

論 文

UDC 669.046.5 : 622.341.1-188 : 622.368.24 : 622.788

ドロマイト添加ペレットの鉱物組成とその 1100°C 還元収縮率におよぼす影響

池田 孜*・井上勝彦*²・上仲俊行*³・金本 勝*³

Mineral Composition of Dolomite-fluxed Pellets and Its Effect on the Contraction during Reduction up to 1100°C

Tsutomu IKEDA, Katsuhiko INOUE, Toshiyuki UENAKA, and Masaru KANEMOTO

Synopsis:

The change in mineral phases during the indurating process was investigated quantitatively for industrially produced dolomite-fluxed pellets and was related to some reducing properties.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The mineral phases of the pellets consist of hamatite, magnesioferrite-magnetite s. s., calcium ferrite and silicate slag. Calcium ferrite phase melts incongruently at about 1300°C, resulting in increase of liquid slag, and in consequence, the mineral phase bonding iron oxides changes from calcium ferrite to vitreous silicate slag. The contraction during reduction up to 1100°C, which was proved to be closely related to the actual performance of blast furnace, increases abruptly above this temperature. In order to minimize the contraction during reduction, it is important to keep induration temperature just below the decomposition temperature of calcium ferrite.

(2) The chemical composition of the calcium ferrite solid solution is proposed to be $CS-C(F, A)_3$. It should be noted that this ferrite can solve an appreciable amount of gangue components.

X-ray precession photographs of this crystal show a c-centered monoclinic pseudo-cell with $a=9.979 \text{ \AA}$, $b=15.262 \text{ \AA}$, $c=5.307 \text{ \AA}$, $\beta=100.23^\circ$ and a possible space group of $C2/c$.

1. 緒 言

従来の自溶性ペレットにドロマイトを添加することによつて、軟化開始温度の上昇、還元収縮率の大幅な低下とあいまつて、ヨークス比、燃料比の低下など高炉成績の改善がはかられた^{1)~3)}。神戸製鋼所加古川製鉄所では高温還元性状を代表する物性の一つとして、高炉成績と対応のある1100°C荷重還元収縮率(ガス組成CO/N₂; 30/70, 荷重; 2 kg/cm², 800°C から1100°Cまで100°C/hで昇温したときの収縮率)を焼成ペレットの品質管理指標とし、安定操業を維持している。一方、各社で行われた高炉解体調査の結果^{4)~6)}、融着帯の存在、形状に関連して、焼成鉱の熔融に至るまでの高温域での性状研究の重要性が指摘された。焼成鉱を構成する被還元性の良好な hematite 相, calcium ferrite 相⁷⁾⁸⁾ また silicate slag 相などの存在量は、高温還元性状に影響を

およぼすものと考えられ、微視的な立場から鉱物の生成機構、存在状況を明らかにすることが基本的に必要である。

本報は、実機製造ペレットおよび化学組成を広範囲に変化させた合成5元素試料による焼成段階での鉱物組成、各相への元素の分配状況を調べ、それらが1100°C荷重還元収縮率におよぼす影響について calcium ferrite 相の生成量と関連づけて明らかにした。さらに焼結鉱、ペレット共に含有する重要な calcium ferrite 相の固溶状態、結晶構造について予備的な検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

実機造粒ドロマイト添加ペレットおよびその実機焼成ペレットを使用した。化学分析値は Table 1 に示すとおりである。さらに鉱物組成の化学組成による変化を系

昭和55年4月本会講演大会にて発表 昭和55年6月30日受付 (Received June 30, 1980)

* (株)神戸製鋼所 浅田研究所 (Asada Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 53-3, Aza-Maruyama Gomo Nada-ku Kobe 657)

*² (株)神戸製鋼所 浅田研究所 理博 (Asada Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

*³ (株)神戸製鋼所 加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition (wt %) of dolomite-fluxed pellets used in the present study.

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	T. Fe
1.97	1.34	3.90	5.40	0.61	0.06	60.5

統的に追求するため、現行化学組成範囲を主体に試薬を用いた 5 元系 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO-Fe₂O₃ において T.Fe を 60%, Al₂O₃ を 1.5% と固定し, MgO を 0~2.0%, CaO/SiO₂ を 1.0~2.2 に変化させた試料 25 種類, また Al₂O₃ を 0~3.5% まで変化させた試料を出発物質とした。

2.2 焼成方法

ペレットのキルン焼成は、固相反応、融液発生、冷却時の晶出など複雑な過程を経る。その温度履歴に対応した鉱物の生成状況を調べるため次の焼成方法によつた。

(1) 平衡状態

実機造粒ペレットを 3~5 個白金ネットに入れ、シリコニット電気炉により 1200°C から 1350°C の各温度で 60 分間大気焼成し、水中に急冷する。

(2) 実機パターン

実機造粒ペレットを用いて、所定温度 (1200°C から 1320°C まで変化) まで 15°C/min で昇温し、この温度に 10 分間保持した後、1200°C まで 5°C/min で冷却する。

2.3 鉱物相の解析

鉱物相の定量⁹⁾ は、波長分散型およびエネルギー分散型 EPMA による点分析から Bence Albee 法¹⁰⁾ または ZAF 補正法¹¹⁾ により行つた。鉱物組成の X 線回折法による定量は、非晶質 slag 相を含むことから困難である。このため次の方法によつた。各鉱物相の EPMA 定量値を用い、含有成分元素 (i 個) ごとに構成鉱物相 (j 個) 間の物質収支から次式で示した i 個の j 元 1 次方程式を得る。鉱物組成はこの方程式から最小 2 乗法により決定した⁹⁾ (ただし酸化鉄については Total Fe で計算した)。

Table 2. Chemical composition and mineral composition of the constituent phases in dolomite-fluxed pellets.

Mineral phase	Mineral composition (wt %)	Chemical composition (wt % by EPMA)						
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	T. Fe
Hematite	61.22	0.01	0.17	0.15	0.27	0.30	0.22	70.34
Magnesioferrite-magnetite s. s.	9.36	13.85	0.68	0.16	1.08	0.10	0.63	59.49
Calcium ferrite	21.97	2.50	4.90	7.75	13.39	0.18	0.30	50.47
Silicate slag	5.78	1.98	2.75	35.86	38.29	0.55	0.0	13.43
Chemical composition (wt %) (wet analysis)		1.97	1.34	3.90	5.40	0.61	0.06	60.5

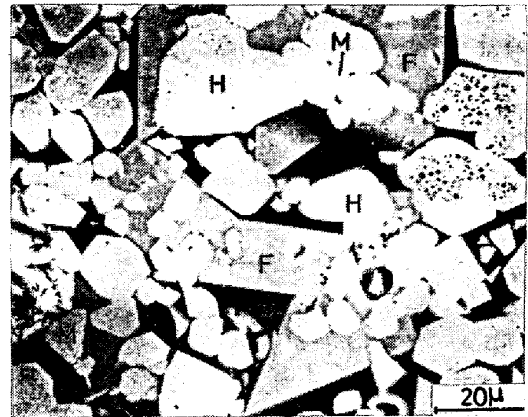


Photo. 1. Microstructure of dolomite-fluxed pellets (H: hematite, M: magnesioferrite-magnetite s. s., F: calcium ferrite, S: silicate slag).

$$C_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j, \quad C_i: \text{ペレット全体の化学分析値}, \alpha_{ij}: \text{鉱物相の化学分析値 (EPMA 定量値)}, X_j: \text{鉱物組成}$$

ここで、 $i = \text{MgO, Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{CaO, TiO}_2, \text{MnO, T. Fe}$

$j = \text{hematite, magnesioferrite-magnetite 固溶体, calcium ferrite, silicate slag}$

鉱物組成の定量精度は、±3% 以内には容易に取めることができた。

3. 実験結果と考察

3.1 実機焼成ドロマイト添加ペレットの鉱物相

構成鉱物相として、次の 4 相 (Photo. 1) が存在する。

① hematite [Fe₂O₃]

② magnesioferrite-magnetite 固溶体 (以後 MF-Mag 固溶体と略す) [Mg_x(Ca, Mn, Fe)_{1-x}(Fe, Al)₂O₄]

③ calcium ferrite [SiO₂, Al₂O₃, MgO を固溶した Ca-ferrite]

④ silicate slag (焼成時融液であつた相)

鉱物組織についてはこれまでも報告されているが¹²⁾

¹³⁾, ここでは EPMA 定量分析から各鉱物相の化学組成、鉱物組成について解析した結果を Table 2 に示す。ペ

レットは焼結鉱にくらべて均一に混合された微粉塊成体であり、転動焼成され、焼成帯(約1300°Cに制御)での滞留時間も長いということから同一ロット内の各ペレット間では Table 2 で代表できるほぼ均質な鉱物組成を有している。焼結鉱中に存在する calcium ferrite 相は、針状、樹枝状など種々の存在形態をとることおよび結晶粒内に異なる組成をもつた細脈状の鉱物を含むことなど報告されている^{14)~16)}。ペレットに存在するこの鉱物は、silicate slag 相にとり囲まれ晶癖が明瞭で柱状によく発達したもの(Photo. 1 の場合)または silicate slag 相を内包した微細な形態をなすもので代表され、粒内組成は均一である。

Table. 2 に示した解析結果を用いて各鉱物相への元素の分配状況を容易に求めることができる。たとえば、MgO の約 66% が MF-Mag 固溶体に分配され、残りの 28% が 2 番目の存在量を示す calcium ferrite 相と 6% が silicate slag 相に分配されていることとなる。

3.2 実機造粒ペレットの焼成温度による鉱物相の変化

3.2.1 各焼成温度における平衡鉱物相

各焼成温度での平衡鉱物組成、MF-Mag 固溶体の MF 固溶度、FeO 量を Fig. 1 に示す。MF 固溶度は次のようにして求めたものである。この固溶体は Fe^{2+} 、 Fe^{3+} を含むが、EPMA による分離定量は困難である。このためすべて Fe_2O_3 として定量し、固溶体の陽イオン分布から FeO 、 Fe_2O_3 の分配計算をおこない前節②の化学式中の x を MF 固溶度とした。

MF-Mag 固溶体は焼成温度の上昇とともにその生成量を増し、1300°C 以上の高温域では 2 番目の主鉱物相となる。MF 固溶度は、FeO 量の増加にもなつて単調に低下する。

calcium ferrite 相は、1100°C 以下の焼成温度では、まず固相反応で $2CaO \cdot Fe_2O_3$ あるいは $CaO \cdot Fe_2O_3$ と推定される状態で生成する。昇温とともに 1100°C 近傍から実機焼成ペレットにみられる calcium ferrite 相が生成し始め、1200°C 近傍での slag 融液の発生により、生成量を急速に増す。この段階で生成する calcium ferrite 相の形態は、微細に分散した silicate slag 相を内包し、強固なフェライトボンドを形成しているが、さらに高温になるにしたがって急速に減少し、1300°C で溶解消滅する。

silicate slag 相は、1200°C 近傍で数%生成し、昇温とともにその量を徐々に増すが calcium ferrite 相の分解溶解によつて急増する。calcium ferrite 相の分解溶解後は、hematite、MF-Mag 固溶体間の結合の主役となる。

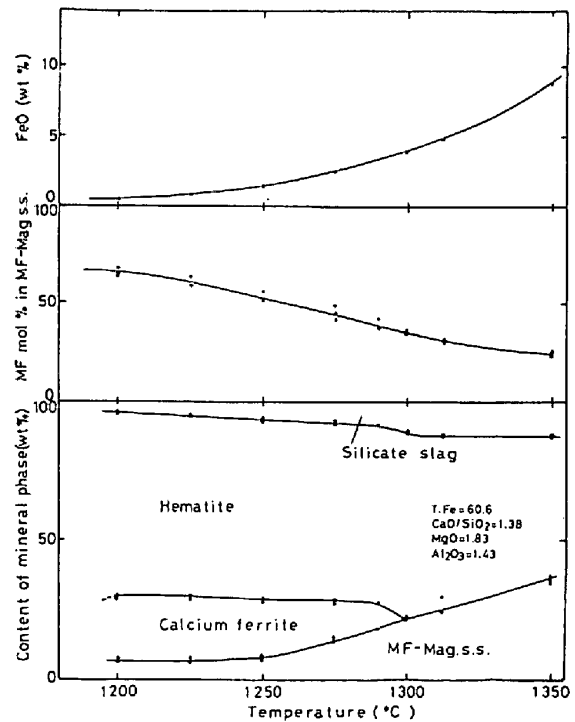


Fig. 1. Equilibrium mineral compositions, magnesioferrite (MF) mol % in magnesioferrite-magnetite s.s. and FeO wt% in dolomite-fluxed pellets at various indurating temperature.

このように供試試料の化学組成においては、1300°C を境にして構成鉱物相、特に粒子間を埋める calcium ferrite 相量、silicate slag 相量に大きな変化があらわれる。この間の silicate slag 相成分の濃度変化を Fig. 2 に示す。これによると MgO 濃度は、高温になるとともに slag 融液の増加にもなつて低下する。一方、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 濃度は、calcium ferrite 相の溶解に対応して高温側で上昇傾向にあり、 Al_2O_3 成分に顕著にあらわれる。これは、calcium ferrite 相が脈石成分を固溶していることに起因する。これらの関係から焼成時の融液成分変化を定性的に理解するため 3 元系 $CaO(+MgO)-SiO_2-Fe_2O_3(+Al_2O_3)$ にプロットした結果を Fig. 3 に示した。低温で発生する低 CaO/SiO_2 の slag 融液は、昇温とともにしだいに CaO/SiO_2 を高め Fe_2O_3 、 Al_2O_3 を溶かし込んでいく。calcium ferrite 相の分解溶解によつて脈石成分の完全溶解 (1300°C) 後は、昇温とともに Fe_2O_3 のみを溶解し、原料組成の $CaO/SiO_2 \sim 1.3$ に収束する。

3.2.2 焼成ヒートパターンを変化させた時の鉱物組成変化

Fig. 4 は、各種焼成パターンによる鉱物組成変化を、最高焼成温度に対して示した(焼成パターンは Fig. 4 中に示す)。粒子間の結合の役割りをなす calcium ferrite

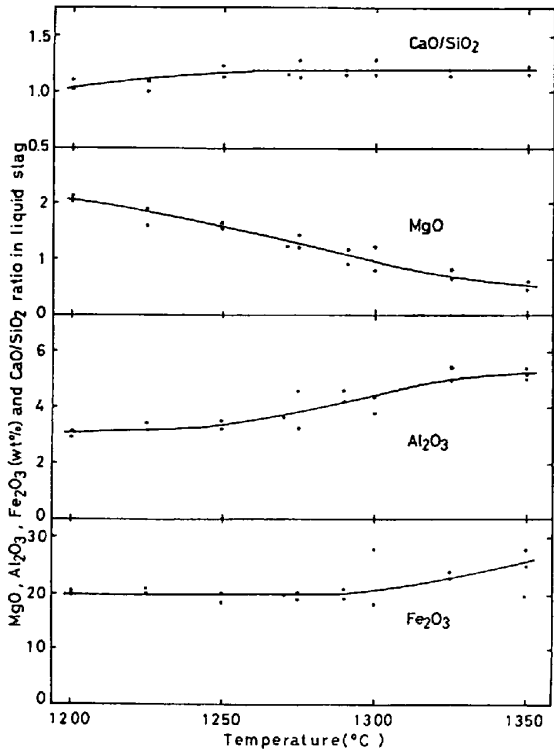


Fig. 2. Change in chemical compositions of liquid slag phases with temperature for dolomite-fluxed pellets.

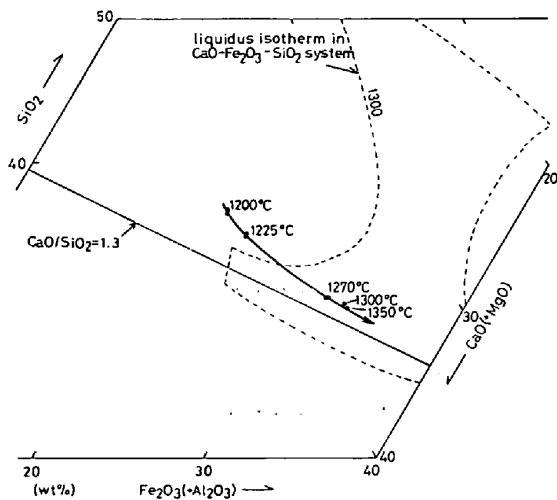


Fig. 3. Change in chemical compositions of liquid slag during indurating process for dolomite-fluxed pellets.

相量および silicate slag 相量に着目して述べる。両相は、1300°C 以下の温度で焼成した場合、冷却後可逆的に 1200°C での鉱物量 (calcium ferrite 相: 20%, silicate slag 相: 5%) となる。一方、1300°C 以上の高温焼成をおこなった場合、いつたん calcium ferrite 相は分解溶融 (Fig. 1 参照) して slag 融液量を増し、つづいて冷却途中この slag 融液から晶出した平衡量に達しない量 (10%以下) の calcium ferrite 相と、この

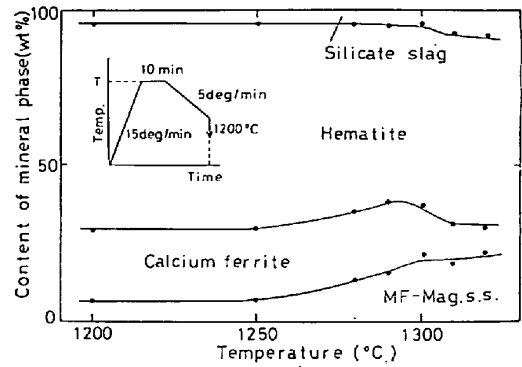


Fig. 4. Change in mineral compositions at 1200°C with the maximum temperature in the indurating heat pattern corresponding to the industrial rotary kiln system.

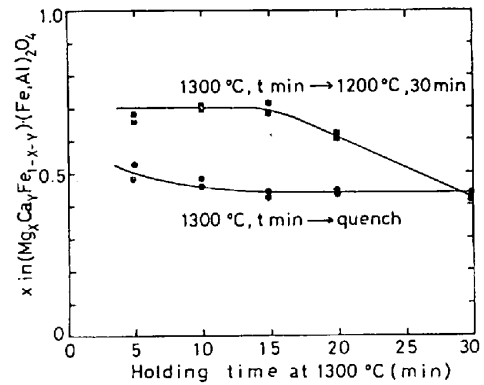


Fig. 5. Effect of holding time at 1300°C on magnesioferrite mol ratio (x) in magnesioferrite-magnetite s.s. phases.

結果、増量 (10%以上) した silicate slag 相からなる鉱物組成を示す。このように calcium ferrite 相の分解溶融温度である 1300°C を超えて焼成した場合、晶出型 calcium ferrite 相が生成し、その生成量は 1200°C での平衡量以下であるといえる。

高温焼成をおこなったときの鉱物組成の非可逆性について、1300°C での鉱物組成に与える保持時間の影響を特に MF-Mag 固溶体の MF 固溶度に着目して調べた結果を Fig. 5 に示す。これによると、1300°C で十数分以上保持することにより MF 固溶度は一定となる。次に、1300°C で t 分保持後冷却して 1200°C で 30 分保持の処理をおこなったとき、1300°C で十数分以上保持したものは 1200°C での平衡 MF 固溶度 (Fig. 1 参照) に回復しない。これは 1300°C で十数分焼成することによって平衡鉱物組成に達し、Fig. 1 にみられるように calcium ferrite 相は分解溶融する。この結果 slag 融液量の増大による開気孔の閉塞が生じ、低温に冷却される際ペレット中心部への酸素供給が低下することとなる。calcium ferrite 相は、MF-Mag 固溶体相と包

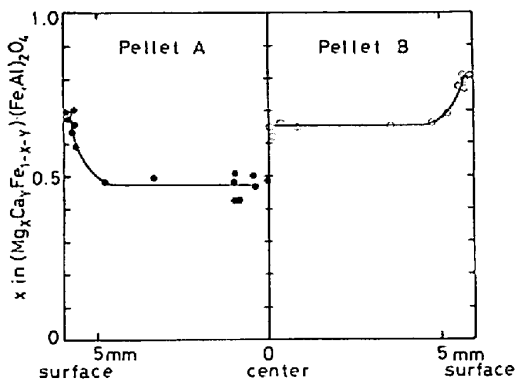


Fig. 6. The variation of magnesioferrite mol ratio (x) in magnesioferrite-magnetite s.s. phases in the radial direction for two kinds of pellets.

晶反応関係¹⁷⁾にあることが推定され、高温で晶出した MF-Mag 相が冷却過程で slag 融液にとけつつ calcium ferrite 相を晶出していく。この場合、気孔の閉塞により、固液系の酸素ポテンシャルの低い ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比の高い) 状態があらわれ、slag 融液にとけ残った高温状態での MF-Mag 固溶体相が calcium ferrite 相に包まれて存在することとなる。このようにして、MF 固溶度の非可逆化、slag 融液量の増大を促進する。これらのことはさらに次の事情によつて確かめられる。

ロットの異なる 2 種類の実機焼成ペレット (気孔率: A=20.2%, B=22.8%) について、半径方向の MF 固溶度の測定結果を Fig. 6 に示した。1 個のペレットの半径方向では表面付近で MF rich (固溶度で 15~20 mol% 中心部より高くなる) となる。これはペレット表層部において、冷却過程での上述した酸化による急速な MF 固溶度の上昇が起こることによる。一方、中心部においては、A, B 両ペレットは同一化学成分をもつにもかかわらず固溶度差を生じ、ペレット A の方が約 15 mol% 低い値を示す。これは気孔率によく対応している。このようにペレットの鉱物組成に与える焼成温度の影響は、calcium ferrite 相の分解溶解によつて大きく左右される。

3.3 鉱物組成と 1100°C 荷重還元収縮率の関係

各種焼成をおこなった (3.2.2 項で得た鉱物組成を有するもの) ペレットの気孔率、1100°C 荷重還元収縮率、最終還元率の測定結果を Fig. 7 に示す。1100°C 還元収縮率は、焼成温度の上昇とともに低下するが、1300°C 以上の高温焼成をおこなったものでは急激に上昇する。還元率は主として気孔率に依存し、高温焼成するにしたがつて単調に低下する傾向にあるが、1300°C 以上での calcium ferrite 相量の減少に対応した敏感な

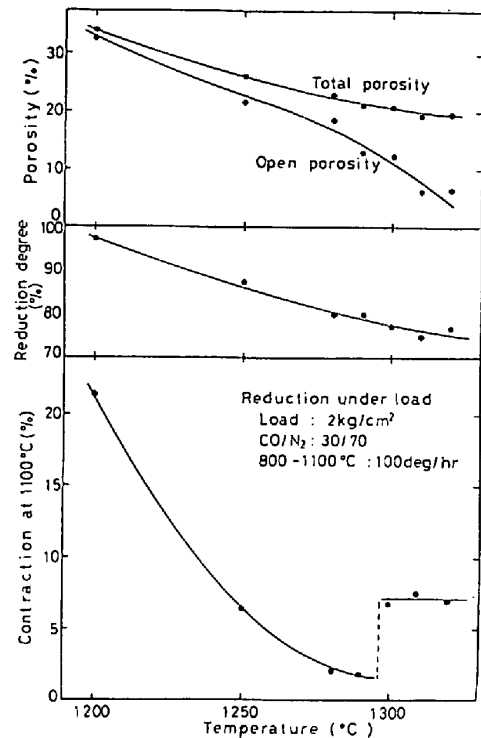


Fig. 7. Effect of indurating temperature on the porosity, final reduction degree and contraction during reduction up to 1100°C of dolomite-fluxed pellets.

寄与は認められなかつた。

還元後の組織観察によると、トポケミカルに還元が進行している、ペレットの周辺部では微細な金属鉄と固相 silicate slag 相が共存するが、この金属鉄は強固なネットワークを形成するほどには至っていない。一方、wüstite 還元段階であるペレット中心部の組織は、還元収縮率に対応して大きな差が認められた。収縮率に大きな差のある代表的な焼成温度 1290°C, 1320°C について、焼成段階、還元段階でのペレットの EPMA による組織写真を Photo. 2 に示す。前者の還元後の組織は、wüstite 相と silicate slag 相が微細に分散した形態をなし、耐軟化性は wüstite 相により発現していると考えられる。一方、後者は hematite 相から還元された wüstite 相と晶出型の calcium ferrite 相から還元された wüstite-silicate slag 混合相のそれぞれを silicate slag 相によつて結合された形態を有している。還元後のそれぞれのペレットにおける EPMA 定量結果によると、微細な silicate slag 相中の FeO 濃度は 10% 以下であるのに対して、高温焼成した場合のそれは 20% を超える値を示した。

このようなことから、1100°C 還元段階での収縮は、構成相中の silicate slag 相の軟化によると考えられ、耐軟化性は焼成段階での silicate slag 相生成量を減少さ

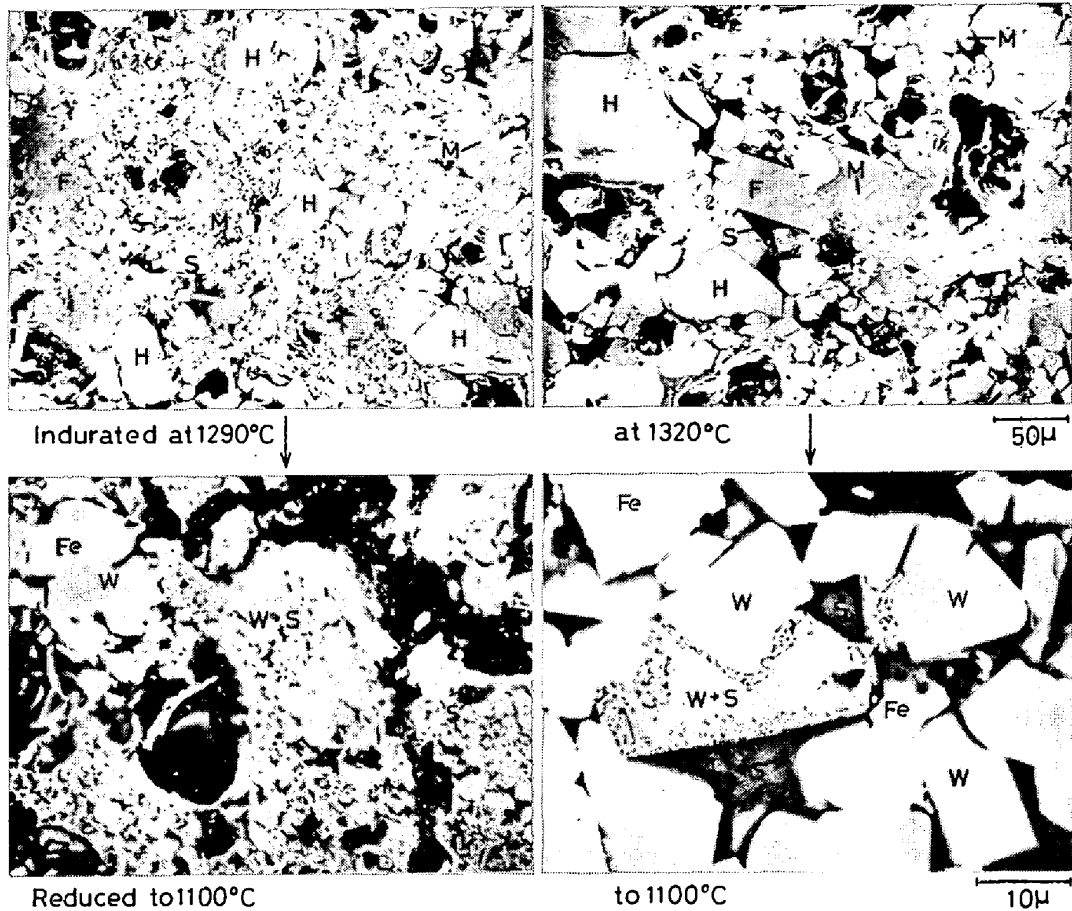


Photo. 2. Microstructures of dolomite-fluxed pellets indurated at 1290°C and 1320°C, and then reduced to 1100°C respectively (H: hematite, M: magnesioferrite-magnetite s. s., F: calcium ferrite, S: silicate slag, W: wüstite).

せ、calcium ferrite 相の生成量を増大させることによつて向上する。この calcium ferrite 相の生成量は、上述したように焼成温度、酸素分圧の他に、化学成分により大きく変化する。合成系試料を用いて slag 成分を変化 (T・Fe は 60% とする) させたときの一例として 1250°C での calcium ferrite 相の生成量関係を Fig. 8, 9 に示した。現行化学組成に近い Al_2O_3 含有量が 1.5% の場合 (Fig. 8), いずれの MgO 量においても CaO/SiO_2 の上昇にしたがつて、calcium ferrite 相の生成量は silicate slag 相の減少をともない増大する。また slag 成分中の CaO/SiO_2 を一定として、MgO 添加量を 0% から 2% まで変化させたとき、calcium ferrite 相の生成量を最大にする最適 MgO 量は約 1% であることがわかる。一方、 Al_2O_3 の影響は MgO 添加と異なるふるまいをする。Fig. 9 にみられるとおり、 CaO/SiO_2 比 1.3; MgO 量 1.5% の slag 成分では、 Al_2O_3 の添加量 1.3% 近傍で急激に calcium ferrite 相を生成し、さらに添加量の増大とともに silicate slag 相量の減少をとまなつて生成量を増す。

以上の結果から、1100°C 還元収縮率を低下させるためには、slag 相を分散させた強固なフェライトボンドを多量に形成する最適な化学成分と最適な温度 (calcium ferrite 相の分解溶解温度直下) で焼成することが重要である。

3.4 calcium ferrite 相の固溶状態、結晶構造

よく知られているように calcium ferrite には、非常に多くの種類のものが報告されている。3元系 $CaO-FeO-Fe_2O_3$ の研究として、たとえば PHILLIPS ら¹⁸⁾の研究、浅田ら¹⁹⁾や小島ら²⁰⁾による鉱物学および冶金学的性質についての系統的な研究がある。

焼結鉱中に生成する calcium ferrite 相について、EPMA 分析から、これまで多くの研究がなされてきた。Fig. 10 は、その代表的測定例について 2 価 ($MgO+CaO$), 3 価 ($Al_2O_3+Fe_2O_3$), 4 価 (SiO_2) の酸化物に分類し、mol% で 3 元プロットしたものである。HANGART ら²¹⁾は、この固溶体の組成を $7Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5CaO$ と $9Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 0.5Al_2O_3 \cdot 5CaO$ 間の固溶体とし、silicoferrite を提唱した。ごく最近では

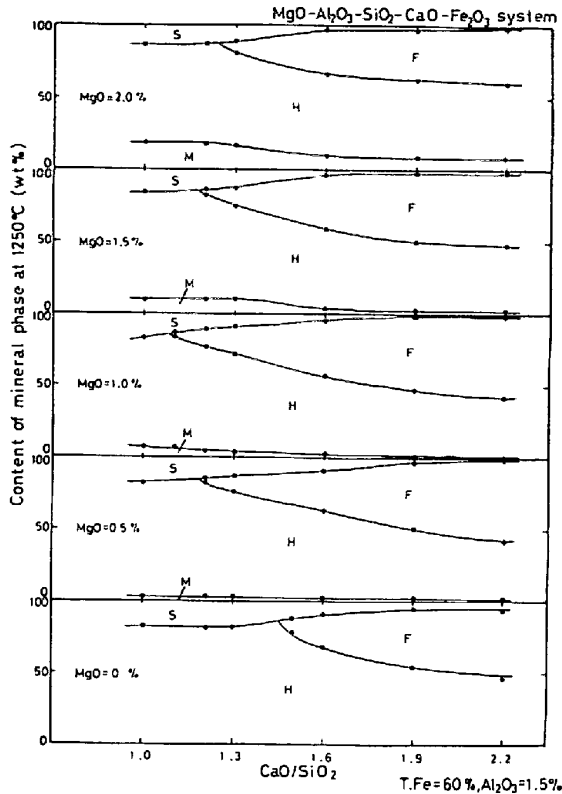


Fig. 8. Change in mineral compositions at 1250°C with CaO/SiO₂ ratio for synthetic system with various MgO contents (H: hematite, M: magnesian ferrite-magnetite s. s., F: calcium ferrite, S: silicate slag).

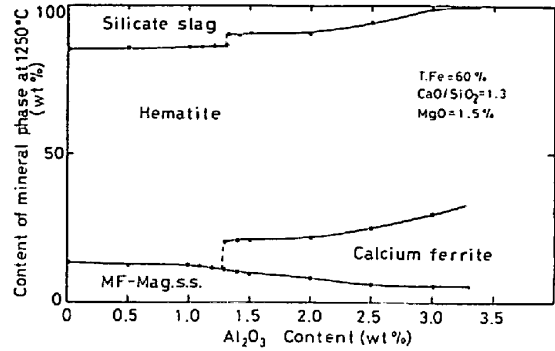


Fig. 9. Change in mineral phases at 1250°C with the Al₂O₃ contents in synthetic system.

を報告している。一方、楊ら²⁴⁾は、合成4元系による Al₂O₃ 2%面での1300°Cにおける晶出相から 10CaO·xAl₂O₃·(26-x-y)Fe₂O₃·ySiO₂ に沿う固溶体を推定し、xの上下限は未定であるが実験結果から x=0.92~2.22 と報告している。このように固溶状態について議論の多いところである。

今回、加古川製鉄所の焼結鉱(CaO/SiO₂~1.9, Al₂O₃~1.7%, MgO~0.7%)およびドロマイト添加ペレット中に存在する calcium ferrite 相の EPMA 測定結果を Fig. 10 に同時にプロットした。測定結果からみられるとおり、Al₂O₃ の広い固溶範囲にわたって一定の固溶直線上にあることが推察され、CF₂ よりむしろ CaO·

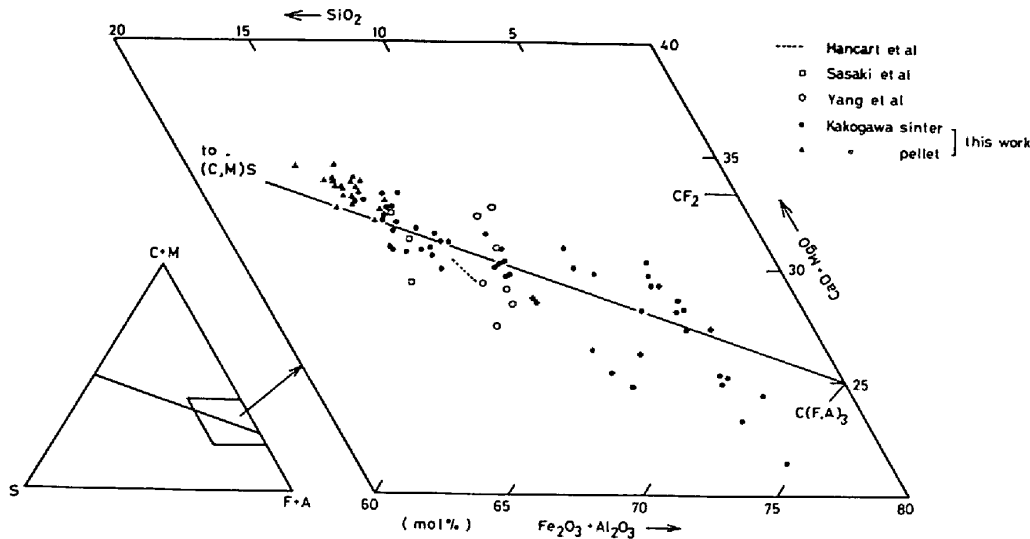


Fig. 10. Chemical compositions of calcium ferrite phases in dolomite-fluxed pellets and sinters.

COHEUR²²⁾による同様の報告がある。佐々木ら¹⁴⁾は、Al₂O₃ を数%から十数%固溶していること、また同時に SiO₂ を数%含有するが Si は地の珪酸塩の影響の可能性もあるとし CaO·2Fe₂O₃ [hemicalcium ferrite: CF₂] を推定し、BOGANら²³⁾のいう CaO·Al₂O₃·2Fe₂O₃ のような stoichiometry をもつものでないこと

3(Fe,Al)₂O₃ [C(F,A)₃] を端組成とすることが予想される。この端組成は、3元系 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ の calcium ferrite について報告されている Fe,Al の置換型固溶体である T相²⁵⁾²⁶⁾に一致すると考えられる。測定点のばらつきは EPMA の測定精度、さらに微量成分 MnO, TiO₂ などを含むことによる影響が考えられる

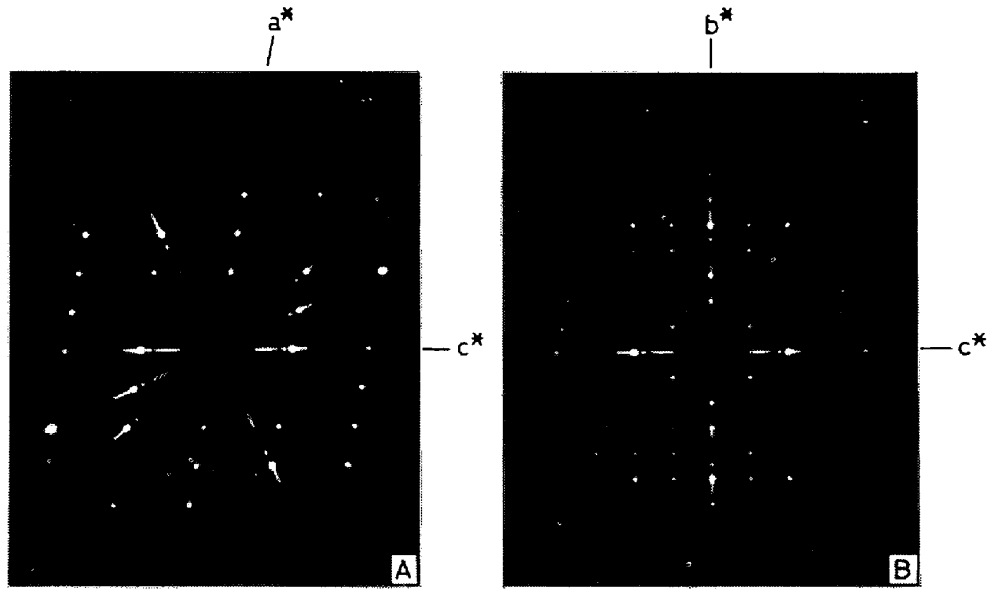


Photo. 3. Precession photographs of calcium ferrite single crystal (A: a*-c* reciprocal plane, B: b*-c* reciprocal plane).

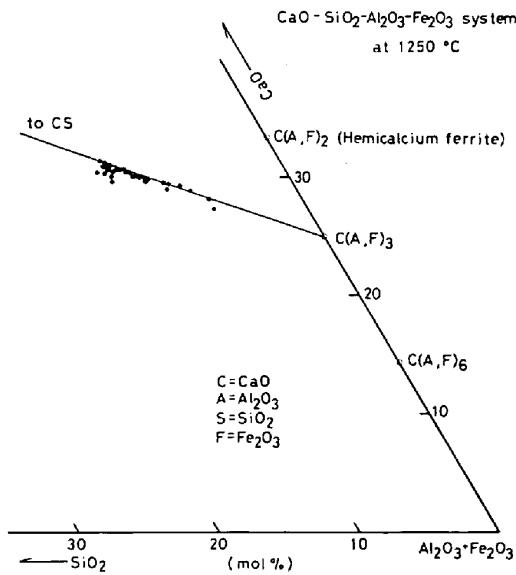


Fig. 11. Chemical compositions of the synthesized quaternary calcium ferrite at 1250°C.

が、前者については今回の EPMA 測定に関して珪酸塩標準試料 (スミソニアン博物館) 21 種類を用い、測定値の 68% が 0.3% の誤差内にあることを確認している⁹⁾。

合成試料を用いて、MgO 成分は CaO との置換であると考え単純化した 4 元系 $Al_2O_3-SiO_2-CaO-Fe_2O_3$ (T·Fe=60%, $Al_2O_3=1\sim3\%$, $CaO/SiO_2=1.0\sim2.2$) で 1250°C における晶出相の固溶関係を Fig. 11 に示した。この結果から明らかに $CaO \cdot SiO_2$ [CS] を一方の端組成とする $CaO \cdot SiO_2-CaO \cdot 3(Fe, Al)_2O_3$ 間の固溶

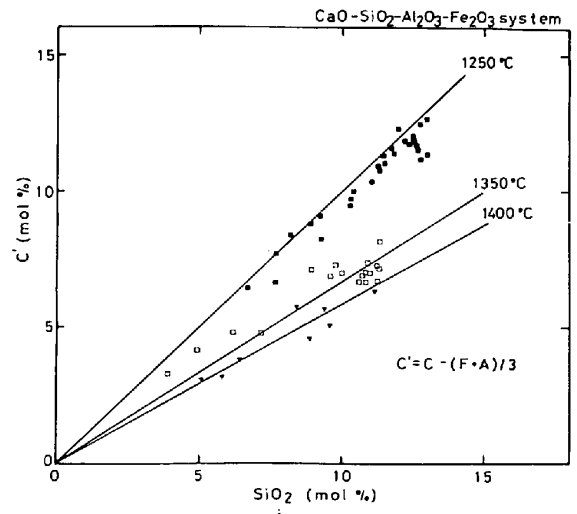


Fig. 12. Relation between C' mol % and SiO₂ mol % in the synthesized quaternary calcium ferrite (C: CaO, F: Fe₂O₃, A: Al₂O₃).

体であることが認められる。SiO₂ 固溶度は、6 mol% から 12.5 mol% 間にあり、 $2(CaO \cdot SiO_2) \cdot 3[CaO \cdot 3(Fe, Al)_2O_3]$ を上限組成とする可能性がある。低 SiO₂ 側の固溶限については、Al₂O₃ 成分と関連して検討しつつある。

この固溶体の組成におよぼす温度依存性を Fig. 12 に示す。これは EPMA 分析値から $CaO \cdot 3(Fe, Al)_2O_3$ に必要とする CaO mol% と分析 CaO mol% との差を CaO' mol% と定義し、SiO₂ mol% に対して、各焼成温度ごとに示したものである。これから 1250°C で

Table 3. X-ray diffraction data for the quaternary calcium ferrite phase.
c-centered monoclinic, $a=9.979\text{\AA}$
 $b=15.262\text{\AA}$, $c=5.307\text{\AA}$, $\beta=100.23^\circ$

hkl	$d_{\text{obs}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	I
110	8.268	8.258	18
200	4.928	4.909	7
130	4.529	4.517	2
021	4.311	4.310	13
040	3.818	3.815	10
-221	3.507	3.504	20
131	3.290	3.286	7
310	3.203	3.201	50
221	3.018	3.027	48
-311	2.969	2.968	22
150	2.912	2.915	2
330	2.743	2.753}	60
-241	2.743	2.742}	
002	2.607	2.611}	100
-112	2.607	2.604}	
311	2.542	2.539}	21
060	2.542	2.543}	
-202	2.495	2.497}	44
151	2.495	2.490}	
400	2.455	2.455	9
112	2.392	2.389	9
-222	2.374	2.373	7
061	2.287	2.287	2
260	2.259	2.259	6
-312	2.222	2.221	8
202	2.151	2.152}	50
042	2.151	2.155}	
222	2.071	2.072	2
-402	1.973	1.972	12
-422	1.908	1.909	3
312	1.873	1.870	3
402	1.647	1.648	32

は CaO'/SiO_2 比 1 (モル比) であり, 端組成は $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を示すが, 温度の上昇とともに CaO'/SiO_2 が低下の傾向にある. この calcium ferrite 相の分解溶解温度は, Al_2O_3 成分の上昇とともに高温側になった. 高温側での CaO'/SiO_2 の低下の原因については, 固溶関係の変化ではなく, むしろ Fe^{2+} の生成によるみかけ上の低下によると考えられる.

Photo. 3 は, calcium ferrite 単結晶による precession 写真 (a^*-c^* 逆格子面, b^*-c^* 逆格子面の zero layer) を示したものである. 用いた単結晶は, CaO/SiO_2 比 2.5 (モル比), $\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成で 5% ある合成系試料により, 1350°C において白金るつぼ中で溶解後, 1250°C まで約 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速さで徐冷して得たものである. c-center 格子を示す主回折スポットの解析から, 基本結

晶構造は pseudo-monoclinic, 格子定数 $a=9.979\text{\AA}$, $b=15.262\text{\AA}$, $c=5.307\text{\AA}$, $\beta=100.23^\circ$ を有し, 空間群 $\text{C2}/c$ と推定された. 実格子はさらに低い対称性をとる可能性がある. この格子定数を用いて計算した面間隔 d_c は, 粉末回折パターンから得られる d_0 と完全によい一致を示した (Table 3). 単結晶構造解析については現在進行中である.

以上の検討結果から焼成鉍中に生成する calcium ferrite は, Al_2O_3 , SiO_2 成分を固溶し得ることを明らかにできた. このことから, さらにこの固溶体の精密な被還元性, 還元機構 (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 分の還元挙動) などが明らかになるものと考ええる.

4. 結 言

実機ドロマイト添加ペレット, 合成系試料を用いて, 焼成段階における鉍物量, 構成相の固溶状態を EPMA によつて解析し, それらが 1100°C 還元収縮率におよぼす影響を明らかにした.

(1) 鉍物相は, hematite, magnesioferrite-magnetite 固溶体, calcium ferrite, silicate slag から構成される. 1100°C 還元収縮率は, ペレットの焼成温度を高くするとともに低下するが, 1300°C 以上で焼成したものでは急激に上昇する. この収縮率の上昇は, 焼成段階において calcium ferrite 相の 1300°C 近辺での分解溶解にともなつた slag 結合の増大が原因である. 一方, 1300°C 直下で焼成することにより, 微細に silicate slag 相を分散させ, 強固なフェライトボンドを形成する calcium ferrite 相を多量に生成する結果, 1100°C 還元収縮率は低下する. 以上から, 1100°C 還元収縮は, silicate slag 相の軟化によると考えられる.

(2) calcium ferrite 相は, SiO_2 , Al_2O_3 成分を固溶しており, その生成量を増大させることによつて, silicate slag 量を減少させる. この生成量は, 焼成温度の他に酸素分圧, 化学組成にも依存する. 化学組成を変化したときのそれは, Al_2O_3 , CaO/SiO_2 を高くし, かつ MgO 添加量を約 1% ($\text{T}\cdot\text{Fe}=60\%$ 時) にすることによつて最大となる.

(3) calcium ferrite 相は, $\text{CS-C}(\text{F},\text{A})_3$ 固溶体であると推定される. その単結晶の precession 写真解析から, 基本構造は, pseudo-monoclinic, $a=9.979\text{\AA}$, $b=15.262\text{\AA}$, $c=5.307\text{\AA}$, $\beta=100.23^\circ$ を有し, 空間群は, $\text{C2}/c$ と推定される. さらに詳しい結晶構造解析を現在行いつつある.

文 献

- 1) 小野田 守, 川口二三一, 竹中芳通, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 62 (1976), S1
- 2) 佐伯 修, 西田 功, 上仲俊行, 田中孝三, 金本勝, 松本忠夫, 田口和正, 明田 堯: 鉄と鋼, 62 (1976), S429
- 3) 佐伯 修, 西田 功, 上仲俊行, 田中孝三, 池田耕一, 稲葉晋一, 沖本憲市, 小林 勲: 鉄と鋼, 62 (1976), S430
- 4) 神原健二郎, 萩原友郎, 重見彰利, 近藤真一, 金山有治, 若林敬一, 平本信義: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 535
- 5) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 547
- 6) 佐々木 稔, 斧 勝也, 鈴木 明, 奥野嘉雄, 吉沢謙一, 中村 隆: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 559
- 7) D. A. KISSIN and T. I. LITVINOVA: *stal in English*, (1960), p. 318
- 8) M. ASADA, Y. OMORI, and K. SANBONGI: *Trans. ISIJ*, (1968), p. 245
- 9) 井上勝彦, 中塚敏郎: 鉄と鋼, 66 (1980), S408
- 10) A. E. BENICE, and A. L. ALBEE: *J. of Geology*, 76 (1968), p. 382
- 11) J. W. COLBY: *Advances in X-ray Analysis*, 11 (1968), p. 287 [Plenum Press]
- 12) 成田貴一, 前川昌大, 出口幹郎, 斎藤武文: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 326
- 13) 成田貴一, 前川昌大, 志垣一郎, 関 義和, 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1623
- 14) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1217
- 15) 中沢孝夫, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 1031
- 16) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 岸 忠男, 品田功一: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1789
- 17) 楊 澈基, 正路徹也, 武内寿久禰: 日本鉱業会講演予稿集 (1977春), p. 305
- 18) B. PHILLIPS, and A. MUAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 218 (1960), p. 1112
- 19) 浅田 実, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 14
- 20) 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
- 21) J. HANGART, V. LEROY, and A. BRAGARD: *C.N.R.M.*, (1967) 11, p. 3
- 22) P. COHEUR: *JISI*, Oct. (1969), p. 1291
- 23) L. C. BOGAN and H. K. WORNER: *Agglomeration*, Ed. by W. A. KNEPPER (1962), p. 901 [Intersci, pub]
- 24) 楊 澈基, 正路徹也, 武内寿久禰: 日本鉱業会誌, 94 (1978) 1087, p. 575
- 25) R. R. DAYAL, and F. P. GLASSER: *Science of Ceramics*, (1967), p. 191 [Academic Press]
- 26) D. H. LISTER, and F. P. GLASSER: *J. Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 66 (1967) p. 293