

焼成鉱の還元粉化機構の検討

論文

志垣一郎*・沢田峰男*・前川昌大*・成田貴一*²

Fundamental Study of Size Degradation Mechanism of Agglomerates during Reduction

Ichiro SHIGAKI, Mineo SAWADA, Masahiro MAEKAWA, and Kiichi NARITA

Synopsis:

The mechanism of the degradation of agglomerates during the reduction was studied for experimentally made pellets and the change in mineral phases by some oxides, affecting the degradability, was examined quantitatively by the synthetic system of chemical reagents.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The microscopic observation suggests that cracking occurs at skeletal hematite and calcium ferrite phases. By the analysis of line-broadening measurements of X-ray diffraction, no strain is detected in both bulky and skeletal hematites regardless of the solution of alumina. Micropores are generated in magnetite reduced from hematite to bring stress for the reduction at low temperatures and stress concentrations are considered to occur around inclusions of small radius of curvature to cause cracking of skeletal hematite grains.

(2) Quarternary calcium ferrite is reduced to metallic iron in the blast furnace through dicalcium ferrite or wustite. Nonferrous oxides form gehlenite and β -dicalcium silicate.

(3) The amount of skeletal hematite depends mainly on the degree of supersaturation of iron ions in slag and the dissociation temperature of hematite. This is influenced by nonferrous oxides such as MgO, Al₂O₃, and TiO₂.

1. 緒 言

焼結鉱が低温度域で還元される際生じる還元粉化現象は、高炉シャフト部における通気抵抗の増大とガス流れの不均一をひきおこし安定操業に悪影響をもたらす。このため、従来より数多くの研究がなされ、この現象は焼結過程で二次的に生成する骸晶状菱形ヘマタイトが引き金となつて起こることが明らかになつている¹⁾²⁾。

一方、ペレットについても塩基度が高くなると、低温還元粉化が急に進むことが報告されている³⁾。

最近では焼結鉱に添加する造滓原料を低減し、焼結鉱の被還元性および高温性状を良好に保つた上で耐還元粉化性を管理する試みが各所でなされている⁴⁾⁵⁾。このような観点で、すぐれた塊成鉱を製造するためには還元粉化機構の本質を解明することが必要である。

本報では、合成試料により還元粉化する鉱物を調べ、X線回折による格子定数の測定および結晶の line-broadening 測定により粉化機構を考察した。さらに合成 4 元系試料により焼成時の骸晶状ヘマタイトの生成量につい

て予備的な検討を行つた。

2. 実験方法

2.1 ペレットの還元粉化

化学試薬を Table 1 に示す重量割合で混合し粒径 13 mm のペレット A, B を造粒した。これを乾燥、予熱後 Fig. 1 に示す 2 種の焼成方法により形態の異なるヘマタイトを作成した。還元は 550°C で CO-CO₂ 混合ガス (CO:40%, CO₂:60%) により 1 h 行つた。焼成および還元後、試料を埋め込み研磨し顕微鏡観察をした。

2.2 格子定数の測定

焼結鉱中には種々の非鉄酸化物が含有されており、骸晶状菱形ヘマタイトが多成分系マグネタイトから転移した多成分系ヘマタイトであると考え、これら Al₂O₃, TiO₂, MnO 分が焼結製造時、冷却過程でヘマタイト中 Table 1. Mixed amounts of chemical reagents (wt%).

Kinds	Fe ₃ O ₄	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	C/S
A	85.3	7.3	5.6	1.8	—	1.3
B	85.3	6.0	4.6	1.8	2.3	1.3

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 6 月 30 日受付 (Received June 30, 1981)

* (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinocho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

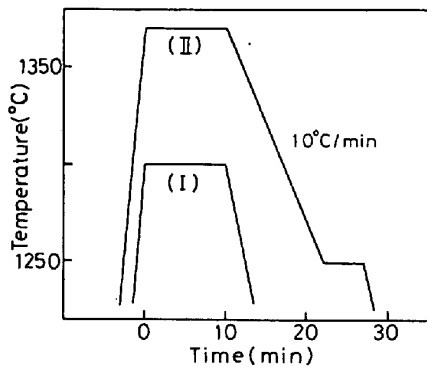


Fig. 1. Induration patterns of the pellets.

に析出し粉化の要因となる可能性もある⁶⁾。そこでヘマタイト中の Al_2O_3 の固溶状態の変化を格子定数の測定より求めた。化学試薬を Fe_2O_3 77.5, SiO_2 4.5, CaO 6.0, MgO 2.0, Al_2O_3 10 wt% の割合で 0.5 g 混合し、白金箔で包み大気中次のような条件で加熱後水中に急冷した。平衡状態については 1250°C と 1300°C で各 1 h 保持した。また、冷却過程については、1400°C で 1 h 保持後、平均 5°C/min で降温し 1250°C と 800°C から急冷した。格子定数は、NELSON, RILEY の外挿法⁷⁾ を用いて計算した。

一方、高炉炉内を想定した昇温および還元過程でのヘマタイト中に固溶した Al_2O_3 の挙動は以下のようにして検討した。化学試薬を Fe_2O_3 90, Al_2O_3 10 wt% の割合で混合し、大気中 1300°C で 6.5 h 保持した後急冷し出発物質とした。こうして得られた Fe_2O_3 - Al_2O_3 固溶体を大気中 500°C と 600°C で 2 h 加熱後急冷した。また、この固溶体を 600, 700, 800, 900°C の各温度で 2.5 h 還元急冷して得られたマグネタイトについても格子定数を測定した。

2.3 格子歪みの測定

骸晶状菱形と bulky† なヘマタイトの結晶成長過程の違いによる格子歪みの有無およびヘマタイト中に固溶した Al_2O_3 の格子歪みにおよぼす影響を X 線回折による line-broadening 測定で検討した。実験条件を Table 2 に示す。

カルシウムフェライトの生成を抑制するために塩基度が 0.7 になるように Table 3 のごとく調整した化学試薬を 5000 kg/cm² の静水圧で 25 mm φ の円板に成型した。これらを 2 種類の温度履歴で焼成した。N₂ 雰囲気中 1350°C で 10 min 保持後、大気雰囲気中に切りかえて 10°C/min で 1250°C まで降温し、5 min 保持して適当な粒度の骸晶状ヘマタイトを作った。Fig. 1 の

† 平坦な面で囲まれた通常の結晶を定義する。

Table 2. Experimental condition of the line-broadening measurements.

Apparatus	Rota flex SG-9 (Rigaku)
X-ray	CuK β (monochromatized)
Tube	Voltage 45 kV
	Current 160 mA
Slit	Divergence 1/2°
	Receiving 0.15 mm
	Scatter 1/2°
Step width	2/100°
Pulses accumulation	Fixed-time method

Table 3. Mixed amounts of chemical reagents (wt%).

Kinds	Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	C/S
Base	85.3	6.1	8.6	—	0.7
Al_2O_3 addition	85.3	4.8	6.9	3.0	0.7

(I) の条件で bulky なヘマタイトを作成した。こうして得られた試料の自然面を直接回折に用いた。

さらにヘマタイトからマグネタイトへの還元時に発生する歪みを定量的に求めた。実機焼成ペレットの粉末を磁選処理してマグネタイトを分離し、尾鉱を 60°C の HCl(1+1) 中で 1 h 処理し、カルシウムフェライト、ガラス状シリケートおよび結晶質スラグ⁸⁾ を溶解除去した。こうして得られたヘマタイトを (550°C, CO/CO₂=40/60), (700°C, CO/CO₂=30/70), (800°C, CO/CO₂=20/80), (900°C, CO/CO₂=20/80) でマグネタイトに還元して回折に用いた。

2.4 カルシウムフェライトの還元

Al_2O_3 , SiO_2 を固溶させた 4 元系カルシウムフェライトを Fig. 2 のような方法で合成し、500°C から 1000

Specimen composition

Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	SiO_2
75.0	14.0	6.0	5.0

Experimental procedure

Mixing specimen of 3g

↓
Compaction to 10⁴ briquette

↓
Induration at 1340°C for 6hrs --
(repeating 2 times)
calcium ferrite
hematite
silicate slag

↓
Dissolving slag in HCL(1+5)

↓
Reduction at 400°C in CO

↓
Magnetic separation

↓
Calcium ferrite

T.Fe	FeO	CaO	Al_2O_3	SiO_2
52.31	2.73	13.28	6.73	4.24

↓
Reduction for 3 hrs

Fig. 2. Experimental procedure for the pseudo-equilibrium of calcium ferrite.

°C の間 で ガ ス 組 成 を 変 え て 3 h 還 元 し 擬 平 衡 を 求 め た。

2.5 合 成 4 元 系 の 鉄 物 量

化 学 試 薬 を T. Fe が 61.0 wt%, CaO+SiO₂ が 11.79 wt% で 非 鉄 酸 化 物 (MgO, Al₂O₃, TiO₂) 1 wt% 混 合 し, 塩 基 度 を 0.6 か ら 1.8 ま で 変 化 さ せ て 鉄 物 量 を 求 め た。試 薬 を 白 金 箔 で 包 み, 1250°C と 1350°C で お の の 1 h 大 気 焼 成 し 水 中 に 急 冷 し た。晶 出 型 カ ル シ ウ ム フ ェ ラ イ ト の 非 可 逆 性 の た め, Al₂O₃ 添 加 の 場 合 1350°C に 加 熱 後 1250°C に 保 持 し た。鉄 物 量 は 試 料 の 重 量 割 合 と 鉄 物 相 の EPMA 定 量 値 よ り, 各 元 素 に つ い て 物 質 収 支 を と る こ と で 求 め た⁹⁾。

3. 実 験 結 果

3.1 還 元 粉 化 と 鉄 物 相

2 種 類 の ペ レ ッ ト に つ い て 各 条 件 で 焼 成 お よ び 還 元 し た 後 の 顕 微 鏡 に よ る 組 織 を Photo. 1, 2 に 示 す。焼 成 条 件 の 違 い に よ る 特 徴 は ヘ マ タ イ ト の 形 態 に 現 れ, (I) の 場 合 は bulky な 結 晶 で あ る の に 対 し, (II) の 場 合 は 骸 晶 状 菱 形 と な っ て い る こ と で あ る。ペ レ ッ ト B の ヘ マ タ イ ト 中 の Al₂O₃ は, EPMA に よ る 定 量 で (I) の 場 合 は 1.32 wt% で (II) の 場 合 は 1.50 wt% と 若 干 高

い 濃 度 を 示 す が, こ の 差 は 実 験 上 有 意 な 差 と は な ら ない と 考 え ら れ る。

ペ レ ッ ト A に つ い て み る と, 焼 成 条 件 (I) で は 還 元 粉 化 が 起 こ っ て い ない。条 件 (II) で は 骸 晶 状 ヘ マ タ イ ト 相 を 中 心 に き 裂 が み ら れ る。き 裂 は ヘ マ タ イ ト 中 の 内 包 ス ラ グ を 中 心 に 発 達 し て お り, 粒 間 シ リ ケ ー ト ス ラ グ を も 貫 いて ヘ マ タ イ ト 粒 子 数 個 に 及 ぶ。そ の き 裂 の 方 向 は 一 定 で は ない。ま た ヘ マ タ イ ト か ら 還 元 さ れ た マ グ ネ タ イ ト 中 に は 微 細 な 気 孔 が 認 め ら れ る。

ペ レ ッ ト B に つ い て は, 焼 成 条 件 (I) の 場 合 カ ル シ ウ ム フ ェ ラ イ ト 部 に ペ レ ッ ト 粒 子 の 円 周 方 向 に 平 行 に き 裂 が 走 っ て い る。そ の き 裂 は 周 囲 の ヘ マ タ イ ト が 還 元 さ れ た 部 分 に 限 ら れ, マ グ ネ タ イ ト 部 で 止 ま っ て い る。条 件 (II) の 場 合, 骸 晶 状 ヘ マ タ イ ト と カ ル シ ウ ム フ ェ ラ イ ト 部 に き 裂 が 激 し く は い っ て い る。

3.2 ヘ マ タ イ ト 中 の Al₂O₃ の 挙 動

各 焼 成 お よ び 冷 却 条 件 で の ヘ マ タ イ ト の 格 子 定 数 を Fig. 3 に 示 す。1250°C と 1300°C の 平 衡 組 成 の 格 子 定 数 を 比 べ る と, 高 温 に な る ほ ど 値 は 小 さ く な り Al₂O₃ が 固 溶 し て い る こ と を 示 す。1300°C で Al₂O₃ の 固 溶 量 は ATLAS ら¹⁰⁾ に よ る と 4.4 wt% で あ る。冷 却

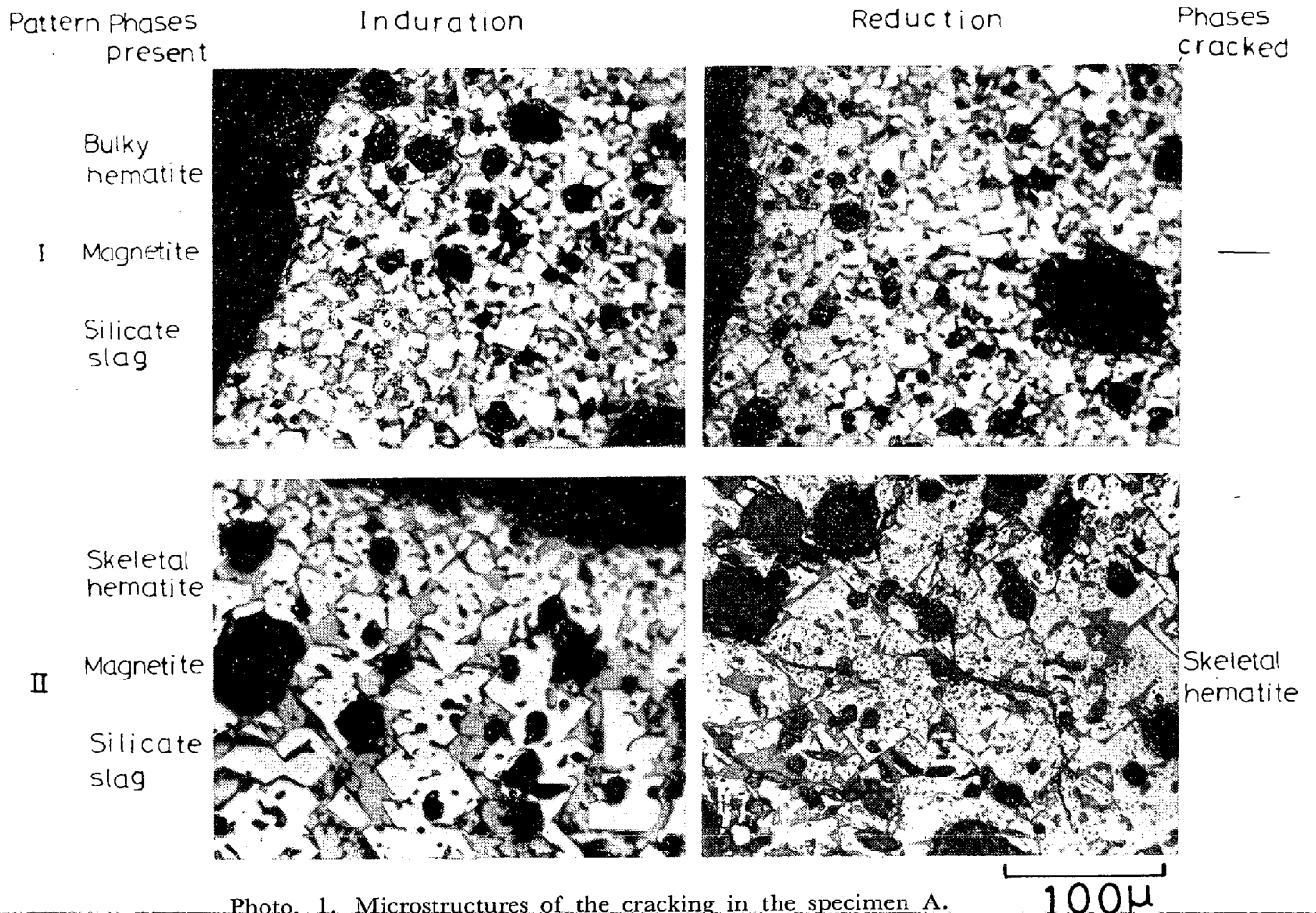


Photo. 1. Microstructures of the cracking in the specimen A.

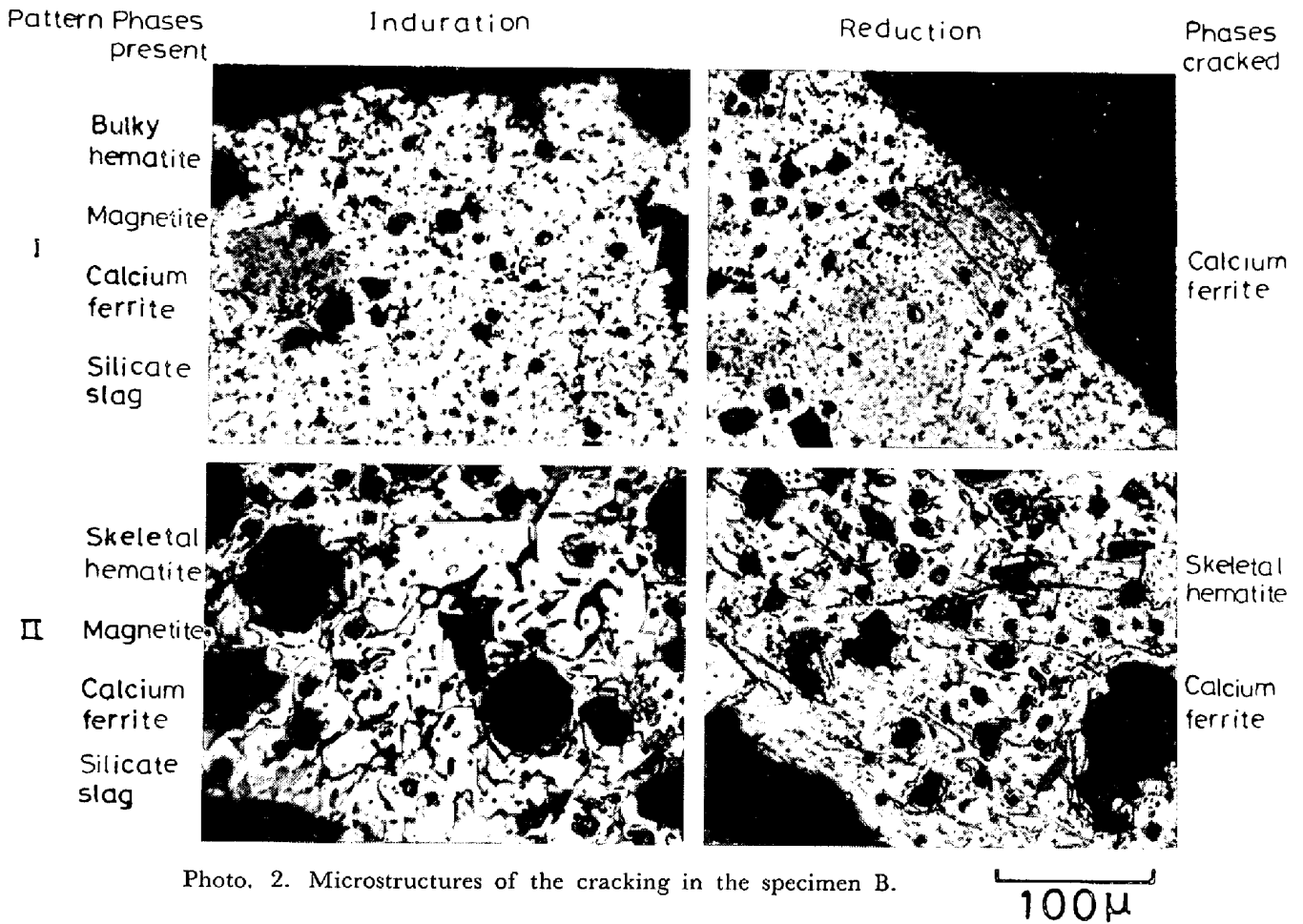


Photo. 2. Microstructures of the cracking in the specimen B.

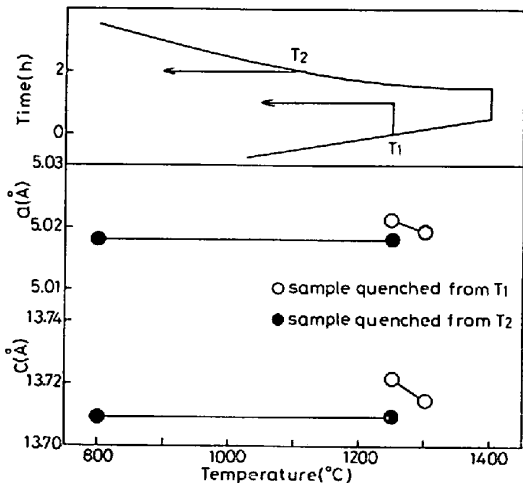


Fig. 3. Behavior of alumina solute in hematite through cooling.

過程で 1250°C と 800°C から急冷したヘマタイトの Al₂O₃ 固溶量は 4.7 wt% で等しく、高温で固溶した Al₂O₃ は冷却過程で析出しないことが明らかになった。焼結鉄製造時は、この実験条件よりもはるかに急冷に近く、Al₂O₃ 分の析出は起こらないと考えられる。

こうしてヘマタイト中に固溶した Al₂O₃ が高炉内で昇温、還元されることにより析出することも考えられ

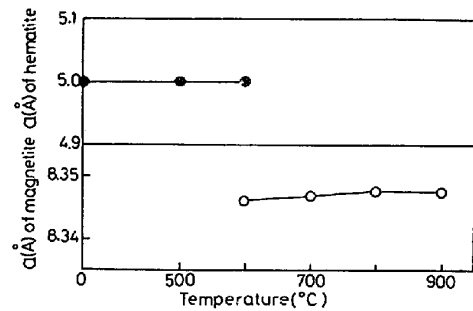


Fig. 4. Behavior of alumina solute in hematite during heating and reduction.

る。昇温過程のヘマタイトおよび還元過程のマグネタイトの格子定数を Fig. 4 に示す。ヘマタイトの格子定数の変化もなく、600°C で還元生成したマグネタイトの格子定数は ATLAS らによると 10.6 wt% の Al₂O₃ の固溶に対応している。したがってこの試料よりもはるかに固溶量の少ない実機焼結鉄およびペレットのヘマタイト中の Al₂O₃ は、昇温・還元過程でも固溶していると考えられる。

3.3 焼成・還元時の格子歪み

3.3.1 各種ヘマタイトの格子歪み

骸晶状ヘマタイトは高温で急速に成長した結晶であ

り、成長速度の遅い bulky な結晶とは格子歪みに差が存在することも考えられる。ここでは形態および Al_2O_3 固溶に違いのあるヘマタイト結晶の歪みをX線回折により求めた。

一般に回折ピークの幅のひろがりには結晶粒子が小さいことと格子の歪みに帰因する。各因子に帰因する幅のひろがりには、回折角による変化の様子が違うことによつて区別される。HALL¹¹⁾ によると幅のひろがりとは結晶粒子の大きさ、応力 (すなわち歪み) との間には、(1)式のような関係が存在する。

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{2 \sigma}{\lambda E_h} \sin \theta \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで

- β : 結晶粒子の影響のみによる半減値幅
- λ : 特性X線の波長
- θ : 回折角
- ϵ : 結晶粒子の大きさ
- σ : 応力 E_h : h方向のヤング率

実験で測定される回折線の半減値幅 B は、結晶粒子の影響のみによる半減値幅 β と装置固有の原因による半減値幅 b が合成されたものである。歪みが小さいと考えられる純度 99.9% の Si を +250~-200 mesh にふるつて粒子の小さいことによる影響があらわれない試料で、 b の角度依存性を求めた。 β/B と b/B の関係を計算した JONES¹²⁾ の補正曲線を用いて測定値 B から β を分離して求めた。

形態および Al_2O_3 固溶に違いのあるヘマタイトについて実験した結果を Fig. 5 に示す。ヘマタイト中の Al_2O_3 の固溶量は、EPMA の点分析によると両者とも約 2 wt% であつた。試料によらず各面による回折幅は小さな値を示し、(012) 面と (024) 面を比較しても (1) 式の関係はない。したがつて、本実験に用いたヘマタイトでは歪みは少ないと考えられる。

3.3.2 マグネタイトへ還元時の応力

焼結鉄の低温還元粉化は 500~550°C の低温域で著し

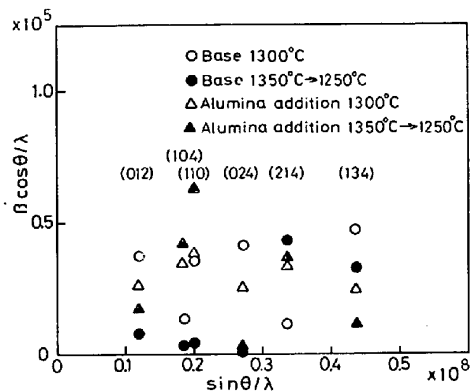


Fig. 5. Analysis of line-broadening measurements of various hematites.

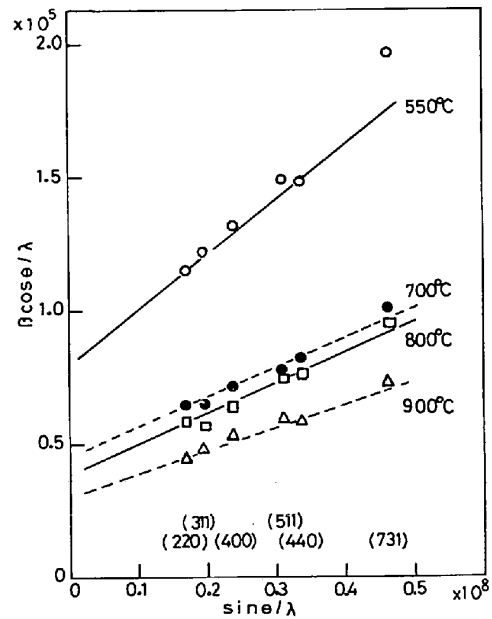


Fig. 6. Analysis of line-broadening measurements of magnetite samples.

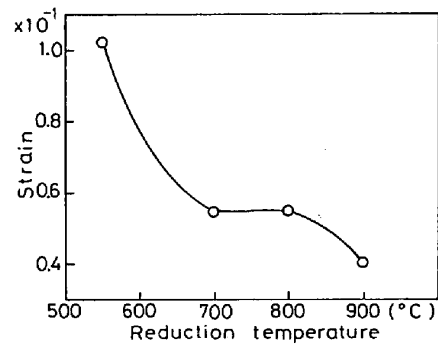
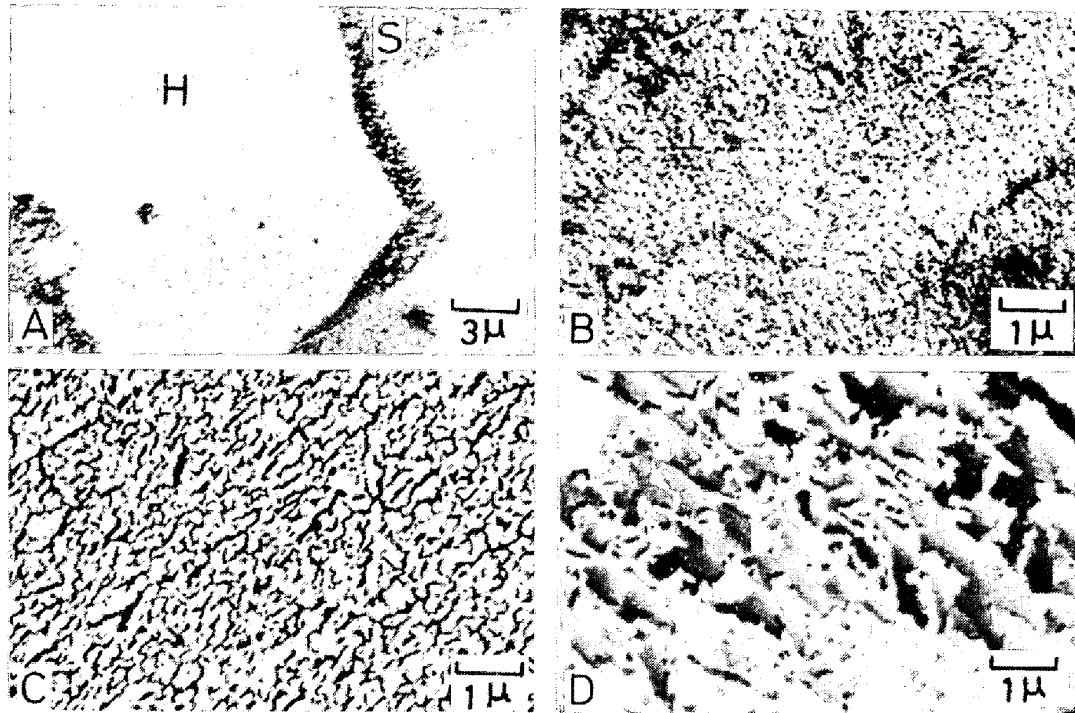


Fig. 7. Effect of reduction temperature on the strain of magnetite.

いことが明らかにされている¹³⁾。ここでは実機ペレットのヘマタイトがマグネタイトに還元される時に発生する歪みと還元温度との関係を定量的に求めた。

HALL の式から Fig. 6 の関係をえがき、直線の勾配から歪み、縦軸との切片の大きさの逆数からクリスタリットの大きさを算出する。直線は (220) 面と (440) 面の値を結んで求めた。他の格子面の値も、ほぼこの直線上にのっていることより、歪みの大きさは他の方向もほぼ同じと考えられる。クリスタリットの大きさは 1200~3200 Å であつた。歪みと還元温度との関係を Fig. 7 に示す。550°C 還元で歪みは約 0.10 と非常に大きな値を示すが、還元温度が高くなるにしたがい値は小さくなる。

SWANN ら¹⁴⁾ はヘマタイトからマグネタイトへの還元が低温ではマグネタイト中に空孔を生成しながら進行し、高温ではレンズ状の生成物になることを明らかにした。



A) a polished surface of the pellet H: Hematite S: Slag
 B) magnetite reduced in $\text{CO}/\text{CO}_2=40/60$ at 550°C for 1 min.
 C) magnetite reduced in $\text{CO}/\text{CO}_2=40/60$ at 550°C for 5 min.
 D) magnetite reduced in $\text{CO}/\text{CO}_2=20/80$ at 900°C for 10 min.

Photo. 3. Change in magnetite morphology by the reduction temperature observed by SEM.

実機ペレット中のヘマタイトが還元されて生成したマグネタイトの形態を SEM により観察した。Photo. 3-B に示すように低温還元ではマグネタイト中に空孔ができ、還元が進むと Photo. 3-C に示すように空孔が大きく発達する。また空孔には方向性があることがわかる。一方、高温還元では Photo. 3-D のように空孔を伴わない。EPMA の点分析によるとヘマタイト中に Al_2O_3 0.35, TiO_2 0.23, CaO 0.27 wt% が存在しており Fe^{2+} の体拡散に影響することが考えられる。しかし SEM 像より、このヘマタイトは SWANN らの機構で還元が進み、低温では空孔の生成によりマグネタイトの体積膨張がおこり、そのために歪みが大きくなるものと考えられる。

3.4 カルシウムフェライトの還元

焼成鉱中に生成するカルシウムフェライトは $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 固溶体であることが明らかにされており⁹⁾、その還元平衡は $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 3 元系の結果と異なることが予想される。

500°C から 1000°C の間でガス組成を変えて 4 元系カルシウムフェライトを 3 h 還元して求めた擬平衡状態を Fig. 8 に示す。これによれば、高炉炉内の条件では 4 元系カルシウムフェライトはダイカルシウムフェライトとウスタイトに分解後、金属鉄に還元される。また非鉄酸化物はダイカルシウムシリケートとゲーレンナイトに

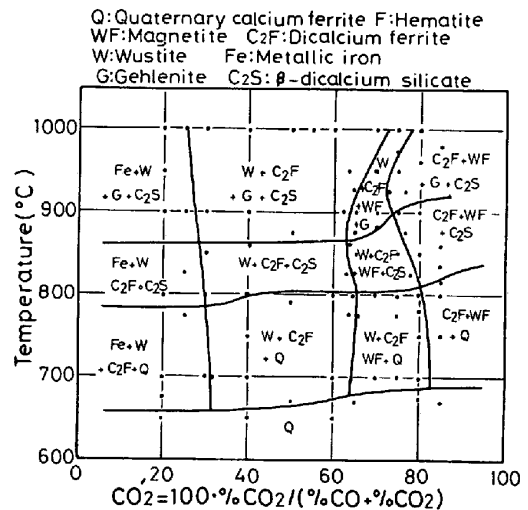


Fig. 8. Pseudoequilibrium diagram of the quaternary calcium ferrite during reduction.

なる。カルシウムフェライトには、 650°C 以下でガス還元による変化が認められなかつたことから、その還元速度は遅いと考えられる。Photo. 2-(I) でカルシウムフェライトにき裂がはいっているが、還元条件から考えてカルシウムフェライトは変化していないので、周囲の bulky ヘマタイトがマグネタイトに還元された時の体積膨張で生じたペレット内の応力が原因と考えられる。

4. 考 察

4.1 骸晶状ヘマタイトの応力集中

上述のように骸晶状ヘマタイトにき裂が発生する原因は、焼成時の格子歪みや Al_2O_3 分の析出よりもその形態にあることが推察される。稲角はこの事実を明らかにし、さらに骸晶状ヘマタイトは焼結鉄の表面近くに平行連晶で生成すること、およびヘマタイトの結晶内包物との還元速度の違いにより生じる膨張差が還元割れにつながることを提唱している¹⁶⁾。

ここでは骸晶状ヘマタイトの粉化性を以下のモデルで力学の観点から考察した。無限平板が Fig. 9-A に示すように円形異物質を持ち、異物質の周辺は円孔へりと密着した状態で引張力 σ_0 をうける場合を考える¹⁷⁾。応力状態は板とてん充物との弾性係数の比によつて相違し、この比が 1/2 の場合を Fig. 9-B に示す。応力集中率 α ($\sigma_{\theta A}/\sigma_0$) と剛性率比の関係は Fig. 9-C で示され、石英ガラスとマグネタイトの室温物性値¹⁸⁾ を用いて剛性率比を求めると 0.37 となり応力は集中する。内包物がマグネタイトのみの場合は計算上は応力は集中しないが、実際はスラグと共存していることが多く応力集中を起こすことが考えられる。また内包物がカルシウムフェライトの場合も剛性率比が 1 より小さくなることが予想され応力集中を起こすことが考えられる。実際の内包物は複

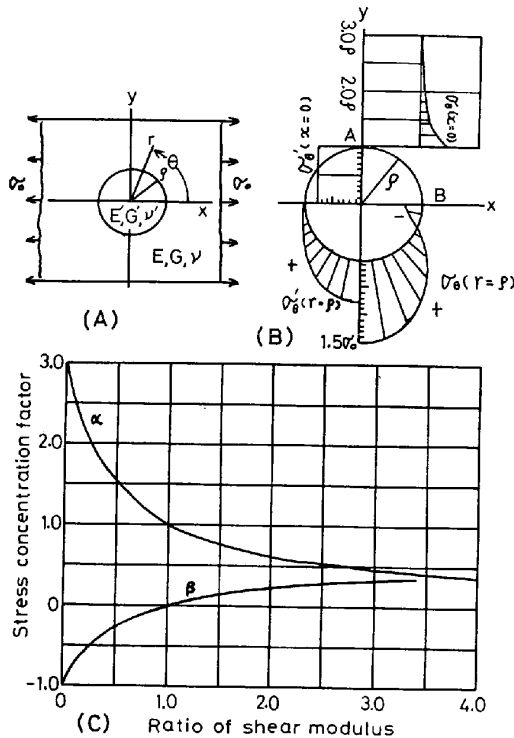


Fig. 9. Stresses under tension in a plate with a circular heterogeneous inclusion.

雑な形状であり、ヘマタイトとの相対的な大きさ、位置および個数により応力状態は変化する。しかし内包物があれば、どの場合も応力集中が起こり、その程度は曲率半径が小さいほど大きくなることが予想される。以上のことより骸晶状ヘマタイトは、還元時に発生した応力が内包物との境界で集中するため種々の方向に割れやすいと考えられ、このことは内包物含有多結晶ヘマタイトにも適用し得るものとする。

4.2 ペレット内の応力分布

ヘマタイトからマグネタイトへの還元に伴う体積変化により、ペレット中に応力が発生する。その応力状態を次のようなモデルに基づき、定量的に解析した。体積膨張の原因にかかわらず発生する応力状態は同じと考えられるので、熱応力の基礎式を適用した。還元がトポケミカルに進んでいるので、その厚みだけペレットの外周部が一定温度に加熱され中心部は元の温度と仮定する。半径方向に温度変化をうける球の熱応力については一般解¹⁹⁾が得られており、それを適用すると応力分布は球座標で(2)~(4)式で表される。

$c < x_r$ の時

$$\sigma_{rr}(c, x_r) = k c^3 (1/x_r^3 - 1) \dots\dots\dots (2)$$

$$\sigma_{\theta\theta}(c, x_r) = \sigma_{\phi\phi} = -k c^3 (1/2x_r^3 - 1) \dots\dots\dots (3)$$

$c > x_r$ の時

$$\sigma_{rr}(c) = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = k(1 - c^3) \dots\dots\dots (4)$$

ここで

b_0 : ペレット粒子の半径, b_1 : 未反応核芯部の半径,
 r : 任意の位置を示す半径の変数, $c = b_1/b_0$, $x_r = r/b_0$
 α : 熱線膨張係数, E : ヤング率, t : 標準状態よりの温度上昇, ν : ポアソン比, $k = 2\alpha Et/3(1-\nu)$

未反応核芯部には(4)式からわかるように、 r, θ と ϕ 方向の応力は等しく静水圧的な力がかかった状態となっている。応力分布を c が 0.8 と 0.5 について計算し、

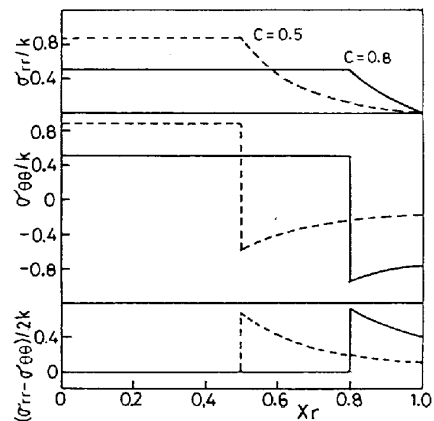


Fig. 10. Stress distributions in a sphere.

その結果を Fig. 10 に示す。還元部の r 方向には引張応力が働いており、その値は内部に行くにしたがい大きくなり未還元部で一定値となる。また還元の前進行とともに応力は大きくなる。一方、 θ 方向では還元部で圧縮応力が働き、未還元部では引張応力が働く。還元の前進行とともに圧縮応力は小さくなり、引張応力は増大する。最大せん断応力は境界で最大値を示すが、未還元部では静水圧的な力がかかっているためゼロとなる。したがってペレットを均質立方体と仮定した場合、還元が進んで未還元部の圧縮応力がどれほど大きくなっても内部にき裂がはいることはない。還元部と未還元部の境界で r 方向の引張応力または最大せん断応力によりき裂がはいり破壊につながるものと考えられる。Photo. 2-(I) の場合について物性値を代入して応力を計算した。体積膨張 ΔV は line-broadening より求めた歪みの値、ヘマタイト体積割合および気孔率より求めた。ヤング率と剛性率は $[111]$ 方向の値で代表すると、 σ_{rr} は 7 kg 重/mm^2 で $\sigma_{\theta\theta}$ は $-2 \times 10^3 \text{ kg 重/mm}^2$ となつた。この σ_{rr} によりカルシウムフェライトはペレットの円周方向に平行に割れたものと考えられる。また、このような応力状態下に骸晶状ヘマタイトが存在すると、Fig. 9-C で応力集中度 β を $\sigma_{\theta\theta}/\sigma_r$ とすると応力集中で引張応力は $\alpha\sigma_{rr} - \beta\sigma_{\theta\theta}$ となり $\sigma_{\theta\theta}$ の寄与が大きくなつて割れることが考えられる。

4.3 骸晶状ヘマタイトの生成と脈石成分の影響

上述のように還元粉化は骸晶状ヘマタイト量、bulky

な結晶も含めた全ヘマタイト量、気孔率およびカルシウムフェライトの存在により左右される。ここでは、これらの鉱物生成量に及ぼす脈石成分の影響を解析した。

従来、自溶性焼結鉱の骸晶状ヘマタイトは高温で融液と共存していたマグネタイトが降温過程でヘマタイト→マグネタイト転移点 (T_{HM}) で急激に転移生成すると考えられている。ところで一般に結晶の外形には樹枝状結晶、骸晶状結晶と bulky な結晶という大きな差が存在する。これら三様の関係は二次元核形成速度あるいはらせん転位と過飽和との関係で決まる。したがってマグネタイトからの転移を経ずに骸晶状ヘマタイトが生成する可能性があり、この点を次のように検討した。化学試薬 0.5 g を Fe_2O_3 78.6, CaO 12.1, SiO_2 9.3 wt% の割合で混合し白金箱中に詰め、大気中 1360°C において 10 min 加熱後 20°C/min で降温した。Photo. 4 中の A は 1360°C で 10 min 加熱後急冷した試料、B、C と D は降温中 1340°C と 1280°C からおのおの急冷した試料の顕微鏡写真を示す。A ではヘマタイトとスラグだけが存在し、B ではヘマタイト粒子が連結しスラグを内包した多結晶ヘマタイトが成長している。これは試料内部で冷却速度が遅いため過飽和度が低く、粒子が多数存在したため生成したためと考えられる。C は箱の近くで冷却速度が大きく、しかもスラグ量の多い場所で成長した結晶を示している。まず樹枝状成長によつて主幹ができ分枝が発達し、つぎに分枝間の空隙が埋められ D のような骸晶状結晶となる。顕微鏡観察によると、骸晶状

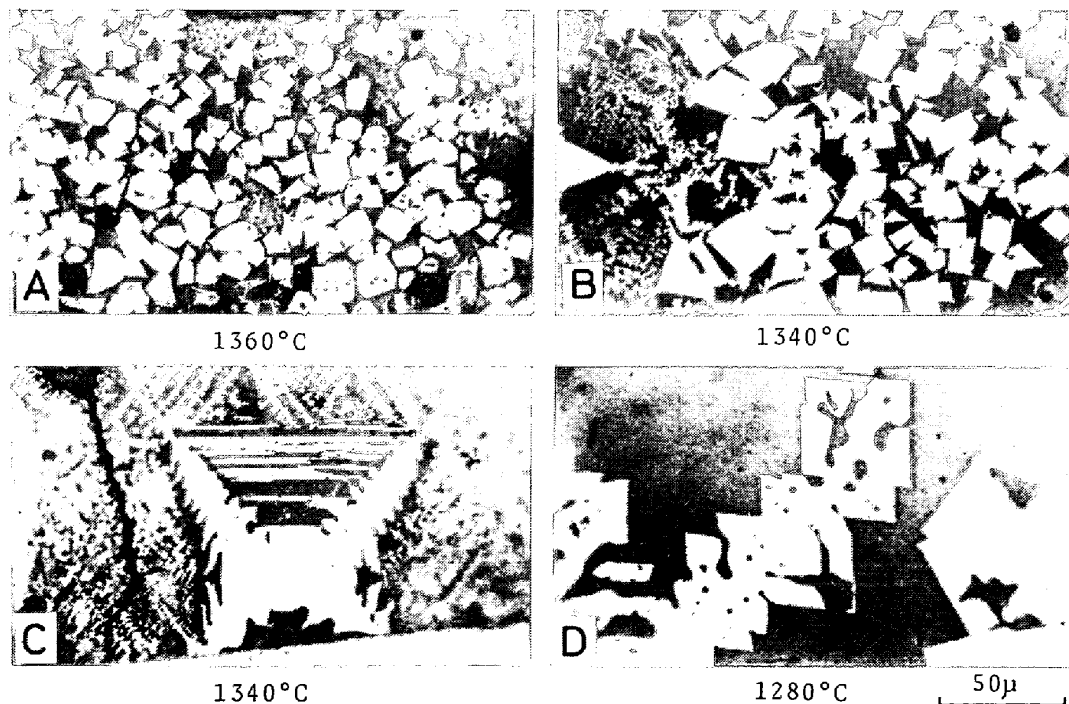


Photo. 4. Growth of skeletal hematites from the system of hematites and silicate slag.

ヘマタイトの生成はこのような過程によるよりも、マグネタイトからの転移による方が容易であることが判明した。マグネタイトが存在せず、冷却速度が大きい場合、骸晶状ヘマタイトは最高到達温度とそれ以下の温度でのスラグ中铁分の差に影響されると考えられる。マグネタイトが共存すると異なる機構でヘマタイトは生成しやすくなるが、やはりスラグ中铁分の差が推進力の一つになることが考えられる。今回、合成試料により 1250°C と 1350°C の平衡鉄物量を求め、両者のスラグ中铁分の差を求め骸晶状ヘマタイトの生成量に及ぼす脈石成分の影響を検討した。

MgO の影響を Fig. 11 に示す。1350°C に達してもヘマタイトのマグネタイトへの転移量が増すだけで、スラグ量は高塩基度においてもほとんど増加しない。したがって MgO は全ヘマタイト量を減少させるとともに骸晶状ヘマタイトの生成も抑制する。Al₂O₃ の影響を Fig. 12 に示す。高塩基度で Al₂O₃ はスラグ融液とヘマタイトからカルシウムフェライトを晶出させることで骸晶状ヘマタイトの生成を抑制する。したがって、骸晶状ヘマタイトができるとすると、その量は塩基度 1.4 前後で最大となる。Fig. 13 に TiO₂ の影響を示す。高塩基度でスラグ中铁分の差が大きいことおよび T_{HM} が高いためヘマタイトを安定化させることより、焼成温度が一度 T_{HM} を越えてマグネタイトが生成すると冷却過程で骸晶状ヘマタイトが大量に生成する。反対に焼成温度が T_{HM} 以下の場合、骸晶状ヘマタイトの生成は限定され bulky ヘマタイトが増加する。

5. 結 言

合成系試料を用いて、成分および焼成履歴の違うヘマ

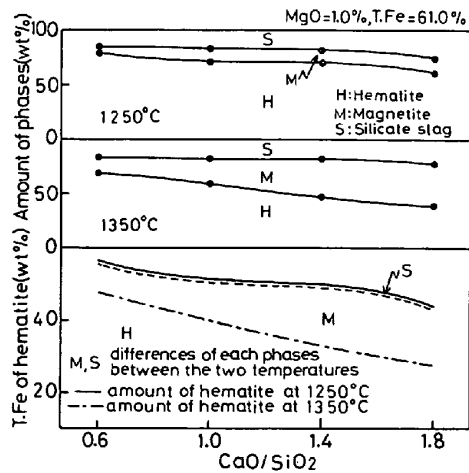


Fig. 11. Phase relations at equilibrium of the MgO containing specimen.

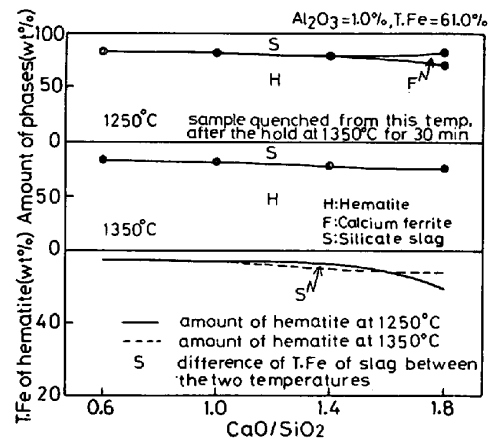


Fig. 12. Phase relations at equilibrium of the Al₂O₃ containing specimen.

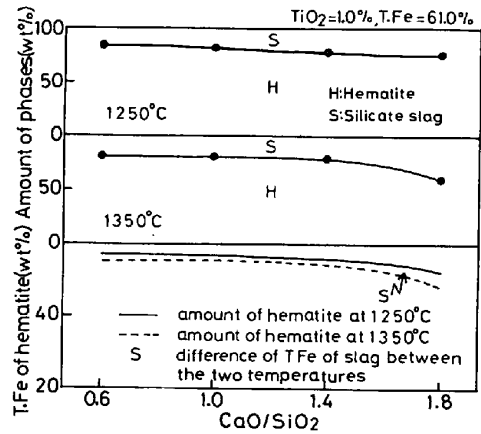


Fig. 13. Phase relations at equilibrium of the TiO₂ containing specimen.

タイトの格子歪みとヘマタイト中の Al₂O₃ の固溶状態をX線回折で解析し、還元粉化機構について考察した。

(1) 結晶の外形を異にする骸晶状および bulky なヘマタイトの格子歪みはどちらも小さく、Al₂O₃ の固溶による歪みも特に認められなかった。焼結過程の高温でヘマタイト中に固溶した Al₂O₃ は冷却およびマグネタイトへの還元時固溶状態を保つ。また Al₂O₃ を含有しない骸晶状ヘマタイトも還元粉化を起こす。以上のことから骸晶上ヘマタイトの粉化の一因として形態上の特徴が考えられ、その理由としては還元時生じた応力が内包物との境界の先端半径の小さい部分で応力集中することが推定される。

(2) 4元系カルシウムフェライトは高炉内でダイカルシウムフェライト、ウスタイトに分解後、金属鉄に還元される。非鉄酸化物はダイカルシウムシリケートとゲーレンナイトになる。またカルシウムフェライトは他の鉄物に比べて応力下で弱く、還元粉化悪化の一因となる。

(3) 骸晶状ヘマタイトの生成量は主としてスラグ中铁分の過飽和度と T_{HM} に依存すると考えられる。焼結

鉍に TiO_2 を添加した場合、焼成が T_{HM} 以上になると冷却過程で骸晶状へマタイトが生成しやすいが、 T_{HM} 以下の時は bulky へマタイトが多くなる。

文 献

- 1) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 高木勝博: 鉄と鋼, 55 (1969) 9, p. 757
- 2) T. INAZUMI, K. NAGANO, and K. KOJIMA: Proceedings ICSTIS, Suppl. Trans. ISIJ, 11 (1971), p. 56
- 3) G. THANING: Ironmaking and Steelmaking, 3(1976) 2, p. 57
- 4) 田代 清, 須沢昭和, 相馬英明, 中川美男, 細谷陽三, 和島正己: 鉄と鋼, 67 (1981) 2, A1
- 5) 谷中秀臣, 黒沢信一, 大関彰一郎, 古川和博, 山岡洋次郎, 長野誠規: 鉄と鋼, 67 (1981) 2, A5
- 6) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 59 (1973) 9, p. 1209
- 7) J. B. NELSON and D. P. RILEY: Proc. Phys. Soc., 57 (1945), p. 160
- 8) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, 66 (1980) 12, p. 1612
- 9) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981) 6, p. 726
- 10) L. M. ATLAS and W. K. SUMIDA: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958) 5, p. 150
- 11) W. H. HALL: Proc. Phys. Soc. (London) (A) 62 (1949), p. 741
- 12) F. W. JONES: Proc. Roy. Soc. (London) (A) 116 (1938), p. 16
- 13) 照井敏勝, 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選鉍製錬研究所彙報, 29 (1972) 1, p. 37
- 14) P. R. SWANN and N. J. TIGHE: Met. Trans, 8B (1979), p. 479
- 15) E. SCHÜRMAN and P. WURM: Arch. Eisenhüttenw., 44 (1973) 9, p. 637
- 16) 稲角忠弘: 鉍物工学 (今井, 武内, 藤木編) (1976), p. 175 [朝倉書店]
- 17) 西田正孝: 応力集中 (1967), p. 330 [森北出版]
- 18) 化学便覧 (基礎編Ⅱ) (日本化学会編) (1975), p. 561 [丸善]
- 19) 竹内洋一郎: 熱応力 (1971), p. 205 [日新出版]
- 20) 砂川一郎: 固体物理, 11 (1976) 12, p. 673