

くなり、拡散係数が急激に小さくなるものと思われる。

5. 総 括

有限体の capillary 法を用いて酸化鉄融液における Fe-O の相互拡散係数を $r(=\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe})=0.12\sim0.42$ の濃度範囲で測定しつぎの結果を得た。

(1) 拡散係数は 1550°C で $4\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$ の大きさをもつ。

(2) Fe^{3+} が増加するとともに拡散係数は最初はゆるやかに減少するが r が 0.25 以上ではこの減少が急激になる。

(3) 拡散の活性化エネルギーは $r=0.12, 0.33$ においてそれぞれ $10.7\pm 0.6, 16.6\pm 0.2\text{kcal/mol}$ である。

(4) 拡散係数の大きさ、および組成との関係を構造的に考察した。

文 献

- 1) L. YANG, C. Y. CHIU and G. DERGE: J. Chem. Phys., 30 (1959), p. 1627
- 2) M. T. SIMNAD, L. YANG and G. DERGE: Trans. AIME, 206 (1956), p. 690
- 3) P. GRIEVESON, E. T. TURKDOGAN: Trans. AIME, 230 (1964), p. 1609
- 4) L. S. DARKEN, R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
- 5) 森一美, 鈴木鼎: 鉄と鋼, Vol. 54 (1968) P. 1123 ~1127
- 6) H. INOUE, J. W. TOMLINSON and J. CHIPMAN: Trans. Faraday Soc., 49 (1953), p. 796
- 7) E. A. DANNEY, G. DERGE: Trans. AIME, 236 (1966), p. 1642
- 8) M. T. SIMNAD, G. DERGE and I. GEORGE: J. Metals, 6 (1954), p. 1386
- 9) H. SCHENCK, M. G. FROBERG and W. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 521

ファイヤライト(Fe_2SiO_4)の生成と還元反応について*

菱輪 晋**・山田 守***・鳥居保良***

A Study on the Formation and Reduction of Fayalite (Fe_2SiO_4)

Susumu MINOWA, Mamoru YAMADA and Yasuyoshi TORII

Synopsis:

In this work, the rate of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) from mixture of ferrous oxide and α -quartz was measured. The influence of various oxide additions on the formation of fayalite was also studied. These synthesized samples were reduced with H_2 or in graphite crucible. The rate of reduction was measured, and reduction products were investigated with X-ray diffraction.

The results obtained are as follows:

- 1) The rate of formation satisfies with JANDER's equation.
- 2) The formation of fayalite was generally delayed by additions. The stoichiometric molar ratio of FeO/SiO_2 was altered as a result of the reaction of added compounds with FeO and SiO_2 .
- 3) Especially, the formation of fayalite was delayed when magnetite and tridymite co-existed with fayalite as a reaction product.
- 4) The rate of reduction agrees with MCKEWAN's equation, during the early period of reduction. When the reduction proceeds further with formation of amorphous SiO_2 , MCKEWAN's equation was not valid, since fayalite reduction is prevented by amorphous SiO_2 .
- 5) FeO was reduced first in the samples which contain FeO and additions. The rate of reduction of fayalite was influenced little by additions.
- 6) It is found that fayalite is decomposed into Fe and $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ at the primary stage of reduction. When $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ was reduced further, it changed to amorphous SiO_2 at low temperature, and α -cristobalite at high temperature.

(Received Mar. 1, 1968)

* 昭和41年4月, 10月学会講演大会にて発表 昭和43年3月1日受付

** 名古屋工業技術試験所 工博 *** 名古屋工業技術試験所

1. 結 言

Fayalite (Fe_2SiO_4) はシリコン脱酸時の非金属介在物¹⁾, あるいは焼結鉄の成分²⁾ としてその存在を認められている。

しかしその生成と分解過程についての研究はこれまでに渡辺の報告³⁾ 以外にあまり例をみない。筆者らの1人はすでに高炭素鉄粉と α -quartz との反応において比較的低温度で Fe_2SiO_4 や α -cristobalite を生成することを報告⁴⁾ した。また非金属介在物の生成と分解過程に関しても興味をもち、さきに hercynite (FeAl_2O_4) の生成と還元実験⁵⁾ を行なった。そして FeAl_2O_4 は溶鋼をあつかうがごとき温度では生成しやすい。また還元条件が異なることによつて $\text{FeAl}_2\text{O}_4 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への移行過程に生成すると考えられる数多くの中間物質 (ex. $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ など) を X 線回折から求めた。一方岩本らは chromite (FeCr_2O_4) の生成条件に関する詳細な実験を行ない、酸素分圧およびクロム添加濃度などによつて種々の FeCr_2O_4 系物質を生成すると報告している⁶⁾。以上のごとき実験事実を考慮するとシリコン脱酸によつて生成するといわれている Fe_2SiO_4 の生成および分解過程に関しては興味ある問題を数多く含んでいるものと思われる。そこで筆者らは今回 1) 合成した FeO と SiO_2 粉末との固相反応による Fe_2SiO_4 の生成速度を X 線回折による生成量判定から検討を加え、2) さらに酸化物の添加により Fe_2SiO_4 生成量はどのような影響を受けるかを調べた。3) これらの試料について還元実験を行ない、 Fe_2SiO_4 の還元速度を求めるとともに還元生成物を X 線回折および顕微鏡観察結果などから検討した。その結果について報告する。

2. Fe_2SiO_4 の生成に関する実験

Fe_2SiO_4 は鉄酸化物と SiO_2 との反応により比較的低温度においても生成することが認められている。しかしながらその生成速度については渡辺が³⁾ JANDER の式⁷⁾ に

一致すると報告しているのに対し、BALDWIN の結果⁸⁾ はこれら反応速度式へ適合していない。本実験では Fe_2SiO_4 の生成速度が反応速度式に適合するか否かを、また添加物によつて Fe_2SiO_4 生成反応がどのような影響を受けるかを知る目的で次の3項目について実験した。1) FeO と α -quartz との反応による Fe_2SiO_4 生成量を X 線回折により判定し、その結果から反応速度式への適合性について検討を加えた。2) FeO と α -cristobalite との反応についても1)と同様な実験を行ない、 α -quartz による Fe_2SiO_4 生成量との比較を行なった。3) FeO と α -quartz との反応において添加物が Fe_2SiO_4 生成量にどの程度影響を与えるかを調べた。

2.1 実験条件ならびに実験方法

実験装置および実験操作は FeAl_2O_4 の生成実験とほとんど同じである。ただし FeAl_2O_4 の実験では原試料をタブレットに成型してアルミナ粉末上に設置したが、本実験では原試料の成型が困難であつたので粉末のまま手製の鉄ボート上に設置して加熱した。試料と鉄ボートとの反応は添加物を加えた試料の一部において認められたが、その量は微少であつた。試料の使用条件は Table 1 にまとめて示した。これらの試料のうち FeO と SiO_2 とはモル比 2:1 に配合し、他の酸化物は $\text{FeO} + \text{SiO}_2$ 量の 5 および 10 wt% を添加した。以上の割合で配合した試料はメノウ乳鉢にて均一に混合し、この混合粉末約 1g を1回の供試量とした。実験は 800~1000°C の温度範囲で行なった。

X 線回折による生成量判定のさいに使用した Fe_2SiO_4 の標準物質は次の条件にて作製したものである。すなわち FeO と SiO_2 粉末を上記の条件で混合し、この粉末を石英るつばにて 1350°C, 10 min, Ar 気流中で高周波炉を使用して熔融後急冷した。急冷後の試料は X 線回折および顕微鏡観察結果からほとんど Fe_2SiO_4 に変化していることがわかつた。

2.2 Fe_2SiO_4 の生成速度について

$\text{FeO} + \alpha\text{-quartz} \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (以下反応 (1) 式と略して

Table 1. Preparation method and chemical purity of raw materials.

No	Raw materials	Grain size (μ)	Preparation method and chemical purity
1	FeO	-30	$\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol. ratio 1:1) heating at 1100°C, in Ar; impurities: Fe (very small)
2	α -quartz	-10	Chemical pure reagent
3	α -cryst.	"	Chemical reagent which contains small α -quartz
4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	"	Low soda alumina; purity: 99.9% <
5	Cr_2O_3	"	Chemical pure reagent
6	Fe_3O_4	"	"
7	MnO_2	"	"
8	NiO	"	Nickel sulfate heating at 900°C, 20hr
9	V_2O_5	"	Ammonium vanadate was heated at 600°C

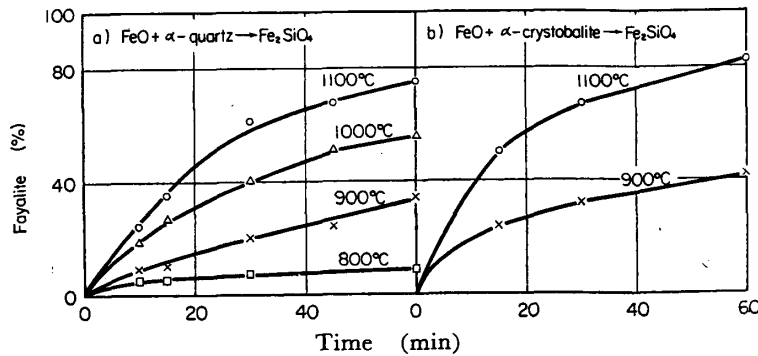


Fig. 1. Relation between formation of fayalite and time at various temperatures.

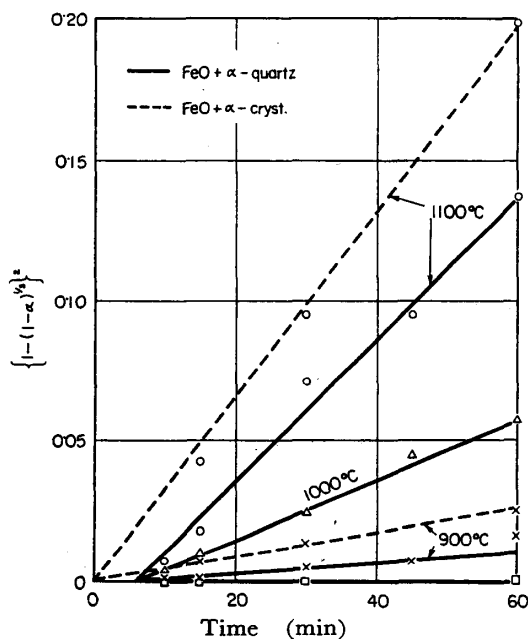


Fig. 2. Relation between $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2$ and time for the formation of fayalite at various temperatures.

記す)の Fe_2SiO_4 生成量を時間 (t) に関して示すと Fig. 1(a)のごとくなる。一方 $\text{FeO} + \alpha\text{-cryst.} \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (以下反応 (2) 式と略して記す) の Fe_2SiO_4 生成量は Fig. 1(b) に示した。両式の反応において温度上昇および時間経過とともに Fe_2SiO_4 生成量は増加している。そして (2) 式のほうが (1) 式よりも同一温度、時間では Fe_2SiO_4 の生成を促す傾向にある。

Fig. 1 の結果を固相反応における反応速度式として一般に知られている JANDER の式に適用した。その結果を Fig. 2 に示す。なお JANDER の式は (3) 式にて表わされる。

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

ここで α : 反応生成率, k : 速度定数, t : 反応時間を表わす。

Fig. 2 より反応 (1), (2) 式ともにより直線関係を示していることがわかる。しかしながら反応 (1) 式の結果から最小二乗法により直線式を求めると $\alpha = 0$ は $t \approx 6$ min 付近に存在することが明らかとなった。一方反応 (2) 式の場合は原点に収めている。この原因については quartz から cristobalite への転移が本実験の温度域で起こると他の報告⁹⁾において明らかにされており、おそらくこの転移にともなう反応機構が反応 (1), (2) 式では異なるため機であろう。事実 (1) 式の一部の試料は冷却後も極微量量の $\alpha\text{-cristobalite}$ を顕微鏡観察において認めている。

Fig. 2 の結果から得られる反応 (1) 式の k と温度との関係は arrhenius plot により Fig. 3 に示す。図中破線で示したのは FeAl_2O_4 生成実験⁹⁾の結果である。また反応 (1) 式の k は Fig. 2 の直線式より得られた値を用いた。Fig. 3 から Fe_2SiO_4 は FeAl_2O_4 よりも低温度域では生成しやすいが、高温になるにしたがい FeAl_2O_4 よりも生成しにくい傾向を示していることがわかる。直線部分から得られる活性化エネルギーは Fe_2SiO_4 の約 45 kcal/mol に対して FeAl_2O_4 は約 66 kcal/mol と大きい。 Fe_2SiO_4 の生成速度が高温において FeAl_2O_4 よりも小さくなる傾向を示すのは FeO と SiO_2 との反応によつて SiO_2 表面にち密な Fe_2SiO_4 層を形成して FeO の SiO_2 粒子内部への拡散を妨げることが原因の 1 つにあげられる。また Fe_2SiO_4 は FeAl_2O_4 よりも低融点物質なので 1000°C 付近から焼結が著しく進み、前記ち密

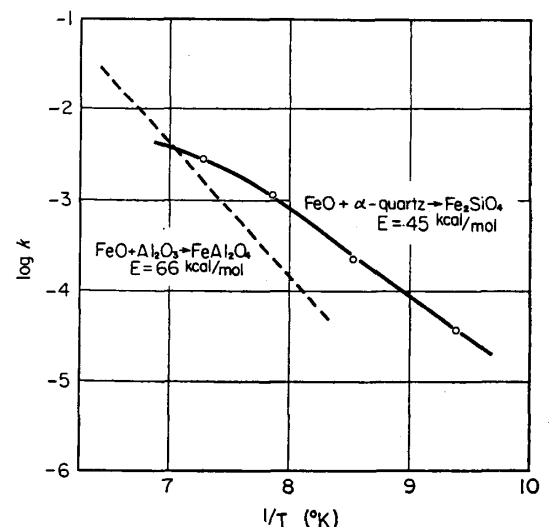
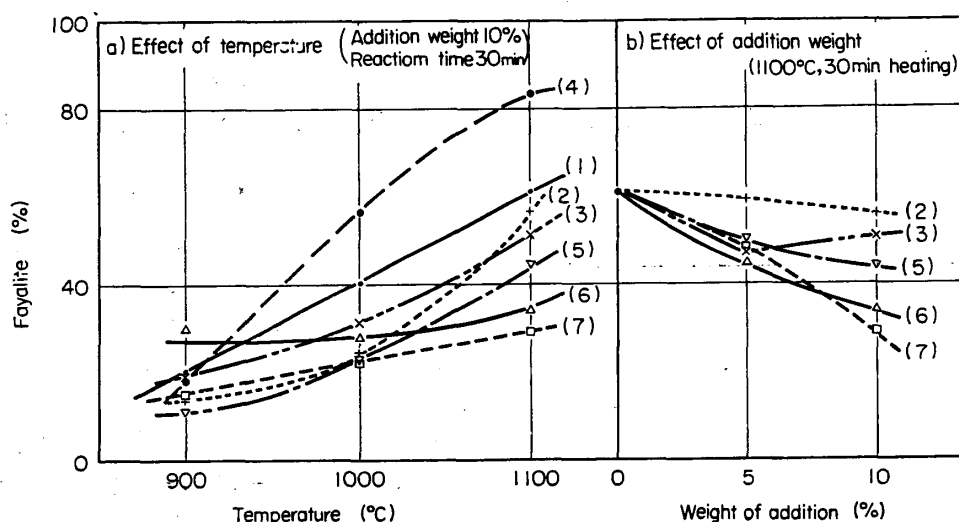


Fig. 3. Arrhenius plots of reaction constant v.s. absolute temperature.

Table 2. The outlook on the reaction between FeO and SiO₂ by addition of various oxides (heating at 1100°C, 0.5hr, in Ar; addition weight : 10 wt%).

No	Additional substance	Colour	X-ray diffraction (Fe-K α)
1	No add.	Blown	Fe ₂ SiO ₄ , FeO, α -quartz
2	α -Al ₂ O ₃	Black	" , " , FeAl ₂ O ₄
3	Cr ₂ O ₃	Dark blown	" , " , α -quartz, Fe ₃ O ₄ , tridymite, FeCr ₂ O ₄
4	Fe ₃ O ₄	"	" , " , "
5	MnO ₂	Dark grey	" , " , " , tridymite
6	NiO	Dark green	" , " , " , (Fe,Ni)O, Fe ₃ O ₄ (below 1000°C)
7	V ₂ O ₅	Black	" , " , " , Fe ₃ O ₄ , tridymite



1) no addition 2) Al₂O₃ 3) Cr₂O₃ 4) Fe₃O₄ 5) MnO₂ 6) NiO 7) V₂O₅
 Fig. 4. Change of fayalite formation with additions at various temperatures.

な Fe₂SiO₄ 層の形成を促進する。したがって Fig. 3 の 1000~1100°C において曲折点が認められるのはこの焼結による緻密な Fe₂SiO₄ 層の形成に起因するものと考えられる。

2.3 Fe₂SiO₄ 生成量におよぼす添加物の影響

BALDWIN⁸⁾は Fe₂SiO₄ の生成に及ぼす添加物の影響を Al₂O₃, MgO, CaO などについて検討している。また成瀬ら¹⁰⁾は同じく酸化剤の添加による影響を調べている。これらの結果からは大別して Fe₂SiO₄ の生成を促進する物質と抑制する物質とが存在しており、非金属介在物の挙動に関連づけて考えると興味ある事実である。本実験では溶鋼中の非金属介在物やスラグ成分を考慮して Table 1 に示した No 4~9 の酸化物を反応(1)式に添加した。添加物が Fe₂SiO₄ 生成量におよぼす影響を Fig. 4 に示す。また実験後の試料の色およびX線回折結果をまとめて Table 2 に示した。これら添加物の Fe₂SiO₄ 生成量への影響については次に述べるような結果を得た。

1) α -Al₂O₃ 添加の影響 : BALDWIN⁸⁾は Al₂O₃ が Fe₂SiO₄ の生成を促進すると報告しているが、本結果が

らはむしろ抑制する傾向を示した。換言すると 900 および 1000°C における Fe₂SiO₄ 生成量は反応(1)式よりも 10~15% 程度少なくなっている。しかし 1100°C になると試料が溶融して Al₂O₃ 添加による Fe₂SiO₄ 生成量への影響をほとんど認められない。一方X線回折結果は α -quartz の消失と FeAl₂O₄ の生成を認めた。これは BALDWIN の結果とよく一致している。実験後の所見によると鉄ボート側にガラス状物質が反応生成しており、おそらく α -quartz は Al₂O₃-SiO₂ 系の物質を生成して鉄ボートに付着したと思われる。

2) Cr₂O₃ 添加の影響 : Cr₂O₃ の添加は温度上昇とともに反応(1)式における Fe₂SiO₄ 生成量を抑制している。しかし添加量の Fe₂SiO₄ 生成量への影響は 5~10% の範囲ではほとんどない。反応生成物としては Table 2 の物質以外に鉄ボート側へ蒸着した成分不明の物質を実験後認めた。

3) Fe₃O₄ 添加の影響 : 池野ら¹¹⁾は CO-CO₂ 雰囲気のもとで Fe₃O₄ と SiO₂ との反応による Fe₂SiO₄ 生成条件について報告しているが、本実験の Ar 雰囲気のもとでも Fe₂SiO₄ の生成が促進されていた。これは原試料中

の FeO に含まれる少量の Fe と Fe_3O_4 とが反応して FeO を生成し、この FeO と SiO_2 との反応によつて Fe_2SiO_4 生成量を増大させるためであろう。X線回折結果から Fe_3O_4 回折線を認めながつたのは上記の反応により $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, Fe_2SiO_4 に変化していることを示している。

4) MnO_2 添加の影響: MnO_2 は Fe_2SiO_4 の生成を抑制する傾向にある。すなわち温度による影響を調べると各温度において反応(1)式よりも10~20%程度 Fe_2SiO_4 生成量は少なくなっている。そして添加量の増加による Fe_2SiO_4 生成量への影響も大きい。反応生成物として Fe_2SiO_4 のほかに tridymite が認められた。これは 870°C 付近に $\beta\text{-quartz} \rightleftharpoons \beta\text{-tridymite}$ への転移点¹²⁾が存在しており、 MnO_2 が鉱化剤的役割りをしてこの転移を促すためであろう。

5) NiO 添加の影響: NiO の添加は他の添加物とはやや異なつた影響を Fe_2SiO_4 の生成反応におよぼす。Fig. 4(a)において 900°C では反応(1)式よりも Fe_2SiO_4 生成量は増加しているが、 1000 および 1100°C においても生成量は約30%一定である。また添加量が増すにつれて Fe_2SiO_4 の生成を抑制する傾向にある。たとえば 1100°C , 0.5hr , NiO 添加量 10 wt%では反応(1)式の約1/2に相当する Fe_2SiO_4 量しか生成していない。Fig. 5は NiO 添加試料のX線回折図である。この図によると 900°C では Fe_2SiO_4 のほかに Fe_3O_4 が生成している。一方 NiO の回折線は 2θ で約 1° 右へ移行しており、 FeO の回折線は broad になっている。

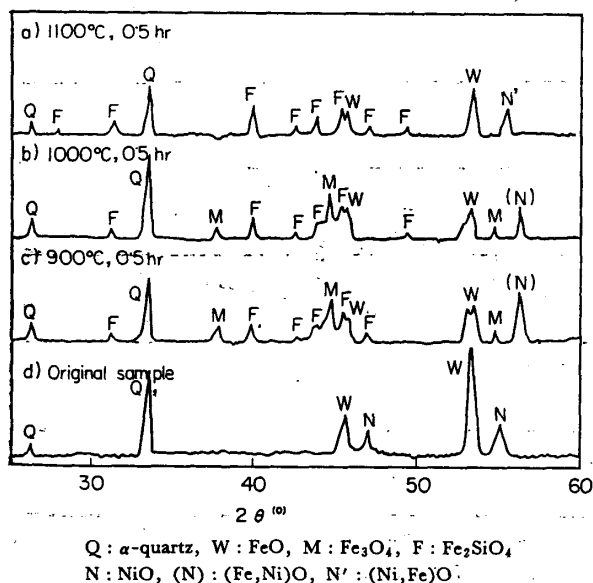


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of NiO additional sample ($\text{Fe}\cdot\text{K}\alpha$, NiO added 10 wt%).

そして 1000°C においても 900°C の回折線と同様な結果が得られている。しかしながら 1100°C の回折線図からは Fe_3O_4 の回折線は消失しており、 NiO の回折線も 900°C の場合と比較して 0.5° ほど左にずれている。さらに FeO の回折線は温度上昇とともに sharp な状態に移行している。以上の所見からすると NiO の添加は NiO と FeO との反応を促進し、その結果 NiO に Fe が部分的に固溶した $(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}$ ないしは $(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}$ のごとき物質を生成する。 Fe_3O_4 はこれら固溶体の生成のさいに FeO の分解によつて生成すると考えられる。 Fe_2SiO_4 の生成量が温度と無関係にほぼ一定値を示したのは前記 FeO と NiO との反応に FeO が費やされるためである。

6) V_2O_5 添加の影響: V_2O_5 は本実験の添加物のうちもつとも顕著な Fe_2SiO_4 生成量抑制の傾向を示した。すなわち 1100°C では反応(1)式の約1/2に相当する30%程度しか Fe_2SiO_4 を生成していない。また添加量の Fe_2SiO_4 生成量への抑制効果も著しい。これは Table 2のX線回折結果からも明らかなごとく、 FeO および SiO_2 が V_2O_5 によつてそれぞれ Fe_3O_4 と tridymite に一部変化しており、この変化によつて Fe_2SiO_4 の生成反応を抑えるためであろう。

以上各種酸化物による Fe_2SiO_4 生成反応への影響を調べた。その結果原試料の FeO および $\alpha\text{-quartz}$ が添加物によつて Fe_3O_4 あるいは tridymite へと変化する場合には反応(1)式の Fe_2SiO_4 生成反応を抑制する。ただし Fe_3O_4 の存在はこれが FeO に変化する条件のもとでは Fe_2SiO_4 生成量を増すことが明らかとなつた。

3. Fe_2SiO_4 の水素還元実験

Fe_2SiO_4 の還元実験は還元条件ないしは還元平衡についてこれまでになされている¹³⁾¹⁴⁾。しかし還元過程に関してはほとんど行なわれていない。一方前川らの実験¹⁵⁾によるとシリコン脱酸のさいに非晶質の SiO_2 介在物が生成することを認めており、また筆者らは FeAl_2O_4 還元において $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ や FeAl_2O_4 から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への移行過程における各種中間物質の存在を明らかにした。以上の実験事実を考慮して前節の生成実験のさいに作製した試料を熱天秤により水素還元した。実験はまず Fe_2SiO_4 の還元速度を熱天秤から測定し、ついで還元後の試料をX線回折および顕微鏡観察に供し、還元生成物と Fe_2SiO_4 の還元過程について検討を加えた。

3.1 実験方法および供試材料

熱天秤装置およびその使用条件は FeAl_2O_4 還元実験と同じである。還元率は(5)式により求めた。

$$\text{還元率 (R\%)} = \{(l_t - l_0) / (W_0 - W)\}$$

Table 3. Preparation method and properties of sample.

No	Materials of sample	Meangrain size (μ)	Density (g/cm ³)	Preparation condition of sample	Beginning temperature of reduction (°C)
1	Fe ₂ SiO ₄	15	4.00	2FeO+SiO ₂ 1300°C, 10 min, in Ar	600~650
2	Fe ₂ SiO ₄ +FeO+SiO ₂	"	"	" 1100°C, 60 min, "	" "
3	Fe ₂ SiO ₄ +FeO+FeAl ₂ O ₄	"	"	2FeO+SiO ₂ +Al ₂ O ₃ " " "	560~600
4	Fe ₂ SiO ₄ +FeO+SiO ₂ +Fe ₃ O ₄ +FeCr ₂ O ₄	20	4.03	2FeO+SiO ₂ +Cr ₂ O ₃ " " "	600~650
5	Fe ₂ SiO ₄ +FeO+SiO ₂ +MnO	15	4.09	2FeO+SiO ₂ +MnO ₂ " " "	680~700
6	Fe ₂ SiO ₄ +FeO+SiO ₂ +(Fe, Ni)O	"	4.29	2FeO+SiO ₂ +NiO " " "	" "
7	Fe ₂ SiO ₄ +FeO+SiO ₂ +V ₂ O ₅ +Fe ₃ O ₄	"	3.94	2FeO+SiO ₂ +V ₂ O ₅ " " "	550~600

$$/(l-l_0) \cdot W_0 \cdot a \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

l_0 : 反応開始時のカセットメーター目盛, l_t : t 分後のカセットメーター目盛, l : 実験終了時のカセットメーター目盛, W_0 : 最初の試料重量, W : 実験終了時の試料重量, a : 被還元物質の除去されるべき酸素の比率.

実験試料の使用条件を Table 3 に示す. 添加物は 10 wt% 配合した. 試料密度は既存の文献値^{16)~18)}を使用して重量比から推算した. 各試料の Fe₂SiO₄ 還元開始温度は等速昇温還元率曲線より求めた. Table 3 に示すごとく各試料の Fe₂SiO₄ は 700°C 以上では還元されるので 700~850°C の温度範囲において水素還元実験を行なった.

3.2 Fe₂SiO₄ の水素還元速度について

Fig. 6 は Fe₂SiO₄ (Table 3, No 1 使用) の各温度における時間と還元率との関係を示している. Fe₂SiO₄ は還元温度の高いほど還元されやすいが, 850°C では約 80% の還元率で見かけ上平衡に達している. 添加物を加えた No 2~7 試料を還元した結果が Fig. 7 である. この図において最初の 10 min における還元速度が大きいのは FeO の還元がこの時間に優先的に進んでいるためである. FeO の還元が優先的に進んでいることは α -Al₂O₃ を添加した No 3 の還元率曲線から説明される. Fig. 8 に No 3 の 700~800°C における還元率曲線を示した. この図における最初の 10 min までは低温の還元率曲線が高温の還元率曲線よりも還元率を高く示している. これは試料を常温から所定温度まで真空加熱し, 所定温度到達後に水素還元を実施したの

で, 高温試料中の Fe₂SiO₄ は低温の試料における Fe₂SiO₄ 量よりも多く含まれている. 逆に低温の試料は FeO を高温の試料よりも多く含んでいるので Fig. 8 の還元率曲線は還元開始直後においては低温の試料ほど還元率を高く示す結果となつてあらわれている. Fig. 7 より明らかなごとく添加物を含んだ試料は 10 min 以後は

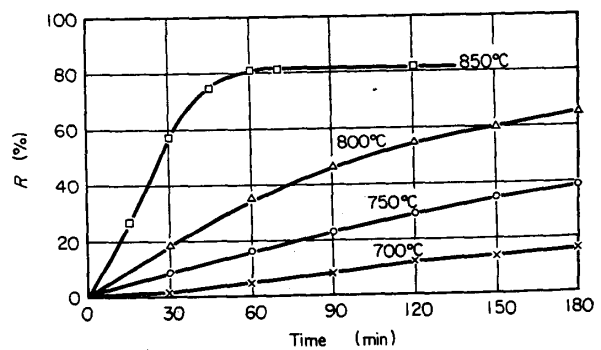


Fig. 6. Reduction rate of fayalite powder (H₂ flow rate 100cc/min).

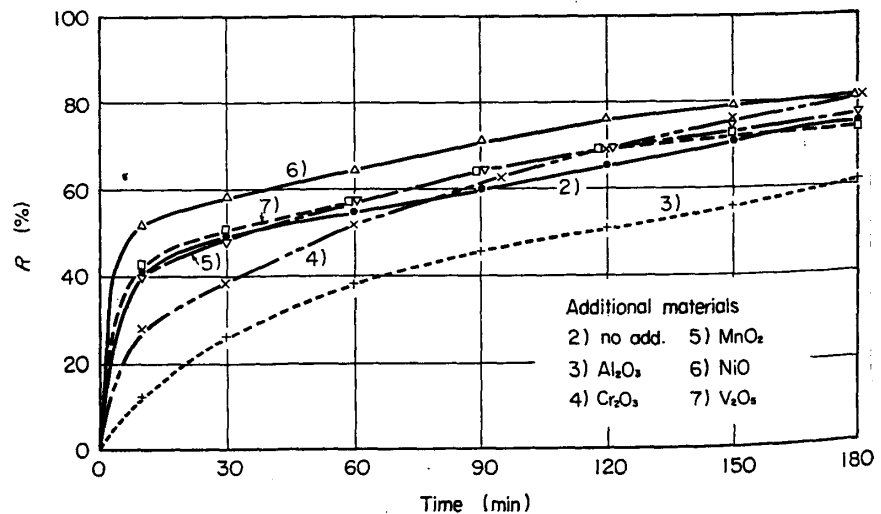
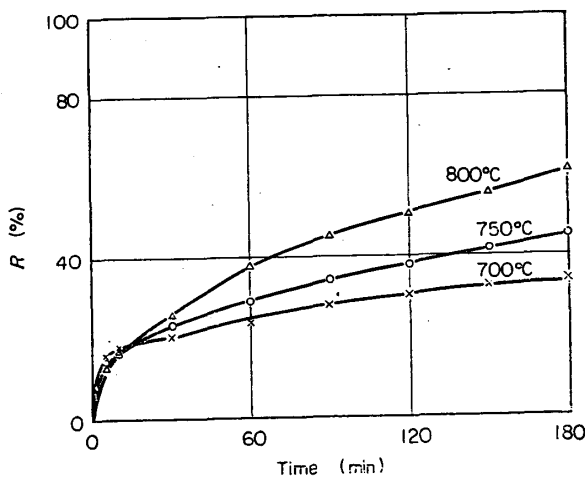
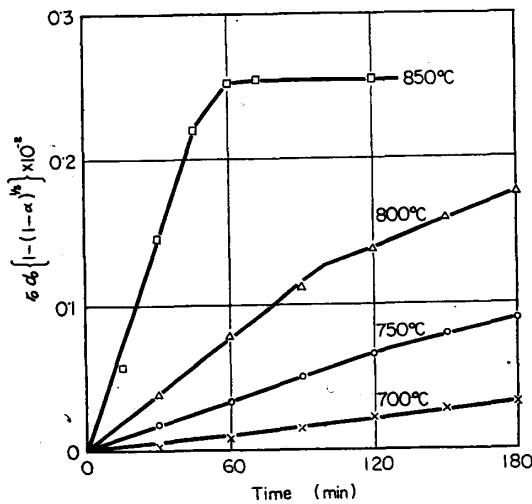


Fig. 7. Reduction rate of fayalite formed with addition of various oxides (Reduction temp. 800°C, addition weight: 10%).


 Fig. 8. Reduction rate of fayalite formed with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at various temperatures.

 Fig. 9. Relation between reduction time and $r_0d_0\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}$ at various temperatures (fayalite powder).

と同じ還元速度で還元されている。ただし No 4 の試料はほかの試料と比較して還元速度がやや大きい。したがって No 2～No 7 の試料は試料中の FeO が最初に還元され、 FeO の還元が終了すると Fe_2SiO_4 または添加物により生成した被還元物質の還元を考えると考えられる。

以上の結果を還元反応における速度式として知られている McKEWAN の式¹⁰⁾に適用した。その結果を Fig. 9, 10 に示した。

$$\text{McKEWAN の式 } kt = r_0d_0\{1-(1-\alpha)^{1/3}\} \dots\dots (4)$$

ここで k : 反応速度定数, t : 反応時間, r_0 : 粒子径, d_0 : 密度, α : 還元率。

Fig. 9 において途中で曲折点が生じており、この曲折点は高温になるほど早い時間において認められる。曲折

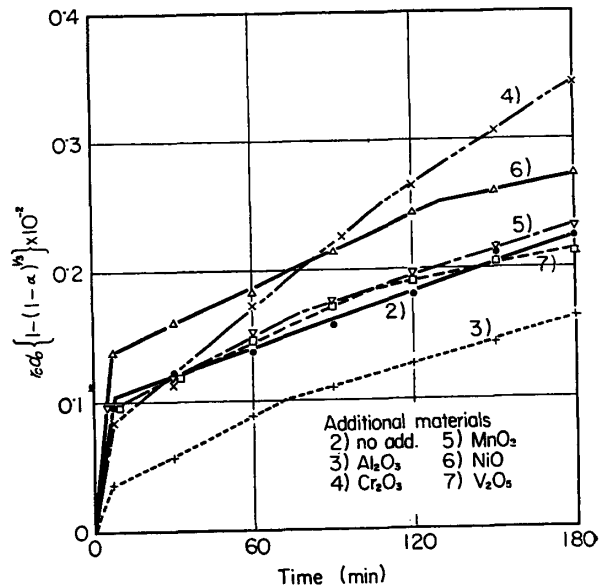

 Fig. 10. Relation between reduction time and $r_0d_0\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}$ for fayalite formed with additions (Reduction temp. 800°C , addition weight 10%).

 Table 4. Rate constant of reduction $\bar{k}$ (at 800°C).

No	k_I (average rate constant between points A and B)	k_{II} (average rate constant after point B)	t (min) (the time till point B)
1	1.29×10^{-5}	8.02×10^{-6}	105
2	1.33×10^{-5}	6.31×10^{-6}	45
3	1.26×10^{-5}	7.59×10^{-6}	75
4	1.57×10^{-5}	1.35×10^{-5}	105
5	1.09×10^{-5}	7.58×10^{-6}	75
6	1.06×10^{-5}	3.43×10^{-6}	130
7	1.10×10^{-5}	5.49×10^{-6}	105

point A : first "linear-break" point

point B : second "linear break" point

点が生ずるのは 4.3 項で述べるとく Fe_2SiO_4 と還元生成した SiO_2 との分離が進まないためである。すなわち還元のある程度進んだ時点においては Fe_2SiO_4 還元は SiO_2 によって妨害作用を受けるので還元速度が小さくなって曲折点を生ずる。Fig. 10 の曲折点は 10 min 付近における第 1 の曲折点と 40 min 以後に生ずる第 2 の曲折点とに大別できる。このうち第 1 の曲折点は前述したごとく試料中に含まれる FeO の還元終了により生じたものであり、第 2 の曲折点は SiO_2 の Fe_2SiO_4 還元妨害作用によって生じたものである。第 2 の曲折点前後における反応速度定数変化を Fig. 10 より求めたのが Table 4 である。この表において k_I は第 1 の曲折点から第 2 の曲折点までの平均反応速度定数であり、 k_{II} は第 2 の曲折点以降の平均反応速度定数をそれぞれ表わしている。 k_I と k_{II} の値に大差のない試料は添加物の

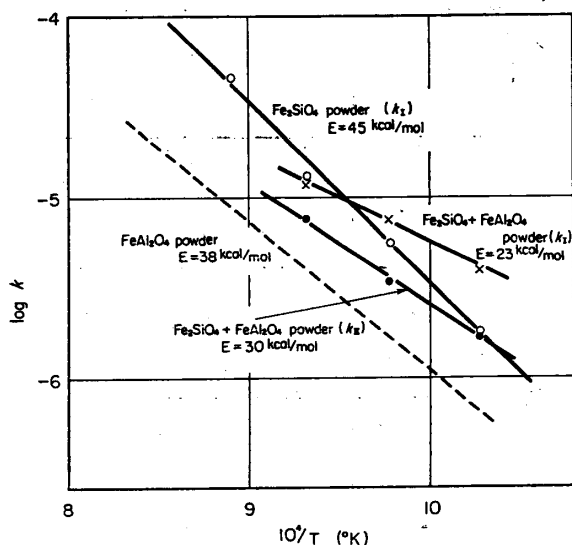


Fig. 11. Rate constant of reduction v.s. absolute temperature.

Fe_2SiO_4 還元を促進する作用か、添加物により反応生成した物質を同時に還元する影響があらわれているものと考えられる。

Fig. 9 および Table 4 より得られた速度定数と温度との関係は Fig. 11 のごとくなる。図中 FeAl_2O_4 粉末の値を参考値として併記した。この図から Fe_2SiO_4 粉末は FeAl_2O_4 粉末よりも還元初期において還元されやすいことがわかる。しかしある程度還元が進んで SiO_2 を多く含んだ試料になると Fe_2SiO_4 の還元は SiO_2 により妨げられて還元速度を小さくする。Fig. 11 における No 3 の k_{II} はその 1 例である。すなわち No 3 は Fe_2SiO_4 と FeAl_2O_4 とが共存しているのでいずれかの物質を優先還元する場合を除けばこれら単味の速度定数よりも大きくなるはずである。低温における k_I の値から考えて No 3 試料の優先還元はないとみなされる。したがって SiO_2 による Fe_2SiO_4 還元の妨害作用が著しいために k_{II} の値は FeAl_2O_4 の還元速度に近くなるものと考えられる。なお k_I の値も高温になるにしたがい Fe_2SiO_4 単味の k_I 値に近づき、 800°C 以上では逆転している。この原因は No 3 の試料が No 1 よりも低温で熔融すること、および実験後の所見から推察して試料の焼結に基因

している。Fig. 11 より各試料の活性化エネルギーは No 1 の k_I : 45 kcal/mol, No 3 の k_I : 23 kcal/mol, k_{II} : 30 kcal/mol という値が得られた。 FeAl_2O_4 の水素還元に必要な活性化エネルギー値が 38 kcal/mol であることを考慮すると FeAl_2O_4 の共存により Fe_2SiO_4 還元に必要な活性化エネルギー値を小さくするといえる。

3.3 X線回折および顕微鏡観察結果について

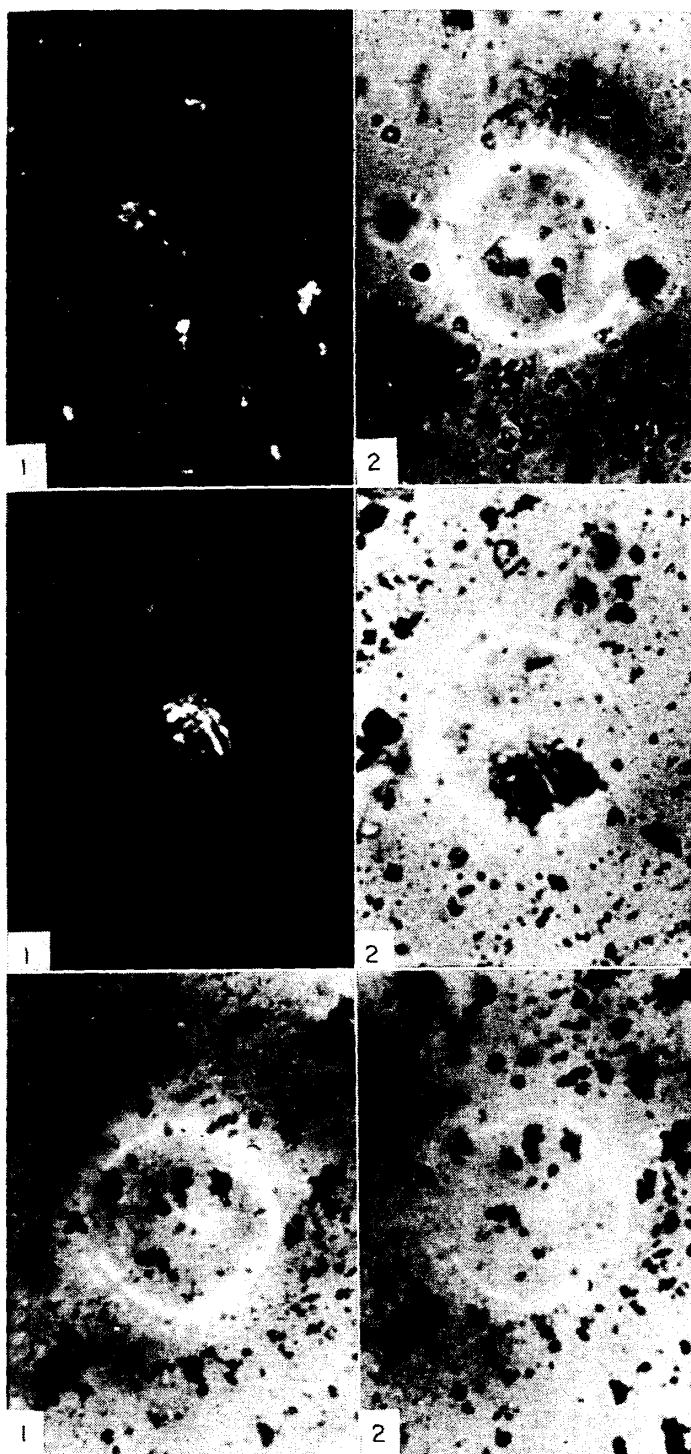
Table 5 に還元後の試料についてX線回折を実施した結果を示す。表より還元生成物は Fe と α -quartz とであることがわかる。しかし α -quartz は Fe の回折線高さから考えて少量しか生成していない。 850°C において生成を認めた α -cristobalite を生成量に加えても、なお化学量論的割合からずれている。これは Fe_2SiO_4 回折線の d 値が還元前と多少異なっているので FeO を少量含んだ SiO_2 物質²⁰⁾ (以後 $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ ($x, y \leq 2$) と記す) を生成するためと考えられる。Fig. 12 は No 1 の各温度における還元試料をX線回折したものである。この図において低角側のバックラインがやや上昇気味であり、 SiO_2 は amorphous な状態で存在するものと推察される。一方 Fig. 12(c) の試料を顕微鏡観察すると Fe_2SiO_4 から Fe を分離しているが、 SiO_2 は Fe_2SiO_4 と接触した状態でほとんど存在していた。Photo. 1 に Fe_2SiO_4 の還元試料を顕微鏡写真によつて示した。したがって Fe_2SiO_4 は還元作用を受けると Fe および O_2 を分離するが SiO_2 を分離しにくく、 $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ または amorphous な SiO_2 を生成するものと思われる。No 3 の試料は低温における水素還元では α -quartz の生成を認め

Table 5. The results of X-ray diffraction with various samples after H_2 reduction (at 800°C , 3hr reduced; target: Fe-K α).

No	X-ray diffraction
1	Fe, α -quartz, $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$
2	" , " , "
3	" , " , "
4	" , " , "
5	" , " , "
6	" , " , NiO
7	" , " , $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$

Table 6. Reduction of Fe_2SiO_4 in tammann furnace (crucible: graphite of oxygen analysis grade, Fe-C(sat.) alloy: electrolytic iron (about 30g) was melted in graphite crucible).

No	Temp. ($^\circ\text{C}$)	t (min)	Experimental condition for Fe_2SiO_4 reduction
1	1400	1	Fe_2SiO_4 was melted in graphite crucible
2	"	2	Fe_2SiO_4 was melted on the Fe-C(sat.) alloy
3	1550	1	"
4	"	10	"



(1) Close

(2) Open nicol

Photo. 1. Microscopic observation. $\times 300$ (4/5)

a) $\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 1100°C, 1hr in Ar
FeO, SiO_2 and Fe_2SiO_4 co-exist.
Twinkle materials in close nicol photo. show Fe_2SiO_4 .

b) $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
700°C, 20% Reduction
Fe, Fe_2SiO_4 and $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ co-exist.
 Fe_2SiO_4 which twinkles in close nicol
Photo. comes into $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ or SiO_2 .

c) $\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
850°C 80% Reduction
Fe, amorphous SiO_2 and $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ co-exist.
 Fe_2SiO_4 is not observed.

なかつたが、高温では α -quartz および $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ を生成していた。No 7 の試料は 2・3 項で述べた (Ni, Fe)O の回折線から NiO の回折線へと還元によつて変化していた。そして回折線の高さから判断すると NiO はほとんど還元されていない。飯田ら²¹⁾は NiO の還元開始温度が添加物によつて変化することを報告している。

飯田らの報告から本実験の NiO 添加試料還元過程を考えると、(Ni, Fe)O は NiO まで還元されるが Fe_2SiO_4 によつて NiO の還元が妨げられるといえよう。

4. Fe_2SiO_4 の還元過程に関する補足実験

Fe_2SiO_4 は 1000°C 以下の低温においても還元されや

すいことが以上の還元結果からわかった。しかし高温特に溶鋼を取り扱うがとき温度における Fe_2SiO_4 の還元についてはいまだ不明の点も多い。そこで黒鉛るつぼ中の Fe_2SiO_4 還元実験を $1400\sim 1550^\circ\text{C}$ の温度範囲で行なった。一方 Fe_2SiO_4 は塩酸に溶けやすい物質とされているので還元試料を 4N. HCl に溶解させて還元過程について検討を加えた。

4.1 実験条件および方法

還元実験はタンマン炉にて Fe_2SiO_4 粉末を所定時間、一定温度に保持して還元した。還元条件は Table 6 に示す。

るつぼは酸素分析用黒鉛るつぼ (内径15 mm ϕ $\times$ 高さ95 mm) を使用し、溶鉄は電解鉄 (約30 g) を黒鉛るつぼ中にて溶解して Fe-C (飽和) 合金を作成した。この溶鉄上に Fe_2SiO_4 粉末 (約5 g, Table 3 No 1 使用) を置いて所定時間経過後るつぼごと取り出して水冷した。冷却後溶鉄上およびるつぼ壁に付着している試料を回収してX線回折および酸溶解に供した。なおこれらの試料はいずれも Fe を分離した状態で回収したのでX線回折および酸溶解実験には Fe 分をできるだけ磁石により除去して残りの還元試料を実験に使用した。

4.2 実験結果

4.2.1 Fe_2SiO_4 の Fe-C 合金および黒鉛るつぼによる還元実験

Fig. 12 において Fe_2SiO_4 は水素還元されると Fe のみを分離しやすいことを示した。本実験においても Fe_2SiO_4 からの Fe 分離が顕著に認められた。すなわち Table 6 No 1~4 の試料において数 mm 以下の球状を呈した Fe がるつぼ壁に付着するか、または還元試料中に含まれる状態で分離していた。No 1 の試料は Fe_2SiO_4 単体を黒鉛るつぼ中にて溶解還元したのであるから、この分離している Fe は Fe_2SiO_4 還元の際に生成したものと考えるべきであろう。Fig. 13 は Table 6 の回収試料から Fe を除いた試料についてX線回折した結果である。この図においても Fe_2SiO_4 の回折線は本来の位置からややずれている。とくに (hkl) (040), (200), および (140) の d 値が変動しやすく、また $d = 2.83$ と 2.50 の I/I_0 が1部の試料において逆転している。No 4 の試料は $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ 以外に α -crystobalite の生成を認めた。筆者らの1人は高炭素鉄粉と α -quartz との反応により 1100°C で α -crystobalite を生成すると報告している。

本実験結果はこの報告から考えて還元により生成した SiO_2 が高温では α -crystobalite になるといえよう。なお本実験試料において amorphous 物質はX線回折結果からは認められなかった。したがって高温における Fe_2SiO_4 の還元はまず Fe と $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ とに分離する。 $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ はさらに還元を受けると α -crystobalite に変化するものと考えられる。

4.2.2 Fe_2SiO_4 還元試料の塩酸に対する溶解性について

成瀬らの報告¹⁰⁾によると Fe_2SiO_4 は 2~6 N HCl に溶解するとされている。本実験で得られた還元試料は 4N HCl に難溶な物質を生成していた。すなわち Table 7 に各種試料の 4N HCl への溶解性を示した。この表において No 1 および4の試料は SiO_2 ゼルを HCl 溶液中に含んでおり、このゼルがろ過に際してろ紙の目づまりを起こしていた。他の試料はほとんど SiO_2 ゼルを認めず、還元の進んだ試料ほど難溶性物質を多く含んでいた。No 1 の残査として約 11% の値が得られたのはおそらく目づまりによつてろ紙に残存していた SiO_2 ゼルであると思われる。この結果から Fe_2SiO_4 が還元されると HCl に難溶な物

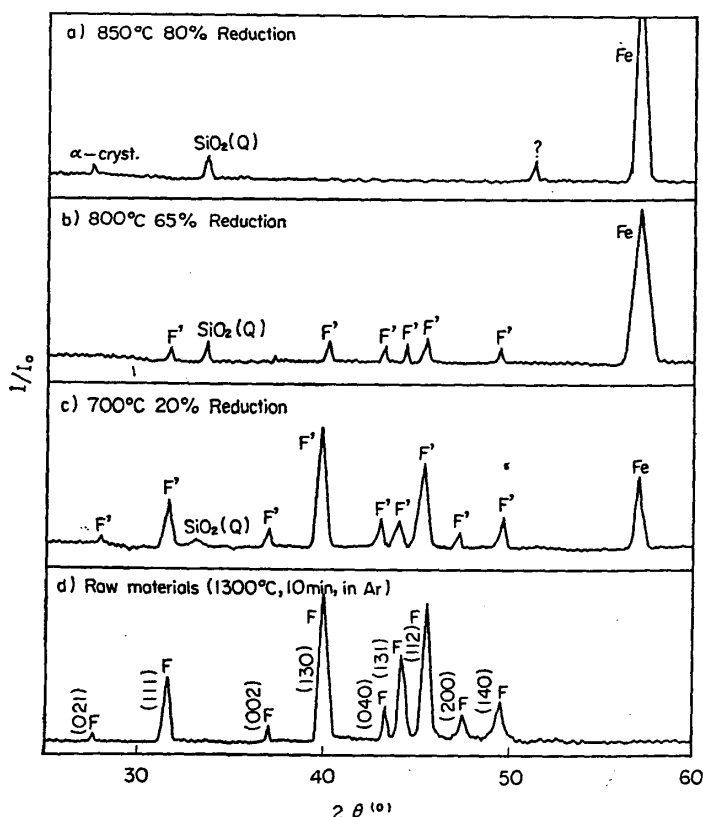


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of fayalite reduced with H_2 ($\text{Fe-K}\alpha$).
(F: Fe_2SiO_4 , F': $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$, ? undifined)

Table 7. The solubility of Fe_2SiO_4 reduction powder into 4N HCl solution.

No	Sample	Solubility	Residue (wt%)
1	Table 3 No 1 (unreduced)	Perfectly soluble and SiO_2 disperses as a sol.	11
2	Table 3 No 1 reduced by H_2 at 850°C , reduction rate 81%	Residue was remained in HCl solution.	40
3	Table 3 No 2 reduced by H_2 at 800°C , reduction rate 75%	"	34
4	Table 3 No 1 melted in graphite crucible at 1400°C , 1 min	Small residue was remained and SiO_2 sol dispersed in HCl solution.	19
5	Table 3 No 1 melted in graphite crucible with Fe-C(sat.) alloy, at 1400°C , 2 min	Residue was remained in HCl solution.	35
6	" , at 1550°C , 1 min	"	27
7	" , at 1550°C , 10 min	"	61

質へと変化すると考えられる。しかしこの物質については今後さらに検討する必要がある。

5. 考 察

5.1 熱力学データによる Fe_2SiO_4 生成条件の検討

一般に酸化物相互間の反応は固溶体を生成する場合を除いて生成自由エネルギー値 (ΔG°) を比較することがより反応の難易を考慮してよいとされている。本実験に使用した試料はいずれも酸化物の状態にあるので、これから試料の ΔG° と T との関係を図 14 に示した。図に

おいて FeAl_2O_4 の ΔG° は CHIPMAN らのデータ²²⁾ を使用し、その他の値は鉄鋼便覧²³⁾より外挿した。なおこの ΔG° は反応 (1) 式を基準とし、添加物と 2 モルの FeO または 1 モルの SiO_2 が反応する値を図示している。Fig. 14 によれば Fe_2SiO_4 の ΔG° は FeAl_2O_4 の値よりも上の位置にあり、 FeAl_2O_4 よりも生成しにくいことがわかる。換言すれば Fe_2SiO_4 と FeAl_2O_4 の両物質が共存する場合においては FeAl_2O_4 のほうがより安定に存在するといえる。川和ら²⁴⁾は Al-Si-Mn 共同脱酸において試料添加後 0.5 min では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MnO}$ 系在り物の生成することを報告している。この結果は FeAl_2O_4 が Fe_2SiO_4 よりも生成しやすい条件にあることを示している。本実験において $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の添加による Fe_2SiO_4 生成量の減少した理由は以上の事柄のほかに $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系物質の生成を考慮すべきであろう。すなわち Fig. 14 において cyanite, andalusite, silimanite はいずれも Fe_2SiO_4 および FeAl_2O_4 の ΔG° よりも下の位置にあつて安定である。2.3 項で述べた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加試料の SiO_2 回折線消失の原因はおそらくこれら $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系物質の生成に起因しているといえよう。なお 1100°C において添加物の影響をほとんど認めなかつたのは前述したごとく添加試料の溶融点が 1000°C 付近に存在するためである。

Cr_2O_3 の添加による Fe_2SiO_4 生成速度は Fig. 14 から求めた Fe_2SiO_4 と FeCr_2O_4 の ΔG° 値を比較すると明らかに抑えられることがわかる。本実験においても Fe_2SiO_4 は $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 添加により生成量を減少させており、 ΔG° 値比較の結果とよく一致している。この反応において Fe_3O_4 の生成が認められたが、これは FeCr_2O_4 の生成反応によるものと考えられる。岩本ら²⁵⁾は FeO と

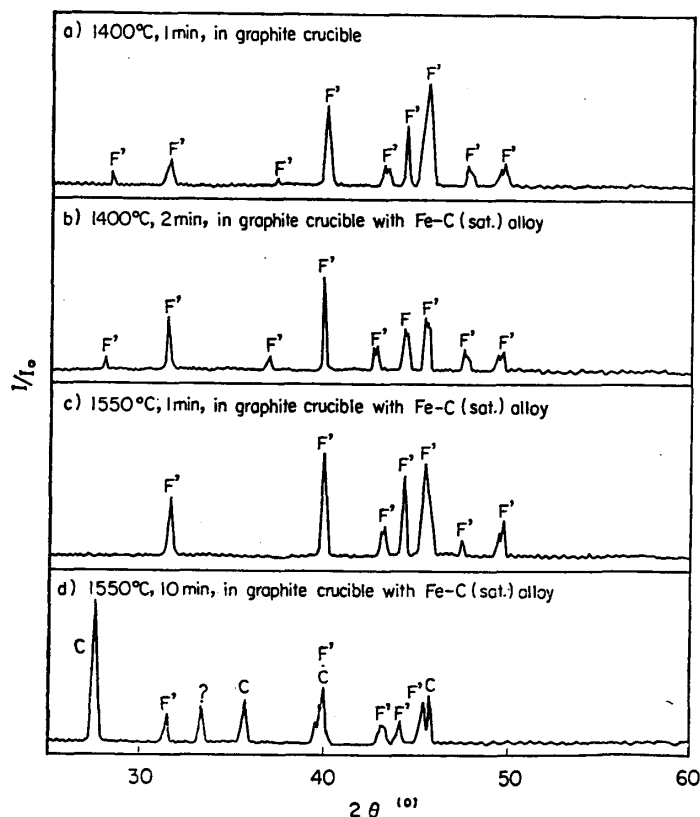


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of fayalite melted in graphite crucible (Fe- $K\alpha$).
(F': $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$, C: α -cryst., ? undefined)

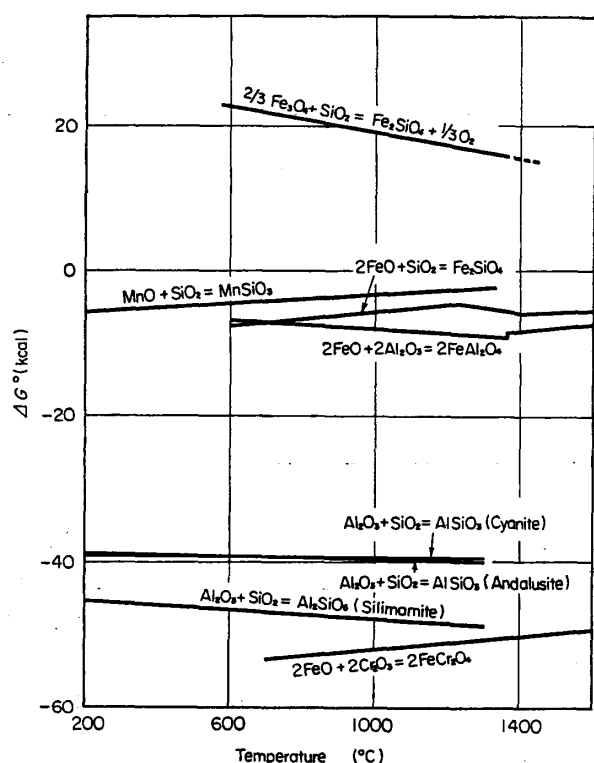


Fig. 14. Change of free energy of formation with various compounds.

Cr_2O_3 とから FeCr_2O_4 を生成するさいに少量の Fe_3O_4 共存を認めている。本実験では生成条件および酸素分圧などが彼らの条件と異なるために Fe_3O_4 を生成したもののといえよう。

Fe_3O_4 と SiO_2 との反応による Fe_2SiO_4 生成は Fig. 14 によれば起こらないはずである。しかし Fig. 4 において Fe_3O_4 添加が Fe_2SiO_4 生成量を増大させている。この差異は原試料中の FeO に含まれる少量の Fe および鉄ボートと Fe_3O_4 との反応による FeO 生成を考慮すべきである。いま $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe} \rightarrow 4\text{FeO}$ なる反応を熱力学的に検討すると本実験に使用した Ar 中に含んでいる微量酸素により 1000°C 付近から FeO 生成が進んでいることが明らかとなった。したがって反応 (1) 式は Fe_3O_4 添加により 1000°C 付近から Fe_2SiO_4 生成を促進する結果を示す。

MnO_2 は高温において MnO に変化する、この MnO は SiO_2 と反応して MnSiO_3 や Mn_2SiO_4 を生成する。Fig. 14 には MnSiO_3 の ΔG° 値を記した。図において MnSiO_3 は Fe_2SiO_4 よりもやや上の位置にあるので Fe_2SiO_4 生成速度はほとんど変わらないか、またはやや増大するはずである。しかるに Fig. 4 において MnO_2 添加は Fe_2SiO_4 生成速度を著しく減少させる傾向を示した。これは実験後の試料の色から推察すると Fe_2SiO_4 の

一部が MnO により置換された $\text{t\acute{e}proite}$ (Mn_2SiO_4) 系の固溶体を生成するためと思われる。

NiO の添加は FeO との反応による $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}$ 固溶体を生成するので ΔG° 値による比較はできない。ただし本実験結果から NiO 添加による Fe_2SiO_4 生成条件を検討すると次のごとくなる。 NiO を添加することによって FeO は SiO_2 よりも NiO と反応して $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}$ なる固溶体と Fe_3O_4 を生成する。この Fe_3O_4 は 1000°C 以下で安定に存在するが、 1100°C 以上では酸素分圧の影響によりふたたび FeO に変化する。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ に変化するさいに $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}$ 中の Fe も一部反応するので $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{O}$ は Fe 分を少なく含んだ $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{O}$ に移行する。以上の諸反応により反応 (1) 式は Fe_2SiO_4 生成を抑えられる。

V_2O_5 は高温において VO_2 や V_2O_3 などに変化しやすい物質であるので、 V_2O_5 の VO_2 および V_2O_3 変化にともなう発生する O_2 が FeO と反応して Fe_3O_4 を生成する。 Fe_3O_4 の生成により反応 (1) 式の FeO 量を減少させる結果 Fe_2SiO_4 は生成しにくくなる。

以上 Fe_2SiO_4 の生成条件を熱力学データから検討したが、このほかに添加物が α -quartz から tridymite に変化するさいの鉱化剤として働く場合には当然 Fe_2SiO_4 生成量を抑制する。

5.2 Fe_2SiO_4 の還元過程について

Fe_2SiO_4 の還元実験において低温と高温とでは還元生成物を異にしていた。すなわち 800°C 以下での水素還元では Fe , $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$, および amorphous な物質を生成しているが、高温になるにしたがって amorphous な物質に代わって α -cristobalite を生成しやすい傾向を示した。また Fe_2SiO_4 は還元により Fe のみを分離し、 SiO_2 は Fe_2SiO_4 から分離しにくい。これらの結果をもとにして Fe_2SiO_4 の還元過程について検討した。

成田の報告²⁶⁾によると Fe_2SiO_4 の結晶構造はいわゆるネソ・ケイ酸塩という独立した SiO_4 4 面体群をもつオルソ・ケイ酸塩である。一方 SiO_2 はイオン結合と共有結合の両者をほぼ同じ程度にもつ酸化物である。結晶構造としては Si のまわりに O が 4 個配位された SiO_4 4 面体を形成し、各 4 面体はその頂点にある O を共有して 3 次的に網目状構造を形成している。今 Fe_2SiO_4 が還元を受けて最終的に Fe と SiO_2 とに分解されると仮定すればその分解過程において独立した SiO_4 4 面体から 3 次的に連なった網目状 SiO_4 4 面体に移行する結晶構造変化を考えなければならない。 Fe_2SiO_4 の結晶構造は PHILBROOK ら²⁷⁾ によれば Fig. 15 に示される構造をとる。この図において Fe と O との結合エネルギーは Si

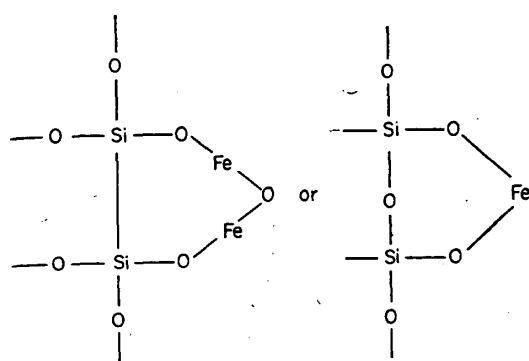


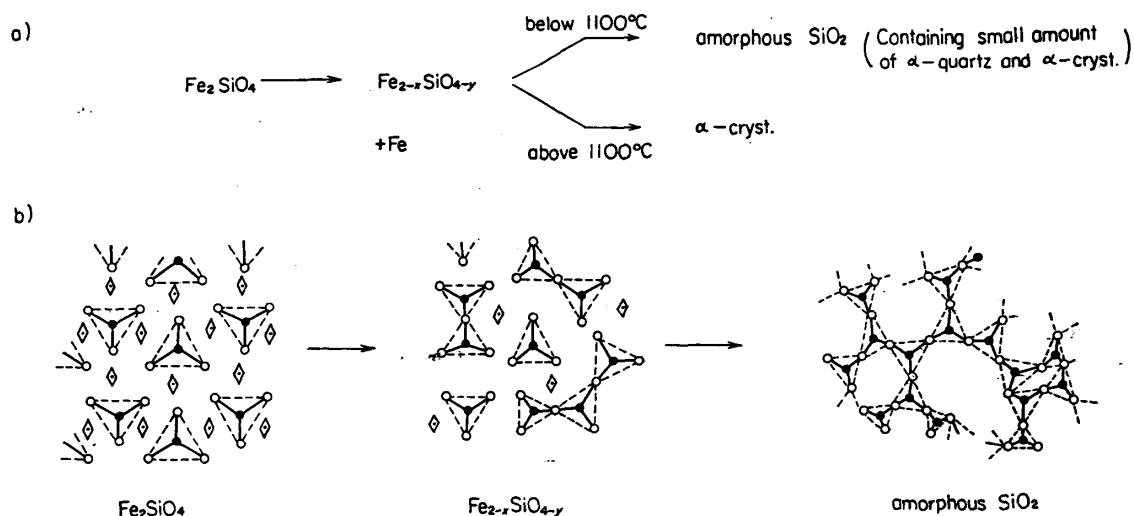
Fig. 15. Structure of fayalite.

とOとの結合エネルギーの約1/6程度であるので還元作用などを受けるとまずFeとOとの結合鎖が切れやすい。OおよびFeの一部が還元により取り去られると残されたO=同志結合して部分的に SiO_2 の網目状構造をとる。この部分的な網目構造をもつ物質が本実験においては $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ およびamorphous物質に相当する

ものと考えられる。なおここでいうamorphous物質は $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ をさらに還元して非晶質の SiO_2 に変化したものをさしている。 $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ は前述したごとく(h k l)の(040)面、(200)面、および(140)面のd値が Fe_2SiO_4 のd値から変動しており、また一部の試料において $d=2.83$ と $d=2.50$ の I/I_0 が逆転している物質である。 $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ は低温においては還元されてもほとんど SiO_2 の結晶化物質に変化していないが、高温(ex. Fig. 13(d))においては α -cristobaliteを生成している。この原因は α -cristobaliteの生成条件に関係していると考えられるのでTable 8に筆者らの $\text{Fe}_2\text{-SiO}_4$ 還元実験およびFe- SiO_2 加熱実験結果⁴⁾から得られた α -cristobaliteの生成温度を示した。この表において Fe_2SiO_4 還元による α -cristobalite生成は 1100°C 以上で進みやすいといえる。この温度以下では α -cristobaliteおよび α -quartzの生成は部分的にしか起こっていない。

 Table 8. The α -cristobalite formation by Fe_2SiO_4 reduction and by Fe- SiO_2 powder heating in various atmospheres.⁴⁾

Raw materials	Atmosphere	Heating time (hr)	Temp. ($^\circ\text{C}$)	X-ray diffraction after reduction and heating
Fe_2SiO_4	H_2	3	850	Fe, α -quartz, α -cryst., amorphous SiO_2
Fe_2SiO_4	CO-CO_2	1/6	1550	Fe, α -cryst., $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$
Fe + α -quartz	Air	1	1000	Fe, α -quartz, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2SiO_4
			1150	Fe, α -quartz, α -cryst., Fe_2SiO_4
Fe + α -quartz	CO_2	1	1100	Fe, FeO, α -quartz, Fe_2SiO_4
			1150	Fe, FeO, α -quartz, α -cryst., Fe_2SiO_4
Fe-C(sat.) + α -quartz	CO_2	0.5	1100	Fe, FeO, α -quartz, α -cryst., Fe_2SiO_4



a) Schematic diagram of fayalite reduction
b) The change of crystal structure of fayalite at low temperature reduction

Fig. 16. Reduction process of fayalite.

したがって低温では amorphous物質の結晶化が Fe_2SiO_4 還元律速段階となるために Fig. 6 における還元率81%で見かけ上平衡に達する結果を生じたものと思われる。

以上の観点から Fe_2SiO_4 の還元過程を示したのが Fig. 16(a)である。すなわち Fe_2SiO_4 は低温での還元において最初 Fe と $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ を生成する。 $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ の還元が進むと amorphous な物質になるが、この amorphous 物質の結晶化が進まないで Fe_2SiO_4 から分離しない。その結果 amorphous 物質により Fe_2SiO_4 還元が妨げられる。一方高温ではまず Fe と $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ とに変化するが、 $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ は還元を受けると α -cristobalite に変化していく。低温における還元過程の結晶構造は Fig. 16(b) のごとく示されよう。

6. 総 括

FeO と SiO_2 との反応による Fe_2SiO_4 の生成および添加物による Fe_2SiO_4 生成条件について実験した。さらにこれらの反応により生成した Fe_2SiO_4 を還元し、 Fe_2SiO_4 の還元過程を検討した。その結果次のことがわかった。

- 1) FeO と SiO_2 との反応による Fe_2SiO_4 の生成速度は JANDER の式とよく一致した。
- 2) 添加物により Fe_2SiO_4 の生成反応は全般的に遅くなる傾向を示した。これは添加物が FeO ないしは SiO_2 と反応して FeO と SiO_2 との化学量論的割合を変えるためである。
- 3) 特に添加物と原試料との反応によつて Fe_3O_4 および tridymite を生成する場合は Fe_2SiO_4 生成を抑制する傾向にある。
- 4) 合成した Fe_2SiO_4 の水素による還元反応速度は初期において McKEWAN の式とよく一致した。しかし還元が進むにつれて SiO_2 の還元妨害作用により McKEWAN の式からずれてくる。
- 5) 原試料中に FeO および酸化物を含む Fe_2SiO_4 は水素還元にさいして FeO を優先的に還元する。しかし添加物による Fe_2SiO_4 還元速度への影響はほとんど認められない。
- 6) Fe_2SiO_4 の還元は低温においては amorphous 物質のために還元を妨げられる。
- 7) Fe_2SiO_4 は還元されると低温では最初 Fe と Fe_{2-x}

SiO_{4-y} に変化し、 $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ はさらに還元されて amorphous な SiO_2 を生成する。

- 8) 高温における Fe_2SiO_4 の還元は Fe と $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ とに分離され、還元がさらに進むと $\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_{4-y}$ α -cristobalite になる。

文 献

- 1) 宮下, 西川: 学振19委, (反応69) 40. 5. 6
- 2) 池野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 249
- 3) 渡辺: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 365
- 4) 養輪, 小坂, 加藤, 水田: 名工試報告, 12 (1963), p. 206
- 5) 養輪, 加藤, 山田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2309
- 6) 足立, 岩本, 北村: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 204
- 7) W. JANDER: Z. Anorg. Chem., 163 (1927), p. 1
- 8) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 177 (1954), p. 312
- 9) S. B. HOLMQUIST: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961), p. 82
- 10) 成瀬, 杉村: 窯業協会誌, 61 (1953), p. 247
- 11) 池野, 伊藤: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 839
- 12) 吉木: “鉱物工学” 技報堂, 東京 (1959), p. 141
- 13) 佐々木, 安立: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 138
- 14) 井上, 丸田: 鉄と鋼, 35 (1949), p. 259
- 15) 中川, 前川, 松見: 耐火物, 15 (1963), No. 74, p. 152
- 16) SMITHELLS: “Metals Reference Book” Butterworths Scientific Publications, in London, (1955), p. 634
- 17) 芝: “物理定数表” 岩波書店, 東京 (1947), p. 15.
- 18) 吉木: “鉱物工学” 技報堂, 東京 (1959), p. 663
- 19) W. M. McKEWAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 2
- 20) 日本金属学会: “新制金属講座—冶金物理化学” 日本金属学会, 仙台 (1957), p. 99
- 21) 飯田, 島田: 名工試報告, 9 (1960), p. 74
- 22) J. CHIPMAN and T.C.M. PILLAY: J. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960), p. 142
- 23) 日本鉄鋼協会: “鉄鋼便覧” 丸善, 東京 (1962), p. 28
- 24) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569
- 25) 岩本, 足立, 北村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 819
- 26) 成田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1024
- 27) W. O. PHILBROOK and M. B. BEVER: “Basic Open Hearth Steelmaking” AIME, in New York (1951), p. 715