

論 文

焼結過程における $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 固相反応による フェヤライトの生成について*

池野輝夫**・伊藤幸良***

On Formation of Fayalite by $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ Solid Phase Reaction during a Sintering Process.

Teruo IKENO and Yukiyoishi ITOH

Synopsis:

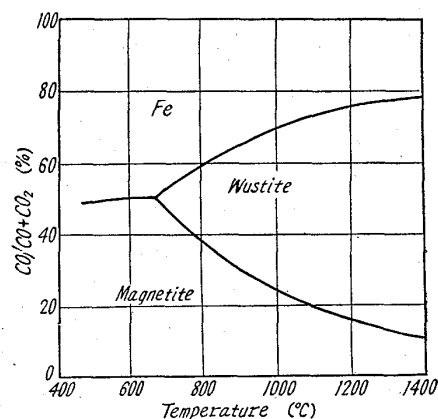
It is generally accepted that fayalite is formed in sinter by the reaction between partially reduced iron-oxide and silica. Several investigators have reported the formation of fayalite by the reaction between ferrous oxide and silica experimentally. It is not yet established, however, whether fayalite is formed only after iron-oxide is reduced until ferrous oxide or magnetite reacts directly with silica to form fayalite during a sintering process. This experiment intended to ascertain whether the reaction of magnetite and silica in solid state results in the formation of fayalite, and confirmed the possibility of this reaction.

I. 緒 言

褐鉄鉱，赤鉄鉱を原料とした DL 式焼結鉱の顕微鏡組織を観察すると，しばしば，fayalite ($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) の生成が認められる。fayalite は焼結鉱の強度を非常に高める反面，被還元性を悪くし，焼結鉱中の fayalite 生成の適否は一概には決めがたいが，焼結過程における fayalite 生成の機構に関する知識は，現場的にもまた，学問的にも重要である。一般に焼結においては一部還元された酸化鉄が脈石の SiO_2 と反応して fayalite を生成すると考えられており，実験室的に wüstite と SiO_2 の反応で fayalite を合成した報告がかなりある¹⁾²⁾。しかし，焼結において酸化鉄が wüstite まで還元されて後初めて，fayalite を生成し，magnetite が直接 SiO_2 と反応して fayalite を形成することはないと考えるべきかどうか疑問である。著者らはこの疑問を解明する目的で，実験室的な基礎研究を行ない，magnetite と SiO_2 の反応の可能性を確認した。

II. 実験方法

試薬 hematite を還元して調整した人工 magnetite に 0~30% の SiO_2 を配合し，300 mesh 以下に粉碎して 3mm 立方に整形したものを実験試料とした。この整形試料を磁性ボートにとりエレマ電気炉に装入し，Fig. 1



(注) Wüstite とあるは Wüstitte の誤り

Fig. 1. The Fe-O-C equilibrium diagram.

に示す Fe-O-C 平衡図の magnetite 領域に相当する組成すなわち， $\text{CO}/\text{CO}+\text{CO}_2=5\%$ のガスを $100\text{ cm}^3/\text{mn}$ の流速で流しながら加熱を行なった。昇温速度は 800°C までは $20^\circ\text{C}/\text{mn}$ ， 800°C 以上では $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ とし炉温が所定の温度に達したら電源を切り，ガスを流したままで試料を炉冷した。実験温度は magnetite と SiO_2 の混合試料の場合は 800°C から 1300°C まで，magnetite 単味の試料では 1500°C までである。

* 昭和35年4月本会講演大会にて発表

** 富士製鉄株式会社本社原料部

*** 富士製鉄株式会社室蘭製鉄所研究所

加熱試料についてシャッター強度測定, X線廻折および顕微鏡組織の観察を行なった。

III. 実験結果

(1) シャッター強度

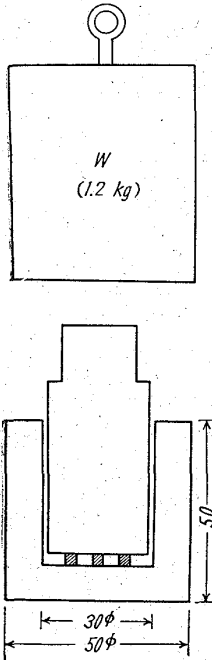


Fig. 2. The apparatus for the measurement of shatter strength.

加熱試料 10 コをシャッター強度測定用に供した。強度測定に使用した装置は Fig. 2 に示すもので、加熱試料 5 コを装置の底部に並べ 1.2 kg の錘 (W) を 5 cm 上から落下し試料を破碎する。破碎された試料の 32 mesh 上の割合をシャッター強度とし、測定は 2 回ずつ行なって平均値をとった。

Magnetite 単味の加熱試料のシャッター強度は Fig. 3 の通りで 1500°C 加熱試料は完全に溶融し強度測定はできなかつた。Fig. 3 に示されるように 1200°C 以上に加熱された試料はシャッター強度が高く magnetite 粒子の強い結合を示している。後で述べるごとく顕微鏡組織の観察によると、加熱試料の magnetite 粒子の成長の程度はシャッター強度と対応している。

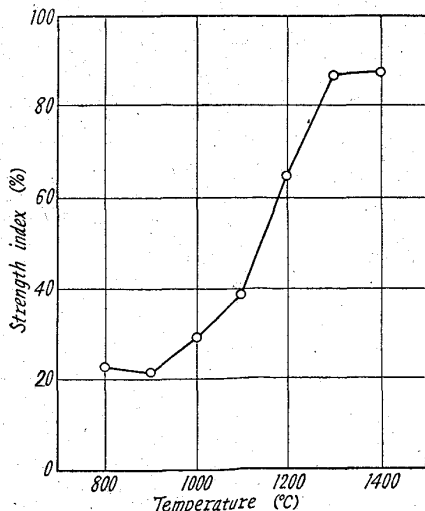


Fig. 3. The shatter strength of the heat-treated specimens made with magnetite alone.

Magnetite と SiO₂

の混合加熱試料のシャッター強度を総括して Fig. 4 に示す。

試料の強度は SiO₂ 含有量が増すにつれて上昇している。900°C 以上に加熱された試料の全てが 50% 以上の強度を示し、SiO₂ 含有量が 20% 以上の場合には 800°C に加熱された試料ですでに 50% 以上の強度を有している。

しかし magnetite と SiO₂ 混合試料の顕微鏡下での magnetite 粒子の成長はシャッター強度と対応していない。30% SiO₂ 混合試料は 1300°C で溶融し強度は測定できなかつた。

(2) X線廻折

シャッター強度測定に供した試料を 300 mesh 以下に粉碎しガイガーフレックス(理学電機製)によって X線廻折を行なった。廻折条件は magnetite 単味の試料では Co ターゲット, フィルターなし, 30 kVP, 10 mA で廻折角 2θ は 35~50° である。magnetite と SiO₂ の混合試料では Fe ターゲット, フィルターなし, 30 kVP, 10 mA で 2θ は 20~90° である。

Magnetite 単味の試料の X線廻折結果によると、magnetite の廻折線が認められ、hematite も wüstite も現れていない。Magnetite と SiO₂ の混合試料の X線廻折によると、5% SiO₂ の試料は 1300°C で初めて fayalite を生成、10% SiO₂ の試料では 1100°C で fayalite の生成が始まり、900°C で tridymite が認められる。25% SiO₂ および 30% SiO₂ の試料では 1100~1300°C で fayalite が、900~1200°C で tridymite が認められる。以上の X線廻折結果を総括して Table 1 に示す。ここで T および F はそれぞれ tridymite および fayalite を表わす。上の X線廻折で標準とした資料は magnetite および tridymite では AS TM カード, fayalite では H. S. YODER および T. G. SAHAMA の研究³⁾によつた。

X線廻折チャートの代表的な例すなわち、magnetite のみ、magnetite と tridymite, magnetite と fayalite, magnetite と tridymite と fayalite が廻折されてい

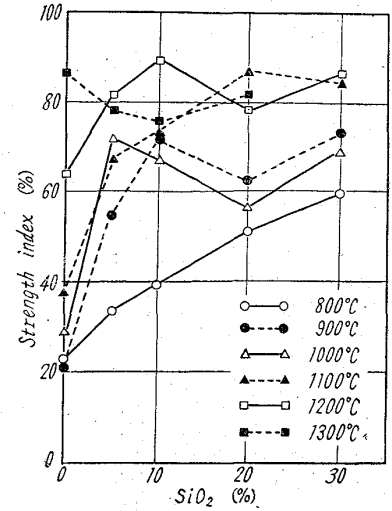
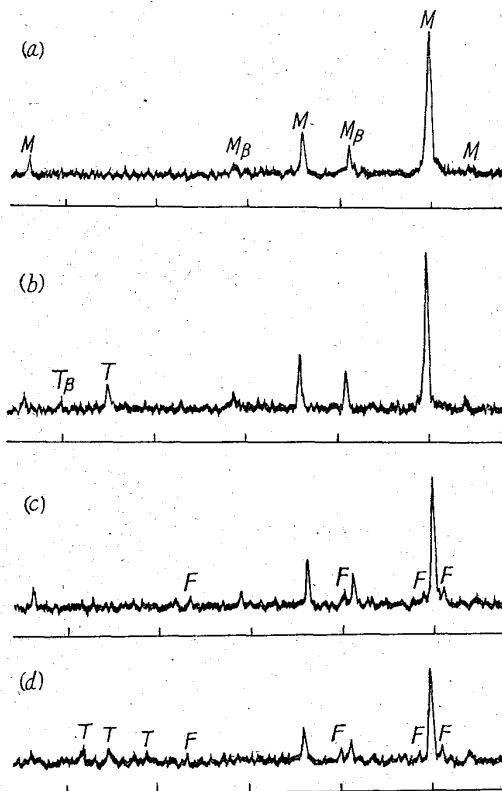


Fig. 4. The relations between the shatter strength and the content of silica.

Table 1. Results of X-ray analyses.

Temp.	% SiO_2			
	5%	10%	20%	30%
800°C				
900		T	T	T
1000			T	T
1100			T, F	T, F
1200		F	T, F	T, F
1300	F	F	T, F	T, F



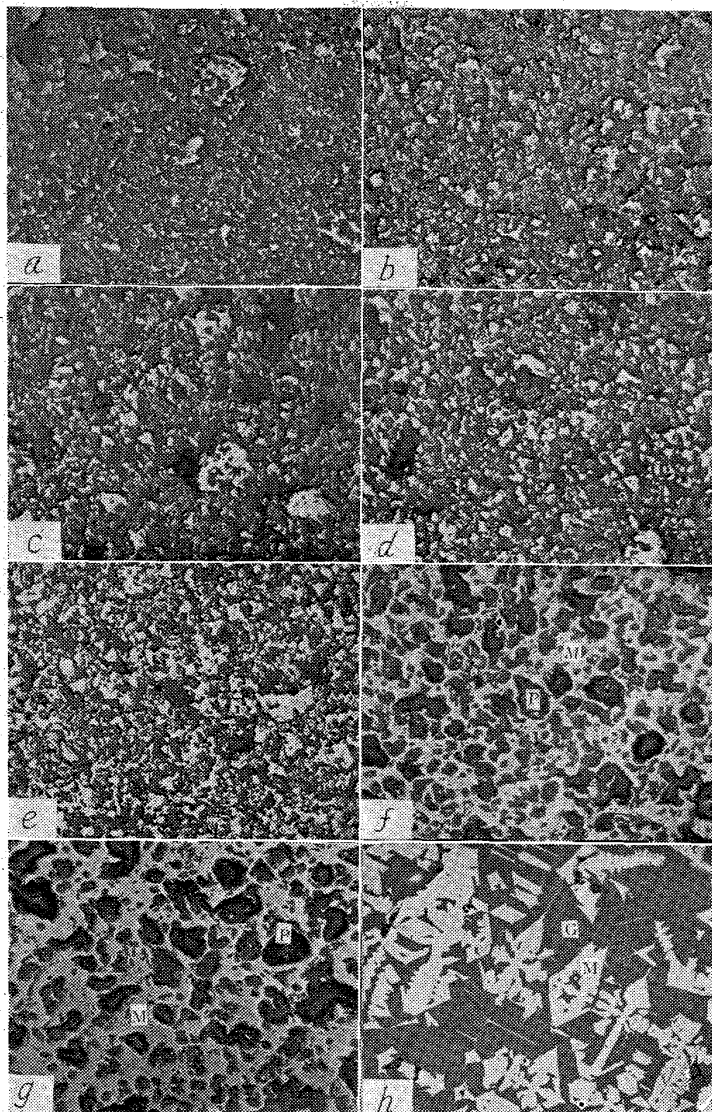
a) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 5\% \text{SiO}_2$, 1200°C (magnetite)
 b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 20\% \text{SiO}_2$, 900°C (magnetite and tridymite)
 c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 10\% \text{SiO}_2$, 1300°C (magnetite and fayalite)
 1d) $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 30\% \text{SiO}_2$, 1200°C (magnetite, fayalite and tridymite)

Fig. 5. Charts of the X-ray analysis.

るチャートをFig. 5に示す。

(3) 顕微鏡組織

Magnetite 単味の試料を 800~1500°C に加熱したものの顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。加熱温度が高くなるにつれて magnetite 粒子が大きくなり、Fig. 3 に示したシャッター強度の増加と対応している。Photo. 1 a ~ g の顕微鏡組織において明白色部(M)が magnetite、暗灰色部(P)が空隙または気孔である。1500°C に加熱した試料は完全に熔融し、顕微鏡組織(Photo. 1 h)では試料と磁性ボートの反応で生成したと考えられる灰色のマトリックス(G)の中に大きな magnetite の結晶(M)が認められる。これらの顕微鏡組織中には hematite および wüstite 相は認められず、X線廻折結果と一致している。



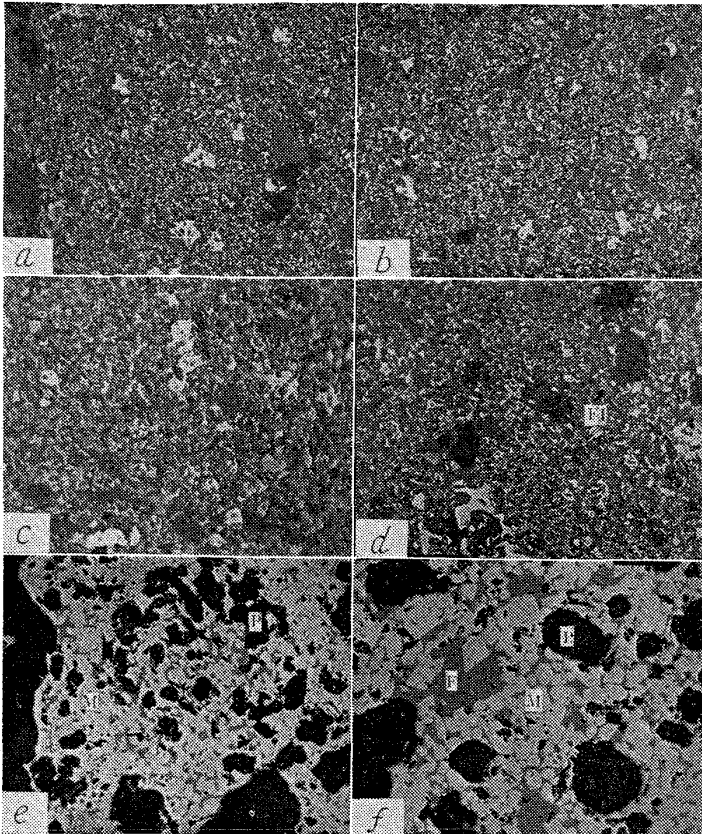
a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C, d) 1100°C
 e) 1200°C, f) 1300°C, g) 1400°C, h) 1500°C

Photo. 1. Microstructures of the heat-treated specimens made with magnetite alone. $\times 200(3/5)$

5% SiO_2 の試料の顕微鏡組織はPhoto. 2の通りで、X線廻折では 1300°C で fayalite が認められたが、顕微鏡下では 1200°C で相当量の fayalite (F) が生成しており、1100°C でも magnetite と SiO_2 の反応の形跡(FI)が認められる。

10% SiO_2 の加熱試料の顕微鏡組織を Photo. 3 に示す。これらの試料では 1100°C で fayalite の生成(FI)が認められ、1200°C および 1300°C では fayalite 相が容易に観察され、気孔が球状で大きく成長している。

Photo. 4 は 20% SiO_2 の加熱試料、Photo. 5 は 30% SiO_2 の加熱試料の顕微鏡組織である。これらの組織においても 1100°C で fayalite の生成が認められ、1200°C および 1300°C では fayalite の相が明らかとなり、これら fayalite (F) と共に tridymite の結晶(T)が認められる。気孔は 1200°C および 1300°C で大きく



a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C,
d) 1100°C, e) 1200°C, f) 1300°C,

Photo. 2. Microstructures of the heat-treated specimens made with magnetite and 5% SiO₂. ×200(3/5)

球状に成長している。

しかし、magnetite と SiO₂ の混合加熱試料の magnetite 粒子の大きさは magnetite 単味の試料の場合と異なり、シャッター強度と対応していない。たとえば、Fig. 4 に示されたように 1100°C に加熱した試料のシャッター強度は magnetite と SiO₂ の混合試料が magnetite 単味の試料に比べて、はるかに高くなっているが、Photo. 2d, 3d, 4d, 5d の magnetite 粒子の大きさは Photo. 1d より小さい。

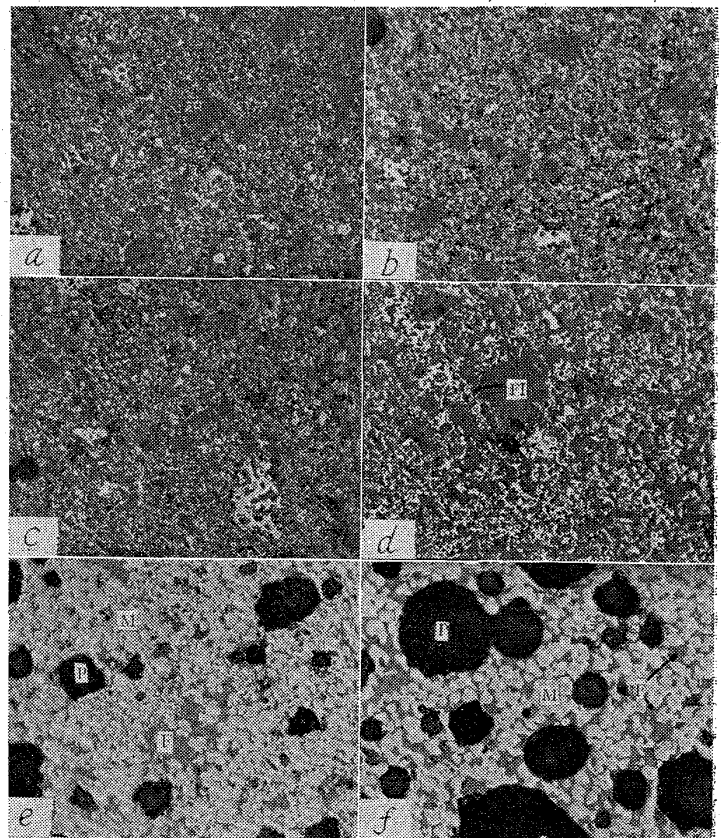
顕微鏡組織における fayalite の識別のために、腐食試験と微小硬度計による硬度測定を行なった。Photo. 5g は Photo. 5f に示した試料を 1% HCl アルコール溶液で 3 分間の腐食を行なった組織で、fayalite 相は腐食されるが (Photo. 5g の FO), tridymite の結晶は腐食されないで残る。次に Photo. 4f に示した試料について硬度測定を行なった結果は Table 2 の通りで、fayalite の相の Vickers 硬度は 518 で、fayalite 標準試料の値 512 とよく一致しているが、tridymite 結晶の硬度はこれらの値より高くなっている。

Table 2. Microhardness.

Phase	Standard	Experimental	specimen
	Fayalite	Fayalite	Tridymite
Hv	512	518	767
<i>n</i>	16	15	9

IV. 考 察

X 線廻折および顕微鏡観察によると、固体の magnetite と SiO₂ は 1100°C 以上で反応して fayalite を形成することが明らかとなった。しかし、X 線廻折および顕微鏡観察により 1100°C 以下での加熱試料で fayalite が認められないとはいえ、magnetite と SiO₂ が低温で反応しないと考えるのは妥当ではない。この実験の条件では、試料の加熱温度が低い程加熱時間も短かく、1100°C 以下で fayalite が生成したとしても、検出できるに十分な程度に反応が進行していないとも考えられる。さらに、1100°C 以下の加熱試料のシャッター強度も SiO₂ 添加によつて上昇している事実



a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C,
d) 1100°C, e) 1200°C, f) 1300°C,

Photo. 3. Microstructures of the heat-treated specimens made with magnetite and 10% SiO₂. ×200 (3/5)

は, magnetite と SiO₂ の反応によつてのみ説明される.

ここで magnetite と SiO₂ の反応の可能性を熱力学的に検討してみる.

F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES, G. WITHERS⁴⁾ は fayalite の生成自由エネルギーを (1) 式のように

$$2\text{Fe}(s) + \text{O}_2 + \text{SiO}_2(s) = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2(s)$$

$$\Delta G^0 = -135,300 + 34 \cdot 4T$$

(cal/mole), (25~1200°C).....(1)

に導いている. また, F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES⁵⁾ は hematite, magnetite, wüstite の生成自由エネルギーを計算している.

これらの資料からまず, wüstite と SiO₂ の反応の自由エネルギーを導くと (2) 式のごとくで, 焼結温度においては wüstite と SiO₂ の固相反応による fayalite の生成は可能であることがわかる.

$$2\text{FeO}(s) + \text{SiO}_2(s) = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2(s)$$

$$\Delta G^0 = -11,200 + 4 \cdot 50T$$

.....(2)

不活性雰囲気中での magnetite と SiO₂ の反応に対しては (3) 式が導かれ, 自由エネルギーの値からこの反応は焼結温度では不可能で, fayalite と hematite は共存できない. 実際, 焼結鉾の顕微鏡組織において再酸化で生成した hematite を除くと, fayalite と hematite とを同時に認めることはほとんどない.

$$2\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{SiO}_2(s) = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2(s) + 2\text{Fe}_2\text{O}_3(s)$$

$$\Delta G^0 = -1,200 + 6 \cdot 98T$$

.....(3)

高温になると hematite は熱分解して magnetite に変わるので⁶⁾, (4) 式に示す反応が導かれるが, この反応も熱力学的に不可能である.

$$2/3 \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{SiO}_2(s) = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2(s) + 1/3 \text{O}_2$$

$$\Delta G^0 = 38,550 - 15 \cdot 43T$$

.....(4)

最後に CO-CO₂ 雰囲気での magnetite と SiO₂ の反応を (5) 式に示す. 熱力学的にこの反応は可能である.

$$2/3 \text{Fe}_3\text{O}_4(s) + \text{SiO}_2(s) + 2/3 \text{CO}$$

$$= 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2(s) + 2/3 \text{CO}_2$$

$$\Delta G^0 = -5,820 - 2 \cdot 00T$$

.....(5)

(5) 式によつて, CO-CO₂ 雰囲気中での magnetite と SiO₂ の反応による fayalite の生成条件を求めるとつぎの通りである. すなわち, この反応の平衡恒数 $K = (\text{P}_{\text{CO}_2}/\text{P}_{\text{CO}})^{2/3}$ を (5) 式より求め, 各温度での平衡ガス組成を計算することができる. 結果を Fig. 6 の Fe-O-C 平衡図中に曲線 C として示した. 雰囲気組成が曲線 C の上にある場合には magnetite と SiO₂ は直接反応して fayalite を生成し, magnetite が wüstite

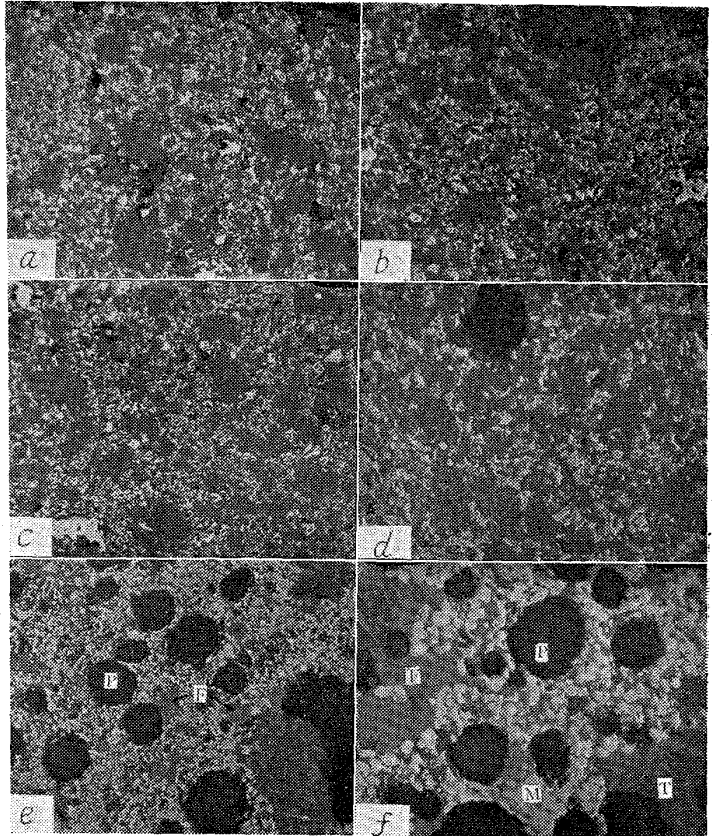
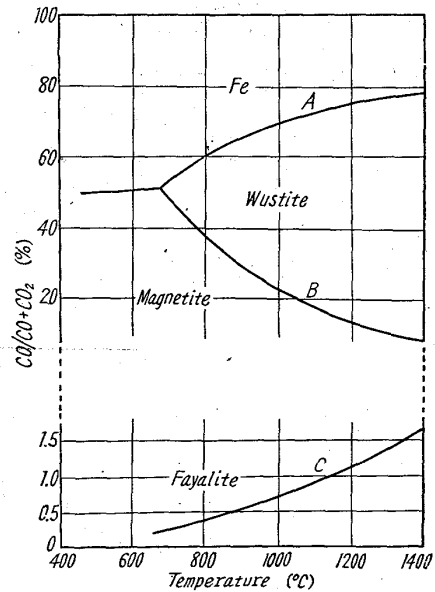


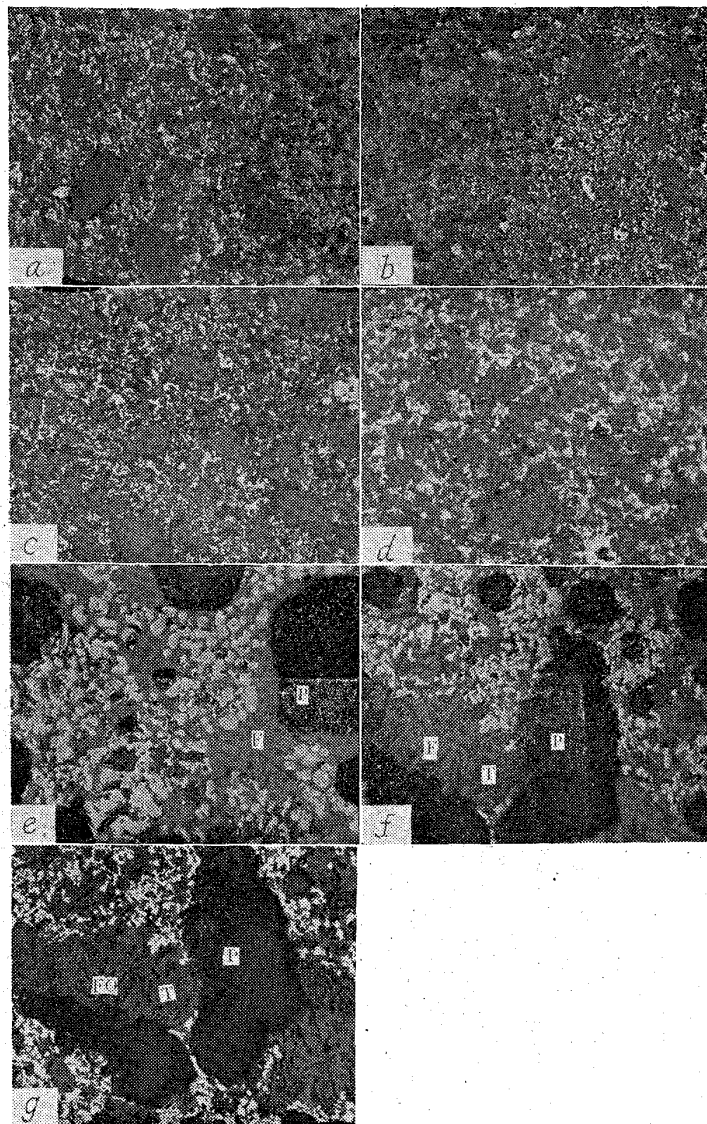
Photo. 4. Microstructures of the heat-treated specimens made with magnetite and 20% SiO₂. ×200 (3/5)



(注) Wüstite とあるは Wüstitte の誤り

Fig. 6. The equilibrium for the reaction $2/3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 + 2/3 \text{CO} = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2/3 \text{CO}_2$.

まで還元される必要はない. 熱力学的には, この反応は 1100°C 以下の温度においても可能であり, さきに述べたように低温度で加熱された試料のシャッター強度が SiO₂ 添加によつて上昇することはこの反応で説明され



a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C,
d) 1100°C, e) 1200°C, f) 1300°C,

g) Etched field of the specimen given in Photo. 5 f

Photo. 5. Microstructures of the heat-treated specimens made with magnetite and 30% SiO₂. ×200 (3/5)

る。

V. 結 言

Magnetite と SiO₂ の混合試料を CO-CO₂ 雰囲気中で加熱し、添加 SiO₂ の影響および fayalite の生成をシャッター強度測定、X線廻折および顕微鏡組織の観察によつて調べた。

Magnetite 単味の加熱試料は 1200°C 以上で高いシャッター強度を示し、顕微鏡観察における magnetite 粒子の成長とよく対応している。

Magnetite と SiO₂ の混合加熱試料は低い温度でも、かなり高い強度を示す。X線廻折および顕微鏡観察によるとこれらの試料は 1100°C 以上で fayalite の生成が認められ、SiO₂ 添加による強度の上昇はこの fayalite の生成によるものであることがわかつた。

さらに、熱力学的考察によつて、CO-CO₂ 雰囲気組成が Fig. 5 の曲線 C より上の場合には、magnetite と SiO₂ は直接反応して fayalite を形成することを確かめ、1100°C 以下の加熱試料のシャッター強度が SiO₂ 添加によつて増加する事実をもこの fayalite の生成反応によつて説明した。(昭和36年12月寄稿)

文 献

- 1) B. G. BALDWIN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 177 (1954), p. 312~316
- 2) 吉井, 渡辺: 学振 54 委 No. 528 (1959)
- 3) H. S. YODER Jr., T. G. SAHAMA: Amer. Mineralogist, 42 (1957), p. 484
- 4) F. D. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES, G. WITHERS: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 167 (1950), p. 213~234
- 5) F. D. RICHARDSON, J.H.E. JEFFES: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 160 (1948), p. 261~270
- 6) 池野: 鉱物学雑誌, 4 (1960), p. 435~449