

CaO·2Fe₂O₃の安定条件下での 2成分系カルシウムフェライトの生成機構

郭 興敏*・前田 敬之*²・小野 陽一*²

Formation Mechanism of Binary Calcium Ferrites under Stable Condition of CaO·2Fe₂O₃

Xingmin GUO, Takayuki MAEDA and Yoichi ONO

Synopsis : Calcium ferrite is very important for improving the properties of strength and reducibility of sinter. But the formation mechanism of binary calcium ferrite under the stable condition of CaO·2Fe₂O₃ was not studied sufficiently. Therefore, as fundamental study of calcium ferrite formation, the mechanism of calcium ferrite formation in solid state reactions between CaO and Fe₂O₃ at 1190°C in air was investigated by using the diffusion-couple method. The results are summarized as follows.

(1) The reaction between CaO and Fe₂O₃ starts at the CaO/Fe₂O₃ interface to form CaO·Fe₂O₃. After a short initial period, three kinds of calcium ferrites, 2CaO·Fe₂O₃ (C₂F), CaO·Fe₂O₃ (CF), and CaO·2Fe₂O₃ (CF₂) grow in that order from CaO layer toward Fe₂O₃ layer.

(2) The formation rates of C₂F, CF and CF₂ are controlled by the diffusion of Ca²⁺ and Fe³⁺ in each layer.

(3) The C₂F forms at the interfaces of CaO/C₂F and C₂F/CF, but the formation rate at the CaO/C₂F interface is larger than that at the C₂F/CF interface. The CF forms at the CF/CF₂ interface, and grows toward CF₂ phase except for the beginning of the reaction. The CF₂ forms at the CF₂/Fe₂O₃ interface, and grows toward Fe₂O₃ phase. The thickness of each layer of calcium ferrites increases with the progress of reaction time.

Key words : calcium ferrite ; binary system ; formation mechanism ; solid state reaction ; diffusion-couple method.

1. 緒言

自溶性ペレットの焼成過程において、鉄鉱石のFe₂O₃と添加されたCaOとの間で固相反応によってカルシウムフェライトが生成する。自溶性焼結鉦中においても焼結過程の初期にカルシウムフェライトがごく少量生成するがそれが融液生成の起点として働くことが報告されている¹⁾。したがって、CaOとFe₂O₃との固相反応によるカルシウムフェライトの生成機構、各種カルシウムフェライトの間の反応機構並びにそれらの速度論を研究することは重要である。CaOとFe₂O₃の間の固相反応の機構と速度についての研究はかなり報告されてはいるが^{2)~5)}、CaO·2Fe₂O₃の安定条件下におけるカルシウムフェライトの生成機構についてはまだ十分ではない。もっとも、実際の工業用ペレットや焼結鉦中のカルシウムフェライトは2成分系ではなく、SiO₂、Al₂O₃などを含んだ多成分系であることは知られているが、2成分系カルシウムフェライトについて研究することは複雑な多成分系カルシウムフェライトに関する研究の基礎として重要であると考えられる。

そこで、本研究ではカルシウムフェライトに関する研究

の一環として、CaO·2Fe₂O₃の安定条件下でのCaOとFe₂O₃の間の固相反応によるカルシウムフェライトの生成過程を拡散対法を用いて大気中で調べ、その生成機構を明らかにした。

2. 実験方法

市販一級試薬のCaOとFe₂O₃をそれぞれ1000°C、大気中で1.5h予備焼成した後、ボールミルで15μm以下まで磨砕した粉末を試料作成の原料として使用した。

拡散対を作成するため、先ずFig.1 (a), (b), (c)に示したようにそれぞれCaO、Fe₂O₃及びCaOとFe₂O₃をモル比1:1に混合したものをディスクに成型し、1190°Cで大気中それぞれ16h、16h、36h焼成した。ディスク(c)はX線回折により同定し、CaO·Fe₂O₃ (以下CF)の均一相であることを確認した。さらに、CaO、Fe₂O₃及びCFのディスクは温度履歴による収縮変形が起こらなくなるまで実験温度に再加熱、冷却を繰り返した。その後これらの表面を鏡面に磨いた。ここで、焼成したCaOディスクは吸水しやすく、粒子間の結合も弱いため、鏡面加工するときは防水手袋を

平成6年3月2日受付 平成6年10月14日受理 (Received on Mar. 2, 1994; Accepted on Oct. 14, 1994)

* 九州大学工学部 (現: 北京科技大学) (Faculty of Engineering, Kyushu University, now University of Science Technology Beijing)

* 2 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

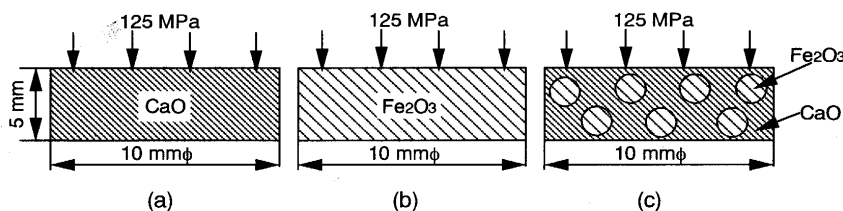


Fig. 1. Schematic diagrams for disk preparation of CaO, Fe₂O₃ and CaO·Fe₂O₃.

はめて乾式研磨し、さらにArガスで表面の微粉を吹き飛ばしながら清浄な板ガラスの面の上で研磨した。

拡散対の作成法は実験目的によって異なるので、以下各項目ごとに述べる。ただし、CaOとFe₂O₃の間の反応に及ぼす温度分布の影響をなるべく小さくするため、拡散対の片方の層をなるべく薄くした。

(1) CaOとFe₂O₃の反応で生成する初期カルシウムフェライトが何であるかを調べるために、CaOディスクの鏡面に少量のFe₂O₃粉末を、Fe₂O₃ディスクの鏡面に少量のCaO粉末をそれぞれ置き、大気中で2 min及び16 min焼成した。

(2) CaOとCFの反応で生成する生成物とその生成機構を調べるために、予備焼成して鏡面に仕上げたCaOディスク(10 mmφ×5 mm)とCFディスク(10 mmφ×0.3 mm)を組み合わせてCaO/CF拡散対を作り、大気中で48 h焼成した。

(3) CFとFe₂O₃の反応で生成する生成物とその生成機構を調べるために、CFディスク(10 mmφ×5 mm)の鏡面に125 MPaの圧力で30~40 μmのFe₂O₃粉末層を圧着させ、CF/Fe₂O₃拡散対を作り、大気中で1~8 h焼成した。

(4) CaOとFe₂O₃間におけるカルシウムフェライト各相の生成と成長を調べるために、Fe₂O₃ディスク(10 mmφ×5 mm)の鏡面に125 MPaの圧力で30~40 μmのCaO粉末層を付けて、CaO/Fe₂O₃拡散対を作り、大気中で1~8 h焼成した。

実験温度はCaO-Fe₂O₃状態図⁶⁾により1190°Cを選択した。この温度では融液が生成せず、さらにCaO·2Fe₂O₃(以下CF₂)が安定であるためである。

拡散対を電気炉に入れて、1190°C、大気中で所定の時間保持して反応を行わせた後、炉外に取り出して空冷した。試料は冷却後、樹脂に埋め込み、拡散方向と平行な断面を研磨し、顕微鏡による組織観察及び場合によってはEPMAによる定量分析を行った。

CaO/Fe₂O₃拡散対についてはその断面写真の上で拡散方向と垂直な方向を等距離分割し、分割点毎に拡散方向に沿って各生成層の厚みを測定し、その平均値を取った。なお分割点は25点以上とした。

CFとCF₂とは反射光では区別できないので、顕微鏡観察の前に試料の腐食を行った。腐食は46% HF水溶液を用いて20°C、5 minの条件で行った。CF₂と2CaO·Fe₂O₃(以下C₂F)は腐食されるが、CFとFe₂O₃は腐食されないため、顕微鏡下で4つの相を区別できた。

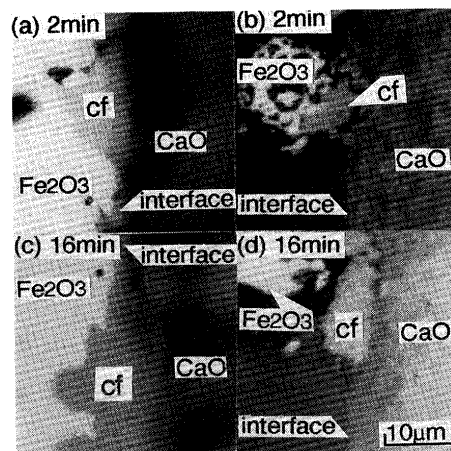
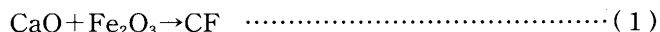
3. 実験結果並びに考察

3.1 CaOとFe₂O₃間における初期カルシウムフェライトの生成

焼成試料の断面写真をFig. 2に示す。これによると、CaOとFe₂O₃が接触していなかった部分はそのまま鏡面を保っているが、CaOとFe₂O₃が接触していた相界面ではカルシウムフェライトが生成し、その生成層は左右両側へ成長している。もっとも、予備焼成された密度の大きい側((a), (c)ではFe₂O₃, (b), (d)ではCaO)への成長速度の方が大きい。なお、Fig. 2においてcfはカルシウムフェライトの総称で、実際はFig. 3に示すように、反応時間に応じて、3種類のカルシウムフェライトのうち1種あるいは全てが含まれている。

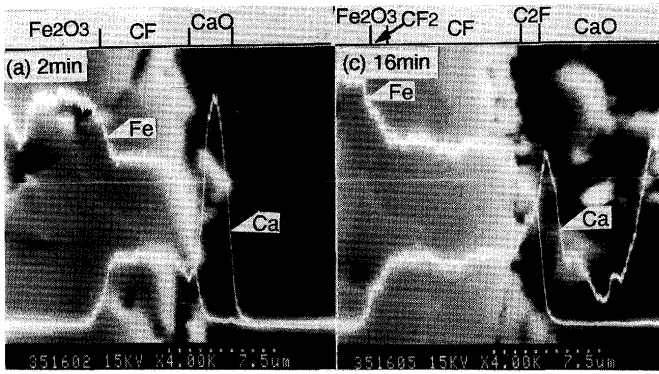
Fig. 2に示した試料の断面のEPMAによる分析を行った。Fig. 3に示すEPMAによる線分析と定量分析の結果から、反応時間2 minではCFが、16 minではさらにC₂FとCF₂が生成していた。

以上の結果をもとに、初期カルシウムフェライトの生成過程を模式的に図示するとFig. 4のようになる。すなわちCaOとFe₂O₃の界面で、まず反応(1)によってCFが生成し、



cf : Calcium ferrites
(a),(c) : CaO powder on Fe₂O₃ disk
(b),(d) : Fe₂O₃ powder on CaO disk

Fig. 2. Microstructures of initial product layers of calcium ferrites formed between CaO and Fe₂O₃ at 1190°C.



CF : CaO·Fe₂O₃
 C₂F : 2CaO·Fe₂O₃
 CF₂ : CaO·2Fe₂O₃

Fig. 3. Concentration profiles of Ca and Fe in initial product layers between CaO and Fe₂O₃ (determined by EPMA on samples (a) and (c) in Fig. 2).

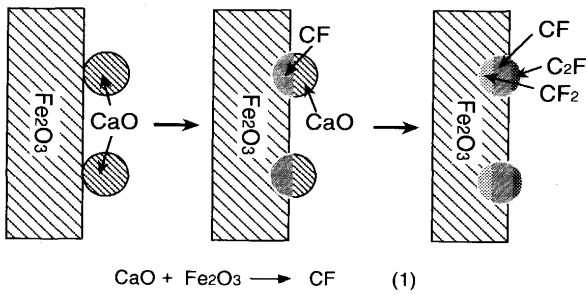


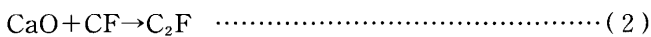
Fig. 4. Schematic diagram of formation and growth process of calcium ferrites between CaO and Fe₂O₃ at 1190°C.

CFの生成開始後、CaO/CF界面でC₂Fが、CF/Fe₂O₃界面でCF₂が生成したものと考えられる。

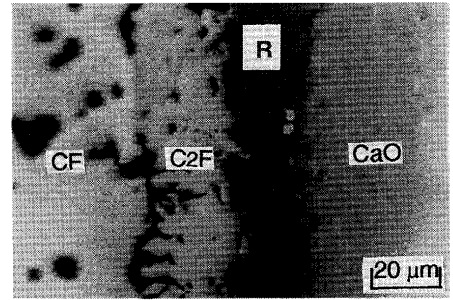
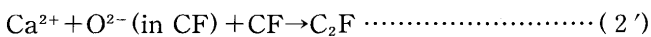
3・2 CaOとCF間におけるC₂Fの生成と成長

焼成したCaO/CF拡散対の断面組織をFig. 5に示す。CaO相とCF相の間にC₂F層が生成し、その厚みは一様で、CaO/C₂F界面とC₂F/CF界面はともに平面状を呈している。なお、Fig. 5において、C₂FとCaOの間に存在するのは埋め込み用の樹脂で、これは試料の冷却時にC₂FとCaOの収縮率の違いによる剥離が起きたためであると考えられる。

この実験結果をもとに、Fe₂O₃層が存在しない場合のCaOとCF間におけるC₂Fの生成と成長を模式的に図示するとFig. 6のようになる。すなわちCaO相とCF相の界面で、先ず(2)の反応によりC₂Fが生成し、



その後はCaO層におけるCa²⁺とCF層におけるFe³⁺がそれぞれC₂F層内を拡散してCF/C₂FとC₂F/CaO界面に到り、そこで反応(2')と(2'')によってC₂Fを生成する。



R : Resin

Fig. 5. Microstructure of C₂F layer formed in CaO/CF couple at 1190°C.

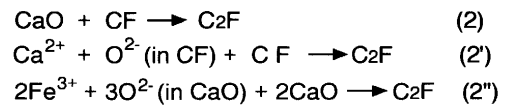
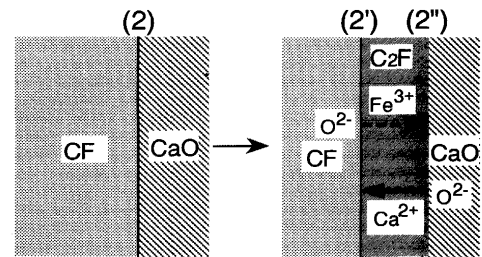


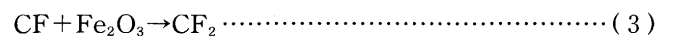
Fig. 6. Schematic diagram of formation and growth process of C₂F in CaO/CF couple at 1190°C.

ここで、(2') (2'')によるC₂Fの生成速度をそれぞれr_{2'}、r_{2''}とすると、電気的中性の条件よりr_{2'}>r_{2''}となる。すなわち、C₂F層はCaO層側よりCF層側への生成速度の方が大きくなるものと考えられる。

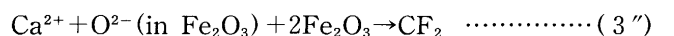
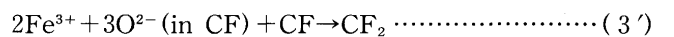
3・3 CFとFe₂O₃間におけるCF₂の生成と成長

焼成したCF/Fe₂O₃拡散対の断面組織をFig. 7に示す。これによると、CF相とFe₂O₃相の間にCF₂層が生成し、その生成層は反応時間の増加に伴って厚くなり、厚みも比較的一様になっている。

この実験結果をもとに、CaO層が存在しない場合のCFとFe₂O₃間におけるCF₂の生成と成長過程を図示するとFig. 8のようになる。すなわち、先ずCF相とFe₂O₃相の界面で反応(3)によってCF₂が生成し、



その後はFe₂O₃層におけるFe³⁺とCF層におけるCa²⁺がそれぞれCF₂層内を拡散してCF₂/CFとFe₂O₃/CF₂界面に到り、そこで反応(3')と(3'')によってCF₂を生成する。



ここで、(3') (3'')によるCF₂の生成速度をそれぞれr_{3'}、r_{3''}とすると、電気的中性の条件よりr_{3''}>r_{3'}となる。すなわち、

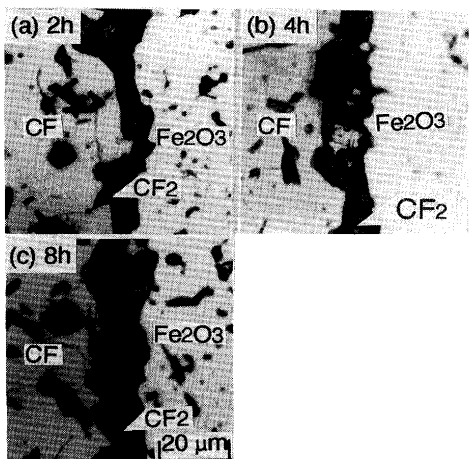


Fig. 7. Microstructures of CF₂ layer formed in CF/Fe₂O₃ couple at 1190°C.

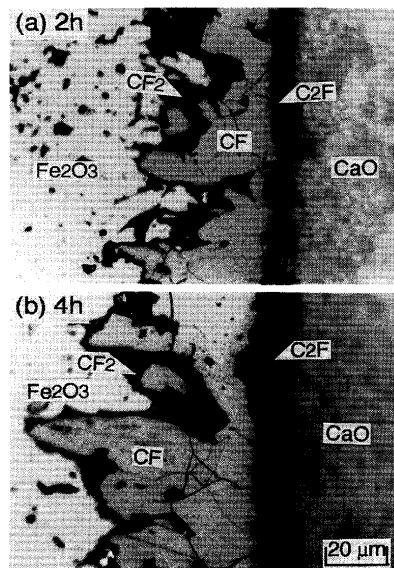


Fig. 9. Microstructures of calcium ferrites formed in CaO/Fe₂O₃ couple at 1190°C.

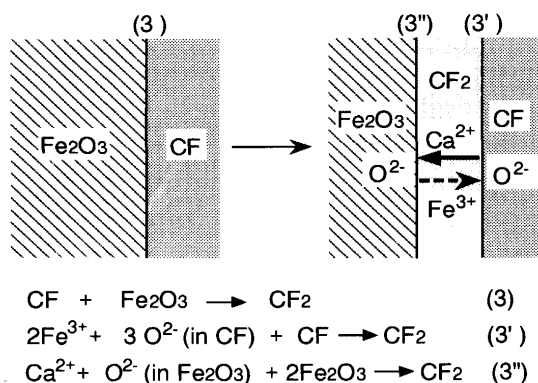


Fig. 8. Schematic diagram of formation and growth process of CF₂ in CF/Fe₂O₃ couple at 1190°C.

CF₂層はCF層側よりFe₂O₃層側への生成速度の方が大きくなるものと考えられる。

3・4 CaOとFe₂O₃間におけるカルシウムフェライト各相の生成と成長

焼成後のCaO/Fe₂O₃拡散対の断面組織をFig. 9に示す。これによると、CaO相からFe₂O₃相に向けてC₂F, CF, CF₂がこの順序で生成しており、CaO/C₂F/CF/CF₂/Fe₂O₃拡散対が形成された。

Fig. 9によると、C₂F層の厚みは一様で、CaO/C₂F界面とCF/C₂F界面はともに平面状を呈しており、§3・2で述べたCaO/CF拡散対の実験結果(Fig. 5)と一致している。一方、CF₂層の厚みは§3・3で述べたCF/Fe₂O₃拡散対の実験結果(Fig. 7)とは異なって一様ではなく、CF/CF₂界面及びCF₂/Fe₂O₃界面は曲面状を呈している。しかも、CF₂層の厚みはCF層の厚みと関係があるようである。すなわち、CF層が薄いところではCF₂層は厚く成長しているが、CF層が厚いところではCF₂層は薄くなっている。

以上の実験結果をもとに、CaOとFe₂O₃間におけるカルシウムフェライト各相の生成と成長過程を模式的に図示するとFig.10のようになる。この図をもとに、カルシウムフェラ

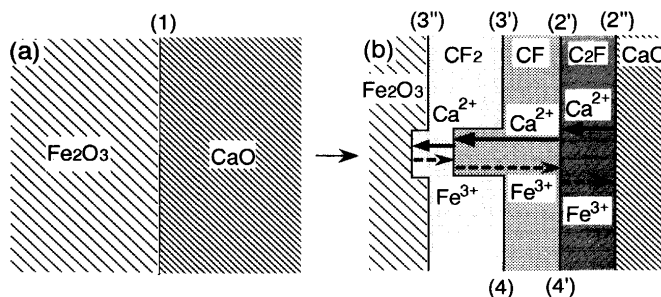
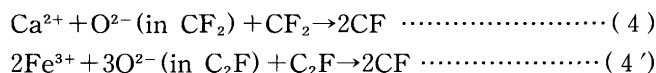


Fig. 10. Schematic diagram of formation and growth process of calcium ferrites in CaO/Fe₂O₃ couple at 1190°C.

イト各相の生成、成長過程は次のようにして説明できる。

CF層は§3・1で述べたように、反応初期には(1)によってCaOとFe₂O₃の直接反応によって生成し、その後、§3・2と§3・3で述べたようにC₂F層とCF₂層は生成するがFig.10(b)に示すように、Fe³⁺とCa²⁺がそれぞれ各層内を拡散してFe₂O₃/CF₂、CF₂/CF、CF/C₂FとC₂F/CaO界面に達する。その後各界面で、次の反応が生じるものと考えられる。すなわちFe₂O₃/CF₂界面で反応(3'')が、CF₂/CF界面で反応(4)と(3')が、CF/C₂F界面で反応(4')と(2')が、C₂F/CaO界面で反応(2'')が生じる。



ここで、(4)(4')によるCFの生成速度をそれぞれ r_4, r_4' とすると、電気的中性の条件より $r_4 > r_4'$ となる。すなわち、CF層はCaO層側よりCF₂層側への生成速度の方が大きくなるものと考えられる。

Sandwijkら⁵⁾はCaO/Fe₂O₃拡散対について1004~1142°Cで同様の実験を行い、C₂F層の厚みは一様であるが、CF層の厚みは場所により大きく変化し、CF/Fe₂O₃界面は舌状の曲面になることを見いだした。なお、上記の温度範囲ではCF₂は生成しない。Sandwijkらはこの現象をCF結晶中の拡散速度の異方性を仮定して説明している。この考え方をここでも採用するとCF/CF₂界面では(4)によるCFの生成(CF₂→CF)と(3')によるCFの消滅(CF→CF₂)が同時に起こっていることよりCF層におけるCa²⁺の拡散が速い場所ではCF層が厚く、CF₂層が薄くなり、この界面は曲面になるものと考えられる。ところで、この現象を確認するためには、今後CFの単結晶を作製し、結晶面の違いによるCFの成長の異方性、すなわちCF結晶中のCaの拡散速度の違いを検証していく必要がある。

Fig.11に実験により得られた各生成層の厚みの時間的変化を示す。各層の厚みはいずれも反応時間の経過に伴って厚くなっており、しかも層厚の2乗と反応時間との間には直線関係がある。したがって各層の成長過程は拡散律速であると言える。さらに、直線の時間軸切片よりC₂F層とCF₂層はCF層より遅れて生成することがわかる。また、各層の成長速度はCF層が最も速く、CF₂、C₂F層の順に遅くなっている。

ところで、Fig.11の直線関係、 $X_i^2 = k_i t$ 、より

$$k_{C_2F} = 0.25 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k_{CF} = 2.8 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$k_{CF_2} = 0.70 \times 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$$

が得られる。さらに、各相の生成速度(r_i)は式(5)で与えられる。

$$r_i = (\rho_i/M_i) dX_i/dt = (\rho_i k_i^{1/2}/2M_i) \cdot t^{-1/2} [\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}] \dots\dots\dots (5)$$

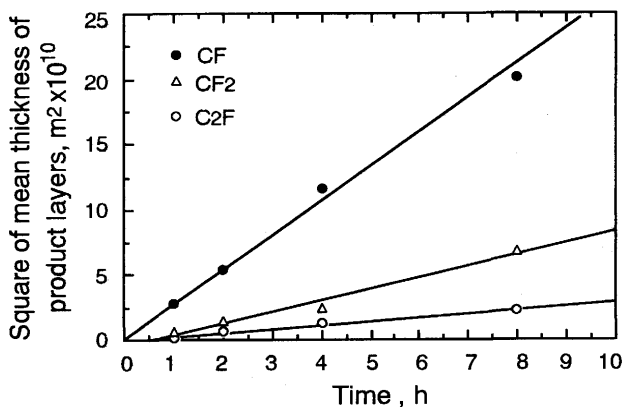


Fig. 11. Time dependence of mean thickness of product layers formed in CaO/Fe₂O₃ couple at 1190°C.

ここで t : 反応時間(h)

X_i : 生成層の厚さ(m)

ρ_i : カルシウムフェライトの密度(kg/m³)

M_i : カルシウムフェライトのモル質量(kg/mol)

ρ_{C_2F}, ρ_{CF} と ρ_{CF_2} の値はそれぞれ $4.475 \times 10^{-3}, 4.759 \times 10^{-3}, 4.948 \times 10^{-3}$ である⁷⁾⁸⁾ので各層の生成速度は

$$r_{C_2F} = 4.12 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

$$r_{CF} = 18.56 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

$$r_{CF_2} = 5.54 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

となる。

また各層の生成速度はそれぞれ

$$r_{C_2F} = r_2' + r_2'' - r_4'$$

$$r_{CF} = r_4 + r_4' - r_2' - r_3'$$

$$r_{CF_2} = r_3' + r_3'' - r_4$$

で表される。さらに各層での電気的中性の条件より、各界面でのC₂Fの生成速度 r_2' と r_2'' 、CFの生成速度 r_4 と r_4' 及びCF₂の生成速度 r_3' と r_3'' について次の関係が成り立つ。

$$r_2' = 3r_2'', \quad r_4 = 3r_4', \quad r_3'' = 3r_3'$$

以上の関係をもとに各反応におけるカルシウムフェライトの生成速度を求めると以下ようになる。

$$r_2' = 9.99 \times 10^{-2} t^{-1/2}, \quad r_2'' = 3.33 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

$$r_3' = 8.31 \times 10^{-2} t^{-1/2}, \quad r_3'' = 24.92 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

$$r_4 = 27.63 \times 10^{-2} t^{-1/2}, \quad r_4' = 9.21 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

C₂FはCaO/C₂F界面とC₂F/CF界面の両界面でそれぞれ r_2' 及び $r_2'' - r_4'$ なる速度で生成する。各生成速度は

$$r_2'' = 3.33 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

$$r_2' - r_4' = 0.78 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

となり、 $r_2'' > r_2' - r_4'$ であるのでCaO相側への成長速度の方が大きい。

CFはC₂F/CF界面とCF/CF₂界面の両界面でそれぞれ $r_4' - r_2'$ 及び $r_4 - r_3'$ なる速度で生成する。各生成速度は

$$r_4' - r_2' = -0.78 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

$$r_4 - r_3' = 19.32 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

となり、CFはC₂F/CF界面では消費される(C₂Fになる)がCF/CF₂界面で生成し、CF₂相側へ成長する。

CF₂はCF/CF₂界面とCF₂/Fe₂O₃界面の両界面でそれぞれ $r_3' - r_4$ 及び r_3'' なる速度で生成する。各生成速度は

$$r_3' - r_4 = -19.32 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

$$r_3'' = 24.92 \times 10^{-2} t^{-1/2}$$

となり、CF/CF₂界面では消費される(CFになる)がCF₂/Fe₂O₃界面で生成し、Fe₂O₃相側へ成長する。

さらに、C₂F層のCaO相側への成長速度に比べてCF₂層のFe₂O₃相側への成長速度が大きいことよりカルシウムフェライトは主にFe₂O₃相側へ成長することがわかる。

なお、以上の説明では、O²⁻イオンの直径が大きいので拡散しにくくなると仮定し、Ca²⁺やFe³⁺が拡散すると述べたが、さらに電子eもCa²⁺やFe³⁺に伴ってカルシウムフェライト結晶の空孔中を拡散するものと考えられる⁹⁾。

4. 結論

拡散対法を使ってCaOとFe₂O₃の間の固相反応によるカルシウムフェライトの生成機構を1190°C、大気中で検討し、以下の結論を得た。

(1) CaOとFe₂O₃の間の反応による初期カルシウムフェライトの生成物はCFである。このCFの生成後、C₂F、CF、CF₂がCaO層からFe₂O₃層へ向けてこの順序で生成する。

(2) C₂F、CF及びCF₂の成長過程はそれぞれの層内のCa²⁺とFe³⁺の拡散が律速である。

(3) C₂F、CF、CF₂の各層の厚みはいずれも反応時間の経過に伴って増加するが、CF層の生成速度が最も大きく、CF₂層、C₂F層がそれに続く。

(4) C₂FはCaO/C₂FとC₂F/CFの両界面で生成するがCaO/C₂F界面におけるCaOとFe₂O₃の反応によるCaO相側への成長速度の方が大きい。CFは最初はCaOとFe₂O₃の反応により生成するが、その後はCF/CF₂界面でCaOとCF₂の反応により生成し、CF₂側へ成長する。CF₂はCF₂/Fe₂O₃界面でCaOとFe₂O₃の反応により生成し、Fe₂O₃側へ成長する。さらに、C₂F層のCaO相側への成長速度に比べてCF₂層のFe₂O₃相側への成長速度が大きいいためカルシウムフェライト層は主にFe₂O₃相側へ成長する。

文 献

- 1) 肥田行博, 岡崎 潤, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, **73** (1987), p.1893
- 2) 高木清一, 平尾次郎, 田中靖久: 鉄と鋼, **54** (1968), p.1217
- 3) E.L-Geassy, A.A., Shehata and K.A., Ezz, S.Y: Iron and Steel Int., **49** (1976), p.427
- 4) Schneider, A. and Koch, K.: Arch. Eisenhüttenwes., **49** (1978), p.469
- 5) A.van Sandwijk and K.Koopmans: Science of Ceramics, **10** (1979), p.403
- 6) B.Phillips and A.Muan: J. Am. Ceram. Soc., **41** (1958), p.445
- 7) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 高木勝博, 品田功一: 鉄と鋼, **55** (1969), p.669
- 8) 今田芳郎: 九州大学卒業論文(1984)
- 9) L. von Bogdandy and H.-J.Engell: 鉄鉱石の還元(森山 昭, 森 滋勝, 荒木和男共訳), (1975), p.149 [養賢堂]