

546.722/623-31

めると下式で表わされる。

$$\text{SiO}_2\% = 0.186e^{-0.46t} \quad (t = \text{min})$$

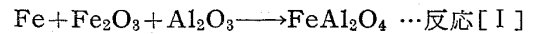
したがって高周波攪拌浴においては一般に1次脱酸生成物は時間に対し対数的に浮上分離されると考えられる。従来鋼中非金属介在物の浮上分離に関してはStokes法則が唯一の基礎であったが、上述の関係はStokes法則のみでは説明がつかない。今後の研究で脱酸生成物の浮上分離機構を明らかにしたい。

文 献

- 1) W. A. EISCHER, M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) p. 601~609
- 2) 佐野, 松下: 鉄と鋼, 47 (1961) p. 358~360, 1333~1335
- 3) J. I. S. I. 165 (1950) p. 430~436
- 4) Trans. Nat. Reser. Inst. Metals. 3 (1961) 2, p. 81~90
- 5) W. A. Fischer., M. Mahlster Arch. Eisenhüttenw. 28 (1957) p. 379~382
- 6) L. S. Birks. J. Appl. physics. 32 (1961) 3 p. 387~390
- 7) Trans. A. I. M. E. 224 (1962) p. 1288~1289
- 8) Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963)
- 9) Trans. A. I. M. E. 193, 173 (1953), p. 173~178
- 10) 宮下, 鉄と鋼, 50 (1964) p. 507~511

Fe₂O₃ 粉を等モルに配合して, 1200°C, 1hr, Ar 気流中で焼成したり。X線回折の結果は少量の Fe が残存した外はほとんど完全な FeO であつた。この FeO 粉末粒度は顕微鏡観察の結果からは 60~100μ であつた。

以上の試料を用いて本実験では次のような二つの反応について実験を進めた。



試料は [I] および [II] の場合とも, 反応が完全に進行したときには全て FeAl₂O₄ になるように配合したものを円板状タブレット (1cm²×0.4cm) に成形して実験に供した。重量は 1.3±0.1g でほとんど一定であつた。

実験装置の概要を Fig. 1 に示した。試料とボートとの反応を防ぐために, あらかじめボート内にアルミナ粉を敷いた上に試料を置き, このボートを反応管に収めて, 十分に反応装置全体を精製した Ar で置換せしめた。しかる後予熱してある加熱炉に反応管を入れ, 45cc/min の Ar を流して所定温度で所定時間保持した後, 反応管を取り出してできるだけ速やかに冷却した。測温は試料直上の熱電対の指示にしたがつた。

X線による定量分析においては (220) と (311) の二本の回折線を用いた。また 100%FeAl₂O₄ としては反応 [I] の試料を 1200°C, 20hr 焼成して X 線的にもまた検鏡結果からもほぼ完全な FeAl₂O₄ と認めたものを用いた。

III. 実験結果と考察

粉末粒子の成形体中で反応が進行する場合には, 各粒子の接触点から反応が始まるので, 本実験ではタブレットの成形圧による生成量の変化を調べてみた。その結果反応生成量におよぼす成形圧の影響はあまりいぢるしくなかつたので, 以後の実験では未焼成成形体の取り扱いやすさを考慮して反応 [I] では 1t/cm², 反応 [II] では 2t/cm² の条件で行なうことにした。

Fig. 2 に時間による反応生成量の変化を示した。反応 [I] では初期の生成速度は温度の増加とともにいぢぢ

(124) 鉄酸化物とアルミナによるハーシナイトの生成条件について

名古屋工業技術試験所 No. 64286
工博 菱 輪 晋・○山 田 守

On the Condition of Formation of Hercynite from Iron Oxide and Alumina.

Dr. Susumu MINOWA and Mamoru YAMADA.

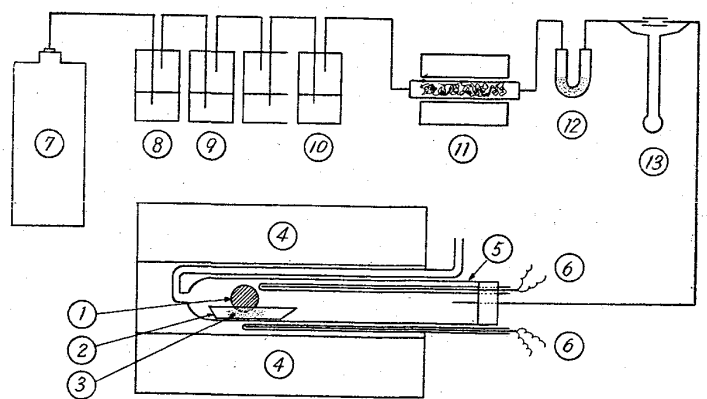
I. 緒 言

FeAl₂O₄(Hercynite) については, 製鋼作業での Al 脱酸により生成する非金属介在物¹⁾や, 溶融鋼とアルミナ質耐火物との反応生成物²⁾として存在することが認められている。この中, 非金属介在物の生成に重要な意義を持つと思われる比較的低温度での固相反応における速度論的研究は B. G. BALDWIN³⁾ 以外にあまり例を見ない。

本実験では FeAl₂O₄ の固体における生成条件を明らかにする目的で, 鉄酸化物, 鉄粉, およびアルミナ粉を配合して, 800~1200°C での FeAl₂O₄ の生成量を X 線的に定量した。同時にこの結果が粉体の固相反応において放物線法則, あるいは Jander の式に適合するか否かを検討してみた。

II. 実験条件ならびに実験方法

供試材は全て粉末状態のものを使用した。すなわち Fe は電解鉄粉, Fe₂O₃ は化学用特級試薬, また Al₂O₃ は低ソーダアルミナ (純度 99.9% 以上) を用い, 粉末粒度はいずれの場合も 20~60μ 程度のものである。また FeO 粉末は上記の Fe 粉と



- ① Sample.
- ② Pure alumina boat.
- ③ α-Al₂O₃
- ④ Siliconite furnace.
- ⑤ Silica tube.
- ⑥ Thermocouple.
- ⑦ Ar bombe.
- ⑧ Alkali pirogazole.
- ⑨ KOH soln.
- ⑩ H₂SO₄ soln.
- ⑪ Mg chip.
- ⑫ P₂O₅.
- ⑬ Flow meter.

Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

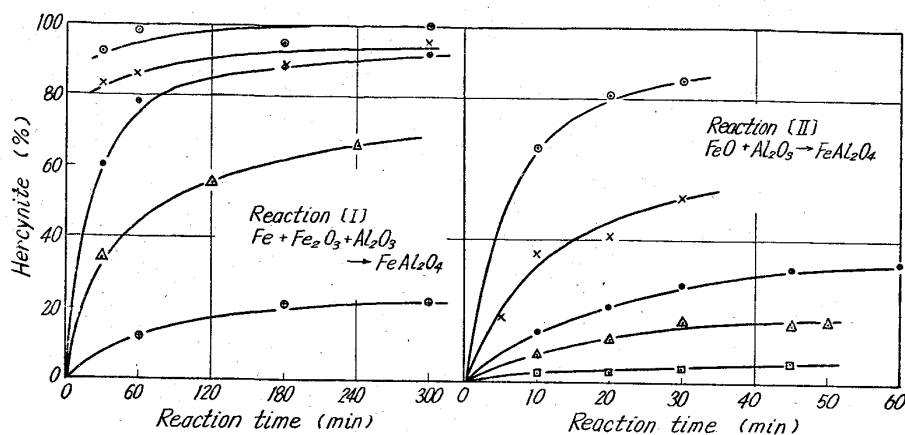


Fig. 2. Amount of hercynite vs. reaction time.

るしく大となり、また時間の経過とともに生成速度は減少して遂には見かけ上の平衡に達する。比較的短時間の $FeAl_2O_4$ 生成量については反応 [I] に比べ反応 [II] の方が少なかった。この差異については後で述べる。

一般に固体反応では次のような仮定すなわち、「(1) 反応粒子は球状である。(2) 反応は成分粒子の接触点において起る。(3) 反応速度は接触点の数に比例する。(4) 一方拡散もしくは相互拡散である。」を設けて論ぜられる⁵⁾。ここで(4)項は LINDNER et alii⁶⁾の報告から推論して本実験では FeO の Al_2O_3 への一方拡散と見なした。ところで Fig. 2 の曲線は $ZnO-Al_2O_3$ ⁷⁾ および $NiO-Al_2O_3$ ⁸⁾ について報告されているごとく、放物線速度式および Jander の式に適合するのではないかと推察される。

放物線速度式

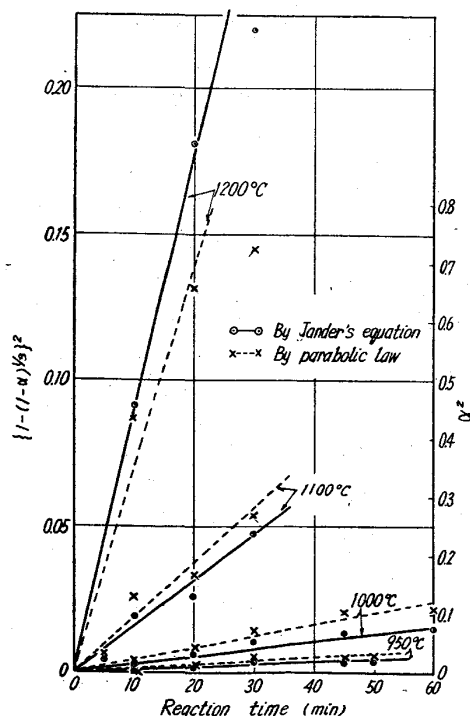


Fig. 3. Relation between reaction time and jander's equation and parabolic law. ($FeO + Al_2O_3 \rightarrow FeAl_2O_4$)

$m^2 = k_1 t$ (1)
 m : 反応生成量, t : 反応時間,
 k_1 : 反応速度恒数
 Jander の式
 $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = k_2 t$ (2)
 α : 反応率もしくは生成率,
 t : 反応時間, k_2 : 反応速度恒数

(1) および (2) 式に反応 [I] [II] の数値を代入してみると反応 [I] では全く適合しなかつたが、反応 [II] の場合は Fig. 3 に示されるようにほぼ両式にしたがつている。得られた結果から $\log k$ 対 $1/T$ 図を描くと Fig. 4 のごと

くなり、反応の活性化エネルギーは (1) 式の場合 59.5 kcal/mol, (2) 式の場合 64.3 kcal/mol となる。したがつてこの反応に要する活性化エネルギーは約 62 kcal/mol と考えられる。他のスピネルの活性化エネルギーとしては $NiAl_2O_4$ については 33 kcal/mol⁹⁾, $ZnCr_2O_4$ については 21 kcal/mol という値が報告されており、いずれの場合よりも本スピネルの活性化エネルギーは大きいことがわかる。

最後に反応 [I] と [II] の $FeAl_2O_4$ 生成速度の差について成分粒子相互の接触点の数に比例するという見方から考察してみた。

$A + B = C$ なる加成反応において A および B 粒子の半径, 比重およびそれぞれの粒子総数を γ_A, ρ_A, N_A および γ_B, ρ_B, N_B とすると,

$$x = A \text{ 成分の重量} / B \text{ 成分の重量} = \gamma_A^3 \rho_A N_A / \gamma_B^3 \rho_B N_B \text{ (3)}$$

$$N_A / N_B = ax \text{ (} a = \gamma_B^3 \rho_B / \gamma_A^3 \rho_A \text{) (4)}$$

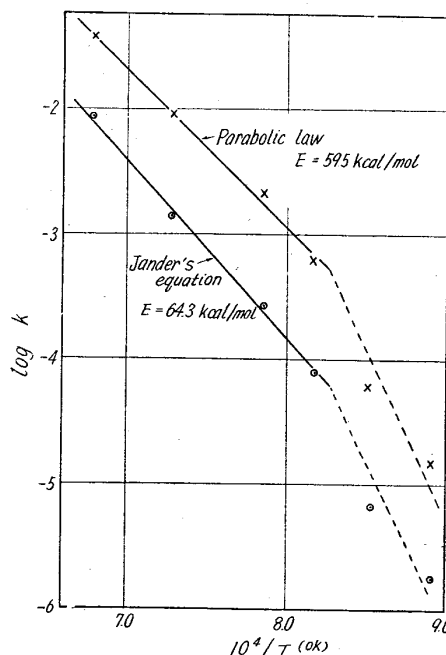


Fig. 4. Velocity constant of reaction vs. absolute temperature. ($FeO + Al_2O_3 \rightarrow FeAl_2O_4$)

一方 Jander の式 の 速度 恒数 は 次 の よう に 表 わ さ れ る .

$$k_2 = k_0(ax/1+ax)^m \dots \dots \dots (5)$$

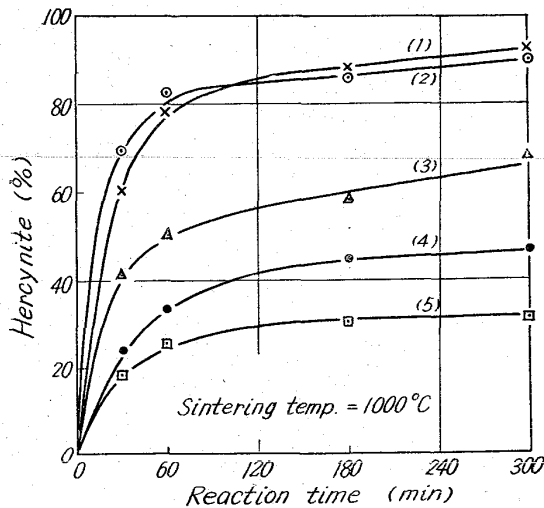
m: 理想集合系と現実集合系の差を示すパラメーター
いま FeO を A 粒子, Al₂O₃ を B 粒子と見なして反応 [I] および [II] における速度恒数をそれぞれ k_I, k_{II} と置いて (5) 式にそれぞれの粉体の数値を代入して半定量的に計算してみると,

$$k_I/k_{II} = 6 \dots \dots \dots (6)$$

という値が得られる。ただし反応 [I] では Fe₂O₃ 粉と Al₂O₃ 粉末のみを考慮した。

(6) 式の値は反応 [I] が反応 [II] に比べ拡散成分の粒径が小さいために反応速度が大きいことを示している。そしてまた、反応初期においては反応 [I] の場合も Jander の式は適用され得るのであるが、反応速度が非常に大なるために本実験では見かけ上 Jander の式に適合しないということを仮定すれば、反応 [I] は反応 [II] に比して数倍の大ききで反応が進行すると考えられる。事実 Fig. 2 において反応初期の速度をその勾配から求めてみると k_I/k_{II} = 2.6 ~ 3.4 となり、一応この推論が裏付けられている。

次に供試材料の種類および処理条件を変化させたときの FeAl₂O₄ 生成量の変化について調べてみた。その結果を Fig. 5 に示す。この結果からわかることは FeAl₂O₄ の生成量は使用する粉末によつて非常な差異が生ずることである。なお鉄酸化物の高温における解離、酸化速度などにも当然検討を加えるべきであるが、本実験からは明確な判断は下せなかつた。



- (1) Fe+Fe₂O₃+Al₂O₃→FeAl₂O₄
(Fe, Fe₂O₃ No. heating)
- (2) Fe+Fe₃O₄+Al₂O₃→FeAl₂O₄
(Fe, Fe₃O₄ No. heating)
- (3) FeO+Al₂O₃→FeAl₂O₄
(Fe+Fe₂O₃→FeO 800°C, 1hr heating atmosphere Ar)
- (4) FeO+Al₂O₃→FeAl₂O₄
(Fe+Fe₂O₃→FeO 1200°C, 1hr heating atmosphere Ar)
- (5) Fe+Fe₂O₃+Al₂O₃→FeAl₂O₄
(F₂O₃ 1100°C, 2.5hr heating atmosphere air)

Fig. 5. The change of amount of hercynite with the used various sample.

IV. 結 言

Fe 粉, Fe₂O₃ 粉, Al₂O₃ 粉および FeO 粉を使用し、[I] Fe+Fe₂O₃+Al₂O₃→FeAl₂O₄, [II] FeO+Al₂O₃→FeAl₂O₄ の二つの固相反応についてその生成条件を調べた。その結果反応 [I] の方が反応 [II] よりも FeAl₂O₄ を生成しやすく、1200°C 300min で反応 [I] の場合ほとんど 100% の FeAl₂O₄ が得られた。

ごく定性的な計算を行なつた結果反応 [I] と [II] の速度恒数の比は k_I/k_{II} = 6 となつた。

放物線法則および Jander の式は反応 [II] の場合にほぼ満足され、反応の活性化エネルギーは約 62kcal/mol となつた。

文 献

- 1) 前川静弥, 中川義隆, 古川実: 学振 19 委 (昭和 39 年 4 月)
- 2) 養輪晋, 林宏, 加藤誠: 名工試報告 8 (昭和 34 年) No. 5 p. 344
- 3) B. G. BALDWIN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955) p. 142
- 4) 渡辺勝也: 日本金属学会誌 27 (1963) No. 1 p. 9
- 5) 小松和蔵: 窯業協会誌 65 (1957) No. 734 p. C 41
- 6) R. LINDNER & Å. ÅKERSTROM: Z. Phy. Chem. [N. F.] 6 (1956) p. 162
- 7) R. JAGITSCH & Bo. BENGSTON: Arkiv. Kem. Mineral Geol. 24A (1947) p. 18
- 8) 飯田義男, 島田健三: 名工試報告 8 (昭和 34 年) No. 11, p. 775
- 9) 長浦茂男, 加藤栄三, 三星邦夫: 日化誌 77 (昭和 31 年) p. 1492

467.046.558.5:66977:620.19245
546.623-3/

(125) Al 脱酸により鋼中に形成されたアルミナの多形に関して

(脱酸生成物の研究-I)

大阪大学工学部 No. 64287
工博 足立 彰・○岩本 信也
八幡製鉄 上田 全紀

About the Polymorphism of Alumina Formed in Steels by Aluminium Deoxidation. PP/864~1867

(Studies of deoxidation products-I)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Noriyoshi UEDA.

I. 緒 言

Al を脱酸剤として用いた場合に生成される介在物は、α-Al₂O₃ と考えられてきた。しかしながら、すでに SLOMAN¹⁾らは、脱酸生成物の研究で、Al 投入後、急激に凝固させたとき、少量の不明のものが生成されたとのべている。

さらに、生成介在物の形態について、BOGDANDY²⁾その他³⁾が核生成ならびに成長機構を述べ、また本年春季大会でも活発なる論議がなされてきた。

しかしながら、Al 酸化物の生成機構を、確認されて