

546.72341.07 : 622, 341.1-185

論 文

合成カルシウムフェライトの鉱物学的ならびに
冶金学的性状に関する研究*

小島鴻次郎**・永野恭一***・稲角忠弘***

高木勝博***・品田功一***

Study on the Mineralogical and Metallurgical Properties
of Synthetic Calcium Ferrite

Kojiro KOJIMA, Kyoichi NAGANO, Tadahiro INAZUMI,

Katsuhiro TAKAGI and Kohichi SHINADA

Synopsis:

The large perfect crystals of typical calcium ferrites were successfully synthesized by "solid-liquid reaction method" from mixtures correspond to $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, respectively. The mineralogical properties of synthesized calcium ferrites, i. e., optical characteristics, reflectivity, etching effect, microhardness and X-ray diffraction pattern, were examined.

Besides $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound, a ternary calcium ferrite compound proved to exist, whose chemical composition is approximately similar to $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ and is estimated to be one of the followings: $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$, or $4\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$. X-ray diffraction patterns of $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ were in agreement with the data of previous workers.

For determining metallurgical properties of binary calcium ferrites, about 2 kg samples are synthesized by solid state reaction. The conventional testing methods for iron ores were applied, i. e., the JIS methods for testing reducibility, the rotation strength after reducibility test, the degradation strength after reduction at lower temperatures, and the temperature of shrinkage, softening and melting. The degradation strength after low temperature reduction of binary calcium ferrites is much higher than that of actual self-fluxed sinter.

(Received Feb. 13, 1969)

1. 緒 言

鉄鉱石の焼結過程で起こる反応は反応物質が微視的には不均一に混合されているために局所的に不均一に進行し、また急速な加熱冷却が行なわれるために平衡論的な取り扱いが困難であり、したがって焼結機構の解明にあたって微視的な構造に着目する必要があると考えられる。またその反応生成物である焼結鉱の特性は焼結反応の進み方と密接な関連があるものと推察され、焼結鉱の常温および熱間の諸性状はその鉱物組成(種類、量)、構成鉱物の晶出状態や結合状態あるいは気孔の大きさ、量および分布状態などを含めた構造的な因子とも密接な関係があるものと考えられる。

このような観点から自溶性焼結鉱中に生成する鉱物の同定およびその冶金学的性質の解明を目的として、純粋試薬によつて一連の鉱物の合成実験に着手し、まず自溶性焼結鉱の特徴的鉱物であるカルシウムフェライトを合成し、鉱物学的ならびに冶金学的特性を検討した。

カルシウムフェライトは非常に種類が多く従来約十数種類報告されているが、その鉱物学的および冶金学的特性についての体系的なデータは乏しい。大森ら¹⁾²⁾は二元系および三元系カルシウムフェライトについて系統的な実験の結果を報告しているが、合成方法が固相反応によ

* 昭和44年2月13日受付

** 富士製鉄(株)中央研究所 工博

*** 富士製鉄(株)中央研究所

るものであり、十分に大きな結晶についての検討ではないため光学的性質の一つとして重要な反射能が測定されておらず、またその他の特性値についてもなお検討の必要があると考えられる。

さらにヘミカルシウムフェライト周辺の結晶については PHILLIPS and MUAN³⁾の状態図によれば $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ の2種類しか存在しないが、従来数種類の結晶の存在が報告されている。すなわち、BURDESE ら⁴⁾は $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、HOLMQUIST⁵⁾は $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、BRAUN ら⁶⁾は $\alpha\text{-}4\text{CaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-}4\text{CaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-}4\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、HUGHES ら⁷⁾は $\text{Ca}_{7.2}\text{Fe}^{++}_{0.8}\text{Fe}^{+++}_{30}\text{O}_{53}$ を報告しており、一方 CHESIN ら⁸⁾はこれらの報告のX線データーを解析し、 $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ の存在は疑わしく、これらのX線データーは単に $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ からのものであると報告している。 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 周辺の結晶中の FeO および Fe_2O_3 を正確には定量できないので、結晶の種類の判定および確定には反射能のような物理的特性をあわせて検討しなければならないのであり、本実験ではこの点に留意して検討した。自溶性焼結鉱中のカルシウムフェライトにはヘミカルシウムフェライト ($\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$) が多いといわれており、鉱物学的な研究において重要な鉱物の一つと考えられるヘミカルシウムフェライトは上述のように不明な点が多い。

そこでこれらの不明な点を解明し、カルシウムフェライトの同定に必要な系統的なデーターを得ることを目的に合成実験を行ない、得られた結晶について鉱物学的特性値を測定し、あわせて被還元性および還元過程における粉化性などの単体カルシウムフェライトの冶金的特性を測定した結果を報告する。

2. 実験方法

カルシウムフェライトは EPMA 分析、反射能測定、微小硬度測定および鉱物学的記載などを行なうのに十分な大きさの完全な結晶を得るためにフラックス法に準じ

た方法によつて合成した。また冶金学的性質を焼結鉱の特性試験法として行なわれている方法によつて測定するため、約 2 kg の試料を別途に固相反応によつて合成した。

2.1 鉱物学的特性に関する実験方法

2.1.1 合成実験方法

合成には特級試薬の CaCO_3 および Fe_2O_3 を使用し Wüstite は特級試薬 Fe_2O_3 を磁製ボートに入れ管状炉で $\text{CO}/\text{CO}_2=1$ の雰囲気中で 1000°C において約 6hr 還元して得た試料の Fe^{++} と Fe^{+++} を化学分析して化学組成をチェックしてから使用した。

二元系カルシウムフェライトの合成では乾燥した CaCO_3 と Fe_2O_3 を当量比に混合し、三元系カルシウムフェライトの合成ではまず CaCO_3 と Fe_2O_3 を当量比に混合して白金ルツボで大気中で予備溶解した後、粉碎して組成を分析し、さらに当量比の Wüstite を混合し、機械式メノウ乳鉢(擂潰機)によつて混合した。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ の当量比の混合物を 10 mm ϕ $\times$ 15 mm ルツボ状の Pt 90%–Rh10% 合金カプセルに容積の約 1/2 装入した。二元系カルシウムフェライトの場合にはそのまま、三元系カルシウムフェライトの場合にはカプセルの開口部を押つぶし、数分間赤熱して吸着水分を除去した後一端を電弧溶接して密封した。

カプセルは炭化珪素発熱体の堅型管状炉のアルミナ保護管中に 1 mm ϕ 白金線によつて吊下げ、状態図の液相線以上の温度に 3 hr 加熱し、続いて液相線と固相線の間温度に 5 hr 保持した後、吊線を切断して管状炉の下端より水中に投入して急冷した。各試料の合成温度は Table 1 に示すが、これらは PHILLIPS と MUAN³⁾ の報告した状態図を参考にして決定した。管状炉の温度はアルミナ保護管外側に挿入した Pt–PtRh 13%の熱電対を温度調節計に接続して調整し、さらに他の Pt–Pt Rh 13%熱電対をカプセルに隣接して挿入し、合成温度を記録した。

合成後のカプセルを皮剥きして試料を取り出し、後の

Table 1. Melting and holding conditions for synthesis.

Sample	Melting condition		Holding condition	
	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (hr)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (hr)
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1300	3	1205	5
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1480	3	1250	5
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	1350	3	1170	5
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	1350	3	1170	5
$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	1350	3	1170	5
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	1350	3	1170	5

試験に供した。

2.1.2 合成試料の特性測定方法

合成試料の約半分を樹脂に埋込み研磨して EPMA 分析、反射能測定、光学的性質の記載、微小硬度測定および腐食試験に供し、他の半分は粉末にして X 線回折および化学分析に供した。

反射能は顕微鏡の接眼レンズにフォトマルを取り付けた測定装置によつてモノクロメーターとしてガラスフィルターを使用し波長は $589.5\text{m}\mu$ および $473\text{m}\mu$ で測定した。測定視野は亀裂、孔、引掻傷などのない部分で 20μ 前後である。各結晶粒子について顕微鏡のステージを回転して最大反射能 R_1 と最小反射能 R_2 を測定し反射能既知の標準結晶との比によつて反射能を求めた。

微小硬度はマイクロビッカース硬度計により荷重 500 g, 荷重時間 30 sec で測定した。

腐食試験は学振 54 委員会制定焼結鉱組織識別法⁹⁾により第 1 法は HCl(1:4) 溶液で常温 30 sec 以内、第 2 法は HCl(1:1) 溶液で 60°C , 2 min 以内、第 3 法は HF アルコール溶液 (HF 1:H₂O 4:アルコール 5) で常温 2 min 以内で腐食する方法によつて行なつた。

また薄片試料によつて透過偏光顕微鏡による観察も行なつた。

X 線回折は Fe ターゲット, Mn フィルターを用い、粉末回折法によつた。

2.2 冶金的特性に関する実験方法

2.2.1 合成実験方法

特級試薬 CaCO_3 および Fe_2O_3 を当量比に秤量し、V 型混合機で 2 hr 混合し、 $68\text{mm}\phi \times 180\text{mm}$ のマグネシヤルツボに充填し、 $200 \times 200 \times 300\text{mm}$ のマッフル炉で 8 hr 予備焼成した。この後ルツボを炉外に取り出し扇風機の風を当てて冷却し、振動ミルで 200 mesh 以下に粉碎後、油圧プレスで $25\text{mm}\phi \times 20\text{mm}$ (単重約 25 g) の団鉱に成型し、予備焼成と同じ方法で 8 hr 焼成し冷却した。合成条件は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1210°C , $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1250°C においていずれも大気中で焼成した。

2.2.2 冶金的特性試験法

焼結鉱の冶金的特性の試験法として通常行なわれている方法で試験を行なつた。

被還元性の測定は JIS-M8713 により試料粒度のみは 15~20 mm とし、円筒型団鉱を鉄乳鉢で破碎して供試した。

還元後回転強度は学振法によつて測定した。

低温還元粉化強度は当社の社内法によつて行なつた。粒度 15~20 mm の試料 250 g を JIS-M8713 還元試験装

置によつて CO 30%, N₂ 70% の混合ガス 7.5l/min で 180 min 還元後、 $130\text{mm}\phi \times 200\text{mm}$ の鋼製ドラムに入れて 30rpm で 30 min 間回転した後、篩分ける。特性値は +5 mm 指数(%) および +3 mm 指数(%) で示した。

軟化熔融温度は合成試料を破碎してデキストリンを添加し 15 mm の立方体に再成型し、ライツ加熱顕微鏡に

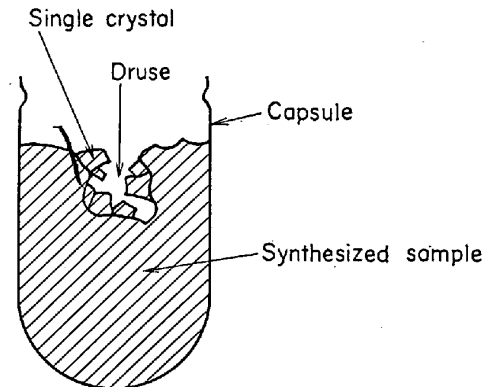


Fig. 1. The schematic sketch of synthesized sample. The position where single crystal is taken from.

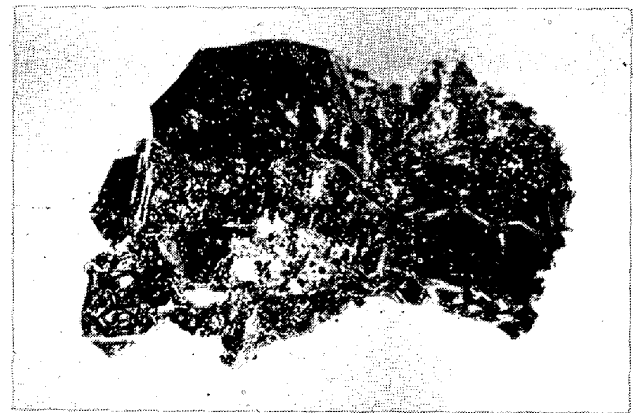


Photo. 1. Single crystals of the sample from the mixture of $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$. $\times 20(6/7)$



Photo. 2. Single crystals of the sample from the mixture of $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$. $\times 20(6/7)$

よつて試料の形状変化より測定した。雰囲気は Ar 中および空気中であり、加熱速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。

その他供試々料の物理的データとして、真比重は 100mesh 以下に粉碎した試料についてベックマン空気比較式比重計により He 置換法で、見かけ比重は団鉱状試料にパラフィンで皮覆してアルキメデスの原理により測定し、気孔率を両者の測定値より算出した。

3. 実験結果

3.1 結晶の形態

合成試料には Fig. 1 に示すようにルツボ中央部に多くは晶洞があり、矢印の位置からときどき大きな単結晶が得られ最も大きなもので長さ約 3 mm であつた。

$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合には長い棒状を示し、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合には曲つた長い棒状の結晶が得られた。 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ の配合試料から得られた単結晶の形態はいずれも板状であり、その結晶形態は六方晶系である。Photo. 1 に $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合の板状結晶の例を示すが、多くの薄い板状結晶が積み重なつたものがありまた星状の六方晶の樹枝状結晶も見られる。 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合には Photo. 2 に示すような長柱状結晶が見られ、顕微鏡下では双晶も観察される。

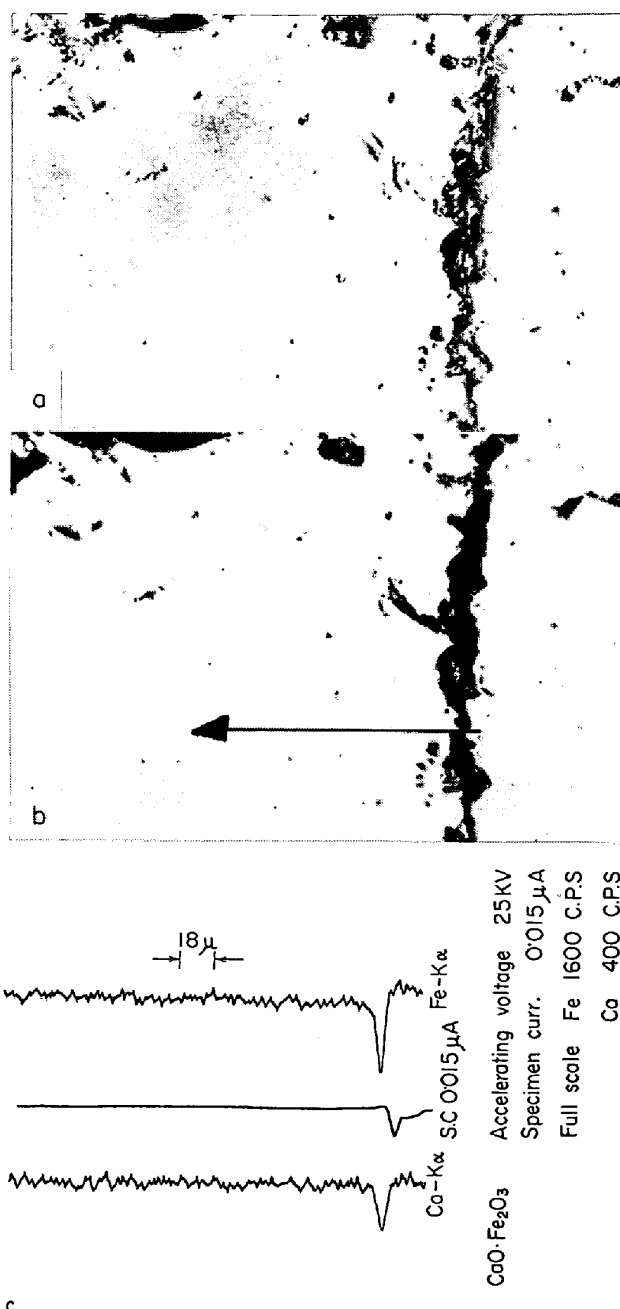
3.2 EPMA 分析結果

合成試料の結晶の化学組成および各成分の粒内の均一性を EPMA 分析によつて求めた。Fig. 2 ~ Fig. 7 に EPMA で走査した結果とこれに対応する位置の偏光反射顕微鏡写真を示す。

Fig. 2, Fig. 3 に示すように $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ については顕微鏡下では非常に大きく結晶が成長しており、各粒子は光学的に均一であり、また各粒子内では EPMA 分析による Ca, Fe の含有量は実験誤差内で完全に均一である。しかしながら局部的には非常に少量の別相が存在しており、これは $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料では $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と思われる Fe の多いカルシウムフェライトである。この $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ との共晶を示すこともある。 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料では別相は非常に少量の $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ であつた。

$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合の試料は $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ ほど大きく発達した結晶が得られなかつたが Fig. 4 に示すように顕微鏡下でもまた EPMA 分析結果でも、各粒子は単結晶である。

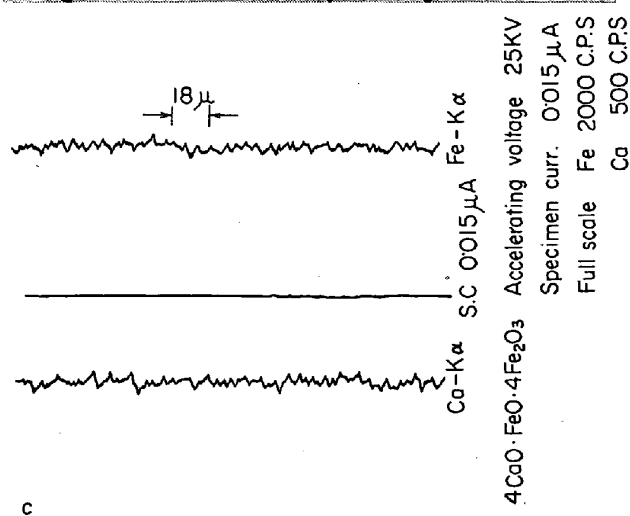
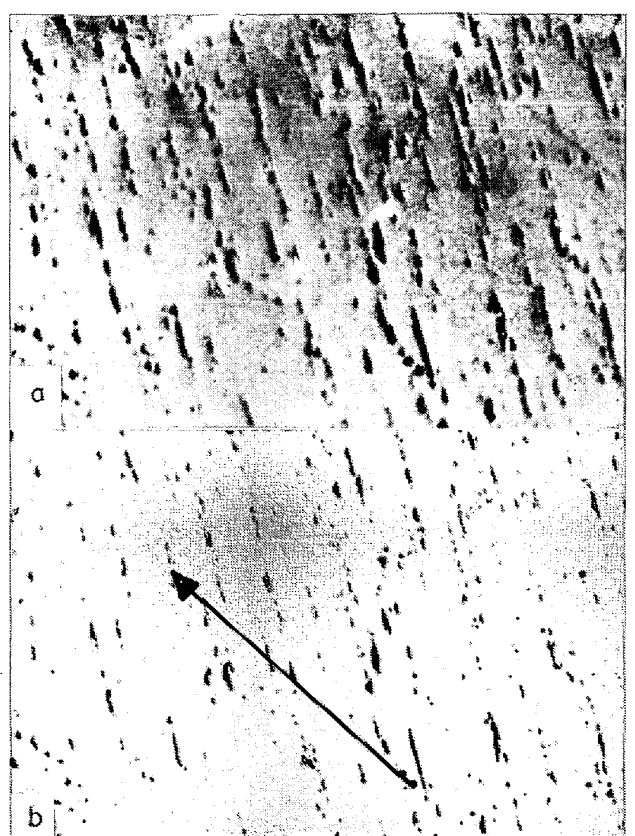
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料の場合にはヘマタイト



a) Under crossed nicol
b) Under open nicol (The arrow indicates scanning path)
c) Results of scanning analysis by EPMA with reference to Fe and Ca components

Fig. 2. Microphotographs at same surface of the sample examined, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, and results of the scanning analysis with EPMA.

(Fe_2O_3), $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ および化学組成は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に近い三元系カルシウムフェライトの三相から成つてい。この三元系カルシウムフェライトの EPMA 分析による化学組成は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ よりも Fe はやや高く、Ca はやや低く、また Fig. 5 ~ Fig. 7 から EPMA 分析でも顕微鏡下でも $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ とは判別されることがわかり、さらにこの結果からはこれらの 2 つのカルシウ

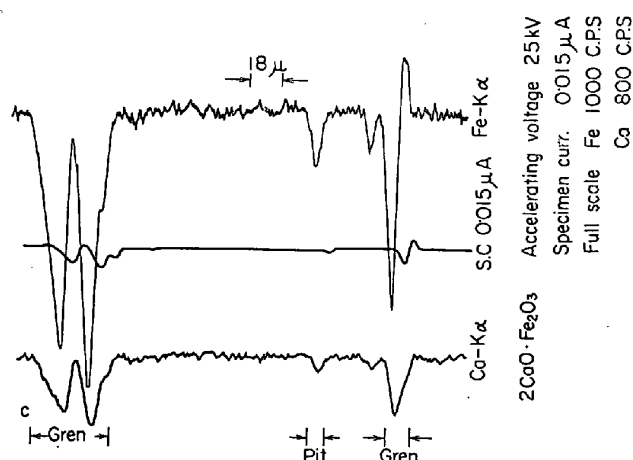
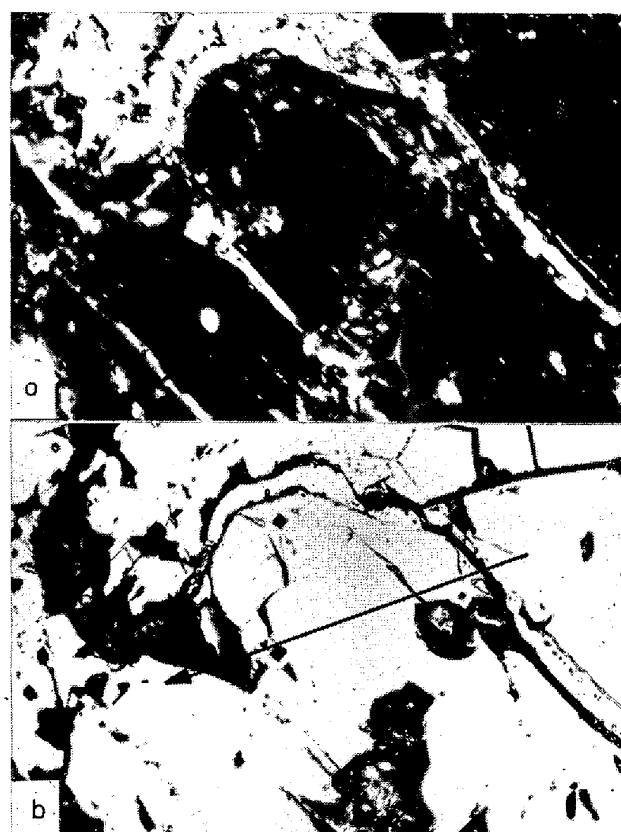


a) Under crossed micol
b) Under open nicol (The arrow indicates scanning path)
c) Results of scanning analysis by EPMA with reference to Fe and Ca components

Fig. 3. Microphotographs at same surface of the sample examined, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$, and results of the scanning analysis by EPMA.

ムフェライトが平衡状態で共存するということができる。

$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ が主であり、ヘマタイト (Fe_2O_3) と少量の三元系カルシウムフェライトおよび微量の



a) Under crossed nicol
b) Under open nicol (The arrow indicates scanning path)
c) Results of scanning analysis by EPMA with reference to Fe and Ca components

Fig. 4. Microphotographs at same surface of the sample examined, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, and results of the scanning analysis with EPMA.

$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ も見られる。

$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合試料からの合成試料は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ が主であり、三元系カルシウムフェライトが少ないことは注目すべき事実である。

$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料は三元系カルシウムフェライトがおもであるが、Fig. 7に示すような $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ との共晶やヘマタイト (Fe_2O_3) も局部的に



a) Under crossed nicol (White phase : hematite)
 b) Under open nicol (The arrow indicates scanning path)
 c) Results of scanning analysis by EPMA with reference to Fe and Ca components

Fig. 5. Microphotographs at same surface of the sample examined, synthesized from the mixture of $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, and results of the scanning analysis by EPMA.

は見られる。

$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料の三元系カルシウムフェライトおよび $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学組成は実験誤差内で一定

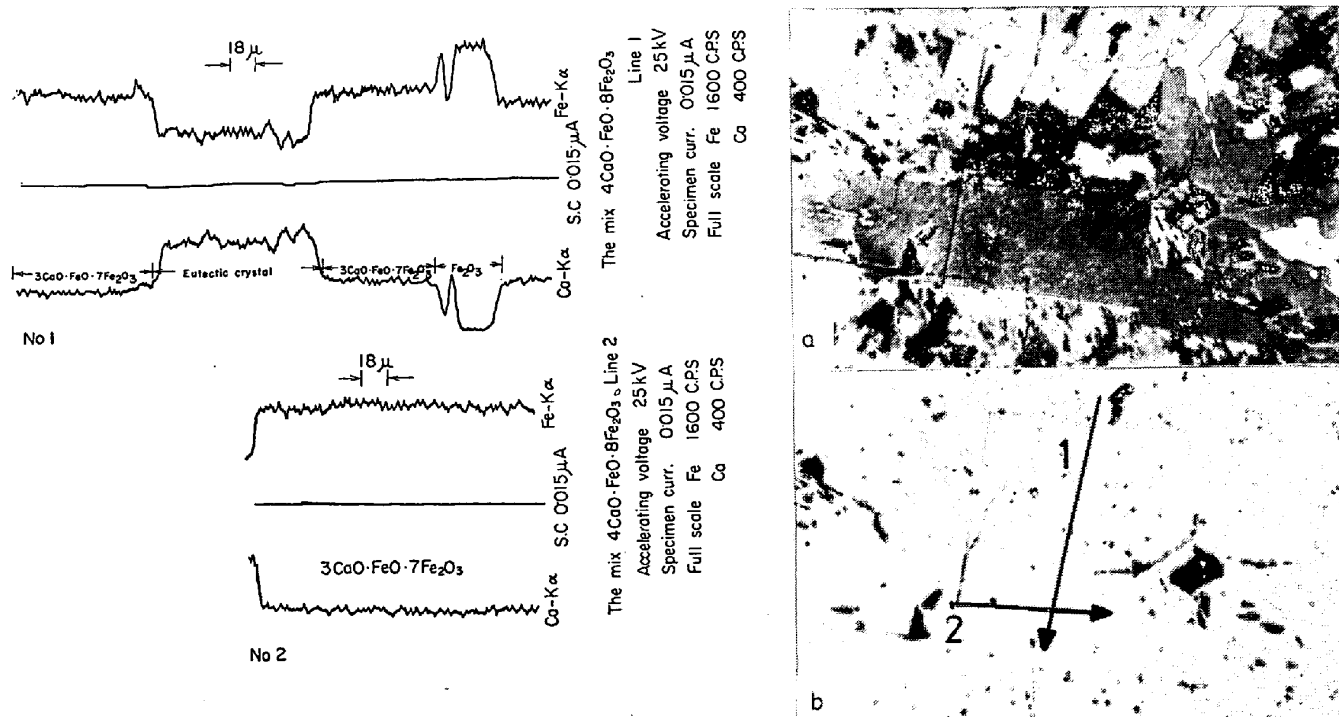


a) Under crossed nicol (White phase : hematite, greyish white phase : $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, greyish phase : "T")
 b) Under open nicol (The arrow indicates scanning path)
 c) Results of scanning analysis by EPMA with reference to Fe and Ca components : "T" is tentatively indicated to be $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Fig. 6. Microphotographs at same surface of the sample examined, synthesized from the mixture of $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$, and results of the scanning analysis by EPMA. In the recording chart of EPMA analysis, "T" is shown tentatively to be $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$.

と見なされ、上述の結果からは化学組成が $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に近い 2 つの化合物が存在すると結論される。

Fig. 8 には EPMA の二次 X 線強度はカルシウムフェライトの理論化学組成に比例することを示す。これを検量線として定量した結果からは $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に近い三元系カルシウムフェライトは Table 2 に示す従来報



a) Under crossed nicol b) Under open nicol (The arrows indicate scanning pathes) $\times 160$ (6/7)
No 1), No 2) Results of scanning analysis by EPMA reference to Fe and Ca components

Fig. 7. Microphotographs at same surface of the sample examined, synthesized from the mixture of $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ and results of the scanning analysis by EPMA.

In the photo under crossed nicol, hematite is white, eutectic crystal is in dark, and greyish white phase is "T" which is approximately similar to $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$.

In the recording charts of EPMA analysis, "T" is shown tentatively to be $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$.

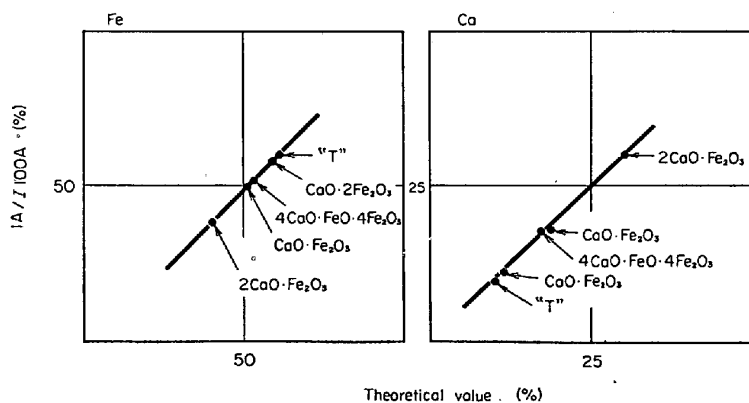


Fig. 8. Relation between secondary X-ray intensity and theoretical weight percentage with reference to Ca and Fe components in synthesized calcium ferrites.

告されているもののうちで $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $4\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$ のいずれかであると考えられる。これらのいずれであるかはEPMA分析だけでは決定することはできない。以後これを "T" と称することにする。

3.3 光学的性質

3.3.1 反射能

Table 3 に反射能の測定結果を一括して示す。 $2\text{CaO} \cdot$

Fe_2O_3 および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反射能は他のカルシウムフェライトよりも低いことが明らかである。 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の反射能が $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に近い三元系カルシウムフェライト "T" よりもわずかに低いことが注目され、両者はよく似ているがその差異は検出できる。測定誤差のため光学性正負の決定はできなかったが、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ および "T" の光学性は一軸性に属する。

$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と "T" の複反射能は他のカルシウムフェライトよりも小さいのが特徴である。

3.3.2 一般的記載

Table 4 に鉱物顕微鏡下の合成カルシウムフェライトの光学的性質を示す。カルシウムフェライトの色はいずれも灰色あるいは灰白色で同一であり、ほとんど判別できない。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ のみには反射多色性が観察される。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は異方性効果が明りようであり、他のカルシウムフェライトは異方性効果が弱い。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は内部反射が観察され、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ では深紅赤色、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ では赤褐

Table 2. Comparison of chemical composition between $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ and other calcium ferrites.

	Fe (%)	Ca (%)	O (%)	Fe_2O_3 (%)	FeO (%)	CaO (%)
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	59.50	10.67	30	85	—	15
$4\text{CaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	58.25	11.94	30	83	—	17
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	60.33	10.19	29	81	5	14
$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	61.69	8.85	29	82	6	12
$3 \cdot 6\text{CaO} \cdot 0.4\text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	59.64	10.70	30	83	2	15
$\text{Ca}_{7.2}\text{Fe}^{++}_{0.8}\text{Fe}^{+++}_{30}\text{O}_{53}$	60.21	10.10	30	91	1	8
$\beta(\text{Ca}, \text{Fe})_4\text{Fe}_{14}\text{O}_{25}$	71.54	—	28	91	—	9
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$	61.22	9.25	30	83	4	13
$4\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$	61.87	8.88	29	80	8	12

色である。他のカルシウムフェライトには内部反射は観察されない。

Table 3. Reflectivity of synthesized calcium ferrites.

Wave length	589.5m μ		473m μ	
	R ₁ (max)	R ₂ (min)	R ₁ (max)	R ₂ (min)
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	19.9 19.9 19.6 19.7 19.7	17.1 17.3 17.1 17.5 16.8	21.3 21.2 22.2 20.6	18.7 18.8 18.8 16.9
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	18.8 17.5 18.8	15.1 15.3 14.2	18.5 17.9 18.2	15.8 15.6 15.4
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	16.4 16.2 16.8	14.1 13.8 13.7	18.4 17.9 18.2	15.1 15.6 15.4
"T" ¹⁾	19.8 20.0 19.7 19.9 20.0	18.6 18.8 18.5 19.3 18.7	21.0 20.8 20.9	20.2 20.0 20.1
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	19.3 18.8 18.6 18.6	18.7 17.6 17.9 17.6	19.7 19.8 21.7 20.1 21.6	18.7 18.7 20.0 18.4 19.6

1) "T": a ternary calcium ferrite not defined.

約 30 μ の薄片の観察結果は $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は半透明であり、他のカルシウムフェライトは不透明である。

3.4 腐食試験結果

学振法による腐食試験結果を Table 5 および Photo. 3 に示す。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ はいずれの腐食液によつても腐食されないのに対して $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ はいずれの腐食液によつても腐食される。 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ もいずれの腐食液によつても腐食されるが、Photo. 3 (A) に示すように第 1 法の腐食液ではわずかに腐食されるだけでしたがつて $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ とは判別することができる。また $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ は Photo. 3 (B) に示すように腐食によつて縞状の多数の平行線が現われる。 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ には腐食後褐色の内部反射が観察されることもある。 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と "T" は非常によく似た腐食を受けるが、第 2 法の腐食液では $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ のほうが "T" よりもわずかに腐食されやすく、また第 3 法では Photo. 3 (C) にみられるように、両者の差は明りようである。

以上学振 54 委制定の識別法には記載されていない $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ および "T" の腐食効果を明らかにすることができた。

3.5 微小硬度

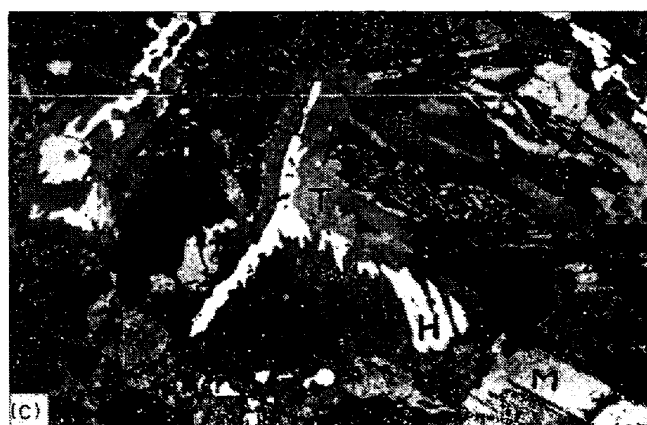
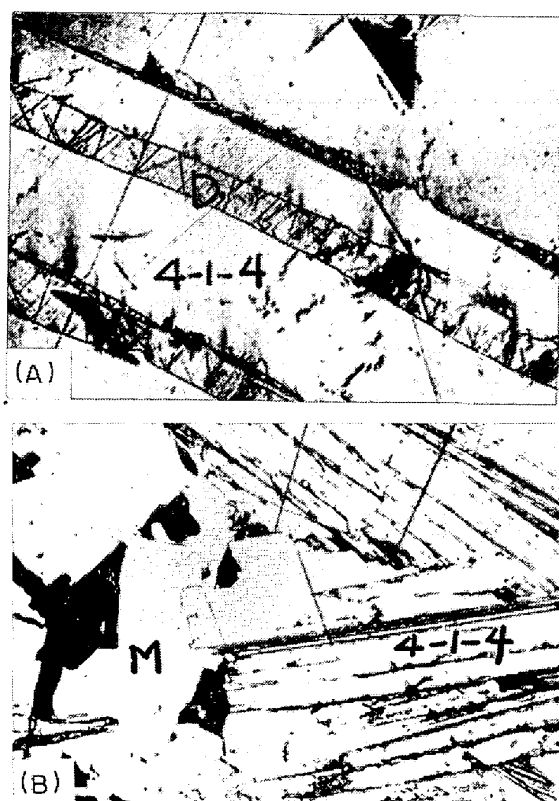
マイクロビッカース硬度の測定結果を Table 6 に示す。 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の硬度が最も高く、これは大森ら²⁾の固相反応によつて合成したカルシウムフェライトの場合

Table 4. Optical characteristics of synthesized calcium ferrites.

	Colour	Reflection pleochroism	Anisotropism	Internal reflection
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Greyish white	Very weak	Remarkable	Deep red
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Grey	— ²⁾	Remarkable	Light brown
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	Grey	— ²⁾	Weak	— ²⁾
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	Greyish white	— ²⁾	Very weak	— ²⁾
"T" ¹⁾	Greyish white	— ²⁾	Very weak	— ²⁾

1) "T": a ternary calcium ferrite not defined.

2) —: not detected.



- (A) $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ is etched by method 1.
 (B) $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ is etched by method 2.
 (C) $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ is etched by method 3.
- (Note) H : Hematite
 M : $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
 D : $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
 4-1-4 : $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$
 CF₂ : $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
 T : "T" a ternary calcium ferrite not defined
 ×160 (6/7)

Photo. 3. Etching effect of synthesized calcium ferrites.

Table 5. Etching effect of synthesized calcium ferrites.

	Method 1 20% HCl room temp.	Method 2 50% HCl 60°C	Method 3 HF, H ₂ O & alcohol
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	○	○	○
"T" 1)	○	○	×
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	○	×	×
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	×	×	×
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	×	×	×

1) "T": a ternary calcium ferrite not defined.

2) ○: Unetched, ×': Slightly etched, ×: Etched

と相違している。 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ については砕けやすいために測定は不可能であった。

3.6 X線回折結果

$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の標準回折線は単結晶を用いた構造解析による従来の多数の研究においてすでに決定されており、この実験の合成試料についてもこれらの結果と一致している。

純粋の $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ の主要回折線を Table 7 に示す。2.67 Å 近くの回折線は $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ からのものと考えられるので、ここでは除外した。確実な回折線はさらに結晶構造解析を行なつて

Table 6. Micro vickers hardness of synthesized calcium ferrites.

	Hv
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	610~680
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	Crushed
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	610~680
"T"	590~840
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	400~720

Load: 500g, Loading time: 30 sec

Table 7. The major X-ray diffraction lines of $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$.

d (Å)	5.65	3.75	3.00	2.81	2.57
I/I ₀	45	15	13	100	8

d (Å)	2.30	2.25	1.735	1.502	
I/I ₀	7	15	8	8	

決定する予定である。

Table 8 および Fig. 9 に示す $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料の回折線は非常に複雑である。約 2.60 Å の最強回折線の形が試料によつて異なることが特徴的である。すな

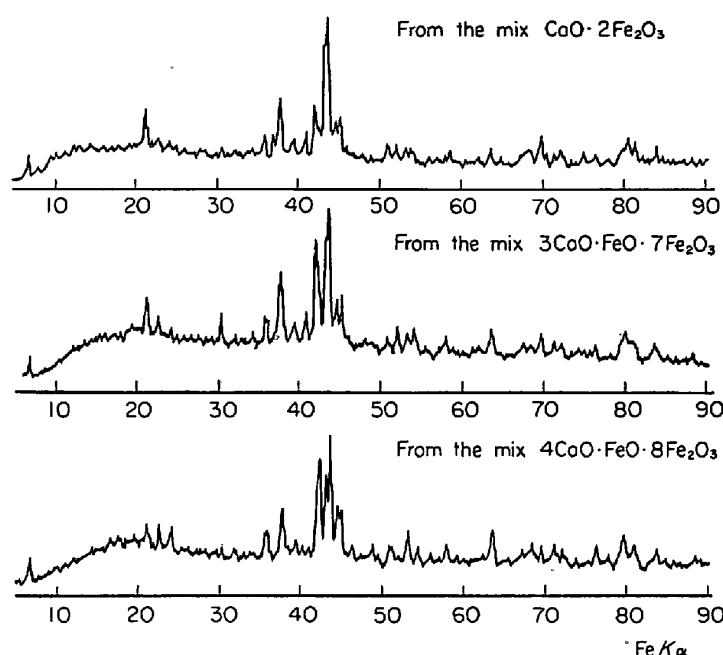


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the samples from the mixture $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, the mixture $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ and the mixture $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$.

わち $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料ではこの回折線は2つのやや鋭いピークに分かれ、一方 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料ではやや回折線が拡がっており、この特徴は他の2, 3の面指数の回折線にも共通しているようである。EPMA分析の結果からは $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料の主要成分は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ であり、 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ 配合からの試料の主要成分は“T”であると推論され、上述のX線回折線の差異はおおのこの化合物の性質の差異に帰せられる。すなわち、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と“T”の回折線はよく似てはいるが、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に相当する回折線は拡がっていて $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ は結晶性がよくないと考えられる。2つの化合物についてのその他の特徴的な差異は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ には $2.78\text{\AA}$, $1.98\text{\AA}$ などの回折線が存在し、“T”にはこれが存在しないことである。

3.7 冶金学的性質

各カルシウムフェライト単体の冶金学的性質研究の目的は鉱物組成と冶金学的性質との関連性を解明する基礎データを得ることであり、物性論的な性質の解明はここでは目的としていない。したがっていささか便宜的ではあるが従来焼結鉄の冶金学的性質の研究法として行なわれている試験法を適用し、自溶性焼結鉄とも比較して検討した結果を以下に述べる。

なお供試カルシウムフェライトは固相反応によつて合成したものであるが、X線回折、顕微鏡観察およびEP

MA分析によつて目的の結晶が生成の程度およびその均一性について検討した結果はごく一部にヘマタイトが見られるほかは均一な試料が得られている。ただし、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ については前述のように $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に近い三元系カルシウムフェライト“T”が一部存在する可能性が考えられるが、ここでは $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表示した。

3.7.1 物理的データ

冶金学的性質の測定に供したカルシウムフェライトについての物理的データを Table 9 に示す。

3.7.2 被還元性

JIS M 8713によつて被還元性を測定し、従来提案されている種々の還元速度式にあてはめた結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 において実線は速度式から求めたものであり、各プロットは実測値である。このような速度式のあてはめはここでは還元機構を論ずるためではなく、被還元性の定量的表現を目的としている。速度式に実測値が適合している Fig. 10 の(1)式について求めた速度定数を Table 10 に示しこれによつて被還元性を比較すると自溶性焼結鉄(a)を基準にして $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ は1.93倍、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は1.32倍、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は0.37倍の被還元性を示す。被還元性は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の順に低下しており、この傾向は三本木⁹, E. MAZANEK¹⁰らの結果とも一致している。

3.7.3 還元後回転強度

JIS M 8713によつて被還元性を測定した試料について学振法によつて還元後回転強度を測定した結果を Table 11 に示す。カルシウムフェライト3種および自溶2種はいずれも99%以上の高い強度指数を示しており性焼結鉄還元後回転強度の差は僅少である。

3.7.4 低温還元粉化強度

Table 12 に当社の社内法によつて測定した低温還元粉化強度指数を示す。カルシウムフェライトは自溶性焼結鉄よりも著しく高い強度指数を示しており、二元系カルシウムフェライトは自溶性焼結鉄の低温還元粉化強度の改善に寄与するものと推定されるが、実際の焼結鉄中で短時間に生成し、Alなどの他元素も固溶していると考えられるカルシウムフェライトが同じ挙動をするかどうかは今後検討の必要がある。

3.7.5 軟化熔融温度

Table 13 にライツ製加熱顕微鏡による軟化熔融温度の測定結果を示す。Table 12 には理論値として PHILIPS と MUAN¹¹ の状態図より軟化温度として $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ については両者の共析温度、 $2\text{CaO} \cdot$

Table 8. X-ray diffraction lines of the samples from the mixture $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, the mixture $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ and the mixture $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Mix. $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$		Mix. $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$		Mix. $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$	
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
16.08	15	16.08	14	16.08	20
5.29	24	5.26	23	5.29	16
4.94	7	4.94	12	4.94	20
4.67	7			4.65	16
3.69	9	3.42	20		
3.17	12	3.14	20	3.14	20
3.07	15				
3.00	42	2.99	50	2.99	32
2.88	10	2.88	14	2.88	11
2.78	18	2.78	20		
2.71	35	2.70	75	2.68	80
(2.64)	(80)			2.63	68
2.61	100	2.61	100	2.60	100
2.55	24	2.56	30	2.55	45
2.53	26	2.52	35	2.53	32
				2.47	10
				2.34	10
				2.25	13
2.25	12	2.26	8		
2.21	11	2.21	14		
2.17	10	2.17	10	2.17	25
2.15	10	2.13	12	2.12	15
		2.00	12	2.00	11
1.981	7				
1.842	11	1.842	14	1.840	27
		1.745	8	1.751	10
1.731	11	1.724	8	1.724	15
1.696	21	1.696	14	1.698	15
		1.663	10	1.663	15
1.647	10	1.647	8	1.645	0
1.592	7				
				1.567	16
				1.541	8
1.512	12	1.506	18	1.512	25
1.501	19			1.492	16
1.489	14				
1.447	9	1.454	14	1.451	15

Table 9. Physical data of calcium ferrites synthesized by solid state reaction.

	True density ¹⁾	Apparent density ²⁾	Porosity (%)
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	4.325	3.580	17.22
$\text{Ca} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	4.603	4.252	7.62
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	4.475	3.698	17.32

1) Measured with Beckman's air comparison pycnometer

2) Measured with paraffin coating method

Fe_2O_3 については $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の共析温度をとり、溶融温度として液相線の温度をとって併記した。測定値はいずれも Ar 気流中のほうが空気中よりも低い値を示し、これは Ar 気流中では Fe_2O_3 の熱分解による Wüstite の生成によるものではないかと推定される。空気中における測定値と理論値の差は試料の純度および測定誤差によるものと考えられる。

Table 10. Velocity constants of calcium ferrites synthesized by solid state reaction. The velocity equation, $y = 1 - e^{-kt}$, is applied.

	$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Self-fluxing sinter (a)	Self-fluxing sinter (b)
k	506×10^{-5}	346×10^{-5}	97×10^{-5}	293×10^{-5}	262×10^{-5}

1) Reduction tests according to JIS M 8713

2) Basicity of sinter: (a)=1.2 and (b)=1.4

Table 11. Rotation strength after reduction¹⁾.

	Strength index, +3mm (%)	Strength index, +1mm (%)
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	99.5	99.7
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	99.1	99.5
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	99.2	99.6
Self-fluxing sinter (a) ²⁾	99.3	99.7
Self-fluxing sinter (b) ²⁾	98.5	99.3

1) The samples after reduction tests with JIS M8713 are charged into steel drum, with inside diameter of 130mm and length of 200mm, and screened after 30min rotation with 30rpm speed.

2) Basicity of sinter: (a)=1.2, (b)=1.4

Table 12. Degradation strength at low temperature reduction.

	+5 mm Index (%)	+3 mm Index (%)
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	83.2	85.6
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	90.4	90.9
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	92.6	93.1
Self-fluxing sinter (c)	44.1	68.8

Test conditions:

1) Samples: size 15~20mm; weights 250g

2) Reduction: apparatus according to JIS M8713; temperature 500°C; reducing gas CO 30%, N_2 70%, 7.5 l/min; time 30 min

3) Degradation: samples after reduction charged into steel drum, with inside diameter of 130mm and length of 200mm, and screened after 30min rotation with 30rpm speed

4. 考 察

カルシウムフェライトは種類が多くきわめて複雑で従来個々のカルシウムフェライトについての研究は多くあるが体系的なデーターにとぼしく、各種カルシウムフェライト間の混乱がみられる。近年大森、浅田、三本木¹⁾によつて固相反応による合成実験が行なわれカルシウムフェライトの諸性質の概要が明らかになったが固相反応による合成物では結晶が小さく結晶度が低いとみられ、複雑なカルシウムフェライトの識別にはさらに詳しい鉱物的記載が必要であると考えられる。

結晶を大きく発達させるために固相液相共存領域で結晶を育成した。この方法は単結晶合成方法としてよく知

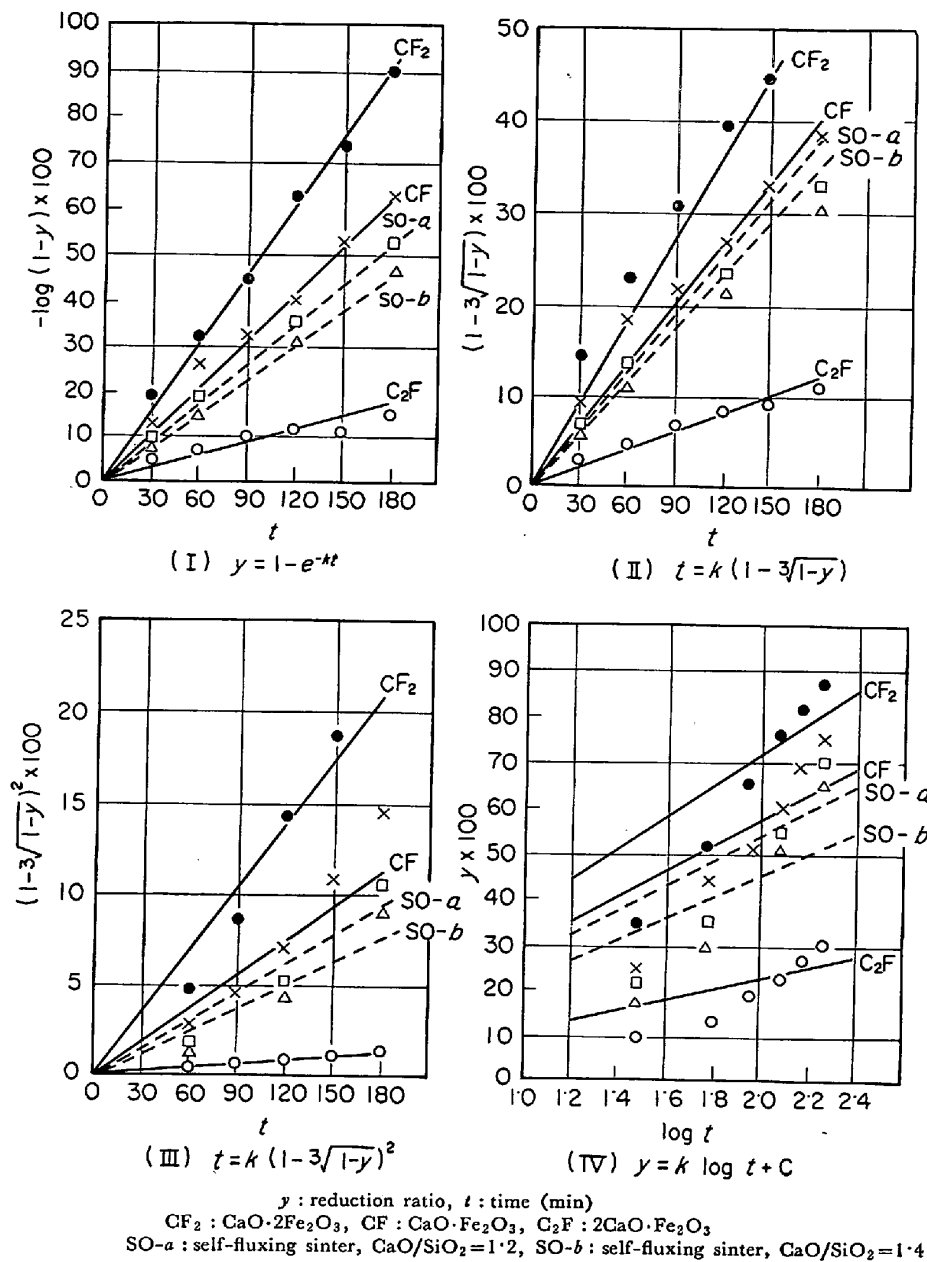


Fig. 10. The results of reduction tests. (some reaction velocity equations are applied.)

Table 13. Shrinkage, softening and melting temperature. ($^{\circ}\text{C}$)¹⁾

	in Ar atmosphere			in Air			Theoretical	
	Shrinkage	Softening	Melting	Shrinkage	Softening	Melting	Softening	Melting
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	1145	1170	1180	1180	1190	1205	1205	1226
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1150	1150	1160	1180	1185	1190	1205	1216
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	1200	1385	1390	1270	1390	1395	1216	1449

1) Measured with Leitz's heating microscope

られている“フラックス法”に準じた方法でいわば“自己フラックス法”といえる。この方法で最大3 mmにもなる大きなカルシウムフェライト結晶の合成に成功した。EPMA線分析, 偏光顕微鏡観察で結晶は完全な単

結晶であることが確認できた。

大森らの結果と大体一致したが, 腐食試験, 微小硬度について若干の差異がみられた。両特性は結晶度によって大きく左右される。すなわち結晶度の高いものほど腐

食に対しては強く硬度は高くなる。著者らとの結果の違いは合成法の違いによる得られた結晶の結晶度の差異によるものと考えられる。

得られた大きい結晶を使つて結晶の光学的性質の基本になる反射能の測定を行なつた。特に $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 周辺の三元系カルシウムフェライトについて精密な測定を行なつた結果両者の差異が確認できた。腐食試験、硬度などにおいてもその差はわずかであるが認められ、結局 EPMA 分析の結果を考え合わせると $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 周辺には2種のカルシウムフェライトが存在するといふことができる。

$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ および“T”は互いに性質が似ているがX線回折のパターンもきわめて類似しており、したがつて結晶構造も非常に似ていると考えられる。BRAUN and KWESTROO⁶⁾のヘミカルシウムフェライトの合成と構造解析の結果ではわずかな不純物によつて結晶構造が長周期構造を持つことを示唆している。すなわちC軸方向の積層の乱れが容易に起こる構造をもつていると考えられる。 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と“T”の違いは“T”にはFeOを多く含んでおり、2価の鉄イオンが不純物としてはたらし、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ のC軸方向の積層が乱れたためであると推測できる。この点今回の合成実験で得られた単結晶を用い、現在構造解析を進め検討を行なつてい

5. 結 言

二元系および三元系カルシウムフェライトを合成しその鉱物学的特性および冶金的特性を測定した結果次の結論が得られた。

1) EPMA 分析によつて均一な大きな結晶が合成されたことを確認し、化学組成が $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の近辺には $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と“T”の2つの化合物が存在し、この“T”は $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $4\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$ のいずれか1つに該当するものと考えられる。

2) 最も基本的な光学的特性である反射能を各カルシウムフェライトについて測定した。 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と“T”の間には反射能の相違が認められた。

3) 各カルシウムフェライトについて光学的性質を記載し、微小硬度および腐食効果を明らかにした。 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ と“T”の間には腐食効果の差異が認められた。

4) $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ について得たX線標準回折線は従来の報告のものと一致している。

5) $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ に相当する配合からの合成試料のX線回折線はかなり複雑であり、今後より詳細な結晶構造解析が必要と考えられる。

6) 固相反応によつて合成した二元系カルシウムフェライト3種の冶金的性質を自溶性焼結鉱と比較した結果、JIS 被還元性は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{自溶性焼結鉱} > 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ であり、学振法還元後回転強度はいずれも非常に高く大差なく、低温還元粉化強度はカルシウムフェライトのほうが自溶性焼結鉱よりもかなり高い値を示した。また収縮、軟化および熔融温度についても測定した。

終わりに本研究をご指導いただいた富士製鉄株式会社中央研究所研究部副長高橋愛和氏ならびに研究室長堀籠健男氏に謝辞をのべるとともに、光学的性質の記載ならびに反射能の測定についてご指導、ご協力いただいた東京大学工学部資源工学科教授今井秀喜氏、大学院学生道下和男氏ならびにEPMA分析についてご指導、ご協力いただいた東北大学選鉱製錬研究所教授大森康男氏、当研究所分析研究室田中靖二氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 三本木, 大森, 戸板, 浅田: 鉄と鋼, 50(1964) 11, p. 1574~1577
- 2) 浅田, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 54(1968) 1, p. 14~19
- 3) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960) 12, p. 1112~1118
- 4) BURDESE, et al.: Metallurgia Ital., II (1960), p. 710
- 5) S. B. HOLMQUIST: Nature, 185(1960), p. 604
- 6) P. B. BRAUN and W. KWESTROO: Philips Res. Repts., 15(1960), p. 394~397
- 7) H. HUGHES, P. POOS and D. C. GOLDRING: Mineral. Magazine, 36(1967), p. 280~291
- 8) H. CHESIN and E. T. TURKDOGAN: J. Amer. Ceram. Soc., 45(1962), p. 597~599
- 9) 学振54委: 焼結鉱組織写真および識別法, 昭和43年3月
- 10) E. MAZANEK: J. Iron Steel Inst., 204(1964) 4, p. 319~324