

© 1989 ISIJ

 論 文
 ///////////////
 論 文
 ///////////////

CO-CO₂ 混合ガスによる 4 成分系カルシウム フェライトの還元最終段階での還元平衡

前 田 敬 之*・小 野 陽 一*2

Reduction Equilibria at the Final Stage of Reduction of Quaternary Calcium Ferrite with CO-CO₂ Gas Mixtures

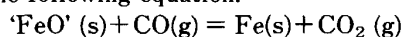
Takayuki MAEDA and Yōichi ONO

Synopsis :

Quaternary calcium ferrite was synthesized from chemical reagents of Fe₂O₃, CaCO₃, SiO₂, and Al₂O₃ and the reduction equilibria at the final stage of reduction with CO-CO₂ gas mixtures were studied. The results obtained are summarized as follows :

1) Dicalcium ferrite, which is produced during the reduction of binary calcium ferrite, is not found in the reduction of quaternary calcium ferrite. The reduction stage from dicalcium ferrite to iron and CaO is therefore not existent in the reduction of quaternary calcium ferrite.

2) The reaction at the final stage of carbon monoxide reduction of quaternary calcium ferrite is given by the following equation.



where 'FeO' is the wustite which contains CaO, SiO₂ and Al₂O₃ as solid solutions. The temperature dependence of the apparent equilibrium constant $K (= P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})$ of the reaction which is the final stage of reduction of quaternary calcium ferrite synthesized in this study is given by the following equation.

$$K = \exp(-2.785 + 2042/T) \pm 0.003 \quad (1073 \sim 1326 \text{ K})$$

Key words : quaternary calcium ferrite ; reduction equilibrium ; wustite ; apparent equilibrium constant ; CO-CO₂ gas mixtures.

1. 緒 言

カルシウムフェライトは高炉の主原料である焼結鉱の構成鉱物の一つで、自溶性焼結鉱中には 30%~40% 含まれており¹⁾²⁾、酸化鉄に次いで重要な成分である。したがって、焼結鉱の高炉内における還元挙動を明らかにするにはカルシウムフェライトのガス還元平衡関係並びに反応速度に関する定量的な知識が必要である。焼結鉱中のカルシウムフェライトは主成分である CaO, Fe₂O₃ の外に Al₂O₃, SiO₂ などを含んだ多成分系でその化学組成は広範囲におよび³⁾、また針状、柱状などのさまざまな形態で存在することが知られている⁴⁾。このように多成分系カルシウムフェライトはその組成の上からも組織的にも非常に複雑であるため、その還元平衡関係並びに反応速度に関する基礎的な研究は非常に立ち遅れている。

ところで、2 成分系カルシウムフェライトの

CO-CO₂ 混合ガスによる還元平衡状態図に関しては E. SCHÜRMAN ら⁵⁾、鄭ら⁶⁾⁷⁾ が詳細に報告しているが、4 成分系カルシウムフェライトについては志垣ら⁸⁾ が擬平衡状態図を報告しているにすぎず、その平衡関係についてはほとんど明らかにされていない。また、坂本ら⁹⁾ は 3 種類の 4 成分系カルシウムフェライトを合成しその反応速度解析を行っているが、解析に必要な平衡定数はウスタイト→鉄段階のものを使用している。

そこで、本研究では実機焼結鉱に含まれる多成分系カルシウムフェライトについて、そのガス還元平衡関係を研究し、高炉内における焼結鉱の還元挙動の解析のための基礎的資料を得ようとするものである。

ところで、実機焼結鉱からカルシウムフェライトだけを分離するのは困難であるので、本研究では、試薬を用い CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ からなる 4 成分系カルシウムフェライトを合成し、主にその CO 還元最終段階の平衡関係について調べたので報告する。

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 3 月 7 日受付 (Received Mar. 7, 1988)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*2 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

2. 実験方法

2.1 試料の作成法

試料の作成には市販試薬の Fe₂O₃, CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃ を用い, Table 1 の組成になるように配合し, まず, この配合試料を 1273 K で 3 h 焼成を行い, 粉碎, 混合した. この焼成, 粉碎, 混合という操作を 3 回程度繰り返した後, 電融マグネシアるつぼ (3 cmφ × 10 cm) を用い, 大気雰囲気中で 4 成分系カルシウムフェライトの合成を行った. その時の焼成条件は, 4.7 K/s の昇温速度で 1573 K まで昇温し, 1573 K で 0.5 h 保持し, 4.9 K/s の冷却速度で 1373 K まで冷却し, その後ろつぼごと水冷した. 合成試料中の構成鉱物の同定は, 光学顕微鏡, X 線回折法および EPMA を用いて行った. なお, X 線回折はターゲットとして Co を用い, 40 kV, 60 mA の条件で行い, EPMA による定量分析は, 標準試料として Fe₂O₃, FeO, CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃ を用い, ZAF 法による補正を行った.

2.2 熱天秤による還元実験

まず 4 成分系カルシウムフェライトがあるガス組成でどの程度まで還元されるか, すなわちその還元経路を調べるために, 2.1 で得られた試料を 0.59~1 mm に粉碎し, その約 1 g をとり熱天秤を用い 1273 K にて, CO-CO₂ 混合ガスで CO% を 10% から 90% まで 10% ずつ段階的に変化させ, 還元が進行しなくなるまで連続的に還元実験を行った. 次にその結果をもとに, 還元生成物を同定するため一定ガス組成で重量減少がなくなるまで還元を行い, その状態で 1 h 以上保持したのち, N₂ 気流中で急冷した試料および還元中断試料を作成した. 還元生成物の同定は光学顕微鏡, X 線回折法および EPMA を用いて行った. なおガス組成は赤外線分析計で常時監視し, 定期的にガスクロマトグラフで分析した. 使用した N₂, CO, CO₂ ガスはボンベ詰めの市販ガスで, 脱水して使用した.

2.3 起電力法による実験

4 成分系カルシウムフェライトの還元最終段階の平衡 CO-CO₂ ガス組成を求めるために, ジルコニア固体電解質を用いて, 空気を参照極とする次のような電池を構成した¹⁰⁾.

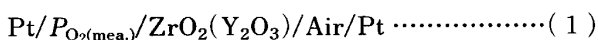


Table 1. Chemical composition of sample as mixed (mass%).

Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
65.0	23.3	7.8	3.9	3.0	0.5

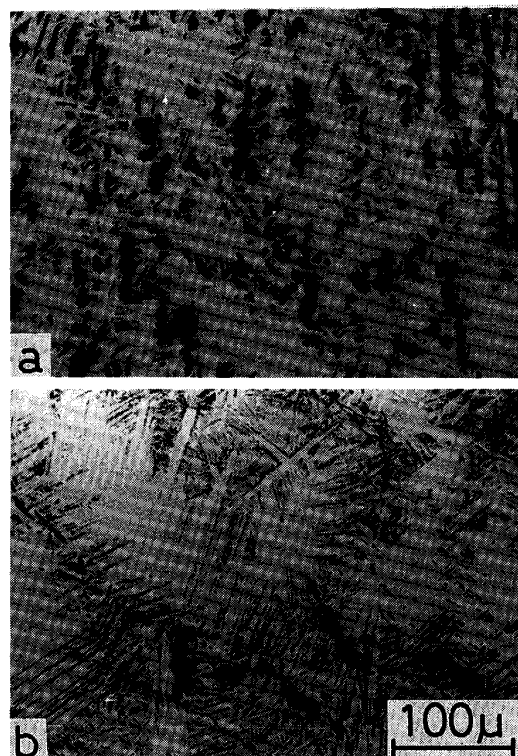
ここで, $P_{\text{O}_2(\text{mea.})}$ は測定系, すなわち 4 成分系カルシウムフェライトの還元最終段階で互いに平衡する固相の酸素分圧である. 固体電解質は 8 mol% Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ 管 (1 cmφ × 50 cm) を使用した. 炉温は Pt/Pt・13% Rh 熱電対を電池直下に設置し, P. I. D. 自動コントローラーを使用して温度調節を行い, ±1 K 以内に保持した. また試料の温度測定も同じ種類の熱電対を試料と同じ位置に設置して行った¹⁰⁾. また, 参照極に流す空気の流量は $3.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3(\text{stp})/\text{s}$ とした. 起電力と温度の測定はデジタルマルチメーター (インピーダンス 10⁹ Ω 以上) を使用した. なお, 測定時の起電力と温度の変動はそれぞれ ±0.1 mV, ±1 K 以下で非常に安定しており, また測定精度は 4 桁であった.

ところで, 4 成分系カルシウムフェライトは 973 K 以下では還元されないか, 被還元性が非常に悪いという報告⁸⁾¹¹⁾があるので, 測定する温度範囲は 1073~1323 K とした.

3. 実験結果並びに考察

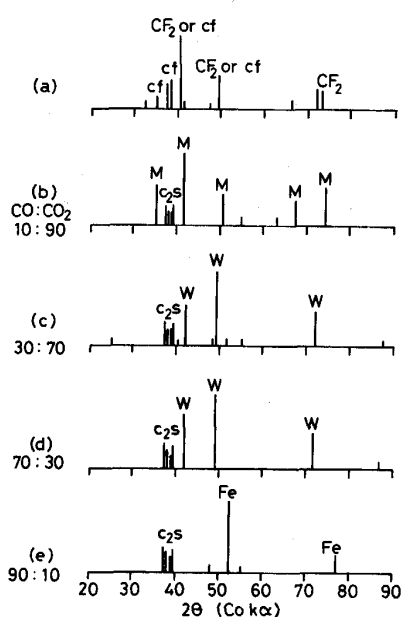
3.1 合成試料の同定

合成試料の光学顕微鏡観察結果を Photo. 1 に, また X 線回折結果を Fig. 1(a)に示す.



a : Outside of sample. b : Inside of sample

Photo. 1. Microstructure of synthesized quaternary calcium ferrite sample.



cf: Quaternary calcium ferrite CF₂: CaO·2Fe₂O₃
C₂S: 2CaO·SiO₂ M: Magnetite W: Wustite

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of quaternary calcium ferrite samples before reduction (a) and after reduction at 1273 K with CO-CO₂ gas mixtures of indicated composition (b~e).

Photo. 1 より、合成試料中の組織は大部分がカルシウムフェライトであるが、一部にスラグが存在していた。さらに、ヘマタイトは存在していないこともわかった。また、Photo. 1(a)と(b)で組織の大きさが異なっているが、これは冷却速度が試料の外側(a)と内側(b)で異なつたためではないかと考えられる。

Fig. 1(a)の X 線回折より、カルシウムフェライトとしては井上³⁾が報告している 4 成分系カルシウムフェライト (図中 cf) と CaO·2Fe₂O₃(CF₂) の回折線が認められた。Table 2 に合成試料の EPMA による定量分析結果を示す。これより、合成試料中に存在するカルシウムフェライトは 4 成分系であることがわかる。しかし、その組成は配合組成と異なり、配合組成と比べて Al₂O₃、Fe₂O₃ が高くなり、逆に CaO、SiO₂ が低くなつていた。また、この分析結果より、合成したカルシウムフェライトの CaO:Fe₂O₃ は 17.4:82.6 となり、CF₂ の CaO:Fe₂O₃ = 14.9:85.1 に近いことがわかる。しかし、EPMA の定量分析より合成したカルシウムフェライトには Fe、Ca のほかに Si、Al が存在していたので、カルシウムフェライトは実際にはほとんどすべて 4 成分系カルシウムフェライトとして存在するものと考えられる。また、合成試料中のスラグは X 線回折および EPMA による定量分析結果から、2CaO·SiO₂(C₂S)

Table 2. Chemical composition of synthesized quaternary calcium ferrite sample by EPMA (mass%).

	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
cf	71.4	15.1	5.7	7.8	2.6	1.4
Slag	1.3	59.3	39.4	—	1.5	—

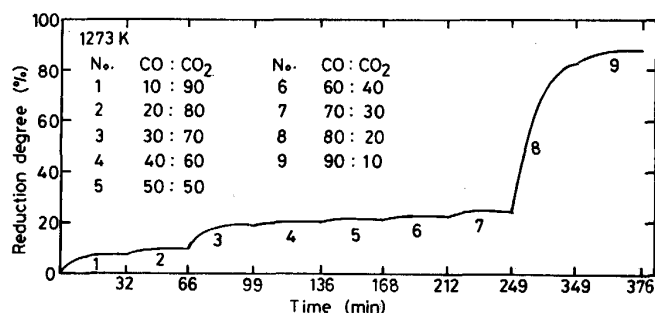


Fig. 2. Reduction curve for step-wise reduction of quaternary calcium ferrite sample with CO-CO₂ gas mixtures.

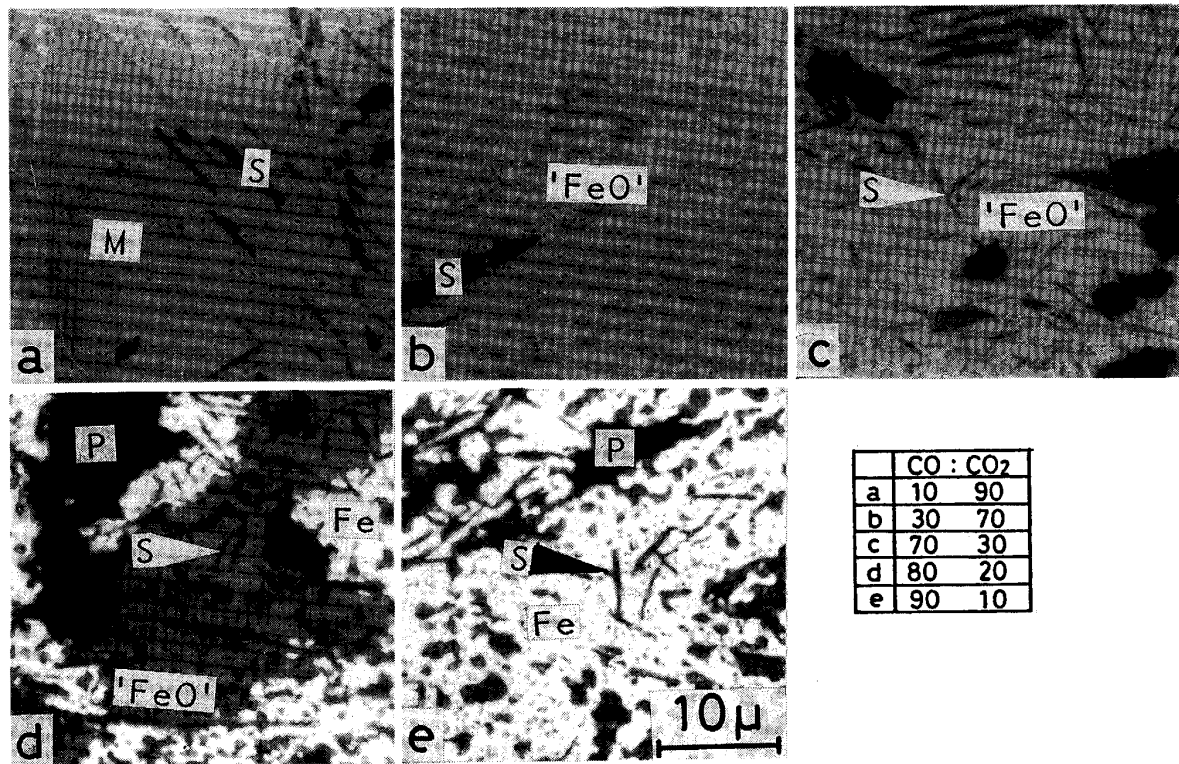
であり、さらに Table 2 よりスラグ中の Fe₂O₃ 量は極微量であつた。

したがつて、以上の顕微鏡観察、X 線回折および EPMA による定量分析結果から、合成試料はその大部分が 4 成分系カルシウムフェライトでヘマタイトは存在せず、また一部存在するスラグ中の Fe₂O₃ 量は極微量であるので、2:1 で作成した試料を用いて 4 成分系カルシウムフェライトの還元平衡を調べるのに問題はないと考えられた。

3.2 熱天秤による還元実験

CO-CO₂ 混合ガスのガス組成を変化させて 1273 K で連続的に還元を行つた結果を Fig. 2 に示す。この Fig. 2 より、それぞれのガス組成で還元が起つていくことがわかる。また No. 7 (70% CO-30% CO₂) から No. 8 (80% CO-20% CO₂) に変化する段階で、還元率の変化が最も大きくなつていた。そこで、No. 1, 3, 7, 9 のガス組成については重量減少がなくなつたあとの試料の組織観察と X 線回折、No. 8 のガス組成については還元中断試料の組織観察と X 線回折を行つた。その結果を Photo. 2 および Fig. 1(b), (c), (d), (e) に示す。

Photo. 2 より、還元ガス組成が変化するとそれに伴い(a), (b), (c), (d)のように組織も変化していることがわかる。さらに、70% CO-30% CO₂ 混合ガスで還元した試料 (Photo. 2(c)) には鉄は存在せず、80% CO-20% CO₂ 混合ガスで還元を中断した試料 (Photo. 2(d)) には鉄が存在していた。また、Photo. 2(e)から、



M : Magnetite 'FeO' : Wustite containing CaO, SiO₂ and Al₂O₃ in solid solution S : Dicalcium silicate Fe : Iron P : Pore
 Photo. 2. Microstructure of quaternary calcium ferrite samples after complete reduction (a, b, c, e) and partial reduction (d) by CO-CO₂ gas mixtures of indicated composition (1 273 K).

90% CO-10% CO₂ のガス組成になるとほとんど鉄まで還元されていた。さらに Photo. 2(c)と(d)から、80% CO-20% CO₂ 混合ガスで還元を中断した試料中でまだ鉄まで還元されていない部分の組織は灰色のマトリックス中に暗灰色の針状の析出物が存在する組織であり、70% CO-30% CO₂ 混合ガスで還元した試料と同じ組織をしていた。ところで、この暗灰色の針状組織は、Photo. 2(d)から鉄が生成する段階でもそのままの形状を保ち、さらに Photo. 2(e)から、ほとんど鉄まで還元された段階でも還元されていない。したがって、この暗灰色の針状組織は還元の途中で析出してきたスラグ(C₂S)と考えられる。

Fig. 1(b)のX線回折より、No. 1の段階(10% CO-90% CO₂)ではマグネタイトとC₂Sの回折線が、Fig. 1(c), (d)のX線回折より、No. 3(30% CO-70% CO₂)とNo. 7(70% CO-30% CO₂)にはウスタイトとC₂Sの回折線が認められた。またFig. 1(e)より、No. 9(90% CO-10% CO₂)には鉄とC₂Sの回折線が、No. 8(80% CO-20% CO₂)の還元中断試料のX線回折には、ここでは示していないがウスタイト、鉄およびC₂Sの回折線が認められた。ただ、ここで言うマグネ

Table 3. Chemical composition of quaternary calcium ferrite sample after reduction at 1 273 K by 70%CO-30%CO₂ (by EPMA (mass%)).

	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
'FeO'	78.6	14.0	4.6	2.8
Slag	3.7	59.1	37.2	—

'FeO' : Wustite containing CaO, SiO₂ and Al₂O₃ in solid solution

タイトやウスタイトは純粋なものではなく、他の成分(CaO, SiO₂, Al₂O₃)を固溶したものと考えられた。そこでこのことを確認するために、No. 7の試料についてEPMAにより定量分析を行った。その結果をTable 3に示す。これより4成分系カルシウムフェライトの還元で生成するウスタイトは、CaO, SiO₂, Al₂O₃を固溶していることがわかった。

ところで、2成分系カルシウムフェライトはCaO·FeO·Fe₂O₃(CWF), CaO·3FeO·Fe₂O₃(CW₃F), 2CaO·Fe₂O₃(C₂F)などの中間生成物を経て鉄に還元されるという報告¹²⁾があり、また志垣ら⁸⁾は、4成分系カルシウムフェライトはC₂Fとウスタイトに分解後、金属鉄に還元されるとしている。しかしながら、本研究ではCWF, CW₃F, C₂Fなどの鉱物はX線回折およ

び EPMA の分析では同定されなかつた。したがつて、4成分系カルシウムフェライトの 1273 K での還元は CaO, SiO₂, Al₂O₃ を固溶したマグネタイト, ウスタイトを経て鉄に還元されるものと考えられる。

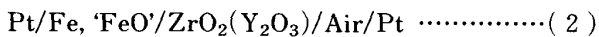
以上の組織観察, X線回折および EPMA の結果より, 合成した4成分系カルシウムフェライトの還元最終段階は, CaO, SiO₂, Al₂O₃ を固溶したウスタイト('FeO')から鉄が生成する段階であり, そのときのガス組成は 1273 K の場合, 70% CO と 80% CO の間に存在することがわかつた。

3.3 起電力法による実験

3.2 の結果より, 今回作成した4成分系カルシウムフェライトの還元最終段階は 1273 K の場合 70% CO と 80% CO の間に存在することがわかつた。さらに, 3.2 の結果をもとに, 熱天秤を用いて 1273 K で還元実験を行った結果, 75% CO までは 'FeO' が安定であることがわかつた。そこで, この還元最終段階の平衡 CO-CO₂ ガス組成を起電力法によつて 1073~1323 K の温度範囲で測定した。

測定用試料は, 熱天秤を用い 1273 K で 75% CO-25% CO₂ 混合ガスおよび 90% CO-10% CO₂ 混合ガスでそれぞれ重量変化がなくなるまで還元した試料(それぞれ試料 A, B とする)を作成し, 粉碎(45 μm 以下), 混合して使用した。この時の混合比は体積比で A:B=1:3 になるようにした。なお, 試料 A 中に存在する組織は 'FeO' とスラグ, 試料 B 中に存在する組織は鉄とスラグである。

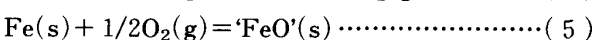
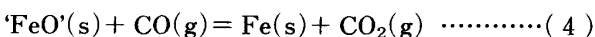
スラグ成分は電池反応に関与しないと考えられるので, 電池((1)式)は次のように表される。



ここで, Fe と平衡する 'FeO' の酸素分圧を $P_{\text{O}_2(\text{Fe}'/\text{FeO})}$, 空気の酸素分圧を $P_{\text{O}_2(\text{Air})}$ ($=2.1226 \times 10^4 \text{ Pa}$) とすると, 起電力 E とそれぞれの酸素分圧の関係は(3)式のようになる。

$$E = -(RT/4F) \cdot \ln(P_{\text{O}_2(\text{Fe}'/\text{FeO})}/P_{\text{O}_2(\text{Air})}) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで, F はファラデー定数 (96485.3 C/mol), R はガス定数 (8.3144 J/mol/K), T は絶対温度である。ここで, 次の(4), (5)式の反応を考えると, それぞれの反応の標準自由エネルギー変化と 'FeO' の活量 a_{FeO} および P_{CO} , P_{CO_2} , P_{O_2} の間には(6), (7)式の関係が成り立つ。



$$\Delta G^0 = -RT \ln(P_{\text{CO}_2}/(P_{\text{CO}} \cdot a_{\text{FeO}})) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta G^0_{(\text{Fe}'/\text{FeO})} = -RT \ln(a_{\text{FeO}}/P_{\text{O}_2(\text{Fe}'/\text{FeO})}^{1/2}) \quad \dots\dots\dots (7)$$

Table 4. Gas composition in equilibrium with Fe and 'FeO' calculated by eq. (11) using electromotive force (E) obtained by electromotive force method.

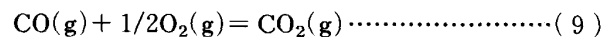
Temp. (K)	E (mV)	$P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$
1079	972.0	0.7090	0.2910	0.4103
1104	963.2	0.7189	0.2811	0.3910
1145	948.4	0.7314	0.2686	0.3672
1185	933.6	0.7424	0.2576	0.3470
1238	914.4	0.7565	0.2435	0.3219
1283	898.4	0.7672	0.2328	0.3034
1310	888.5	0.7730	0.2270	0.2936
1326	882.9	0.7765	0.2235	0.2876

$$P_{\text{O}_2} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

さらに(6), (7)式より(8)式が得られる。

$$RT \ln(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) = -\Delta G^0 - \Delta G^0_{(\text{Fe}'/\text{FeO})} + RT \ln P_{\text{O}_2(\text{Fe}'/\text{FeO})}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ところで,



なる反応の標準自由エネルギー変化を $\Delta G^0_{(\text{CO}/\text{CO}_2)}$ とおくと, (4), (5), (9)式より(10)式が得られる。

$$\Delta G^0_{(\text{CO}/\text{CO}_2)} = \Delta G^0 + \Delta G^0_{(\text{Fe}'/\text{FeO})} \quad \dots\dots\dots (10)$$

そこで, (8)式に(10)式を代入すると(11)式が得られる。

$$RT \ln(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) = -\Delta G^0_{(\text{CO}/\text{CO}_2)} + RT \ln P_{\text{O}_2(\text{Fe}'/\text{FeO})}^{1/2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$P_{\text{O}_2(\text{Air})}$ は既知であるので, ある温度における起電力 E を測定することにより, (3)式よりその温度における $P_{\text{O}_2(\text{Fe}'/\text{FeO})}$ が求まり, さらに(11)式中の $\Delta G^0_{(\text{CO}/\text{CO}_2)}$ は従来の測定結果が温度の関数として与えられているので, (11)式より(4)式の還元反応の平衡 CO-CO₂ ガス組成を求めることができる。なお, ここで(11)式中の $\Delta G^0_{(\text{CO}/\text{CO}_2)}$ としては鄭¹⁰⁾が求めた関係式を整理しなおした次式を使用した。

$$\Delta G^0_{(\text{CO}/\text{CO}_2)} = -280000 + 86.54 T \pm 100 \quad (1040 \sim 1326 \text{ K}) \quad (\text{J/mol}) \quad \dots\dots\dots (12)$$

Table 4 には測定温度, 起電力と(11)式より求めた Fe および 'FeO' との平衡 CO-CO₂ ガス組成並びに $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ が示してある。この結果から $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$, すなわち(4)式の還元反応の見掛けの平衡定数 K の温度依存式を求めると(13)式のようになる。

$$K = \exp(-2.785 + 2042/T) \pm 0.003 \quad (1073 \sim 1326 \text{ K}) \quad \dots\dots\dots (13)$$

さらにこの結果より, 本研究で合成した4成分系カルシウムフェライトの CO-CO₂ 混合ガスによる還元最終段階の平衡状態図を作成すると Fig. 3 のようになる。図中○印は実測値, 実線は(13)式より求めた値である。Fig. 3 には参考のため純粋なウスタイトと鉄の相境界線¹⁰⁾ および C₂F と Fe + CaO の相境界線⁶⁷⁾ も示してある。これらより, 4成分系カルシウムフェライトの場

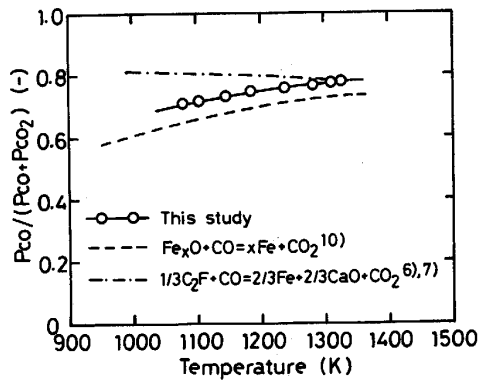


Fig. 3. Equilibrium diagram for the final stage of reduction of quaternary calcium ferrite by CO-CO₂ gas mixtures.

合は純粋なウスタイトと鉄の相境界線を高 CO 側に平行移動した形となっている。これは、4 成分系カルシウムフェライトから生成したウスタイト中に CaO, SiO₂, Al₂O₃ が固溶し、ウスタイトの活量を下げたためではないかと考えられる。

ところで、'FeO' の活量は次のようにして求めることができる。(7)式を変形すると(14)式が得られる。

$$RT \ln a_{\text{FeO}} = -\Delta G^0_{(\text{Fe}/\text{FeO})} + RT \ln P_{\text{O}_2(\text{Fe}/\text{FeO})}^{1/2} \quad \dots\dots\dots(14)$$

ここで、 $\Delta G^0_{(\text{Fe}/\text{FeO})}$ は純ウスタイトの生成自由エネルギー変化で、既知であるので¹⁰⁾、本実験で求めた $P_{\text{O}_2(\text{Fe}/\text{FeO})}$ を使って、(14)式より本実験における 4 成分系カルシウムフェライトの還元最終段階の 'FeO' の活量を求めることができる。一例として(14)式より 1273 K における 'FeO' の活量 (a_{FeO}) を求めると純粋なウスタイトでの 1 に対して 0.77 となった。これは Table 3 の EPMA による定量値から求めた 'FeO' のモル分率 $N_{\text{FeO}} = 0.76$ とほぼ一致した。このことより、ウスタイト中に CaO, SiO₂, Al₂O₃ が固溶することによりその活量を下げたため、Fig. 3 のような結果が得られたものと考えられる。

Fig. 4 は、E. SCHÜRMANN ら⁵⁾ が報告している CaO·Fe₂O₃(CF) の CO による還元平衡状態図に本実験の結果 (図中実線) をプロットしたもので、高温では C₂F + W/C₂F + Fe (L-line) の相境界線とほぼ一致している。また同様に鄭ら⁶⁾⁷⁾ が求めた CF の CO による還元平衡状態図と比較すると、今回求めた相境界線は C₂F + CW₃F/C₂F + Fe (G-line) と C₂F + W/C₂F + Fe (L-line) の相境界線とほぼ一致することがわかった。さらに、Fig. 3 と Fig. 4 からわかるように、今回作成した 4 成分系カルシウムフェライトの場合

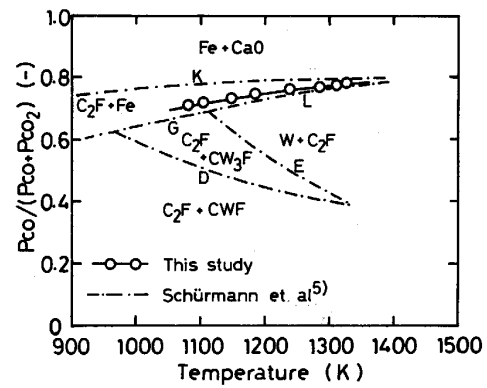
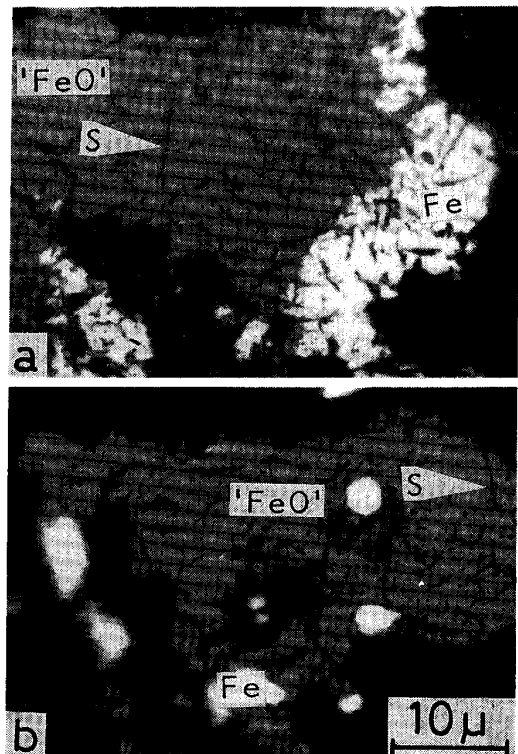


Fig. 4. Equilibrium diagram for monocalcium ferrite⁵⁾ as compared with the present result for the final stage of reduction of quaternary calcium ferrite.

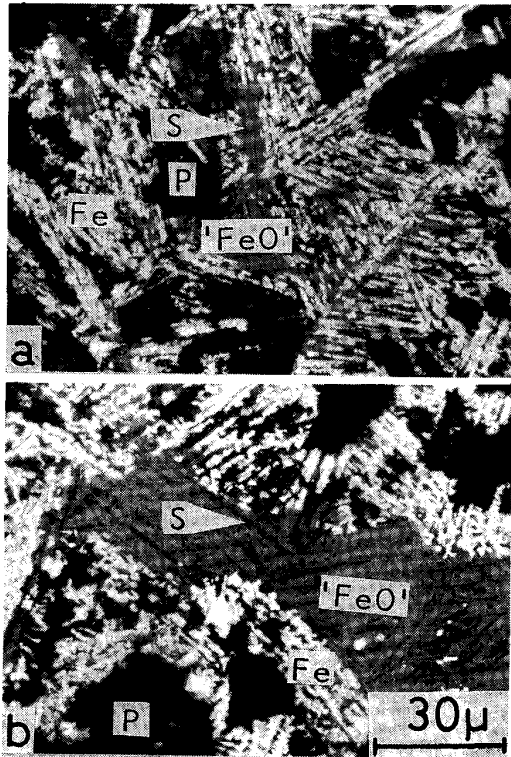


'FeO': Wustite containing CaO, SiO₂ and Al₂O₃ in solid solution
S: Dicalcium silicate Fe: Iron

Photo. 3. Microstructure of quaternary calcium ferrite samples after partial reduction at 1273 K with 80%CO-20%CO₂ (a) and after electromotive force measurement (b).

は、2 成分系カルシウムフェライトの K-line に相当する相境界線は認められなかった。

Photo. 3 に 80% CO-20% CO₂ 混合ガスによる還元中断試料 (Photo. 3(a)) と起電力測定後の試料 (Photo. 3 (b)) を示す。これより両試料とも鉄と灰色の 'FeO' 中に針状のスラグが析出した組織をしており、今回測定し



'FeO': Wustite containing CaO, SiO₂ and Al₂O₃ in solid solution
S: Dicalcium silicate Fe: Iron P: Pore

Photo. 4. Microstructure of quaternary calcium ferrite samples after reduction by 75%CO-25%CO₂ at 1 073 K (a) and 1 173 K (b).

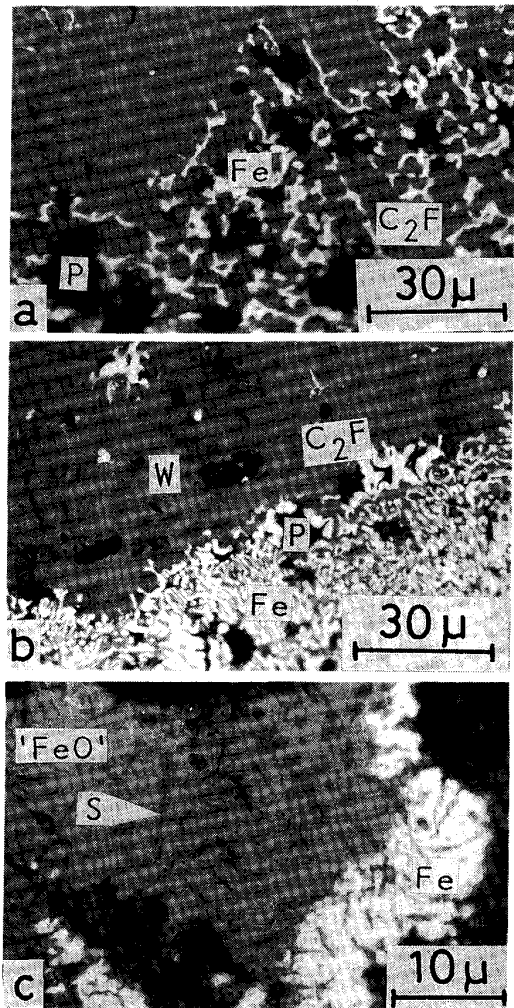
た相境界線は信頼できるものと考えられる。

3.4 二成分系カルシウムフェライトとの比較

3.2 および 3.3 で述べたように、4成分系カルシウムフェライトの場合はその還元途中で C₂F を生成せず、したがって2成分系カルシウムフェライトの還元の最終段階である C₂F から鉄と CaO が生成する段階が存在しない可能性がある。そこで、C₂F が4成分系カルシウムフェライトの場合は生成しないことを確認するために次の実験を行った。

Fig. 3 および Fig. 4 をもとに、4成分系カルシウムフェライトは鉄まで還元されるが、2成分系カルシウムフェライトでは C₂F が還元されないガス組成で還元実験を行った。実験は 75% CO-25% CO₂ 混合ガスを用い、1 073 K と 1 173 K で行った。1 073 K および 1 173 K とともに還元は非常に遅く、そのため 1 073 K の場合は還元率 76% で、1 173 K の場合は還元率 80% で還元を中断した。その中断試料の顕微鏡写真を Photo. 4 に示す。

C₂F は還元されないガス組成で還元を行っているため、もし4成分系カルシウムフェライトの還元で C₂F が生成するとすれば、Photo. 4 の還元鉄層中に未還元



W: Wustite 'FeO': Wustite containing CaO, SiO₂ and Al₂O₃ in solid solution S: Dicalcium silicate C₂F: 2CaO·Fe₂O₃
Fe: Iron P: Pore

Photo. 5. Comparison of microstructures after partial reduction at 1 273 K between binary calcium ferrites with 100%CO (a: CaO·Fe₂O₃, b: CaO·2Fe₂O₃) and quaternary calcium ferrite with 80%CO-20%CO₂ (c).

物が存在していなければならない。しかしながら Photo. 4 から、生成した鉄層には Photo. 2(d), (e)や Photo. 3 と同様に、ほとんど未還元物が存在していない。このことから4成分系カルシウムフェライトの還元では、C₂F は生成しないものと考えられる。

Photo. 5 に2成分系カルシウムフェライトと4成分系カルシウムフェライトの還元中断試料の顕微鏡写真を示す。CF (Photo. 5(a)) および CF₂ (Photo. 5(b)) は 1 273 K で 100% CO ガスを用いて還元を行った場合¹³⁾で、4成分系カルシウムフェライト (Photo. 5(c)) は 1 273 K で 80% CO-20% CO₂ 混合ガスを用いて還元を行った場合である。

Photo. 5(a), (b)より, 2成分系カルシウムフェライトの場合は, 灰色のウスタイトに比べて暗灰色の C₂F の還元が遅いために還元鉄層と未還元物層の境界が明瞭でなく, また, 還元鉄層中に未還元物の C₂F が取り残されている. 一方, Photo. 5(c)より, 4成分系カルシウムフェライトの場合は還元鉄層と未還元物層の境界が非常に明瞭であり, また, 還元鉄層中ではスラグ以外には未還元物が存在していない. このことから, 4成分系カルシウムフェライトの還元では C₂F が生成しないと考えられる. また, Photo. 5(c)の 4成分系カルシウムフェライトの還元組織は焼結鉱中のカルシウムフェライトの還元組織¹⁴⁾と同じであつた.

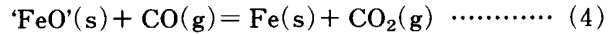
したがつて, 以上の結果から, 4成分系カルシウムフェライトの場合は 2成分系カルシウムフェライトと異なりその還元の途中で C₂F は生成せず, 2成分系カルシウムフェライトの還元最終段階である C₂F から鉄と CaO が生成する段階が存在しないため, 3・3 で求めた相境界線が本研究で合成した 4成分系カルシウムフェライトの還元最終段階であると結論できる.

4. 結 言

焼結鉱の高炉内における還元挙動を明らかにするための基礎的研究として, 試薬を用い 4成分系カルシウムフェライトを合成し, 主にその CO-CO₂ 混合ガスによる還元最終段階の平衡関係を調べ以下のような結果を得た.

(1) 4成分系カルシウムフェライトの還元では, 2成分系カルシウムフェライトの還元で生成する CWF, CW₃F, C₂F などの中間生成物を経ずに, CaO, SiO₂, Al₂O₃ を固溶したマグネタイト, ウスタイトを経て鉄に還元される. したがつて, 4成分系カルシウムフェライトの場合は 2成分系カルシウムフェライトの還元最終段階である C₂F から鉄と CaO が生成する段階は存在しない.

(2) 4成分系カルシウムフェライトの還元最終段階は次式で表される.



ここで, 'FeO' は CaO, SiO₂, Al₂O₃ を固溶したウスタイトを表す. また, (4)式の見掛けの平衡定数 $K(=P_{CO_2}/P_{CO})$ の温度依存式は, 本研究で合成したカルシウムフェライトでは次式ようになる.

$$K = \exp(-2.785 + 2042/T) \pm 0.003 \\ (1073 \sim 1326 \text{ K}) \dots\dots\dots (13)$$

さらに, この還元最終段階の平衡 CO-CO₂ ガス組成は, 純粋なウスタイトと鉄の相境界線を高 CO 側に平行移動した形となつている.

終わりに臨み, 本研究を進めるにあたり多大な助言をしていただき, さらに試料の EPMA による定量分析をしてくださった新日本製鉄(株)第三技術研究所製鉄研究センター主幹研究員林 洋一氏並びに研究員内藤誠章氏, 並びに実験に協力していただいた九州大学大学院学生鄭元燮君に深甚の謝意を表します.

文 献

- 1) 佐藤勝彦, 鈴木 悟, 沢村靖昌, 斧 勝也: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2215
- 2) 渋谷悌二, 斉藤 汎, 谷中秀臣, 竹元克寛: 鉄と鋼, 69 (1983), S 121
- 3) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2190
- 4) 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 563
- 5) E. SCHÜRMAN and P. WURM: Arch. Eisenhüttenwes., 44 (1973), p. 637
- 6) 鄭元燮, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 73 (1987), S 21
- 7) 鄭元燮, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 73 (1987), S 745
- 8) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1513
- 9) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 504
- 10) 鄭元燮, 村山武昭, 小野陽一: 日本金属学会誌, 51 (1987), p. 659
- 11) 神坂栄治, 相馬英明, 高田 司: 鉄と鋼, 69 (1983), S 741
- 12) たとえば, J. O. EDSTRÖM: Jernkont. Ann., 142 (1958), p. 401
- 13) T. MAEDA and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 26 (1986), B 306
- 14) T. MAEDA and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 25 (1985), p. 1191