

## 論 文

焼結鉱の初期融液生成と最終スラグ形成過程  
の検討志垣 一郎\*・沢田 峰男\*・土屋 脩\*  
吉岡 邦宏\*<sup>3</sup>・高橋 佐\*<sup>3</sup>Study of Primary Melt Formation and Transition Mechanism  
to Final Slag of Sintered OreIchiro SHIGAKI, Mineo SAWADA, Osamu TSUCHIYA,  
Kunihiko YOSHIOKA and Tasuku TAKAHASHI

## Synopsis:

Liquidus temperatures, obtained by quenching technique, were measured for mixtures in the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  in  $10^{-7}$  atm atmosphered  $P_{\text{O}_2}$ . Analysis of final silicate slag of sintered ore by use of EPMA revealed that chemical compositions lay in the field near the pseudowollastonite-dicalcium eutectic line between  $1250^\circ\text{C}$  and  $1300^\circ\text{C}$  in the phase diagram.

An interrupted sintering pot test and sintering simulation experiments of the mixture of raw materials showed that there were two kinds of primary melts, which were liquid silicate and liquid calcium ferrite. Liquid calcium ferrite generated two kinds of structures; one consisted of quaternary calcium ferrite and silicate slag, and the other was mainly composed of dicalcium silicate and dicalcium ferrite or magnetite.

With increasing temperature, primary silicate melt of low basicity dissolves dicalcium silicate and becomes final slag of higher basicity.

## 1. 結 言

焼結技術は省エネルギーを目的とした高層厚化と同時に、鉱物組織を制御することによる品質改善の方向に進みつつある。このためには、使用原料の物理・化学的特性を生かした焼結反応の理解が必要である。その課題のひとつが初期融液の生成から最終スラグ形成過程の解明である。

しかし、焼結プロセスは温度、雰囲気ガス組成が急速に変化し、粒度の異なつた各種鉱石が偏在するため机上実験でプロセスを再現することが難しく焼結反応の解明の障害となつている。

最近、大気雰囲気下での  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  4元系平衡結晶化過程<sup>1)</sup>が調査され、また窒素ガスによる焼結中断鍋試験<sup>2)</sup>が実施され焼結反応の基礎的理解が深まりつつある。

本研究では、実際の焼結過程での内装コークスの燃焼を考慮して、低酸素分圧下での  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  4元系の平衡相関係を中心調べ、それに基づいて焼結鉱の初期融液の生成と最終スラグ形成にいたる過程につ

いて検討した。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 3元系および4元系平衡相関係の検討

焼結中断鍋試験により擬似粒子の付着粉部のヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は 3.2 に述べるようにマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) に還元されていることがわかつた。したがつて初期融液の生成を理解するためには低酸素分圧下での  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  4元系状態図が必要となる。

鍋試験の結果では Photo. 1(A) に示しているように、シリケートが生成しはじめている場所では約  $1200^\circ\text{C}$  ですでに  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に還元されていた。したがつて本報では、焼結過程は種々の酸素分圧を取ると考えられるが、少なくともシリケート融液が生成する部分に対し  $1200^\circ\text{C}$  で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が安定な  $P_{\text{O}_2}$  である  $10^{-7}\text{atm}$  を選び、 $\text{Al}_2\text{O}_3=5\text{wt}\%$  下の  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$  4元系の  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$  における相関係を求めた。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  3元系については  $1300^\circ\text{C}$  における相関係を求め、4元系の結果と比較した。

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 1 月 23 日受付 (Received Jan. 23, 1984)

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

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

\*<sup>3</sup> (株)神戸製鋼所神戸製鉄所 (Kobe Works, Kobe Steel, Ltd.)

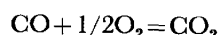
Table 1. Chemical composition and size distribution of raw materials.

Description	Ratio (%)	Chemical composition (%)							Size distribution (%)					
		T·Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	C.W	+5	5~2	2~1	1~0.5	0.5~0.25	-0.25
Ore A	16.2	67.4	0.1	2.6	0.1	0.7	0.1	0.2	4.4	3.4	4.8	4.3	10.3	72.8
Ore B	14.6	61.5	0.3	6.6	0.1	2.6	0.1	2.7	6.7	19.5	19.0	13.0	12.6	29.2
Ore C	11.0	57.3	0.1	5.8	0.1	2.4	0.2	9.4	19.6	22.7	29.7	12.2	7.5	8.3
Ore D	8.5	61.2	0.1	8.5	0.1	2.0	0.1	1.7	17.9	16.7	28.2	15.7	9.8	11.7
Ore E	6.8	62.1	0.2	4.8	0.1	2.9	0.1	3.4	14.3	31.7	15.1	9.5	8.5	20.9
Ore F	4.2	64.6	0.1	5.0	0.1	1.2	0.1	1.2	13.8	14.9	13.3	7.7	8.7	41.6
Ore G	6.7	60.6	12.9	3.7	1.0	3.3	3.9	2.3	6.6	15.4	12.2	6.3	3.8	55.7
Dust mix	8.2	52.7	19.3	10.2	5.1	1.4	0.2	—	4.0	3.7	7.2	9.2	6.2	69.7
Sinter returns	8.1	56.0	8.6	6.0	9.9	1.9	0.6	—	—	—	—	—	—	—
Limestone	11.9	—	—	0.3	54.0	—	—	—	—	31.6	26.8	18.4	13.9	9.3
Coke breeze	3.8	4.9	—	6.4	0.3	3.3	0.9	—	—	17.0	38.5	16.4	12.1	16.0
										11.0	12.1	18.6	23.1	35.2

Ore A, B, C, D, E: Australian Ores.

出発物質には、特級試薬の CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> を使用した<sup>†</sup>. 配合原料 1 g を上端開放の白金袋に入れ、目標とする温度より 100°C 高い温度で 1 h 保持し、50°C/h で目標温度まで降温した。その温度で 3 h 保持後、水中急冷した。

酸素分圧は CO, CO<sub>2</sub> 混合ガスで調整した。流量はテーバー管式流量計と石けん膜流量計で別々に測定し、合計約 3 Nl/min にした。そこでは次の平衡が成立すると仮定される。



この反応の平衡定数は次の標準自由エネルギーの式より求めた。

$$\Delta G = -67500 + 20.75T \text{ (J)}$$

ここで  $\Delta G$ : 標準自由エネルギー (cal/mol)

$T$ : 絶対温度 (K)

なお、実験の昇・降温過程におけるガス組成は目標温度で  $P_{O_2} = 10^{-7}$  atm となる CO/CO<sub>2</sub> 比に保った。得られた試料の一部を粉末X線回折に供し、固相の同定をした。この固相と平衡する融液組成を EPMA で定量することにより等温線を求めた。分析データの鉄分は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に換算した。4元系については、融液組成の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 5±0.5 wt% のデータを用いた。

## 2.2 焼結中断鍋試験

焼結過程での融液の生成過程を調べるため焼結中断鍋試験を行った。原料の化学成分と粒度分布を Table 1 に示したが、豪州系鉱石を 57% と多配合した。試験鍋は既報<sup>3)</sup>のものをを用い、焼結は層高 400 mm, 配合原料水分 6%, コークス配合率 3.8%, 負圧 1600 mmH<sub>2</sub>O 一定で行った。

中断の方法を以下に示す。グレート面から 290 mm の位置が最高温度に到達した直後、ブローアを停止しグレート下から上向きに窒素 2 Nm<sup>3</sup>/min を流してベッドを冷却した。ベッドより採取した試料を化学分析、顕微鏡

観察、EPMA によるマイクロ分析に供した。

## 2.3 シリケート系融液中への石灰の滓化性

焼結過程の初期に滓化せずに残った石灰の挙動を以下の実験で検討した。化学試薬を混合し、その組成を CaO 25, SiO<sub>2</sub> 47.5, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 wt% とした。この粉末をダイス成型した試薬 CaO の周囲に詰め全体を白金箔で包み 13°C/s で 1250°C まで加熱し、2 min 保持後水中急冷した。この時の雰囲気は大気と  $P_{O_2} = 10^{-7}$  atm の 2 種である。得られた試料は顕微鏡観察と EPMA 分析に供した。

## 2.4 焼結過程模擬実験

実機の擬似粒子原料 6 g を 22 mm $\phi$  のダイスにより 250 kg/cm<sup>2</sup> で加圧成型した。これは加熱中、石灰石の分解ガスによる試料の崩壊を防ぐためである。この試料を空気と十分接触できるように白金板上にのせ、実機ヒートパターンを近似した 13°C/s の昇温速度になるように、所定の温度に加熱した電気炉中に降ろし、1100°C, 1200°C, 1300°C の各温度で 2 min 保持後水中急冷した。この試料について顕微鏡観察および EPMA 分析に供した。

## 3. 実験結果

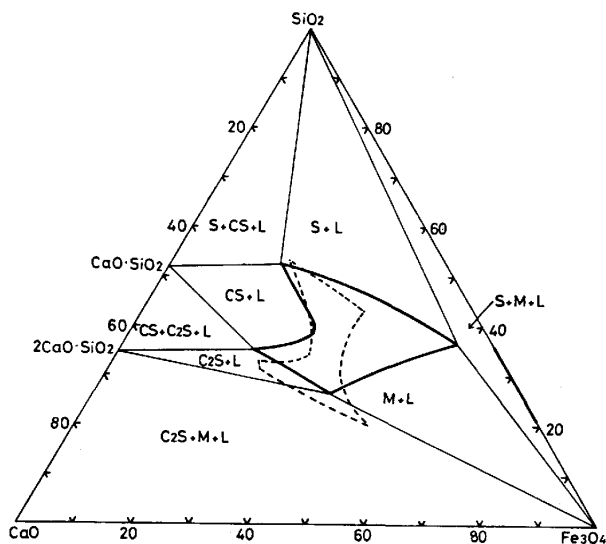
### 3.1 3元系および4元系の平衡関係

焼結反応を基礎的に理解するには、現在まだ整備されていない低酸素分圧下での CaO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 3元系とこれに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が加わった4元系の状態図が必要である。その平衡関係についての測定結果はつぎのとおりである。

CaO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 3元系の  $P_{O_2} = 10^{-7}$  atm における 1300°C の融液領域と、それと共存する固相の関係を Fig. 1 に示す。B. PHILLIPS らの報告<sup>6)</sup>における大気雰囲気下での CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系では、1300°C の融液領域はシリケート系とカルシウムフェライト系に分かれているが、この系ではシリケート系のみであった。Fig. 1 に示しているように、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と共存する融液中への鉄

<sup>†</sup> 出発物質の組成は CaO: 0~45 wt% で SiO<sub>2</sub>: 0~60 wt% の領域のものとした。

分の溶解度は、B. PHILLIPS らのそれと比べると高塩基度側で減少するのに対し低塩基度側で著しく増大している。また A. MUAN<sup>6)</sup>によると  $P_{O_2}=10^{-7}$  atm で  $Fe_3O_4$ - $SiO_2$  線上で  $SiO_2$  が 21~36 wt% の部分が  $1300^\circ C$  で



M:  $Fe_3O_4$ , S:  $SiO_2$ , CS:  $CaO \cdot SiO_2$ ,  $C_2S$ :  $2CaO \cdot SiO_2$ , L: Silicate melt

Fig. 1. System  $CaO-Fe_3O_4-SiO_2$  at  $P_{O_2}=10^{-7}$  atm, showing the liquidus surface and the coexisting crystalline phases at  $1300^\circ C$ . Light solid lines are tie lines between crystalline phases and melt, heavy lines are liquidus isotherms. The liquidus isotherm on the  $SiO_2-Fe_3O_4$  line is drawn from data of A. MUAN. Dot lines indicate the liquidus surface of silicate in air at  $1300^\circ C$  after B. PHILLIPS and A. MUAN.

融液である。したがって、この部分と3元系融液との間は高融点化学組成領域と考えられる。

融液と共存する固相の相関係は  $M+L$ ,  $M+S+L$ ,  $S+L$ ,  $S+CS+L$ ,  $CS+L$ ,  $CS+C_2S+L$ ,  $C_2S+L$ ,  $C_2S+M+L$  の8種類である。なお大気下では存在しているランキナイト<sup>5)</sup> ( $3CaO \cdot 2SiO_2$ ) が、この実験では認められなかった。

一方、大気雰囲気下での  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$  4元系平衡状態図は、その一部が研究されている<sup>17)</sup>。ここでは融液の生成初期や局所的に低酸素分圧下で冷却した場合に対応する低酸素分圧下での系を検討し、3元系の結果と比較して  $Al_2O_3$  の影響をのべる。

Fig. 2 に  $Al_2O_3=5$  wt% の  $P_{O_2}=10^{-7}$  atm における4元系の平衡相関係の一部を示す。カルシウムフェライトは、 $1300^\circ C$  における4元系融液と共存せず、Fig. 1 の3元系の場合と同じ固相が共存した。また  $1250^\circ C$  での4元系融液との共存相は  $1300^\circ C$  の場合とかわらない。しかし  $1200^\circ C$  での相関係は  $M+L$ ,  $M+S+L$ ,  $S+L$ ,  $S+CS+L$ ,  $CS+L$ ,  $CS+M+L$  の6種類となる。したがって  $1200^\circ C$  と  $1250^\circ C$  の間で  $CS+C_2S+M+L$  の3重点が存在することになる。また低融点領域は  $CaO/SiO_2$  が約 0.5 である。

Fig. 3 は4元系平衡状態図の 5 wt%  $Al_2O_3$  面上の  $1300^\circ C$  における融液領域を、 $Al_2O_3$  頂点から  $CaO-Fe_3O_4-SiO_2$  面に投影したものである。3元系に  $Al_2O_3$  が加わることで融液領域は  $CaO-SiO_2$  側に移動してお

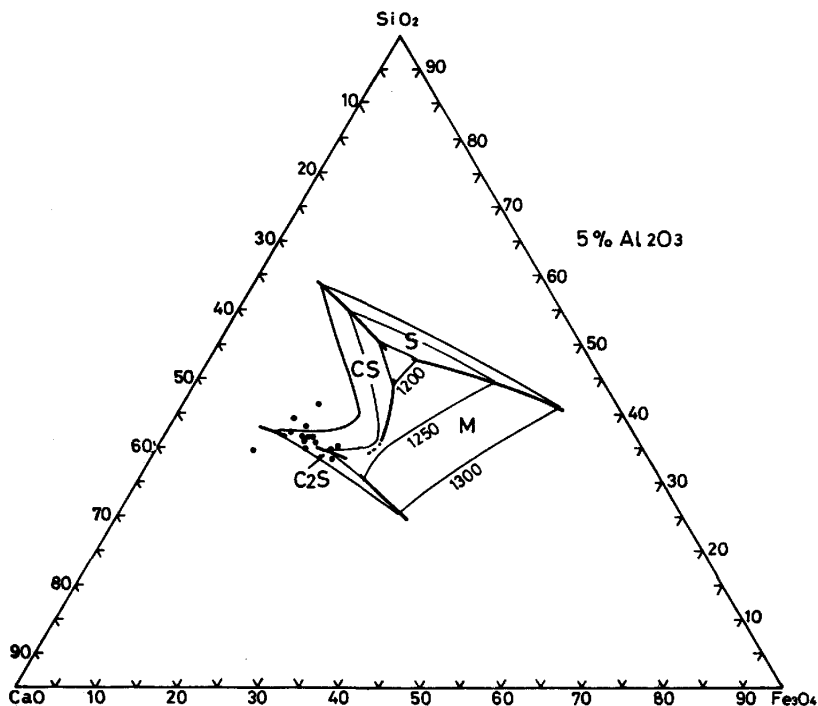


Fig. 2. Liquidus diagram at 5%  $Al_2O_3$  in the system  $CaO-Fe_3O_4-Al_2O_3-SiO_2$  at  $P_{O_2}=10^{-7}$  atm. Light lines are isotherms of the liquidus surface, heavy lines are boundary curves. Plots indicate chemical compositions of final silicate slag coexisting with magnetite of sinter of pot test.

り、平衡融液中の鉄分は減少することとなる。

3.2 焼結中断鍋試験

焼結プロセスにおける融液の生成過程を検討するため、相馬ら<sup>2)</sup>は焼結中断鍋試験を実施している<sup>12)</sup>。本研究においては比較的初期の融液生成状況を調査するため

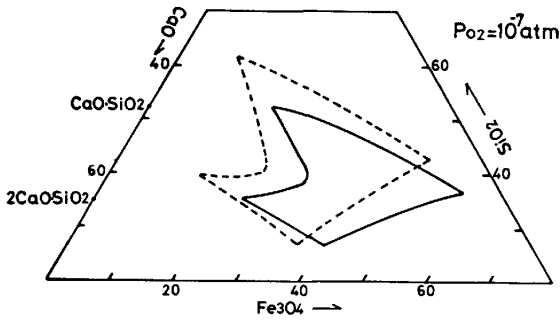


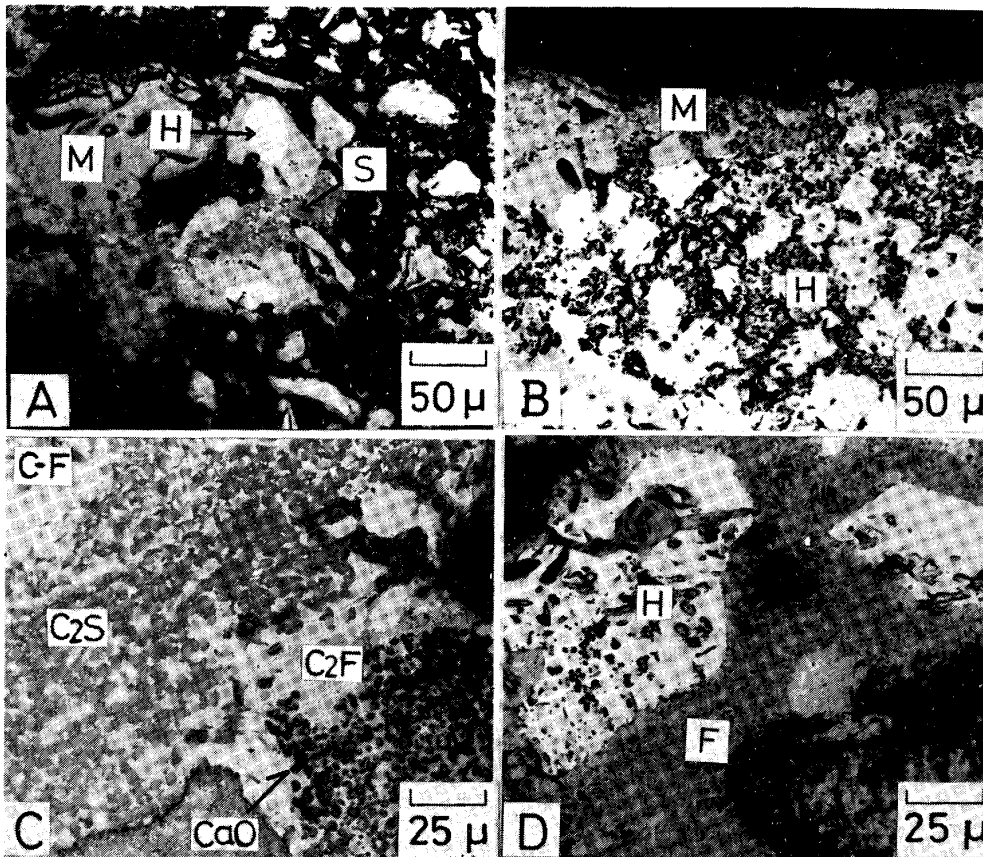
Fig. 3. Effect of  $Al_2O_3$  on the liquidus surface of  $1300^\circ C$ . Light solid lines are liquidus isotherms for the ternary system and dot lines for the quaternary system projected from  $Al_2O_3$  apex on the base.

中断試験を行った。その結果は以下のとおりである。

試験を中断した鍋のベッド中に還元帯、溶融帯の形成が観察された。これら両ゾーンの境界近傍で温度は  $1270^\circ C$ 、 $FeO$  分析値は約 11% であつた。

Photo. 1 に還元帯と溶融帯の境界部の顕微鏡組織を示す。Photo. 1-A) は擬似粒子の付着粉部を示しており、シリケート系融液の生成が認められる。また  $Fe_2O_3$  微粒子は、中心部以外では  $Fe_3O_4$  に還元されている。Photo. 1-B) は  $Fe_2O_3$  核粒子の外周部が  $Fe_3O_4$  に還元されていることを示している。ところで、Table 1 の原料配合で擬似粒子の付着粉となりやすい  $0.25\text{ mm}$  以下の  $Fe_2O_3$  量は 17% である。そして Photo. 1 に示す領域での  $FeO$  分析値が約 11% であることから、 $Fe_3O_4$  量は 30% 程度と考えられる。したがって、付着部だけでなく中間粒子と核粒子の  $Fe_2O_3$  も一部還元されていることになる。

Photo. 1-C) は石灰石の周囲に生成した組織を示す。石灰石であつた部分は酸化鉄を 40 wt% 弱含んだ数  $\mu m$



(A) Silicate and partially reduced magnetite of adhering particles. (B) Outer reduced magnetite and inner hematite of nucleus ore. (C) Texture around a large sized linest one. (D) Calcium ferrite around nucleus hematite. H) Hematite, M) Magnetite,  $C_2S$ ) Dicalcium silicate,  $C_2F$ ) Dicalcium ferrite, C-F) Binary melt of  $CaO-Fe_2O_3$ , S) Silicate slag, F) Acicular quaternary calcium ferrite

Photo. 1. Microstructure at the lower part of the fusion zone.

<sup>12)</sup> が分析の対象となつたシリケートはかなり同化が進んだものと考えられる。

以下の島状の CaO とその間隙を埋める Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶のダイカルシウムフェライト (C<sub>2</sub>F) よりなる。この組織の外周部には多量のダイカルシウムシリケート (C<sub>2</sub>S) と CaO を 20 wt% 含有した CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融液が生成している。このほかにも塩基度が約 2 のシリケート融液が少量みとめられた。本実験において、上述のような組織は溶融帯下部で高い頻度で観察されたものであり、この組織は石灰石の滓化機構を解明するうえで注目すべきものと考えられる。

Photo. 1-D) に 4 元系カルシウムフェライトを示す。その形態は針状であり、長柱状のものはなかつた。カルシウムフェライトは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 核粒子の周囲に発達している場合が多かつた。

このように主な初期融液としては、鉄鉱石擬似粒子の付着粉部に発生するシリケート系融液、4 元系カルシウムフェライト系融液のほか石灰石周囲に C<sub>2</sub>S と C<sub>2</sub>F をともなつて生成する 2 元系カルシウムフェライト系融液の 3 種類が存在した。

つぎに、初期シリケート系融液成分の EPMA による分析結果を Fig. 4 に示す。塩基度が 0.8~1.2 の融液が大半を占め、それらはいずれも 4 wt% 以上の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有していた。また高塩基度融液や低塩基度高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融液も存在した。前者は C<sub>2</sub>S をとかしこんだもので、後者はカオリナイト (Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)(OH)<sub>4</sub>) やセリサイト (K<sub>2</sub>O·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) の周囲で発生したものと考える。また 4 元系カルシウムフェライトも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 5 wt% 含んでいた。このように初期融液中には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分がかなりとけこんでおり、焼結反応の初期からその影響を考慮する必要があることが判明した。

#### 4. 最終スラグ形成過程の考察

##### 4.1 従来の研究

焼結鉱の融液生成過程は早くから検討され、低融点組成は状態図上 2 種類あり、ライムオリビン系のシリケート (α) とカルシウムフェライトの初晶を特徴とする領域 (β) であることが小島ら<sup>9)</sup> によつて指摘されている。そしてその中で、α と β とは理論的には 1315°C 以上でなければ反応せず、この温度以下で両者が物理的に衝突するとその境界面は固結し障壁を形成することになるとの考えが示されている。しかしながら、最高到達温度が 1315°C 以下の最近の低 FeO 焼結鉱においても α と β の間に C<sub>2</sub>S もしくは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の障壁はみられず、反対にシリケート系融液がどの鉱物相の間にもよく浸透していることがみとめられる。

これに対し、松野ら<sup>9)</sup> は初期融液としてはカルシウムフェライト系が生成し、これに珪石が溶解することでシリケート融液が生成し、この融液とカルシウムフェライト融液との界面で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を晶出させながら同化が進むと説明している。しかし、この説も理論的には 1315°C 以上の高温にならないと低塩基度のシリケート融液の生成は望めないことになる。ところが、最近わが国で使用されている焼結原料の鉄鉱石中には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分が高くなりつつある。そして CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系<sup>7)</sup> では、1300°C で α と β が一連の融液領域になることが判明しており、1300°C 以下であつても松野らが提案した機構で融液が生成することも考えられる。しかし、佐々木ら<sup>11)</sup> は最終スラグ組成が CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 元系の 15~25%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 領域にあり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶出域から遠く離れているため、松野らの考えではこのスラグ形成過程を説明できないと述べている。

一方、焼結鉱の最終組織の形成過程も佐々木ら<sup>10)</sup> により微視的に検討されている。それによると晶出鉱物のすべてが均一化の進んだ CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系のスラグ融液から晶出したものであり、非晶質けい酸塩は初晶鉱物を析出したあとの残液が急冷・固化したものである。さらに、1 次の初晶としては C<sub>2</sub>S、メリライト、酸化鉄、カルシウムフェライトがあると考えられている。しかし、配合原料の平均組成とかけ離れた 1 次の初晶が C<sub>2</sub>S となる融液が、どのように形成されるかは明らかでない。また、酸化鉄が 1 次の初晶としてでる融液組成は CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3 元系では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とカルシウムシリケートの共晶線に関して、最終スラグ組成と反対に位置するはずである。したがつて、この融液から最終スラグの形成を説明することは平衡論では困難となる。

4.2 4 元系平衡関係による検討

上記の説を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有した系で正確に調べるために、焼結鉱を試験鍋で製造し、その焼結鉱の最終スラグ組成を求めた。その時のヨークス配合率は 2.5~5.5%、塩基度は 1.6 で通常の自溶性焼結鉱である。Fig. 2 の

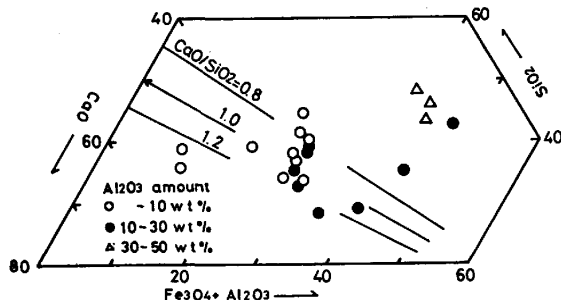


Fig. 4. Chemical compositions of silicate melts at the lower part of the fusion zone.

プロットは、 $Fe_3O_4$  と共存するスラグ組成を EPMA で定量し、 $Al_2O_3$  濃度が 4~6 wt% であつた分析値を示している。これらの組成の融点は 1250~1300°C であり、この温度領域でスラグが凝固したことを示している。 $Fe_2O_3$  と共存するスラグ組成もほぼ同じところに位置した。これら最終スラグ組成もやはり  $Fe_3O_4$  とカルシウムシリケートの共晶線に関し、 $Fe_3O_4$  晶出域と反対に位置している。

Fig. 2 の状態図は  $P_{O_2}=10^{-7}$  atm におけるものであり、酸素分圧が変化することで酸化鉄とカルシウムシリケートの共晶線が最終スラグ組成に近づくことも考えられる。そこで  $P_{O_2}=10^{-7} \sim 0.21$  atm の平衡相関係を求めた。実験は 2.1 と同じ方法にもとづいて行い、Fig. 2 の最終スラグ組成が塩基度 1.1 を中心としていることから、 $CaO/SiO_2$  比を 1.1 に決め、 $Al_2O_3$  5 wt% の  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_3O_4$  シリケートの 1250°C における液相線の化学組成を求めた。

Fig. 5 は酸素分圧を  $10^{-7}$  atm から 0.21 atm まで変化した時の  $Fe_3O_4$  (または  $Fe_2O_3$ ) またはシュードボラストナイト ( $\alpha-CaO \cdot SiO_2$ ) と共存する融液中の  $Fe_3O_4$  量を示したものである。この酸素分圧の範囲で焼結鉄の最終スラグ組成が決定されていると考える。 $Fe_3O_4$  (または  $Fe_2O_3$ ) とシュードボラストナイトの共晶線は、両固相とそれぞれ共存する二つの液相線の間位置するはずである。Fig. 5 が示しているように、この組成は  $Fe_3O_4$  が 22~32% の間にあり、最終スラグ中の  $Fe_3O_4$  が 12~22% であることから、共晶線の化学組成は Fig. 2 の最終スラグ組成よりも鉄分を多く含有している。したがつてスラグを、初晶が酸化鉄であるような均一化の進んだ融液の鉄物析出後の残液が固化したものと仮定すると、最終組成に至る過程を理論的に説明できなくなる。

4.3 石灰のシリケート系融液への溶解挙動の検討

つぎに、佐々木ら<sup>12)</sup>が推定しているように低  $CaO$  融

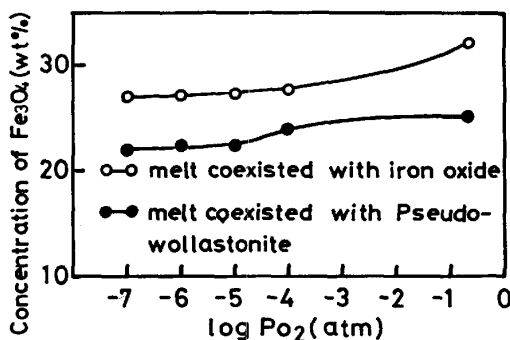


Fig. 5. Equilibrium concentration of  $Fe_3O_4$  in the melt at 1250°C under various oxygen pressure.

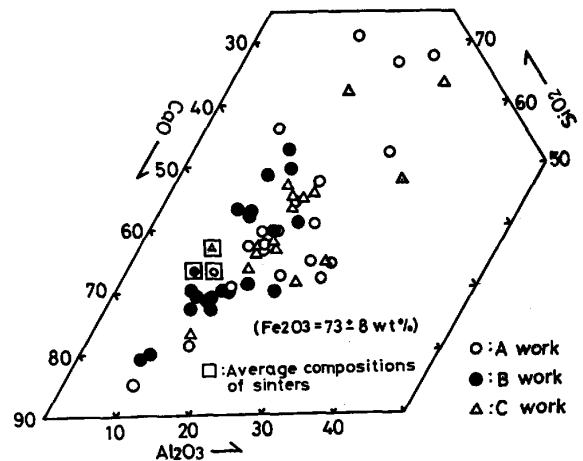


Fig. 6. Chemical compositions of adhering particles projected on the ternary plane.

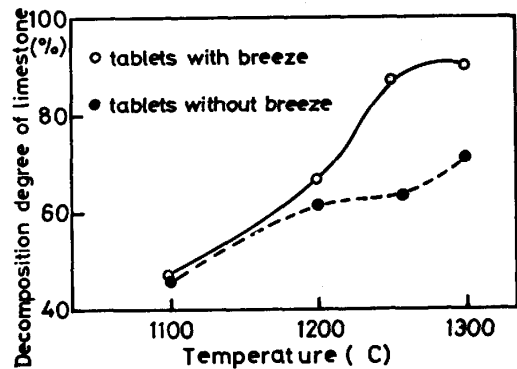


Fig. 7. Decomposition of limestone in the tablets during sintering.

液に遊離石灰が溶解することで高  $CaO$  融液が生成することが考えられる。この過程で石灰のシリケート系融液への溶解性を検討した。

まず実機原料の擬似粒子付着粉の  $500 \mu m \times 500 \mu m$  の平均組成を EPMA により定量した。3 元系に投影した結果を Fig. 6 に示す。付着部は平均組成よりも鉄分が少ないが、 $Al_2O_3$  分は平均で 4.3 wt% と高く融液生成に  $Al_2O_3$  分の影響が大きいことが考えられる。また、 $CaO/SiO_2$  は広範囲に分布しているが、成品のそれよりも小さいものが多い。これは 0.5 mm 以上の付着しない石灰石が約 7 割を占めるためである。

つぎに B 工場の擬似粒子とそれからコークスを除いた擬似粒子を 2.4 の方法で加熱し、炉外に引き出した。そして試料の化学分析値から分解率を求め、Fig. 7 に示した。配合石灰石の粒度は Table 1 と同じである。煅焼帯以上の温度でも粒度により分解しない石灰石もあり、1100°C で約 50% が未分解で残る。また 1250°C になるとコークスブリーズの影響が顕著になつている。

高温域で分解した石灰のシリケート系融液中への溶解

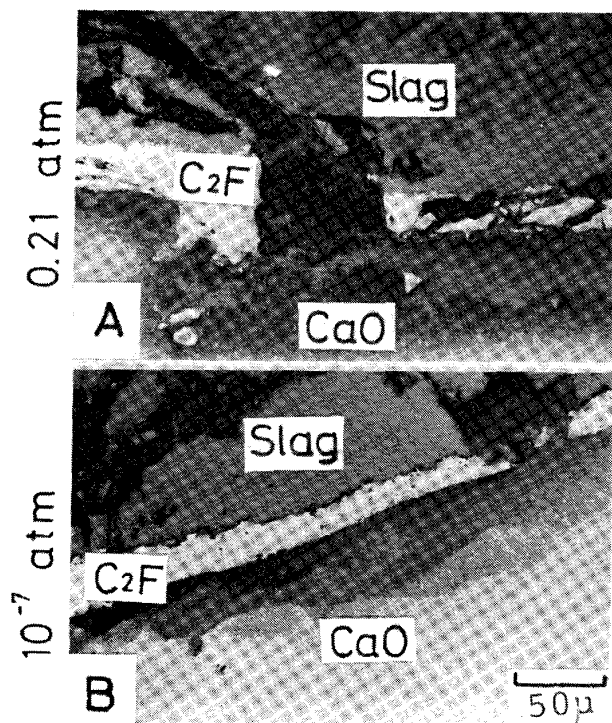


Photo. 2. Lime dissolution into low basicity silicate melt at 1 250°C.

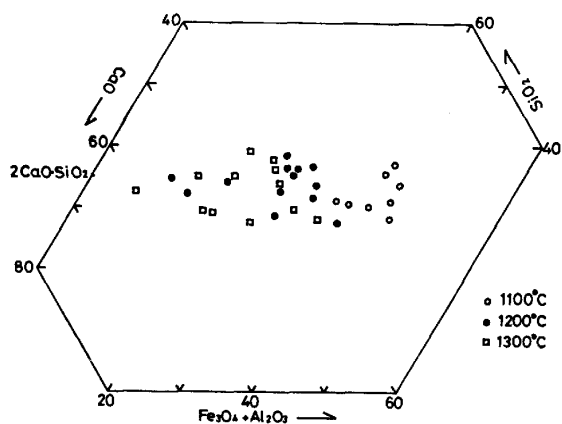


Fig. 8. Change of silicate melt compositions during sintering.

性を 2.3 の方法で検討した。急冷試料の顕微鏡組織を Photo. 2 に示す。A), B) とも石灰の周囲にはスラグ中を拡散してきたと推定される Fe<sup>3+</sup> と CaO より生成した C<sub>2</sub>F の殻がみられる。またスラグ中の CaO 濃度は飽和に達しておらず、殻の生成とともに石灰の溶解は止まっている。したがって低 CaO 融液に遊離石灰が溶解するという反応は起こりにくいと考えられる。

以上の 4.2 および 4.3 で述べたごとく、最終スラグの形成は従来の説では説明しきれないと考える。したがって、以下の節では新たに焼結模擬実験を行い、焼結途中段階における鉱物組成の変化を観察し、初期融液の生

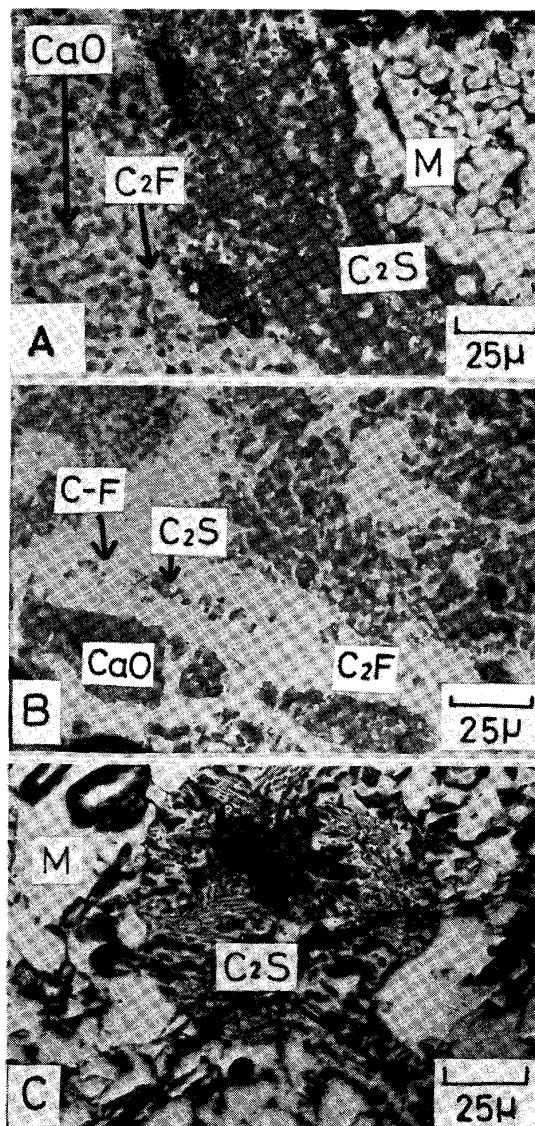


Photo. 3. Microstructure by lime dissolution at 1 200°C.

成から最終スラグ形成にいたるまでの機構を考察する。

#### 4.4 昇温過程におけるシリケート系融液の組成変化

電気炉により 2.4 に示す焼結過程の模擬実験を実施し、焼結の途中段階を観察した。各温度から急冷した試料のシリケート組成の EPMA による分析結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 に示すように 1 100°C で低塩基度スラグが生成しているが、顕微鏡観察によればごく微量であった。1 200°C, 1 300°C と高温になるにしたがい、スラグ組成は C<sub>2</sub>S にむかつて高塩基度側に移動し、最終スラグ組成に近づいている。

この機構を微視的組織より考察する。Photo. 3-A) は 1 200°C から急冷した試料の石灰石であった部分の周囲に発達した組織を示しており、Photo. 1-C) と類

似の大略二つに区分された組織上の特徴が認められた。すなわち、一つは元石灰石が存在した部分に相当し、酸化鉄を5~10 wt% 含有したCaOとC<sub>2</sub>Fの混在した組織になっている。そして、この組織中にはPhoto. 3-B)に示すように微量のC<sub>2</sub>SとCaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融液(CaO:17, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:83 wt%)が介在している。もう一つの組織は、上述の組織の外周部に存在しC<sub>2</sub>Sを主体としている。

この組織はつぎのような過程で生成したと考える。まず石灰石の近傍で生成したCaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>2元系融液にSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分がとけこんでCaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系<sup>9)</sup>の低融点領域であるカルシウムフェライト系融液(β)が生成する。それにCaOが溶けこみC<sub>2</sub>Sを晶出する。そのことでSiO<sub>2</sub>分が低くなつた融液がCaO中に侵入しC<sub>2</sub>Fを形成する。残液は微量のC<sub>2</sub>SとCaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融液となる。

Photo. 3-C)は石灰石が細粒ではあるが、石灰石が多く存在したと考えられる部分に生成した組織である。これも上述のように生成したカルシウムフェライト系融液にCaOが溶け込み、C<sub>2</sub>Sが晶出し、つづいてFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が晶出し、残りの液が固化したものと考える。

以上の焼結中断鍋試験と模擬実験から最終スラグ形成までの機構をつぎのように考える。すなわち1100°C付近で低CaO/SiO<sub>2</sub>シリケート系融液が生成し、1200°Cでは石灰石の偏在部でC<sub>2</sub>Sも生成する。そして、鉄鉱石に比べてC<sub>2</sub>Sのシリケート系融液への溶解速度が大きいと仮定すると、高温になるにしたがつてC<sub>2</sub>Sがシリケート系融液に溶けこみ、その組成はFig. 8に示したように低酸化鉄側に移動し、最終スラグ組成になると考える。

## 5. 結 言

焼結中断鍋試験と焼結過程模擬実験を実施し、鉄物組織と成分の変化を明らかにした。さらに新たに作成した

$P_{O_2}=10^{-7}$  atm 下でのCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>4元系平衡相関係に基づいて、初期融液の生成から最終スラグ形成にいたるまでの過程を検討し以下の結果を得た。

1) CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>3元系およびCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>4元系の平衡相関係を明らかにした。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の存在により、状態図の1300°Cの融液領域は低酸化鉄側に移行する。

2) 焼結鉄の初期融液としてはシリケート系融液と4元系カルシウムフェライト系融液がある。このほかにもカルシウムフェライト系融液に石灰がとけこむことで生成するC<sub>2</sub>S主体の組織が存在する。

3) 低CaO融液への遊離石灰の溶解反応は、CaOの周囲にC<sub>2</sub>Fの殻が生成するため起こりにくい。

4) 焼結が進むにつれて低塩基度シリケート系融液はC<sub>2</sub>Sをとかしこみ、その組成は低酸化鉄側に移動し、ついに最終スラグ組成を形成することが考えられる。

## 文 献

- 1) 井上勝彦, 林 秀高, 西田 功, 吉岡邦宏: 鉄と鋼, 69 (1983), A17
- 2) 相馬英明, 和島正巳, 細谷陽三, 田代 清: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2200
- 3) 田中孝三, 吉岡邦宏: 鉄と鋼, 65 (1979), S526
- 4) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: JISI, 63 (1949), p. 397
- 5) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 413
- 6) A. MUAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 203 (1955), p. 965
- 7) 揚 澈基, 正路徹也, 武内寿久禰: 日本鉄業会誌, 94 (1978) 1087, p. 575
- 8) 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
- 9) 松野二三朗: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1499  
松野二三朗, 原田武男: 住友金属, 31 (1979) 1
- 10) 佐々木稔, 中沢孝夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1225
- 11) 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 563
- 12) 佐々木稔, 榎戸恒夫: 製鉄研究 (1976) 288, p. 1180