

© 1983 ISIJ

CaO-Fe₂O₃ 二元系カルシウムフェライトの還元過程とそれに伴う膨張

論文

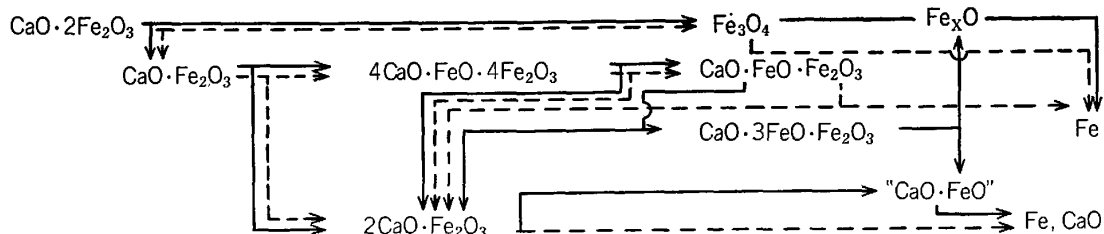
田口 昇*・大友 崇穂*・田阪 興*²Reduction Process of CaO-Fe₂O₃ Binary Calcium Ferrite and Resultant Expansion

Noboru TAGUCHI, Takaho OTOMO, and Kou TASAKA

Synopsis :

The reduction process of artificial 2CaO·Fe₂O₃, CaO·Fe₂O₃ and CaO·2Fe₂O₃ by CO-CO₂ mixed gas and the accompanied expansion have been studied in connection with the behaviour during reduction of lime self-fluxing sinter. The main results obtained are as follows :

(1) A scheme of reduction process of CaO·2Fe₂O₃, CaO·Fe₂O₃ and 2CaO·Fe₂O₃ at 800°, 900°, 1 000 °C (solid line) and 550°C (chain line) was found as follows :



(2) At 800°, 900°, and 1 000°C, the expansion (about 0.8%) in the reduction of CaO·2Fe₂O₃ and CaO·Fe₂O₃ occurred up to formation of 2CaO·Fe₂O₃, CaO·3FeO·Fe₂O₃ and Fe_xO, and the expansion in the case of 2CaO·Fe₂O₃ was only small.

(3) At 550°C, the abrupt expansion (about 4%) in the reduction of CaO·Fe₂O₃ may be caused by formation of metallic iron and carbon deposition incidental to its formation, and that the expansion in the reduction of CaO·2Fe₂O₃ occurred in two steps; the first step expansion (about 0.8%) occurred up to formation of Fe₃O₄ and the second abrupt expansion may be caused by the same reason as in CaO·Fe₂O₃.

(4) At each temperature, the expansion of Fe₂O₃ was the highest and the expansion of calcium ferrite increased with increasing Fe₂O₃ content in ferrite.

1. 緒 言

最近自溶性焼結鉱が装入物として高く評価されるようになり、高炉全装入物におけるその占める割合が高まっている。自溶性焼結鉱の性質にとって鉱物組織は重要な因子の1つである。自溶性焼結鉱においては、石灰石添加量の増加によつて組織中に占めるカルシウムフェライト量が増し、焼結鉱の性質への影響が大きいことは数多く報告されている。最近佐々木¹⁾、井上ら^{2)~3)}によると実機製造の自溶性焼結鉱中のカルシウムフェライトはCaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃の四元系であるとしている。したがつて今後の基礎的研究課題としては、この四元系カルシウムフェライトの還元挙動を調べることが重要と

なる。そのためにはまず、その基本形のCaO-Fe₂O₃二元系カルシウムフェライトの還元挙動を知ることが有用と考えられる。これまでカルシウムフェライトの基礎研究として、S. WATANABE⁴⁾は二元系カルシウムフェライトの被還元性について、三本木貢治ら⁵⁾は三種類の二元系カルシウムフェライトの被還元性の比較と還元反応の速度論的検討について報告している。またE. SCHÜRMANN⁶⁾はFe-Fe₂O₃-CaO三元の還元平衡状態図を示している。しかし二元系カルシウムフェライトの還元挙動を膨張に結びつけて論じた報告はこれまでほとんどない。本研究は石灰自溶性焼結鉱の還元挙動の基礎研究として、人工の二元系カルシウムフェライトの還元をCO-CO₂混合ガスによつて行つた。そして還元による

昭和56年11月本会講演大会にて発表 昭和57年9月27日受付 (Received Sept. 27, 1982)

* 秋田大学鉱山学部 (Mining College, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-cho Akita 010)

*² 秋田大学鉱山学部 工博 (Mining College, Akita University)

中間生成物を平衡論的に調べた。また還元による膨張を測定し、還元の挙動を膨張に結びつけて検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

市販の試薬 Fe_2O_3 (特級) および CaO (一級) を 900°C , 24 h, 空气中で焼いたのち, $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 二元系化合物 $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CF}_2)$, $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CF})$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{F})$ それぞれの組成になるように配合し, 加圧成形した。成形は 1.3 t/cm^2 の圧力で行った。焼成は 1150°C , 24 h, 空气中で行った。焼成後の試料の寸法は還元試験用が $9\text{ mm}\phi$ (0.7 g) で膨張試験用が $9\text{ mm}\phi \times 1.5\text{ mm}$ (2.2 g) である。

2.2 還元実験装置および操作

還元装置は自動石英スプリング式熱天秤である。感量は 0.5 mg であつた。測温は PR 熱電対で行った。温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ に制御した。加熱はシリコニット棒を用い縦割り両開き型管状炉で行った。この管状炉は還元終了後両開き解放することによつて試料の冷却を早め, 冷却時還元された試料の組織変化 (後述する) を止めるのに役立つ。 N_2 , CO , CO_2 ガスはボンベ詰めの市販ガスで, それぞれのガスを脱水浄化して使用した。還元は石英容器に試料 1 個を入れ, N_2 気流中で所定温度まで升温したのち CO-CO_2 混合ガスに切り換えて行った。

試料の重量変化はレコーダーに記録させた。混合ガスはそれぞれのガスをフローメーターで検量したのち混合して炉に送入した。重量変化がみとめられなくなつたとき還元反応の終わる点とし, さらに 1 h 保持したのち N_2 ガスに切り換え炉を解放して素早く冷却した。還元率は重量減少量と化学分析値から算出した。還元温度は 550°C , 800°C , 900°C , 1000°C で混合ガスは CO_2 $\{\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)\}$ を $10\sim 90\%$ と変えた。ガスの全流量は 100 ml/min である。

2.3 膨張測定装置および操作

膨張測定装置は押棒式熱膨張計である。本装置の特徴は押棒式法で, 棒状試料の加熱, 冷却を行い試料の長さ変化を測定し記録できることにある。長さ変化の検出はアルミナ製試料押棒の下端に鉄コアを設置し, 差動トランスによつて行い, 増幅記録した。感量は $10\ \mu$ である。測温は PR 熱電対で行った。温度は $\pm 5^\circ\text{C}$ に制御した。加熱はシリコニット複ら管で行った。 N_2 , CO , CO_2 ガスは 2.2 の場合と同様である。実験はまず焼結体試料 1 個をアルミナ製押棒の上端に挿入し, 2.2 の場合と同様 CO-CO_2 混合ガスを流して行った。そして還元による試料の長さ変化をレコーダーに記録させた。還

元率は化学分析および廃ガスをソーダライム U 字管に導き吸収された CO_2 重量から算出した。実験温度は 550°C , 900°C で, ガス中の CO_2 は $0\sim 90\%$ と変えた。ガスの全流量は 300 ml/min である。膨張率は還元前の長さに対する長さ変化量の % で示した。

2.4 光学顕微鏡および X 線回折試験

光学顕微鏡観察は還元された試料をエミリー紙で粗研磨したのち, ダイヤモンドペーストを用い仕上げ研磨を行ったのち, HCl (1:1) で所定時間腐食して行った。X 線回折は粉末法によつた。回折試験条件は $\text{Fe-K}\alpha$, Mn フィルター, 30 kV , 9 mA である。生成化合物の同定は主として三本木⁵⁾, 浅田ら⁷⁾ のデータと ASTM カードによつて行った。

3. 実験結果

3.1 供試々料

Fig. 1 に合成して得た CF , CF_2 , C_2F の X 線回折線を示す。 CF , C_2F は ASTM カードと, また CF_2 は三本木ら⁵⁾ のデータとよく一致する。化学分析でも理論計算値との一致がみとめられた。また各フェライトの結晶粒の大きさは $5\sim 10\ \mu$ で, 気孔率は平均 15% であつた。

3.2 還元試験結果

Fig. 2 は還元曲線の代表例で, 550°C , 900°C における CF と CF_2 の混合ガスによる還元結果を示す 900°C における CF_2 の CO_2 が 25% の場合および 550°C における CF の CO の場合と CF_2 の CO_2 が 30% 以下の場合のように, 時間経過によつて金属鉄が生成し, 還元率が上昇し続ける場合を除き, 両試料ともある時間まで還元が進んだのち還元率はガス組成に応じた

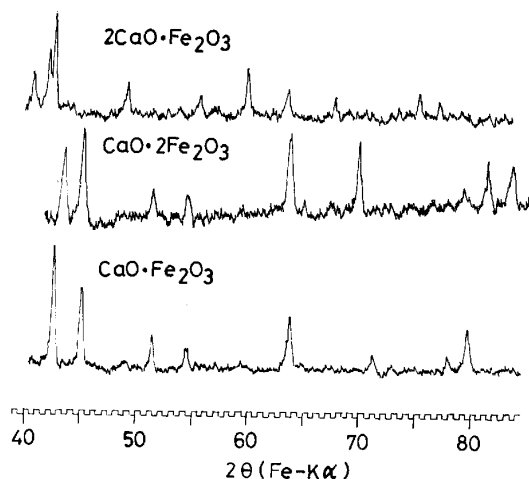
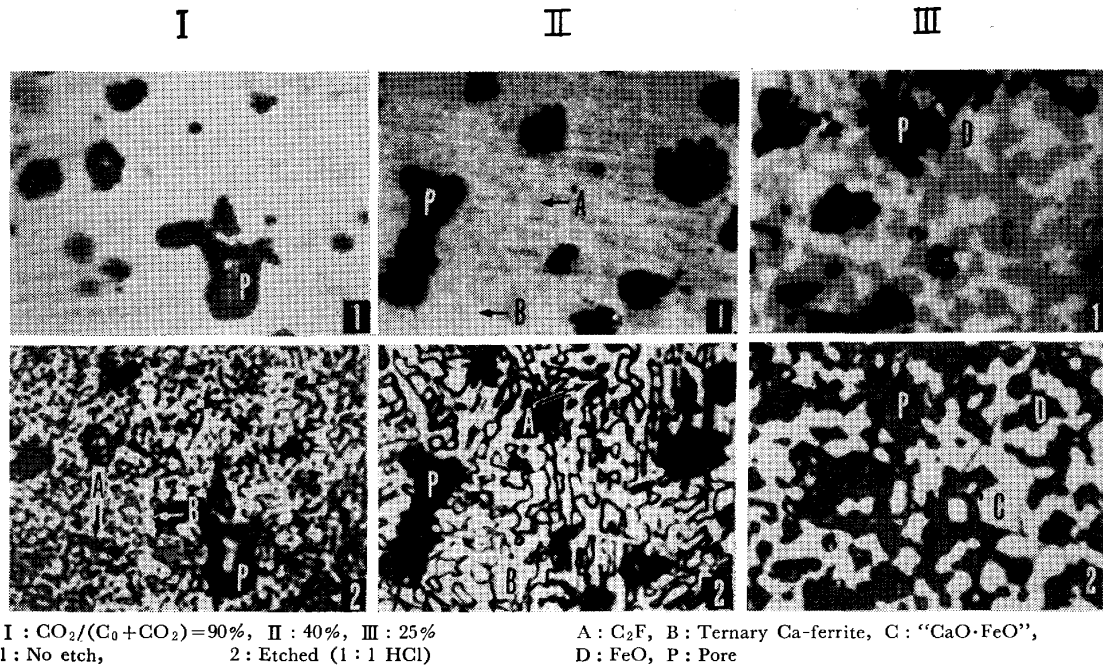


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of three artificial calcium ferrites.



I : CO₂/(CO+CO₂)=90%, II : 40%, III : 25%
 1 : No etch, 2 : Etched (1 : 1 HCl)
 A : C₂F, B : Ternary Ca-ferrite, C : "CaO·FeO",
 D : FeO, P : Pore
 Photo. 1. Optical microstructure of reduced CaO·Fe₂O₃ by CO+CO₂ mixed gas at 900°C (×1000).

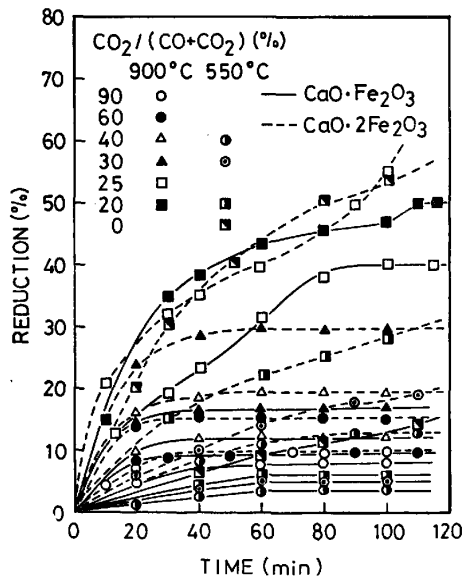


Fig. 2. Reduction curve of CaO·Fe₂O₃ and CaO·2Fe₂O₃ by CO+CO₂ mixed gas at 550°C and 900°C.

一定値を示す。すなわちガスの酸素ポテンシャルと平衡する還元生成物が存在することを示している。

3.3 光学顕微鏡, X線回折および XMA 試験結果

Photo. 1 は還元試料の代表例で, CF の 900°C における光学顕微鏡組織を示す。I, II, III はガス中の CO₂ がそれぞれ 90, 40, 25% の場合の還元組織 (1000 倍) を示す。1 は還元したままの組織で, 2 はそのものの HCl(1:1) による腐食組織である。還元したままの反応生成物の識別は I, II でははつきりしない。

III では明灰色と暗灰色の 2 相がはつきりみられる。しかし反応生成相の識別は 2 で示すように腐食することによってはつきりする。反応生成相の同定は X 線回折, 「焼結鉍組織写真および識別法」⁹⁾ および XMA による特性 X 線像によって行つた。

その結果, I, II の場合腐食相 (A) は C₂F で白い相 (B) は三元系カルシウムフェライトである。また III の場合腐食相 (D) は FeO で, 白い相 (C) は "CW" である。なお "CW" についてはのちに述べる。

Table 1 は種々の条件による還元試料の X 線回折結果を示す。表から 900°C において CF の場合, ガス中の CO₂ が 70~90% で C₂F と CWF が, また CO₂ が 40~60% ではそれに加えてあらたに CW₃F が生成している。CO₂ が 25% ではこれらにかわつて W および "CW" が生成している。CF₂ の場合, CO₂ が 90% で WF, CWF, C₂F が生成し, CO₂ が 70% ではそれらに加えてあらたに CW₃F が生成している。またそれ以下の CO₂% では CF の場合と同じ化合物が生成している。"CW" は X 線回折線が C₂F のそれに非常に似ている。この "CW" は還元後 N₂ ガス中で炉冷すると α-Fe と C₂F および CaO に分解することがわかつた。なお, Table 1 での ** 印のデータは還元途中で停止した非平衡のもので α-Fe, W, "CW" が生成している。

550°C では CW₃F, "CW", W の生成はみとめられず 900°C とは異なる。なお 800°, 1000°C では 900°C の場合と同様の生成物が同定された。

Table 1. The results of X-ray diffraction of reduced specimens.

	900°C			550°C		
	CO ₂ /(CO+CO ₂) (%)	R (%)	Identified compounds	CO ₂ /(CO+CO ₂) (%)	R (%)	Identified compounds
CF	70-90	8.4	CWF, C ₂ F *	40	4.1	CF, CWF, C ₂ F *
	60	8.9	CWF, CW ₃ F, C ₂ F *	30	5.0	CF, CWF, C ₂ F *
	50	12.4	CW ₃ F, C ₂ F *	20	5.4	CF, CWF, C ₂ F **
	30	17.1	W, C ₂ F *	CO gas	30.9	α-Fe, CWF, C ₂ F **
	25	40.1	α-Fe, W, "CW" **			
CF ₂	90	10.4	WF, CWF, C ₂ F *	70	5.3	WF, CF *
	70	14.4	WF, CWF, CW ₃ F *	40	12.5	α-Fe, WF, CF, C ₂ F **
	50	15.6	CWF, CW ₃ F, C ₂ F *	30	20.1	α-Fe, WF, CWF, C ₂ F **
	40	19.8	CW ₃ F, W, C ₂ F *	20	30.0	α-Fe, WF, CWF, C ₂ F **
	CO gas	43.3	α-Fe, W, "CW" **	CO gas	59.8	α-Fe, CWF, C ₂ F **
C ₂ F	20	24.8	α-Fe, "CW", C ₂ F **			

C: CaO, W: FeO, F: Fe₂O₃, R: Degree of reduction
 "CW" is akin in diffraction pattern of C₂F.
 *: Equilibrium, **: None-equilibrium

3.4 還元に伴う膨張試験結果

CF, CF₂ および F(Fe₂O₃) の CO-CO₂ 混合ガスによる還元とそれに伴う膨張の関係を 900°C の場合は Fig. 3~Fig. 5 に, また 550°C の場合は Fig. 6~Fig. 8 に示す。900°C の場合, 各試料とも膨張は還元が始まると同時におこる。CF の場合 (Fig. 3), CO₂ が高いとき膨張はピークを示したのち収縮に変わる。CO₂ が低められると膨張はピークを示さなくなり, 急激な収縮のみを示す。CO₂ が 90% で最も大きい膨張率 0.8% を示し, このときの還元率は約 7% である。CF₂ の場合 (Fig. 4), 膨張はすべてピークを示したのち収縮に変わる。CO₂ が 40% で膨張が最も大きく, CO₂ がこれより低くてもまた高くても膨張は小さい。最も大きい膨張率は 0.8% を示し, このときの還元率は約 20% である。F の場合 (Fig. 5), 膨張挙動は

CF₂ と似ている。CO ガスのとき膨張率が最も大きい 1.7% を示し, このときの還元率は約 40% である 550°C の膨張挙動は 900°C と異なる。すなわち CF の場合 (Fig. 6), CO ガスで急激な膨張を示し, CO₂ が 10% 以上では膨張を示さない。急激な膨張がはじまる還元率は約 11% である。CF₂ の場合 (Fig. 7), 還元率が約 5% までにはまず 0.5~1.0% の膨張がおり, ついで還元が進んでも膨張率は変わらない。しかし CO ガスでは還元率が約 17% を超えると急激な膨張を示す。F の場合 (Fig. 8), 還元率が約 11% までにはまず 4% の膨張がおり, CO₂ 40% と CO ガスでみられる収縮は FeO→Fe の還元段階と一致する。しかし CO ガスでは還元率が約 60% を超えると急激な膨張を示し, 膨張率は 35% にも達する。急激な膨張を示した試料には α-Fe の生成と炭素析出がみとめられた。

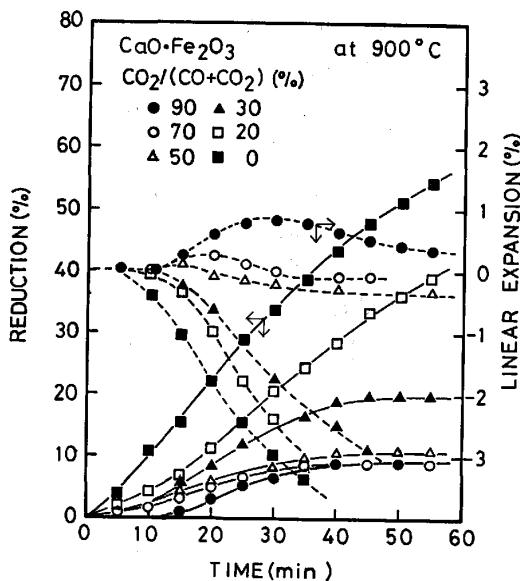


Fig. 3. Reduction curve and expansion accompanying the reduction of CaO·Fe₂O₃ at 900°C.

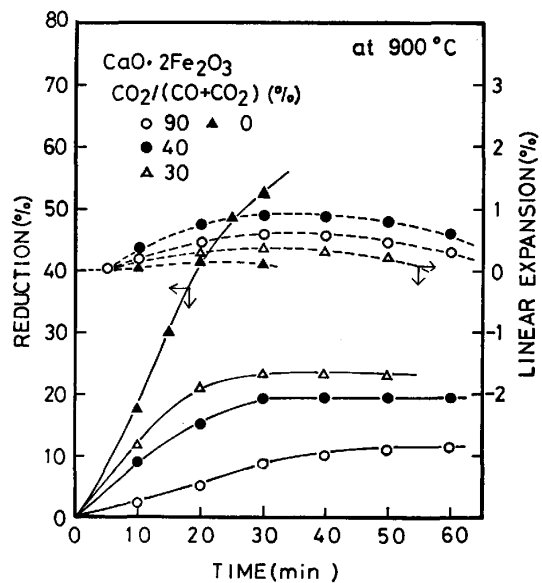


Fig. 4. Reduction curve and expansion accompanying the reduction of CaO·2Fe₂O₃ at 900°C.

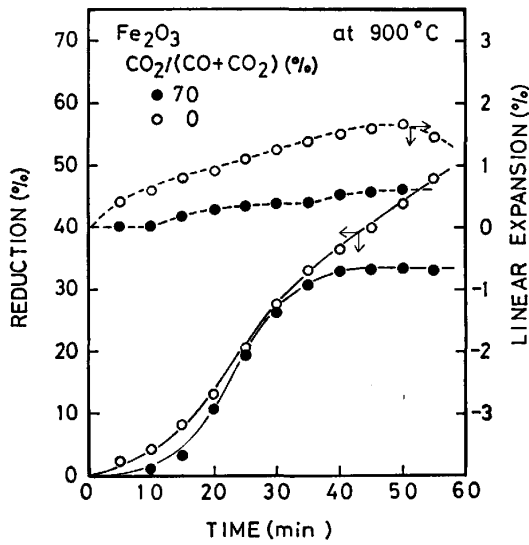


Fig. 5. Reduction curve and expansion accompanying the reduction of Fe₂O₃ at 900°C.

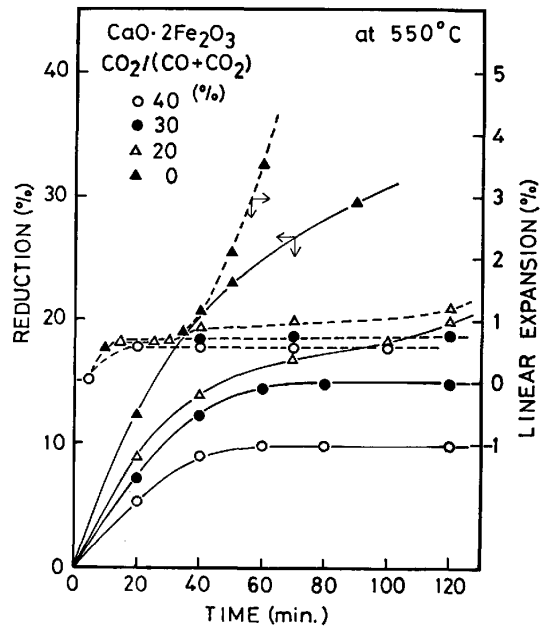


Fig. 7. Reduction curve and expansion accompanying the reduction of CaO·2Fe₂O₃ at 550°C.

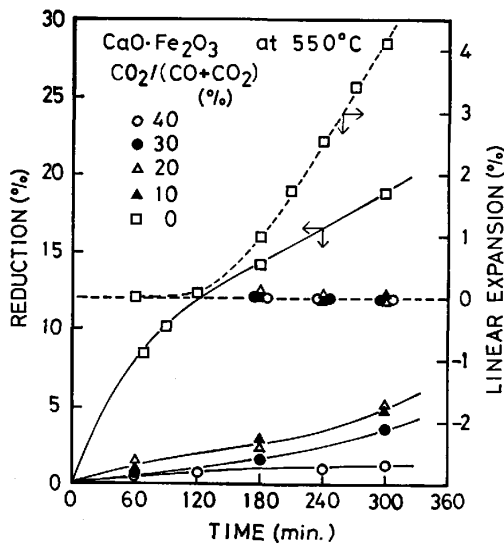


Fig. 6. Reduction curve and expansion accompanying the reduction of CaO·Fe₂O₃ at 550°C.

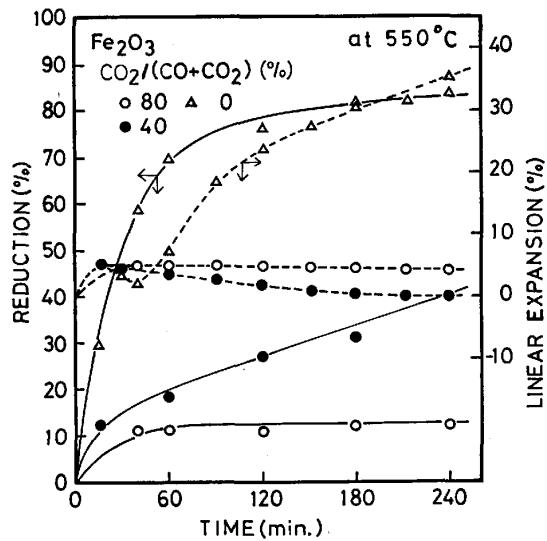


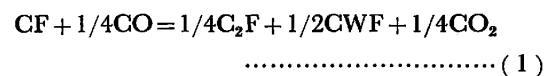
Fig. 8. Reduction curve and expansion accompanying the reduction of Fe₂O₃ at 550°C.

4. 考 察

4.1 CF, CF₂, C₂F の還元過程

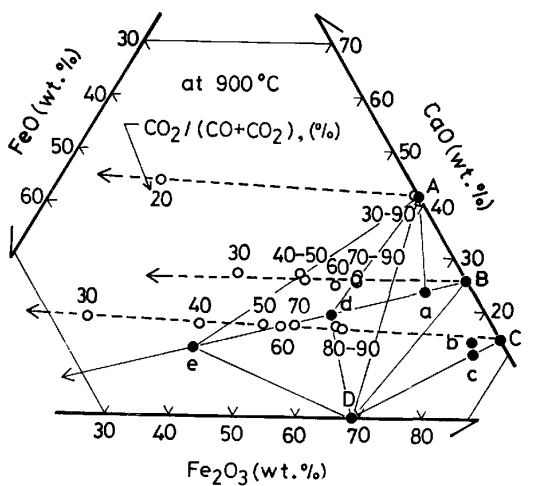
二元系カルシウムフェライトの導入 CO-CO₂ 混合ガス組成の変化に伴う還元平衡生成相の変化 (Table 1) が FeO-Fe₂O₃-CaO 三元状態図上の既知の三元系カルシウムフェライト⁷⁾ とどのような対応関係を示すかを知るため、900°Cにおける化学分析値を FeO-Fe₂O₃-CaO 系状態図にプロットし、Fig. 9 に示した。図中で A, B, C はそれぞれ C₂F, CF, CF₂ を示し、また a, b, c, d, e は既知の三元系カルシウムフェライト⁷⁾ でそれぞれ C₄WF₄, C₄WF₈, C₃WF₇, CWF, CW₃F である。また数値はガスの CO₂% を示す。図から CF, CF₂ および

C₂F は CO₂% が低くなると分析値はそれぞれの矢印 (鎖線) の方向に移動する。たとえば CF は CO₂ が 70 ~ 90% で分析値は C₂F と CWF を結ぶ線上に位置している。一方 Table 1 に示したように X 線回折では C₂F と CWF が同定されている。したがってこの場合の反応は次のように表されると推定される。



(還元率, R=8.3%)

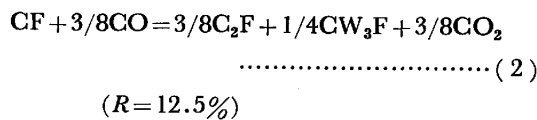
同様に CO₂ が 60% では分析値は C₂F, CWF, CW₃F を頂点とする三角形内に位置しており、C₂F,



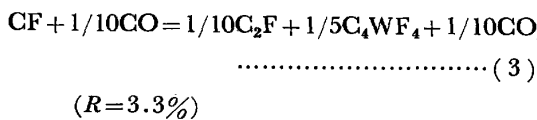
A : 2CaO·Fe₂O₃, B : CaO·Fe₂O₃, C : CaO·2Fe₂O₃
 D : Fe₃O₄, a : 4CaO·FeO·4Fe₂O₃, b : 4CaO·FeO·8Fe₂O₃,
 c : 3CaO·FeO·7Fe₂O₃, d : CaO·FeO·Fe₂O₃,
 e : CaO·3FeO·Fe₂O₃

Fig. 9. FeO-Fe₂O₃-CaO plots at 900°C.

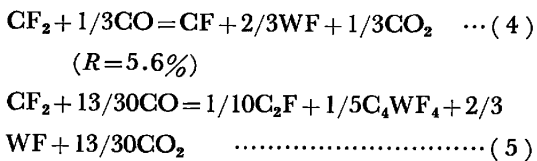
CWF, CW₃F が同定された. この場合の反応は次のように表されると考える.



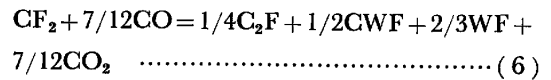
このように Table 1 と Fig. 9 の対応関係が説明できる. CO₂ が 90% 以上では, ガスの混合調製が困難であつたため実験で確かめ得なかつたが, このガス組成範囲内で C₂F と C₄WF₄ の 2 相との平衡が推定でき, 次の反応が考えられる.



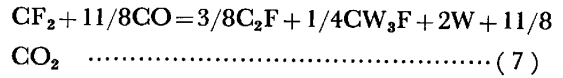
同様に, CF₂ の初期の還元率がおよそ 33% までの還元反応は次のように表わしうると考えられる.



(R=7.2%)



(R=9.7%)

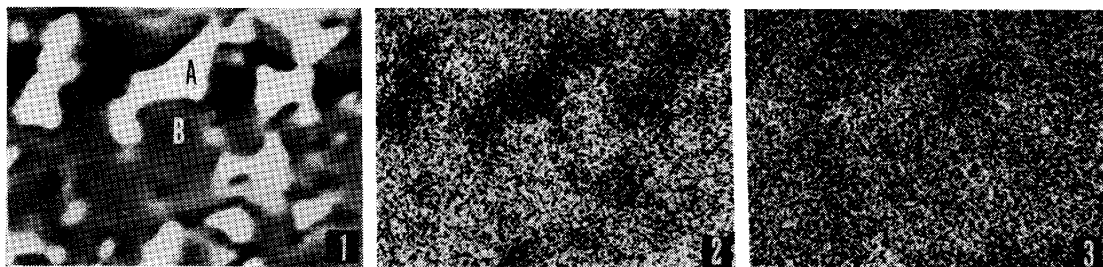


(R=22.9%)

また CO₂ が低いときの CF, CF₂ の後期の還元過程では, X線回折 (Table 1) の結果は α-Fe, W およびそのほかに C₂F と非常に似た回折線の化合物の生成を示した. この化合物は E. SOHÜRMANN⁶⁾によると C₂Fとも考えられる. しかし著者らは次の理由から CaO-FeO 系の固溶体 “CW” と推察した. すなわち, 1) 化学分析では Fe³⁺ がない. 2) C₂F であるとすれば HCl 溶液で腐食されるはずである⁹⁾. しかし Photo. 1-III に示すように腐食はされていない. 3) この還元試料を炉冷すると, この化合物は α-Fe, C₂F および CaO に分解する. 4) これの組成像と特性X線像はPhoto. 2 に示す通りで, Aは FeO, Bは “CW” で定量によると CaO 28.6%, FeO 71.4% であつた. 結局 CF, CF₂, C₂F の後期還元率が 33% 以後の還元過程は “CW” およびWの生成を経て α-Fe と CaO に還元されると考えられる. また 800°C, 1000°C の場合も同様な還元過程を示すことがわかつた. 550°C の場合, 還元が非常に遅く, 還元途中で実験を停止した非平衡のものX線回折の結果 (Table 1) であるが還元過程の推定は十分可能である. すなわち, 還元初期で C₂F と CWF が生成するまでは 900°C と同じ過程を示す. しかしその後の還元では中間生成物 CW₃F, “CW” およびWは生成せず異なっている.

4.2 還元に伴う膨張

900°C で, Fig. 3~Fig. 5 に示したように膨張量の大きさや最も大きい膨張を示す還元率は試料によつても, またガス組成によつても異なる. CF の場合 CO₂ が 90% のとき最も大きい膨張率 0.8% を示し, この



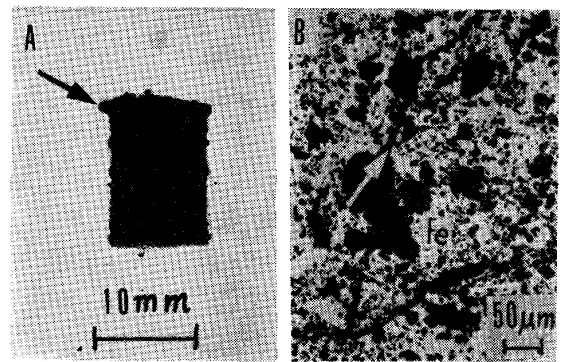
1 : Compo., 2 : Ca-Kα, 3 : Fe-Kα

Photo. 2. Electron scanning images of reduced CaO·Fe₂O₃ by 75% CO, 25% CO₂ mixed gas at 900°C.



ときの還元率は約7%である。この還元率は(1)式の反応段階とほぼ一致する。CF₂の場合CO₂が40%のとき最も大きい膨張率0.8%を示し、このときの還元率は約20%で、この還元率は(7)式の反応段階とほぼ一致する。またC₂Fはほとんど膨張しない。Fの場合CO₂が70%のとき膨張率0.6%を示し、これはF→W段階の還元率(33%)と一致する。またCOガスで最も大きい膨張率1.7%を示し、このときの還元率は約40%である。J. O. EDSTRÖM⁹⁾はFの還元での通常の膨張はF→WFの段階の格子変態によると報告している。これと比べて本実験の場合は還元率が高い段階に拡がっている。これは還元がトポケミカルに進行していること、還元速度が遅かったことによると考えられる。以上、900°Cでは膨張率はせいぜい2%以下である。その中でFが最も膨張が大きく、Fに固溶するCaOが多いほど膨張は小さい。また最大膨張を示すガス組成が試料によつて異なるのは膨張が還元速度に左右されるからと考える。また還元温度が高いと膨張は小さくなる。

550°CではFig. 6~Fig. 8に示したように900°Cとは膨張挙動が異なり、かつ膨張が目立つて大きい。CFの場合、膨張は反応式(1)の反応段階を超えると始まり、さらに金属鉄の生成に伴つて2CO→C+CO₂反応で炭素が析出し、膨張が急激に上昇している。CF₂の場合、2段階の膨張曲線を示している。1段階目の膨張は還元率が約5%までにおこり、反応式(4)の段階(R=5.6%)と一致する。2段階目の膨張は還元率が約17%を超えるとCFの場合と同じく金属鉄の生成と炭素析出がおこり、再び膨張しはじめる。とくにCOガス100%では急激に膨張する。Fの場合、CF₂と同じく2段階の膨張曲線を示す。1段階目の膨張は還元率が約11%までにおこり、WF生成段階と一致する。2段階目はCFとCF₂の場合と同じ理由による。しかし膨張量はCFとCF₂の10倍に達している。結局550°CではFとCF₂の場合のようにWFの生成とそれに続く金属鉄の生成に伴う炭素析出が膨張の原因となると考える。このことは他の報告^{10)~12)}と一致している。すなわち本研究の代表例としてCF₂の場合、Photo. 3に示すように試料表面と気孔およびき裂つの中に析出炭素が認められた。(ただし気孔およびき裂つ中の炭素は研磨の際にはく離しPhoto. 3-Bにおいて明白でない)この場合まずWFの生成に伴つてき裂つが発生し、ついで金属鉄の生成と炭素の析出が2段階目の急激な膨張を助長するためと考える。しかし急激な膨張の原因となる炭素析出はたとえば還元ガスの流速など実験条件を適宜に選ぶことによつて抑制できると考えられる。本研究ではこの点につ



An arrow; A deposited carbon, B hair crack

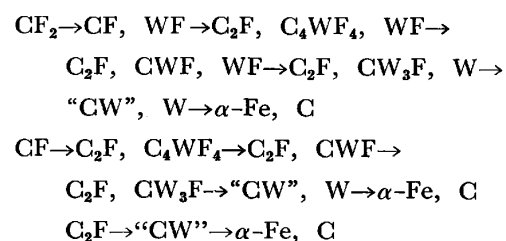
Photo. 3. Typical structure of reduced CaO·2Fe₂O₃ by CO gas at 550°C.

いての検討は行わなかつた。結局二元系カルシウムフェライトのうちでCF₂が最も膨張量大きいことがわかつた。これまで還元に伴う膨張が増大するもの、減少するもの、さらにピーク値を示すものなどのパターンが報告されており¹³⁾、それらはアルカリを少量含む高品位鉱、スラグ結合のよく発達した通常の塊成鉱などにみられる現象である。著者らの膨張測定は固相焼結によつて造つた平均15%の気孔を含むカルシウムフェライトについて行つたものであり、各鉱物相単体の膨張を測定していない。したがつて気孔の影響は今後考慮すべきものとする。また実機における自溶性焼結中のカルシウムフェライトは四元系カルシウムフェライト^{1)~3)}であるとされており、その還元と膨張は今後の重要な検討課題であるとする。

5. 結 言

石灰自溶性焼結鉱の還元挙動に関連してその基礎検討の一環として二元カルシウムフェライトの化合物C₂F、CF、CF₂を人工的に合成し、その還元初期における還元過程をCO-CO₂混合ガス還元によつて平衡論的に調べるとともに、還元に伴う膨張を測定した。またFについても同様にして調べ、その結果を比較したのでここに報告する。

(1) 800°, 900°, 1000°CにおけるCF₂、CF、C₂Fの還元過程は次に示すとおりである。



(2) 550°CにおけるCF₂、CF、C₂Fの還元過程は次に示すとおりである。

$CF_2 \rightarrow CF$, $WF \rightarrow C_2F$, C_4WF_4 , $WF \rightarrow$

C_2F , CWF , $WF \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, C

$CF \rightarrow C_2F$, $C_4WF_4 \rightarrow C_2F$, $CWF \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, C

$C_2F \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, C

(3) 800° , 900° , 1000°C において CF_2 , CF の還元に伴う膨張は大略 C_2F , CW_3F , W が生成するまでの過程でおこる。しかし膨張量はきわめて小さい(約 0.8%)。 C_2F はほとんど膨張を示さない。

(4) 550°C において, CF_2 , CF は還元に伴ってそれぞれ1段階, 2段階の膨張挙動を示す。 C_2F はほとんど膨張を示さない。 CF の場合, 1段階の急激な膨張(約 4%)は金属鉄の生成とそれに伴う炭素析出による。 CF_2 と F の場合, それぞれの第1段階の膨張(それぞれ約 0.8%, 5%)は WF の生成までにおこり, 第2段階の膨張(それぞれ約 4%, 35%)は CF の挙動と同じ理由による。

(5) 各温度において F の膨張が最も高い, そして二元系カルシウムフェライトの還元に伴う膨張は F に比べて非常に小さく, かつフェライト中の Fe_2O_3 の含有量が増すにつれて増大する。

終わりに当たり, 実験遂行に協力された当時学生の新日鉄・平川俊一および松岡裕直両修士, そのほか森川

等, 飯沼公章, 田高淳および小林勲各学士の諸氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, 68 (1982), p.563
- 2) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 726
- 3) 西田礼次郎, 井上勝彦, 池田 孜: 学振 54 委-No. 1586 (昭和 57 年 2 月)
- 4) S. WATANABE: Agglomeration Intern. Symp. Philadelphia Pa., (1961), p. 865
- 5) 三本木貢治, 大森康男, 戸板公志, 浅田 実: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1574
- 6) E. SCHÜRMAN: Arch. Eisenhüttenwes., 44 (1973), p. 637
- 7) 浅田 実, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 14
- 8) 学振製鉄 54 委員会: 焼結鉍組織写真および識別法 (1967), p. 25 [日刊工業新聞社]
- 9) J.O. EDSTRÖM: JISI, 175 (1953), p. 289
- 10) 児玉惟孝, 斧 勝也, 堀尾竹弘: 鉄と鋼, 50 (1960), p. 1662
- 11) 渡辺正次郎, 大竹康元, 道祖田盾力: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 349
- 12) 神原健二郎, 藤田慶喜, 沖川幸生: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 495
- 13) J.T. MOON and R.D. WALKER: Ironmaking Steelmaking (1975) 1, p. 31