

しろ、研磨不十分のために残つてゐる傷や、穴の一部を起点にして、表面全体にわたつて、ほぼ一様に進行するよう観察された。しかし、表面に垂直な断面では、細いクラックが、主として {111} 面に沿つて生成していることが認められた
(前報、Photo. 3 および 5.)

IV. 考 察

以上、人工のマグнетタイト単結晶について行なつた

酸化および還元実験結果から、酸化もしくは還元過程の進行に伴ない、マグネットタイトの結晶粒内部で、多数のクラックが {111} 面に沿つて生成することが明らかとなつた。特に、還元の場合に、ヘマタイトがこのような面に存在していると、クラックの生成は、更に助長されるようである。

このような特徴は、マグネットタイトが、一般に主として {111} 面に裂開性を有することから説明できる。即ち、酸化や還元などの化学反応が進行する場合に、相変態に伴なう歪による応力が、このような面に集中するためであろうと考えられる。従つて、今後は、かかる応力集中の要因を究明するという立場から、例えば、これらの面間の結合力とか化学的活性度などの問題を検討していくべきであると考える。

文 献

- 1) 徳田、松下: 鉄と鋼, 48 (1962) 11, pp. 1235~1236

546-284-31 : 542, 94
(45) 鉄と共に存する珪酸の固体炭素による還元について

北海道大学工学部 工博 吉井 周雄・○谷村 亨

On the Reduction of Silica Coexisted with Iron by Solid Carbon. 1325~1347
Dr. Tikao YOSHII and Tōru TANIMURA.

I. 緒 言

珪酸の還元反応は吸熱反応であるため非常に高温を要し、酸化鉄に比較すると著るしく難還元性である。著者等は前報¹⁾において珪酸が酸化鉄の中に共存するとき、珪酸はどのような還元状態を示し、また珪酸の存在が酸化鉄の還元にどのような影響をおよぼすかを検討するため、珪酸を含む酸化鉄を合成し固体炭素による還元実験の結果を報告した。1500°C では珪酸の還元は非常に困難と考えられるが、酸化鉄の共存下では 30~40% の還元率を示し、還元された珪素は鉄の中へ溶け込んでいることが確認された。また酸化鉄の還元は珪酸の含有量が多くなると各温度で著るしく還元率が低下することが分つた。本報では珪酸の金属鉄との共存状態の還元状況を

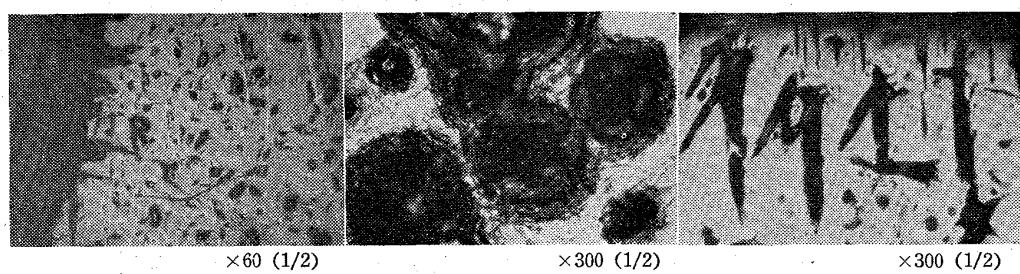


Photo. 3. Magnetite crystal containing hematite reduced at 700°C etched.
Photo. 4. Magnetite crystal reduced at 330°C.
Photo. 5. Magnetite crystal reduced at 330°C.

1500°C について研究し鉄鉱石中の珪酸の還元機構を明かにせんとするものである。

II. 実験概要

実験に用いた装置は前報と同様で、装置内を真空中にした後昇温し、1500°C に達したら直ちにあらかじめ装置内の冷部に吊るされた坩堝を引き上げ、1h の反応の後元の位置に下げて速かに冷却した。還元反応により生成したガスは CO₂ を液体窒素で冷却したトラップに、また CO は CuO 炉 (600°C) で酸化し CO₂ とした後液体窒素で冷却した別のトラップに凝縮した。実験後捕集ガスは気化せしめ、清浄な Ar 流に乗せてソーダアスペストの U 字管に各々吸収させて試料より除去された酸素を定量した。還元後の試料は化学分析、X線回折、顕微鏡観察によりその還元状況を調べた。坩堝は灰分の少ない黒鉛棒より作成し、また還元剤は -14~+20 メッシュの木炭を用いた。坩堝および木炭は実験に用いる前に真空中で 1500°C, 1h 加熱を行ない揮発分および吸着ガスを除去し、空試験値の低下と一定化をはかつた。実験は次の 3 種の試料について行ない、各試料共約 1.5 g 前後を秤量し還元実験を行なつた。

(A) 化学的最純の Fe₂O₃ と石英粉末を良く混合し電弧熔解を行ない、これを破碎して -14~+20 メッシュとしたもので、組織的には Fe₃O₄ と Fe₂SiO₄ からなり化学組成は Table 1 の A 棚のごとくである。

(B) 上記 (A) 試料を更に 950°C で 10h 水素ガスにより存在する鉄を全て金属鉄にまで還元したもので化学組成は Table 1 の B 棚のごとくである。

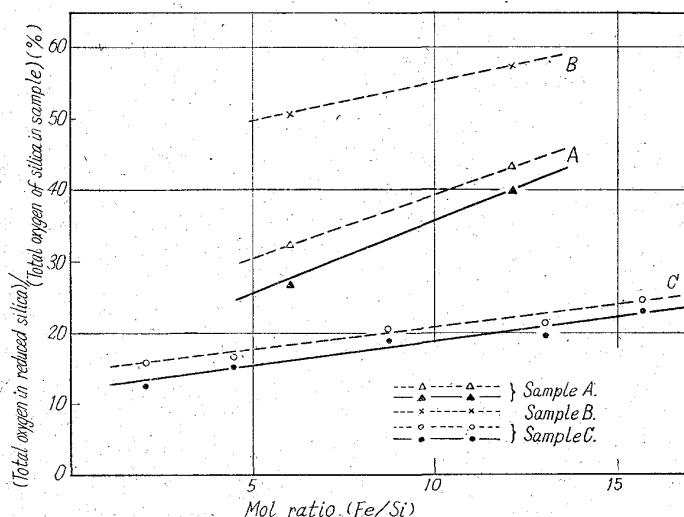
(C) 石英粒 (-14~+20 メッシュ) と金属鉄粉 (-100 メッシュ) を鉄対珪素の種々のモル比について充分混合したものである。

III. 実験結果

各試料について 1500°C 1h の実験結果を Fig. 1 に示した。即ち縦軸に珪酸の還元率を示すものとして、試料中の珪酸の有する酸素量に対し酸元の際に珪酸から除去された酸素量の割合で示した。そして還元生成ガスより換算された値を実線で、また化学分析値から換算された値を点線で示した。横軸は試料中の珪素に対する鉄のモル比で示した。曲線 A は前記 A 試料で、曲線 B はあらかじめ水素で試料 A を還元し酸化鉄を金属鉄としたもので、珪酸が金属鉄の中に著るしく細く分散している状態の前記 B 試料であり、また曲線 C は珪酸と金属鉄粉を機

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 CO_2 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% は大きくまた C 量は殆んど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中で行な

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

Mol ratio 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

を吸収して熔融するような状態で還元が速かに生じるので、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に存在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 1 h 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 10 h 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) 硅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である。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である。

(4) 硅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である。

(5) 鉄の共存下では珪酸は炭素により還元されると、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) 热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隨し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っ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 1 h 加熱後破碎して、ほぼ 2~3 耗径の粒状試料を作り、分

析によつて 100% Fe₂O₃ であることを確めた。なお還元曲線をとり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、通常の石英器のつばおよび全体を 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 28 mm, るつぼ外径 15 mm, 同内径 14 mm, 同高さ 12 mm 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するつばに装入後、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、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、試料を取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

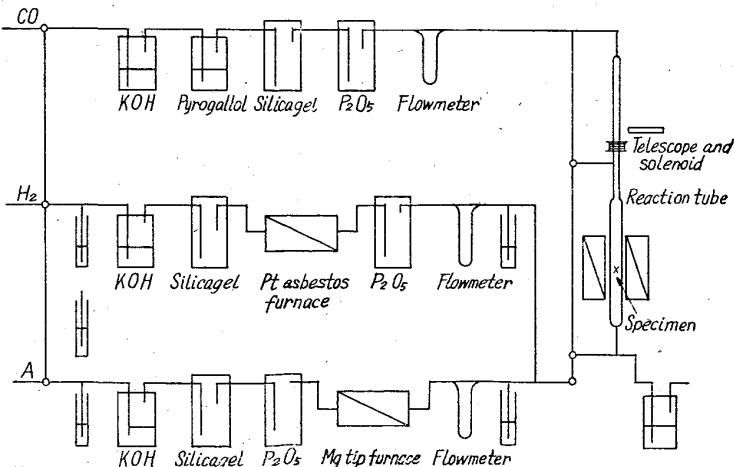


Fig. 1. Experimental apparatus.