

討 4

酸化鉄のシンタリング

東北大学工学部・資源工学科

○ 鴻 巢 彬
中 塚 勝 人
下 飯 坂 潤 三

1. 緒 言

粉末の焼結に影響する因子としては、一般に鉄物組成、粉末の粒度と粒形、成型条件、焼結雰囲気、焼結温度などがあげられているが、その他にもバインダーの作用、固相反応、相転移、発生ガスなどの影響も無視することはできない。

微細鉄鉱石の高炉操業への事前処理として行なわれるペレタイジング法においては焼成(firing)の段階で Fe_2O_3 、あるいは Fe_3O_4 の焼結が行なわれるが、これには Fe_3O_4 の酸化反応が関与しており、ペレット焼成の支配的要因についての検討が必要である。

本報では、磁鉄鉱と赤鉄鉱の焼結性の差異と人工の酸化鉄および天然産鉄鉱石を用いて線収縮率または圧壊強度から比較検討した。

2. 試 料

人工の酸化鉄試料としては市販の人工四三酸化鉄にオレフィン系バインダーを加えたものを用いた。

Fe_3O_4 に表1の如き処理を加えたものは、ひとつには Fe_2O_3 と熱的履歴を同じにするためであるが、さらに、この市販四三酸化鉄は湿式法により作製されたものであって、その性状が磁気的およびX線の天然あるいは乾式法によるものと若干異なり、これを400℃以上の温度で加熱処理すると天然あるいは乾式法によるものと同一になることが認められたからである。

試料の比表面積はBET法で Fe_2O_3 が $4.4 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{gr}$ 、 Fe_3O_4 が $4.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{gr}$ 、 FeO が $4.8 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{gr}$ であって、いずれもオレフィン系バインダーによる粒度を余り変えていないと思われる。

天然産の鉄鉱石試料としてはブラジル産赤鉄鉱、米国産磁鉄鉱および朝鮮産褐鉄鉱をボールミルで乾式粉砕したものを用いた。

ここでは、磁鉄鉱と赤鉄鉱との焼成実験の比較のため、両者の粉砕産物の粒度分布が類似した試料を作製した。粒度分布をGaudin-Schuhmann粒度分布式で表わすと、両者とも、粒度係数 $R = 60 \mu$ 、分布係数 $\alpha = 1$ である。なお、Gaudin-Schuhmann粒度分布式は、 $y = 100 (x/R)^\alpha$ で示され、ここで y はフルイ下積算重量百分率(%), x は粒径(μ), R, α は定数で、それぞれ粒度係数(μ)、分布係数(—)である。

ボールミルによる粉砕は、-14+65 meshのロールクラッシャー産物を3 kgを粉砕試料として鉄製ボール30 kgと共に250×300 mmのバッチボールミルに入れ、回転速度94 rpmで行なった。 $R = 60 \mu$, $\alpha = 1$ とする粒度分布を得るには赤鉄鉱が44分、磁鉄鉱が22分の粉砕時間を必要とした。

なお、微粉の配合試料として-10 μ の赤鉄鉱および-20 μ の褐鉄鉱を用いた。比表面積は空気透過法でそれぞれ、 $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 、 $2.4 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ である。

3. 実験方法

表1 試料の作製方法と分析結果

試 料	Fe_2O_3	Fe_3O_4
作製方法	四三酸化鉄より酸化	四三酸化鉄に加熱処理
作製雰囲気	空 気 中	真 空 中
加熱温度	670℃	670℃
加熱時間	1 日	1 日
X 線	Fe_2O_3	$Fe_3O_4 + Fe_2O_3$ (微量)
化学分析	Fe 69.85%	$Fe^{2+} 22.56\%, Fe^{3+} 49.64\%$
向上理化学	Fe 69.94%	$Fe^{2+} 24.12\%, Fe^{3+} 49.24\%$

試料をできるだけ密にタッピング充てんした後、手押し（約20 kg）により高さ約12 mm、直径約12 mmの円柱状に成型し、空気中および真空中でシリコンヒート電気が用いた不ト上加熱処理を行った。加熱方法は所定温度まで急速に昇温し、所定時間加熱した。真空中の場合は、石英管と水銀拡散ポンプで吸引しながら、加熱処理を行ったが、加熱初期には吸着ガスの放出による圧力の増加が認められたので、約400℃までは除熱して吸着ガスをできる限り除去し、その後急速昇温した。

成型試料は加熱処理前後の高さおよび半径をマイクロメーターで測定し、線収縮率を求めた。また、圧壊強度は油圧式の圧縮試験機で1個の試料当りの圧壊に要した荷重[kg]をもって表わした。

4. 実験結果 および 考察

4.1 酸化反応が関与しない場合

真空中において Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の人工試料を各温度で1時間加熱し、線収縮率を求めたのが図1である。図1からは、 Fe_3O_4 の酸化が行われない場合は、 Fe_3O_4 は Fe_2O_3 に比較して焼結性不良なことが推察される。以下この点について検討する。

a) 真空中における Fe_2O_3 , Fe_3O_4 の各温度での焼結による線収縮率の時間変化をプロットして、球形粒子の拡散モデルによるKingery¹⁾の計算式を適用してみた。その結果、 Fe_2O_3 はKingeryの式に広範囲にわたって一致し、計算から拡散のエネルギーが114 Kcal/molと得られた。しかし、 Fe_3O_4 はKingeryの式に一致しない。

b) 焼結過程を実験式から取扱う方法の一つとして、東北大学増田教授、ならびに改岡村教授は各種の金属粉末について、圧粉体の空隙消滅速度の実験式から速度定数を求め、これより得た活性化エネルギーの値が金属原子の自己拡散の活性化エネルギーの値によく合うことを報告²⁾している。本報では、この方法による速度定数の温度変化を他の測定データと比較した。

即ち、各温度での焼結による線収縮率の時間変化の測定値から空隙消滅率 W を求め、これを両対数紙上にプロットした。一例として図2を示す。なお、 W は次の式で示される。

$$W = (V_p - V_s) / (V_p - V_m) \quad \dots (1)$$

ここで、 V_p は圧粉体体積、 V_m はバルクの体積、 V_s は焼結体体積である。

Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ともいずれも焼結初期の段階で両対数紙上で直線関係が成立しており、 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 の空隙消滅の時間変化は(2), (3)式で示される。

$$W = At^{2/3} \quad \dots (2), \quad W = A\tau^{2/100} \quad \dots (3)$$

(2), (3)式より空隙消滅速度の実験式として(4)式の型のものを得られる。

$$dW/dt = DW^c \quad \dots (4)$$

測定値より A の値を外挿して各温度における速度定数 D の値を求め、温度の逆数に対してプロットしたのが図3である。+

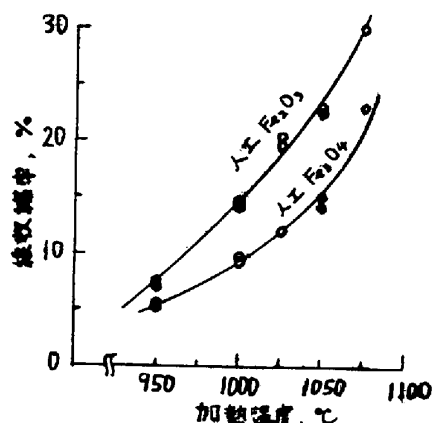


図1 人工酸化鉄の空気中における焼結

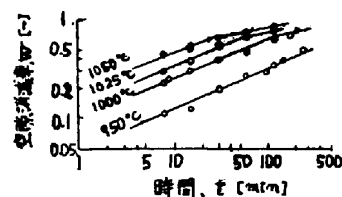


図2 Fe_2O_3 の焼結における空隙消滅率の時間変化

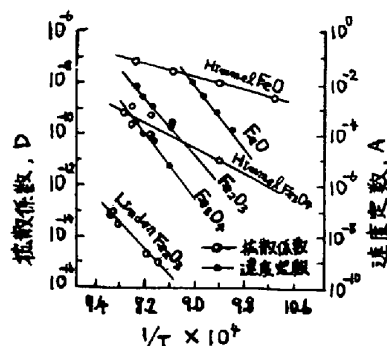


図3 拡散係数および速度定数の温度変化

お参考として FeO の場合もプロットしてある。

歪度定数 D の対数値は温度の逆数と一次の関係にあり、 $D = D_0 e^{-B/T}$ なる関係を得る。これがアレニウスの関係に対応するとして、活性化エネルギーが求め得る。図3より求めた活性化エネルギーの値を表2に示した。右側の数値は、Linder, Himmel³⁾らがトレーサー法により求めた酸化鉄中の

表2. 酸化鉄の焼結の活性化エネルギー および 鉄イオンの拡散の活性化エネルギー

	焼結の活性化エネルギー	拡散の活性化エネルギー(測定者)
FeO	150 Kcal/mol	39.7 Kcal/mol (Himmel)
Fe_3O_4	150	55.0 (Himmel)
Fe_2O_3	114	112.0 (Linder)

鉄イオンの拡散の活性化エネルギーである。両者を比較すると、 Fe_2O_3 については焼結の活性化エネルギーは拡散のそれとほぼ一致するが、 FeO , Fe_3O_4 では非常に異なる。Bevan, Himmel, Linderらにより FeO , Fe_3O_4 中では鉄イオンの拡散性は酸素イオンのそれより大きく、 Fe_2O_3 では逆に酸素イオンの拡散性のほうが鉄イオンのそれより大きいという報告がされており、たとえば鉄の酸化は、表面に生成する FeO , Fe_3O_4 層では鉄イオンの、 Fe_2O_3 層では酸素イオンの拡散により進行するといわれている。表2において、焼結の活性化エネルギーが Fe_2O_3 では動きにくいとされている鉄イオンの拡散の活性化エネルギーに一致し、 FeO , Fe_3O_4 では動き易いとされている鉄イオンの拡散の活性化エネルギーに一致しないということは、動きにくい原子の拡散が焼結を支配していることを示すものと思われる。

4.2 酸化反応が関与する場合

人工試料について： 空气中において人工の Fe_2O_3 と Fe_3O_4 を各温度で1時間加熱し、線収縮率を求めたのが図4である。図4に示されるように、人工試料では Fe_3O_4 と Fe_2O_3 の焼結度の差異は認められない。これは、本実験で用いた試料は非常に微細なもので(0.3~0.5 μ)焼結のときに比較的低温で Fe_3O_4 粒子が酸化してしまい Fe_2O_3 となるため、差異が生じなかったものと思われる。

天然試料について： 図5は前述した天然産の磁鉄鉱と赤鉄鉱粉末の成型試料を各温度で1時間加熱し、線収縮率を求めたものである。天然産試料においては、同一線収縮率を示す焼結温度は人工試料にくらべかなり高く、また1300°C以下においては赤鉄鉱の焼結度が磁鉄鉱のそれより小さいことが認められる。なお、図5には赤鉄鉱の焼結性を改良する目的で赤鉄鉱中に10%の天然産褐鉄鉱を加えた粉砕試料と赤鉄鉱のみの試料のときと同じく《《分間粉砕し焼結した場合もプロットした。

これらの結果は圧壊強度を測定したつぎの図6をみるとさらに顕著である。なお、成型試料の急速昇温のときは、ペレットの場合と異なり外側にマスタイトの殻が生じ内部にはマグネタイトの殻が残留している二重構造は認められなかった。

Cookeらは磁鉄鉱から作った焼成ペレットの結合の一種として磁鉄鉱粒子の外殻が酸化して Fe_2O_3 となり相互に結合が行なわれるとしているが、以上の結果からも磁鉄鉱が赤鉄鉱より焼成され易いのは磁鉄鉱や褐鉄鉱が変化して生じた人工的な Fe_2O_3 は焼成に対して天然の赤鉄鉱より活性的であるためとの

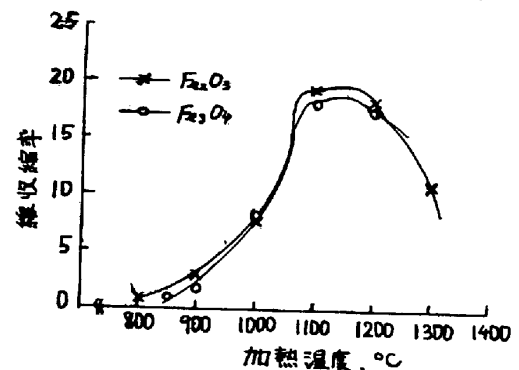


図4 人工酸化鉄の空气中における焼結

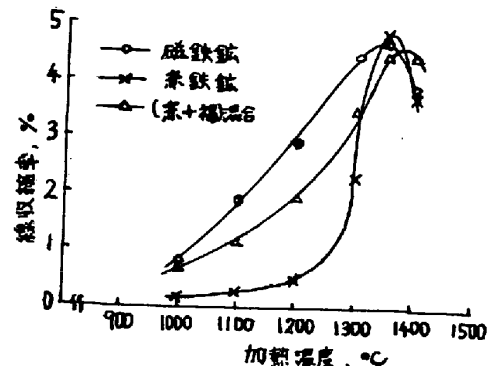


図5 天然産鉄鉱石の空气中における焼結

解釈が生まれてくる。

人工的 Fe_2O_3 がより活性的であるという仮定をさらに検討するため、赤鉄鉱の44 μ の粉砕産物に対して人工の Fe_2O_3 、 -20μ の天然産褐鉄鉱および -10μ の天然産赤鉄鉱を各々配合率を変えて配合し、焼成実験を行なったのが図7と図8である。焼成温度は 1200°C 、焼成時間は1時間である。

図7をみると、 -10μ の天然産赤鉄鉱を配合した結果は配合率の低いところでは圧壊強度がゆるやかに上昇していく。一方 -10μ の赤鉄鉱とはほぼ等しい平均粒径をもつ天然産褐鉄鉱を配合した場合は、配合率の低いところでも相当大きな強度をもっており、褐鉄鉱から生じた人工的 Fe_2O_3 は赤鉄鉱粒子間を結合する作用が強いものと思われる。なお、粒径のより小さい試薬から作った人工の Fe_2O_3 の配合の場合も比較のためプロットした。また、図8を図7と比較してみると、図8において線収縮率の変化がなめらかなのは粗粒子間にかみ込まれた細粒の収縮が線収縮率に対して支配的であり、粗粒子間の空隙に密に充てんされた細粒の焼結が強度に対して支配的であると考えられる。

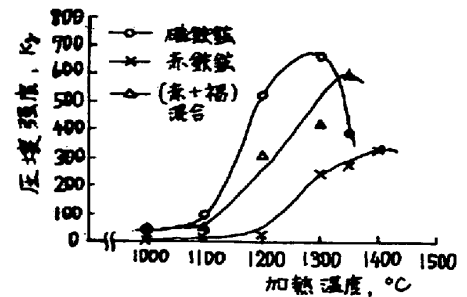


図6 成型試料の圧壊強度

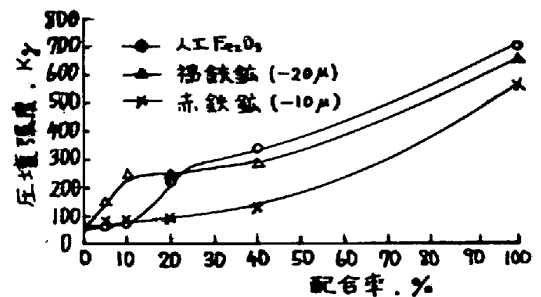


図7 配合率と圧壊強度の関係

5. 総括

1). 真空中で人工の酸化鉄の焼結性を検討すると、 Fe_2O_3 の方が Fe_3O_4 よりも焼結性が優れ、焼結の活性化エネルギーも低い。また、本実験の結果では拡散性の小さいイオンの拡散が焼結を支配していると思われる。つまり、 Fe_2O_3 では Fe^{3+} イオンの、 Fe_3O_4 では O^{2-} イオンの拡散が焼結を支配していると思われる。

2). 天然産の磁鉄鉱および褐鉄鉱配合試料の空気中における焼成では、焼成による生ずる人工的 Fe_2O_3 が粒子相互の結合に大きな役割を演じている。この結合は人工的 Fe_2O_3 にもみられ、天然産の赤鉄鉱粒子に比較して人工的 Fe_2O_3 はより活性的であると考えられる。

3). 空気中で人工の酸化鉄を焼結させたところ、 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の間には焼結性の差異は認められなかった。

文 献

- 1) W. D. Kingery and M. Berg : J. Appl. Phys., 26, 1205 (1955)
- 2) 岡村俊彦, 増田良道, 菊田貞雄 : Sci. Rep. R.I.T.U., A, 1, 357 (1949)
- 3) L. Himmel, R. F. Mehl and C. E. Birchenall : J. Metals, 5, 827 (1953)
- 4) S. R. B. Cooke and T. E. Ban : Trans. A.I.M.E., 193, 1053 (1952)

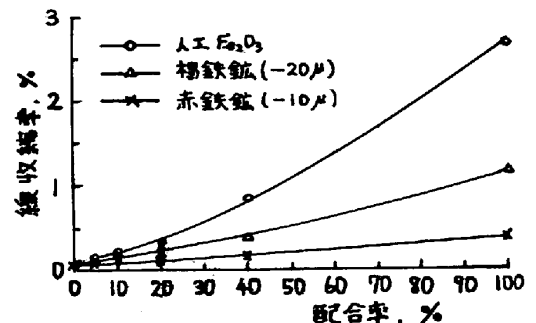


図8 細粒の配合による線収縮率の変化