

合成 Fayalite に関する研究

(昭和 25 年 4 月本会講演大会にて講演)

佐々木 茂 弑*・安 達 春 雄*

A STUDY ON SYNTHETIC FAYALITE

Shigeichi Sasaki and Haruo Adachi

Synopsis: For the purpose of ascertaining the properties of sintered iron ore, the authors synthesized fayalite and other specimens from ferric oxide and quartz sand by reduction method with solid carbon and CO-gas, and investigated their microstructure, reducibility and some other properties. The outline of the results obtained were as follows:—

Fayalite could be synthesized by the reduction method, and crystalized thoroughly to form a lathlike shape, a pillar shape or an irregular polyhedral tabular shape. But, when the heating temperature was above the liquidus line of FeO-SiO₂ diagram, fayalite and its eutectic matters were liable to present glassy state.

In the other sintering test at 1000~1105°C of small briquettes which were made from the raw materials of coke powders and two kinds of ores, a peculiarly characteristic structure, which indicated the formation of Wüstite phase and metallic iron during sintering process, was recognized.

I. 緒 言

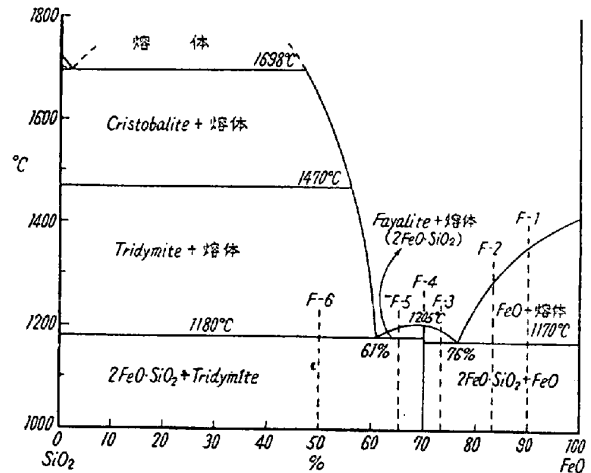
Fayalite は、珪酸含有の粉鐵鐵 燒結に際して燒結鐵に生成されることの多い一化合物である。從來よりその存在のために燒結鐵は還元され難いと言われている。即ち Fayalite を含む燒結鐵が溶鐵爐に装入される場合には爐内降下中にその酸化鐵粒の表面に珪酸鹽の膜となり還元ガスと酸化鐵との接觸を妨げ被還元性を減ずるものと言われるり。

筆者等は、Fayalite 自體の組織を確認し、且つ又如何なる程度に難還元性であり、又燒結鐵の還元性にどの程度の影響を及ぼすものであるかを確かめる事を主な目的として Fayalite を合成し、組織及び性質、特に CO ガスによる間接還元性及びコークスによる直接還元性に就て検討した。

又諏訪及び群馬の兩鐵鐵にコークス粉を配合し、加壓成形した試験體を加熱燒結し、D.L. 式及びG. 式燒結機による燒結鐵に普通に見られない特殊組織を認めた。それ等の検討結果を略記する。

II. Fayalite に就て

Fayalite (鐵橄欖石) は、第1圖の FeO-SiO₂ 状態圖に示す如く、FeO 70・6%、SiO₂ 29・4% から成る化學式 2FeO・SiO₂ の一化合物であり、Olivine 族に屬し



第1圖 FeO-SiO₂ 状態圖及び CO 還元合成試料の成分

第1表 Fayalite (2FeO·SiO₂) の性質

Orthorhombic; a : b : c = 0.458 : 1 : 0.579
Crystal; (100) tablets or elongated parallel to C
distinct (010) and poor (100) cleavages; H = 6.5,
G = 4.32, (m. p. = 1205°C); yellow to black;
nearly colorless in section; N _p = 1.835, Ng - N _p =
0.0051; Refringence very high; Birefringence
very strong;

天然には Forsterite (2MgO·SiO₂) と固溶して産出し純粋な單體として産出することはないとされている。

* 日本鋼管 K.K. 川崎製鐵所, 技術研究所

れに類するものとしては、Knebelite (Fe, Mn, Mg)₂ SiO₂, Manganfayalite (Fe, Mn)₂ SiO₄, Tephroite, Mn₂ SiO₄ 等があげられる。

Fayalite の物理的・光學的性質は、第1表に示す如くである。

焼結鑛に、Fayalite が生成されているか否かに関しては従来より論じられ、B. G. Klugh 氏³⁾は焼結時の温度及び時間が充分でないために焼結鑛に生成されないことを報じ、これに對して D.L. 式焼結機による焼結鑛の鑛物學的組成を主に研究した G. M. Schwarz 氏⁴⁾は、Fayalite 及び同質硝子が珪酸含有の焼結鑛に生成されることを發表している。又山田賀一氏⁵⁾は焼結時に鐵鑛中の珪石が FeO と化合して熔融し易い第一珪酸鐵 2FeO·SiO₂ と FeO との共晶物を造り、これが原鑛の結合劑となり良好な焼結鑛を作ること報告し、この様な焼結の場合を特に還元焼結法と稱している。

筆者等は、D.L. 式及 G. 式焼結機による焼結鑛に関する調査研究に當り、Fayalite 及硝子質物が生成し、それ等が重要な結合劑(Bond)をなしている點を同様に知った。且つ又焼結過程に於ける脱硫率を高めようとする場合には特に石灰分の混入をさけて Fayalite 或は同質のガラス質物を生成せしめ焼結する方法が最も適當であるという確信を強めた。

上記の還元焼結法の考えを擴張するに、Fayalite (m. p.=1205°C), Fayalite と Wüstite (FeO) との共晶 (m. p.=1177°C) 及び Fayalite と SiO₂ との共晶 (m. p.=1180°C), 並びにガラス質物等の低温溶融物を還元性雰囲気中で生成せしめ Bond として高温溶融物の酸化鐵晶間を充填結合せしめて焼結する方法と言ひ得る。

溶鑛爐裝入用としての焼結鑛の品質は、單に堅固な強度の高い、しかも多氣孔性のものを造るということのみから規定できず、還元性が良く、鐵品位の高いことが又必要である。従つて生成される Fayalite 或はガラス質物の量は、充分な結合効果を生ずるに足りる量であると同時に上記の點から制限を受ける。筆者等の考えでは、SiO₂ 分として 7~15% 程度が適當であるものと考えている。Fayalite の FeO/SiO₂ 重量比 2.40 から Fayalite 生成に要する FeO 量を、SiO₂ 分のすべてが Fayalite として存在すると假定して算出するに、SiO₂ 10% に對して FeO 24%, SiO₂ 15% に對して 36% となる。しかし實際には、SiO₂ の一部はガラス質物として又 FeO の一部は Fe₃O₄ として存在するものと考えられるから、この計算値は目安であるに過ぎない。第2表に示す Fayalite 晶を含む D.L. 式焼結鑛の成分例は、上

記の計算結果にほゞ近い場合である。

第2表 焼結鑛 (D.L. 式) の化學成分例

T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P ₂ O ₅	眞比重
55.44	18.47	58.74	10.96	0.84	2.807	4.10

III. Fayalite の合成

Fayalite は、蓆酸第一鐵と石英粉末の當量混合物を酸化しない雰囲気中で加熱溶融し合成できるとされている。又従来より FeO に珪石を加えて FeO-SiO₂ の化學平衡圖或は單に兩者混合物の溶融點を測定した研究が數多く發表されている⁶⁾。又山田氏⁷⁾は鞍山精鑛 (SiO₂ ≒ 14.7%) が還元性雰囲気中で 1150°C で溶融した事を報告し、Schwarz 氏⁴⁾は焼結鑛に Fayalite が生成されるか否かを確かめる目的で特に Mesabi Magnetite (SiO₂ = 10~15%) に珪石を加えたものに石炭 (8~10%) 及水分を加え SiO₂ 範圍 15~50% の焼結原料を D.L. 式焼結機で焼結し、その結果 Fayalite が生成されること、SiO₂ 分が高くなるに従つて特有な共晶組織を示したことを報告している。

筆者等は、次の方法によつて第3表に示す成分の紅柄及珪砂粉末 (80 mesh) を用ひ還元合成した。

第3表 紅柄及珪砂の化學成分

	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	M.Fe	Fe ₃ O ₄	SiO ₂
紅柄	63.76	0.16	90.46	0.12	0.53	—
珪砂	—	—	—	—	—	98.5

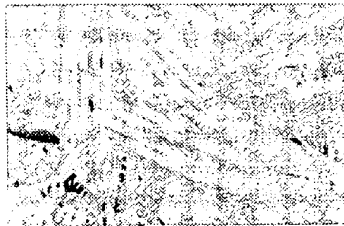
[1] 直接還元による合成

還元劑として木炭粉及コークス粉 (80 mesh) を用ひ容器は 2kg の黒鉛坩堝、マツフル爐中で加熱溶融した。溶融後に鐵板上に流し冷却凝固させた。還元劑の量は、紅柄の Fe₂O₃ が FeO に還元されるに充分と考えられる量だけ配合した。この場合、直接還元反應式を 2Fe₂O₃ + C = 4FeO + CO₂ と見做せば所要量は Fe₂O₃ 100 に對して 3.7gr で足りるが、Fe₂O₃ + C = 2FeO + CO として見積り、紅柄 100gr 及珪砂 36.2gr の配合物に 7.5gr 混合した。試料 F-201, F-203, F-204 はコークスを、F-202 のみは木炭を用いた。合成温度はすべて 1205°C とした。

合成した Fayalite 試料の分析成分及反射顯微鏡による組織を第4表に示す。檢鏡寫眞の1例を [寫眞-1] に示す。豫定配合率を FeO 70.1%, SiO₂ 29.9% とし配合したが、少量の Magnetite 及 M. Fe の生成、

第4表 固體炭素還元合成試料の化学成分、組織及真比重

試 番	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	真比重	Magnetite	顯 微 鏡 組 織
									推定生成量 (gr)	
F-201	53.08	2.19	60.27	5.77	28.48	1.15	1.58	4.286	8.36	Lath type Fayalite 及共晶物 Dendritic magnetite
F-202	50.21	0.28	58.65	6.53	31.44	0.56	—	—	9.37	Polyhedron type tabular Fayalite 及同上
F-203	51.35	0.69	59.00	6.27	29.92	1.12	2.48	4.154	9.07	Tabular Fayalite 及同上
F-204	50.77	1.19	56.71	7.85	32.10	—	—	—	10.38	Lath type Fayalite 及同上



〔寫眞—1〕

並びに灰分からの不純分のために純粋な Fayalite を合成できなかつた。しかしそれに可成り近いものを合成できた。

この結果から、Fayalite は合成条件の如何によつて木摺型柱状(lath type, pillar), 又は多角形板状(polyhedral, tabular) のいづれかの結晶形として晶出するものと考えられる。〔寫眞—1〕にみられる灰色部分は Fayalite と SiO₂ の共晶であり、樹枝状 Magnetite は初晶として晶出したものと思われる。

〔2〕 間接還元による合成

CO ガス (CO 95% 以上) を用い、紅柄と珪砂粉末の配合物を磁製ボートに入れ、磁製反応管中で還元溶解した。還元ガスは初めに管内を置換した後に 800°C より毎分 100c.c. の割合で送入市、最高合成温度 (1170~1450°C) で 20 分間保持し還元した。

合成のための紅柄及び珪砂の配合割合は、Fayalite に相當する割合の他に、第5表及第1圖に示してある範圍の6種の試料を調製した。

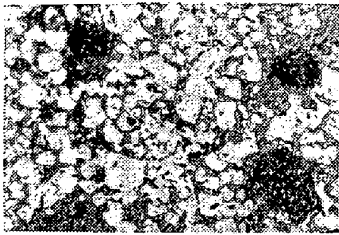
各々の試料を檢鏡した結果は、第5表及〔寫眞 2~6〕

に示す如く、合成温度が 1170~1230°C 範圍で木摺型柱状の Fayalite 晶の生成を明瞭に認めることが出来た。この場合、固體炭素還元合成に於てみられた板状のものは認められなかつた。又 8 面體 (Octahedron) 及び 12 面體 (Dodecahedron) の Magnetite 晶, Skelton Magnetite 晶, 並びに僅かな菱面體 (Rhombobedron) の Hematite 晶の生成するもの等があつた。酸化鐵晶の晶出量は、配合物の SiO₂ と Fe₂O₃ との配合比によつて當然相異があり、Fayalite の組成に比べて SiO₂ 分の高いものには酸化鐵晶の晶出が殆んどなく、Fe₂O₃ の配合比が高くなるに従つて増す。第5表に示す如く、合成温度が FeO-SiO₂ 状態圖の液相線を約 50°C 越す温度或は液相線以下でもその近くで長時間加熱する時は、すべて溶解して Fayalite 晶は消えてガラス質となるか、又はそれに近い状態となる傾向がある。液相線以上の合成温度の場合に酸化鐵晶はガラス質物に溶解して晶出量は減少する。上記のガラス状態となつた試料の薄片を透過光線によつて檢鏡し、ガラス状態は超微細結晶の聚合からできていることが分つた。

D.L. 式、或は G. 式の實用燒結機による燒結鐵の組織には、主として Fayalite 晶を認めるものや、ガラス質物の認められるもの、或は又兩者の混じたもの等を見る場合があるが、上記の結果から考へて、それ等は燒結時に燒結原料が受ける加熱温度及び時間の如何の相違により主にそれぞれの場合として現われるものと思われる。

第5表 CO 還元合成に於ける試料の配合割合、合成温度及び檢鏡組織

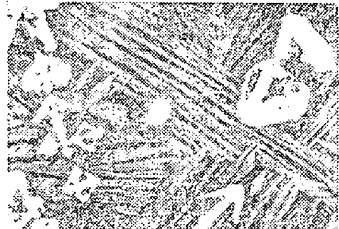
試 番	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	豫定配合率		合 成 温 度	顯 微 鏡 組 織
			SiO ₂	FeO		
F-1	9.2%	90.8%	10%	90%	1230°C	Lath type, Pillar Fayalite 及共晶, Polyhedral Magnetite,
F-2	—	—	20	80	1420	ガラス質物, 溶解状殘晶 Magnetite,
F-3	25.0	75.0	27	73	1170	Pillar Fayalite 及 octahedron, dodecahedron Magnetite,
F-4	27.9	72.1	29.9	70.1	1205	Lath type, Pillar Fayalite 及 Skelton Magnetite,
F-5	32.7	67.3	35	65	1170	Pillar Fayalite 及共晶,
F-6	47.6	52.4	50	50	1320	Lath type, Pillar Fayalite 及共晶, Tridymite,
F'-6	"	"	"	"	1450	ガラス質物及 Tridymite,



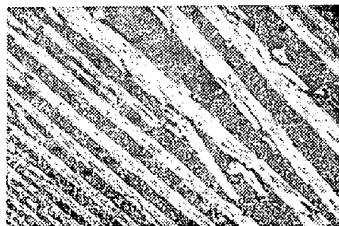
〔寫眞—2〕 F—1



〔寫眞—3〕 F—3



〔寫眞—4〕 F—4



〔寫眞—5〕 F—5



〔寫眞—6〕 F—6

焼結温度が高い時にはガラス質となり、低い時には Fayalite の存在を認めるに至るものと考えられる。焼結時の最高焼結温度は、焼結機の型式機能の相違、パレット或はパン上の上下層により、又焼結条件等によって異なるが、D.L. 式及 G. 式の場合の實測例によれば⁶⁾、前者の場合で 1120~1242°C、後者で 1314°C 以下の範囲であり、下層が高く、筆者の推測に一致するものがある。

IV. 合成 Fayalite の還元試験

還元試験のための試料として、直接還元法によつて合

成した F-201 及 F-203 の兩者を用いた。

[1] 直接還元試験結果

試料粉粒 (12~32 mesh) 10gr に對してコークス粉 (80 mesh) 20% を混合し、磁製ボートに入れ、更にコークス粉 10% をもつてその表面を覆い、磁製反應管中で外氣を斷つて還元した。還元温度は、800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C であり、所定温度に昇熱後 30 分間保持した。實驗後の各試料の分析結果を第 6 表に、還元率として第 2 圖に示す。

第 6 表 直接還元後試料の分析結果

還元温度	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	備考
800°C	37.61	tr	46.21	2.41	27.04	試料 F-201
900	37.49	9.12	35.20	1.45	28.02	// //
1000	37.72	13.13	27.96	4.02	29.68	// //
800	40.14	tr	48.53	3.45	28.20	// F-203
900	43.24	5.52	43.46	5.63	29.84	// //
1000	48.19	33.55	15.79	3.38	32.18	// //
1100	53.82	43.91	9.81	3.22	32.30	// //

第 7 表 間接還元後試料の分析結果

還元温度	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	備考
800°C	52.25	2.48	61.85	2.41	30.98	試料 F-201
900	52.81	2.98	62.43	1.93	32.26	// //
1000	52.33	5.14	58.09	2.92	29.80	// //
800	51.80	0.79	56.49	10.14	31.74	// F-203
900	52.47	4.39	55.77	6.76	33.52	// //
1000	51.37	2.97	58.55	4.10	30.66	// //
1000	50.98	1.92	62.51	0.69	—	180 分間

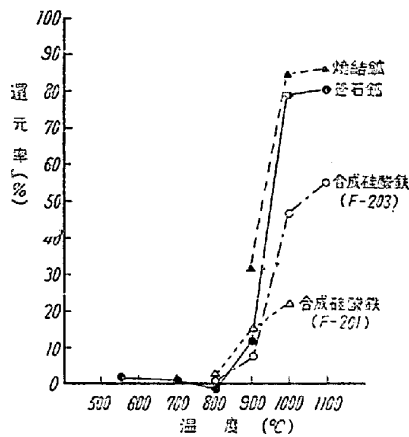
(表註: 180 分間還元試料の成分, T.Fe=50.86, M.Fe=1.20, FeO=57.26, Fe₂O₃=7.37)

[2] 間接還元試験結果

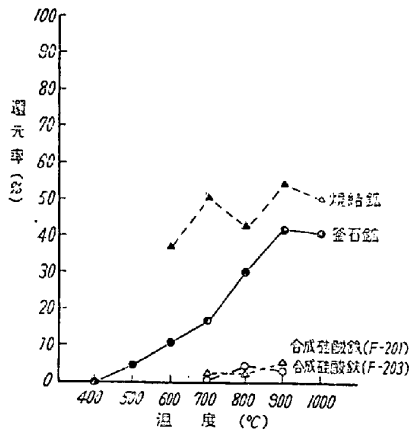
試料粉粒を磁製ボートに入れ、磁製反應管中に装填し 95%CO の CO ガスで管内を置換した後、毎時 200°C の割合で昇熱し、所定温度に達して後に同温度に 30 分間保持して CO ガスを毎分 100c.c. の割合で送入了。又特に温度 1000°C の場合に 30 分間の他に 180 分間保持還元實驗を行つた。還元後の各試料の分析結果を第 7 表に、還元率として第 3 圖に示す。

[3] 還元試験結果の考察

本試料の還元試験結果は、上記の如くであるが、他の鐵礦石の場合と比較のために第 8 表の化學成分の釜石磁鐵礦及 Fayalite を含む Hematite 質の D.L. 式焼結鐵の還元率を第 2~3 圖に示す。これ等の還元のための保持時間は間接還元で 90 分間、直接還元で 30 分間の場合である。Fayalite 試料は、釜石及焼結鐵の酸化度が夫々 94.30% 及 92.00% であるのに對して 59.74~61.90% であり著しく小さく、又 FeO の大部分が珪酸第



第2圖 直接還元



第3圖 間接還元

一鐵として存在するために CO ガスによる還元は、兩者の場合に比較して極めて困難であると思われる。Fayalite の還元平衡に就て報告する井上、丸田兩氏⁹⁾によれば、平衡ガス中の CO 濃度 (%) は、800°C, 900°C, 1000°C でそれぞれ 83.3%, 80.8%, 78.5% という数値である。本試験ではそれ等の数値より高い CO 純度 (95%以上) のガスを使用した。還元率は 1000°C で約 5% であるに過ぎず M. Fe の生成は低かつた。CO ガスによる還元進行は非常におそく、極めて困難であることがその點から考えられる。

第8表 釜石鐵及燒結鐵の化學成分

鐵名	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	P
釜石鐵	66.06	12.82	79.79	1.07	0.70	0.027
燒結鐵	55.44	18.47	58.74	10.96	0.84	$\frac{P_2O_5}{2.807}$

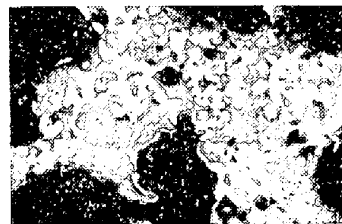
しかしコークスによる還元では、900~1100°C に於て還元は著しく進行し M. Fe の生成は急激に増加する。

以上の如く、Fayalite 或は同質のガラス質物を含む燒結鐵を溶鐵爐に裝入する場合、CO ガス還元は進行し

難いにしてもコークスによつて M. Fe までの還元は充分に進むから何等の懸念もないものと言ひ得る。

V. 過還元燒結による燒結鐵組織

以上に記した試験とは別に、諏訪及び群馬の兩鐵 (80 mesh) にコークス粉 (80 mesh 0, 5, 10, 12%) 及び水分 (10, 18, 24%) を配合し加壓成形した小形試験體 (圓錐狀, 12gr) を 900~950°C から 1100 及び 1150°C に 20~30 分間で昇熱加熱し、5 分及び 30 分間保持した後に爐外冷却により燒結した實驗を行つた。その實驗で燒結鐵に普通にみられる組織と可成り相違する過還元のために生じたものと考えられる特殊組織を認めた。配合コークス量が高いこと、加熱開始温度が高温であり急熱であつたこと、試験體が加壓成形されたこと等を主な原因としたものと考えられ、組織は海綿鐵或は粒鐵の組織に近いものと思われるものである。その組織例を [寫眞 7] に示す。



[寫眞-7] K 6-11

[寫眞-7] は、群馬鐵 100 に對しコークス 12%、水分 18% 配分したものを 1150°C で 5 分間保持加熱した燒結鐵の組織を示す。珪酸鐵は板狀に近い状態となつてゐる。M. Fe は圓形粒として分散し、又氣孔周縁に蟲狀に生成分布してゐる。この試料の化學成分は、T. Fe = 71.21, M. Fe = 15.91, FeO = 71.18, SiO₂ = 7.00, 耐壓強度は 160.2kg/cm², 吸水率は 30% であつた。

VI. 結 論

1) 本實驗の範圍では、Fayalite は固體炭素及び CO ガスの兩還元によつて容易に合成され得るが、粹純な Fayalite のみの組織を得る事は極めて困難であり、これに近い組織と成分のものを合成し得た。又同時に Fayalite より酸化鐵及び珪酸の高い成分範圍について合成を行い、合成條件と組織との關係を明かとした。

即ち Fayalite は、柱狀 (木摺型) 及び板狀に晶出し發達する。酸化鐵が Fayalite より多い成分範圍では Fayalite 晶と共に Magnetite 及び Hematite 晶が認められ、その割合は酸化鐵量が大となるに従つて高まる。Fayalite と FeO 及び SiO₂ との共晶が認められた。FeO-SiO₂ 状態圖の液相線を約 50°C 越える温度で

はすべてガラス質の組織となり易い。この關係は、實際の焼結機による焼結鑛の場合にもよく當てはまると言ひ得る。

2) 還元試験の結果としては、Fayalite は CO ガスによつて還元する事は困難であるが、直接還元によれば他の鑛石と同様に 900~1000°C で十分に還元し得ることが分つた。

3) 固體炭素によつて還元焼結するに際して、過還元となり易い條件では、圓形粒の FeO 晶 (Wüstite 相) 及び M.Fe が形成される傾向がある。

(昭和 26 年 5 月寄稿)

文 献

- 1) J. T. Whiting; Conshohocken, Mai, (1938), in New York; St. u. Ei. (1930), Nov. Umschau, S. 1269.

- 2) A. N. Winchell; Elements of optical mineralogy, Part II.
 3) B. G. Klugh; Trans. A.I.M.E., 43 (1912) 364.
 4) G. M. Schwarz; Trans. A.I.M.E. Ir. and St. Div. (1929), 39.
 5) 山田賀一; 鐵と鋼, 第 12 年, 431.
 6) Hoffmann; Trans. A.I.M.E., 29 (1889), 700. Stoffe; Doctorate Thesis, Berlin, 1908. J. H. Whitely and A. F. Hallimond; J. Ir. and St. Inst. 99 (1919), 199. Keil and Damman; St. u. Ei. 45, (1925) 890. L. N. Bowen and J. F. Schairer; Amer. Jour. Sci., 24, (1932) 177.
 7) 山田賀一; 鐵と鋼, 第 16 年, 1253.
 8) 菊池, 佐々木; 鐵と鋼, 第 35 年, 280~287.
 9) 井上, 丸田; 鐵と鋼, 第 35 年, 259~263.

熔鋼中の非金属介在物に及ぼすクロムの作用に就て (III)

(昭和 25 年 4 月本會講演大會にて講演)

石 塚 寛*

EFFECT OF CHROMIUM ON NON-METALLIC INCLUSIONS IN MOLTEN STEEL (III)

Hiroshi Ishizuka.

Synopsis: In the foregoing papers it was reported that, with addition of ferro-chromium in the last period of refining, how the non-metallic inclusion in molten steel varied, when chromium steel was melted in a basic arc furnace, basic and acid open-hearth furnaces. (Tetsu-to-Hagane, Vol. 36, 1950, No. 11, p. 15; Vol. 37, 1951, No. 3, p. 19) Further, the effect of chromium contained in the charging materials upon the non-metallic inclusion was investigated.

Summarizing the relation between chromium and non-metallic inclusion, the following table was obtained.

	In the case of much chromium content at melt-down.	In the case of much chromium content before addition	In the case of ferro-chromium addition in the last period of refining.	In the case of much chromium content before tapping-off.
Basic arc furnace	little	little	Usually decreased	little
Basic open-hearth furnace	No distinct influence.	No distinct influence	Sometimes increased and sometimes decreased	No distinct influence
Acid open-hearth furnace	much	much	Usually increased	much

* 日本製鋼所室蘭製作所研究部