

.....
論 文
.....

70627

塩基度 1.2 前後の自溶性焼結鉍の焼結機構*

小島鴻次郎**・永野 恭一***・稲角 忠弘***

岸 忠男***・品田 功一***

Sintering Mechanism of Self-fluxed Sinter with Basicity of About 1.2

Kojiro KOJIMA, Kyoichi NAGANO, Tadahiro INAZUMI,
Tadao KISHI, and Koichi SHINADA

Synopsis:

Process of mineral formation of sinter with a basicity of about 1.2 was studied by specimens obtained from the sintering-interruption experiment, re-treatment(re-heating) of commercially produced sinter and various test-pan sinter test. Phase of sinter, which was fired well, consisted of magnetite and silicate glass. Petrogeny and deficiency of firing were reflected in the distribution of the calcium ferrites. The mechanism of sintering was elucidated theoretically by using phase diagrams. Formation of liquid at relatively lower temperature depended on a oxygen potential (Fe^{++}/Fe^{+++} ratio) of the condensed system; in the case of higher oxygen potential, liquid of calcium ferrite (β) was formed and in the case of lower potential, liquid of silicate (γ) was formed. At initial stage of the sintering process (in the case of basicity about 1.2) more amount of liquid of calcium ferrite (β) was formed than that of liquid of silicate (γ), but at the latter stage, liquid of silicate (γ) increased by transition of Fe^{+++} to Fe^{++} . At higher temperature these two kinds of liquid reacted each other and interacted and liquid of calcium ferrite (β) tended to decrease. The proper phase of well-fired sinter consisted of magnetite and silicate, which resulted in well assimilation of these liquids.

(Received Apr. 6, 1970)

1. 緒 言

LD転炉の普及とともに溶銑の需要が増し、高炉の高炉安定が従来以上に切実なものとなっている。それとともに高炉の主原料である焼結鉍の性状が重視され、燃料原単位や生産率などを加味してコストと品質の両面を満足する操業法を確立するための方策がもとめられている。このためにはきめの細かい操業を行なう必要があるが、それには焼結がどのようにして起こり、その性状を支配している基本的因子が何であるかを解明しておく必要がある。

焼結過程の基礎的研究として物理的ないしは化学工学的研究は早くから行なわれ、層内の温度分布、通気などに関する一般的な現象はほぼ把握されている。ところが焼結がどのようにして進むかという具体的な問題になるとさらに焼結過程について掘り下げた研究が必要である。鉄鉍石の焼結は一般に不均・不完全反応であり、したがって原料条件、焼結条件が製品の性状に敏感に反映

する。このような複雑な反応および製品の解析には微視的な鉍物の生成機構を明らかにすることがまず基本的には必要である。従来から鉍物学的ないしは鉍物化学的観点からの研究があるが^{2)~5)}、自溶性焼結鉍の特徴として多数の相(鉍物)が現われることとカルシウムフェライトという難解な鉍物を含むという理由から解析がむずかしく研究も十分に進められているとはいえない。

著者らは、このような観点から塩基度約1.2の自溶性焼結鉍の顕微鏡組織(鉍物組織)を観察し、その生成過程および生成条件について検討した結果、焼結鉍の生成機構に関する2, 3の知見が得られた^{6)~8)}ので以下にまとめて報告する。

* 昭和44年4月本会講演大会にて発表
昭和45年4月6日受付

** 新日本製鉄(株)中央研究所 工博

*** 新日本製鉄(株)中央研究所

2. 焼結過程における鉍物組織の変化について

2.1 実験の目的

自溶性焼結鉍の焼結反応は固相反応としての拡散結合は非常に少なく、大部分は熔融相を介しての結合であるので、融液の果たす役割りが重要であると考えられる。すなわち反応時間が短く、しかも完全熔融状態になるまで加熱されないで部分的に生成した融液を介して結合が進んでいく⁴⁾のであるから、融液の発生仕方および融液間の反応および合体の過程を十分に検討する必要がある。著者らはこのような観点から 3 種の実験を行なった。すなわち、

(I) 焼結中断試料による焼結過程の鉍物組織の変化を検討する実験

融液の発生条件および生成した融液の同化の過程を調べるために、焼結を途中で中断して急冷し、未焼部から焼結完了部へかけての鉍物組織の変化を観察した。

(II) 十分に焼結された標準的焼結鉍組織はどのようなものであるかを検討する実験

焼結反応は反応時間が短く、急熱急冷という特異な過程を経て生成するので、生成物も不均一で複雑な組織になっていることが多い。すなわち反応生成物(焼結鉍)は化学反応的には準安定相である。したがってこれを再加熱すれば安定相としての平衡状態に近づいていく、そこで焼結鉍の高温での再熱処理実験および熔融実験を行ない、鉍物組織の均質化を検討した。

(III) 原料条件、焼結条件と焼結鉍の鉍物組織との関係を見出すための実験

実際焼結鉍は原料条件、焼結条件によって焼け方が変化するが焼結のよい場合、悪い場合の鉍物組織はどのようなものであるかを調べた。

まず(I)、(II)の実験によつて焼結の進行過程および鉍物組織の形成過程についての基本的な事項を明らかにし、(III)の実験試料から原料条件、焼結条件によつて実際焼結鉍の組織がどのような範囲で変化しており焼結組織の面から焼結の進行をどう解釈すべきかを検討した。

2.2 焼結初期過程での鉍物組織の変化

2.2.1 実験試料の採取および実験方法

名古屋製鉄所 No 2 DL 焼結機で点火炉を出た直後のパレットの中央部に直径 180 mm の鋼管をうち込み、パレットが焼結機の中央部付近まで進行してきたところで鋼管ごと焼結鉍を引き出し放冷した。試料は常温になってから樹脂で固め、試料の中心部から 2 本の 15 mm 角の柱状試料を切り出した。2 本の角柱状試料はさらに 10 mm 高さで高さ方向に切断し、一方はそれぞれの方

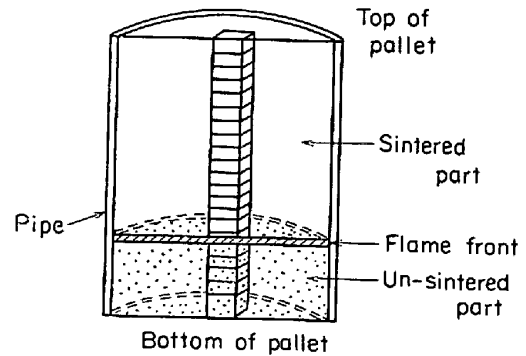


Fig. 1. Schematic sketch showing the location where the test specimens were taken from a columnar sinter sample obtained during the sintering-interruption experiment.

Table 1. Average chemical composition of sinters used for sintering-interrupted experiment (%).

T. Fe	FeO	Si ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
60.4	12.04	4.77	5.96	1.28	1.06	1.25

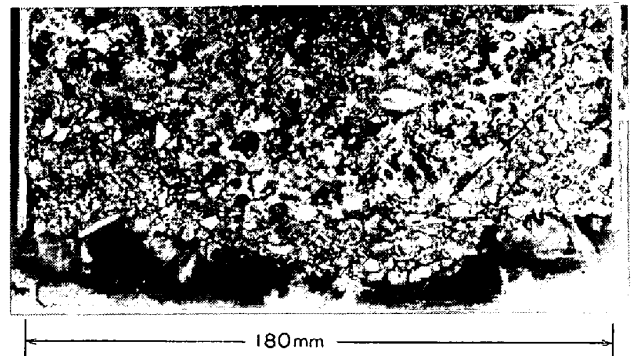


Photo. 1. Columnar sample of sintering-interruption experiment.

Dotted line shows flame front.

試料 (15×10 mm) を微粉碎して X 線回折、分析に供試した。もう 1 本はそれをさらに樹脂に埋めて研磨し顕微鏡観察に供試した (Fig. 1)。X 線回折では鉍物の同定を行なうと同時にピーク高さによる定量を行なった。なお焼結機操業時の焼結鉍の平均化学組成を Table 1 に示す。

2.2.2 実験結果

Photo. 1 に焼結中断試料のマクロ写真を示す。上部は焼結の完了部であり、下部の白い石灰石の見える部分が未焼部である。未焼部は見かけ上密な充填層をなしているのに対し、焼結が完了した部分には非常に多くの空洞が生じたのがみられ、いわば海綿状の構造になっている。

未焼部から焼結完了部へかけての鉍物の変化を Fig. 2

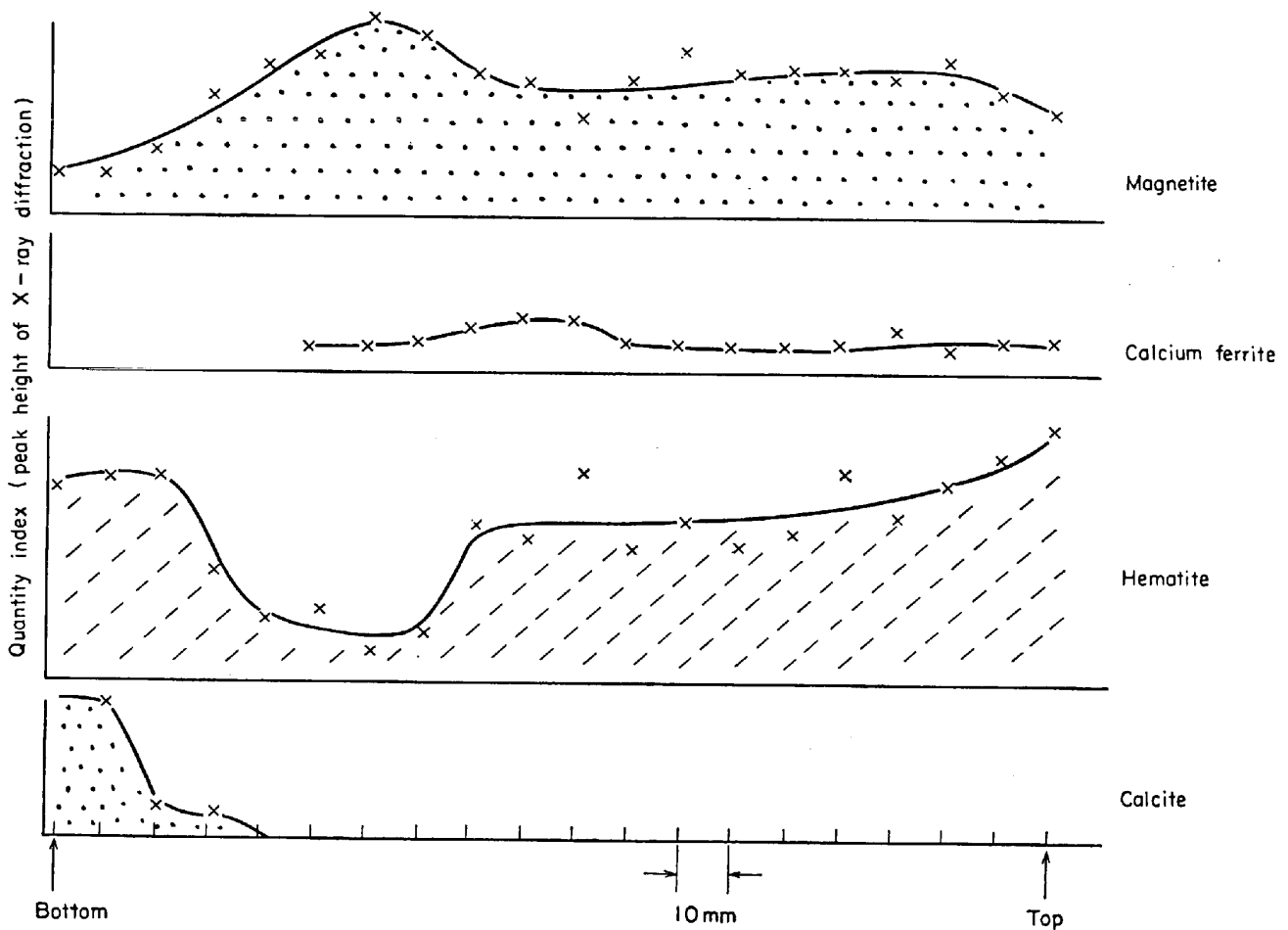


Fig. 2. The change of mineral composition during sintering.

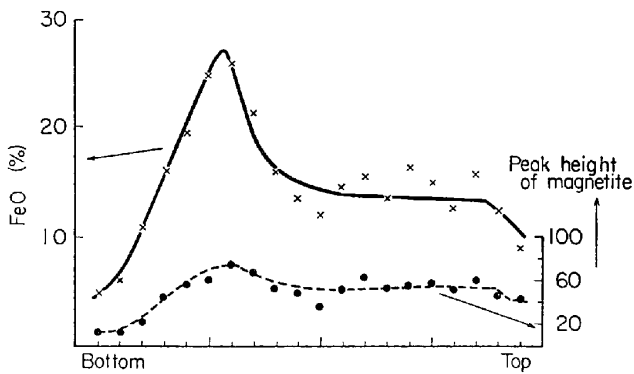


Fig. 3. Change of FeO (%) and magnetite content during sintering.

お焼結完了部では場所によらず大体一定した鉱物組成になっているが、上層部（パレット表層部）だけは特にヘマタイト量が多い。以上の焼結の進行にともなう鉱物変化を湿式分析の FeO(%) と対応させると Fig. 3 に示すように、FeO(%) の変動はマグネタイト量の動きにほぼ一致している。

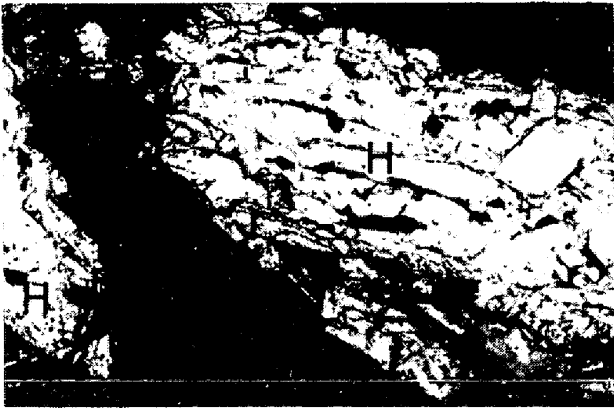
に示す。最初褐鉄鉱の分解によるヘマタイト量の増加があり、分解が終わってしばらく後に石灰石の分解が起こっている。石灰石の分解は急激に行なわれ、それが終わる時期になつてヘマタイトが急激に減少し、マグネタイトが増す。すなわち石灰石の分解が終わる時期になつてはじめて酸化鉄の還元が進む形になっている。冷却過程にはいつて再び酸化反応が起こり、ヘマタイトが生成してヘマタイト量が増大しマグネタイト量は減少する。な



×80 (3/5)

R : returned sinter P : pore of the returned sinter
F : fines of crude ore

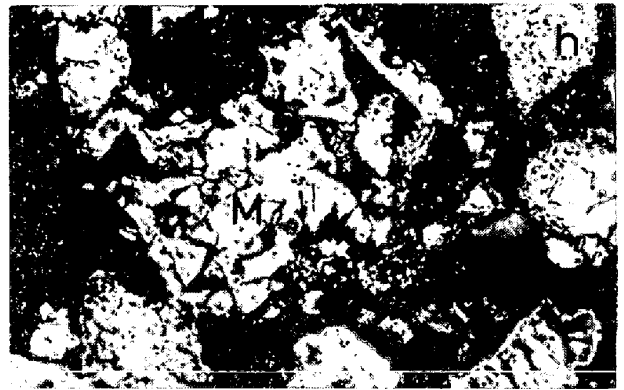
Photo. 2. Microstructure of raw mix.



×100 (3/5)

H : hematite r : reduced part of hematite Q : quartz

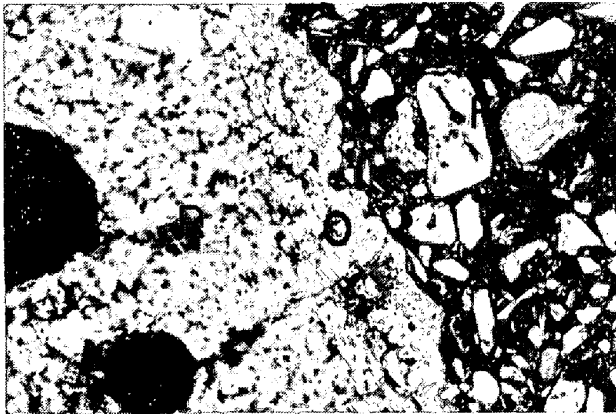
Photo. 3. Reduction by gas before melt formation.



×400 (3/5)

M : grey part, magnetite g : dark part, silicate glass
h : white part, hematite

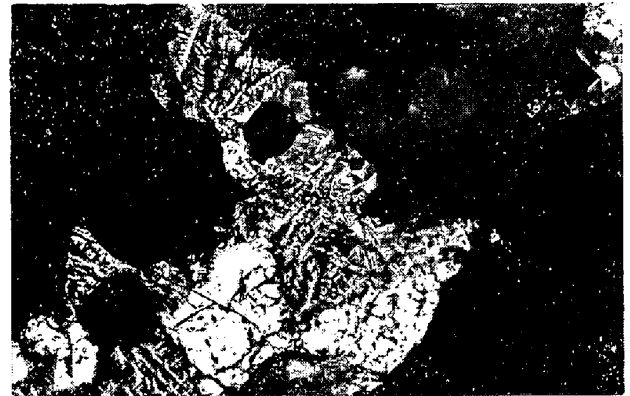
Photo. 6. Structure characterized by silicate glass and partly dissolved magnetites at the initial stage of sintering.



×100 (3/5)

R : returned sinter O : oxidation belt where is surface of returned sinter P : pore of the returned sinter F : fines of crude ore

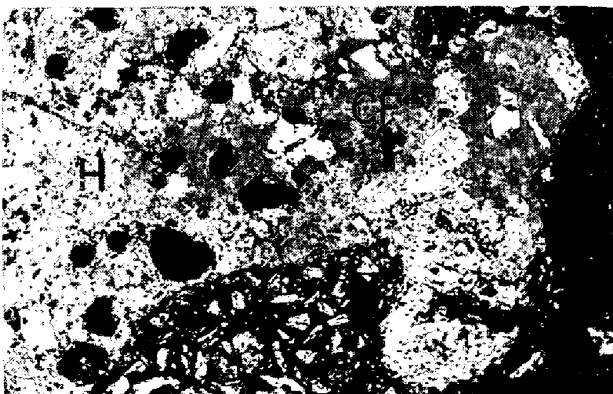
Photo. 4. Oxidation by hot air before melt formation.



×100 (3/5)

Grey : quartz, Whitish grey : magnetite, White : hematite
Black : pore

Photo. 7. Iron oxide dendrites precipitated in quartz at the initial stage of sintering.



×400 (3/5)

H : white part, hematite
CF : grey part, calcium ferrite

Photo. 5. Structure characterized by acicular calcium ferrites and partly dissolved hematites at the initial stage of sintering.



×400 (3/5)

Photo. 8. Coke ash observed at the initial stage of sintering.

次に未焼部から焼結完了部へかけての鉱物組織の変化を追跡した。以下その結果を順を追って述べる。

(1) 生原料の状態

未焼部である生原料層のマイクロ観察を Photo. 2 に示す。粗粒子（新原料、返鉱、石灰石、コークスなど）のまわりに微粒子が付着して一種の擬似凝集粒子をなしている。微粒子はほとんど粗粒子の凹部を埋めるようにして凝集している。

(2) メルト・フォーメーション以前の酸化鉄の酸化還元

高温溶融帯に先立ち強還元性帯が生成することはすでに知られている⁴⁾。しかしながらコークス量が少ない場合にはこの還元は少ないといわれている。従来のこの結果は全体としての傾向で、局部的にみる場合にはコークスの近辺とそうでないところでは酸化鉄に作用する雰囲気酸素ポテンシャルが異なる。したがってメルト・フォーメーション以前に局部的に不均一な酸化還元反応が起こっている。Photo. 3 は還元を受けた部分であり、Photo. 4 は酸化された所である。統計的に全体としてみると還元を受けている組織が多くなっている。Photo. 3 はヘマタイトの粗粒の周辺部だけがガス還元でマグネタイトになっている。Photo. 4 は返鉱の表面および粉鉱が酸化を受けてヘマタイトに酸化している様子が明確に観察できる。

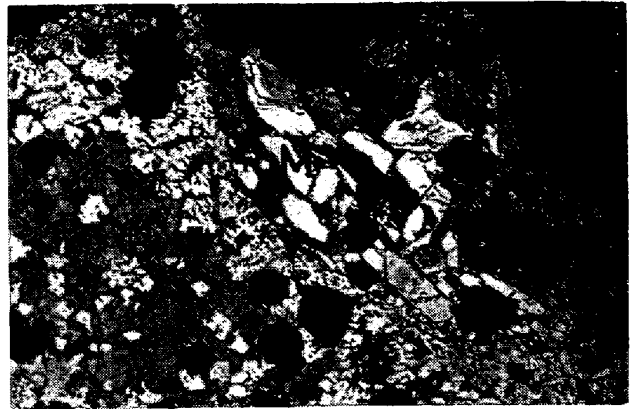
(3) メルト・フォーメーション初期に見られる組織

観察される組織を分類すれば以下のようになる。

① 浸食されて溶損した形状のヘマタイトとそれを取りまく微針状のカルシウムフェライトからなる組織。(Photo. 5) この組織の特徴は多かれ少なかれ常にヘマタイトを共生していることである。またマグネタイトを少し伴っていることもある。

② ヘマタイトが少なく、マグネタイトの多い部分でガラス質スラグでマグネタイトが結合されている組織。(Photo. 6) マグネタイトの多くは丸味を帯びている。

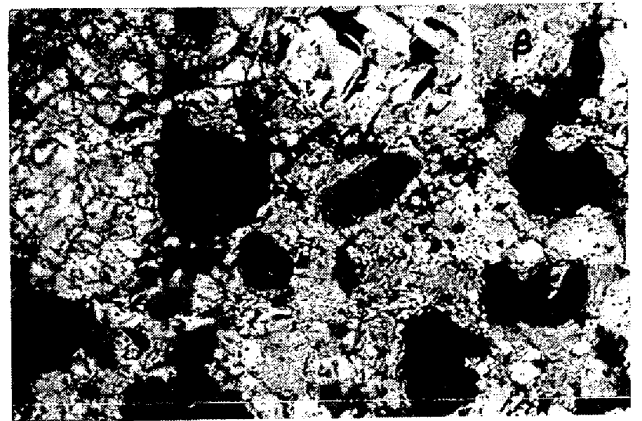
③ 石英の粗粒子はほぼ原型を保っている。石英がヘマタイトと共存している所では反応は起こっていない。これに反してマグネタイトと接触している場合には Photo. 7 に示す酸化鉄のデンドライトが氷の花のように石英粒子中に析出している場合が多い。石英粒子がもとの粒子の形をとどめているということは、これらが完全溶融に達したものとは考えられず、酸化鉄が石英中に Fe^{++} として拡散して融点が下がり、半溶融状態になってさらに Fe^{++} の拡散が進んだものが冷却凝固して酸化鉄をデンドライト状に晶出させたものと考えられる。酸化鉄と石英がどのようにして反応を開始し、低融点物質



×100 (3/5)

R : returned sinter, M : newly sintered part

Photo. 9. Contact boundary of returned sinter and newly sintered part.



×100 (3/5)

γ : structure from melt which characteristic is paragenesis of magnetite and silicate (glass) matrix.

β : structure from melt which characteristic is paragenesis of hematite and calcium ferrite matrix.

Photo. 10. Contact boundary of two kinds of structure.

を形成していくかを示す一つの注目すべき組織である。

④ ヘマタイトの微粒子がガラス質スラグで結合されている組織。この組織の特徴は酸化鉄に対するスラグの量が少なく、小さな気孔が多い。褐鉄鉱の分解した場合にみられる。

⑤ コークス灰近辺の酸化鉄は強い還元を受けており一部ウスタイトがあり、スラグ量が多い。(Photo. 8)

以上いろいろな型の組織が観察されたが、一般的にみられるのは①と②と⑤で、メルト・フォーメーション初期には①の型の組織が主体である。このようにいろいろな組織が現われるのは、燃料コークスも含めた原料の局所的な偏りおよび通気のかたよりによるものと考えられる。一方このような融液の発生は返鉱部からではなく微粉の所から生成する場合が多いことが確認できた。(Photo. 9)

Table 2. Treatment conditions and mineral change of sinter.

No	Condition of treatment			Quantity index of minerals*			Difference of O ₂ (%)
	Temperature	Time	Atmosphere	Haematite	Magnetite	Ferrite	
1	1 250°C	30 min	N ₂	20.5	60.0	—	-1.57
2	1 300°C	30 min	N ₂	11.4	70.0	—	-2.79
3	1 350°C	30 min	N ₂	1.7	73.3	—	-4.34
4	1 200°C	30 min	Air	55.9	13.3	3.0	—
5	1 300°C	30 min	Air	53.6	10.0	1.5	+4.92
6	1 350°C	30 min	Air	54.2	8.3	1.5	+4.79
	un-disposition			32.6	46.2	1.0	0

* Peak height of X-ray diffraction

Table 3. Average chemical composition of sinter used for after-disposition experiment (%).

Total Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
61.0	9.02	4.17	5.20	1.20	0.51	1.30

(4) スラグ同化過程にみられる組織

加熱とともに融液が脈石および酸化鉄の一部を溶かし融液量が増してくると、局所的に賦存していた融液間の反応および合体が起こる。Photo. 10 に2つの系統の異なる融液が会合している組織を示す。写真の右側のβの部分では酸化鉄としてヘマタイトが多くカルシウム・フェライト系の組織があり、左側のγの部分ではヘマタイトがなくマグネタイトとシリケート質ガラスおよびシリケートをマトリックスとした組織になつており、両組織とも酸化鉄の形態から判断すると融液がすでに発生した部分であることがわかる。このように一方はカルシウム・フェライトを伴い、他方はほとんどカルシウム・フェライトを含まないことは対照的である。

つづいて、さらに焼結が進んだ部分を観察すると、カルシウム・フェライト系の組織が減少しており、シリケート質ガラスをマトリックスとした組織が増してこれが主要組織になつている。またカルシウム・フェライトを伴う組織は局所的になり、カルシウム・フェライトは微針状から樹枝状または板状に発達しマグネタイトとの共生が増す傾向にある。

2.3 十分に焼結した標準的焼結鉱の鉱物組織

2.3.1 再加熱処理実験

(1) 実験方法

空気中もしくは窒素雰囲気中で実際焼結鉱の再加熱処理実験を行なつた。処理条件を Table 2 に示す。試料は現場DL焼結機で採取した製品焼結鉱を使つた。1回

の実験回数3個とした。焼結塊の大きさは15~20 mm の間のものを選んだ。供試試料の平均の化学組成を Table 3 に示す。

処理後の試料は一部を樹脂に埋め込み研磨して鉱物組織をしらべ、他の一部は粉末にしてX線回折を行ない鉱物の定量を行なつた。なお処理前後に試料の秤量を行ない、処理による酸化量ないしは還元量を算出した。

(2) 実験結果

Table 2 に加熱処理による焼結鉱の鉱物変化を示す。窒素雰囲気中で処理したものでは、マグネタイトが増加してヘマタイトが減少し、カルシウム・フェライトは消失する。ヘマタイト量は処理温度が高いものほど少なくなつている。一方空気中で処理すると、逆にヘマタイトが主要鉱物になり、マグネタイトは減少する。カルシウム・フェライトはわずかに残るが処理温度が高いものほど含有量は低下する。なおカルシウム・フェライトは出発試料より多くなつていような数値もあるが、この理由については後に考察する。

処理前後の鉱物組織の変化を Photo. 11 に示す。未処理の供試焼結鉱の組織は局所的に異なつた複雑な組織(Photo. 11 (1))になつているが、これを高温加熱処理した後では一般に全体として平均化した様な組織になつた(Photo. 11 (2), (3), (4))。窒素雰囲気中で処理したものではカルシウム・フェライトは消失してマトリックスは全体にシリケート質ガラスになつている。酸化鉄の形態、ヘマタイトとマグネタイトの量は処理温度によつて変わる。1 250°C では酸化鉄の粒径がまだ大小揃いでヘマタイトの残存量も比較的多い。1 300°C, 1 350°C 処理の試料ではヘマタイト量も減少し粒径も一樣になつてきている。特に1 350°C 処理の試料ではほとんどがマグネタイトでヘマタイトはわずかにマグネタイト粒子中に線状に含まれているだけで、独立したヘマタイト粒子は観察できない。一方空気中で処理したものの組織を Photo. 11 に示す。窒素雰囲気中で処理したものと違う点

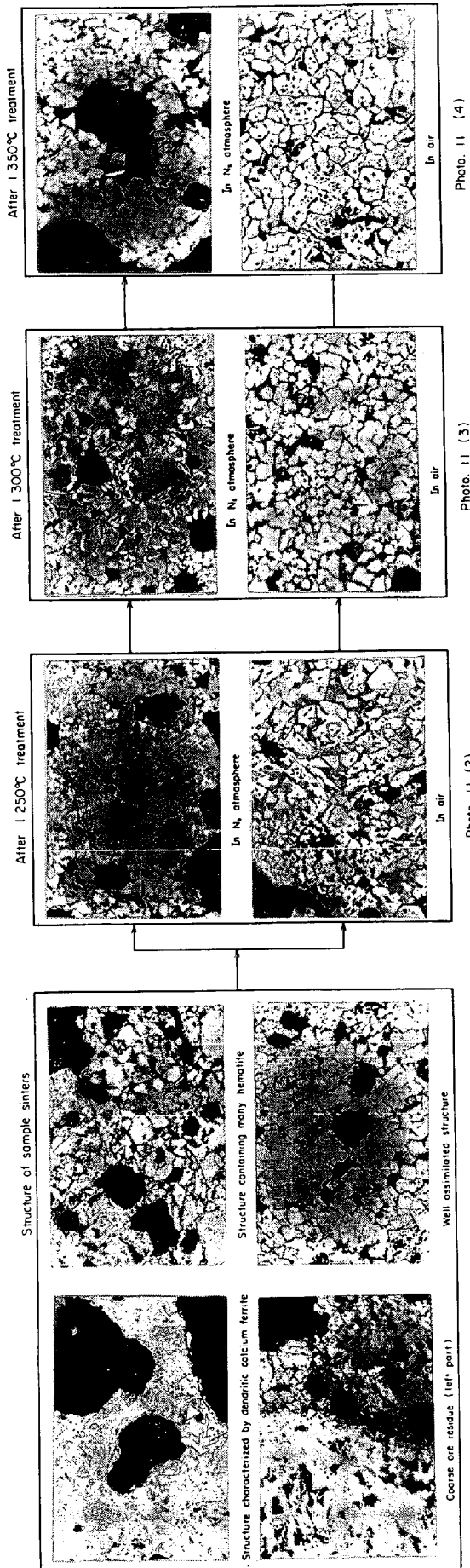


Photo. 11. Structural change of sinter by re-heating.

はヘマタイトが全面に多量に含まれ、また少量のカルシウムフェライトをマトリックスとする組織がみられることである。ただマトリックスの大部分はやはりシリケート質ガラスから成っている。ヘマタイトは再結晶化が起こっており、処理温度の高いものでは個々の結晶粒子は丸味を帯びてきてスラグの多いペレットに類似の組織になつている。

これらの結果から、塩基度 1.2 付近の焼結鉱の平衡的組織は、酸化鉄を主体としてマトリックスがシリケート質ガラスで構成されたものであり、全体として不均一で局部的に異なつた組織ができるのは同化 (assimilation⁹⁾) が十分に進んでいないためであると結論できる。なおマトリックスの主体はシリケート質ガラスであるが処理雰囲気酸素ポテンシャルの高い場合には少量のカルシウムフェライトを伴う。

2.3.2 溶融実験

(1) 実験方法

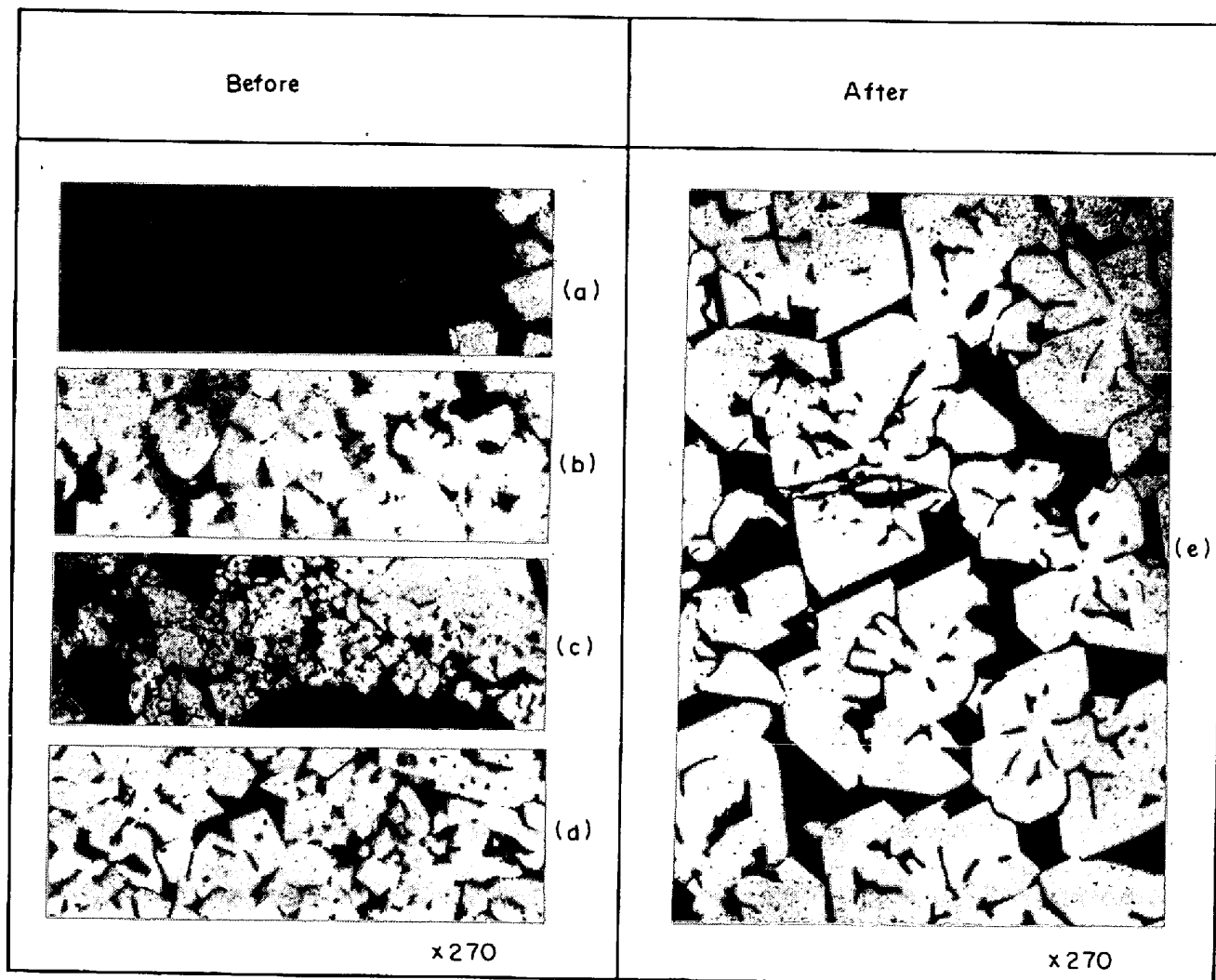
現場焼結鉱を微粉碎し白金るつぽに入れ電気炉で完全溶融後空冷固化させ、その溶融固化物の鉱物組織を検討した。溶融温度は 1 550°C で保持し、それを空冷した。冷却条件はほぼ実際の焼結条件に合っている。なお試料重量は 5 g であり、その平均化学組成を Table 4 に示す。得られた合成試料は一部を樹脂に埋め込み研磨して顕微鏡観察を行なうとともに、一部を粉末にして X 線回折、FeO 分析を行なつた。

(2) 実験結果

溶融前後の試料の X 線回折の結果を Table 5 に示す。溶融前にはメリライト、ダイカルシウムシリケート、カルシウム・フェライトなど非常に多くの鉱物がでていたのが、溶融後はほとんどがマグネタイトでわずかのヘマタイトとシリケートのピークが出ているだけである。顕微鏡組織の変化を Photo. 12 に示す。溶融前の組織は局部的に異なる複雑な組織になつており、(Photo. 12 (a)~(d)) カルシウム・フェライトを伴う組織も一部見られる。溶融後の組織は全体として均一でマグネタイトとシリケート質ガラスをマトリックスとする組織になつている (Photo. 12 (e))。この組織は酸化鉄の形態を別にすれば 1 350°C で空素雰囲気中で再加熱処理した塩基度 1.2 の焼結鉱の組織とよく一致している。

Table 4. Average chemical composition of sinter used for fusion experiment (%).

Total Fe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
59.17	13.37	5.55	6.95	0.94	1.65	1.19



(a) : Magnetite-glass-melilite (b) : Magnetite-calcium ferrite-glass
 (c) : Hematite-glass (d) : Magnetite-glass (e) : Magnetite-glass
 Photo. 12. Structure of sinter before and after fusion.

以上の結果から、焼結鉱の組織が複雑で局所的に異なつた不均一組織になるのは反応が平衡状態から離れているため、平衡の極限として溶融合成試料を標準組織(normalized constitution)としてはマグネタイトとシリケート質ガラスの組織であると結論できる。

2.4 原料条件、焼結条件と焼結鉱の鉱物組織との関係

2.4.1 実験方法

原料条件として原料の磁鉄鉱含有量に相当する* 磁鉄率およびコークス配合量の2要因を取りあげた。各配合原料の磁鉄鉱の配合割合を Table 6 に示す。コークス配合量は 3, 4, 5% の3水準にとつた。焼結は 30 kg 焼結試験鍋を使用した。層厚は 300 mm, 負圧は 800 mmAq 一定である。焼結試験結果は既報⁹⁾のとおりであ

* 磁鉄率: 次式で示す。全量マグネタイトで 100% になる。

$$\frac{2.332 \times \text{FeO}(\%) }{\text{T.Fe}(\%)} \times 100 = \text{磁鉄率}(\%)$$

る。焼結鉱は一部樹脂に埋め込み研磨して鉱物組織を観察するとともに、一部は微粉碎してX線回折および化学分析に供試した。

2.4.2 実験結果

得られた焼結鉱の化学成分を Table 6 に示す。一般にコークス配合量と FeO(%) とは比例関係にあり、またコークス配合量の少ない場合には FeO(%) は原料中の磁鉄率に強く依存する。X線回折による鉱物(特にヘマタイト)の定量を行なつた結果、ヘマタイト量と FeO(%) との間に非常に強い逆相関関係が認められる(Fig. 4)。コークス配合量とヘマタイト量との関係を Fig. 5 に示す。コークス配合量を多くするほど製品焼結鉱中のヘマタイト量が減少し、しかもコークス配合量一定の中でのバラツキの幅がせばまっている。さらにこの関係を原料磁鉄率をパラメーターとしてみなおすと Fig.

Table 5. Mineral constitution of sinters before and after fusion.

	before		after	
	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
CF	8.35	2		
CF				
M, CF	4.86	15	4.86	17
H	3.68	35		
	3.50	2		
	3.30	2		
CF	3.21	3		
C ₂ S	3.02	6		
M, CF	2.97	50	2.97	69
G	2.86	1		
C ₂ S	2.80	1	2.79	2
C ₂ S	2.75	7		
H	2.70	57+X	2.70	3
CF	2.61	8		
M	2.53	57+X	2.53	70+X
H				
M, CF	2.43	3	2.42	3
H	2.21	27		
CF	2.15	4		
M	2.10	38	2.10	50
CF	2.03	5	2.03	2
H	1.842	29		
M	1.714	12	1.717	17
H	1.695	34		
CF	1.647	2		
M	1.616	36	1.614	41
	1.602	7		
	1.527	3		
	1.509	4		
M, H	1.485	45	4.183	49
H	1.453	13		

M : Magnetite H : Hematite
 CF : Calcium ferrite CS : Dicalcium silicate

6になる。コークス配合量によっては相関性が異なり、配合量の少ない場合(3%)には原料磁鉄率によつて製品焼結鉍中のヘマタイト量が強く影響される。一方配合量が多くなると原料磁鉄率によらずほぼ一定になる。

次に顕微鏡の観察結果を以下に列挙する。

① サブミクロ観察 (Photo. 13)

コークス配合量3%では元鉍残留部*1)と焼結部*2)との境界が明確で元鉍残留部の量も多い。元鉍残留部の多くはヘマタイト鉍石の粗粒である。コークス4, 5%になると元鉍残留部の輪郭がぼやけていて元鉍残留部の量も減少する。一般にコークス配合量の高いものでは組織が全体として均一になつており、元鉍残留部の量も少ない。気孔の多少および結合(ブリッジング)の太さも上

*1) 元鉍残留部: 新原料粗粒がスラグとの反応による同化が行なわれず、鉍石粒が単に熱変化を受けたかたちで局所的に島状に賦存している部分。この判定は研磨片の肉眼観察でできるが、検鏡によつて容易に正確に判別できる。

*2) 焼結部: 石英、脈石がスラグ化し、一部酸化鉄を溶かして融液をつくり、酸化鉄を固体状で含む半溶融物が冷却とともに固結した所。これはいわゆる焼結鉍の基本構成要素である。

の傾向と併行して、コークス配合量の高いものほど小さな気孔は少なくなり、結合が太くなつてい⁶⁾¹⁰⁾。

② 鉍物組織

本実験の塩基度1.1付近の焼結鉍ではカルシウムフェライトをともなう組織は局所的にみられるだけである。すなわちカルシウム・フェライトは一般に偏在してい

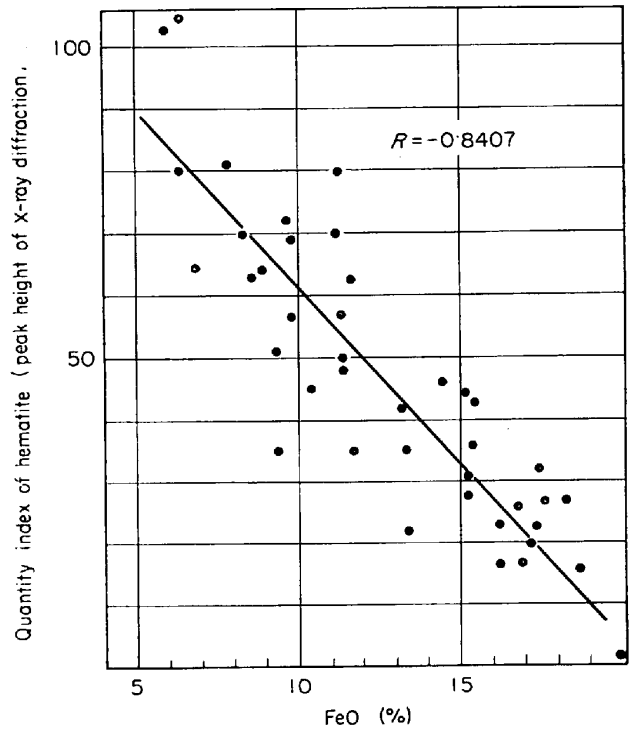


Fig. 4. Relationship between FeO (%) and quantity of hematite in sinter.

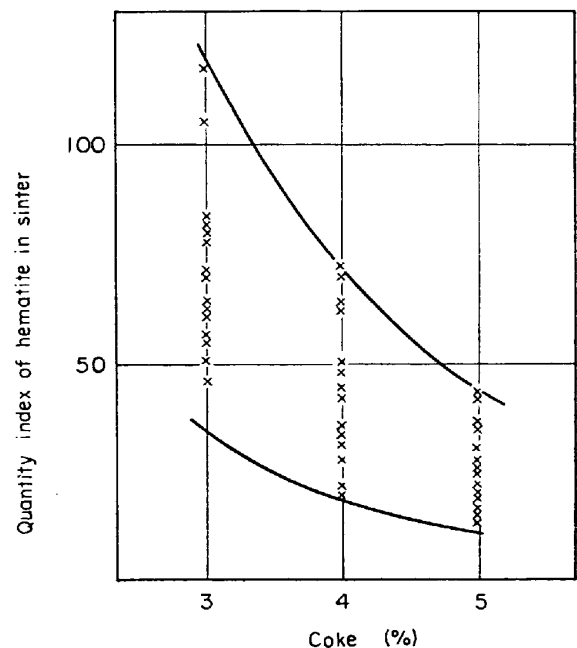


Fig. 5. Relationship between coke (%) in raw and hematite content in sinter.

Table 6. Magnetite content of raw mixes and chemical composition of their sinters.

No	Raw ore				Sinter							
	Configuration ratio (%)		Magnetite content (%)	Coke (%)	Chemical composition (%)						CaO/SiO ₂	
	Magnetite source	Hematite source			T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃		
1	47.7	52.3	52.3	3	—	6.11	—	—	—	—	1.95	—
				4	59.75	12.04	5.82	6.77	0.82	1.82	1.16	
				5	60.71	13.92	5.06	5.72	0.83	2.00	1.13	
2	41.0	59.0	48.2	3	60.64	4.49	6.12	5.60	0.83	1.96	1.95	
				4	60.85	10.42	5.38	5.66	0.83	1.92	1.82	
				5	60.20	12.75	5.65	5.89	0.73	2.05	2.00	
3	40.9	59.1	52.1	3	59.75	7.18	5.68	6.26	0.97	1.96	1.10	
				4	60.35	10.24	5.50	5.95	0.88	1.94	1.08	
				5	60.28	12.75	5.65	6.05	0.77	1.91	1.07	
4	34.2	65.8	44.0	3	60.40	5.21	5.44	5.73	0.77	2.04	1.05	
				4	60.55	9.07	5.72	5.76	0.71	1.97	1.01	
				5	60.25	13.65	5.80	5.73	0.60	1.87	1.02	
5	34.2	65.8	45.5	3	59.05	5.12	5.85	6.14	0.84	1.75	1.05	
				4	60.53	10.33	5.62	5.95	0.75	1.96	1.06	
				5	60.05	14.28	5.86	5.97	0.64	1.86	1.02	
6	34.3	65.7	47.3	3	59.55	6.20	5.80	6.62	0.90	1.84	1.14	
				4	60.10	10.42	5.94	6.18	0.72	1.73	1.04	
				5	60.23	13.83	5.74	5.88	0.71	1.80	1.02	
7	25.2	74.8	40.2	3	60.35	5.03	5.52	5.76	0.75	1.88	1.04	
				4	60.56	8.89	5.58	5.95	0.66	1.83	1.07	
				5	60.25	14.01	5.96	6.95	0.51	1.99	1.00	
8	25.0	75.0	42.7	3	59.70	4.04	5.67	5.95	0.74	—	1.05	
				4	59.80	9.70	6.08	6.33	0.73	2.02	1.04	
				5	59.80	13.83	6.53	6.12	0.57	2.00	0.74	
9	15.2	84.8	34.3	3	60.35	3.23	5.21	5.53	0.54	1.87	1.06	
				4	60.00	8.62	5.78	6.14	0.70	—	1.06	
				5	60.77	13.74	5.32	5.50	0.42	2.00	1.04	
10	13.1	84.9	35.6	3	60.10	4.04	5.52	5.78	0.61	1.94	1.05	
				4	60.70	7.45	5.64	5.71	0.49	2.03	1.01	
				5	60.38	11.94	5.63	5.95	0.47	2.08	1.06	
11	0	100.0	25.1	3	60.67	5.75	4.88	5.48	0.50	1.92	1.12	
				4	60.70	7.45	5.47	5.62	0.47	2.14	1.03	
				5	60.20	13.56	5.70	5.83	0.40	2.14	1.02	

る。このようなカルシウム・フェライトを伴う組織はコークス配合量の少ない(3%)焼結鉱に多くみられ、コークス4%の焼結鉱では少なくなり、コークス5%ではほとんどみられない。コークス配合量3%一定の焼結鉱について原料磁鉄率をパラメーターとしてカルシウム・フェライトをともなう組織の出現面積率をインテグレーション・ステージで測定したのが Fig. 7 である。原料磁鉄率が小さくヘマタイト系鉱石の多いものほど出現率は大きい。この傾向は元鉱残留部の量と併行している。すなわち元鉱残留部の多いときには一般にカルシウ

ム・フェライトを伴う組織が出やすい。

③ コークス5%一定のよく焼結された焼結鉱では原料磁鉄率のいかんによらずほとんどマグネタイトとシリケート質ガラスをマトリックスとした組織になっている。ただ原料磁鉄率が多くなると製品焼結鉱中のマグネタイトの粒径は大きく結晶成長をしている。特にスラグの溜り(スラグ・プール)の大小の差およびその中に析出した初晶の樹枝状マグネタイトの大小の差は明りようで、原料磁鉄率の高い焼結鉱ほどプールは大きく、デンライトも発達している。(Photo. 14)一般に原料磁鉄率

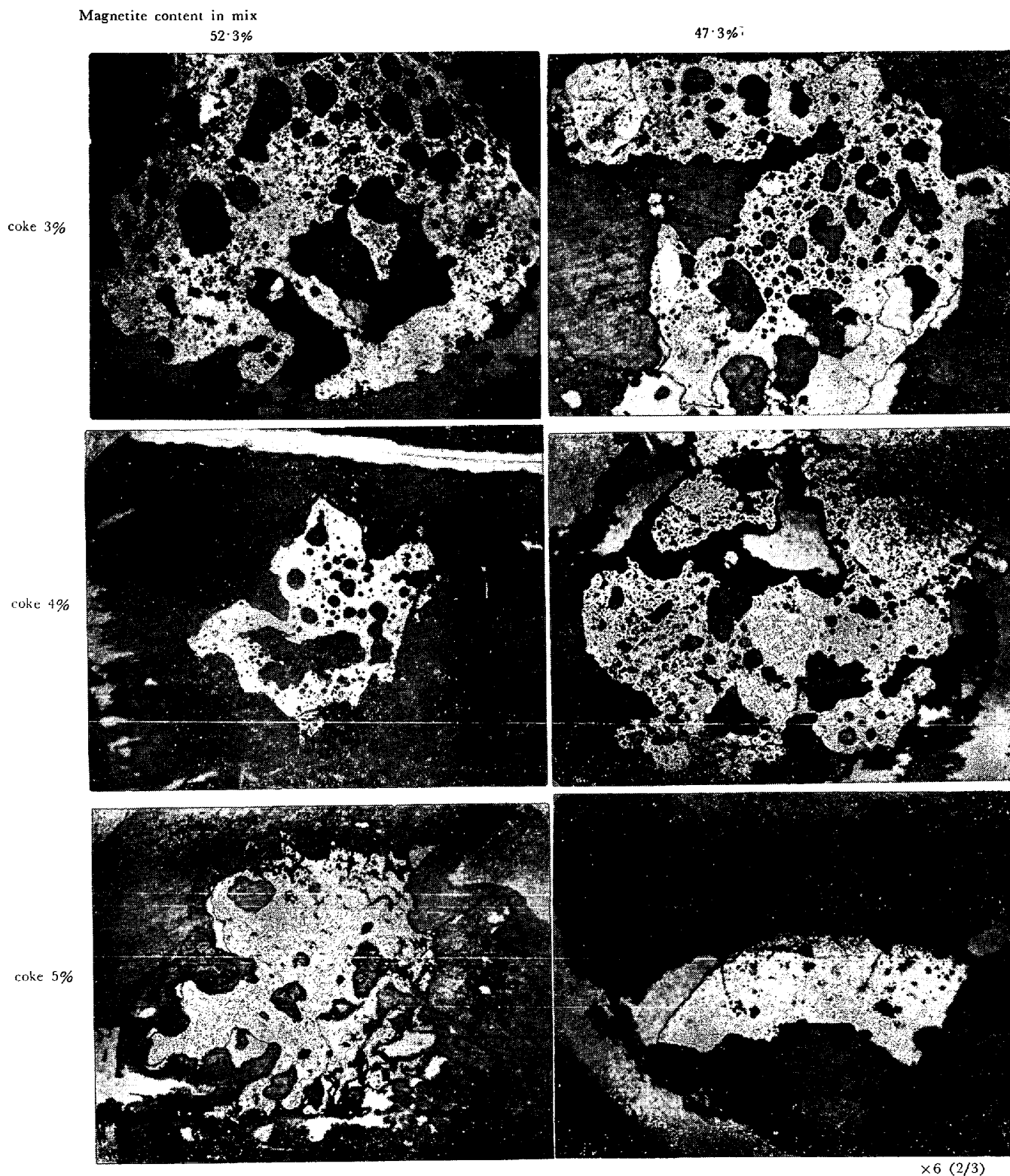


Photo. 13. Comparison of structure difference of sinters from different raw mixes and different coke configurations.

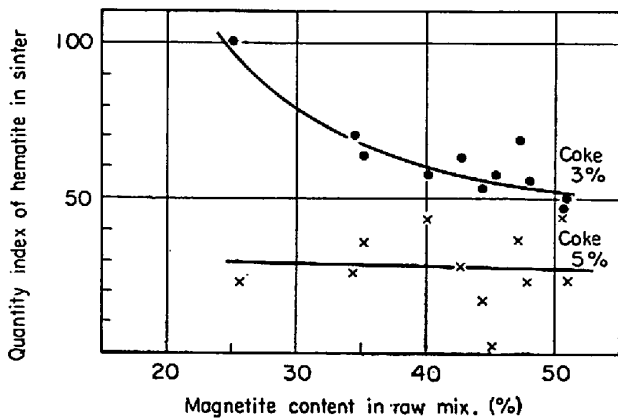


Fig. 6. Effect of magnetite content in raw mix on quantity of hematite in sinter.

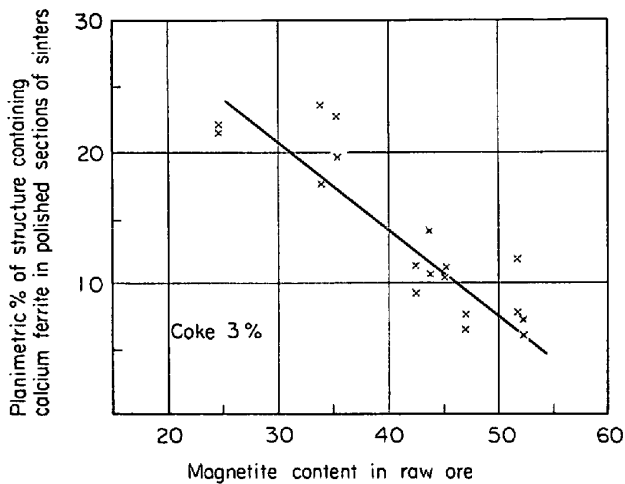


Fig. 7. Effect of magnetite content in raw mix on quantity of structure containing calcium ferrite in sinter.

の高い焼結鉱ほどスラグ量が多く、酸化鉄をより多く溶かしこんでいる。

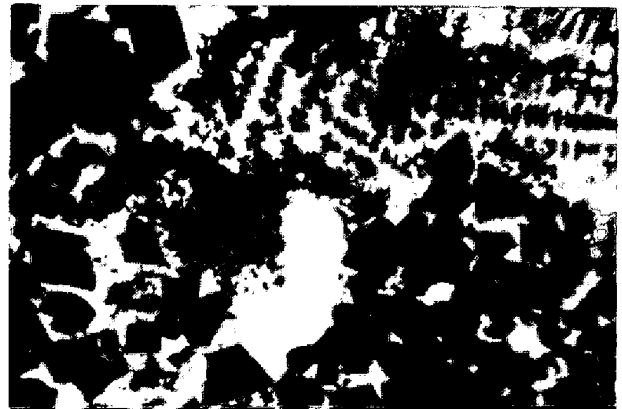
3. 焼結反応の物理化学的考察

3.1 焼結過程にみられる鉱物組織の特徴

以上の実験結果を物理化学的な側面から整理すると以下のようなになる。(ただし塩基度 1.2 前後の焼結鉱に限る)

① 焼結鉱組織はマグネタイト、シリケート質ガラスを主体とする組織になった場合焼成が十分であると認められる。これが焼結反応がほぼ平衡になった組織である。カルシウム・フェライトを伴う組織はその場合にはほとんどみられないのが普通である。

② シリケート質スラグの生成量は原料磁鉄率の高いものほど、またコークス配合量の高いものほど多くな



×270 (2/8)

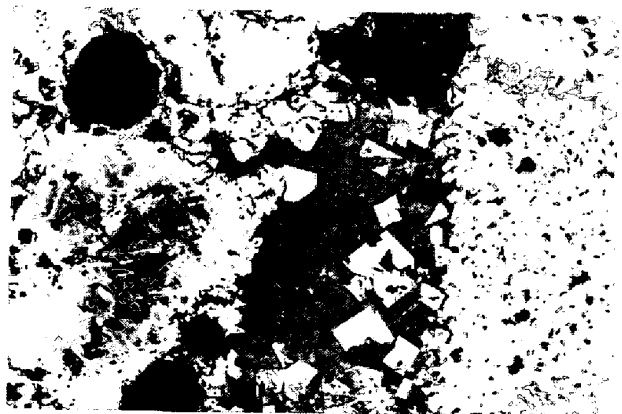
(1) Magnetite content in raw ore mix. : 35.6% (coke 5%)



×270 (2/8)

(2) Magnetite content in raw ore mix. : 52.3% (coke 5%)

Photo. 14. Comparison of magnetite dendrite size between sinters from the mix of high magnetite configuration and low configuration.



×100 (2/3)

White part : hematite, Greyish white part : magnetite
Grey : part : calcium ferrite

Photo. 15. Structure characterized with dendritic calcium ferrite and hematite.

る。すなわちスラグの生成には Fe^{++} の存在が大きく影響を及ぼし、 Fe^{++} の多いほど酸化鉄のスラグ化が進み融液の生成量は多くなる。

③ カルシウム・フェライトを伴う組織はコークス配

含量の低い場合 (3%) の焼結鉱に現われ, その場合へマタイトの粗粒の元鉱残留部近辺に多い (Photo. 15). また鉱石としては赤鉄系鉱石が多いほど出現しやすい. この結果からカルシウム・フェライトを伴う組織は Fe^{++}/Fe^{+++} 比の低い (固液系の酸素ポテンシャルの高い) 環境で, しかも十分に熱がかからない場合に生成しやすい.

以上の実験結果にもとづいて焼結の反応の進み方を以下に考察する.

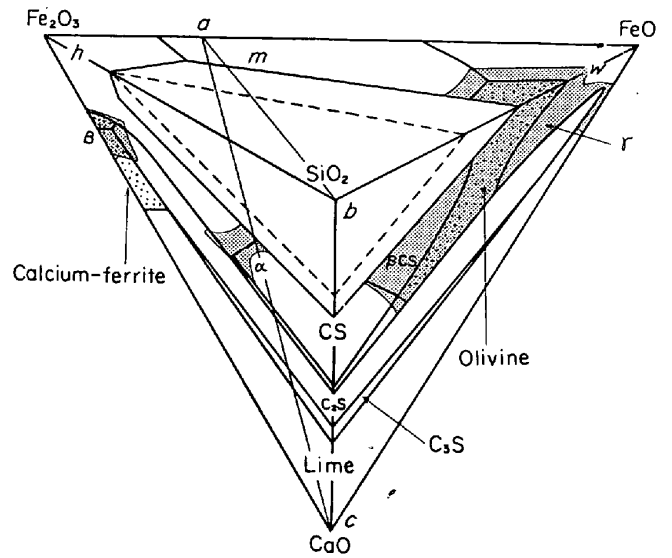
3.2 焼結反応の相律的考察

3.2.1 不均一系での融液生成過程の状態図による検討

焼結原料層は十分な混合が行なわれたものでもなお, 燃料(コークス), 吸熱物質(石灰石, 水分など), 化学成分などの局所的な偏析を取り除くことができず, ミクロ的には不均一系である. したがって焼結を物理化学的な面からみれば次のように考えられる. すなわち種々の化学組成の混合粉体系が融液の生成しやすい粒子の組み合わせの所から局所的に生成し, 昇温とともに融液の量が増し拡がり, 融液間の反応および合体を通じて結合が進みそれが冷却によつて固結し塊となる現象といえることができる.

自溶性焼結鉱ではこのように融液の果たす役割りが重要で, 焼結過程はこの融液の生成の仕方および融液の性質に大きく影響される¹⁰⁾. ところで融液は原料成分に応じた多成分系の状態図の中で, 低融点の化学組成領域に相当する粒子の組み合わせの所から発生すると考えられる. 以下融液の生成の仕方を状態図によつて検討する¹¹⁾.

自溶性焼結鉱の主要脈石成分を SiO_2 , Al_2O_3 およびフラックスである CaO と考えても実際条件と大幅にかけはなれることはない. まず Al_2O_3 の影響については後に検討するとして, 第1次近似として $CaO-SiO_2$ 一酸化鉄系について考察する. 焼結鉱のように酸化鉄を含む系では前の実験結果から, 融液の生成には2価の鉄イオンの量が大きく影響し, その箇所の Fe^{++}/Fe^{+++} 比 (あるいはその箇所の酸素ポテンシャル) を考慮しなければならない. したがって取り扱う系は $CaO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ 系になる. この状態図はもちろん全体として完成されていない. Fig. 8 に4元系の液相面を4面体で表わした. 図は $CaO-FeO-Fe_2O_3$ 系を底面として SiO_2 を頂点とした正四面体を上からのぞきこんだ図に相当する. 現在わかっているのは $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ 系¹²⁾, $CaO-SiO_2-FeO$ 系¹³⁾ および $SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ 系¹²⁾ と, $CaO-FeO-Fe_2O_3$ 系¹³⁾ の一部だけであるが, 任意の酸素ポテンシャルの $CaO-SiO_2$ -酸化鉄系はこれらから推察することができる. (ただし, 厳密な定量的議論は任意



CS: $CaO \cdot SiO_2$, $C_2S: 2CaO \cdot SiO_2$, $C_3S: 3CaO \cdot SiO_2$,
h: hematite, m: magnetite, w: wustite

Fig. 8. The chemical composition ranges of low melting point in $CaO-SiO_2-FeO-Fe_2O_3$ system. Grey part: liquid phase surfaces of lower temperature than $1300^\circ C$.

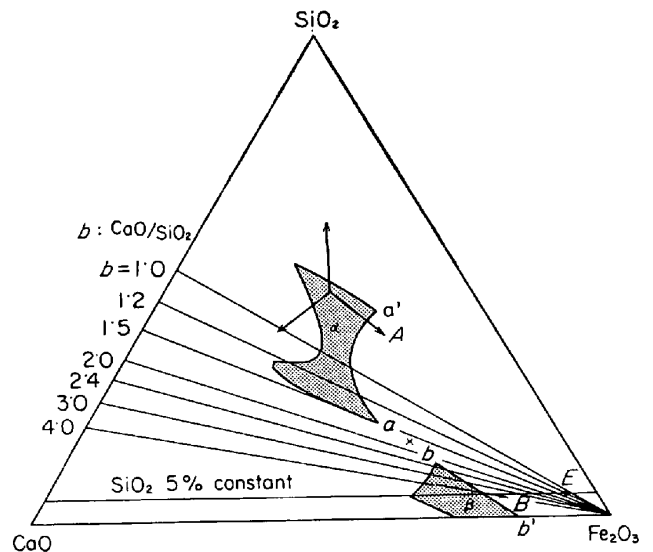


Fig. 9. Chemical composition ranges of low melting point in $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ system. Grey part α, β : liquid surfaces of lower temperature than $1300^\circ C$.

の酸素ポテンシャルの状態図が完成されてはじめて行なうことができ, 今後に残された課題である.)

酸素ポテンシャルが高い場合で空気圧のもとでは $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ 系で取り扱える. 低温焼結と高温焼結の境界を一例として $1300^\circ C$ に選び, Fig. 9 に $1300^\circ C$ 以下の低融点の化学組成領域を示す¹²⁾. α, β の2つの低融点組成の領域があり, β はカルシウム・フェライトの初品を特徴とする領域であり, α は $3CaO \cdot 2SiO_2$

のランキナイトを含む領域でシリケート系領域の中にある。これらから低温度で融液が生成する粒子の組み合わせには化学成分的に 2 種類存在すると考えられる。ところで融液の発生には 2 つの結晶の接点での固体拡散により低融点の化合物および固液体が生成し、その物質の溶解によつて系の溶解が始まると考えられるが、そうすると焼結原料のように鉄の多いこの系では CaO と酸化鉄の接点すなわち成分的には CaO-Fe₂O₃ 線上に相当する粒子の組み合わせが、融液化の確率が高い。すなわち固相反応によつて低融点性のカルシウム・フェライトが生成され、それがもとになって融液が発生していく。一方 α 系では CaO と酸化鉄と SiO₂ (石英) の 3 つの組み合わせに相当する。この場合には iron-gehlenite 相当のものが、固相反応で生成し、それから融液が生成するが、カルシウム・フェライトのような 2 点接触とくらべて組み合わせの確率も低いし、反応も起こりにくいと考えられる。したがつて α 系の融液よりも β 系の融液のほうが発生しやすいことが推察できる。

ところでこのような α, β 系融液が一度発生した後はしだいに脈石類、酸化鉄を融かしこんでいくが原料として圧倒的に多い酸化鉄が残り脈石類は初期に溶解してしまう。その段階では融液は酸化鉄を溶かすだけになり、融液の組成は Fig. 9 で A および B の方向にしか動かなくなる。この場合、各温度で融液の中へ溶けこんだ酸化鉄の溶解量を状態図から試算したのが Table 7 である。右欄に造滓成分量 1 に対して溶解している酸化鉄の量を示す。なおモデル焼結鉱の品位は SiO₂ 5% 一定とした。算式は簡単な槓杆の式から導ける。この結果からカルシウム・フェライト系融液 β のほうが酸化鉄をスラグ化しやすい。すなわち、一定温度で比較すると β 系融液のほうが α 系融液よりもより多くの酸化鉄を溶かしこめる。実際のスラグ化の場合には反応速度、溶解速度を考慮しなければならないが、文献⁴⁵⁾によるとこれらも β

Table 7. Dissolved quantity of iron oxide into melted slag α and β.

Basicity	Temperature (°C)	Chemical-composition of melt			D*
		CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	
1.2 (α)	1 250	28.2	24.3	46.5	0.87
	1 300	25.6	21.4	53.0	1.13
	1 350	21.0	17.5	61.5	1.59
3.0 (β)	1 250	21.0	7.0	72.0	2.57
	1 300	15.7	5.3	79.0	3.76
	1 350	9.4	3.1	87.5	7.00

$$* D = \frac{\text{Quantity dissolved iron oxide}}{\text{Quantity of total slag without iron oxide}} = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{SiO}_2}$$

が有利である。結論としてこの系での融液の発生は β 系がおもに起こり、α 系はそれほど重要でないと考えられる。

塩基度 1.2 で SiO₂ 5% の原料を完全溶解すると、融液の組成は Fig. 9 の E 点に該当する。E 点の融点は 1 500°C 台という高温で、一般の焼結反応ではすべてがこのような高温には達しないと考えられる。したがつて低温度で生成している融液は E 点組成のものではなく、普通の焼結過程では局所的に組成の異なる融液が賦存している。(たとえば前述の α および β) このような融液間の反応および合体が昇温とともに進み、融液の化学組成は塩基度 1.2 の線上に収れんしていくと考えられる。しかし融液間の反応は十分に熱がかけられる程度の温度にならなければ起こりえない。すなわち一つは状態図から推察されることであるが、ある温度以上にならなければ 2 つの融液は反応できないことがある。たとえば α と β では理論的には 1 315°C (Fig. 9, ×印参照) 以上でなければ反応しない。というのは α と β は液相面では 2 つの谷間であり、その間には峠に相当する高融点化学組成領域がある¹²⁾。いま 1 315°C 以下において α と β が物理的に衝突してその境界で反応を起こすと、生成物の組成は α と β の両点を結ぶ線上のものになる。したがつてその境界面は固結し障壁を形成し、それ以上の反応が進まなくなる。実際に焼結鉱などで局所的に異なる組織になる原因の 1 つであると考えられる。なおもう一つは融液間の反応速度および融液の流動性も関連する。これらは液体の性質にもよるが高温になるほど反応性がよい方へ動く。一方 α, β 各融液が凝固した場合の鉱物組織を状態図¹²⁾から読むと、1 300°C から冷却した場合は、α ではヘマタイト、ダイカルシウム・シリケート、ランキナイトになるが、焼結のような急冷ではヘマタイトとシリケート・ガラスになる。また、β からはヘマタイト、ダイカルシウム・シリケート、カルシウム・フェライトの共生関係になる。この場合ダイカルシウム・シリケートはガラス化することもある。さらに高温になると β 系ではマグネタイトとカルシウム・フェライトの共生になる。

自溶性ペレットの焼結ではちょうどこの状態図で扱える過程が起こっており、焼結鉱でも部分的にはこのような条件が満足されている。GOLDRING ら¹⁰⁾および国井¹⁴⁾らの自溶性ペレットの報告では低温焼成ではカルシウム・フェライトができ、高温ではカルシウム・フェライトは減少ないし消滅するとしている。本来カルシウム・フェライトを晶出する融液 (β) は高塩基度 (CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系状態図¹²⁾からは塩基度 1.8 以上すなわち、1 315°C の峠を CaO 側によぎると理論的にはカルシ

ウム・フェライトの晶出が可能な化学組成領域になる)

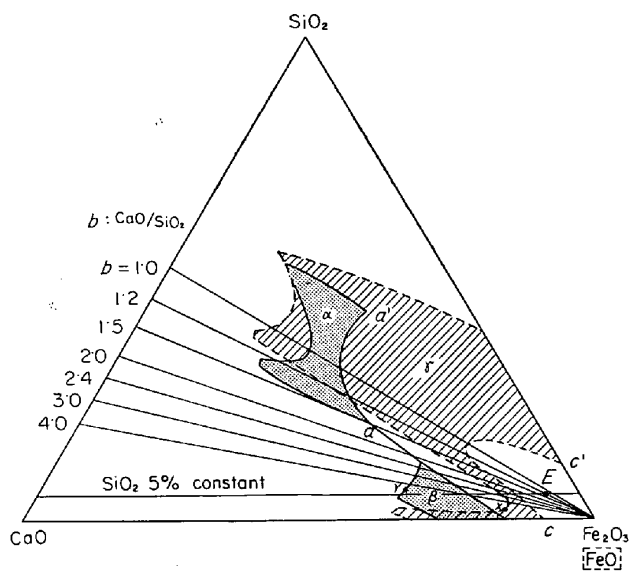


Fig. 10. Transition of the chemical composition ranges α and β to γ of low melting point by containing ferrous ion in the system of CaO-SiO₂-iron oxide.
 α, β, γ ; liquid surfaces of lower temperature than 1300°C.

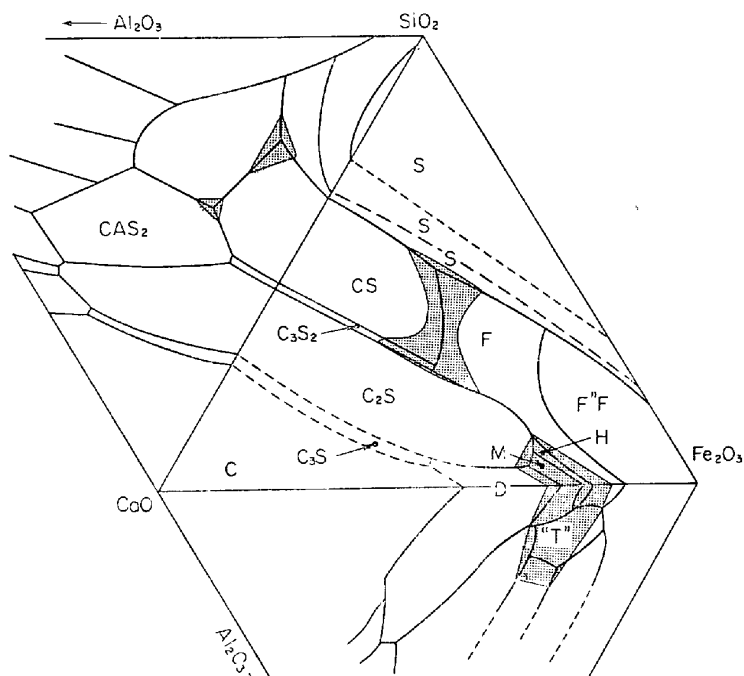
のスラグであり、塩基度 1.2 のものでは、高温になるにしたがつて他の場所の SiO₂ 成分を同化して塩基度 1.2 の線上に収れんしていき、結果的にはカルシウム・フェライトを晶出しない融液(α)が形成されるためと考えることができる。したがって理論的には最低 1315°C を越さなければカルシウム・フェライトを含んだ組織の偏析をなくすことができないといえる。

3.2.2 酸素ポテンシャルの低い場合の融液の生成

実際の焼結反応ではコークスの配合により還元雰囲気生成し、CaO-SiO₂-Fe₂O₃系よりも酸素ポテンシャルの低い状態を取扱わねばならない。CaO-SiO₂-Fe₂O₃系 (P_{O_2} 1 atm) と、CaO-SiO₂-FeO 系 (P_{O_2} 10⁻²atm) とを重ね合わせた平面図が Fig. 10 である。以下この状態図から酸素ポテンシャルが低く、両系の中間的な酸素ポテンシャルの状態の特徴を考察する。(ここで厳密な議論を進めるためには Fig. 10 の完全な立体像を知る必要があるが、十分には知られていない。そこでこれまでのデータをもとに考察を進める¹¹⁾。)

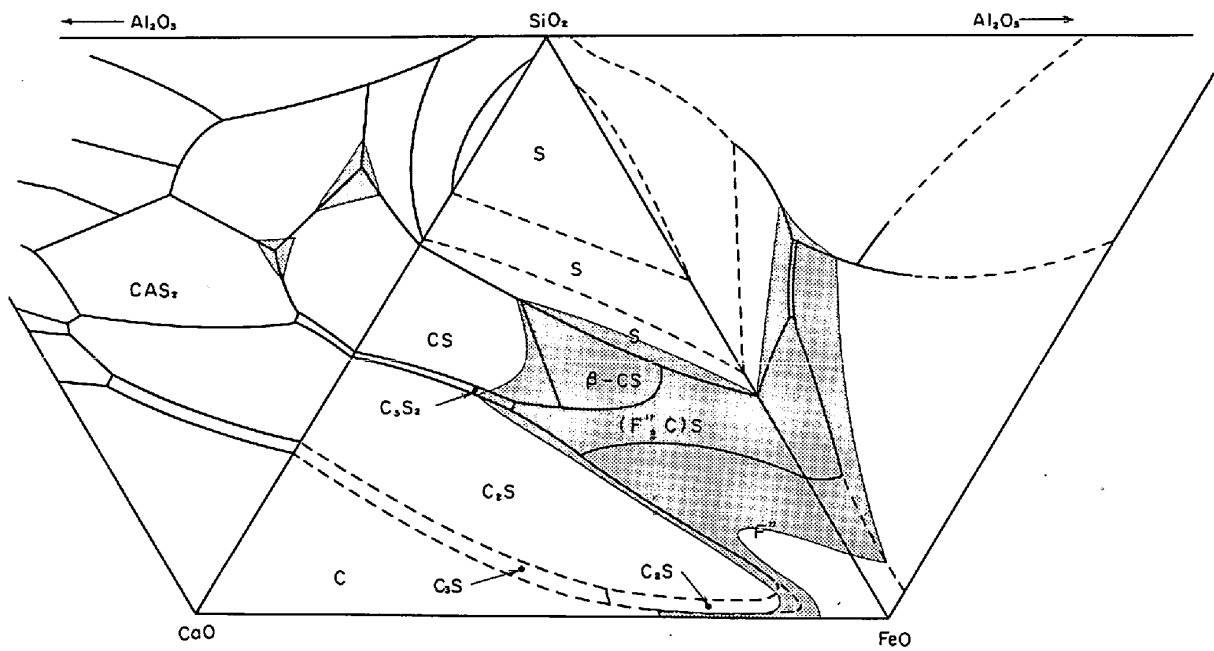
第1には 1300°C 以下での低融点組成領域(点線で示す)は CaO-SiO₂-FeO 系では 1 つながりになっていて実線で示す酸素ポテンシャルの高い場合(空気圧下)とは異なっている。すなわち α が O₂ 分圧の低下とともに

その領域を拡大し、このとき晶出する鉱物はマグネタイトおよびライム・オリビンとなる。この領域での特徴鉱物はライム・オリビンであり、これを γ 系融液と呼ぶことにする。 α と γ とは本質的に同じシリケート系メルトで、異なるのは酸素ポテンシャルだけである。ライム・オリビン系融液は 2 価の酸化鉄とシリカの接点でファヤライト(鉄かんらん石)が生成し、これがもたなつて融液の生成が進む。ファヤライトは CaO を容易に固溶させるし、 γ 系領域はファヤライトの組成点を中心に広く拡がっている。したがって低温度でも融液の同化作用は容易である。またライム・オリビン系スラグは酸化鉄を多量に溶かし込むスラグ化の特性もある。なおこの γ 系融液の凝固組織は焼結では急冷なのでほとんどマグネタイトとシリケート・ガラスの組織になる。第2の特徴としてカルシウム・フェライト系 β の領域は酸素ポテンシャルの低下とともにおし縮められる傾向がある。状態図でカルシウム・フェライト領域はダイカルシウム・シリケートの初晶域と CaO-酸化鉄の線の間にあるが酸素ポテンシャルの低下とともにダイカルシウム・シリケートの初晶域が張り出してきている。したがって必然的にカルシウム



S: SiO₂, CS: CaO·SiO₂, C₃S₂: 3CaO·2SiO₂, C₂S: 2CaO·SiO₂, C₃S: 3CaO·SiO₂, F: Fe₂O₃, F''F: Fe₃O₄, C: CaO, D: 2CaO·Fe₂O₃, M: CaO·Fe₂O₃, H: CaO·2Fe₂O₃, T: CaO·xAl₂O₃·(3-x)Fe₂O₃, CAS₂: CaO·Al₂O₃·2SiO₂

Fig. 11. Chemical composition ranges of low melting point in CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system. Grey part: liquid surfaces of lower temperature than 1300°C.



S : SiO_2 , CS : $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S_2 : $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, C_2S : $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S : $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\beta\text{-CS}$: $\beta\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $(\text{F}'', \text{C})\text{S}$; $(2-x)\text{FeO} \cdot x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, F'' : FeO , CAS_2 : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Fig. 12. Chemical composition ranges of low melting point in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. grey part : liquid surfaces of lower temperature than 1300°C .

・フェライトの領域はせばまっていると考えられる。(Fig. 10 の X line から Y line へ) このことは酸素ポテンシャルの低下はカルシウムフェライト系融液の生成を抑制する傾向にあるといえる。なお β 系で Fe^{++} が増していくとマグネタイト、3元系カルシウムフェライトの鉱物が共生する。

自溶性焼結鉱では、コークス粗粒の近辺とかまたマグネタイト系鉱物の偏析とか局所的には平均より酸素ポテンシャルの低い所があり、このような場合には上述の影響が考えられる。すなわちそのような部分ではカルシウム・フェライト系融液は生成し難く、シリケート系融液が生成しやすい。結局、以上酸素ポテンシャルの高い場合および低い場合を総合すると、自溶性焼結鉱のメルト・フォーメーションにはおもなものとして2系統あり、一方は冷却とともにカルシウム・フェライトを晶出する組織になり、もう一つはライム・オリビン相当のシリケート質ガラスもしくはシリケートをマトリックスとする組織になる。そうしてどちらの系統の融液の生成が起こるかは局所局所の酸素ポテンシャル(もしくは $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ 比)と成分の偏析によつて左右されると考えられる。

3.2.3 Al_2O_3 成分の影響

実際に焼結鉱には約 1.5% の Al_2O_3 成分が含まれており、上述の考察にさらに Al_2O_3 成分の影響を考えねば

ならない。 Al_2O_3 を含む状態図¹⁵⁾を加えたのが Fig. 11, 12 である。両図とも Al_2O_3 を頂点とする4面体を展開したものである。Fig. 11 は酸素ポテンシャルの高い場合(空気圧下)に相当し、Fig. 12 はウスタイト領域で酸素ポテンシャルの非常に低い場合である。 Al_2O_3 がわずかにはいつても CaO-SiO_2 -酸化鉄系で議論したことはそのまま通用する。ただ Al_2O_3 がはいつたために変わった点を特記すれば以下になる。

① カルシウム・フェライト系低融点組成領域は拡がりカルシウム・フェライト系融液の生成が助長される。また LISTER and GLASSER¹⁵⁾ の指摘するように Al_2O_3 成分はカルシウム・フェライトを安定化させる。

② シリケート系の融体は Al_2O_3 成分がはいることによつて形の上では $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (ランキナイト) に相当するメリライトを特徴鉱物として晶出するようになる。ランキナイトは普通結晶化し難く、通常の焼結条件ではガラス化するが、メリライトは比較的結晶化しやすく、焼結鉱構成鉱物として報告されている。

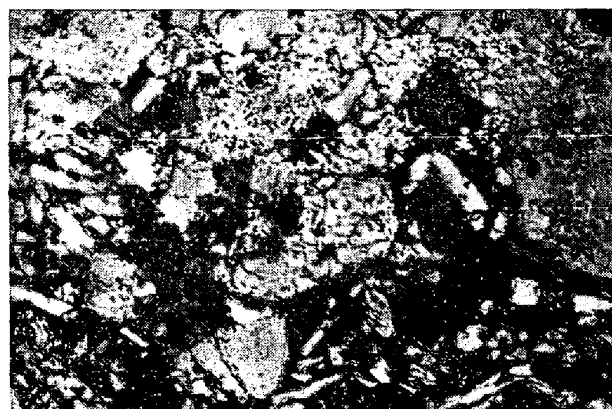
Al_2O_3 成分のほかに焼結鉱には MgO 成分が含まれ、その影響も無視できないが、焼結過程の基本にまで影響を及ぼすことなく、上述の融液の生成には2系統あるという結果は基本的には実際の焼結鉱の根本法則と考えてよい。 Al_2O_3 成分、 MgO 成分などの影響についての詳しいことは別に報告する予定である。

4. 塩基度 1.2 前後の焼結鉱の焼結機構

以上の実験結果および物理化学的考察に基づいて塩基度 1.2 前後の自溶性焼結鉱の焼結機構を考察する。

原料にはヘマタイト鉱石、マグネタイト鉱石があり普通はこれらの混合物を焼結することが行なわれている。ところが混合をいかに理想的に行なつたとしても局所的にみるとヘマタイト鉱石粒子およびマグネタイト鉱石粒子の確率的な偏析がある。特に粗粒鉱石はそのような環境をつくりやすい。またコークスの偏析によつて局所的な酸化還元反応が起こることを確かめたが、このことも加わつて結局メルト・フォーメーション以前に原料層は局所的には Fe^{++}/Fe^{+++} 比（もしくは固相系の酸素ポテンシャル）の異なる不均一系をなしている。石灰、脈石など化学成分的にも同じようなミクロな偏析がある。

原料層中では局所的な小範囲で酸素ポテンシャル（酸化鉄の Fe^{++}/Fe^{+++} 比）は一定であると近似できるので、以上のミクロな偏析を考えると原料層はさまざまな酸素ポテンシャルおよび化学成分をもつた小さなブロックの集まりと考えることができる。前節で述べたように酸化鉄を含む系でのメルトフォーメーションは酸素ポテンシャルによつて異なる。議論を簡単にするために酸素ポテンシャルの極端に高い場合と極端に低い場合とを考えれば以下になる。すなわち Fe^{++} イオンが少なく酸素ポテンシャルの高いブロックで塩基度の高い部分では、カルシウム・フェライト系融液 β が主体でシリケート系融液は生成し難い。たとえばヘマタイトと石英は $1250^{\circ}C$ までなら反応を起こさない³⁾。現に焼結中断試料でヘマタイトと共存する粗粒石英はメルト・フォーメーションが始まつていてももとの形を留めているのが観察できる (Photo. 16)。これは酸素ポテンシャルが高くヘマタイトを多く含むブロックでは β 系の組成以外の融液が生成しにくいことを物語っている。焼結中断試料で焼結初期にはシリケートボンドが少なく、カルシウム・フェライトの微針状組織が多く観察されたのは、結局その段階では温度は低く、ヘマタイトからマグネタイトへの転移点以下で、かつ出発原料中のヘマタイトのほとんどはコークスによる還元をあまり受けず、酸素ポテンシャルの高いブロックが多かつたためと考えられる。ただしコークスの近辺とか、マグネタイト系鉱石が偏析しているところとかではシリケート系融液 γ が生成する。 γ 系融液から生成している組織は大体がシリケート質ガラスであるが、少量のカルシウム・フェライトを伴っているのもみられる。塩基度約 1.2 の焼結鉱で焼結開始時には、 β 系と γ 系の発生割合は一般に β 系のほうが多



×400 (3/5)

Q : quartz, CF : calcium ferrite, White part : hematite

Photo. 16. Quartz which was left unreacted while melt was formed already.

い。（ただしこの割合は塩基度 1.2 で一定の場合でも、原料銘柄、原料磁鉄率、原料粒度、コークス配合量などによつて変動することはいうまでもない。）

さらにコークスの燃焼が進み温度が上昇するとヘマタイトからマグネタイトへの還元および Fe^{+++} から Fe^{++} への転移が起こり、系の酸素ポテンシャルは低下し γ 系融液が焼結層全体に拡がっていく。また γ 系と β 系の融液間の反応および合体も進み β 系が消えていく。なぜなら Fig. 10 にみられるように β 系は高塩基度化学組成で γ 系は低塩基度側に拡がっているが、塩基度 1.2 前後の低塩基度焼結鉱では平均的化学組成からいつて γ 系の方が多いので、両融液間の反応が進むに従つて β 系は γ 系に薄められてなくなっていくからである。融液間の合体は空気圧の場合 α と β の反応で、先に述べたように $1315^{\circ}C$ 以上にならなければ起らないが、酸素ポテンシャルが低いと γ と β の反応になり、最低反応温度は $1315^{\circ}C$ よりも低下すると考えられる。いずれにせよこの融液間の反応は焼結鉱の再処理実験で再加熱して焼結反応を十分に進ませた実験で、鉱物組織的にカルシウム・フェライトの組織が消えたということを確認できた。結局焼結が十分なものはマグネタイトとシリケート質ガラスをマトリックスとした組織であり、これは γ 系融液が固結した組織に相当する。焼結が不十分なものでは局所的にカルシウム・フェライトを伴う組織になり、ヘマタイトの元鉱残留部がみられるなど、組織が不均一で複雑であつたが、これは融液間の反応が十分に行なわれるだけの熱と温度とが与えられなかつた結果であると考察できる。すなわち、局所的に残つた β 系のブロックからの組織と考えられる。この場合 β 系融液は昇温による γ 系融液との反応、 Fe^{+++} から Fe^{++} への転移で Fe^{++} を含むようになり、その凝固組織はしだいにマグネタイトと

カルシウム・フェライトの共生関係を示す。したがって融液生成初期にみられるβの凝固組織と後期とでは、鉍物組織は多少異なるがカルシウム・フェライト・ボンドであるという点で共通している。実際に合成実験によつて小島ら¹⁶⁾によつて高塩基度(1.8以上)の標準組織はマグネタイト、カルシウム・フェライトとシリケート(ガラス)の共生関係を示すことが確認されている。

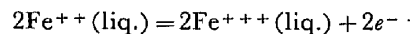
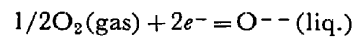
先に原料磁鉄率とコークス配合量を実験因子にした焼結試験を行なつた結果について述べた。その結果コークスを多くする(5%の場合)と組織はほとんどがマグネタイトとシリケート質ガラスの組織になつた。一方コークスが少ない場合にはカルシウム・フェライトを含んだ不均一な組織になつた。この結果からも自溶性焼結鉍の組織の形成はカルシウム・フェライト系およびシリケート系の2系統があり、コークスを増せば昇温途中での還元強化および最高到達温度の上昇によつて同化が進むことを示すものである。なお、原料磁鉄率の影響もやはり同じようにFe⁺⁺イオンが多いと同化がしやすい結果になつているが、コークスの量によつてある程度までカバーすることができるようである。

以上の結果を整理して塩基度1.2前後の焼結鉍の焼結過程を模式化すればFig. 13になる。Fig. 14は各種化学成分の焼結反応経路を示したものである。

5. 塩基度が1.2と異なる場合の焼結機構

塩基度が約1.2より変化した場合の焼結機構を考察する。Fig. 15に塩基度による焼結鉍鉍物組成の変化を示

す¹⁷⁾。塩基度1.8付近で鉍物相の変節点が見られるが、他の文献によるとこれが1.2であつたり1.5になつたりしているだけで傾向としては大体一致している¹⁷⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。このバラつきは焼成不十分のためか脈石成分の量および種類の影響と考えられる。まずこの変節点以下の焼結鉍について考える。酸性焼結鉍ではファヤライトの生成をできるだけ抑制した酸化鉄と酸化鉄との拡散結合がよいとされている。この場合のスラグはファヤライト系シリケートが主体でγ系メルトに相当する。一方酸性焼結鉍に石灰石を添加すると融液を介しての焼結になる。ライムのフラックス作用で融液が生成しやすくなるためである。この融液は前述のβ系融液で、焼結初期でのスラグ化に重要な役割を果たすことを確認した。しかし十分な焼結を行なうためには変節点以下の塩基度では最終的にはγ系融液にしなければならず、最終的には消えねばならない。ある意味での触媒的な作用をしていると考えられる。ところで塩基度をたかめてゆくとライムは融液の酸素ポテンシャルを高める効果がある。O. NYQUIST⁴⁾によればCa⁺⁺の存在は次式の反応を右へ進める。



したがって石灰石を添加していくとFe⁺⁺⁺イオンが増していき製品焼結鉍中のヘマタイト量が変節点ぐらゐまでは増加していく傾向がある。このことはライムの触媒効果の負の面が強くてくることを意味している。すなわちライム・オリビン系融液の発達を遅らせる作用があることも指摘できる。一定のコークス配合量では一

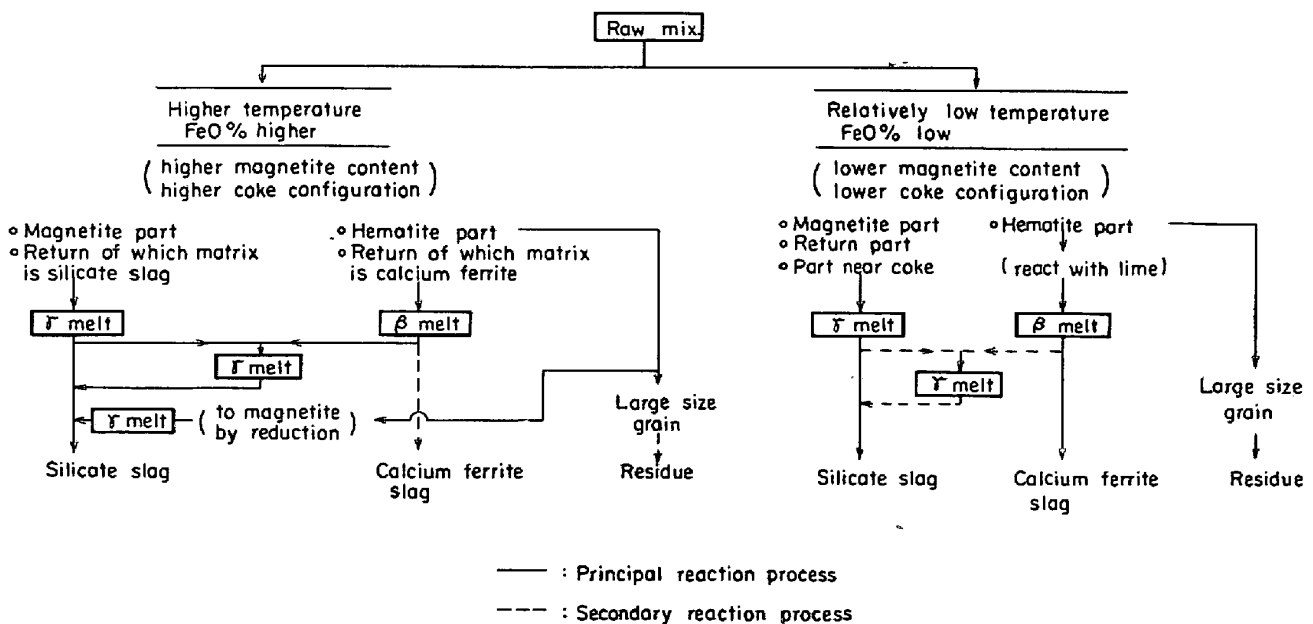


Fig. 13. Schematic diagram showing melt formation and reaction between liquids in case of self-fluxed sinter with a basicity of about 1.2.

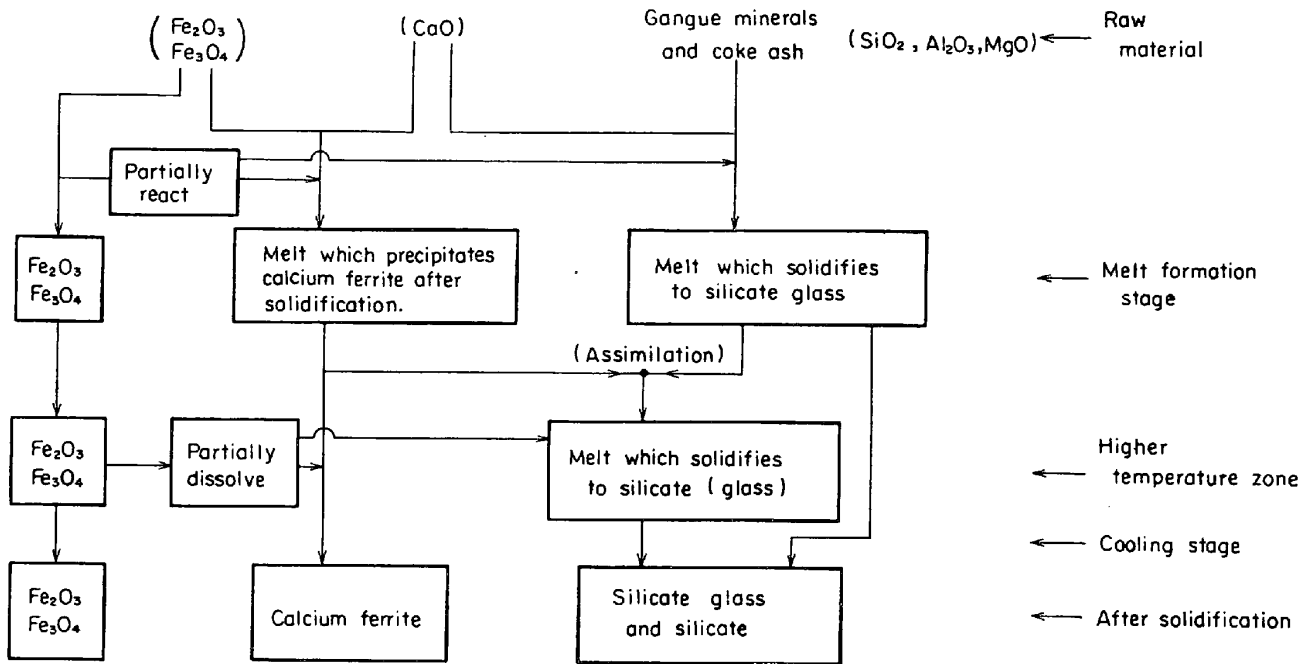


Fig. 14. Process of mineral formation of self-fluxed sinter (about 5% SiO_2 , basicity near 1.2).

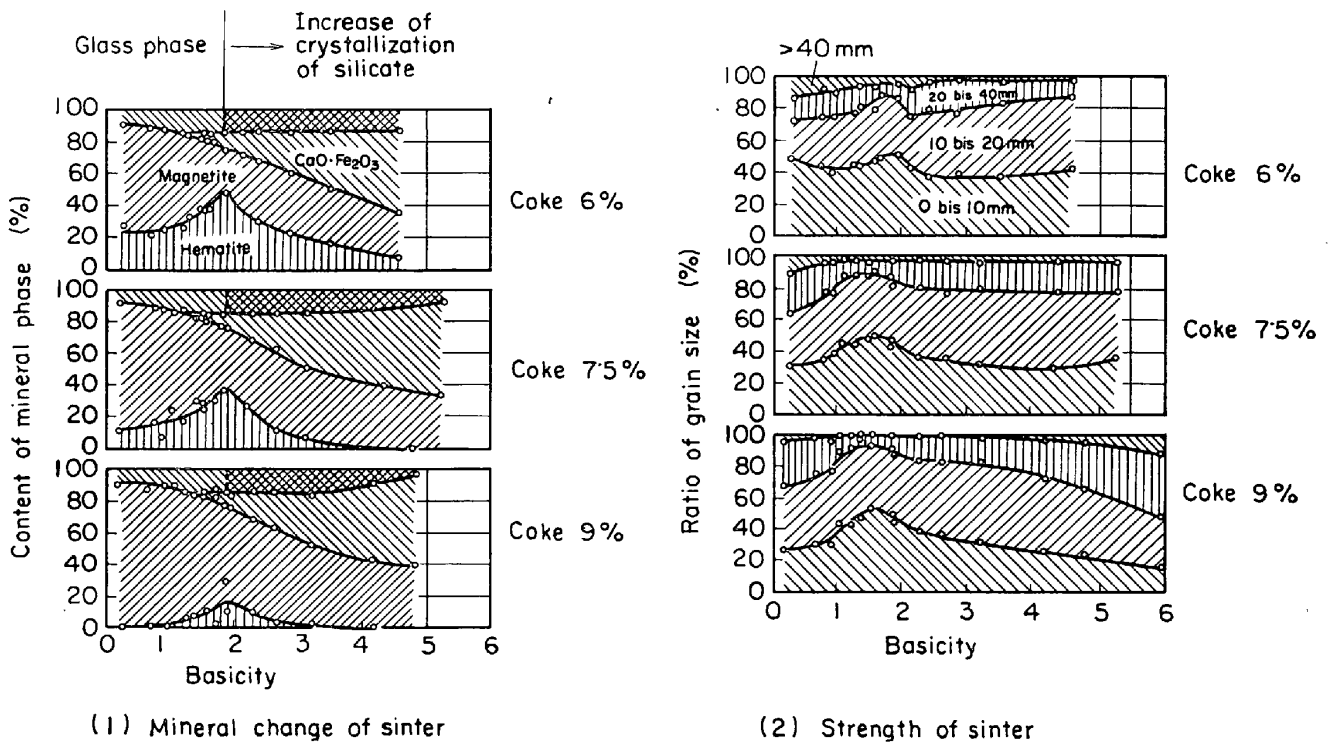


Fig. 15. Change of mineral phases and property of sinter with addition quantity of lime (from G. WINZER and K-H. SCHMITZ¹⁷⁾).

般に塩基度上昇とともに生産性は高まるが、変節点までは次第に性状が低下する一因がここにあると考えられる。これは鉄物的にはヘマタイトが漸増しているのに対応している (Fig. 15)。

変節点より高い塩基度の焼結鉄ではカルシウム・フェライト系融液が焼結反応の主役になると考えられ、今回の焼結機構はそのままには適用できない。今後の検討課題である。

6. 結 論

塩基度 1.2 前後の自溶性焼結鉱の焼結機構を検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 塩基度 1.2 前後の自溶性焼結鉱では、カルシウム・フェライトを伴わないライム・オリビン系シリケート質ガラスをマトリックスとする組織が、焼結が十分に進んだ組織である。この組織は酸素ポテンシャルが低い (Fe^{++}/Fe^{+++} 比の高い) 環境で生成しやすい。したがって塩基度 1.2 前後の焼結では 2 価の鉄イオンを含んだシリケートを作り出し、できるだけ 2 価の鉄イオンを増すような原料配合と焼き方をすれば同化が進む。

(2) カルシウム・フェライトを伴う組織が局所的にみられることがあるが、これは焼結が十分に進行しない場合に多い。このような組織はコークス配合量が少なくまた原料磁鉄率が下がるほど多くなる。酸素ポテンシャルの高い (Fe^{++}/Fe^{+++} 比の低い) 環境で生成しやすく原料中のヘマタイトの粗粒のようなヘマタイトおよび石灰石の偏析などがあつて局所的に安定化したものである。

(3) 自溶性焼結鉱の組織が不均一で複雑になる原因は、原料の不均一性と通気の不均一性のため融液が 2 系統の生成の仕方をするためである。焼結初期ではカルシウム・フェライト系融液とライム・オリビン系融液が主で、焼結が十分に進んだ場合は融液間の同化が進みライムオリビン系融液が全体に発達する。

謝 辞

終わりに本研究をご指導いただいた新日本製鉄株式会社中央研究所研究部長池野輝男氏ならびに堀籠健男氏、同広畑研究所長高橋愛和氏に謝辞をのべるとともに、相律的考察には終始適切な示唆と助言をいただきました当所嘱託田中泰夫氏に深く感謝の意を表します。また室蘭、釜石、名古屋、広畑各製鉄所研究所の方々には実験のご協力と多くの示唆をいただきましたことを感謝いたします。

文 献

- 1) 西田: 富士製鉄技報, 16 (1969) 4, p. 366
- 2) N. H. HARBORD and D. C. GOLDRING: J. Iron Steel Inst., 203 (1965) 4, p. 349
- 3) D. A. KISSIN and T. I. LITVINOVA: Stal in Eng., 60 (1960) 5, p. 318
- 4) O. NYQUIST: Jernkont. Ann., 146 (1962) 2, p. 149
- 5) O. NYQUIST: ibid., 146 (1962) 2, p. 81
- 6) 小島, 永野, 稲角, 萩原: 鉄と鋼, 54(1968)10, S 390
- 7) 稲角, 品田: ibid., 55 (1969) 3, S 24

- 8) 小島, 永野, 稲角, 品田: ibid., 55 (1969) 3, S 25
- 9) 長崎, 相馬, 木下: ibid., 54 (1968) 10, S 392
- 10) J. T. FITTON and D. C. GOLDRING: J. Iron Steel Inst., 204 (1966) 5, p. 452
- 11) 田中: 焼結鉱に関する相律的考察 (第 I, II 報) (未発表)
- 12) E. F. OSBORN and A. MUAN: "Phase Equilibrium Diagram of Oxide Systems" American Ceramic Society, New York (1960)
- 13) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958) 11, p. 445
- 14) 国井, 西田, 小泉, 金本: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 317
- 15) D. LISTER and F. P. GLASSER: J. Trans. Brit. Ceram. Soc., 66 (1967) 7, p. 293
- 16) 小島, 永野, 稲角, 品田: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 43
- 17) G. WINZER and K. H. SCHMITZ: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 8, p. 432
- 18) V. P. KOSSOVA and N. E. KOMAROVA: Stal in Eng., 63 (1963) 6, p. 425
- 19) 渡辺, 大竹, 羽田野: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1559

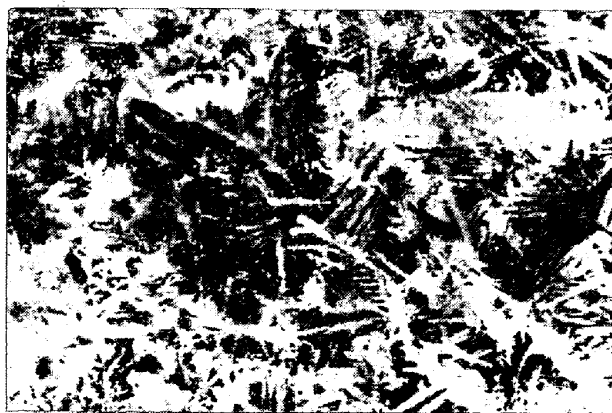
討 論

【質問】 新日本製鉄東京研究所 佐々木稔

カルシウム・フェライト系メルトの生成に関連して、カルシウム・フェライト粒子が晶出型であることの確認をされたかどうか。

【回答】

Photo. 17 に示すのは化学試薬の焼結鉱相当化学成分の混合物を完全溶融し、冷却凝固したものの鉱物組織である。合成条件は冷却がほぼ実際の焼結条件に合うようにした。組織にみられるカルシウム・フェライトはデンドライトの形態をとっており、形態的に実際焼結鉱中にみられるカルシウム・フェライト (Photo.15) と一致している。一方固相反応で合成したカルシウム・フェライトにはこのような形態はみられない。したがって晶出型であると考えられる。



White part : hematite, Grey part : calcium ferrite
Greyish white : magnetite

Photo. 17. Structure of artificial sinter which is formed by solidification from melt.
(SiO_2 5%, Al_2O_3 3%, basicity : 3.0)