

氏 名	遠 藤 一 哉
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 58 年 1 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 43 年 3 月 東北大学大学院理学研究科物理学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	粉末冶金用ミル・スケール還元鉄粉の製造に関する 研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 増田 良道      東北大学教授 萬谷 志郎 東北大学教授 大森 康男      東北大学教授 徳田 昌則

## 論 文 内 容 要 旨

近年、粉末冶金法による焼結金属の機器部品への適用は省資源、省力、省エネルギーに結びつくため、種々の産業分野で行われており、量的にも増大している。中でも自動車用焼結部品の量的な伸びは顕著である。このような状況下で原料鉄粉の製造面の検討、とくに、特性の良好な鉄粉を能率よく大量かつ安価に製造することが要求されるようになった。しかし、ヘガネス法に基づくスケール還元鉄粉の製造についての研究は皆無であり、合理的な製法は確立されていない。本論文ではヘガネス法により、良特性を示すスケール還元鉄粉の生成速度の向上を目的として、第1に工業的に適用される還元速度式を導出すると同時に、海綿鉄を能率よく生成する還元条件を決定した。第2に生成海綿鉄の粉碎速度と粉碎収率を調べ、合理的に粗製鉄粉を得るための条件を求めた。第3に良特性を示す鉄粉を製造するためのスケール選定指針を定めた。第4に粗製鉄粉の仕上熱処理過程における脱酸、脱炭、脱窒を化学平衡論的並びに速度論的に研究し、また、粗製鉄粉の最適熱処理条件を確立した。さらに、以上の基礎的知見を工業的製法に応用し、粉末冶金用原料に適した鉄粉を能率よく製造しうることを実証した結果を述べた。

本論文はつぎの7章で構成されており以下にその概要を示す。

### 第 1 章 緒 論

本章では本研究の必要性、目的、背景と本論文の構成について述べている。

## 第2章 ミル・スケール粉充填層の還元

本章ではヘガネス法によりスケール粉充填層から海綿鉄を能率よく生成することを目指して、まず固体還元剤によってスケール粉充填層を還元し、その還元速度式を求めた。その式に基づき、海綿鉄生成速度を支配するすべての因子、すなわちスケール粉の粒度、充填密度、還元剤、還元温度、充填層の厚さなどの生成速度への影響を調べ、実験的に海綿鉄生成における最適条件を検討した。その結果はつぎのように要約される。

- (1) スケール粉充填層の還元過程は、一界面の未反応殻モデルを使用して、反応界面での化学反応と海綿鉄層中のCO拡散との混合律速で説明される。
- (2) スケール粉充填層からの海綿鉄生成速度はスケール粒度と還元剤のガス化反応性によって大幅に異なる。例えば、ガス化反応性の比較的優れる石炭コークスによるスケール粉充填層の還元速度は、スケール粉が微粒になるほど向上する。一方、反応性の劣るオイルコークスでは、石炭コークスの場合と逆である。その反応性の臨界値は約20%である。しかし、反応性がいかに優れていても、還元剤の見掛密度が約 $1.0\text{ g/cm}^3$ より極端に低く、 $1000^\circ\text{C}$ 以上で数10時間の加熱で燃焼する木炭などは不適である。以上の条件を満たす還元剤は冶金用粉コークスに限定される。
- (3) スケール粉充填層を石炭コークスで還元するための温度は $1000\sim 1150^\circ\text{C}$ が適する。
- (4) スケール粉円筒充填層の厚さと還元時間との関係を調べ、最適還元時間の数式化を行った。
- (5) スケール粉円筒充填層からの海綿鉄生成速度は、充填層の厚さが薄いほど向上する。例えば、還元温度 $1100^\circ\text{C}$ で還元する場合、充填層の厚さを従来の $55\text{ mm}$ から $50\text{ mm}$ にすると、生成速度は約10%向上する。この向上は計算でも予測される。厚さを $40\text{ mm}$ 以下にすると、生成速度はなお一層向上するが、粗製鉄粉の見掛密度が低下し、熱処理した精製鉄粉の焼結寸法変化も変る。したがって、充填層の厚さには最適値が存在する。

## 第3章 生成海綿鉄の粉砕

本章では粗製鉄粉の生成速度向上に不可欠な海綿鉄の粉砕速度、粉砕収率を向上させることを目的として、第1に粉砕速度に密接に影響する海綿鉄のC量、硬さなどを、第2に粉砕収率に顕著に影響するスケール粉の粒度を調べた。その結果はつぎのように要約される。

- (1) スケール粉充填層の厚さが変わると、充填層全体を還元する最適還元時間は変わるが、層の厚さが変化した場合の海綿鉄C量(wt%)は最適還元時間 $t(\text{hr})$ とほぼ直線関係にある。 $1100^\circ\text{C}$ の加熱では実験式 $C = 5.13 \times 10^{-3} t$ で表わされる。
- (2) 生成海綿鉄のブリネル硬さ $H_B$ は $\text{Fe}_3\text{C}$ 生成量に影響され、実験式 $H_B = 1.90[\text{wt}\%C] + 1.21$ で表わされる。
- (3) 粉砕速度は、生成海綿鉄のC量の低下とともにほぼ直線的に向上する。しかし、C量が約 $0.1\text{ wt}\%$ 以下では、海綿鉄の粉砕時に粗製鉄粉表面が滑らかとなり、鉄粉の性質が変化する。したがって、最適C量は約 $0.1\text{ wt}\%$ 以上、すなわちスケール粉充填層の厚さは約 $40\text{ mm}$ 以上である。
- (4) 粉砕収率とスケール粉粒度との関係は、粉砕収率(%) =  $\{3.38 / (d_{\text{scale}} - 76.1) + 0.538\} \times 100$ の実験式で表わされる。スケール粒度の調整により $-100$ メッシュの粉末冶金用鉄粉量と溶

接棒用，ステンレス鋼片溶断用などの+100メッシュの粉量との比率を変えることができる。スケール粉の平均粒径90～110 $\mu\text{m}$ の範囲で-100メッシュ粗製鉄粉の粉碎収率は65～80%に制御できる。

#### 第4章 原料スケール粉の選定指針

本章では，連鑄技術の普及によりリムド鋼からキルド鋼への組成切替に伴うスケール組成の変化およびスケール還元鉄粉の需要拡大による原料スケールの量的不足などに対処する目的で，各種スケール粉から実験的に精製鉄粉を作製し，スケール中のSi，Mn，Al量並びに精製鉄粉特性と精製鉄粉O量との関係を検討し，原料スケールの選定指針を求めた。その結果はつぎのように要約される。

- (1) 各種キルド鋼スケール粉から作製した海綿鉄は，それぞれその化学組成，とくにSi，Mn，Al量が異なるにもかかわらず，それら海綿鉄のブリネル硬さ，見掛密度，粉碎速度，粉碎収率などには差異は認められない。精製鉄粉中のSi，Mn，Alの存在形態は $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ， $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ， $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ などである。
- (2) 各種キルド鋼スケール粉から作製した精製鉄粉の粒度分布，見掛密度，還元減量などはスケールの種類に依存しない。精製鉄粉の諸特性を総合的に判断すると，特性を劣化させない精製鉄粉のO量は約0.5wt%以下である。一般にSiキルド鋼およびAlキルド鋼のMn量は0.2～0.3wt%であるため，Mn量を0.25wt%とすれば，実験式 $1.28[\% \text{Si}] + [\% \text{Al}] \leq 0.143$ を得る。この式が良得性の精製鉄粉を得るスケール粉の選定指針である。

#### 第5章 還元性ガスによる粗製鉄粉の仕上熱処理

本章では，第2章から第4章までの研究結果にしたがって作製した粗製鉄粉の合理的な熱処理法を確立することを目的として，第1に，脱酸，脱炭，脱窒の面から特性の優れた精製鉄粉の目標値を明らかにし，熱処理に関する指針を立てた。第2に，AXガスによる熱処理過程でおこる脱酸，脱炭，脱窒を化学平衡論的並びに反応速度論的に検討した。第3に，粗製鉄粉充填層の熱処理を工業的に応用する場合の最適条件を実験的に検討した。その結果はつぎのように要約される。

- (1) 優れた特性を示す精製鉄粉のO，CおよびN量の目標値は，それぞれ0.5，0.01および0.005wt%以下である。
- (2) 粗製鉄粉をAXガス中で600～900 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理する場合，精製鉄粉のO量を0.5wt%以下とするには，ガス露点は $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ の反応で平衡する露点より約20 $^{\circ}\text{C}$ 低くすべきであり，精製鉄粉のC量を0.01wt%以下とするには，露点は $[\text{C}](\text{in Fe}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ で平衡する露点より約20 $^{\circ}\text{C}$ 高くすべきである。脱酸および脱炭を同時に進めるには，600～900 $^{\circ}\text{C}$ 熱処理で露点40～60 $^{\circ}\text{C}$ とするのが望ましい。精製鉄粉の脱窒は $[\text{N}](\text{in Fe}) + 3/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ の反応で進行し，例えば，露点50 $^{\circ}\text{C}$ ，熱処理温度800 $^{\circ}\text{C}$ の条件で，精製鉄粉のN量を35ppm以下とするには，AXガス中の $\text{NH}_3$ 量を数百ppm以下とすべきである。
- (3) 粗製鉄粉の熱処理における脱酸，脱炭，脱窒の速度式は近似的に， $S/\mu = 1 - 4\pi^{-1}\exp(-P_1t)$

$\cos\{\pi(l-x)/(2l)\}$  で表わすことができる。ただし、 $P_1 = -\{\pi^2 k^* D^* / (4l^2)\} / \{k^* + \pi^2 D^* / (4l^2)\}$ 、 $k^* = k C_0$ 、 $D^* = D \cdot C_0 / (\alpha \mu)$  である。ここで、 $C_0$ 、 $\mu$ 、 $C$ 、 $S$  は、それぞれバルクガス濃度、平衡時の生成物濃度、充填層表面から位置  $x$  時間  $t$  における反応ガス濃度、生成物濃度であり、 $l$  は充填層の厚さである。また、 $k$ 、 $D$ 、 $\alpha$  はそれぞれ脱酸、脱炭、脱窒の反応速度定数、有効ガス拡散係数、生成物 1 モルを生成するに要する反応ガスのモル数である。

- (4) 粗製鉄粉の最適熱処理条件として、充填層の厚さは約 25 mm、熱処理温度は 900 °C 前後、熱処理時間は 25 ~ 30 min、900 °C から 500 °C までの冷却速度は約 30 °C/min 以下、AX ガス雰囲気露点は 40 ~ 60 °C、AX ガス中に許容される CO および NH<sub>3</sub> の混入量はそれぞれ約 1.0 % 以下および約 200 ppm 以下、AX ガスの空塔速度は 128 cm/min 以上である。

## 第 6 章 スケール粉充填層の還元と還元粗製鉄粉の仕上熱処理の工業的応用

本章では、前章までの基礎的結果を還元鉄粉の製造設備に適用し、海面鉄の生成速度、粉碎送度、粉碎収率などの向上を確認すると同時に、精製鉄粉の粉末冶金特性を測定し、品質を検討した。工業的応用結果はつぎのように要約される。

本法としてスケール粉の平均粒径が、経験的に定められていた従来法の 105  $\mu\text{m}$  より小さく 94  $\mu\text{m}$  とし、従来のスケール粉充填層厚さ 55 mm から本法の 50 mm と薄くし、最適還元時間を従来の 53.6 hr から本法の 44.7 hr に短縮した工業的試験において、海綿鉄生成速度は従来法の 1070 kg/hr に対し 1173 kg/hr にでき、1.10 倍向上した。本法海綿鉄の C 量は 0.23 wt % にでき、従来法のそれより 0.05 wt % 低減できた。本法海綿鉄の微粉碎速度は従来法の約 680 kg/hr に対し約 780 kg/hr にでき、1.15 倍向上した。本法の -100 メッシュ微粉碎収率は従来法の 70 % に対し 76.6 % となり 1.09 倍向上した。粗製鉄粉の生成速度は海綿鉄生成速度と粉碎収率とを合わせて 1.20 倍向上した。本法精製鉄粉の平均粒径の制御はスケール粒度の制御により可能になった。本法精製鉄粉は、スケール還元鉄粉以外の還元鉄粉より化学組成、諸特性において優れ、品質上の優位性が確保できた。また、本法精製鉄粉は使用者側の厳重な検査にも合格し、すみやかに市場に出荷できることを確認した。本法による製造は 1975 年 7 月から実施され現在に至っている。勿論経済的にも大きく貢献し、当時年間で約 1 億円に達する製造原価削減となった。

## 第 7 章 総 括

本章では全体の結論を述べている。スケール還元鉄粉の製法に関して、原料スケール粉や副原料固体還元剤の選定指針を明確にし、スケール粉充填層の還元、生成海綿鉄の粉碎、粗製鉄粉の熱処理などの最適条件をまとめた。また、これら知見を工業的規模の生産工程に適用し、粉末冶金用鉄粉として優れた特性を有する鉄粉の効率的な製造に良好な成果を挙げた。

## 審査結果の要旨

機械部品その他に対する鉄鋼系焼結材料の利用が近年急速に増大し、その製造に適した粉末冶金用鉄粉の効率的製造法の開発が期待されている。従来、この種の鉄粉としては、鉄鉱石や硫酸滓を還元した還元鉄粉などが主に用いられてきた。しかし、国内にはこれに適した高品位鉄鉱石が乏しく、硫酸滓は低品位のため良質の鉄粉は得難い。一方、製鉄所においては常時多量の高純度酸化鉄屑、すなわち、ミル・スケールが発生し、その有効利用が望まれている。本研究はこの点に着目し、まずスケール粉の還元方法について基本的条件を系統的に研究し、その結果を工業的製粉法に応用することにより、圧粉性と焼結性に優れた粉末冶金用還元鉄粉の効率的製造法を確立している。本論文は、その研究成果をまとめたもので、全編7章よりなっている。

第1章は緒論で、本研究の背景、ならびにその目的と意義を述べている。

第2章では、石炭コークスやオイルコークスなどの固体還元剤によりスケール粉充填層を還元するための基礎実験を行い、固体還元剤の反応性と還元率や還元速度との関係を明らかにしている。また、工業的に利用しうる還元速度式を導き、海綿鉄の生成速度を支配する諸因子を検討して最適還元条件を決定している。これらは海綿鉄製造工程の効率的制御にきわめて有用な知見である。

第3章では、生成海綿鉄を粗製鉄粉にするための粉碎実験について述べている。生成海綿鉄の粉碎速度と粗製粉の収率が主として海綿鉄の硬さに依存することを明らかにし、海綿鉄の硬さを支配する炭素含有量の許容限界を決定している。

第4章では、原料スケール粉の選定指針を得ることを目的として、各種のスケール粉から実験的に試作した精製鉄粉について、粉末冶金用粉末として要求される見かけ密度、圧粉性および焼結性などの諸特性と不純物元素の量やその存在形態との関係を明らかにしている。また、その結果に基づき、原料スケール粉に許容しうるSi, Mn, Alの含有量を決定し、その選定指針を設定している。

第5章では、粗製鉄粉の仕上熱処理の主目的である脱炭、脱酸、脱窒についての研究結果を述べている。まず、これらの反応を平衡論的に研究し、その考察結果に基づいて仕上熱処理過程に関係する主反応を明らかにし、さらにそれらの律速過程を速度論的に研究して仕上熱処理の最適条件を決定している。

第6章では、第5章までの基礎研究の成果を工業的に応用した結果を述べており、粉末冶金用鉄粉として、圧縮性や焼結性の優れた還元鉄粉をきわめて効率的に製造しうることを立証している。

第7章は総括である。

以上要するに、本論文はミル・スケールを原料として還元鉄粉を製造する工程全般について、金属工学的的手法による基礎研究を行い、各工程の操業条件を定量的に決定し、信頼性の高い高品質粉末冶金用鉄粉を効率的に製造する技術を確立したもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。