

# 固体鉄と共存する $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ および $\text{SiO}_2$ の 酸化性雰囲気加熱における挙動\*

岩井彦哉\*\*・辻野文三\*\*・伊佐重輝\*\*\*・青 武雄\*\*\*

## On the Behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{TiO}_2$ or $\text{SiO}_2$ Mixed with Solid Iron during Heating in Oxidizing Atmosphere

Hikoya IWAI, Bunzo TSUJINO, Shigeteru ISA and Takeo AO

### Synopsis:

In our previous investigation of the behavior of oxide inclusions in steels during hot-rolling, the specimens containing uniformly a certain amount of specific oxide inclusions were made using the powder metallurgical technique. These specimens were somewhat more porous than those manufactured by melting. When the specimens with high porosity were heated in the air, complex oxide inclusions were frequently formed in those specimens, because the oxide inclusions inserted were combined with the iron oxides which were formed during heating. This investigation was carried out to know how change would occur on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  inclusions in the above specimens.

Consequently,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  changed easily into  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (Hercynite),  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  (Pseudo-brookite) and  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  (Fayalite) respectively. Particularly, the complex oxide  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  was identified by various experiments, since, in our previous experiment, it could not be identified by A.S.T.M. cards. Furthermore, the rates of formation of the complex oxides were measured, by means of the X-ray diffraction technique, on the basis of the diffusion reaction between particles of the powder mixtures: Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and simple oxides. The activation energy in the formation of those complex oxides was also calculated and discussed.

(Received Feb. 5, 1968)

### 1. 結 言

著者らは前報<sup>1)2)</sup>、鋼中に含まれる数種の酸化物系介在物の熱間圧延過程における挙動について、若干の実験結果を報告したが、その際用いた圧延用鋼試料は、特定の介在物のみを一定量、均一に含有させるために、粉末冶金法を適用して作成した。この場合加圧、焼結を繰返せば（3回以上）十分緻密な、溶製鋼と同じ程度の密度をもつ鋼試料を得ることができるが、加圧、焼結を繰返さないで作成した試料は密度が小さく（6.1～6.3 g/cc）、内部に多数の空孔が存在するため、これを大気中で均熱すると、内部も酸化されて多量の酸化鉄が生成される。したがってこの鋼試料中に挿入した人工の酸化物系介在物は、均熱中に生成された酸化鉄と容易に結合して、大部分は複合酸化物に変わることがわかった。すなわち鋼試料中に挿入した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  および  $\text{SiO}_2$  は、それぞれ hercynite ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), pseudo-brookite ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) と ilmenite ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) および fayalite ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) に変わった。しかしこの均熱中の複合酸化物の生成に関しては、なお詳細な検討を試みる必要が

あつた。

上述の鋼試料の均熱温度は  $1250^\circ\text{C}$  であるが、均熱時間は 30 min 程度であるから、均熱中に生成された酸化鉄は完全に  $\text{FeO}$  (wüstite) になっていたとは考えられない。したがって上記の各複合酸化物の生成に対しては  $\text{FeO}$  と挿入した各酸化物からの生成を考えると同時に、均熱初期に生成された酸化鉄と各酸化物からの生成をも考察する必要がある。その1つの方法として  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と各酸化物の混合粉末試料について、その間の固体反応にもとづく生成についても検討を試みた。そしてこれらの混合粉末試料を用いて、 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$  の温度範囲における各複合酸化物の生成速度をX線的に測定し、それぞれの生成反応における活性化エネルギーを求め、生成の難易について考察を加えた。

なお、前報<sup>2)</sup>で報告した  $\text{TiO}_2$  を含有する鋼試料の熱間圧延過程で生成された X spinel と名づける鉄、チタ

\* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和43年2月5日受付

\*\* 鉄鋼短期大学

\*\*\* 鉄鋼短期大学 工博

ニウム酸化物について、その本質を明らかにするために種々の検討を試みたので、その結果についても述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 鋼試料の均熱過程における複合酸化物の生成

この実験に供した鋼試料は、前報<sup>1)</sup>で詳述した圧延用鋼試料の作成方法とまったく同様に、電解鉄粉中に一定量 (10mg/g. Fe) の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  など各人工酸化物を均一に混合し、加圧成形後、 $\text{H}_2$  雰囲気中で焼結して作成した。もちろん加圧、焼結は1回だけにとどめたので、密度が6.3 g/cc程度の多孔質な試料であつた。

この鋼試料を空气中で  $1250^\circ\text{C}$ 、25min間均熱後空冷した。表面に生成したスケールを完全に除去してから、試料中に含まれる酸化物系介在物を、中性電解液を用いた電解抽出法<sup>3)</sup>によつて抽出し、X線回折法によつて生成された複合酸化物の形態を検討した。

### 2.2 X spinel の同定

前報<sup>2)</sup>において述べたように、 $\text{TiO}_2$  を含有させた多孔質な鋼試料を熱間圧延した後、これから抽出した介在物中には少量の  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  のほかに、これとは異なる多量の鉄、チタニウム複合酸化物が存在することを見い出した。また圧延温度が高くなると  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  の生成量は少なく、後者の複合酸化物生成量は多くなる傾向もみられた。これはX線回折によると、Fig. 1のように、明りような回折模様を示したが、A.S.T.M. cards では同定できなかった。しかし詳細に調べると  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に類似し、 $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (Jacobsite) の回折模様にはほとんど一致しているところから、spinel 型の複合酸化物であると推定した。

一方、E. LL. EVANS と H. A. SLOMAN<sup>4)</sup>は、酸素を富化させた溶鉄の Ti による脱酸実験において、Ti 添加量が 0.05~0.07% の場合の脱酸生成物は、titanian magnetite と名づける spinel 型酸化物が、その主体と

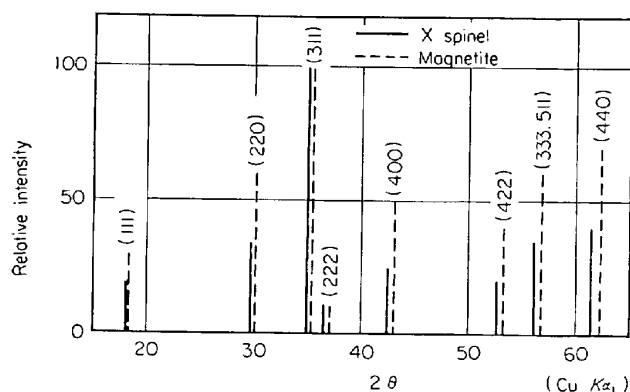


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of X spinel and magnetite.

なること、そしてこの spinel のX線回折結果は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の回折模様にならべて類似し、かつ鉄、チタニウム酸化物からなる spinel として現在までに報告されているところの、 $\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$  あるいは  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  のそれとは異なると述べている。

X線回折結果のみから判断すると、X spinel はこの titanian magnetite と同一のものではないかと考えられるが、これら両者の組成を複合酸化物の Fe 量と (Fe+Ti) 量の比によつて比べてみると、titanian magnetite のほうは E. LL. EVANS らの抽出介在物の化学分析値よりこの比が 0.83~0.87 になり、X spinel の方は X 線マイクロアナライザー法による測定値より 0.71 となる。測定条件が異なるとはいえ、両者の差が大きすぎるようにみえるので、本実験においては、この X spinel の本質を明らかにするために種々の実験を行なつた。

上述のように、X spinel は鋼試料の熱間圧延過程において、 $\text{TiO}_2$  と酸化鉄の間の固体反応の結果として生成されたものであることは明らかであるから、本実験においても供試材料としては、Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{TiO}_2$  の混合粉末 (A 型試料) と、FeO と  $\text{TiO}_2$  の混合粉末 (B 型試料) を用い、それらの間の固体拡散反応にもとづいて生成条件を検討した。

Fig. 2 に  $\text{FeO}-\text{TiO}_2$  2 元系状態図<sup>5)</sup>を参考に示す。この図から安定な鉄、チタニウム複合酸化物としては、ilmenite ( $\text{FeO} : 47.3\%$ ) と pseudo-brookite ( $\text{FeO} : 64.3\%$ ) の 2 つが考えられる。また X spinel および titanian magnetite の酸化鉄含有量を FeO として計算すると、それぞれ 56%, 80% となる。そこでこれらを参考にして、本実験に供した A, B 各混合粉末試料の FeO 含有量は、ともに 50~80% の範囲内でそれぞれ配合量の異なる数種の試料を作成して、実験を試みた。

混合粉末試料に用いた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  は、市販高純度のもの (Merck 製) で粒度は  $44\mu$  以下であつた。Fe 粉は鋼試料作成に用いた電解鉄粉で粒度  $53\mu$  以下に調整した。また FeO は前報<sup>3)</sup>に述べた方法で実験室的に

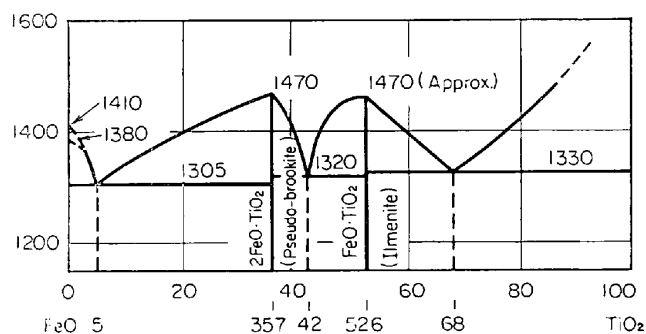


Fig. 2. System  $\text{FeO}-\text{TiO}_2$ .

合成し、粒度が  $44\mu$  以下になるまで粉碎した。しかし  $\text{FeO}$  は常温では不安定で  $\text{Fe}$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に分解しやすく長く保持し難いから、B型試料の実験結果に対して十分な精度を要求することは困難と考えた。したがって大部分の実験はA型試料について行ない、なおB型試料についても若干の実験を行ない、同一条件のA型試料の結果と比較検討した。

上述の材料粉末をそれぞれ配合した後、十分混合し、金型を用いて  $1.0 \times 1.0 \times 0.1 \text{ cm}^3$  の大きさに加圧成形する。成形圧は、蓑輪らの hercynite の生成に関する実験<sup>6)</sup>において、 $0.5 \sim 2.0 \text{ t/cm}^2$  の範囲では反応生成量に著しい影響を及ぼさないと述べていることを参考にし、また試料の成形性を考慮して、本実験においてはすべて  $3 \text{ t/cm}^2$  とした。これらの成形試料はアルミナボートに入れて石英反応管中に置き、 $\text{Ar}$  雰囲気中（流量  $100 \text{ cc/min}$ ）で、 $1200^\circ\text{C}$ 、 $6 \text{ hr}$  焼成後、石英管ごと炉外に引き出して空冷した。

焼成した試料は、再び  $44\mu$  以下に粉碎し、X線回折試験を行ない、Fig. 1 と同じ回折模様を示す試料を探索した。そして得られた試料の  $\text{Fe}$  量と  $\text{Ti}$  量を化学分析によつて、できる限り形態別に定量し、この複合酸化物の化学式を決定した。

### 2.3 複合酸化物生成量のX線の定量に対する検討

生成量のX線の定量法については、B. G. BALDWINが hercynite あるいは fayalite の生成に関する実験<sup>7,8)</sup>において用いた方法、すなわち生成量（混合量）既知の多くの試料について、標準のX線回折模様を用意し、生成量未知の試料の回折模様をそれらと比較して求める方法は手数がかかる上に、十分な精度が期待できないので、本実験においてはつぎのような方法でもつて定量した。

まず純粋に近い複合酸化物を合成し、これのX線回折模様において、相対強度が 100 のピークを対象として、生成量未知の試料の回折模様における同一ピークの高さを、さきの純粋なもののピークの高さとの相対的な割合（%）で表わした数値でもつて、その生成量を測定した。しかしこのような測定法が、生成した複合酸化物の定量法として適当であるかどうかを検討する必要がある。そこで X spinel（本実験の結果、 $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  であることが明らかになった）について、生成反応が完了すれば丁度  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  になるように、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{TiO}_2$  を配合した混合粉末中に、純粋の  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  を一定量混合した標準試料を用意して、上記の方法の生成量定量に対する精度と妥当性を検討した。ただし、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{TiO}_2$  の混合粉末は、 $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  生成途中の状態が存在することが、より適切であると考えられるので

$700^\circ\text{C}$  で約  $5 \text{ min}$  加熱焼成したものを用いた。この加熱処理の結果、X線回折により、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{TiO}_2$  の相対強度は著しく低下したが、 $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  の生成はまったく認められない状態のものであることを確認した。

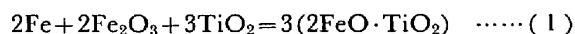
### 2.4 複合酸化物生成速度の検討

hercynite の生成に関しては、蓑輪らの実験<sup>9)</sup>および B. G. BALDWINの実験<sup>7)</sup>によつて、詳細に検討されているので、本実験においては、pseudo-brookite と fayalite の生成に関して検討を試みた。

#### 2.4.1 pseudo-brookite ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) について

前述の X spinel の同定に関する実験結果にもとづき、A型およびB型混合粉末試料について、拡散過程を律速とする固体反応による生成速度について検討を行なった。

A型試料は（1）式に、B型試料は（2）式にそれぞれ示す生成反応に従い、各材料粉末を化学量論的に配合し、同定実験の場合と同様によく混合した後、加圧成形



し、 $\text{Ar}$  雰囲気中で所定温度に一定時間焼成する。焼成した試料は  $44\mu$  以下に粉碎し、X線回折模様を求めて前述の方法によつて生成量  $\alpha$  を定量した。焼成温度は  $800^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1200^\circ\text{C}$  において、また焼成時間は  $0 \sim 90 \text{ min}$  の間で実験を行なった。これらの結果について焼成時間  $t$  と  $\alpha$  との関係を求め、この関係が従来発表されている反応速度式のうち、いずれの式に最もよく適合するかを検討し、さらに ARRHENIUS の式を用いて生成反応の活性化エネルギーを求めた。

#### 2.4.2 fayalite ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) について

fayalite の生成に関しては、B. G. BALDWINの実験報告<sup>8)</sup>があるが、この実験においては、実験室的に合成あるいは調整したところの wüstite と quartz の混合粉末を、 $\text{N}_2$  雰囲気中でそれぞれ一定温度に一定時間加熱して、各粉末試料中に生成された fayalite の量を X 線の定量し、その生成過程を考察している。しかし前述のように、本実験において鋼試料中に生成された fayalite は、完全な  $\text{FeO}$  と  $\text{SiO}_2$  との間の生成反応にもとづくものとは考えられず、また供試の  $\text{SiO}_2$  は amorphous のもの（しかしこの amorphous  $\text{SiO}_2$  は著者らの実験<sup>9)</sup>によると、鋼試料の焼結中に一部分が quartz に変わった）であつたから、BALDWINの実験結果をそのまま引用することには疑問を感じた。したがって本実験においては、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の混合粉末試料を用い、それらの間の固体反応にもとづく生成を考察することにした。なお供試の  $\text{SiO}_2$  は、amorphous  $\text{SiO}_2$  を用いたも

の(試料B)と  $\alpha$  quartz (Merck製, 粒度  $44\mu$  以下)を用いたもの(試料A)の両方について検討した。

上述の供試の各粉末材料を(3)式に示す生成反応に従い, 化学量論的に配合し, 十分混合した後, 成形圧  $3 \times 10^4 \text{ t/cm}^2$  で  $1.0 \times 1.0 \times 0.1 \text{ cm}^3$  の大きさに成形する。なお, amorphous  $\text{SiO}_2$  は吸湿性が大きく, 秤量時約 5% の吸湿をとまうことがわかったので, この配合量は 5% 増加した。

混合試料の焼成は, 前述の pseudo-brookite の場合と同様の方法で行なった。BALDWIN の実験結果を参考にして, 焼成温度は  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ , 焼成時間は 3.5min, 6.5min, 15min でそれぞれ焼成し, 各試料中に生成した fayalite の量は, X線回折結果から定量した。すなわち前項において述べたように, 各焼成試料のX線回折模様に見られた複合酸化物のピークの高さは, およそその生成量に比例するものと考え, この実験においても,  $1200^\circ\text{C}$  (fayalite の融点)で約 1hr 焼成した試料は, ほとんど完全に fayalite になっているという BALDWIN の実験結果にもとづき, この試料の X 線回折模様に見られた相対強度が最強の (130) および (112) のピークの高さを 100 として, これに対して各焼成試料の回折模様に見られた同一ピークの高さを相対的に表わした数値  $\alpha$  (%)でもつて, その試料の fayalite 生成量とみなした。そしてこの  $\alpha$  と焼成時間  $t$  との間の関係を各焼成温度ごとに求めた。

つぎに上記の関係が, どの反応速度式に最もよく適合するかを検討し, この生成反応の活性化エネルギーを計算した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 均熱中の複合酸化物の生成

前述の方法で均熱処理を行なった鋼試料から, 電解抽出した残渣のX線回折模様を Fig. 3 に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  を含有する試料の場合は, 大部分がそれぞれ  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  と  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  に変化した,  $\text{TiO}_2$  を含む試料については, 熱間圧延過程における変化とやや異なり, X spinel ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) よりむしろ  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  のほうが多量に生成しているようである。これらはいずれも鋼試料の表層部から抽出したものであるが, 試料内部から抽出したものほど, 未反応の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  が多く存在している傾向も認められた。また Fig. 3 に示した結果によると,  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の生成程度が最も大きい。したがって均熱中に生成した酸化鉄の量が相対的に少ない場合には, 構成  $\text{FeO}$  量の少ない複合酸化物

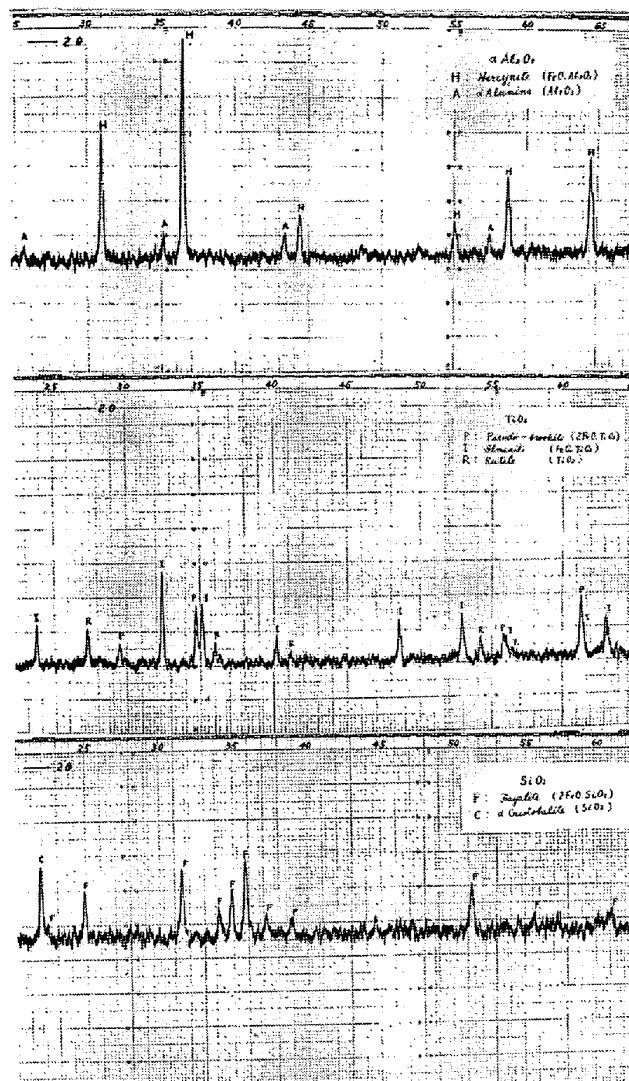
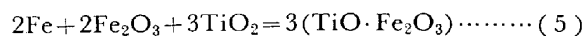
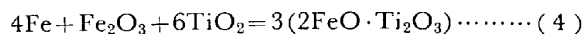


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of complex oxides formed during heating of the steel specimens.

( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) のほうが, 同一条件において生成が容易であるといえる。

#### 3.2 X spinel の同定

混合粉末試料の焼成は, 大部分 A 型試料について行なった。その配合割合については, 前述のように  $\text{FeO}$  としての含有量が 50~80% の範囲内で, 一応生成される X spinel の化学式を, (4)および(5)式に示すような 2つの場合を仮定し, さらにその組成の前後のもの数種を用意した。これらの粉末試料の配合組成を Table 1 に示す。



なお, (5)式に示す化学式は, X spinel のX線回折模様が,  $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  にきわめて似ている事実から, この酸化物の Mn 原子あるいはイオンが, Ti 原子あるいはイオンと置換したものが X に相当するのではないかと

Table 1. Chemical composition of powder mixtures and X-ray analysis of sintered specimens.

| No of Specimen | Expected formula                                               | Composition of mixture (%) |                  | X-ray diffraction pattern of sintered specimen |                               |       |
|----------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|-------|
|                |                                                                | FeO                        | TiO <sub>2</sub> | Identification                                 | Intensity of some peaks for X |       |
|                |                                                                |                            |                  |                                                | (311)                         | (440) |
| 1              | 2FeO·Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 50.0                       | 50.0*            | ilmeneite, anatase                             | —                             | —     |
| 2              | TiO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>or 2FeO·TiO <sub>2</sub> | 64.0                       | 36.0             | X, ilmeneite(weak)                             | 32                            | 13    |
| 3              | —                                                              | 65.0                       | 35.0             | X                                              | 36                            | 12    |
| 4              | —                                                              | 66.3                       | 33.7             | X                                              | 34.5                          | 12    |

\* The titanium oxide was calculated as being Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

推定し考慮したものであるが、この化学式に含まれる原子比は 2FeO·TiO<sub>2</sub> (pseudo-brookite) と同一になる。

各試料の焼成後のX線回折結果も Table 1 に示した。

試料 1 には X のピークがまったく認められなかった。試料 2, 3, 4 にはいずれも X のピークが明りように現われたが、試料 2 にはごく少量の FeO·TiO<sub>2</sub> の生成が認められた。また X のピークが最も強く現われたのは試料 3 であった。試料 3 より FeO 含有量を増加した試料については、X の生成量が減少する傾向を認めたので、FeO 含有量が 70% 以上のものについては、焼成実験を行なわなかった。Table 1 の右側の 2 欄に示した数値は、X の回折模様に見られたピークを、これが MnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とまったく同じ結晶構造をもつものと仮定して、相対強度の強いほうから 2 つを選択し、それらの原子面 (311) と (440) における回折ピークの高さを表わしたものである。以上の結果から X spinel の本質は、TiO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> か 2FeO·TiO<sub>2</sub> のいずれかであると考えられる。

さて、この点を明らかにするためには、この複合酸化物に含まれる Fe が 3 価あるいは 2 価のいずれで存在するかを検討すればよい。本実験では、つぎに示すような化学分析法によつて Fe<sup>+++</sup> および Fe<sup>++</sup> の定量を行なった。

まず試料に塩酸を加えて加熱分解する。この際 Fe<sup>++</sup> が酸化されないように炭酸ガスを通じながら行なう。その後燐酸を加え、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液を指示薬として、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し FeO を定量する。つぎに再び試料を塩酸で分解し、残留物処理をして主液に合し、塩化第一錫溶液を加え鉄を還元した後、塩化第二水銀飽和溶液で過剰の塩化第一錫を酸化し、硫酸、燐酸の混酸と指示薬を加えて、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定し、全鉄量を定量する。これから上記の FeO 量を差し引いて Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量を算出する。

Table 2. Chemical analysis of sintered specimens.

| No | FeO (%) | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) | TiO <sub>2</sub> (%) | Total (%) | T.Fe (%) | T.Ti (%) |
|----|---------|------------------------------------|----------------------|-----------|----------|----------|
| 3  | 57.48   | 9.58                               | 33.67                | 100.73    | 51.36    | 20.20    |
| 4  | 57.84   | 8.68                               | 33.17                | 99.69     | 51.01    | 19.90    |

このような方法で、試料 3 および 4 について分析した結果を Table 2 に示す。この表からこの複合酸化物中に含まれる Fe は大部分 2 価の Fe、すなわち FeO として存在することが明らかになった。したがって X spinel の本質は、pseudo-brookite (2FeO·TiO<sub>2</sub>) であると断定することができる。

そして X 線回折模様が jacobsite にほとんど一致していることから、その結晶構造は jacobsite と同じく spinel 型の立方晶で、格子常数  $a_0 = 8.499 \text{ \AA}$  になるものと推定する。T.F.W. BARTH と E. POSNJAK の報告<sup>10)</sup> によると、2FeO·TiO<sub>2</sub> は  $a_0 = 8.50 \pm 0.04 \text{ \AA}$  と示しているが、この値を参考にしても上記の推定は正しいものと考えられる。

また Table 2 に示したこの複合酸化物の全 Fe 量と全 Ti 量から、Fe 量/(Fe+Ti) 量を計算すると 0.72 となり、前述の鋼中に生成したこの複合酸化物の X 線マイクロアナライザー分析にもとづくこの比の値とほとんど一致した。

なお、以上の結果から、E. LL. EVANS らの報告している titanian magnetite とは、格子常数 ( $a_0 = 8.43 \sim 8.44 \text{ \AA}$ ) および Fe 含有量において差があるから、異質のものであろうと考える。

### 3.3 複合酸化物生成量の X 線の定量

前述のように、Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> の混合粉末 (ただし 700°C で 5min 間焼成したもの) に、純粋の 2FeO·TiO<sub>2</sub> をそれぞれ 20, 40, 60, 80% 配合した試料を作り、十分混合した後、X 線回折模様を求め、 $\alpha$  の値を計

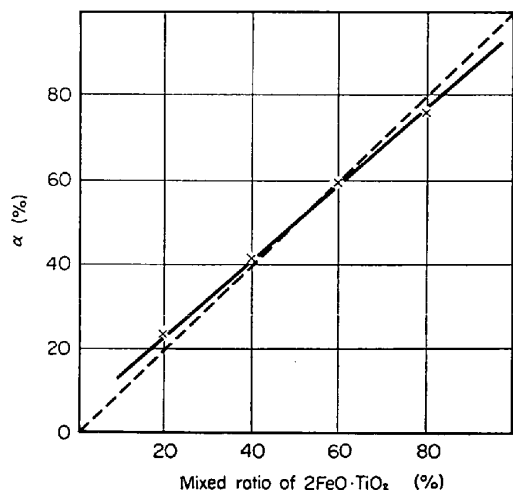


Fig. 4. Relation between the amount of  $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  examined by X-ray diffraction ( $\alpha$ ) and the mixed ratio of  $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ .

算した. この場合純粋の  $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  は T.F.W. BARTH らの報告<sup>10)</sup>を参考にして, A型混合試料を  $1150^\circ\text{C}$  で 20hr 焼成して作成した. 配合量 (生成量の計算値) と  $\alpha$  (生成量の実測値) との関係を図示すると Fig. 4 のようになる. 配合量と  $\alpha$  がまったく一致する場合は, 図中点線で示したような直線関係が得られるはずであるがこの実験結果によると,  $\alpha$  は配合量の多いところでは低く, 少ないところでは高くなる傾向がみられる. しかし配合割合の両端においてその誤差は数%以内であり, また両者の関係は図に示すようにだいたい直線になるものと考えられるから, この図によつて得られた  $\alpha$  の実験値の補正を行なうと, さらに精度は向上するものと考ええる.

### 3.4 複合酸化物の生成速度と活性化エネルギー

#### 3.4.1 $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ について

Fig. 5 に A 型試料の各焼成温度における生成量  $\alpha$  と焼成時間  $t$  との関係を図示した. 実線で示したのが  $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  であり, 参考のため点線で同時に生成した  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  の生成状況を付記した.  $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  の生成量は前述のように X 線的に定量した値であるが,  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  のほうは単に回折模様におけるピークの絶対的な高さで表わしたにすぎない. この  $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  の生成量には焼成温度の低いほど多くなる傾向がみられるが, 前述の鋼試料の熱間圧延過程における生成の場合と同じ傾向であった.

さて固体反応の速度式としては, W. JANDER<sup>11)</sup>, W. E. S. TURNER<sup>12)</sup>, G. GIBSON と R. WARD<sup>13)</sup>, B. SERIN と R. T. ELLICKSON<sup>14)</sup>, 宮城<sup>15)</sup>, A. M. GINSTLING と I. BROUNSHTEIN<sup>16)</sup>, 境野と森谷<sup>17)</sup> などによる多くの式がある. また小松の報告<sup>18)</sup>によると, 拡散過程が律速

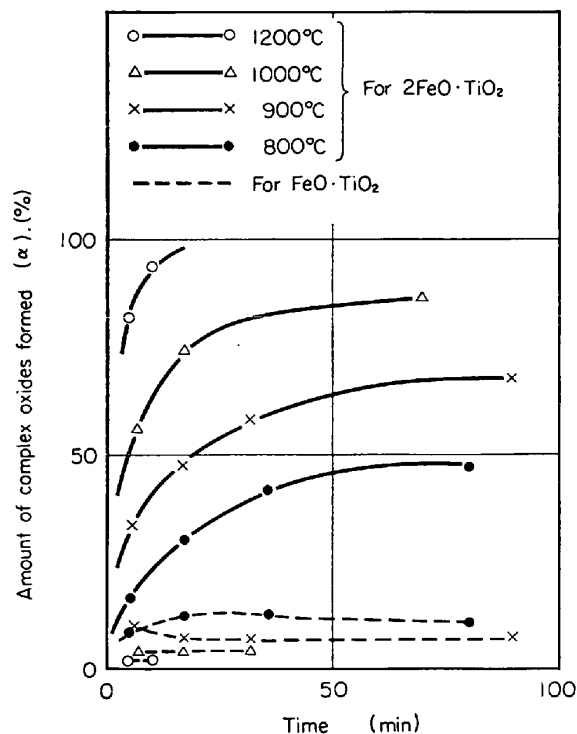


Fig. 5. Relation between the amount of complex oxides formed and reaction time (A specimen).

である粉体間の反応の動力学については, つぎのような仮定のもとに考察する必要がある. (1) 反応粒子は球状である. (2) 反応は成分粒子の接点より生起する. (3) 反応速度は接点の数に比例する. (4) 相互拡散が行なわれる.

Fig. 5 に示した生成速度曲線について, まず一般的な速度式と考えられる拋物線式に対する適合性を検討したが, あまりよく適合しないことがわかった. とくに焼成温度が高くなるほど適合性は悪くなった. つぎに (6) 式に示す JANDER の式 ( $\alpha$  は生成量,  $t$  は反応時間,  $K$  は生成速度) に対する適合性を調べると, Fig. 6 に示すよ

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = K t \quad \dots\dots\dots (6)$$

うに温度が  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  では 40min 以内で,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  では 20min 以内の焼成時間できわめてよく適合することがわかった. なお, 上記の焼成時間を過ぎるとまったく適合しなくなるが, この事実についてはある程度時間が経過すると, 初期の反応と異なる機構によつて反応が進行するものと考えている. この点については, 本実験において明らかにすることができなかったが, これに関する若干の考察は後で述べる.

以上の実験結果から, (1) 式に示したような  $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$  に対する生成反応の初期の反応機構にもとづく活性化エネルギーを, ARRHENIUS の式, (7) 式を用いて

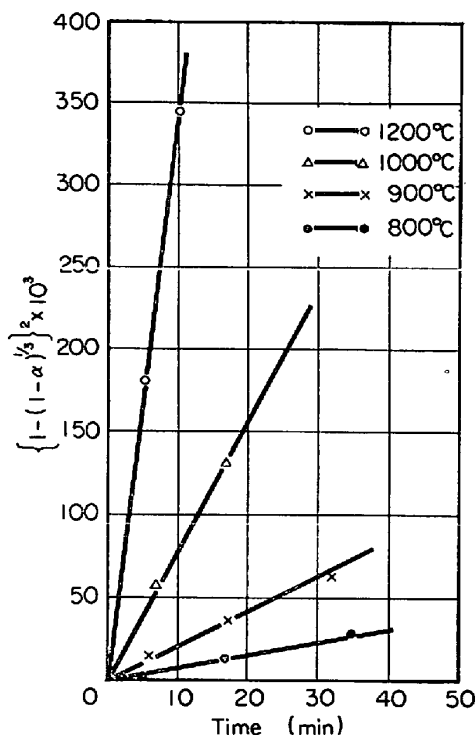


Fig. 6. Relation between calculated value using Jander's equation and reaction time (A specimen).

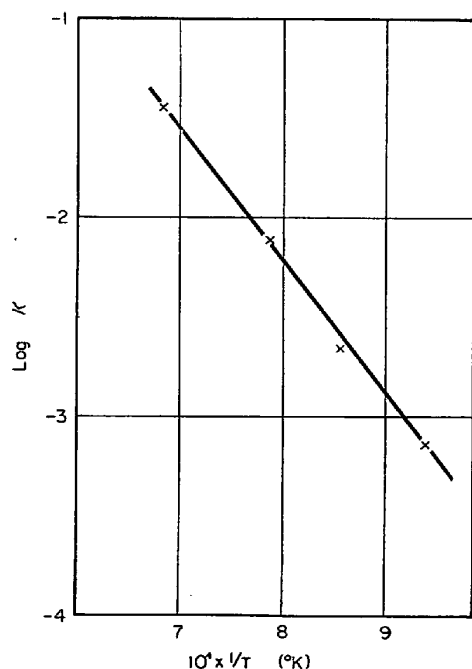


Fig. 7. The logarithm of the rate vs. the reciprocal of the absolute temperature (A specimen).

求めてみる.  $\log K$  と  $1/T$  の関係を最小自乗法によって求めると, Fig. 7 のような直線関係が得られる. この

$$\log K = \log A - Q/2 \cdot 303 R (1/T) \dots \dots \dots (7)$$

$$\text{slope} = -Q/2 \cdot 303 R \dots \dots \dots (8)$$

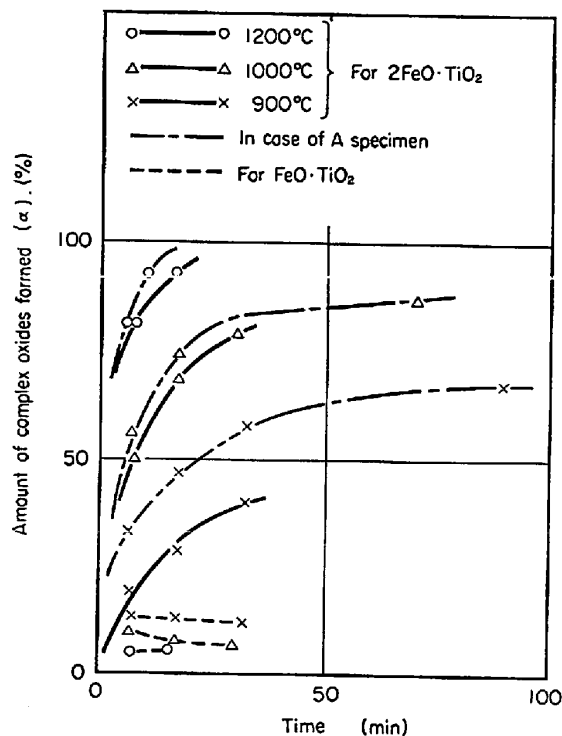


Fig. 8. Relation between the amount of complex oxides formed and reaction time (B specimen).

直線の勾配と活性化エネルギー  $Q$  との間には, (8) 式の関係が存在する. ここに  $A$  は生成速度恒数,  $R$  はガス常数で  $1.98 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K}$  である. また直線の勾配は,  $-0.670 \times 10^4$  であるから,  $Q = 0.670 \times 10^4 \times 4.606 = 30.8 \text{ kcal/mole}$  となる. この値は他の spinel 型複合酸化物の活性化エネルギーと比較して, その生成速度を考慮すると妥当なものとする.

つぎに  $\text{FeO}$  と  $\text{TiO}_2$  から  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  の生成反応, すなわち B 型試料について検討を行なった. Fig. 8 に B 型試料の生成速度曲線を示す. この図には A 型試料の場合と比較するために, Fig. 5 に示した曲線を一点鎖線にて併記した. また図の下部には,  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  の生成量を併示した. この B 型試料による生成速度測定に際しては前にも述べたように,  $\text{FeO}$  が常温で不安定であるために測定結果には, これが原因すると考えられるところのバラッキが生じた. 1 例として生成直後の  $\text{FeO}$  を含む試料を  $1000^\circ\text{C}$  で焼成したときの  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  生成量に対して, 生成 5 日後の  $\text{FeO}$  を含む試料を同温度で焼成したときは, その生成量が約 90% に減じた. したがって Fig. 8 に示した曲線は, この点を若干補正して plot したものである.

図からわかるように B 型試料にもとづく生成速度は, A 型試料に比べて遅く, とくに焼成温度が低いほどその差が大きくなる. すなわち  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  の場合<sup>6)</sup>と同様

の傾向が認められた。また  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  の生成に関しては、逆に A 型試料の場合よりやや多くなる傾向がみられた。

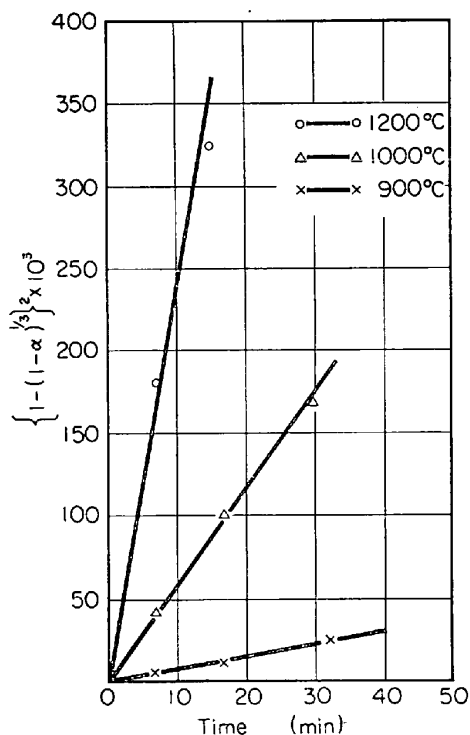


Fig. 9. Relation between calculated value using Jander's equation and reaction time (B specimen).

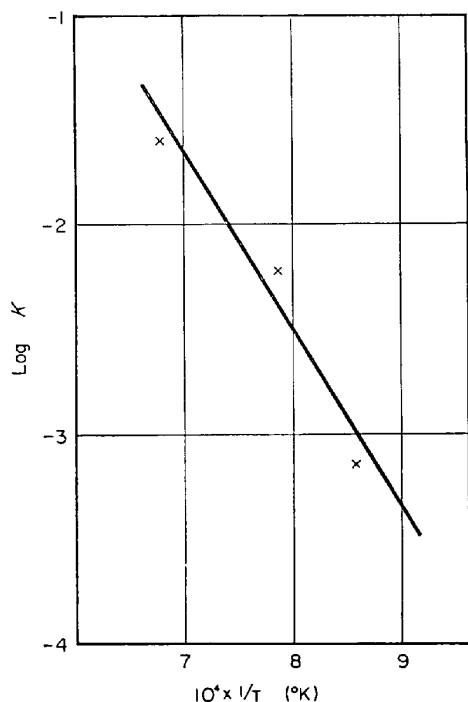


Fig. 10. The logarithm of the rate vs. the reciprocal of the absolute temperature (B specimen).

Fig. 8 に示した結果から、JANDER の式に対する適合性を検討したが、data にバラッキがあつたために、A 型試料の場合のようによい適合性は得られなかつた。しかし Fig. 9 にみられるように、各温度ともに焼成時間が 40min 以内ではだいたい適合することがわかつた。そこで前記の方法にもとづいて、B 型試料における  $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  生成の活性化エネルギーを求めてみた。Fig. 10 に示した  $\log K$  対  $1/T$  の関係はバラッキが大きく、正確な直線を引くことはできなかつたが、図示したように最小自乗法により近似直線を引き、その直線の勾配を求めると、 $-0.847 \times 10^4$  となる。したがつて (8) 式を用いて  $Q$  の大略の値を計算すると  $39.0 \text{ kcal/mole}$  となつた。

この B 型試料による生成速度検討に際しても、上述のようにある一定の焼成時間を経過した後の data は、JANDER の速度式にまったく適合しなくなる傾向が認められた。この場合も前に推察したようにやはりある時間経過した後は、初期反応と異なる反応機構によつて生成が進行するものと考えられる。この点について一般論として考えられることは、本実験のような粉体間の拡散反応による生成においては、初期は surface diffusion によつて、後期は volume diffusion によつて、それぞれ反応が進行するのではないかということである。そして拡散速度は一般に surface diffusion のほうが volume diffusion に比べて 2~4 倍速い<sup>19)</sup>といわれている。本実験結果に対しても、JANDER の式に適合する部分は surface diffusion によつて、その後の部分は volume diffusion によつてそれぞれ生成反応が進行したものと考えすることはできる。ただこのように考えると、焼成温度が高いところでは生成量の 80% 以上が、surface diffusion によつて生成されるのに対して、焼成温度が低い場合は生成量が 50% 以下で volume diffusion に変わるという一見不適当な事実が実験結果に見出される。しかしこれについては Fig. 5 および Fig. 8 に示したように焼成温度が低いほど、また焼成初期に生成されやすい  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  の生成が、 $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  の生成あるいは移行を妨害するのではないかと考えると、上記の考察も一応妥当なものになるが、これは単なる推定であつて、本実験の結果から、上述の反応機構の差異に関して詳細な検討を加えることはできなかつた。

#### 3.4.2 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ について

Fig. 11 に各焼成温度における生成量  $\alpha$  と焼成時間  $t$  との関係を示した。図中試料 B から得られた結果は実線で、また試料 A から得た結果は点線でそれぞれ示した。

図から明らかなように試料 B については、各焼成温度



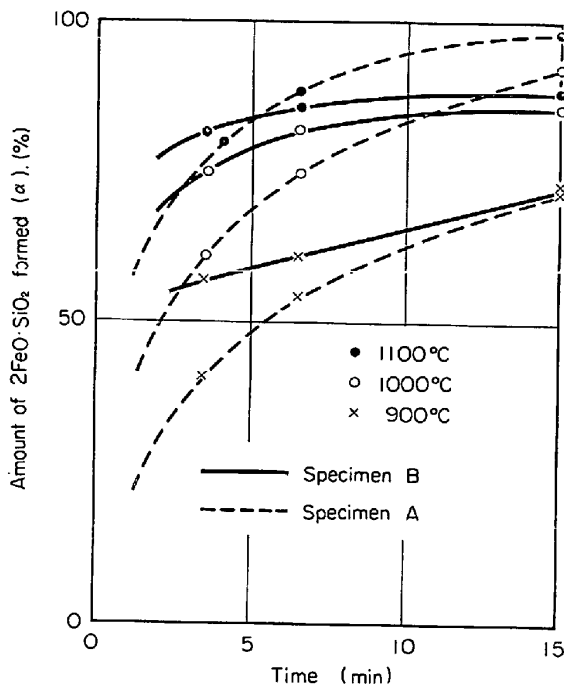


Fig. 11. Relation between the amount of  $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  formed and reaction time.

ともに初期 (3.5min まで) の生成量が大きく、その後の時間経過にともなう生成量増加の傾向はきわめて小さい。それに対して試料Aのほうは、試料Bの結果に比べて初期の生成速度は遅いが、時間とともに生成量は増加し、焼成時間が 15min になると、900°C の場合を除いて、試料Aの生成量のほうが大きくなる。

$\text{SiO}_2$  は Fig. 12 に示した状態図<sup>20)</sup>によると、常温で安定な形態は  $\alpha$  quartz と  $\alpha$  cristobalite であり、amorphous  $\text{SiO}_2$  は一般に不安定であると考えられる。したがって他の物質 (金属酸化物) に対する反応性も、amorphous のほうが大きく、焼成初期の fayalite 生成速度が比較的速いのは、このような理由にもとづくものと推察した。しかし焼成時間増加とともに、quartz を含む試料の生成速度のほうがかえって大きくなることについては、明確な考察ができなかつた。

B. G. BALDWIN はかれの実験報告<sup>9)</sup>のなかで、fayalite はその融点 (1205°C) 以下では分子の移動性がきわめて小さく、粉体間の反応でこれを生成する場合、まず粒子表面に fayalite の層が形成されると、その後の拡散にもとづく生成過程を妨げる。それゆえに焼成時間を延長しても生成量の増加はほとんどみられないと述べている。そしてこの論拠となつたかれの実験結果を Table 3 に示す。本実験においても試料Bの場合には、明らかにこの傾向が認められたが、前述のように試料Aによる結果は、これと異なる傾向を示した。

Table 3 に示した BALDWIN の実験結果と本実験結果

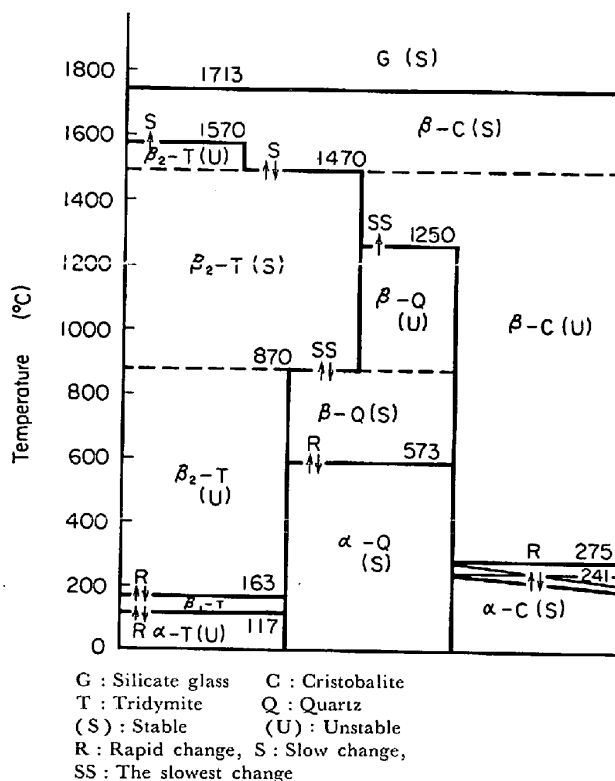


Fig. 12. Phase diagram of  $\text{SiO}_2$ .

Table 3. Relation between the amount of fayalite formed and the reaction time or temperature (after B. G. BALDWIN<sup>9)</sup>).

Reaction temperature : 1100°C

| Time (min)             | 5  | 15 | 30 | 60 | 120 | 24hr |
|------------------------|----|----|----|----|-----|------|
| Amount of fayalite (%) | 35 | 40 | 40 | 40 | 40  | 45   |

Reaction time : 15 min

| Temp. (°C)             | 800 | 900 | 1000 | 1050 | 1100 | 1200 |
|------------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| Amount of fayalite (%) | 5   | 10  | 25   | 35   | 40   | 95   |

Table 4. Effect of particle size on the formation of fayalite (after B. G. BALDWIN<sup>9)</sup>).

Reaction time : 1hr Reaction temperature : 1100°C

| Particle size ( $\mu$ ) | 152—105 | 105—76 | 76—53 | <53 |
|-------------------------|---------|--------|-------|-----|
| Amount of fayalite (%)  | 3       | 3      | 45    | 50  |

を比較すると、同じ焼成条件に対して本実験において得た fayalite 生成量は、はるかに大きい値を示している。このような差異が生じた理由の1つとして、BALDWIN が実験に用いた混合粉末の粒度は 76~53  $\mu$  であつたのに

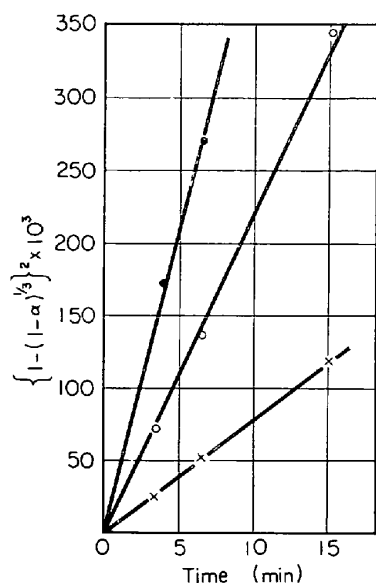


Fig. 13. Relation between calculated value using Jander's equation and reaction time (Specimen B).

対して、本実験においてはこれよりさらに細い  $44\mu$  以下のものを用いたことによると考えてみた。しかし Table 4 に示した同じく BALDWIN の実験結果から、粒度が  $76\mu$  以下のものを用いると、生成量におよぼす粒度の影響は、あまり大きくないと考えられるから、これらの両実験における生成量の差は、BALDWIN が  $\text{FeO}$  と  $\text{SiO}_2$  の混合粉末を用いたのに対して、著者らは  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{SiO}_2$  の混合粉末を用いたことに大きく起因しているものとする。すなわち(3)式反応にもとづく fayalite の生成は、 $\text{FeO}$  と  $\text{SiO}_2$  からの生成に比べてはるかに容易である。このような傾向は蓑輪らによる hercynite 生成に関する実験<sup>6)</sup>や前述の pseudo-brookite 生成に関する実験結果においても認められているので、一般に  $\text{FeO}$  を含む複合酸化物の生成に関して、上述の傾向は明らかに存在するといえる。

つぎに Fig. 11 に示した生成速度曲線が、従来発表されている速度式に適合するかどうかを検討した。試料 B からの結果はいずれの速度式にも適合しなかったが、試料 A による結果は Fig. 13 に示すように、JANDER の式によく適合した。そこで ARRHENIUS の式を用いて、この生成反応の活性化エネルギーを求めてみた。  $\log K$  と  $1/T$  との関係を最小自乗法により求め図示すると Fig. 14 のようになり、この直線の勾配は  $-0.587 \times 10^4$  であるから、 $Q = 0.587 \times 10^4 \times 4.606 = 27.0 \text{ kcal/mole}$  となった。

BALDWIN もやはりこの生成反応に対する活性化エネルギーを求めているが、かれの結果によると  $18 \text{ kcal/}$

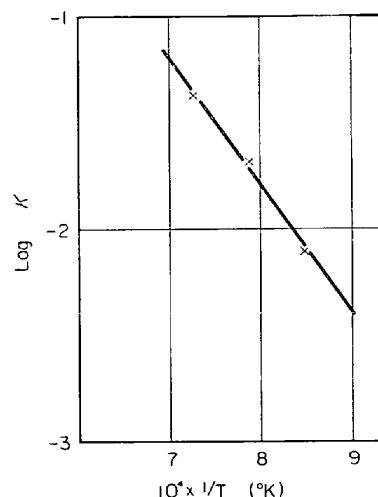


Fig. 14. The logarithm of the rate vs. the reciprocal of the absolute temperature (Specimen B).

mole である。本実験結果と大きい差があるが、この値の求めかたに対する詳細な報告が省略されているので、これに関する考察はできなかった。

#### 4. 結 言

本実験の結果、つぎのことが明らかになった。

(1) 固体鉄と共存する金属酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) は、酸化性雰囲気中で  $1250^\circ\text{C}$  に加熱すると、加熱中に生成した酸化鉄と容易に結合して、短時間の間にそれぞれの複合酸化物に変わる。

(2)  $\text{TiO}_2$  を含む試料の加熱過程において、ilmenite ( $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) より多量に生成される spinel 型の複合酸化物は、pseudo-brookite ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) であることが明らかになった。そしてその X 線回折模様が jacobsite の回折模様とまったく同じであることから、結晶構造は spinel 型の立方晶で、格子常数  $a_0 = 8.499 \text{ \AA}$  なるものと推定した。

(3) 粉体間の反応にもとづいて  $\text{FeO}$  を含む複合酸化物を生成する場合、 $\text{FeO}$  と金属酸化物との混合粉末よりも、 $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および金属酸化物から成る混合粉末による生成のほうがはるかに容易である。

(4) pseudo-brookite の生成速度曲線は、焼成温度が  $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、焼成時間が  $40 \text{ min}$  以内では JANDER の式によく適合する。生成反応の活性化エネルギーは、 $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{TiO}_2$  混合粉末からの生成の場合は  $30.8 \text{ kcal/mole}$ 、 $\text{FeO}$  と  $\text{TiO}_2$  混合粉末からの場合は  $39.0 \text{ kcal/mole}$  となる。

(5) fayalite の生成に関しては、混合粉末に含まれる  $\text{SiO}_2$  が、quartz よりも amorphous  $\text{SiO}_2$  であるほ

うが、焼成初期の生成速度が大きくなる。また、Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および  $\alpha$  quartz 混合粉末からの生成速度曲線は、焼成温度 900~1100°C, 焼成時間 15min 以内では JANDER の式によく適合する。生成反応の活性化エネルギーは 27.0 kcal/mole となる。

### 文 献

- 1) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 52 (1966) 10, p. 1610
- 2) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 870
- 3) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 507
- 4) E. LL. EVANS and H. A. SLOMAN: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), p. 318
- 5) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, (1964), The American Ceramic Society
- 6) 菱輪, 山田, 加藤: 鉄と鋼, 51 (1965) 13, p. 2309
- 7) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 179 (1955), p. 142
- 8) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 177 (1954), p. 312
- 9) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 未発表
- 10) T.F.W. BARTH and E. POSNJAK: Z. Krist., 82, (1932), p. 325
- 11) W. JANDER: Z. Anorg. Chem., 163 (1927), p. 1
- 12) W.E.S. TURNER: J. Soc. Glass Tech., 17 (1933), p. 23
- 13) G. GIBSON and R. WARD: J. Amer. Ceram. Soc., 20 (1943), p. 239
- 14) B. SERIN and R. T. ELLICKSON: J. Chem. Phys., 9 (1941), p. 742
- 15) 宮城: 窯業協会誌, 59 (1951), p. 132
- 16) A. M. GINSTLING and I. BROUNSHTEIN: J. Applied Chem., U.S.S.R., 23 (1950), p. 1327
- 17) 境野, 森谷: 窯業協会誌, 62 (1954), p. 243
- 18) 小松: 窯業協会誌, 65 (1957), p. C 41
- 19) J. H. BROPHY, R. M. ROSE and J. WULFF: The Structure and Properties of Materials, Vol. II, Wiley (1964), p. 82
- 20) 吉木: 鉱物工学, (1959), 技報堂, p. 141

## 鋼中に存在する大型介在物の抽出分離とその観察\*

島 田 春 夫\*\*・武 井 格 道\*\*\*

### The Extraction and Observations of Large Inclusions in Steel

Haruo SHIMADA and Tadamichi TAKEI

#### Synopsis:

(1) The electrolytic extraction with 5% Na-citrate and 10% NaCl electrolyte and the subsequent treatment for purification were elaborately studied and was established the procedure for the complete collection of large inclusions (over ca. 10  $\mu$ ) from the steel specimen.

(2) New methods were established for classifying the extracted inclusions by size, determining the composition of a particle of inclusions and observing the inner structure of inclusions and others.

(3) By utilizing this new method, the distributions of inclusions in the ingot and slab, as well as their size and composition were determined for rimmed, capped and killed steels.

(Received Feb. 5, 1968)

### 1. 結 言

鋼成品の欠陥がしばしば非金属介在物によることはこれまでによく知られており、これに関する観察や分析が多く報告されている。サイズや組成の異なつた種々の介在物が存在していることはとくに注目しなければならないことで小さな鋼試片でも多くの種類の介在物を含んでいる。この観点に立つと、抽出分離した介在物を全体として分析した結果ではむしろ不十分な情報しか得られない。すなわちその結果は互いに異なつてゐる介在物の組成の平均値しか表示しないことになる。したがつて介在

物を各粒子別、あるいは少なくともほぼ同一のサイズ、同一の色をもつた介在物のグループ別に分析するのが望ましい。

介在物の有害な性質はその変形能や硬さと同時にその形態やサイズによつて変化する。介在物の個々の粒子の形態やサイズは研磨試片の中で光学顕微鏡で観察されてきた。介在物の化学組成は今日、エレクトロン・プロ-

\* 昭和42年4月本会講演大会にて発表  
昭和43年2月5日受付

\*\* 八幡製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所

\*\*\* 八幡製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所 工博