

論 文

CaO-FeO-Fe₂O₃ 三元系カルシウムフェライトの 性質に関する研究*

浅田 実**・大森康男***・三本木貢治***

Study on the Properties of Calcium Ferrites in the CaO-FeO-Fe₂O₃ Ternary System

Minoru ASADA, Yasuo OMORI and Koji SANBONGI

Synopsis:

The present paper describes microstructure, X-ray diffraction, microhardness and reduction test of calcium ferrites existed in the CaO-FeO-Fe₂O₃ ternary system.

The results obtained are as follows-

1. In the identification of calcium ferrites, four calcium ferrites can be identified by the use of the polarization by reflection microscopy and the use of some etchants.
2. On the results of X-ray diffraction, interplanar spacings are computed by use of Bragg's equation.
3. From the results of the measurement of the microhardness for each specimen, it may be used for supplemental method of the identification by microscopy.
4. In the reduction test, it was recognized that the reducibility of calcium ferrites was good comparable with binary calcium ferrites reported formerly.

(Received 8 July 1967)

1. 結 言

鉄鉄製造過程における能率向上は、鉍石の予備処理の飛躍的進歩に負うところが大きく、とくに石灰石を配合した石灰焼結鉍の使用が普遍化され、さらに高塩基度焼結鉍が使用されつつある現在、その基礎となる CaO-Fe₂O₃, CaO-FeO-Fe₂O₃ 系の高温における性状を明らかにし、反応生成物の結晶学的研究を行なうことは、石灰焼結鉍の実際操業において生成する各種化合物の識別、焼結鉍品質の評価に資するところがきわめて大きい。したがって前報告¹⁾にひきつづき本報告では CaO-FeO-Fe₂O₃ 三元系カルシウムフェライトを実験室的に合成し、その特性について研究を行なったので報告する。

2. 従 来 の 研 究

従来 CaO-Fe₂O₃ 二元系カルシウムフェライトについては、3種類の化合物が同定され、その被還元性はいずれ

も良好であることが明らかとなっており、著者らも前報告¹⁾においてその結果を確認している。一方 CaO-FeO-Fe₂O₃ 系に存在する化合物についての報告は比較的少なく、本系に出現する化合物として3種類の二元系化合物のほかに、CaO·FeO·Fe₂O₃, CaO·3FeO·Fe₂O₃, 4CaO·FeO·4Fe₂O₃, 3CaO·FeO·7Fe₂O₃, 4CaO·FeO·8Fe₂O₃ の存在が知られている^{2)~7)}。従来の報告から三元系カルシウムフェライトの顕微鏡観察および腐食試験による同定結果とX線回折結果を一括して示せばTable 1, Table 2のごとくである。

上記同定結果は実際の石灰焼結鉍鉍物組織の同定に重要な指針を与えるものであるが、CaO·3FeO·Fe₂O₃ のごとく各腐食液に対して検討されていないものもあり必ずしも十分とはいえない。またX線回折結果において、

* 昭和42年4月本会講演大会にて発表

昭和42年7月8日受付

** 東北大学選鉍製錬研究所

*** 東北大学選鉍製錬研究所 工博

Table 1. Etching properties by other investigators^{2)~4)} for ternary calcium ferrites.

Mineral	Crystal habit	Color	Etchants		
			20%HCl(140°F)	50%HCl(140°F)	HF alcohol
CaO·FeO·Fe ₂ O ₃	Long rod	Light grey	30 sec Etched		Dark grey
4CaO·FeO·4Fe ₂ O ₃	Long rod, Rod, Twin	Dark grey	30~60 sec Etched		Etched
3CaO·FeO·7Fe ₂ O ₃	Rod, Twin, Needle	Light grey	Unetched	30~60 sec Etched	Unetched
CaO·3FeO·Fe ₂ O ₃		Light grey			

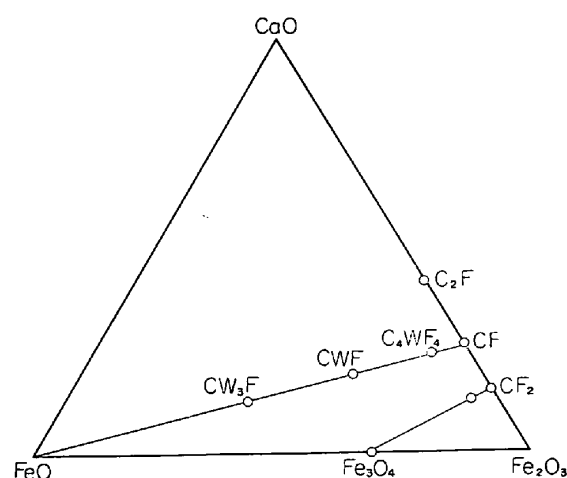
Table 2. X-ray diffraction data by other investigators for ternary calcium ferrites.

HOLMQUIST ⁵⁾				PHILLIPS-MUAN ⁶⁾			
4CaO·FeO·4Fe ₂ O ₃		3CaO·FeO·7Fe ₂ O ₃		4CaO·FeO·4Fe ₂ O ₃		4CaO·FeO·8Fe ₂ O ₃	
d	I	d	I	d	I	d	I
11.3	25	15.7	20	11.33	15		
5.6	35	5.2	10	5.60	25	4.92	20
3.74	10	4.9	25	3.79	5	3.15	25
2.99	30	3.11	20	3.00	30	2.98	40
2.81	100	2.99	40	2.81	100	2.87	10
2.67	15	2.92	15	2.59	15	2.69	30
2.52	15	2.67	40	2.50	10	2.62	70
2.49	15	2.62	35	2.31	10	2.59	100
2.29	20	2.58	100	2.25	5	2.56	5
2.24	15	2.54	30	2.07	5	2.46	5
2.06	20	2.15	20	1.84	5	2.16	20
1.84	15	1.99	15	1.74	5	2.00	15
1.73	15	1.84	15	1.58	5	1.72	30
1.58	10	1.70	20	1.51	5	1.52	15
1.50	10	1.56	20	1.50	10		
		1.48	20				

CIRILLI-BURDESE ⁷⁾				WATANABE ⁴⁾			
CaO·FeO·Fe ₂ O ₃		CaO·3FeO·Fe ₂ O ₃		CaO·FeO·Fe ₂ O ₃		CaO·3FeO·Fe ₂ O ₃	
d	I	d	I	d	I	d	I
2.920	d d	2.923	d d	6.37	83	2.97	37
2.774	d d	2.570	m	2.83	56	2.92	29
2.475	d d	2.483	d	2.39	30	2.57	100
2.186	m	2.279	d	2.26	65	2.45	14
2.095	m f	2.171	m	2.21	100	2.29	34
1.965	d	2.102	m			2.11	49
1.922	d	1.640	m d			2.05	20
1.692	d	1.564	d				
1.608	d d	1.519	f f				
1.542	m d	1.493	d				
1.521	d	1.457	d				
1.505	d d	1.397	m d				
1.395	m d	1.308	d				
1.328	d	1.296	d				
1.312	m d	1.279	m d				

ff : very strong, mf : medium strong, m : medium, d : weak, dd : very weak

HOLMQUIST⁵⁾ と PHILLIPS and MUAN⁶⁾ の 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ の測定結果には一致しているとみなすことには疑問もあり, その他の化合物については信頼すべき比較



C₄WF₄ : 4CaO·FeO·4Fe₂O₃ CWF : CaO·FeO·Fe₂O₃
 CW₃F : CaO·3FeO·Fe₂O₃ C₃WF₇ : 3CaO·FeO·7Fe₂O₃
 CF₂ : CaO·2Fe₂O₃ CF : CaO·Fe₂O₃ C₂F : 2CaO·Fe₂O₃

Fig. 1. Phase in CaO-FeO-Fe₂O₃ system.

値も少なく, とくに 4CaO·FeO·8Fe₂O₃ に関しては CaO·2Fe₂O₃ の回折線ときわめて類似しており, 独立した三元系化合物とみなすことに疑義がある.

3. 試料作製法

Fig. 1 のごとく CaO-FeO-Fe₂O₃ 系状態図において, FeO-CaO·Fe₂O₃, Fe₃O₄-CaO·2Fe₂O₃ 系にはつぎの化合物が出現することが報告されている.

イ) FeO-CaO·Fe₂O₃ 系

CaO·FeO·Fe₂O₃, CaO·3FeO·Fe₂O₃,

4CaO·FeO·4Fe₂O₃

ロ) Fe₃O₄-CaO·2Fe₂O₃ 系

3CaO·FeO·7Fe₂O₃

したがつてまず FeO, Fe₃O₄(FeO, Fe₂O₃ を化学量論的に配合), CaO·Fe₂O₃ および CaO·2Fe₂O₃ を合成したのち, 各目的組成に配合し作成した. FeOは試薬特級三二酸化鉄と電解鉄を鉄ルツボに装入し高周波炉にて溶解し, CaO·Fe₂O₃ および CaO·2Fe₂O₃ は試薬特級三

Table 3. EPMA results of four calcium ferrites.

Mineral	Theoretical value		Measured value*		Remarks		
	Fe	Ca	Fe**	Ca***	n	Fe- α	Ca- α
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	61.7	8.8	61.8	7.5	10	0.6	0.7
$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	53.7	17.1	53.8	16.8	10	0.6	0.8
$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	58.3	13.9	60.5	15.1	10	1.0	1.4
$\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	64.7	9.3	63.9	11.4	10	2.2	1.1

* PHILIBERT's correction

** 30kV, Pure iron for standard specimen

*** 20kV, CaF_2 for standard specimen

二酸化鉄と修酸カルシウムを配合し電気炉にて溶製する。つぎにこれらの合成試料を各目的組成にそれぞれ配合し、攪拌搗潰機にて十分に混合したのち 10 mm ϕ のペレットに加圧整形する。 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ はまず整形ペレットを石英容器に装入し真空下 ($\approx 10^{-3}$ mmHg) にて 120°C, 5hr 乾燥したのち真空封入する。封入後電気炉にて 1000°C で 50~100hr 焼成した。焼成後さらに白金カプセルに装入し石英容器に真空封入したのち焼成温度 1200 $\pm$ 10°C で 60hr 保持し水冷した。また $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1000°C にて 30hr 焼成したのちさらに 1130 $\pm$ 10°C に 30hr 保持し水冷した。 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は整形ペレットを白金カプセルに装入し石英容器に真空封入したのち、焼成温度 1000 $\pm$ 10°C で 30hr 保持し水冷した。(なお試料の合成中、石英容器の破損により合成の失敗を生じたが、これは試料の真空封入時の乾燥および真空度、焼成温度の過熱、試料と石英との接触などに起因するものと考えられる。)冷却後各試料について化学分析を行ない、焼成による試料組成の変動が 1% 以内であることを確認し、さらに X 線マイクロアナライザーによる定量分析を行なつ

た結果、Table 3 のごとく各結晶粒ともきわめて均一組成を有することが確認された。

4. 実験結果

上記条件にて合成した試料について顕微鏡観察、X 線回折、硬度試験および還元試験を行ないつぎの結果をえた。

4.1 顕微鏡観察

合成試料をエポキシ樹脂に埋め込みエメリー紙にて粗研磨したのち、ダイヤモンドペースト研磨を行なつた。研磨試料について腐食試験を行なうため腐食液として 20% HCl, 50% HCl, HF アルコール溶液 (HF:1, H₂O:4, アルコール:5) を用いた。腐食結果を Table 4 に示す。さらに同一試料について薄片試料を作成し透過光による検鏡を行なつた。従来薄片の製作には接着剤としてカナダバルサムを使用してきたが、接着力が弱いと薄片製作中に脱粒し、ある程度の厚さ以下に研磨仕上げすることは困難なため、三元系カルシウムフェライトの透過光による検鏡結果は、いずれも不透明であつた。本試料の作成には八幡製鉄(株)より供与された接着剤 (ト

Table 4. Results of the etching test for ternary calcium ferrites.

Mineral	Crystal habit	Color		Etching test		
		Reflected	Transmitted	20% HCl (60°C)	50% HCl (60°C)	HF alcohol
$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	Rod, Twin, Needle	Grey	Opaque	Unetched	60 sec Etched	Unetched
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	Long rod, Twin	Dark grey	Brownish	60 sec Etched	—	30 sec Etched
$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Long rod	Grey	Opaque	60 sec Etched	—	120 sec Etched
$\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Long rod	Grey	Opaque	120 sec Etched	—	60 sec Etched

リアジンエポキシ樹脂) を使用し, 10 μ 以下の薄片を作成した. 検鏡結果を Table 4 に示す. 三元系カルシウムフェライトの鉱物学的研究に関しては, 従来 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ の検鏡結果が報告されており^{2)~4)}. それによれば $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は明灰色の長柱状を呈し, 20% HCl(140°F) 30 sec で腐食され, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ は暗灰色の長柱状または双晶で 20% HCl(140°F) 30~60 sec および HF アルコール溶液により腐食される. また $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ は明灰色の針状, 柱状または双晶を呈し, 50% HCl(140°F) 30~120 sec により腐食されるが HF アルコール溶液には侵されない. これら従来の同定結果は実際の石灰焼結鉄鉱物組織の同定に重要な指針を与えるものであるが, $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ のごとく各腐食液に対して検討されていないものもあり必ずしも十分とはいえない. 本研究においてはこれらすべての組成についての顕微鏡観察を行なった結果, Table 4 のごとく $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ は反射色が最も暗く, また透過光下で茶褐色を呈した. さらに 20% HCl(60°C) および HF アルコール溶液には 30 sec で著るしく腐食された. $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ は明灰色で 50% HCl(60°C) にのみ腐食され透過光下では不透明である. 一方 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は反射偏光下で異方性が著るしく, 透過光下ではいずれも不透明であるが, 20% HCl(60°C) では $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ に比し腐食性が低く, さらに HF アルコール溶液による腐食では $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1 min の腐食で著るしく侵され暗褐色を呈するが, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 2 min の腐食で暗灰色に変化する. 以上の結果から 4 種類の三元系カルシウムフェライトは反射偏光および腐食試験により識別できるものと考えられる.

4.2 X線回折

三元系カルシウムフェライトに関する X 線回折データはまだ確立されておらず従来の報告も数少ない. Table 1 に従来の測定結果を一括したが, S. B. HOLMQUIST⁵⁾ は $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系化合物を合成し X 線回折を行なった結果, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化合物を同定し, B. PHILLIPS & A. MUAN⁶⁾ は $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系化合物から $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ を同定した. さらに V. CIRILLI & A. BURDESE⁷⁾ は $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元から, また S. WATANABE⁴⁾ は $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の還元からともに $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を同定している. しかし $\text{CaO} \cdot$

$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に関しては両者の X 線回折結果にはかなりの差異が認められ, また $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ に関しては両者の測定結果には一致しているとみなすことに疑問がある. 著者らは合成した 4 種類の化合物について自記 X 線回折装置を用いて X 線回折を行なった. 回折条件は各試料ともターゲット: Fe, フィルター: Mn, 加速電圧: 30kVP, 管電流: 10mA, ゴニオメータ速度: 1/4°, チャート速度: 2cm/min で回折角 2θ は 10°~90° である. Table 5 に回折結果を示す. 本測定結果は $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ に関しては S. B. HOLMQUIST⁵⁾ の結果とよい一致を示すが, $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に関しては従来の結果と必ずしもよい一致を示していない. さらに各回折線から計算により結晶系を求めた結果, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は正方晶系, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ は六方晶系, $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は斜方晶系であることが明らかとなつた.

Table 5. X-ray diffraction data by the present authors for ternary calcium ferrites.

$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$		$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$		$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$		$\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	
d	I	d	I	d	I	d	I
5.62	20	5.22	20	6.32	60	8.35	85
3.74	10	4.86	25	2.819	20	2.955	25
2.990	10	3.13	20	2.676	100	2.605	100
2.805	100	2.970	30	2.631	20	2.576	90
2.665	5	2.683	50	2.501	10	2.535	20
2.492	5	2.619	40	2.384	5	2.500	35
2.296	10	2.588	100	2.254	20	2.474	15
2.244	15	2.544	30	2.207	35	2.292	20
2.062	10	2.155	25	2.111	55	2.269	50
1.838	5	1.992	20	1.973	15	2.218	20
1.736	5	1.840	15	1.937	5	2.180	30
1.578	5	1.562	20	1.700	15	2.154	85
				1.576	20	2.099	30
				1.530	15	2.058	30
				1.514	10	1.529	20
				1.474	15	1.514	65

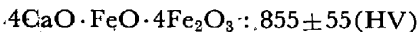
4.3 硬度試験

鉱物の同定は一般に顕微鏡, X 線回折が用いられているが, 顕微鏡による同定の補助手段として硬度試験が行なわれている. 二元系カルシウムフェライトの硬度に関しては従来 2, 3 の報告があるが¹⁾⁸⁾⁹⁾, 三元系カルシウムフェライトに関する報告はない. 著者らは合成試料について島津製微小硬度計を用い, 荷重 100g にて測定を行ないつぎの結果をえた.

$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: 420 ± 45 ,

$\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$: 460 ± 15

$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$: 755 ± 40 ,



以上の結果から $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は硬度が類似しているため両者の判別は困難であるが、 $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ の測定値には明らかな差が認められ硬度による同定が可能であると考えられる。

4.4 還元試験

自溶性焼結鉱の製造過程において塩基度の増大にともない、二元系カルシウムフェライトと同時に三元系カルシウムフェライトが多数出現し、焼結鉱品質におよぼす影響は大きく、従来二元系カルシウムフェライトの還元性に関しては詳細に研究が行なわれ^{1)4)10)~12)}、その還元性は良好であることが知られている。一方三元系カルシウムフェライトに関しては、その還元性は良好であるといわれているが、その研究報告はほとんどない。したがって著者らは合成試料について示差熱天秤を用いて還元試験を行なった。実験条件は前報¹⁾と同様で、試料粒度は100~150メッシュとし還元ガスは水素を用い、ガス流量100cc/min、還元温度700°C、還元時間は60minとした。また比較のためにヘマタイトの還元も行なっている。以上の還元試験より求めた還元曲線を Fig. 2 に示す。図から明らかなごとく、還元性はヘマタイトよりわずかに劣るが、二元系カルシウムフェライトに比し相対的な差は認められず、一般にカルシウムフェライトの還元性は良好であることが確認された。また三元系カルシウムフェライトの各試料について還元性を比較すれば $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3 > 4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

となり $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ は還元性が最も良好である。しかし上記還元条件は還元速度の点から考えれば、すなわちガス流量は臨界ガス速度に比し少ないことから必ずしも満足すべき条件とはいえないが、4種類の化合物の還元性について上記の比較からその還元性は大略酸化度按比例しており、従来二元系カルシウムフェライト、焼結鉱などについて同様の結果が報告されていることと考えあわせれば本実験結果は妥当であると考えられる。

5. 結 言

$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元系カルシウムフェライトを実験室的に合成し、顕微鏡観察、X線回折、硬度試験および還元試験を行ないつぎの結果をえた。

1) 4種類の三元系カルシウムフェライトは反射偏光および腐食試験により同定される。

2) 合成試料のX線回折を行ない結晶面間隔 d 値を測定した。

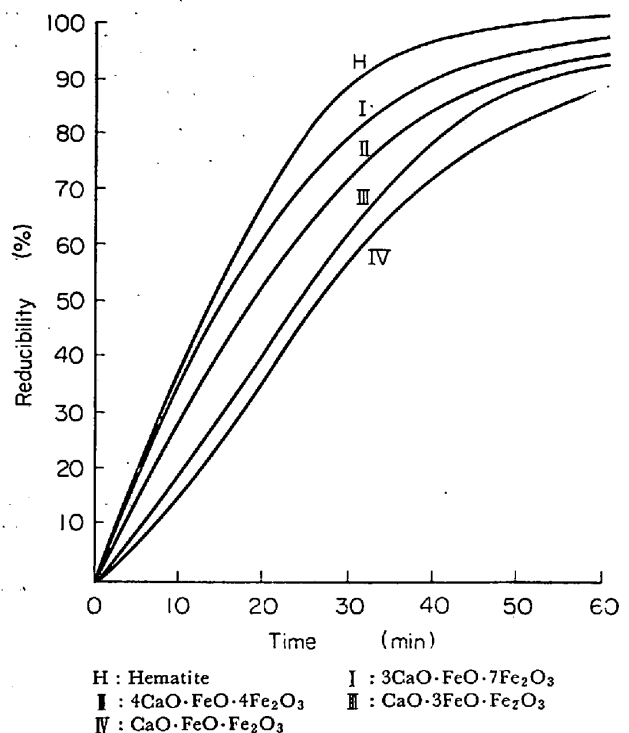


Fig. 2. Reduction with H_2 100 cc/min for ternary calcium ferrites at 700°C.

3) 合成試料の硬度を測定し顕微鏡による同定の補助的手段として用いることができると考えられる。

4) 三元系カルシウムフェライトの還元性は比較的良好で二元系カルシウムフェライトの還元性と大差ない。

しかし実際の自溶性焼結鉱においては、Al, Mg, Siなどの第三元素の影響があるため、カルシウムフェライトの諸性質におよぼすこれら第三元素の影響について今後さらに検討していくつもりである。

本研究遂行にあたり薄片製作用接着剤を供与された八幡製鉄(株)東京研究所所長水島三一郎博士およびその製作法についてご助言頂いた同所第四基礎研究室室長近藤真一博士、および同研究室佐々木稔、中沢孝夫の各氏に深謝申し上げます。

文 献

- 1) 三本木, 大森, 戸板, 浅田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 1574~1577
- 2) R. B. SNOW: Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Comm. Proc., 18 (1960), p. 429 453
- 3) O. NYQUIST: Agglomeration Intern. Symp. Philadelphia Pa., (1961), p. 809~864
- 4) S. WATANABE: Agglomeration Intern. Symp. Philadelphia Pa., (1961), p. 865~900
- 5) S. B. HOLMQUIST: Nature, 185 (1960), p. 604
- 6) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1112~1118

- 7) V. CIRILLI and A. BURDESE: Metallurgia ital, 44 (1952), p. 371~375
 8) 日本鋼管株式会社技術研究所: 学振報告, 第54委 No. 697 (昭和37年12月10日)
 9) 富士製鉄株式会社中央研究所: 学振報告, 第54委 No. 701 (昭和37年12月10日)
 10) R. L. RUECKL: Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Comm. Proc., 21 (1962), p. 299~314
 11) A. KISSIN and T. I. LITVINOVA: Stal in English, (1960), p. 318~323
 12) E. MAZANEK and S. JASINSKA: J. Iron Steel Inst., 204 (1964), p. 319~324

表面活性成分を含む溶鉄の窒素吸収速度に関する研究*

長 隆 郎**・井 上 道 雄***

Studies on the Rate of Absorption of Nitrogen in Liquid Iron Containing Surface Active Elements

Takao CHOH and Michio INOUE

Synopsis:

The rates of absorption of nitrogen in liquid iron containing surface active elements, such as oxygen and sulphur, were measured at 1550°C and 1600°C.

The transfer of nitrogen across the gas-metal interface was remarkably disturbed by those surface active elements, adsorbed on the surface of the metal. It was also recognized that the rates of absorption in those melts were proportional to the partial pressure of nitrogen, when the metal contained more than nearly 0.03% sulphur or oxygen. Furthermore, it was observed that the rates of absorption were inversely proportional to 2/3 power of sulphur (or oxygen) concentration in the bulk contains higher than 0.03%S (or 0.02%O). These concentrations correspond to the coverage of the surface by sulphur or oxygen nearly as FeS or Fe, calculated by the Gibbs' adsorption equation. It becomes

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{t=0} = K \cdot \frac{P_{N_2}}{(\text{wt}\%S \text{ or } \text{wt}\%O)^{2/3}}$$

Consequently, it seems reasonable to regard that in those melts the transfer of nitrogen from gas into liquid iron may be chemically controlled, namely it is mainly controlled by the rate of nitrogen adsorption. It is now accepted that oxygen or sulphur behaves as a poison on the metal surface. Behaviour of surface active elements at gas-metal interface could be explained, assuming that they were concentrated to the interface as ions, S²⁻ or O²⁻. The rate of reaction was also discussed from the standpoint of the absolute rates theory.

There is a linear relation between apparent mass transfer coefficient of nitrogen and surface tension of liquid iron containing surface active elements, practically no different between sulphur and oxygen.

The activation energy for absorption of nitrogen should decrease as the surface coverage adsorbed by oxygen decreases, and is approximately 20kcal/mol at about 0.001% oxygen. This value corresponds nearly to the order of the activation energy for diffusion of oxygen in liquid iron.

(Received 1 July 1967)

1. 結 言

著者らはさきに溶鉄の窒素吸収速度におよぼす諸成分のうち、酸素や硫黄を除いては本質的に著しい影響をおよぼさないことを明らかにしたり、酸素や硫黄は溶鉄の表面張力を著しく低下する表面活性成分として知られ²⁾、これらの存在が溶鉄の窒素吸収速度に対していかな

る影響をおよぼすかはきわめて興味ある問題であるのみならず、実際作業の面においても無視し得ない重要な役

* 昭和38年10月, 40年4月, 10月, 41年10月, 42年4月本会講演大会にて発表

昭和42年8月1日受付

** 名古屋大学工学部

*** 名古屋大学工学部 工博