

(47) 還元海綿鉄粉の性質について

東京大学工学部

○大蔵 明光・工博 松下 幸雄

On the Properties of As-Reduced  
Sponge-Iron Powders. 63237

Akimitsu OKURA and Dr. Yukio MATSUHITA.

I. 緒言

水素ガス、あるいは一酸化炭素をもちいて粉鉱石を低温にて還元することにより海綿状鉄粉が製造されることは、周知の通りであり、特に低温400°C, 500°C, 600°Cにおける海綿鉄粉が活性な性質があることは、すでに報告<sup>1)</sup>をしその原因についても結晶学的な検討を要することがほぼ明かとなつたので、その原因を結晶学的立場からX線装置により格子常数を求め、検討をくわえたのでその結果を報告する。

II. 実験試料と実験方法

X線解析に供した試料は、市販されている処のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>純度99.8%のものと、Goa産赤鉄鉱との2種である。前者の試料については、微少な粒子のため、流動還元用として適当でないので、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分解しない温度1100°Cで3h焼結し粉砕後篩分けをおこない、流動還元に適する範囲の粒度(28~100mesh)で使用した。また後者の試料は、塊状の鉱石を粉砕し28 mesh~100 meshの範囲で使用した。なお、還元を使用したガスは市販の純度99.6%水素をそのまま用いた。

Table 1. Chemical compositions of iron ores.

Ore	Chemical analyses (%)				
	T. Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
Pure Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.95	—	—	—	—
Goa Hematite	64.98	3.35	2.74	0.06	0.08

還元装置は既報<sup>2)</sup>の流動還元装置および小型の装置を試作し還元実験をおこない、採取試料はN<sub>2</sub>雰囲気中に大気との接触を完全に絶つためパラフィン封をして保存した。

実験方法は、還元開始より15mn, 30mnの二回に採取をおこない、小型装置については一回毎に装入し昇温還元後取出す方法をもちいた。特に小型装置については外側の電気炉の移動が可能で、透明石英管を使用したことにより炉内状況が観察できる利点がある。なお使用したX線装置は理学電機製のGeigerflexを用いてN<sub>2</sub>雰囲気中に保存せる試料をビニール袋中にN<sub>2</sub>ガス輸送により移し封印後、保持台に取付け解析をおこなつた。

3. 解析結果および考察

まず海綿鉄粉が非常に活性である事実について確認をしているが、天然鉄石(実験にもちいたものはhematite)からの海綿鉄に限られるのか否かを比較するために、市販のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて流動還元を行ない、天然鉄石と同様に活性であることをみとめたので一般にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から低温還元により海綿鉄を製造した場合、その海綿鉄は活

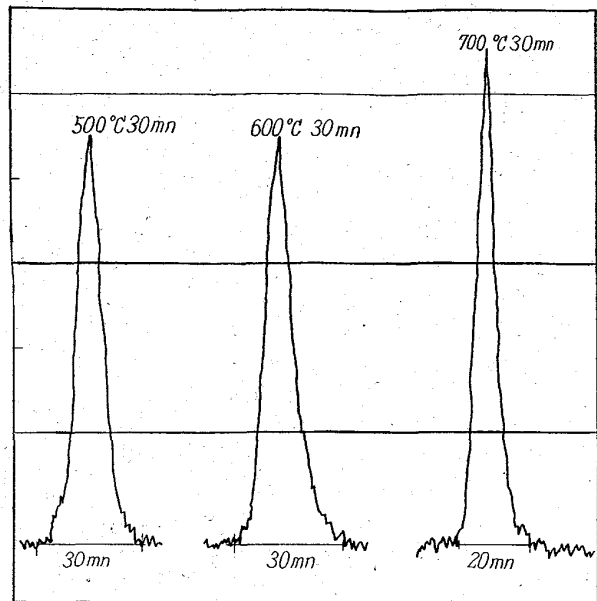


Fig. 1. Results of X-ray analyses of the iron powders reduced at 500°C, 600°C and 700°C.

性な性質をもっているという立場に立つて解析を行なつた。

Fig. 1にしめす解析図からもあきらかなごとく高温還元試料については解析巾がせまくback groundとの区別も明確であるのに比し、低温還元試料の解析巾は大きく、おなじ状態のもとでも約10mm位の相違がみとめられる。またback groundとの区別も明瞭でないことがわかる。

これらの解析図から海綿鉄の格子の歪み、あるいは格子欠陥のあることを推定し、X線解析図をもとに海綿鉄の格子常数を求めて鉄の格子常数(常温におけるα鉄の格子常数2.861Å)と比較してみた。製造せる海綿鉄の中に若干でも酸素が残っているならば、たとえばFeOとして残る場合は格子常数4.332Åの方向に大きくなることと考えられ、結晶格子内に歪みを生ずることは当然である。その処で還元率の高いものと、低いもの即ち還元時間15mnのものと30mnのものとの格子常数を求め、海綿鉄製造温度と格子常数との関係図をFig. 2にしめした。この関係図からも明らかな如く、還元温度の低い範囲特に400°C 15mnにおいては大きな格子常数の変化がみとめられる。これは、未還元部分の酸素原子による影響と考えられる。

還元率が高くなるに従つて、格子常数も漸次下り製造温度500°C 600°Cとその差が少くなり、製造温度700°C 800°Cにおいてはその変化も少く大体α鉄の格子常数と一致することがわかる。

つぎに還元時間30mnの試料で、還元率400°Cにおいて65%, 600°C以上の温度においては85%以上の試料をX線解析したもので、この解析図をFig. 3にしめす。

Fig. 2に示したと同様に、製造温度と格子常数との関係に明かな変化がみとめられるが、還元時間15mnの試料に比しその差が少ないことがわかる。これらの活性

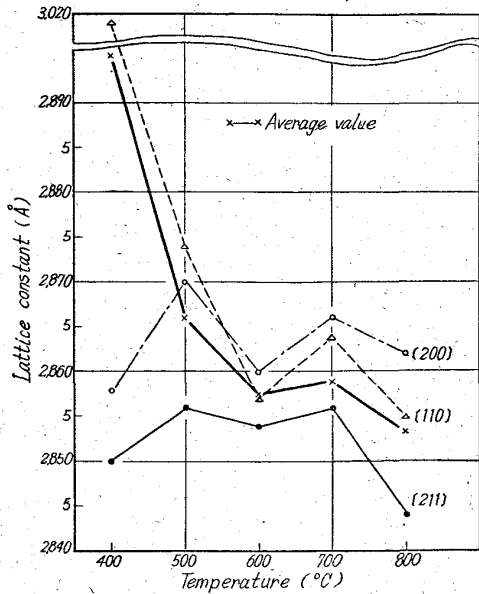


Fig. 2. Lattice constant of sponge iron reduced at each temperature. (Time of reduction: 15 mn)

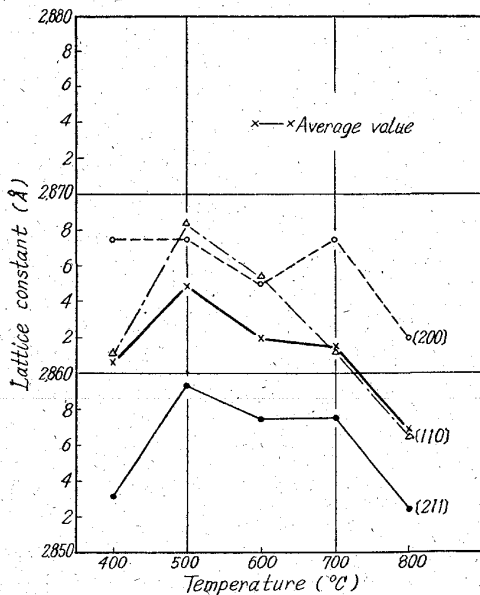


Fig. 3. Lattice constant of sponge iron reduced temperature. (Time of reduction: 30 mn)

な試料を再加熱することにより活性な性質を安定なものにし得る。この温度は 600°C 以上であつて、これは、例えば結晶固体が融解するとき、結晶格子中の原子が温度の上昇にともなつてエネルギーを増し、その振動の振幅がある限界に達したとき平衡の位置を保つことができなくなり融解する。この過程で原子の振動が大きくなるように、また、固溶体をつくる合金などにおいて、温度が融点に達しない前に結晶内部に拡散の現象があらわれるなどのように、歪んだ結晶格子を作っている海綿鉄中の鉄原子が 680°C を下限として原子振動をより起し易くなり、鉄原子の拡散により、歪みの取りのぞかれた体心立方格子を作り得ると考えられる。これは格子常数の上

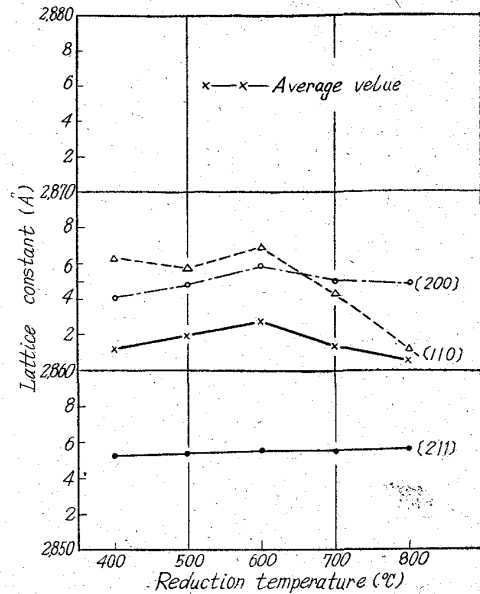


Fig. 4. Lattice constant of reduced spong iron followed by reheating at 68°C.

からも明らかである。その結果を Fig. 4 にしめす。一応 400°C から 800°C までの格子常数の変化に大きな相違がなく、2.861~2.863 Å 程度の測定値を示している。

以上のように結晶学的に格子常数を測定したが、なぜこのような相違を生ずるのかについて還元過程を解析してみると 400°C, 500°C においては、活性化エネルギーが  $E=19.525 \text{ kcal/mol}$  の値を示し、600°C~800°C において  $E=4.683 \text{ kcal/mol}$  の値を示している。これは Arrhenius の式からの計算値とよく一致する。ここで比較的低温において活性であることは還元反応の過程においてもいえる。その原因と考えられる現象として顕微鏡組織を観察すると、400°C, 500°C, 600°C で非常に多くの亀裂、穴、などが生じている。この現象により結晶内に歪みを生ずることが予想される。なお、還元過程から推察すると低温側では化学反応がより律速するとすれば、その場合の海綿鉄は、恐らく活性であろうし非常に不安定な状態で完全な体心立方格子 ( $\alpha\text{Fe}$ ) の結晶を作りえないのではないかと考えられる。

#### IV. 結 言

以上の結果から還元による海綿鉄粉の性質としては、  
1) 400°C, 500°C, 600°C の還元温度で還元率60% 以上のものは結晶格子内に歪を生じやすい。

2) 低温で還元した海綿鉄は非常に見掛けの表面積が大きい。

これらの性質が活性である原因のすべてであるとは考えられないが、大きな原因の一つであるものと見て報告するものである。

#### 文 献

- 1) 大蔵, 松下: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 369~370
- 2) 大蔵, 徳田, 松下: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1039~1044