

(17) 3元系カルシウムフェライトの合成

(自溶性焼結鉱の基礎研究—II)

富士製鉄中央研究所

小島鴻次郎 永野恭一

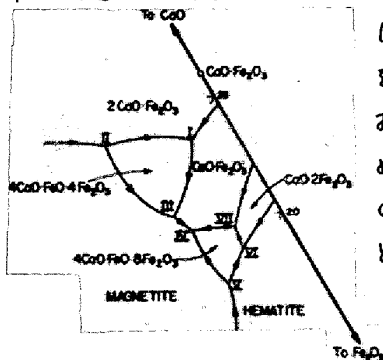
○ 稲角忠弘 品田功一

1. 緒言 前報の2元系カルシウムフェライトの合成実験にむきつづき3元系カルシウムフェライトの合成実験を行った。従来3元系カルシウムフェライトについては Phillips, Holmgvist や大森等の報告があるが未だに不明とする所が多い。特に Phillips を始めとして Chessin 等が指摘しているように $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学量論的化合物としての存在は疑問があり、 $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ が $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ なのか、或いはこれの間に固溶領域が存在しているのかははっきりしていない。さらにこれに関連して Chessin & Turkelogian の指摘した $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の FeO の固溶性、 $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 及び $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ との原子構造の類似性の問題がある。このような基本的な問題の不明な点を明らかにすることと、3元系カルシウムフェライトの同定に必要な鉱物学的性質を調べる目的で $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ 系内の数点を選り溶融凝固による合成実験を行った。今回はこれの一部を報告する。

2. 実験方法 出発試料としてアルカリ分析用標準試薬である CaCO_3 、特級試薬 Fe_2O_3 及び特級試薬 Fe_3O_4 を $\text{CO}/\text{CO}_2 = 1$ の還元雰囲気中で還元して得た FeO の3種の試料を用いた。これらを以下に述べる要領で十数種成分調整し合成実験に供した。まず CaCO_3 のガスを追い出し、 CaO の水和を防いで合成試料中への均一分散化をはかる意味からポリメルトを行った。ポリメルトは CaCO_3 と Fe_2O_3 のみについて行い、これらを計算量混合し白金ルツボにおいて大気中で行った。これには Phillips & Muan の2元系状態図を参考に融点を求め、これより高い温度に約5時間保持した後急冷した。ポリメルトした試料は粉末後これを分析し、これに計算量の FeO を加えて混練し合成試料とした。合成試料は Fe-10Rk カフェセルに入れ、余空気を絞りだすようにした後アーク溶接で密封した。

合成実験では Phillips & Muan の文献を参考にし各合成試料の融点をもとめ、白金炉で加熱溶解させた。溶融を完全に行う意味から融点以上に約3時間保持し、さらにこれを凝固点以下に下げ、その点で約5時間保持し結晶の育成をはかった後急冷し合成物をとり出した。

3. 結果 合成物は研成片にして偏光反射顕微鏡で鉱物学的諸性質を検討し、さらにX線、EPMAの併用によって生成した鉱物種をしるべた。合成物の各結晶片は大きく発達していて顕微鏡下の光学の性質の観察及びEPMAの測定は容易であった。その結果3元系カルシウムフェライトとして従来から言われてきた $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在及び共生関係を確認した。一方 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 - 4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶部の問題を解明するために精密なX線回折を行った。 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の回折線の外に $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と非常に類似した回折線を示すもう一つの化合物は存在し、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と共生することを確認した。又主要回折ピークなどのような共生関係にあっても安定しており、 d (面間隔) に換算して $2.590 \text{ \AA} \sim 2.595 \text{ \AA}$ の範囲のバラツキしか認められなかった。これは Phillips の提唱した $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ が、Holmgvist の $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ であるが、どちらか/つの名称に統一する必要があると思われる。この実験試料の合成を行って目下検討中である。



(Phillips & Muan の発表)

1. $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の

3元系状態図)