

Fig. 4. Crushing test of fired pellets.

→Fe₃O₄→FeO→Fe と進み FeO→Fe の還元が一番遅れ、1,300°Cでも残留することが明らかとなった。

3.3 コークス添加量の変化と焼成雰囲気の影響

コークス添加量を 16%, 18.5%, 20%, 23% と変化し、焼成雰囲気を N₂, Ar, CO₂, 空気の 4 種類に分け、それぞれ 200 ml/min の気流中で、1,200°C, 0.5hr 還元した。なお試料は約 12 mm φ の球状とした。Fig. 2 はその結果を示すもので、いずれの雰囲気の場合も空気気流を除きコークス添加量として理論値付近で最大に達している。また同じ不活性ガスでも N₂ の方が Ar より高い還元率が得られており、これは還元された金属鉄表面の N₂ と Ar の反応性の相違とか、その不純物の多少がその一因であるかも知れない。また空気 CO₂ 気流中では還元がよくない。

また図には同時にその残留炭素量を示しているが、これによると N₂, Ar の両不活性気流中ではほとんど一致した結果を示し、空気、CO₂ 気流中では炭素の消費が多く、還元率は悪くなっている。Fig. 3 は残留硫黄を示したもので不活性気流中では脱硫があまり行なわれず、それに反し CO₂ 気流中では脱硫されている。

Fig. 4 はこれら還元したペレットの圧潰強度を示したもので、炭素量の増加と共に強度は減少することを示している。

4. 結 言

以上、固体還元剤としてコークスを直接混合したヘマタイト系ペレットの還元実験結果を示すと次のごとくである。

(1) コークス添加方法としてはペレット中に均一に混入する方法が最適である。

(2) コークス添加量としては理論量付近が最適で、強度および還元率も良好である。

(3) 還元温度として 1,200°C, 30 min 保持で金属化率 80% 以上の還元ペレットが得られる。

(4) 還元雰囲気としては N₂ 気流で焼成したものが良好な還元率を示し、強度も高い。

文 献

- 1) J. P. HANSEN, N. B. METCHER, M. M. FINE : J. Metals, 13 (1961), p. 314
- 2) J. A. INNES : J. Metals, 15 (1963), p. 294
- 3) N. B. MELCHER : J. Metals, 15 (1963), p. 298
- 4) J. A. GREGORY, J. A. INNES : J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), p. 842
- 5) F. J. PEARCE : The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 57 (1964), p. 429

546.72-31:549.621.15:546.284-3J

(10) 鉄酸化物とシリカによるファイアライトの生成条件について (ファイアライトの生成と還元に関する研究—I)

名古屋工業技術試験所

工博 荻輪 晋・○山田 守・鳥居保良

On the Condition of Formation of Fayalite from Iron Oxide and Silica.

(The study of the formation and reduction of fayalite—I)

Dr. Susumu MINOWA, Mamoru YAMADA and Yasuyoshi TORII.

1. 緒 言

筆者らはすでに Hercynite の生成と還元反応、さらに溶鉄中での Hercynite の挙動について報告したり、また筆者らの一人は高炭素鉄粉と α-石英との反応において比較的低温度で Fayalite (2FeO·SiO₂) やクリストバライトが生成することを報告している²⁾。ところで Fayalite の生成速度に関してはこれまでに BALDWIN や渡辺によつて研究されているが、両者の結果は必ずしも一致していない³⁾⁴⁾。

そこで本報では 1) FeO と α-Quartz の固相反応による Fayalite の生成速度を 700~1100°C の温度範囲で調べ、2) α-Quartz と α-Crystobalite とによる Fayalite の生成速度の差異を検討した。3) さらに Fayalite の生成におよぼす添加物の影響についても調べることにした。

2. 実験方法

実験装置および実験操作は前報¹⁾と同じである。ただし本実験での試料の加熱はすべて粉末のままの状態で行なつた。試料粉末とアルミナボートとの反応を防ぐためにアルミナボート中に手製の鉄ボートを入れ、この鉄ボートに試料を置くこととした。

実験に供した試料の作成方法の概要および粒度などを Table 1 に示した。

Table 1. Preparation method and chemical purity of materials.

| Material | Grain size | Preparation method and chemical purity |
|----------------------------------|------------|---|
| FeO | -30 μ | Fe+Fe ₂ O ₃ (mol ratio 1 : 1) heating at 1100°C, 1hr, in Ar, impurities : FeO(very small) |
| α-Quartz | -10 | Chemical pure reagent |
| α-Cryst. | // | Chemical reagent which contains a small α-Quartz |
| Cr ₂ O ₃ | // | Chemical pure reagent |
| MnO ₂ | // | // |
| V ₂ O ₅ | // | Ammonium Vanadate was heated at about 600°C |
| NiO | // | Nickel sulfate heating at 900°C 20 hr |
| α-Al ₂ O ₃ | // | Low soda alumina purity : 99.9% < |

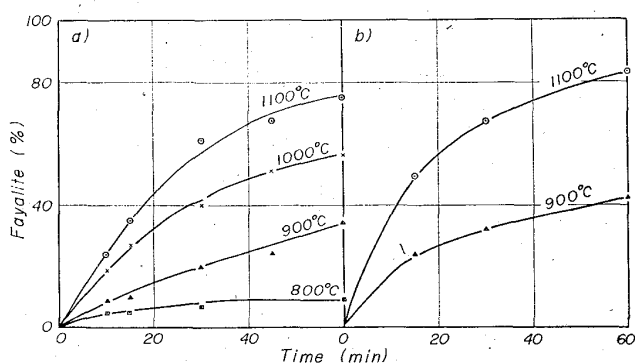


Fig. 1. Relation between formation ratio of Fayalite and time with various temperatures.
 (a) $2\text{FeO} + \alpha\text{-Quartz} \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
 (b) $2\text{FeO} + \alpha\text{-Cryst.} \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$

試料としては上記各粉末をメノウ乳鉢にてよく混合したものを用いた。重量は約 1g である。

Fayalite 生成量は X 線によつて判定した。生成量を調べるにあつて標準となる Fayalite は FeO 粉と SiO₂ 粉の混合物を石英管に入れて 1350°C で溶融したものを用いた。

3. 実験結果

3.1 Fayalite の生成速度について

FeO と α-Quartz とからの Fayalite の生成量を時間 (t) に関して示したのが Fig. 1-(a) である。これより Fayalite は同じ時間では温度が高くなるほど生成速度は大きくなる。また時間の経過とともに Fayalite 生成量の増すことも明らかである。Fig. 1-(b) は FeO と α-Cryst. の場合であるが、同じ温度、時間では α-Quartz よりも Fayalite を生成しやすいことを示している。一般に粉末の固相反応における反応時間と反応生成量との間には(1)式に示される Jander の式に適合するといわれている。

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = kt \quad \dots \dots \dots (1)$$

α: 反応生成率, k: 速度定数, t: 反応時間

いま本実験において、Jander の式が完全に適合するとすれば、当然 t = 0 においても生成量は 0 であるべきであるが、Fig. 2 に示したように α-Quartz の場合には得られた結果を内挿しても t = 0 には一致していない。この原因については詳細には検討していないが、本実験の温度域において Quartz から Cryst. への転移があり、この転移に伴つて反応の機構が多少異なるためと考えられる⁵⁾。たとえば本実験でも一部の試料について冷却後

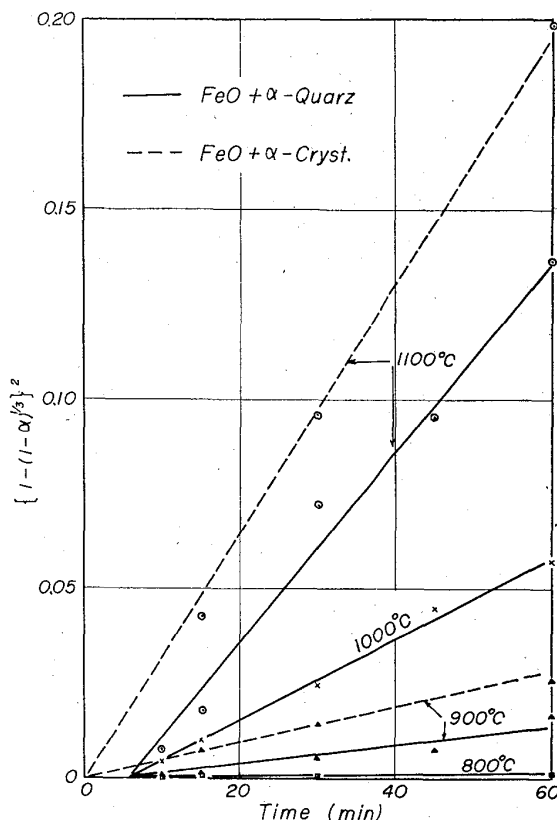


Fig. 2. Relation between $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2$ and time for formation of Fayalite with various temperatures.

(α: the quantity of formation, t: reaction time)

の結果によれば α-Quartz → α-Cryst. への転移が極微量ではあるが認められている。

Fig. 3 は Fig. 2 の FeO + α-Quartz の結果から得られた log k と 1/T との関係を示している。図中破線で示されているのは Fig. 1-(a) の結果が放物線則 (α² = kt) に適合するとして計算した時の関係である。なお k の値を算出するに際しては実際の時間 (t) よりも 6min 小さな値を採用した (Fig. 2 参照)。いずれの場合も 1000~1100°C で曲折点が認められている。おそらくこの温度範囲で Fayalite の生成機構になんらかの変化が起こるものと思われるが、本実験結果からは明らかでない。直線部分から得られた活性化エネルギーは Jander の式に適合するとして約 45 kcal/mol 放物線則に適合するとして約 39 kcal/mol となる。

Table 2. The outlook of the results of formation of Fayalite by addition of various oxides (1100°C, 30 min, in Ar, additional weight : 10 wt%).

| Material | Colour | X-ray diffraction |
|--------------------------------|------------|--|
| Cr ₂ O ₃ | Dark blown | Fayalite, α-Quartz, FeO, Fe ₃ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ , Tridymite |
| Al ₂ O ₃ | Black | Fayalite, FeO, FeAl ₂ O ₄ |
| V ₂ O ₅ | " | Fayalite, α-Quartz, FeO, Fe ₃ O ₄ , V ₂ O ₅ , Tridymite |
| MnO ₂ | Dark grey | Fayalite, α-Quartz, FeO, Tridymite |
| NiO | Dark green | Fayalite, α-Quartz, FeO, (Ni, Fe)O? |

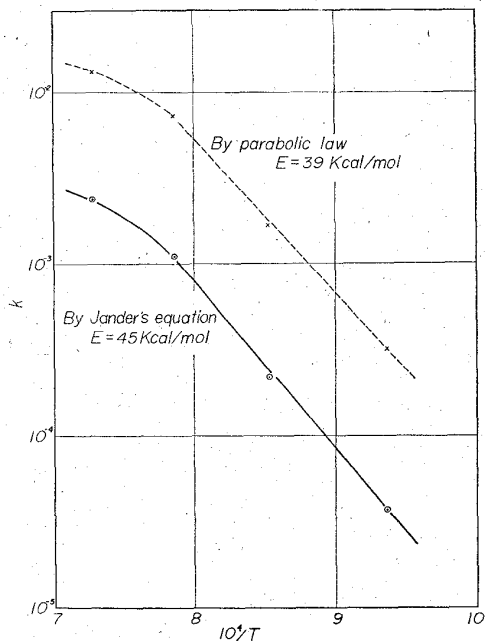
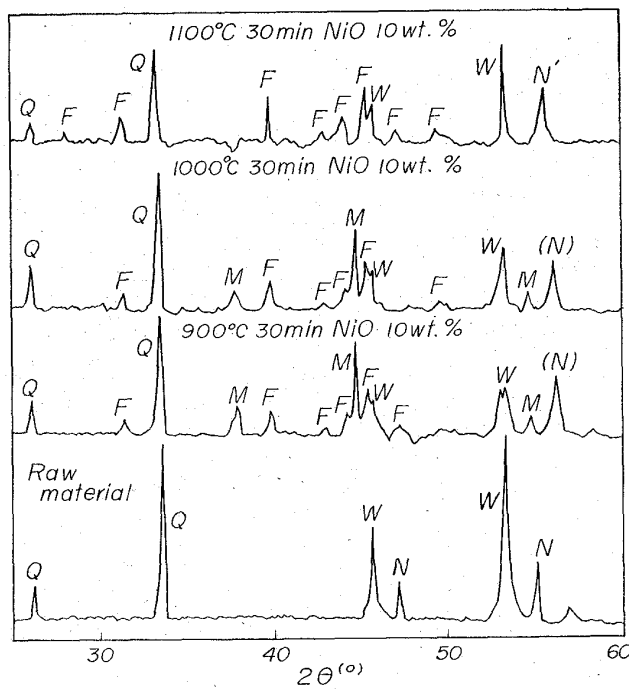
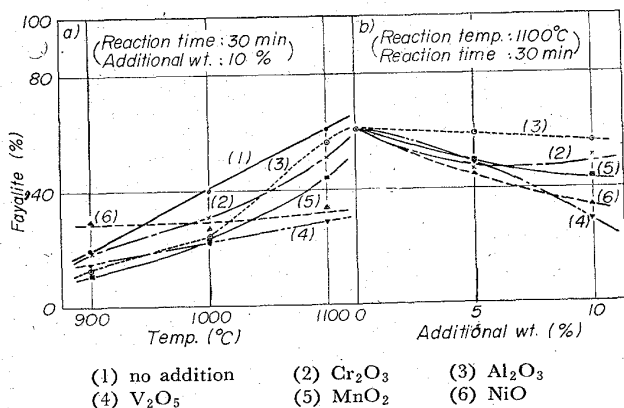


Fig. 3. Rate constant of reaction VS. absolute temperature. (k: rate constant of the Jander's equation)



Q: α-Quartz, W: FeO, N: NiO, F: 2FeO·SiO₂, M: Fe₃O₄, (N): (Fe, Ni)O? N': (Ni, Fe)O?

Fig. 5. Comparison of X-ray diffraction patterns. 2FeO+SiO₂+NiO → 2FeO·SiO₂+NiO (by FeKα)



(1) no addition (2) Cr₂O₃ (3) Al₂O₃
(4) V₂O₅ (5) MnO₂ (6) NiO

Fig. 4. The change of amount of Fayalite with the addition of various oxides. a) Relation between formation ratio of Fayalite and temperatures. b) Relation between formation ratio of Fayalite and additional weight.

3.2 添加物の影響

Baldwin は Fayalite の生成におよぼす添加物(Al₂O₃, MgO, Lime, Dolomite, Kaolinite etc.) の影響につい

て実験を行なっている。溶鋼中での非金属介在物やスラッグ成分を考慮して、本実験では Fayalite 生成量におよぼす Cr₂O₃, Al₂O₃, V₂O₅, MnO₂ および NiO の影響を調べた。Fig. 4-(a) は Fayalite 生成量と温度との関係を示しており、Fig. 4-(b) は添加量による Fayalite 生成量への影響を示す。また Table 2 は実験後の試料の色およびX線回折結果をまとめたものである。各添加物の影響を検討すると次のごとくなる。

1) Cr₂O₃ の影響: Fayalite 生成量は Cr₂O₃ の添加により減少する。そして Cr₂O₃ の添加量増大とともに Fayalite 生成量は減少する。しかし添加量 5~10% ではその影響は少ない。生成物としては FeCr₂O₄, Tridymite および Fe₃O₄ が認められた。実験後成分不明の蒸発物がポート付近に多く認められた。

2) α-Al₂O₃ の影響: 添加量による影響はあまり顕著でないが、添加量の増加につれて Fayalite の量は減少していた。また Table 2 では α-Quartz が消失しているが、これは実験後の所見によれば鉄ポート試料との間にガラス状物質が認められており、おそらく α-Quartz が

ガラス化して鉄ボートに付着したものである。

3) V_2O_5 の影響: V_2O_5 は Fayalite のほかに Fe_3O_4 と Tridymite が生成していた。一方 Fayalite 生成量への影響は非常に大きく、 V_2O_5 の添加により著しく生成速度を減少する。また V_2O_5 の添加量が増すほどこの影響は大きい。

4) MnO_2 の影響: MnO_2 が添加されると Fayalite の生成は Cr_2O_3 や Al_2O_3 の場合よりも抑制される。しかし V_2O_5 ほど影響をおよぼさない。添加量が増加するにつれて Fayalite の生成量は減少している。

5) NiO の影響: NiO の場合は特異な現象を示した。すなわち $900^\circ C$ では無添加の場合よりも Fayalite が生成しやすい傾向を示した。しかし温度が上昇しても Fayalite の生成量はほとんど変化がない。これを X 線回折の結果から検討してみると Fig. 5 に示すごとく $900^\circ C$ では FeO の線が broad になっていた。温度が高くなるにつれて FeO の線は sharp になるが、NiO の固溶体と考えられる物質が生成している。NiO も高温では添加量がますますしたがって Fayalite の生成量を妨げる。

4. 結 言

Fayalite の生成速度を FeO と α -Quartz および FeO と α -Cryst. を用いて実験した。また、この Fayalite の生成におよぼす各種酸化物粉末の影響を調べた結果、次のことが明らかとなった。

1) Fayalite の生成速度は Jander の式によく適合した。

2) α -Quartz よりも α -Cryst. のほうが Fayalite を生成しやすい。

3) 各種酸化物を添加すると Fayalite は全般的に高温では生成を阻害される。

4) 酸化物を添加すると Quartz の一部が Tridymite に変化していることが X 線的に認められた。

文 献

- 1) 蓑輪, 加藤, 山田: 鉄と鋼投稿中。
- 2) 蓑輪, 小坂, 加藤, 水田: 名工試報告, **12** (1963) 4, p. 206
- 3) B. G. BALDWIN: J. Iron and Steel Inst. (U. K.), **177** (1954) 7, p. 312
- 4) 渡辺勝也: 日本金属学会誌, **27** (1963) 8, p. 365
- 5) S. B. HOLMQUIST: J. Amer. Ceram. Soc., **44** (1961) 2, p. 82

622,341.1-185:620,186 (11) 普通焼結鉄の顕微鏡組織

(焼結鉄の顕微鏡組織判定法について—I)

富士製鉄 理博○池 野 輝 夫

Microstructure of the Normal Sinter.

(Standard method for the identification of the microstructure of the iron ore sinters—I)

Dr. Teruo IKENO.

1. 緒 言

日本学術振興会製鉄第 54 委員会第 48 回会議において、従来から報告されている焼結鉄の顕微鏡写真は何に基礎を置いて判定しているのか、また統一された方法は

あるかなどの質問が出され、色調、腐食度、硬度など種々の方法によることが報告された。

その後 54 委員会の下部機構として焼結鉄組織小委員会が組織され、焼結鉄組織識別法を制定し、これによつて識別した標準写真集を作製することになった。数回の会議の結果、焼結鉄組織識別法が決定され、標準写真集もでき上つたので、本報告では普通焼結鉄の組織を報告する。

2. 試料および試験方法

2.1 試 料

供試試料の大部分は、製鉄各社手持の試験鍋で作られたもので、その原料配合・焼結条件は種々異なつていますが、埋込用樹脂で固めて研磨したものである。

2.2 試験方法

鉄物組織の識別は、顕微鏡観察による方法、腐食試験による方法、微少硬度測定による方法を併用し 2.3 に示す鉄物特性によつて行なつた。

2.3 鉄物特性

2.3.1 α -ヘマタイト(α -Hematite)

光学的性質: 六方晶系に属し、屈折率 ($N_0=3.22$) が非常に大きく、焼結鉄中に現われる鉄物のうちでは最も明るく、青白色を呈し、さらに反射偏光を示して、マグネタイト、ウスタイトと識別される。一般にヘマタイトは再結晶がほとんど均質に行なわれ、小結晶が無数に形成されて、それらの相互融着により大きい結晶へ生成していく傾向を有するため、焼結鉄中に生成するヘマタイトは再酸化によるものを含めて自形の結晶形をとることが多く、針状、板状あるいは三角形から六角形まで種々の多角形の形で現われる。透過光でわずかに赤褐色を呈する。

腐食性: 王水 (HCl, 3; HNO₃, 1) により侵されず、マグネタイトは黄変し、ウスタイトは瞬時に黒変することにより識別される。

微少硬度: 顕微鏡の視野一面がヘマタイトの場合または微粒子で識別困難な時に、ヘマタイトは微少硬度約 1,000H.V. を示し、酸化鉄中最も高い硬度を示すので識別の一助とする。

2.3.2 γ -ヘマタイト(γ -Hematite)

光学的性質の中で α -ヘマタイトと偏光しない点だけ異なり、他は α -ヘマタイトと同様に腐食性、微少硬度も変りない。

2.3.3 マグネタイト(Magnetite)

光学的性質: マグネタイトは等軸晶系に属し、屈折率 ($N=2.42$)、わずかに黄色を含む灰白色を呈し、反射光度は弱い、反射偏光を示さず、このことは屈折率の低いこととともにヘマタイトと明瞭に識別できる。マグネタイトは不規則塊状の大きな結晶を生成するし、往々にして樹枝状、四面体、八面体などで観察される晶癖の面からヘマタイトとは異なる。薄片では不透明である。

腐食性: マグネタイトは王水により黄変するが、ヘマタイトは変化せず、ヘマタイトと識別される。また SnCl₂ 飽和溶液によつて侵されず、ウスタイトは 1~2 min で暗灰色を呈するのでウスタイトと識別される。

微少硬度: 500~600H.V. でヘマタイトとは相当の差異を有する。