

## 論 文

669.141.2-492:669.181.42  
還元海綿鉄粉の性質について\*

大 蔵 明 光\*\*・松 下 幸 雄\*\*\*

## On the Properties of Reduced Sponge-Iron Powders.

Akimitsu ŌKURA and Yukio MATSUSHITA

## Synopsis:

Sponge-iron powder, a product of a fluidized bed reduction by  $H_2$  or  $CO$  gas, was in a very active state; consequently, it was rapidly oxidized to  $Fe_3O_4$  or  $Fe_2O_3$  at room temperature even with only a trace of oxygen.

The lattice constant of the product will be treated as a function of the equilibria of reduction reactions by which the sponge-iron powder was formed.

The variation of the lattice constant of the product with the reduction temperature ranging from 500 to 600°C suggests a large variation of the lattice strain.

The specific area of the product at 500°C was observed to be  $0.9m^2$  per gram while at 800°C  $0.1m^2$  per gram.

The active state of the product may be attributed to the large value of the specific surface energy.

In order to prevent the oxidation of the product in the active state, the product must be heated above 680°C.

(Received 29 Jun. 1964)

## 1. 緒 言

直接還元法の研究が古くから数多くおこなわれているが、現在稼動されている方法は極めて数少なく、特に粉鉄石の事前処理(焼結処理)などをもちいなくて還元する方法、たとえば流動層法などは立地条件に左右される処が大きい。しかし、還元手段としては優れているにもかかわらず、企業化に至らない原因として考えられるのはまず還元によりできた海綿鉄の最終価格が高いことである。これらわ製品の使用目的などにもよるが、価格をさげる手段としては還元ガス利用率、還元温度などを特に検討する必要がある。そこで還元反応に最も効果のある温度因子について実験研究の過程で特に低温範囲で活性であることを経験したのでこの範囲の海綿鉄の性質について検討を加えてみる。

粉状鉄鉱石を水素、または一酸化炭素などによって還元をおこなう場合、還元温度が 500°C、および 600°C、還元時間 15min 以上で還元率約 60% 以上の海綿鉄粉は非常に活性であって、空气中に放置すると空气中の酸素と反応して発熱し、その反応熱によってさらに酸化が促進され、 $Fe_3O_4$ 、あるいは  $Fe_2O_3$  の高次の酸化物を生成する。これらの酸化現象についてはすでにいくつかの

文献で報告されている<sup>1)2)</sup>が、その酸化されやすい原因については報告されていない。著者らは、これらの原因を解明するために、既製の流動還元装置を用いて海綿鉄を製造し、特に常圧での流動還元と、 $1kg/cm^2 \sim 2kg/cm^2$  の加圧下の流動還元をおこない、できた海綿鉄の発火性を比較してみると加圧下の海綿鉄の方が酸化の現象が強く、空气中に放出すると同時に発火が認められた。これは窒素気流中で十分冷却後、なお顕熱を考慮し冷蔵庫中で冷却した試料についてである。そこでこの原因を考えてみると熱力学的に不安定な状態にあるものは大きな熱含量をもち、そのためにいろいろの熱力学的性状を示すが、活性化の基となる機構については、それぞれの場合に異なるものであると考えられる。たとえば、拡散過程を含む固相反応においては、イオン欠陥を含む度合が著しい活性化の基となることが考えられる。そこで粉体の活性を向上させる諸因子についてみると、

- 1) 格子欠陥 (線欠陥, 点欠陥)
- 2) 格子不整

\* 昭和38年4月, 10月本会講演大会発表  
昭和39年6月29日受付

\*\* 東京大学工学部

\*\*\* 東京大学工学部 工博

## 3) 比表面積

## 4) 表面エネルギー

以上の因子以外に熱、雰囲気などの影響も活性を向上させるものと推定できるが、海綿鉄の場合は、熱、雰囲気などは、常温、空气中で活性を示すのでここでは考慮しないで以上の4因子について考えてみる。

酸化鉄の還元過程を、鉄、酸素系の平衡論的立場から解析をすることにより、熱力学的に解明できるのではないかと、また、還元によって亀裂、気孔などの生成をとまなうところから、できた海綿鉄は結晶学的な欠陥構造をもっており、化学的性質に変化がおこるのではないかと、たとえば気孔、亀裂にとまなうと、ミクロ的には、新表面ができ表面自由エネルギーが増大する。それにとまなうと化学反応に影響を与えるとするならば、速度論的立場からより、むしろ結晶学的な解析が要求されてくる。また、新表面の生成にとまなうと表面エネルギーの増大を考えると各温度(還元温度)ごとに、それらの新表面の生成割合がことなると推定できる。そこで比表面積の測定が必要になる。これらの点を考え、結晶学的解析、平衡論的解析、還元にとまなう、表面積の変化を測定し検討を加えたので、その結果を報告する。

## 2. 実験試料と実験方法

活性の原因を調べるための試料は、市販されている純度 99.98% の  $Fe_2O_3$  と、ゴア産ヘマタイトとの2種で化学組成は Table 1 に示す。

Table 1. Chemical compositions of iron ores.

Samples	Elements	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>	72.4	—	—	—	—	
Goa hematite	64.98	3.35	2.74	0.06	0.08	

市販されている  $Fe_2O_3$  については微少粒子のため、流動還元用としては適当でないで、 $Fe_2O_3$  の分解しない温度、1200°C で 3 hr 焼結し粉砕後篩分けをおこない流動還元に適する粒度範囲(28~100 mesh) で使用した。また、ゴア産ヘマタイトについては、塊状鉱石を粉砕し、28~100 mesh の範囲のものを使用した。なお還元を使用した水素ガスは市販の純度 99.8% のものをそのまま使用した。

還元装置は既報<sup>3)</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、採取試料は窒素雰囲気中の硝子製小ビンに大気との接触を完全に絶つためパラフィン

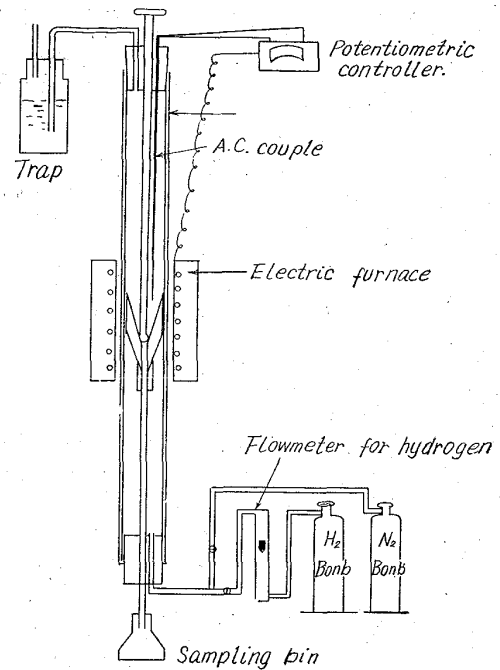


Fig. 1. Schematic sketch of reduction apparatus.

封をして保存した。

還元方法は、バッチ式で流動層中に粉鉱石を装入し、窒素気流中で昇温加熱し処定の温度に達した時に、水素ガスに切換え還元開始後 5min に 1 回、10 min, 20 min, 30 min とそれぞれ 1 回ずつ解析に必要な量を採取し保存した。小型装置については、窒素気流中に鉱石を装入し昇温、還元後 1 回毎に海綿鉄を採取する方法をもちいた。小型装置については Fig. 1 に示す。

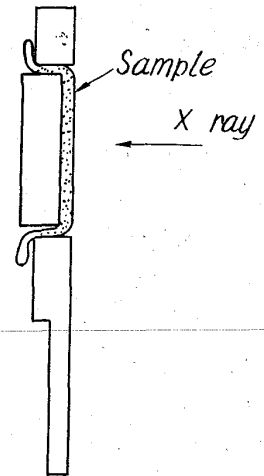


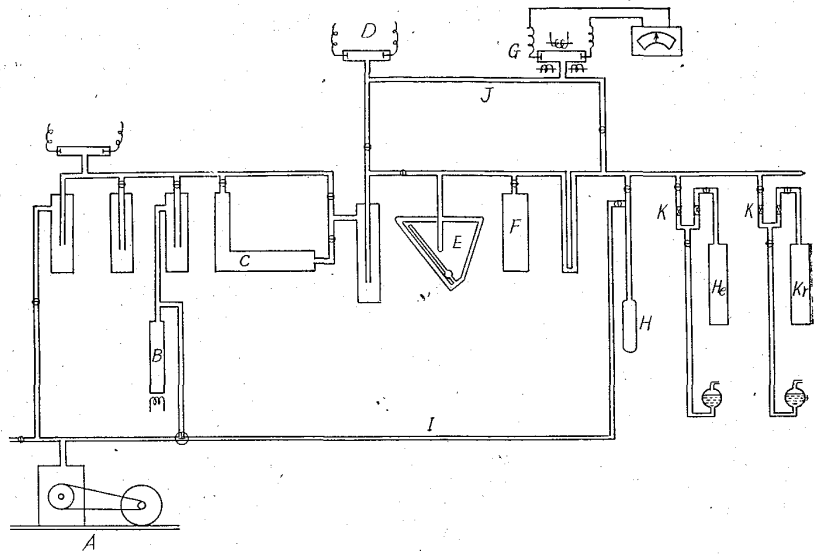
Fig. 2. Schematic diagram of sample holder.

特に小型装置については、外側の電気炉の移動が可能なこと、また、反応管に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。なお海綿鉄の X 線解析に使用した装置は、理学電機製のガイガーフレックスで、窒素雰囲気中に保存せる試料をビニール袋中に窒素ガス輸送により移し封印後特製保持台に取っけ解析をおこなった。Fig. 2 に保持台を示す。

比表面積の測定には、B. E. T. 法を使用した。吸着ガスとしては、比表面積が小さいものでも精度よく測定できるように液体窒素の沸点における飽和蒸気圧の低い

クリプトンガスを使用した。このB.E.T.装置については、Fig. 3に示す。

B.E.T.法の測定操作を簡単に述べると、まず(H)に測定用試料を空気との接触をさけて窒素輸送により装入し、(I)回路を開けて、(A)油拡散ポンプにより荒引きをおこない、真空度が良好になるのをまって(J)回路に切換え高真空にし、(G)、電離真空計にて真空度の測定をおこない、 $P=10^{-5}$  mmHgに到達するをまって、(H)を180°C位で加熱し試料に吸着せるガス(たとえば窒素)を吸引し、これらの操作を数回繰返し圧力が一定値に達した後に、(E)回転マクロード真空計にて真空度すなわち圧力を測定する。そして(F)よりあらかじめ用意したクリプトンガスを少量入れ、(H)を除く系の圧力を測定し、しかる後に(H)を開けてクリプトンガスを導入し、吸着せしめ平衡に達した後に回転マクロード



A; Vacuum pump  
B; Mercury diffusion pump  
C; Oil diffusion pump  
D; G. tube  
E; M. gauge  
F; Constant volume tube  
G; H. gauge  
H; Sample tube  
I; Low vacuum line  
J; High vacuum line  
K; Mercury gauge

Fig. 3. B. E. T. Apparatus.

真空計にて圧力を測定し、容積を算出する。これらの吸着前後の圧力差より、試料に吸着したガス量が算出できるわけである。すなわち、吸着ガスの算出は、まず第1回に装入された、ガスのモル数を考えると

吸着前のクリプトンガスのモル数は次式で表される。

$$P_1 V / RT \dots \dots \dots (1)$$

吸着後の系内に残るクリプトンガスのモル数は

$$P_1 V_s / R \cdot T_s = P_1 / R \cdot \alpha \dots \dots \dots (2)$$

したがって吸着クリプトンガスのモル数は

$$P_1 V / RT - P_1 / R \cdot \alpha \dots \dots \dots (3)$$

(3)式を標準状態の容積になおすと、この容積を  $V_{ad1}$  とすれば、

$$P_1 V / RT - P_1 / R \cdot \alpha = V_{ad1} \cdot 760 / R \cdot 273 \cdot 1 \dots (4)$$

これより

$$V_{ad1} = 273 \cdot 1 / 760 (P_1 \cdot V / T - P_1 \cdot \alpha)_{cc} \dots \dots \dots (5)$$

となり圧力  $P_1$  での吸着量が与えられる。

次にクリプトンガスを補って、 $P_2$  mmHg となったとすると、最初に吸着せしめた (H) 中に残っているモル数と  $V$  の容積の系内のモル数の和が全ガス量である。これより前回と同様に吸着せしめ標準状態でのガス量を出すと

$$V_{ad2} = 273 \cdot 1 / 760 \{ (P_1 + P_2 - P_1) / T \cdot V - P_2 \cdot \alpha \}_{cc} \dots \dots \dots (6)$$

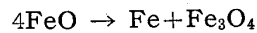
となり、このような方法で  $P_1 P_2 \dots P_i$  まで繰返し  $V_{ad1} V_{ad2} \dots V_{adi}$  の容積を算出する。ここで  $\alpha: V_s / T_s$  冷却

時の系の容積に対する冷却時の系の温度の比である。  
 $P$ : 圧力。

### 3. 解析結果および考察

#### 3.1 平衡論的解析

鉄、酸素平衡状態図からも明らかのように Wüstite は 570°C 以下の温度においてきわめて不安定である。すなわち、



にしたがって分解する。この反応の熱力学的自由エネルギーは

$$500^\circ C \dots \dots \dots \Delta F = -786 \text{ cal}$$

$$400^\circ C \dots \dots \dots \Delta F = -1940 "$$

$$300^\circ C \dots \dots \dots \Delta F = -3870 "$$

$$\text{常温}(25^\circ C) \dots \dots \Delta F = -6940 "$$

と 570°C 以下の温度では常に負の値をとる。そして、FeO 1 モルが常温で分解すれば、約 2.5 Kcal の発熱をすることが知られている。平衡状態図では存在しない Wüstite も、流動還元の場合 570°C 以下の低温でも方向性結晶化の原則にしたがって存在する。一旦生成した Wüstite は容易に常温にもちきたされ、そして格子の物理的釣合から、鉄とマグネタイトの中間層としての状態で安定化しているのであるが、これはあくまでも準安定の状態で、なんらかのきっかけで分解することが上の熱力学的数値からも予想されるのである。そこで

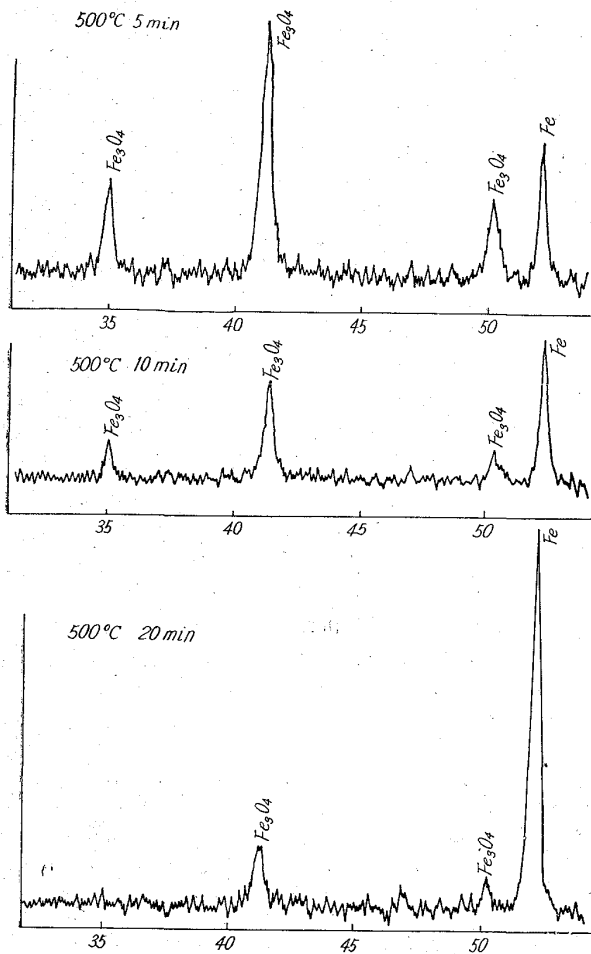


Fig. 4. Results of X-ray analyses of the iron powders reduced at 500°C.

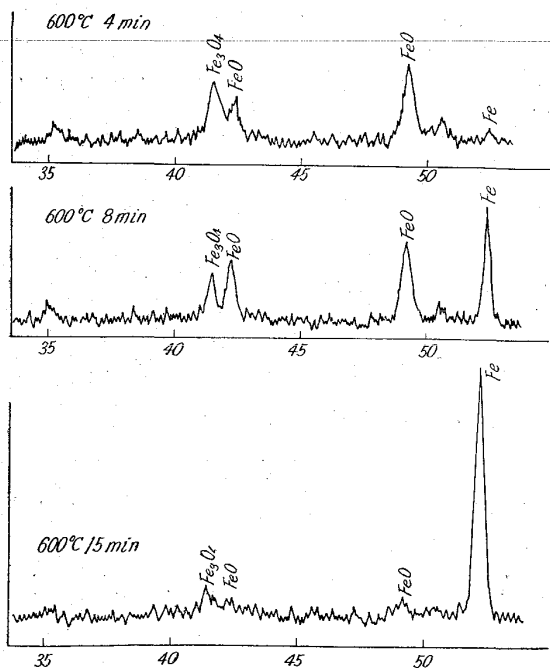


Fig. 5. Results of X-ray analyses of the iron powders reduced at 600°C.

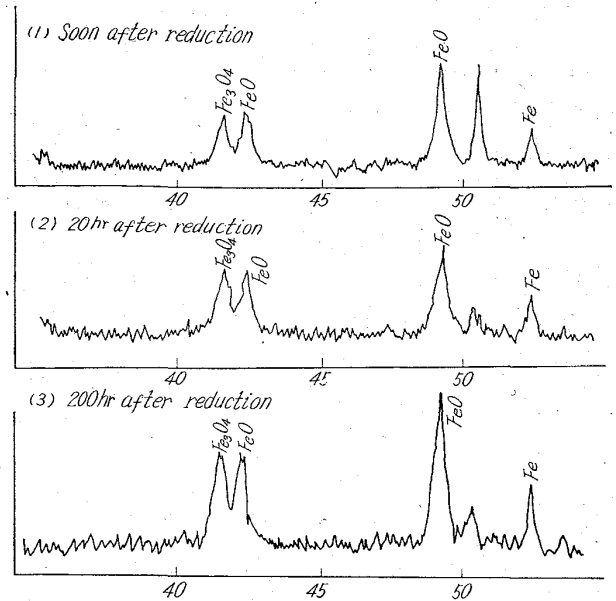


Fig. 6. Results of X-ray analyses of wüstite in dissociation.

1) 流動還元による還元鉄えの過程で、還元時間と、ともにWüstiteがどのように生成されていくか、

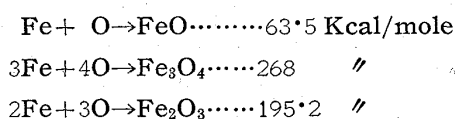
2) 生成されたWüstiteはどのような安定度を常温で示すのか。

以上の2点から 500°C、600°C の還元温度で活性な試料について X 線装置を用いて調べた結果を Fig. 4、5 に示す。

このX線解析からは FeO(Wüstite) はほとんどみとめられず、ただ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  から還元されていく過程がわかる。600°C においては 8min (還元開始から) までは Wüstite が明確に存在する。15min ではすでに痕跡程度となるが実際には酸化反応を示す。20min以上の還元試料ではWüstiteはわずかに存在し、この結果からみて Wüstite が還元過程で 600°C 以上において生成し、それが常温にもちきたされることは明らかとなったとともに酸化(活性)の原因でもないことがわかる。生成 Wüstite の常温における安定度は Fig. 6 に示すごとく還元直後と数 100 hr 後との間には、ほとんど変化がみとめられない。

つぎに生成金属鉄に関しては還元過程から考えると、まず使用した鉱石は、赤鉄鉱 (Hematite)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  で三方晶型格子でこれが (Maghematite)  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の立方晶型格子スピネル型の欠ける格子に変態し、つぎに磁鉄鉱 (Magnetite)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の完全なスピネル型になり (500°C 以下の還元の場合は、Wüstite を経ないで鉄になる) Wüstite から金属鉄  $\alpha\text{-Fe}$  体心立方格子<sup>4)</sup> となる。この過程において 500°C ~ 600°C の還元温度で水

素により強制的に結合酸素を除去する還元方法では陽イオンが動き、固相拡散でいわれる処の Schottky 型<sup>5)</sup>の格子欠陥の多い金属鉄の格子ができてることが予測される。これらの欠陥の多い格子はなんらかのエネルギーを与えることにより鉄原子の拡散がおこなわれ安定な金属鉄ができる。このようなエネルギーを供給しないで常温までもちきたした場合はきわめて欠陥の多い金属鉄ができる。ここに酸素が到着すれば当然酸素が欠陥を埋める。その際生ずる熱によって酸化反応が促進加速されると考えることができる。たとえば Fe 1 モルが常温で当量の酸素と反応して、FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になる時の反応熱は、



となりすべて発熱であるがこれはあくまでも、 $\alpha$ Fe の完全結晶から酸化する場合で、これらの反応は、熱の供給が必要である。この点から考えると Wüstite の分解による熱よりもむしろ金属鉄の格子内部に原因があると考えてさしつかえない。

還元反応の面から考察すると、MC KEWAN あるいは著者らが提出した実験式によると、500°C 以下の温度と 600°C 以上の温度との範囲において還元の律速過程の遷移がみとめられる。この範囲、すなわち 500°C 以下におけるエネルギーは、著者らの式によると  $\log K$  と  $1/T$  との勾配より 19.525 Kcal/mole となり、600°C 以上においては 4.688 Kcal/mole をしめしている。これらの遷移状態からみて還元の律速段階が変る。この原因は粒子の物理的変化（還元により、格子欠陥ができるか格子歪みを生ずる）によるものとするれば理解できる。そこで固体中の Fe の拡散係数を考えてみると温度因子の効果が特に大きいことがわかる。以上のことを考慮し、活性な試料について熱振動を与えることにより格子欠陥、歪みをとりぞくことができると考え再度加熱を行なってみた。

Fig. 4 に示すような活性な試料を再度流動層中で 650°C, 680°C, 700°C, 720°C (窒素気流中) で加熱し大気中に放出しその状態を観察した。680°C 以下では再加熱をしても発火性を失わず、680°C では空気中放出後 4min で発火を示した。700°C 以上のものは空気中に放出しても全く発火しない。この加熱時間は、10min でも、60min でも結果は同じである。これらの方法によって格子内の欠陥、あるいは歪みのある海綿鉄が完全な体心立方格子型になる温度の下限が明らかとなった。

### 3.2 結晶学的解析

#### 3.2.1 格子定数の測定

Wüstite の分解によるものでもなく、介在物を含む天然鉱石特有のものでもないことが純度 99.8% の試薬から明らかとなったので結晶学的検討を必要とし、X線装置により各温度における試料の格子定数を求め解析をおこなった。

前述のごとく、格子不整、または格子歪みが生じた場合は熱含量が増加することから還元によって、格子間隔の変化(格子膨張、格子収縮)を考えてみる。たとえば、無定形 Fe OOH の H<sub>2</sub> による還元などにみられる熱含量の最大の原因は、X線測定により、格子攪乱、新表面の発生であるといわれている。そこで、Fig. 7 にしめす解析図についてみると、高温還元の試料については、明らかに低温還元の試料との差がみとめられる。たとえば、高温還元のもの、解析巾がせまく、バックグラウンドとの区別も明確であるのに比較し、低温還元の試料の解析巾は大きく、還元率の同一状況のものでも約 10mm 位(解析図上)の相違がみとめられ、またバックグラウンドとの区別も明瞭でないことがわかる。これは、前述の格子内歪み、あるいは格子不整のあることが原因をなすことと推定できる。そこでこれらの解析図をもとに海綿鉄の格子定数を求めて、溶解工程を経た純鉄の格子定数(常温における  $\alpha$  鉄の格子定数 2.861 Å)と比較し、もし定数の変化がみとめられるならば、面間隔、格子不整、あるいは前述の格子攪乱、などのうらづけとなる。

また、製造せる海綿鉄の中に若干でも酸素が残っている場合、たとえば FeO として残る場合は格子定数は、4.332 Å の方向に大きくなることが考えられ、結晶格子

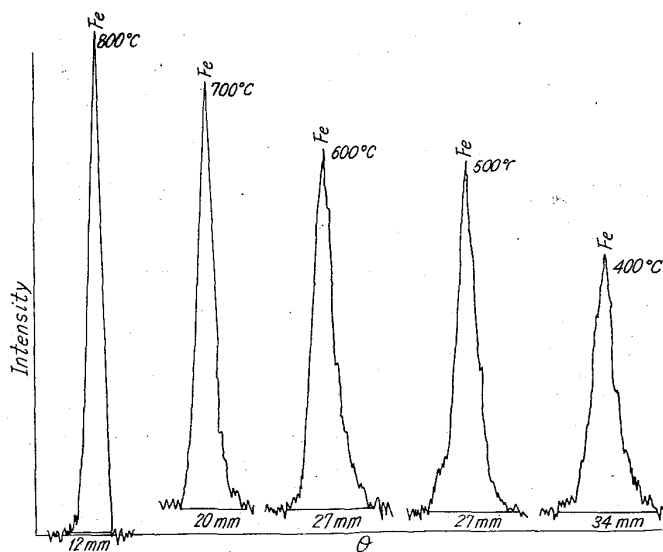


Fig. 7. Results of X-ray analyses of the iron powder reduced at various temperatures.

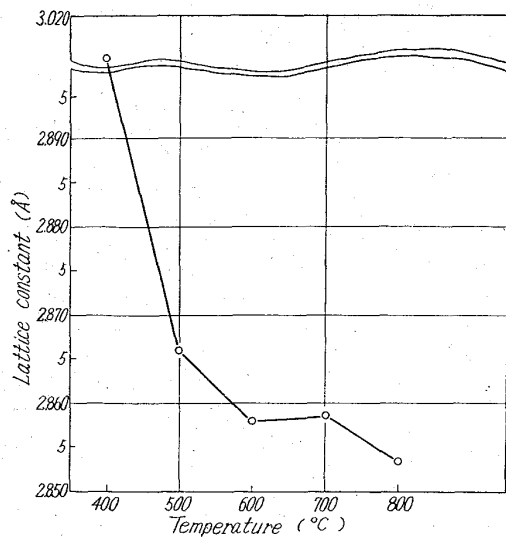


Fig. 8. Lattice constant of sponge-iron reduced at various temperatures.  
(Time of reduction: 15min)

内に歪みを生ずることは当然である。そこで、還元率の高いものと、還元率の低いもの（還元途中にて中止せるもの）すなわち還元時間 15min のものと 30min のものとの格子定数を求め海綿鉄製造温度と格子定数との関係図を Fig. 8 に示した。

この関係図からも明らかのごとく、還元温度の低い範囲、特に 400°C 15min においては大きな格子定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って格子定数も漸次下り、製造温度、500°C、600°C とその差が少なくなり、製造温度 700°C、800°C においては、格子定数の変化も少なく、大体  $\alpha$  鉄の格子定数と一致することがわかる。

次に還元時間 30min ただし 400°C のものは 60min で（還元率を各試料一定にするための流動時間）還元率 90%、600°C、以上の温度においては 90%~95% の還元率をしめす試料を X 線解析したもので、解析図を Fig. 9 にしめす。

Fig. 8 に示したと同様の傾向が Fig. 9 からみとられる。すなわち、製造温度と格子定数との関係に明らかの変化がみとめられるが、還元時間 15min の試料と比較し、その差が少ないことがわかる。

以上の活性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 680°C 以上であって、これは、たとえば結晶固体が融解するとき結晶格子内の原子が温度の上昇にともなってエネルギーを増し、その原子振動の振幅がある限界に達したとき平衡の位置をたもてなくなり融解する。この過程で原子の振動が大

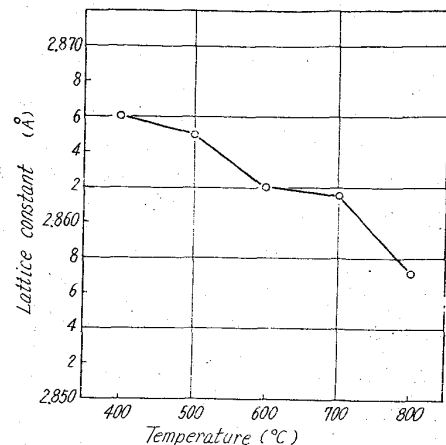


Fig. 9. Lattice constant of sponge-iron reduced at various temperatures.

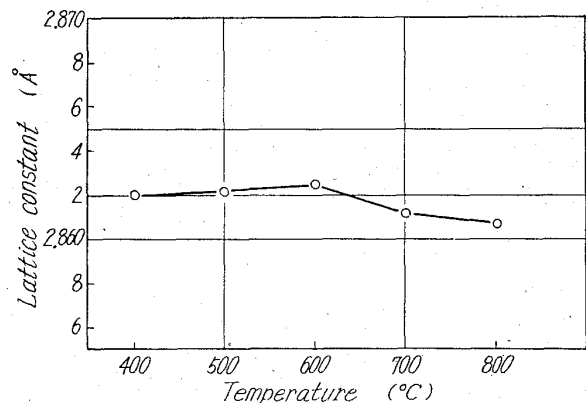


Fig. 10. Lattice constant of reduced sponge-iron after reheating at 680°C.

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ように、不整あるいは歪んだ結晶格子をつく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格子歪み、あるいは不整の取りのぞかれた体心立方格子をつくりうるものと考えられる。これは格子定数の上からも明らかである。その結果を Fig. 10 にしめす。

一応 400°C から 800°C の還元温度での試料の格子定数の変化に大きな相違がなく、2.861~2.863 Å 程度の測定値をしめしている。

活性な微粉金属は、格子不整、表面積などの著しい増大がみとめられ、塊状の金属より 3 Kcal/g 原子ぐらい大きな値になる。格子不整によって物質のエネルギー含量は増大するがその増大量は結晶格子の様式、格子エネルギー、格子不整の様式などによって相違する。たとえば層状格子において正しく配置した層面の不規則なる移動、ヨジレや、結晶軸に平行な格子膨張がおこっても

エネルギー含量の増大は比較的少ないが、対称性の高いイオン格子や分子格子<sup>9)</sup>で格子定数が変化すると、熱含量は著しく増大する。とくに著しい熱含量の増大がおこるのは、完全に無規則な格子不整の場合におこる。したがって同一の結晶格子でも活性化度の異なった多様な状態をとり得るものであり、そのため格子不整が表面の状態に影響して表面反応にも変化がおこると考えられる。そこで比表面積について考えてみる。固体に参与する反応では、表面積/容積の比の値が熱力学的に重要な変数となることは知られている。一般に比表面積が大きければ反応面積が増し反応速度が増大することから概念的に活性が大きいと考えられているが、還元海綿鉄などのように強制的に酸素をとられたような物質では亀裂、空孔の発生によって比表面積が増す。この場合には孔の曲率半径によって定まる格子歪などの格子不整の発生と、それともなう表面エネルギーの増大が付随していると考えられる。しかし単純に比表面積から粉体の活性<sup>9)</sup>を考えるとときには、活性の増大は大体  $1\text{m}^2/\text{g}$  ぐらいからあらわれる。たとえば、 $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  の反応によって Fe が粉体として生成するときの状態を考える。還元が始ると固相 FeO 中に固相 Fe の核が発生し、それと FeO との界面で反応が続き、核の成長がおこる。核はそれを構成するに必要な最少限の数の生成物の分子が群となって発生し、発生数は反応時の状況によって定まる。反応が早ければ多数の核が急速に発達するため核成長は促進されないが、反応がおそければ核の発生数は少なく、核成長は促進される。

今、核の発生数が FeO 1 個中に  $n$  個 (平均値を仮定する) とすると、Fe の数は  $n$  倍になる。焼結とか、Fe の拡散が起らないとすれば表面積も  $n$  倍に近い値になるはずである。

以上の点を考慮し比表面積の測定をおこなってみた。

### 3.2.2 比表面積の測定

比表面積の測定にガス吸着法をもちいたが、この方法はクリプトンガスを海綿鉄に吸着させ、単分子層を完成せしめこれに要したガス量  $V_m \text{cc}(\text{S.T.P})$  がわかったとすると、そのときこの単分子層を形成しているガス分子の断面積を  $A \text{ cm}^2$  (クリプトンでは  $A = 19.5 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ) とすれば吸着媒の比表面積  $S$  は次式であたえられる。

$$S = \{A \cdot (V_m / 22400) \cdot 6.02 \times 10^{23}\} / W \text{cc}$$

ただし、 $W$  は試料の重量

これらによって測定した結果を Fig. 11 にしめす。

Fig. 11 からわかる如く、還元温度  $400^\circ\text{C}$  の比表面積は、 $1.4\text{m}^2/\text{g}$  をしめし、また  $500^\circ\text{C}$  のものは、 $0.91$

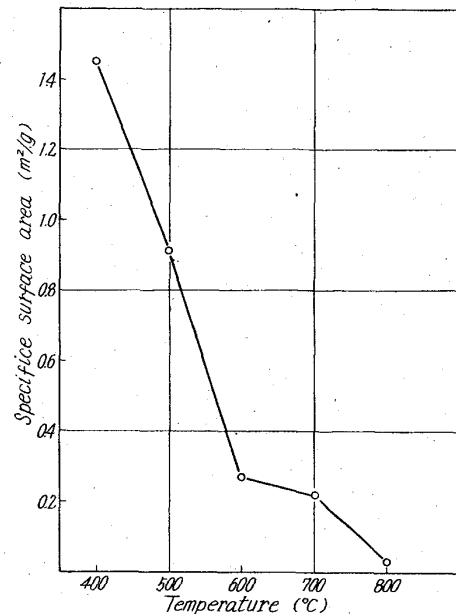


Fig. 11. Specific surface area of sponge-iron reduced at various temperatures.

$\text{m}^2/\text{g}$  と非常に大きな表面積をもっていることが明らかとなった。また不活性である海綿鉄の  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  のものは  $0.2\text{m}^2/\text{g}$  程度であるが、特に  $800^\circ\text{C}$  の海綿鉄は  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  以下となり、格子定数の場合に見られるように製造温度と、比表面積との関係は、温度に密接な関係をもっていることがあきらかとなった。

一般に  $[\text{A}] + [\text{B}] \rightarrow [\text{c}] + [\text{d}]$  の反応で活性な固体ができる反応は一定の速さで進行し、反応終了には時間が必要である。そのため初期に生成した活性な  $[\text{C}]$  は、反応の後期に生成する  $[\text{C}]$  以前に焼結を始める。この活性化と焼結との互いに相反する過程は平行してそれぞれの反応機構と温度係数とをもって進行する。そのため比表面積—加熱温度の曲線には極大ができる。これは反応がほとんど完了する温度の近くに存在するといわれているが、還元反応の場合について考えてみると、 $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  の反応工程で Fe の核が表面 (非常に密な場合) に生成し内部に進行する。この場合、 $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  の温度においては、生成した Fe の核間の焼結には長時間を要すると考えられる。そこで流動還元のごとく短時間に反応が進む場合には、初期に生成した Fe は、低温であるのと、また短時間であるのとで焼結を起こす以前に全体の還元が完了する。この場合は生成した Fe の核は活性のままでも焼結が起きないため表面積も極めて大きいと考えられる。

金属粉末の発火温度について H. C. ANDERSON<sup>10)</sup> が Zr の場合につき定性的な計算をしている。金属粉末の発熱速度が外部への熱損失速度より大なる時に発火する

と仮定すると、 $W$ ; 酸化による重量増加,  $t$ ; 時間

$$W^2 = K^2 t + C$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{K^{1/2}}{2t^{1/2}}$$

反応熱を  $\Delta H$ , 活性化エネルギー  $E$ , 粉末の直径  $d$ , 密度  $\rho$ , とすれば 1g 当りの粉末表面積は  $1/\rho d$ , したがって 1g 当りの発熱速度は

$$\frac{K'' \Delta H e^{-E/2RT_2}}{t^{1/2} \cdot d}$$

$T_2$ ; 粉末堆積物の中心温度,  $K''$ ; 比例常数

今粉末の堆積物の中心から外部への熱移動速度を

$$k''(T_2 - T_1)/r \quad k''; \text{比例常数}$$

とすれば, 発火のための仮定より

$$\frac{K'' \Delta H e^{-E/2RT_2}}{t^{1/2} \cdot d} > k''(T_2 - T_1)/r$$

ここで  $T_2 = T_1$  とすれば

$$e^{-E/2RT_2} > K t^{1/2} d / r$$

$$\therefore T_1 > E/2R \ln(r/Kt^{1/2}d)$$

質量  $m$  とすれば

$$T_1 > E/2R \ln(m^{1/3}/Kt^{1/2}d)$$

粉末粒子の直径  $d$  を大とすれば  $T_1$  は大となり, 堆積量  $m$  を大とすれば  $T_1$  は小となるのとべている。

以上の発火温度についての式からもわかるごとくミクロ状態において還元生成 Fe 中の核は焼結されずそれぞれ独立して存在すると考えれば,  $m$  は大となり  $T_1$  は小となる。

加圧還元によって強い発火性の生ずる原因についても常圧の場合と同様の因子によるものと考えられるが, 還元反応は  $400^\circ\text{C}$  において常圧の場合よりも同一時間で約 2 倍の速度をもち,  $500^\circ\text{C}$  においても 10%~20% の速度増加がみとめられる。これは前述の焼結と反応時間の問題をうらざけるものと考えられる。

#### 4. 結 言

水素ガスによる還元海綿鉄粉の性質を以上のごとく, 平衡論的に, 結晶学的に解析をおこない, 次のような結論を得た。

発火性の原因として考えられるものは

1) 還元過程で生成する Wüstite の分解によるものではない。

2) 海綿鉄の結晶格子内に格子不整, 歪みが残ること。

3) 格子不整, 歪みを生ずる最も大きな因子である還元過程の亀裂, 空孔による比表面積の増大と, それにともなう表面エネルギーの増大がその最大の原因と考えられる。

また, 発火性を防止する方法としては, 製造温度が低い場合 (常圧  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ , 加圧時  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ) は再度,  $680^\circ\text{C}$  以上に加熱をすることにより非発火性にすることができる。

流動層をもちいて製造せる海綿鉄の性質について若干の実験を試みたのでここに報告し, 金属粉末製造の場合の参考になれば幸甚である。

なお, この実験研究の過程で B.E.T 法の使用を許可された吾妻教授, 理論について御指導いただいた後藤助教授, 亀谷講師に厚く御礼を申し上げます。

#### 文 献

- 1) A. SEDRTECCL and A. PALAZZI: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 195 (1960), p. 267
- 2) 垣内富士雄: スポンジ鉄概要, (1960)
- 3) 大蔵明光, 松下幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962) p.1039
- 4) 5) 相山良一著: 構造無機化学 I: II, (1952)
- 6) O. KUBASCHEWSKI: Metallurgical Thermochemistry, (1956)
- 7) 8) R. FRICKE: Electro chem., 42 (1936) p. 881
- 9) 久保輝一郎: 化学と工業, 16 (1963)
- 10) H. C. ANDUSON: J. Electrochem soc., 100, 240 (1953)