

622341-1-185:546.723'41 No.64169
 (7) CaO-Fe₂O₃ 二元系カルシウムフェライトの性質に関する研究

(自溶性焼結鉄の性状に関する研究—I)

東北大学選鉄製錬研究所 1/P1574~1577
 工博 三本木貢治・工博 大森 康男
 東北金属工業, 仙台製造部
 戸板 公志
 東北大学選鉄製錬研究所○浅田 実

Study on the Properties of Three Calcium Ferrites in the CaO-Fe₂O₃ Binary System.

(Study on the properties of self-fluxing sinter—I)

Dr. Koji SANBONGI, Dr. Yasuo OMORI,
 Kohshi TOITA and Minoru ASADA.

I. 緒 言

焼結鉄の性質におよぼす因子の一つに鉄物組織があげられる。とくに最近の自溶性焼結鉄においては、石灰石配合量の増加にともない組織中に占めるカルシウムフェライトの量が増し、焼結鉄の性質、とくに被還元性におよぼす影響は大きく、すでに数多くの報告がなされている。また、カルシウムフェライトの性質に関する報告も多く、J. O. EDSTRÖM¹⁾, B. PHILLIPS & A. MUAN²⁾らは CaO-Fe₂O₃ 系平衡状態図を確立し、本系の被還元性についても S. WATANABE³⁾が二元系カルシウムフェライトの被還元性は良好であると報告している。著者らは、自溶性焼結鉄鉄物組織の性質に関する一連の研究を行なうにあたり、まず二元系カルシウムフェライトの基礎的実験を行なったので報告する。

II. 供 試 試 料

供試試料は、J. O. EDSTRÖM¹⁾, B. PHILLIPS & A. MUAN²⁾の CaO-Fe₂O₃ 系平衡状態図にもとづき、特級三酸化鉄と修酸カルシウムを配合した。配合試料はまず 800°C で予焼する。予焼後水約 5wt% を添加し攪拌搗潰機にて十分に混合したのち、10kg/cm² の圧力で 10mm×10mm のペレットに加圧成型する。この成型試料を白金坩堝に装入しエレマ電気炉にて焼成する。hemi および mono カルシウムフェライトについては

溶融点以上に加熱したのち、hemi カルシウムフェライトは 1215°C, mono カルシウムフェライトは 1200°C に 24hr 保持し、di カルシウムフェライトは 1250°C で 24hr 保持した。

III. 結果および考察

上記条件にて合成した試料について顕微鏡観察、X線回折、硬度試験および還元試験を行ないつぎの結果をえた。

(1) 顕微鏡観察

試料をエメリー紙にて粗研磨したのちアルミナ乳剤にて琢磨仕上げした。研磨試料について腐食試験を行なうため腐食液として、1:1HCl(60°C), conc HNO₃, 1:5HF アルコール溶液を用いた。腐食結果を Table 1 に示す。三種類カルシウムフェライトに関する鉄物学的研究はすでに数多く報告されており、とくに、K. P. HASS, G. BITSIANES & T. L. JOSEPH⁴⁾は合成試料の顕微鏡観察から、mono カルシウムフェライトは明灰色、di カルシウムフェライトは暗灰色、hemi カルシウムフェライトはその中間色と同定している。Table 1 の反射検鏡結果から、mons および hemi カルシウムフェライトはともに灰色を示し、長時間の腐食により hemi カルシウムフェライトが極めてわずかに侵されることから、反射検鏡による両者の同定は困難と考えられる。

(2) X 線 回 折

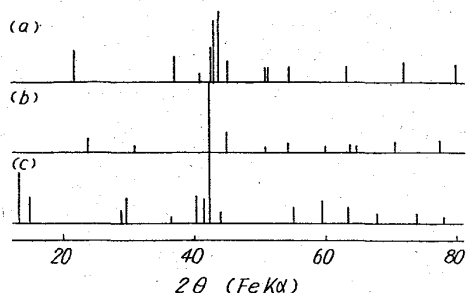
カルシウムフェライトの X 線回折に関する標準資料は mono および di カルシウムフェライトでは ASTM カードがあり、hemi カルシウムフェライトについては、H. CHESSIN & E. T. TURKDOGAN⁵⁾, B. PHILLIPS & A. MUAN²⁾, 吉井, 渡辺⁶⁾の研究報告がある。著者らは合成試料を -320 メッシュに粉砕し、自記 X 線装置(ガイガーフレックス)によつて X 線回折を行なった。回折条件は各試料とも、Fe ターゲット, Mn フィルター, 30 KVP, 10mA で回折角 2θ は 15~85° である。Fig. 1 に hemi, mono および di カルシウムフェライトの X 線回折チャートを、Table 2 に hemi カルシウムフェライトについて比較のために他の研究者のデータと著者らの結果を示す。X 線回折結果から、mono および di カルシウムフェライトの回折線は標準資料とよい一致が認められた。また、hemi カルシウムフェライトについては、X 線強度のピークは回折角 2θ=43.5° で d=2.612

Table 1. Results of the reflective microscope for three calcium ferrites.

Sample	Color	Etchants		
		1:1 HCl(60°C)	Conc HNO ₃	1:5 HF alcohol
Hemicalcium ferrite	Grey*	Unetched	Unetched	Unetched
Monocalcium ferrite	Grey**	Unetched	Unetched	Unetched
Dicalcium ferrite	Dark grey	Brownish brack	Brownish brack	Brownish brack

* Hemicalcium ferrite: Some greenish grey.

** Monocalcium ferrite: Some light grey.



(a) Hemicalcium ferrite, (b) Monocalcium ferrite
(c) Dicalcium ferrite.
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of three calcium ferrites.

Table 2. Comparison of X-ray diffraction data for Hemicalcium ferrite.

CHESSIN & TURKDOGAN ⁵⁾		PHILLIPS & MUAN ²⁾		YOSHII & WATANABE ⁶⁾		Authors	
d	I	d	I	d	I	d	I
15.13	S			15.87	S		
5.136	SB	5.26	15	5.216	S	5.265	S
		5.03	15	5.195	S		
3.189	S			3.061	S		
2.996	VSB	3.00	35	2.999	VSB	3.004	S
2.862	S	2.89	25	2.895	SB	2.889	m
2.801	m	2.76	35	2.764	S	2.774	S
		2.62	50	2.625	S	2.630	S
2.590	VS	2.60	100	2.610	VS	2.612	VS
2.473	S	2.55	25	2.558	m	2.529	S
2.229	S			2.252	W	2.254	m
2.184	S					2.242	m
2.159	m	2.14	15	2.144	S	2.117	m
1.872	mB	1.98	20	1.979	mB	1.842	S
1.728	VS	1.73	20	1.735	S	1.732	m
1.714	S	1.72	20	1.724	m	1.724	m
1.641	S	1.68	15	1.693	m	1.694	S
1.541	S	1.65	20	1.648	m	1.541	m
1.496	S	1.51	15	1.502	S	1.487	S
1.442	S	1.50	15	1.449	m	1.454	S

Åとなり, H. CHESSIN & E. T. TURKDOGAN⁵⁾, B. PHILLIPS & A. MUAN²⁾, 吉井, 渡辺⁶⁾らの結果とよく一致している。

(3) 微小硬度

鉱物組織の同定には顕微鏡観察, X線回折などが一般に用いられており, 硬度による同定は測定が困難で, しかも測定値にバラツキがあるため特定の鉱物にのみ適用されてきた。焼結鉱中のカルシウムフェライトについて

Table 3. Results of microhardness of three calcium ferrites.

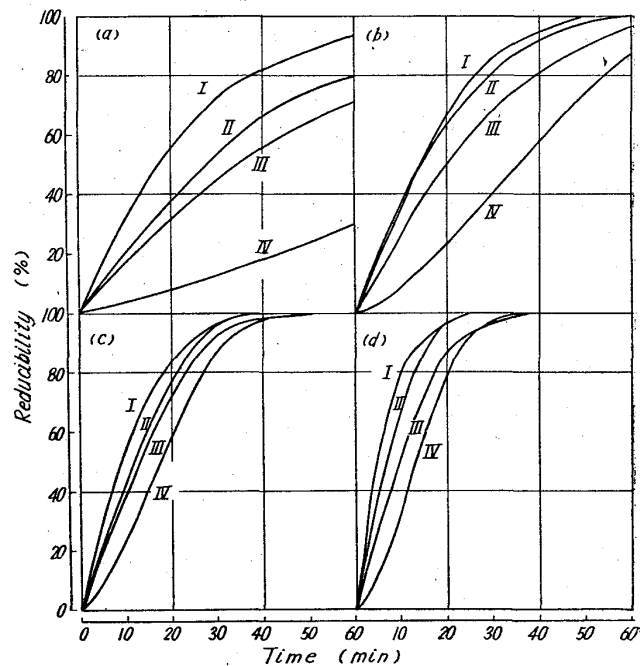
Sample	Microhardness, HV.					
	Load, 50 g			Load, 100 g		
	n*	m*	σ*	n	m	σ
Hemicalcium ferrite	3	593	7.8	5	632	44.0
Monocalcium ferrite	3	744	22.5	5	855	34.2
Dicalcium ferrite	—	—	—	—	—	—

* n=Number of test. m=Average. σ=Standard deviation.

も結晶粒が微細で測定が困難なため硬度として信頼すべき値が報告されていない。本研究においては, 顕微鏡的に, またX線回折により同定した三種類のカルシウムフェライトについて, 島津製微小硬度計を用いて硬度を測定した。その測定結果を Table 3 に示す。di カルシウムフェライトは非常に脆く荷重の増加により結晶粒が破壊されたが, hemi カルシウムフェライトは荷重 100 g で 632HV, mono カルシウムフェライトは 875HV と明らかな差が認められた。以上の結果から, 反射検鏡においては比較的的同定困難である mono および hemi カルシウムフェライトは微小硬度計の併用により容易に同定されるものと考えられる。

(4) 還元試験

カルシウムフェライトの被還元性に関して, S. WATANABE³⁾ は hemi カルシウムフェライトの被還元性が最も良好であると報告している。また, R. L. RUECKL⁷⁾ は三種類のカルシウムフェライトの還元反応の速度論的考察を行ない, 化学反応が律速であると報告している。著者らも実験室的に合成した試料について, 理学電機製示

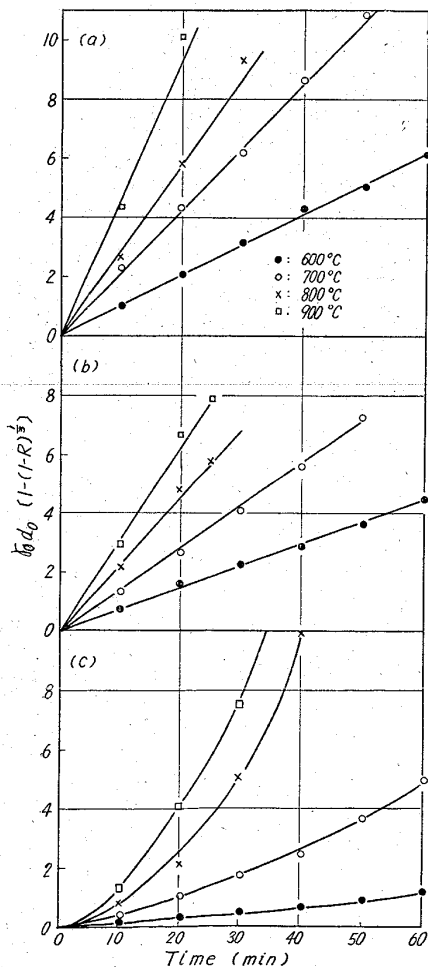


I: Hematite, II: Hemicalcium ferrite
III: Monocalcium ferrite, IV: Dicalcium ferrite
(a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C (d) 900°C
Fig. 2. Reduction with H₂ 100 cc/min for three calcium ferrites.

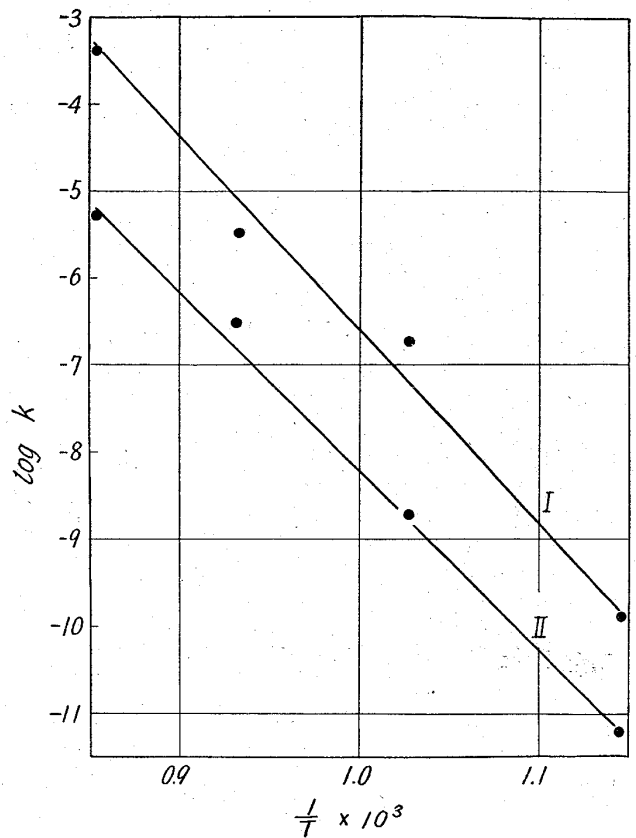
差熱天秤を用いて還元試験を行なった。還元試料は 100 ~ 150 メッシュに破碎，篩別し粒度を一定とした。還元試験は，まず調整した試料を 500mg 秤量し，還元ガス 100cc/min の流速にて還元を開始する。還元ガスは水素を用い，還元温度は各試料とも 600°C, 700°C, 800°C, 900°C の各温度とし還元時間は 60min とした。なお比較のためにヘマタイトの還元も行なっている。以上の還元試験より求めた還元曲線を Fig. 2 に示す。図から明らかなごとく，カルシウムフェライトの被還元性はヘマタイトより幾分劣るが，三種類のカルシウムフェライトを比較した場合，各温度において hemi カルシウムフェライトの被還元性が最も良好であることが認められた。さらにこれらの還元曲線より，Mchewan の式⁸⁾ (1) の適用性を吟味し還元反応を検討した。

$$r_0 d_0 [1 - (1 - R)^{1/3}] = kt \dots\dots\dots (1)$$

ここで r_0 は試料半径， d_0 は還元により除去される酸素の密度は， R は還元率， k は反応速度定数， t 時間を示す。試料半径 r_0 は 100 メッシュ (0.147mm) と 150 メッシュ (0.104mm) の平均値，すなわち 0.126mm とし， d_0 は計算で求めた。三種類のカルシウムフェライトについて (1) 式の関係を図示すれば Fig. 3 のごとくである。Fig. 3 より hemi および mono カルシウ



(a) Hemicalcium ferrite, (b) Monocalcium ferrite
(c) Dicalcium ferrite
Fig. 3. $\gamma_0 d_0 [1 - (1 - R)^{1/3}]$ V. S. time for three calcium ferrites.



I : Hemicalcium ferrite $E_a=9900$ cal/mol
II : Monocalcium ferrite $E_a=9500$ cal/mol
Fig. 4. Logarithmic plot of reaction rate V. S. reciprocal temperature for hemi-and mono-calcium ferrite.

ムフェライトに関しては，R. L. RUECKL の報告と同様に (1) 式が満足されている。Fig. 3 より $\log k$ と $1/T$ の関係を示せば，Fig. 4 のごとくで，その勾配よりおのおののカルシウムフェライトの活性化エネルギーがえられ，hemi カルシウムフェライトでは $E_a=9900$ cal/mol，mono カルシウムフェライトでは $E_a=9500$ cal/mol である。一方，di カルシウムフェライトに関しては各温度においていずれも (1) 式の関係を満たせず，R. L. RUECKL と異なった結果をえた。また低温では，hemi, mono カルシウムフェライトはほとんど 100% 還元率まで (1) 式が直線関係をえたが，高温還元においては必ずしも 100% 還元率まで MCKEWAN の式が適用しえないことが認められた。

IV. 結 言

CaO-Fe₂O₃ 二元系カルシウムフェライトを実験室的に合成し，顕微鏡観察，X線回折，硬度試験および還元試験を行ない，つぎの結果をえた。

(1) CaO-Fe₂O₃ 三種類のカルシウムフェライトの同定法として di カルシウムフェライトは腐食による顕微鏡観察により容易に同定される。hemi, mono カルシウムフェライトは微小硬度計の併用により硬度の差から同定される。

(2) X線回折結果から，hemi カルシウムフェライトのX線強度のピークは回折角 $2\theta=43.5^\circ$ で $d=2.612$ A となる。

(3) 還元試験から hemi, mono カルシウムフェライトには, Mchewan の式が成立することが認められたが, di カルシウムフェライトについては成立しない。

文 献

- 1) J. O. EDSTRÖM: Jernkont. Ann., 140 (1956), p. 101~115
- 2) B. PHILLIPS & A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445~454
- 3) S. WATANABE: Agglomeration Intern. Symp. Philadelphia Pa., (1961), p. 865~894
- 4) K. P. HASS, G. BITSIANES & T. L. JOSEPH: Proc. Blast Furn., 18 (1960), p. 429~446
- 5) H. CHESIN & E. T. TURKDOGAN: J. Am. Ceram Soc., 45 (1962), p. 597~599
- 6) 吉井周雄, 渡辺勝也: 学振報告第 54 委 No. 732
- 7) R. L. RUECKL: Proc. Blast Furn., 21 (1962), p. 299~311
- 8) W. M. MCKEWAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met, & pet. Eng., 218(1960), p. 2~6

627.341.1-185:669.162.26 No. 64170
 (8) 高炉操業におよぼす焼結鉱性状
 の影響について pp1577~1579

八幡製鉄所, 製鉄部

光井 清・○浅井浩実・和才忠司

Effects of Sinter Properties on Blast Furnace Phenomena.

Kiyoshi MITSUI, Hiromi ASAI and Tadasi WASAI.

I. 緒 言

高炉装入物として焼結鉱の占める割合が増大した今日, 優良焼結鉱の製造は高炉操業の能率向上からみて極めて重要である。一般に焼結作業は焼結鉱性状のうち主として冷間強度すなわち落下強度の管理に重点を置いているが, 高炉操業の従来の経験からしても, これのみでは焼結鉱の高炉操業に対応する性状を十分表示しているとはいえない。最近焼結鉱の還元過程における粉化性について多くの報告^{1)~5)}がある。その一つの報告¹⁾によれば還元粉化性に最も大きな影響を与える因子は焼結鉱中の FeO 含有量であり, その増加は還元粉化を防止する上に最も効果があるといっている。このような観点から焼結鉱中の FeO 含有量が高炉操業にいかなる影響を与えるかについて調査し, さらには優良焼結鉱製造に関する焼結作業上の一つの指針を得ることを目的とした。

Table 1. Chemical analysis of sinter mixture in Greenawalt sintering plant. (%)

Date	T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Slag composition
Oct/1963	56.00	29.8	5.05	6.75	1.57	1.57	14.94
Nov/1963	56.67	28.4	4.50	6.27	1.71	1.34	13.82
Dec/1963	55.76	20.54	4.05	6.08	2.18	1.21	13.52
Jan/1964	57.40	24.94	3.67	5.57	2.31	0.79	12.34
Feb/1964	55.80	26.29	4.67	6.89	1.87	1.30	14.73

Note * Slag composition = Σ(SiO₂ + CaO + Al₂O₃ + MgO) %

II. 調査方法

(1) 調査対象高炉および調査期間

対象高炉は平炉用銑を吹製している東田 1 高炉 (内容積; 892m³, 炉床径; 7,000mm, 最高炉頂圧; 0.7kg/cm²) で, 昭和 38 年 10 月から 39 年 2 月までの過去 5 カ月間の 5 日平均の操業データを用いた。

(2) 使用焼結鉱

東田 1 高炉はグリナワルト焼結工場製と戸畑ドワイトロイド焼結工場の二種類の焼結鉱を使用している。その合計使用割合は全期間を通じほぼ 70% 一定であり, かつそのうち大半がグリナワルト焼結鉱であり, 全焼結鉱のうち約 80% を占めている。解析にあたってはグリナワルト焼結鉱とドワイトロイド焼結鉱の実績使用割合による加重平均 FeO% を用いた。なお調査期間におけるグリナワルト焼結鉱の配合原料は大体一定していた。Table. 1 はグリナワルト焼結工場の調査期間中における月平均の配合原料の化学分析ならびに造滓成分量を示したものであるが, これらについても特に大きな変化はなかった。

III. 調査結果

Fig. 1, 2, 3, 4, 5 はその調査結果を示すものであるが, 焼結原料がほぼ一定し, その造滓成分量に大きな変動のないこの期間において次のことがいえた。

(1) 炉内通気性に対する影響

炉内通気性を次の指数で表示した場合, FeO% との関係は,

$$(\text{炉内通気性}) = \frac{(\text{送風圧}) - (\text{炉頂圧})}{(\text{送風量})}$$

Fig. 1 に示すごとく FeO% の増加とともに炉内通気性は明らかに改善される。すなわち増風が可能となる。Fig. 2 は従来の冷間強度すなわち落下強度と炉内通気性との関係を示したものであるが, 特に相関性は認められなかった。いいかえれば炉内通気性に対する影響については従来の落下強度によるよりもむしろ FeO% による表示法がよりよい検出力を有する。この事実は炉内における焼結鉱の還元粉化すなわち還元強度に対し FeO% が強く影響するという実験的研究⁶⁾とよく一致している。

(2) 棚, スリップに対する影響

炉況指数 (棚回数×3+スリップ回数) をもつて棚, スリップの程度を表わすものとすれば, FeO との間には特に相関は認められなかったが, その関係は Fig. 3 に示す通り傾向として FeO% の増加とともに棚, スリップ回数は減少している。この事実も焼結鉱の還元粉化性よりある程度説明できるのではないかと思われる。