

Fe₂SiO₄-TiO₂系酸化物の平衡状態図

雀部 実*・山下 智司*・宇津野 伸二*²・館 充*³

Phase Diagram of Fe₂SiO₄-TiO₂ System

Minoru SASABE, Satoshi YAMASHITA, Shin-ji UTSUNO and Mitsuru TATE

Synopsis : In order to discuss Tataru smelting process, a phase diagram of quasi binary system of fayalite-titania is studied by using of differential thermal analysis procedure (DTA)

It is revealed that the system has eutectic and peritectic points which are located in area of comparatively low TiO₂ content and comparatively low temperature

Key words: phase diagram, fayalite, titania, silica, Tataru smelting

1. はじめに

日本の独自の技術であった「たたら製鉄法」の技術解明の努力は、古くから今日まで続いている。その解明方法の一つに、製鉄炉遺跡周辺に遺されたスラグの組成から炉内反応を推定する方法がある。そのためにはスラグ組成に関連する平衡状態図が必要とされている。

たたら製鉄は出発原料を砂鉄とすることに特徴があり、したがってスラグはTiO₂を含有するという特徴を持つ。大沢¹⁾は日本各地から出土した砂鉄製錬スラグを分析して整理しているが、その分析値をFeO-SiO₂-TiO₂ 3成分系ダイアグラムの上にプロットしたものがFig. 1である。出土スラグではこの3成分が全組成の80%以上を占めているので、Fig. 1を作成するに当たっては3成分以外を無視してFeO+SiO₂+TiO₂=100%となるようにデータを加工した。また、FeO濃度は分析値のT FeがすべてFeO由来であるとして決めた。Fig. 1は、たたら製鉄のスラグの成分はFe₂SiO₄とFe₂TiO₄とを結んだ線と、Fe₂SiO₄とSi₂TiO₆とを結んだ線とに囲まれた領域に主として分散していることを示している。ただし、Si₂TiO₆という化合物が存在するという報告は見当たらず、ここでは質量比をモル比に換算すると見かけ上Si₂TiO₆という化合物組成に相当する位置にあることを示すもので、このような化合物が存在するというを意味するものではない。したがって少なくとも酸化鉄-チタニア-シリカ3成分系平衡状態図が必要とされるがこの系に関する状態図は、桂による解説²⁾およびGhitaとBell^{3,4)}による液相面の研究が見られる程度である。そこで本研究は、前記2本の線の間組成となるファヤライト(Fe₂SiO₄)とルチル(TiO₂)を結んだ組成上の垂直断面状

状態図を熱分析法で求めることにした。熱分析を行うに当たっては、雰囲気酸素分圧を鉄とウスタイトとの平衡酸素分圧付近に保持するよう配慮した。

2. 実験方法

2.1 試料

ファヤライトは試薬FeC₂O₄・2H₂Oと試薬SiO₂から合成した。合成方法は次のとおりである。FeC₂O₄・2H₂O/SiO₂がモル比で2となるように配合し、これをアルミナ製乳鉢中でよく混合してから市販の純鉄をつぼに入れ、1300°CのN₂雰囲気中で熔融した。熔融後1h保持した後電源を切り、約2hかけて室温まで冷却して得たものを試料とした。室温まで冷却した試料をX線回折分析(以下XRD分析)したところ、非常に強いFe₂SiO₄の回折線とごく弱いFeと

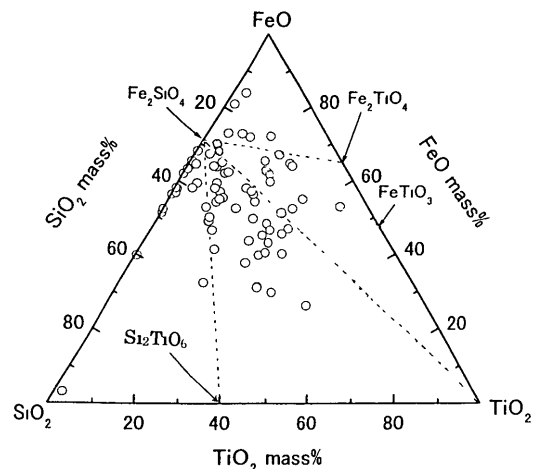


Fig. 1. Composition of remains slag of Tataru smelting

平成16年3月15日受付 平成16年7月22日受理 (Received on Mar 15, 2004, Accepted on July 22, 2004)

* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Narashino Tsudanuma Chiba 275-0016)

* 2 千葉工業大学大学院生 (現・ナカホーテック (株)) (Graduate Student of Chiba Institute of Technology, now Nakaboh Tec Co., Ltd)

* 3 東京大学名誉教授 (Emeritus Professor, The University of Tokyo)

FeOの回折線が見られた。所定量に秤量したこの試料と試薬TiO₂をアルミナ乳鉢中で混合して、熱分析用試料に供した。

熱分析後の試料は化学分析とXRD分析に供した。化学分析は、T FeとFeOには酸化還元滴定法を、SiO₂には重量法を、TiO₂には吸光光度法を適用した。熱分析とは別に、試料を白金箔で軽く包み、CO/CO₂が所定比である雰囲気内の所定温度に1h保持した後、白金箔とともに水中に投入して急冷した。急冷試料は2分割し、その一方を相同定のためにXRD分析に、もう一方を化学分析に供した。急冷試料の組成と急冷開始温度は、熱分析結果を参考にして決めた。急冷開始温度での保持時間を決めるため2.5mass% TiO₂試料を白金箔に包んで、1350°Cの温度に1h、6h、12h、72hのそれぞれの時間保持した後急冷しXRD分析を行った。その結果保持時間による差が見られないので、保持時間は1hで十分であると判断した。

2.2 熱分析

熱分析は示差熱分析（以下DTA）法によった。その装置の概略をFig. 2に示す。発熱体はシリコンカーバイド、反応管はムライト製である。使用した鉄るつぼは鋼製の炭酸ガス用ガスカートリッジを加工したものである。すなわち肉厚1mmのガスカートリッジの上部を切断して、内径17mm、深さ19mmのコップ状の入れ物を得て、これを希塩酸で洗浄して使用した。るつぼ材の不純物含有量はC：0.1%以下、Mn：0.45%以下、P：0.03%以下、S：0.03%以下、である。

るつぼは2個を同時に使用し、その1つに試料3.5gを挿入した。もう1つにはフリーボードを約2mm残すようにして α -Al₂O₃の粉体を充填し、示差熱分析用参照物質に供した。この2つのるつぼは縦位置に置いた内径52mm、長さ1000mmのムライト管の中央に並べて置いた。ムライト管の上下はガスの出入り口を持つシリコンゴム栓で閉じた。熱分析試料と参照物質粉体のそれぞれに、外径6mm、肉厚1mmのアルミナ製熱電対保護管に入れられた直径0.5mmのR-type熱電対を挿入した。熱電対保護管2本の間隔は保護管の間にアルミナ製スペーサーを入れて測定中の位置が変動しないようにした。熱電対は計量研究所によって検定済みとなっている熱電対により較正して使用した。標準資料を用いることによるDTA法の温度精度の確認を行っていないが、空るつぼ内と参照物質間の温度差を確認したところ $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内であったので、温度誤差は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内にあると見積もった。

2組の熱電対から出ているそれぞれのPt線は互いに結線して1本の線にまとめて測定器に接続した。2組の熱電対のそれぞれのPt-Rh線端子は別々にしたまま測定器に接続した。試料に挿入した熱電対のPt線端子とPt-Rh線端子間の起電力から試料温度を、2組の熱電対のPt-Rh線端子間の電位差で示差熱を検出した。

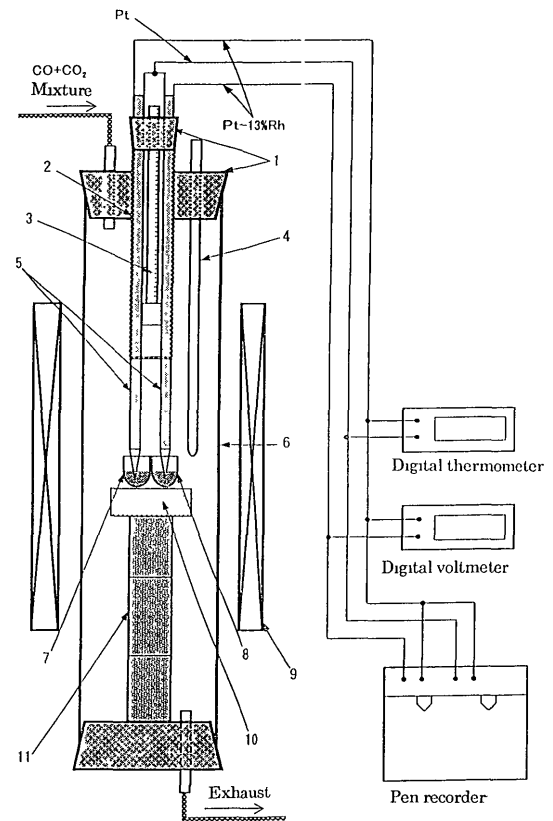


Fig. 2 Schematic illustration of differential thermal analysis apparatus: 1, silicone rubber stopper; 2, guide for thermocouple; 3, spacer; 4, thermocouple for regulator; 5, insulator for thermocouple; 6, mullite tube; 7, steel crucible containing sample; 8, steel crucible containing Al₂O₃ powder; 9, heating element; 10, support table; 11, support column

DTA開始前に試料を所定雰囲気中で1350°Cまで昇温し、この温度に到達後1h保持してから降温しながら測定を行った。降温を続け800°Cに達した後直ちに昇温方向に切り替え、再び測定を続けた。昇温測定で1350°Cに達した後、その温度に1h保持してから再び降温方向での測定を800°Cまで続けた。すなわち、1つの試料で降温→昇温→降温を連続して行った。その温度変化速度は昇温測定と降温測定のどちらも3°C/minとした。

測定中の雰囲気はCO/CO₂=6.6のCO-CO₂混合ガスとした。この比は1200°CにおいてFeとFeOが平衡する酸素分圧を与える値であるが、昇温あるいは降温中もこの比を一定に保った。混合ガスの流量は300 mL/minとした。白金箔に試料を包んで急冷を行う場合の雰囲気も熱分析と同じものとした。

3. 実験結果

DTA結果の一例としてFe₂Si₂O₄に28.5mass%のTiO₂を添加した試料の冷却過程での変化をFig. 3に示した。発熱ピークあるいは吸熱ピークの立ち上がり部分に接線を引き、この接線と基線とが交わる時間を見出し、この時間に

対応する試料温度を変態温度とした。DTAの結果をTable 1に整理した。Table 1は1つの試料を降温①→昇温→降温②の順で測定したときの結果を示しているが、空欄は変態点を明確に判読できなかったものである。また、変態温度は

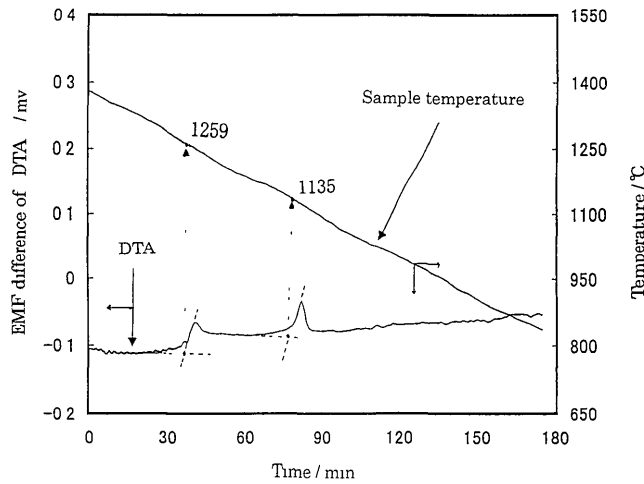


Fig 3 An example of differential thermal analysis data in the case of 28.5 mass%TiO₂ under cooling process

昇温過程でも降温過程でも同じはずであるが、一部の試料で昇温過程と降温過程で異なるかのように観察されるものがあった。この場合、発熱あるいは吸熱のピークが小さく、ピークに接線を引いて基線との交点を求める場合の誤差と考える。この不明瞭部分を明瞭にするため試料を交換して再測定をしたところ、以前に観測できたピークを観測できない場合と以前観測できていなかったピークが現れる場合があった。そのため、一度でも観測できたピークはすべてTable 1に記載した。DTA後の試料のXRD分析結果をTable 2に、急冷試料のXRD分析の結果をTable 3に示した。表中の濃度は化学分析によって確認した値である。Fe²⁺はFeOにFe³⁺はFe₂O₃に換算して示した。

Table 1に示したDTAの結果を降温測定結果と昇温測定結果とに区別して温度-組成図中に記入し、プロット点を滑らかな曲線あるいは直線で結んで相境界を描いたものがFig 4である。ただし境界線記入に際しては、昇温実験あるいは降温実験のどちらか一方でのみ見出すことのできた変態点を用いて引いた境界線は点線で示した。また、Fig 4中に実線あるいは点線に乗っていないプロット点があるが、それはここに相境界が存在すると考えると、状態図と

Table 1 Results of the differential thermal analysis

TiO ₂ (mass %)	Transformation temperature (°C)					
	Cooling down ①		Heating up		Cooling down ②	
0	1213			1213	1212	
2.1	1192	1131	1145	1198	1203	1127
5.2	1175	1135		1175	1182	1168
9.4			1131	1152	1170	1140
10.1	1178	1134				
11.7	1186	1134			1194	1140
13.8	1205	1143	1146		1185	
19.8	1220	1135	1133	1188		1129
23.2	1250	1135	1191	1230	1248	1134
28.5	1259	1135	1127	1256	1254	1135
33.8	1277	1135	1145	1184	1267	1127
39.5	1273	1135		1191	1278	
48.3	1290	1138	1189	1278		1133
56.4	1293	1128		1300	1288	1135

Table 2 Identified phases of the sample after DTA by X-ray diffraction

Run No	Composition analyzed by chemical analysis (mass %)				Identified phase
	TiO ₂	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	
1	0	29.4	63.9	6.6	Fe ₂ SiO ₄
2	2.1	28.7	69.1	tr	Fe ₂ SiO ₄ , Fe ₂ TiO ₄
3	5.2	27.8	65.6	1.2	Fe ₂ SiO ₄ , Fe ₂ TiO ₄
4	9.4	26.6	62.8	1.0	Fe ₂ SiO ₄ , Fe ₂ TiO ₄
5	11.7	25.9	62.3	tr	Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄ , SiO ₂ , FeTiO ₃
6	13.8	25.3	60.8	tr	Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄ , FeTiO ₃ , SiO ₂
7	19.8	23.5	54.9	1.6	Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄ , FeTiO ₃ , SiO ₂
8	23.2	22.5	45.3	8.8	FeTiO ₃ , Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄ , SiO ₂
9	28.5	21.0	43.5	6.8	FeTiO ₃ , Fe ₂ TiO ₄ , SiO ₂ , Fe ₂ SiO ₄
10	33.8	19.4	38.9	7.8	FeTiO ₃ , Fe ₂ TiO ₄ , SiO ₂ , Fe ₂ SiO ₄
11	39.5	17.7	37.1	5.5	FeTiO ₃ , Fe ₂ TiO ₄ , SiO ₂ , Fe ₂ SiO ₄ , FeTi ₂ O ₅
12	48.4	15.1	29.9	6.4	FeTiO ₃ , FeTi ₂ O ₅ , SiO ₂
13	56.4	12.8	25.3	5.4	FeTiO ₃ , FeTi ₂ O ₅ , SiO ₂

Table 3. Identified phases of the quenched sample by X-ray diffraction.

Run No	Composition analyzed by chemical analysis (mass %)				Quenching Temperature (°C)	Identified phase
	TiO ₂	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃		
21	2.3	27.7	68.6	1.9	1230	Fe ₂ SiO ₄ , Fe ₂ TiO ₄
22	2.5	26.9	70.3	0.5	1160	Fe ₂ SiO ₄ , Fe ₂ TiO ₄
23	12.5	24.7	63.9	1.5	1230	Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
24	12.8	24.7	60.9	1.3	1160	Fe ₂ TiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄
25	23.6	21.0	50.8	5.7	1270	FeTiO ₃ , Fe ₂ TiO ₄ , SiO ₂ , Fe ₂ SiO ₄
26	24.9	21.8	55.6	1.3	1230	Fe ₂ TiO ₄ , SiO ₂ , FeTiO ₃ , Fe ₂ SiO ₄
27	26.0	21.9	51.9	1.1	1160	Fe ₂ TiO ₄ , SiO ₂ , FeTiO ₃ , Fe ₂ SiO ₄
28	37.6	17.2	42.1	3.6	1160	FeTiO ₃ , TiO ₂ , SiO ₂ , Fe ₂ TiO ₄
29	39.0	15.3	40.0	3.2	1230	FeTiO ₃ , Fe ₂ TiO ₄ , SiO ₂
30	40.4	16.6	39.2	2.2	1320	FeTi ₂ O ₅ , TiO ₂ , FeTiO ₃ , SiO ₂
31	57.4	12.3	25.7	3.6	1230	FeTi ₂ O ₅ , SiO ₂ , FeTiO ₃ , TiO ₂
32	59.1	9.2	28.9	1.9	1320	FeTi ₂ O ₅ , TiO ₂ , SiO ₂

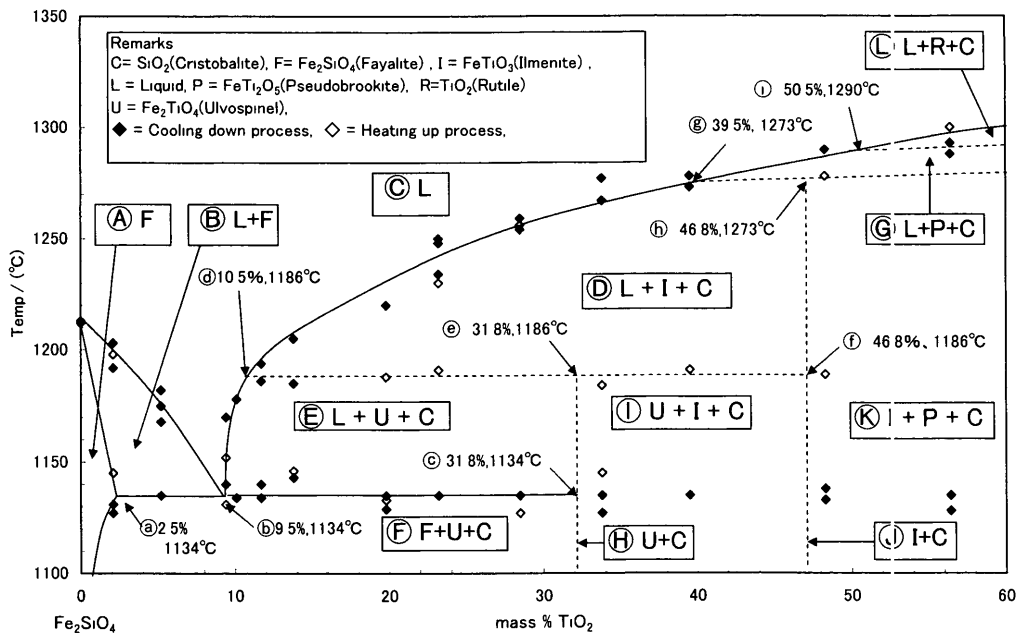


Fig. 4. Phase diagram of Fe₂SiO₄-TiO₂ system.

して不自然ものになるので境界線は存在しないとした。これらの点は⑥点あるいは⑦点では平衡相として生成できる相が非平衡状態で一時的に出現したものと考えた。

4. 状態図の相の決定

相境界線を決めた後、Table 3に示したXRD分析で見出された存在相を記入した。Fig. 4中の記号は次の意味を持つ。丸囲み英大文字は領域、丸囲み英小文字は境界線の合流点を示す。丸囲みになっていない英大文字は、Cはクリストバライト(Cristobalite=SiO₂), Fはファヤライト(Fayalite=Fe₂SiO₄), Iはイルメナイト(Ilmenite=FeTiO₃), Lは液体, Pはシュードブルッカイト(Pseudobrookite=FeTi₂O₅), Rはルチル(Rutile=TiO₂), Uはウルボスピネル(Ulvospinel=Fe₂TiO₄)を意味する。

XRD分析結果をまとめると次のようになる。ここでDTA後の試料を徐冷試料とよぶことにする。12% TiO₂以上の試料では、急冷、徐冷に関係なく、SiO₂相が検出されている。一方、徐冷試料のどれもTiO₂を検出していないが、急冷試料では40% TiO₂以上でTiO₂を検出している。

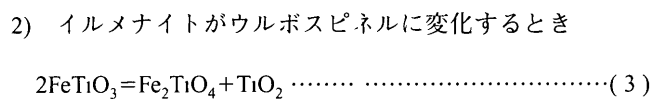
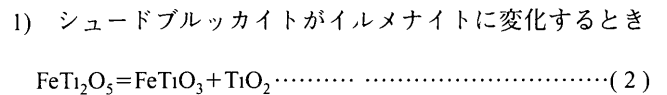
まずSiO₂について考察する。Ghitaらの研究^{3,4)}によれば、この系の初晶はクリストバライトであり、初晶温度は1320°C以上であるとしている。したがってXRD分析で検出されたSiO₂は高温で晶出したものであると考える。XRD分析では⑥領域にSiO₂相を検出していないが、この領域にSiO₂相が存在しないことを確認するため2.5mass% TiO₂付近の試料のDTA後試料、および1160°Cから急冷した同組成の試料をEPMAにて注意深く観察した。徐冷試料であるFig. 5はFe₂SiO₄相とFe₂TiO₄相の他に非常に小さい

SiO₂相を検出することがあったが、その出現頻度は非常に小さく、ほとんど検出できないという程度であった。急冷試料であるFig. 6はFig. 5よりも明瞭なSiO₂相がウルボスピネル相に隣接して検出されることがあった。しかしSiO₂相を随伴するウルボスピネル相は非常に少なかった。この観察結果をもとにTiO₂低濃度域ではクリストバライト相は平衡相としては存在しないと判断した。この領域においてEPMAによる注意深い観察で見出されたSiO₂相がXRD分析では検出できなかったのは、この領域において観察されたSiO₂相は非平衡相であり、その存在量が少ないためであると考えた。

次にTiO₂について考察する。相律は

$$f = n + 2 - r \dots\dots\dots (1)$$

を与えている。ここでfは自由度、nは独立成分の数、rは相の数である。本研究で成分にFeO, SiO₂, TiO₂をとるとn=3であり、圧力一定とした場合にはrがとることのできる最大値は4である。また、鉄-チタン複合酸化物が分解してTiO₂を放出する反応に、次のものが考えられる。



以上の2つの式は、鉄-チタン複合酸化物が相変態するときには、TiO₂が生成する可能性のあることを示している。しかしこのTiO₂相が平衡相であるとする⑥点での相の数が5となり、相律的に矛盾する。そこでXRD分析で

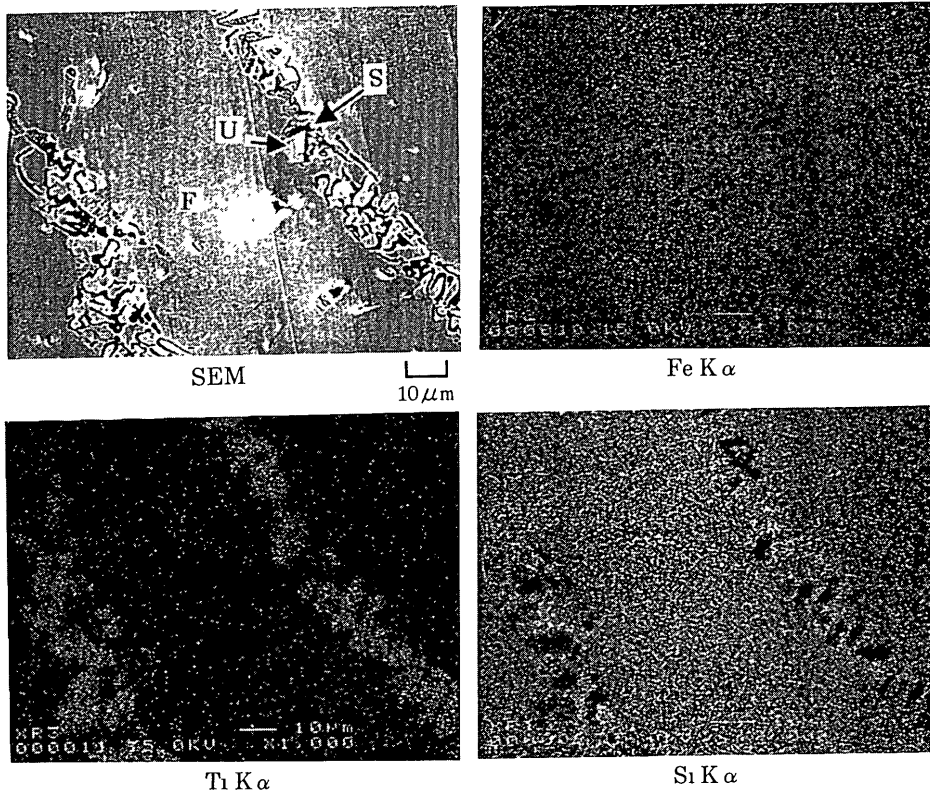


Fig. 5. EPMA image of Fe₂SiO₄-2.5mass%TiO₂ after DTA
 F: Fayalite, S: Silica, U: Ulvospinel

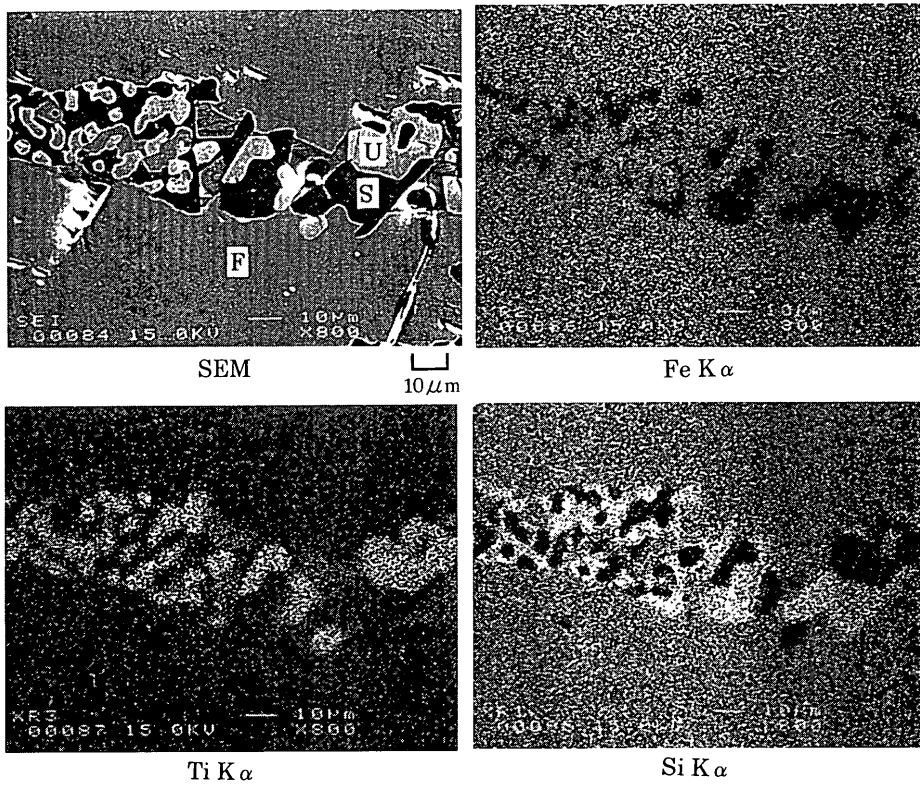


Fig. 6. EPMA image of Fe₂SiO₄-2.5mass%TiO₂ quenched at 1160°C.
 F: Fayalite, S: Silica, U: Ulvospinel

40% TiO_2 以上の急冷試料で TiO_2 が検出されているのに、徐冷試料で検出されていないのは、(2)ないし(3)式で生成した TiO_2 は非平衡相であり、鉄-チタン複合酸化物中に固溶されるはずのものとする。徐冷試料では TiO_2 相が検出されないのに、急冷試料では検出されたのは、変態にともなって生成した TiO_2 が固溶するために必要な時間が不足したものとする。非平衡相の TiO_2 が出現する可能性があるということは、 TiO_2 高濃度域ではルチルが存在できるものと考えた。

なおFig 4中のウルボスピネルとイルメナイトの組成位置は、次のようにして決めた。まず、 $\text{FeO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 3元系状態図上の FeO-SiO_2 軸上にある Fe_2SiO_4 の位置と頂点 TiO_2 を結ぶ直線を引く。次に着目している鉄-チタン系複合酸化物の組成位置を FeO-TiO_2 軸上に求める。この求めた点から頂点 SiO_2 に向けて直線を引く。2本の直線の交点から $\text{Fe}_2\text{SiO}_4\text{-TiO}_2$ 系での TiO_2 の濃度を決めた。

4. 結言

たたら製鉄プロセスの物理化学的考察に供するためファ

ヤライト-チタニア系垂直断面状態図を示差熱分析法により作成した。その結果9.5 mass% TiO_2 , 1134°Cの位置に共晶点が存在すること、および10.5 mass% TiO_2 , 1186°Cの位置、39.5 mass% TiO_2 , 1273°C付近の位置、および50.5 mass% TiO_2 , 1290°C付近の位置のそれぞれから TiO_2 高濃度側に3本の包晶線が伸びていることを見出した。

本研究の実験は当時千葉工業大学工学部金属工学科学生であった一木智幸、中西正一、中村淳一、田中俊臣、根元勝幸、片山智彦、柴田直樹の諸君の卒業研究としての協力があった。また、状態図作成に当たっては東京工業大学大学院教授永田和宏博士から有益な助言を賜った。記して謝意を表す。

文 献

- 1) M Ohsawa *Tatara-Kenkyu*, **29** (1988), 327
- 2) 桂 敬・古代日本の鉄と社会、東京工業大学製鉄史研究会編、平凡社、東京、(1982), 223
- 3) I Ghita and H B Bell *Can Metall Q*, **21** (1982), 347
- 4) I Ghita and H B Bell *Can Metall Q*, **25** (1986), No 4, 45
- 5) Slag Atlas Verein Deutscher Eisenhuettenleute (ed), Verlag Stahleisen M B H, Dusseldorf, (1981), 45