

ペレットの還元時の Swelling について*

石 光 章 利**・菅 原 欣 一***

Swelling of Pellet during Reduction

Akitoshi ISHIMITSU and Kin-ichi SUGAHARA

Synopsis:

Two different views were brought by previous works for the swelling of pellets during reduction. "The swelling refers intimately to the transformation of mineral phases during reduction" is the one, and "The growth of whisker-like fibrous materials cause the swelling like cotton candy" is the another.

The present authors carried out series of experiment on the swelling by various kinds of raw material, after the detailed review on the previous works.

Following explanations are possible.

1. A generation of some kind of force is supposed to be possible in the relatively early stage of reduction, which will cut off the bonds between the constituent grains, and break the grains themselves down into minute fragments.

2. The growth of fibrous material is observed in later stage of reduction after the breaking down came to end, and is found to form cotton candy like body. The breaking down and growth of fibrous materials are absolutely independent in the stage of reduction.

3. Swellings can be prevented by taking the diameters of pellets small, even for the raw material with remarkable swelling nature, and for the pellets fired under such conditions that will cause swelling or preserve the nature of swelling, also.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

昭和36年春に入手した第1次マルコナペレット (Lurgi 社パイロットプラントで試作製造したもの) の示す異常な Swelling 現象についてはすでに報告されているが^{1)~3)}この現象は天然鉱石や他種ペレットではこれまでに経験されたことのない全く特異なものであり、高炉操業上の障害も極めて大きいことが容易に予測されるので大きな問題となり、その原因の究明と品質の改善にかなりの努力がはらわれてきた。

その途上いくつかの興味ある事実が明らかにされているが、現在なおこれを完全に説明しうる決定的な理論は確立されるに至っていない。筆者らも1つの推論を発表²⁾しているが、それ以後も引続き種々の検討を重ねてきており、新しい実験結果も得ているので、これまでの結果をまとめた。

2. これまでの研究経過

2.1 当所における初期の研究経過

当技術研究所では、ペレットの Swelling*機構の解明を2つの側面から行なってきた。1つはペレット製造に

直接反映しうる比較的实际的な Swelling 防止手段の検討であり、他の1つは、還元途上における鉱物相の変化からこの現象を解明しようとする比較的基礎的な検討である。

第1の側面からの研究についてはすでに詳細な報告³⁾があり、要約すると次のとおりである。

① 学振法による還元では800°C, 900°Cで Swelling と崩壊が著しい

② リンダー法によると著しい Swelling は見られない。これは加熱速度の影響と推定された。

③ 水素で還元した場合には、表面が軟く砕けやすくなるが著しい Swelling は見られない。

④ Na, Mn 等含有塩類と Swelling との間には関連はない。

⑤ Swelling は還元開始後 20 min (CO30%) から急速に進行し、40 min では原形を止めない程度に崩壊する。

⑥ 1,300°C以上の温度で十分に(1 hr)焼成すれば Swelling は起こさなくなる。

⑦ CaO, SiO₂を添加すると、その量の増加に伴い

* ある種のペレットを 900°C 前後で CO 気流中で還元すると綿菓子状に著しくふくれ上る現象をいう。JIS には“ペレットのふくれ指数測定方法”が定められている。(3月公布の予定で、現在M-8715の番号が定まっている。)

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** 八幡製鉄(株)技術研究所 工博

*** 八幡製鉄(株)技術研究所

ペレットの還元性状は向上する。特に CaO の効果が著しい。

またこれと平行して鉍物組織の面から検討を進めた結果からは次の点が明らかにされた。すなわち、

① 第1次マルコナペレットのうち、小粒径のものは構成鉍物のほとんどがヘマタイトとして識別される。比較的粒径の大きいペレットでは、中心部に Widmannstättén Figure を伴うマグネタイト相が認められるが、化学分析結果では FeO が極度に低いのでマグヘマイトと見なすべきものと思われる。

② Swelling 開始の時期は、マグネタイト→ウスタイトに相当する時期であつて、各結晶粒子自体はこの時期に細かく砕けている。

③ 第3次入荷のマルコナペレットは Swelling を示さないがこのペレットの特徴は、組織が稠密ではなく気孔が多い点にある。

上記の結果から、ここまでの段階では、還元過程の Swelling および崩壊は、還元過程における酸化鉄の結晶構造の変化およびそれに伴う体積変化によつて粒子の結合が弱められることに原因があると考えた。しかしこれは、酸化鉄鉍物一般にいうことであり、マルコナペレットのみに特徴的に Swelling が起こることに対する説明としては十分とはいえない。

その後、他種原料を用いてペレット状焼成物を作り、マルコナペレットと還元性状を比較することを試みた。始めに市販の四三酸化鉄試薬を用いて $10\text{ mm } \phi \times 10\text{ mm}$ のタブレットを作り、乾燥後マッフル炉を用いて $1,200^\circ\text{C}$ で 1hr 加熱焼成したのち、 900°C で CO 還元したところ Photo. 1 に示したようにマルコナペレットと同様のはなはだしい Swelling を認めた。このことから、還元時の Swelling には成分鉍物の状態が大きな役割を果たすものと考え、再度マルコナペレットの還元後の組織の観察に戻つた。このときの実験は次の要領で行なつた。

Swelling を急速に進行させようという意図から、還元には濃度 95% の CO ガスを用いることとした。電気炉中で N_2 ガスを通じつつ 900°C まで昇温したのち 95% CO ガスに切り換え、10 min および 15 min 還元を行ない、再び N_2 に切り換えて冷却し、その組織を観察した。その結果、次のようなきわめて特徴的な事象を観察することができた。

初めヘマタイトとして識別される鉍物が、わずか 10 min の CO 還元によつてマグネタイトに変じ、かつその粒子の周縁部に、あるいは Widmannstättén Figure 状に

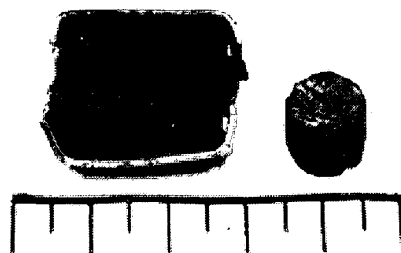
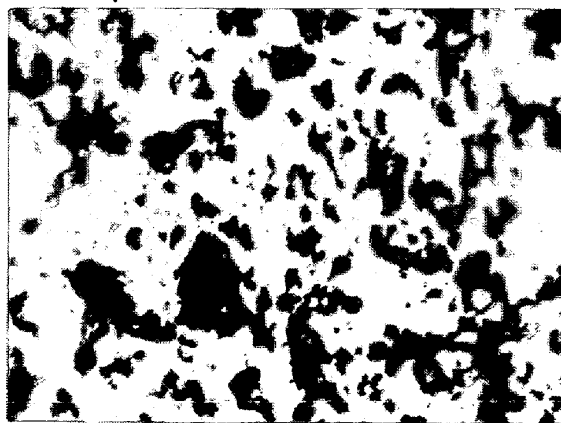


Photo. 1. Swelling (left) of fired tablet (right) from chemical reagent of Fe_3O_4 .

ヘマタイトが現われており、またこの時期には、各構成粒子相互間のボンドはすでに切られてバラバラに離れ去っている。15 min 還元後は、この種のヘマタイトは消失している。その状況を Photo. 2, 3 および 4 に示す。

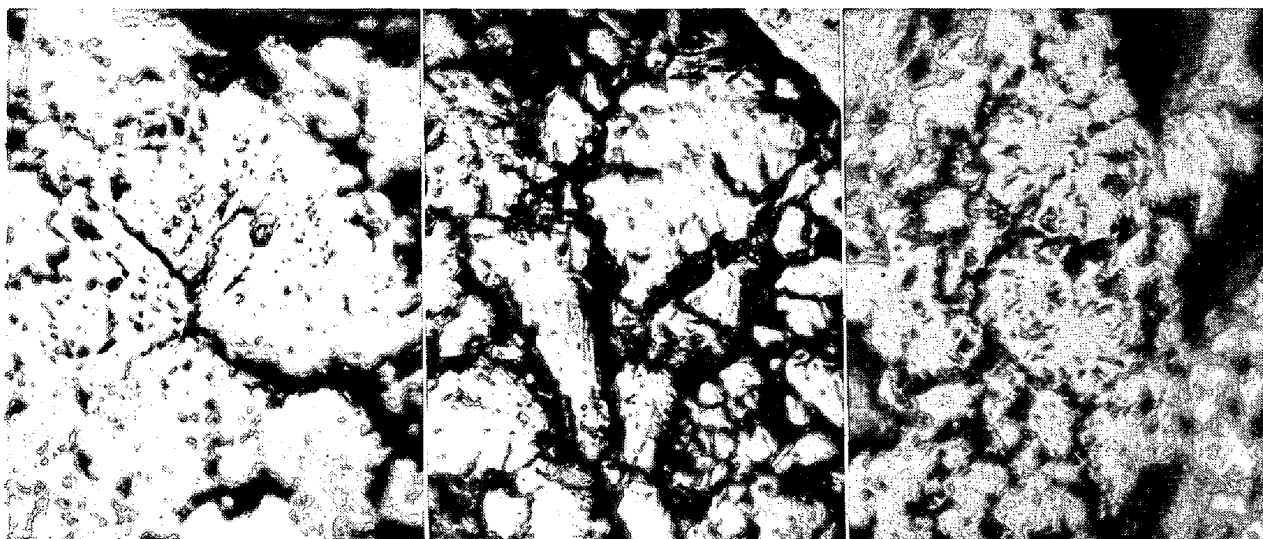
これらの観察された事象を解釈するために、筆者らは次のような推論を行なつた。すなわち、マルコナペレットの構成鉍物は、顕微鏡下では一見ヘマタイトとして識別されるものであつても、本質的に安定なヘマタイトの状態にあるのではなく、結晶学的に不安定な γ -ヘマタイトもしくは α -ヘマタイトと γ -ヘマタイトとの中間体として存在していると思われる。このような状態の鉄酸化物は、極度に低い酸素分圧下または弱い還元性雰囲気下で高い温度を与えられると、容易にマグネタイトに転換し、そのとき一部の Fe_2O_3 分が粒子の表面や結晶の弱い部分(劈開面など)に離溶状に生じてくるものであろう。これによつて結晶粒界の結合は断ち切れ、さらにいろいろの物理的な力、たとえば熱膨張の差などが加わると構成粒子が動き、見掛け上、ペレット体積増大の形となつて現われるものであろうと考えた。この推論によつて、これまでに明らかにされている諸現象は次のように解釈することができる。

① 高温で再焼成することにより Swelling を起こさなくなるのは、不安定なヘマタイトあるいは中間的な鉄



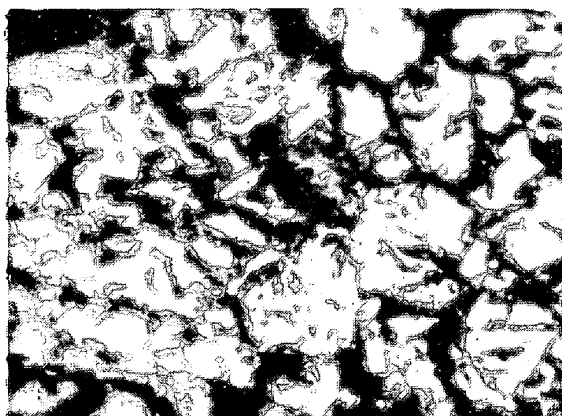
(White parts were identified as hematite)

Photo. 2. Microstructure of Marcona pellet.



(White : Hematite, Grayish white : Magnetite) ×370 (/)

Photo. 3. Microstructures after 10 min reduction.



(White grains were identified as magnetite)

Photo. 4. Microstructure after 15 min reduction.

酸化物が安定なヘマタイトに転ずるためである。

② Swelling が急速還元の場合に起こりやすく、緩速の場合に起こりにくいのは、急速還元がマグネタイトへの転換とヘマタイトの離溶を急速に誘発し、それにつれて物理的な力の影響が急激にかつ集中的に現われるためである。

③ ペレット原料に造滓成分のあるものを添加するとスラグによる結合が生ずるので、上記の粒子間結合が弱まってもスラグによる結合が崩壊を防止する。

④ 水素による還元で Swelling が起こらない点については現在の推論から十分に説明することはできないが、水素は還元力が強いので、Swelling の起こる段階を速く通過するためであろう。

以上の推論は、 α -ヘマタイトにおける六方格子と- γ -ヘマタイトもしくはマグネタイトにおける等軸格子との間の中間体もしくは漸移格子の存在を前提としたもので(これにはいくつかの報告例がある^{5)~8)}、粒子間結合の

分断、および離間はこの推論で説明することができる。しかし綿菓子のような状態にまでふくれあがる現象を、熱膨張の差などの物理的な力のみで説明づけることには困難があり、この説明が問題として残された。

2.2 他の研究機関における研究の経過

初めにも述べたように、ペレットの Swelling 現象は高炉操業に大きな影響をおよぼすおそれがあるものだけに、鉄鋼各社および大学などの研究機関においてもこの原因の究明は活発に進められて、筆者らの報告ののち、あい次いでいくつかの報告が発表された。

2.2.1 九州大学における研究

報告⁹⁾の概要は次のごとくである。

(1) 実験方法

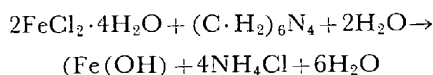
次の5種類の成型試料を作り、還元実験を行なった。

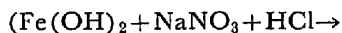
① 第1次マルコナペレットを <200 mesh に粉碎し、 $10\text{ mm } \phi \times 10\text{ mm}$ に成型後、各温度で焼成したもの。(Aペレット)

② 上記第1次マルコナペレットの粉碎粉を 1300°C で1hr 空気中で加熱した後、再度 <200 mesh に粉碎し①と同様に成型、焼成したもの(Bペレット)

③ 硫酸第1鉄からつくつた α 型含水酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を 800°C に2hr 加熱脱水して得た α -ヘマタイトを <200 mesh に粉碎し、成型後焼成したもの。(Cペレット)

④ 塩化第1鉄からつくつた γ 型含水酸化鉄($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の粉末を $20\text{ mm } \phi \times 20\text{ mm}$ に成型後、各温度で焼成したもの(Dペレット)。 γ 型含水酸化鉄の生成反応は次のとおりである。





⑤ ネバダ産磁鉄鉱 (T. Fe 60.71%, FeO 23.83%) を <200 mesh に粉碎し成型後焼成したもの。(Eペレット)

焼成は 1000, 1100, 1200, 1300°C の各温度で 30 min 行なつた。昇温は 1,000/hr である。還元は熱天秤で 900°C で CO (400 Nml/min) を用いた。

(2) 実験結果

焼成温度と還元膨張の関係は Fig. 1 に示したとおりで、1,000°C で焼成した A ペレットは、129% の膨張を示しているが、焼成温度の上昇に伴い、急激に膨張率が低下している。これに対し B ペレットではほとんど変化が見られない。

α -ヘマタイト・ペレット (C ペレット) はほとんど常に収縮している。マグネタイトペレット (E ペレット) は幾分膨張し、1,100°C 焼成のものは 24% 膨張している。また γ -ヘマタイトペレット (D ペレット) は Photo. 5 に示すように、著しく膨張している。

これらの結果から、Swelling に関しおおよそ次のような考えが述べられている。

① B ペレットの場合からわかるように、一旦 1,300°C に加熱した粉末から作ったペレットは低温で焼成しても還元時に膨張を起こさない。このことは、焼結不十分なことが膨張の原因にはなりえないこと、高温に加熱

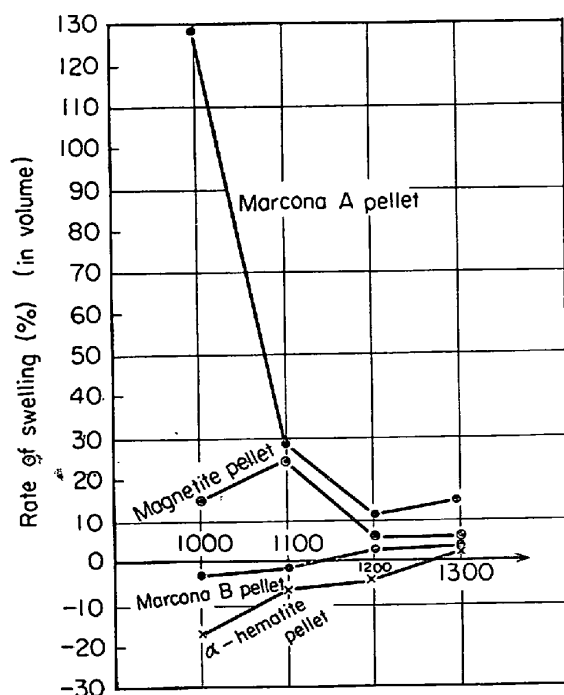
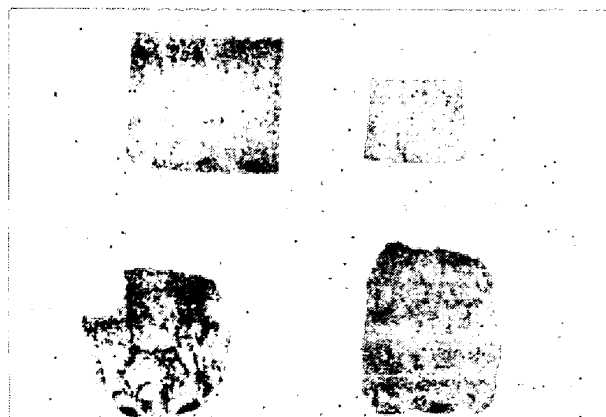


Fig. 1. Relations between swelling rate and firing temperature (by YAGI & ONO, Kyushu Univ.).



Upper left : before firing
Upper right : after firing
Lower left : after reduction (pellet fired at 1,200°C)
Lower right : after reduction (pellet fired at 1,000°C)
(by YAGI and ONO, Kyushu Univ.)

Photo. 5. γ -Hematite pellet.

することによつて酸化鉄そのものの性状に本質的变化が起こつたことを示唆している。

② γ -Fe₂O₃ は立方スピネル型であるため (これを焼成する際) 焼成温度が低く時間が短い場合には α -Fe₂O₃ (六方稠密型) への変換が行なわれず何らかの格子欠陥をもつた不安定な α -Fe₂O₃ にとどまる可能性がある。このように立方晶系のマグネタイトあるいは γ -Fe₂O₃ から生成した α -Fe₂O₃ のペレットは Swelling を起こし、最初から α -型として水溶液から沈殿生成した α -Fe₂O₃ には Swelling がないこと、および前者でも高温に長時間保てば Swelling は起こらなくなるという事実から、Swelling の見られるペレットでは鉄酸化物が結晶学的に不安定であることに原因があると推察される。

③ 還元後の試料の研磨面を顕微鏡で観察すると、A ペレットや γ -ヘマタイトペレットのような Swelling 性のあるペレットでは繊維状物の存在が認められた。これは酸化鉄表面の何らかの種類の格子欠陥の存在する特定の位置に鉄の核が生成し、それが繊維状に成長したものである。この繊維状物が成長する際に周囲の酸化鉄をおしのけることが Swelling となつて現われるのではないかということも考えられる。

ここに述べられた考え方は筆者らの考え方とほぼ同様であるが③は全く新しい事実で、すでに昭和 40 年 7 月の学振製鉄第 54 委員会の席上で、口頭で紹介されており筆者らもただちに確認実験に着手した。

2.2.2 東北大学における研究

同じ学振製鉄第 54 委員会、第 64 回会議に、東北大学工学部からマルコナペレットの Swelling に関する試験結果が報告¹⁰⁾された。この試験は、日本鋼管へ入荷し

たマルコナペレットを用いて還元過程と Swelling の関係を検討したもので、次の結論を示している。

- ① CO 還元と H_2 還元を比較すると CO 還元のほうが Swelling 量が著しく大きい。
- ② Swelling は $1,000^\circ C$ で最大値を示す。
- ③ Fe_3O_4 , FeO , $M.Fe$ の各還元段階で比較すると $M.Fe$ の段階での Swelling 量が大部分を占める。
- ④ 還元速度が大であるほど Swelling その量は大きい。
- ⑤ マルコナペレットの異常な Swelling の直接的原因は炭素析出によるものとは考えられない。

これらの実験結果のうち特に注意をひくのは、 $M.Fe$ の段階で Swelling が最大になるとした点で、筆者らが Swelling はマグネタイトの段階で起こるとしたのと大きく相違している。

これと相前後して開かれた鉄鋼協会第 69 回講演大会に、住友金属・中央研究所から報告¹¹⁾が出された。ここには特に新しい考え方は示されていないが、前記九州大学から報告された繊維状物を確認し、この生成が Swelling を惹起するとした。またマグネタイト→ヘマタイトの変換はエピタキシー* 的に行なわれ、平行連晶が見られると述べている。

その後再び東北大学から繊維状物に関するきわめて興味ある結果¹²⁾¹³⁾が紹介された。その概要は次のごとくである。

- ① マルコナペレットの還元では、 $FeO \rightarrow Fe$ の過程で繊維状物が生成し、これがペレットの Swelling の原因となる。
- ② ペレットフィードを粉状のまま還元しても $900^\circ C$ $1000^\circ C$ で著しい Swelling があり、鉬石粒は原形が認められないほど繊維状化している。しかし、最大の膨張を示す温度は、ペレットの場合より $100^\circ C$ だけ低温側に移り、 $900^\circ C$ である。
- ③ ペレットフィードの粒度別の Swelling 率を比較すると $200 \sim 250$ メッシュが最大となる。
- ④ マルコナ以外の一般の鉬石でも、程度の差こそあれすべて Swelling および繊維状金属鉄の生成が認められ、特に純粋な化学試薬 Fe_2O_3 、クッチャン褐鉄鉬、ゴア赤鉄鉬で著しい。ユタ赤鉄鉬、ラテライト、ヅンゲン赤鉄鉬の 3 種には繊維状金属鉄の生成が認められなかった。この理由は Al_2O_3 その他の不純物によるものと考えられる。

この結果から、還元後の Swelling はマルコナ特有の

* ある結晶の特定の面の上に他種の結晶の特定の面が見掛け上くっついて重なり合って成長する現象

ものでなく、不純物の少ない鉬石にみられる一般的現象である。

- ⑤ 水素で還元しても繊維状金属鉄生成の傾向は見られるが CO 還元に比べるとその傾向ははるかに低い。

以上述べた各研究機関における研究によつて、ペレットの Swelling のメカニズムはかなりの程度明らかにされまたそれに伴つていくつかのきわめて興味ある新しい現象が発見された。以上の内で、九州大学によつて発見された“還元に伴い繊維状金属鉄が生成される”という現象は、特筆すべきものである。発見の当初は、特にマルコナペレットに特徴的に見られたために、これはマルコナペレット固有の特質と考えられていたが、その後東北大学の詳細な検討から、現象の範囲は“粉鉬石一般に見られるもの”にまで拡大されたので、マルコナのみの特有な現象といえなくなつた。これも評価すべき新しい事実である。これら各所での研究結果を総合すると、繊維状化がマルコナペレットの Swelling に大きな関連をもつということは一応結論できるようで、言いかえればペレットの Swelling はすなわち還元による構成鉬物の繊維状化ということになる。この限りにおいては東北大学の結論は妥当なものといふことができるが、依然としてまだ大きな問題が残されている。それは“還元による鉬石粒の繊維状化が一般的な現象であり、マルコナに特有のものでないのならば、マルコナペレットのみに特徴的に Swelling が現われたのはなぜか”という根本的な設問である。この点に関し、不破・万谷は次のように述べている。“カップの還元試料（試料をカップに入れて還元した場合）は、粉鉬を充填したのみであり、ペレットのように加熱焼成したものではない。このような状態でもペレットの場合と同様に大きい膨張を示すことはマルコナペレットの異常な Swelling の原因が還元過程における各鉬粒間の結合力弱化によるものではなく、むしろ鉬粒の変形によるものであることを示しているものと思われる”。

しかし上記の見解では、いまだに十分納得することができない点がある。この見解の表現法をかえれば次のように解釈することもできるからである。“カップ還元試料は…(中略)…このような状態でペレットの場合と同様に大きい Swelling が現われることを、マルコナペレットの異常な Swelling の原因に関連させれば、前提として還元過程において各鉬粒間の結合力が弱化し、粒子の離間によつて粉状化しているということが考えに入っているものと思われる”。したがって東北大学の研究結果はきわめて興味深く、かつペレットの異常な Swelling の

原因の解明に一步近付いたものではあるが、まだ完全にマルコナペレットの Swelling を説明し尽くしてはいないように思われる。筆者らは、第1次マルコナペレットについての実験でヘマタイト→マグネタイトの還元初期で各鉱物粒子間の結合が切れてバラバラに離れるというマルコナ固有と思われる現象を観察しているが、東北大学の推論は、このような還元初期の現象をとび越えているように思われる。

九州大学および東北大学から報告された還元時に生成する繊維状物は十分に考慮すべきものと考えられたので、筆者らは改めてマルコナペレット特有の現象を解明するためにさらに詳細な検討を続けた。以下にその実験結果を紹介する。

3. 実験および結果

3.1 マルコナペレットと試薬ペレットの比較

四三酸化鉄試薬でタブレットを作り、マッフル炉で $1,200^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 焼成したものは、マルコナペレット同様はなはだしい Swelling を起こすことがすでに確かめられているので、再びこの試薬を用いてペレットを作つて実験を行なうこととした。生ペレットを乾燥後マッフル炉で $1,200^{\circ}\text{C} \times 1\text{hr}$ 焼成し、この焼成ペレットの還元挙動をマルコナペレット (第1次) と比較した。試薬は関

東化学KK製で、 $\text{T.Fe } 69.49$, $\text{FeO } 20.77$, $\text{M.Fe } 0.24$ の成分をもつものである。

実験は次の手順で行なつた。初め横型管状電気炉 (反応管内径 $25\text{ mm } \phi$) にニッケルボートに試料1筒をのせて装入し、 N_2 を流しながら 900°C まで昇温する。 900°C で N_2 を流したまま 10 min 保定したのち CO (300 cc/min) に切り換え、所定時間還元し、再び N_2 に切り換え反応管ごと炉から引出して冷却する。Photo. 6, 7 は還元途上の形状変化である。いずれも還元開始後 10 min から Swelling が始まり、 $20\sim 30\text{ min}$ 後に最大に達する。Swelling の初期には亀裂、ワレなどの発生があるが、これらは Swelling が進むにつれて余りめだたなくなる。Photo. 8 および 9 は試薬ペレットの組織変化であるが、Photo. 2, 3, 4 に示したマルコナペレットの場合と全く同様の現象が見られ、 10 min 程度の還元によつてすでに構成粒子はバラバラに離れ去つており、鉱粒のあるものは自体が細分化している。各粒子は大部分マグネタイトに変わり周縁部のみがヘマタイトとして残っている。

この段階では前述の繊維状物は現われていない。したがつて還元の初期において各粒子をバラバラに離れさせるあるいは細分化する応力の発生のあることは疑いないところで、繊維状物の生成とは無関係である。

3.2 水素還元による変化

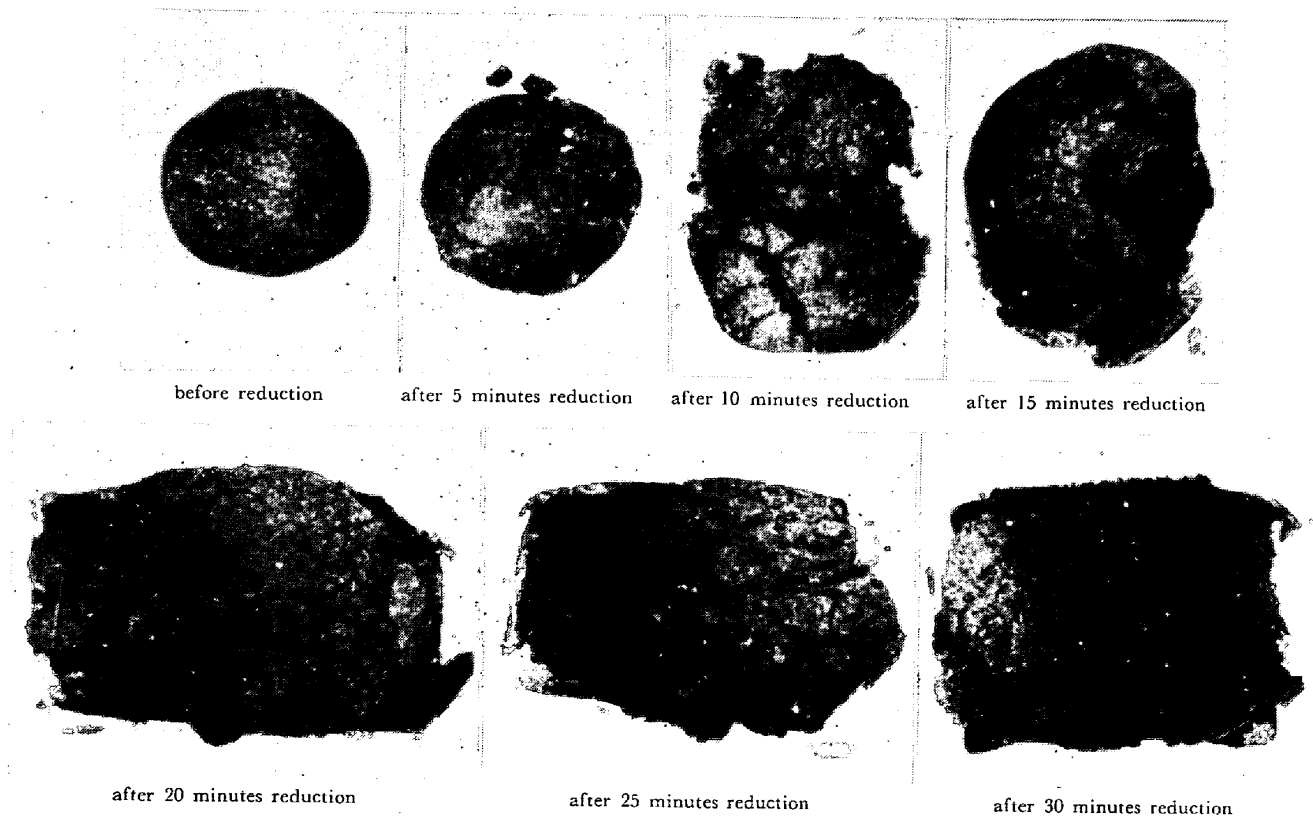


Photo. 6. Swelling of Marcona pellet during reduction.
(Reduced by 95% CO at 900°C)

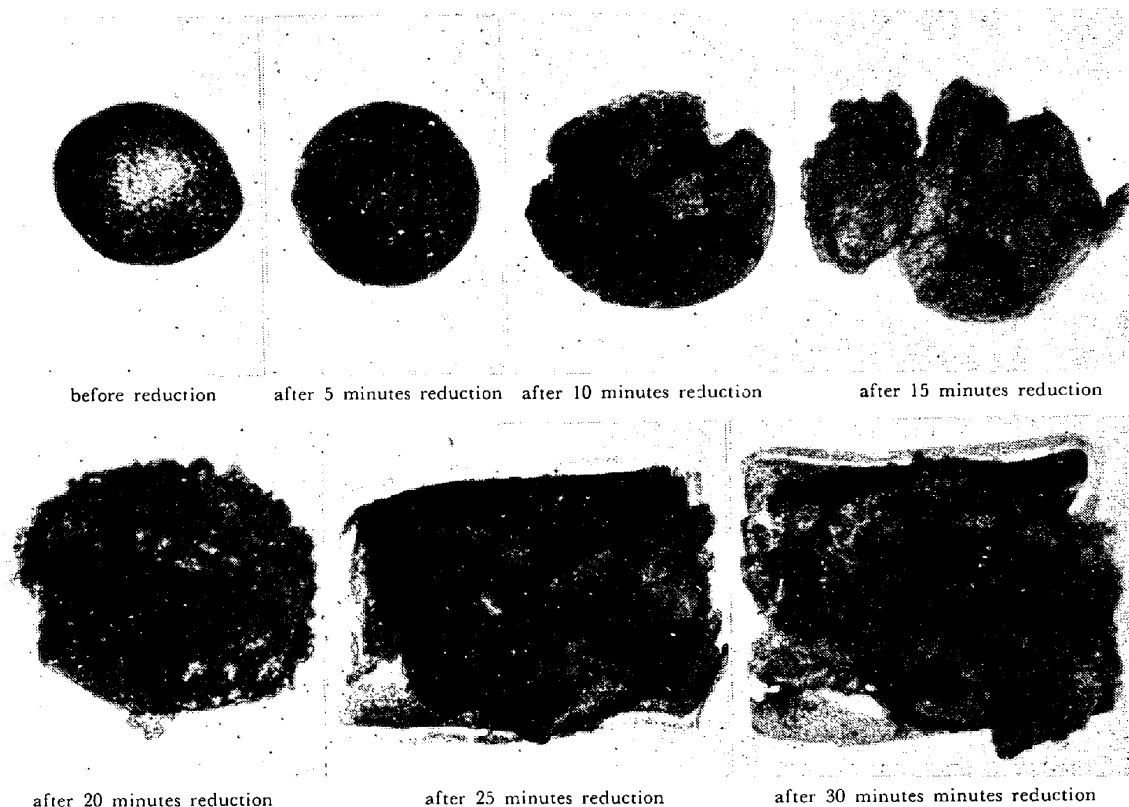


Photo. 7. Swelling of chemical reagent pellet during reduction.
(Reduced by 95% CO at 900°C)

水素の高温における還元力は CO よりも大きいので CO による還元と比較するために水素の濃度はできる限り低くして還元することを考えた。しかし、あまり水素濃度の低い所をねらうと流量の読みが困難になるので、それを避けるために $H_2 : N_2 = 20 : 80$ の混合比をとり、混合気全体の流量は CO の場合と同様 300cc/min とした。還元途上の形状変化を Photo. 10 に示した。還元後 5 min ですでに表皮の脆化剝離があり、10 ~ 20 min でわずかな Swelling を示すがそれから先では変化は見られない。したがって還元の初期段階では CO 還元でも、 H_2 還元でも本質的な差はほとんどないように思われる。Photo. 11 には 15 min 還元後の組織を示したが、CO 還元の場合と同様、各粒子の離間およびマグネタイトへの転化とヘマタイトの離溶状の残留が明瞭に認められる。しかし、水素のもつ強い還元力の影響はその後明瞭に現われ、Photo. 12 に示したように 25 min 後にはかなりの量の

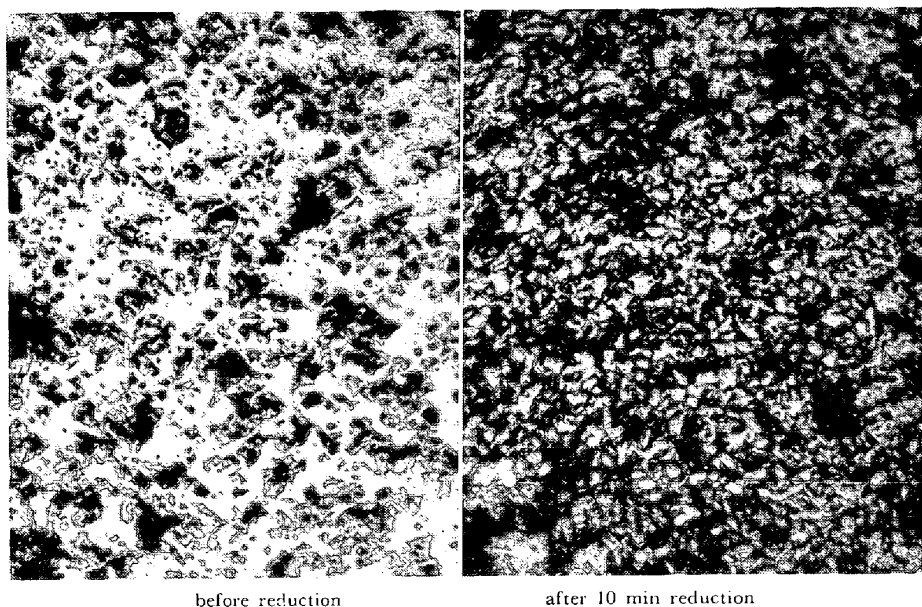


Photo. 8. Microstructures of chemical reagent pellet before and after reduction. $\times 80$ (5/7)

金属鉄が生成されている。場合によっては 10 min の還元でも金属鉄の現われることもあり、水素の還元力の強さを示すと共に、マルコナペレットの被還元性の良好なことを示している。

3.3 試薬ペレットの焼成条件と Swelling の関係

前述の関東化学製四三酸化鉄試薬を用いて 10 mm f

および 20 mm ϕ の 2 種類のペレットを作り、種々の温度で焼成して還元性状への影響を検討した。

焼成には、所定の温度に昇温してあるマッフル炉にペレットを装入して一定時間加熱し、のちに取り出して空气中で放冷する方法をとった。このような急速加熱の方法をとったのは、予備的な検討段階で、試料を炉中に装入して昇温すると Swelling 性にかなりバラツキが出ることを確かめていたので、それを避けるためである。しかし急速加熱の場合は、熱衝撃により亀裂が入ったり、われたり、砕けたりするので、あらかじめ乾燥を十分に行なう必

要がある。このため 80°C で 2 昼夜真空乾燥を行なった。

実験条件は次のとおりである。

i) 生ペレット粒度 10, 20 mm ϕ

ii) ペレット焼成

温度 1, 150, 1, 175, 1, 200, 1, 300°C

時間 10, 20, 30, 60, 90, 120 min

iii) 還元

温度 900°C

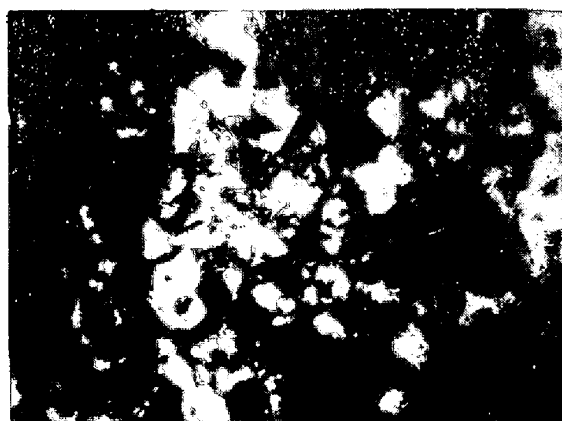
時間 30 min

ガス 95% CO, 300cc/min

結果

① 粒度 10 mm ϕ の生ペレットは焼成により 5~7 mm ϕ に収縮した。これは還元によつてはほとんど Swelling を示さなかつた。

② 粒度 20 mm ϕ の生ペレットは、焼成時間が短い場合はほとんど例外なく Swelling を示すが、焼成時間の長いものでは (60 min 以上) 1, 200°C 焼成のペレットが最も Swelling しやすい。さらに焼成温度を高めて、1300°C で焼成したペレットでは、還元時に Swelling よりも砕化を起こすことに特徴が見られる。この状態は Photo. 13 に示したとおりである。この一連の結果より、Swelling および砕化を起こす焼成域を模式的にまとめると Fig. 2 のようにあらわすことができる。



after 20 minutes reduction

Photo. 9. Microstructure of chemical reagent pellet. $\times 200$ (3/5)

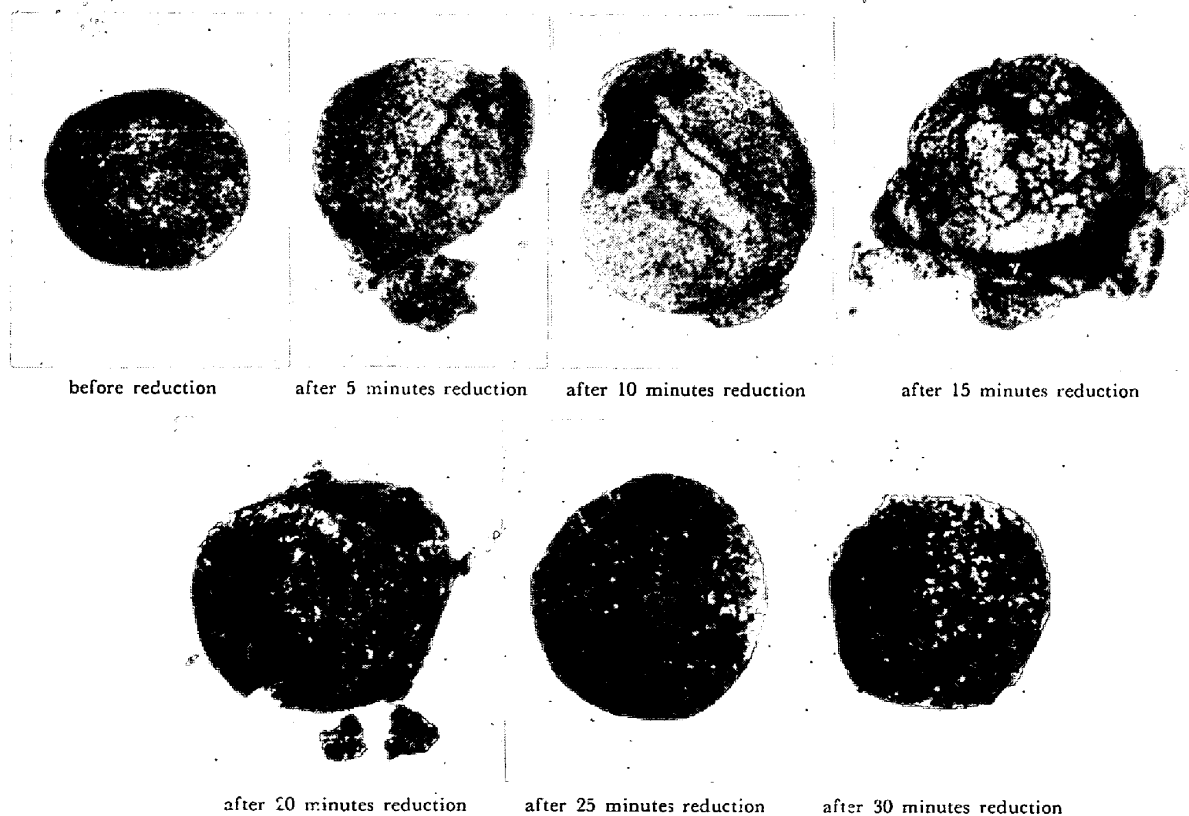
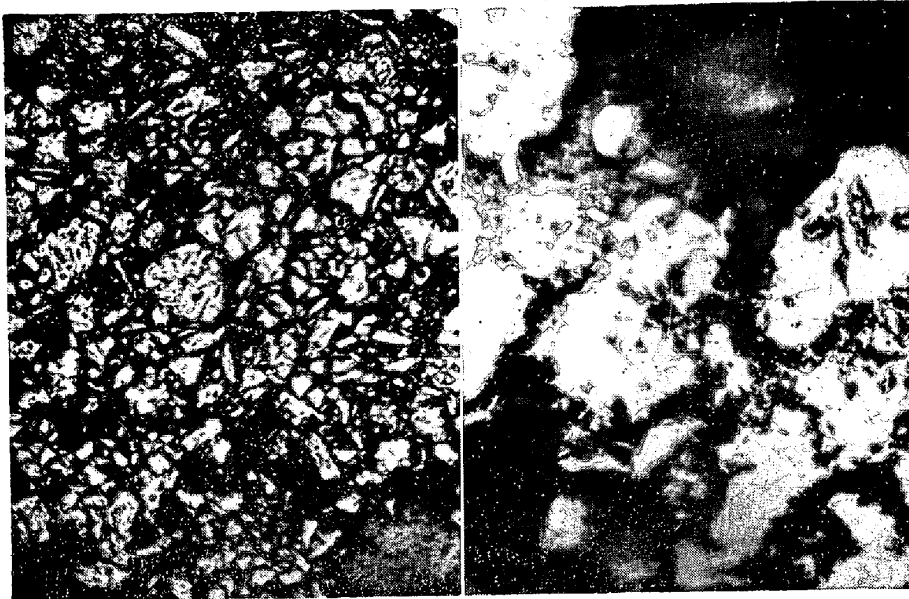
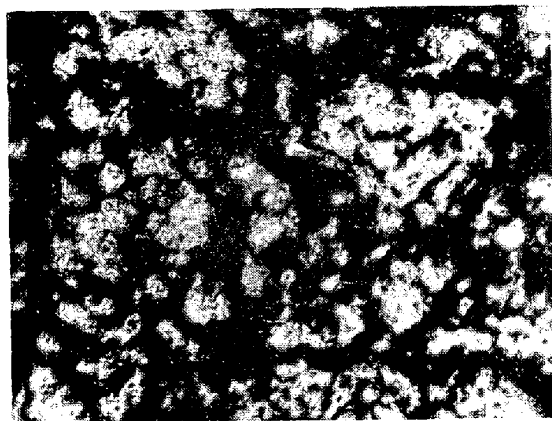


Photo. 10. Swelling of Marcona pellet during reduction.
(Reduced by H_2 at 900°C)

after 15min reduction $\times 80$ (5/7)after 15min reduction $\times 200$ (5/7)Photo. 11. Microstructure of Marcona pellet reduced by H_2 .after 25min reduction $\times 80$ (3/5)
(White : Metallic iron, Gray : wüstite)Photo. 12. Microstructure of Marcona pellet after reduction by H_2 .

Firing temp (°C)	Firing period (min)					
	10	20	30	60	90	120
1150						
1175		Swelling				
1200		Area				
1300				Breaking area		

Fig. 2. Graphic illustration of firing conditions which cause swelling or breaking (for 20 mm ϕ green pellet).

③ この実験で特に注意をひくのは、高温焼成のものには還元破碎を起こす傾向のあることで Swelling と還元破碎を区別して問題とする必要があるように思われる。

3.4 繊維状物質の生成について

不破ら(東北大学)は、マルコナペレットの Swelling の

原因を繊維状金属鉄の生成に求めており、この生成期は還元の過程では $FeO \rightarrow M.Fe$ の時期にあたるとしている。これに対し筆者らは、ヘマタイト $\rightarrow$ マグネタイトの時期に各粒子の離間が起ることを原因に考えているので観点に相違があると考えなければならぬ。これを確かめるために、不破らの行なつたと同様の方法で繊維状物生成の検討を行なつた。

3.4.1 マルコナペレットの還元の場合

マルコナペレット(第1次入荷)を試料として $900^\circ C$ で CO 還元 (CO 濃度 85%) し還元時間 5, 10, 15, 20, 30 min 後のものにつ

いて、外殻部、中心部、およびその中間部のものを低倍率顕微鏡により繊維状物の生成状態を観察した (Photo. 14)。このペレットでは、10 min の還元で構成粒子の離間および細分化があることは前述のとおりであるが、10 min の還元ではまだ繊維状物の生成はなく、15 min 後から生成が始まっている。したがって構成粒子の離間および細分化に直ぐ引続いて繊維状物が生成されることがわかる。

また中心部に近付くほど繊維状物の生成時期は遅れ、中心部では 30 min 後にようやく生成が始まっている。したがって繊維状物の生成は、表面から内部に向かつて進んでいくことが知られる。

3.4.2 種々の原料を粉状のまま還元した場合

不破らが行なつたと同様の方法で粉原料の CO 還元を行ない、Swelling および繊維状物の生成状況を調べた。

原料は、マルコナペレット粉碎粉、マルコナペレットフィード、化学試薬 2 種(関東化学製および石津製薬製)の計 4 種を用い、800, 900, 1000, $1100^\circ C$ の各温度で 90% CO で 5hr 還元した。ただし関東化学製のは前述の Swelling 試験に用いたものとはロット番号が異なり、この試薬によるペレットは Swelling を起こさないという全く別の挙動を示した。還元後の形状変化を Photo. 15 に示す。マルコナの 2 種はいずれも Swelling を示すが、最大の Swelling を起こす温度は、ペレット粉碎粉では $1000^\circ C$ 、ペレットフィードは $900^\circ C$ と $1000^\circ C$ のずれがあり、これは不破らの報告とよく一致している。化学試薬は、石津製薬のものが $800^\circ C$ で若干膨張を示すほかはほとんどあるいは全く Swelling を示さ

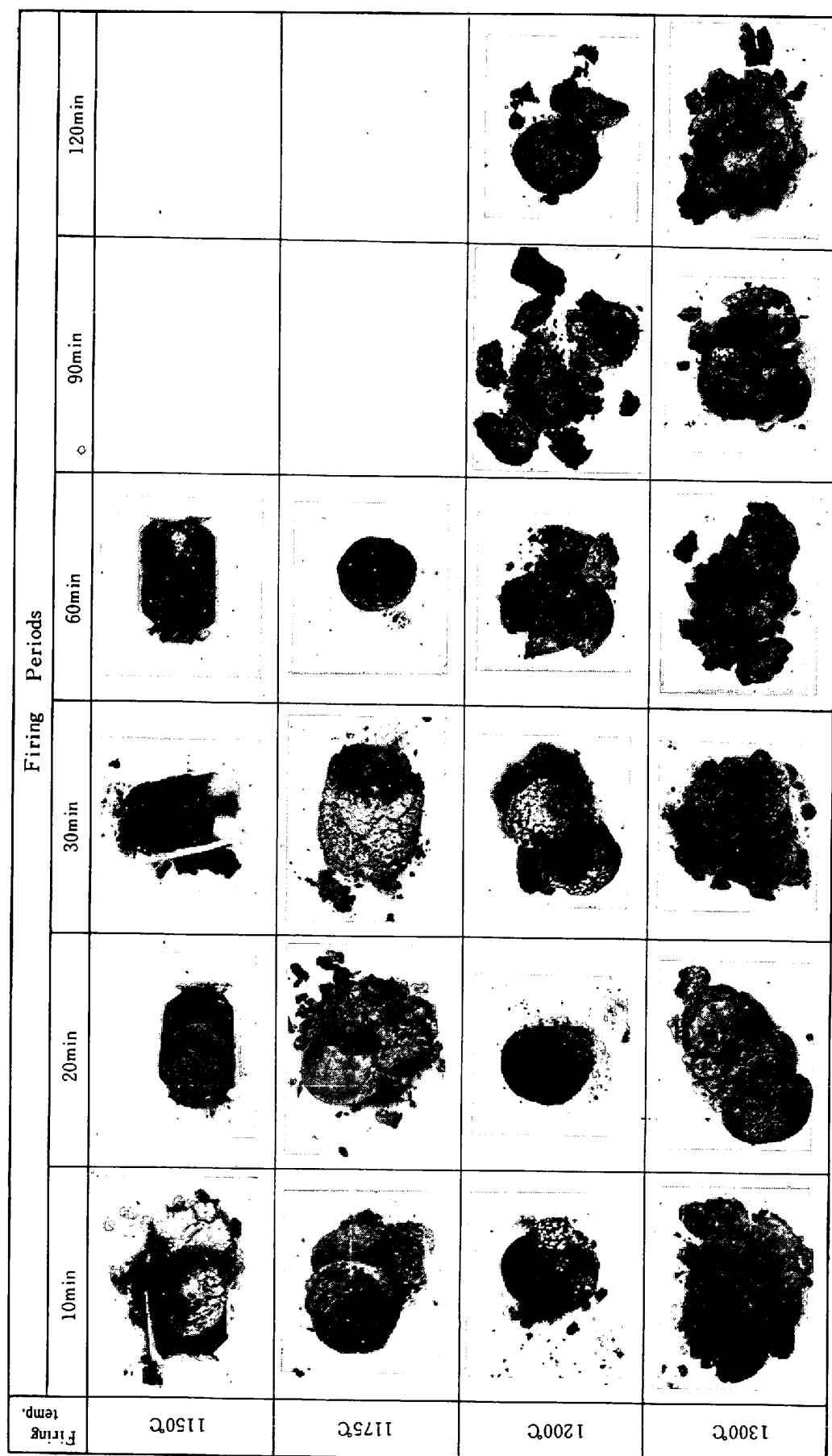


Photo. 13. Swelling of chemical reagent pellets fired under various conditions.

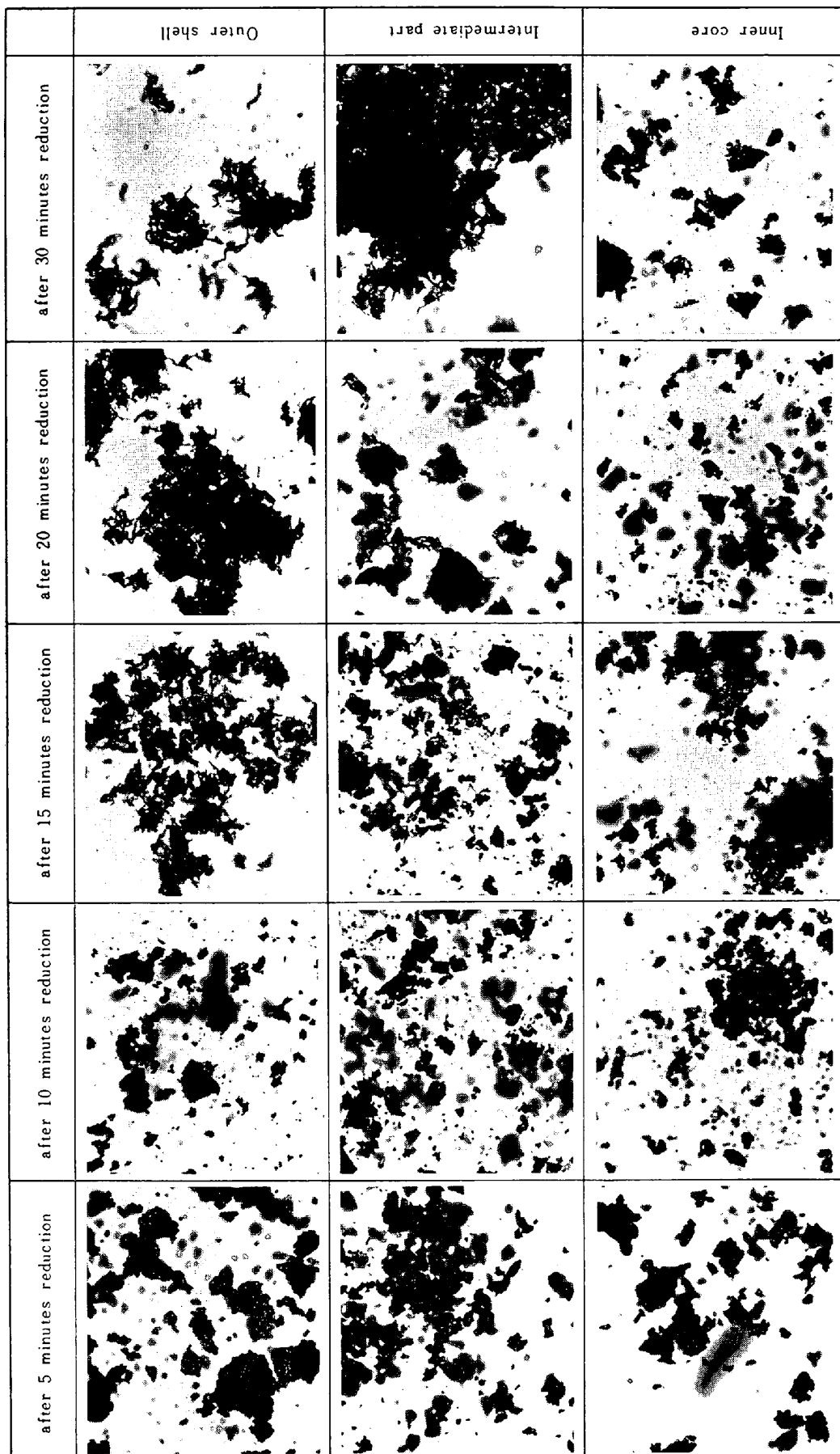


Photo. 14. Growth of fibrous substances in Marcona pellet.

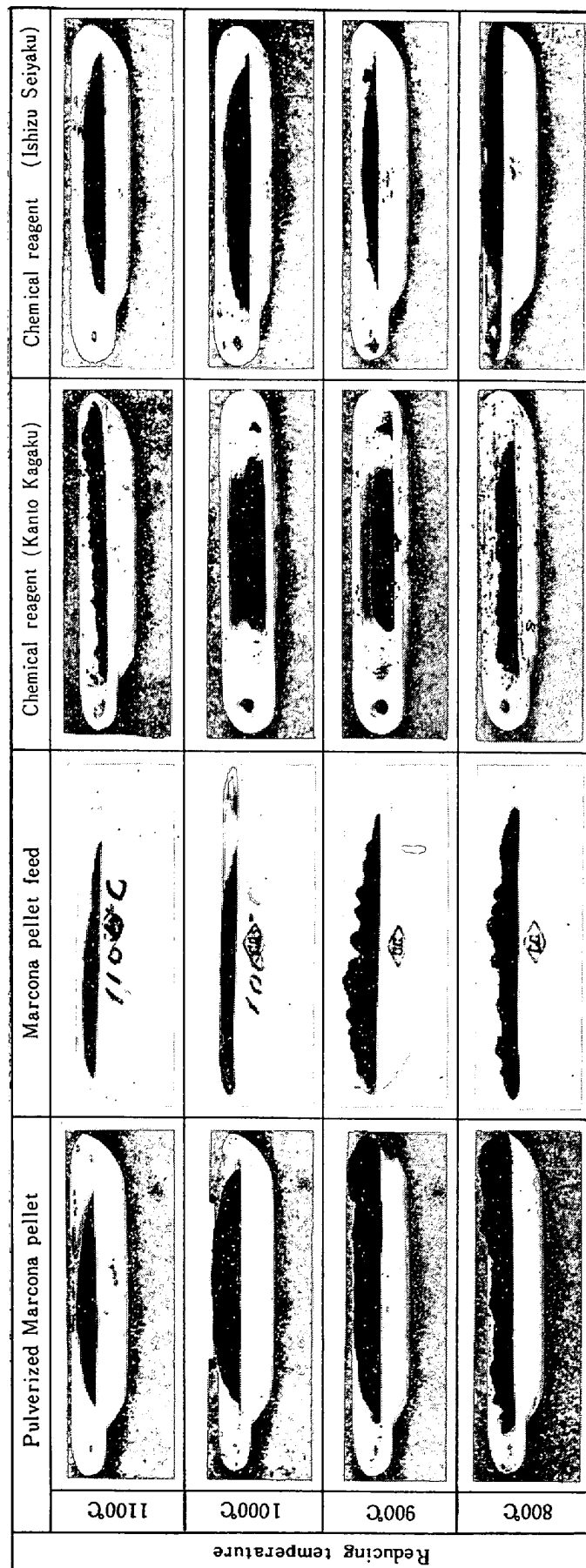


Photo. 15. Behaviors of powder specimens after 5 hr's reduction.

ない。しかし繊維状物質の生成は、程度の差はあるがいずれの試料についても認められる。マルコナの2種の試料では表面部にも繊維状物の生成が認められるのに対し、化学試薬は表面部には少なく、内部に多く生成される点に相違がある。関東化学製の試薬では、還元により原料粒子の焼結が見られ、容積はむしろ減少しているが、内部に繊維状物が生成していることから考えると、繊維状物の成長が粒子を動かす効率は、焼結による収縮を押しかえす程のものではないと考えてよさそうである。Photo. 16 は各試料について繊維状物の生成状態を示したものである。

3.5 種々の原料より作った焼成ペレットの還元挙動

3.5.1 四三酸化鉄試薬の検討

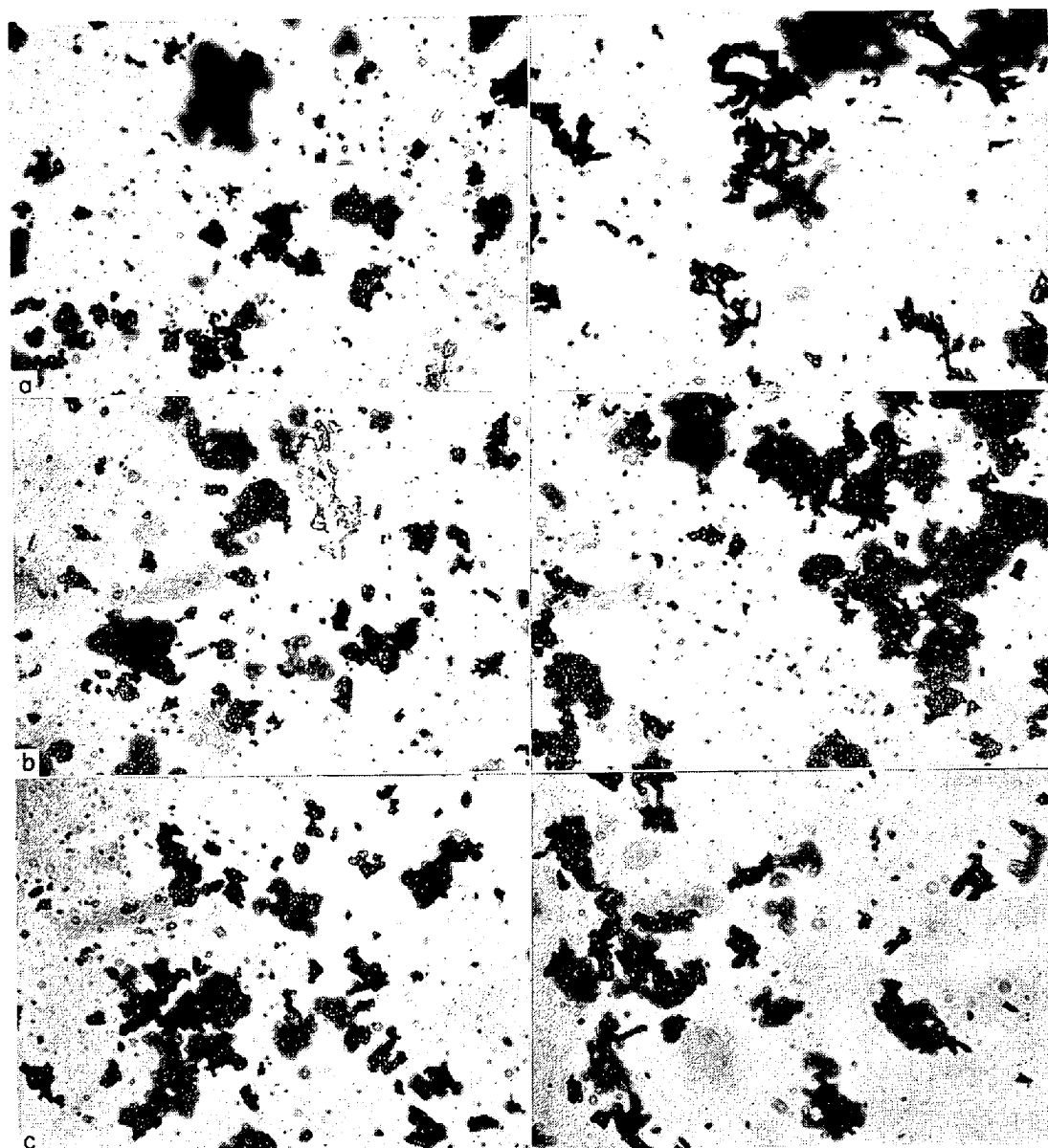
初めに述べたように、関東化学製四三酸化鉄試薬を用いてペレットもしくはタブレットを作り、1200°C 前後で急速焼成したものは、マルコナペレット同様著しい Swelling を示した。したがって当初は、化学試薬であればすべて同じ性質を持つと考えたが、その後石津製薬の試薬を用いて同様の実験を試みたところ、全く Swelling を示さなかつた。そこで再び関東化学から試薬を購入しこれについて同じことを試みたが、これも石津製薬のものと同様 Swelling は示さなかつた。

3.3 の結果によると、乾燥ペレットの粒径と焼成条件は共に Swelling に影響することが明らかにされているので、これらの試薬についてもペレット粒径、焼成温度および時間を種々に変えてペレットを焼成し Swelling の有無を調べた。しかしいずれも Swelling は起こさず、初めの実験に用いた関東化学製試薬とこれらとの間には何か本質的な差異があるものと判断せざるを得なかつた。

これらの試薬の製造法を、それぞれの製造元に照会したところ、その製造工程については回答を得たが、関東化学製の新旧両試薬の比較については検査時の不純物の分析値を得たに止まり、性状の差を明らかにするまでには至らなかつた。

参考までに両製薬会社の四三酸化鉄試薬製造工程を Fig. 3 に、また関東化学製新旧両試薬の分析値を Table 1 に示した。

関東化学製新旧両試薬を成分で比較しても特に明瞭な差は認められないが、硫酸基の分析値に差があることだけが目につき、ペレットに Swelling



(a) Marcona pellet feed after 5hr's reduction at 1000°C
 (b) Chemical reagent (Ishizu Seiyaku) after 5 hr's reduction at 1000°C
 (c) Chemical reagent (Kanto Kagaku) after 5 hr's reduction at 900°C

Photo. 16. Growth of fibrous substances in reduced powder specimens.

Table 1. Comparison of chemical analysis of two kinds of chemical reagents.
 (The same brand, but different lot numbers)

	Analysis by Yawata			Analysis by Maker						
	T.Fe	FeO	M.Fe	Cl	SO ₄	NO ₃	Cu	Zn	Fe ₃ O ₄	Clarity of solution solved in HCl
Chemical reagent No. 1 (Swelled as fired pellet)	69.56	20.77	0.24	0.001	0.3	0.003	0.007	0.01	98.05	Almost clear
Chemical reagent No. 2 (Not swelled as fired pellet)	69.56	24.04	0.31	0.001	0.01	0.003	0.01	0.01	96.50	Clear

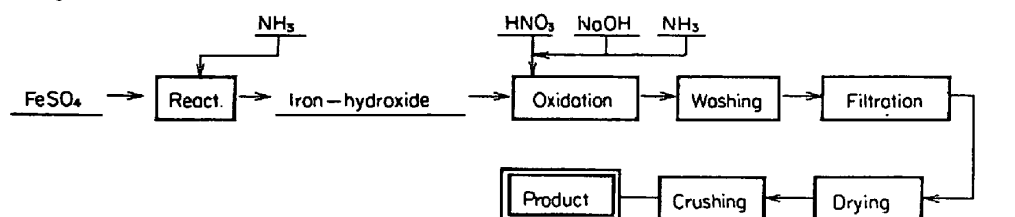
のえられる旧試薬のほうがかなり高い値を示している。

3.5.2 水和酸化鉄の検討

九大の結果によると、硫酸第一鉄から作った α 型含水酸化鉄(α -Fe₂O₃·H₂O)を800°Cに2hr脱水して得た

α -ヘマタイトを原料とした焼成ペレットは Swelling を示さず、塩化第一鉄から得た γ -型含水酸化鉄(γ -Fe₂O₃·H₂O)粉末の場合は著しい Swelling を示すということであつた。そこで、これらの結果を参考にして硫酸鉄お

① Kanto Kagaku Co.



② Ishizu Seiyaku Co.

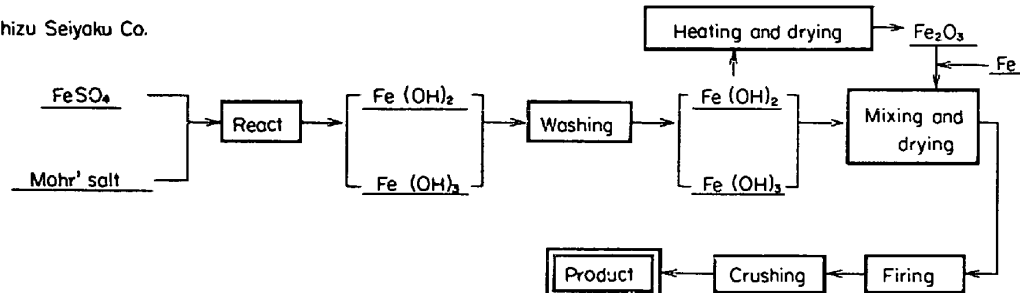
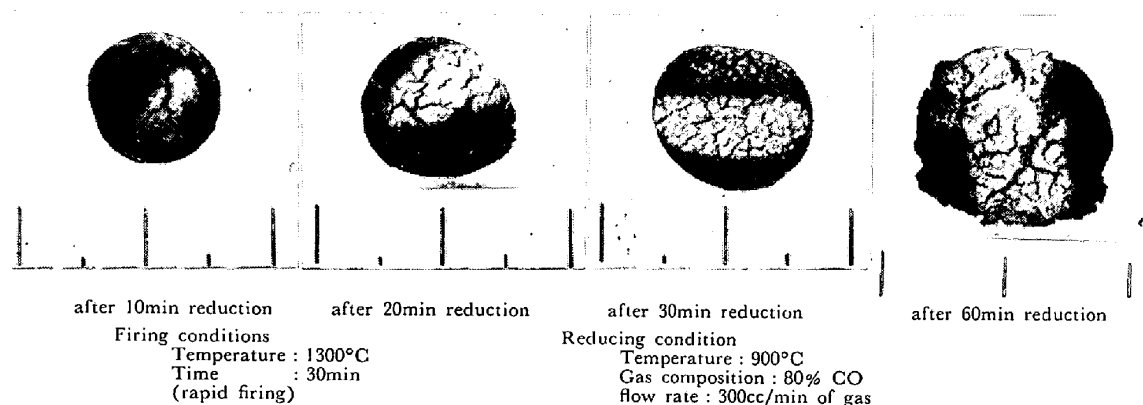
Fig. 3. Production processes of chemical reagent Fe_3O_4 .

Photo. 17. Swelling of iron-hydroxide pellet.

よび塩化鉄試薬溶液のそれぞれにアルカリを添加して水和酸化鉄を沈殿させ、これを原料としたペレットの Swelling 性を検討した。

試薬は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の 2 種類で、これらを水に溶解して約 3% 溶液とし、2% 濃度の苛性ソーダ溶液をやや過剰に加えて沈殿を作り、汙過洗浄後真空乾燥した。これを原料としてペレットを作り、真空乾燥後 1300°C で 30 min 急速焼成した。この両種のペレットを 900°C で CO 還元したところ、前者は Swelling を示し、後者は示さなかつた。前者について還元の進行と Swelling の状態を Photo. 17 に示す。Swelling の状態は、マルコナペレット、関東化学試薬ペレットとよく似ている。

しかし、関東化学製試薬の場合に新旧両試薬で Swelling の挙動が全く異なつたので、この硫酸第 1 鉄試薬についても製造時期の異なる別の試薬を用いて同様の方法により水和酸化鉄を作り、これを原料とした焼成ペレットを還元し Swelling の状態を比較した。ところが新

しい硫酸第 1 鉄試薬から得た水和酸化鉄を原料とした焼成ペレットは Swelling を示さず、両試薬の間にも差があることを知つた。沈殿した水和酸化鉄の色調にも差があり、旧試薬の場合には褐色色を帯びているのに対し、新試薬の場合は黒色味を帯びている。

このような差が何に原因するかということはきわめてむずかしい問題で、後の章で触れることにする。Table 2 に示した分析値を比較しても、ペレットで Swelling を起こすものの方が FeO および S にわずかに高い値を示すことを知りうる程度である。X 線および磁気分析な

Table 2. Chemical compositions of two kinds of iron-hydroxide.

	T. Fe	FeO	C.W.	S
Iron-hydroxide swelled as fired pellet	63.59	5.65	7.36	0.20
Iron-hydroxide not swelled as fired pellet	63.47	1.36	8.26	0.16

どの比較については後で述べる。還元後の組織を比較すると、Swelling のあるペレットは還元の初期において個々の粒子がバラバラに離れ去り、またあるものは粒子内部で細分化していることおよび各粒子の還元速度がきわめて迅速であり、かつ金属鉄が粒子の周縁部・内部を問わず各部から任意に生じてきているのに対して、Swelling のないペレットではこれと異なつて各粒子の離間・細分化はなく、粒子同志が結合されたまま還元が進行し、かつ還元が遅いという特徴がある。

4. 考 察

4.1 Swelling 機構

この実験結果は、すでに報告されたものに特に新しい事実を加えるものとはいえないが、次のような点が明らかとなり再確認された。

① Swelling を起こすペレットでは、還元の比較的初期に構成粒子をバラバラに離し、あるいは粒子内部で細分化させるある応力の発生がある。この応力の発生は繊維状物の生成とは無関係である。

② ペレットの粒径を小さくすれば、Swelling を起こす原料を用い、かつ Swelling を起こすような焼成条件を与えても、Swelling は起こさなくなる。また焼成を急速にするほど Swelling を起こしやすい。焼成温度についていえば、1200°C 程度では Swelling、1300°C 以上では砕化の形で影響が現われる。

③ マルコナペレットでは、還元の初期に構成粒子の離間と同時に粒子自身の細分化が起こり、それに直ぐ引き続いて繊維状物の生成が進行する。綿菓子にたとえられるような異状な Swelling 形状は、この繊維状物により与えられたものである。

④ 原料を粉状のまま還元すると、程度に差はあるがほとんどすべての鉄酸化物に繊維状物の生成がみられる。

⑤ 原料となる酸化鉄のわずかな性状の差が Swelling の程度を支配するもののようである。

これまで報告されている種々の事例とこれらの結果とをあわせて考慮すると、ペレットの Swelling 現象の機構および経過は一応次のように整理することができる。

① 原料自体が性状に Swelling を生ずるような特殊な素因を備えており、ペレットの焼成が急速に行なわれた際には、この素因が熱処理によつて除かれることなくペレットに残留して Swelling の原因となる。場合によつては熱処理によつては素因が強められる可能性も考えられる。

② ペレットの焼成温度そのものも Swelling に影響をおよぼす。焼成温度が 1200°C 前後であれば Swelling を起こすが 1300°C を越える高温では Swelling にかわり Breaking(砕化)を起こすようになる。またペレットは粒径の大きいものほど Swelling を起こしやすいようである。

③ 以上のような条件をそなえたペレットは、還元によつてまず初期に応力の発生があつて構成粒子の離間および粒子内部での細分化が起こり、粒子はバラバラに離れる。

④ 引き続いてこれらの粒子から繊維状物の生成が始まり、バラバラになつた各粒子は繊維状化し、綿菓子状の Swelled pellet となる。

⑤ 1300°C 程度の高温で焼成したペレットでは、還元により砕化が起こり、繊維状物の生成がないため Swelling は見られない。

このように、筆者らはペレットの Swelling 全過程のうちの、還元の初期に見られる応力の発生とそれによる各粒子の離間および細分化を開始点として重視している。つまり各粒子の繊維状化によつて Swelling が進行することを肯定しているが、繊維状化に先立つて各粒子の離間および細分化が前提として必要であると考えている。

4.2 原料の性状

人工的に作った四三酸化鉄試薬、および水和酸化鉄にはペレット焼成後 Swelling を起こすものと起こさないものがあり、両者の間に化学分析値には特に注目される程の差は認められないので、X線および磁化特性についても比較を行なつてみた。X線による解析結果を Table 3 に、また磁化曲線を Fig. 4 に示したが、このような比較をしても、ペレットに焼成したときに Swelling を起こす原料(マルコナペレットフィード、関東化学製旧試薬および水和酸化鉄(1))と、そうでない原料(関東化学製新試薬、石津製薬製試薬および水和酸化鉄(2))との間には特に注目される差異は認められない。

しかしながら、同一条件で焼成したペレットでは Swelling 性に差が明瞭に現われる以上、こうした簡単な比較からは明らかにしない何らかの差が存在することは確かなことのようにである。

上記原料のうち、ペレット焼成後 Swelling を起こすものの大部分は、硫酸第1鉄溶液からアルカリ添加により沈殿物として得ている。これらの製造条件および沈殿生成物の性状については、主として磁性材料の分野で多くの研究が行なわれているが、未知の問題が多く、文献で承知する限りでは経験的事実を積み重ねて研究を進め

Table 3. X-ray analyses of raw materials.

Marcona pellet feed		Chemical reagent, swelled as fired pellet (Kanto Kagaku)		Chemical reagent, not swelled as fired pellet (Kanto Kagaku)		Chemical reagent, not swelled as fired pellet (Ishizu Seiyaku)		Iron-hydroxide, swelled as fired pellet		Iron-hydroxide, not swelled as fired pellet		Fe ₃ O ₄ (from ASTM card)		γ -Fe ₂ O ₃ (from ASTM card)		α -Fe ₂ O ₃ (from ASTM card)	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁	dÅ	I/I ₁
		5.391 4.863	10 88					7.104 20									
4.836	120			4.840	230	4.840	150	4.825 4.216	50 35	4.176	80	4.86	30	5.90 4.82 4.18 3.73 3.41	2 5 1 5 2	3.68	70
3.682	40					3.697	30										
3.114	45					3.196	150										
2.964	505	2.966 2.790	240 27	2.961	620	2.966	70	2.956	180	2.950	90	2.97	60	2.95 2.78	34 19		
2.728	100					2.722	45									2.69	100
2.498	915	2.525	540	2.525	1,460	2.530	700	2.515	530	2.514	320	2.53	100	2.52 2.41 2.32 2.23	100 1 6 5	2.51	80
2.420	70	2.419	16	2.419	60	2.422	40	2.456	15			2.425	10				
2.199	35							2.217	50	2.206	60					2.20	70
2.096	460	2.096	175	2.096	480	2.098	230	2.088	145	2.084 2.065	100 30	2.097	50	2.08	24	2.07	10
						1.992	20							1.87 1.70	5 12	1.837 1.691 1.643	70 80 10
1.710	80	1.709	75	1.712	180	1.712	100	1.703	90	1.706	80	1.714	40				
1.688	40							1.665	10								
1.613	225	1.613	200	1.614	460	1.616	280	1.607	140	1.605	60	1.615 1.484	60 70	1.61	33	1.596 1.484	40 70
1.482	290	1.482	270	1.481	600	1.485	240	1.476	200	1.474	110			1.48	53	1.451	80
1.453	30													1.43	1		
		1.324 1.276	20 40	1.327 1.279 1.263	60 100 20			1.319 1.274	15 20			1.326 1.279 1.266	17 30 10	1.32 1.27 1.26	11 11 3	1.348 1.309	20 40
1.280	65															1.255 1.224	30 10
1.264	30																
		1.211	20	1.210	50			1.204	15			1.209	20	1.21	5	1.187	30
1.121	25	1.119	14			1.122	30					1.120	20	1.12	7		
1.092	85	1.092 1.075	75 35	1.092	145	1.094 1.066 1.049	60 100 40	1.087	45								

つつあるのが現状のように見受けられる。

高田の報告¹⁴⁾によると、硫酸第Ⅰ鉄溶液にアルカリを加えると、Fe₃O₄、 α -FeOOH、 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃および塩基性塩の沈殿が生ずるが、その生成の順序は次のように説明されている。

“第Ⅰ鉄塩にアルカリを加えると Fe(OH)₂ の白色沈殿を得るが、これを含む鉄塩溶液に空気を通じて酸化を行なうと、沈殿の色は青白色、黄褐色、黄色と変化する。その変化の速度は、アルカリを加えて生じた Fe(OH)₂ の重さ、pH、温度、空気吹込量、その他で著しく異なるが、いずれの場合も上の変化を起こす。この沈殿の変

化について種々検討を加えた結果、アルカリを加えて生じた Fe(OH)₂ の沈殿は溶液中の第Ⅰ鉄錯体と平衡しているが、この錯体のⅠ部が酸化されると第Ⅰ鉄、第Ⅱ鉄を含む錯体を作つて Fe₃O₄ の黒色沈殿を生じる。かくして Fe(OH)₂ は漸次溶解して Fe₃O₄ が生成される。この黒色 Fe₃O₄ 粒子は、酸化によつて Fe₃O₄ 結晶中の Fe⁺⁺⁺が漸次増して遂に褐色の γ -Fe₂O₃ になるが、長時間の後赤色の α -Fe₂O₃ になる。一方鉄塩が酸化されることにより、 α -FeOOH が沈殿してくる。この沈殿が生じるにつれて、遊離陰イオン濃度が高くなり、pH が低下することによつて塩基性塩が沈殿する”。

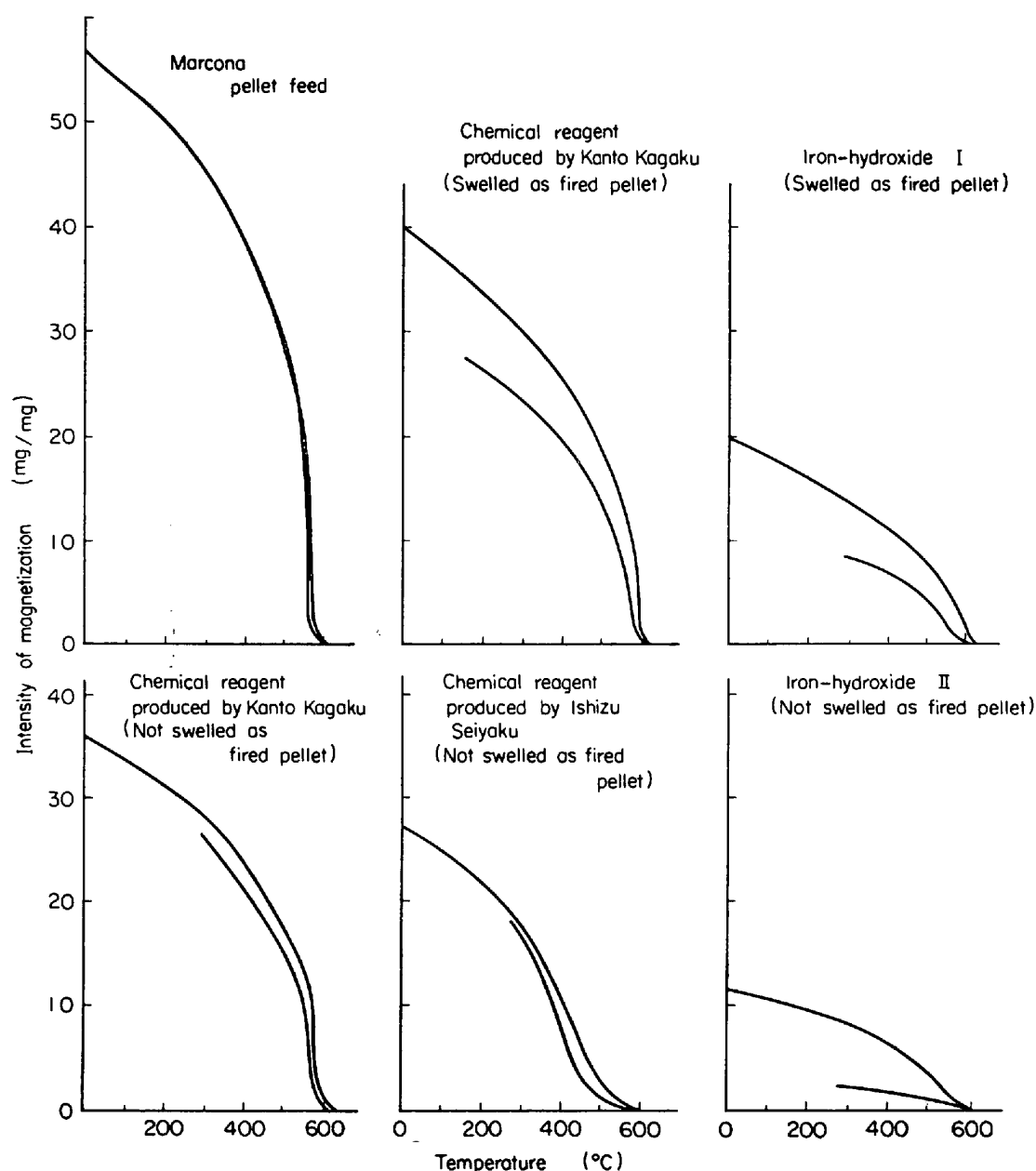


Fig. 4. Magnetization of raw materials.

このように、沈殿性の酸化鉄の生成はきわめて複雑であり、わずかの条件の違いによつて、生成される鉱物相は異なつてくる。関東化学製新旧両試薬および硫酸第1鉄から得た沈殿性水和酸化鉄の両種の差は、このような沈殿生成の複雑さに原因を帰するよりほかはなさそうである。また次のような事実も観察されている。関東化学製新試薬を用いたペレットは 1200°C ないし 1300°C の急速焼成により赤変し、焼成後のペレットは焼成前と粒径はあまり変わらなかつたが、旧試薬を用いた場合は、焼成によりペレットが赤変することはなく、かつ著しく収縮した。また水和酸化鉄の乾燥後の色にも違いがあり、Swelling を起こすほうは褐色であつたが Swelling を起こさないものは黒色を帯びていた。しかし焼成ペレット

では双方共に収縮した。

このように、化学分析、X線解析、磁化分析などでは明瞭に認め得なかつたが、ペレット焼成後 Swelling を起こすものと起こさないものの原料には、何らかの差が存在すると思えないわけにはいかない。それがどのようなものであるのかは今のところ不明であるが、焼成ペレットの生成鉱物相から考えて Swelling を起こす原料は γ -Fe₂O₃ 相もしくはそれに近いきわめて不安定なものではないかと推測している。マルコナペレット原料のように天然に産出する鉱石でも、沈殿性化学試薬のような化学処理によつて得た酸化鉄と同じような鉱物相を持ちうるかどうかは、さらに詳細な検討を要するむづかしい問題であるが、マルコナペレット原料は、硫黄含量が

Table 4. X-ray analyses of fired pellets.

Marcona pellet		Pellet from chemical reagent (Swelled)		Pellet from iron-hydroxide (not Swelled)		Fe ₃ O ₄ (from ASTM cards)		γ -Fe ₂ O ₃ (from ASTM cards)		α -Fe ₂ O ₃ (from ASTM cards)	
d Å	I	d Å	I	d Å	I	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁	d Å	I/I ₁
						4.86	30	5.90	2		
								4.82	5		
								4.18	1		
3.697	205	4.069	16					3.73	5	3.68	70
		3.879	15								
		3.684	255	3.6907	245			3.41	2		
2.991	25	2.975	15			2.97	60	2.95	34		
								2.78	19		
2.708	535	2.778	20	2.7028	590					2.69	100
		2.695	525					2.64			
2.525	355	2.519	380	2.5178	400	2.53	100	2.52	100	2.51	80
						2.425	10	2.41	1		
2.295	10							2.32	6		
2.211	185	2.208	210	2.2063	200			2.23	5	2.20	70
		2.078	15	2.0751	10	2.097	50	2.08	24	2.07	10
		1.872	12					1.87	5		
1.844	190	1.842	205	1.8410	200					1.837	70
1.698	230	1.694	235	1.6942	265	1.714	40	1.70	12	1.691	80
		1.638	14	1.6356	10					1.634	10
1.641	14										
1.600	55	1.600	60	1.5995	55	1.615	60	1.61	33	1.596	40
1.489	140			1.4853	150	1.484	70	1.48	53	1.484	70
1.456	160	1.454	150	1.4527	155					1.451	80
								1.43	1		
1.353	15	1.349	10	1.3489	10					1.348	20
1.313	60	1.311	42	1.3114	60	1.326	10	1.32		1.309	40
						1.279	30				
1.260	30	1.258	30	1.2588	25	1.266	10	1.27	11		
								1.26	3	1.255	30
1.190	20	1.215	10	1.1889	20	1.209	20	1.21	5	1.224	10
1.164		1.190	25								
		1.162	32	1.1625	20	1.120	20	1.12	7	1.187	30
		1.141	42	1.1408	30						
		1.110	40	1.1028	35						

0.5% 以上あり、その多くは水に可溶性形で存在すること、およびマルコナでは初期の頃、原料の磨鉱および選鉱工程で溶解した鉄塩のため酸性になっている水を石灰で中和した点などから考えると、前記の沈殿性酸化鉄にかなり近い性状を持ったものが共存している可能性はあるように思われる。

4.3 焼成物の性状

一方これらの原料を用いて作った焼成ペレットでは、膨張するものとしらないものとの間にはかなり明瞭な差が認められる。Table 4 に示したX線解析結果によると、Swelling を起こさない焼成ペレットでは構成鉱物が α -Fe₂O₃ 相を示すのに対し、Swelling を起こすものにはFe₃O₄、 γ -Fe₂O₃、 α -Fe₂O₃ の3相が存在し、しかもそれぞれの結晶構造が漸移したきわめて曖昧な回折線が得

られている。したがって膨張するペレットでは、膨張しないものの構成鉱物が比較的明瞭な結晶構造を示すのと異なり、Fe₃O₄、 γ -Fe₂O₃ および α -Fe₂O₃ の中間的な曖昧な結晶構造をもつ鉱物粒子が多いものと考えられる。これらの鉱物相は、結晶構造が不明確であるということから見て、おそらくは不安定で、わずかの外的条件により整然とした安定な結晶構造に移ろうとする傾向をもつであろう。還元条件下であればFe₃O₄ に安定化するであろうし、酸化条件下であれば α -Fe₂O₃ 相に転ずるであろう。Swellingを起こすペレットの各鉱物相が還元の初期においてきわめて急速にFe₃O₄ 相に転ずる理由はこのように説明することができる。

このときの相の転換が結晶の内部でどのように行なわれるかは容易に究め難い問題であるが、初相が2つ以上

の相の固溶体であれば、余分な相を押し出す離溶現象を伴うこともありうるものと考えられる。また、これも推論の域を出ないが、そのとき結晶内部ではかなり大きい応力発生があり、特に劈開面などに集中すれば結晶の碎化が起こり、粒子の外部に向かえば各粒子の離間を起こすことになるであろう。以上が Swelling の初期に起こる構成粒子の細粒化および離間に関する筆者らの見解である。

こうして各粒子がバラバラに離れ去った後、さらに還元が継続すれば、粒子から特徴的な繊維状物が生成し、綿菓子状ないしはフェルト状の膨張体の形成が行なわれる。この繊維状物の性状についてはまだ不明な点が多く不破らの報告のごとく、いわゆるウィスカーと同種のものかどうかはまだ確認してはいない。

次に原料性状と焼成ペレットの関連であるが、前述のように Swelling を起こすものと起こさないものとの間に明瞭な差を見い出すことができない以上、焼成ペレットの性状との関連性を求めることも困難である。したがって、この場合も推論の域を出ないが、焼成ペレットの鉱物相が前述のごとき不安定な状態になりやすいものとして原料の特異性を求めうるものとする。

5. 結 言

これまでに筆者らが行なつた研究結果、筆者ら以外から発表されたいくつかの研究結果およびこれらを参考として行なつた筆者らの実験結果に基づいてペレットの Swelling 機構について1つの推論をまとめた。さきに発表したものと本質的に変わらないのは、ペレットの構成鉱物の状態に Swelling 開始第1段階の原因を求めている点である。

現在、塊成鉱の異常性状として注目されているものはペレットの異常 Swelling と、焼結鉱の還元碎化性となっており、後者についても前者同様種々研究検討が重ねられ

ているが、まだその原因やメカニズムについてはほとんど不明のまま残されている。筆者らは、これら両現象は本質的にはきわめて類似したものがあり、両現象共、同じような考え方で説明しうるものと考えている。現在種々検討を続けているが“鉱物相の状態に主体をおいた”考え方は、焼結鉱の還元碎化現象の説明にもそのまま取り入れることができるのではないかと考えている。

しかし本報告においても推論の裏付けは必ずしも十分ではなく、さらにつつこんだ研究を要する問題が残されている。

文 献

- 1) 児玉, 重見, 堀尾: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 327~330
- 2) 石光, 菅原: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1888~1889
- 3) 児玉, 重見, 他: 製鉄研究, 第251号 (1965年6月), p. 5761~5778
- 4) 児玉, 重見, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 581~583
- 5) S. HILPERT: Ber. 44, (1911), p. 1608
- 6) R. B. SOSMAN and J. C. HOSTETTER: J. Amer. Chem. Soc., 38 (1916), p. 807
- 7) E. D. EASTMAN: J. Amer. Chem. Soc., 44 (1922), p. 975
- 8) R. B. SOSMAN: J. Washington Acad., 7 (1917), p. 55
- 9) 八木, 小野: 学振・製鉄第54委, 第64回会議資料 (1965. 4. 8)
- 10) 不破, 万谷: 学振・製鉄第54委, 第64回会議資料 (1965. 4. 8)
- 11) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 583~586
- 12) 不破, 万谷, 謝: 学振・製鉄第54委, 第66回会議資料 (1965)
- 13) 不破, 万谷: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 231~233
- 14) 高田: 粉体および粉末冶金, 9, (1962) 1, p. 28~31
- 15) 深瀬: 粉体および粉末冶金, 9 (1962), p. 22~25