

酸化物と固体炭素との混合物の還元におよぼす メカニカルグライディングの影響

高橋勝彦, 木下稚絵*, 吉田行野**, 浅田実†

Effect of Mechanical Grinding on Reduction of Oxide and Carbon Mixture

TAKAHASHI Katsuhiko, KINOSHITA Chie, YOSHIDA Yukino, ASADA Minoru

Abstract

The present work reported the effect of structure and mixing state of oxide/carbon ground by Mechanical Grinding (MG) on the oxide/carbon reaction by indirect heating. The mixture of Fe_2O_3 powder and graphite powder was ground for different time by ball mills. The thermo-gravimetric method was carried out in heating-up condition by using the ground mixture. The intensity of X-ray diffraction pattern of the mixture remarkably decreased with increasing of MG time. In particular the intensity of graphite peaks decreased. Reaction temperature of Fe_2O_3 decreased by MG, and temperature range in which the reaction continues expanded. Also reaction temperature of FeO remarkably decreased, and reaction rate of FeO was accelerated with increasing of MG time.

Keyword solid-solid reaction / Mechanical Gringing / ball mill / reduction temperatuer

1. 緒言

鉄鋼の靱性の向上や焼き入れ性の制御のために重要な添加物 Mn は、Mn 鉱石からアーク炉などを用いて製造されることが多い。高温が得られやすいアーク炉を用いた製造方法は、電力を大量に消費するので近年の化石燃料の枯渇化から考慮して好ましくない。電力に依存しない経済的な製造方法の検討が早急に必要であり、鉄鋼製造に代表される CO ガスや固体炭素などを用いる方法は、現在最も経済的な製造方法と考えられる。

Mn 鉱石の主成分 MnO_2 に CO ガスによる間接還元を適用した場合、 MnO_2 から還元中間生成物 MnO までは容易に還元されるが、金属 Mn までの還元は高温を必要とし難還元性を示す。これに対して、固体炭素を用いた直接還元では、雰囲気圧

力を減圧すれば比較的低温で Mn まで還元されることが推算できる。そこで、著者らの一人は機械的混合した Mn 鉱石と木炭などを用いて減圧下の加熱・還元を行い、還元温度と雰囲気圧力に対する還元生成物の関係を検討している。しかし、実験で Mn を生成する還元温度と雰囲気圧力は、推算されるそれらとは大きな相違がある。これらの原因として、Mn 鉱石と固体炭素が直接還元を継続できる混合状態、すなわち、粒子相互の接触状態が十分でないと考えられる。

酸化物と固体炭素の還元は、製鉄分野で多くの報告(1),(2)があるが、従来の報告では原料処理として酸化鉄と炭材をそれぞれ個別に粉碎・混合していた。最近の高エネルギーミルなどで異種原料の混合・粉碎を同時に行うメカニカルグライディング(以降、MG と記述)が検討されている。CuO や Fe_2O_3 のボール粉碎を行った Tokumitsu ら(3)は Cu, Fe_3O_4 が生成することを報告し、Kasai らは Fe_2O_3 の遊星ボール粉碎を行い、還元温度の低下(4)や粉碎中の CO ガス生成(5)などを報告している。原因と

環境材料工学科

* 環境材料工学科(現：富山技研)

** 環境材料工学科(学生)

† 富山高専名誉教授

して密接な混合状態や接触面積の増加等があげられが詳細は不明である。しかし、MGは還元を目的とした良好な異種粉末の混合状態を可能とすることが十分に期待できる。

酸化物と固体炭素との直接還元の進行におよぼすMGによる混合・粉碎(粒子相互の接触)状態の影響を明らかにすることが一連の研究の目的である。そこで、まず基礎実験として Fe_2O_3 と黒鉛を用いてGMを行い、その還元におよぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料とMG

結晶構造を常態化するために、一旦1273K、3.6ks、大気中で焼きならした市販高純度試薬 Fe_2O_3 と、市販高純度試薬黒鉛粉末を原料に用いた。各々を別々に粉碎とふるい分けして粒子径分布を30~50 μm の範囲に調整した後、 Fe_2O_3 と黒鉛粉末の重量比が4:1になるように混合した。

上記粉末とφ15mmのSUS製ボールをSUS製容器($0.45 \times 10^{-6}\text{m}^3$)に入れ、遊星ボールミルでMGを行った。ここで、回転数を200rpm、MG時間を0、0.3、0.6、3、6、30ksとした。MG後の混合粉末をX線回折装置(以降、XRDと記述)で測定し、走査型電子顕微鏡(以降、SEMと記述)で観察した。なお、比較試料として黒鉛単体をMGした粉末を準備した。

2.2 還元実験

還元実験に自作の自動記録熱天秤を使用した。自動記録熱天秤は、ガス流量調整部と電気炉で組立てた加熱部、そして今回新規に設計し作製した重量変化検出部に分かれている。Fig.1は自動記録熱天秤の重量変化検出部と加熱部の概要図である。SUS製ケーシングで密封されたビーム形ロードセルから試料を吊るすためのPt線が接続してある。反応にともなう試料の重量変化は、Pt線からビーム形ロードセルの変位量に変換され、ケーシングの外部に設置してあるADコンバーターを通してシリアル通信にてコンピュータに出力した。コンピュータシステムにMacOSを用い、自動記録用のアプリケーションは自作した。

還元実験の供試々料は、MGした混合粉末を200MPaで圧縮整形したφ15×5mmのタブレットである。重量を $2 \pm 0.05\text{g}$ 一定とした。供試々料を SiO_2 製反応管内の均熱帯に設置して完全に N_2 ガス置換した後、 N_2 を反応管下部から流しながら供

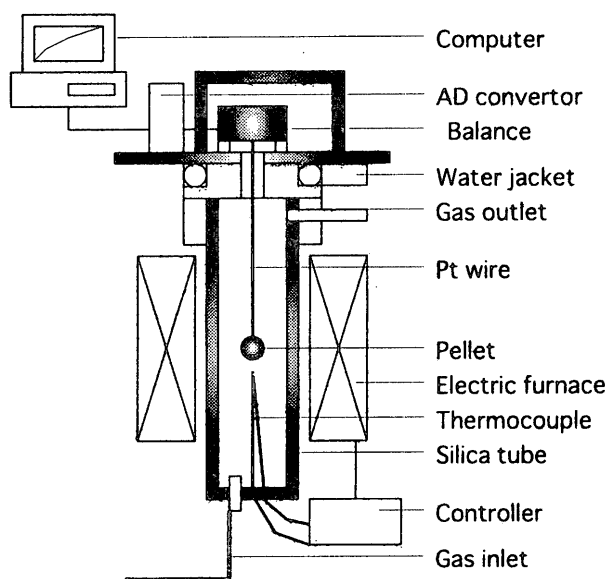


Fig.1 Experimental apparatus.

試々料を室温から1473Kまで昇温加熱し実験を行った。ここで N_2 ガス流量を $1 \times 10^{-3}\text{m}^3/\text{s}$ (S.T.P.)、昇温速度を41K/ksとした。還元終了後、加熱部を自動記録熱天秤から取り外し供試々料を増量した N_2 気流中で急冷した。

3. 実験結果および考察

3.1 MGによる混合粉末の組織変化

Fig.2にMG前(0ks)の混合粉末のXRDの結果と、MG時間3ksと6ksの混合粉末のXRDの結果を示した。なお、図の下に同掲した Fe_2O_3 と黒鉛の回折線は、JCPDSカードに記載してあるデータをもとに示した。MG時間0ksの Fe_2O_3 と黒鉛の回折線は明瞭で、結晶化度が大きいといえる。MG時間を0ksから3ks、6ksへ延長すると、その強度はいずれの Fe_2O_3 の回折線もわずかながら減少し、プロファイルの拡がり観察された。 Fe_2O_3 の結果と同様に、黒鉛の大半の回折線で強度の明らかな減少と、プロファイルのわずかな拡がり観察されたが、(101)面の回折線($2\theta = 44.6^\circ$)の強度が、逆に増加する特徴的な現象が認められた。

MGによる回折線の強度変化を明確にするために、最大強度をもつ Fe_2O_3 の(104)面の回折線と、黒鉛の(100)面の回折線の経時変化をFig.3に示した。ここで、Fig.3の縦軸には0ksの回折線の強度を基準とした回折線の相対的値としてあらわし、また、比較試料として黒鉛単体をMGした場合の結果を

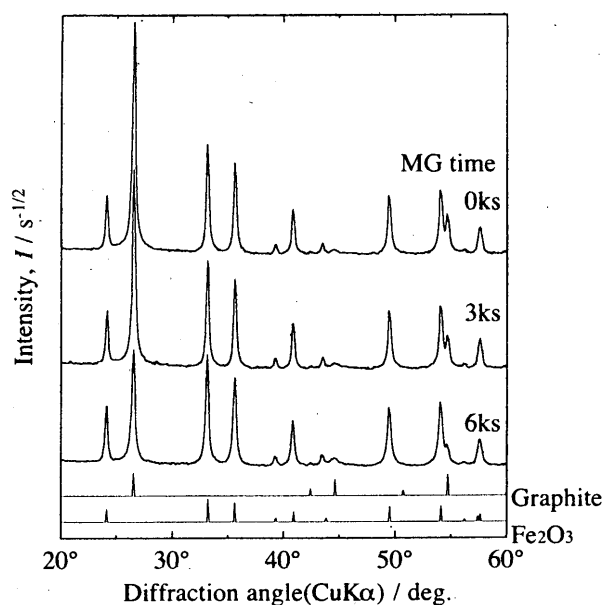


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Fe_2O_3 and graphite mixture ground for MG different time.

同掲した。黒鉛単体をMGした場合、回折線の強度はMG時間の増大によって大きく変化しなかった。一方、 Fe_2O_3 の回折線の強度はMG時間の初期で大きな変化が認められないが、それ以降、緩やかに減少していき30ksで80%まで減少した。黒鉛の場合は Fe_2O_3 よりも顕著で、その強度はMG時間の初期で著しい減少が認められ、10ks以降、緩やかに減少していき30ksで10%近くまで減少した。

黒鉛の粉碎性はBondの粉碎法則における仕事指数40～60から難粉碎性が予測され、単独で黒鉛をMGしてもその結晶構造がほとんど変化しない本実験結果と良く一致する。しかしながら、 Fe_2O_3 の様な相対的に硬度の高い粉末が混在することで、難粉碎性の黒鉛も十分に粉碎できることが明らかである。また、黒鉛の(101)面の強度が増大する結果は、黒鉛の粉碎が一様に生じるのではなく、特定の面に沿うように粉碎されていることを示唆している。一方、 Fe_2O_3 の回折線の強度の減少が緩やかなことから、共存する黒鉛により粉碎されるというよりは、SUS製ボールや Fe_2O_3 粒子相互による粉碎と考えられる。

3.2 MG による混合粉末の混合状態

MG前(0ks)の粉末の混合状態と、MG時間3ksと6ksの粉末の混合状態をSEMにより観察した結果をFig.4に示した。MG前では、灰色の Fe_2O_3 粒子

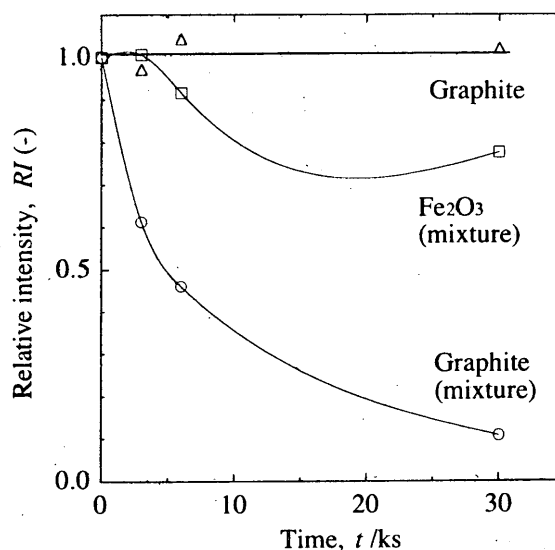


Fig.3 Change in relative intensity of Fe_2O_3 and graphite in mixture ground by MG.

Table 1 Concentration of elements in micro-area analyzed by EDX

MG time	Area	Element	Conc.
0ks	grey	Fe	94at%
		C	6at%
	black	Fe	1at%
		C	99at%
6ks	grey	Fe	38at%
		C	62at%
	black	Fe	10at%
		C	90at%

は約30 μm の球状の凝集体からMGにより多形状の10 μm 以下の粒子に粉碎されているのが観察された。同様に、黒色の黒鉛粒子も数10 μm の葉状の粒子から形状が明瞭に確認できない状態までに粉碎されているのが認められた。とくにMG時間6ksでは、 Fe_2O_3 粒子が形状の不明瞭な黒鉛の中に取り込まれるような状態で分散・混合しているのが観察された。

Table1にFig.4の灰色と黒色の微細領域のEDX分析の結果を示した。MG前の粉末では、黒色の領域ではばCのみが測定されたのに対して、MG時間6ksの粉末の場合、黒色の領域でCだけでなくFeの無視できない量が検出された。今回のEDXの測定条件では電子線が測定試料表面から数 μm の深さまで入り込むので、黒鉛表面の数 μm 直下にも

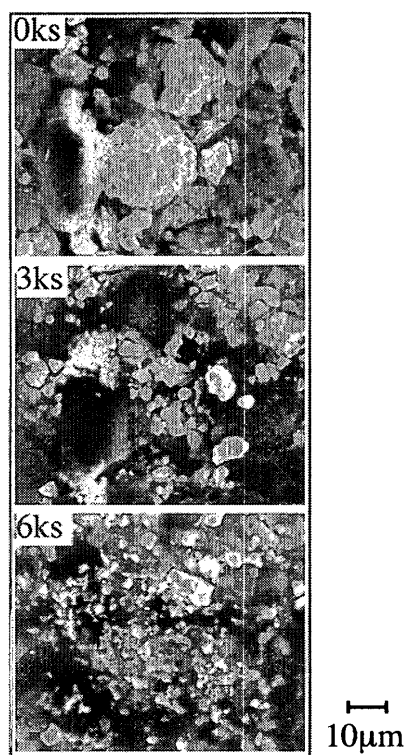


Fig.4 Microstructure of powder mixed Fe_2O_3 and graphite ground by MG.

Fe_2O_3 粒子が存在することを示唆している。

以上の結果から、MGにより Fe_2O_3 粒子が粉碎・微細化し、黒鉛も粉碎・非晶質化することで Fe_2O_3 と黒鉛の接触状態が密になり接触面積の増加が予想できる。

3.3 昇温還元の手動

Fig.5に750Kから1400Kまでの昇温実験におけるタブレットの重量変化を示した。タブレットの重量は1050Kまでは極わずかに減少し、1050～1150Kの間で明らかな減少が認められた。その後、重量減少は1200Kまで再び停滞するが、1250K付近から急激な重量減少をはじめ、1350K以上から再び停滞して重量減少が認められなくなった。急激な重量減少が始まる2箇所の温度1050Kと1250Kは、低温側が Fe_2O_3 の還元反応、高温側が FeO の還元反応に対応すると考えられる。ここで、 Fe_2O_3 の還元反応では、試料の若干反応開始温度が、MGを行わない試料よりわずかながら低温側にシフトしているのが認められる。とくに、 FeO の還元反応の開始温度が、MG時間の増大により明らかに低温側にシフトしているのが認められた。

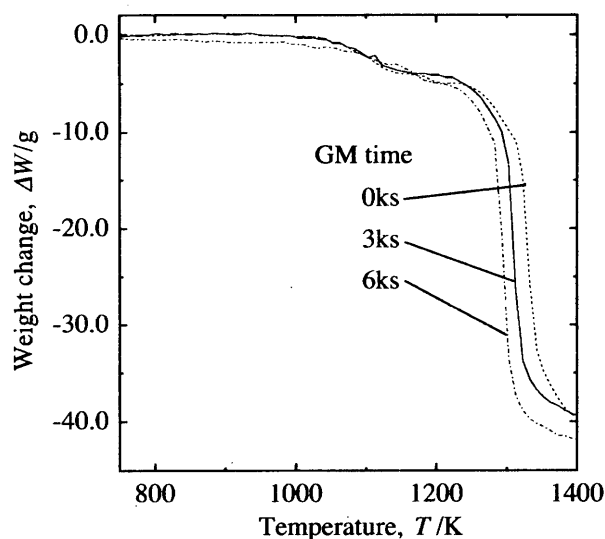
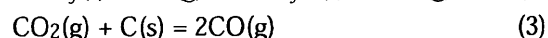
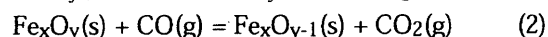
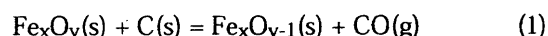


Fig.5 Effect of the different MG time on weight change of mixture ground by MG.

還元挙動をより明らかにするために、重量変化速度と温度の関係をFig.6に示した。Fig.5で認められた1050Kの Fe_2O_3 の還元反応と1250Kの FeO の還元反応で、還元速度が増大しているのが観察された。 Fe_2O_3 の還元反応では、MGによって還元速度の増大する開始温度が低温側にシフトし、還元速度の増大した状態が比較的高温側にわたって継続していた。一方、 FeO の還元反応では、MG時間の増大とともに還元速度が最大となる温度が低温側へのシフトし、最大還元速度が増大しているのが認められた。

MGにより結晶に内部応力を蓄積した Fe_2O_3 と黒鉛とが接触しているの、 Fe_2O_3 の還元開始温度がMGを行わない試料より低温側へシフトしたのだと考えられる。また、MGにより Fe_2O_3 と黒鉛とが接触している箇所が増加しているの、還元温度の高温側でもこの状態が保持され、還元速度の増大した状態が比較的高温側にわたって継続したと考えられる。一方、 FeO とCとの直接反応の(1)式は見かけ上であり、一般に(2)式、(3)式で進行する。



高温での反応では、(3)式のカーボン分解反応が優先し(2)式のCOによる間接還元が支配的となる。Kasaiらが報告(4)している FeO の還元反応の開始温度がMGによって低温側にシフトした現象は、本実験結

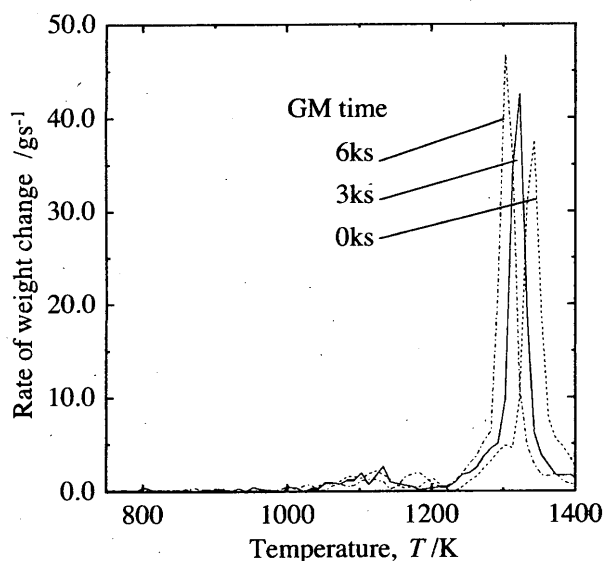


Fig.6 Effect of the different MG time on rate of weight change of mixture ground by MG.

果と良い一致が認められる。しかしながら、本実験結果だけでは、 FeO と C との直接反応(1)式がMGにより直接促進されたのか、カーボン分解反応(3)式がMGによる黒鉛の結晶構造の変化によって促進されたのか、 Fe_2O_3 の結晶構造の変化が FeO まで寄与したことにより間接還元(2)式が促進したのかを明らかにできない。したがって、この要因は不明であるが、1273K以上でも C の直接還元の寄与があるとの報告(7)もあり、今後検討していく必要がある。

3.4 還元後試料のマクロ的観察

Fig.6にMG時間0ksと30ksの還元前試料と昇温還元終了試料のマクロ観察写真を示した。実験では Fe_2O_3 は昇温還元で金属 Fe に変化するとともに、黒鉛が還元で消費され最終的に CO_2 になるので、還元終了試料は大きさが収縮する。いずれの試料も還元にもなう収縮は認められるが、MG時間0ksの試料では、還元中に溶融した様相が観察されたのに対して、30ksの試料では還元前の形状を保ちながら収縮していた。Fig.7に他のMG時間の還元終了試料のマクロ観察写真を示した。MGを行った試料が30ksの試料とほぼ同様の様相を示したことから、MG時間がわずかでも溶融せずに還元が進行すると考えられる。

4. 結言

固体炭素と酸化物との直接還元におよぼすMGの影響を検討する基礎実験として、 Fe_2O_3 と黒鉛を

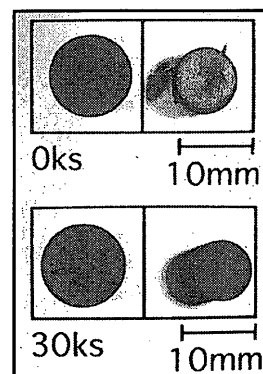


Fig.7 External appearance of green mixture tablet and reduced mixture tablet at 0ks and 30ks of MG time.

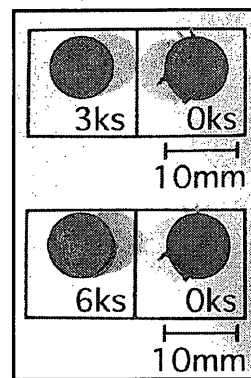


Fig.8 Effect of MG time on the external appearance of reduced mixture tablet.

MGして以下の結果を得た。

Fe_2O_3 と黒鉛のX線回折線の強度はMG時間の延長とともに減少するが、その減少の度合いは黒鉛の方が大きかった。また、MGによる Fe_2O_3 と黒鉛のプロファイルのわずかな広がりも観察された。

Fe_2O_3 粒子と黒鉛粒子はMGにより著しく粉砕され、MG時間の延長とともに粒子相互の接触する箇所が増加が観察された。

MGされた混合粉末のタブレットの昇温還元で、 Fe_2O_3 還元でMGによる還元の開始温度の低下と、還元の継続する温度領域の広がりが観察された。さらに、 FeO 還元でMG時間の延長による還元の開始温度の低下と、還元速度の増大が観察された。

最後に、この研究で用いた実験装置の一部は平成15年度研究プロジェクト費(校長裁量経費)によって作製されたことを記して感謝いたします。

参考文献

- (1) 張興和, 高橋礼二郎, 八木純一郎: 鉄と鋼, 81 (1995), p.1043
- (2) 日本鉄鋼協会編, 酸化鉄の炭素還元の基礎と応用 : (2000), p.7
- (3) K.Tokumitsu : Solid State Ion. Diffus. React., 101-103(1997), p.25
- (4) E.Kasai, K.Mae and F.Sato ; ISIJ Int., 33(1993), p.735
- (5) 柏谷悦章, 鈴木広志, 石井邦宜 ; CAMP-ISIJ, 15(2002), p.2
- (6) 久保輝一郎, 水渡英二ら共著 : 粉体(1975), p.429
- (7) S.K.Dey, B.Jana and A.Basumallick ; ISIJ Int., 33 (1993), p.1055

(2003. 11. 21 受理)