Fig. 3. k vs. F/W .

くないときはその量に比例して成長し、鉱石量が飽和状態になればそれ以上鉱石濃度を増しても成長速度は一定になるものとする。すなわち、単位質量あたりの給鉱量がある値以上では、 k は一定値をとることになる。よって、 $k=K_1(F/W)$ のときは $W=W_0+3K_1Ft$ 、 $k=K_2$ のときは $W/W_0=\exp(3K_2t)$ となる。

回分実験および連続実験で求めた k の値の温度、給鉱量による相関を Fig. 3 にまとめた。この図はガス利用率の影響がないときのものであるが、ガス利用率が高くなれば、すなわち、ガス中の水分濃度が上がれば、同じ F/W であつても直線からはずれるものと推定される。

4. 結 言

温度 750~850°C で粒度 5~40 μ の微粉鉱石を水素で流動還元するセルフアグロメレーション法を研究し、次の結論を得た。

- 1) 得られた還元鉄球は非発火性であり、還元率は 95% 以上で、見掛け密度は 3.0~4.0 g/cc であつた。
- 2) ガス利用率の最高は実験範囲内で 16.5% であつた。ただしこのガス利用率は還元率を含めて検討しなければならない。
- 3) 流動層内で粒子は完全混合である。
- 4) 粒子はその径に比例して成長する。
- 5) 量的関係は平衡となるが、粒度分布の平衡はありえない。したがつて連続操作をするためには、粗粒子を選択的に取出す操作などの装置的な工夫を必要とする。

文 献

- 1) F. M. STEPHENS: J. Metals, (1960) April, p. 312

(17) CaO-FeO-Fe₂O₃ 3 元系カルシウムフェライトの性質に関する研究

(自溶性焼結鉱の性状に関する研究—II)

東北大学, 選鉱製錬研究所

○浅田 実・工博 大森康男・工博 三本木貢治

Study on the Properties of Calcium Ferrites in the CaO-FeO-Fe₂O₃ Ternary System

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

Minoru ASADA, Dr. Yasuo ŌMORI

Dr. Kōji SANBONGI

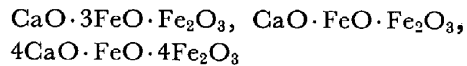
1. 結 言

鉄鉄製造過程における能率向上は、鉱石の予備処理の飛躍的進歩に負うところが大きく、とくに石灰石を配合した自溶性焼結鉱の使用が普遍化され、さらに高塩基度焼結鉱が使用されつつある現在、その基礎となる CaO-Fe₂O₃, CaO-FeO-Fe₂O₃ 系の高温における性状を明らかにし、反応生成物の結晶学的研究を行なうことは、自溶性焼結鉱の実際操作において生成する各種化合物の識別、焼結鉱品質の評価に資するところがきわめて大きい。前報¹⁾では CaO-Fe₂O₃ 2 元系カルシウムフェライトの性質について報告したが、引き続き CaO-FeO-Fe₂O₃ 3 元系カルシウムフェライトについて実験室的に合成し、その特性について研究を行なつたので報告する。

2. 試料作製法

CaO-FeO-Fe₂O₃ 系状態図において、FeO-CaO-Fe₂O₃, Fe₃O₄-CaO-2Fe₂O₃ 系にはつぎの化合物が出現することが報告されている。

イ) FeO-CaO-Fe₂O₃ 系



ロ) Fe₃O₄-CaO-2Fe₂O₃ 系



したがつて、まず FeO, Fe₃O₄ (FeO, Fe₂O₃ を化学量論的に配合), CaO-Fe₂O₃ および CaO-2Fe₂O₃ を合成したのち、各目的組成に配合し作成した。FeO は特級 3 2 酸化鉄と電解鉄を鉄ルツボに装入し高周波炉にて溶解し、CaO-Fe₂O₃ および CaO-2Fe₂O₃ は特級 3 2 酸化鉄と修酸カルシウムを配合し、電気炉にて溶製もしくは焼成する。つぎにこれら合成試料を各目的組成にそれぞれ配合し、攪拌らい潰機にて十分に混合したのち、10 mm ϕ のペレットに加圧整形する。4CaO-FeO-4Fe₂O₃ および 3CaO-FeO-7Fe₂O₃ はまず整形ペレットを石英容器に装入し真空下 (=10⁻³ mmHg) にて 120°C, 5hr 乾燥したのち真空封入する。封入後電気炉にて 1000°C で 50~100 hr 焼成した。焼成後さらに白金カプセルに装入し石英容器に真空封入したのち焼成温度 1200 \pm 10°C で 60 hr 保持し水冷した。CaO-FeO-Fe₂O₃ は整形ペレットを白金カプセルに真空封入したのち、焼成温度 1000 \pm 10°C で 30 hr 保持し水冷した。CaO-3FeO-Fe₂O₃ は 1000°C にて 30 hr 焼成したのちさらに 1130 \pm 10°C に 30 hr 保持し水冷した。冷却後各試料について化学分析を行ない、組成の変動が 1% 以内であることを確認し、さらに X 線マイクロアナライザーによる定量

Table 1. EPMA results of four calcium ferrites.

Mineral	Theoretical value		Measured value*		Remarks		
	Fe	Ca	Fe**	Ca***	n	σ Fe	σ Ca
4CaO·FeO·4Fe ₂ O ₃	61.7	8.8	61.8	7.5	10	0.6	0.7
3CaO·FeO·7Fe ₂ O ₃	53.7	17.1	53.8	16.8	10	0.6	0.8
CaO·FeO·Fe ₂ O ₃	58.3	13.9	60.5	15.1	10	1.0	1.4
CaO·3FeO·Fe ₂ O ₃	64.7	9.3	63.9	11.4	10	2.2	1.1

* Philibert correction · ** 30kV, Fe standard · *** 20 kV, CaF₂ standard

Table 2. Results of the etching test for ternary calcium ferrites.

Mineral	Shape	Colour	Etchants			
			20% HCl (20°C)	20% HCl (60°C)	50% HCl (60°C)	HF alcohol
3CaO·FeO·7Fe ₂ O ₃	Needle rod twin	Grey	Unetched	Unetched	60 sec etched	Unetched
4CaO·FeO·4Fe ₂ O ₃	Long rod twin	Dark grey	Unetched	60 sec etched	—	30 sec etched
CaO·FeO·Fe ₂ O ₃	Long rod	Grey	Unetched	60 sec slightly etched	—	120 sec etched
CaO·3FeO·Fe ₂ O ₃	Plate long rod	Grey	Unetched	120 sec slightly etched	—	60 sec etched

分析を行なった結果, Table 1 のごとく各結晶粒ともきわめて均一組成を有することが確認された。

3. 実験結果

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。

3.1 顕微鏡観察

合成試料を樹脂に埋込みエメリー紙にて粗研磨したのち, ダイヤモンドペースト研磨を行なった。研磨試料について腐食試験を行なうため腐食液として 20% HCl, 50% HCl, HF アルコール溶液 (HF: 1, H₂O: 4, アルコール: 5) を用いた。腐食結果を Table 2 に示す。3 元系カルシウムフェライトの鉱物学的研究に関しては, 従来 CaO·FeO·Fe₂O₃, 3CaO·FeO·7Fe₂O₃, 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ の検鏡結果が報告されており^{2)~4)}, それによれば CaO·FeO·Fe₂O₃ は明灰色の長柱状を呈し, 20% HCl (140°F) 30 sec で腐食され, 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ は暗灰色の長柱状または双晶で 20% HCl (140°F) 30~60 sec および 20% HF アルコール溶液により腐食される。また 3CaO·FeO·7Fe₂O₃ は明灰色の針状, 柱状または双晶を呈し, 50% HCl (140°F) 30~120 sec により腐食されるが HF アルコール溶液には侵されない。これら従来の同定結果は実際の自溶性焼結鉄物組織の同定に重要な指針を与えるものであるが, CaO·3FeO·Fe₂O₃ のごとく各腐食液に対して検討されていないものもあり必ずしも十分とはいえない。本研究においては, これら全ての組織について腐食を行なった結果, Table 2 のごとく 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ は色調が最も暗く, さらに 20% HCl (60°C) および HF アルコール溶液に 30 sec で著しく腐食され, 3CaO·FeO·7Fe₂O₃ は 50% HCl (60°C) にのみ腐食され他の腐食液には侵されない。一方 CaO·FeO·Fe₂O₃ および CaO·3FeO·Fe₂O₃

は反射偏光が著しく, 20% HCl (60°C) では 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ に比し腐食性が低く, さらに HF アルコール溶液による腐食では CaO·3FeO·Fe₂O₃ は 1 min の腐食で著しく侵され暗褐色を呈するが, CaO·FeO·Fe₂O₃ は 2 min で暗灰色に変化する。以上の結果から 4 種類の 3 元系カルシウムフェライトは, 反射偏光および腐食試験により識別できるものと考えられる。

3.2 X線回折

3 元系カルシウムフェライトに関する X線回折データはまだ確立されておらず従来の報告も数少ない。S. B. HOLMQUIST⁵⁾ は 2CaO·Fe₂O₃-Fe₃O₄-Fe₂O₃ 系化合物を合成し X線回折を行なった結果, 4CaO·FeO·Fe₂O₃ および 3CaO·FeO·7Fe₂O₃ の化合物を同定し, B. PHILIPS & A. MUAN⁶⁾ は 2CaO·Fe₂O₃-FeO·Fe₂O₃-Fe₂O₃ 系化合物から 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ および 4CaO·FeO·8Fe₂O₃ を同定した。さらに V. CIRILLI & A. BURDESE⁷⁾ は CaO·Fe₂O₃ の還元から, また S. WATANABE⁴⁾ は CaO·Fe₂O₃ および CaO·2Fe₂O₃ の還元からともに CaO·FeO·Fe₂O₃ および CaO·3FeO·Fe₂O₃ を同定している。しかし CaO·FeO·Fe₂O₃ および CaO·3FeO·Fe₂O₃ に関しては両者の X線回折結果にはかなりの差違が認められ, また 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ に関しては両者の測定結果には一致しているとみなすことに疑問がある。著者らは合成した上述の 4 種類の化合物について自記 X線回折装置を用いて X線回折を行なった。回折条件は各試料とも, ターゲット: Fe, フィルター: Mn, 加速電圧: 30 kVP, 管電流: 10 mA で回折角 2 θ は 10°~90°である。Table 3 に回折結果を示す。本測定結果は, 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ および 3CaO·FeO·7Fe₂O₃ に関しては S. B. HOLMQUIST⁵⁾ の結果とよい一致を示すが, CaO·FeO·Fe₂O₃ および CaO·3FeO·Fe₂O₃ に関しては従来の結果と必ずしもよい一致を示していな

Table 3. X-ray diffraction data for ternary calcium ferrites.

4CaO·FeO·4Fe ₂ O ₃		3CaO·FeO·7Fe ₂ O ₃		CaO·FeO·Fe ₂ O ₃		CaO·3FeO·Fe ₂ O ₃	
d	I	d	I	d	I	d	I
5.62	20	5.22	20	6.32	60	8.35	85
3.74	10	4.86	25	2.83	20	2.95	25
2.99	10	3.13	20	2.67	100	2.61	100
2.81	100	2.97	30	2.63	20	2.57	90
2.67	5	2.68	50	2.50	10	2.53	20
2.49	5	2.62	40	2.38	5	2.50	35
2.29	10	2.58	100	2.25	20	2.47	15
2.24	15	2.54	30	2.20	30	2.29	20
2.06	10	2.15	25	2.11	50	2.27	50
1.84	5	1.99	20	1.97	15	2.22	20
1.73	5	1.84	15	1.93	10	2.18	30
1.58	5	1.56	20	1.70	15	2.15	85
				1.57	20	2.09	30
				1.53	15	2.06	30
				1.51	10	1.53	20
				1.47	15	1.51	65

い。さらに各回折線から計算により結晶系を求めた結果、4CaO·FeO·4Fe₂O₃ は正方晶系、3CaO·FeO·7Fe₂O₃ は六方晶系であることが明らかとなった。

3.3 硬度試験

鉱物の同定は一般に顕微鏡、X線回折が用いられているが、顕微鏡による同定の補助手段として硬度試験が行なわれている。2元系カルシウムフェライトの硬度に関しては従来2, 3の報告があるが^{10, 11)}、3元系カルシウムフェライトに関する報告はない。著者らは合成試料について島津製微小硬度計を用い、荷重 100 g にて測定を行ないつぎの結果をえた。

- CaO·FeO·Fe₂O₃: 423±45,
- CaO·3FeO·Fe₂O₃: 460±10,
- 3CaO·FeO·7Fe₂O₃: 757±40,
- 4CaO·FeO·4Fe₂O₃: 855±50 (HV)

以上の結果から、CaO·FeO·Fe₂O₃ と CaO·3FeO·Fe₂O₃ は硬度が類似しているため両者の判別は困難であるが、3CaO·FeO·7Fe₂O₃ および 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ の測定値には明らかな差が認められ、硬度による同定が可能であると考えられる。

3.4 還元試験

自溶性焼結鉱の製造過程において塩基度の増大ともない、2元系カルシウムフェライトと同時に3元系カルシウムフェライトが多数出現し、焼結鉱品質におよぼす影響は大きく、従来2元系カルシウムフェライトの還元性に関しては詳細に研究が行なわれ、その還元性は良好であることが知られている^{14)10)~13)}。一方3元系カルシウムフェライトに関しては、その還元性は良好であるといわれているが、その研究報告はほとんどない。したがって著者らは合成試料について示差熱天秤を用いて還元試験を行なった。試料粒度は 100~150 メッシュとし還元ガスは水素を用い、ガス流量 100 cc/min、還元温度 700°C、還元時間 60 min とした。また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. 1 に示す。図から明らかなごとく、還元性はヘマタイトよりわずかに劣るが、2元系カルシウムフェライトに比し相対的な差は認められず、一般に

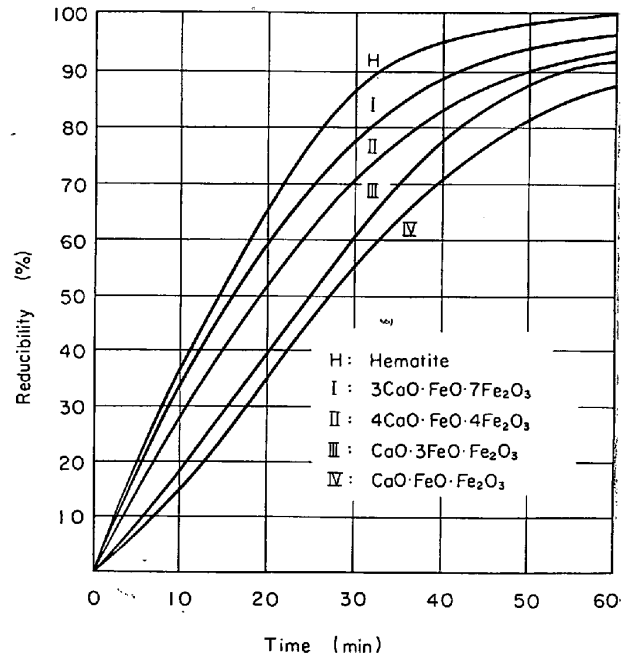


Fig. 1. Reduction with H₂ 100 cc/min of ternary calcium ferrites at 700°C.

カルシウムフェライトの還元性は良好であることが確認された。また3元系カルシウムフェライトの各試料について還元性を比較すれば、3CaO·FeO·7Fe₂O₃ > 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ > CaO·3FeO·Fe₂O₃ > CaO·FeO·Fe₂O₃ となり 3CaO·FeO·7Fe₂O₃ は還元性が最も良好である。しかし本研究においては、各試料の合成条件が異なり、顕微鏡観察の結果結晶間の気孔の分布に差異が認められ、EDSTRÖM¹¹⁾ が気孔率と還元性の関係より、還元に及ぼす気孔率の影響が大きいことを指摘しているごとく、気孔率一定における還元を行なうべきで今後さらに検討する必要がある。

4. 結 言

CaO-FeO-Fe₂O₃ 3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得た。

1) 4種類のカルシウムフェライトは反射偏光および腐食試験により同定される。

2) X線回折の結果, $4\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO}\cdot 3\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の最強線はそれぞれ $d_0=2.81, 2.58, 2.67, 2.61$ である。

3) 各組成の硬度値を測定し, 顕微鏡による同定の補助的手段として用いることができると考えられる。

4) 3元系カルシウムフェライトの還元性は比較的良好で2元系カルシウムフェライトの還元性と大差ない。

しかし実際の自溶性焼結鉱においては, Al, Mg, S等第3元素の影響があるため, カルシウムフェライトの諸性質におよぼすこれら第3元素の影響について今後さらに検討していくつもりである。

文 献

- 1) 三本木, 大森, 戸板, 浅田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1574
- 2) R. B. SNOW: Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Comm. Proc., 18 (1960), p. 429
- 3) O. NYQUIST: Agglomeration Intern. Symp. Philadelphia Pa., (1961), p. 809
- 4) S. WATANABE: Agglomeration Intern. Symp. Philadelphia Pa., (1961), p. 865
- 5) S. B. HOLMQUIST: Nature, 185 (1960), p. 604
- 6) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218(1960) p. 1112
- 7) V. CIRILLI and A. BURDESE: Metallurgia ital, 44 (1952), p. 371
- 8) 日本鋼管(株)技術研究所: 学振報告, 第54委, No. 696 (昭和37年12月10日)
- 9) 富士製鉄(株)中央研究所: 学振報告, 第54委, No. 701 (昭和37年12月10日)
- 10) R. L. RUECKL: Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Comm. Proc., 21 (1962), p. 299
- 11) J. O. EDSTRÖM: Jernkontoret Annaler, 142 (1958), 7, p. 401
- 12) A. KISSIN and T. I. LITVINOVA: Stal(in English), (1960), 5, p. 318
- 13) E. MAZANEK and S. JASIENKA: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 204 (1964), 4, p. 319

(18) CaOとウスタイトの2元系の研究

神戸製鋼所 ○高見満矩
北海道大学, 工学部工博 吉井周雄

The Study of Binary System of CaO-Wustite

Mitsunori TAKAMI and Dr. Chikao YOSHII

1. 緒 言

石灰焼結鉱は高炉原料として優秀性を認められている

が, 高塩基度となるにしたがい低温での還元で粉化の現象も見られている。石灰焼結鉱は普通焼結鉱に比して, その結合を示す溶融部の組織は複雑である。この結合部分は, カルシウム・フェライト, オリピン, メソライトなど石灰を含む滓となっている。この基礎的研究としてCaOとFe₂O₃の化合物はやや詳細にEDSTRÖMにより報告されている。しかし, 焼結過程または還元過程にwustiteが生成するので, CaO-FeO-Fe₂O₃の3元系として研究せねばならない。CaO-FeO系はR. B. SNOWらとE. SCHÜRMANNらの研究があるが, なお検討を要する点が多い。またCaOは空格子点の少ない酸化物であり, wustiteはFeの空格子点の多いもので, Fe³⁺の存在でその化合物の中性を保っている。したがって, それらの間の固溶関係は複雑である。著者らはwustiteを合成して, これにCaOを種々の割合で混合して生成する化合物の状態を検討した。

2. 実 験

試料の調製, wustiteは市販の最純酸化鉄(Fe₂O₃)の粉末を16gポートに入れ, Ar気流中で900°Cに昇温し, 次にCO:CO₂=60:40の混合ガスを30cc/minにて70min間, 反応せしめ, Ar気流中で冷却した。実験後, 8.7%の減量があり, Fe76.6%, O23.4%のwustite(Fe_{0.97}O)を得た。これをX線回折すると, なおFe₃O₄の線が見られたので, これを更にAr中にて1100°Cに5hr間加熱したところ, X線の的にも, また顕微鏡的観察によつても均一なものとなつた。

酸化カルシウムは最純炭酸カルシウムをマグネシアルツボ中で1100°Cで8hr間加熱し分解したものを使用した。

CaO, wustiteの種々の割合の混合物の合成は, それらを十分に混合して, その5gを1.75t/cm²の圧力で直径20mmの円板に成形した。これを白金ルツボに入れて, E. SCHÜRMANNの状態図(Fig. 1)を参照してAr気流中で液体となる温度まで加熱した。1~2.5hr間反応させて, 1100°Cにまで炉冷し, この温度に8hr間保持して水銀中へ急冷した。また, これを再び加熱して950°Cにて8hr保持した。これらの試料は研磨して顕微鏡で観察し, 粉末X線回折により同定した。試料中のCaOの混合率の高いものは湿式研磨ではCaOが溶け出して組織の解明は困難であつた。

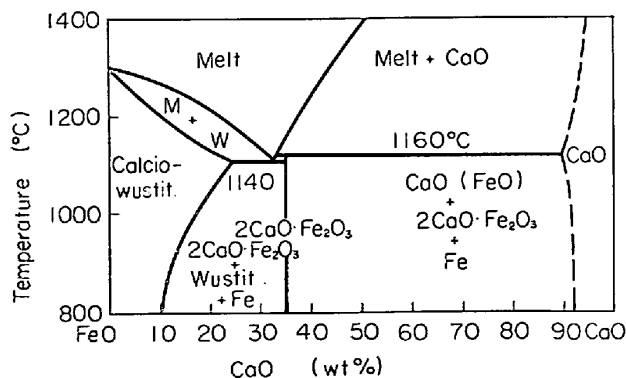


Fig. 1. CaO-FeO Diagram from G. TROMEL, W. JAGER and E. SCHÜRMANN. (Arch. Eisenhüttenw., 2 (11) 1955)