

(20) 鉄-カルシウム-酸素系化合物の解離圧の測定 (カルシウムフェライトの生成に関する基礎的研究-I)

東北大学選鉱製錬研究所 ○井上博文 三本木貞治

1. 緒言 高炉装入物に要求される性質として 1) 被還元性が良好であること 2) 高温還元強度が高いこと 3) 粉鉱の予備処理を行なうことなどが挙げられる。これらの性質を満すものに自溶性焼結鉱があり実操業においてかなり好成績をおさめている。また最近 CaO 配合ペレットの製造および使用に対してもかなり検討されつゝある現在、適切な CaO 添加により生ずる好ましいカルシウムフェライトの生成条件は余り知られていない。また含 CaO 鉄鉱石類の還元機構を論ずるにはカルシウムフェライトの熱力学的性質あるいは存在条件を把握することが必要条件となる。従来カルシウムフェライトの存在条件を決定する CO/CO₂ による還元平衡においては相の同定が困難なため得られた結果は信頼性に乏しかった。本実験で起電力により予想される共存相における解離圧を精度よく求めることができたので以下報告する。

2. 実験方法 1) 試料の調整 Fe-Ca-O 系状態図のうち Fe-CaO-C₂F-Fe₃O₄ 組成領域において従来見出されているカルシウムフェライトは C₂F, CFF, CF₃F の三種である。CFF, CF₃F の単一化合物は CF に修酸鉄を分解したウスタイトを配合して合成した。予想される三種の凝縮相を混合し、φ8mm×1mm の円板状に成型後 Ar 気流中で 800~1000°C, 1~3hr 焼成した。固体電解質としては硝酸ジルコニウム、炭酸カルシウムより 13%CaO-87%ZrO₂, φ10mm×3mm の円板を作製した。

2) 測定法 つぎの酸素濃度電池、

pt | Calcium ferrite 共存相 | Solid Electrolyte | Fe, FeO or Ni, NiO | pt
を構成し、700~1100°C の温度範囲で EMF を測定した。EMF 測定後、X 線回折、反射および透過顕微鏡下で相の同定を行なった。

3. 実験結果 測定結果の一例を表 1 に示す。また $\Delta\mu_{O_2}$ (Kcal/mole) T 状態図を求めると、図 1 のごとくなる。ただし、 $\Delta\mu_{O_2}$ 算出にあたってはカルシウムフェライト共存相間の固溶ならい FeO, Fe₃O₄ に CaO が固溶するために生ずる流量の変化を無視した。これらの結果から 1) CO/CO₂ による Cirilli and Burdese の結果¹⁾は相の同定に検討の余地があるが、本実験結果と全く一致した。2) 浅田らによる単一化合物 (CFF, CF₃F) の X 線回折結果²⁾は共存相においても適用されることが明らかになった。

P-T 状態図を求めるに際しての固溶の問題は次報にゆずる。

表 1. 起電力の測定結果

	共存相	温度(°C)	EMF(mV)	$\Delta\mu_{O_2}$ (kcal/mole)
E	FeO, C ₂ F, CFF	867	10.5	-84.9
		903	21.6	-87.8
		906	22.2	-87.6
		966	38.2	-84.3
A	FeO, Fe ₃ O ₄ , CFF	620	9	-97.7
		660	26	-94.9
		760	58.6	-88.8
		765	60.6	-88.4
		860	91.5	-82.6
		960	124.0	-76.5
		970	125.5	-76.1

Reference electrode: Fe, FeO

文献 1) A. Burdese: La metallurgia italiana, n. 3-4, (1952), 343

Cirilli and Burdese: ibid., n. 3-7 (1952), 391

2) 浅田, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 53 (1967), 207

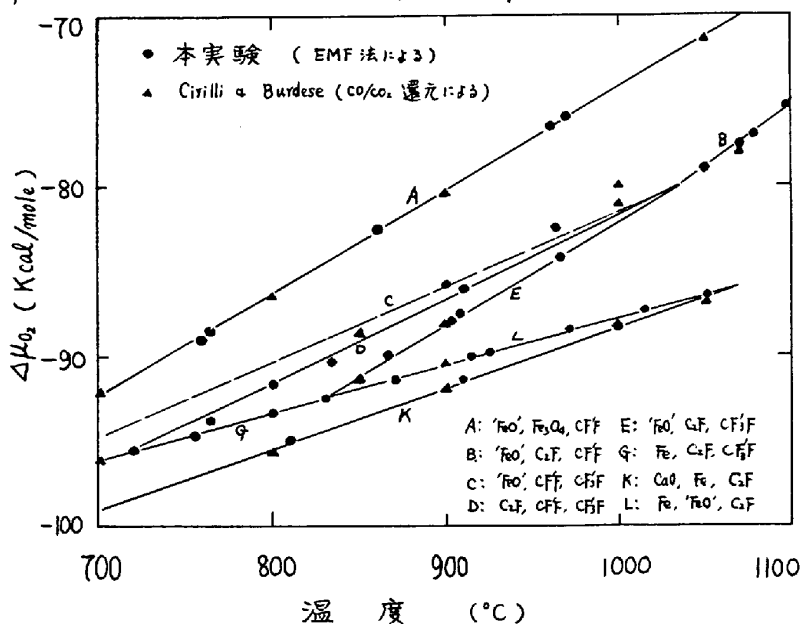


図 1 共存相における酸素分圧と温度との関係