

論 文

焼結鉱の還元時における粉化現象について*

菅 原 欣 一**・佐 藤 勝 彦**

Degradation of Sintered Ore During Reduction

Kinichi SUGAHARA and Katsuhiko SATO

Synopsis:

The results of several experiments on the degradation of sintered ores during reduction are summarized as follows:

- (1) The initiation of cracks takes place, when the reduction of hematite commences.
- (2) Degradation does not occur if hematite has been converted to magnetite by the previous heat treatment.
- (3) If the converted magnetite are re-oxidized to hematite, the degradation appears again.
- (4) The changes of mineral phases during reduction are as follows:
 - a) The original hematite was quickly converted to co-existent phase of hematite and magnetite.
 - b) Accicular calcium-ferrites were coagulated during reduction.
 - c) The original magnetite crystals were broken down.
- (5) The influences of reducing conditions can be summarized as follows:
 - a) The degradation did not proceed further after 90 min.
 - b) The higher the CO content of reducing gas, the greater the degradation.

Based on these results, the sequence of degradation of sintered one is discussed.

The stress which initiates the cracks is considered to be generated from the quick alteration of mineral phases and shape of iron-oxides.

(Received Feb. 28, 1969)

1. 緒 言

焼結鉱がCOで還元される際 400~600°Cの温度域で著しく粉化する、いわゆる還元粉化現象については、1964年以来鉄鋼各社において研究が行なわれ、多くの研究成果が報告されている。

しかし現在なおこの現象を矛盾なく完全に説明しうる決定的な理論は確立されておらず、したがってそれだけ難解な研究テーマとなつている。筆者らは、主として還元による鉱物相の変化を中心として検討を続け、これまで3報¹⁾²⁾³⁾にわたつて結果を報告してきたので、ここでこれらを総括し、かつ他社の研究結果をも参考としつつこの現象を論ずることとしたい。

2. 研 究 結 果

2.1 クラック発生の時期および還元温度

2.1.1 実験方法

還元には管状電気炉を用いた。還元条件はつぎのとおりである。

還元ガス組成	30%CO-70%N ₂
還元ガス流量	500cc/min
還元温度(表面観察)	400°C
(内部観察)	400, 500, 700, 800°C

表面層の観察を行なう場合は、試料を30min還元したのち、N₂ガス中で常温まで冷却し、炉外に取り出して検鏡する。その後さらに炉内でN₂ガスを通しながら400°Cまで昇温したのち還元を行なうという方法をとつた。内部組織観察の場合は、還元終了後N₂ガスで常温まで冷却し、樹脂に埋込んでから研磨したものを試料とした。

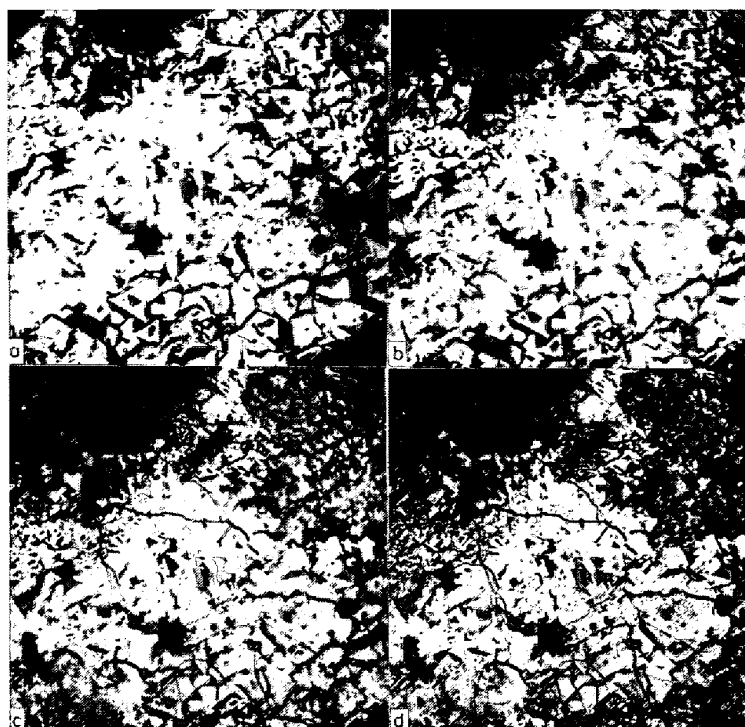
2.1.2 表面層組織

表面層の組織変化をPhoto. 1に示す。これは石灰焼結鉱に特有なカルシウム・フェライトが豊富にあらわれ、酸化鉄鉱物粒子を結合している部分である。30min還元では、マグネタイトの一部は還元され表面がおかされて

* 昭和44年9月本会講演大会にて発表

昭和44年2月28日受付

** 八幡製鉄(株)技術研究所



a : 30min reduction b : 60min reduction
c : 90min reduction d : 120min reduction

Photo. 1. Cracks generated by reduction on the polished surface of sintered ore. $\times 200(4/7)$

いるが、ヘマタイトはまだ還元されず、粉化の徴候は見られない。60 min還元を行なうと、ヘマタイト結晶粒子中の一部が還元され始めるとともに組織中に微細なクラックが発生している。その後還元が進行するにつれてこのクラックが大きく成長し、さらに数多くのクラックの発生を見ている。これは還元粉化のミクロ的なあらわれであつて、還元時間で 30~60 min のかなり早期にその芽生えが見られることになる。またこのクラックは組織鉱物に対する選択性が認められず、クラック発生の応力がかなり大きかつたことが推察される。このような現象は、スラグ結合を主体とした組織中にも認められた。

2.1.3 内部組織

内部組織の観察結果を Photo. 2 に示す。内部組織にも表面層と同様に、400°C 還元の場合はかなり早期にクラックの発生が認められる。しかしこの場合、内部といつても還元ガスから完全に遮断されたものではなく、還元ガスが容易に浸透しうる開気孔から成長したクラックであり、その発生の機構は表面層の場合と同様のものであろうと推定される。このように、焼結鉱では内部にも表面層とまったく同じ条件を備えている開気孔が数多く存在するため、粉化の原因となるクラックは単に表面層から内部へ成長していくものばかりでなく、内部の開気孔から表面層および気孔の存在しない部分へ成長していくものが数多く存在するものと考えられる。還元温度

700°C の場合には、クラックの形態はかなり異なつたものとなる。すなわち、クラックの数は相当認められるが短いものが多く、結晶粒子を取りまく結晶粒界クラックに移行している。還元温度が 800°C になるとこの傾向はさらに大きくなり、また還元帯中にクラックが少ないことから、還元生成物の焼結が始まってクラックが消失していくものと考えられる。

2.2 熱処理の影響

2.2.1 実験方法

熱処理にはタンマン炉を使用した。処理条件はつぎのとおりである。

最高処理温度	1400, 1000°C
炉外取出温度	1000, 700, 500°C, 常温
冷却雰囲気	N ₂ , Air
以上の各条件で処理した焼結鉱の還元粉化性を つぎのような試験で検討した。	
還元温度	400°C
還元ガス成分	30%CO-70%N ₂
還元ガス流量	500cc/min
還元時間	180min

試料粒度 13 $\pm$ 1 mm

試料量 3 g

還元粉化性は試験後試料の平均粒度で表示した。試料はいずれも昭和 38 年 12 月製造の戸畑 D L 焼結鉱である。

2.2.2 熱処理温度の影響

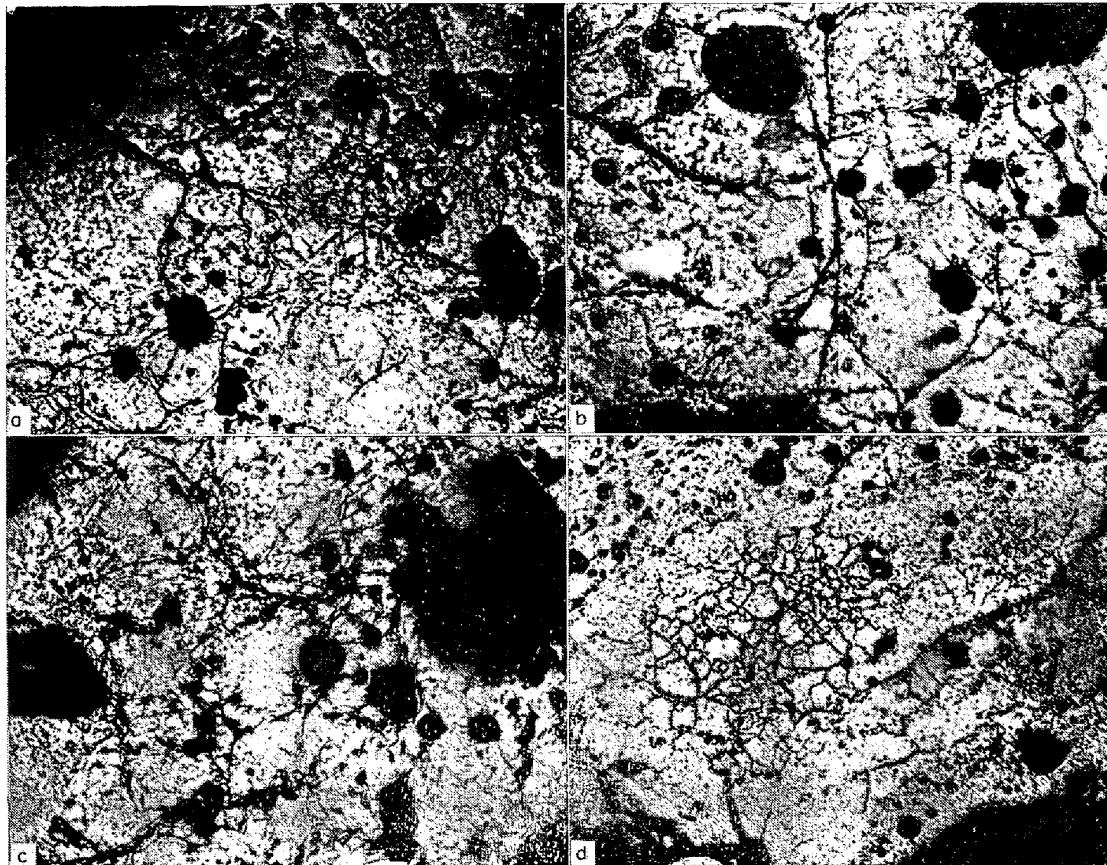
熱処理最高温度の影響を Table 1 および Photo. 3 に示した。これは熱処理温度が高いほど還元粉化を防止するのに有効であることを示しているが、この処理後の焼結鉱は組織的にかなり異なつている。これは高温においてヘマタイトがマグネタイトへ転換したためであり、還元粉化阻止の効果が鉱物相の差によるものか、または温度履歴の差によるものかは明らかではない。

2.2.3 取り出し温度の影響

温度履歴の効果を検討するため、所定温度で炉から取り出し大気中で急冷させた。結果を Table 1 および Photo. 4 に示す。これを見ると温度履歴はかなり変化しているにもかかわらず、熱処理しなかつたものに比してかなり粉化防止の効果をあげている。このようなことから、粉化におよぼす急冷の影響はさほど大きくはないものと考えられる。

2.2.4 冷却雰囲気の影響

炉内雰囲気を N₂ から Air に変えて実験を行なつた。その結果を Table 1 および Photo. 5 に示した。熱処



a : 400°C, 90min reduction
c : 700°C, 30min reduction

b : 500°C, 30min reduction
d : 800°C, 30min reduction

Photo. 2. Cracks generated by reduction beneath the polished surface of sintered ore.
×50 (1/2)

Table 1. Results of heat treatment experiments and degradation test.

Heat treatment conditions	Heat treatment temperature (°C)		No treatment	1000	1400	1400	1400	1400	1400	1400
	Temperature of taking out (°C)			RT	RT	1000	700	500	RT	1000
	Atmosphere of furnace			N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	Air	Air
Results of degradation test	Size distribution (%)	+ 10 mm	0%	42.3%	100	82.9	73.6	98.3	0	0
		7~10	0	10.3	0	6.0	0	0	0	0
		5~ 7	15.0	15.9	0	0	9.4	0	0	9.2
		3~ 5	13.3	8.7	0	4.5	4.3	1.5	10.0	17.0
		1~ 3	29.6	13.1	0	4.3	3.3	0.1	31.9	28.2
	Mean size		2.2 mm	7.4	13.0	10.3	9.8	11.4	1.3	2.0

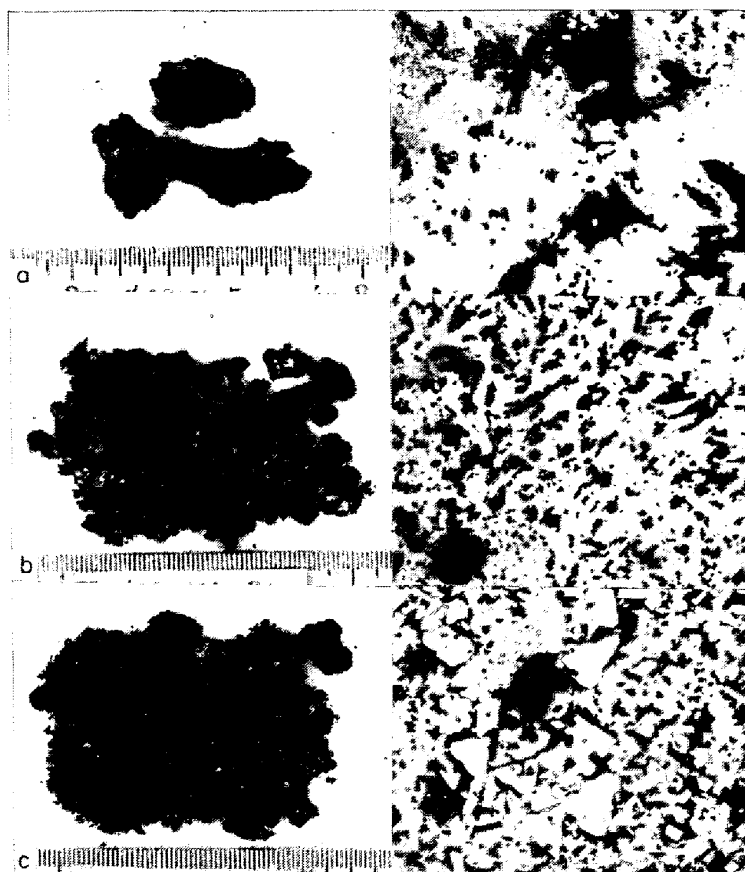
理を酸化性雰囲気のもとで行なうと異常な還元粉化を引き起こすことが認められ、鉍物相では再酸化ヘマタイトが多量に現われている。このようなことから、焼結鉍の還元粉化現象の主因は再酸化ヘマタイトにあるものと考えられる。

2.3 還元による鉍物相の変化

2.3.1 実験方法

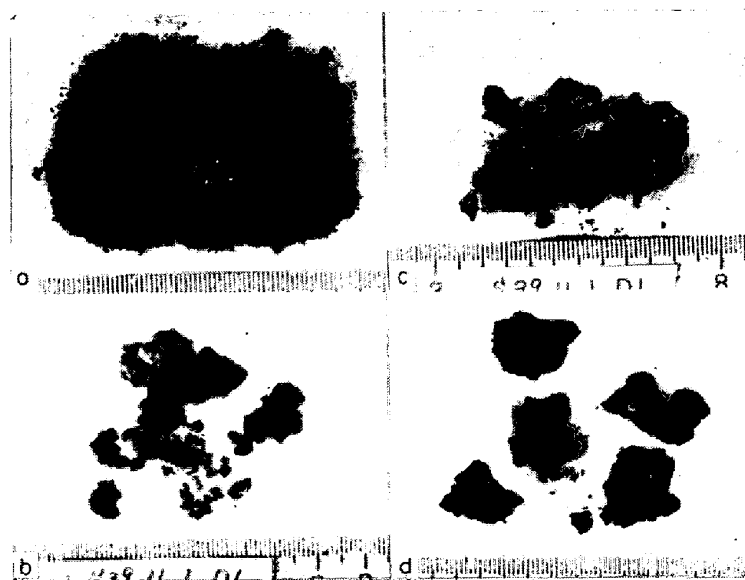
上述の組織観察は 10 mm 程度の塊状試料について行なつたものであるから、表面の組織のみを観察してクラ

ックの生成を認めても、それが表面で発生したものかあるいは開気孔につながる内部発生のものかは明らかではなかつた。この点を明らかにするため、試料を 0.5 mm 以下の薄片として内部の影響を少なくするとともに、2 × 1 mm 程度の小さいものとし、試料全域の観察が容易になるように配慮した。試料の還元および観察には高温顕微鏡を用い、試料は支持台にそのまま載せて真空中で昇温し、所定温度 (400 および 500°C) に達したら CO ガス (95% 濃度) に切り換え、1 l / min の流量で流しな



a : 1400°C b : 1000°C c : No heat treatment

Photo. 3. Influence of temperature of preliminary heat treatment on degradation of sintered ore.
×200 (2/3)



a : No preliminary heating c : Taken out at 700°C
b : Taken out at 1000°C d : Taken out at 500°C
(Atmosphere : N₂)

Photo. 4. Difference of degradation during reduction of sintered ore specimens taken out at different temperature.

がら、粉化を起こさない程度にクラックが発達するまで観察を続ける。クラックの発生が顕著になったらCOガスを止め、再び真空にして冷却し冷却後取り出した試料はカナダバルサムでスライドガラス上に貼りつけ、酸化クロムで表面の汚れを落として顕微鏡観察を行なった。試料には戸畑DL焼結鉱および試験焼結鉱の2種類を用いたが、前者は鉱物相によつてさらに3種類に分けた。Table 2に両焼結鉱の平均成分を示す。

2.3.2 スラグと共存する半自形マグネタイト

試験焼結鉱の還元前後の組織を Photo. 6-a, bに示した。このマグネタイトはスラグ中に自形もしくは半自形の比較的整った形で存在しており、反射偏光下では微弱な光学的異方性を示す。これが500°C 15 min程度のCO還元によってマグネタイト結晶内部の砕化が起こり、細粒組織に変じている。またこのとき結晶粒の相対的移動もかなり起こっているのが認められる。このように形状の変化が急速に起こればかなり大きい応力の源となりうると考えられる。

2.3.3 拡散結合するヘマタイト

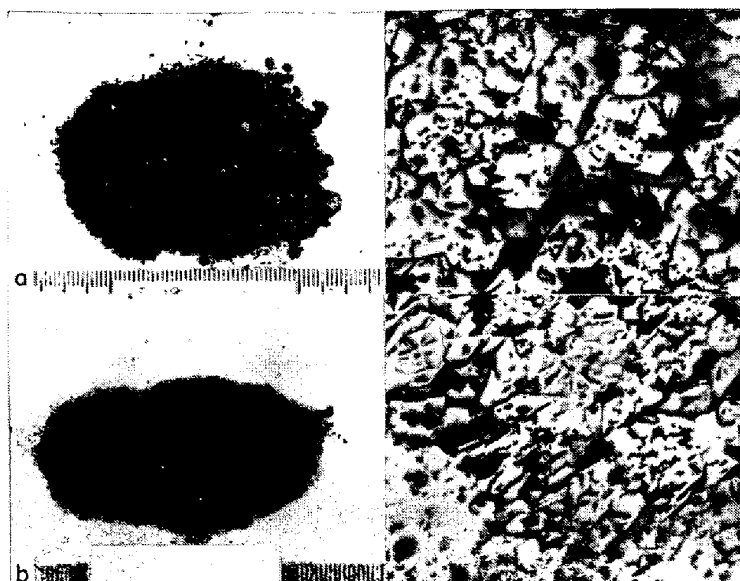
この種の鉱物は、還元による相の変化が焼結鉱中最も顕著であり、Photo. 7-a, bに見られるように400°C 4~5minのCO還元ヘマタイトとマグネタイトの混成相に一変する。還元前のヘマタイトは光学異方性を示し偏光下で消光するが、天然産のものとは異なつて消光位が判然としないという特徴がある。この現象は結晶構造に歪があるかまたは不整があることを示す1つの証拠とされている。このような状態にある結晶に外部より営力が作用する場合、その営力に応じた安定な状態をとる方向に構造が速やかに変換するものと思われる。結晶相の変換によつて生ずる応力はかなり大きいものであろうと予想される。

2.3.4 スラグおよびカルシウムフェライトと共存するマグネタイト

Photo. 8-a, bに見られるように、この状態で現出するマグネタイトは還元による形および鉱物相の変化は前二者より少なく、還元の前後に著しい差は見られない。したがつてこのような部分にはクラックの発生もきわめて少ない。

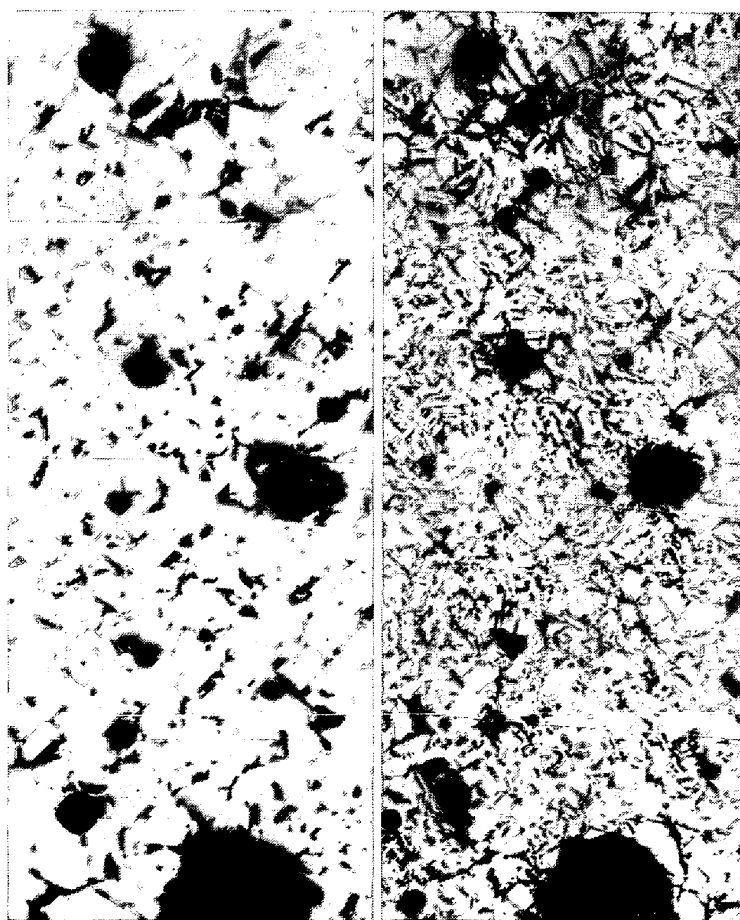
2.3.5 マグネタイトと共存する放射状カルシウムフェライト

共存するマグネタイトは、上の場合と同様、還



a) Taken out at room temp. b) Taken out at 1000°C
(Atmosphere: Air)

Photo. 5. Microscopic structures and degradation during reduction of sintered ore (cooled slowly in oxidizing atmosphere).



a. Before reduction b. After reduction

Photo. 6. Microstructures of hipidiomorphic magnetite before and after reduction (500°C, 15 min, 95% CO).
×200 (2/3)

元にもなう形および鉱物相の変化はほとんど認められないが、放射状に発達するカルシウムフェライトには著しい収縮もしくは凝集化があり、このため還元後は微小気孔の多い組織に変じている。その状態を Photo. 9-a, b に示した。還元にもない、クラックの発生もみられる。

2.4 鉱物相とクラック発生時期の比較

上述の4種の鉱物相の試料を 400°C で還元し還元の方法は 2.3.1 と同様、クラックを発生するまでの時間を測定した結果は、Table 3 のようになつた。実験数は少ないが、この結果よりみれば、拡散結合のヘマタイトが、マグネタイトおよびカルシウムフェライトに比しきわめて粉化しやすい性質をもっていることは明らかである。またマグネタイトおよびカルシウムフェライトでも粉化は起こしうることが注目してよい点である。

2.5 還元条件と粉化性

2.5.1 実験方法

ここでは、還元は還元速度に支配されるという前提で実験を進めた。還元速度は還元ガスの種類と濃度および還元温度によつて支配され、時間は還元の進度に関係するから、実験はこれらを勘案して、還元ガスとして CO ガス (95% および 30% 濃度の2種類) および純水素を用い、温度は 400 および 500°C、時間は 30, 60, 90, 120 min とした。試料は戸畑 DL 焼結鉄を 10~15 mm に整粒したものを1回に3~4個用いた。

実験はつぎの要領で行なつた。横型管状電気炉に試料を載せたポートを挿入して N₂ 気流中で所定温度まで昇温し、約 15 min 保持後 CO ガスに切換え 300 cc/min の流量で流しつつ所定時間還元を行なう。還元後の篩分け結果は網下積算粒度分布で表示することとした。

2.5.2 結果

CO 還元の結果を Fig. 1, 2 に、H₂ 還元の結果を Fig. 3 に示した。この結果からつぎのことが明らかにされた。

(1) 同一試料では 90 min 程度の還元で粉化はほぼ最大値に達し、以後はほとんど増大しない。

(2) この最大粉化値は、CO ガスでは濃度が高いほど大で、400°C と 500°C の間では温度にはあまり関係がない。

(3) 400→500°C へ温度を高める効果は、90

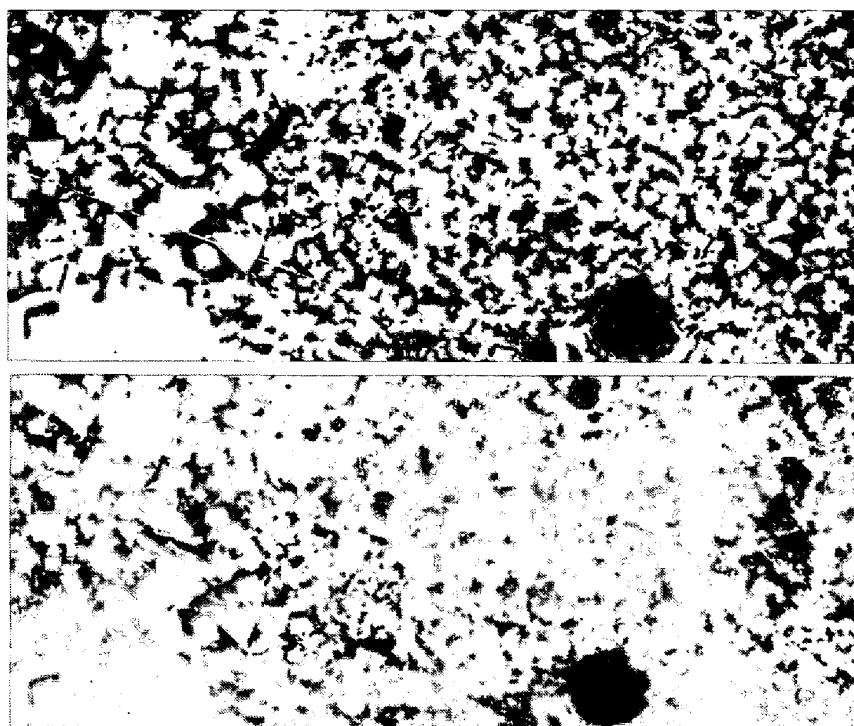


Photo. 8. Microstructure of magnetite (CO-existing with slag and calcium-ferrite) before and after reduction (400°C, 23 min, 95% CO). $\times 200 (2/3)$

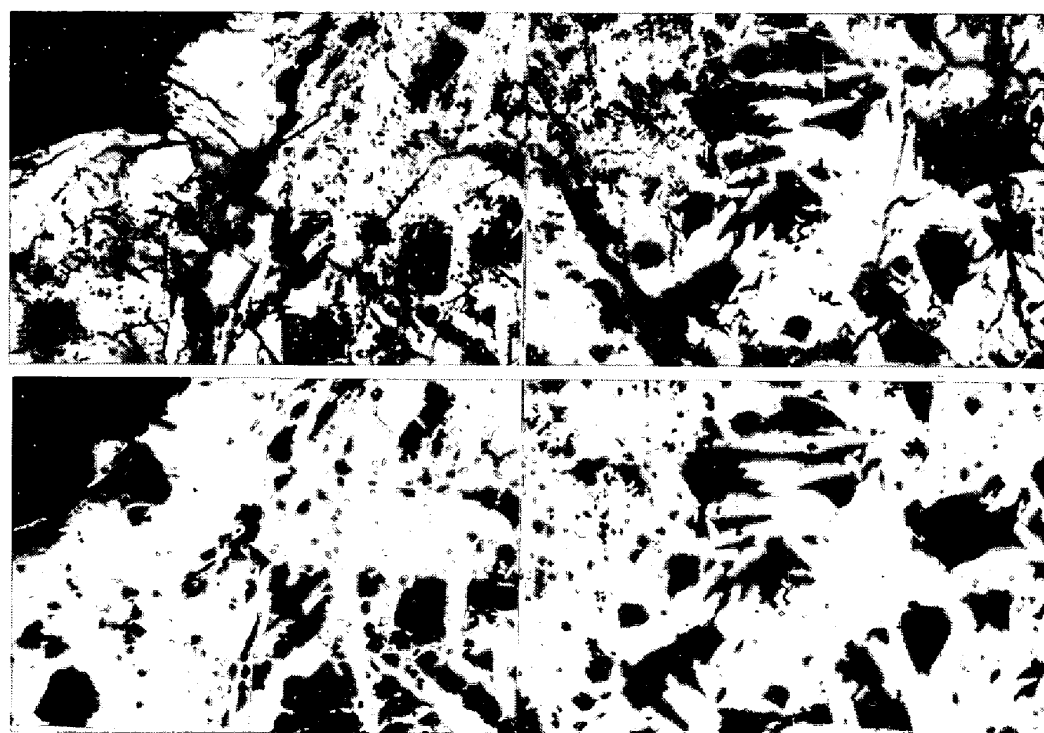


Photo. 7. Microstructures of diffusion-bonded hematite before and after reduction (400°C, 5 min, 95% CO). $\times 200 (2/3)$

Table 2. Chemical analysis of specimens.

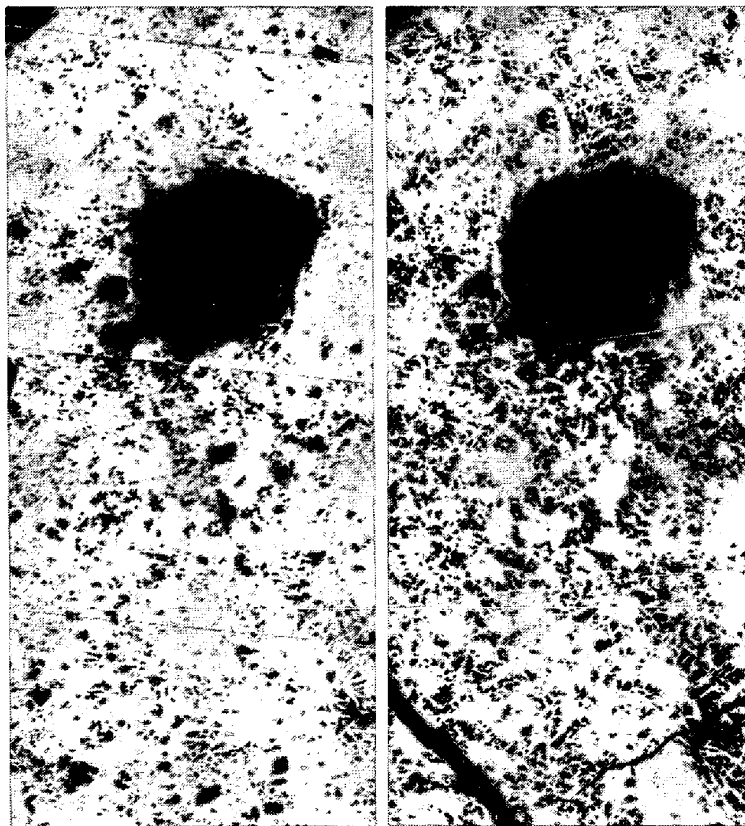
	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	C	CaO/SiO ₂
Sintered ore by DL machine	56.20	8.82	6.40	9.52	2.52	0.03	1.49
Sintered ore by testing pot	62.33	17.24	6.86	0.73	3.59	0.06	0.11

Table 3. Time of crack occurrence.

Mineral phase	
Euhedral magnetite co-existing with slag	21 min
Diffusion bonded hematite	Less than 5 min
Magnetite co-existing with slag and calcium-ferrite	23 min
Acicular calcium-ferrite co-existing with magnetite	8 min

min以下の短い時間での粉化を促進する結果となつてあらわれる。

(4) 水素で還元した場合は、30%CO の場合よりもさらに粉化の度合いは小さい。



a. Before reduction

b. After reduction

Photo. 9. Microstructures of calcium-ferrite (forming radial structure) before and after reduction (400°C, 23min, 95% CO). ×200 (2/3)

以上のように、焼結鉱の性状が同一ならば、最大の還元粉化は還元ガスの還元力によつて一義的に定まつてしまうようである。また時間は温度とともに最大粉化値に達する速度変化を定める因子として働いているように思われる。

2.6 焼結中雰囲気と粉化性

2.2.4 の結果では、冷却中の酸化により還元粉化を起こすようになるし、また2.4の結果では、焼結鉱構成鉱物のなかでヘマタイトがとくに粉化しやすい。このことから、焼結過程での雰囲気粉化性に影響をもつという推測が可能である。これを確かめるため、試験焼結機により雰囲気を変えて2種類の焼結鉱をつくり、その粉化性を比較した。

2.6.1 実験方法

原料は Table 4 に示す配合とし、一方はそのまま、他方は鍋の上方にフードを設け、そのなかに60 l/min の O₂ を流して焼結した。これら2種類の焼結鉱の中央部から試料を採取し、2.5.1 と同じ要領で 95% 濃度のCO ガスで還元し、還元後の積算粒度分布で表示した。試料の成分はTable 5 に示す。これにより、酸素富化によつてかなり酸化が行なわれ、FeO が低下していることが知られる。顕微鏡組織を比較してもこれは明らかであり (Photo. 10)、酸素富化によつて著しくヘマタイトが増加している。

2.6.2 還元粉化性の比較

試験結果を Fig. 4, 5 に示す。温度および時間の効果は 2.5 において述べたと同様であり、400→500°C と還元温度を上昇することによりいずれの試験においても短時間での粉化性が増大し時間による差が小さくなっている。しかし最大粉化値は明らかに両試料で差があり、酸素富化を行なったほうが 400, 500°C の両温度ともに大きい粉化性を示している。

2.7 焼結鉱試料粒度と還元粉化性

2.7.1 実験方法

試料：戸畑 DL 焼結鉱を 10~15 および 3~7 mmに整粒したもの約 15 g/回。

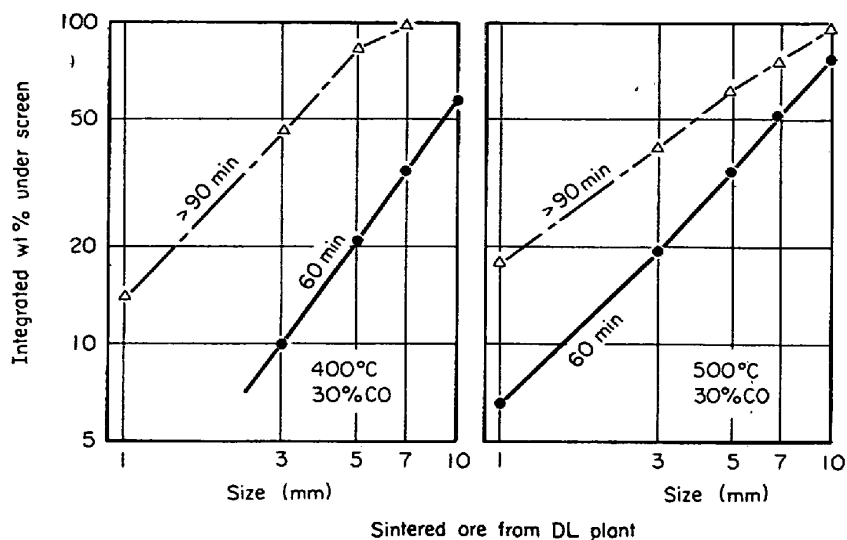


Fig. 1. Influences of temperature and time on degradation, when reduced with 30% CO atmosphere.

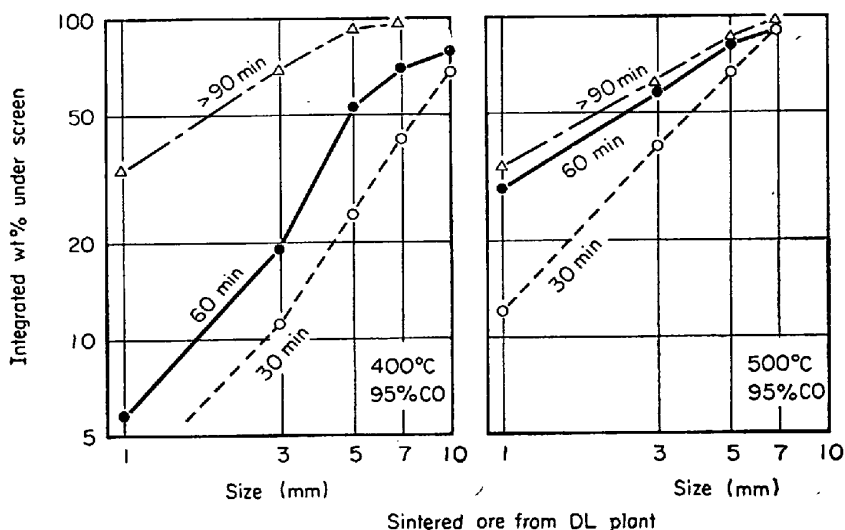


Fig. 2. Influence of temperature and time on degradation, when reduced with 95% CO atmosphere.

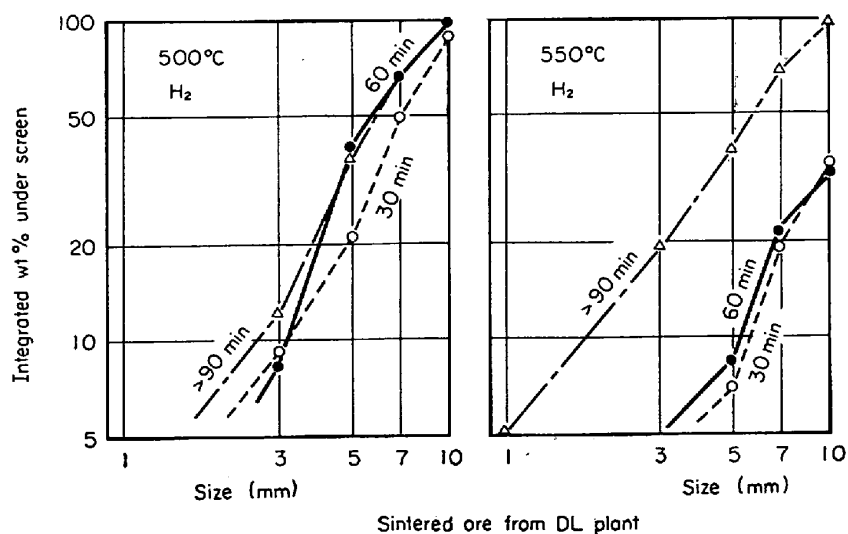


Fig. 3. Influences of temperature and time, when reduced by H₂.

Table 4. Blending ratio and chemical analysis of raw materials.

	Swaziland	India	Marcona	Wabuska	Rompin	Lime stone	Coke
Blending ratio	32	32	12	12	12	10	5.0
FeO	0.57	2.25	21.36	24.83	4.12		
SiO ₂	4.39	5.53	2.91	3.02	5.66		
CaO	0.03	0.29	1.31	0.66	0.29		
Al ₂ O ₃	2.08	1.98	0.67	0.64	2.66		

Table 5. Chemical analysis of two kinds of sintered ore.

	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO
Sintered ore (Ordinary method)	67.63	14.08	66.76	7.65
Sintered ore (O ₂ -addition to tuction air)	54.50	8.77	69.62	8.66

還元条件：

ガス……90% および 30%CO (300cc/min)

時間……20, 30, 60, 90, 120, 180min

温度……400°C

2.7.2 結果

試料の粒径が異なるため還元後の粒度分布のみをもつては粉化性を比較することはできないので、つぎの式により粉化指数を算出し、これを比較した。

$$Dt = \sum \frac{(a_0 - a_i)}{a_0} x_i$$

Dt：粉化指数

 n_0 ：最大区分粒度代表値 mm a_i ：各区分粒度代表値 mm x_i ：区分粒度重量百分率%

上式により算出した還元後試料の粉化指数をFig. 6に示す。この結果によると、細粒試料のほうが粗粒のものより粉化されにくいことがわかる。とくに 30% CO ガスの場合にこの傾向は顕著である。また粉化の開始は細粒試料のほうが早くなっているが、これは表面積の増加に伴い還元の進み方が早められているためと考えられる。

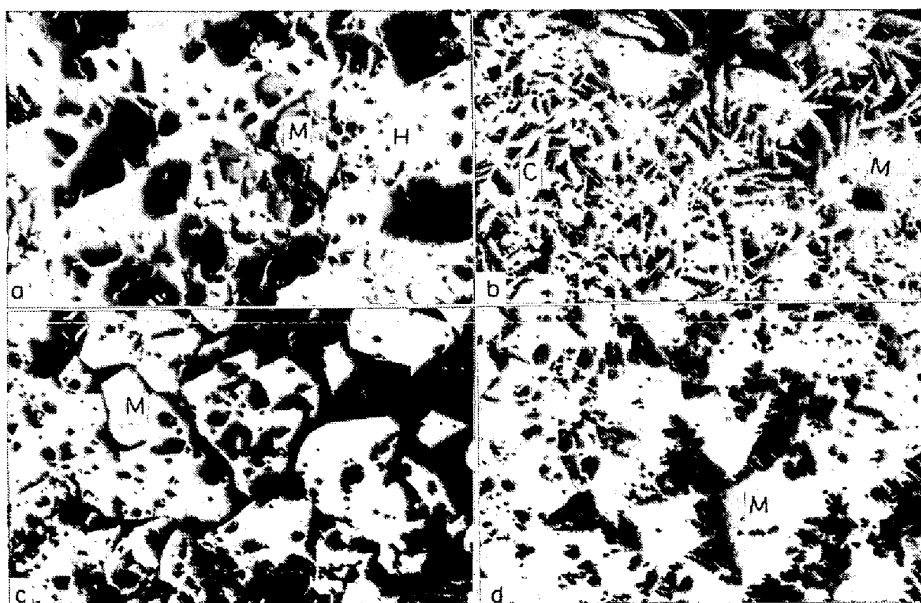
3. 考 察

以上に述べた実験結果のおもなものを要約するとつぎのようになる。

(1) 400~500°C の還元で焼結鉱にクラックが発生するのはヘマタイトが還元され始める時期 (30~60 min—30% CO還元) である。

(2) 700 あるいは 800°C の還元では、クラックの形態はかなり異なったものになり、結晶粒子を取り巻く粒界クラックに移行する。

(3) 高温加熱によりヘマタイトをマグネタイトに変



a, b : Under O₂-added atmosphere c, d : Under ordinary atmosphere
M : Magnetite H : Hematite C : Calcium-ferrite

Photo. 10. Microstructures of sintered ores prepared under different atmospheres. ×200 (2/3)

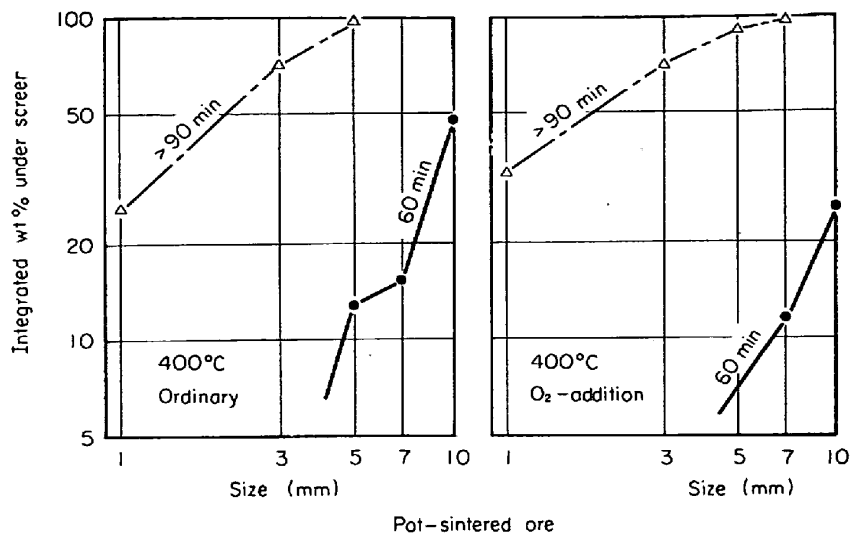


Fig. 4. Effect of sintering atmosphere on degradation (reduced at 400°C).

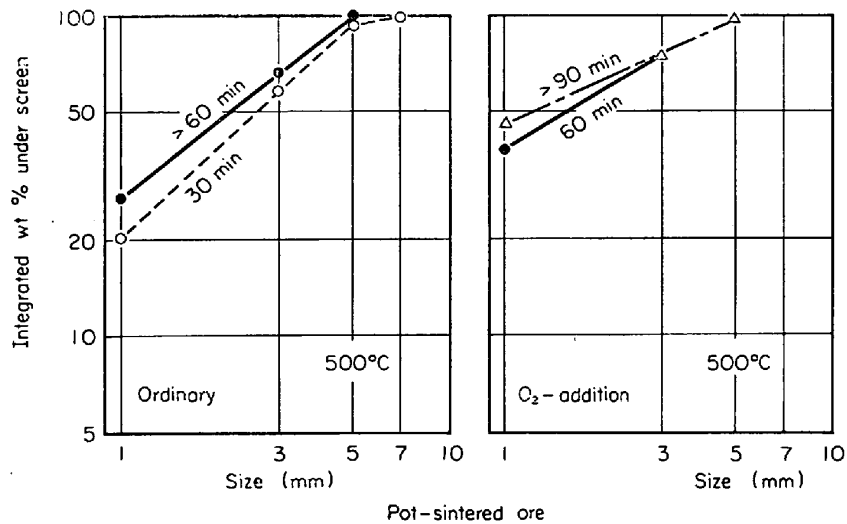


Fig. 5. Effect of sintering atmosphere on degradation (reduced at 500°C).

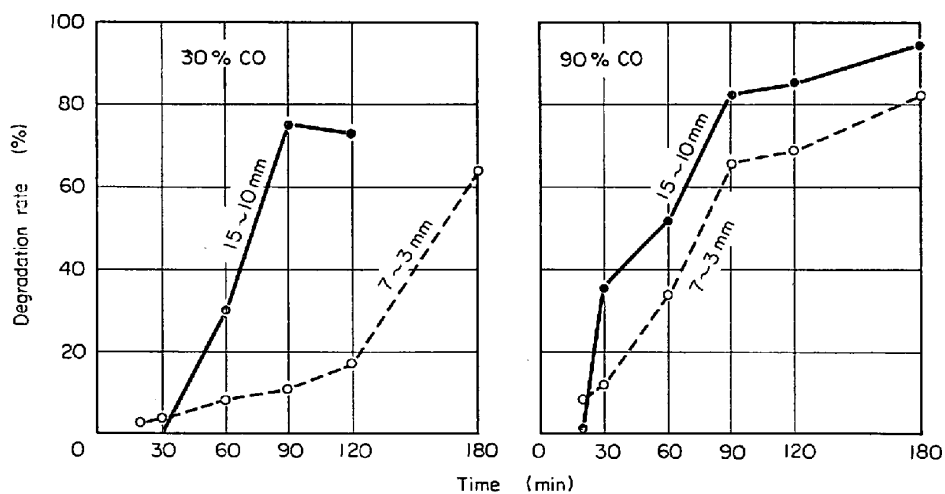


Fig. 6. Effect of sample size on degradation.

ぜしめると粉化は起こさなくなる。

(4) 高温加熱後の冷却を酸化性雰囲気で行ない、ヘマタイトを再び晶出させると粉化を起こすようになる。

(5) 鉱物相によつて還元による初期変化はそれぞれ特徴がある。

a) スラグと共存する自形マグネタイトは結晶内部の砕化が起こる。

b) 拡散結合するヘマタイトは、マグネタイトとヘマタイトの混成相に急変する。

c) 放射状カルシウムフェライトは凝集化により微細多孔組織に変わる。

d) スラグ、カルシウムフェライトと共存するマグネタイトは形および相の変化は見られない。

(6) 上記各鉱物相によりクラック発生時期は異なり拡散結合するヘマタイトが最も早く、次いで放射状カルシウムフェライトで、スラグと共存する自形マグネタイト、およびスラグ、カルシウムフェライトと共存するマグネタイトは比較的遅い。

(7) 粉化と還元条件の関係は、焼結鉱の性状が同一ならば最大の還元粉化は還元ガスの還元力によつて一義的に定まつてしまい、また時間は温度とともに、最大粉化値に達する速度変化を定める因子として働く。すなわち、

a) 同一試料では 90min 程度で粉化はほぼ最大値に達し、以後はほとんど変化しない。

b) この最大粉化値は CO ガス濃度が高いほど大である。

c) 400→500°C へ温度を高めると、90 min 以下の短い時間での粉化が促進される。

(8) 酸素添加を行なつて焼結中雰囲気を酸化性になると粉化を起こしやすくなる。

(9) 細粒試料と粗粒試料を比べると、前者のほうが粉化されにくい。

以上の実験結果のみでは、焼結鉱の還元粉化の機構を完全に説明づけるに十分とはいえないが、還元粉化現象と関連づけてこれらの結果を整理すると Fig. 7 のようになる。

ここに記した項目のみについてみると、焼結鉱の還元

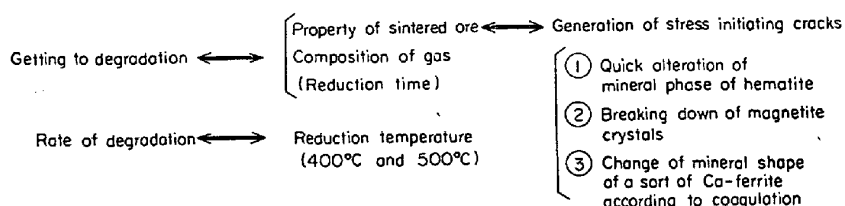


Fig. 7. Factors affecting the degradation.

粉化は還元速度と関連づけて比較的容易に説明することができる。すなわち、焼結鉱の構成鉱物が還元により変化を受ける速さが大であるほどそれが応力となつて粉化を惹き起こすと考えることが可能である。この場合、還元速度に影響する因子について考えると、焼結鉱の性状は被還元性、還元ガスの種類、濃度および還元条件（温度・時間）などは還元力としてとらえることができる。

還元速度が大きい場合になぜ粉化の応力を発生するかという点については、現段階では結晶の相および形の急速な変化にもとめざるを得ないと筆者らは考えている。

渡辺ら⁹⁾はこの応力の源をヘマタイトに求めているが神原ら¹⁰⁾はカルシウムフェライトの多い部分でも組織内に空孔を生じてそれを中心にクラックが発達する例があると述べて、ヘマタイト以外でもクラック発生が始点になりうることを示唆している。

しかし、結晶の相および形の急変が結晶の歪もしくは不整にもとづくものであるならば、なぜ 400~600°C の温度域でのみまた CO ガス還元においてのみ著しく崩壊するに至るのかという点は依然として未解決のまま残る問題である。

焼結鉱の歪については、焼結過程で急冷を受けたスラグには、鉄酸化物以上に大きな歪があるはずだから、これが何らかの粉化の原因になるのではないかとする意見も多い。

「焼結鉱、ペレットの高温性状」の討論会における神原の報告¹¹⁾もこの点にふれ、スラグの歪が加わつて初めて崩壊に結びつくのではないかという考えを述べているし、また同じく石光の報告¹²⁾に対する住金・渡辺および北大・吉井両氏の質問もこの点の疑問を述べたものであった。

しかし、スラグの歪に原因を求める考えには1つの矛盾がある。それは小菅・児玉らの報告¹³⁾のように、現象的には焼結鉱中のスラグ量を増せば粉化は起こし難くできるのであるから SiO₂, CaO, Al₂O₃, FeO などスラグ成分を添加した場合、焼結状態そのものが変化して歪が減少すると仮定しない限りスラグ量がふえるほど粉化は大になるはずであり、この矛盾は容易には説明づけが

できない。したがって筆者らは、スラグの歪が直接に還元粉化に結びつくことはない考える。

つぎに前記の2点つまり、400~600°C の温度域と CO ガス還元の場合に崩壊に至るという点が問題にされねばならない。この2つに共通することは明らかにカーボン析出反応であり少なくとも焼結鉱の還元粉化が根本において今日なお不

明であるのは、このカーボン析出反応が十分に明らかにされていないのが原因であるといえることができる。

カーボン析出について、渡辺ら⁴⁾は、顕微鏡観察を行なつてカーボン析出は試料表面を粉化させることはあるが、クラックに沿つて内部まで浸入し試料そのものを崩壊させるほどの力とはなつていないと述べ、カーボン析出と崩壊の直接的関係を否定している。一方、神原ら⁸⁾は、還元粉化は主として炭素析出作用によるものであり還元初期に生ずるクラックや気孔はその粉化を助長していると思われると述べ、逆にカーボン析出作用を粉化の主役と考えている。

ここで、粉化現象にカーボン析出が関与するか否かの2つの説にわかれるわけであるが、関与しないとする後者の立場をとると、焼結鉾中の応力発生が $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ でかつ CO 還元の場合に最も急速かつ大であるとする説明づけが必要となる。これにはつぎのような考え方も可能である。すなわち、還元によつて鉄酸化物の結晶格子は低次の酸化物のそれに変つていくが、その際この変換は連続的に行なわれず初めのうちは結晶変換のエネルギーの蓄積が行なわれ、ある段階で急激に別の相に変換される。

$400\sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲でかつ CO 還元の場合にこのような結晶格子の急激な変換が起こるが、高温側ではこの蓄積段階をふまずに直接別の相に変換していき、 H_2 では還元力が小さいためエネルギー蓄積が十分に行なわれ難いと考えられる。しかしこのような推論を実証することは実際問題として非常に困難であり、あくまでも推論の域を出ることはむずかしい。

つぎにカーボン析出が粉化に関与するという立場をとる場合でも、渡辺らの観察によるクラックの部分に析出カーボンは見られないという点は説明づけられねばならない。酸化鉄を触媒とするカーボン析出の反応については鉄カーバイド (cementite or iron-percarbide) の中間生成段階を経るとする説が一般のようであり、W. R. DAVIS ら⁹⁾は Fig. 8 のようなモデルを示している。この反応順序が正しいとすれば、クラックの発生はこれまでの実験結果から(4)までの段階に行なわれることになる。しかしこの反応の中にクラック発生に応力を生ずる特別な原因を求めることはむずかしいように思われる。たとえば Fe_3C と Fe_3O_4 の格子恒数を比べても前者のほうが小さい。しかしカーボン析出反応が CO 単独の反応としてではなく、Fe-oxide の還元反応に本質的に関与する反応としてとらえるならば、前記した還元速度と関連づけるとらえ方とも矛盾はなくなる。すなわち、カーボン析出反応を伴うほうが Fe-oxide 自身の還元は著

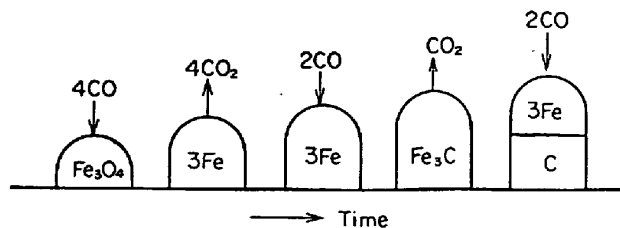


Fig. 8. Suggested mode of growth of a carbon thread (by DAVIS, SALAWSON and RIGBY⁹⁾).

しく加速されるわけであるから、発生する応力も大になるはずであり、粉化量がそれだけ増大すると考えることができる。

以上述べた論拠から、筆者らは、少なくともクラック発生段階では、カーボン析出の触媒としての自己変化を含めて、焼結鉾中の鉄酸化物の還元に伴う鉾物相（および形）の急激な変化による応力の発生をその原因と考える立場をとる。

しかし一方では神原らの指摘したような析出したカーボン自体に大きな破壊力のあることも事実と考えられるので、今後はこれらのカーボン析出に関連させた粉化機構の研究が行なわれる必要があろう。

4. 結 言

焼結鉾の還元時における粉化現象に関して、筆者らがこれまでに行なつた実験結果を総括し、かつ他の研究報告を参考としつつ粉化機構を論じた。筆者らが現在とっている見解は、クラックは鉄酸化物の還元にとまなう鉾物相（および形）の急変によって発生する応力によつて生じ、したがつて焼結鉾中鉄鉾物の還元速度（とくに初期の）に一元化してとらえられるとするものである。しかしカーボン析出反応がどのように関与するかについては依然として未解明であり、今後の課題として残されている。

文 献

- 1) 小菅, 石光, 菅原, 佐藤: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 501~504
- 2) 石光, 菅原: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, S 16
- 3) 菅原: 鉄と鋼, 54 (1968) 10, S 50
- 4) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 488~489
- 5) 神原, 萩原, 藤田: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, p. 279~281
- 6) 石光: 鉄と鋼, 54 (1968) 3, p. 275~278
- 7) 小菅, 児玉, 堀尾: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 498~501
- 8) 神原, 藤田, 沖川: 鉄と鋼, 52 (1960) 3, p. 495~498
- 9) W. R. DAVIS, R. J. SLAWSON and G. R. RIGBY: Trans. Brit. Ceram. Soc., 56 (1957) Feb. p. 67~85