

焼結特性の改善でマイナス面に作用していることも明らかである。また、実操業時の原料配合中にスケール、砂鉄を含めマグネタイト系が45%を占めていて、マグネタイト系が多いためドライ粉配合の効果が十分に発揮されなかつた感がある。これらに関しては、今後も検討する必要があると考えられる。

このほかに実際操業における問題点として、貯蔵方法がある。ドライ粉は、露天積みで降雨にあうと白煙を生じ酸化する。これはドライ粉の焼結性に対する効果を低下せしめ、たがいに膠着して固化し操業に支障をきたすのでこの点についても検討する必要があると考えられる。

5. 結 言

(1) 試験鋼により焼結性におよぼすドライ粉およびスケール添加の影響について試験を行なった結果、つぎのことが明らかとなった。

(a) ドライ粉添加により(スケールに比して)生産率、落下強度、焼結歩留が増大した。

(b) 製品中のFeOはドライ粉添加により増大し、この効果はスケール添加の場合に比べて著しい。

(2) 実操業においても同様にドライ粉添加の影響を検討した結果、鍋試験ほど顕著ではないが、焼結性の向上が認められた。

(3) しかし焼結原料へのドライ粉の添加は、粒度の問題、ベルトの損傷、貯蔵方法など実操業の問題が残されている。

文 献

1) 宮川: 鉄と鋼, 43 (1957) 9, p. 884

622.344.1-185-596-723'41-31

(35) カルシウムフェライトの生成について

(自溶性焼結鋳の基礎的研究-I)

名古屋工業大学

工博 高木 清一・平尾 次郎

〃 大学院 ○田 中 靖 久

On the Formation of Calcium Ferrite

(Fundamental studies on self-fluxing sinter-I)

Dr. Seiichi TAKAGI, Jiro HIRAO

and Yasuhisa TANAKA

1. 緒 言

最近、自溶性焼結鋳の利用は非常に多くなり、それに関する研究発表も多くなつてきた。しかし自溶性焼結鋳の成分であるカルシウムフェライトのみについての研

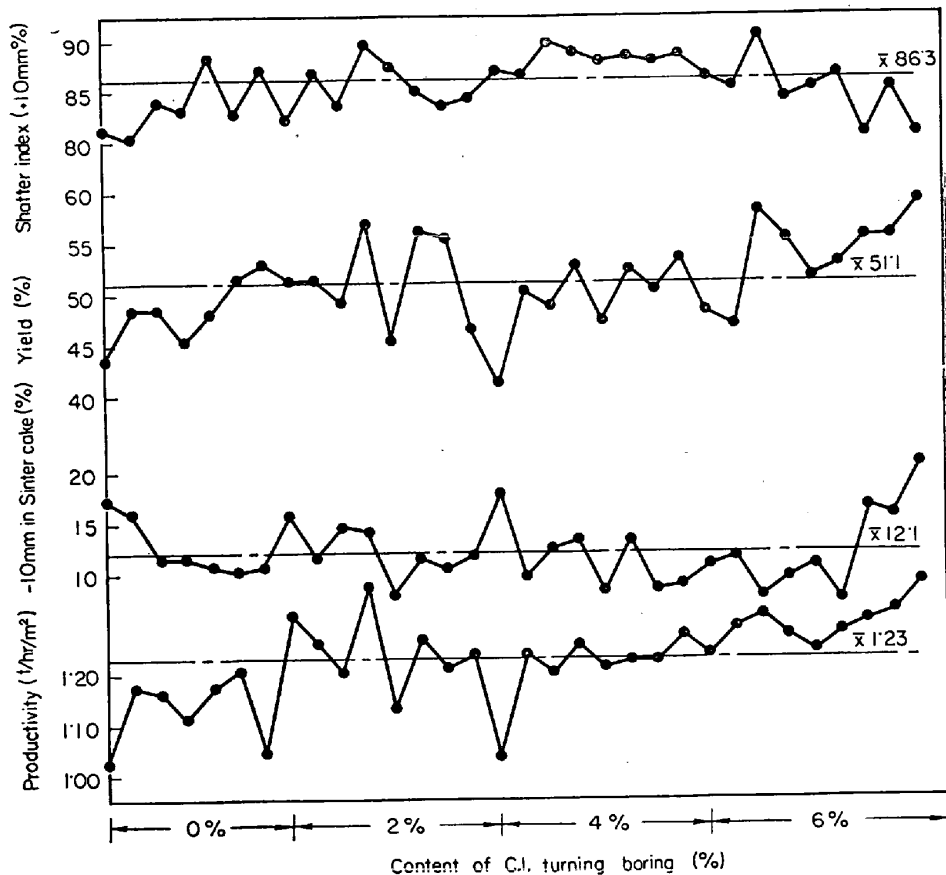


Fig. 2. Results in sinter plant.

究発表は少なく、特にその生成に関する研究は少ないようである¹⁾²⁾。そこで著者らは、Fe₂O₃とCaOの固体粉末混合試料を作り、温度、時間、混合モル比を変えたときのカルシウムフェライトの生成率や生成物の変化などについて、焼成実験を行なったのでここに報告する。

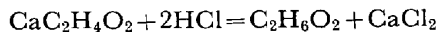
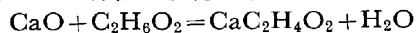
2. 供試料および実験方法

Fe₂O₃: 試薬(特級)を1100°Cに約1hr加熱し、メノー乳鉢で磨砕して250~300メッシュに粒径をそろえたものを用いた。

CaO: 300メッシュ以下のCaCO₃試薬(特級)を、1100°Cに約1.5hr加熱し、十分CaOに分解させたものを用いた。

以上のように整粒したFe₂O₃とCaOをCaO:Fe₂O₃=1:1および1:2のモル比で十分に混合し、供試料とした。これをシリカゲルデシケーター中に保存し、焼成を行なう時は、必要量だけ取り出して行なつた。焼成は、内容積20×10×10mmの長方形白金ポートをみたすように約3gを入れ、所定温度、所定時間エレマ炉内で加熱して行なつた。

カルシウムフェライトの生成率は次のようにして求めた。すなわち焼成物をエチレングリコールで処理して、未反応の遊離CaOを溶出して³⁾これを1/10NHClで滴定し、これから反応したCaOの割合を求めて生成率とした。この方法の反応は次のようである。



次に焼成時間に対する体積変化率を求めるには、焼成

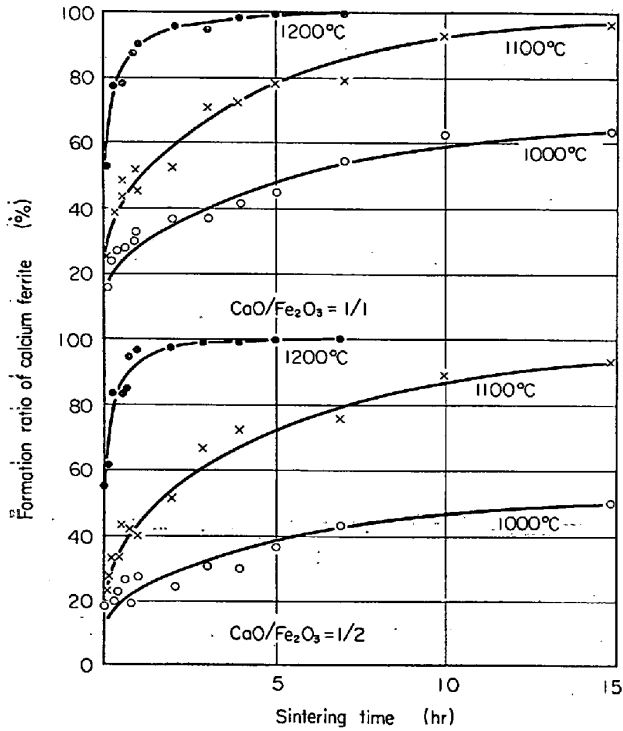


Fig. 1. Relation between formation ratio of calcium ferrite and sintering time with various temperatures.

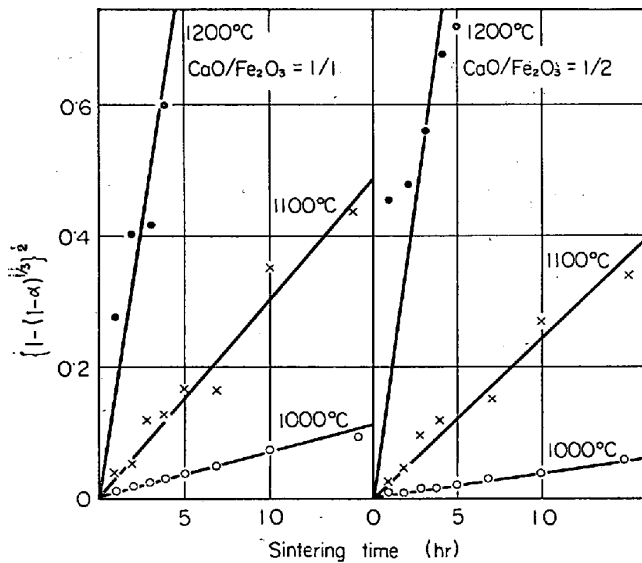


Fig. 2. Relation between $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2$ and sintering time for formation of calcium ferrite with various temperatures.

試料は白金ボートの内型に相似して縮少するので、そのたて、よこ、高さを求めて、最初の体積と比較した。

3. 実験結果および考察

3.1 カルシウムフェライト生成率

カルシウムフェライトの生成率曲線は Fig. 1 のごとくである。温度、時間についてみれば、温度、時間の増大とともに生成率は増加している。たとえば、CaO : Fe₂O₃ = 1 : 1 の場合、1000°C, 5hr では 50% にもみ

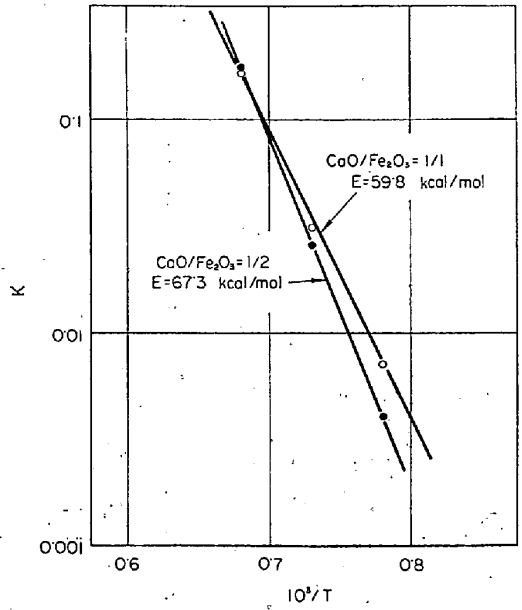


Fig. 3. Rate constant of reaction VS. absolute temperature. (K: rate constant of the Jander's equation)

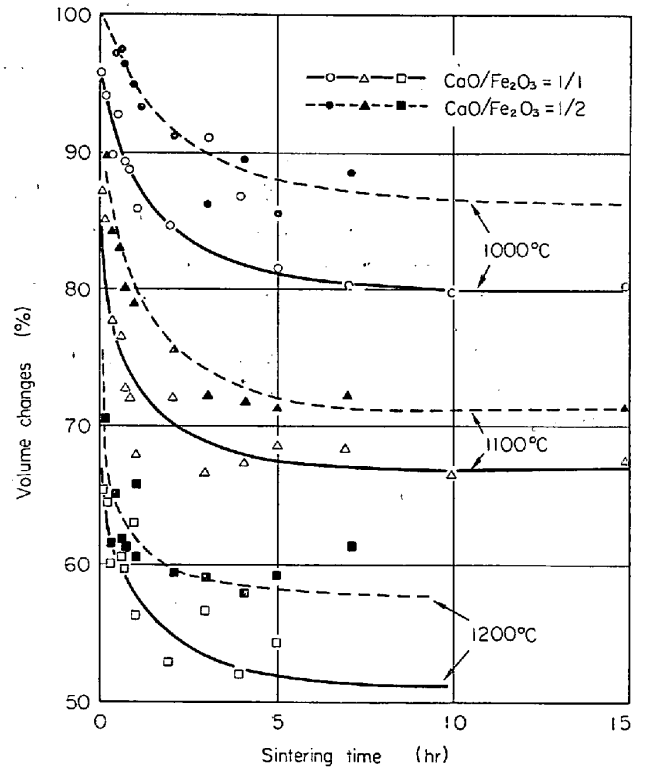


Fig. 4. Volume changes during sintering.

たないが、1200°C の場合にはほとんど 100% に達している。混合比の影響についてみれば、1 : 1, 1 : 2 ともによく似た形をしているが、1 : 1 のほうがわずかに生成速度が大きいように思われる。

一般に固相-固相反応では、次に示す Jander の式が適合される。

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = Kt \dots\dots\dots (1)$$

α : 生成率 K : 速度常数 t : 時間

Table 1. X-ray analysis.

Specimen	Time	0~3hr	4~7hr	10~15hr
	Temp.			
CaO/Fe ₂ O ₃ 1/1	1200°C	CF+F+C ₂ F	CF+F+C ₂ F+CF ₂	CF+C ₂ F+CF ₂
	1100°C	CF+F	CF+F+C ₂ F	CF+F+C ₂ F
1/2	1200°C	CF+F+CF ₂	CF+F+CF ₂	CF+CF ₂ +F
	1100°C	F+CF	F+CF	CF+F

F: Fe₂O₃, CF: CaO Fe₂O₃, C₂F: 2CaO Fe₂O₃, CF₂: CaO 2Fe₂O₃

ここで (1) 式に Fig. 1 で示した生成率を代入し、時間と $\{1-(1-\alpha)^{1/3}\}^2$ の関係を求めたのが Fig. 2 である。各温度についてはほぼ直線関係が得られ、Jander の式によく適合している。これから速度常数 K を求め、 $\log K$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の関係を求めたところ、Fig. 3 が得られた。この直線の傾きから活性化エネルギーを求めたところ、各モル比について、

$$\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1 \dots \dots 59.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 2 \dots \dots 67.3 \text{ kcal/mol}$$

が得られた。

3.2 体積変化率

焼成前の体積を 100 として、それに対し各焼成時間後の体積の割合を % で表わしたのが Fig. 4 である。いずれの場合も焼成の最初の 1 hr ぐらいで体積は急激に減少し、特に 1200°C の場合には 50% 近くまで減少している。しかし、2~3 hr ぐらいから体積はほぼ一定となり、それ以後 15hr の経過でもあまり変化はない。これはいわゆる焼結の現象であり、Jander の式の適用を考えた場合、最初の体積変化率の大きな部分を除いた、2~3hr 以後の部分については体積が時間とともに変化していないことからみて、CaO と Fe₂O₃ の接触面積は大きく変化しないと考えられるので、Jander の式の適用は妥当である。しかし最初の 1 hr 以内においては、時間とともに CaO と Fe₂O₃ の接触面積は変化していると考えられるので、その適用には何らかの補正が必要になってくると思われる。

3.3 X線分析

焼成時間、温度、混合モル比の違いによる生成物の変化は X 線分析の結果、Table 1 のごとくであった。

モノカルシウムフェライトの化学量論比として、CaO : Fe₂O₃ = 1 : 1 を選んで焼成を行なったのであるが、1100°C の場合では最初の 3hr ぐらいまではモノカルシウムフェライトのみの生成がみられ、時間の経過につれてその量は増加している。しかし 7 hr 以上になるとダイカルシウムフェライトもわずかながら生成されるようになる。これに対し 1200°C 焼成の場合は 3hr 以内の焼成で、すでにモノカルシウムフェライトのほかにダイカルシウムフェライトが生成され、時間の経過につれて両者ともにその量は増加している。また 7hr 以上では、さらにヘミカルシウムフェライトがわずかながら生成されるようになる。

次にヘミカルシウムフェライトの化学量論比として、CaO : Fe₂O₃ = 1 : 2 を選んで焼成した場合には、1100

°C ではモノカルシウムフェライトのみが生成され、時間の経過につれて、その量は増加した。一方 1200°C では、最初のうちはモノカルシウムフェライトのみが生成されるが、3hr ぐらいからヘミカルシウムフェライトも生成されるようになり、10hr 以上経過すると、モノカルシウムフェライトよりは少ないが、かなりの量になる。ここで CaO-Fe₂O₃ 系平衡状態図についてみると、B. PHILLIPS と A. MUAN⁴⁾ の研究ではヘミカルシウムフェライトは 1155~1226°C で安定であると述べている。このことから 1200°C の場合、焼成時間が短い間はモノカルシウムフェライトが生成され、長時間側ではヘミカルシウムフェライトが生成されることは、焼成の初期にまずモノカルシウムフェライトができ、さらに焼成が長時間になつて平衡に近づくと Fe₂O₃ と反応して、ヘミカルシウムフェライトの生成量が増加するからと思われる。

4. 結 言

以上のように固相-固相反応としてのカルシウムフェライトの焼成実験を行ない、次のような結論を得た。

(1) カルシウムフェライトの生成に関して、焼成にともなう体積変化のないと考えられるところでは Jander の式の適用は妥当である。

(2) Jander の式から速度常数を求め、それと絶対温度の逆数 $1/T$ の関係から求めた活性化エネルギーは次のようである。

$$\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1 \dots \dots 59.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 2 \dots \dots 67.3 \text{ kcal/mol}$$

(3) 著者らの実験条件ではモノカルシウムフェライトおよびヘミカルシウムフェライトの化学量論比に CaO と Fe₂O₃ を混合しても、X 線分析の結果では 15hr 焼成でもそれらの単相は得られないことがわかった。

文 献

- 1) 久島, 天沼: 日本鉱業会誌, 73 (1957), p. 879
- 2) E. MAZANEK and S. JASIENKA: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 204 (1966) 4, p. 344
- 3) 後藤, 柿田: 日本金属学会誌, 16 (1952), p. 394
- 4) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445