

## 論 文

焼結鉍組織の低温還元粉化性に関する  
鉍物学的検討

坂本 登\*・福与 寛\*・岩田 嘉人\*・宮下 恒雄\*

Mineralogical Study on Degradation of Sinter Structure at Low  
Temperature Reduction

Noboru SAKAMOTO, Hiroshi FUKUYO, Yoshihito IWATA, and Tsuneo MIYASHITA

## Synopsis :

A study on degradation of sinter structure during low temperature reduction has been made by considering strain formation in mineral phases and propagation of crack in the structure.

The results obtained are summarized as follows :

(1) The degradation is observed in any sinter structure, however the cracks propagated through melting bonded sinter structures are comparatively longer than that through diffusion bonded ones.

(2) X-ray diffraction patterns indicate that the spacing of lattice planes of alumina containing skeletal hematite are shrinked compared to that of fine type hematite. One of the causes of the degradation is considered to be due to the shrinkage.

(3) X-ray line broadening analysis revealed that the value of nonuniform strain in magnetite phase obtained from 550°C reduction was higher than that from 900°C reduction. The higher nonuniform strain is considered to cause the degradation during only low temperature reduction.

(4) By a statistical analysis of the crack propagations through various mineral phases, prismatic type calciumferrite and glassy slag were estimated to be unsuitable for sinter structure.

## 1. 緒 言

高炉シャフト部での通気性を維持することは、高炉を安定して操業するために特に重要である。これを維持するため、高炉鉍石系原料の 80% 以上を占める焼結鉍の低温還元粉化抑制に関する研究が、被還元性向上の研究とともに数多く行われている<sup>1)</sup>。焼結鉍が還元粉化を起こす還元ガス側の条件(温度、組成)にはほぼ統一見解が得られている<sup>2)3)</sup>。一方還元粉化を引き起こす焼結鉍側の条件については、その組織との関連で多くの報告<sup>4)~6)</sup>がなされているが、還元粉化原因については、いまだ統一見解が得られたとは言えない。これは焼結鉍組織が各種鉍物相の集合体であるだけでなく、マイクロ・マクロポアが多くこれらの要因が還元粉化に対して複雑に影響しあっているのが原因の一つと考えられる。

筆者らはまず典型的な焼結鉍組織及びこれら組織を構成する鉍物を単一鉍物組織として合成した。次にこれら組織に対し、還元粉化現象を

(1) 焼結時、還元時に鉍物組織内に発生する歪み

(2) 還元時の粉化に至るクラックの伝播

とに分けて解析を行った。すなわち(1)については鉍物

学的解析を、(2)については確率手法をとり入れた力学的解析を試みた。これらの解析から還元粉化を抑制し、かつ別報<sup>9)</sup>で報告の高被還元性焼結鉍が具備すべき組織をも加味し、目標とすべき焼結鉍組織選定のための基礎的知見を得たので報告する。

## 2. 実験方法及び結果

## 2.1 供試々料

焼結鉍組織及び単一鉍物組織は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  の 4 元系を対象とした。組織の合成は一級試薬及び珪石 ( $\text{SiO}_2=98.18\%$ ) を用いた。これらは大気雰囲気中で 1200°C, 1h ( $\text{CaCO}_3$  は  $\text{CO}_2$  雰囲気中 700°C, 3h) 仮焼し、珪石以外は -1mm に粉碎した。X線回折試験の結果、それぞれの原料鉍物以外の相は認められないことを確認した。焼結鉍組織合成時の原料配合は  $\text{SiO}_2=5\sim6\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=1.5\%$ ,  $\text{CaO/SiO}_2=1.20$  とし、この配合原料を 240 kg/cm<sup>2</sup> で径 18 mm  $\phi$  × 12~15 mm のブリケットに成型した。焼成条件は焼成温度 1250~1350°C, 焼成時間は 5~10 min である。また単一鉍物組織の合成条件は得られた焼結鉍組織中にみられる典型的な鉍物組織を X線マイクロアナライザ (以下

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 6 月 21 日受付 (Received June 21, 1983)

\* 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

XMA) により定量分析し、この値を参考に原料配合を決めた。また焼成温度は 1300~1350°C、焼成時間は 1 h である。これら焼結条件及び焼成設備の詳細は別報<sup>9)</sup>に報告した。

これら合成組織の中から焼結鉍組織として微細型カルシウムフェライト (以下 CF)、微細ヘマタイト (以下 Hem.) 主体の拡散組織 (以下 No. 1 組織)、骸晶状を呈した 2 次 Hem., 2 次マグネタイト (以下 Mag)、短冊型 CF 及びスラグ主体の熔融組織 (No. 3 組織)、さらに斑状 Hem., 針状 CF 主体の No. 1 と No. 3 組織の間である No. 2 組織を供試々料として選択した。一方焼結鉍組織を構成する単一鉍物組織としては微細 Hem. (以下 H-2)、骸晶状を呈した 2 次 Hem. (以下 H-10)、微細型 CF (以下 CF-5)、針状 CF (以下 CF-24) を選択した。また還元粉化に対し直接の原因とは考えられないが、クラックの伝播媒体としては重要と考えられるスラグについては、非晶質スラグ (以下 S-3) 及び結晶質スラグ (以下 S-6) を選択した。これらスラグの合成にあたっては、No. 3 組織中にみられるスラグ部分を XMA により定量分析を行い、その分析値を参考として試薬配合比率を決定した。合成後のスラグを X 線回折法により同定した結果非晶質スラグでは鉍物相は同定されず、結晶質スラグでは鉄ゲーレンナイト (Mag, CF も含む) が主体であった。また焼結鉍中に一般に存在するとされるその他の相<sup>10)</sup>、たとえばダイカルシウムシリケート等のけい酸鉍物は認められなかつた。Photo. 1 に単一鉍物組織及びスラグ組織を示す。Photo. 1 より結晶質スラグは同定された鉍物相が非晶質スラグマトリックス中に規則的かつデンドライト状に晶出している。この

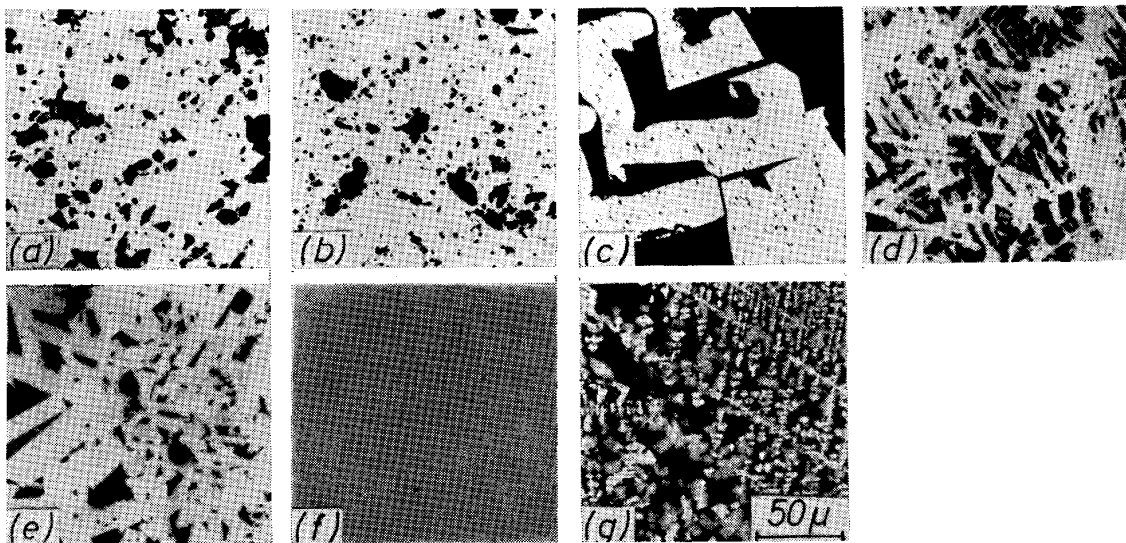
ため本報告での結晶質スラグの還元粉化に関する物性値は同定鉍物固有の値というよりガラス質スラグを含んだ集合組織の値として解釈するのが妥当と考えられる。

## 2.2 還元粉化試験

還元粉化指数 (RDI) の低い焼結鉍組織を各種焼結鉍組織の中から選択するために還元粉化試験を行った。試験条件は還元粉化が主として高炉シャフト上部で発生するためこのゾーンにできるだけ近い条件設定が考えられる。しかし本試験が組織間での還元粉化性の差を明らかとすることを第一の目的とするため、岩永<sup>2)</sup>の結果を参考とし還元温度 550°C、ガス組成 CO+N<sub>2</sub>(70%) と設定し以下の試験を行った。

### 2.2.1 焼結組織のクラック発生状況

還元粉化が焼結組織のどの部分から発生するかを明らかにし、これを抑制する対策の可能性を考えるためにクラックの発生状況を調べる。還元試験は No. 1 組織 (拡散型)、No. 3 組織 (熔融型) 及び No. 2 組織 (中間型) を対象とした。7 mm×7 mm×3 mm に切り出した薄片の一面を研磨し、これを高温顕微鏡 (ライツ社製) の加熱ステージ上で還元しこの状況を観察した。結果の一例を No. 3 組織を対象として Photo. 2 に示す。Photo. 2 (a) より還元前組織はスラグマトリックス中に 2 次 Hem., 2 次 Mag 及び短冊型 CF を晶出した組織を呈している。まず還元 4 min 後 (Photo. 2 (b)) に 2 次 Hem. にクラックが発生すると同時に、短冊型 CF の長手方向にもクラックが発生する。8 min 後 (Photo. 2 (c)) では局所的に発生したクラックが連結し太く長いクラックに成長している。ただし CF 部でみられる太く長いクラックは必ずしも初期に発生した長手方向のクラックを



(a) Fine hematite (H-2), (b) Fine calcium ferrite (CF-5), (c) 2ndary hematite (H-10), (d) Needle type calcium ferrite (CF-8), (e) Prismatic calcium ferrite (CF-24), (f) Glassy slag (S-3), (g) Crystallized slag (S-6)

Photo. 1. Microstructure of the synthetic single mineral structure.

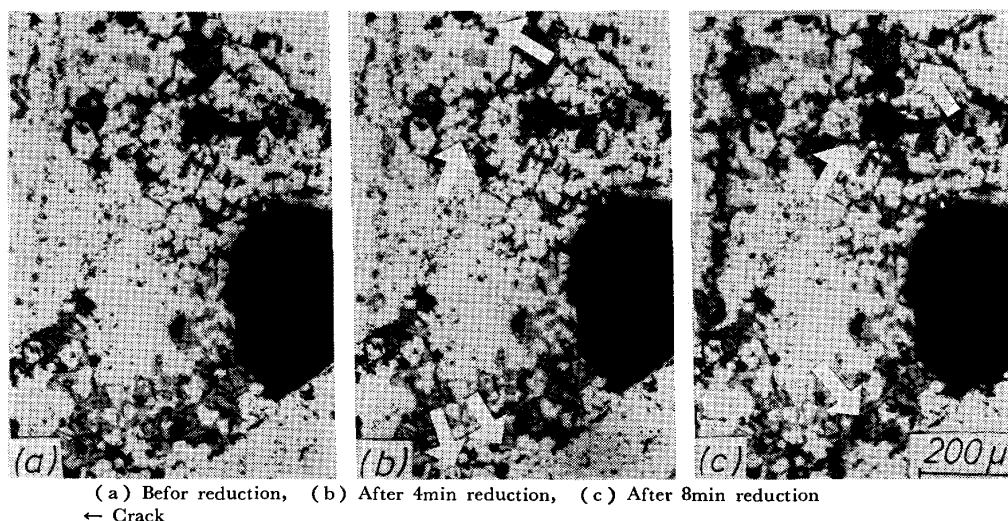


Photo. 2. Crack formation of the melting bonded type sinter structure.  
(Reduc. temp. = 550°C, Gas comp. = CO + 70%N<sub>2</sub>)

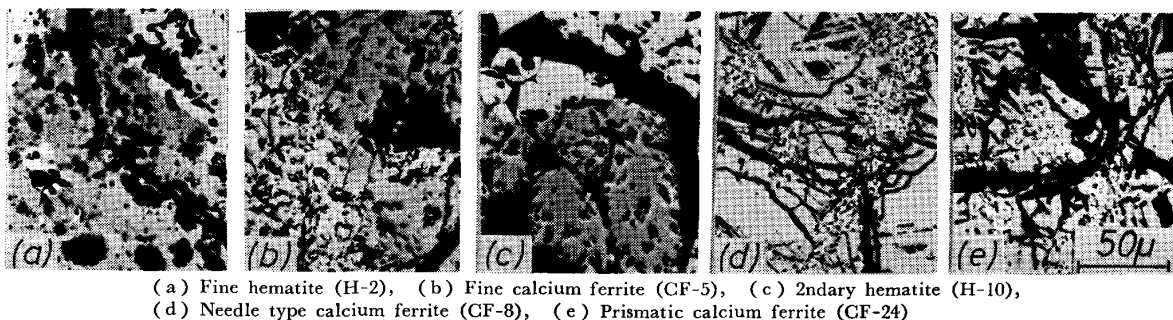


Photo. 3. Microstructure of the single mineral structure after 550°C reduction.

介し伝播しているわけではない。またクラックはポアを中心に放射状に広がっている。Photo. 2 (c) 下部の短冊型の CF 部にみられるように、クラックの連結にはマトリックスを構成するスラグが重要な媒体とし働いている可能性が見受けられる。

No. 1 組織, No. 2 組織についても同様の観察を行ったところ、いずれも鉱物相の形態を問わず Hem. 部, CF 部でクラックの発生が認められた。これらは骸晶状菱形 Hem. と結晶内包物の還元速度の差による膨張差とする説<sup>4)</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> を固溶した 4 元系 CF も粉化の原因になり得るとい説<sup>7)</sup> のいずれにも現象的にはあてはまっている。今回の観察は試料の表面部のみに限られており、内部の他鉱物、組織よりの影響は不明であるが、還元が試料表面より起こることを考慮すれば、内部よりの影響は少ないと考えられる。

#### 2.2.2 単一鉱物組織のクラック発生状況

焼結鉱組織は各種鉱物相の集合組織のため各種要因が複雑に影響しあい 2.2.1 で述べたようにクラックの発生状況は必ずしもはつきりしない。ここでは還元粉化を単純化した系で検討することによりクラック発生状況の

定量化を試みた。

還元粉化試験は Photo. 1 に示す Hem. 系 2 種 及び CF 系 3 種の組織を対象とした。これら試料を一辺が約 10 mm の立方体に切り出し JIS 還元試験炉内で前記還元条件で 30 min 還元し組織を調査した。Photo. 3 に低温還元後の組織を示す。Photo. 3 よりいずれの組織においても還元によつてクラックは発生している。ただしクラック発生状況は拡散組織の H-2 (微細 Hem.), CF-5 (微細 CF) では比較的ミクロのクラックが多く、クラック発生部に沿つて還元が進んでいる。これに対し熔融組織の CF-24 (短冊型 CF), H-10 (2 次 Hem.) 及び CF-24 と CF-5 の中間組織である CF-8 (針状 CF) ではクラックは比較的長かつ太い。またクラックの発生部での還元は認められないか、あつてもわずかである。さらに CF-5 にみられるようにポア部が起点または終点となつているクラックが多く、これは Photo. 2 の状況に類似している。

これらの結果より、低温還元試験条件下では従来報告されているような特定鉱物<sup>4)</sup> 以外にも焼結鉱を構成している鉱物組織であればクラックの発生は、その状況は

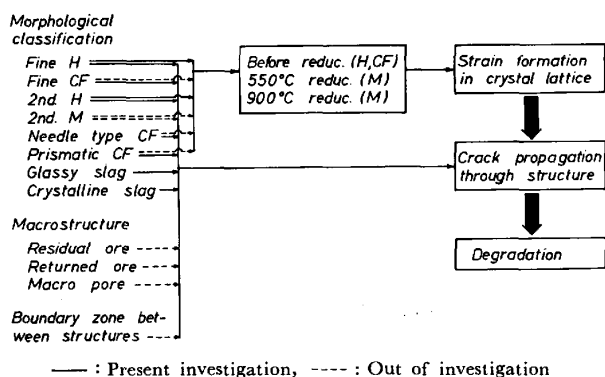


Fig. 1. Conceptual diagram on the degradation of sinter structure. H : Hematite, M : Magnetite, CF : Calcium ferrite

異なるにせよかなり普遍的な現象と推定される。ただし単一鉄物組織間で RDI に相当するクラックの数、長さ等については本観察からだけでは定量化できない。

### 3. 考 察

焼結鉄組織の低温還元粉化現象は Photo. 3 で示したように還元粉化の可能性の一つとしてまず組織内に応力を発生させる歪みが生じ、次に組織がこの歪みに耐えられなくなつた時点で、クラックの伝播となり粉化に至るといふ仮説が考えられる。実際の焼結鉄ではこの他に残留元鉄、返し鉄、マクロポーラ及び複数の相が隣接する境界領域を介してのクラックの伝播も問題となる。これらを含め焼結鉄組織が粉化に至る過程は Fig. 1 のように整理できると考えられる。このうち今回の実験結果をもとに Fig. 1 の実線部につき考察を試みる。

#### 3.1 鉄物組織の歪み解析

結晶中の歪みはX線回折によつて解析が可能である。結晶内に応力が発生する場合、初期段階では弾性変形の状態で格子面間隔 ( $d$ ) は収縮し、限界以上の応力では特定の結晶面にすべりを起こす。前者すなわち弾性変形時には  $\Delta d/d = -\cot \theta \cdot \Delta \theta$  ( $\theta$  : Bragg の回折角) のように格子面間隔の変化  $\Delta d$  が均等であるとき  $\Delta \theta$  だけ回折ピークはずれる。後者すなわち塑性変形時には結晶格子は湾曲し回折線の幅は拡散する<sup>11)</sup>。CULLITY<sup>12)</sup> はこれら結晶格子の歪みを均一歪みと不均一歪みとに分けて、それぞれに対応するX線の回折パターンを示している。

##### 3.1.1 形態の異なるヘマタイト結晶の格子歪みと還元粉化

微細型 Hem. と骸晶状 2 次 Hem. とでは形態上の差がみられる。結晶構造的にもこれらの間に差があり、この差が焼結鉄の被還元性および還元粉化性、特に RDI に影響を及ぼす可能性が考えられる<sup>9)</sup>。ここでは粉末X線回折法により Hem. の特定結晶方向の精密格子面間

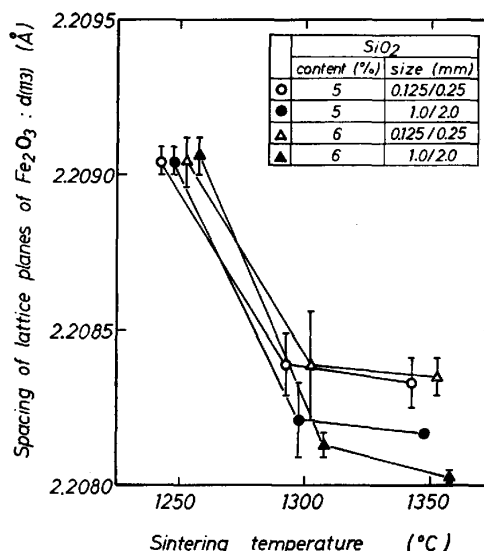


Fig. 2. Spacing on lattice planes of the hematites synthesized by the various sintering conditions.

隔を測定した。回折条件はターゲット : Fe, フィルター : Mn, 印加電圧, 電流 : 40 kV × 20 mmA, 走査法 : ステップスキャン (0.05°), タイマー : 4 s である。また内部標準物質としてフッ化ナトリウム (NaF) 10% を試料に添加し、これらを -44 μm に粉碎したものを試料とした。測定は NaF の (200) 面ピークを基準としガウス分布近似した Hem. の (113) 面の回折ピークを求めた。測定は参考のため No. 1~No. 3 組織以外にシリカ含有量のみ 6% で他は同一条件で合成した組織についても同様の測定を行つた。測定結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 より焼成温度 1300°C 以上で融液及び一部融液より晶出した No. 3, No. 2 組織中の Hem. は 1250°C 焼成より融液を介せず生成した No. 1 組織中の Hem. に比較し格子面間隔は相対的に収縮している。この傾向は融液生成を伴う No. 2, No. 3 組織間では少なくなる。また 1300°C 以上の組織ではシリカの粒度と含有量の影響のうち、特に前者の影響が強く現れている。

これら Hem. 中の微量成分の含有量を XMA で分析したところ SiO<sub>2</sub> はほとんど認められず、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量が溶融 Hem. 組織 (No. 2, 3 組織) で 1.12~1.72%, 拡散 Hem. 組織 (No. 1 組織) で 0.1~0.31% であつた。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は同じコランダム型の六方晶構造を有しており、イオン半径が Fe<sup>3+</sup> = 0.64 Å, Al<sup>3+</sup> = 0.51 Å である<sup>13)</sup> ことを考慮すれば、融液を介して生成する Hem. 組織はその生成過程で結晶格子の Fe<sup>3+</sup> の一部を Al<sup>3+</sup> で置換したものと考えられる。なお高温におけるシリカ粒度の影響は、その粒度が粗の場合には実質

上塩基度は高くなり、かつ融液中の  $Al_2O_3/SiO_2$  が相対的に高くなったことにより、過剰の  $Al_2O_3$  が CF に吸収されず Hem. 側に分配され、格子面間隔はさらに収縮したものと考えられる。

これらの結果を考慮すると熔融組織中にみられる肥大化した 2 次 Hem. はその置換  $Al^{3+}$  によつて、CULLITY<sup>12)</sup> の報告している均一歪みが存在していると考えられる。この  $Al^{3+}$  を含有する 2 次 Hem. にみられる均一歪みが、Photo. 2b に示す 2 次 Hem. の初期に発生するクラック、あるいは Photo. 3 の H-10 (2 次 Hem.) にみられる長いクラック発生の原因の一つと考えられる。しかし歪みが少なく、他鉱物相の影響も少ないと考えられる H-2 (微細 Hem.) にも微細クラックは発生しており、単に結晶内の均一歪みのみでは説明のつかない部分もあり、詳しい検討は今後の課題としたい。

3.1.2 形態の異なる CF とその化学組成

焼結組織を構成する主要鉱物相として Hem. Mag. の他に No. 1~No. 3 組織に示す各種形態の CF が認められる。焼結鉱中の CF に関する研究は従来より数多くなされ特に佐々木ら<sup>14)</sup> はこれをヘミカルシウムフェライトと同定し、さらに形態上 4 種類に分類し、それぞれの生成過程を詳細に検討している。ここでは No. 1~3 組織中の CF を組織形態上微細状、針状、短冊状の 3 種類に分類し、それぞれについて XMA による定量分析を行った。分析にあたっては X 線ビームが目標組織からずれる場合もあり  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  の合計がほぼ 100% に近いケースをデータとして採用した。

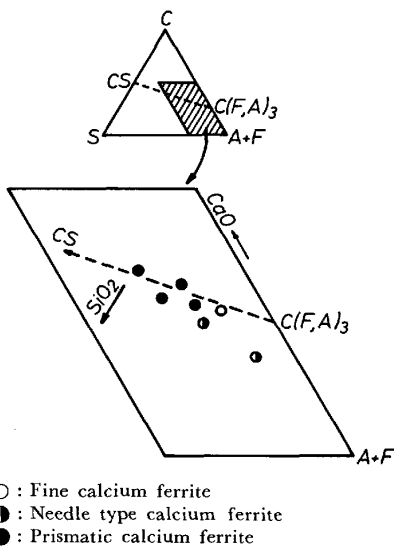


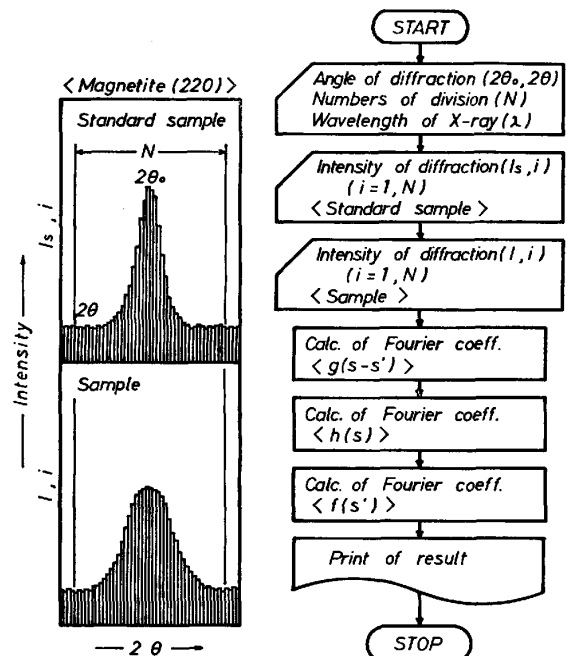
Fig. 3. Influence of the contents of  $SiO_2$  and  $Al_2O_3$  in calcium ferrite solid solution on the morphology. F :  $Fe_2O_3$ , A :  $Al_2O_3$ , C :  $CaO$ , S :  $SiO_2$

この分析結果を井上ら<sup>15)</sup> の報告に従い  $CaO \cdot SiO_2 - CaO \cdot 3(Fe, Al)_2O_3$  面上に投影すると Fig. 3 に示すように熔融型の CF に移行するにつれ  $CaO \cdot 3(Fe, Al)_2O_3$  より  $CaO \cdot SiO_2$  方向に近づくことが判明した。

LISTER ら<sup>16)</sup> は  $CaO \cdot 3Al_2O_3 - CaO \cdot 3Fe_2O_3$  系で  $Fe^{3+}$  を  $Al^{3+}$  が置換する場合、その置換率により格子面間隔は  $2.16 \text{ \AA}$  まで減少し、これに伴い密度も  $4.60 \text{ g/cm}^3$  より  $4.20 \text{ g/cm}^3$  まで減少するとしている。4 元系 CF では 4 配位  $Fe^{3+}$  を  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  で置換することにより、その構造を安定化させるという報告<sup>15)</sup> もあるが、Photo. 2, 3 の CF-24 (短冊型 CF) にみられる顕著なクラックより、短冊型 CF 中の高い  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  含有量は、前述の 2 次 Hem. と同様、均一歪みによるクラック発生の原因の一つとも考えられる。

3.1.3 結晶中の不均一歪み解析

結晶中の歪みは Fig. 2 に示す均一歪みの他に、塑性変形に対応する不均一歪みが存在する。還元過程で不均一歪みが発生すればクラックの原因となることは十分考えられる。志垣ら<sup>7)</sup> は HALL の式<sup>17)</sup> を用いた X 線 line broadening 法により Hem. Mag. の歪み解析を行っている。ここでは HALL の方法に比較し broadening の評価の信頼性が高い<sup>18)</sup> とされている。STOKES の方法<sup>19)</sup> をもとに岩井ら<sup>20)</sup> が試みたフーリエ係数を用いた歪み解



$g(s-s')$  : the intensity of instrumental broadening  
 $h(s)$  : the intensity actually observed  
 $f(s')$  : the intensity in the absence of instrumental broadening  
 $s = 2 \sin \theta / \lambda$

Fig. 4. Calculation flow for the nonuniform strain analysis by STOKES' method.

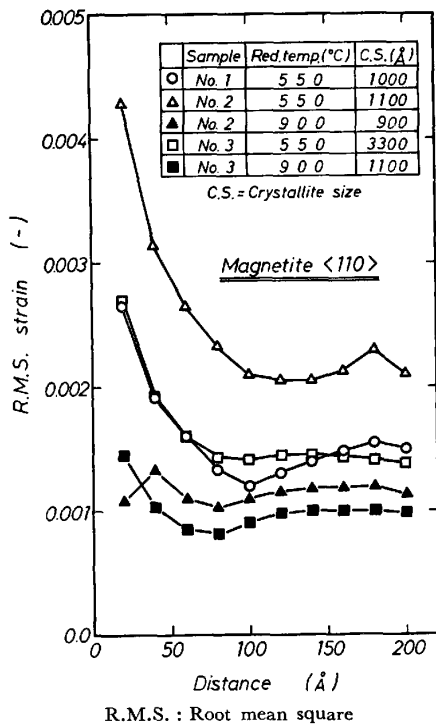


Fig. 5. Strain distributions in magnetites after low and high temperature reduction.

析を行う。X線回折条件は 3.1.1 と同様で走査法のみ 0.02° とした。対象試料は No. 1~3 組織の Hem. 及びこれら試料を CO/CO<sub>2</sub>=10/90 で還元したときの Mag. であり、-44 μm に粉砕し X 線回折に供した。

解析は特定の結晶面 (Mag. の場合は (220), (440) 面) に対し歪みの全くないと考えられる標準試料 (本実験では一級試薬) と歪みの存在が予想される試料より回折プロフィールを得る。次に後者プロフィール (h(s)) を機差による影響 (g(s-s')) と歪みによる影響 (f(s')) の両者の合成により成り立つとして Fig. 4 に示す処理フローにより f(s')) のみの影響を求める。

Fig. 5 に還元過程で生成する Mag. の還元温度を変えたときの不均一歪みを示す。Fig. 5 より低温 (550°C) で還元した場合の歪みは高温還元 (900°C) 時のクラックの発生しない組織<sup>9)</sup> のそれに比較し 2~4 倍に達することがわかる。しかし還元前の組織と歪み分布との間には明確な関係は認められない。これらの結果は志垣らの結果<sup>7)</sup> と歪みの絶対値は異なっているが粒子の大きさを含め、ほぼ同様である。また No. 1~3 組織中にみられる形態上差のある Hem. について同様の解析を行った結果、不均一歪みはほとんど認められなかつた。ブロードニングプロフィールは結晶の歪みの他に結晶粒子の大きさにも影響する。このため Hem. については粉碎時間を変え、試料粒度を変えた試料についても同様の解析を行ったが不均一歪みは認められなかつた。さらに形

態の異なる CF の不均一歪みは本解析法で解析するための信頼性の高い結晶面の選択が困難のため解析は不可能であつた。

これらの結果を総合すると低温還元で発生する組織の粉化の原因の一つとして、還元過程で生成する Mag. の不均一歪みが強く粉化に影響していると推定された。これは菅原ら<sup>9)</sup> の 400~600°C の温度域がのみ、また CO ガス還元においてのみ著しく組織が崩壊するという現象に対する一つの答えと考えられる。

### 3.2 クラックの伝播に関する確率論的考察

低温還元粉化原因の一つに 3.1 で述べたように還元前 Hem. の均一歪み、還元過程で生成する Mag. の不均一歪みが考えられた。しかし Photo. 3 より均一歪み自体は少ないと考えられる微細 Hem. (H-2)、また今回の解析のみでは均一歪み量は不明であるが微細 CF (CF-5) にもクラックは発生しており、さらに Photo. 2 にみられるようにスラグ組織にもクラックの伝播は認められる。これはポアを含む組織自身が歪み発生の原因となつてると同時に歪みによつて発生したクラックの伝播媒体でもあり、この媒体の物性値の差がクラックの伝播距離となつて現れるものと推察される。

焼結鉍組織の破壊は n をクラックの総数とすると、n 個のクラックのうち最も弱いクラックによつて決まると考えられる。従つて確率論的にはクラックの伝播距離 (x) の確率密度関数 (f(x)) をもつた母集団から n の標本をとりだしたときの順位統計量<sup>21)</sup> の問題に帰着する。クラックの大きい方から r 番目の x を見出す確率密度関数 (g(x)) は n 個中 (r-1) 個が区間 (0, x) にある確率、r 以上 (n-r) 個が (x+dx, ∞) にある確率及び r 番目の 1 個が (x, x+dx) にある確率の積になり、かつ組み合わせを考慮すると

$$g(x) = \frac{n!}{(r-1)!(n-r)!} \cdot \left\{ \int_0^x f(x) dx \right\}^{r-1} \cdot \left\{ \int_x^\infty f(x) dx \right\}^{n-r} \cdot f(x) \dots \dots \dots (1)$$

いま組織の破壊が一番長いクラックによつてひき起こされるとすると、(1)式は r=1 となり

$$g(x) = n \cdot f(x) [1 - F(x)]^{n-1} \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{ここで } F(x) = \int_0^x f(x) dx = 1 - \int_x^\infty f(x) dx \dots \dots \dots (3)$$

累積分布関数 G(x) は (2) 式, (3) 式より

$$G(x) = \int_0^x g(x) dx = 1 - [1 - F(x)]^n \dots \dots \dots (4)$$

F(x) が Weibull 分布式<sup>22)</sup> で表されると仮定すると

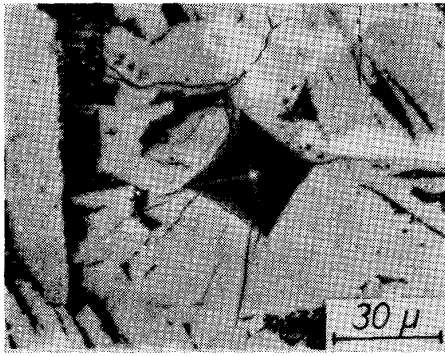


Photo. 4. Crack propagation observed in reduced structure after Vickers hardness test. (Prismatic calcium ferrite : CF-24)

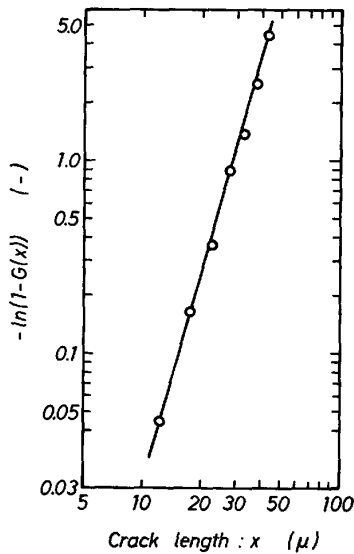


Fig. 6. Example of WEIBULL'S distribution plot. (Prismatic calcium ferrite : CF-24)

$$\log[-\ln\{1-G(x)\}] = \log \beta + m \log x$$

( $\beta$  : 定数,  $m$  : Weibull 係数) ..... (5)

低温還元時の歪み発生に代りに低温還元後組織に対しマイクロビッカース試験機 (明石製作所 Model MVK-E) による圧痕 (荷重 500 g) で還元時に組織内に発生する応力を模擬し, これによつてクラックを発生させる. Photo. 4 に短冊型 CF (CF-24) のクラック伝播状況を示す. 測定は還元組織中の任意の 21 個所に圧痕をつけ圧痕部の各頂点に発生する 4 本のクラック (計 84 本) を選びその長さ ( $x_i$ ) を測定した. この測定結果を (5) 式に適用すると Fig. 6 が得られる. Fig. 6 より直線性が得られ, ランダムに発生するクラックは Weibull 分布していることが明らかである. この結果よりクラックに関するモード値 ( $x_m$ ) は  $\partial g(x)/\partial x = 0$  より

$$x_m = (1/\beta)^{1/m} (1-1/m)^{1/m} \dots \dots \dots (6)$$

母平均 ( $\mu_x$ ), 母分散 ( $\sigma^2$ ) はそれぞれ

$$\mu_x = \int_0^\infty x \cdot g(x) dx = \beta^{1/m} \Gamma(1+1/m)$$

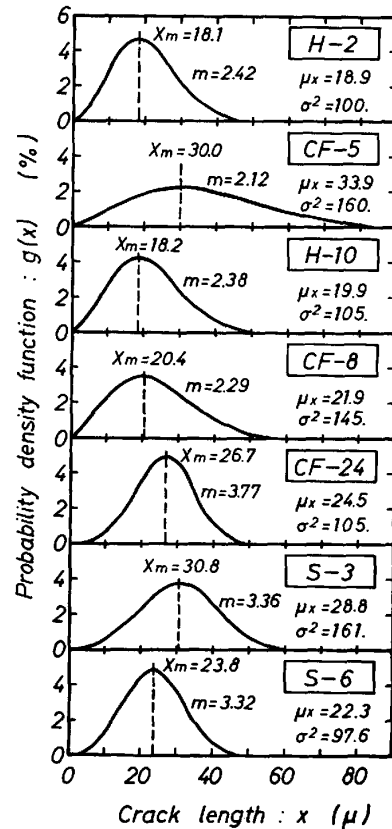


Fig. 7. Crack distributions on the various sinter structures after Vickers hardness test.

$$(\Gamma(s) = \int_0^\infty e^{-x} x^{s-1} dx) \dots \dots \dots (7)$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty x^2 g(x) dx - \mu_x^2 = \beta^{-2/m} [\Gamma(1+2/m) - \{\Gamma(1+1/m)\}^2] \dots \dots \dots (8)$$

で定義される. また(4)式, (5)式より

$$g(x) = dG(x)/dx = m\beta x^{m-1} \exp(-\beta x^m) \dots \dots (9)$$

Fig. 6 より得られる  $m, \beta$  を(9)式に代入しクラック伝播距離の分布を単一組織ごとに求めると Fig. 7 が得られる.

Fig. 7 より個別組織をクラックの伝播媒体と考えた場合, 一般に Hem. 系に比較し CF 系が伝播距離が長く破壊しやすい組織と考えられる. これは熔融型 CF では Fig. 3 及び 3.1.1 より Hem. 系に比べ  $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量が多く, これらの熱的, 力学的性質の相違が強く影響しているものと考えられる. また微細型 CF はその組織が微細結晶の集合体のため応力集中の大きいグリフィスクラックの比率が相対的に高いためと推定される. ただし Fig. 7 より Weibull 係数は  $m = 2.12$  と個別組織の中では一番小さく, その結果クラックの分布は広がり  $x_m$  の確率も小さいので  $x_m$  だけでは評価できない. 岩永<sup>2)</sup> は還元後の粒径は還元率の増加とと

もに低下するとしており溶融組織である CF-24, H-10 は相対的に被還元性は悪く<sup>9)</sup>,  $x_m$  は還元率を補正するとともに大きくなる可能性がある。スラグ組織ではガラス質スラグ (S-3) が  $x_m$ ,  $m$  とともに大きいので伝播媒体としては最も不適と推定される。

以上クラックの伝播を抑制する観点から、個別組織を評価すると、いずれの組織も伝播媒体として作用するが溶融組織の CF, ガラス質スラグは RDI には悪影響を与えるものと思われる。複数鉍物組織間にわたって伝播するクラックの取扱いは今後に残された問題である。

#### 4. 結 言

焼結鉍の低温還元粉化性を解明するため各種焼結鉍組織及び単一鉍物組織を用い鉍物組織学的検討を行った。すなわち組織を構成する鉍物相内の歪みと、歪みによって発生するクラックの伝播に分けて定量的な解析を試みた。この結果をもとに粉化抑制のための組織を明確化することを目的とし、以下のような知見を得た。

1) 還元粉化に該当するクラックは焼結鉍を構成する組織であれば、いずれの組織でも発生し、特定組織にみられる特異現象とは考えられない。ただし溶融組織にみられるクラックは拡散組織にみられるそれに比べ太く長い部分が多い。

2) X線回折法により鉍物相の歪み解析を行った結果、還元前のヘマタイトのうち特に  $Al_2O_3$  を含有する骸晶状 2 次ヘマタイトの格子面間隔が、微細ヘマタイトのそれに比較し収縮しており均一歪みが認められた。この歪みが 1) で述べたクラックの発生原因の一つと考えられた。短冊状カルシウムフェライトも同様の可能性が考えられたが、今回の解析からだけでは明確でなかつた。

3) 還元過程で生成するマグネタイトの歪みを X 線 line broadening 法により解析した結果、低温還元によって得られたマグネタイトの塑性変形をひき起こす不均一歪みは、高温還元によって得られたそれと比較すると大きく、この大きな不均一歪みが低温還元時のみ還元粉化をひき起こす原因と推定された。

4) クラックの伝播媒体としての個別焼結鉍組織に発生するクラックに対して、確率論的な手法を用いて解析を行った。その結果溶融組織のカルシウムフェライト、ガラス質スラグは特に望ましくないと考えられた。

還元粉化のメカニズムは従来の成果及び今回の解析によつても依然として不明な点は数多く残る。限られた実験及び解析から粉化を抑制するのに望ましい組織は歪みの発生、クラックの伝播の面から、拡散組織であるヘマタイト、カルシウムフェライトと推定された。この結果は別報<sup>9)</sup> で報告の高被還元率を達成するための焼結鉍組織とも一致するものであつた。低熱量焼結の場合、存在比率が高くなる残留元鉍、マクロポア、複数組織の隣接する境界領域等の還元粉化性に及ぼす影響の定量的な解明は今後に残された問題である。

#### 文 献

- 1) たとえば、稲角忠弘、品田功一、川辺正行: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2207
- 2) 岩永祐治: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 740
- 3) 菅原欣一、佐藤勝彦: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1107
- 4) 稲角忠弘: 鉍物工学 (今井秀喜、竹内寿久弥、藤木良規編) (1976), p. 213 [朝倉書店]
- 5) 浅田 実、大森康男: 鉄と鋼, 67 (1981), S 652
- 6) P. R. SWAN and N. J. TIGHE: Metall. Trans., 8B (1977), p. 479
- 7) 志垣一郎、沢田峰男、前川昌大、成田貴一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1513
- 8) 松野二三朗、錦田俊一、池崎寿志: 鉄と鋼, 68 (1982), S 119
- 9) 坂本 登、福与 寛、岩田嘉人、宮下恒雄: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 504
- 10) 佐々木稔、中沢孝夫、近藤真一: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1225
- 11) 蒲地一義: 材料, 14 (1970), p. 934
- 12) B. D. CULLITY: Elements of X-ray diffraction (1956), p. 265 [Addison-Wesley Pub. Co.]
- 13) 桐山良一、桐山秀子: 構造無機化学-I (1964), p. 282 [共立出版]
- 14) 佐々木稔、中沢孝夫: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1217
- 15) 井上勝彦、池田 孜: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2190
- 16) D. H. LISTER and F. P. GLASSER: Trans. Brit. Ceram. Soc., 66 (1967), p. 293
- 17) W. H. HALL: Proc. Phys. Soc. (London), 62 (1949), p. 741
- 18) 仁田 勇: X線結晶学 (上巻) (1960), p. 377 [丸善]
- 19) A. R. STOKES: Proc. Phys. Soc. (London), 61 (1948), p. 382
- 20) 岩井津一、小坂丈子、森川日出貴、渡辺哲夫: 窯業協会誌, 78 (1970), p. 382
- 21) 久保亮五: 応用統計学 (1951), p. 10.34 [克誠堂]
- 22) W. WEIBULL: J. Appl. Mech. (1951) Sep., p. 293