



Title	ウスタイト-珪酸-第3酸化物系の被還元性に関する研究
Author(s)	渡辺, 勝也; Watanabe, Katsuya; 谷村, 亭 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 48, 45-54
Issue Date	1968-06-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40885
Type	departmental bulletin paper
File Information	48_45-54.pdf



ウスタイト—珪酸—第3酸化物系の 被還元性に関する研究

渡辺 勝也*

谷 村 亨**

吉井 周雄*

(昭和43年1月16日受理)

Reduction of a Mixture of Wustite, Silica and other Oxides

Katsuya WATANABE*

Toru TANIMURA**

Chikao YOSHII*

(Received January 16, 1968)

Abstract

The effect of other oxides (CaO , MgO , Al_2O_3 and Cr_2O_3) on the reduction of fayalite was studied.

The compounds formed in the mixture were identified by the X-ray diffraction method. The mixture was reduced in hydrogen at a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ using a quartz spring balance.

Wustite in the mixture of fayalite and other oxides with the exception of CaO was reduced at the same rate as pure fayalite. However, when CaO was introduced, the reduction of fayalite commenced from lower temperatures.

A mixture of wustite, silica and other oxides was heated for 24 hrs at $1,000^\circ\text{C}$ in Ar atmosphere and was then reduced in the thermobalance. By the addition of CaO , a large part of silica formed Ca_2SiO_4 and wustite was liberated. Thus the reducibility of this sintered mass was improved. By an addition of MgO , solid solutions of FeO and MgO , and of fayalite (Fe_2SiO_4) and forsterite (Mg_2SiO_4) were formed. These solid solutions were less reducible than wustite or fayalite. By an addition of Al_2O_3 or Cr_2O_3 , fayalite and hercynite (FeAl_2O_4) or chromite (FeCr_2O_4) was formed in the mixture. Hercynite or chromite showed a higher reducibility than fayalite.

* 冶金工学科

** 株式会社神戸製鋼所中央研究所

* Department of Metallurgical Engineering

** Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., Kobe

1. 緒 言

一般に焼結鉄を製造する際に鉄鉱石中に種々の脈石分を含み、またコークスの灰分が共存するため、それらがウスタイトや硅酸と反応して被還元性に影響をおよぼすことが予想されるがその詳細は不明である。著者等はウスタイトと硅酸の外に第3の酸化物として石灰・マグネシア・アルミナ・酸化クロムを加えて、それによるファヤライトの生成の変化並びに現われる化合物と被還元性を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料調製

ウスタイトは蓆酸第一鉄をアルゴン気流中で加熱分解して作った。

硅酸は市販特級のシリカゲルを700°Cで脱水乾燥したものを用いた。また出来るだけ純粋な天然石英を粉砕したものも用いた。

石灰は市販の特級炭酸カルシウムを空気中で1,200°Cで熱分解して乾燥器中に貯えたものを用いた。

酸化マグネシウム、アルミナ、酸化クロム、酸化チタンは市販特級試薬を800°Cに加熱し脱水したものを用いたが、アルミナは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ であった。

ファヤライトは前報¹⁾と同様に作製した。このファヤライトに他の酸化物を混合して還元を行なった場合を実験(A)とした。また、ウスタイト・硅酸・第3酸化物を混合し加圧整形してアルゴン気流中で1,000~1,100°Cに加熱して充分反応させたものを用いて還元を行なった場合を実験(ps)とした。

実験に供した試料は325 mesh以下のものを用い、石英スプリング熱天秤により等速昇温過程の重量減少を測定した。還元剤は前報と同様に水素および炭素を併用した。昇温速度は4~5°C/minとした。

3. 実験結果と考察

3.1 石灰添加の場合

実験に供した試料の成分ならびに還元前後の試料重量をTable 1に示した。また熱天秤による還元減量の状況をFig. 1 a, Fig. 1 bに示した。

Fig. 1 aはファヤライト組成のものにCaOを加え、その量が $2\text{CaO}\text{-SiO}_2$ に必要な量より過剰に配合したものでFig. 1 bはCaOとFeOの含量が $2\text{MO}\cdot\text{SiO}_2$ の組成に相当するよう配合したものである。

実験1(ps)は過剰にCaOを配合して焼結したもので、ファヤライトの生成は抑えられて $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ とウスタイトとなっている。そしてこの還元曲線ではBC部(400~500°C)でウスタイトの還元のみが起って、更に昇温しても重量変化が現われない。実験2(A), 3(A)はファヤ

Table 1. Preparation of Sample and Reduction

Exp. No.	Preparation	Addition	Chemical constitution (%)	Sample Weight	
				before Reduction (mg)	after Reduction (mg)
1 (ps)	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \xrightarrow[60 \text{ min}]{1,000^\circ} \text{FeO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$		CaO 35.5 FeO 45.5 SiO ₂ 19.0	100.0	85.5
2 (A)	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow[5 \text{ hr}]{1,000^\circ} \text{Fe}_2\text{SiO}_4 < 325 \text{ mesh}$	CaO	CaO 35.5 FeO 45.5 SiO ₂ 19.0	116.3	104.6
3 (A)	Fe_2SiO_4	CaO	CaO 50.4 FeO 35.0 SiO ₂ 14.6	201.8	187.0
4 (ps)	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \xrightarrow[60 \text{ min}]{1,100^\circ} \text{FeO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$	C	CaO 29.0 C 18.3 FeO 37.2 SiO ₂ 12.0	123.3	85.0
5 (A)	Fe_2SiO_4	CaO C	CaO 41.1 C 18.3 FeO 28.6	123.3	91.7
6 (ps)	$(2\text{FeO} + \text{SiO}_2) + 0.1(2\text{CaO} + \text{SiO}_2) \xrightarrow[24 \text{ hr}]{1,000^\circ} \text{Fe}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$		CaO 6.5 FeO 63.5 SiO ₂ 30.0	135.5	115.0
7 (ps)	$(2\text{FeO} + \text{SiO}_2) + 0.5(2\text{CaO} + \text{SiO}_2) \xrightarrow[24 \text{ hr}]{1,000^\circ} \text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$		CaO 19.5 FeO 49.3 SiO ₂ 31.2	141.2	124.0
8 (ps)	$(2\text{FeO} + \text{SiO}_2) + (2\text{CaO} + \text{SiO}_2) \xrightarrow[24 \text{ hr}]{1,000^\circ} \text{Ca}_2\text{SiO} + \text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$		CaO 29.3 FeO 38.8 SiO ₂ 31.9	151.6	137.0
9 (ps)	$(2\text{FeO} + \text{SiO}_2) + 3.5(2\text{CaO} + \text{SiO}_2) \xrightarrow[24 \text{ hr}]{1,000^\circ} \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$		CaO 45.9 FeO 20.6 SiO ₂ 33.0	86.4	80.4

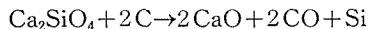
ライトに CaO を混合して還元したものである。

2 (A), 3 (A) および 5 (A) の実験で A' B 部 (250~350°C) で従来見られなかった重量減少が現われた。これは CaO を配合して焼結したものには現われず、混合して還元した場合のみ現われるのであって、混合した CaO の含有水分の蒸発によるものであった。したがってこのような試料では Table 1 の還元前試料重量はこの水分量を差し引いた値である。

実験 2 (A), 3 (A) の還元挙動は、前報のファヤライト単味の還元曲線と同様で CaO を添加したことによる変化はなかった。

実験 4 (ps) は実験 1 (ps) に炭素を混合して水素気流中で還元したもので、BC 部と DE 部

(1,100°C 以上) で還元が進行している。この試料はウスタイトと Ca_2SiO_4 からなっているので DE 部では



が起っているものと考えられる。

実験 5 (A) はファヤライトに CaO と炭素を混合した場合で、前報のファヤライトの場合と殆ど同じであるが、DE 部が 800°C より 1,150°C と範囲が広がっている。これは高温でファヤライトと石灰が一部反応してウスタイトを遊熱させるために低い温度より還元が始まり、そしてファヤライト組成が昇温と共に $\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$ と変化して行くために高温まで FeO の還元が起っているのであろう。また EF 部の反応開始温度は 1,200°C でファヤライトの場合より 100°C 高いのも硅酸が CaO と反応して還元しにくくなっているのであろうと推察した。

Fig. 1 b の実験群は M_2SiO_4 の組成を保ちつつ、ファヤライトの FeO の代りに CaO を次第に増加させて配合したもので X 線回折で遊離のウスタイトが観察されるが CaO が増すと共にウスタイト中に CaO が固溶して来る。そして $\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$ の固溶体又は Ca_2SiO_4 が生成して来ることが分った。これらを還元すると、実験 6 (ps) では硅酸塩の還元部分は DE 部 (550~950°C) と EF 部 (950~1,100°C) の 2 部分に別れている。DE 部はファヤライトの FeO の、EF 部は $\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$ の FeO の還元に対応するようである。

実験 7 (ps) は硅酸塩の還元開始点 D 点は 800°C でそれより広い温度範囲にわたって還元が進み、ファヤライトの還元が始って FeO が減少するとともに $\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$ の x が次第に大きくなって難還元性の固溶体となって行く。そして実験 8 (ps) では更に FeO の代りに CaO が増して、遊離ウスタイト中の固溶 CaO の量が増し被還元性は悪くなり B から C' まで緩慢な還元が起る。

実験 9 (ps) は X 線回折で Ca_2SiO_4 が大量に見られる試料で、還元曲線も実験 1 (ps) と殆ど同じであった。

CaO はウスタイトと固溶し、またファヤライトは Ca_2SiO_4 と固溶するし、 SiO_2 に対し FeO よりも CaO は強い親和力を持っているので、ファヤライトの生成を抑制し被還元性を向上するが CaO を固溶した FeO は遊離 FeO よりも被還元性を悪くしている。

3.2 酸化マグネシウム添加の場合

実験に供した試料の成分と還元前後の試料の重量を Table 2 に示した。そして還元減量の変化を Fig. 2 に示した。

MgO はウスタイトと固溶体を作り、またファヤライトと Mg_2SiO_4 と固溶体を作ることが知られている。そして実験 (ps) の試料は X 線折回によりこれらの固溶体が同定されている。実験 10 (ps), 11 (ps) の還元曲線にて遊離ウスタイトの還元を示す BC 部とウスタイトと MgO の固溶体で難還元性となったものの還元減量を示す CC' 部がある。高温部の硅酸塩の還元を示す DE 部はファヤライトのものより非常におそく $\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$ の還元が起っていることを

Table 2. Preparation of Sample and Reduction

Exp. No.	Preparation	Addition	Chemical Constitution (%)	Sample Weight	
				before Reduction (mg)	after Reduction (mg)
10 (ps)	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 + 0.35\text{MgO} \xrightarrow[30\text{ min}]{1,100^\circ} \text{Fe}_{2-x}\text{Hf}_x\text{SiO}_4$		MgO 6.6 FeO 65.8 SiO ₂ 27.5	106.7	90.7
11 (ps)	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 + 1.07\text{MgO} \xrightarrow[30\text{ min}]{1,100^\circ} \text{Fe}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$		MgO 17.5 FeO 58.2 SiO ₂ 24.5	114.4	98.3
12 (A)	Fe_2SiO_4	MgO	MgO 17.4 FeO 58.2 SiO ₂ 24.4	108.5	93.6

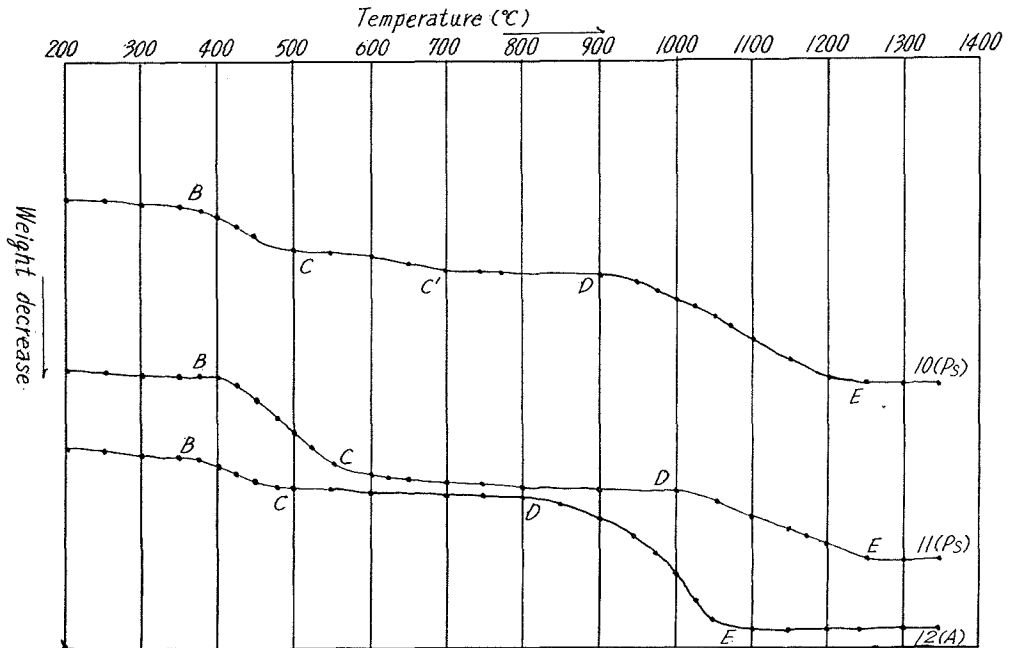


Fig. 2. Reduction Curve of Wustite-Silica Compound added Magnesium-oxide.

示し、還元開始および終了の温度も MgO の増加と共に高くなっており、 Mg_2SiO_4 の固溶によりファヤライトは難還元性となっている。

これに対し実験 12 (A) は MgO を混合したもので還元開始温度 D 点はファヤライトのものよりやや低い。これは還元初期には MgO がファヤライトの還元で生成した SiO_2 と化合してファヤライトの還元を促進していると考えられる。しかし、生成した Mg_2SiO_4 はファヤライトに固溶するので還元終了温度はやや高くなるが、その影響は配合して焼結した試料に比べると著しく弱い。

3.3 アルミナ・酸化クロム添加の場合

Al_2O_3 と Cr_2O_3 はファヤライトに対し非常に良く似た挙動をする。供試試料の成分の還元前後の重量は Table 3 に、そして還元過程はそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に示した。

実験 13 (ps) の試料はウスタイト粉末と Al_2O_3 粉を混合加圧成形してアルゴン中で $1,000^\circ\text{C}$ で 15 時間加熱して合成したもので X 線回折により FeAl_2O_4 (Hercynite) として固定された。この還元曲線を見るとハースナイト中の FeO の還元開始および終了温度はおのおの 850°C , $1,000^\circ\text{C}$ にてファヤライトよりやや低い温度である。

実験 14 (ps) の試料は X 線回折でハースナイトとファヤライトよりなっている。そして還元曲線では DE 部と EF 部の二部分があって、DE 部はハースナイトのものと完全には一致しないがそれに相当するようで、EF 部はファヤライトのものに一致している。

実験 15 (A) はファヤライトに Al_2O_3 を混合したもので還元曲線は遊離ウスタイトの還元 of BC 部と高温の DE 部よりなる。DE 部の開始温度は 600°C でファヤライトのものより低い。が終了温度はファヤライトのものと同じである。これはファヤライト中の SiO_2 が Al_2O_3 と化

Table 3. Preparation of Sample and Reduction

Exp. No.	Preparation	Addition	Chemical Constitution (%)	Sample Weight	
				before Reduction (mg)	after Reduction (mg)
13 (ps)	$\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ $\xrightarrow[6 \text{ hr}]{1,000^\circ}$ FeAl_2O_4		Al_2O_3 58.7 FeO 41.3	165.7	150.5
14 (ps)	$2\text{FeO} + 0.4\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ $\xrightarrow[30 \text{ min}]{1,000^\circ}$ $\text{FeAl}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$		Al_2O_3 28.6 FeO 50.4 SiO_2 21.0	103.2	91.3
15 (A)	Fe_2SiO_4	Al_2O_3	Al_2O_3 50.0 FeO 35.3 SiO_2 14.7	297.4	272.4
16 (ps)	$\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ $\xrightarrow[15 \text{ hr}]{1,000^\circ}$ FeCr_2O_4			49.9	45.7
17 (ps)	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 + 0.05\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\xrightarrow[30 \text{ min}]{1,000^\circ}$ $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$		Cr_2O_3 12.7 FeO 61.6 SiO_2 25.7	217.5	187.5
18 (ps)	$2\text{FeO} + \text{SiO}_2 + 0.1\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\xrightarrow[30 \text{ min}]{1,000^\circ}$ $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{SiO}_4$		Cr_2O_3 22.5 FeO 54.7 SiO_2 22.8	184.4	161.2
19 (A)	Fe_2SiO_4	Cr_2O_3	Cr_2O_3 13.2 FeO 61.2 SiO_2 25.5	240.5	208.7

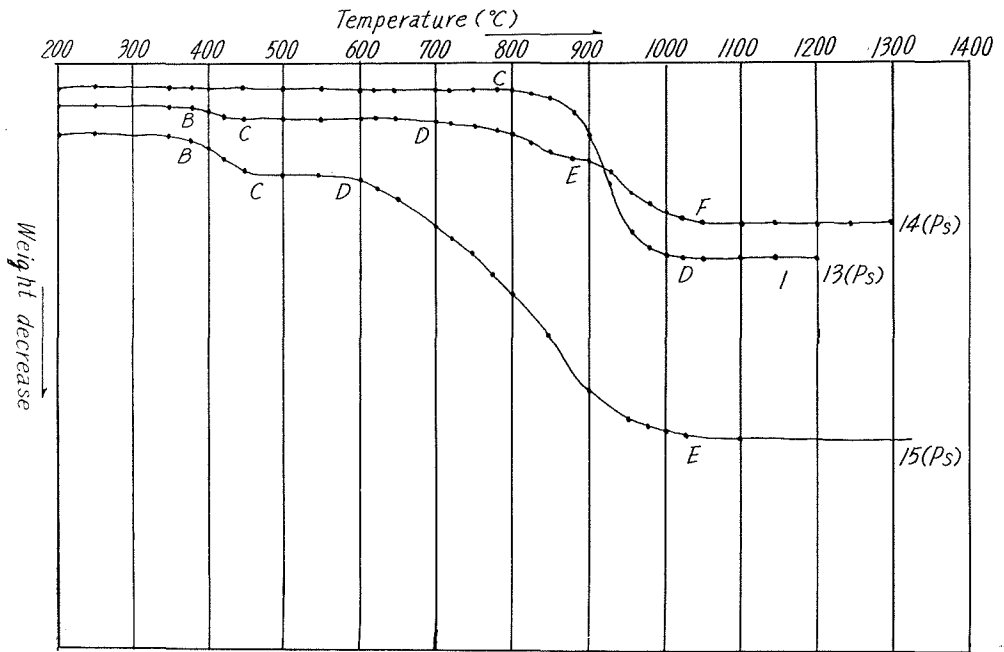


Fig. 3. Reduction Curve of Wustite-Silica Compound added Alumina.

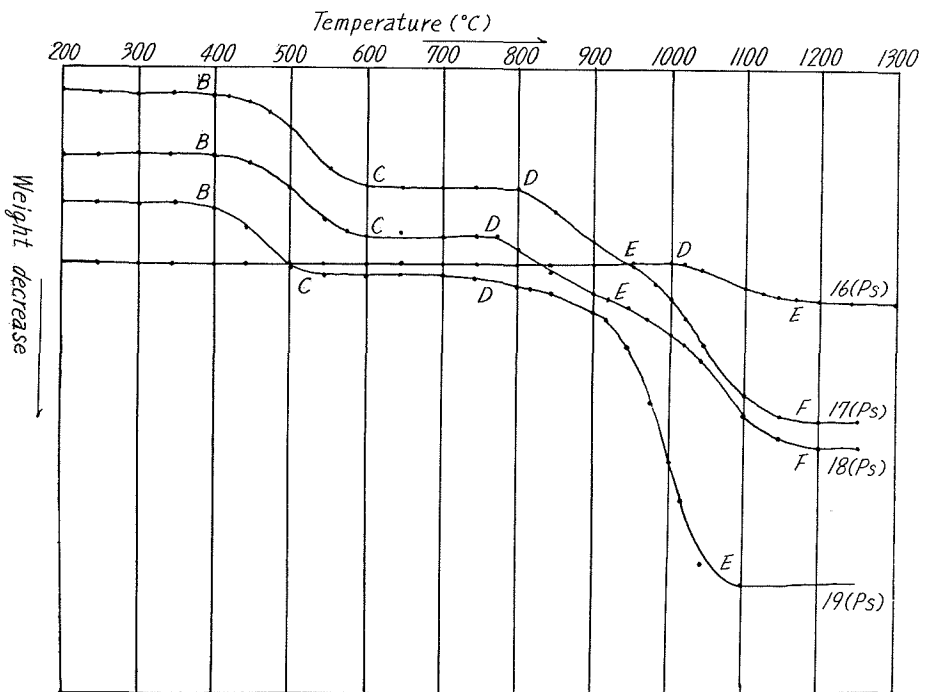


Fig. 4. Reduction Curve of Wustite-Silica Compound added Chromium-oxide.

化合物か或はそれに近い関係を持って FeO との結合を緩め還元し易くしていると考えられる。しかし SiO₂ と Al₂O₃ の完全な化合物の形成は時間を要するので X 線的には同定されなかった。

実験 16 (ps) の試料は、ウスタイトと酸化クロムより FeCr₂O₄ (chromite) を合成したもので X 線的にも確認された。これの還元曲線は Fig. 4 に示すように 1,000°C より還元が開始し 1,150°C で完了する。

実験 17 (ps), 18 (ps) の試料は X 線回折によりファヤライトとクロマイトよりなっていた。これを還元すると遊離ウスタイトの BC 部の外に DE 部, EF 部がそれぞれファヤライトとクロマイト中の FeO の還元減少量である。

Al₂O₃ 添加の実験 14 (ps) と Cr₂O₃ 添加の実験 18 (ps) について還元状況を解析すると Table 4 のようになる。ハーンナイト (またはクロマイト), は FeO と Al₂O₃ のモル比が 1 であ

Table 4. Analysis of Behavior of Reduction

a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
Experiment No.	Sample Weight (mg)	Weight decrease (mg)	Weight Decrease in D-E (mg)	Weight Decrease in E-F (mg)	Mole of FeO equivalent to D-E	Mole of FeO equivalent to E-F	Mole of Al ₂ O ₃ or Cr ₂ O ₃ in Sample	$\frac{h}{f}$	$\frac{h}{g}$
14 (ps)	103.2	11.9	3.8	6.8	0.00024	0.00042	0.00028	1.16	0.67
18 (ps)	184.4	23.2	4.5	12.1	0.00028	0.00076	0.00027	0.95	0.35

る。Table 4 でもし DE 部がハーンナイトまたはクロマイトの還元であるとするとき i 欄のように殆ど 1 となる。しかるに、もし EF 部がハーンナイトまたはクロマイトの還元であるとするとき j 欄のように著しく 1 と異なっている。それ故 DE 部はハーンナイトまたはクロマイトの FeO の還元で単味のものより低い温度で起っているが、ファヤライトは還元温度が殆ど変らない。

実験 19 (A) はファヤライトに Cr₂O₃ を混合したもので DE 部の還元開始温度は 17 (ps), 18 (ps) とほとんど同じである。これは還元の加熱中にファヤライトはクロマイトに次第に変化して行くのではなからうかと考えている。

4. 結 言

ウスタイトと硅酸の外に第3の酸化物を加えた場合に等速昇温過程で還元を行なった。

1) ファヤライトに CaO, MgO, Cr₂O₃ を混合して水素で還元した場合にはファヤライトの還元著しい影響は示さなかった。しかし Al₂O₃ はファヤライトの分解を促進するようで 600°C より還元が開始された。

2) 第3酸化物を配合してアルゴン中で加熱焼結した試料について還元を行なった。

CaO は少量の添加では Ca_xFe_{2-x}SiO₄ を生じ難還元性になるが試料中の SiO₂ を Ca₂SiO₄ として固定する位十分に添加すれば、ウスタイトが遊離されて被還元性は改善される。

MgO の添加はいかなる割合でも $\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x}\text{SiO}_4$ が生成して還元性は悪くなる。

Al_2O_3 , Cr_2O_3 はその添加量に応じて FeAl_2O_4 , FeCr_2O_4 を生じ、何れもファヤライトよりも低温で還元が行なわれる。

文 献

- 1) 吉井・渡辺：北大工学部報告 (本誌).