

549, 731, 13, 542, 941, 620, 186.
 (44) マグネタイト単結晶の還元組織
 について 63234

(鉄鉱石の還元に関する研究—II)

東京大学工学部 1344~1345

工博 松下 幸雄・○徳田 昌則

On the Microstructure of Magnetite Single Crystal Reduced at Several Temperatures.

(Studies on the reduction of iron ores—II)

Dr. Yukio MATSUSHITA
 and Masanori TOKUDA.

I. 緒 言

前報¹⁾で、人工のマグネタイト単結晶試料を還元した結果、還元温度が低温 (550°C 以下) と高温 (700°C 以上) の場合とでは、還元組織、特に、還元の進行に伴って生成すると認められるクラックの形状、大きさに著しい相違が認められる事を報告した。

本報では、このような還元によるクラックの生成状態に方向性があることに注目し、マグネタイト単結晶について、酸化および還元実験を行なつて、主にそのマイクロ組織の観察結果から、このようなクラックの方向性が、マグネタイトに固有の裂開性に密接に関連していることを見出したので、その結果を報告する。

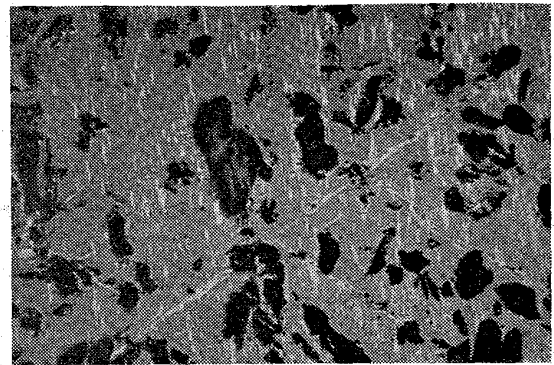
II. 試 料 の 製 作

単結晶試料の製作に関しては、試料の溶解、凝固時の雰囲気を変更したことを除いては、前報と同様であるので省略する。

大気中で溶解、凝固せしめ、そのまま冷却して得た試料には、主として {111} 面に、層状のヘマタイトが認められた (Photo. 2-a. 参照)。アルゴンガスを通じつつ冷却した場合にも、往々にして、このような組織が試料内奥部にまでも認められた。原因として、大気中で溶解凝固させるために、過剰の酸素を含有することと、冷却時に酸化され得ることがある。そこで、溶解、凝固時には、純 CO₂ ガスを通じて、酸素分圧を約 10⁻³ atm、融点を約 1570°C に保持し、十分に洗浄したアルゴン気流中で冷却することにより、上記の如き層状ヘマタイト相の析出を防ぐことができた。

III. 酸化および還元実験結果

試料を 800°C に加熱し、市販の N₂ ガスを未洗浄のまま通じて酸化せしめた。高温顕微鏡による観察では、試料の表面で、酸化が、局部的に、選択的に進行することは認められず、表面全域にわたつて、一様に進行する。しかし、表面層を研磨して除くと、ヘマタイトが、明瞭な方向性をもつて生成していることが認められた。Photo. 1 にその例を示す。灰色のマグネタイトの地に、明るいヘマタイトが層状に生成している。



×240 (4/5)

Photo. 1. Magnetite crystal oxidized at 800°C.

Photo. 2 は、層状ヘマタイトを含むマグネタイト試料の還元過程を、高温顕微鏡により観察した 1 例である。還元温度は約 700°C で、還元ガスとして、H₂ ガス約 10~15cc/mn をアルゴンで希釈したものをを用いた。Photo. 2-a は還元前の組織を示し、灰色のマグネタイト地に、明るいヘマタイトが層状に析出している。Photo. 2-b は、還元がまずこのヘマタイトから始まっている事を示しており、細かいクラックの発生により、暗くなっている。Photo. 2-c では、地のマグネタイトも還元され、最初ヘマタイトであつた部分は、クラックとなつて試料の内部へ進んでいる。この様子は Photo. 3 で示される。これは、Photo. 2 で観察した面に関して垂直な断面であつて、明るい金属鉄相とヘマタイト相とを区別するために腐蝕してある。腐蝕されて黒くなつた金属鉄とヴスタイト相が、ヘマタイト相 (白い線状に見える) と連なるクラックに沿つて、試料内部へ進んでいる。

Photo. 4 は、330°C で還元した純粋なマグネタイト試料の還元組織で、写真の右上方から左下方へと生成したクラックに沿つて、局所的に還元が始まり、同心円状に反応が拡大して行く様子を示す。写真中、明るい部分が未反応のマグネタイトで、暗い部分が既に反応した相を示す。各円状組織の中心の暗黒部は、クラックで、これが Photo. 5 のように内部へ通じている。明るい部分は還元された金属鉄相で、暗黒部がクラックである。灰色の未還元マグネタイトが金属鉄相中に僅かに散在している。

700~900°C の高温還元では、試料表面では、特定の面または方向で優先的に還元が始まるというよりは、む



2-a

2-b

2-c

a: Unreduced b: Showing partially reduced hematite
 c: Showing cracks and reduced magnetite ×300 (1/2)

Photo. 2. Magnetite crystal containing hematite.

しろ、研磨不十分のために残っている傷や、穴の1部を起点にして、表面全体にわたって、ほぼ一様に進行するよう観察された。しかし、表面に垂直な断面では、細いクラックが、主として {111} 面に沿って生成していることが認められた (前報, Photo. 3 および 5)。

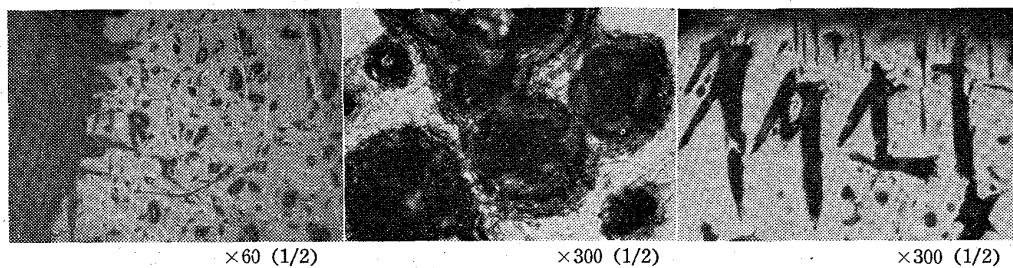


Photo. 3

Photo. 4

Photo. 5

Photo. 3. Magnetite crystal containing hematite reduced at 700°C etched.

Photo. 4. Magnetite crystal reduced at 330°C.

Photo. 5. Magnetite crystal reduced at 330°C.

IV. 考察

以上、人工のマグネタイト単結晶について行なつた

酸化および還元実験結果から、酸化もしくは還元過程の進行に伴ない、マグネタイトの結晶粒内部で、多数のクラックが {111} 面に沿って生成することが明らかとなつた。特に、還元の場合に、ヘマタイトがこのような面に存在していると、クラックの生成は、更に助長されるようである。

このような特徴は、マグネタイトが、一般に主として {111} 面に裂開性を有することから説明できる。即ち、酸化や還元などの化学反応が進行する場合に、相変態に伴う歪による応力が、このような面に集中するためであろうと考えられる。従つて、今後は、かかる応力集中の要因を究明するという立場から、例えば、これらの面間の結合力とか化学的活性度などの問題を検討して行くべきであると考えられる。

文 献

- 1) 徳田, 松下: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, pp. 1235~1236

546.284-31:542.941
(45) 鉄と共存する珪酸の固体炭素による還元について

北海道大学工学部 63235
工博 吉井 周雄・〇谷村 亨

On the Reduction of Silica Coexisted with Iron by Solid Carbon. 1345~1347

Dr. Tikaō Yoshii and Tōru TANIMURA.

I. 緒 言

珪酸の還元反応は吸熱反応であるため非常に高温を要し、酸化鉄に比較すると著るしく難還元性である。著者等は前報において珪酸が酸化鉄の中に共存するとき、珪酸はどのような還元状態を示し、また珪酸の存在が酸化鉄の還元に応いどのような影響をおよぼすかを検討するため、珪酸を含む酸化鉄を合成し固体炭素による還元実験の結果を報告した。1500°C では珪酸の還元は非常に困難と考えられるが、酸化鉄の共存下では 30~40% の還元率を示し、還元された珪素は鉄の中へ溶け込んでいることが確認された。また酸化鉄の還元は珪酸の含有量が多くなると各温度で著るしく還元率が低下することが分つた。本報では珪酸の金属鉄との共存状態の還元状況を

1500°C について研究し鉄鉱石中の珪酸の還元機構を明らかにせんとするものである。

II. 実験概要

実験に用いた装置は前報と同様で、装置内を真空にした後昇温し、1500°C に達したら直ちにあらかじめ装置内の冷部に吊るされた坩堝を引き上げ、1h の反応の後元の位置に下げて速かに冷却した。還元反応により生成したガスは CO₂ を液体窒素で冷却したトラップに、また CO は CuO 炉 (600°C) で酸化し CO₂ とした後液体窒素で冷却した別のトラップに凝縮した。実験後捕集ガスは気化せしめ、清浄な Ar 流に乗せてソーダアスピレートの U 字管に各々吸収させて試料より除去された酸素を定量した。還元後の試料は化学分析、X線回折、顕微鏡観察によりその還元状況を調べた。坩堝は灰分の少ない黒鉛棒より作成し、また還元剤は-14~+20メッシュの木炭を用いた。坩堝および木炭は実験に用いる前に真空中で 1500°C, 1h 加熱を行ない揮発分および吸着ガスを除去し、空試験値の低下と一定化をはかつた。実験は次の3種の試料について行ない、各試料共約 1.5 g 前後を秤量し還元実験を行なつた。

(A) 化学的最純の Fe₂O₃ と石英粉末を良く混合し電弧溶解を行ない、これを破碎して-14~+20メッシュとしたもので、組織的には Fe₃O₄ と Fe₂SiO₄ からなり化学組成は Table 1 の A 欄のごとくである。

(B) 上記 (A) 試料を更に 950°C で 10h 水素ガスにより存在する鉄を全て金属鉄にまで還元したもので化学組成は Table 1 の B 欄のごとくである。

(C) 石英粒 (-14~+20メッシュ) と金属鉄粉 (-100メッシュ) を鉄対珪素の種々のモル比について充分混合したものである。

III. 実験結果

各試料について 1500°C 1h の実験結果を Fig. 1 に示した。即ち縦軸に珪酸の還元率を示すものとして、試料中の珪酸の有する酸素量に対し還元の際に珪酸から除去された酸素量の割合で示した。そして還元生成ガスより換算された値を実線で、また化学分析値から換算された値を点線で示した。横軸は試料中の珪素に対する鉄のモル比で示した。曲線 A は前記 A 試料で、曲線 B はあらかじめ水素で試料 A を還元し酸化鉄を金属鉄としたもので、珪酸が金属鉄の中に著るしく細く分散している状態の前記 B 試料であり、また曲線 C は珪酸と金属鉄粉を機