#### U.D.C. 669. 162. 3. 046. 55

# 砂鉄精錬に関する研究(第5報)

―― ペレットの還元機構について ――

On the Smelting of Iron Sand [V] – Study on the Reduction Mechanism of Pellet –

中村信夫\* 一安六夫\* 佐藤 豊\*

#### 内 容 梗 概

鉄鉱石,とくに砂鉄ペレットのH<sub>2</sub>,CO+H<sub>2</sub>混合ガスによる還元機構を反応速度論的立場から実験と 考察を行つた。

まず 1 kg 程度の試料を一度に還元出来,かつ,すぐれた感度(0.1 g)をもつ塊状試料還元装置を組 立てムその構造と操作法を述べた。ついで本装置と別に,小試料還元装置も併用して実験を行い,従来 混同して論じられていた還元ガス流量と流速の影響を,境膜抵抗,化学反応抵抗両概念の導入によつて 解明した。また,ペレットの反応速度式は Y を脱酸率とすると,

## 〔I〕緒 言

粉状鉄鉱石の新塊状化法としてのペレタイ ギング法 は、すでに行づまり状態にあつた従来の焼結法に代り、 品質的にも経済的にも非常に優れたものとして、第二次 大戦後急速な進歩をとげつゝある。日立製作所安来工場 も、我国で初めて本法の工業化試験に成功し、とくに従 来困難視されていた砂鉄の経済的な塊状化に有効なこと を立証した。 通気孔と還元性の数値的な解析は Wilson の多気孔物質 内のガス流に関する関係式を援用した El Mehairy<sup>(6)</sup>の 研究がある。なおこの論文では,生長則に一致した還元 速度式を与えている。

しかして,上記諸報告,およびその他のものでも,主 として塊状鉱石の還元についての研究であつて,ペレッ

しかしながら,本法によつて製造せられるペレットの 還元特性について十分な知見をうることは、これを熔鉱 炉あるいはその他の還元手段により原鉄とする場合,装 置の設計および操作にたいし,非常に有利であり,かつ 必要なことである。もとより、今日まで、鉄鉱石の還元 については幾多の研究が発表せられているが、その還元 機構そのものに対する究明は比較的に少ない。いま二, 三の例をあげると、垣内博士(1)は塊状磁鉄鉱の固体炭素 による還元実験結果より、ごく表面層を除き、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+  $CO \rightarrow 3FeO + CO_2$ の反応が深く中心部まで進行し、し かる後 FeO+CO→Fe+CO<sub>2</sub>の金属鉄生成反応が緩漫 に進行すると述べている。この種鉄鉱石還元の位相化学 的観察については, Bitsianes, Joseph<sup>(2)</sup> や Edström<sup>(3)</sup> の詳細な最近の研究もある。また, 還元速度と, 気孔率 および通気度間の正相関性については Wüst がその報 告(4)で述べているが,筆者の一人は(5),ペレットの場合, その構成粒子の大きさに関連して,気孔率と通気度の逆 相関性のために,両者を還元性に対し同一作用視するこ との不可であることを指摘するとともに,回帰方程式に よつて,その数量的関係を明らかにした。同様に,この

\* 日立製作所安来工場

トについては, 還元性が良好であるというだけで, 機構 の詳細については全く触れられていない。微小鉄鉱石粒 子の集合体であるペレットの還元機構の様相は, 塊状鉱 石に比し多分に異つている点があることは, 予想せられ るところであつて, この点不明のまゝ残されている。

なお,鉄鉱石とくに大試料の還元状況を試験する手段 については,種々提案されているが,筆者等も簡便にし て,かつ,比較的精密な大型還元装置を組立て,これに 小試料還元装置も併用して,種々還元実験を行つた。同 時にえられたデータに対し,速度論的考察を行つて,よ うやく従来の鉄鉱石,焼結鉱に見られない還元特性も明 らかになしえた。

以下,本報においては,還元装置の詳細と還元方程式 を中心とした速度論的解析の結果を述べて諸賢の御批判 をえたいと考える。

### 〔II〕 塊状鉄鉱石試料の還元法

数gの小試料をH<sub>2</sub>ガスあるいはCOガスによつて連続的にその還元状況を測定する方法は数多く試みられており、学振においても、このたび一応H<sub>2</sub>ガス還元の標準法<sup>(7)</sup>の決定をみるに到つた。

しかし,鉄鉱石の価値判定や還元機構究明のための還 元法として,上記小試料還元法は必ずしもすべての場合 満足すべきものでなく,とくに,サンプリング,実験精

---- 87 -----

度の点,それに実際使用状態での還元の困難なことは致命的なものと考えられる。こゝに塊状試料,しかも一度に大量に還元しうる連続測定装置の必要性が云々される理由があつて,二,三試みられているが<sup>(8)(9)</sup>,いまだ懸案として残されている。

筆者の一人<sup>(10)(11)(12)</sup>もこれに関し,すでに一,二提唱 しているが,大体今日までに提案されている塊状試料還 元法を大別すると,

① 直接重量減少度測定法 (H<sub>2</sub> 又は CO ガス使用)

② 凝縮水分測容法(H<sub>2</sub> ガス使用)

の2方法に帰結する。この中の②水分測容法は、反応生成物である水蒸気を冷却凝集せしめて、ビュレットに貯え測容して、その読みから還元率を計算する方法であり 装置の特性上 H<sub>2</sub> ガス以外使用できない欠点がある。こ の点①の重量減少法は CO ガスも併用される特徴を有し ている。筆者らは、この方法について、以下記述するご とく試み、比較的満足すべき結果をえている。すなわち、 目標として、全重量 0.5~1.0 kg 程度の塊状試料の還元 状況を重量減少法で直接連続測定する装置を考えたので あつて、組立てるにあたり、つぎの項目にとくに意を用いた。

(1) 可及的感度を鋭敏にすること

こと

以上であつて、これらの目標にしたがつて組立てた本 装置の概要図を示すと,第1図の通りである。その主要 部分は、耐熱鋼製レトルトである。材料はとくに低炭素 の LCN 155 を用いた。その主成分は C:0.04%, Ni:20 %, Cr: 20.35%, Co: 19.38%, Cb: 0.95%, W: 1.99% の高級耐熱鋼で、厚さ  $0.5 \,\mathrm{mm}$  の板を用い、 $100 \,\mathrm{mm}\phi \times$ 1601と、60mm *ϕ*×130mm *l*の大小2箇の蓋付レトル トを製作した。この底部は2重になり、上底は 2mmø の孔を多数有し, 取外し可能なガス分配器となつており, 同時にこれを以て上部の装入鉱石を支えている。この分 配器したがつてレトルト全体は枝付石英管で懸垂され, 蓋はさらに耐熱鋼ピンでレトルト本体に止められるよう にした。石英管は遮熱板上の上皿天秤に懸垂し,途中の 枝管はゴム管を経てガス送入ガラス管に連絡した。この レトルトを Ni-Cr 線電気炉中に位置せしめ, 炉頂は石 英管部のみ開口したイソライト断熱煉瓦製の割蓋を取り つけた。温度計は上記レトルト中心の石英管に沿つて石 英細管を挿入し, その尖端がレトルト中心部にくるよう にした。これに Pt-Pt・Rh 熱電対を挿入し, 他端は固 定台上の冷接点に取つけた。

つぎに,還元ガス  $(H_2, CO)$  および置換ガス  $(N_2)$  の

- (2) 安全かつ容易な操作ができこると
- (3) 装置の耐久度を大きくすること
- (4) 手数および経費の無駄をはぶくため,必要最少 限の還元ガスを用いること
- (5) H<sub>2</sub>, CO ガスおよび両者混合ガスも使用できる





送入であるが、まず主として炉温上昇時と還元終了後用 いる  $N_2$  ガスは、 $N_2$  ボンベを減圧弁を経て出て 500~ 600°C の銅脱酸素炉、KOH+CaCl<sub>2</sub> 脱湿器を経由、圧力 調整、流量測定を行つてレトルト内に導かれる。還元ガ スの中、 $H_2$  は、99.8% 以上の純度をもつ  $H_2$  ボンベよ

> り,200°C の白金石綿炉,KOH+CaCl<sub>2</sub> 脱湿器を経て,圧力,流量調整を行つて レトルト底部に入るようにした。CO ガ ス系統は,まずドライアイスボンベを容 量 0.38 m<sup>3</sup> の恒圧ガス溜に連結し,つい で圧力,流量の調整を行つて,しかる後 1,000°C に保持した木炭変成炉を経て, 発生した CO ガスを,単独に,あるいは 他の系統より来た H<sub>2</sub> ガスまたは N<sub>2</sub> ガ スと混じて還元レトルトに入るようにし た。

> 本装置組立において経験したことは, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 同様に, CO<sub>2</sub> ボンベより直接送 入するようにすると, CO<sub>2</sub> が圧力調整弁 の内部で固結するため, ガスの流れが非 常に不整になることであつて, これを上 述のごとくガス溜を置き, ボンベのバル ブを常時開いておくと, 不可避的な不整 ガス流を恒圧(約 18 mmHg)の定常流



砂鉄精錬に関する研究(第5報)

となしうることである。また木炭変成炉 内の木炭には,あらかじめ炭酸バリウム を木炭の5重量パーセント添加し(水に 懸濁したもの),これを乾燥して用いる と,木炭の活性度保持時間は遥かに延長 され実験中の CO ガスの変動を押えう る。なお変成炉は最少限二本並列に取付 け,交互に使用するようにした。

空レトルトのセット重量は,大レトルトでは 485 g で あり,小レトルトでは 360 g であつて,鉱石は大レトル トの場合最大径 40 mm Ø のものを約 1.5 kg,小レトル トでは 30 mm Ø のもの約 700 g 装入可能である。感度 は標準の 1 kg 装入時,0.2 g であつて,かなり鋭敏であ る。しかもこれは肉眼測定の場合であつて,天秤の指針 を望遠鏡で見ると感度は 0.1 g まで上昇せしめうる。

以上のごとく,初期目標に対して,きわめて満足すべ きものを組立てえたが,たゞ一つ,この種層状試料集団 還元法の欠点と見なされるものは,温度測定の点であつ て,レトルト外に温度計を挿入すれば,内部鉱石層の真 の温度と多分に異ることは明らかであり,本装置のごと く内部に挿入すれば,還元初期数分間に急激な温度降下 を来すことであつて,これは反応熱そのものよりも,む しろ多量の冷ガス流に起因するものであり,初期温度条 件の保持には十分注意しなければならない。

	第 1 表 f Table 1. C	共 武 Chemical	試 米 Compo	科 分 osition of	析 :Sample	結 果 e Used
Nº.	種 類	T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	${\rm TiO}_2$	摘要
1	真砂々鉄ペレット	63.86	Ni1	91.30	0.46	1100°C 焙焼体
2	赤目砂鉄ペレット	54.25	1.14	76.31	4.82	1100°C 焙焼体
3	赤 鉄 鉱ペレット	50.25	1.74	70.00	1. <del>91</del>	1200°C 焙焼体
4	オリツサ赤 鉄 鉱	64.77	0.71	97.80		塊鉱 (参考試料)

第2表実験記録の一例 Table 2. An Example of Experimental Data

時 (min)	全 重 量 (g)	減 量 (g)	還元率(%)	
0	1481.0	0	0	
8	1445.2	35.8	13.1	
15	1409.0	72.0	26.4	
25	1378.5	102.5	37.6	
35	1356.3	124.7	45.6	
45	1337.0	144.0	52.8	
55	1317.2	163.8	60.0	
65	1300.5	180.5	66.1	
75	1284.0	197.0	72.2	
85	1268.0	213.0	78.2	
95	1255.2	225.8	82.7	
105	1242.2	238.8	87.6	
115	1231.2	249.8	91.5	
125	1221.5	259.5	95.0	
135	1215.0	266.0	97.5	
145	1210.2	270.8	99.0	
155	1207.0	274.0	100.3	
166	1204.7	276.3	101.0	
180	1202.4	278.6	102.0	

843

### 〔III〕 流量の変化と還元速度の関係

上記大型還元装置を用い,まず常道に従い同一重量試料に対して水素流量を変化せしめて還元曲線を求めた。 用いた試料は第1表の No.1 (真砂ペレット)試料であ つて,ペレット径 20 mmø の焙焼体である。試料重量 は約 1 kg/回 で,参考までにオリッサ赤鉄鉱塊 (No.4) に対する曲線も求めた。測定記録の一例を示すと第2表 の通りであり,還元温度 800°C,流量を 5,7,10,15 *l*/min に変化せしめた場合の還元曲線を第2図に示した。これ によると 15 *l*/min でなお流量の影響が出ているが,そ の増大と共にしだいに接近し,従来の文献通り,ある極 限値のあることを知る。

しかしながら,上記実験において,流量の変化はすな わち流速の変化でもあり,測定値に両者が交絡してでて いる。したがつて,流通法による還元反応において,還 元ガスの流量そのものを抽出して考える場合,鉱石単位 重量当りのガス量〔これを比流量(η)と仮称〕を問題 にしなければならないと考える。この考え方に立つて, 第1表 No.2 赤目ペレットを用いて,比流量を変え て還元曲線を求めると第3図の通りであつて, η=3.43 m<sup>3</sup>/hr.kg 程度より飽和値に近ずいて来る。還元ガスの ガス利用率: 23%





#### ガス流速と還元速度の関係 [IV]

ペレットの還元速度に影響をおよぼすものは、同一の

試料および温度にあつては、2つの抵抗、すなわち化学 反応抵抗と境膜抵抗が考えられ、さらにこれらを細分す るとつぎの諸抵抗に分けられる。



(1) 化学反応抵抗
 ① ペレット構成微粒子の近似
 均一反応抵抗
 ② ペレット内部の還元ガスお
 よび反応生成ガスの拡散抵抗

(2) 境 膜 抵 抗 ② 境膜伝熱抵抗

以上であつて,我々が鉱石の還元性を云々する場合, 境膜抵抗が化学反応抵抗に比して無視できるような高質 量速度のもとで実験を行うことが望ましいわけである。

本実験の場合, さらに, 流量と流速の交絡した実験結 果を No.2 試料について示せば第5図のごとく, 流量す なわち流速の小さい場合は境膜抵抗が大きく現われ, 片 対数還元曲線は完全に曲線を描いているが, 流速が大と なると, しだいに直線に近似してくる, これは境膜抵抗 が無視できるようになつて来るということゝ, ペレット 内部のガス拡散抵抗にも変動をあたえていると筆者等は 解釈している。

この場合,いわゆる境膜抵抗が全抵抗に比しどの程度 の割合を占めているか我々の知りたいところであつて, 以下これについて,第5図の実験記録にもとずき考察し て行くが,この際境膜伝熱抵抗は主としてペレットより ガスへの伝熱であつて,ペレットはまたレトルト壁から の輻射伝熱を受けているので,簡単のため互いに打消さ れると仮定して,境膜拡散抵抗について計算することに した。 さて,ペレット充填層における物質移動速度は,とく に反応の初期段階,あるいは比較的多孔質のものである と粒径の影響はあまり大きなものでなく,これは〔VII〕章 において理論的考察を行つて証明するが,いずれにして も,物質移動速度は化学反応速度そのものに近似するも のと考えてさしつかえない。したがつて,気相接触反応 (13)の場合を引用して,次式が成り立つ, 度、 $\mu$ :粘度、 $D_A$ : 拡散係数、G: 質量速度、 $(\mu/\rho_f D_A)$ : シュミット数、 $p_f$ : 非拡散成分の平均分圧  $(=p-p_A)$  と  $(p-p_{Ai})$ の対数平均値、p: 全圧力。

因子  $j_a$  は、変形  $R_e$  数の函数であることが、実験的 に明らかにされている。

 $j_a = a(\sqrt{a_p} G/\mu)^{-n} \dots (3)$ ここに、 $a_p$ : 単一ペレット粒子の表面積

a, n: ともに実験定数

この定数については、Hougen<sup>(15)</sup>らも球形、円筒形お よび粒状固体に関し $\sqrt{apG/\mu} \gtrsim 620$ の両者の場合にそれ ぞれ適応する値を定めているが、これは対象とする反応 特性より実験的に定めるべきものと考える。

いま, (1), (2), (3) 式を組合せて,

$$\begin{aligned} \Delta p_A / p_A &= \frac{1}{a} \left( \frac{\sqrt{a_p} \gamma M_m p_f}{p_A \mu a_m} \right) \\ &\times \left( \frac{\mu}{\rho_f \cdot D_4} \right)^{2/3} \left( \frac{\sqrt{a_p} G}{\mu} \right)^{n-1} \dots (4) \end{aligned}$$

がえられ、本式において、物質移動抵抗は  $\Delta p_A/p_A$ が小 さい程減少する、また  $R_e$  数が大きく(すなわち質量速 度が大)、かつガス本体中の成分 A の分圧  $P_A$  が大きい

 $\gamma_d = \gamma = k_G a_m \left( P_A - P_{Ai} \right) \dots \left( 1 \right)$ 

#### $=k_G a_m \Delta P_A$

こゝに、 $\gamma a$ : 鉱石単位質量,単位時間当りの移動モル 数, $\gamma$ : 反応速度, $k_{G}$ : ガス境膜物質移動係数, $p_{A}$ , $p_{Ai}$ : ガス本体および鉱石表面における成分Aの分圧, $a_{m}$ : 鉱 石単位質量の表面積,を示している。この中で,物質移 動係数 $k_{G}$ は、実験的定数であつて,広範囲の反応系や 反応条件における実験結果の相関を容易にするために, Chilton, Calburn<sup>(14)</sup>は、 $j_{a}$ なる物質移動因子(無次元 項)にまとめて,次式をあたえている。

$$j_{a} = \left(\frac{k_{G}M_{m}p_{f}}{G}\right) \left(\frac{\mu}{\rho_{f}D_{A}}\right)^{2/3} \dots \dots (2)$$

こゝに, Mn: 反応系の平均分子量, pr: 反応ガスの密

程この抵抗は小さくなることを示している。

以上の考察にもとずき,本還元実験のような場合,ど の程度のガス流速であると境膜抵抗が無視できるか検討 してみると,つぎのごとくなる。

まず、条件としてあたえられるものは、 還元温度:800°C、 使用ガス:純H<sub>2</sub> 反応気体粘度 ( $\mu$ ):0.108 kg/m hr 平均分子量 ( $M_m$ ):10 (H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1 とす、初期 10分以内) 平均ペレット粒径 (dp):0.017 m 単位ペレット粒子表面積 ( $a_p$ ):0.0036 m<sup>2</sup> ペレット層単位容積当りの表面積(av):190.6m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> :  $av = \frac{6(1-\varepsilon)}{dp}$ により、空間率  $\varepsilon = 0.46$  (実測) として計算 見掛密度 ( $\rho_B$ ):1,700 kg/m<sup>3</sup> (実測値) ペレット単位質量の表面積 ( $a_m$ ):0.1121 m<sup>2</sup>/kg ( $a_m = \frac{a_v}{\rho_B}$ より) 反応ガスの平均密度 ( $\rho_T$ ):0.3 kg/m<sup>3</sup>

拡散係数 (D<sub>A</sub>): 13.428 m<sup>2</sup>/hr

H<sub>2</sub>の分子量(M<sub>1</sub>): 2, H<sub>2</sub>Oの分子量(M<sub>2</sub>):
 18, H<sub>2</sub>の液状分子容(V<sub>1</sub>): 28.6 cm<sup>3</sup>/g-mol,
 H<sub>2</sub>Oの液状分子容(V<sub>2</sub>): 18 cm<sup>3</sup>/g-mol, T:
 1073<sup>°</sup>k, 全圧(π): 1 atm とすると



#### 846 昭和31年6月

日 立 評

論

第 38 巻 第 6 号

項 日	記 号	畄 片	粒	度 区	分	
		平世	小	中	大	摘要
ペレット半径	$\gamma_d$	m	0.01375/2	0.01700/2	0.02200/2	
レトルト 半 径	R	m	0.059	0.059	0.059	
ペレット内 ガス通過面積	æ	m²	$7.617 \times 10^{-6}$	$11.647 \times 10^{-6}$	19.505×10-6	$[(2\sqrt{3}-\pi)/2]\gamma^2 = 0.1612\gamma^2$
ントルト壁ーペレット 間面積	õ	$m^2$	a=0.1319 Rad $2.4 \times 10^{-5}$	a=0.1683 Rad 3.7×10-5	$a = 0.2292 \text{ Rad} \\ 6.8 \times 10^{-5}$	$R^2 \cdot a - \gamma (R - \gamma) \cos a - (\pi/2 + a) r^2$
ペレット断面積	8	$m^2$	$1.4839 \times 10^{-4}$	$2.2268 \times 10^{-4}$	$3.7994 \times 10^{-4}$	$\pi\gamma^2$
妾壁ペレ数	n'	笛	23	18	13	$2\pi/2a$
全 ペ レ 数	n	筃	64	42	24	$[\pi R^2 + 2\alpha - n'(\delta - \alpha)]/2\alpha + \varepsilon$
通 気 孔 数	N	笛	126	82	46	2( <i>n</i> -1)
内部通気孔 数	$N_1$	箇	103	64	33	N-n'
接壁通気孔 数	$N_2$	筃	23	18	13	=n'
接壁全通気孔面積	В	m²	$5.52 \times 10^{-4}$	$6.84 \times 10^{-4}$	8.84×10-4	$\delta  imes N_2$
可部全通気孔面積	A	$m^2$	$7.84 \times 10^{-4}$	7.45×10-4	6.44×10-4	$\alpha  imes N_1$
診通気孔 面積	A+B	$m^2$	$13.36 \times 10^{-4}$	14.29×10-4	15.28×10-4	A+B
電元ガス流量	Q	m³/hr	0.6	0.6	0.6	10 <i>l</i> /min を基準にする
均質量流速	G	kg/m²•hr	40.09	37.48	35.05	
イノルズ数	Re		22.45	20.99	19.63	0 56 G

第 3 表 レトルト 内ペレット間隙流路に関する計 筲 耒

第4表境 膜 抵 抗 値 Table 4. Degree of Film Resistance on the Pellet Reduction

切線勾配より求めて(1)式より,境膜物質移動係数 kg を求めると,

ガス流量 ( <i>l</i> /min)	ガス質量速度 (kg/m <sup>2</sup> •hr)	還元開始後10分 点の反応速度 (1/min)	$\Delta p_A   p_A$
5	19.75	0.0150	0.3600
10	40.09	0.0180	0.1400
15	57.22	0.0198	0.0875

$$D_A = 0.0043 T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{M_2}} / (V_1 \sqrt[1]{3} + V_2 \sqrt[1]{3})^2 \pi$$
より求めた。

これらの条件下に、各数値を(4)式に代入すると、

$$\begin{aligned} \Delta p_A / p_A &= 4.4 / a \left[ \frac{p_f}{p_A} \cdot \gamma \right] [R_e]^{n-1} \\ &= 4.4 / a \left[ \frac{p_f}{p_A} \cdot \gamma \right] [0.56]^{n-1} [G]^{n-1} \dots (5) \end{aligned}$$

をうる。

本式において問題となるのは, 質量速度Gであつて, これは空レトルト断面を対象としたものと、ペレット間 隙面積を対象としたものでは,大きく異つてくる。 真実 に近似する意味からは後者を採るべきであつて,本実験 条件にもとずきこれを求めると第3表の通りとなる。こ いに、レトルト内にあつては、ペレットは二次元的に最 密充填形式にあり,かつその空隙は上下に垂直であると の仮定にもとずいている。

つぎに,  $p_A - p_{Ai} = 1 - 0.5 = 0.5$  と仮定し,反応速度  $\gamma$ は, 普通方眼紙上に還元率一時間曲線を描き, 10分点の

 $5 l/min の場合: k_G(5l) = 0.268$ 

15 l/min の場合: k<sub>G(15l)</sub>=0.346

であつて、これを(2)式、ついで(3)式に代入して、 実験定数および a を定めると、 $R_e = \sqrt{ap}/\mu \rightleftharpoons 20$ におい て, n=-0.59, a=3.99×10-4となる。また実験条件に したがつて  $p_f/p_A = 1$  とすると, (5) 式は

 $\Delta p_A/p_A = 2760 \times \gamma \times G^{-1.59} \quad \dots \quad (6)$ となる。したがつて,実験値によつて ΔpA/pA を求め







- 92 -----



### ると第4表の通りとなる。

**第4表において、51/min**の流量では、実験精度は 64% であつて、101/min で 86%、151/min で初めて 90% を わずかに超える精度がえられる。したがつて境膜抵抗を 無視するような測定値をえんとする場合は、少くとも15 1/min 以上の流量をあたえねばならないことを知るので あつて、本実験値も、よくこの間の事情を物語つている。 ペレットの還元反応速度式を実験的に,また理論的に 見出すことは,その還元機構の解明と,実際応用の面か らきわめて重要なことである。また,この種化学反応は, 温度の上昇にしたがつて加速度的に反応速度が増大する ことは当然であるが,温度変化の影響を還元機構との関 連において把握することは重要なことであり,えられた 反応速度式をもとにして,その活性化エネルギーまで求 めることが望ましい。

そこでいま,第1図の塊状試料還元装置によつて,粒 径 15 mm の No.1 真砂ペレット試料について, 常温 より 5.3°C/min の昇温速度で H2 ガス中還元状況を測定 すると,第6図の通りであつて,参考のため15mm∮赤 鉄鉱ペレット (No. 3) と 15~25 mm ø オリッサ赤鉄鉱 塊状試料 (No. 4) について観察した結果も併記した。図 において, 還元速度の温度変化は, 赤鉄鉱の場合 200°C を超える頃よりすでに還元を開始するが,砂鉄の場合焙 焼 (1100°C 空気中) によりほとんど Hematite に変化 しているにもかゝわらず,450℃附近より初めて還元を 開始している。しかも砂鉄は、その後は比較的スムース な変化を以て還元が進行しているが,両赤鉄鉱の場合, 600~700°C 附近において特異な経過を辿つていること に注目しなければならない。すなわち,赤鉄鉱ペレット の場合,約650°C で急速に還元速度を減少する不連続線 が現われており、赤鉄鉱塊の場合、不鮮明ながら 600℃ 附近でこれが現われている。砂鉄の場合といえども,こ の現象は見られる場合があり, 微粒鉱石の表面反応がと くに大きく支配する場合は,あまり現われてこないこと もありえよう。試みに、後述の No. 2 試料1 箇を用いた

# 〔V〕 反応速度式と温度変化の影響



小試料還元実験によれば,600℃ にお ける遅緩現象が明らかに観察されてい る。

これらの事実より、一般にいわれて いる 600~800°C における還元速度の 遅緩現象が、急昇温速度の場合は多少 のズレを伴つて現われてくることを知 るのである。これは還元ガスが H<sub>2</sub> の 場合<sup>(16)(17)(18)</sup>でも CO の場合<sup>(19)</sup>でも認 められており、この現象に関しては種 々の説<sup>(20)(21)</sup>があるが、なおこれにつ いて考察を加えてみると、第7図の Fe-O 系状態図において、570°C を共 晶点として Magnetite 二Wüstite の変 態があり、この変態と上記還元速度の 不連続性と関連あることは当然考えら れる、すなわち、Magnetite はスピ ネル型の結晶で a = 8.38Å であり、

---- 93 -----

848 昭和31年6月



日

評

論

V.

第9図 還元反応におよぼす温度の影響 Fig. 9. Effect of Temperature on Reduction

Wüstite は Jette, Foote<sup>(22)</sup> によると,その酸素含有量 にしたがい 4.301Å から 4.286Å に変化する,したがつ て,この変態点附近では  $H_2O$  等の拡散が妨げられ上記 現象が起ることは当然考えられる。とくに変態初期にあ つては,過剰酸素の存在によつて Wüstite 中には 5~ 11%の空孔があるが<sup>(23)</sup>,還元が進むと一たん減少し,格 子常数は小さくなるが,なお還元が進むと,逆に酸素不 足による空孔の急速な生成と,温度上昇に伴うガスの拡 散速度の増大のため反応は急速に進んでくると筆者らは 考えている。これを加速するものは,内部生成ガス圧の 上昇による  $\gamma$ -Fe 被膜の亀裂が考えられる。



第38卷第6号



第	5	表	還	元	反	応	0	速	度	恒	数	
Та	ble	5.	Rat	ce Co	onst	ants	of 1	Pelle	t Re	duct	ion	

温	度	(°C)	610	710	800	915
速度恒	氢数	(K)	0.0442	0.0853	0.127	0.194

つぎに,温度変化に関連した還元反応速度式および活 性化エネルギを求めるため,つぎの実験を行つた。

我々が還元の機構を的確に考察するには,前述のごと く被還元性物質表面に生ずる非還元性ガスの境膜抵抗の ない流量および流速で実験を行うことが必要であること を知つた。これを大型塊状試料還元装置で行うことは, 不可能ではないが,どうしてもレトルト内試料層のガス 濃度の勾配は避けられず,第5図におけるごとく,半対 数還元曲線の完全直線性が該実験範囲内ではえられなか つたのもその原因かと推定されないこともない。

よつて, 我々は第8図に示すような, ペレット一箇づ つ還元する小試料還元装置を使用して, 還元炉に流入す る還元ガス量を最高 5 l/min という莫大な値をとるよう にした。反応管の径は 26 mm $\phi$ , 供試ペレット径は最小 13.75 mm 最大 22 mm であるので, 流速は 13.1 m/min から 33.33 m/min にあり, 比流量は  $\eta$ =34~70 m<sup>3</sup>/hr·kg





であり、かつ管内にボートは用いず、ニッケル板を曲げ てペレットを支え、管の中心に位置するようにした。本 章の目的のためには H<sub>2</sub> ガスを用いたが、ボンベより導 いたガスは白金綿で酸素を除去し KOH-CaCl<sub>2</sub> 塔を経た ものを、なお -70°C の固体炭酸-メチルアルコールの

- 94 -----

砂鉄精錬に関する研究(第5報)

冷媒で水分を除いて使用した。

さて、H<sub>2</sub>ガスによる酸化鉄の還元反応は次式で示される。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>→Fe+3H<sub>2</sub>O.....(7) したがつて,還元速度式は,

 $d[Fe_2O_3]/dt = k_1[Fe_2O_3][H_2]^3 - k_2[Fe]$ 

 $[H_2O]^3$  .....(8)

しかる, H<sub>2</sub> にの流量が十分多くて境膜抵抗のないとき は(8)式の [H<sub>2</sub>] は一定と見なされ,かつ第2項は無 視してよいので,

 $-d[[Fe_2O_3]/dt = k[Fe_2O_3] ....(9)$ となり、これを積分すると、

[Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=Ce<sup>-kt</sup> .....(10)
初期条件として、t=0なるときは [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=1とする
と、(10)式は

となるべきである。

一方, ペレットの粒度を考慮して, 筆者の一人<sup>(24)</sup>が, その酸化反応の検討の場合に導いた球座標換算抛物線則 が当てはまることも一応考えられるが,その場合と同様, 多孔質体の不均一反応には必ずしも適合せず, 粒度の影 響は単に (12) 式の速度恒数Kの変化となつて現われて 来ると考えられる。



(点線は低圧) Fig. 12. Equilibrium Curves of Iron

Oxides with  $CO + H_2$  Mixed Gases (1:1)

- 第 6 表 CO+N<sub>2</sub> 混合ガスによるペレットの還 元率 (1,000°C 180 min)
- Table 6. Reduction Percentages of Pellets in the Flow of  $CO+N_2$  Mixed Gases

分圧 流速	0.4 気圧	0.7 気圧	1.0 気圧
18.3 m/hr	30.7%	58.0%	79.9%
27.4 m/hr	58.1	58.6	97.5
36.4 m/hr	72.4	96.2	97.8

第7表 分圧,流速の影響に関する分散分析表 Table. 7. Analysis of Variance on the Effect of Partial Pressure and Flow Velocity for

実験により、これを検討すると、いま No.2 試料(径 17 mm $\phi$ )を使用して、H<sub>2</sub> 5*l*/min の条件下に各温度に ついて還元率と時間との関係をもとめて第9図をえた。 該図はペレットの全還元酸素量を1として、その還元さ れた割合をyで示して、横軸に等差時間 t をとつて片対 数グラフで示したものである。これら直線が(12)式  $y=1-e^{-kt}$ で表わされることはいうまでもないことであ つて、いま各温度における反応速度恒数を第9図から求 めると第5表となる。

この結果を利用して、温度による速度恒数の変化を周 知の Arrenius の式  $k = \operatorname{Aexp}\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  に代入して、片 対数グラフに図示するに、上式を変形して、

logk=logA-Q/4.57丁.....(13) とおいて,実験値を代入すると,第10図がえられた。図 において 610°C に対応する点が,直線より下に来てい るのは,前述の遅緩現象のある証左と考えられる。

この図から活性化エネルギ(Q)を計算すると,Q=9,600cal/mal がえられた。一方, Rostonsev<sup>(25)</sup> は,純粋な酸 化鉄を使用して 275°~400°C の範囲で H<sub>2</sub> ガスによる 還元反応を研究して活性化エネルギとして,つぎの値を あたえている,

Reduction

要		因	変 動 和	自由度	不偏分散
行	間(流	速)	1762.55	2	863.28***
列	間(分	·圧)	2262.73	2	1131.37 💥 💥
誤		差	164.46	8	20.56
全	変	動	4153.74	-	territe.

 $Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4 : 17,700 cal$ 

 $Fe_3O_4 \longrightarrow FeO$  : 15,450 cal

 $FeO \longrightarrow Fe$  : 14,200 cal

いずれの場合にもわれわれの結果より大きく出ている が,還元条件(たとえば流速)の詳細が不明のため比較 しがたい。

## 〔VI〕 ガス組成の変化と還元状況

鉄鉱石の還元において、ガス組成の変化がその反応速 度に大きく影響することは当然であつて、とくに CO+ H<sub>2</sub> 混合ガスの場合,Wiberg<sup>(26)</sup>によつて詳細に研究され ている。いま、参考までに、第1表の No.1 真砂ペレッ トを塊状試料還元法によつて、CO:H<sub>2</sub>=3:1 の組成に おいて試みた還元試験結果を示すと第11図の通りであつ て、Wiberg のいうごとく、とくに H<sub>2</sub> 単体の場合に比 してすぐれた結果を示していない。これは Kiruna 塊磁 鉄鉱と微粒粉体の集合物であるペレットの還元律速機構

---- 95 -----

の相異から、一次反応的に  $H_2$  の高還元ポテンシャルが 大きく働いているものと考えられる。しかし、還元平衡 図よりみて、 $H_2$  による FeO の還元が、温度上昇によ つて急速にそのポテンシャルを減ずるのに反し、これに CO を加えると、広い温度範囲にわたつて、そのポテン シャルを保持するものであり(第12図参照)、実際の層状 充填体の還元には有効であるべきであり、この CO $-H_2$ の種々の温度および混合比率における還元状況の追試験 と、いまだ試みられたことの聞かない(CO $+H_2+CO_2+$  $H_2O$ )4者混合ガスによる還元試験の結果は、次報にお いて稿をあらためて詳述する予定である。本報において は、実際的な立場から、重要な検討事項であるにもかゝ わらずあまり顧みられていない。 $N_2$ 稀釈ガスによる還 元状況について、実験結果にもとずき述べる。

すなわち,鉄鉱石の還元において,使用還元ガスの有 効利用率は,せいぜい 20% 前後であり,一般にこれよ り遥かに低いことは,前述の諸実測値からも明らかであ る。経済的見地から,この有効利用度を向上せしめる方 途としては,つぎの2方法が考えられる。

- 還元ガスを完全平衡値に近くなるまで鉱石に接触 せしめる。
- ② 炭素の存在下において,還元ガスの分圧を下げる。





この①中については、最後に論及するつもりである が、②については、実験に先立ち、簡単に考察すると、つ ぎのごとくなる。すなわち、CO、H<sub>2</sub>両ガスの場合を同 時に考察するために第 12 図を参照にすると、これに N<sub>2</sub> が入り分圧が下ると、たとえば点線の位置に平衡値はず れてくる。したがつて同一温度にあつては、CO、H<sub>2</sub> ガ スの比率は上つてくる。実際の還元炉内にあつては、と くに熔鉱炉の場合 C と共につねに CO<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>O が共 存しているが、N<sub>2</sub> の存在のため、これらは常に CO、H<sub>2</sub> になる傾向にあり同一 CO 源に関し還元ポテンシャルは 高目にあることになり有利である。

つぎに実験の設計であるが、分圧の影響とともに、流速の影響を比較検討するために、二元配置法によつて求めんとした。すなわち、CO分圧は 0.4, 0.7, 1.0 気圧、流速は反応管断面積 5.3 cm<sup>2</sup>、ペレット (No. 1)断面積 2.01 cm<sup>2</sup> で、その間隙を 100, 150, 200 cc/min のガスを通過させたゆえ、その流速は 18.3, 27.4, 36.4 m/hrとなり、この場合、境膜抵抗は十分現われるようにした。すなわち、ガス分圧と流速の2要因を、それぞれ3水準にとつたのであるが、これを検出力 90% にとつた場合の繰返し数を求めるに、予備実験において、標準誤差は $\sigma=3$ と推定され、母平均の相対偏差  $\delta_i=-20, 0, 20,$ 還元率の百分率にこれだけの差があれば検出したいと考えた。そこで第2種の過誤を $\beta$ とすると、検出力は 1-





 $\beta=0.9$ ,有意差検定の第1種の過誤を5%とすれば,分 散分析の際の残差は,( $\gamma$ -1),k=3,l=3で $\gamma$ は繰返し数 を示す。この場合自由度は $n_2=3\times3(\gamma-1)$ ,ゆえに $\gamma=$  $n_2/9+1$ , $n_1=3-1=2$ であるので,Tangの媒介変数を 用いて計算すると $\gamma=1$ で十分初期の目的が達しうるこ とを知つたので、単純二元配置法で実験を組立てた。 実験装置は第6図の小試料還元装置を用い、還元生成物 CO<sub>2</sub>はソーダライムに吸収せしめて10分毎に間けつ測 定を行つた。





第15図 還元反応速度恒数と粒径との関係 Fig. 15. Relation between Rate Const. and Pellet Diameter

実験結果の図示は省略して、1000°C,2時間後の還元 率を配置表にもとずき示すと、第6表の通りであつて、 分圧の低下にしたがつて明らかに還元力は低下してい る。  $n_{OO} = 0.5(1-x)$ kmol  $n_{CO_2} = 0.5x$ kmol  $n_{N_2} = 0.5$ kmol 常臣反応なるゆえ,活量係数 j=1 として,  $k = n_{OO_2}/n_{CO}[p/(n_{CO}+n_{OO_2}+n_{N_2})]^{1-1}$  $= n_{CO_2}/n_{CO} = 0.5 x/0.5(1-x)$ = x/(1-x) .....(16) しかるに, 1000°C (1273°K) における, K=0.5012 ゆえに, x/(1-x) = 0.5012, x = 0.292 $\therefore$   $n_{CO} = 0.354$ kmol=35.4%  $n_{CO_2} = 0.146$ kmol=14.6%  $n_{N_2} = 0.5$ kmol=50.0% 生成 Fe 量は, Fe=55.85(0.50-0.354)=8.16kg

すなわち、CO1m<sup>3</sup> あたり、8.16/(22.4/2)=0.727kg 生 成することになる。

本実験において,上記計算の場合より,有効ガス(こ の場合 CO ガス)分圧の大きい,0.7 気圧の場合の金属 鉄生成量を,最低流速の 18.3 m/hr のところで求める と,3.52 g であつて,全使用 CO ガス量は 0.0072 m<sup>3</sup> で あり,単位ガス量あたり 0.490 kg/m<sup>3</sup>(CO) となる。同様 に最高流速の 36.4 m/hr の時は金属鉄生成量 3.52 g で あつて,全使用 CO ガス量は 0.0144 m<sup>2</sup> であり,単位ガ ス量あたり 0.406 kg/m<sup>3</sup>(CO) となる。すなわち,低速の 方がガス利用率は大であり,0.5 気圧,静止状態の本計 算値より少い。

この結果に基き,分散分析を行うと第7表の通りであ って,分圧,流速ともに高度に有意であるが,分圧の逆 効果がわずかに勝つている。これは,温度の高いため炭 素沈積がほとんどなく,ペレット共に炭素源を装入しな かつたためと,分圧低下のため絶対還元ポテンシャルの 低下のためと考えられる。これは低分圧 H<sub>2</sub> ガスを用い た場合も共存炭素のない場合はいうまでもないことであ って,ここに実験値は省略する。

ただ,この場合,期待されるのは,ガスの有効利用度 の向上であつて,この問題に対して,つぎに平衡論的考 察を行い,えられた実験結果と対比して考察を試みてみ る。いま,COガスによる酸化鉄の還元反応を例にとり,

FeO+CO之Fe+CO<sub>2</sub> .....(14) において、反応温度 1000°C とし、CO:50%、N<sub>2</sub>:50 % の混合ガス を導入せしめて平衡に達し た場合の金属 鉄の生成の状況をみるに、平衡恒数の温度函数式は H. Shenk<sup>(27)</sup>によると、

 $\log k FeO = 381/T - 2.110 \log T$ 

 $+0.395 \times 10^{-3} + 5.357 \dots (15)$ 

いま,全ガス量を 1 kmol とすると,導入した還元ガ スの組成は, CO: 0.50 kmol, N<sub>2</sub>: 0.50 kmol であり,も しも, CO の x 割だけが反応して平衡に達したとする と,これよりえられる気体は, 以上の結果より、本問題に対していえることは、酸化 鉄の還元において、一定量のガスを時間をかけて接触せ しめる方が、その有効利用度を上げる上に有利であつて、 これはある種の還元炉ですでに実行している方法である が、還元速度に難点があることは、N<sub>2</sub> ガス稀釈による 全ガス量の増加、すなわち流速の増大による境膜抵抗の 排除を必然的に必要とする。しかし、なお本実験、考察 は十分でなく、解明すべき多くの点を残している。

## 〔VII〕 ペレットの粒径と還元速度の関係

ペレットの粒径の変化が還元速度に影響をおよぼすこ とは当然考えられるところであるが,容易に想像される ように,その多孔性は塊状緻密な鉄鉱石の場合より,影 響は小さいと考えられる。いま,前記塊状試料還元装置 を用いて,3種の粒径の No.2 ペレットについて H<sub>2</sub> ガ スによる実験結果を示すと第13図の通りであつて,この 片対数図は直線に近似しており,(12)式を適用しても必 ずしも不当でなく,かつ粒径の影響は出ているものゝ, その程度はわずかである。同様に,No.2 試料一箇を用 いる小試料還元実験の結果を示せば第14図のごとく,単 純な条件であるので完全に直線性を満足している。この



---- 97 -----

852	昭和31年6月	日 五	1 評	論	第 38 巻 第 6 号
-----	---------	-----	-----	---	--------------

場合各粒度による速度恒数kの変化を求めると,第15図 の通りとなり,近似的に直線関係が成立する。したがつ て、ペレット粒径を Smm として、両者の関係を求め ると,

となる。

以上のごとく,わずかながら粒度の影響の現われるこ とは認められるが,この種ペレットのごとき多孔性物質 の還元において,外表面の還元ガス濃度とペレット内部 の濃度に差異のあることは当然考えられ、そのため単位 質量当り反応速度は,外部は内部よりも大きいことは推 定できる。そこで Thiele<sup>(28)</sup> が多孔質異相系化学反応に ついて唱えた有効係数の概念を参考にして、ペレット単 位質量当りの反応速度と、内部、外部同一濃度と 仮定 したときの反応速度の比を,有効還元係数 (Effective reduction factor) と仮称すると、これは純化学反応速 度定数,粒子の大きさ、ペレット内細管の径およびその 連結状況, 還元ガスおよび還元生成ガスの拡散係数等に 関係する数であることは想像される。さて, 前述のごと く,ペレットの還元は一次反応と見なしても差支えない ので、Thieleの式を適用することは妥当であつて、有効 還元係数を ER とすると,

の金属鉄の生成が多数観察され、塊状鉱石の場合と非常 に様相を異にしていることを見出した。これらの事実よ り、その有効還元係数は1に近似するであろうことは 想像れさるところである。いまペレット径 0.01375 m, 0.022 m の No.2 試料の両者について, 還元開始後10分 の点の還元速度を第11図を普通方眼紙上に再プロット し、その切線勾配より求め、これを基準にして ER を求 めると

(*dp*<sub>1</sub>) 粒径 0.01375 m の場合: γ<sub>1</sub>=0.0215

 $(dp_2)$  粒径 0.0220 m の場合:  $\gamma_2 = 0.0150$ であつて, (20) 式によつて,

 $b = E_{R_1}/E_{R_2} = \gamma_1/\gamma_2 = 1.432$ ,

 $a = m_1/m_2 = d p_1/d p_2 = 0.625$ 

この, a, b の値を (21) 式に代入して  $0.625m_2$ Coth $(0.625m_2)-1$ 

 $=(1.432)(0.625)^2(m_2 \text{Cath} m_2 - 1)$ 

m2および双曲線函数を試行錯誤法により試算すると,

 $m_2 \doteq 0.75$ , したがつて,  $m_1 \doteq 0.44$ 

となる。したがつて(18)式より

 $E_{R_1} = 0.99, \quad E_{R_2} = 0.97$ 

となり、予想通り、ともに有効還元係数は1に近似し ていることを知る。すなわち,この種軽焼ペレットは, 気孔率は 35% 以上あり,実用範囲の粒径にあつては, 工業的に,還元速度に対する影響はとくに顕著とはいえ ない。

 $E_R = (3/m^2)(m \operatorname{Coth} m - 1) \dots (18)$ ここに, モジュラス (Modulus, 倍率) m は, つぎの 関係にある。

ここに, k: 反応速度定数, c: 細孔の平均径,

 $D_A$ : 拡散係数, dp: 有効粒子径 (18) 式で明らかなごとく, モジュラス m が小さいほ どERは1に接近して、ペレット径に関係なくなる。い ま,同一組成で径のみ2様に異るペレットを用いて,他 は、同一条件下の実験をすると、この2つのペレットの 有効係数の比は,反応速度比にひとしく,またmの比は 直径の比にひとしくなつて,

> $E_{R_1}/E_{R_2} = \gamma_1/\gamma_2 = b; m_1/m_2$

となり、この比を(18)式に代入して

 $am_2 \text{Coth} a_{m_2} - 1 = ba^2 (m_2 \text{Coth} m_2 - 1) \dots (21)$ この式から, m2 が求められ, (20) 式から m1 えらが れ, ついで ER1, ER2 が算出される。

本実験に用いたペレットの場合、とくに大試料還元の 記録によると,還元曲線は非常に接近し,場合により実 験誤差範囲内に包含されることも、しばしば経験した。 また,半還元ペレットをエチールメタアクリール浸透を 行い固結せしめ,研磨後試料を顕微鏡で観察すると,ペ レット表面の金属層と同時に, 内部全面にわたり, 点状

#### 〔VIII〕 結 言

以上, ペレットの還元法, 還元機構に関する基礎的諸 問題について実験と考察を行つたが,これを要約すると つぎのごとくである。

(1) H<sub>2</sub>, CO ガスの併用できる塊状鉄鉱石試料の大 型還元装置を組立てて,その構造と操作法を述べた。そ して,操作は極めて簡単であつて,従来困難視されてい た, 0.1 g の精度を有することを確めた。

(2) この装置を用いて,還元ガス流量と還元速度の 関係を求めたが,従来慣行的になされていた流量と流速 の交絡を、比流量(η)なる概念で整理し、少くとも η= 1.85 m<sup>3</sup>/hrkg は必要であるとした。

(3) さらに流速の影響を検討し, 還元の総反応抵抗 を,化学反応抵抗と,境膜抵抗の両者に分解し,本実験 に基く諸物性値を求めて,境膜抵抗を無視しうる実験精 度の最小限界を定めた。なおこの際,真の流速はペレッ トの間隙流速をとるべきことを提唱し、その近似計算を 行つた。

(4) ついで還元反応速度式を理論的に導き,これを, 莫大流速の小試料還元実験で確認した。すなわち,この

---- 98 -----

鉄精錬に関する研究(第5報) 砂

式は, yを還元比, kを速度恒数, tを還元時間とする ٤,

で示され、 kの値を求めるとともに、 還元の活性化エ ネルギ Q=9,600 Cal/mol を導いた。

(5) また, CO, N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> ガスの混合ガスによる還 元実験を行い,理論的考察も行つたが,本実験の範囲内 においては、とくに還元効果の上昇する現象は見出しえ なかつた。しかして,その工業的利用価値については, なお解明の要あることを示唆した。

(6) 最後に、ペレット粒径と、還元速度の関係につ いて実験と考察を行い,還元速度恒数(k)と粒径(s) の関係式として,

をえたが, 塊状緻密鉱石に比し, その影響はきわめて少 く, これを有効還元係数 (Effective reduction factor) ER の導入によつて,実験値を理論的に考察し,ともに E<sub>R</sub>=0.97 以上を有し、実用範囲内の粒径においては、 工業的にとくに採り上げる必要のないことを知つた。

終りに臨み,本研究に対し,終始変らざる御指導と御 鞭撻を頂いた日立製作所安来工場, 山本工場長, 小柴研 究所長に対し,心から感謝の意を表する。

	11 (1952)
(5)	中村: 鉄と鋼 39, 9, 943 (昭 28)
(6)	A. E. El-Mehairy: Jou. Iron Steel Inst. 179,
	3, 219 (1955)
(7)	学術振興会: 54委員会資料 364 (昭 30.6)
(8)	八幡製鉄所: 学振54委員会資料 377 (昭 30.6)
(9)	池野,萩原:鉄と鋼 41 8 847 (昭 30)
(10)	中村: 学振54委員会資料 284 (昭 29.3)
(11)	中村: 学振54委員会資料 350 (昭 30.6)
(12)	中村: 学振54委員会資料 367 (昭 30.11)
(13)	大竹: 反応装置の設計 60 (昭 30)
(14)	T. H. Chilton, A. P. Colburn: Ind. Eug.
	Chem., 26, 1183 (1934)
(15)	O.A. Hougen: Trans. Am. Inst. Chem Engrs.,
	<b>39,</b> 1 (1943); <b>41,</b> 445 (1945)
(16)	高橋: 学振54委員会資料 349 (昭 30.6)
(17)	M.C. Udy, C.H. Lorig; Trans. Amer. Inst.
	Min. Met. Eng., 154, 162 (1943)
(18)	M. Tikkanen: Doctor's thesis 1 (1942)
(19)	F. Wienert: Arch. Eisenhüttenwesen 7, 275
	(1933)
(20)	O.G. Specht, C. A. Zapffe: Trans. Amer. Inst.
	Min. Met. Eng., 167, 237 (1946)
(21)	G. I. Chufarov, B. D. Averbukh: Zeitschrift
	fur physikalische Chemie, B. 33, 334 (1936)
(22)	E.R. Jette, F. Foote: Jou. Chem. Phys., I, 29 (1933)
(23)	L.S. Darken, R.N. Gurry: Jou. Amer. Chem.

Soc., 67, 1398 (1945)

### 参考文献

- (1) 垣内: 海綿鉄および粒鉄 20 (昭 18)
- (2) G. Bitsianes, T. L. Joseph: Trans. Jou. Metals., 7 5 639 (1955)
- (3) J. O. Edström: Jou. Tron Steel Inst. 175, 3,289 (1953)
- (4) E. Wüst, P. Rütten: Circ. Infor. tech., 9, 1,
- (24) 中村: 学振54委員会資料 307 (昭 29.6)
- S. T. Rostonsev: Doklody Akcademii, 93, (25)1, 131 (1951)
- M. Wiberg; Jernkontorets Ann., 124, 179 (26)(1940)
- H.Shenk: Physikalische Chemie der Eisenhü., (27)Bd. I, 143 (1932)
- (28) E.W. Thiele: ibid, 31, 916 (1939) 〔文献 (13) p. 80 より引用〕



AMARAL

品

製

紹

A A HA HA HA

新しい粉末冶金製品 "ニッカロイ" "Nikkalloy", a New Mold Product from Metal Powdered

"ニッカロイ"とは、粉末冶金法により製造されたも のであつて、従来の鋳造法や鍛造法と違い、金属粉末を 圧縮成型し、その熔融温度以下で加熱すると、普通の熔 融した金属と同じようなものになる性質を利用して、金 属を熔解せずに望みの形状材質の品物にした日立焼結金 属製品の名称である。

#### 特長

上に記したような方法で製造するので,

- (1) 内部に無数の小さい孔のあるいわゆる多孔質部 品が出来る。
- (2) 従来の方法では製造することが困難な合金と か,または全然製造出来ない材質が製造できる。
- (3) 普通の機械加工では非常に手数のかゝるもので
- も,金型とプレスで量産が出来、しかも機械加工の 手数を少くし,または全然省略することが出来る。

#### 種 類

時代の新しい要求に応ずるため,研さんを重ねてきた 日立製作所は,斯界に誇る生産設備と技術陣とで最高の 実績をおさめているが,現在生産している代表的なもの を大別すると次の二種になる。



第1図 ニッカ ロイ 製 品 (軸受各種) Fig. 1. Nikkalloy Products (Various Bearings)



第2図 ニッカロイ製品 (歯車素材及軸受) Fig. 2. Nikkalloy Prodacts (Gear Materials

(1) 多孔質体の含油軸受

潤滑油を軸受の体積の 15%~25% 含んでいて, 軸が 回転すると摺動面へこの油が渗出して油膜を形成し, 回 転が止まると, その油がまた吸収されるので常時注油す る必要がなくて焼付く心配がないこと, なじみが非常に 良いこと, 錆びたり変質したりしないこと, 然も品質が均 整でバラツキがない等, 使用上非常に簡単で, 且便利好都 合なもので, 多くの機械, 色々の部品に使用されている。

(2) 一般機械部品

含油軸受としてでなく,各種機械の部品として,焼結 金属のすぐれた各特性が役立ち,加工を省略して生産を 合理化している。

"ニッカロイ"の利用

(1) 注油を忘れたり怠つたりしがちな機器

家庭用機器等では注油を怠りがちなための故障が多い ものであるが、"ニッカロイ"を使うとこのようなこと がなく安心である。

(2) 注油に手数のかかる機器

紡績機械,紡織機械等のように注油箇所が非常に多い 場合や,こみいつた構造で注油しにくい場所等は"ニッ カロイ"軸受を使うと,注油の手数やその労力が省ける。

(3) 注油に危険な機器

and Bearings)

高い場所や,注油するのが危険な機械に使うと,注油のための手数が省け傷害が予防出来る。

(4) 辺ぴな地域や修理に不便な地域で使用される機器

ボールベアリング等の場合,どこか破損すると即座に その機器は使用不可能になるが,"ニッカロイ"軸受は 破損の心配がなく,仮に磨耗が大きくなつても全然使用 出来なくなるようなことがない。したがつて車輌用電装 品やその部品,農業用機械,土木機械等に推奨される。

(5) 振動や騒音をきらう機器

振動や騒音が少いのでフォノモータ,テープレコーダ 等の音響機械医療用機器や計器等に非常に好都合であ る。またツールポストグラインダ等に使用するとボール ベアリングを使用したもののような,いわゆるビリが出 て仕上面が荒れるようなことがなく,精密に滑かに仕上 る。

(6) 油の飛散による製品の汚損をきらう機器

印刷機械,紡績機械,紡織機械,食品加工機械等でも 過剰の潤滑油が飛散したり,溢出したりして,製品を汚 損するようなことがない。

"ニッカロイ"は日立電装品(発電機,始動電動機等), 電気洗濯機,ミキサーをはじめ各種日立製品に使用され て,日立製品の声価を高からしめる一役を担つている。

