

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、オリビン、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Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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、Fe<sup>3+</sup>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(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の粉末を16gポットに入れ、Ar気流中で900°Cに昇温し、次にCO:CO<sub>2</sub>=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、Fe 76.6%, O 23.4%のwustite(Fe<sub>0.97</sub>O)を得た。これをX線回折すると、なおFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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/cm<sup>2</sup>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。

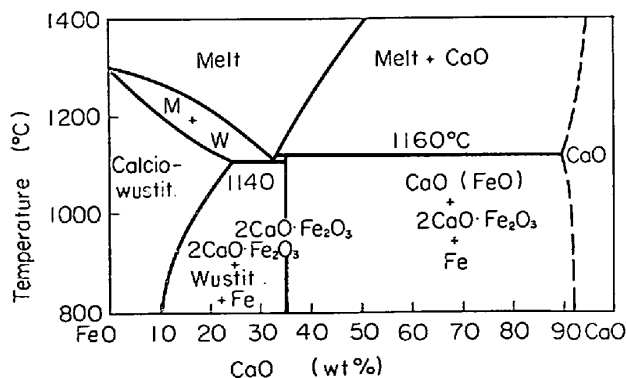


Fig. 1. CaO-FeO Diagram from G. TROMEL, W. JAGER and E. SCHÜRMANN. (Arch. Eisenhüttenw., 2 (11) 1955)

Table 1. Experimental results.

Ratio of mixing		Experimental condition	Microscopic observation	X-ray analysis	Lattice constant (Å)	
CaO	'FeO'				'FeO'	CaO
0	100	900°C (Furnace cool)		W, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4, 311	
0	100	1100°C, 5hr, Q	W	W	4, 290	
6	94	1100°C, 2hr, 1350°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W	W	4, 320	
9	91	1100°C, 2hr, 1350°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W	4, 326	
		1100°C, 2hr, 1350°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W	4, 332	
12	88	1100°C, 2hr, 1300°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W, C <sub>2</sub> F	4, 340	
15	85	1100°C, 2hr, 1300°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W, C <sub>2</sub> F	4, 364	
		" 950°C, *8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W, C <sub>2</sub> F	4, 334	
		1200°C, 5hr, Q	Liquid	W <sub>B</sub> , C <sub>2</sub> F		
18	82	1100°C, 2hr, 1300°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W, C <sub>2</sub> F	4, 338	
		" 950°C, *8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F, Fe	W, C <sub>2</sub> F, Fe	4, 356	
		1100°C, 3hr, 1300°C, 1hr, 1100°C, 6hr, G	W, C <sub>2</sub> F, Fe	W, C <sub>2</sub> F, Fe	4, 304	
21	79	1100°C, 2hr, 1300°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W, C <sub>2</sub> F	4, 404	
		1140°C, 9hr, Q	Liquid + Solid	W, C <sub>2</sub> F		
24	76	1100°C, 2hr, 1300°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W, C <sub>2</sub> F	4, 412	
		1100°C, 2hr, 1300°C, 1hr, 1000°C, 9hr, G	W, C <sub>2</sub> F, Fe	W, C <sub>2</sub> F	4, 340	
27	73	1100°C, 2hr, 1300°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W, C <sub>2</sub> F	4, 428	
28	72	1300°C, 1hr, 1150°C, 11hr, Q	Liquid	W <sub>B</sub> , C <sub>2</sub> F		
		1100°C, 1hr, 1300°C, 3hr, 760°C, 7hr, G	W, C <sub>2</sub> F, Fe	W, C <sub>2</sub> F, Fe	4, 342	
30	70	1100°C, 2hr, 1300°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F	W, C <sub>2</sub> F	4, 444	
		" 950°C, *8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F, Fe	W <sub>B</sub> , C <sub>2</sub> F, Fe		
		960°C, 2hr, 1350°C, 2hr, 950°C, 5hr, G	W, C <sub>2</sub> F, Fe	W <sub>B</sub> , C <sub>2</sub> F, Fe		
35	65	1300°C, 1hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F, Fe	W <sub>B</sub> , C <sub>2</sub> F	4, 348	
		" 1100°C, 24hr, Q	W, C <sub>2</sub> F, Fe	W, C <sub>2</sub> F, Fe	4, 320	
40	60	1100°C, 1hr, 1300°C, 0.5hr, 1100°C, 8hr, Q	W, C <sub>2</sub> F, Fe, CaO	W, C <sub>2</sub> F, Fe, CaO	4, 450	4, 760
45	55	1100°C, 1hr, 1850°C, 1.5hr, 1100°C, 8hr, Q	CaO, C <sub>2</sub> F, Fe	W, C <sub>2</sub> F, Fe, CaO	4, 434	4, 760
50	50	1100°C, 1hr, 1350°C, 2hr, 1100°C, 8hr, Q	CaO, C <sub>2</sub> F, Fe	W, C <sub>2</sub> F, CaO	4, 460	4, 760
60	40	1100°C, 2hr, 1350°C, 2hr, 1100°C, 7hr, Q	CaO, C <sub>2</sub> F, Fe	CaO, C <sub>2</sub> F, W	4, 480	4, 760
70	30	1100°C, 2hr, 1350°C, 2.5hr, 1100°C, 6hr, Q	CaO, C <sub>2</sub> F, Fe	CaO, C <sub>2</sub> F		4, 760
80	20	1100°C, 1hr, 1350°C, 2.5hr, 1200°C, 7hr, Q	CaO, C <sub>2</sub> F, Fe	CaO, C <sub>2</sub> F		4, 760
100	0	CaCO <sub>3</sub> 1200°C, 8hr, G		CaO		4, 782

G : Slow coolin    Q : Quench    W : wustite    C<sub>2</sub>F : 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dicalcium ferrite)  
 Fe : Metallic iron    CaO : CaO    \* : Reheated samples    W<sub>B</sub> : wustite with broadening line

### 3. 実験結果

混合試料を 1300°C に昇温して熔融状態で反応させ、これを共晶温度直下の 1100°C に保持して水銀中へ急冷して、その組織を調べたところ、Table 1 のような結果を得た。

6%CaO を含んでいるものは顕微鏡的に一相の組織で wustite である。9%CaO のものは X 線的には wustite の線のみであるが、顕微鏡では少量の 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が見られた。

一般に顕微鏡では X 線よりも少量存在する相の識別が明らかにできる。15% を含むものは溶けた状態の 1200°C の温度より急冷したところ、wustite の線はぼやけていて 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の線が出ているので、相当速やかな冷却でも wustite より 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の析出が起こっていることが分かる。18%CaO を含むものは 1100°C より急冷すると CaO と 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組織を示すが 950°C に保持して急冷するか、または 1100°C より徐冷すると金属鉄が見られている。さらに CaO を多く混合したのものにも同様に金属鉄が wustite と 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の境界に出ている。この金属鉄の検出は CaO の高いものでも急冷した場合に顕微鏡で観察される。CaO 40% 以上となると CaO の相が見られ X 線的にも検出される。そして非常に弱い線であるが X 線的に wustite が同定

されたが、この X 線は後に示すように CaO で飽和した wustite であつて CaO に固溶される過程のものであろう。なお、顕微鏡観察で wustite 相中に濃淡が見られるが、組成の違いであらう。なお CaO 70% 以上では wustite を固溶した CaO と 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 2 相が現われている。

### 4. 考察

wustite は空格子点の多い酸化物で、その中性を保つために Fe<sup>3+</sup> が共存している。それ故 CaO が存在すると、その Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CaO が反応して少量の 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を生成する。そして wustite は空格子点のない FeO となつて CaO と固溶体を作っている。このように考えて CaO の配合が次第に増加した時 FeO の格子常数は Fig. 2 のように CaO の量と共に大きくなっていく。しかし CaO 30% 以上増してもこの格子常数は変化しない。また EPMA を用いて CaO 15%, 30% を配合した試料の wustite 相の Fe と Ca の計数を行なった際、明らかに 30% 配合した方が Ca の計数は増加していた。したがつて CaO 30% までは wustite 中へ CaO が固溶するものと考えた。CaO 40% 以上となると X 線回折で CaO の線が現われてくる。CaO の格子常数は CaO 40% より 80% まで、ほとんど一定で 4.760 Å あつて、純 CaO の 4.782 よりわずかに小さい。

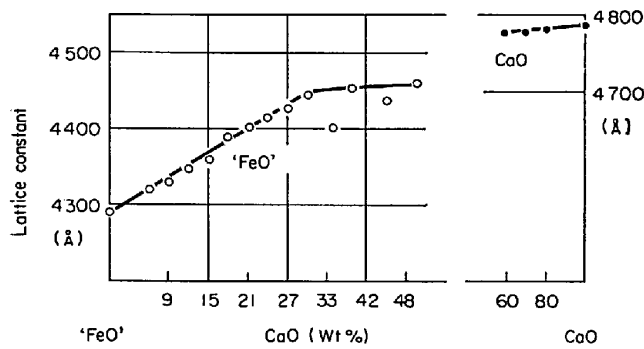
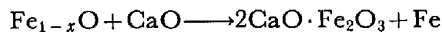


Fig. 2. Change of lattice constant of 'FeO' and CaO at 1100°C.

これは SNOW, SCHÜRMANN のものとほとんど同じ結果である。また CaO を配合した時  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の他に金属鉄が観察されているが、CaO の配合が増すと共に Wüstite の量は次第に減少するので  $\text{Fe}^{3+}$  の量も少なくなる。それにもかかわらず  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の生成が相当量ある。これに対し、FeO 中に溶ける CaO の固溶度以下では



となるが、固溶度以上となると



なる反応が起こっていると考えられる。このことは SCHÜRMANN の実験にも認められている。CaO-FeO 2 元系にて 1100°C, 950°C にて現われる相を観察した結果、SNOW や SCHÜRMANN の示したような状態図では充分理解することはできない。しかし、SCHÜRMANN が述べたように金属鉄と  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の共存する組成範囲があることを確認することができた。

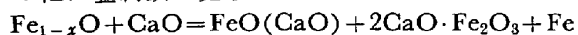
### 5. 総 括

CaO-wüstite の 2 成分よりなる試料の 950, 1100°C にて現われる諸種の相を顕微鏡および A 線により同定した。

(1) 1200°C では 20% CaO の場合に固相、液相の両相が存在するが 28% では完全に溶けていた。

(2) 1100°C では CaO 6% の場合に CaO を固溶した wüstite であるが、CaO 9% となると wüstite の他に  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  が現われる。そして 35% 以上の CaO となると wüstite,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の他に金属鉄が認められる。40% 以上では wüstite を溶かした CaO の相が現われて wüstite 相は消失する。そして CaO 70%, 80% では金属鉄は認められず、FeO を固溶した CaO と  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  となる。

(3) 950°C では CaO 15% で wüstite と  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の相が見られるが、18% では wüstite,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の他に金属鉄が見られる。これは



なる反応で wüstite 中の CaO の溶解度が低くなると CaO の配合割合が低くても金属鉄が現われる。

### 文 献

- 1) A. C. ALLEN and R. B. SNOW: J. Amer. Ceram. Soc., 38 (1955), p. 264
- 2) G. TROMEL, W. JAGER and E. SCHÜRMANN, Arch. Eisenhüttenw., 11 (1955), p. 2

## (19) 試験鍋によるドロマイト煉瓦粉焼結使用試験結果

住友金属, 小倉製鉄所

田中義之・○平原弘章・奥田宗秋

Effect of Finely Crushed Dolomite Brick on Sintering with a Small Apparatus

Yoshiyuki TANAKA, Hiroaki HIRAHARA and Muneaki OKUDA

### 1. 結 言

高炉での炉内脱硫率を向上させる方法として、高炉原料への MgO の添加があるが、その一方法として焼結鉬へのドロマイト煉瓦粉の添加が考えられる。

ドロマイト煉瓦粉の添加方法としては種々考えられるが、本試験では  $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1.25$  および  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.25$  の 2 種類の場合について焼結生産性および成品々質におよぼす影響を試験鍋を使用して調査したので報告する。

### 2. $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1.25$

#### 2.1 試験方法

##### 2.1.1 ドロマイト煉瓦粉の性状

ドロマイト煉瓦粉の性状を Table 1, 2 に示す。

##### 2.1.2 原料配合割合

基本配合割合を Table 3 に示す。

##### 2.1.3 ドロマイト煉瓦粉配合割合

ドロマイト煉瓦粉, 0, 2.5, 5.0% をそれぞれ石灰石と置換し、 $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2 = 1.25$  になるように石灰石配合割合を調整した。

##### 2.1.4 返 鉬

30% (それぞれドロマイト煉瓦粉を配合した返鉬を作つて使用した。)

##### 2.1.5 コークス

最適コークス量およびその前後 1% とした。

##### 2.1.6 試験 鍋

30 kg 鍋

#### 2.2 試験結果

Table 1. Chemical composition of crushed dolomite brick.

T. Fe	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Igloss
1.99	62.29	22.13	3.00	0.17	1.43	4.00

Table 2. Grain size of finely crushed dolomite brick.

10~5 mm	5~3	3~1	~1
1.2%	22.2	50.3	26.3

Table 3. Mixture (%).

India	Pyrite cinder	Mill scals	Dime stone
61	20	10	9