

論 文

UDC 669.046.446 : 669.162.263.23

石灰焼結鉱における MgO と Al₂O₃ 分の役割りについて*

佐々木 稔** · 榎戸 恒夫***

近藤 真一**** · 中沢 孝夫*****

On the Roles of MgO and Al₂O₃ in Lime SinterMinoru SASAKI, Tsuneo ENOKIDO,
Shin-ichi KONDO, and Takao NAKAZAWA

Synopsis:

The formation of MgO- and Al₂O₃-containing phases in sinter and their changes during reduction were investigated. The results obtained are summarized as follows:

(1) MgO either remained in the thermally decomposed material of dolomite or serpentine, or was concentrated in magnetite phase. In this connection, the general idea that MgO is slag component seems to be incorrect.

(2) In a reducibility test, a difference in reduction degree was not observed in magnetite containing less than 5% of MgO.

(3) During reduction the hemicalcium ferrite in sinter did not form ternary calcium ferrite as an intermediate substance but changed directly to magnetite.

(4) Al₂O₃-containing hematite grains were considered to be formed from the multi-component magnetite. The results of optical microscopic observation indicated that fine precipitates were included in the grains. It seemed that the minor component such as Al₂O₃, TiO₂ or MnO was concentrated in these precipitates. In the early reduction stage of sinter microcracks were formed preferentially in the Al₂O₃-containing grains.

(Received Jan. 26, 1973)

1. 結 言

近年、焼結用粉鉱石が磁鉄鉱系から赤鉄鉱系にきり代えられるにつれて Al₂O₃ 分が高くなる傾向にあり、その焼結過程における挙動と焼結鉱の還元性状におよぼす影響が重要視されている。一方、この Al₂O₃ 分上昇による高炉内スラグの流動性低下を防止するために、装入物の MgO 分を増す方法としてドロマイトや蛇紋岩などの含 MgO 原料の添加が考えられ、焼結鉱への使用、あるいは高炉への直接装入が行なわれてきた。しかしながら、直接装入した含 MgO 原料の滓化が他に比べて遅れることが知られつつあり、含 MgO 原料はやはり焼結鉱製造過程で添加すべきではないかという意見が強まっている。

MgO 分と Al₂O₃ 分の焼結挙動についてはこれまでかなり多くの発表があり^{1)~5)}、とくに MgO 分の焼結鉱品質におよぼす影響は鉄鋼協会のシンポジウムでとり上げられた問題でもある。本研究では、焼結過程における

含 MgO、含 Al₂O₃ 鉱物の生成と、それらの還元過程での変化に重点をおいて鉱物化学的立場からの検討を行なった。

2. 実 験 試 料

タブレットによる焼成実験ならびに還元実験では、主として化学試薬の MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, SiO₂ を使用した。試料焼結鉱はドロマイト添加だけが試験鋼で、他は実機で製造したものである。含 MgO 原料あるいは高 Al₂O₃ 鉱石を使用した焼結鉱試料の化学組成は、Table 1 に示すとおりである。

* 昭和45年4月、46年4月本会講演大会にて発表
昭和48年1月26日受付

** 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

*** 新日本製鉄(株)基礎研究所

**** 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博

***** 元新日本製鉄(株)基礎研究所

Table 1. Chemical composition of the sample sinters with the addition of MgO-or Al₂O₃-containing material.

Sample*	MgO-or Al ₂ O ₃ -containing material	Chemical component (%)						
		T. Fe	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO/SiO ₂
A	Dolomite	56.97	13.22	4.94	3.29	2.99	5.42	0.91
B	//	54.40	8.98	6.89	4.36	2.92	5.17	1.33
C	Serpentine	56.10	8.95	9.98	1.05	2.26	6.07	1.64
D	//	56.15	11.15	9.35	1.70	2.11	4.86	1.92
E	Goa ore**	57.44	7.62	10.38	0.71	2.45	5.42	1.91

* Sample sinter A and B were made with a testing pot. Others were industrial sinters.

** Mixing ratio of Goa ore was 24%.

3. 実験結果ならびに考察

3.1 MgO 分と Al₂O₃ 分の焼結挙動

3.1.1 含 MgO 原料鉱物の滓化性

Fe₂O₃ の熱解離が共存する MgO によつて促進され、MgO を含んだ magnetite グループの化合物を生成することはよく知られている。さらに MgO 分が珪酸塩鉱物として存在する場合でもやはり同じ作用のあることは先の報告で述べたところである⁶⁾。MgO 分のこの作用は、含 MgO 原料を添加して焼結鉱を製造する際に考慮すべき、重要な事柄の一つである。

そこでまず化学試薬の Fe₂O₃ と MgO を混合したタブレットを作り、各温度で焼成して FeO の生成状況を検討してみた。結果は Fig. 1 に示した。十分な時間保持すれば、FeO 生成量は MgO 添加量と焼成温度で決まることがわかる。

つぎに、含 MgO 原料として通常考えられているドロマイト、蛇紋岩、電気炉滓を微粉碎し、それぞれ MgO

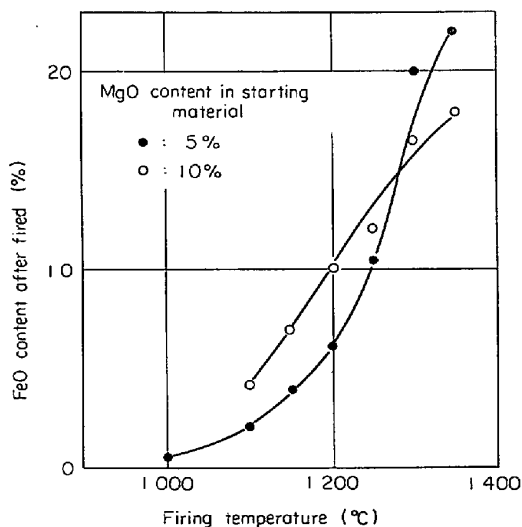


Fig. 1. Firing test result of the mixture of chemical reagent Fe₂O₃ and MgO.

Table 2. Result of firing test of the mixture of ferric oxide* and MgO-containing material.

MgO-containing material	FeO% after fired (1 350°C, 2 hrs)	
	MgO content in the mixture	
	2.5%	5%
Dolomite	14.28	21.93
Serpentine	14.05	22.15
Electric furnace slag	14.33	21.53

* Chemical reagent

量が 2.5, 5% になるように試薬の Fe₂O₃ を混合してタブレットに成形し、1 350°C で 2 時間焼成した。Table 2 に見られるように、生成した FeO 量はほとんど同値を示しており、焼成条件が十分であれば含 MgO 原料の反応性には差が現れない。

しかしながら、試料焼結鉱では添加した含 MgO 原料の反応は十分に進まず、中間生成物のままで残っているのが共通して認められた。Photo. 1-1 には、ドロマイト添加焼結鉱における代表的顕微鏡組織を示した。ドロマイトの粒子があつた場所には、MgO 分は periclase の大きな結晶として残っている。Mg の分布は Photo. 2 の XMA 走査像写真で明らかなように、periclase と magnetite 粒子のあるところとくに強い。この種の magnetite 粒子は、Table 3 の No 3 に示されるように、MgO 含有量が 20% 近くにおよんでいる。これに比して、周囲の非晶質珪酸塩中の MgO は 5% 程度にすぎず、いつたん溶解した MgO 分は magnetite に濃縮されることがわかる。一方、CaO 分は magnetite の周囲の非晶質珪酸塩中で 50% を越し、通常の石灰焼結鉱中のそれより 10% 以上高い。これらの結果は、ドロマイトからの MgO 分はスラグ融液に溶解するのが遅いため、熱が不十分であれば periclase として残り、さら

Table 3. Analytical results of magnetite, hemicalcium ferrite and silicate glass in the sample sinters by X-ray microanalyzer.

No	Sample sinter	Analysed phase	As oxide (%)						Sum
			FeO	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
1	A	Magnetite	—	96.2	1.0	0.7	0.5	n. d.	98.4
2	B	〃	—	91.5	2.4	2.6	0.5	〃	97.0
3	〃	〃	—	77.1	1.1	17.6	2.8	〃	98.6
4	〃	Silicate glass (around the No 3 magnetite grain)	3.8	—	52.2	5.2	1.4	35.6	98.2
5	C	Magnetite	—	91.9	1.3	2.4	0.9	n. d.	96.5
6	D	〃	—	93.0	1.8	1.0	0.9	〃	96.7
7	〃	Silicate glass (around the No 6 magnetite grain)	19.6	—	35.4	2.0	5.5	36.3	100
8	B	Hemicalcium ferrite	—	Fe ₂ O ₃ 68.4	15.0	1.4	7.9	7.5	100
9	E	〃	—	〃 62.8	14.7	0.4	13.7	7.9	99.5
10	〃	Silicate glass (around the No 9 grain)	16.2	—	40.0	0.5	8.1	33.1	97.9

Table 4. Result of X-ray diffraction analysis of the unslagged mineral particles* separated from the sinter sample mixed with serpentine.

d (Å)	I	Ident.
4.28	vs	Q
3.86	m	F
3.36	vs	Q
3.28	w	Cl
3.17	w	Cl
2.98	w	Cl
2.86	w	Cl
2.76	w	F
2.52	m	F
2.47	s	Q, F
2.28	s	Q
2.24	m	Q
2.12	s	Q

Notation : Q) quartz, F) forsterite, Cl) clinostatite

* About 10 μg sample was separated under an optical microscope.

に溶解した MgO 分は magnetite に容易に移ること、また CaO 分は完全に滓化するが、石灰石からの CaO の溶解よりも遅いので、焼結過程で行なわれるスラグ融液の均一化から取り残されることを示している。

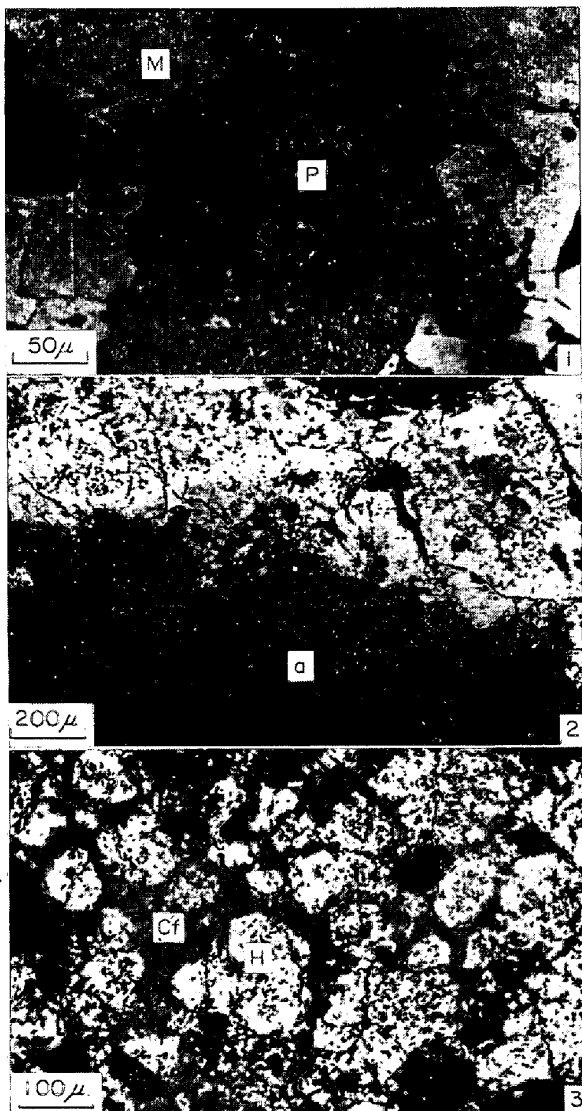
蛇紋岩添加の場合もやはり未滓化物が認められる。Photo. 1-2 にその代表的組織を示した。この Photo. 1-2 に示すような未滓化物を顕微鏡下で注意深く掘りだし、X 線回折分析した結果が Table 4 である。抽出した未滓化物からは、forsterite, clinostatite, α-quartz が同定される。これは蛇紋岩を塊状のまま熱分解させたときの組成に一致した。なお、周囲にある magnetite はやはり MgO を含有するものが多い (Table 3-C, D 試料参照) が、前述のドロマイト添加の場合のように 20

% 近くの粒子は見あたらなかった。このように、蛇紋岩もまた滓化性の悪い原料である。しかしこの場合は、未滓化物中に MgO 分だけでなく SiO₂ 分も残ることが、ドロマイトとは違った影響を与えると思われる。

さて、含 MgO 原料を添加した焼結鉱の試験結果では、焼結速度の変化、冷間強度の低下などが経験されている。ドロマイト添加の場合は、コークスを若干増配し石灰石をドロマイトで置換していくと、焼結速度の遅くなることが報告されている⁷⁾。前述の滓化機構にもとづけば、ドロマイトからの CaO 分はもとのドロマイト粒子のあつた付近に濃化されていて、焼結鉱全体では SiO₂ に対して CaO が少なく Al₂O₃ 分の多いスラグ融液が支配的になると考えられる (実際に固化後の焼結鉱には dicalcium silicate を晶出した組織が少ない)。このような融液は、ドロマイトで置換しない石灰焼結鉱中の、CaO 分の均一化が進んだ融液に比べて粘度が高いから、焼結速度を遅らせる要因になるであろう。一方、periclase の粒子群が密集してスラグマトリックス中に残るのは、構造的弱点を焼結鉱につくつて成品の冷間強度を低下させることになると考えられる。

蛇紋岩の場合は反対に焼結速度が上がり、しばしば冷間強度と歩留りの低下が見られる⁸⁾。この原因の一つは、蛇紋岩からの SiO₂ 分が蛇紋岩粒子のあつた付近に濃化したままとどまり、全体としてスラグ融液の生成量が減ることにある。コークスの増配が、蛇紋岩からの SiO₂ 分を滓化し、もとの焼結速度を回復する効果的手段になることが明らかである。

つぎに含 Al₂O₃ 鉱物の滓化性について考察してみる。焼結過程における滓化性の面からは、褐鉄鉱化の進んだ

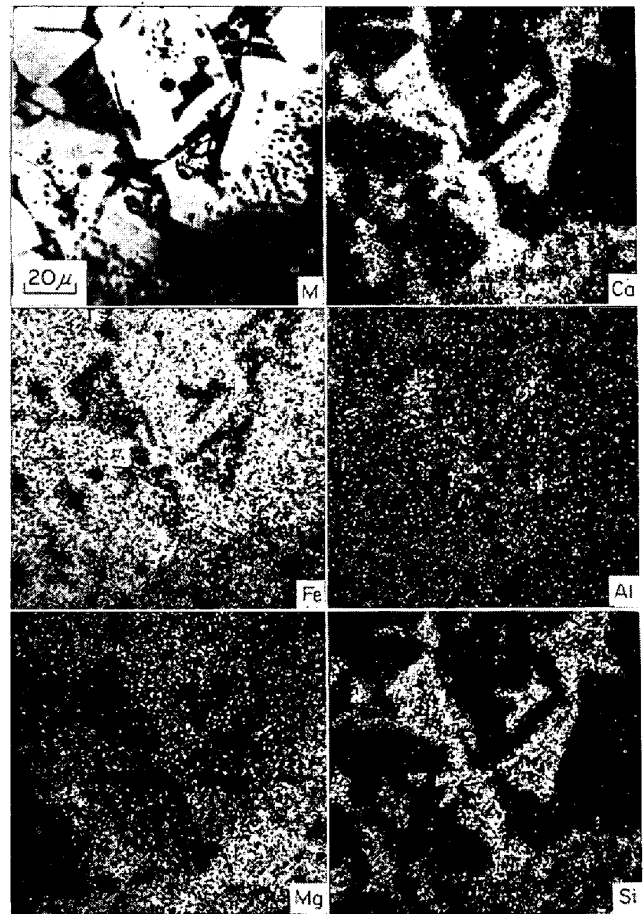


1) Dolomite-mixed sinter, 2) Serpentine-mixed sinter, 3) Goa ore-mixed sinter, H) Hematite, M) Magnetite, a) Aggregate of quartz and magnesium silicate, Cf) Hemicalcium ferrite of rich Al_2O_3 , P) Periclase

Photo. 1. Microstructures of unslagged parts of the sample sinters.

鉱石に随伴する gibbsite が問題になる。Gibbsite は熱分解したあと $\alpha-Al_2O_3$ になるが、これはドロマイトからの periclase と同様難滓化性である。未滓化のまま残るときはやはり強度を低下させるので、焼結過程では高温を維持しなければならない。

しかしながら、含 Al_2O_3 鉱物は滓化性の面だけから評価するわけにはいかない。滓化したとしても Al_2O_3 分の高い $CaO-FeO-Al_2O_3-SiO_2$ 系の溶融スラグになるので、流動性が低く、スラグはよくまわらないことになる。典型的な例が kaolinite と gibbsite を伴うゴア鉱石の場合で、コークスを増配して焼結してもスラグのまわりは十分でなく、Photo. 1-3 に見られるように Al_2O_3 を多量に含む hemicalcium ferrite を局所的に生成させる結



M) Microphotograph

Photo. 2. Scanning images of characteristic X-ray of the unslagged part of the dolomite-mixed sinter.

果となつている。周囲の silicate glass とあわせて、XMA 分析結果を Table 3 の No 9 と 10 に示した。

3.1.2 多成分系の magnetite と hematite 粒子の生成

前述のように、ドロマイト、蛇紋岩を添加した焼結鉱中の magnetite には、 MgO のほかに少量の CaO 、 Al_2O_3 が含有されている。これを一般化して考えれば、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 などのスラグ成分は、酸素ポテンシャルの低いスラグ融液中で magnetite の粒成長が進めば magnetite 粒子の中に移っていくということである。通常の石灰焼結において、局所的にコークスの過剰や石灰石の負の偏析があれば、hematite の安定域を越すような高温、強い CO ガス雰囲気、塩基度の比較的低いスラグ融液の発生などの条件が重なつてその移行が起こるのである。

こうして多成分化した焼結鉱中の magnetite は、腐食法⁹⁾によつて容易に識別することができる。 MgO 含有量 1% 以下の通常の石灰焼結鉱につき、多成分系

Table 5. Composition of "multi-component" magnetite and hematite grains and silicate glass in ordinary lime sinters* (determined by X-ray microanalyzer).

No	Analysed phase	As oxide (%)						
		Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂
1	Magnetite	—	97.0	—	0.7	0.2	0.6	n. d.
2	"	—	96.7	—	0.8	0.5	1.1	0.2
3	"	—	95.8	—	1.6	1.6	0.7	0.2
4	Hematite	99.0	—	—	n. d.	n. d.	0.2	0.2
5	"	98.3	—	—	"	"	0.8	0.1
6	"	96.4	—	—	"	"	0.7	2.2
7	"	97.4	—	—	"	"	1.8	1.0
8	Silicate glass (around the No 2 grain)	—	—	22.3	36.7	0.1	3.0	0.3
9	" (" No 6 ")	—	—	13.6	35.4	2.0	3.8	0.7
10	" (" No 7 ")	—	—	13.0	39.4	0.3	5.9	0.2
11	" (coexisting with melilite)	—	—	16.4	34.7	0.5	10.3	—
12	" (" dicalcium silicate)	—	—	19.2	39.1	0.4	9.2	—
13	" (" ")	—	—	12.6	43.5	0.2	8.9	—
14	" (" hemicalcium ferrite)	—	—	15.4	40.2	0.3	9.2	—
15	" (" ")	—	—	17.5	39.5	0.5	6.3	—

No	Analysed phase	As oxide (%)					
		MnO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	Sum	CaO/SiO ₂
1	Magnetite	0.2	n. d.	n. d.	n. d.	98.7	
2	"	0.3	"	"	"	99.6	
3	"	0.2	"	"	"	100	
4	Hematite	0.2	"	"	"	99.6	
5	"	0.2	"	"	"	99.4	
6	"	0.2	"	"	"	99.5	
7	"	0.2	"	"	"	100	
8	Silicate glass (around the No 2 grain)	0.1	0.3	0.3	34.6	97.7	1.06
9	" (" No 6 ")	0.3	0.8	0.2	44.1	101	0.80
10	" (" No 7 ")	0.3	0.3	0.1	38.1	97.6	1.03
11	" (coexisting with melilite)	—	—	—	36.8	98.7	0.94
12	" (" dicalcium silicate)	—	—	—	32.4	100	1.21
13	" (" ")	—	—	—	33.5	98.7	1.30
14	" (" hemicalcium ferrite)	—	—	—	31.5	96.6	1.28
15	" (" ")	—	—	—	32.8	96.6	1.20

* without the addition of MgO-containing material

magnetite を腐食同定したあと X線マイクロアナライザーで組成を調べたものが Table 5 の No 1~6 である。これらの magnetite 粒子では少量成分の合計が 2~3% のものが多い。

しかしながら、焼結鉱の物理性状との関連においてより重要なのは、つぎに述べるように、多成分系 magnetite の転移によつて生まれる“多成分系”の hematite である。多成分系 magnetite 粒子の近傍には、しばしば大結晶に成長した hematite 粒子群の存在することがある。これらの hematite 粒子を極薄々片で透過光観察すると、あるものは粒子全体が、またあるものは粒子の一部が濁色を呈しており、直交ニコル下では消光現象が認められない (Photo. 3)。こうした状態は hematite 粒子内に微小な析出物の存在を推定させるものであり、異常成長した hematite 粒子が他の正常な粒子とは組成、構造の面

で異なることを表わしている。X線マイクロアナライザーでこの種の hematite 粒子の濁色部分を調べた結果では、Table 5 の No 4~7 に示されるように、少量の Al₂O₃、TiO₂、MnO が分析され、とくに Al₂O₃ 分はかならず含まれていることが特徴的である。多成分系 magnetite との共存関係ならびに少量成分組成の類似性から、“多成分系” hematite の生成はつぎのように推定することができよう。

Magnetite(多成分系)―

転 移

スラグ融液中に CaO, MgO 分を放出

→Hematite(多成分系)

“多成分系” hematite 粒子中に残る Al₂O₃、TiO₂、MnO 分は、粒子内の微小析出物を構成していると考えられる。常温でこれら成分が hematite に固溶するかど



Photo. 3. Microstructure of the sinter containing "multicomponent" hematite grains.

うか状態図の上では明らかにされていないが、なんらかの ferrite の形で冷却過程で析出するのではないかとと思われる。したがって、この種の hematite は厳密な意味では多成分系とはいえないが、X線マイクロアナライザの解像力を越えた均質体として分析されるので、ここでは“多成分系” hematite と呼ぶことにしたい。

さて、還元粉化の原因となる hematite 粒子が、反射偏光下では消光位が不明りようであることは従来より指摘されている¹⁰⁾ところである。上述の結果はこの現象をよく説明することができる。また、この種 hematite 粒子が外形にきわだつた特徴が認められることから、一部の研究者によつて骸晶状菱形 hematite と呼ばれている¹¹⁾。多成分系 magnetite から“多成分系” hematite

への転移過程で、温度の高さと時間の長さが結晶成長の上から十分であれば、hematite は当然そのような外形をもつた粒子になるであろう。このように、還元粉化の原因になる hematite 粒子は、組成と生成の面からも明らかになつた。後節でその還元挙動について述べることにしたい。

3-1-3 Silicate glass の組成

最後に silicate glass の組成について検討する。Table 5 の No 8~15 に示されるように、silicate glass の組成は共存する他鉱物の種類によつて若干異なる。まず Al_2O_3 含有量をみると、magnetite あるいは hematite と共存する場合は数%であり、他に比べて約半分である。多成分系 magnetite の生成過程で融液中の Al_2O_3 分の減少したことが明らかである。つぎに CaO/SiO_2 は、magnetite や hematite と共存、あるいは melilite, iron-gehlenite を初晶として晶出したあとのスラグでは No 9 を除けば 1 に近く、dicalcium silicate を晶出したが、あるいは calcium ferrite を生成したあとのスラグでは 1.2~1.3 になっている。

さて、焼結鉱の還元過程での荷重軟化特性は silicate glass 自体の軟化点の高低によつて左右されると考えられ、 $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ 系の合成スラグをつくつて荷重軟化点の温度測定が行なわれているが、 CaO/SiO_2 が 0.5 付近で、 Al_2O_3 含有量が 10 数%から 20%、 Fe_2O_3 30% 前後のスラグで軟化点の低いことが報ぜられている¹²⁾。上述の結果では、melilite (あるいは iron-gehlenite) を晶出したあとのスラグがこの組成にもつとも近いが、dicalcium silicate や hemicalcium ferrite と共存するものの組成もそれと大きな違いがあるわけではない。後者の共存相は焼結鉱塩基度が高くなるにつれて増加し、同時に silicate glass 中の分散粒子としても数が多くなる。Silicate glass の組成はほぼ一定しているので、荷重軟化特性を解析する場合には、silicate glass の量とその中にある鉱物相の分散状態に着目する必要があると考えられる。

3-2 含 MgO magnetite の被還元性

従来ドロマイトあるいは蛇紋岩を添加した焼結鉱の被還元性は、基準焼結鉱に比べて若干低下するといわれている。しかし、前節で述べたように、これらの含 MgO 原料は焼結過程において滓化しにくく、また滓化したとしても MgO 分は magnetite に多く移るのでスラグ成分と評価することができないから、被還元性についても単純塩基度の同じ焼結鉱と比較しなければならない。よく知られている MAZANEK らの実験結果¹³⁾もこのような見方で整理すると、FeO 量で層別した還元試験値の

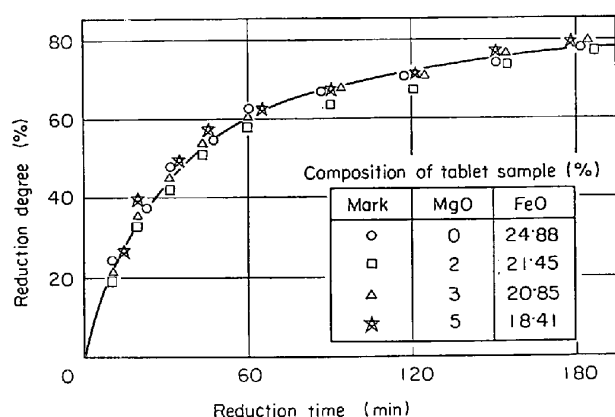


Fig. 2. Reduction curve of tablet samples.

Table 6. Effect of the slag basicity on the reducibility of MgO-containing magnetite.

Level of MgO content and slag basicity (5.5% SiO ₂ , 2% Al ₂ O ₃)		Result of reducibility test* of tablet sample with the porosity of 20±2%	
MgO (%)	CaO/SiO ₂	FeO% before reduction	Reducibility (%)
0	1.25	9.34	84.8
1	〃	9.25	85.1
2	〃	8.99	83.9
3	〃	9.05	84.7
〃	1.0	8.55	85.1
〃	1.5	9.00	85.4
〃	2.0	8.00	84.0

* The test was carried out for 3 hr at 900°C in 30%CO 70%N₂ mixture gas flow with a thermobalance.

多くは MgO 添加量に関係なく、ほとんど同じになることがわかる。

しかしながら、MgO 添加焼結鉱では MgO を含有した magnetite が増加しており、純 magnetite に比べてこのような magnetite の被還元性はどうか、という問題がでてくる。そこで試薬を用いて作製したタブレットの焼結体の還元試験を行なってみた。

まず、焼結体の気孔率をそろえるために、混合粉末試料の組成に応じて成型圧力を変えたタブレットを作った。焼成は 1300°C で行なつたが、焼結体中の magnetite 量が同じになるよう焼成時間と冷却速度を変化させた。こうして作った焼結体試料の MgO と FeO から magnetite (Fe, Mg) O·Fe₂O₃ 量を計算で求めたところ、いずれも 80% 前後であつた。還元試験には熱天秤を使用し、CO 30%, N₂ 70% の混合ガスを 1 l/min の速さで流して、900°C で 3 hr 還元した。結果は Fig. 2 に示す。MgO 添加量がこの範囲であれば、magnetite の被還元性には差が現われない。

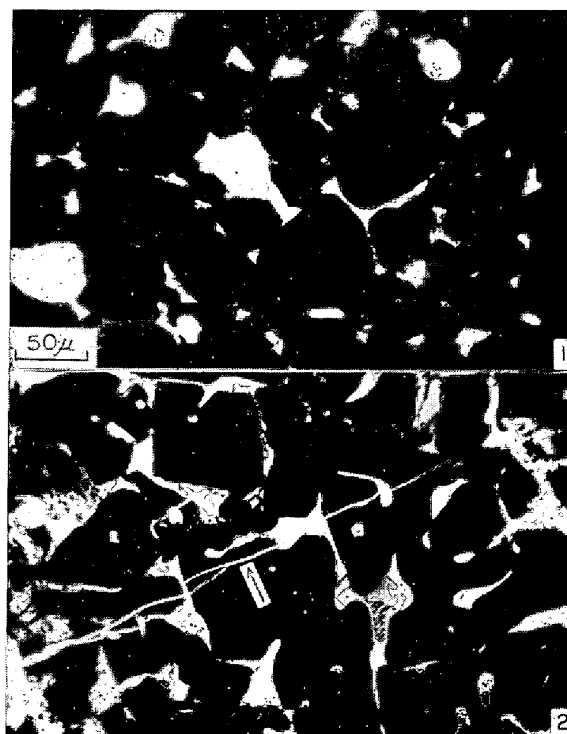
つぎに、スラグマトリックスの組成の影響を調べるた

めに、Fe₂O₃, MgO, CaO, SiO₂ の 4 種の試薬を混合して前述の方法で焼結体をつくり、還元試験を行なつた。Table 6 にその結果を示す。FeO の一部はスラグに分配されているので化学分析値から magnetite 量を正確に求めることはできないが、CaO, Al₂O₃, SiO₂ を除いた残りの量の 80~85% にかなり近いのではないかとと思われる。気孔率 20% の試料では還元率が 85% 程度であるのに対して、26% の試料では還元率は 90% に上昇している。このように被還元性は主として気孔率で決まり、スラグマトリックスの組成には影響されないことがわかる。

以上の結果から、含 MgO 原料の添加は焼結鉱の被還元性に直接影響しないことが明らかである。もし起こるとすればそれは石灰石添加量の減少によるもので、被還元性を悪くしないためには塩基度 CaO/SiO₂ を維持するしかない。MgO を塩基性スラグ成分とみないことが必要である。

3.3 “多成分系” hematite 粒子の還元挙動

焼結鉱の還元粉化は還元のごく初期に起こることはよく知られているところである。そこで、厚さ 1 mm に切断した焼結鉱の両面を研磨して組織の均一性を確かめたあと、CO 30%, N₂ 70% の混合ガスを流して 500°C で 15 min 還元し、hematite 粒子の変化を調べてみた。



1) Normal hematite grains, 2) “Multi-component” hematite grains, ↑) Pre-existing crack

Photo. 4. Hematite grains in the slightly reduced sinter (with transmitted light).

還元後試料から厚さ 5~6 μ の極薄々片を作つたが、試料の両面から削つて中心部分を薄片として残すようにした。

まず、通常の hematite 粒子では、Photo. 4-1 に示すように magnetite の生成は粒子の周辺から内部に向かつて topochemical に、あるいは hematite の特定の結晶面にそつて進んでいる。ここでは還元過程で発生した亀裂は見られない。一方、“多成分系”の hematite 粒子における magnetite の生成は、それとはまったく異なる。Photo. 4-2 に見られるように、粒子を貫通する先在亀裂（冷却過程で生じた大きな亀裂）の内面にそつて magnetite が生成しているだけでなく、亀裂内面のいくつかの個所を起点にして magnetite が粒子内にくさび型に走っている。そして、この“くさび型”の magnetite は、粒子を貫通して、隣接する“多成分系” hematite 粒子にまでのびている。この“くさび型”の magnetite の生成過程は、つぎのように考えられる。“多成分系”粒子内部には析出物の生成にもとづく歪みが残っており、その残留歪みが原因で還元の初期に hematite 粒子内に微小亀裂が発生する。微小亀裂にそつて magnetite が生成すると、体積増加による膨張力が生じ、それは微小亀裂の先端に集中する応力として働き、亀裂をさらに成長させる。この亀裂は粒子の周りのスラグマトリックスを突き抜けて成長し、隣接する他の粒子をも貫通する。微小亀裂はこのように成長するだけでなく、“多成分系” hematite 粒子内に 2 次の微小亀裂をつぎつぎと発生させる。還元のやや進んだ“多成分系” hematite 粒子には無数の“くさび型” magnetite の生成が観察されるので、この推定は妥当なものと思われる。

以上の亀裂発生機構は、“多成分系” hematite 粒子に近接して先在亀裂あるいは開気孔のあることが前提とされるが、実際の石灰焼結鉱では、ほとんどの場合“多成分系” hematite 粒子群を貫いて、もしくはその近くに亀裂か空孔が存在する。このような組織では、“多成分系” hematite 粒子を取り囲むスラグマトリックスには珪酸塩鉱物の初晶はなく、silicate glass だけである。その組成の一例が Table 5 の No 9 に示されているが、もとのスラグ融液が非常に低塩基度であつたことがわかる。“多成分系” hematite 粒子群と低塩基度スラグから成る固液混合物の微小体積部分は、網状につながつたカルシウムフェライト粒子群と通常組成のスラグから成るものに比べ、冷却過程での収縮速度が異なると思われる。前者のような微小体積部分は偏在しているから、収縮の不均一性にもとづく亀裂の発生は、そうした部分の周りで起こるであろう。上述の組織の中での亀裂の生成

Table 7. Result of X-ray diffraction analysis of the oxide particles prepared from hemicalcium ferrite grains in the weakly reduced sinter.

d (Å)	I	Ident.
2.57	vw	W
2.48	m	
2.23	w	W
2.14	s	
1.51	m	W
1.29	vw	W
1.24	vw	W

W) wustite

は、このような考え方で十分に説明することができる。

従来、還元粉化指数におよぼす要因として、塩基度、 Al_2O_3 あるいは TiO_2 含有量、hematite (あるいは magnetite) 量、冷間強度などがあげられている¹⁴⁾。これらの要因はすべて“多成分系” hematite と先在亀裂の生成に関係したものである。耐還元粉化性にすぐれた焼結鉱製造の鍵は、明らかに“多成分系” hematite とその母体である多成分系 magnetite の生成を抑制することにある。そのための最適ヒートパターンを、個々の具体的生産条件に応じて追求していくことが今後の課題と考えられる。

3.4 Hemicalcium ferrite 粒子の還元挙動

従来、焼結鉱の被還元性を向上させるための対策の一つに、カルシウムフェライトを生成させることがあげられてきた。そして、カルシウムフェライトの中でも、hemicalcium ferrite がとくに被還元性のよいものと見なされてきた。しかしながら、こうした見解は合成した純粋組成の試料についての実験結果から導かれたものであり、そのまま実用焼結鉱中のカルシウムフェライト (Al_2O_3 を含有し微細な珪酸塩鉱物を内包した hemicalcium ferrite¹⁵⁾) に適用することはできない。

高炉内から採取した半還元焼結鉱では、前報¹⁶⁾で述べたように、もとの hemicalcium ferrite 粒子は分解して微粒の magnetite グループの鉱物と珪酸塩鉱物の混合物に変わっている。このような変化は、比較的ゆるやかな還元条件 (たとえば $CO/CO_2 : 0.3$, $900^\circ C$, 1 hr) 下で還元することにより、実験室的に再現された。ここで分解、生成した magnetite の同定は腐食法で行なつた。同じく高炉内採取試料で、還元がかなり進みもとの酸化鉄粒子のほとんどが wustite になつている試料について、hemicalcium ferrite の変化した粒子を顕微鏡下で抽出し X 線回折分析した。結果は Table 7 に示した。主要な回折線はすべて wustite と同定される。2.57 と

2.23 Å の弱い回折線だけは同定できないが、すくなくとも mono- ないしは di-calcium ferrite のそれではない。したがって、実用焼結鉱中の hemicalcium ferrite 粒子の還元変化は、つぎのように考えることができる。

珪酸塩鉱物 (I) を内包した hemicalcium ferrite
(実用焼結鉱中)

還元

→ magnetite と珪酸塩鉱物 (I) の微粒混合物

還元

→ wustite と珪酸塩鉱物 (I) の微粒混合物

珪酸塩鉱物を I, II としたのは組成の違いを考慮したためである。

これまでの合成 hemicalcium ferrite による還元実験では、hematite を分離したあとの calcium ferrite が mono- から di- に変わり、3元系カルシウムフェライトを経て最終的には CaO 分を含んだ wustite になることが知られている¹⁷⁾。実用焼結鉱では珪酸塩鉱物が内包あるいは周囲に存在するので、1000°C に近い温度では hemicalcium ferrite の構成々分の CaO と Al₂O₃ の大部分は新たな珪酸塩鉱物の形成に使われ、種々のカルシウムフェライトが段階的にできることはない。このようにみえてくると、実用焼結鉱中のカルシウムフェライトは、冷間、熱間強度を向上させる構造強化の要素として評価すべきではないかと考えられる。

4. 結 言

焼結過程における MgO と Al₂O₃ 分の挙動を調べるとともに、生成した含 MgO、含 Al₂O₃ 鉱物の主要なものについて還元過程での変化を追求し、還元性状におよぼす影響を明らかにした。

(1) ドロマイトや蛇紋岩のような含 MgO 原料は滓化速度は遅く、またいつたん滓化してもその多くは magnetite 相に移るので、MgO 分はスラグ成分と見るべきではない。MgO を含んだ magnetite の被還元性は、MgO 含有量 5% 以内では差が現われない。

(2) 焼結過程で生成する含 Al₂O₃ 鉱物の中で重要なのは、hemicalcium ferrite と“多成分系” hematite である。前者は還元初期に magnetite を遊離し、その magnetite が以後 wustite, metal と変わっていく。したがって、カルシウムフェライトの存在が直接焼結鉱の被還元性を高めるとは考えられない。“多成分系” hematite 粒子は多成分系 magnetite が転移したもので、粒内に微細析出物が存在する。還元初期に粒内に多くの微小亀裂が発生するので、還元粉化の誘因となる。

文 献

- 1) 小島, 永野, 稲角, 品田: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 253
- 2) G. S. VASIL'EF, G. G. EFIMENKO, D. A. KOVALEV, E. I. SULIMENKO, and L. B. GAMAZOVA: Steel in the USSR, 1 (1971) June, p. 415
- 3) 小島, 永野, 稲角, 小山, 品田: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 28
- 4) 安藤, 長岡, 山岡: 鉄と鋼, 58 (1972) 4, S 48
- 5) 菅原, 清水, 川頭: 鉄と鋼, 57 (1971) 11, S 385
- 6) 佐々木, 中沢, 近藤: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1553
- 7) 八浪, 深谷, 山田: 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 257
- 8) 清水, 才野, 岡部, 榎谷: 同上誌, S 260
- 9) 中沢, 佐々木, 榎戸, 近藤: 鉄と鋼, 58 (1972) 8, p. 1031
- 10) 菅原, 佐藤: 鉄と鋼, 55 (1969) 13, p. 1109
- 11) T. INAZUMI, K. NAGANO, and K. KOJIMA: Proceedings of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel, Tokyo (1970), Part I, p. 56
- 12) 西田, 小泉, 中川: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 10
- 13) E. MAZANEK and S. JASIENSKA: JISI, 201 (1963) Jan., p. 60
- 14) 鉄鋼協会共同研究会製鉄部会: 第 38 回資料 (昭 46.3)
- 15) 佐々木, 中沢: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1217
- 16) 中沢, 佐々木: 鉄と鋼, 55 (1969) 2, p. 112
- 17) J. O. EDSTRÖM: Jernkont. Ann., 142 (1958), p. 401