

極めて悪い場合がある。なおスラグ組成と還元軟化特性に関しては現在検討中である。

2. 一般の鉱石間にもこのような差はあると思う。その差が生ずる原因については、たとえば M. C. CHANG¹⁾などが実際に計算しているように、焼結を促進する driving force というものが、表面エネルギー、格子欠かんエネルギー、grain boundary エネルギー、化学反応エネルギーなどに分類して考えられているが、それぞれの鉱石の成因によつてこれらのエネルギーが当然異なるものと考えられる。試薬ヘマタイトとブラジル鉱の場合どのエネルギーの差が最も大きいかはまだ調べていない。

文 献

1) Presentation at the 27th Ironmaking Conference of the AIME

【質問】 富士 西田信直

1. COOKE & STOWASSER (Mining Eng. (1952) p. 1223) は、高純度のヘマタイト (99.70% Fe_2O_3) で作ったペレットを各温度で焼成し結晶粒度を測定したところ、1300~1400°C に約 30 min 保持すると再結晶や結晶の成長が急速に行なわれ、これがヘマタイトペレットの結合に重要な働きをすると報告し、池野輝夫 (鉱物学雑誌 (1960) 6, p. 435) は、1000°C → 1230°C で第1段の自己拡散によるヘマタイト粒子間の結合が行なわれ 1230 → 1395°C で、第2段の自己拡散による結合が行なわれると報告している。本論文で採用された 1200°C、1300°C の焼成温度では、ヘマタイトを原料としたペレットの焼結速度を早めるには低いように考えられるが、焼成温度をこのように決められた根拠をお聞かせ願いたい。

2. 図1の気孔率、圧潰強度と焼成時間の関係を見ると 1300°C の焼成温度の場合に、試薬ヘマタイトでは試料 No 1, No 2, No 4, No 5 の場合保持時間が長くなるとともに圧潰強度は向上するが、試料 No 3 では逆の傾向を示している。一方ブラジル鉱では試料 No 1, No 2, No 4 は保持時間が長くなるとともに圧潰強度が向上するが、試料 No 3, No 5, No 6 では逆の傾向を示している。両者を比較すると試料 No 5 では試薬ヘマタイトとブラジル鉱で逆の傾向を示している。この理由についておわかりならばご説明いただきたい。

【回答】

1. 焼成温度を 1200°C および 1300°C と決めた根拠としては第一に本実験ではヘマタイト結合のみを扱ったのではなく、ヘマタイト結合は各種結合機構の1つとして扱ったためである。すなわち石灰配合ペレットに関する従来の研究結果からこれらの温度が適当とみなした。つまり 1200°C では固体拡散によつて生じたカルシウムフェライトが存在する温度、1300°C はカルシウムフェライトは完全に溶解し、スラグ結合が著しく発達する温度として選定し、これらと同一温度におけるヘマタイト結合の場合と比較することを目的とした。

第2にヘマタイト結合のみについて考えてもこれらの温度が特に低いとは思われない。その理由は、一般的に 1300°C 以上の高温で焼成を行なうと、ご指摘のように再結晶や結晶の成長がさかんになり、これはむしろペレットの強度を低下させる原因となる。実測例においては

鉱石によつて異なるが 1300°C 前後の温度において最高の強度を示し、それ以上の温度ではむしろ強度が低下する場合もかなり多く存在する。このような理由により実用的には 1300°C 以上の温度は必要ないものと考えた。また 1400°C 付近の高温になるとマグネタイトの発生が著しくなり、強度の低下など種々なる問題を生ずるためこれをさけた。

2. 講演予稿において No 5 と No 3 および No 6 との差の理由として融体の発生機構および粘性をあげたが、これと類似したことが No 5 の試薬とブラジル鉱の差についてもいえると思う。すなわち No 5 ではどちらの場合も珪酸塩を主体とした融体を生ずることには変わりはないが、ブラジル鉱の場合は鉱石中に含まれる微量の脈石成分がはたらいて融体の発生速度を高め、粘性を低下させることにより焼結が著しく促進されているものと考えられる。焼成時間の延長にともなう圧潰強度低下の原因はおもにヘマタイト結晶粒の粗大化にあると考えている。

講演：酸化鉄のシンタリング

東北大工 工博 鴻巣 彬・中塚 勝人
工博 下飯坂潤三

【質問】 川鉄 宮崎伸吉

1. 酸化反応が関与するときの実験結果の図4では 1100°C ~ 1200°C で、図5では 1300°C ~ 1400°C の間で、いずれも線収縮率が最大値を示している。これはペレットにおける二重構造的なものでないとするれば、急速加熱のために、成型体の充填に変化をきたしたと考えるべきか、あるいはそのほかに原因を考えるべきか、ご教示いただきたい。

2. 図7より、人工 Fe_2O_3 が赤鉄鉱粒子間を結合させる力が強いとされているが、圧壊強度は一般に空隙率と構成粒子間の結合の強さによると考えられ、この図だけからはそのいずれによるかは言えないのではないかと思います。すなわち、空隙率は粒度構成に影響され、そして圧壊強度に影響を与えるので、空隙率をもしらべる必要があるのではないかと思います。

【回答】

1 図4、図5において、線収縮率が最大値を示しているのは、圧粉成型のとき全体に一樣な圧力がかからないので、急速加熱で成型体の充てん状態が急激な変化をきたし、ひずみが生じたためと考えている。たとえば図5においては、肉眼でもわかるようなクラックが生じていた。また図4では 1200°C より中央のへこんだ“うす型”になつた。最初は、空気中で 1350°C より磁性が認められるので、マグネタイト化に関係する現象かと考えたが図4では 1200°C より線収縮率が下がること、また最大値を示さないデータもあることを考えると、この場合は、充てん状態の急激な変化に起因したものと解釈している。

2 ご指摘のように、空隙率の変化を精密に測定する必要があつたと思う。ただ、定性的であるが、つぎのよ

* 鉄と鋼: 55 (1969) 3, S 321~324

うなことはいえるのではないだろうか。すなわち、試料作成のとき、原試料に対して微粉の配合量をふやしていくと、微粉が空隙に入り込むため、40%くらいまでは同一圧力で成型した試料の空隙率が小さくなる傾向が認められた。図8において、 -10μ の赤鉄鉱を40%配合した。褐鉄鉱10%配合のものより空隙がより埋められたと考えられる成型試料を焼結すると、両者とも約0.2%の線収縮率を示している。このことから、 -10μ 赤鉄鉱40%配合の焼結試料のほうが空隙率が小さいことが推定される。しかし、圧壊強度は図7より、空隙率のより大きいと考えられる褐鉄鉱10%配合のものに比較して、小さいことがわかる。以上の説明は単なる定性的なもので、定量的に証明するには、おつしやるように圧壊強度と空隙率の関係を求め、そこから構成粒子間の結合の強さを求めるのが正しかつたと反省している。

【質問】 八幡東研 中沢孝夫・佐々木 稔

1. Hematite 粉末型体の空隙減少速度について

図1は、見かけ密度のほとんど等しい粉末成型体（プレス成型）とペレットを、同一条件で焼成した結果であり、空隙の減少速度は図2*と同様の結果をえている。しかし、ペレットと圧粉体との間には、空隙減少速度に著しい差が認められる。また、実際のヘマタイト結合ペレットでは、体積基準の空隙減少率にして、高々数程度

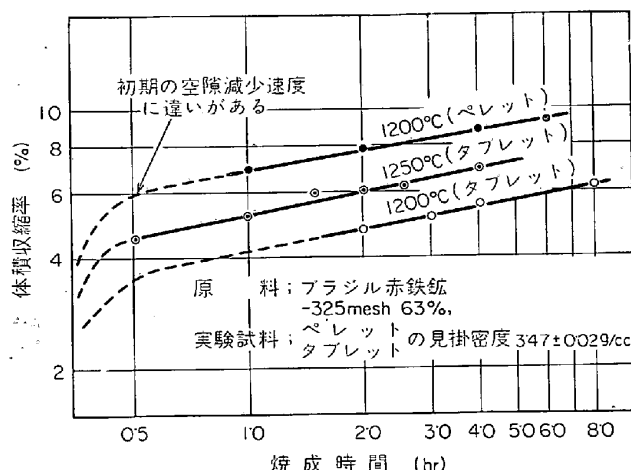


図1 ペレットおよびタブレットの焼成結果

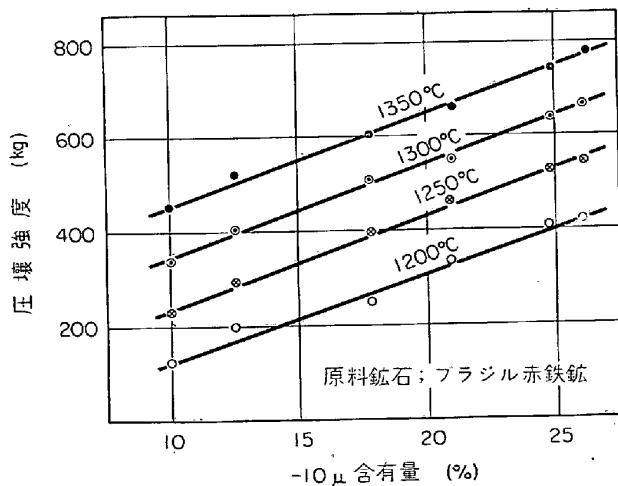


図2 -10μ 含有量とペレット強度との関係

しか焼結しないので、初期収縮速度が圧粉体の場合よりこのように早いことは、きわめて重要である。この両者の違いは粒子の充てん状態の差に基因するのではないかとと思われるが、この点に関してご教示賜りたい。

2. 赤鉄鉱ペレットにおける微粉の添加効果

図7*ではタブレットの圧壊強度におよぼす赤鉄鉱微粉の添加効果はあまり大きくないが、実際の赤鉄鉱ペレットでは、微粉量の増加によりペレット強度の著しい上昇がえられる(図21)。この違いについてはどう考えたらよいか。

* 講演者の図表

文 献

- 1) 佐々木, 中沢, 近藤: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 146

【回答】

お説のように、充てん状態の差に基因するものと考えている。この点に関しては、両者の充てん状態の差異を知るために、空気透過法による比表面積測定を行なったことがある。実験は、はじめにブラジル産赤鉄鉱の乾燥ペレットを静かにこわして粉状とし、容器につめて小さな透過圧で比表面積を測定した。つぎに同一試料の原料をペレタイジングしないでそのまま、同じ空隙率になるまで容器内で圧縮し、前と同様に比表面積を測定した。結果は、同一試料・同一空隙率でも、乾燥ペレットをこわしてつめた試料のほうが計算上の粒径が約3割大きくなった。これはどういうことかと考えると、ペレットのほうが空気を透過する空孔が大きい。つまり同一空隙率でも、細粒同志が固まるかまたは粗粒に付着しているの、粒子と粒子との間がすいてしまっているものと考えられる。また、肉眼的には、ブラジル産赤鉄鉱は赤色で、粗粒が金属光沢をもっており、粉碎産物は全体として赤色であるが、乾燥ペレットをこわした試料はすりつぶして充てん状態を変えない限り、あたかも粗粒だけのような光沢をもっていることから、このようなことは推定できるのではないかと思われる。

以上の事実から推察すると、

1. 同一空隙率でも、圧粉体よりペレットのほうが初期収縮速度が早いのは、ペレット内に存在するより大きな空孔を初期において埋めに行くためと考えられる。

2. 微粉の添加がペレットでは圧壊強度に大きな効果があるのは、圧粉体のように微粉が一樣に分布せず、粗粒に付着したり、粗粒間に固まって存在するため、粗粒子と粗粒子とを結合するのに直接働くことができるためと思われる。

文 献

- 1) 佐々木, 中沢, 伊藤, 近藤: 鉄と鋼, 53, (1967), p. 1561

【質問】 富士中研 工博 高橋愛和

1 図1, 図4, 図6を比較してみると次のことがいえる。(1) 空気中における人工 Fe_2O_3 の線収縮率は真空中の人工 Fe_2O_3 に比して著しく小さく、真空中の人工 Fe_3O_4 に比しても小さい。(2) 天然の赤鉄鉱粉および磁鉄鉱粉の線収縮率は人工 Fe_2O_3 や人工 Fe_3O_4 に比して著しく小さい。

これらの現象を考えると次のような疑問が出てくる。

(1) 人工 Fe_2O_3 でも空気中で焼結したほうが真空中で焼結した場合よりなぜ収縮率が小さいのか。 Fe_2O_3 は高温で分解して一部 Fe_3O_4 となり、その場合の解離酸素圧は 1000°C で約 $2 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ である。したがって真空中で処理した場合 $950^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ では多かれ少なかれの Fe_3O_4 が存在することとなる。それらの Fe_3O_4 の影響をどのように考えるのか、人工 Fe_2O_3 としてはむしろ空気中で焼結した Fe_2O_3 の値と真空中で焼結した Fe_3O_4 との値が比較されるべきではなかろうか。

(2) 今回の人工 Fe_2O_3 や人工 Fe_3O_4 が天然の赤鉄鉱や磁鉄鉱に比して線収縮率が著しく大きいのは、試料作製時の加熱温度 670°C に問題があるのではないか。X線的に天然のものと同じであることを確かめられているが、たとえば 1200°C というようにより高温で加熱した場合にはそれら試料の真比重や活性 (X線回折チャートのブロードニングなど) が異なってくると考えられる。天然鉱石と比較する場合には試料作製時の加熱温度のより詳細な検討が必要ではないか。

(3) 人工 Fe_2O_3 および人工 Fe_3O_4 の表面積は BET 法で測定されているが非常に細かいものと想像される。天然鉱石の粉碎試料は Gaudin-Schumann 粒度分布式で表わされているので両者の対比ができない。空気透過法による比表面積などから両者の粒度の相違についての検討が必要ではないか。

筆者は人工 Fe_2O_3 や人工 Fe_3O_4 の結果を天然鉱石との対比において非常に興味深く覚えるのであり、したがって天然赤鉄鉱に比して人工ヘマタイトがより活性的であるという結論を導き出すためには上記の疑問を解決する必要があると考えるが、それに対する著者のご意見をうかがいたい。

2. 図4においては 1200°C をこえると線収縮率は逆に低下し、図5においても 1350°C をこえると線収縮率は逆に低下し、図6においては磁鉄鉱で 1300°C をこえると圧壊強度が低下している。これらの現象はどのように解釈しているのか。ご意見をうかがいたい。

3. 天然の磁鉄鉱を空気中で焼結した場合、比較的低温度から酸化して生ずるヘマタイトの拡散結合が容易になるということはよくいわれているところである。(図5, 図6) この現象をより明らかに解明するため、磁鉄鉱の真空中における焼結との対比、各温度、時間による酸化の進行状態 (化学分析や顕微鏡組織観察) 粒子成長過程などを検討することが望ましいと考えるが、著者のご意見と今後の研究計画に対する考えをうかがいたい。

【回答】

1. (1) 空気中における人工 Fe_2O_3 の線収縮率が真空中より小さな値を示していること。——これは手違いから図4に乾燥成型試料の空隙率が図1の成型試料より小さいものを出してしまったのである。なお、成型試料の焼結前の空隙率が同一のもので実験した結果では、空気中も真空中もほとんど差がない。たとえば Fe_2O_3 で 1075°C とのとき、真空中のが線収縮率 29.7% 、空気中のが線収縮率 30.0% であった。また、焼結の活性化エネルギーは Fe_2O_3 の場合、真空中で 114 kcal/mol 、空気中で 110 kcal/mol と計算されていて、この点でも大きな差異はない。 Fe_3O_4 の件は、磁気測定で、真空中は 1100°C 以上から、空気中では 1300°C 以上から生じてくることが認められた。

(2) ご指摘のように、ここでの人工 Fe_2O_3 ・人工 Fe_3O_4 が活性的であるという推論には、天然産褐鉄鉱・天然産磁鉄鉱以外に試薬から作ったヘマタイト・マグネタイトを入れてしまっている。この試薬から作ったものが活性的だという推論には、粒度・真比重・X線チャートのブロードニングなどの原因が考えられるので、本来は、お説のように、これらの因子を一つずつ追跡していくのが望ましいと考えられる。ここで、試料作製時の加熱温度 670°C としたのは、試薬から作った Fe_2O_3 がシンターにより粒度が変化しないような温度を選んだことによるものである。たとえば、 1200°C で作製した、焼結をおこした人工 Fe_2O_3 を粉碎し、天然の赤鉄鉱と粒度を揃えて比較することも必要かと思われる。ただ、天然の磁鉄鉱、褐鉄鉱は空気中で 800°C 以下で人工的な Fe_2O_3 になるため、この人工的な Fe_2O_3 に類似の Fe_2O_3 という意味で、試薬からは比較的低温の所で人工 Fe_2O_3 にするようにした。

(3) 粒度の問題は、試薬から作った人工 Fe_2O_3 、人工 Fe_3O_4 は非常に細かく、これが活性的である一つの原因になつているものと想像している。平均粒径は約 0.4μ で、電子顕微鏡では $0.3 \sim 0.5 \mu$ の比較的粒径の揃ったものである。透過法の比表面積に換算すると、約 $15 \text{ 万 cm}^2/\text{cm}^3$ ですが、実測は普通の透過法では細かすぎてできませんので BET 法を用いました。

2. 川崎製鉄 宮崎伸吉氏への回答と同じ。

3. むずかしい問題ですが、ご指摘の事柄を人工の試料に対して検討するとともに、天然試料をも比較検討していきたいと思う。ただ、注意しなければならないのは、天然産鉱石をあつかう際、天然産鉱石の生成条件が異なれば当然その性質も異なってくるものと推定される。できれば、生成条件の異なる試料・同じ試料というように、分類して研究していきたいと考えている。