

N'\_C: Mole fraction of carbon in Fe-C alloy  
 Fig. 3. Relation between interaction parameter  $\epsilon_C^X$  and  $N'_C$ .

理論式の前提条件である構成原子の無秩序配列を必ずしも満足しないことを示すものであろう。なお(4)式によれば  $\epsilon_C^X$  と  $N'_C$  間に直線関係、(5)式によれば曲線関係が存在することになるが、この問題を検討するにはさらに精度の高い測定と  $N'_C=0.1$  近傍での  $\epsilon_C^X$  値が期待され、さらには溶融 Fe-C 合金中の C の飽和濃度までの正確な活量曲線を求める必要がある。

4. 結 言

1) 1550°C において中間濃度の炭素ポテンシャルを持つ CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを用いて Fe-C-X 系溶融合金中の X 添加による C 濃度の変化を測定した。その結果 Ni および Co は C の活量を増大し、Mo, W および V は減少させる。

2) 測定結果より相互作用母係数を求めた結果次のようになった。

$$\begin{aligned} (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Ni})_{N_C=0.043} &= 3.0 \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Mo})_{N_C=0.032} &= -4.1 \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_V)_{N_C=0.034} &= -11 \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_W)_{N_C=0.030} &= -4.6 \\ (\partial \ln \gamma_C / \partial N_{Co})_{N_C=0.031} &= 2.5 \end{aligned}$$

3)  $\epsilon_C^X$  の実測値と統計熱力学的に導いた  $\epsilon_C^X$  値を近似的な目安として C 飽和系の  $\epsilon_C^X$  値を用いて比較した。

本実験を遂行するにあたってご協力下さった細田義郎 桜井市蔵、岡島弘明の 3 氏に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 日本学術振興会製鋼第19委:  $O + CO = CO_2$ ,

$C + CO_2 = 2CO$ ,  $C + O = CO$  反応の平衡に関する推奨値 (1960)

- 2) A. RIST and J. CHIPMAN: Rev. Mét., 53(1956), p. 796
- 3) K. SCHICHEL and E. PRWOWARSKY: Arch. Eisenhüttenw., 3 (1929), p. 139
- 4) H. SCHENCK and M. G. FROHBERG: Steelmaking the Chipman Conference, (1965), p. 95 (The M.I.T. Press)
- 5) 盛, 小笠原, 長谷川, 山田: 水曜会誌, 14(1962) 8, p. 387
- 6) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK, S. I. HERLITZ and J. DENTAN: J. Iron & Steel Inst., 183 (1956), p. 69
- 7) 盛, 明田, 尾野, 杉田: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1429
- 8) 盛, 藤村, 彼島: Memoirs Fac. Eng., Kyoto Univ., 25 (1963) 1, p. 83
- 9) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met., & Pet. Eng., 215 (1959), p. 708
- 10) 和田, 斎藤: 日本金属学会誌, 25 (1961), p.159

(101) 合成 Fayalite の水素による還元性について

(ファイアライトの生成と還元に関する研究—II)  
 名古屋工業技術試験所

工博 荻輪 晋・○山田 守

On the Reduction of Synthetized Fayalite with Hydrogen.

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

Dr. Susumu MINOWA and Mamoru YAMADA.

1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>では鉄酸化物と  $\alpha$ -Quartz とからの Fayalite ( $Fe_2SiO_4$ ) の生成速度, および酸化物を添加した場合に  $Fe_2SiO_4$  の生成量に対する影響について述べた。その結果高温では  $Fe_2SiO_4$  がかなり生成しやすいたことがわかった。また筆者らはすでに Hercynite ( $FeAl_2O_4$ ) の生成と還元に関する実験を行ない、その結果から還元条件により種々の Hercynite 固溶体が存在することを報告<sup>2)</sup>している。一方最近岩本らの Iron-Chromite に関する報告<sup>3)</sup>などに見られるごとく溶鋼中における非金属存在物の挙動についての論議がさかんになってきている。 $Fe_2SiO_4$  の溶鋼における存在は宮下らの報告<sup>4)</sup>からも明らかであるが、その還元ないしは分解過程については今までほとんど明らかにされていないのが現状といえる。

筆者らはこのような観点から今回合成した  $Fe_2SiO_4$  を水素気流中で還元し、その結果を反応速度論的な立場から検討し、また X 線回折などにより還元過程を追求してみた。

Table 1. Preparation method and grain size of sample.

No.	Materials of sample	Mean grain size ( $\mu$ )	Density ( $g/cm^3$ )	Preparation method			
1	$Fe_2SiO_4$	15	4.00	$2FeO + SiO_2 \rightarrow Fe_2SiO_4$	1300°C	10 min	inAr
2	$Fe_2SiO_4 + FeO + SiO_2$	"	"	$2FeO + SiO_2 \rightarrow Fe_2SiO_4$	1100°C	60 min	inAr
3	$Fe_2SiO_4 + FeO + FeAl_2O_4$	"	"	$2FeO + SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow Fe_2SiO_4 + FeAl_2O_4$	"	"	"
4	$Fe_2SiO_4 + FeO + SiO_2 + FeCr_2O_4$	20	4.03	$2FeO + SiO_2 + Cr_2O_3 \rightarrow Fe_2SiO_4 + FeCr_2O_4$	"	"	"
5	$Fe_2SiO_4 + FeO + SiO_2 + MnO$	15	4.09	$2FeO + SiO_2 + 2MnO \rightarrow Fe_2SiO_4 + Mn_2SiO_4$	"	"	"
6	$Fe_2SiO_4 + FeO + SiO_2 + NiO$	"	4.29	$2FeO + SiO_2 + 2NiO \rightarrow Fe_2SiO_4 + Ni_2SiO_4$	"	"	"
7	$Fe_2SiO_4 + FeO + SiO_2 + U_2O_5$	"	3.94	$2FeO + SiO_2 + V_2O_5 \rightarrow Fe_2SiO_4 + V_2O_5$	"	"	"

Table 2. The beginning temperature of reduction at various temperature. (Heating rate of furnace: 150°C/hr H<sub>2</sub> flow rate 150cc/min)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Beginning temperature	600 ~650	600 ~650	560 ~600	600 ~650	680 ~700	680 ~700	550 ~600

2. 実験方法ならびに予備実験結果

実験に使用した熱天秤装置および実験条件は  $FeAlO_4$  の還元実験と同様である。実験に供試した試料は前報<sup>1)</sup>と同一方法で作成したものであるが、試料の作成条件、粒度などを Table 1 に示した。なお添加物はいずれの場合も 10 wt% になるように配合し、添加物を加えた場合の密度は重量比より推算した<sup>2)~7)</sup>。

実験はこれらの試料を用いてまず等速昇温還元率曲線を作成した。この曲線から各試料の  $Fe_2SiO_4$  および  $Fe_2SiO_4$  固溶体の大略の還元開始温度を求めた。Table 2 はこれらの結果をまとめたものである。これより本実験に使用した試料はいずれも 700°C 以上で  $Fe_2SiO_4$  が還元されることがわかった。従つて本実験は 700~850°C の温度で水素還元を行なうことにした。なお還元率の算出式は  $FeAl_2O_4$  の場合と同じ式<sup>2)</sup>を使用した<sup>3)</sup>が、添加物を含む試料については原試料の X 線回折結果から  $Fe_2SiO_4$  と安定に共存している化合物を判定してこの化合物の還元率を  $Fe_2SiO_4$  の還元率に加味した。

3. 実験結果ならびに検討

3.1  $Fe_2SiO_4$  の還元速度について

まず No. 1 の試料について各温度における時間と還元率の関係を求めてみた。Fig. 1-(a) はその結果を示している。図より還元温度が高くなるにつれて  $Fe_2SiO_4$  は還元されやすくなる<sup>4)</sup>ことがわかる。850°C においては還元率約 80% で見かけ上の平衡に達しているが、これは 3.2 で述べるごとく還元により析出した  $SiO_2$  の妨害によるものである。Fig. 1-(b) は No. 2~7 の試料を 800°C において還元した時の結果である。図中還元時間 10 min までは急激な還元が起こっているが、これは原試料中に存在する  $FeO$  の還元がこの時間内にほとんど終了

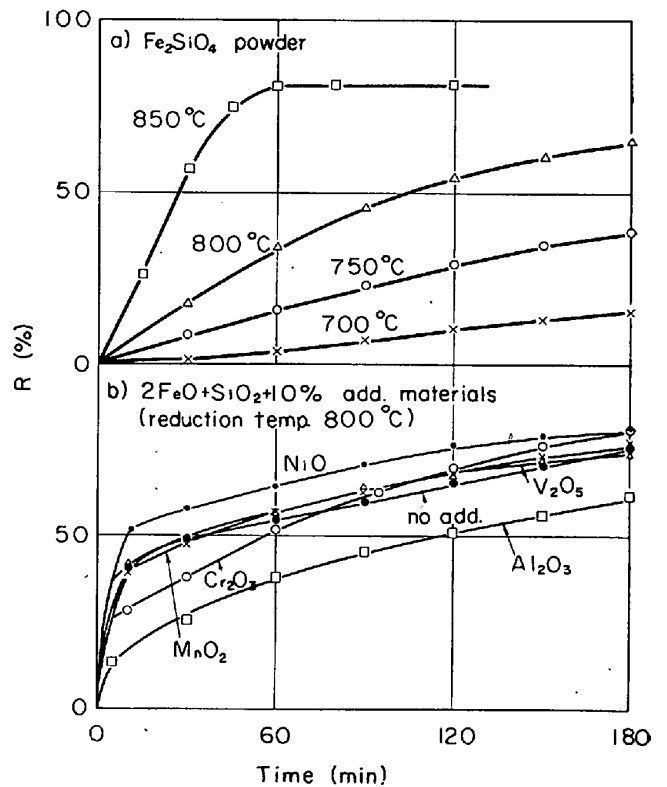


Fig. 1. Relation between reduction rate vs. time. (H<sub>2</sub> flow rate 100cc/min)

することによるものである。

これらの結果を還元反応の速度式としてよく用いられている MCKEWAN の式<sup>5)</sup>に適用してみると Fig. 2 および 3 に示すごとくである。

MCKEWAN の式

$$kt = r_0 d_0 \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} \dots \dots \dots (1)$$

k: 反応速度恒数, t: 反応時間, r<sub>0</sub>: 粒子径, d<sub>0</sub>: 密度, α: 還元率

Fig. 2 は Fig. 1-(a) の結果を (1) 式に代入して得られたものである。図において途中で曲折点が生じ、かつ高温になるに従つてこの曲折点は早い時間に生ずる傾向が認められる。この原因は還元により生成した  $SiO_2$  が  $Fe_2SiO_4$  から分離しにくい<sup>6)</sup>ためにある程度還元が進むと

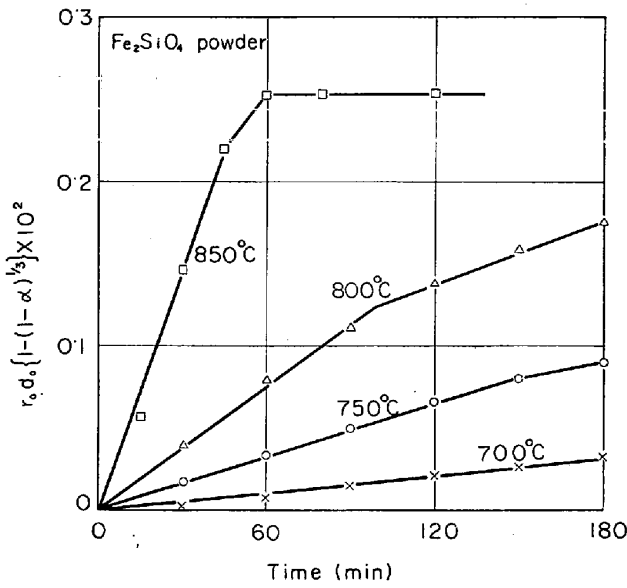


Fig. 2. Change of reduction time vs.  $r_0 d_0 \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}$  at various temperatures.

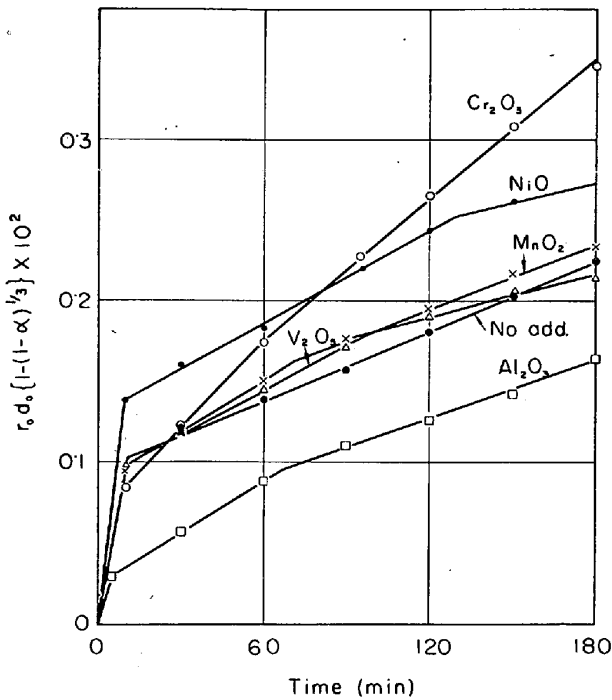


Fig. 3. Change of reduction time vs.  $r_0 d_0 \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}$  with various additional materials. (reduction temperature at 800°C)

$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の還元反応が妨げられるものとみなされる。

Fig. 3 は Fig. 1-(b) の結果を (1) 式に適用して得たものである。この場合も曲折点が 1 ないし 2 か所生じている。最初の曲折点は原試料中に含まれる  $\text{FeO}$  の還元がこの時間までに完了し、以後の還元反応は  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  および各種添加物について行なわれるために生じたものといえよう。第 2 の曲折点は  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  単味の場合と同様還元により生成した  $\text{SiO}_2$  の妨害によるものか、または各

Table 3. The constant of reduction rate with various temperature. (Sample No. 3)

T*	700	750	800
$k_I$	$3.95 \times 10^{-6}$	$7.34 \times 10^{-6}$	$1.26 \times 10^{-5}$
$k_{II}$	$1.75 \times 10^{-6}$	$3.36 \times 10^{-6}$	$7.59 \times 10^{-6}$

\* Temp. (°C) \*\* Constant of reduction rate

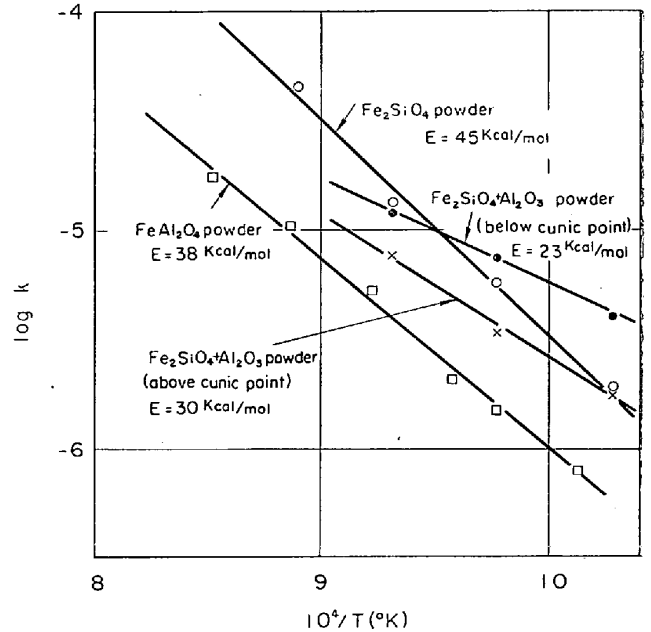


Fig. 4. The temperature dependence of the rate of reduction.

種添加物がこの時間以後に優先的に還元されることにより起こる現象と考えられる。

つぎに No. 3 の試料について 700°C~800°C で還元した結果を (1) 式に代入して反応速度恒数を求めてみた。

Table 3 はその結果をまとめたものである。ここで  $k_I$  は最初の曲折点から第 2 の曲折点に至るまでの平均反応速度恒数であり、 $k_{II}$  は第 2 の曲折点以降の平均反応速度恒数である。

Fig. 4 は Fig. 2 および Table 3 の結果から求めた  $k$  と  $1/T$  との関係を示したものである。参考のために  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  の還元結果についても記した。これより還元の活性化エネルギーとしては  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の場合 45 kcal/mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した試料では 23 kcal/mol および 30 kcal/mol という値が得られた。 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  単味の還元による活性化エネルギーは  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  のそれよりもやや高いが、この 2 物質が共存する場合には活性化エネルギーは相当低くなるものと推察される。

### 3.2 X線回折および顕微鏡観察結果について

実験後の試料について X線回折を行なったところ未還元の  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  以外に  $\text{Fe}$  と  $\alpha$ -Quartz が大部分の試料について認められた。しかし  $\alpha$ -Quartz については還元が相当進んでいるにもかかわらず回折線はあまり明確

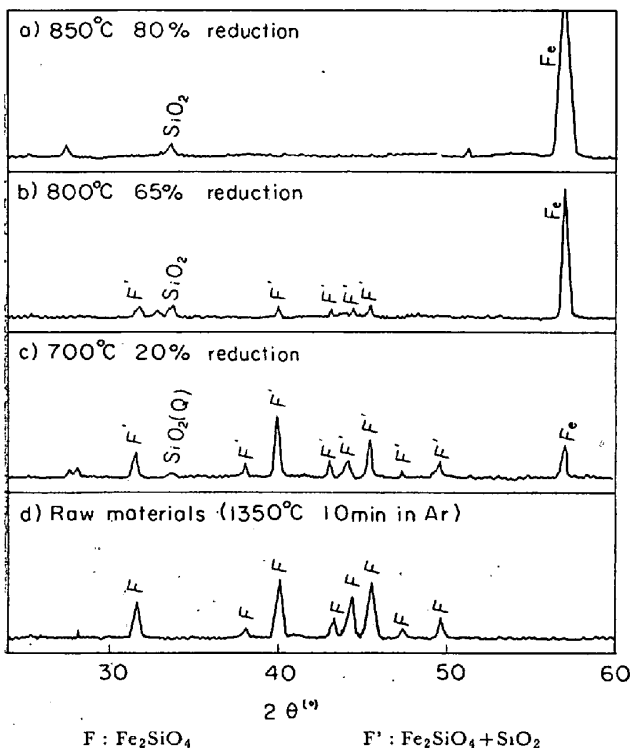


Fig. 5. Comparison of the X-ray diffraction patterns  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  with various temperature. (by Fe  $K\alpha$ )

には出なかつた。これらの試料を顕微鏡観察してみると還元により析出した  $\alpha$ -Quartz は Fe のように  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  から分離しにくく、大部分は  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  粒子の中心に包みこまれる状態で存在していた。以上の結果から推察すると  $\text{Fe}_2\text{-SiO}_4$  は還元により Fe と  $\text{SiO}_2$  とに分解されるが、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  から分離しにくい。従つて  $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$  のような物質が還元過程の途中で存在し最終的には  $x=y=2$  に近づくものと考えられる。Fig. 1-(a) で還元が 80% 以上進まなかつたのはこの  $x, y$  が 2 に近づくと  $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$  の還元が起こりにくくなることによるものと考えられる。

Fig. 5 は  $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$  の 1 例と考えられる物質の X 線回折図である。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した試料については X 線回折および顕微鏡観察の結果、700°C の試料では  $\text{SiO}_2$  が存在せず、Mullite のような物質が生成していた。そして高温になると  $\alpha$ -Quartz がやはり  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  に包まれる形で存在していた。NiO については X 線回折の結果 NiO がほとんど未還元のまま残っていた。しかし回折線は還元前よりも純粋な NiO の回折線に近づいていた。飯田らは NiO は単独の場合約 200°C 以上で水素により還元されるが、添加物によつてこの還元開始温度は変化すると報告<sup>9)</sup>している。本実験の場合 NiO は固溶体を作っている<sup>1)</sup>と考えてよいので、この固溶体は 800°C では還元されにくいものと考えられる。

#### 4. 結 言

合成した  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  および  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  に各種酸化物を添加した試料について水素による還元実験を 700~850°C の温度範囲で行なつた。その結果次のことが明らかとなつた。

1) 水素による  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の還元開始温度は各種添加物を加えることにより多少異なるが、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  単味の場合 600~650°C であると考えられる。

2)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  は水素によりかなり速みやかに還元されるが、ある程度還元が進むと還元により生成した  $\text{SiO}_2$  によつて還元反応が妨げられる。

3)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の水素還元は初期段階においては McKEWAN の反応速度式によく適合した。

4) 還元の活性化エネルギーとしては  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  単味の場合は約 45 kcal/mol  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  と共存する場合は 23 kcal/mol または 30 kcal/mol という値が得られた。

5)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  の還元機構としては水素による場合、まず Fe と  $\text{SiO}_2$  とに分解されるが、 $\text{SiO}_2$  は  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  から分離しにくいのために  $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$  なる物質を作り、完全に Fe と  $\text{SiO}_2$  とに分離されにくい。

#### 文 献

- 1) 藪輪, 山田, 鳥居: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 246
- 2) 藪輪, 山田, 加藤: 鉄と鋼, 51 (1965) 13, p. 2309
- 3) 足立, 岩本, 北村: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 542
- 4) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 552
- 5) SMITHELLS: Metals Reference Book, p. 634
- 6) 芝: 物理定数表, p. 15, 岩波書店
- 7) 吉木: 鋳物工学, p. 663, 技報堂
- 8) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 2
- 9) 飯田, 島田: 名工試報告, 9 (1960) 2, p. 74

### (102) 炭素飽和溶鉄による CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系鋳滓の SiO<sub>2</sub> の還元

北海道大学, 工学部

吉井周雄・〇谷村 亨

The Silica Reduction between CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> and Carbon-Saturated Iron.

Chikao YOSHII and Toru TANIMURA.

#### 1. 緒 言

メタルとスラグの反応の中で Si の挙動は興味ある問題の一つである。今までに反応の速度論的研究は、いくつかの段階が考えられ、論ぜられてきた<sup>1)2)</sup>しかし  $\text{SiO}_2$  の還元反応を適確に理解するには十分な結論に達し得ていない。筆者らは広範な基礎的研究の上でこの  $\text{SiO}_2$  の還元機構を考察することを目的として、今までに鉄鋳石中の  $\text{SiO}_2$  の還元から出発し、CaO-SiO<sub>2</sub>系およびCaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系スラグについて  $\text{SiO}_2$  の還元反応を研究してきた<sup>3)~6)</sup>。その結果、研究されたスラグ組成域において、比較的  $\text{SiO}_2$  の濃度が低い範囲では、炭素飽和溶鉄による  $\text{SiO}_2$  の還元速度は、スラグ中の  $\text{SiO}_2$  のモル分率に比例して速くなるが、 $\text{SiO}_2$  の濃度の高い範囲では、その還元速度はとくに 1650°C 以上で著しく増大することが認められた。

本報は CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> 系スラグについて  $\text{SiO}_2$  の還元速度を研究したもので、これを既報のスラグ系における  $\text{SiO}_2$  の還元速度と比較検討して、MgO の  $\text{SiO}_2$