

(35)

カルシウムフェライトの生成について
(自溶性焼結鉱の基礎的研究-I)

名古屋工業大学 工博高木清一・平尾次郎・田中靖久

目的：最近自溶性焼結鉱の利用が増加し、その研究発表の数も増してきた。しかし自溶性焼結鉱の一成分であるカルシウムフェライトのみについての論文は少く、特にその生成に関する研究は少い。そこで筆者等は、 Fe_2O_3 と CaO の固体粉末混合試料を焼成し、カルシウムフェライトの生成に関する基礎的実験を行、たゞご報告する。

実験： Fe_2O_3 は試薬（特級）を $1100^{\circ}C$ に約1時間加熱し、メノー乳鉢で $250\sim300$ メッシュに磨碎したもの用いた。 CaO は $300\times\text{メッシュ}$ 以下の $CaCO_3$ 試薬（特級）を $1100^{\circ}C$ に約1.5時間加熱したもの用いた。以上のように整粒したものを $CaO/Fe_2O_3=1/1$ および $1/2$ のモル比になるように混合し供試料とした。この試料を白金ポートに入れ、エレマ炉で $1000^{\circ}C$, $1100^{\circ}C$, $1200^{\circ}C$ の各温度に、5分～15時間の各時間焼成しカルシウムフェライトを生成した。生成物の定性はX線分析で行なう。生成率を求めるには、未反応の遊離 CaO をエチレンゲリコール法で定量し、それから CaO の反応量を求めその割合を生成率とした。次に体積変化率については、焼成試料は白金ポートに相似して収縮するので、そのため、よこ、高さをノギスによりはかり、白金ポートの内容積との比較から求めた。

結果：X線分析の結果は下表のようである。 $1/1$, $1/2$ の両試料とともにはじめのうち $CaO\cdot Fe_2O_3$ と遊離の Fe_2O_3 が認められるが、焼成時間が長くなるにつれて、 $CaO\cdot Fe_2O_3$ の量は増加して、遊離 Fe_2O_3 の量は減少していく。それと同時に焼成温度の高い $1200^{\circ}C$ の試料では $2CaO\cdot Fe_2O_3$ や $CaO\cdot 2Fe_2O_3$ がわずかに生成される。しかし、 $1100^{\circ}C$ の場合には15時間たっても $2CaO\cdot Fe_2O_3$ や $CaO\cdot 2Fe_2O_3$ は殆んど認められない。又 $1/2$ 試料でも $1100^{\circ}C$ の場合生成されたのは $CaO\cdot Fe_2O_3$ のみであり、残った Fe_2O_3 は遊離していた。これに対し、 $1/2$ 試料で $1200^{\circ}C$ 焼成の場合は、わざわざ $CaO\cdot 2Fe_2O_3$ の生成が認められた。次に生成率曲線を求めたところ $1/1$, $1/2$ 試料ともに同一焼成温度では時間とともに生成率が増加していく。又焼成温度が高くなるほど生成速度は早くなっている。一般に固相反応ではJanderの式が適合されるのでそれに代入したところ、最初の約1時間を除いて直線関係が得られた。これは焼成の初期に体積の収縮が起り、そのため CaO と Fe_2O_3 との接触面積が時間とともに変化していくのでJanderの式が適合されないが、焼成時間が長時間側にいくほど、体積変化が認められなくなり、Janderの式によく適合されると考えられる。

又これら式の速度常数 k から活性化エネルギーを求めたところ、 $1/1$ 試料では約60 Kcal/mol, $1/2$ 試料では約53 Kcal/molであった。

X-ray analysis

F: Fe_2O_3
CF: $CaO\cdot Fe_2O_3$
C₂F: $2CaO\cdot Fe_2O_3$
C₂F₂: $CaO\cdot 2Fe_2O_3$

Specimen	Temp.	Time	0~3 hr.	4~7 hr.	10~15 hr.
			CF+F	CF+F+CF+CF ₂	CF+CF+CF ₂
$1/1$	$1200^{\circ}C$		CF+F	CF+F+CF+CF ₂	CF+CF+CF ₂
	$1100^{\circ}C$		CF+F	CF+F+CF	CF+CF+F
$1/2$	$1200^{\circ}C$		CF+F+CF ₂	CF+CF+F	CF+CF ₂ +F
	$1100^{\circ}C$		F+CF	F+CF	F+CF