

論 文

UDC 546.72-31 : 621.762.404 : 669.046.464 : 546.262.3 : 620.191.33 : 669.094.1

異種酸化物含有ヘマタイト圧粉体とその焼成体の
水素還元過程における膨張と収縮*

鈴木 良和**・佐山 惣吾***・西田 恵三****

Expansion and Contraction during Hydrogen Reduction of Green
and Pre-heated Hematite Compacts Containing Foreign Oxides

Yoshikazu SUZUKI, Sogo SAYAMA, and Keizo NISHIDA

Synopsis:

Effects of SiO_2 or Al_2O_3 added to green or pre-heated hematite compacts on the expansion/contraction of the both compacts when reduced in a hydrogen atmosphere were studied by measuring changes in the electrical resistance and thermal expansion/contraction and by examining the relationship of the degree of reduction to the electrical resistance and thermal expansion/contraction. The results obtained are as follows:

- (1) Green compacts are reduced fast in the style of a uniform type where the reduction proceeds simultaneously at the inner parts as well as at the surfaces, while pre-heated compacts are reduced slowly in accordance with the core model where the reduction proceeds gradually from the outer to the inner parts.
- (2) In case of green compacts, the smaller the oxide particle size is, the slower the reduction rate is and also the less the shrinkage due to reduction is.
- (3) Cracking of green and pre-heated compacts containing foreign oxides must be due, among other causes, to the local stresses in compact matrix attributable to the difference in shrinkage among the contained oxides of different sizes and, in some cases, to the so-called phase-separated structure.
- (4) A clear relationship of the electrical resistance and the expansion/contraction is observed over about 95% reduction in case of green compacts except the compact containing γ -alumina and, in case of pre-heated compacts, over about 90% reduction when silica is contained and over about 60% reduction when alumina is contained.

1. 結 言

一般に鉄鉱石はその銘柄により組成の異なる性状を有するため、直接に還元される場合これらが還元におよぼす影響は無視できない。特にその要因として脈石成分による影響が注目されている。これらの基礎的なものとして焼結鉱、または自溶性ペレット等の検討を目的とした試薬の酸化鉄に異種酸化物を固溶させたものについての研究がある^{1)~4)}。たとえば、井口らの報告³⁾⁴⁾によればヘマタイト、マグネタイトおよびウスタイトにそれぞれ添加した異種酸化物の種類により、水素還元過程で還元鉄の気孔径と気孔容積に差を生じ、このことが還元速度ならびに還元された鉄の性質を変える原因として指摘

されている。しかしながら、粉状の天然鉱石を流動還元する場合の検討を目的として、これら酸化物と鉄酸化物とが必ずしも固溶せずに混合状態で共存している場合、還元過程における性状変化と混合酸化物が還元におよぼす影響については明らかにされていない。したがって、天然鉱石に近い状態で存在する異種酸化物が、還元過程において酸化鉄と反応することによる影響についての検討も必要となる。一方、還元過程において鉄鉱石のペレットまたはその焼成体の性状変化にともなう膨張、収縮について多くの報告^{5)~7)}がみられ、 1000°C における水素還元で約70%の膨張が認められている⁸⁾が、 900°C 以下の温度では異常膨張があらわれないことから、性状変化にともなう系統的な検討はあまりみられない。こ

* 昭和53年4月本会講演大会にて一部発表 昭和54年10月17日受付 (Received Oct. 17, 1979)

** 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 17-2-1 Higashinijo Tsukisamu Toyohira-ku Sapporo 061-01)

*** 北海道工業開発試験所 工博 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido)

**** 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

では還元過程で鉄鉱石中の脈石成分が還元される鉄鉱石の膨張、収縮におよぼす影響について調べた。すなわち、脈石成分として多く含まれているアルミナ、シリカの粒径の異なるものを高純度ヘマタイト粉末にそれぞれ混合した圧粉体の焼成の有無による膨張、収縮の相違を調べるため、電気抵抗と熱膨張率の変化により還元ならびに焼結にともなう膨張収縮量を連続的に追跡した。一般に物質の相変化にともなう電気的な性質⁹⁾、ならびに粉末粒子間の接触状況の変化^{10) 11)}は電気抵抗の測定から求めることができ、これまで純金属粉末の焼結現象について電気抵抗の測定により検討してきたが¹²⁾、さらにここでは熱膨張率と電気抵抗との相関から、膨張収縮機構ならびにこれにともなうき裂の発生について考察した。

2. 実験方法

市販の高純度ヘマタイト粉末 (99.9% Fe_2O_3 , -325 mesh) の中に異種酸化物として前報¹³⁾で用いた粉子径 $1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の α -シリカ、 α -アルミナ試薬、および $150 \sim 200 \text{ \AA}$ の微粒の無定形シリカ、 γ -アルミナ (いずれも 5 wt%) をできるだけ均一になるように混合したのち、 15 t/cm^2 の圧力で直径 12.8 mm 、厚さ 1.0 mm または 2.5 mm の大きさに圧縮成形したもの、およびこれらを大気中 1100°C で 6 h 加熱処理したものを準備した。これらの試料をデモンション法で測定した見掛け密度は、圧粉体ではいずれも $2.8 \sim 3.1 \text{ g/cm}^3$ であるが、これらを焼成したものは $4.5 \sim 5.1 \text{ g/cm}^3$ となる。熱膨張率測定用 (直径約 3.0 mm) または電気抵抗測定用 (直径約 10 mm) の圧粉体およびその焼成体を水素中 (純度: 99.99%, 100 cc/min) で加熱 (昇温速度 10°C/min) しながら熱膨張率ならびに電気抵抗を測定し、一方、所定の温度からアルゴン中で急冷した試料は還元率の測定に用いた。

電気抵抗の測定方法は四端子法であり、圧粉体の厚さ方向の両端に設置した銅製の網状電極から電流ならびに電圧用リード線を取り出し、スプリングにより試料の収縮に応じて電極が追従できるようにした。測定条件は定電流を 0.1 A とし、圧粉体を水素中 10°C/min の昇温速度で加熱しながら電圧 (mV) を測定することにより電気抵抗の変化を求めた。焼成体の場合も同様にして測定した。

圧粉体およびその焼成体の膨張、収縮は堅型の熱膨張計を用い、試料に支持圧 (10 g) をかけて電気抵抗測定の場合と同様に連続的な測定をした。なお比較のためヘマタイトの板状単結晶 ($\langle 0001 \rangle$ 方向) の電気抵抗変化ならびに熱膨張率変化も同様求めた。

Table 1. Oxygen remaining in reduced iron obtained by gas analysis.

Specimens	Analytical result of oxygen in reduced iron (wt%)
5 wt% α - SiO_2	1.60
5 wt% amorphous SiO_2	0.83
5 wt% α - Al_2O_3	0.12
5 wt% γ - Al_2O_3	0.53

(Reduced at 900°C for 4 h in H_2)

圧粉体の還元後における反応生成物の分析は、X線回折ならびに前回と同様にして¹³⁾ XPS でおこない、励起 X線には $\text{Al}_{K\alpha}$ 線を用い、カーボンのピーク位置を基準にしてチャージングシフトの補正をした。なお反応生成物の分析用試料はヘマタイトと異種酸化物の混合圧粉体をウスタイトと平衡状態で反応させるため、水蒸気混合水素中 ($60\% \text{H}_2\text{O}$)¹⁴⁾ で 850°C 、1 h 還元したものを用いた。

還元率 (R) の測定は、還元後の試料 (W_b) を再酸化 (W_a : 還元された試料約 5 g を大気中 900°C 、2 h 焼いて酸化させる) し、これらの重量差 ($W_a - W_b = 0 \sim 1.5 \text{ g}$) から (1) 式により求めた。

$$R = 1 - \frac{2.33(W_a - W_b)}{\{0.95 - (W_a - W_b)\}} \dots\dots\dots (1)$$

また、還元率の高い (90% 以上) 試料では、迅速自動ガス分析装置 (キャリアーガスにヘリウムを用い、上下の銅電極の間に、試料を装入した黒鉛のつぼをはさんで通電加熱し、残留酸素が黒鉛のつぼと反応して発生した CO_2 ガス量を熱伝導度から求める方式) で酸素量 (O_t) を求め、(2) 式により還元率 (R) を出した。この場合、還元鉄中

$$R = 1 - \frac{2.33A(O_t - O_g)}{\{0.95 - (O_t - O_g)\}} \dots\dots\dots (2)$$

の異種酸化物から抽出される酸素量 (O_g) は、酸化物の種類により燃焼温度と時間で差異があり¹⁵⁾、これら圧粉体を 900°C 、4 h 水素中で還元した場合の酸素抽出量を求め、この値を還元率 100% のときに異種酸化物から抽出された酸素量 (O_g) と考えた。それぞれの値を Table 1 に示す。なお A は標準試料で得られる補正值 (1~3) をあらわす。

圧粉体およびその焼成体の還元前後の組織観察は走査電子顕微鏡でおこなった。

3. 実験結果

3.1 ヘマタイト圧粉体とその焼成体の還元率におよぼす異種酸化物の影響

一般に製鉄用に用いられるペレットは、適当な強度を

保持させるため焼成処理がなされており、天然鉱石または焼成前の生ペレットに比べ密な組織を有する。したがって純ヘマタイトに異種酸化物を混合した天然鉱石に近い状態の圧粉体と、これら圧粉体を大気中で焼成したものについて比較検討した。

はじめに、水素中でのおのおの還元温度 (昇温速度: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) における純ヘマタイト圧粉体, ならびに各種酸化物を混合した圧粉体とその焼成体の還元率を Fig. 1 に示す。この結果圧粉体については $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ の間で還元率が約 90% まで急激に上昇しており, 500°C 以上では混合酸化物の相違による還元率への影響が認められる。すなわち, α -シリカ, α -アルミナ混合体は純ヘマタイトのみのものとほぼ等しい変化を示すが, 粒径の細かい無定形シリカ, γ -アルミナ混合体は還元率の上昇が少ない。一方, これら圧粉体を焼成したものでは, 圧粉体に比べて還元率の上昇が遅く, 純ヘマタイトのみの場合 700°C で還元率は 90% である。また, シリカ混合のものに比べアルミナ混合のものの還元率は低く, 700°C で 50% に達しない。したがって, 圧粉体の方がその焼成体に比べて還元率の上昇が著しく, いずれの場合も異種酸化物による影響が認められる。すなわち圧粉体では混合酸化物の粒径が微細なものが, また焼成体ではアルミナが還元率を低めているのがわかる。

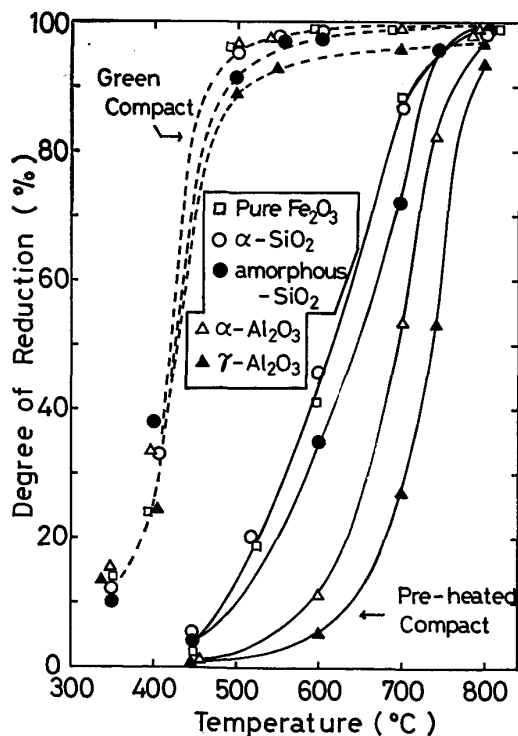


Fig. 1. Reduction curves of green or pre-heated hematite compacts containing oxides.

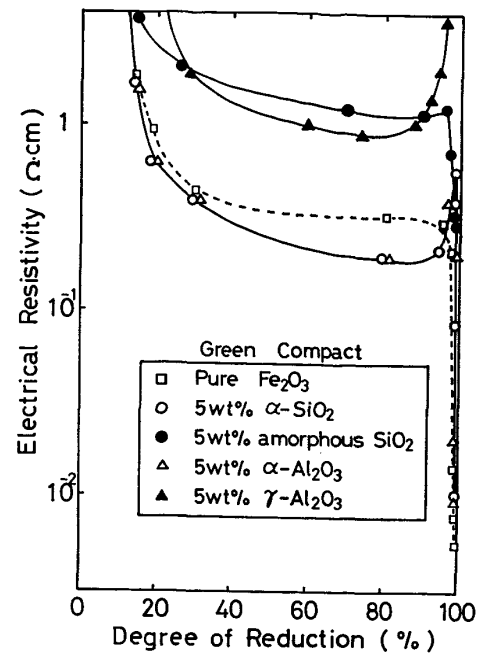


Fig. 2. Relationship between electrical resistivity and the reduction during in H_2 . (green hematite compacts containing foreign oxides, heating rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

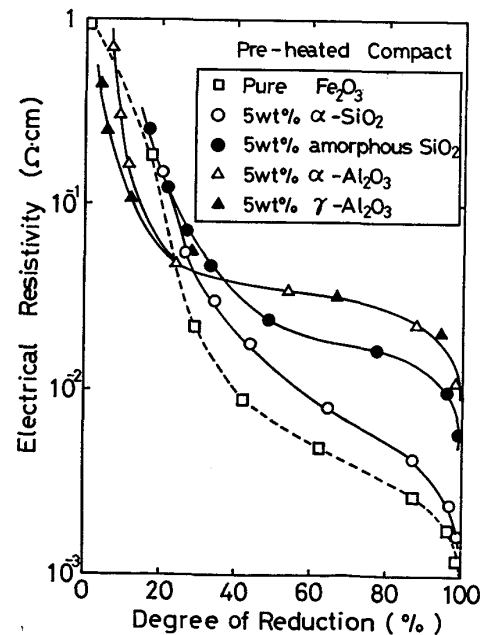


Fig. 3. Relationship between electrical resistivity and the reduction during in H_2 . (pre-heated hematite compacts containing foreign oxides, heating rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

3.2 還元過程における電気抵抗の変化

純ヘマタイトに異種酸化物を混合した圧粉体の還元過程における電気抵抗の変化を Fig. 2 に示す。なお純ヘマタイトのみの場合を点線で示す。還元率 20% までに急激な減少がみられ, さらに還元率約 85% まではゆる

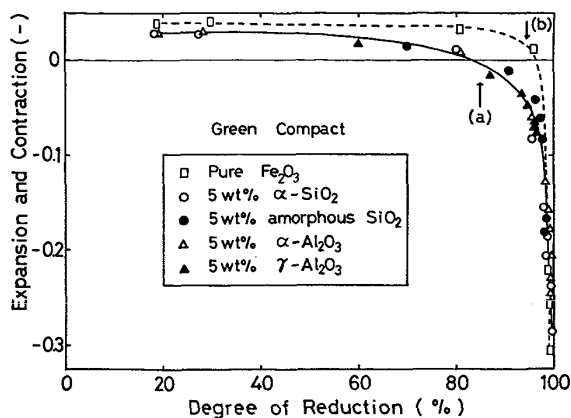


Fig. 4. Relationship between expansion/contraction and the reduction during in H_2 . (green hematite compacts containing foreign oxides, heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

やかな減少を示すが、純ヘマタイトのみの場合に比べて無定形シリカ、 γ -アルミナ混合体は電気抵抗が高く、 α -シリカ、 α -アルミナ混合体は低いところで変化している。還元率 85% をこえると、異種酸化物混合のものはいずれもわずかに増加した後、 γ -アルミナ混合体を除いて還元率 95% 以上で急激に低下している。次に焼成体

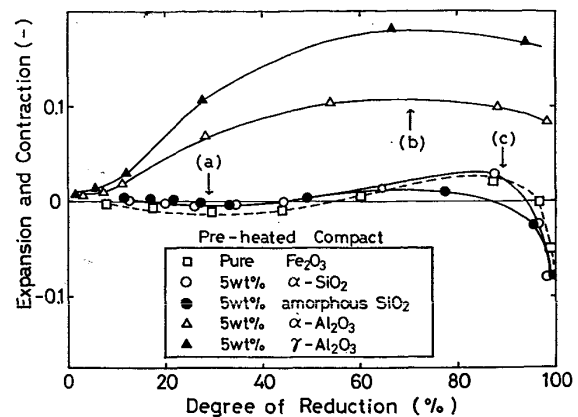
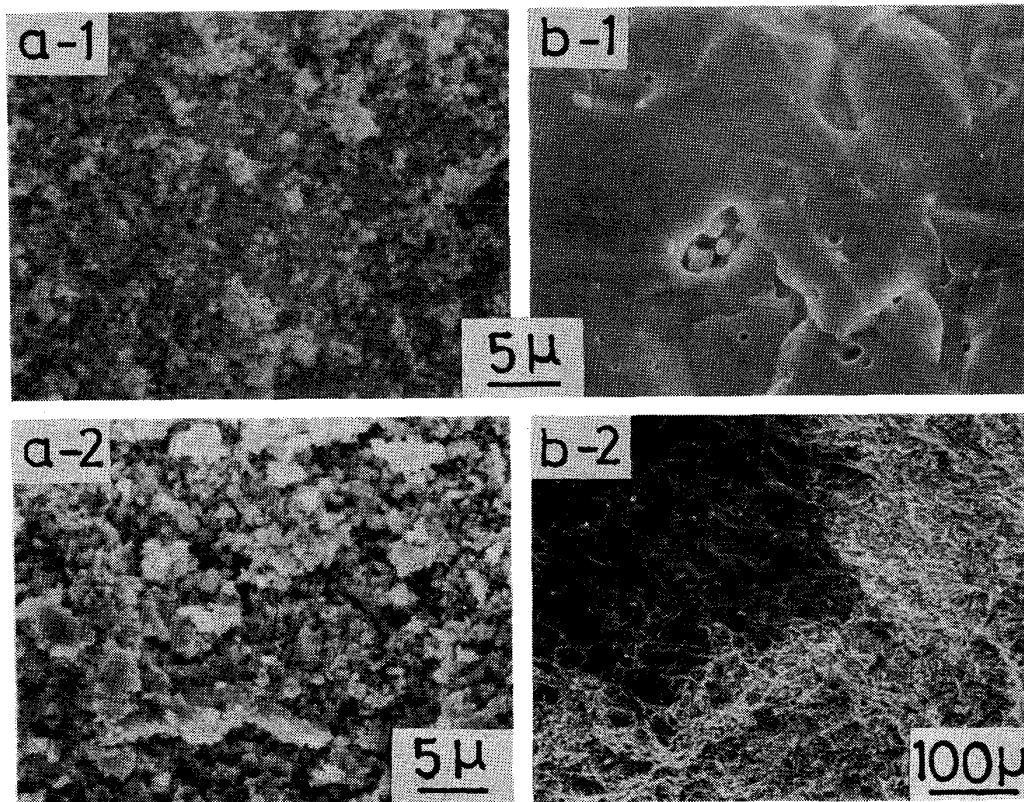


Fig. 5. Relationship between expansion/contraction and the reduction during heating in H_2 . (pre-heated hematite compacts containing foreign oxides, heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

の場合について Fig. 3 に示す。この場合は、還元率が約 30% までと 90% 以上で電気抵抗の減少が大きい。また還元率 30~90% の間における変化は、特にアルミナ含有の場合少ない。すなわち、圧粉体では粒径の大きな α -シリカ、 α -アルミナ混合体の電気抵抗に比べ、粒



(a-1) Green compact before reduction.
 (a-2) Green compact heated from room temp. up to 650°C . (98% reduction)
 (b-1) Pre-heated compact before reduction.
 (b-2) Pre-heated compact heated from room temp. up to 650°C . (65% reduction)

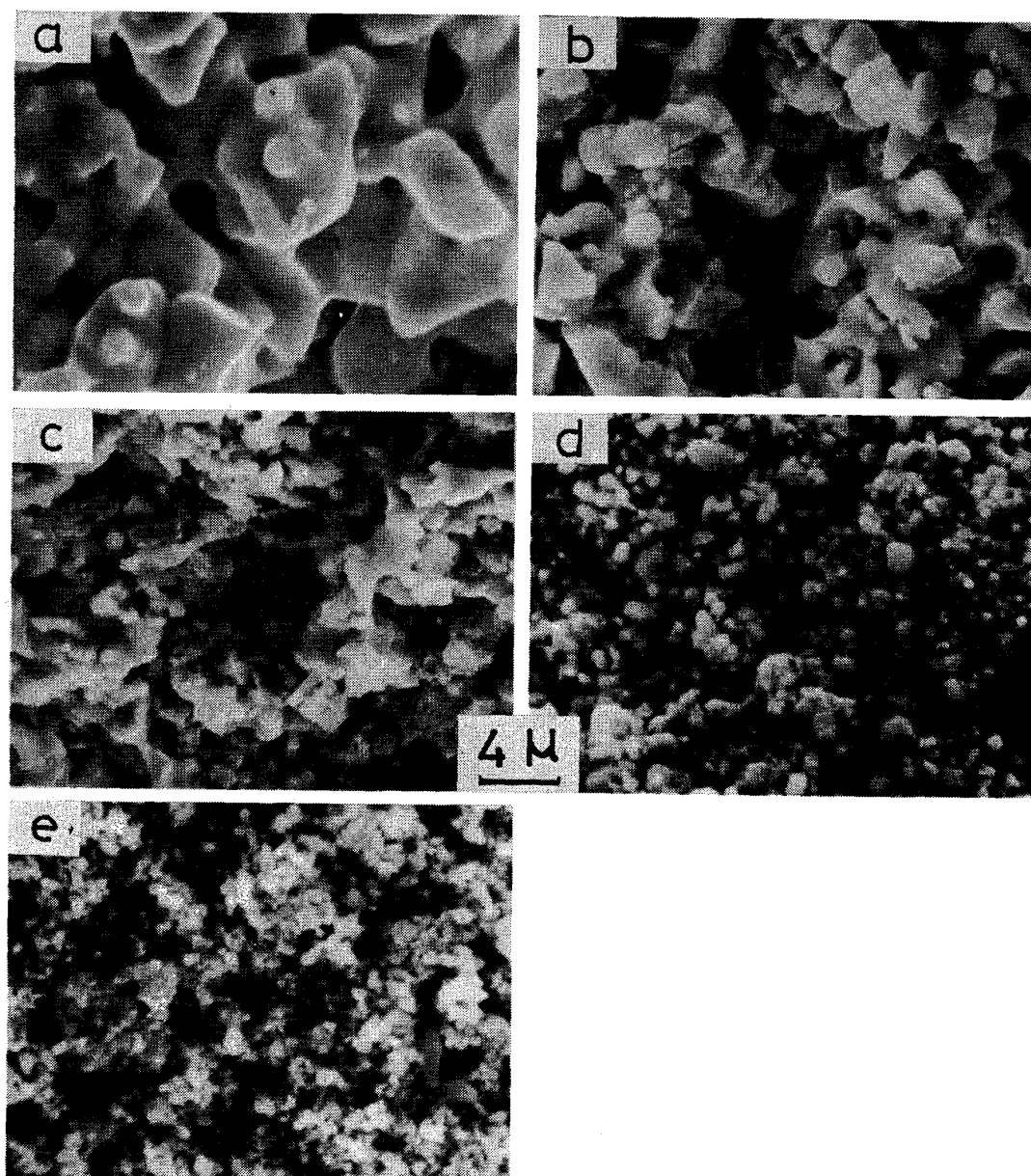
Photo. 1. Scanning electron micrographs of green or pre-heated hematite compacts during reduction in H_2 . (heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

径の微細な無定形シリカ, γ -アルミナ混合体は高い値を示し, 焼成体ではシリカ含有のものよりアルミナ含有のものはいずれも電気抵抗の高いのが認められる. なお異種酸化物の結晶形の違いによる影響は, ここでは明らかなでない.

3.3 還元過程における熱膨張率変化

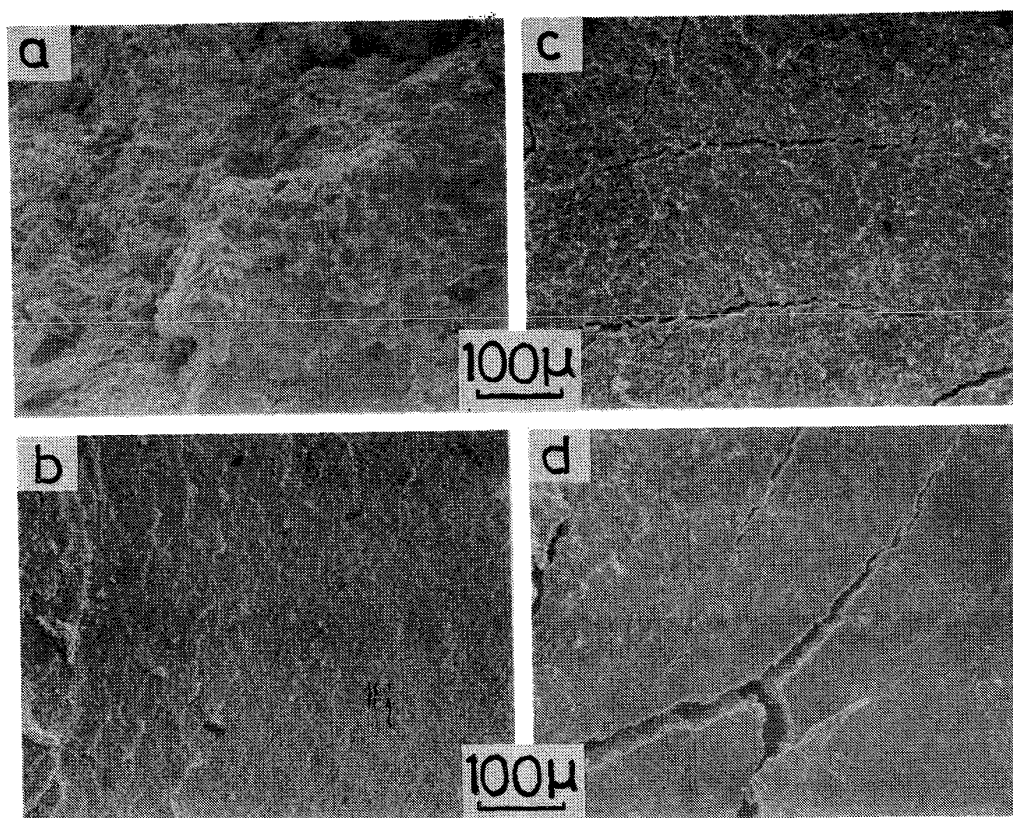
純ヘマタイトならびに異種酸化物を混合したヘマタイト圧粉体の熱膨張率変化について Fig. 4 に示す. 異種酸化物を混合したものはいずれも還元率約 85%(a) までわずかに膨張しており, 還元率 95%(b) 以上で収縮

が急激となり, 酸化物の違いによる相違はほとんどみられない. この場合点線で示した純ヘマタイトのみの場合に比べて収縮の開始が速いのは, 成形による圧粉体の見掛け密度の低い混合体の方が見掛け上収縮率も大きくあらわれたものと思われる. 次に焼成体の場合について Fig. 5 に示す. α -シリカ, 無定形シリカ含有の焼成体はいずれも点線で示した純ヘマタイトのものと同様に還元率約 30%(a) までにわずかな収縮がみられ, さらに還元が進むにともない多少膨張するが, 還元率約 90%(c) 以上で再び収縮する. 一方 α -アルミナ, γ -アルミナ含有の



- (a) No addition. (100% reduction)
- (b) 5 wt% α -SiO₂. (100% reduction)
- (c) 5 wt% α -Al₂O₃. (100% reduction)
- (d) 5 wt% amorphous SiO₂. (98% reduction)
- (e) 5 wt% γ -Al₂O₃. (98% reduction)

Photo. 2. Scanning electron micrographs of green hematite compacts containing foreign oxides kept at 850°C for 1 h in H₂. (heating rate : 10°C/min)



- (a) 5 wt% α -SiO₂. (98% reduction)
 (b) 5 wt% amorphous SiO₂. (98% reduction)
 (c) 5 wt% α -Al₂O₃. (97% reduction)
 (d) 5wt% γ -Al₂O₃. (93% reduction)

Photo. 3. Scanning electron micrographs of pre-heated hematite compacts containing oxides heated from room temp. up 800°C in H₂. (heating rate : 10°C/min)

ものは還元率の上昇にともないしだいに膨張が増大し、還元率約 70% 付近(b) で最大となりさらに還元が進むとわずかに収縮するが、もはや還元前の大きさまではもどらないことを示している。

3.4 圧粉体とその焼成体の還元組織

還元過程におけるヘマタイト圧粉体とその焼成体の試料断面の走査電顕による観察結果を Photo. 1 (a, b) に示す。試料は還元前の圧粉体 (a-1), またはその焼成体 (b-1), ならびにおのおのを熱膨張率の測定時と同じ条件で650°C (a, b-2) まで昇温した後ただちに冷却したものである。圧粉体は還元前の微粒子の集合体が還元によりわずかに成長しているのが認められる。焼成体はヘマタイト粒子が成長しても密な組織になつており、還元により表面から一定の厚さまで生成した多孔質な部分が観察される。

次に異種酸化物を混合したヘマタイト圧粉体の還元後の試料断面の組織について走査電顕による観察結果を、Photo. 2 (a~e) に示す。試料は水素中 850°C で 1 h 加熱したものである。(a) は純ヘマタイトのみのものであり、Photo. 1 (a-2) に比べ還元された鉄粒子が焼結して

大きく成長している様子が認められる。これに比べ (b) α -シリカ, (c) α -アルミナを混合した順で還元された鉄粒子の大きさが小さい。さらに (d) 無定形シリカ, (e) γ -アルミナを混合したものは、還元前の純ヘマタイト粒子とほとんど変らない大きさ (数 μ m) を示している。さらに、異種酸化物含有のヘマタイト焼成体の還元途中における試料断面を Photo. 3 (a-d) に示す。いずれも水素中 800°C まで加熱 (昇温速度: 10°C/min) した後急冷したものである。(a) は α -シリカ含有のもので、還元された微小な鉄粒子のマトリックスにシリカ粒子 (数 μ m) の分散がみられる。(b) は無定形シリカ含有のもので、シリカ粒子の確認は微細なために難しいが、圧粉体を還元した組織に類似している。一方、 α -アルミナ (c), または γ -アルミナ (d) 含有のものは網目状のき裂が認められ、特に γ -アルミナ含有のものは緻密なマトリックスに溝の深いき裂がみられる。これはアルミナ含有のものの熱膨張率が 700°C 付近で急増した後、さらに加熱し冷却しても還元前の大きさにもどらないことと一致する。

Table 2. Results of XPS analysis for binding energy of pure metals, pure oxides, and iron oxide containing silica or alumina.

Material	Element	Binding energy (eV)					
		Fe(2p3/2)	Fe(3s)	Fe(3p)	Al(2s)	Al(2p)	Si(2s) Si(2p)
Pure Fe Pure Al Pure Si		707.1	91.4	52.8	118.9	73.7	99 ⁽²⁰⁾
Pure Fe ₂ O ₃ Pure Al ₂ O ₃ Pure SiO ₂		710.5	93.5	55.8	119.3	74.2	154.8 103.7
Fe oxide-Al ₂ O ₃ Fe oxide-SiO ₂			92.5 92.3	54.8 54.8	119.0	74.0	152.5 101.0

Table 3. Results of X-ray diffraction of specimens before and after reduction in H₂.

Specimen	5 wt% α -SiO ₂	Amorphous 5 wt% SiO ₂	5 wt% α -Al ₂ O ₃	5 wt% γ -Al ₂ O ₃
Condition				
1100°C 6h in air	α -Fe ₂ O ₃ a : 5.032 Å c : 13.724 Å α -SiO ₂	α -Fe ₂ O ₃ a : 5.032 Å c : 13.724 Å	α -Fe ₂ O ₃ a : 5.023 Å c : 13.666 Å	α -Fe ₂ O ₃ a : 5.017 Å c : 13.677 Å
700°C in H ₂ 10°C / min	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO Fe Fe ₂ SiO ₄ α -SiO ₂	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO Fe Fe ₂ SiO ₄ SiO ₂ (tridymite)	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO Fe α -Al ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ FeO Fe FeAl ₂ O ₄

3.5 還元過程におけるヘマタイトと混合酸化物との反応について

3.5.1 異種酸化物混合ヘマタイト圧粉体

前報¹³⁾で示したように、純物質（シリカ、アルミナ）の結合エネルギーがケミカルシフトする状態を調べることにより反応生成物の存在を確認するため、異種酸化物を混合したヘマタイト圧粉体が 850°C でマグネタイトならびにウスタイトを生成する水素と水蒸気（60%）¹⁴⁾の混合雰囲気中で反応させた試料について、X線回折では異種酸化物との生成物の存在が確認できなかったため、XPSで分析した結果を Table 2 に示す。金属鉄、金属アルミニウム、珪素¹⁶⁾、ヘマタイト、アルミナ、シリカのそれぞれ純物質元素の結合エネルギーに対し、混合試料（ γ -アルミナ、無定形シリカ）を還元したものでは金属元素と酸化物元素の結合エネルギーの中間の値をいずれも示しており、これらの結果から生成物の存在が認められる。

3.5.2 異種酸化物含有ヘマタイト焼成体

異種酸化物を含有したヘマタイト焼成体の還元前ならびに 700°C まで水素中還元（昇温速度：10°C/min）し

たものについて、X線回折の結果を Table 3 に示す。 α -シリカまたは無定形シリカ含有の焼成体では、 α -ヘマタイトの格子常数が純 α -ヘマタイト（a : 5.0340 Å, c : 13.752 Å）に比べてほとんど変化していないが、 α -アルミナ、または γ -アルミナ含有のものはいずれも格子常数が小さく変化している。これらを 700°C まで還元するといずれも γ -ヘマタイトとウスタイトが大部分で、わずかにマグネタイトと金属鉄のピークが認められるほかに、シリカ含有のものはフェイアライト（Fe₂SiO₄）またはトリジマイト、また γ -アルミナ含有のものはスピネル（FeAl₂O₄）がそれぞれわずかに生成しているのが認められる。

4. 考 察

4.1 電気抵抗と熱膨張率との相関関係

ヘマタイトに異種酸化物を混合した圧粉体ならびにその焼成体を水素中で還元する過程で得られる電気抵抗と、膨張収縮の連続的变化をもとにおおのこの還元率における電気抵抗と熱膨張率との相関を求め、圧粉体とその焼成体との膨張収縮現象の相違について以下に述べ

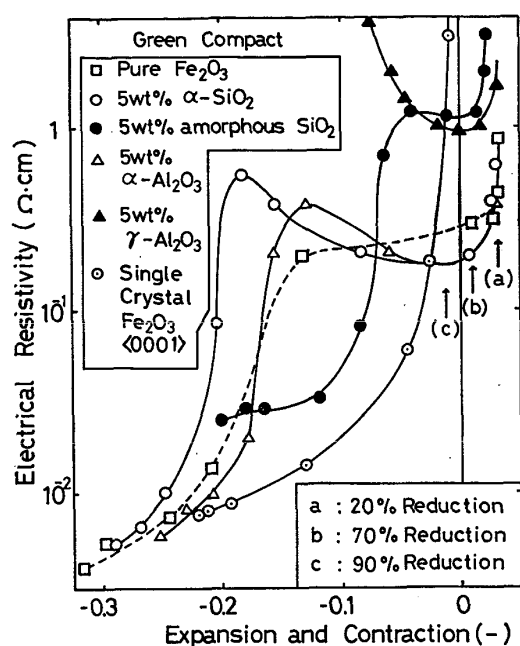


Fig. 6. Relationship between electrical resistivity and expansion/contraction during heating in H₂. (green hematite compacts containing foreign oxides)

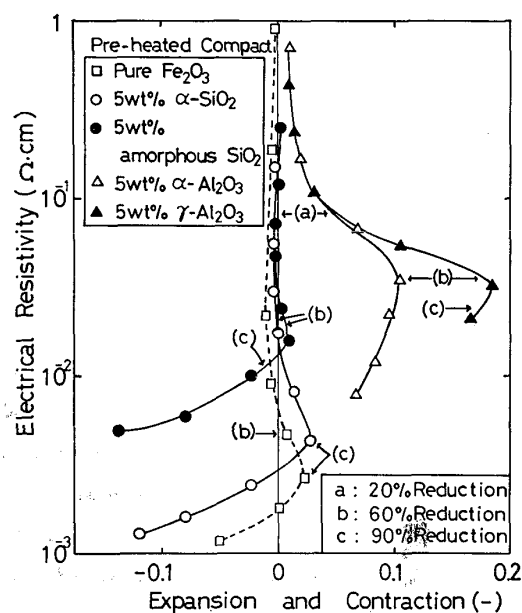


Fig. 7. Relationship between electrical resistivity and expansion/contraction during heating in H₂. (pre-heated hematite compacts containing foreign oxides)

る。圧粉体については Fig. 6 に、またこれらの焼成体については Fig. 7 にそれぞれの結果を示す。Fig. 6 で示したヘマタイト単結晶の場合は、収縮の増大にともない電氣抵抗が減少する曲線となる。純ヘマタイトの圧粉体は還元率約 20% (a) のところでわずかに膨張

した状態のまま電氣抵抗が減少し、還元率約 70% (b) で収縮量が急激に増大して還元率が約 90% (c) 以上では単結晶の曲線よりも収縮側にふくらんだ曲線になる。ここで微細な無定形シリカ混合の圧粉体は、電氣抵抗が高く収縮率の低いところで曲線がふくらみ、γ-アルミナ混合のものはわずかな収縮で電氣抵抗が急増する。粒子の粗い α-シリカ、α-アルミナを含む場合は、純ヘマタイトの曲線近くにふくらみがあらわれる。これらのふくらみは、異種酸化物と共存している結合の不十分な酸化鉄粒子が、還元鉄になる過程で再配列をとめないながら焼結するため、一時粒子間の結合部分がゆるみ電氣抵抗が増加してあらわれ、また γ-アルミナを含む場合は焼結が抑制され電氣抵抗が急増したものと思われる。このように Fig. 6 で得られる還元過程の曲線の相違から、混合した異種酸化物の違いによる圧粉体の膨張収縮と還元された鉄粒子間の結合状態の相違を定性的に推定することができる。さらにこれらの現象を定量的に解析するには、還元による圧粉体の気孔容積変化との関連で検討する必要がある。次に焼成体の場合は、Fig. 7 に示されるように特に純ヘマタイトのものおよびシリカ含有のものは、電氣抵抗の低下が著しいにもかかわらず、還元率約 60% (b) までの膨張収縮の変化量が少ない。また電氣抵抗の減少にともなう収縮が大きくあらわれるのは、圧粉体に比べて電氣抵抗が低く、約 10⁻² Ω·cm 以下のところである。これに比べアルミナ含有の焼成体は、電氣抵抗の低下にともない膨張する曲線となり、シリカ含有のものより電氣抵抗の高いところ (b: 還元率約 60%) で収縮に変わる。

以上のように、ヘマタイト単結晶のような均質な結晶体は還元過程における収縮率の増加が電氣抵抗の低下に対応しているが、微小粒子の集合体である圧粉体または焼成体、さらにこれに不純物を含むものは還元率が約 90% までの間に複雑な変化を示すことがわかる。すなわち異種酸化物を含む圧粉体または焼成体の還元による化学的变化にともなう物理的变化を、外側から膨張収縮量として、また内部の変化を電氣抵抗で測定した場合、還元反応初期では膨張収縮量変化に比べて電氣抵抗の減少が著しいため、両者を対応させるのは困難である。

還元過程における圧粉体の内部組織をみると、Photo. 1 (a-2) で示されるように還元が試料内部で均一に進むので焼成体に比べ還元の進行が速く、還元率が約 95% 以上になると個々の粒子の結合により圧粉体の収縮にともない電氣抵抗の減少となつてあらわれる。また、焼成体の場合も還元率が約 90% 以上で圧粉体と同じような収縮率と電氣抵抗との相関は認められるが、還元率 90%

まではほとんど収縮しないで電気抵抗の著しい低下を示す。これは圧粉体に比べ焼成体の見掛け密度が高いので収縮が少なく、Photo. 1 (b-2) でみられるように試料表面から内部にむかつて還元が徐々に進行するため、多孔質な組織（ウスタイト）が比較的均一に広がるまで多少膨張するが、その後の焼結が進む過程で収縮率と電気抵抗の低下との相関があらわれるものと考えられる。一方、圧粉体の場合ヘマタイトからマグネタイトに還元される温度領域（400～500°C）で焼成体に比べて還元が速いのは、昇温過程で圧粉体の内部に水素が浸透し、圧粉体を形成する個々の微粒子が均一に還元されるためと考えられる。これに対応して電気抵抗の急激な減少、ならびに個々の酸化鉄微粒子の格子変態による膨張の総和が熱膨張率の増加としてあらわれたものと思われ、還元率 90% までの反応機構が焼成体とは異なることを示している。次に、異種酸化物の存在によるヘマタイト圧粉体の還元過程における膨張収縮への影響は、Photo. 2 (a～e) から明らかなようにシリカよりアルミナの方が、また微粒子の無定形シリカおよび γ -アルミナの方が還元された鉄粒子の焼結による成長を抑制するため、圧粉体の収縮のあまり進まないことが理解される。なお、焼成体の電気抵抗変化でシリカ含有のものとアルミナ含有のもの間に熱膨張率のような著しい相違がみられないのは、Photo. 3 (a～d) で示されるようにアルミナ含有の焼成体が緻密な状態で還元されて生じたき裂が比較的マクロ的な網目状であり、還元による結合部分の連続性を維持しているためであろう。

4.2 き裂の発生について

4.2.1 圧粉体の収縮率の相違による場合

異種酸化物の存在による膨張収縮への影響と還元過程におけるき裂の発生源との関連について次に述べる。

Photo. 4 には、純ヘマタイトに α -シリカまたは無定形シリカをそれぞれ混合し成形したもの、さらに両者を層状に同じ高さに充填して成形し、それぞれ 850°C、1 h 水素中で加熱したもの（昇温速度：10°C/min）についてのマクロ的な観察結果を示す。異種酸化物を単独に混合したものの表面にはき裂の発生が無く、層状に充填し成形したものは還元による収縮率の相違から生じたと思われるき裂が数ヶ所にわたって認められる。これは Fig. 1 で示したように α -シリカ混合の圧粉体に比べ無定形シリカ混合の圧粉体の還元は遅く、さらに各還元率における収縮率は Fig. 4 および Fig. 6 で示されるように、 α -シリカ混合のものに比べ無定形シリカ混合のものが小さいため、両者の境界付近に歪みが生じたものと考えられる。

4.2.2 焼成体の異種酸化物が固溶体から析出する場合

Table 3 に示した X 線回折結果から、アルミナを含有する焼成体の α -Fe₂O₃ は格子常数の変化量が大きく、アルミナを固溶していることを示している³⁾。これを 700°C まで還元すると γ -アルミナ含有のものに析出したと思われる FeAl₂O₄ のピークがわずかに認められた。なお粒径の大きな α -アルミナ含有のものには α -Fe₂O₃ の格子常数のわずかな変化から固容量が少ないため、析出量も少なく確認できなかったものと思われる。一般に、ヘマタイトとアルミナは 1100°C 付近で焼成すると固溶する¹⁷⁾¹⁸⁾ため、ヘマタイト粒子の焼結ならびに成長を阻止する効果が小さく緻密な組織となる。しかしながら還元過程で固溶限界が狭くなるにともない固溶していたアルミナが析出する¹⁷⁾¹⁸⁾ので、還元が進んで析出量が多くなるにともないそのまわりの歪みも大きくなり、その結果網目状のき裂を生じたものと考えられる。

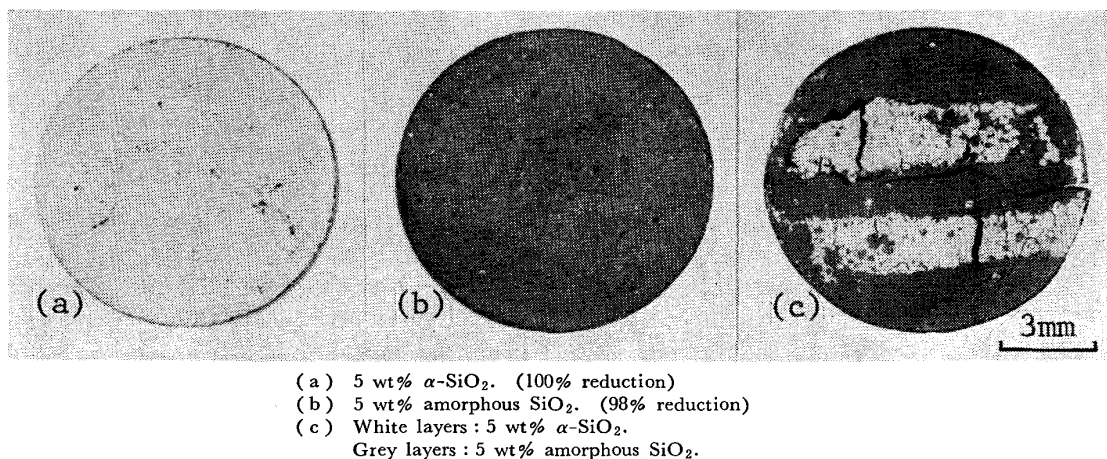


Photo. 4. Macro-observation of green hematite compacts containing silica of different size particles kept at 850°C for 1 h in H₂. (heating rate: 10°C/min)

一方, Table 2 で示した結果からヘマタイトとシリカは粒子表面でわずかに反応生成物が認められるが固溶はしない¹⁷⁾¹⁸⁾ため, 焼成または還元過程でヘマタイト粒子の成長を阻止した状態で焼結, または還元反応が進むものと考えられる. したがって, アルミナを固溶した焼成体の還元率がシリカの場合に比べて低くなるのは, 還元にもなう相分離が抵抗になっているためと思われる. なおアルミナを混合した圧粉体を焼成しないで還元した場合は, 十分に固溶されない状態で還元されるため, 相分離の影響は少なく, 還元率の著しい低下やき裂の発生がほとんど無いのであろう.

5. 結 言

純ヘマタイト粉末に異種酸化物として粒径の異なるシリカ, またはアルミナを混合した圧粉体ならびにその焼成体の水素還元過程で, 含有酸化物が膨張収縮におよぼす影響とき裂の発生について, これらの性状変化にともなう電気抵抗と膨張収縮率の変化を追跡することにより両者の相関から検討した. 得られた結果をまとめると次のようになる. (1) 還元過程において, ヘマタイト圧粉体は還元が均一に進むのに対し, 焼成体は表面から中心にむかつて還元が進む. したがって, 圧粉体は個々のヘマタイト粒子が均一にマグネタイトになるところで熱膨張率が大きくなる. 一方, 緻密な焼成体は, 還元が内部まで進んで多孔質になるところでわずかに熱膨張がみられる. (2) 異種酸化物を含むヘマタイト圧粉体は, 還元過程で純ヘマタイトならびに酸化物粒子の大きな α -シリカ, または α -アルミナを含むものに比べ, 微粒子の無定形シリカまたは γ -アルミナを含むものの還元率が低い. 一方焼成体では, シリカを含むものに比べアルミナを含むものの還元率が低い. (3) 純ヘマタイトならびにシリカ含有の焼成体は, 還元過程で熱膨張率変化がほぼ同様であるが, アルミナ含有のものは還元率が約 60% のところで熱膨張率の増加が著しくなり, き裂を生じるためその後の収縮量は少ない. これはヘマタイトに固溶しているアルミナが析出するためと考えられる. (4) 還元過程におけるき裂の発生は, 圧粉体では含有する異種酸化物の粒径の違いによる膨張収縮量の差で, また焼成体ではヘマタイトに固溶した異種酸化物が析出し, そのまわりに歪みを生じるために起きるものと考えられる. (5) ヘマタイト圧粉体またはその焼成体の還元過程における電気抵抗変化と膨張収率との相関は, 前者の場合 γ -アルミナ混合のものを除き還元率が約 95% 以上で, ま

た後者ではシリカ含有のものは約 90%, アルミナ含有のものは約 60% 以上の還元率で認められ, 還元された鉄粒子間の結合による焼結が追跡できる.

最後に, 研究を進めるにあたり御助言賜りました北海道大学工学部金属工学科の近藤真一教授, また XPS による分析で御協力いただいた北海道大学理学部触媒研究所研究生伊藤太郎氏および当所状態分析担当の主任研究官矢部勝昌氏, ならびに実験等で御協力いただいた北嶋國博氏に心から感謝の意を表します.

文 献

- 1) S. E. KHALAFALLA and P. L. WESTON: Trans. AIME, **239** (1967), p. 1494
- 2) R. PIEPENBROCK, K. KOCH, and G. TRÖMEL: Arch. Eisenhüttenw., **47** (1976), p. 141
- 3) 井口義章, 飯田真喜男, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 24
- 4) 井口義章, 井上道雄: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 34
- 5) 成田貴一, 前川昌大: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 318
- 6) 渡辺正次郎, 大竹康元: 鉄と鋼, **51** (1965), p. 247
- 7) 不破 祐, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **52** (1966), p. 231
- 8) W. WENZEL and H. W. GUDENAU: Stahl u. Eisen, **90** (1970), p. 689
- 9) 阿部龍蔵: 「電気伝導」新物理学シリーズ 8, (1969), p. 181 [培風館]
- 10) R. HOLM: "Electric Contacts, Theory and application", 4th edition, (1967), p. 190 [Springer Verlag, Berlin/Heidelberg/New York]
- 11) 早川宗八郎編: 「粉体物性測定法」(1973), p. 147 [朝倉書店]
- 12) Y. SUZUKI: Powder Met. **20** (1977), p. 74
- 13) 鈴木良和, 矢部勝昌, 西川泰則, 西田恵三: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 245
- 14) H. K. KOHL and H.-J. ENGELL: Arch. Eisenhüttenw., **34** (1963), p. 411
- 15) 池上卓穂, 神森大彦, 鈴木堅市: 日本金属学会誌, **29** (1965), p. 129
- 16) R. NORDBERG, H. BRECHT, R. G. ALBRIDGE, A. FAHLMAN, and J. R. V. WAZER: Inorganic Chemistry, **9** (1970), p. 2469
- 17) A. MUAN, E. F. OSBORN, 宗宮重行訳: 「製鉄製鋼における酸化物の相平衡」, (1971), p. 62, p. 76 [技報堂]
- 18) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDLE: "Phase Diagrams for Ceramists", The American Ceramic Society, Inc. (1964), p. 43, p. 59