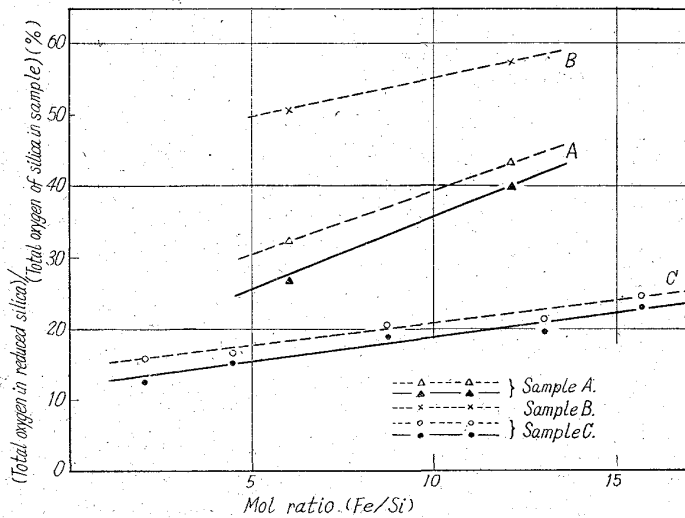


Table 1. Composition of synthetic sample.

	Molratio Fe/Si	Metallic iron (%)	Fe ²⁺ (%)	Fe ³⁺ (%)	Si ⁴⁺ (%)	Total oxygen (%)
A	12.16	0.49	32.47	32.56	5.39	28.68
	6.01	0.99	28.66	26.62	9.36	30.32
B	12.16	85.04	—	—	6.99	7.97
	6.01	73.76	—	—	12.27	13.97



Solid line: Calculated from the quantity of metallic Si in the reduced sample.
Dotted line: Calculated from the quantities of CO and CO₂ evolved during the reduction of the sample.

Fig. 1. Reduction degree of silica vs. mol. ratio (Fe/Si).

械的に出来るだけ密に混合した前記試料Cについての各々珪酸の還元状態を示したものである。これ等の結果から、珪素に対し鉄の量が多くなる程珪酸の還元が速かに進んでいる。そして試料Bは試料Aより良い還元率を示している。また試料Cは還元率に最も悪く、この試料については還元後坩堝の中に生成している鉄粒について、Fe, Si, Cを分析した結果は Table 2のごとくである。モル比 Fe/Si の高い程試料中の Si% は大ききまたC量は殆んど銑鉄成分程度迄入っている。これらの顕微鏡観察では、小さい鉄粒は内部迄片状黒鉛が細かく見られるが、大きい鉄粒では表面には黒鉛が多く析出しているが内部に著しく硬度の高いそして黒鉛の全く析出していない部分が見られている。

IV. 考 察

本実験に於いては固体炭素による還元は真空下で行な

Table 2. Composition of metallic iron after reduction (Sample C).

Mol ratis Fe/Si	Fe (%)	Si (%)	C (%)
4.47	94.97	0.16	4.87
8.72	94.74	0.53	4.73
13.02	95.09	0.41	4.50
15.66	95.08	0.49	4.43

うので還元生成ガスは常に系外へ引き出されていることになる。試料Aについては、珪酸よりも還元が容易な酸化鉄の還元が初期に生じ、その際除去される酸素は多く、その上高温なので速かに反応が起つて試料の周囲の炭素は消費され、珪酸と木炭との接触面積は低くなつてくる。このような状態では珪酸の還元は非常に困難となつてくる筈である。しかるに試料Bでは酸化鉄はあらかじめ還元されているので試料中に主として Fe₂SiO₄ として存在していた珪酸は著るしく細く分布している。従つて木炭は坩堝内へ試料を入れた時と全く同じ混合状態で反応温度まで持ち来たされている。故に Fig. 1のごとく試料Aよりも反応は速かに進んでいると考えられる。しかるに金属鉄粉と珪酸を混合している試料Cでは珪酸の還元率は最も低い値を示し、実験結果でも述べたごとく鉄粒は炭素を約4%以上含み、片状黒鉛が析出しているがこれは還元された珪素が鉄の中へ溶け込んでいることを示すものである。しかるに特に大きい鉄粒の中心部には黒鉛の析出がなく硬度の高い白鈍化した鉄が存在している。そして周辺部は外縁に近い程大きい片状黒鉛が析出している。試料AおよびBのごとく鉄と珪酸を完全に熔融して作った試料では珪酸は分子単位で均一に分布していると考えられるが試料Cのごとく金属鉄と珪酸を単に機械的に混合してもその混合状態は前者より著るしく劣り、金属鉄は初期に炭素を吸収して熔融し凝集して行き、その時熔融した鉄の表面に接した珪酸が鉄中に含まれた炭素により還元されて鉄の中に溶け込み内部へ拡散して行くもので大きな鉄粒中では内部迄珪素が溶け込みずには白鈍の部分が残っているものと考えられる。このような点より試料Aは初期に還元される鉄を含むため試料と炭素の接触が悪くなり炭素の吸収が遅く、熔融しても充分凝集せず細い鉄粒となつていますが、試料Cより珪酸は細く分布しているので珪酸はより良い還元率を示していると考えられる。しかるに試料Bは実験中炭素が密な混合状態におかれているので炭素の吸収も速かであり細く分布した珪酸を能率良く還元しており還元率も最も良くなつている。故に珪酸は高温部で還元された鉄が炭素

を吸収して熔融するような状態で還元が速かに生じているので、炭素を飽和近くまで含む熔融鉄の多いほど珪酸粒と鉄との接触する機会が多くなるので珪素に対し鉄の多い試料ほど、珪酸の還元率が良くなると考えられる。

V. 総括

(1) 酸化鉄或は金属鉄と共存する珪酸の固体炭素による還元を鉄対珪素の種々のモル比について 150°C 1h 行ない珪酸の還元状態を調べた。

(2) 試料は電弧熔解で珪酸および酸化第二鉄から合成したもの、それを更に水素ガスで 950°C 10h 還元したもの、および珪酸粒と金属鉄粉を単に機械的に混合したものについて行なつた。

(3) 珪酸の還元は共存する鉄の状態により異なり、酸化鉄との共存よりも金属鉄との共存の方が還元率が大きい。しかし電弧熔解から合成した試料の珪酸の方が単に機械的に混合した珪酸より還元率が大きい。

(4) 珪酸の還元は共存する鉄量が増大するにつれてその還元率が大きい。

(5) 鉄の共存下では珪酸は炭素により還元される時、鉄を媒体とした即ち鉄に吸収された炭素により還元される反応が著しい。

(6) 還元された珪素は鉄中に溶け込み、そのため鉄粒の組織は片状黒鉛の析出が観察される。

文 献

1) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 370~372

543, 227, 546, 26, 546, 723
- 31, 542, 941

(46) 熱天秤による炭素析出の研究

(COとH₂の混合ガスによる酸化鉄の還元—Ⅲ)
名古屋工業大学 ○平尾次郎

Studies on the Carbon Deposition by Thermo-Balance. 63236

(Reduction of iron oxide by the gas mixed of CO and H₂—Ⅲ) 1347~1348

Jiro HIRAO.

I. 緒言

CO による酸化鉄還元に附ずいておこる炭素析出については、多くの報告がなされている。著者は先¹⁾²⁾に CO に H₂ を混合した場合、および予め種々の段階に還元した試料に CO を作用させた場合の析出炭素量の変化について検討し、炭素析出の触媒作用を左右すると思われる金属鉄の性状は、還元温度によつてかなりの相違を示すことを知つた。本報においては、これまでの実験で測定がやや困難であつた析出量の連続測定を目的として、熱天秤により、予め種々の温度で100%に還元した酸化鉄の試料に、CO、および H₂ を混合した CO を供給した場合の炭素の析出量についての実験をこころみたので、その結果の概要を報告する。

II. 実験概要

(i) 試料: 試薬 Fe₂O₃ 粉末に 10% の水分を添加し加圧成型乾燥したものを、1100°C に 1h 加熱後破砕して、ほぼ 2~3 耗径の粒状試料を作り、分

析によつて100% Fe₂O₃であることを確かめた。なお還元曲線をとる特異性のないことを認めた。

(ii) 装置: 装置の概略を Fig. 1 に示す。熱天秤は大島一福田式のものを使用した。試料を入れる容器として、通常石英るつばおよび全体を 20 メッシュ銅網で作つた円筒状同型の容器を使用した。不活性ガスによる空気および反応生成ガスの駆逐を容易にするために、反応管の上方および下方に側管をつけて、何れからでもガスの出入を可能にした。反応管内径 28mm, るつば外径 15mm, 同内径 14mm, 同高さ 12mm である。使用ガスの精製には十分注意し、CO は蟻酸-硫酸法により清浄装置を経て、一旦貯蔵瓶に貯え、使用時に更に清浄系を通した。Aは常に新しい Mg チップを使用して酸素除去につとめた。

(iii) 方法: 実験は試料を装置内の定位置るつばに装入後、Aで空気を置換し所定温度に達せしめ、H₂を100 cc/mn の流量にて供給しながら、試料の重量減少を測定し、試料が 100% 還元に相当する重量に達して後に、Aにきりかえて、生成水蒸気を駆逐するために、200cc/mn の流量にて約 30mn 間通気し、次に CO にきりかえて、試料の重量増加量を熱天秤の読みをもつて記録し、炭素の析出量とした。適当時間の後にAにきりかえ、炉の加熱を止め、反応管を加熱炉の外にあるごとくして、急速に冷却し、室温に達して後約 20mn 間放置して、試料をとり出し分析に供した。なお必要に応じて重量増加時の途中にて試料をとりだし、析出炭素量を直接分析して熱天秤の読みの記録と照合して重量増加量と炭素析出量とが一致するか否かを検した。

III. 実験結果および考察

(i) 試料重量を 500mg とし、石英容器を用いて、析出反応温度は 500°C 一定として CO-100cc/mn の条件での炭素の析出量の増加は、試料の還元温度をそれぞれ 450°C, 500°C 550°C とした場合は、始めの 5~6mn 間はかなり大きいが、その後は極めて小さく 20mn 後の析出量は約 30mg であつた。試料の還元温度をそれぞれ 600°C, 700°C, 800°C とした場合は始めから極めてゆるやかな曲線を描くようで、700°C では 60mn 後の析出量はわずかに 10mg であつた。何れの場合も、100%還元の状態の試料であるが、処理温度の影響は、明ら

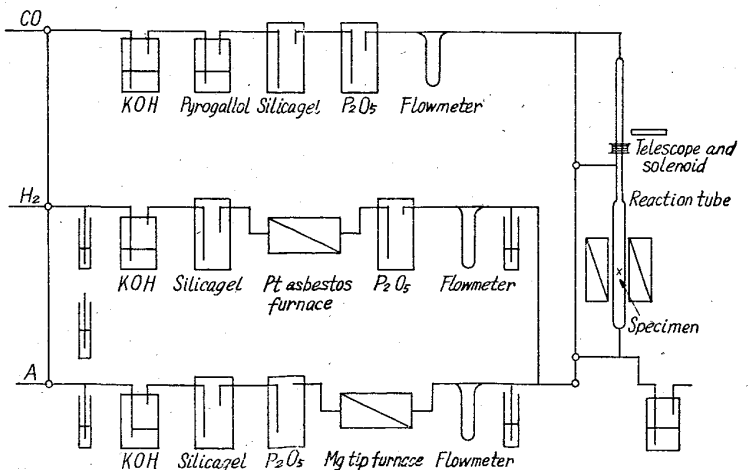


Fig. 1. Experimental apparatus.