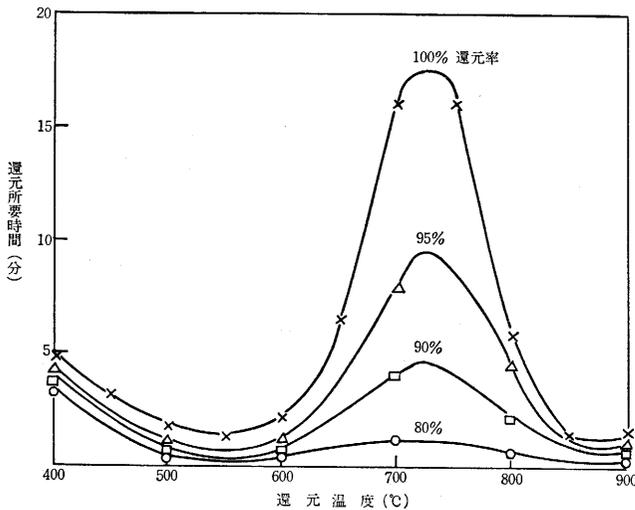
製鉄原料として、広く一般に利用されているのは、磁鉄鉱 (magnetite,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、赤鉄鉱 (hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、褐鉄鉱 (limonite,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) などの天然鉄石である。これらの鉄石が還元されて金属鉄になる過程には、いくつかの相が存在する。図・1 に鉄・酸素系平衡状態図<sup>3)</sup>を示した。これによると酸化物相の組成範囲および温度との関係がわかる。ヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) から金属鉄まで完全に還元されるには、ヘマタイト、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、Wüstite ( $\text{FeO}$ )、鉄 ( $\text{Fe}$ ) の四つの相が存在する。しかし Wüstite 相は 570°C 以下では熱力学的に不安定のために一般にはあらわれず、この温度で共析反応を行ない  $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$  に分解してしまう。ヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) には、 $\alpha$  型と  $\gamma$  型があり  $\alpha$  ヘマタイトは菱面体結晶の対象を有する  $\alpha$  アルミナ型構造で、酸素イオンは六方稠密格子型の配列をもっている。 $\gamma$  ヘマタイトは立方晶系に属し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相を低温で酸化すると得られる。温度を上昇させると変態して  $\alpha$  ヘマタイトになる。マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の結晶はスピネル型の立方晶である。マグネタイトは図・1 に示されているように高温で、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の組成よりも酸素量の多い方に広がっている。この点は Wüstite に似ているがその存在範囲ははるかに狭い。

Wüstite ( $\text{FeO}$ ) の結晶は岩塩型の立方晶である。図・1 に示されるように比較的広範囲の化学組成にわたって、熱力学的に安定な相として存在し、化学量論的な組成の  $\text{FeO}$  に相当するものは存在しない。一般に  $\text{FexO}$  ( $x < 1$ ) となっており、鉄格子点が酸素濃度に応じて空孔となっている。

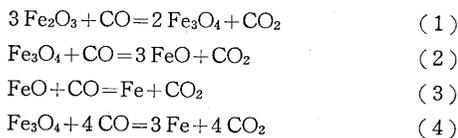
酸化鉄の還元平衡を取り扱う場合には次のように簡単に示される。CO による酸化鉄の還元反応式は次のように表わされる。



図・1 Fe-O 系平衡状態図 (Darken, Gurry.)



図・2 Yampi Blue 鉱石還元の際の温度の影響 (J. B. Henderson)



(2) 式の FeO は HQ 線上の Wüstite を表わし (3) 式の FeO は JQ 線上の Wüstite を示す。H<sub>2</sub> による酸化鉄の還元反応式も同様に簡単に示され、固体炭素の存在による還元平衡も簡単に示される。しかしながら実際に

鉄鉱石の還元機構を知るには、鉱石の鉱物学的の構造、気孔率、酸化度、化学組成などの影響を考慮しなければならない。鉄鉱石還元速度論的の立場から還元機構を解明しようとするれば、還元途上の鉱石の物理学的ならびに化学的の挙動を知る必要がある。そのために速度論的の立場から還元機構を解明しようとするれば、きわめて多数の因子が複雑に作用している。現在の研究段階では、これらの還元現象をいろいろの面から現象論的に論じている段階で、まだ本質的な解明には達していない。したがって近年還元機構に関するすぐれた報告が数多く行なわれている<sup>4)-16)</sup>が、そのいずれの結論もこの複雑な還元現象を統一的に解明するにいたっていない。

鉄鉱石の還元機構が複雑であるというその一端を示す一例として、鉄鉱石還元若干の異常現象を簡単に展望しよう。この異常現象の一つとして、低温度域での還元の際、700°C 付近の温度で還元速度が非常に遅くなる現象(図・2)がある。この現象を指摘している報告はかなりの数多くある。かような事実を解明することは、直接製鉄法の立場からもきわめて重要な問題であるが、まだ決定的な解明がなされていない。

1925 年の K. Hofmann<sup>17)</sup>の報告によれば、酸化鉄および鉄鉱石を水素で還元したときに、700°C から 800°C 付近の温度で還元が遅れることを報告している。1926 年に杉本<sup>18)</sup>は CO で酸化鉄の還元を行ない 700°C 付近での還元が遅れを認めているが、その原因はわからないと述べている。F. Sauerwald はその著書<sup>19)</sup>(1930 年)の中で、この還元が遅れは鉄粉がその温度付近で特に硬くち密に焼結することを示し、そのために還元ガスを締めだし、還元が遅れると論じている。H. H. Meyer<sup>20)</sup>も同様の結果を報告している。J. O. Edström<sup>21)</sup>(1953 年)はマグネタイトの単結晶を用いて 700°C 付近の異常現象について研究を行ない還元が遅れはその付近の温度でち密な Wüstite が形成され、そのために還元ガスが締めだされ還元が遅れるのである

と述べている。J. B. Henderson<sup>22)</sup>(1959 年)は天然のヘマタイトの微粉を用いて実験を行ない、鉱石外周部の還元鉄が上記温度付近で焼結して還元の際に生ずる水蒸気の通気性を悪化するために、還元鉄内部の未還元物が難還元性を示すようになるとしている。また彼はその後の報告<sup>23)</sup>で人工 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ではこのような異常現象の存在しないことを発表している。八木および近藤<sup>24)</sup>(1961 年)は Henderson (1959) と同様の説を報告している。福永

らの報告<sup>25)</sup>によれば、以上の原因の外にさらに別の原因の存在することも考えられている。

以上のごとく、一つの現象に対しても、その原因についてはこのように多くの見解に分かれている。

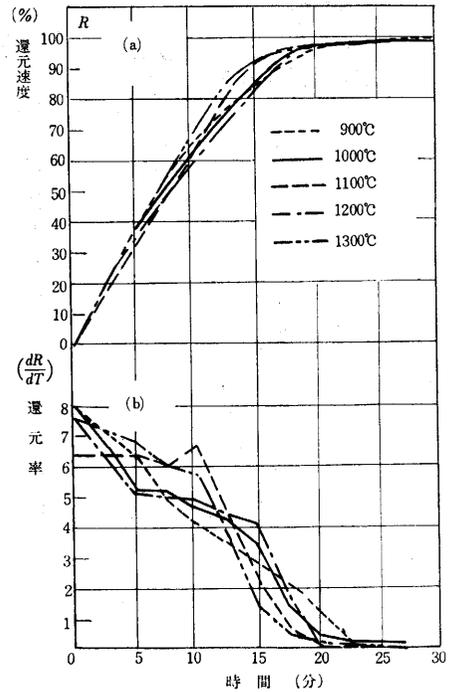
### 3. 900~1300°C の温度域における鉄鉱石の還元

この温度域における製鉄法は、現在実際に行なわれている。たとえば、シャフト炉で直接還元を行なうウィーベルグ法は 900~1000°C で還元を行なう。回転炉で直接還元を行なうクルップレン法は、還元最高温度が 1300~1350°C である。さらに将来の見通しとしては、溶鉱炉原料としてペレットの使用割合が増加する傾向にあるが、半還元ペレットができれば工業的にきわめて有利である。世界各国で半還元ペレットの研究をすすめているが、そのさいの還元温度域は 900~1300°C である。この温度域における鉄鉱石の還元は、現在ごく一部で実施されているに過ぎないが、将来さらに利用範囲を急速に拡大する可能性がある。

900~1300°C の範囲における鉄鉱石の還元の研究は多数報告されている。この温度範囲では鉱石または鉱石中の脈石の軟化などにより物理的性質が変化するために、還元機構は複雑である。前節で低温度域における還元現象を示したが、この温度域においても還元の異常現象が認められている。Tikkanen<sup>26)</sup>、Stahlhane と Malmberg<sup>27)</sup>、F. Sauerwald<sup>28)</sup> はそれぞれの報告において 920°C 付近に還元速度の遅れが生じることを指摘している。その原因についてはまだ統一的な見解が得られていない。たとえば次のような見解が報告されている。925°C の  $\alpha$ - $\gamma$  鉄変態で体心立方格子から密な面心立方格子に変化し、そのさいに格子が収縮し還元ガスとの接触面積が減少するという見方もあれば、また鉄粒子同志が凝着するために、水蒸気の拡散が阻止されるという見方もある。あるいは SiO<sub>2</sub> 成分が鉱石の被還元性を阻害するという見方もある。

吉越らの報告<sup>29)</sup>によれば、以上に述べた異常現象とは別に、さらに鉄鉱石還元の際の異常現象を認めている。1000~1300°C の温度範囲の鉄鉱石の還元結果を図・3 に示している。図・3 (a) の時間・還元率曲線を見ると、時間の経過とともに還元がすすんでいるが、図・3 (b) の時間・還元速度曲線を見ると、ある点で還元速度が急激に減少する異常点の存在することが認められる。いずれの試料においても約 80% 以上の高還元率に達したところに、この異常現象の存在することを認めている。顕微鏡組織によれば、異常点を経過する前の還元速度が大きいさいに存在する未還元組織と、還元がさらにすすみ異常点を経過した後の還元速度が小さくなった場合の未還元物の組織とは、異なることを認めている。なお、H. H. Brant の報告<sup>30)</sup>によれば、約 700°C の低温における各種鉄鉱石の還元実験のさいに、還元がすすみ還元

率が大きくなるとある点で、不連続的に急激に還元速度が減少する異常点の存在することを報じ、その原因の究明が必要であるが、原因は不明であると報じている。

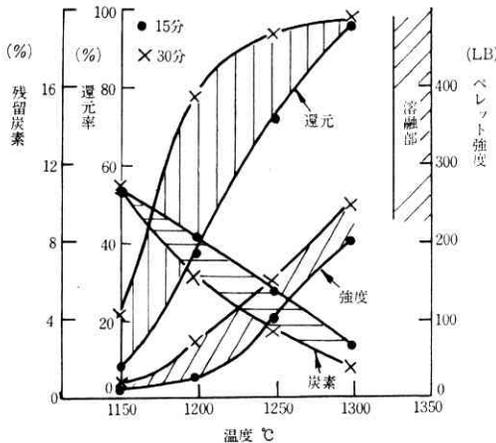


図・3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ペレットの還元時間に対する還元率と還元速度の関係

他方、H. Schenck<sup>31)</sup> らはエジプト鉱で還元実験を行ない、900°C では還元が良好に進むが、さらに高温になると生成した鉄の焼結またはファイヤライトの生成で還元が遅れることを報告している。

また N. J. Themelis と W. H. Gauvin<sup>32)</sup> は低温度域から高温にかけて適用できる反応速度式を導く研究を行っている。しかし、これらの速度式は低還元率の場合には成立するが、高還元率になると適用できず、また還元過程で鉱石の物理的性質が変化する場合には、速度式の適用が困難であることを指摘し、その研究の困難なことをものがたっている。各種の速度式が数多く報告されているが、本質的にはそれぞれの場合の実験式に相当するものであり、なお多くの問題が残されている。

還元ペレットの製造に関連して、還元剤として固体還元剤を粉状鉄鉱石に混ぜてペレットをつくり、これを加熱し還元をすすめることも考えられている。J. A. Innes<sup>33)</sup> は還元剤として粉コークスを用い、これを粉状ヘマタイトに混ぜて不活性および還元性ガス中で加熱した結果を報告している。微粉鉱石にコークス 17.5% を配合したペレットを N<sub>2</sub> 気流中で 1150~1300°C で加熱した時の加熱時間に対する還元率、残留炭素、強度について図・4 の結果を示している。これによれば 1300°C の加熱では 15 分ではほぼ 100% 近くまで還元されている。



図・4 加熱温度に対する残留炭素，還元率，ペレット強度の関係

このような短時間にはほとんど還元が完了することは注目に値する。還元ペレットの強度は約 100 kg/ペレット程度である。

4. 1300°C 以上における鉄鉱石の還元

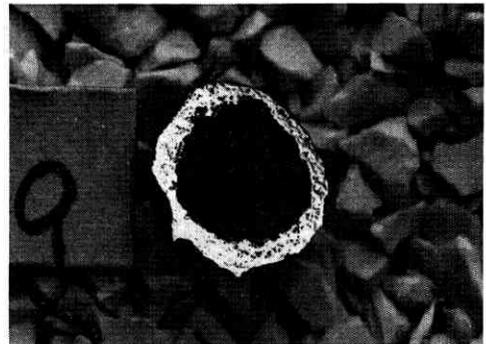
溶鉱炉製鉄法では、炉内の最高温度が 1600°C 以上に達し、きわめて高温で製錬が行なわれている。したがって 1300°C 以上の高温における鉄鉱石の還元機構を知ることは、高炉における鉄鉱石還元反応の最終段階の解明のためにもきわめて重要であり、さらに新しい高速製鉄法を考える基礎としても重要である。高温での基礎研究が必要であるにもかかわらず、1300°C 以上の鉄鉱石の還元機構に関する基礎的研究報告はきわめて少ない。(34)~(39)

1300°C 以上の高温における還元研究の少ない理由は、1) 高温基礎実験を行なう場合、実験装置とくに耐火材が非常に限定される。2) Fe-O 系平衡状態図にみられるように 1371°C 以上においては鉄の酸化物は液相をともなってくる。また天然の鉄石はそのほとんどが、1350°C 付近において軟化または溶融する。このため、1300°C 以上の温度域での実験は、実験を行なう所定温度までの昇温を、不活性ガス雰囲気中で行ない、所定温度になってから還元ガス雰囲気に切換えて、還元の進行状況を調べる等温還元試験法は適用できないなどの不便がある。

江本らの報告<sup>41)</sup>によれば 1300°C 以上における高温還元実験を次の方法で行なっている。固体コークスを還元剤に用い、急速昇温させ、昇温と同時に還元を開始させ、昇温速度をパラメータとして還元温度とその保持時間の関係を段階的に求め、昇温と同時に始る還元を直接動的に追跡することによって高温還元の研究をすすめている。この場合の急速昇温は、還元が 100% 完了する以前に所定温度に到達し、その温度に保持したときの還元の変化が追跡できる状態を得るようにしている。鉄鉱石試

料を固体コークス (4~5 メッシュ) とともに黒鉛坩堝に入れタンマン炉で約 86°C/min の急速な勾配で昇温して還元を行なっている。この方法で温度が 1400°C に達したとき、その温度に 15~30 分間保持すると、内部が空洞で半分に切断するとオワン状を呈した中空の鉄球が得られる。このさい、中空を形造る外側の鉄殻はち密な一連の鉄の層を形成し、脈石類は鉄殻の内側に分離凝集して付着している。最初の鉄石が球状であれば中空鉄球が得られ、鉄石が四面体であれば、中空の四面体の鉄殻が得られる。この中空鉄殻は現在製鉄原料に用いられているほとんどすべての鉄石について得られる。また種々の昇温温度勾配について実験しても、でき方に多少の変動は認められるがいずれも中空鉄殻が得られる。

この中空鉄殻の形成の理由は、還元によって生じた海綿鉄の小空孔が鉄の焼結の進行にともない内部の大空孔に移動集合して生ずるものと考えられる。1400°C では相当長期間でもあまり浸炭しないから、還元鉄は固相を維持している。図・5 に 1400°C で得られた中空鉄球を示す。

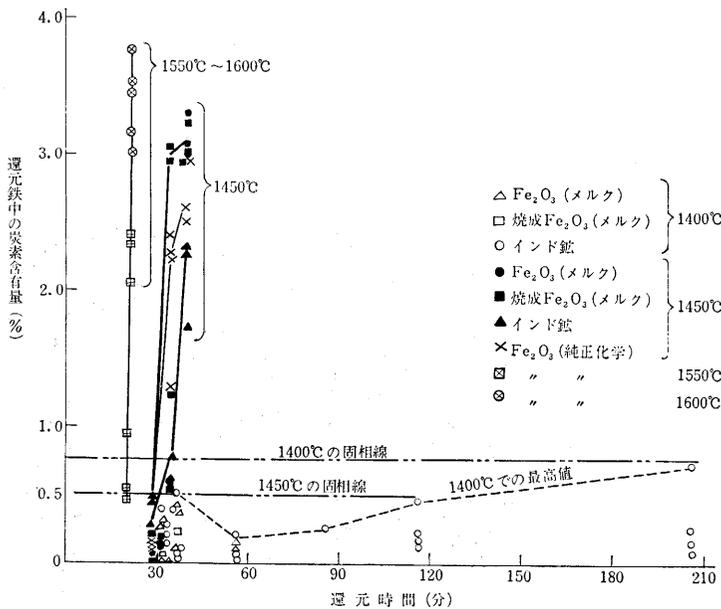


図・5 1400°C でコークス中で還元して得られる中空鉄球

さらに還元温度が高く 1450°C 以上になると、いったん形成された中空の鉄球は溶融して壊われ、中空でない塊状の鉄とスラグに分離する。

江本ら<sup>41)</sup>は、さらにこの研究をすすめて、世界的に無尽蔵にある未利用資源であるラテライト鉄のクロムの分離について報告している。還元過程での温度・時間の条件によって、中空鉄殻の形成により鉄と酸化クロムの分離が可能であることの基礎的知見を得ている。ラテライト鉄においても上述のごとく 1400°C 近辺において、中空の鉄球が形成される。このときに得られる中空鉄殻の還元鉄中には Cr は 0.05% のオーダーしか入っていないことを明らかにしている。しかもこのとき鉄中の Cr は 1400°C で 180 min の還元加熱を行なってもきわめてわずかしこ増加しない。クロムは鉄から分離した脈石中に酸化クロムの状態で含まれている。還元温度を 1450°C 以上に高めて中空でない塊状の鉄とスラグに分離すると、鉄中の Cr はやや高くなる。

江本<sup>40)</sup> は、1400~1600°C の高温域における鉄鉱石の還元と、還元鉄中への滲炭現象について報告している。実験方法は前述の中空鉄殻形成の実験と同様である。実験結果を図・6 に示した。これによれば、還元保持時間が 1400°C の場合には、100%還元された鉄を 1400°C のコークス中にそのまま保持しつづけても鉄中の C は 0.5% 以下であり、あまり滲炭しない。ところが、還元保持温度が 1450°C の場合には、100%還元された鉄を 1450°C のコークス中にそのまま 5 分保持しただけで、C 含有量が急激に 2~3% に上昇している。1550°C および 1600°C の場合には図に示されるように、さらに短時間で C 含有量が急速に高まっている。1400°C と 1450°C とのわずかの温度差によるこの急激な変化は、次の理由によるもの



図・6 各温度における還元時間と還元鉄中の炭素含有量の関係

である。Fe-C 系状態図<sup>2)</sup>によれば、1400°C の固相線は C=0.75% であり、1450°C のそれは C=0.5% である。したがって、1400°C の実験は固相線以下で実験を行なったものであり、固相鉄中への滲炭に長時間を必要としている。1450°C の場合には、固相線の C% が低くしかも温度が高いから、容易に固相線をこえて固液共存の範囲に入る場合の実験である。固液共存の範囲に入ると、鉄の炭素含有量が急激に高まってくる。この実験結果により、1400°C という比較的高温においてコークス中の還元鉄が溶解することなく、中空鉄殻を形成することの一因が明らかにされている。さらに、溶鉄炉モデル実験<sup>42)43)</sup> または溶鉄炉試料について、還元鉄中の C 含有量が、朝顔部において鉄の溶解がはじまると急激に高くなることを報じているが、上記の実験結果により、この炉内現象を定量的によく理解することができる。

5. 流動層法による鉄石の還元

第 2 次大戦後アメリカで 3 つの直接製鉄法が研究開発され、世界的に注目をあびた。いわゆる H-iron 法、Nu-iron 法、Esso-Little 法であり、いずれも流動層を用いて粉鉄石をそのままの形でガス状還元剤で還元し、粉状の海绵鉄をつくる方法である。流動層<sup>45)46)</sup>を形成するには、縦型の容器に固体粒子を充填し、下方より粒子の粉体の中へガスを適当な流速で送り、固体粒子を吹きあげると、各微粒子は Dynamic Suspension と称する浮遊運動状態を呈する。流動層では、固体粒子とガスとの間の接触がきわめてよく行なわれるから、粉末状の固体の処理方法として冶金業界では鉄鉱石の還元、硫化鉄の焙焼などに利用されている。

現在の世界の鉄鋼業は、原料鉄石類の半ば以上を焼結鉄やペレットにして使用している。それというのは、溶鉄炉では粉鉄を使用できないからであり、粉鉄は焼き固めて耐圧強度の大きい固まりにして使用している。将来の鉄鋼業は、いっそう大量の粉鉄を処理する必要にせまられている。粉鉄石を使用する流動層還元法は、明口の鉄鋼業にとってきわめて興味ある課題であるが、現在の鉄鉱石還元における流動層法は、それに必要な鉄鉱石の還元機構も十分解明されておらず、また製鉄用流動層技術そのものも未発達段階にある。流動層還元法は広く研究されているが還元鉄粉の凝縮固着<sup>47)</sup>のための温度制限があり、整流器にくふうがこらされている。資源技術試験所では円錐形の整流器を用いると固着を防ぐことができることを報告している。大蔵ら<sup>48)49)</sup>は反応速度の点から整流器の形状に関する研究を

行ない多孔板整流器と漏斗状整流器との比較検討を実験的に行なっている。その実験結果を図・7 に示した。これから明らかなように漏斗状整流器の方が還元初期において著しい効果がある。すなわち 600°C で漏斗状整流器は 5 分後に多孔板整流器の約 2 倍、700°C では 2 分後に同じく 2 倍の還元率を示す。また、鉄石量を一定にした場合、漏斗状整流器は多孔板整流器の約 1/2 のガス量で同一還元率を得ることを明かにしている。多孔板整流器の場合には M・Fe、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> が還元時間 25 分でも存在するが、漏斗状整流器の場合には還元時間 10 分で M・Fe が 90% に到達し Fe<sup>2+</sup> はきわめて少なく、Fe<sup>3+</sup> は還元開始後 5 分でほとんど存在しなくなる。これらの結果からみて流動還元法においてはその工業化にさいして整流器がきわめて重要な鍵となることを明かにしている。

6. 還元法による鉄 Whisker の製造

現在の鉄 Whisker の製法は、鉄鉱石から直接に還元

して造るのではないが、その製法を簡単に展望しよう。

Whisker は、現代の科学者が到達できた最高の強さを示す金属で、きわめて細いせんい状微結晶である。普通の鋼の引張強さは約  $50 \text{ kg/mm}^2$  であるが、鉄 Whisker のそれは  $1300 \text{ kg/mm}^2$  以上のものが得られている<sup>50)</sup>。Whisker には格子欠陥がほとんどなく、強いばかりでなく、酸化しにくく、高温強度も大きく、電磁氣的性質もすぐれ、その他のすぐれた特性をもっている。

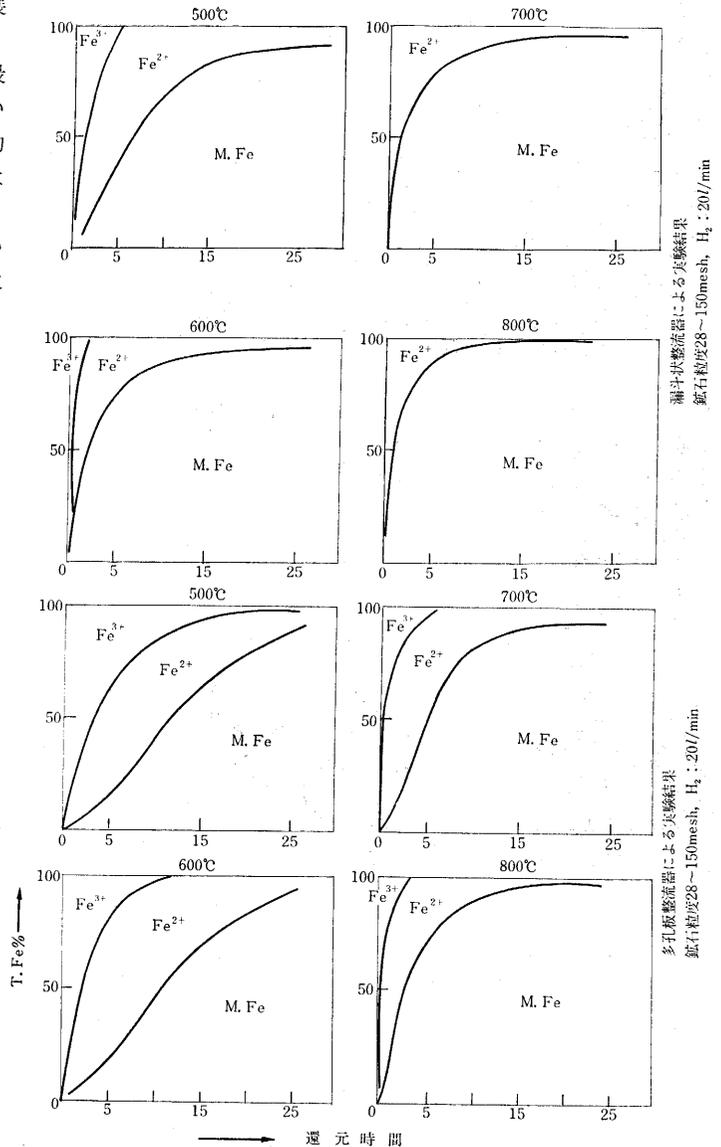
Whisker のつくり方は、電着法、純金属の過飽和蒸気の凝縮、金属のハロゲン化物の還元による方法、自然発生法、などいろいろの方法があるが、ハロゲン化物の還元法はきわめて簡単である。金属のハロゲン化物を蒸気または固体の塩の形で高温の炉に入れ、高い温度で化合物を分解するか、または水素の存在下で還元すればよい。このときできた純金属が、装置の壁にせんい状の形で析出する。当研究室で水素還元法でつくった鉄 Whisker の写真を図・8 に示した。鉄 Whisker のこのような製法により、太さ  $\mu$  オーダーの細いものから、数  $100 \mu$  の太いものまで、長さもきわめて短いものから数 cm の長いものまで、容易に自由につくることができる。

太さの太いものおよび長さの長いものは強度が劣化している<sup>50)</sup>。

ソ連では、オーゾングの指導の下に、工業化をめざして研究がすすめられ、アメリカではとくに大電気会社の研究所で鉄 Whisker の研究が活発にすすめられている。現在の Whisker は製造が比較的困難で、結晶も微小であるから、これをただちに利用する可能性は制限されている。しかし、せんい状結晶が出現したことは、金属の構造を理論値に近づけ、きわめて強くてすぐれた性質をもつ金属を得る道がはっきり開かれたことであり、この道を実現できることを証明した。過去における近代科学および技術の発展の動きは、このような構造と性質をもつ金属が大量に広く用いられる日の来るのが、そう遠くないことを教えてくれる。

### 7. むすび

鉄鉱石の還元に関する研究は古くから行なわれ、鉄・酸素系平衡状態図は詳しくつくられ、酸化鉄の還元平衡に関する化学熱力学的研究は古くから数多く行なわれてきた。しかしひとたび鉄鉱石還元速度論的分野にふみ込むと、複雑な因子が数多く、まだ研究は緒にたばかりである。



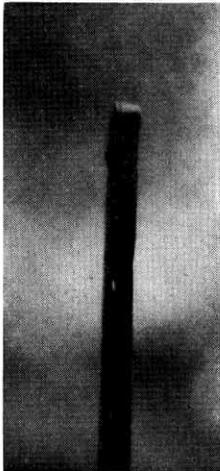
図・7 流動層法による鉄鉱石の還元実験結果

第2次大戦前の溶鉱炉は、きわめて長時間かけてゆっくり還元製錬を行なっていた。この時代には鉄鉱石還元速度論的研究や還元機構の本質的な解明は、実際の作業上にほとんど貢献できなかった。現在の溶鉱炉の製錬速度は戦前の2倍あるいはそれ以上に達し、近い将来、さらに急速製錬に発展する傾向にある。やがては鉄鉱石の還元速度が溶鉱炉の製錬速度を律速する段階に近づくとき、鉄鉱石還元速度論的研究がますます必要になる。他方、溶鉱炉によらない新しい製鉄法は、はじめから合理的な急速製錬をねらうべきで、このためには鉄鉱石の還元機構を本質的に解明する研究が必要である。

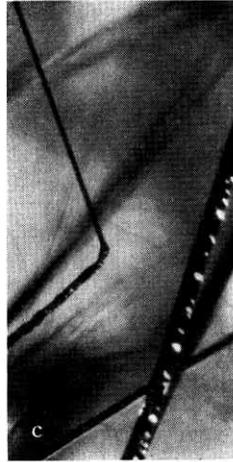
しかしすでに述べたように、鉄鉱石の還元については数多くの異常現象が認められている。たとえば還元温度



(a)  $Al_2O_3$  ポート内壁に成長した鉄のせんい状結晶 20×



(b) 鉄のせんい状結晶の先端の1例 80×



(c) キンクがある鉄せんい状結晶の例 50×

図・8 当研究室でハロゲン化鉄を水素還元し製造した鉄せんい状結晶

を 400°C 付近から高めていくと、還元速度は大きくなるが、700°C 前後にいたると逆に還元速度が著しく遅くなる異常現象がある。また低温還元の場合でも、高温還元の場合でも還元がすすみ還元率が大きくなると、還元速度が不連続的に急速に減少する異常点の存在することが認められている。これらの原因もいまだ充分には解明されていない。将来の新しい製鉄法を開発するためには、まず上記の鉄鉱石の異常現象の解明とともに、鉄鉱石の還元機構を明確にする基礎研究を急速にすすめることが必要である。  
(1966年4月11日受理)

文 献

- 1) "Recent Advance in Steel Technology and Market Development, 1954" Economic Commission for Europe, U. N Geneva (1955)
- 2) 鉄鋼便覧 日本鉄鋼協会編 1962. 丸善
- 3) L. S. Darken, R. W. Gurry: J. Amer. Chem. Soc. 68. (1946), p. 798.
- 4) L. Von Bogdandy and W. Janke: Z. Elektrochemie 61. (1957) p. 1146
- 5) L. Von Bogdandy and H. G. Riecke: Arch. Eisenhüttw. 29. (1958) p. 603

- 6) E. Kawasaki, J. Sanscrainte and T. J. Walsh: A. I. ch E. J. 8. 48, (1962)
- 7) J. O. Edström and G. Bitsianes: Trans, A.I.M.E 7 (1955) p. 760
- 8) H. K. Kohl and H. J. Engell: Arch Eisenhüttw. 34. (1963) p, 411
- 9) W. M. McKewan: Trans. A.I.M.E 212(1958) p.791
- 10) W. M. McKewan: Trans. A.I.M.E 218 (1960) p. 2
- 11) W. M. McKewan: Trans. A.I.M.E 211(1961) p.140
- 12) W. M. McKewan: Trans. A.I.M.E 224 (1962) p. 2
- 13) W. M. McKewan: Trans. A.I.M.E 224(1962) p.387
- 14) K. Hedden and G. Lehmann: Arch. Eisenhüttw. 34 (1963) p. 887
- 15) 中村泰: 八幡製鉄東研 1965
- 16) V. J. Moran and A. E. Jenkins: J. Iron & Steel Inst. (1961) Sept p. 26
- 17) Hofmann: Z. angewandte Chemie, 38 (1925) p. 715
- 18) 杉木: 鉄と鋼 12 (1926) 6, p. 545
- 19) F. Sauerwald: Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen, (1930) Springer Berlin
- 20) H. H. Meyer: Mitt. Eisenforsch. Bd. 10. p. 107
- 21) J. O. Edström: J. Iron & Steel, Inst. (1953) Nov. p. 289
- 22) J. B. Henderson: A. I. M. E Physical Chemistry of Process Metallurgy (1959) p. 671
- 23) J. B. Henderson: Nature 191, (1961) p. 268
- 24) 八木, 近藤: 鉄と鋼 47 (1961) 3, p. 272
- 25) 雀部, 福永, 吉越, 江本: 鉄と鋼 51 (1965) 4 p. 675
- 26) M. Tikkanen: Doctors Thesis. 1949. Helsingfors (Statens Tekniska Forskningsanst. Pual. 12)
- 27) B. Stalhane & Malmberg: Jernkontorets Ann. 113 (1929) p. 95. 114 (1930) p. 609.
- 28) F. Sauerwald: Z. anorg. Chemie 122 (1922) 277: Z. Elektrochemie 29 (1923) p. 79, 30 (1924) p. 176
- 29) 雀部, 吉越, 江本, 福永: 鉄と鋼 51 (1965) 4 p. 678
- 30) H. H. Brant and W. E. Marshall: A. I. M. E. Physical Chemistry of Process Metallurgy (1959) p.647
- 31) H. Schenck, H. P. Schulz, R. Radwan: Arch Eisenhüttenw. 32 (1961) p. 431
- 32) N. J. Themelis, W. H. Gauvin: Trans. AIME 227 (1963) p. 290
- 33) J. A. Innes: J. Metals (1963) p. 294.
- 34) H. L. Saunders, H. T. Tress: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 157 (1947), p. 215
- 35) T. E. Dancy: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 169 (1951) Sept. p. 17.
- 36) 下川他: 鉄と鋼 49 (1963) 3, p. 319
- 37) A. Reckmann, W. M. Lübeck-Herrenwyk: Stahl u. Eisen: 1958, Jan, p. 21
- 38) P. Grieveson, E. T. Turkdogan: Trans. Met. A. I.M.E, 1964, Dec. p. 1609
- 39) D. R. Macrae: J. Metals, (1965) Dec. p 1319
- 40) 江本: 鉄と鋼 52 (1966) 3. p. 340
- 41) 雀部, 江本, 吉越, 福永: 鉄と鋼 50 (1964) 11. p.1629
- 42) 大蔵他: 鉄と鋼 51 (1965) 10, p. 1769.
- 43) J. J. Bosley, Norwood, B. Melcher: J. Metals, (1959) Sept, p. 610
- 44) 雀部, 江本, 吉越, 福永, 鉄と鋼 51 (1964) 4. p.755
- 45) Max Leva: Fluidization 1960
- 46) Arnoldkivnick and A. Norman Hixson: Chem. Eng. Progress 48 (1952) p. 8
- 47) 国井大蔵: 流動化法 1957 (共立出版)
- 48) 大蔵等: 鉄と鋼 48 (1962) 9. p. 1039
- 49) 大蔵等: 鉄と鋼 50 (1964) 2, p. 159.
- 50) S. S. Brenner: Science 128 (1958) p. 569.