HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	CaO貫入法によるCaO-Fe2O3系融液の生成速度
Author(s)	野呂, 治人; 柏谷, 悦章; 石井, 邦宜
Citation	北海道大學工學部研究報告, 143, 105-114
Issue Date	1988-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42143
Type	departmental bulletin paper
File Information	143_105-114.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第143号（昭和63年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 143 (1988)

CaO 貫入法による $CaO-Fe_2O_3$ 系融液の生成速度

野呂治人*　柏谷悦章　石井邦宜

（昭和63年6月30日受理）

The Rate of Formation of Calcium−ferrite Melt Measured by means of Penetration Method using CaO Cone

Haruhito NORO, Yoshiaki KASHIWAYA, Kuniyoshi ISHII

(Received June 30, 1988)

Abstract

The rate of formation of calcium ferrite melt was measured by the penetration method using CaO cone under isothermal (1200～1270°C) or nonisothermal (heating up rate ; 10°C/min) conditions.

The temperature of beginning of the melt formation was good agreement with the phase diagram in the cases of Fe_2O_3 and Fe_2O_3+5wt%SiO_2 system. In the system of Fe_2O_3+5wt%Al_2O_3, however,the melt formed above the temperature of 40°C higher than that in equilibrium.

The composition of primary melt existed within the region of monocalcium−ferrite ($CaO \cdot Fe_2O_3$) in the phase diagram.

As soon as CaO cone contacted with Fe_2O_3 substrate, at first, dicalcium−ferrite ($2CaO \cdot Fe_2O_3$) formed at the interface, and then it reacts with Fe_2O_3 to produce liquid phase of monocalcium−ferrite. Although the concentration gradient of Fe_2O_3 was found, nocompound, such as calcium−diferrite, was to appear in the interior of Fe_2O_3.

The apparent activation energy of formation of molten calcium−ferrite was very high and about 93kcal/mol, so this was explained by considering the chemical reaction controlling the kinetics.

1. 緒　　言

高炉内装入物の変化過程が明らかとなるにつれ，鉄鉱石の高温性状の重要性が認識されるようになってきた。鉄鉱石類の高温性状は被還元成分である酸化鉄の性質のほか脈石や添加酸化物の量(SiO_2, CaO, Al_2O_3)，塩基度，および MgO や FeO 濃度などを基本要因として，これに被還

金属工学科　金属工学第二講座
*現在　昭和電線電纜㈱

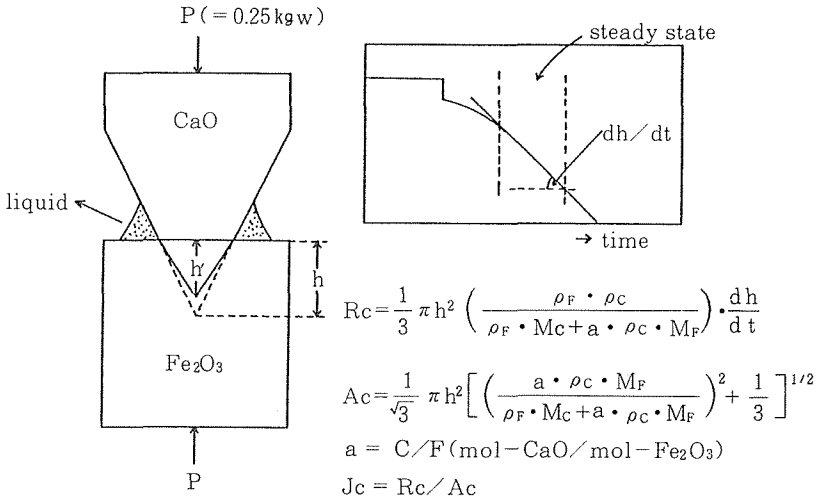

Fig. 1 貫入試験の幾何学的配置

元性（還元履歴，到達還元率）や荷重，浸炭などの外的要因が絡まって発現する複雑な現象である。とくに，スラグ融液の生成反応は高温性状を決定する重要因子であるにもかかわらず，その機構はほとんどわかっていない。高温性状と称される項目は研究者や操業者ごとにイメージが異なっており，議論の別れるところである。大方の場合，高温還元性，膨張収縮性および試料層圧損を基本項目として，これから判断される軟化点，滴下点（スラグおよびメタル），S値（溶融に起因する圧損の積分値）などのほか，滴下物の回収量とその状況などを含めている。

本報ではその機構解明の基礎資料を提供する目的で，CaO と Fe_2O_3 の反応による融液生成について貫入試験を実施し，その機構を調べた。なお，この系は，カルシウムフェライトの生成速度及びその生成機構に関する基本系でもあり，カルシウムフェライトを主体とした焼成鉱作り込み技術の発展にも寄与し得るものと思われる。

2. 実　　験

2．1　貫入速度と融液生成速度の関係

貫入試験による融液生成速度と貫入速度の関係を導くため，Fig. 1 のようなモデルを考える。CaO の貫入子が Fe_2O_3 柱状試料中に反応しつつ貫入し，生成物は融液となって排出されるものとする。いま，計測した見掛け上の貫入深さを h，Fe_2O_3 中への真の貫入深さを h' とすれば，h−h' に相当する体積が反応して融液として排出されたことになる。このとき，反応した貫入子の体積は Vc，

$$V_C = \pi r^2 h/3 - \pi r^2 h'/3 \qquad (1)$$

貫入子は半径 r，頂角60° の円錐であるから，$r = h/\sqrt{3}$ となり，

$$V_C = (\pi h^2/9)(h - h') \qquad (2)$$

一方，反応して流出した柱状試料側の体積 V_F は

$$V_F = \pi h^2 h'/9 \qquad (3)$$

貫入子と試料の両物質からなる反応生成物のモル比を a とおくと，

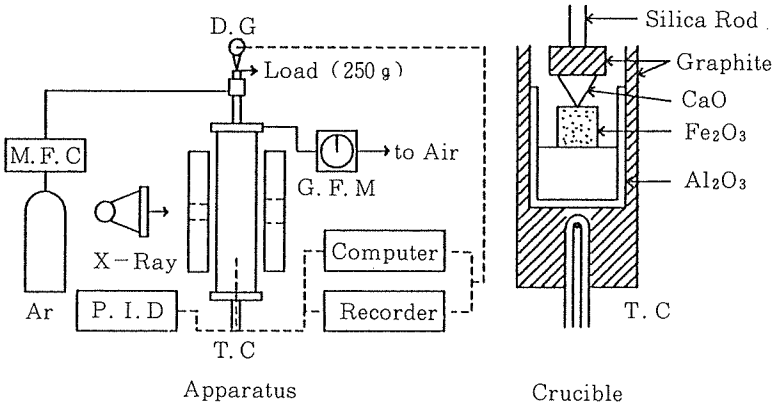

Fig. 2　実験装置概略図

$$a = (\rho_F V_F/M_F)/(\rho_C V_C/M_C) \tag{4}$$

ここで，ρ_C，ρ_F および M_C，M_F は貫入子と柱状試料の見掛け密度と分子量である。

h' を消去して，

$$V_C = \pi h^3 \quad \rho_F M_C/(\rho_F M_C + a\rho_C M_F) \tag{5}$$

ここで，融液生成速度 $R_C = d(\rho_C V_C/M_C)/dt$ と書けるから

$$R_C = \pi h^2 \rho_C \rho_F/(\rho_F M_C + a\rho_C M_F)/3 \quad dh/dt \tag{6}$$

dh/dt は実測するが，正確を期すには，できるだけ初期段階の貫入速度を用いることが望ましい。融液生成反応は界面反応であるから，単位面積当りの反応速度に変換する必要がある。貫入子の反応界面積 A_C を貫入深さからもとめると，

$$A_C = \pi h^2\{[a\rho_C M_C/(\rho_F M_C + a\rho_C M_F)]^2 + 1/3\}^{1/2}/\sqrt{3} \tag{7}$$

このとき，貫入深さに応じた反応界面積当りの，融液生成速度は次式である。

$$J_C = R_C/A_C \tag{8}$$

2．2　方　　法

実験装置およびルツボ部分の概略を Fig. 2 に示す。実験中，試料の設定状況を観察するためにX線透視観察装置を用いた。貫入子の変位は電気式のダイヤルゲージ（D.G）で計測し，データをコンピュータで自動サンプリングした。

実験は，黒鉛ルツボの中にアルミナルツボをセットして，この中にヘマタイト焼結体を純鉄製のホルダーで固定する。CaO 貫入子は黒鉛製ホルダーで保持し，加熱する。実験は，等温または昇温（昇温速度＝10℃/min）下で行い，雰囲気保持のため1000Ncm³/min の A_r を流した。等温実験の場合は，所定温度に到達したとき，CaO 貫入子をモーターリフトでゆっくりとおろし，荷重下（250g）で円柱状ヘマタイト焼結体に接触させ，反応を開始させる。反応の開始点および速度は貫入子の変位を測定して知ることができる。

2．3　試　　料

CaO は試薬の $CaCO_3$ を空気中1000℃で，約 8 時間焼いて作成した。これを200mesh 以下に粉砕し，円錐型のダイスに装入し，2 ton/cm²の荷重でプレス成形した。これを，ケラマックス炉を用いて，空気中1700℃で 8 時間焼成する。なお，CaO 焼結体は，頂角60°，高さ10mm の円錐状貫入子のほかに円柱状（直径10mm，高さ10mm）のものも作成した。また，気孔のない試料として，

Table 1　供試料の性質

Materials	Shape	Size mm	Dens. g/cm³	Poros. %	Simbol
CaO	60° cone	9×6.5	2.95	12.4	C
Fe_2O_3	Column	9.5×10	4.04	25.1	F
Fe_2O_3−5%Al_2O_3	Column	9×10	4.29	19.5	F(+A)
Fe_2O_3−5%SiO_2	Column	10×12	3.72	29.3	F(+S)

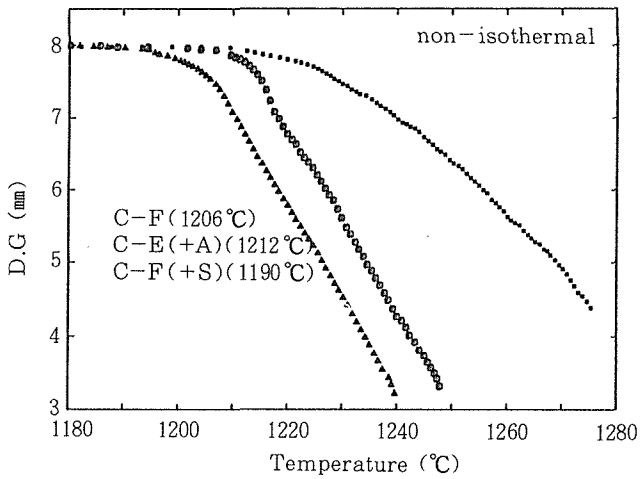

Fig. 3　ヘマタイト試料へのCaO錐の貫入曲線（10℃/min昇温）

CaO単結晶立方体（10×10×10mm，タテホ化学工業製）も用いた。

酸化鉄柱状試料は，試薬のFe_2O_3を水分除去のため，空気中1000℃で約4時間焼成した後，これを200mesh以下に粉砕し円柱状にプレス成形する。そして，空気中1250℃で8時間焼成しヘマタイト焼結体とした。Fe_2O_3にはAl_2O_3やSiO_2を5 wt%混合し，融液生成に対するそれら成分の影響も調べた。さらに，ヘマタイト鉄鉱石を立方体状に切り出して試料とし，焼結体との比較を行った。焼結試料の性質をTable 1に示した。

3.　結果および考察

3．1　昇温下での貫入曲線

Fig. 3は昇温下での貫入曲線を示す。ヘマタイト焼結体の貫入曲線（図中記号C−F）は，約1206℃で急激に変化を始め，融液が生成したことがわかる。この融液生成開始温度は，この系の空気中（Po_2 =0.21）の状態図（Fig. 6）上の初融液生成温度である，モノカルシウムフェライト（$CaO\cdot Fe_2O_3$，以下CFと略記）とダイカルシウムフェライト（$2CaO\cdot Fe_2O_3$，C_2F）の共融温度1205℃にほゞ一致する。これは，CaO単結晶と純ヘマタイトを平面接触させたときの，ダイヤルゲージによる変位観測においても，同じように変化開始温度として検出された。ヘマタイトに5 wt%のSiO_2を添加したときの貫入曲線（記号C−F(+S)）は，純ヘマタイトより低い1190℃

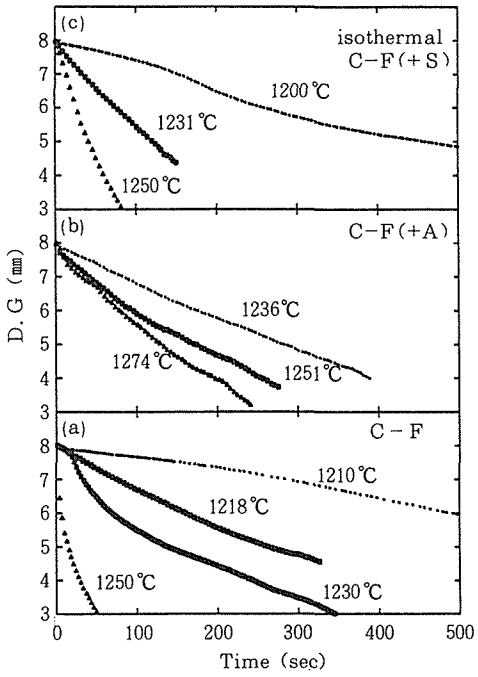

Fig. 4 一定温度下における CaO 錐の貫入曲線

で変化を始め，融液生成開始温度が SiO_2 添加により低下したことがわかる。この系の状態図（Fig. 7 上図）上の初融液生成温度（最低融点）は1192℃で，これと観測値は一致している。これらのことから，以上二つの系においては，動力学的要因（気孔，介在物による障害など）とは無関係に，熱力学的にきまる温度で融液が生成したことがわかる。これに対し，ヘマタイトに 5 wt%の Al_2O_3 を添加した場合(貫入曲線C－F(＋A))，貫入開始温度は1213℃と純ヘマタイトより高くなった。$CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ 系の最低融点は1175℃であり，実測の融液生成温度はこれより約40℃高い。この場合には，なんらかの影響により，速度論的要因が融液生成を支配したものと思われる。これは，純ヘマタイトおよび SiO_2 を添加したヘマタイト試料の貫入速度がほゞ同じであるのに，Al_2O_3 を添加した場合には貫入速度が小さくなっていることにも表れているものと思われる。

3．2　等温下での貫入曲線

Fig. 4 は等温条件下における貫入曲線を示している。純 Fe_2O_3 の貫入速度は，温度によって大きく変わり，温度依存性の大きいことを示している。後述の反応速度解析には，反応の初期勾配をとり貫入速度とした。拡散などの影響がすくないからである。5 wt%の Al_2O_3 を添加した時，昇温下と同様に，貫入曲線は純ヘマタイトにくらべ緩やかになっていて，貫入速度の小さいことがわかる。また，温度の影響も純ヘマタイトほど大きくない。一方，5 wt%の SiO_2 を添加した時，温度変化は純ヘマタイトと大きな差はないが，貫入速度は若干小さく，5 wt%Al_2O_3 添加との中間に位置するといえる。以上のことから，純ヘマタイトに対して，Al_2O_3 は貫入速度すなわち融液生成速度を低下させる効果があり，SiO_2 は融液生成開始温度を低くする効果があるものと思われる。

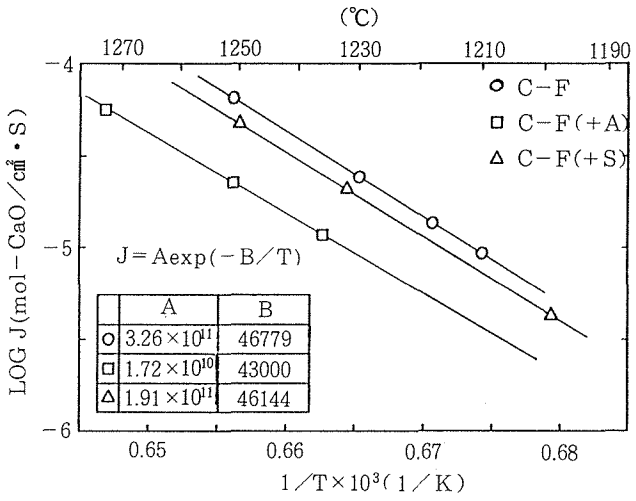

Fig. 5 カルシウムフェライト融液生成速度の温度変化

3．3 カルシウムフェライト融液生成速度

等温実験の測定値から，(6)～(8)式に基づいて，CaO と Fe_2O_3 との反応によるカルシュウムフェライト融液生成速度をもとめた。この際，反応によって生成する融液の組成が a＝1 のモノカルシウムフェライト融液（$CaO \cdot Fe_2O_3$）であると仮定した（後述 EPMA 分析結果参照）。得られた結果を各温度に対して Arrhenius プロットしたのが Fig. 5 である。Fe_2O_3 が最も融液生成速度が速く，Fe_2O_3＋5 wt%SiO_2，Fe_2O_3＋5 wt%Al_2O_3 の順に遅くなり，前項の貫入曲線からみた記述と一致している。また，Arrhenius プロットは良い直線性を示し，次式にしたがうことがわかる。

$$J_C = A\exp(-B/T),\quad (B=Ea/R) \tag{9}$$

ここで，A は頻度因子，Ea は見掛けの活性化エネルギー，R はガス定数である。カルシウムフェライト融液の生成反応に対する，見掛けの活性化エネルギーは，Fe_2O_3 が約93kcal/mol，SiO_2 添加では約92kcal/mol，Al_2O_3 添加が約85kcal/mol であった。このように，カルシウムフェライト融液の生成は温度依存性が大きい反応である。Fe イオンの酸化物固体内拡散の活性化エネルギーは，おおよそ40～50kcal/mol[1] であり，また酸化物スラグ中の各種陽イオン，陰イオン拡散の活性化エネルギーもこれほど大きな値ではない。このことは，融液の生成が界面における化学反応によって支配されていることを示しているように思われる。

3．4 組織学的検討

1）純 Fe_2O_3

各試料の特徴的な組織を Photo. 1 に一括した。生成した融液は，貫入子の圧力により Fe_2O_3 上面に排出されるほか，界面張力が小さいため CaO や Fe_2O_3 の気孔内に侵入している。侵入融液中の CaO 濃度は，界面から CaO 側に入るほど高くなっている。Fe_2O_3 試料の場合，SEM 写真と EPMA 分析から，以下のことが判った。① 融液部の組成は CF である（後述）。② 融液と CaO 相の界面には，幅10～15μm ほどの C_2F が生成している。また，CaO 貫入子内の気孔に取り残された融液も C_2F に変わっている。③ 円柱試料 Fe_2O_3 と融液の界面には，CF よりも Fe 濃度が高く，かつ Fe_2O_3 側に向かって Fe 濃度が高くなる濃度勾配を有する融液相が存在する。④ 融液の浸透距離は，CaO 貫入子より Fe_2O_3 試料の方が非常に長い。これは，Fe_2O_3 の方が CaO よりも気

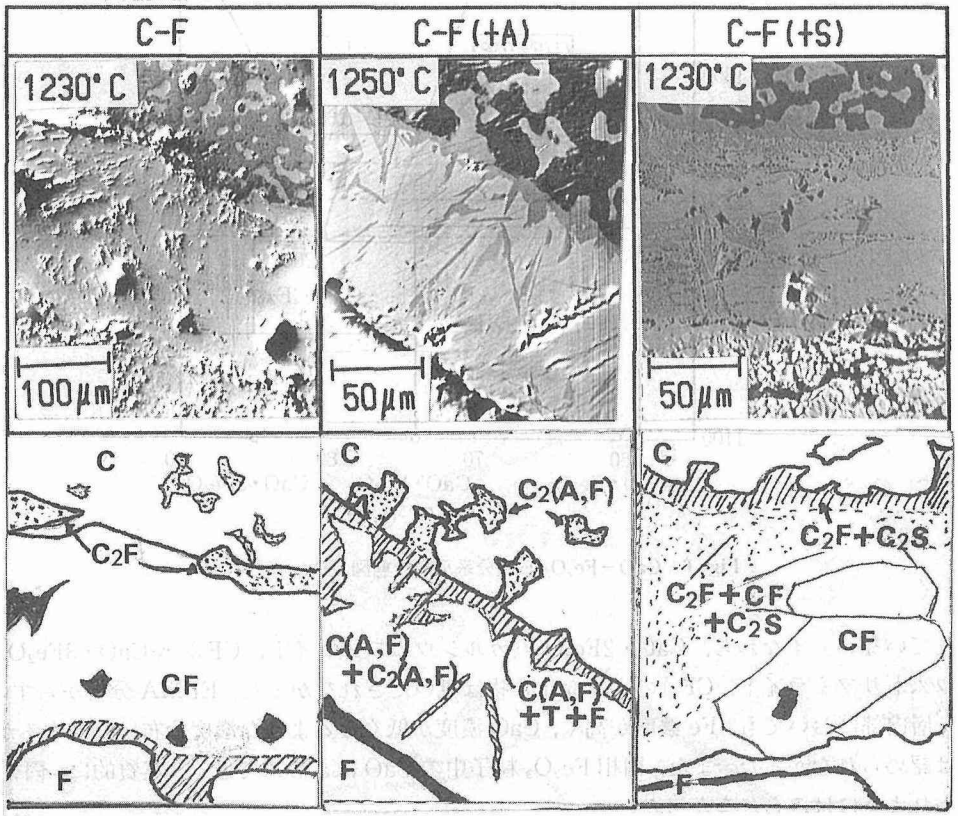

Photo. 1　CaO 貫入子界面部近傍のカルシウムフェライト融液の組織
C－F：CaO/Fe_2O_3，C－F(＋A)：CaO/Fe_2O_3＋5%Al_2O_3
C－F(＋S)：CaO/Fe_2O_3＋%%SiO_2

孔率が高いこともあるが，Fe_2O_3 が融液に濡れ易いことを示唆している。

CaO－Fe_2O_3 の二元系状態図[2] を Fig. 6 に示す。この状態図に，EPMA 分析に基づいて，1210℃，1230℃，1250℃各温度における界面部融液の，CaO と Fe_2O_3 のモル比(C/F)を計算してプロットした。融液の C/F は温度上昇につれ CF→C_2F 液相線に沿って大きくなる傾向がみられる。実際の焼結鉱の場合は，右側の CF_2→Fe_2O_3 液相線に沿って変化すると考えられている。本実験の場合，Fe_2O_3 に比べて CaO が多いため，このような違いが生じたものと思われる。このことはまた，CaO の融液への溶解がきわめて速やかに進行することを意味し，団鉱後のグリーン鉱を焼成するとき，溶結反応が酸化鉄の供給速度によって律速される可能性のあることを示している。

昇温実験における貫入開始温度に最も近い，1210℃等温実験の融液組成は，状態図上の最低融点である，CF と CF_2 共融点組成と一致している。初融液の生成反応が両相を介して進行することを示している。CaO 相と融液の界面付近に存在している C_2F 相は，融液と CaO が反応して生成するか，または，CaO と Fe_2O_3 の固相同士が高温で接触して，直接生成したかのどちらかである。この C_2F 生成に関しては後に考察することにする。

一方，Fe_2O_3 と融液の界面では，融液内部よりも Fe 濃度が高くなっているが，特定の鉱物相は

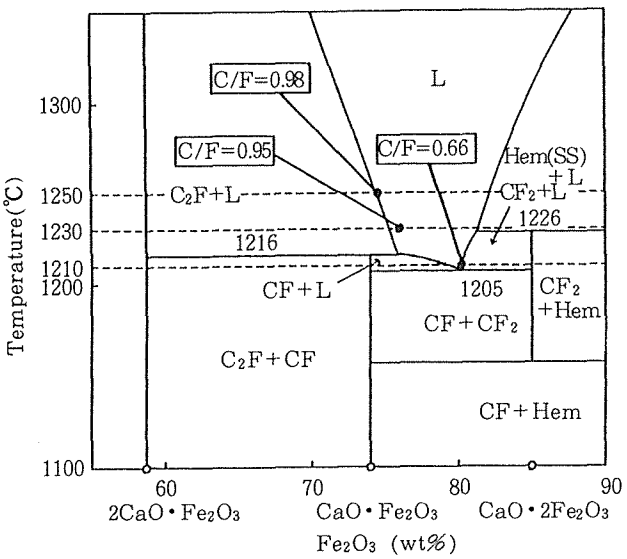

Fig. 6 $CaO-Fe_2O_3$ 二成分系平衡状態図 ($Po_2=0.21$)

みられていない。すなわち，$CaO\cdot 2Fe_2O_3$（カルシウムフェライト，CF_2）や$CaO\cdot 3Fe_2O_3$（カルシウムトリフェライト，CF_3)のような化合物は見いだされなかった。EPMA 分析からすると，Fe_2O_3 層内部においても，Fe 濃度が高く，CaO 濃度が低くなるような濃度分布は存在するが，化合物は認められなかった。また，固相 Fe_2O_3 粒子中の CaO はきわめて低く，実質的に，固相拡散が行われようにはみられなかった。

2）$Fe_2O_3+5wt\%SiO_2$

1230℃の反応界面組織を Photo. 1 に示した。SEM 写真から，CaO 側界面には他の系と同様に，析出相があり，その幅が厚い。また，融液部には，Al_2O_3 添加と同じように細かな相が析出している。EPMA 分析から，融液中心部の組成はほぼ C/F＝1 で，SiO_2 はほとんどない。固体 CaO 近傍に存在する相は，C_2F と C_2S（ダイカルシウムシリケート，$2CaO\cdot SiO_2$）の混晶組織である。また，融液内部に細かく分散して析出している相は $C_2F+CF+C_2S$ の混晶組織である。

これら組織の EPMA 分析結果から，融液組織の C/F をもとめ，Fig. 7 上図[4] にプロットした。界面部融液の C/F は0.96であった。

3）$Fe_2O_3+5wt\%Al_2O_3$

$CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3$ 三元系状態図[3] を Fig. 7 下図に示す。Photo. 1 中央に1250℃等温実験の界面部組織を示した。CaO と融液との界面に，純 Fe_2O_3 の場合と同様，第三相が存在し，融液内部にも析出相がある。EPMA 分析から，融液部の組成は$CaO\cdot Fe_2O_3(Al_2O_3)$ (C(A,F)) と$CaO\cdot 2Fe_2O_3\cdot Al_2O_3$ (CAF 2) を含む混合相から成っている。後者は T 相と呼ばれている。この表示を用いれば，融液の組織は C(A, F)＋T＋F である。CaO と融液との界面部および融液内部に析出している相は C(A, F)＋C_2(A,F) から成っている。また，CaO 内部の気孔にとり残されている融液の組成は，CaO と融液の界面近くではC_2(A,F) になっており，CaO 内部に向かうにしたがい，Fe 濃度が低くなる。これは純 Fe_2O_3 試料の場合と同じであり，Al_2O_3 添加の場合，Fe_2O_3 中に Al_2O_3 が固溶したとして解釈すれば，Al_2O_3 の挙動を説明できる。なお，EPMA 分析によると，界面部融液の Al_2O_3 濃度はほぼ均一化していた。また，これら等温実験の EPMA 分析結果か

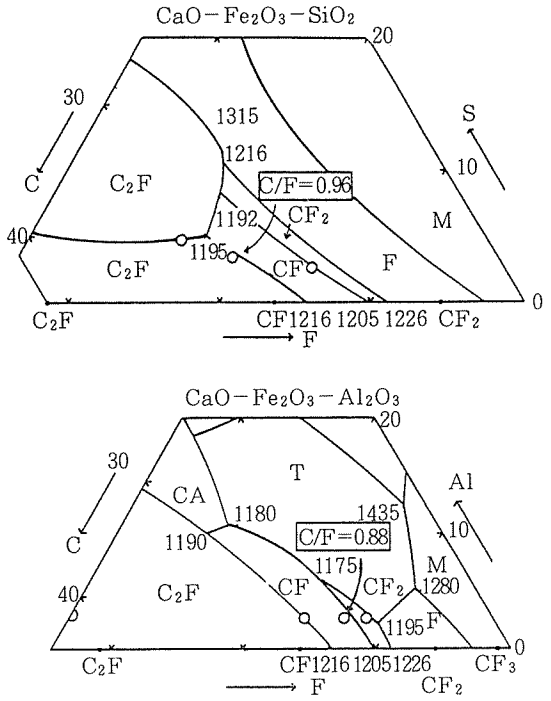

Fig. 7　CaO－Fe_2O_3－SiO_2 および CaO－Fe_2O_3－Al_2O_3 三成分系状態図

ら，Fe_2O_3＋5wt%Al_2O_3 の界面融液部のC/Fはおおよそ0.88であった。

以上の結果から，カルシウムフェライト融液の生成機構について考察した。

3．5　カルシウムフェライト融液の生成機構

これまでみてきたように，カルシウムフェライト初融液の組成は，CF 相の組成範囲にある。このモノカルシウムフェライト融液が，どの様にして生成するのだろうか。CaO と融液部界面に C_2F 相が析出しており，これが，カルシウムフェライト融液の生成になんらかの役割を果たしていると思われる。C_2F が析出するためには，トレーサー拡散係数 D_{Fe}^* と D_{Ca}^* にかなりの差がなければならないからである。そこで，一度形成されたカルシウムフェライト融液によって，C_2F ができるものかどうか調査するため，CaO 単結晶を用いた実験を行った。単結晶の場合，気孔がないので，生成して試料上部にたまった融液は吸収されずそのまま CaO と反応する。結果は，生成融液が CaO と接触しただけでは界面に C_2F は形成されず，融液中心部から CaO 相に向かって単調な CaO の濃度勾配を示しただけであった。このことから，C_2F は融液と CaO の反応により生成するのではなく，Fe_2O_3 の拡散が可能な，Fe の化学ポテンシャルが高いときに限り CaO と Fe_2O_3 の反応によって生成したと考えられる。そして，この C_2F と Fe_2O_3 が反応して融液が生成する。このときの反応式は以下のようになる。

$$2C+F=C_2F \tag{10}$$

$$C_2F+F=2CF \rightarrow \text{Liquid} \tag{11}$$

4．4　ま　と　め

結果をまとめると次のようになる。

(1) CaO錐を用いる貫入試験によって，カルシウムフェライト融液の生成速度を精度よく測定することができる。

(2) 融液の生成開始温度は状態図とほゞ一致した。

(3) 生成されるカルシウムフェライト初融液の組成は$CaO \cdot Fe_2O_3$領域にある。反応は，まずCaO界面に$2CaO \cdot Fe_2O_3$が生成し，これとFe_2O_3との反応により融液となる。

(4) Fe_2O_3側界面では，Fe_2O_3相に向かってFe_2O_3の濃度勾配を持つ領域が存在するが，CaOとの化合物は確認できなかった。

(5) カルシウムフェライト融液生成の活性化エネルギーは約93kcal/molとなり，生成速度の温度依存性が大きい。

参 考 文 献

(1) 岩瀬正則，一瀬英爾：鉄と鋼，72 (1986)，p.720
(2) Phillips B. and Muan A. : J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 448
(3) Dayal R. R. and Glasser F.P.: Science of Ceramics, vol. 3, (1967) p. 199−207 [Academic Press]
(4) Levin E. M., Robin C. R. and McMurdie H. F. : Phase Diagrams for Ceramists, (1964), [American Ceramic Soc.]