

CO-CO₂混合ガスによる 3成分系カルシウムフェライトの還元平衡

前田 敬之*・小野 陽一*

Reduction Equilibria of Ternary Calcium Ferrite with CO-CO₂ Gas Mixture

Takayuki MAEDA and Yoichi ONO

Synopsis : The reduction behaviors of CaO-Fe₂O₃ binary calcium ferrite and CaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ quaternary calcium ferrite are known to be quite different from each other. To clarify the difference, the reduction sequence and reduction equilibrium with CO-CO₂ gas mixture were investigated by using two kinds of synthesized CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃ ternary calcium ferrite. One of the samples had an Al₂O₃ content as high as 16 mass% and a composition of CaO·3(Fe_{0.74}Al_{0.26})₂O₃. The other had a low Al₂O₃ content of 2 mass% and was essentially CaO·Fe₂O₃ containing Al₂O₃ as solid solution.

The results are summarized as follows :

1) The reduction behavior of the ternary calcium ferrite with higher Al₂O₃ content was essentially the same as that of the quaternary calcium ferrite. It was reduced to iron stepwise via magnetite and wustite, both containing Al₂O₃ and CaO as solid solution. In the course of reduction, a calcium aluminate, CaO·Al₂O₃, was precipitated. The equilibrium gas composition vs. temperature curve, of each reduction step was almost the same as the corresponding curve for the quaternary calcium ferrite.

2) The reduction behavior of the ternary calcium ferrite with lower Al₂O₃ content was essentially the same as that of the binary calcium ferrite. But the equilibrium CO contents were considerably higher than those of the binary calcium ferrite.

3) From the results, the difference in reduction behavior between the binary and the quaternary calcium ferrites was attributed to the difference in their crystal structures.

Key words : ternary calcium ferrite ; quaternary calcium ferrite ; monocalcium ferrite ; reduction sequence ; oxygen potential ; reduction equilibria ; CO-CO₂ gas mixture.

1. 緒言

カルシウムフェライトは高炉の主原料である自溶性焼結鉱中に30~40%含まれている¹⁾²⁾主要な構成鉱物の一つで、焼結鉱の高炉内での還元挙動を知る上では酸化鉄について重要な成分である。

カルシウムフェライトの還元平衡に関する従来の研究結果^{3)~7)}によると、CaO-Fe₂O₃ 2成分系カルシウムフェライトと実機焼結鉱に含まれているCaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ 4成分系カルシウムフェライトとは、還元平衡関係がまったく異なっている。すなわち、2成分系カルシウムフェライトは、CaO·FeO·Fe₂O₃ (CWF), CaO·3FeO·Fe₂O₃ (CW₃F), FeO (W), 2CaO·Fe₂O₃ (C₂F) などの多くの中間生成物を経て鉄とCaOに還元されるのに対し、4成分系カルシウムフェライトはCaO, SiO₂, Al₂O₃を固溶したマグネタイト ('Fe₃O₄'), ウスタイト ('FeO') を経て鉄に還元される。

このような2成分系と4成分系のカルシウムフェライトの還元挙動の違いは、2成分系カルシウムフェライトには存在しない成分であるAl₂O₃やSiO₂の影響によるものと考えられるが、現在のところこの点についての研究はなされていない。

そこで、本研究では2成分系と4成分系のカルシウムフェライトの還元挙動の違いを明らかにするための研究の一環として、まず試薬を用いて3成分系カルシウムフェライトを合成し、その還元経路および還元平衡について調べた。

ところで、3成分系カルシウムフェライトの生成に関して、Al₂O₃はカルシウムフェライトの生成を促進し、これを安定化するが⁸⁾、SiO₂はカルシウムフェライトの生成を抑制し⁹⁾、むしろカルシウムフェライトを分解してヘマタイトとカルシウムシリケートを生成することが知られている。すなわちCaO-Fe₂O₃-Al₂O₃が多成分系カルシウムフェライトの基本形であると考えられる。そこで、本研究ではCaO-Fe₂O₃-Al₂O₃系カルシウムフェライトを研究の対象とした。

CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃系状態図¹⁰⁾によると、3成分系カルシウムフェライトには高アルミナのCaO・3(Fe_xAl_{1-x})₂O₃系と、2成分系カルシウムフェライトにAl₂O₃が低濃度で固溶したものの2つの領域が存在する。そこで、本研究ではAl₂O₃濃度が大きく異なる2種類の試料を選び、還元挙動の違いを調べた。

2. 試料の合成および同定

3成分系カルシウムフェライトの合成には、市販試薬のCaCO₃、Fe₂O₃、Al₂O₃をTable 1の組成になるように配合した。試料1の組成はListerら¹¹⁾の報告に基づいて決定したもので、CaO・3(Fe_{0.74}Al_{0.26})₂O₃に相当する。試料2は2成分系のモノカルシウムフェライト(CaO・Fe₂O₃、以下CFと略す)にAl₂O₃を2mass%添加した場合に相当する。

試料1は、前報^{5)~7)}の4成分系カルシウムフェライトと同じ方法で作製した。試料2の場合は、まず、CaCO₃とFe₂O₃をモル比で1:1に配合し、大気雰囲気中、1463Kで24hr焼成することによりCFを合成した。次に、合成したCFにAl₂O₃を2mass%になるように加え、ボールミルを用いて粉碎、混合した。その後、約2gずつ計り取り、28Mg・m⁻²の圧力でブリケットに加圧成型し、マグネシアのつぼを用い大気雰囲気中、1463Kで48hr焼成後、水冷することにより作製した。

作製した試料中の構成鉱物の同定は、光学顕微鏡、粉末X線回折法およびEPMAを用いて行った。

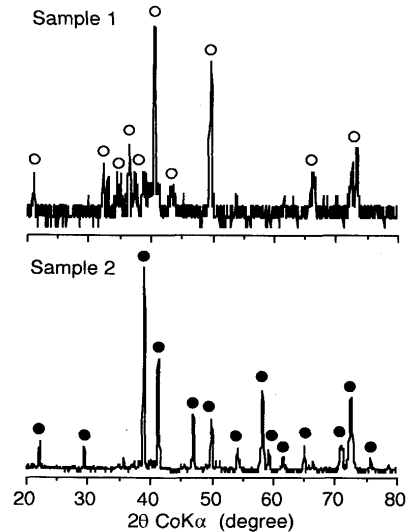
Fig. 1に試料1、2のX線回折結果を示す。この図より、試料1と2ではまったく異なる回折パターンを示しており、Al₂O₃含有量の多い試料1ではListerら¹¹⁾が報告している3成分系カルシウムフェライトの回折線のみが認められ、Al₂O₃含有量の少ない試料2の場合はCFの回折線のみで、他の相の回折線は認められなかった。また、試料2の場合はAl₂O₃の回折線が認められないことから、Al₂O₃はCF中に固溶しているものと考えられる。そこで、このことを確認するために試料2についてEPMAにより分析を行った。

Fig. 2に試料2のEPMAによる定性分析結果を示す。これより、試料2中のAl₂O₃はほぼ均一に分布し、CF中に完全に固溶していることが分る。また、光学顕微鏡観察の結果、試料1、2ともに、試料全体に均一相のカルシウムフェライトが生成しており、ヘマタイトやスラグ等の他の相は見られなかった。

従って以上の結果から、同じ3成分系カルシウムフェラ

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

	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃
Sample 1	72.0	12.0	16.0
Sample 2	72.5	25.5	2.0



○ Ternary calcium ferrite, ● Monocalcium ferrite
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthesized samples before reduction.

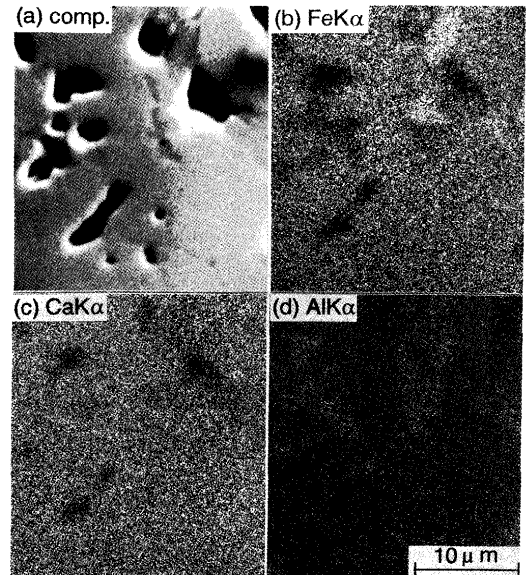


Fig. 2. Characteristic X-ray images of sample 2.

イトでも試料1と2では結晶構造が異なっており、Al₂O₃含有量の多い試料1の場合は、Listerら¹¹⁾が報告しているのと同じCaO・3Al₂O₃とCaO・3Fe₂O₃の固溶体であるCaO・3(Fe_xAl_{1-x})₂O₃系の3成分系カルシウムフェライトが、Al₂O₃含有量の少ない試料2の場合はCFにAl₂O₃が均一に固溶したCaO・Fe₂O₃系の3成分系カルシウムフェライトが合成されていると考えられる。合成試料はいずれも均一相で、ヘマタイト等の他の相は存在していないので、これらの試料を用いて3成分系カルシウムフェライトの還元経路並びに還元平衡を調べるのに問題はないと判断した。

3. 3成分系カルシウムフェライトの還元経路

3.1 実験方法

§2で述べた方法で作製した2種類の3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経路を、精密電気天秤(CAHN社製)を用いて前報⁵⁾⁻⁷⁾と同様な方法で調べた。実験温度は、試料1の場合は1273K、試料2の場合は1173Kとした。なお、後述のように1100~1300Kの間で還元経路に変化はない。

3・2 実験結果および考察

CO-CO₂混合ガス中のCO濃度を10%ずつ変化させて段階的に還元を行った結果をFig. 3とFig. 4に示す。

試料1の場合はFig. 3より、10, 30, 80%COで還元率の変化が大きい。一方、試料2の場合はFig. 4より、10, 60, 70, 80, 95%COで還元率の変化が大きく、試料1と異なった還元挙動を示している。

次に、試料1, 2の還元生成物を同定するためにX線回折を行った。X線回折は試料1の場合は20, 30, 70, 80, 90%COで、試料2の場合は10, 50, 60, 70, 80, 95%COで重量減少がなくなるまで還元を行った試料について行った。それぞれのX線回折結果をFig. 5とFig. 6に示す。

試料1の場合はFig. 5より、20%CO還元試料にはマグネタイトとCaO・Al₂O₃(CA)の回折線が、30%COと70%CO還元試料にはウスタイトとCAの回折線が、80%CO還元試料とここには示していないが90%CO還元試料には鉄とCAの回折線が認められた。

一方、試料2の場合はFig. 6より、10%COと50%CO還元試料にはCWFとC₂Fの回折線が、60%CO還元試料には

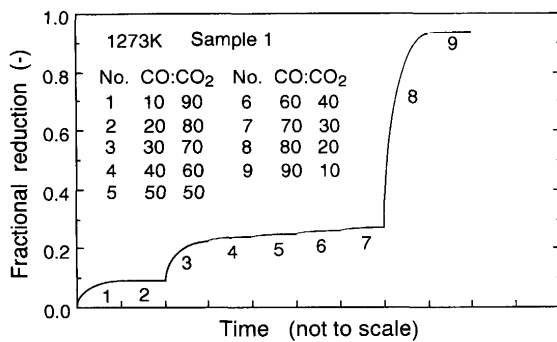


Fig. 3. Reduction curve for stepwise reduction of sample 1 with CO-CO₂ gas mixtures at 1273K.

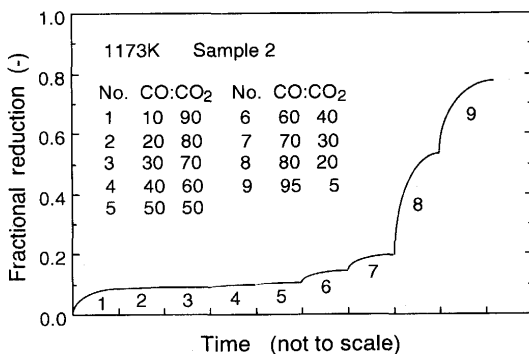
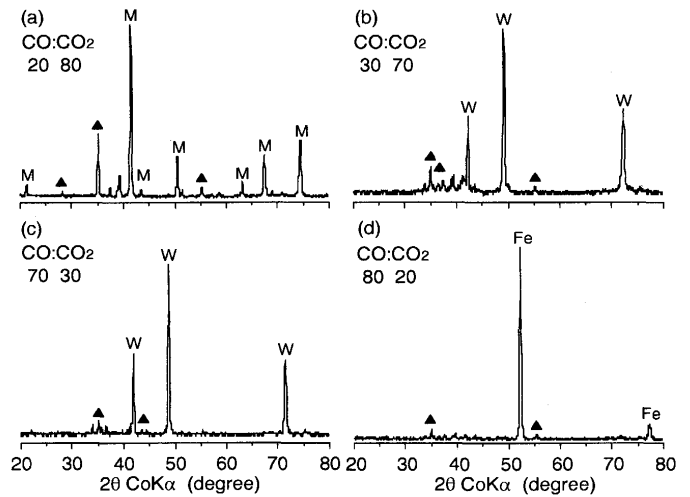
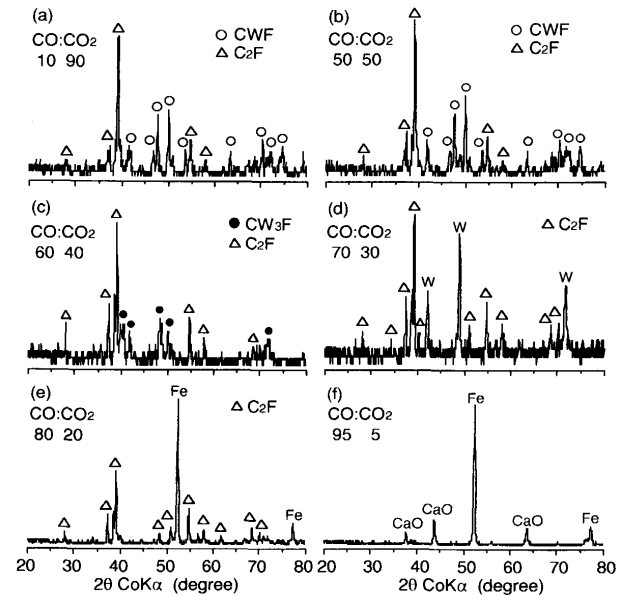


Fig. 4. Reduction curve for stepwise reduction of sample 2 with CO-CO₂ gas mixtures at 1173K.



M: 'Fe₃O₄', W: 'FeO', ▲: CaO·Al₂O₃

Fig. 5. X-ray diffraction patterns after complete reduction with CO-CO₂ gas mixtures of indicated compositions (a) through (d) at 1273K (sample 1).



W: 'FeO', CW₃F: CaO·3FeO·Fe₂O₃

CWF: CaO·FeO·Fe₂O₃, C₂F: 2CaO·Fe₂O₃

Fig. 6. X-ray diffraction patterns after complete reduction with CO-CO₂ gas mixtures of indicated compositions (a) through (f) at 1173K (sample 2).

CW₃FとC₂Fの回折線が、70%CO還元試料にはウスタイトとC₂Fの回折線が、80%CO還元試料には鉄とC₂Fの回折線が、95%CO還元試料には鉄とCaOの回折線が認められた。

以上のX線回折の結果より、試料1と2とは、還元により生成してくる相に違いがあり、その還元経路が異なることが分った。

すなわち、Al₂O₃含有量の多い試料1の3成分系カルシウムフェライトはCAを析出しながらマグネタイト、ウスタイトを経て鉄に還元され、その還元経路は4成分系カルシウムフェライトと同じである。なお、ここにおけるマグネ

イトやウスタイトは純粋なものではなく、4成分系カルシウムフェライトの場合と同様⁵⁾にCaO、Al₂O₃を固溶した'Fe₃O₄'と'FeO'であると考えられる。

一方、Al₂O₃含有量の少ない試料2の3成分系カルシウムフェライトはCWF、CW₃F、W、C₂F等の中間生成物を経て鉄とCaOに還元され、その還元経路は2成分系のCFの還元経路と同じである。なお、試料2ではX線回折の結果からCWF、CW₃F、W、C₂F以外の回折線が認められないので、CaOやAl₂O₃はそれらに固溶しているものと考えられる。

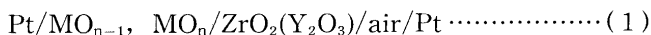
ところで、試料1の還元経路が4成分系カルシウムフェライトと同じで、試料2の場合が2成分系のCFと同じである理由は次のように考えられる。井上ら¹²⁾は実機焼結鉱に含まれる4成分系カルシウムフェライトはCaO・SiO₂とCaO・3(Fe_xAl_{1-x})₂O₃の固溶体であり、CaO・3(Fe_xAl_{1-x})₂O₃とは化学組成において連続であると報告し、その結晶構造は三斜晶系であると推定している。さらに、Listerら¹¹⁾はCaO・3(Fe_xAl_{1-x})₂O₃の結晶構造は三斜晶系であると推定している。一方、2成分系のCFは斜方晶系の結晶構造¹³⁾であり、4成分系カルシウムフェライトやCaO・3(Fe_xAl_{1-x})₂O₃とは異なっている。従って、2成分系と4成分系のカルシウムフェライト、また試料1と2で還元経路が異なるのは結晶構造が異なるまったく別の鉱物であるためである。

4. 3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

4.1 測定原理

固体電解質を用いた起電力法によってカルシウムフェライトの酸素ポテンシャルを測定し、それを使ってCO-CO₂混合ガスによる還元平衡関係を求めた。

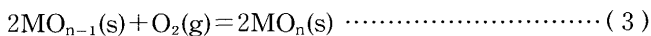
Y₂O₃安定化ZrO₂固体電解質を用い、互いに平衡する2つの酸化物MO_{n-1}とMO_nの混合物を測定極、空気を参照極とする電池：



を構成すると、電池の起電力は

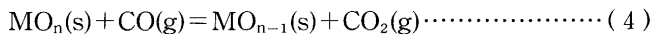
$$E = -(RT/4F)\ln[P_{\text{O}_2}(\text{eq. MO}_{n-1}/\text{MO}_n)/P_{\text{O}_2}(\text{air})] \dots\dots (2)$$

で与えられる。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⁻¹・K⁻¹)、Tは絶対温度を表し、P_{O₂}(eq. MO_{n-1}/MO_n)は、反応：



に従ってMO_{n-1}およびMO_nと平衡する気相の酸素分圧を、またRTln[P_{O₂}(eq. MO_{n-1}/MO_n)]はその酸素ポテンシャルを表す。従って、電池(1)の起電力Eを測定することによって、(2)より平衡酸素分圧あるいは酸素ポテンシャルを求めることができる。

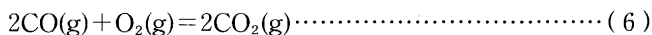
次に、酸化物MO_nのCOガスによる還元反応：



の平衡関係は

$$\text{RTln}P_{\text{O}_2}(\text{eq. MO}_{n-1}/\text{MO}_n) = \text{RTln}P_{\text{O}_2}(\text{eq. CO}/\text{CO}_2) \dots\dots (5)$$

によって与えられる。ここで、RTlnP_{O₂}(eq. CO/CO₂)は反応：



で規定される雰囲気酸素ポテンシャルで、

$$\text{RTln}P_{\text{O}_2}(\text{eq. CO}/\text{CO}_2) = \Delta G^{\circ}(\text{CO}/\text{CO}_2) + 2\text{RTln}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) \dots\dots (7)$$

で与えられる。ここで、ΔG[°](CO/CO₂)は反応(6)の標準自由エネルギー変化を表す。

(7)を(5)に代入すると

$$2\text{RTln}(P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}) = -\Delta G^{\circ}(\text{CO}/\text{CO}_2) + \text{RTln}P_{\text{O}_2}(\text{eq. MO}_{n-1}/\text{MO}_n) \dots\dots (8)$$

を得る。

RTlnP_{O₂}(eq. MO_{n-1}/MO_n)として起電力法で求めた酸化物の酸素ポテンシャルの測定値を用い、ΔG[°](CO/CO₂)として鄭らの測定値⁴⁾¹⁴⁾より求めた

$$\Delta G^{\circ}(\text{CO}/\text{CO}_2) = -560000 + 173.08 \cdot T \text{ (J/mol)}$$

を用いて、(8)によって平衡ガス組成P_{CO₂}/P_{CO}を計算した。

4.2 実験方法

試料1、試料2の測定極用試料は、§3・2で述べたX線回折結果を参考にして、前報^{5)~7)}と同じ方法で作製した。固体電解質は8 mol% Y₂O₃安定化ZrO₂管(1 cmφ×50cm)を使用し、起電力と温度の測定も前報^{5)~7)}と同じ方法で行った。

4.3 実験結果および考察

Fig. 7に実験の結果得られた試料1の酸素ポテンシャルの値を温度に対してプロットしたものを示す。これらの関係を最小二乗法を用いて整理するとそれぞれ以下の式が得られる。

'FeO'/'Fe₃O₄'/O₂系：

$$\text{RTln}P_{\text{O}_2}(\text{eq. 'FeO'/'Fe}_3\text{O}_4\text{'}) = -617000 + 232.9 \cdot T \text{ (J)} \dots\dots (9)$$

Fe/'FeO'/O₂系：

$$\text{RTln}P_{\text{O}_2}(\text{eq. Fe/'FeO'}) = -531690 + 132.4 \cdot T \dots\dots (10)$$

図中には純酸化鉄(一点鎖線)の場合の酸素ポテンシャル¹⁴⁾および4成分系カルシウムフェライト(破線)の場合の酸素ポテンシャル⁷⁾も示してある。Fig. 7から分るように、試料1の3成分系カルシウムフェライトの還元途中に生成する酸化鉄の酸素ポテンシャルは純酸化鉄の酸素ポテンシヤ

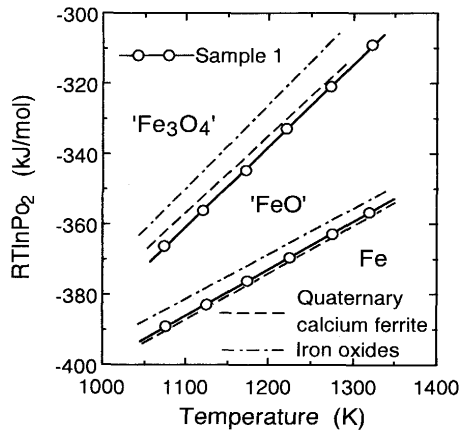
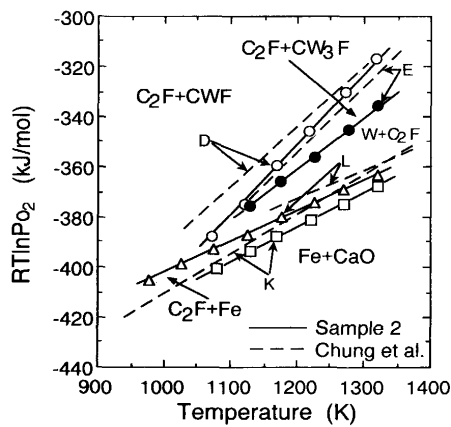


Fig. 7. Oxygen potential-temperature diagram of ternary calcium ferrite.



W: 'FeO', CW₃F: CaO·3FeO·Fe₂O₃
 CWF: CaO·FeO·Fe₂O₃, C₂F: 2CaO·Fe₂O₃

Fig. 8. Oxygen potential-temperature diagram of monocalcium ferrite containing Al₂O₃.

ルよりも小さく、4成分系カルシウムフェライトの酸素ポテンシャルに近い。

Fig. 8 に実験の結果得られた試料 2 の酸素ポテンシャルの値を温度に対してプロットしたものを示す。これらの関係を最小二乗法を用いて整理するとそれぞれ以下の式が得られる。

$$\begin{aligned} & \text{CW}_3\text{F} + \text{C}_2\text{F} / \text{CWF} + \text{C}_2\text{F} / \text{O}_2 \text{系 (Dライン):} \\ & RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{eq. CW}_3\text{F}, \text{C}_2\text{F} / \text{CWF}, \text{C}_2\text{F}) \\ & = -698910 + 289.9 \cdot T \text{ (J)} \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{'FeO'} + \text{C}_2\text{F} / \text{CW}_3\text{F} + \text{C}_2\text{F} / \text{O}_2 \text{系 (Eライン):} \\ & RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{eq. 'FeO'}, \text{C}_2\text{F} / \text{CW}_3\text{F}, \text{C}_2\text{F}) \\ & = -605990 + 204.3 \cdot T \dots\dots\dots (12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Fe} + \text{C}_2\text{F} / \text{'FeO'} + \text{C}_2\text{F} / \text{O}_2 \text{系 (Lライン):} \\ & RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{eq. Fe}, \text{C}_2\text{F} / \text{'FeO'}, \text{C}_2\text{F}) \\ & = -525200 + 123.0 \cdot T \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Fe} + \text{CaO} / \text{Fe} + \text{C}_2\text{F} / \text{O}_2 \text{系 (Kライン):} \\ & RT \ln P_{\text{O}_2} (\text{eq. Fe}, \text{CaO} / \text{Fe}, \text{C}_2\text{F}) \\ & = -547770 + 136.5 \cdot T \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

図中には鄭ら⁴⁾が求めた純粋なCF(破線)の酸素ポテンシャルも示してある。Fig. 8 から分かるように、純粋なCFにAl₂O₃を2 mass%添加した試料 2 の酸素ポテンシャルは、いずれも純粋なCFのそれよりも小さくなっているが、特にDラインとEラインでその差が大きい。

次に、酸素ポテンシャルの測定値(9)~(14)をそれぞれ用いて、(8)によって計算した平衡P_{CO₂}/P_{CO}は、試料 1 については(15)、(16)で、試料 2 については(17)~(20)で表される。

$$\begin{aligned} & \text{'FeO'} / \text{'Fe}_3\text{O}_4' / \text{CO}, \text{CO}_2 \text{系:} \\ & P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = \exp(3.597 - 3428/T) \pm 0.025 \\ & (1075 \sim 1321\text{K}) \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Fe} / \text{'FeO'} / \text{CO}, \text{CO}_2 \text{系:} \\ & P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = \exp(-2.446 + 1702/T) \pm 0.022 \\ & (1075 \sim 1321\text{K}) \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{CW}_3\text{F} + \text{C}_2\text{F} / \text{CWF} + \text{C}_2\text{F} / \text{CO}, \text{CO}_2 \text{系 (Dライン):} \\ & P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = \exp(7.024 - 8353/T) \pm 0.033 \\ & (1072 \sim 1319\text{K}) \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{'FeO'} + \text{C}_2\text{F} / \text{CW}_3\text{F} + \text{C}_2\text{F} / \text{CO}, \text{CO}_2 \text{系 (Eライン):} \\ & P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = \exp(1.880 - 2766/T) \pm 0.044 \\ & (1127 \sim 1321\text{K}) \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Fe} + \text{C}_2\text{F} / \text{'FeO'} + \text{C}_2\text{F} / \text{CO}, \text{CO}_2 \text{系 (Lライン):} \\ & P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = \exp(-3.012 + 2093/T) \pm 0.0032 \\ & (976 \sim 1322\text{K}) \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Fe} + \text{CaO} / \text{Fe} + \text{C}_2\text{F} / \text{CO}, \text{CO}_2 \text{系 (Kライン):} \\ & P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = \exp(-2.200 + 735.5/T) \pm 0.0017 \\ & (1079 \sim 1320\text{K}) \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

以上の結果を基に、試料 1 の3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図を作成するとFig. 9 のようになる。図中の実線は(15)、(16)より求めたものである。なお、図中には参考のため著者ら⁷⁾が求めた4成分系カルシウムフェライトの結果を破線で、鄭ら⁴⁾が求めた純粋な酸化鉄の結果を一点鎖線で示してある。

試料 1 の3成分系カルシウムフェライトの場合は、ウスタイト—鉄の平衡曲線は純粋な酸化鉄より高CO側にシフトしているが、4成分系カルシウムフェライトとはほとんど同じである。マグネタイト—ウスタイトの平衡曲線は純粋な酸化鉄より高CO側にシフトして、さらに4成分系カルシウムフェライトよりも幾分高CO側にシフトしている。平衡CO濃度が純粋な酸化鉄のそれらより高CO側にシフトしているのは、4成分系カルシウムフェライトの場合と同様に、マグネタイトやウスタイト中にAl₂O₃やCaOが固溶して、酸化鉄の活量が小さくなり、酸素ポテンシャルが低下したためである。なお、3成分系と4成分系カルシウムフェラ

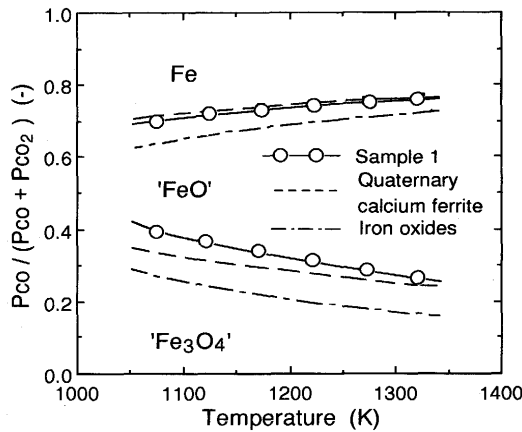
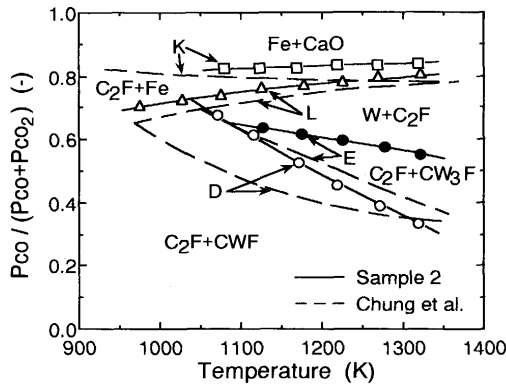


Fig. 9. Equilibrium gas composition-temperature diagram of ternary calcium ferrite with CO-CO₂ gas mixtures.



W: 'FeO', CW₃F: CaO·3FeO·Fe₂O₃
 CWF: CaO·FeO·Fe₂O₃, C₂F: 2CaO·Fe₂O₃

Fig. 10. Equilibrium gas composition-temperature diagram of monocalcium ferrite containing Al₂O₃ with CO-CO₂ gas mixtures.

イトのマグネタイト—ウスタイトの平衡曲線の差については、活量を測定してみないとその理由は分らない。

次に、試料2の3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図を作成するとFig.10のようになる。なお、図中には参考のため鄭ら¹⁾による純粋なCFの結果を破線で示してある。試料2のKラインとLラインは、純粋なCFのそれらと比べて、少し高CO側へシフトしている。また、DラインとEラインは純粋なCFのそれらと比べて大きく異なり、平衡COガス組成は大きく高CO側へシフトしている。従って、純粋なCFと比べると、その平衡COガス組成は全体的に高CO側にシフトしているが、そのシフトの大きさからAl₂O₃の添加はCWFやCW₃Fに与える影響が特に大きいことが分る。これは、還元生成物によってAl₂O₃の固溶割合が異なっているためであると思われるが、現在のところはっきりしたことは分っていない。

5. 総括

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挙動の違いを明らかにするための基礎的研究として、試薬を用い化学組成の異なる2種類のCaO-Fe₂O₃-Al₂O₃3成分系カルシウムフェライトを合成し、そのCO-CO₂混合ガスによる還元経路並びに還元平衡を調べ以下の結果を得た。

(1) Al₂O₃含有量の多いCaO·3(Fe_xAl_{1-x})₂O₃系の3成分系カルシウムフェライトはCaO·Al₂O₃を析出しながらAl₂O₃, CaO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、4成分系カルシウムフェライトと還元経路は同じである。還元の各段階の平衡曲線は、純粋なマグネタイトとウスタイトおよび純粋なウスタイトと鉄の平衡曲線をそれぞれ高CO側にシフトした形となり、4成分系カルシウムフェライトの平衡曲線とはほとんど変わらない。

(2) Al₂O₃含有量の少ないCaO·Fe₂O₃系の3成分系カルシウムフェライトは純粋なモノカルシウムフェライトと同じ中間生成物が同定され、その還元経路はモノカルシウムフェライトと同じである。還元の各段階の平衡曲線は純粋なモノカルシウムフェライトの平衡曲線をそれぞれ高CO側にシフトした形となる。

(3) (1)と(2)の結果より、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挙動が異なるのは、その結晶構造が異なるためであると考えられる。

終わりに臨み、実験を手伝っていただいた大学院生東野勝彦君(現在、トヨタ自動車(株))に深甚の謝意を表します。

なお、本研究の一部は平成2年度石原・浅田研究助成金によったことを付記する。

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), S121
- 3) E.Schürmann and P.Wurm: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p.637
- 4) 鄭 元燮, 村山武昭, 小野陽一: 日本金属学会誌, **52** (1988), p.973
- 5) 前田敬之, 小野陽一: 鉄と鋼, **75** (1989), p.416
- 6) Y.Ono, T.Murayama and T.Maeda: Iron & Steelmaker, **17** (1990), p.57
- 7) 前田敬之, 益本慎一, 小野陽一: 九大工学集報, **62** (1989), p.697
- 8) 神坂英治, 相馬英明, 和島正巳: 鉄と鋼, **69** (1983), S713
- 9) 田口 昇, 大友崇徳, 田阪 興: 鉄と鋼, **73** (1987), p.1885
- 10) R.R.Dayal and F.P.Glasser: Science of Ceramics, **3** (1967), p.191
- 11) D.H.Lister and F.P.Glasser: Trans. Brit. Ceram. Soc., **66** (1967), p.293
- 12) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, **68** (1982), p.2190
- 13) H.Hughes, P.Roos and D.C.Goldring: Miner.Mag., **36** (1967), p.280
- 14) 鄭 元燮, 村山武昭, 小野陽一: 日本金属学会誌, **51** (1987), p.659