

622,341.1-185,548.73

(15) X線回折による石灰焼結鉱組織の同定について

(石灰焼結鉱に関する研究—II)

富士製鉄, 室蘭製鉄所

工博 城本義光・萩原友郎・岡本 晃

On the Identification of Mineralogical Composition of Lime Sinter by Xray Diffraction.

(Study of lime sinter—II)

Dr. Yoshiteru JYŌMOTO, Tomorō HAGIWARA, and Akira OKAMOTO.

1. 緒 言

従来, 焼結鉱の鉱物組成は主として鉱物顕微鏡を用いて光学的性質, 腐食性等から同定されていたが, これでは平均的な組成を把握するのに, 非常に多くの視野について検討せねばならず, 不便であるのでX線回折による同定法を考案した. これによれば多量の試料を縮分した粉末で測定できるので容易に平均的組成が知られる.

石灰焼結鉱中の主要な鉱物はマグネタイト, ヘマタイト, 2元系ならびに3元系カルシウムフェライトおよびカルシウムシリケートである. これをX線回折にかける際, 問題となるのはヘマタイト, マグネタイトが多く, 比較的量の少ないカルシウムフェライト, カルシウムシリケート等はバックグラウンドにかくれてしまうことである. したがって目的組成を濃化してからX線回折にかけねばならない.

2. 試 料

試料はそれぞれ SiO₂ 5, 6, 7%, CaO/SiO₂ 0.6, 1.2, 1.7, 2.0, 2.4 となるように 30kg 焼結試験鍋にて焼結したものである.

3. 方 法

カルシウムフェライトおよびマトリックスを濃化分離するために前者については還元磁選法, 後者については還元溶解法を用いた.

3.1 カルシウムフェライトの濃化法

焼結鉱を磁選機にかけてマグネタイトを除去した後, 低温にて短時間還元し, ヘマタイトをマグネタイトまで還元し, さらに磁選することによつてヘマタイトをも除去する. この試料をX線回折にかけてカルシウムフェライトを同定した.

焼結鉱→粉碎→第1次磁選(乾式)—(尾鉱分)→低温還元(CO 1l/min, 400°C×20 min)→粉碎→第2次磁選(湿式)—(尾鉱分)→X線回折

3.2 マトリックスの分離法

焼結鉱を高温にて還元し, 酸化鉄を金属鉄まで還元した後, 金属鉄を沃素メタノール溶液にて溶解し, 残渣をX線回折にて同定した.

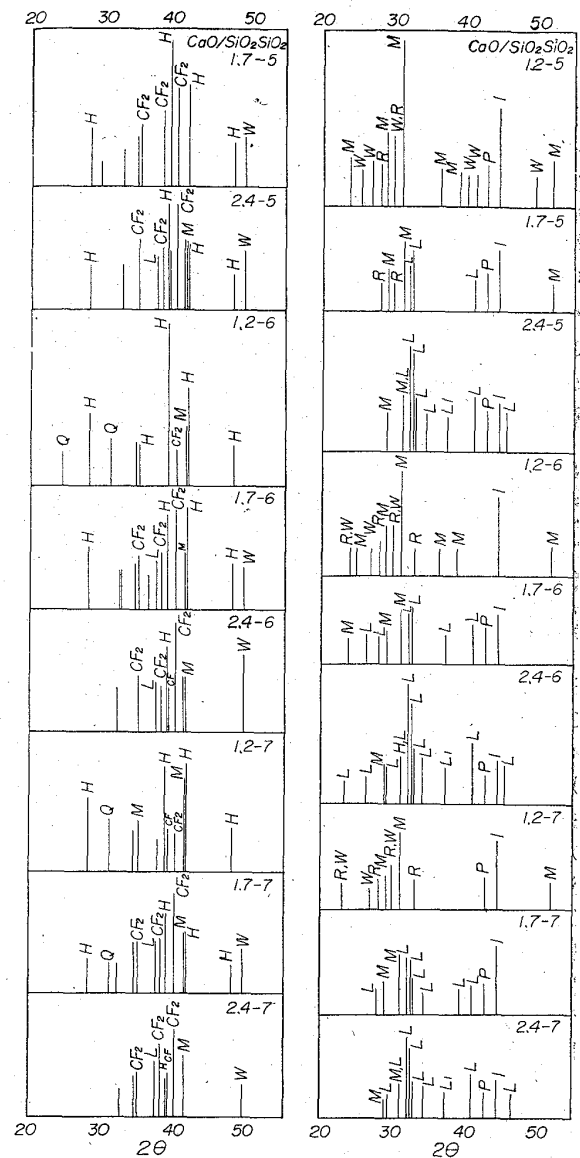
焼結鉱→高温還元(CO 1l/min, 1,100°C×3 hr)→粉碎→沃素メタノール溶解—(残渣)→X線回折

4. 結 果

還元磁選尾鉱と還元溶解残渣のX線回折結果を Fig. 1 に示す.

4.1 カルシウムフェライト

同定されたカルシウムフェライトは主としてヘミカル



CF₂: Hemicalcium ferrite
 CF: Monocalcium ferrite
 H: Hematite M: Magnetite
 Q: Quartz W: Wüstit
 L: Lime olivine
 M: Mellilite R: Rankinite
 W: β Wollastonite
 L: Lime olivine
 P: Periclase I: Iron
 Li: Lime

Magnetic separation tails Solution residues

Fig. 1. Xray diffraction patterns of magnetic separation tails and solution residues.

シウムフェライト(CaO·2Fe₂O₃)であり, 塩基度が2.0以上になるとモノカルシウムフェライト(CaO·Fe₂O₃)が現われた. SiO₂量は組成にあまり影響せず, 塩基度の影響が顕著である. この結果をまとめてカルシウムフェライトと塩基度の関係で示すと Fig. 2 となる. ヘミカルシウムフェライトは塩基度1.6付近より, モノカルシウムフェライトは1.8付近より急激に増加している.

4.2 マトリックス

SiO₂量は生成する組成そのものにはあまり影響しないが, SiO₂量が増えると結晶化が悪くなる傾向がみられる. Fig. 3はマトリックスの組成と塩基度の関係を示したものである. マトリックスの主要組成は低塩基度で

はメリライト, 高塩基度ではライムオリビン (β $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) であり, 両者は塩基度 1.7 で入れかわる. メリライトはこの場合, ゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), オーケルマナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) のいずれか, あるいはこれらの固溶体である.

メリライトは塩基度 1.0 で最大となり, 塩基度が上昇するにつれて減少するものの塩基度 2.6 になつてもまだ存在している. ボラストナイト (β $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) は塩基度 1.0 で, ランキナイト ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) は 1.2 で最大となるが量的にはそれ程多くない. ライムオリビンは塩基度 1.6 より現われて塩基度の上昇とともに増加する.

渡辺らりが Linear analysis 法によりマトリックス各組成の量比を求めた結果によればマトリックスの主要組成は低塩基度ではメリライト, 高塩基度ではライムオリビンである. 両者は塩基度 1.6~1.7 で入れかわるとしており, 本実験の結果とよく一致している.

5. 考 察

5.1 カルシウムフェライトおよびマトリックス

カルシウムフェライトおよびマトリックスを濃化するため, 還元, 磁選等の処理をしたのであるが, 当然こういう処理により鉄物組成そのもの, および量的関係が影響を受けるものと考えられる. 磁選効率は SiO_2 量, 塩基度によつて異なってくるので, Fig. 2 において量的関係は正しく把握できないが, 傾向は知り得るであろう.

マトリックスを分離の際, 1,100°C で還元したが, この際マトリックス中に入つた鉄酸化物は還元を受けたと考えられ, さらに透過検鏡でもマトリックス中に相当 Fe が入つているようなので, もともとの焼結鉄中の組成としてはメリライトは鉄ゲーレンナイトとするのがよいと思われる.

5.2 CaO の分配

焼結鉄に添加された CaO はカルシウムフェライト中, マトリックス中およびマグネタイト中に固溶する CaO として分配されるが, この他, 他の成分と未反応の遊離 CaO も存在する. これがどのように分配されるかについて調べてみた.

5.2.1 マグネタイトに固溶した CaO

マグネタイトの格子常数から CaO の固溶度を求めた結果²⁾ によると Fig. 4 に示されるように, 焼結鉄中の CaO のうちマグネタイトに固溶されるものはわずかである.

5.2.2 カルシウムフェライト中の CaO

カルシウムフェライトは金属鉄まで還元すれば, 遊離 CaO を生成するはずであるから, 還元前後の遊離 CaO を定量することによりカルシウムフェライト中の CaO が求められる. 他にマグネタイトに固溶した CaO も遊離 CaO 化するが, わずかであるのでカルシウムフェライト中の CaO に含めた. 試料としてはなるべく遊離 CaO の少ない部分をとつた.

5.2.3 マトリックス中の CaO

全 CaO からカルシウムフェライト中の CaO および遊離 CaO を差し引いた残りとして求めた.

5.2.4 遊離 CaO

前記カルシウムフェライト中の CaO を求めたときの

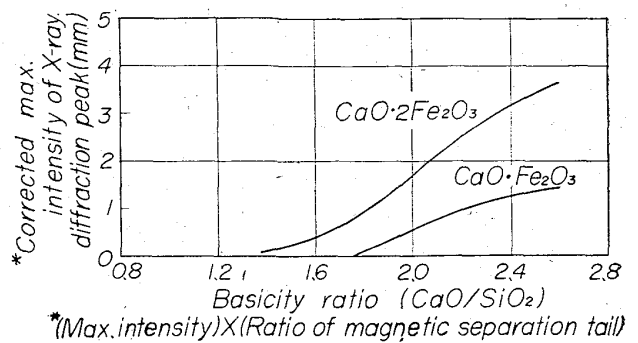


Fig. 2. Relation between basicity and hemi- and mono-calcium ferrite.

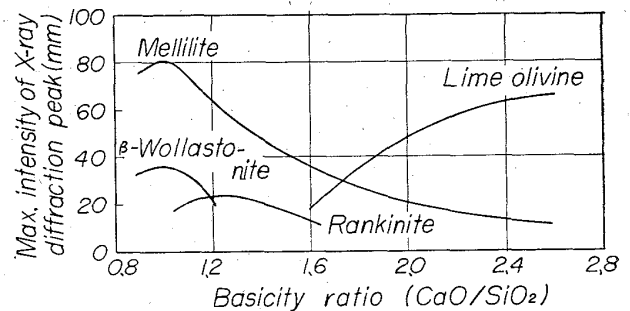


Fig. 3. Relation between basicity ratio and mineralogical phases of matrix.

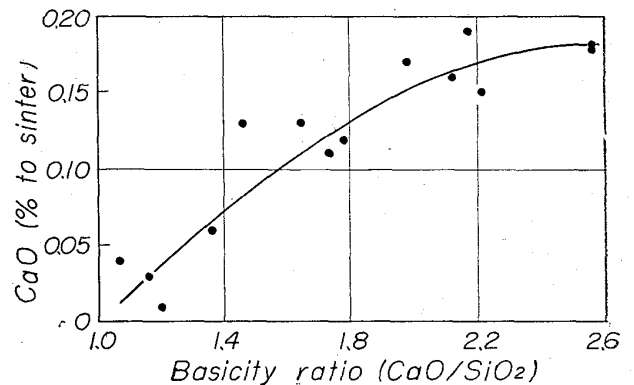


Fig. 4. Relation between basicity and CaO soluted in magnetite.

試料焼結鉄 (遊離 CaO の少ないもの) 中の固定 CaO (カルシウムフェライト中およびマトリックス中の CaO) を原焼結鉄中の値に換算し, これと原焼結鉄中の全 CaO との差から求めた.

5.2.5

Fig. 5 に 5.2.2~4 の CaO 量と塩基度との関係を示した. マトリックス中の CaO は塩基度の増加とともに増し塩基度 1.7 あたりで飽和する. これに対してカルシウムフェライト中の CaO は塩基度 1.7 あたりから現われて塩基度の増加につれて増す. この傾向は SiO_2 量が変わつても同じで, とくにマトリックス中 CaO の飽和値は SiO_2 の約 1.7 倍, モル比で約 2 倍である. 一方遊離 CaO は SiO_2 量が高いほど低い塩基度から現われ, SiO_2

622.341.1-185:548.73
(16) 石灰焼結鉱の性状と鉱物組成の
関係について

(石灰焼結鉱に関する研究—Ⅲ)

富士製鉄, 室蘭製鉄所 工博 城本 義光
" 中央研究所 工博 西田 信直
" 室蘭製鉄所 ○萩原 友郎

On the Relation between the Properties and
the Mineralogical Composition of Lime Sinter.
(Study of lime sinter—Ⅲ)

Dr. Yoshiteru JYŌMOTO, Dr. Nobunao NISHIDA
and Tomorō HAGIWARA.

1. 緒 言

石灰焼結鉱の性状と鉱物組成の関係については、すで
にいくつかの報告があるが、これらをもとに、第I, II
報で報告した性状と組成の関連について検討し、あわせて
高炉操業への影響を考察した。

2. 塩基度による鉱物組成の変化

カルシウムフェライトと、ライムオリビン ($2CaO \cdot SiO_2$) は塩基度増大とともに増加し、非晶質の硅酸塩類
は塩基度の増大とともにはじめは増加し、最大値に到達
後減少するといわれる^{1)~4)}。本研究によれば塩基度 1.0
付近まではメリライト等が増加して、その後徐々に減少
し、塩基度 1.6あたりよりライムオリビンが増加して両
者の量的関係は塩基度 1.7で逆転する。この状況は渡辺
ら⁵⁾の結果と一致するが、ライムオリビンは還元磁選濃
化処理時の 400°C 還元後すでにX線的に検出されてい
るのに、メリライト等は還元溶解濃化処理時の 1100°C
還元後でなければ検出されないで、メリライト類は焼
結鉱中では非晶質または結晶度の低い形で存在してい
るものと考えられる。またカルシウムフェライトは塩基度
1.4 付近からX線的に検出されたが、検鏡結果ではより
低塩基度より存在しており、ライムオリビンについても
同様である。これらをあわせて考えれば過去の報告と一
致すると考えられる。

次に SiO_2 量の影響については、Fig. 1 のように SiO_2
量の多いほど、ライムオリビンおよびメリライトのX線
回折強度が低下していることから、非晶質スラグの量を
相対的に増すものと考えられる。 SiO_2 が多いと同一塩
基度でもスラグ量が増加して鉱石粒との接触が促進さ
れ、Fe をより多量にとかし、ライムオリビン等の晶出
を妨げるものであろう。

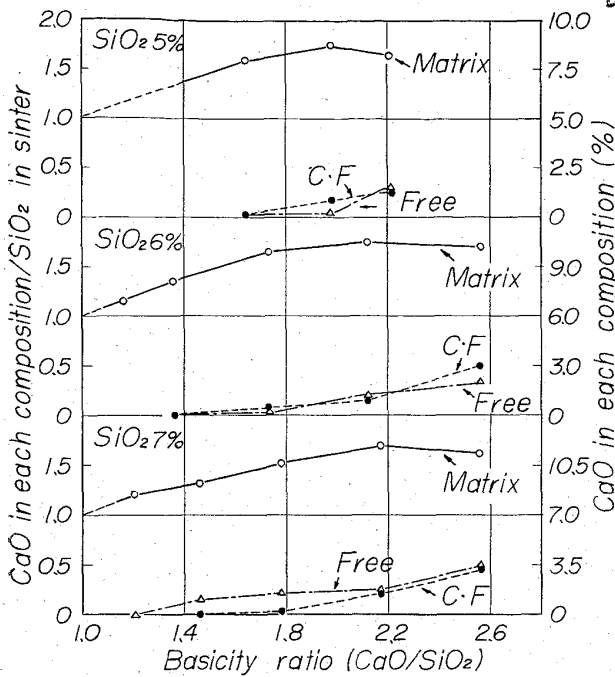


Fig. 5. Distribution of CaO to matrix, calcium ferrite and free lime.

7% では塩基度 1.4 ですでに存在する。これは SiO_2 量
が多いほど、同一塩基度での石灰石添加量が増すため
である。

6. 結 言

焼結原料に添加された石灰は焼成されて CaO となり、
 $2CaO \cdot SiO_2$ のモル比に相当するまで優先的にマトリッ
クスに入る。その鉱物形態は低塩基度ではメリライト、
高塩基度ではライムオリビンが主となり、両者の量比は
塩基度 1.7 付近でいれかわる。本実験結果から見ればマ
トリックス中に CaO が飽和した後に CaO は酸化鉄と
結合して、まずヘミカルシウムフェライトとなり、つい
でモノカルシウムフェライトが生成し、急激に増加する
のは、前者は塩基度 1.6 付近、後者は 1.8 付近からで
ある。マグネタイト中に固溶する CaO はわずかであるが、
遊離 CaO は SiO_2 5% のときは塩基度 2.0 以上で現わ
れ、 SiO_2 7% では塩基度 1.4 ですでに存在し、 SiO_2 量
が多いほどより低い塩基度で生ずる。

文 献

- 1) 渡辺正次郎他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1563
- 2) 富士室蘭: 学振 54 委資料, 949

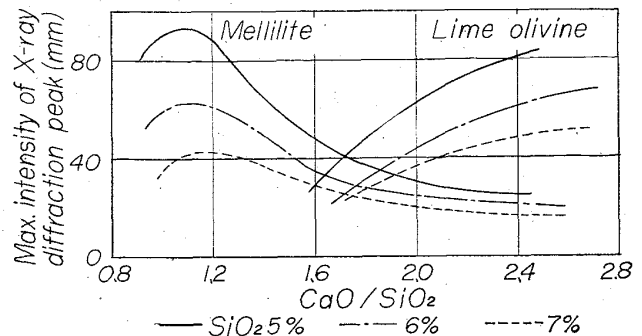


Fig. 1. Relation between basicity ratio, SiO_2 % and crystalline phases of matrix.