

© 1987 ISIJ

CaO·2Fe₂O₃ 組成近辺の溶製物の還元に伴う膨張に及ぼす SiO₂, Al₂O₃ 添加の影響

論文

田口 昇*・大友 崇穂*²・田阪 興*

Effect of SiO₂, Al₂O₃ Additions on the Reduction and Resultant Expansion of Synthesized Materials in the Vicinity of CaO·2Fe₂O₃ Composition

Noboru TAGUCHI, Takaho OTOMO and Kou TASAKA

Synopsis:

The reduction of CaO·2Fe₂O₃(CF₂) in which SiO₂, Al₂O₃ were added separately or simultaneously and resultant expansion have been studied in CO-N₂ (4 : 6) mixed gas at 550 °C.

The main results obtained are as follows :

1) In melted material of CF₂-SiO₂ (SiO₂ : 0.5~2.0 wt%) system, the addition of SiO₂ into CF₂ promotes the formation of 2CaO·SiO₂(C₂S), CaO·Fe₂O₃(CF) and Fe₂O₃. SiO₂ is insoluble in CF₂. The formed Fe₂O₃ increases the reduction and resultant expansion.

2) In melted material of CF₂-CaO (1.87 wt%)-SiO₂ (SiO₂ : 0.5~2.0 wt%) system, the combined addition of SiO₂ and CaO promotes the formation of CF₂, CF and C₂S. SiO₂ is only slightly soluble in CF. Consequently, the formation of C₂S and the disappearance of Fe₂O₃ restrains the reduction and resultant expansion.

3) In melted material of CF₂-CaO (1.87 wt%)-SiO₂ (1.0 wt%)-Al₂O₃ (Al₂O₃ : 0.5~8.0 wt%) system, the combined addition of SiO₂, CaO and Al₂O₃ promotes the formation of CF₂-α (SiO₂ : 1.5~1.8 wt%, Al₂O₃ : ≤8.2 wt%) and CF₂-β (SiO₂ : 1.5~1.8 wt%, Al₂O₃ : >8.2 wt%).

Both CF₂-α and CF₂-β restrain the reduction, and the former promotes the resultant expansion, inversely, the latter restrains it.

Key words : hemi-calciumferrite; SiO₂ and Al₂O₃ addition; multicomponent calciumferrite; reduction; expansion; sinter.

1. 緒 言

焼結鉱の品質にとって、構成鉱物相の化学組成、量、形態および性状は重要であり、とくにカルシウムフェライトは主要鉱物の一つである。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^{1)~4)}。最近の微粉鉄鉱石の多量使用、有用な鉱物の造り込みを目的とした原料の造粒処理(擬似粒化)および低温焼結操業指向は、有用な微針状カルシウムフェライトの造り込みを可能にし、焼結鉱の被還元性を向上させ、また還元粉化の原因となる2次ヘマタイトの生成を抑えるとされている⁵⁾。しかしカルシウムフェライトの還元粉化については定説がない。

佐々木⁶⁾、井上^{7,8)}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 Fe₂O₃-CaO-SiO₂-Al₂O₃ の四元系であるとしている。この四元系カルシウムフェライトの生成機構についての基礎研究は数多く報告されているが定説を得るに至っていない。また、その還元と膨張についての基礎研究はほとんどない。

これまで、カルシウムフェライトの還元的基础研究として、三本木⁹⁾は二元系カルシウムフェライトの被還元性の比較と速度論的検討について、T. MAEDA ら³⁾は焼結鉱の被還元性におよぼす鉱物組織の影響を調べ、針状カルシウムフェライトの被還元性がすぐれていると報告している。

また E. SCHURMANN¹⁰⁾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の手動を膨張に結び付けて論じた報告はほとんどない。著者ら¹¹⁾は石灰添加自溶性焼結鉱の還元挙

昭和 61 年学振 54 委員会にて発表 昭和 62 年 3 月 10 日受付 (Received Mar. 10, 1987)

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

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

動の基礎実験として人工の $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元に伴う膨張を測定し、とくに低温 (550°C) における初期の還元段階において、二元系カルシウムフェライトのなかで $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ が最も膨張量が大きいことを示した。またその還元過程と膨張の関係を明らかにした。

さらに進めて、実機焼結鉱中の四元カルシウムフェライトの還元と膨張挙動を明らかにするためには、 SiO_2 , Al_2O_3 の溶け込んだカルシウムフェライト系の還元と膨張挙動を基礎的に調べるのが重要となる。

そこで本研究は、その基礎成分と言われている $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (以後 CF_2 と略す) に SiO_2 , CaO , Al_2O_3 を単独あるいは複合添加し、溶製時における、添加成分と CF_2 との反応および生成鉱物を調べた。そして得られた溶製物の低温 (550°C) における還元に伴う膨張を調べ、溶製物中の生成鉱物相の種類および量の膨張におよぼす影響を検討した。

2. 実験方法および装置

2.1 試料の調製

CF_2 の調製は、市販試薬の Fe_2O_3 (特級), CaO または CaCO_3 (一級) を 900°C , 24 h 空気中で焼成後 CF_2 の組成になるように配合し、バインダー、水分無添加で加圧成形した。成形は 1.3 t/cm^2 の圧力で行った。その後焼成は 1150°C , 24 h 空気中で行った。調製された CF_2 は X 線回折による同定結果より均一相であることが確認された¹¹⁾。調製された CF_2 を粉碎し、 SiO_2 , CaO , Al_2O_3 の所定量を単独あるいは複合で配合し、上述の成形圧で成形した。その成形試料を 10 mm 径×25 mm の白金るつぼに入れ溶製した。配合組成によって溶融温度が変わる (とくに Al_2O_3 添加量が増すと融点が上がることを確認した) ので、試料によって溶製温度を $1280^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ と変え、24 h 保持したのち $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C/min}$ の速度で冷却した。溶製試料の配合は Table

Table 1. Mixing composition of samples (wt%).

Raw materials	CF_2	SiO_2	CaO	Al_2O_3
Sample				
$\text{CF}_2\text{-SiO}_2$	99.50	0.50	—	—
	98.99	1.01	—	—
	97.99	2.01	—	—
$\text{CF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ ($\text{CaO/SiO}_2=2$)	98.55	0.50	0.95	—
	97.13	1.00	1.87	—
	94.26	2.00	3.74	—
$\text{CF}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO/SiO}_2=2$)	96.73	1.00	1.87	0.40
	96.13	1.00	1.87	1.00
	95.13	1.00	1.87	2.00
	93.13	1.00	1.87	4.00
	91.13	1.00	1.87	6.00
	89.13	1.00	1.87	8.00

$\text{CF}_2: \text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$

1 に示す。

2.2 還元に伴う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。還元に伴う長さ変化の検出は、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、増幅記録した。感量は $10 \mu\text{m}$ である。測温は PR 熱電対で行い、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 ガスはボンベ詰めの市販ガスで、脱水浄化して使用した。

実験は試料 ($10 \text{ mm}\phi \times 10 \text{ mm}$) 一個をアルミナ製押棒の上端に挿入し、 CO-N_2 混合ガス ($\text{CO}:\text{N}_2=4:6$, 300 ml/min) を流し、 550°C の温度で還元を行った。還元途中の還元率は排ガスをソーダライム U 字管に導き、吸収された CO_2 から、最終還元率はこの方法と化学分析の併用で求めた。両者の差は $\pm 1\%$ であつた。膨張率は還元前の試料の長さに対する長さ変化量の割合 (%) で示した。

2.3 溶製物の組織観察

CF_2 に SiO_2 , CaO , Al_2O_3 を単独あるいは複合添加したときの組織の変化と生成鉱物は光学顕微鏡組織観察と EPMA による定量分析により、鉱物相の面積率は再現性良好な日本電子製 SM-MPA を用い、絵素数 $25 \times 10^4/\text{画面}$ で、4 画面測定した。また溶製物中の各鉱物相の生成過程は示差熱分析 (DTA) と、その示差熱分析におけるピーク温度から急冷して得られた組織から調べた。

3. 実験結果および考察

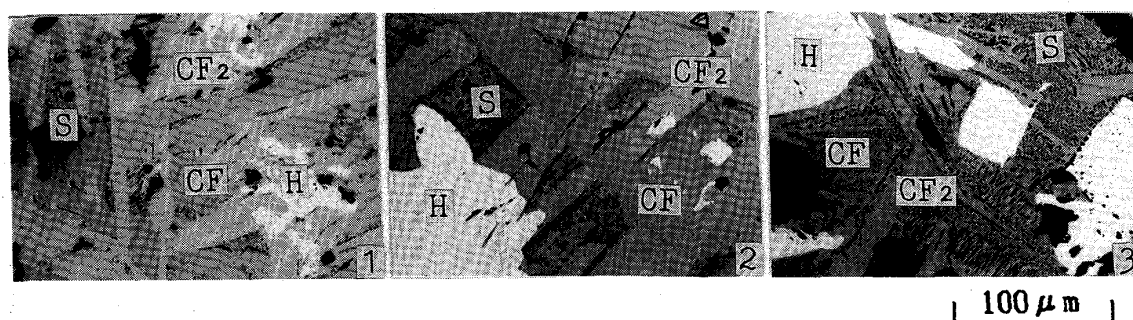
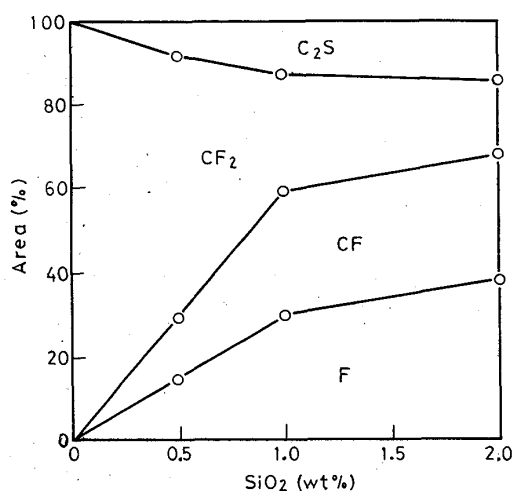
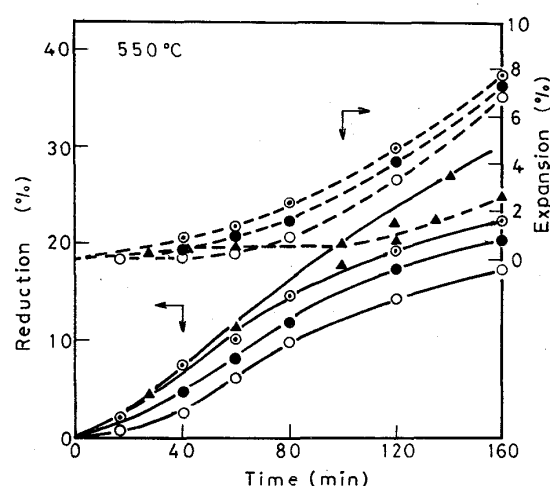
3.1 CF_2 の組織および還元に伴う膨張におよぼす SiO_2 単独添加の影響

3.1.1 組織におよぼす SiO_2 単独添加の影響

CF_2 に SiO_2 を溶け込ましたカルシウムフェライトを造り、その還元に伴う膨張を調べるため、 SiO_2 を 0.5%, 1.0%, 2.0% 添加して溶製したものの光学顕微鏡組織および EPMA による $\text{CF}_2\text{-SiO}_2$ 系試料の鉱物相の定量分析結果をそれぞれ Photo. 1 と Table 2 に示す。Photo. 1 に示されるように、A ($\text{CF}_2:\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$), B ($\text{CF}_2:\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), H (Fe_2O_3), S (C_2S):

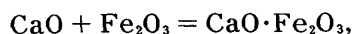
Table 2. Composition of mineral phases in $\text{CF}_2\text{-SiO}_2$ system samples (wt%).

	Symbol of mineral phase	
	A	B
Fe_2O_3	89.4	77.2
SiO_2	0.1	0.0
CaO	10.5	22.8

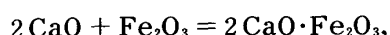
Added SiO₂ (%); 1: 0.5 2: 1.0 3: 2.0Photo. 1. Microstructure of mineral phases in SiO₂ addition to CF₂.F: Fe₂O₃ C: CaO S: SiO₂Fig. 1. Area (%) of mineral phases in SiO₂ addition to CF₂.SiO₂ (%); ▲: 0.0 ○: 0.5 ⊙: 1.0 ●: 2.0Fig. 2. Effect of SiO₂ addition on the reduction and resultant expansion of CF₂ (at 550°C).

2CaO·SiO₂) の各相が共存していることがわかる。これら各鉱物相の面像解析による面積率を Fig. 1 に示す。CF₂ への SiO₂ の添加量が増すと F, CF, C₂S が増大し、CF₂ は減少する。CF₂ に SiO₂ を添加したことによる CF, F, C₂S の生成は次の理由によると考えられる。

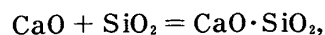
カルシウムフェライトとカルシウムシリケートの標準生成自由エネルギーは、(1)~(4)式のように表されている¹²⁾。



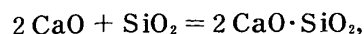
$$\Delta G^\circ = -29710 - 4.81 T (\text{J/mol}) \quad \dots (1)$$



$$\Delta G^\circ = -54140 - 2.51 T \quad \dots (2)$$

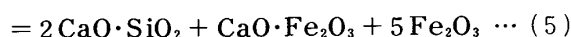
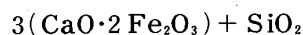


$$\Delta G^\circ = -89120 + 0.50 T \quad \dots (3)$$



$$\Delta G^\circ = -126360 - 5.02 T \quad \dots (4)$$

式の中には、本実験の CF₂ と SiO₂ との反応を考察するのに必要な CF₂ の標準生成自由エネルギーは求められておらず不明であるが、(4)式の 2CaO·SiO₂ が (1), (2)式で示されるカルシウムフェライトに比べて著しく安定であるので、CF₂ に対してもより安定であることが推察できる。したがって(5)式のように、CF₂ 中の一部の CaO が添加された SiO₂ と反応して C₂S, CF, F を生成するものと考えられる。



3.1.2 還元とそれに伴う膨張におよぼす SiO₂ 単独添加の影響

550°C における還元に伴う膨張を Fig. 2 に示す。CF₂ に SiO₂ を添加すると溶製物の被還元性は低下する。しかし被還元性は SiO₂ 添加量 1.0% 添加でピークを示し、それ以下あるいは以上では低下している。これは主として溶製物中の CF₂, CF, F の被還元性⁹⁾¹¹⁾と、

C_2S を加えた量比の相殺によると考えられる。

一方膨張は還元の進行とともに増し、 SiO_2 が添加されると大きくなる。これは当該の鉱物相のなかで F の膨張がとくに大きく¹¹⁾、この量が増すため共存する C_2S の膨張抑制を超えるためと考えられる。また、 SiO_2 添加量 1.0% のものが最も大きく、ついで 2.0%, 0.5% の順で小さい。これは Fig. 1 に示された構成鉱物相の量比とそれぞれの膨張挙動の相殺によるものと考えられる。

3.2 CF_2 の組織と還元に伴う膨張におよぼす SiO_2 と CaO の複合添加の影響

3.2.1 組織におよぼす SiO_2 と CaO 複合添加の影響

CF_2 に SiO_2 を添加して溶製し、 CF_2 中への SiO_2 の溶かし込みを図つたが(5)式の反応により C_2S , CF, F が生成し、 SiO_2 の単独添加では、 CF_2 への SiO_2 の溶かし込みが不可能であること、そして溶製物の還元に伴う膨張挙動は生成した F と C_2S によつて大きく影響を受けることをこれまで述べた。したがつて、 Fe_2O_3 -CaO- SiO_2 系カルシウムフェライトの還元に伴う膨張を調べるためには F と C_2S の存在が邪魔になる。そこでまず(5)式の反応による F の生成を抑える手段をとつた。熱力学データ¹²⁾によると、CaO と SiO_2 の反応(4)式がカルシウムフェライトと SiO_2 の反応((5)式)に優先して起こり、F の生成が抑えられると考えられるので、添加 SiO_2 量に対して CaO を $CaO/SiO_2=2$ となるように複合添加して溶製した。その溶製物の光学顕微鏡組織と EPMA による CF_2 - SiO_2 -CaO 系試料の

Table 3. Composition of mineral phases in CF_2 - SiO_2 -CaO system samples (wt%).

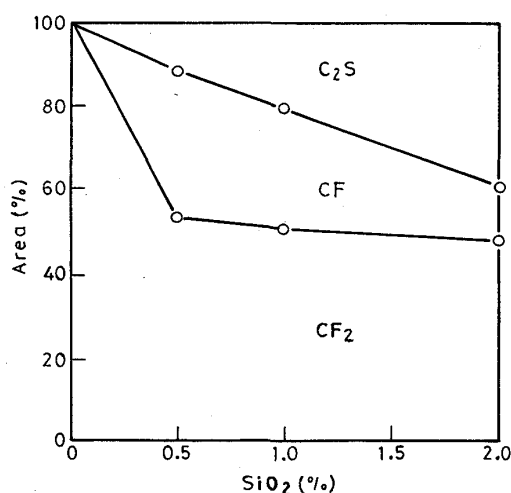
	Symbol of mineral phase		
	A	B	S
Fe_2O_3	90.5	71.8	2.5
SiO_2	0.1	6.2	38.7
CaO	9.5	22.0	58.8

鉱物相の定量分析結果をそれぞれ Photo. 2 と Table 3 に示す。 CF_2 に SiO_2 を単独でなく CaO と複合添加すると F の生成は抑えられ、A, B, S の三相のみとなっている。Table 3 から A は Fe_2O_3 に富んだ CF_2 で、B は SiO_2 を含んだ CF で、S はほぼ C_2S に近い。これら各鉱物相の画像解析による面積率を Fig. 3 に示す。

SiO_2 と CaO を複合添加すると、F の生成は認められず、 C_2S 量が SiO_2 添加量の増大に伴つて多くなっている。

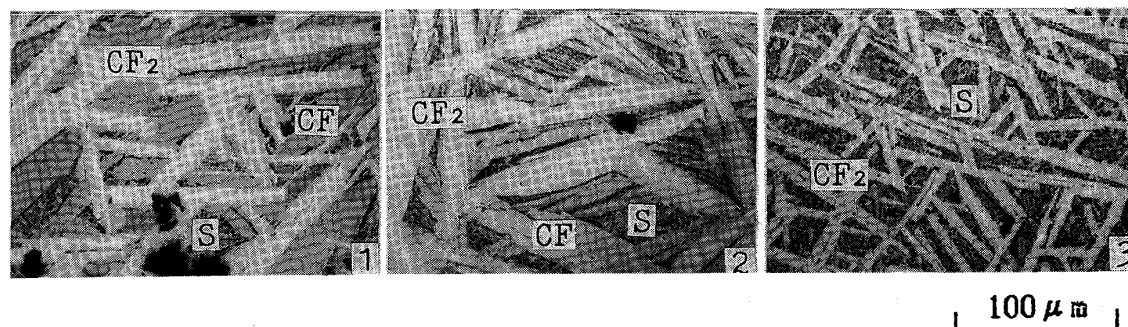
3.2.2 還元とそれに伴う膨張におよぼす SiO_2 と CaO 複合添加の影響

550°C における還元に伴う膨張を Fig. 4 に示す。 CF_2 に SiO_2 と CaO を複合添加すると被還元性は SiO_2 単独添加の場合より悪く、また膨張は SiO_2 単独の場合の 1/4 程度と小さくなる。これは SiO_2 と CaO を複合添加することによつて膨張の大きい F が生成しないことと (Fig. 1), C_2S の生成量が増加する (Fig. 3)



F: Fe_2O_3 C: CaO S: SiO_2

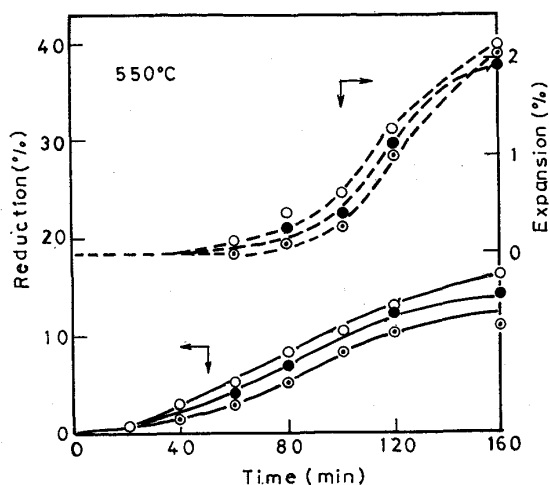
Fig. 3. Area (%) of mineral phases in complex addition of SiO_2 and CaO to CF_2 (SiO_2 /CaO=2).



Added SiO_2 (%); 1: 0.5 2: 1.0 3: 2.0

Photo. 2. Microstructure of mineral phases in complex addition of SiO_2 and CaO to CF_2 ($CaO/SiO_2=2$).

ためと考えられる。



SiO₂ (%); ○: 0.5 ◐: 1.0 ●: 2.0

Fig. 4. Effect of complex addition of SiO₂ and CaO on the reduction and resultant expansion of CF₂ (at 550°C, CaO/SiO₂=2).

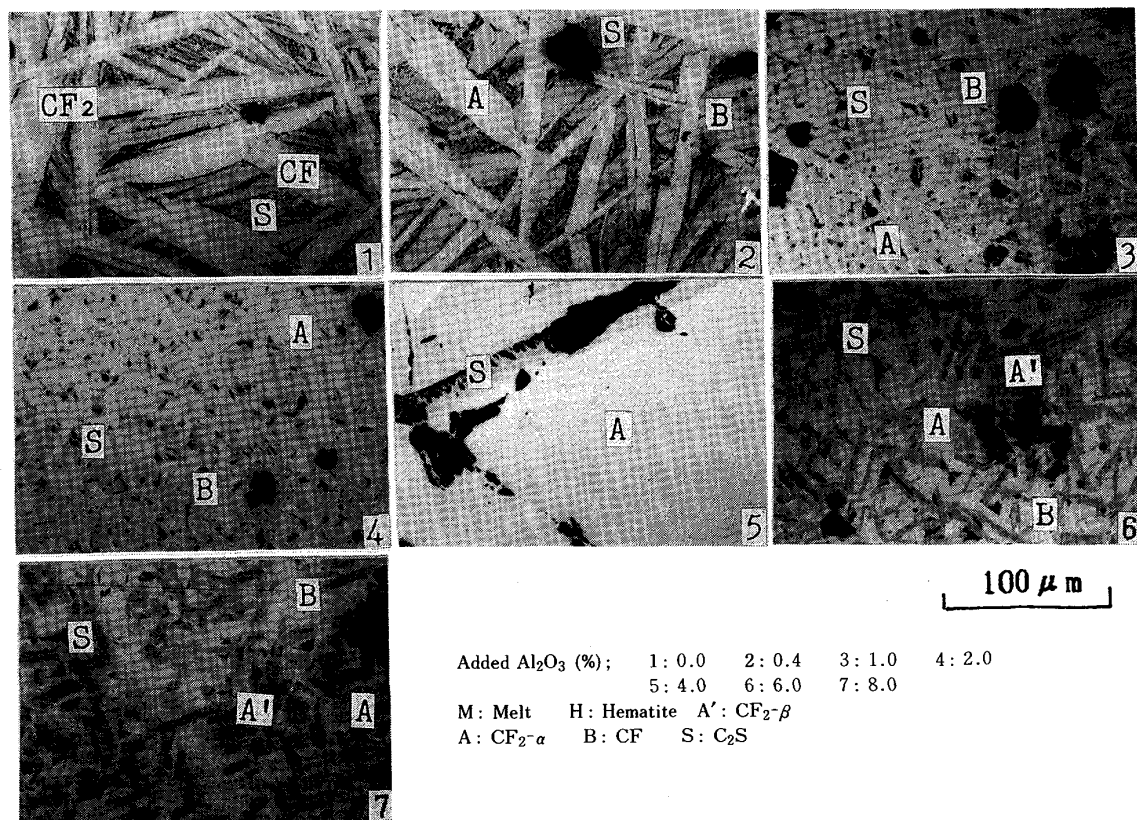
3.3 CF₂ の組織および還元に伴う膨張におよぼす SiO₂, CaO, Al₂O₃ 複合添加の影響

3.3.1 組織におよぼす SiO₂, CaO, Al₂O₃ 複合添加の影響

CF₂ に SiO₂ と CaO をその SiO₂ に対して CaO/SiO₂=2 になるように複合添加し溶製すると F の生成が阻止され溶製物の還元に伴う膨張が小さくなることを述べた。

そこでさらに、Al₂O₃ の複合添加が溶製物の還元に伴う膨張に対してどのような影響を示すかを調べるため、SiO₂, CaO 添加量は 1.0%, 1.87% と固定し、Al₂O₃ 量を 0.4~8.0% と変化させて添加し、溶製を行った。その溶製物の光学顕微鏡組織と EPMA による CF₂-SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系試料の鉱物相の定量分析結果をそれぞれ Photo. 3, Table 4 に示す。

Photo. 3 から生成鉱物相は、Al₂O₃ の添加量により変化しており、三つのタイプに大別できる。タイプ 1 は、記号 A, B, S の 3 種類の鉱物相で構成されるものであり、Al₂O₃ 添加量が 0~2.0(wt%) の場合に認められる。タイプ 2 は、記号 A, S の 2 種類 (S 量は僅少) の鉱物相で構成されるものであり、Al₂O₃ 添加量 4.0(wt%)



Added Al₂O₃ (%); 1: 0.0 2: 0.4 3: 1.0 4: 2.0
5: 4.0 6: 6.0 7: 8.0
M: Melt H: Hematite A': CF₂-β
A: CF₂-α B: CF S: C₂S

Photo. 3. Microstructure of mineral phases in complex addition of SiO₂, CaO and Al₂O₃ to CF₂ (SiO₂=1.0%, CaO/SiO₂=2).

Table 4. Composition of mineral phases in $\text{CF}_2\text{-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ system samples (wt%).

Al_2O_3 (wt%)	2.0			4.0	6.0			8.0		
Symbol	A	B	S	A	A'	A	B	A'	A	B
Fe_2O_3	82.6	73.7	2.5	82.1	74.7	79.6	77.6	71.7	77.6	78.7
SiO_2	1.5	0.2	38.7	0.4	1.7	1.7	0.0	2.0	1.8	0.0
CaO	11.7	25.5	58.8	11.5	11.5	11.5	21.6	11.3	12.4	20.3
Al_2O_3	4.2	0.6	—	6.0	12.1	7.2	0.8	15.4	8.2	1.0

の場合にのみ認められる。タイプ 3 は、記号 A, B, S の鉱物相に、新たな鉱物相 A' が加わったものであり、 Al_2O_3 添加量 6.0~8.0 (wt%) の場合に認められる。Table 4 から記号 A で示す鉱物相は SiO_2 を 1.5~1.8%, Al_2O_3 を 4.2~8.2% 含む四元系 CF_2 であることがわかる。そして Al_2O_3 添加量が増すにつれてこの CF_2 中の Al_2O_3 (%) は高くなっており、そのため Fe_2O_3 は減少し、 SiO_2 , CaO (%) はほとんど変わっていない。また記号 B で示す鉱物相は基本的には CF であるが、 SiO_2 , Al_2O_3 をわずかに含んでおり、純粋な CF とは異なっている。記号 A' で示す鉱物相は SiO_2 を 1.7~2.0%, Al_2O_3 を 12.1~15.4% 含む四元系 CF_2 である。そしてこの CF_2 中の Al_2O_3 (%) は Al_2O_3 添加量が増すにつれて高くなっていく。鉱物相 A と A' の違いは A' が A より Fe_2O_3 (%) が低く、 Al_2O_3 (%) が高いことにある。 SiO_2 (%) と CaO (%) はほとんど差が認められない。また A' は A に比べて光学顕微鏡組織における輝度が低く、灰色が濃い (Photo. 3)。記号 S で示す鉱物相はすべての Al_2O_3 添加量の場合に認められ、その組成から、 C_2S である。このように、 SiO_2 , CaO, Al_2O_3 を複合添加することによって CF_2 へ SiO_2

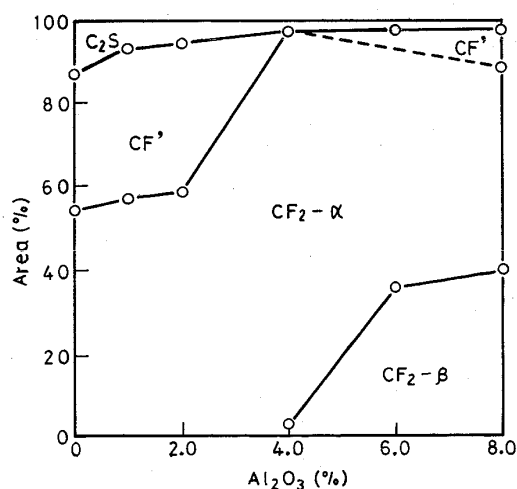
と Al_2O_3 が溶け込み、そして Al_2O_3 4% 添加でほぼ単相の四元系カルシウムフェライトとなる。以後、A 鉱物相 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 8.2\%$, SiO_2 : 1.5~1.8% を含む CF_2) を $\text{CF}_2\text{-}\alpha$, A' 鉱物相 ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 8.2\%$, SiO_2 : 1.7~2.0% を含む CF_2) を $\text{CF}_2\text{-}\beta$, B 鉱物相 (SiO_2 , Al_2O_3 をわずかに含む CF) を CF' と呼ぶこととする。溶製物中の画像解析による各鉱物相量は Fig. 5 に示す。図に示すように、 Al_2O_3 添加量が増すと C_2S と CF' 量は減少し、 $\text{CF}_2\text{-}\alpha$ 量は増加する。 Al_2O_3 添加量が 4.0 wt% ではほぼ $\text{CF}_2\text{-}\alpha$ 単相となり、さらに Al_2O_3 添加量が増すと $\text{CF}_2\text{-}\beta$ 相が現れ、その量は増す。

3.3.2 急冷試験による鉱物相の生成の検討

Fig. 6 は $\text{CF}_2\text{-SiO}_2$ (1.0 wt%) -CaO (1.87 wt%) - Al_2O_3 系の代表例として、 Al_2O_3 添加量が 8.0 wt% のときの DTA 曲線と各ピーク温度からの急冷による組織を示す。図に示されるように、2~5 の四つのピークが現れ、そのピーク温度は 1310°C, 1280°C, 1220°C, 1170°C である。1333°C と各ピーク温度より 3°C 高い温度から急冷した組織を 1~5 に示す。1 の組織から、1333°C では完全融液 (M) となっていたと考えられる。2 の組織から、1310°C ではヘマタイト (H) が晶出している。しかし、次の 1280°C のピークが近すぎるため 3 で認められる鉱物相 $\text{CF}_2\text{-}\beta$ (A') も晶出している。3 の組織から、1280°C では $\text{CF}_2\text{-}\beta$ (A') が晶出し、そして 4 の組織から、1220°C では $\text{CF}_2\text{-}\alpha$ (A) の晶出が認められる。5 の組織に、1170°C ではまだ融液 (M) が残っているものの、 CF (B) と C_2S (S) が認められる。このような晶出過程を経て、Photo. 3-7 に示した最終組織となると判断できる。すなわち、 $\text{CF}_2\text{-}\beta$ は、高温域・高 Al_2O_3 添加量で生成し、その後一部の融液と反応し $\text{CF}_2\text{-}\alpha$ を生成する。 $\text{CF}_2\text{-}\beta$ が生成する Al_2O_3 添加量の下限 4.0 wt% は、BATTI¹³⁾ が提唱した βT 相中の Al_2O_3 量の下限 4.5 wt% とほぼ一致している。このように、四元系カルシウムフェライトには $\text{CF}_2\text{-}\alpha$, $\text{CF}_2\text{-}\beta$ で示した二つの相の存在が明らかとなった。

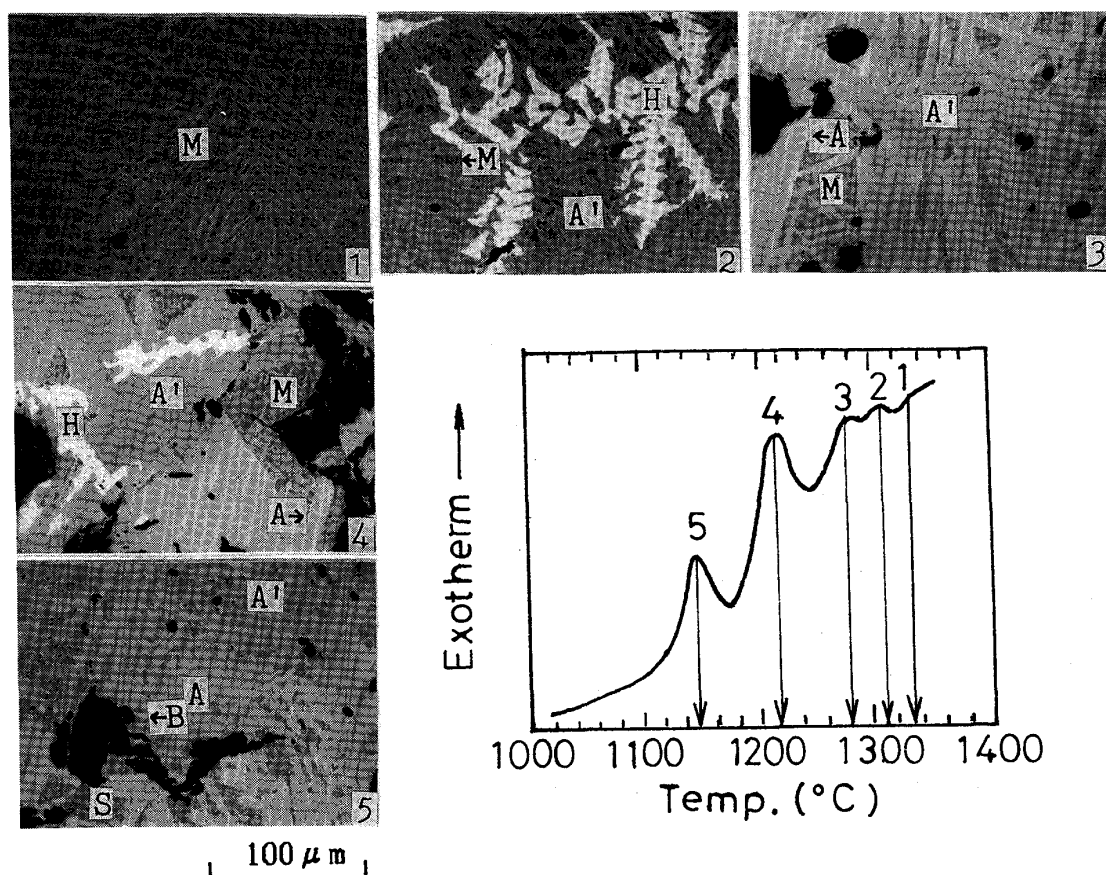
3.3.3 還元とそれに伴う膨張におよぼす SiO_2 , CaO, Al_2O_3 複合添加の影響

550°C における還元と膨張, 180 min 後の最終還元率



F: Fe_2O_3 C: CaO S: SiO_2

Fig. 5. Area (%) of mineral phases in complex addition of SiO_2 , CaO and Al_2O_3 to CF_2 ($\text{SiO}_2=1.0\%$, $\text{CaO/SiO}_2=2$).



M: Melt H: Hematite A': CF₂-β A: CF₂-α B: CF S: C₂S
 Fig. 6. DTA curves at cooling from melt and microstructure of discontinue test in complex addition SiO₂, CaO and Al₂O₃ to CF₂ (SiO₂=1.0%, CaO/SiO₂=2, Al₂O₃=8.0%).

および膨張率におよぼす Al₂O₃ 添加量の影響を Fig. 7, Fig. 8 に示す。還元に伴う膨張は, Fig. 7 に示すように還元開始とともに始まり, 還元の進行とともに増大する。Al₂O₃ 添加量による膨張挙動の変化を 180 min 後の最終還元率と膨張率でみると, Fig. 8 に示すように, Al₂O₃ 添加量の増加は還元を低下させ, 一方膨張率は Al₂O₃ 添加量の増加とともに増すが, 4.0 wt% 添加でピークを示し, それ以上では低下する。この理由は, 画像解析結果 (Fig. 5) と対比すると, 主として CF₂-α と CF₂-β 両相の生成によると考えられる。すなわち両者はともに還元の進行を遅らせ, また前者は膨張を助長させ, 後者は膨張を抑制させるためと考えられる。

また CF₂ に SiO₂, CaO および Al₂O₃ を複合添加することにより, 四元系カルシウムフェライトとして CF₂-α (Al₂O₃ ≤ 8.2 wt%) と CF₂-β (Al₂O₃ > 8.2 wt%) の 2 相の存在が明らかとなった。とくに Al₂O₃ 4.0 wt% 添加では CF₂-α 単相の溶製が可能となること, そして CF₂-α の生成は被還元性を低下させ, 膨張を増大させる。また CF₂-β は被還元性と膨張を低下させることが

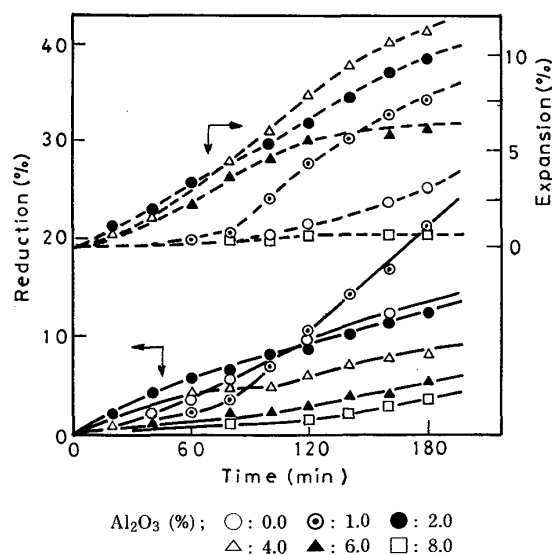


Fig. 7. Effect of complex addition of SiO₂, CaO and Al₂O₃ on the reduction and resultant expansion of CF₂.

わかった。このように, 四元系カルシウムフェライトは 550°C の低温で還元され, これが膨張をひき起こすことを認めた。

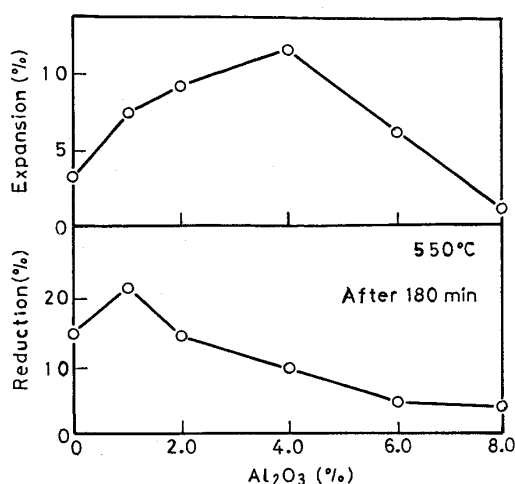


Fig. 8. Relation between final reduction, resultant expansion and amount of Al_2O_3 addition.

この結果は、 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 以下の温度では還元が起こらないとしている従来の研究^{14)~16)}と異なる。この異なる理由として、溶製時の試薬の調合組成や合成法の相違による、カルシウムフェライト中の SiO_2 , Al_2O_3 固溶量の違い、共存する他の鉱物相の存在および還元試験方法の違いなどが考えられる。

今後はこのような点を明らかにしながら、さらに SiO_2 , Al_2O_3 を溶かし込んだカルシウムフェライトの結晶構造や、還元挙動と膨張との関係を平衡論的に追求することが重要課題であると考えられる。

4. 結 論

石灰自溶性焼結鉱の還元に伴う膨張挙動に関連し、実機成品焼結鉱中に認められる $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系カルシウムフェライトの基礎検討として、その基本形である $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に SiO_2 , CaO , Al_2O_3 を単独あるいは複合添加し、溶製したときの生成鉱物相の組織、量比、組成および CO-N_2 ガスによる還元 (550°C) に伴う膨張への影響を調べ、次の結果を得た。

1) CF_2 に SiO_2 を添加した溶製物に認められる鉱物相は Fe_2O_3 , CF_2 , CF , C_2S の4種であり、単独添加では SiO_2 は CF_2 に溶け込まない。そして SiO_2 添加量の増加に伴い、 CF_2 は減少し、 C_2S は若干、また CF と Fe_2O_3 は著しく増加する。この Fe_2O_3 の生成は溶製物の被還元性を増大させるが、膨張も増大させる。

2) CF_2 に SiO_2 と CaO ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$) を複合添加した溶製物に認められる鉱物相は CF_2 , CF , C_2S の3種で、 SiO_2 と CaO の複合添加により添加された SiO_2 は CF_2 には溶け込まず、生成した CF にその一部が溶け

込む。そして、 SiO_2 と CaO の複合添加は C_2S の生成量を増し、 Fe_2O_3 の生成を抑制するため、溶製物の膨張を抑え、被還元性を低下させる。

3) CF_2 に SiO_2 (1.0 wt%), CaO (1.87 wt%) および Al_2O_3 を複合添加した溶製物に認められる鉱物相は $\text{CF}_2\text{-}\alpha$, $\text{CF}_2\text{-}\beta$, CF' および C_2S の4種であり、 SiO_2 , CaO および Al_2O_3 の複合添加によつて、 SiO_2 と Al_2O_3 は CF_2 中へ溶け込む。そしてこの SiO_2 と Al_2O_3 が溶け込んだ $\text{CF}_2\text{-}\alpha$ と $\text{CF}_2\text{-}\beta$ はそれぞれ SiO_2 を 1.5~1.8%, 1.7~2.0%, Al_2O_3 を 4.2~8.2%, 12.1~15.4% 含んだ四元系カルシウムフェライトである。 Al_2O_3 添加量が 4.0% までは $\text{CF}_2\text{-}\alpha$ が急激に増加し、4.0% 以上では $\text{CF}_2\text{-}\beta$ も現れ2相が共存する。3.0~4.0% 添加量ではほぼ $\text{CF}_2\text{-}\alpha$ のみの単相となる。 Al_2O_3 添加量 4.0% までは $\text{CF}_2\text{-}\alpha$ の増加によつて溶製物の膨張が増し、被還元性は低下する。 Al_2O_3 添加量 4.0% 以上では $\text{CF}_2\text{-}\beta$ の増加によつて溶製物の膨張は著しく抑制されるが、被還元はさらに低下する。

終わりに当たり、本研究の発表にあたり御懇篤な御指導と御援助を賜つた東北大学選鉱製錬研究所大森康男教授に深く感謝します。また実験遂行に協力された当時学生の日鋼管・今井尚武修士、日本ケミコン・東海林大成学士に謝意を表します。

文 献

- 1) 渡辺正次郎, 大竹康元, 羽田野道春: 鉄と鋼, **50** (1964), p. 1563
- 2) 佐藤勝彦, 鈴木 悟, 沢村靖昌, 斧 勝也: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2215
- 3) T. MAEDA and Y. ONO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 1191
- 4) 前田敬之, 小野陽一: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 775
- 5) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1209
- 6) たとえば, 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 563
- 7) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 726
- 8) 西田礼次郎, 井上勝彦, 池田 孜: 学振 54 委-No. 1585 (昭和 57 年 2 月)
- 9) 三本木貢治, 大森康男, 戸板公志, 浅田 実: 鉄と鋼, **50** (1964), p. 1574
- 10) E. SCHURMANN: Arch. Eisenhüttenwes., **44** (1973), p. 637
- 11) 田口 昇, 大友崇徳, 田阪 興: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1409
- 12) 金属製錬製鋼編 2 (日本金属学会編) (1979), p. 315
- 13) P. BATTI: Annali di Chimica, **49** (1959), p. 1329
- 14) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1513
- 15) 神坂栄治, 相馬英明, 高田 司: 鉄と鋼, **69** (1983), S741
- 16) 岡本 晃, 内藤誠章, 斧 勝也, 林 洋一, 井上義弘: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1529