

ヘマタイト単結晶の還元挙動におよぼす添加 Na, K および Ca 化合物の影響*

佐山 惣吾**・植田 芳信**

西川 泰則**・吉田 雄次**

The Effect of K_2O , Na_2O and CaO Addition to Fe_2O_3 Single Crystal on Its Reduction

Sogo SAYAMA, Yoshinobu UEDA, Yasunori NISHIKAWA, and Yuji YOSHIDA

Synopsis:

The effect of the presence of K_2O , Na_2O , and CaO in Fe_2O_3 on its reduction behavior was investigated. Platelets of Fe_2O_3 single crystals were prepared by the flux method using $Na_2B_4O_7$ glass as a flux. The size of the crystals was approx. 3 mm in width and 0.3 mm in thickness. In order to make Fe_2O_3 react with K_2O , Na_2O , and CaO , small amounts of Na_2CO_3 , K_2CO_3 and $CaCO_3$ powders were placed on the flat plane (0001) of Fe_2O_3 and heated at 1100~1300°C in air. It was confirmed by EPMA that reaction products of those substances were formed on some parts of the (0001) plane of Fe_2O_3 . The Fe_2O_3 crystals were reduced at 750°C in CO and H_2 streams, and surface structures were observed by SEM. The results obtained were as follows. When alkaline metals (as Na_2O , K_2O) were present in Fe_2O_3 abnormal swelling took place during reduction. It was considered that the swelling was caused by the net effects of (1) cracking of the crystal at early stage of the reduction (2) fibrous iron formation and (3) carbon deposition on the reduced iron. The fibrous iron formation was also observed in the grain boundary of calcium ferrite.

1. 緒 言

酸化鉄中の不純物、特にアルカリ金属およびアルカリ土類金属は、その還元挙動に対して顕著な影響を及ぼすことが知られている。KHALAFFALLA¹⁾はウスタイトの還元を促進する不純物について検討し、アルカリ及びアルカリ土類金属を微量添加すると還元が促進され、そのイオン半径が大きいほど促進の効果も大きいことを認めている。この原因は比較的大きな陽イオンがウスタイトの格子間に入り格子の乱れを増大させ表面反応速度を増大させる、すなわち鉄触媒にアルカリ金属などを添加したときにみられる Vol'kenshtein 効果によるものと考えている。ENDE²⁾は $NaKCO_3$ を数%添加して焼成したペレットを Fe_3O_4 および FeO まで還元したときの格子定数を測定し、アルカリ分を添加するにしたがい格

子定数が大きくなることを認めており、ウスタイトから金属鉄への還元段階で異常膨脹が起きることを報告している。アルカリ成分の添加によりウスタイトの格子定数が大きくなると結晶の不規則性は増大し、それは空孔内拡散と界面反応の両反応に大きな影響を与え、その結果ウスタイトから鉄への段階の還元挙動に顕著な変化が引き起こされるであろうと説明している。Ende²⁾らはペレットがスポンジ状に膨脹するのは異方的に成長した金属鉄がウスタイト相から分離することによるものであろうと考えているが、繊維状金属鉄の成長については、はつきりとは指摘していない。中沢³⁾は海水で処理されたペレットの還元について検討し、特に酸化鉄相に入った Na 分が異常膨脹の程度と密接な関係にあり、異常膨脹の原因となる繊維状金属鉄の生成が促進されると推定している。また Lu⁴⁾も Na_2CO_3 を添加したペレットにつ

* 昭和50年10月本会講演大会にて発表 昭和50年11月27日受付 (Received Nov. 27, 1975)

** 北海道工業開発試験所 (The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 41-2 Higashitsukisappu Toyohira-ku Sapporo 061-01)

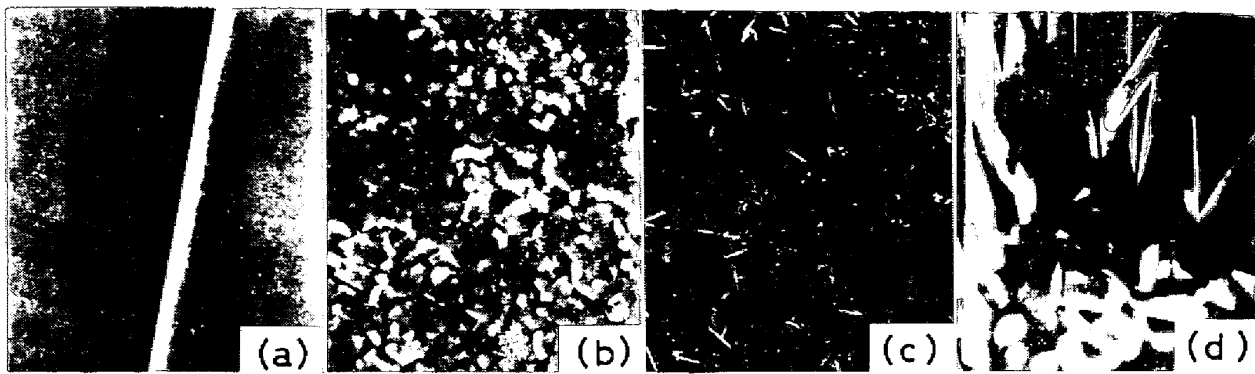


Photo. 1. Surface textures of Fe_2O_3 crystal, $\times 1500$ (2/3).

(a) (0001) plane of Fe_2O_3 (right) and its section plane (left) (b) reacted with Na_2CO_3 at 1100°C in air (c) reacted with K_2CO_3 at 1100°C (d) reacted with CaCO_3 at 1300°C

いて異常膨脹が起きることを確かめているが、予備還元処理を行なうことにより膨脹の程度が低下するという現象を認めている。

異常膨脹に関する上述の報告²⁾³⁾⁴⁾はアルカリ成分の添加によるものであったが、一方 BLEIFUSS⁵⁾ はアルカリ土類金属 Ca も繊維状金属鉄の成長を促し異常膨脹の原因となることを報告している。BLEIFUSS は合成したカルシフェラスマグネタイトを試料とし、繊維状金属鉄の成長機構をつぎのように考察している。すなわち還元が進行するとカルシフェラスウスタイトの表面に濃度の高い CaO 相が形成され、そのため鉄核の生成が困難となり、鉄核は限定された箇所のみ生成する。さらに還元が進むとこの鉄核に鉄イオンが拡散しそこで鉄相をなし、鉄相を押し上げるとい根本成長機構で繊維状金属鉄が成長すると述べている。

上述の報告のうち KHALAFFALLA ら¹⁾ の報告は還元速度に関するもので酸化鉄の還元膨脹については触れていないが、還元の促進の原因は不純物添加によりウスタイトの結晶格子が乱されそのため反応活性点が增大するという考えに基づいて述べられている。異常膨脹に関する報告²⁾³⁾⁵⁾でもその原因として不純物によるウスタイトの格子不規則性の増大に基礎をおき考察を行なっている。したがって酸化鉄への不純物の添加による格子の乱れは、還元速度の増大と体積膨脹との2つの現象において効果が現われると考えられる。これまでの報告において不純物添加による還元挙動に対する影響は、主として還元率、膨脹率および還元ガスの通気抵抗などの測定によって行なわれており、還元過程における酸化鉄粒子のミクロな面からの観察は少なく、それぞれの著者の還元機構理論を補足する実験が不足しているように思われる。

本報において著者らは主として走査電子顕微鏡を用

い、酸化鉄の還元挙動に影響を与えるといわれている不純物のヘマタイト還元における効果についてミクロな面から観察を行なつた。そのため人工のヘマタイト単結晶粒子を Na, K および Ca の炭酸塩と高温で反応させたものを試料とし、その還元挙動についてミクロ的な面から基礎的な検討を行ない、その結果得られた知見について述べる。

2. 試料調整および実験方法

2.1 Fe_2O_3 単結晶の育成

還元実験の試料として均質な酸化鉄を用いることが便利である。人工の Fe_2O_3 単結晶は均質で平且な面 (C 面) を有し亀裂や気孔も少なく、不純物と反応させた箇所を見い出すことが容易である。 Fe_2O_3 単結晶の育成はフラックス法により行なつた。フラックスとしてほう砂ガラス ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) の粉末を用い、ほう砂ガラス 7 に対し試薬 Fe_2O_3 を 3 の割合に混合したものを原料とした⁶⁾⁷⁾。この原料を 30cc の白金製るつぼに入れ、電気炉を用い 1200°C まで昇温し 20hr 保持し十分に溶融させた後、毎時 3.3°C の速度で 800°C まで降温し電気炉より取り出し室温で放冷した。るつぼの中に成長した Fe_2O_3 結晶は、フラックスを温 HNO_3 10% 溶液に溶かすことによりフラックスと分離した。

得られた結晶は C 面の発達した板状で、径が 3~5 mm 厚さ 0.2~0.3 mm のものが多く得られた。板状単結晶は平且には見えるものでも、拡大してみると成長のためにできた細い段丘や双晶と思われるところも多くみられる。Photo. 1 (a) に育成した Fe_2O_3 の C 面 (右) およびその側面 (左) を示した。フラックスの Na 分の Fe_2O_3 結晶中へのドーピングが考えられるので Fe_2O_3 中の Na を原子吸光法で分析したところ、その値は 0.008

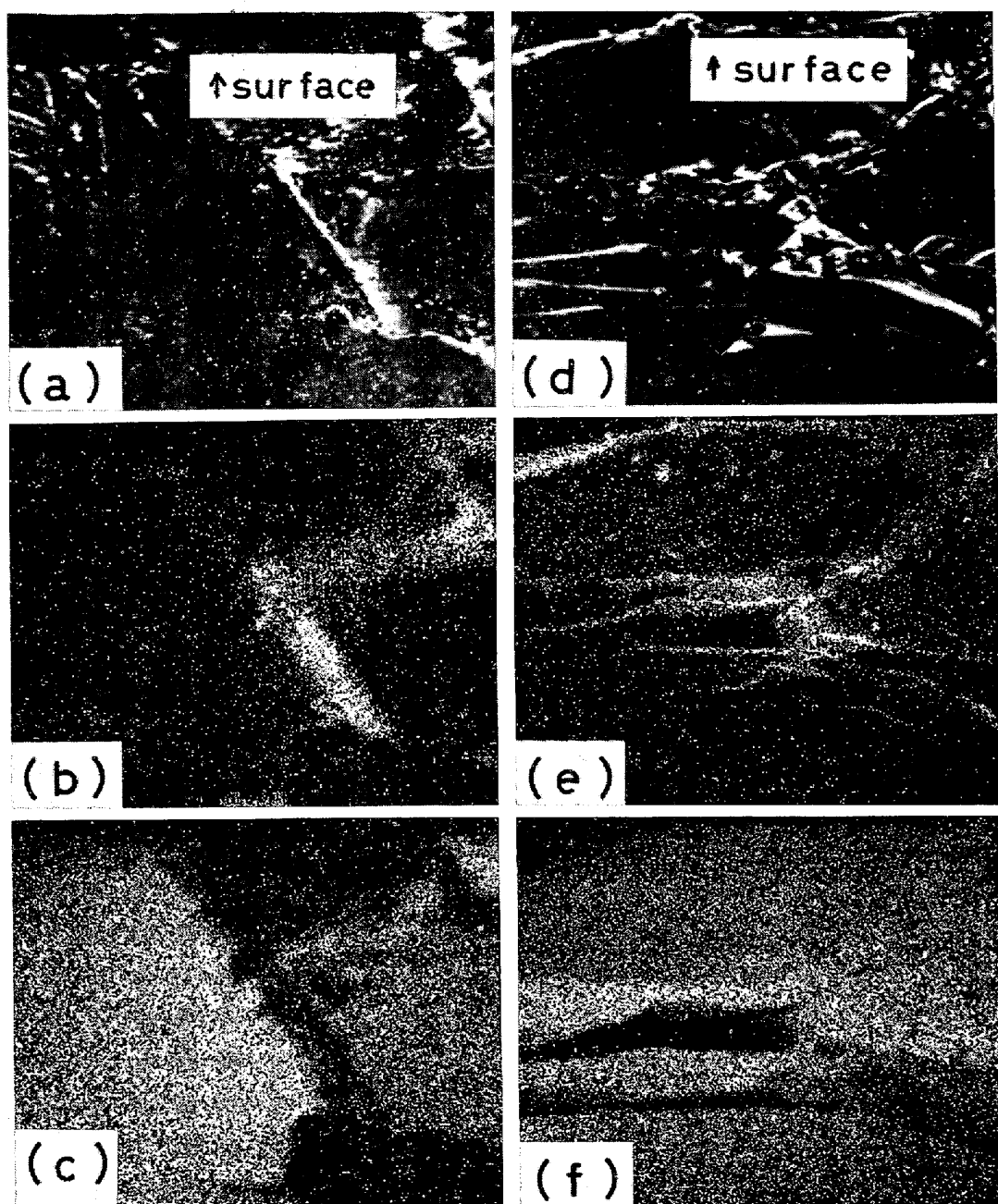


Photo. 2. Textures of the section plane of Fe_2O_3 platelet and its X-ray images ($\times 150$).

(a) back electron image (BEI) of the section plane reacted with Na_2CO_3 at 1100°C , (b) $\text{Na K}\alpha$ image of (a), (c) $\text{Fe K}\alpha$ image of (a), (d) BEI of the section plane reacted with K_2CO_3 , (e) $\text{K K}\alpha$ image of (d), (f) $\text{Fe K}\alpha$ image of (d).

%であった。なおBの分析は行なっていない。

2.2 Fe_2O_3 と添加物との空気中での反応

Fe_2O_3 の還元におよぼす Na, K および Ca の影響について実験を行うために、 Fe_2O_3 結晶中にこれらの金属酸化物を固溶させるか、またはそれらの酸化物の化合物をつくる必要がある。そのためなるべく平且な板状 Fe_2O_3 のC面上に少量の添加物の粉末を置き、高温顕微鏡を用

い空気中で加熱し Fe_2O_3 表面における反応を観察した。

Naを添加する目的で NaCl と Na_2CO_3 を用いたが、 NaCl は融点 (約 800°C) で溶解した後徐々に揮発し約 1000°C で全くみられなくなり Fe_2O_3 と反応はしない。 Na_2CO_3 は融点 (約 850°C) で溶解後分解し一部揮発するが約 1000°C でナトリウムフェライトと思われる相が生成する。更に加熱すると 1300°C 以上でナトリウム

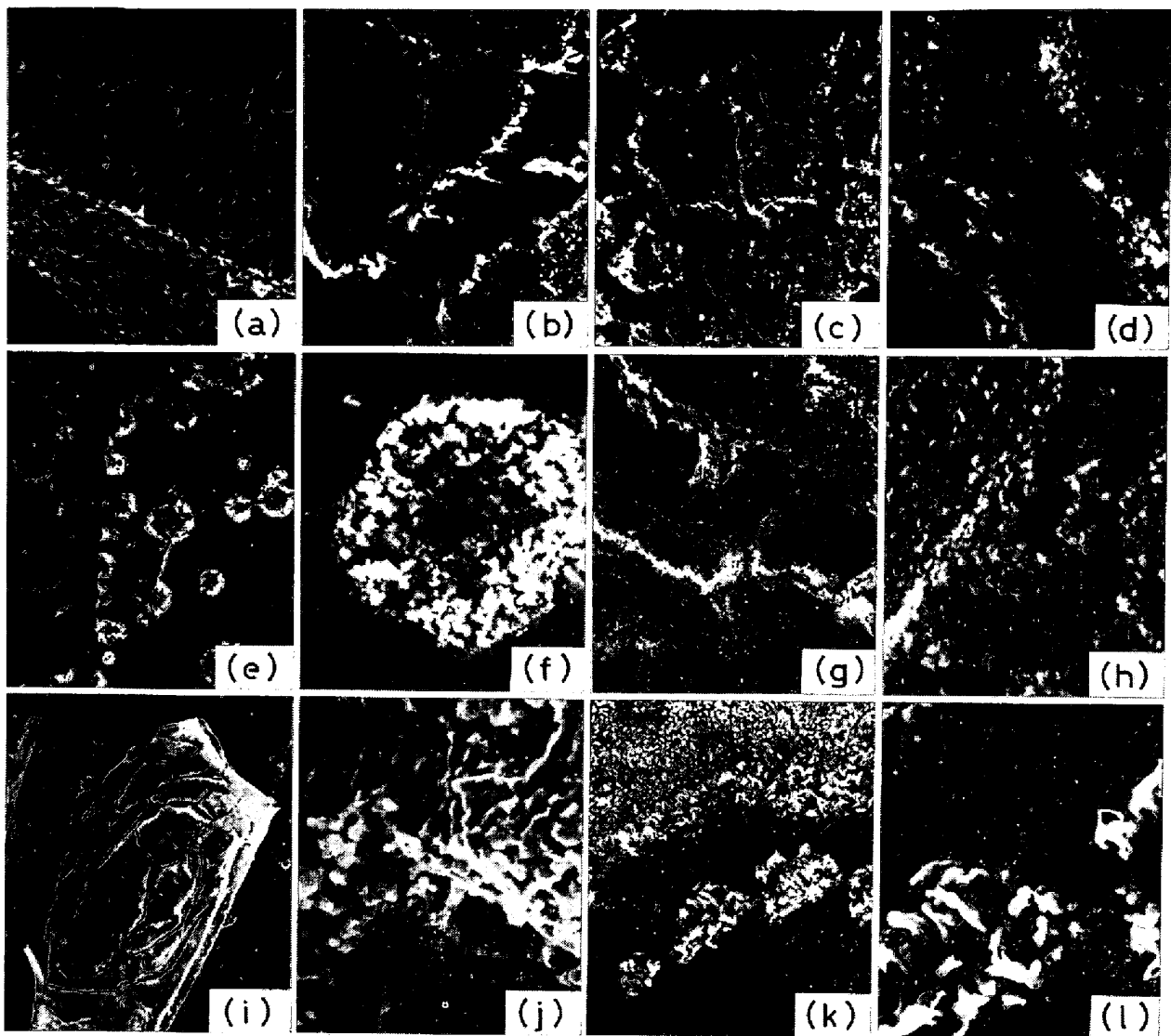


Photo. 3. Surface texture of Fe_2O_3 reduced at 750°C in CO and H_2 atmosphere. (7/10)
 (a) single crystal, CO , 60 min, ($\times 1500$). (b) reacted with K_2CO_3 , $\text{CO} : \text{CO}_2 = 50 : 50$, 20 min, ($\times 500$). (c) reacted with Na_2CO_3 , CO , 7 min, ($\times 150$). (d) enlarged picture of (c), ($\times 1500$). (e) reacted with Na_2CO_3 , CO , 5 min, ($\times 150$). (f) enlarged picture of (e), ($\times 1500$). (g) reacted with K_2CO_3 , CO , 12 min, ($\times 250$). (h) enlarged picture of (g), ($\times 1250$). (i) reacted with Na_2CO_3 , H_2 , 5 min, ($\times 25$). (j) reacted with K_2CO_3 , H_2 , 15 min, ($\times 1500$). (k) reacted with CaCO_3 , CO , 9 min, ($\times 500$). (l) enlarged picture of (k) ($\times 1500$).

フェライトと思われる相は溶解し Na 分は分解揮発する。Photo. 1 (b)に 1100°C まで加熱した試料の表面を示した。表面は $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の細い生成物が接合した組織を示し、また粒子間に亀裂もみられる。 Fe_2O_3 結晶のC面を破断し結晶の内部方向への Na 分の分布を EPMA により観察した。反射電子線像、FeX 線像および NaX 線像を表面に近い側を上にして Photo. 2 (a)(b)(c) に示したが、Na 分は結晶内の亀裂や粒界を通つて結晶の内部に侵入している様子がみられる。

K_2CO_3 も融点 (約 890°C) で溶解後一部揮発する

が、その後カリウムフェライトと思われる相が生成する。更に加熱すると徐々に K 分は揮発するが、 Na_2CO_3 の場合と異なり 1300°C でも完全に分解することはない。Photo. 1 (c)に 1100°C まで加熱した試料の表面を示した。表面には細い針状の結晶がみられる。結晶を破断し結晶内部の K 分の分布を EPMA で観察し、その結果を Photo. 2 (d)(e)(f) に示した。この結果からも K 分は結晶の亀裂部や粒界に沿つて分布していることがわかる。

CaCO_3 は約 900°C までに分解して CaO となるが、

Fe_2O_3 との反応はなかなか進まず、約 1280°C でカルシウムフェライトと思われる相が生成し始める。Photo. 1 (d) に 1300°C まで加熱した試料の表面を示したが、カルシウムフェライトと思われる相が放射状に成長している様子がみられる。

2.3 Fe_2O_3 と各炭酸塩との反応生成物の同定

Fe_2O_3 の C 面上に生成したこれらのフェライトと思われる相の同定を行なうために、板状 Fe_2O_3 試料を粉碎し粉末 X 線法により回折試験を行なつたが、生成物の層が非常に薄いためと思われるが Fe_2O_3 以外の回折線はみられなかつた。したがって反応生成物の量を増大させるため Fe_2O_3 結晶を粉碎したものを約 2:1 の割合で添加物と混合し、 Na_2CO_3 および K_2CO_3 の場合は 1100°C で、 CaCO_3 の場合は 1300°C で加熱した試料の X 線回折を行なつた。この結果 Na_2O と Fe_2O_3 の化合物として $\beta\text{-NaFeO}_2$ が認められた。 K_2O との化合物として KFeO_2 の回折線がみられたが、この回折線は大気中において極く短時間に消滅する。この KFeO_2 の回折線の他に解析できない回折線が数本みられる。この場合 Fe_2O_3 の回折線は著しく減衰しており、したがって K_2O と Fe_2O_3 の化合物が生成していることは明らかと思われる。 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の 2 元系カルシウムフェライトとして $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の 3 種が存在するが、今回の試料については $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の生成が認められた。

2.4 実験方法

Na_2CO_3 または K_2CO_3 と 1100°C で反応させた Fe_2O_3 結晶、 CaCO_3 の場合は 1300°C で反応させた結晶を試料とし、前報⁹⁾ に述べたものと同じ方法で還元実験を行なつた。すなわち SEM の軟鉄製試料台に Fe_2O_3 結晶をおき、それを石英製ボートに乗せ水平管状炉を用いて還元を行なつた。還元温度は 750°C とした。還元後の試料は電気炉をガスの出口方向に移動させ、反応管内で試料の放冷を行ない、還元ガスを N_2 に切りかえてから試料を SEM の試料台ごと取り出した。還元後の試料の表面は走査電子顕微鏡により観察した。

3. 実験結果

3.1 高温で添加物と反応させた Fe_2O_3 結晶の還元

Photo. 3 (a) に人工 Fe_2O_3 単結晶を 750°C 、 CO 気流中で 60 min 還元したときの表面を示した。 Fe_2O_3 の C 面の側面に金属鉄の突起の成長がみられるが、その成長の程度は前報⁹⁾ に示した天然 Fe_2O_3 単結晶に比較して低い。これは結晶中の不純物などによる格子の規則性の相異なるものであろう。

Photo. 3 (b) に Fe_2O_3 の C 面に K_2O をほぼ均一に反応させたものを CO-CO_2 気流中で FeO まで還元した場合を示した。 FeO まで還元される間に Fe_2O_3 の C 面から内部に向かって大きな亀裂が生じている。 Photo. 3 (c)(d) は Na_2O を Fe_2O_3 の C 面上にほぼ均一に反応させたものを CO 気流中で 7 min 還元したときの表面を示した。大きな亀裂が発達し、拡大した写真 (d) をみると亀裂内に細い組織がみられるが、これは繊維状金属鉄かまたは折出炭素であると思われる。なお炭素折出現象については後述する。

Na_2CO_3 が極く少量で Fe_2O_3 の C 面上で反応が部分的に起きていると、これを CO 気流中で 5 min 還元した場合にはその部分よりスポット状に反応が進行し、また穴と穴とを結ぶ亀裂も発生する。拡大した写真によれば穴の中に繊維状金属鉄がみられる (Photo. 3 (e)(f))。 K_2O をほぼ均一に反応させた Fe_2O_3 を 12 min 還元した場合も Na_2O の場合と同様に亀裂が発達し、亀裂内に繊維状金属鉄の成長がみられている (Photo. 3 (g)(h))。

H_2 還元の場合も還元初期に亀裂が発生する。 Photo. 3 (i) に Na_2O を反応させた Fe_2O_3 を H_2 気流中で 5 min 還元したときの表面を、 Photo. 3 (j) に K_2O を反応させた Fe_2O_3 を 15 min 還元した場合の亀裂内にみられる金属鉄の突起を示した。

Fe_2O_3 の C 面に CaO を反応させカルシウムフェライトを生成させたものを試料とし、それを CO 気流中で 9 min 還元した場合の表面を Photo. 3 (k)(l) に示した。カルシウムフェライトと未反応の Fe_2O_3 との界面およびカルシウムフェライト中に発生した亀裂内より、還元が進行するにしたがって繊維状金属鉄が成長する様子が観察される。この段階のカルシウムフェライトは $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ と思われる。

3.2 板状 Fe_2O_3 の C 面上に Na_2CO_3 、 K_2CO_3 粉を置いた還元

著者らは $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{M}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ (ただし $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) なる反応により炭酸塩の分解がそれら単独の分解温度より低い温度で進行するかどうかについて検討した。そのため Na_2CO_3 および K_2CO_3 を Fe_2O_3 と 2:5 の割合で混合した粉体を試料とし、熱天秤を用い空気中においてそれらの分解温度の測定および生成物の同定を X 線回折によつて行なつた。この結果 Na_2CO_3 を混合した場合も K_2CO_3 の場合も、それら単独の分解温度 (融点) よりもかなり低い約 580°C より炭酸塩の分解が始まり、 Fe_2O_3 との化合物 NaFeO_2 、 KFeO_2 などが生成することがわかつた。また CaCO_3 の場合は CaCO_3 は約 600°C より分解して CaO を生成するが、

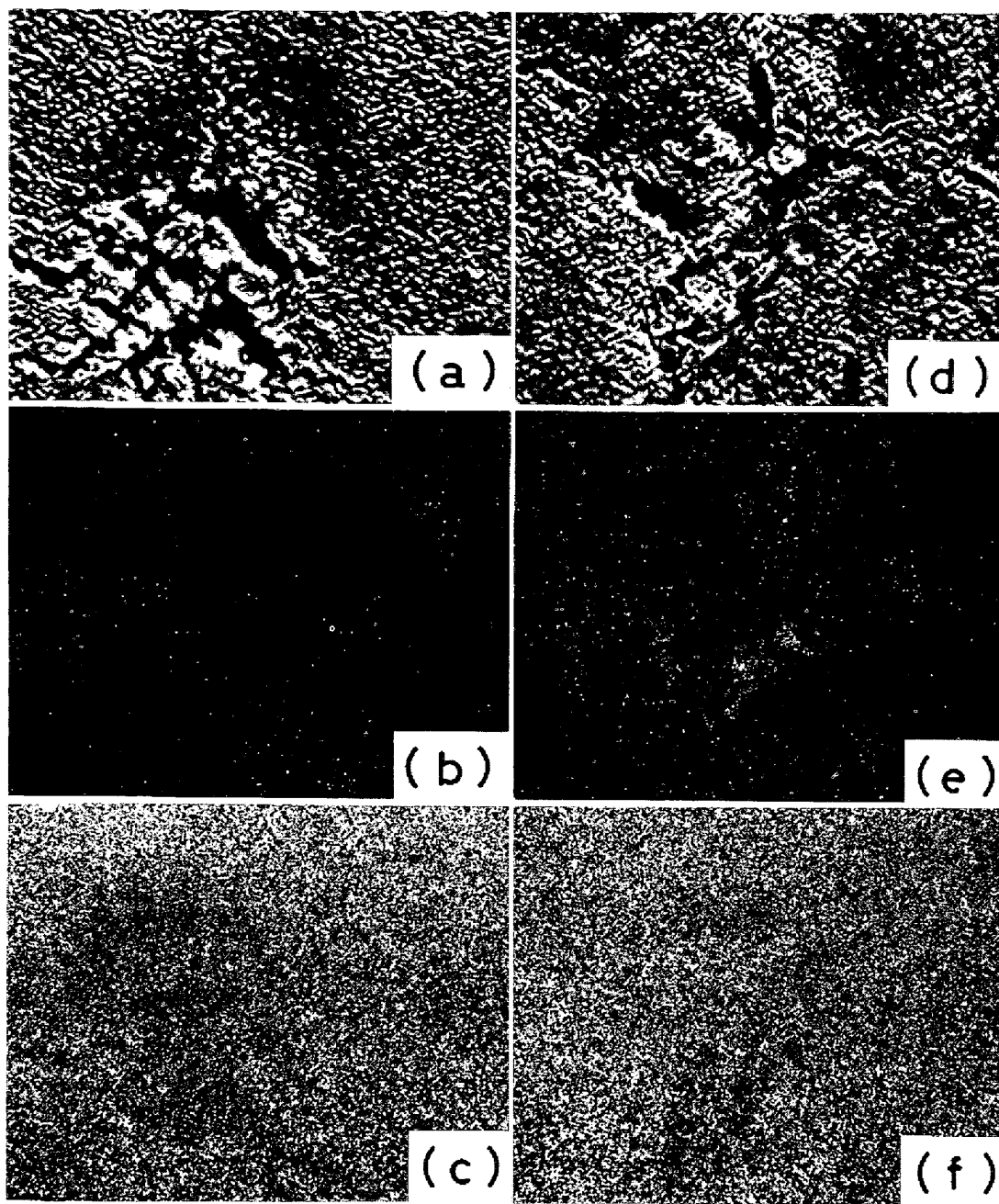


Photo. 4. Surface textures of Fe_2O_3 reduced with Na_2CO_3 or K_2CO_3 powder on its (0001) plane at 750°C for 15 min in CO atmosphere and its X-ray images, ($\times 500$).

(a) BEI of the surface reduced with Na_2CO_3 , (b) Na $K\alpha$ image of (a), (c) Fe $K\alpha$ image of (a), (d) BEI of the surface reduced with K_2CO_3 , (e) K $K\alpha$ image of (d), (f) Fe $K\alpha$ image.

Fe_2O_3 が存在してもそれらの間の化合物は約 800°C までは生成しないことがわかった。

以上の結果をもとに Fe_2O_3 の還元におよぼす Na_2O および K_2O の影響について実験を行なう場合に、高温においてそれらの化合物を生成させた後に還元を行なうという 3.1 で述べた実験方法とは異なり、板状 Fe_2O_3 結晶上に Na_2CO_3 または、 K_2CO_3 の粉末を置き還元を行

なう方法で実験を行なつてみた。

Photo. 4 (a)(b)(c) に Na_2CO_3 を Fe_2O_3 の C 面上に置いて CO 気流中、 750°C で 15 min 還元した場合の表面を EPMA で観察した結果 (反射電子線像, NaX 線像および FeX 線像) を示した。また Photo. 4 (d)(e)(f) に、 K_2CO_3 を Fe_2O_3 の C 面上に置き同様な条件で還元したときの EPMA による観察結果を示した。これ

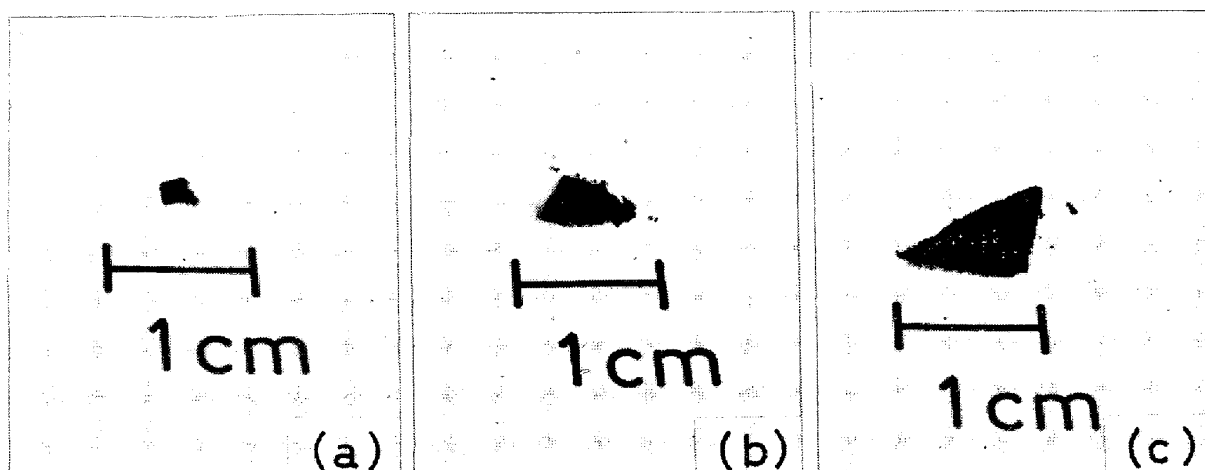


Photo. 5. View of carbon deposition after reduction at 750°C for 60 min in CO.
 (a) Fe_2O_3 without reaction before reduction (b) reacted with Na_2CO_3
 (c) reacted with K_2CO_3

らの炭酸塩を Fe_2O_3 の C 面上に置いて還元した場合も、 Fe_2O_3 の表面に 3・1 における実験において観察されたような亀裂が生成している。Photo. 4 (b) および Photo. 4 (c) の X 線像に示されたように還元後の試料表面上の Na, K は非常に僅かであり、Na および K イオンは亀裂の内部に浸透していつたものと思われる。これと同様な現象は 3・1 における実験においてもみられており、 Fe_2O_3 の C 面に Na_2O または K_2O を反応させた Fe_2O_3 を還元すると表面上の Na, K はほとんど観察されなくなる。

3.3 炭素析出について

Na_2CO_3 または K_2CO_3 と反応させた Fe_2O_3 結晶を CO 気流中で長時間還元すると炭素析出反応が進行する。Photo. 5 (a) にアルカリ分を添加しない Fe_2O_3 結晶(径約 3 mm) を、(b) に Na_2CO_3 を、(c) に K_2CO_3 を反応させた Fe_2O_3 結晶(径約 3 mm) を CO 気流中、750°C で 60 min 還元した場合の炭素析出の様子を示した。この結果によりアルカリ金属 Na, K が存在すると炭素析出反応が活発に進行することがわかる。

4. 考 察

KHALAFFALLA ら¹⁾ は不純物添加による還元の促進は Vol'kenshtein 効果により説明しており、添加物の存在に伴った空隙率などの物理的性質の変化も還元に影響を与えるが、それはあまり重要には考えていないと述べている。本報において著者らは還元速度については検討せず、 Fe_2O_3 の還元挙動におよぼす添加物の効果に関する考察は、主として走査電子顕微鏡を用いた異常膨脹に関するミクロな面からの観察に基づいている。

以上の実験結果より Fe_2O_3 の異常膨脹におよぼす添加物 (Na, K, Ca) の効果は、還元初期における亀裂発生による砕化、繊維状金属鉄の成長および還元後期の炭素析出反応の三つに大別することができる。以下にそれらについて考察を行なった。

4.1 亀裂の発生

板状 Fe_2O_3 単結晶の C 面に Na_2CO_3 または K_2CO_3 の粉末を置き電気炉中において 1100°C で反応させ、表面にそれらとの化合物を生成させた Fe_2O_3 を還元すると、試料の表面より内部に向つて多数の亀裂がみられる。この亀裂は還元の初期すなわち FeO までの還元の間には発生する。亀裂の発生は Fe_2O_3 結晶の表面に Na_2O または K_2O との化合物が生成し、また細かいクラックや粒界を通つて結晶内に Na_2O または K_2O が侵入していくための応力によることが原因の一つとして考えられる (Photo. 2 参照)。原因として続いて次の機構が考えられる。

試料表面および亀裂を通して結晶内部に生成した Fe_2O_3 と Na_2O または K_2O との化合物は、還元が進行するにしたがつて分解し試料表面および内部においても FeO が生成する。 Na_2O , K_2O は単独で存在することができず、また FeO とも化合物をつくらないため Na, K イオンは結晶の内部の Fe_2O_3 に粒界などを通つて拡散する。イオン半径の大きいアルカリ分を固溶した Fe_2O_3 は格子が乱され、そのため還元が速やかに進行する。このようにアルカリ金属イオンが Fe_2O_3 内の亀裂や粒子内の結合の弱い面(へき開面)などを拡散し、還元反応が進行することにより表面より内部に向つて亀裂が成長するものと思われる。

4.2 繊維状金属鉄の成長

繊維状金属鉄は板状 Fe_2O_3 単結晶の表面に発生した亀裂内に多く成長している。酸化鉄中に Na および K が存在すると繊維状金属鉄の生成が促進されることはよく知られており、その理由として Na および K イオンが酸化鉄の結晶格子中に欠陥をもたらし、そのために異常還元が起きるといふ見解が報告されており²⁾ 著者らの実験結果はこの考えを支持している。

板状 Fe_2O_3 単結晶と CaO を 1300°C で反応させた試料を CO 還元すると、カルシウムフェライトと Fe_2O_3 の界面およびカルシウムフェライト相の亀裂より繊維状金属鉄の成長がみられる。BLEIFUSS⁵⁾ は本報緒言に詳述したように、カルシウムフェライトの還元時に、表面に濃度の高い CaO 相が形成され、そのため鉄核の生成が制限されると述べている。著者らは前報⁸⁾ において繊維状金属鉄の成長のためには、Fe イオンの鉄核への拡散が容易である条件（粒界など）が必要であると考えた。今回の実験でも結晶粒界においては鉄核の生成および鉄イオンの拡散が容易であるため繊維状金属鉄が根本成長機構により成長したものと著者らは考えている。

4.3 炭素析出反応

フラックス法で育成した板状 Fe_2O_3 単結晶と Na_2O または K_2O を反応させた試料を CO 還元すると、還元後期に炭素が析出し還元鉄は碎化する。金属鉄は炭素析出反応の触媒として作用することは一般に知られているが⁹⁾、Na および K が存在すると異常にその反応が進行するようである。平尾¹⁰⁾ は NaCl および Na_2CO_3 を添加した場合の炭素析出反応に対する効果について検討し、いずれも炭素析出の促進を認めている。また高炉煉瓦の炭素沈積に関する研究で鈴木¹¹⁾ はアルカリ量が多い程沈積炭素量も多いと報告している。

5. 結 語

人工 Fe_2O_3 単結晶を試料とし、その異常還元膨脹におよぼす添加物 Na_2O 、 K_2O および CaO の効果について、主として走査電子顕微鏡を用いた表面の観察によ

り検討し次の結果を得た。

すなわち、アルカリ金属 Na, K の添加は異常膨脹に關し次の三つの現象の原因として作用していると考えられる。

- (1) Na_2O 、 K_2O を添加すると、還元初期に結晶に細い亀裂が発生する。
- (2) 繊維状金属鉄の成長が顕著にみられる。
- (3) CO 気流中で還元すると炭素析出反応が激しく起こり結晶は碎化する。

またアルカリ土類金属 CaO を添加すると生成したカルシウムフェライトの結晶粒界より繊維状金属鉄の成長がみられ、CaO の存在も異常膨脹の原因となると考えられる。

おわりに本研究をまとめるにあたり、有益な御助言をいただきました北海道大学工学部金属工学科吉井周雄教授、応用化学科松下徹教授、東北大学岩釜敏室砂川一郎教授ならびに山口大学教養部渋谷五郎教授に深く感謝の意を表します。また酸化鉄結晶の成長につき御指導いただいた大阪工業技術試験所信岡聰一郎氏、瀬戸口正広氏ならびに地質調査所北海道支所五十嵐昭明氏に心から御礼申し上げます。

文 献

- 1) S. E. KHALAFFALLA and P. L. WESTON, JR.: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p.1494
- 2) H. ENDE, K. GREBE and S. THAMALLA: Stahl u. Eisen, 90 (1970), p.667
- 3) 中沢, 佐々木, 伊藤, 近藤: 鉄と鋼, 58(1972), p.1039
- 4) W. K. LU: Scand. J. Met, 2 (1973), p.52
- 5) R. L. BLEIFUSS: Trans. AIME, 247 (1970), p.225
- 6) A. TASAKI and S. IIDA: J. Phys. Soc. Japan, 18(1963), p.1148
- 7) 佐々木, 砂川: 鉱物学会講演会要旨 (1974)
- 8) 佐山, 植田, 横山: 鉄と鋼, 61(1975), p.2160
- 9) 例えば, 佐山, 植田, 横山, 上田, 石井: 鉄と鋼, 61 (1975), p.2115
- 10) 平尾: Private communication
- 11) 鈴木, 堤, 鈴木: 鉄と鋼, 55(1969), S 13