

# EPMA無作為面分析による高アルミナ焼結鉱の組成解析

汪 志全\*・石井 邦宜\*<sup>2</sup>・佐々木 康\*<sup>2</sup>・堤 武司\*・  
樋口 謙一\*<sup>3</sup>・細谷 陽三\*<sup>3</sup>

Constitutional Evaluation of High Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sinter by EPMA Sweeping Area Analysis

Zhiquan WANG, Kuniyoshi ISHII, Yasushi SASAKI, Takeshi TSUTSUMI,  
Kenichi HIGUCHI and Youzou HOSOTANI

**Synopsis** : To investigate the role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in iron ore sinters, constitutional analysis of high Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contained iron ore sinters was carried out by applying EPMA random sampling method. Measured compositions were mainly located around the two tie lines of CaO·SiO<sub>2</sub>-CaO·3(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2CaO·SiO<sub>2</sub>-(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It was found that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had a tendency to concentrate in calcium ferrite, especially in that of composition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 40% to 60%. MgO content in sinter ore decreased with SiO<sub>2</sub>, but CaO content increased with SiO<sub>2</sub>. This reverse tendency suggests that the role of CaO and MgO in iron ore sinters can be different.

**Key words** : iron ore sinters; calcium ferrite; electron probe microanalyses; alumina.

## 1. はじめに

現在鉄鉱石の低品位化と原料コスト低減のため、アルミナ含有量の高い鉱石を配合原料に多く用いざるを得ない状況になりつつある。アルミナ含有量の増加に伴い、特に微粉炭吹き込み量の増大につれて、高炉操業が不安定になるといわれている。それは主に、焼結鉱の還元溶融過程で生成するスラグの性質がアルミナの量によって影響を受けるためと考えられている<sup>1-4)</sup>。しかし、焼結鉱生成プロセスは非常に複雑で、かつ製造条件が異なることもあり、アルミナが焼結鉱中においてどのような役割をはたしているのか、その詳細な機構は明らかになっていない。

焼結鉱を構成する鉱物相はヘマタイト (マグネタイト) 相、カルシウムフェライト相、スラグ相の三つの相に大別できる。焼結鉱の品質制御には、構成鉱物相の化学組成、生成量、性状及び晶出過程をよく理解することが必要である。特に重量比で30~50%を占めると言われるカルシウムフェライトは焼結鉱中の主要相の一つであり、焼結鉱の性質への影響が大きい。そのため、カルシウムフェライト相の組成について、多くの研究が行われてきた。

Edstromら<sup>5)</sup>はCaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Phillipsら<sup>6)</sup>は4CaO·FeO·8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Burdeseら<sup>7)</sup>は、4CaO·FeO·9Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Holmquistら<sup>8)</sup>は3CaO·FeO·7Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などと報告している。1960年代に入り、Hancartら<sup>9)</sup>により初めて、焼結鉱中のカルシウム

フェライト相はCaOとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>だけからなるのではなく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>等が含まれている多元系化合物であることが明らかにされた。彼らは焼結鉱中のカルシウムフェライト固溶体は5CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·7Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>と5CaO·0.5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·9Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>間の固溶体であると報告し、多元系カルシウムフェライトの研究は広く行われるようになった。

佐々木ら<sup>10)</sup>は、EPMA分析した結果、焼結鉱中のカルシウムフェライトの組成はCaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が数%から数十%固溶しているものと報告している。

楊ら<sup>11)</sup>は焼結鉱中のカルシウムフェライトはCaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>近傍の固溶体が土台になっていると考え、三元系カルシウムフェライトを合成し、検討した結果から、カルシウムフェライトはCaO組成に幅を持つ固溶体であり、1300°Cで合成したカルシウムフェライトはCaO·xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(3-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=1.19~2.56の範囲) 線に沿っていると主張している。Dawsonら<sup>12)</sup>はCaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO·3SiO<sub>2</sub>線にそって、Hsiehら<sup>13)</sup>はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2CaO·SiO<sub>2</sub>線上に、Hamiltonら<sup>14)</sup>はCaO·3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3CaO·4SiO<sub>2</sub>線に沿った固溶体であるとし、しかもこれらがAenigmatiteグループの鉱物相に似ているとの指摘も行っている。四元系カルシウムフェライトSFCAがAenigmatiteグループの鉱物相と関連している事は最近、Da Costa<sup>15)</sup>によっても報告されている。井上ら<sup>16)</sup>は石灰自溶性焼成鉱のカルシウムフェライトの固溶状態と結晶構造について調べた結果、カルシウムフェライ

平成10年3月26日受付 平成10年7月14日受理 (Received on Mar. 26, 1998; Accepted on July 14, 1998)

\* 北海道大学大学院生 (Graduate student, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060-8628)

\* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

\* 3 新日本製鉄 (株) プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

トの組成は  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$  線上にあると報告している。このように、焼結鉱の主要鉱物であるカルシウムフェライトの組成そのものについてさえ研究者により異なり、焼結鉱中の各種鉱物相へのアルミナの影響も明確にはなっていない。

焼結鉱の鉱物組織観察は焼結鉱の品質評価手段の一つとしてその重要性が認識されているが、焼結鉱組織がマクロ的にもミクロ的にも極めて不均一であり、焼結鉱を代表する組織を特定することが困難であるため、実機焼結鉱の組織を簡単に定量化する方法は確立していない。

EPMAで焼結鉱の組織を定量化する場合、時間と経費の節約から注目組織主体の分析になり、組織の客観的な情報が得られにくい場合がある。特に成分量の微量な変化に対応した組織変化などを抽出する場合には、誇張されたりあるいは過小評価したりして実体が見落とされる懸念がある。これを回避する一つの手法として無作為全面分析がある。本研究では、最近問題になりつつある、高アルミナ鉱石を多配合した焼結鉱に無作為全面分析法を適用し、アルミナ含有量の変化に伴う焼結鉱組織の変化について検討を行った。

## 2. 試料及び分析方法

### 2.1 焼結鉱試料

本実験に用いた低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱は試験鍋で焼成したもので、その平均化学組成及び特性を Table 1 に示す。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の調整には一部試薬を用いた。

### 2.2 分析試料の作成

試料焼結鉱からほぼ平均粒径の大きさの 15~20 mm の粒子を選び出し、熱間でエポキシ樹脂に埋め込み、#1000~#1500 のエメリー紙で湿式粗研磨したのち、ダイヤモンドペースト (1 ミクロン) を用いて研磨して試料を作成した。光学顕微鏡で組織観察した後、表面に金蒸着し、EPMA 定量化に供した。

低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱の試料はそれぞれ 4 個作成し、Fe, Al, Si, Ca, Mg, O について元素分析を行ったが、4 個の試料の間で各元素の平均値は誤差 10% 以内で一致した。

### 2.3 分析方法

Fe, Al, Si, Ca, Mg および O の各成分定量化のための標準試料としては、装置に標準装備されている  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaWO}_4$ , MgO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の多結晶を用いた。

定量分析は標準試料及び未知試料から特性 X 線強度を測定し、ZAF 法による補正を施し、相対強度を求め、指定元素の濃度 (まず重量濃度を求め次いで、原子濃度に換算) を求めた。分析方法は以下の二つである。

a) 焼結鉱各相の組成を調べるため、酸化鉄 (ヘマタイ

Table 1. Chemical composition of sinter ores with high and low alumina contents.

Sinter	T.Fe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	C/S
Low Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.7	7.18	10.5	5.62	1.51	1.25	1.87
High Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.1	7.04	10.4	5.43	2.89	1.05	1.91

ト、マグネタイト)、カルシウムフェライト、珪酸塩スラグの典型的な鉱物相に対して点分析を行った。

b) 焼結鉱の組成分布を調べ、低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱の組成の差異を明らかにするために、無作為全面分析を行った。

b) の場合、焼結鉱は不均一であり、多種類の鉱物があるので、分析値の代表性を高めるため、定量分析するときは、できるだけ広い範囲、多数の試料に対して分析することが重要である。試料表面を一定間隔で正方メッシュに分割し、その各点について ZAF 法による定量分析を行った。微細組織では平均組成が得られるように、また、粗大組織では組織毎の定量値が得られるように、電子プローブの径として 1  $\mu\text{m}$  を選択した。こうしても測定データは単一鉱物の組成を表すものではないことに注意を要する。加速電圧は 15 kV で、Fe, Al, Si, Ca, Mg, O の 6 成分について測定した。

空隙や気孔、包埋用樹脂、およびそれらを含む部分の測定データは、吸収電流値或いは定量合計値が異常値を示すので容易的に判定でき、それを除外した。また本論文では各データについて定量合計値が  $100 \pm 5\%$  以外のデータは有効データではないとして除いた。各原子濃度は  $\text{Fe}_2\text{O}_3 (=F)$ ,  $\text{SiO}_2 (=S)$ ,  $\text{CaO} (=C)$ ,  $\text{MgO} (=M)$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 (=A)$  に割付け、酸化物モル濃度と重量濃度に換算した。なお、EPMA 分析では  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の区別ができないため、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として表現した。

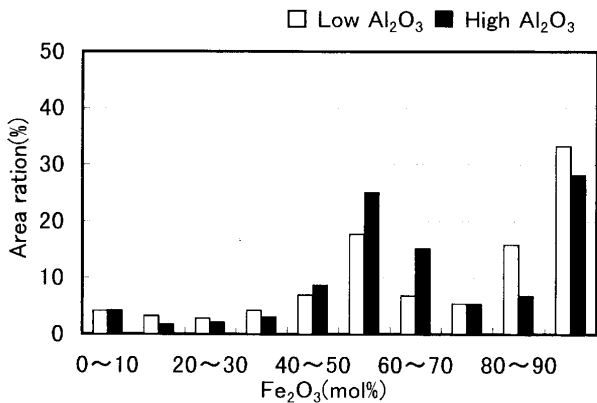
## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 EPMA による全面分析方法の検討

本研究の場合、先に示した単純な標準試料を用いた分析で複雑な焼結鉱組織成分の同定が誤差なく行えるかどうか問題である。そこで本論文では、できるだけ多くの点を無作為に分析し、その平均値が化学分析値と合致するかどうかで EPMA 分析の可否を判断した。そこでまず、測定点間隔を 10~500  $\mu\text{m}$  の間で変化させて測定し、EPMA 分析の平均組成と焼結鉱の化学分析値の差異を調査した。Table 2 は測定間隔を 200  $\mu\text{m}$  以下にし、測定点を 1000 点以上取った場合の結果である。同表から化学分析値と EPMA 分析値はほぼ一致している。すなわち、EPMA 全面分析による分析結果は焼結鉱試料の平均組成を表していると思なすことができ、本実験で用いた EPMA 分析法は妥当なものであると考えられた。以後の考察は、測定間隔 100  $\mu\text{m}$  で、1000

Table 2. Chemical composition of sinter ores analyzed by chemical analysis and EPMA method.

		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	T.Fe
Low Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chemical	1.51	10.5	5.62	1.25	7.18	56.7
	EPMA	1.49	10.8	6.15	1.09		55.3
High Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chemical	2.89	10.4	5.43	1.05	7.04	56.1
	EPMA	3.10	10.4	5.94	0.38		56.4

Fig. 1. Constitution distribution of sinter ores with high and low contents classified by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

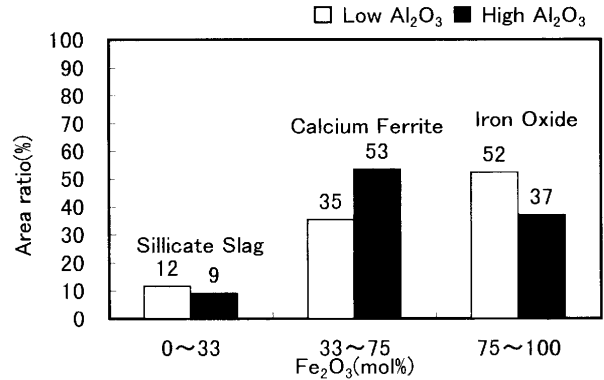
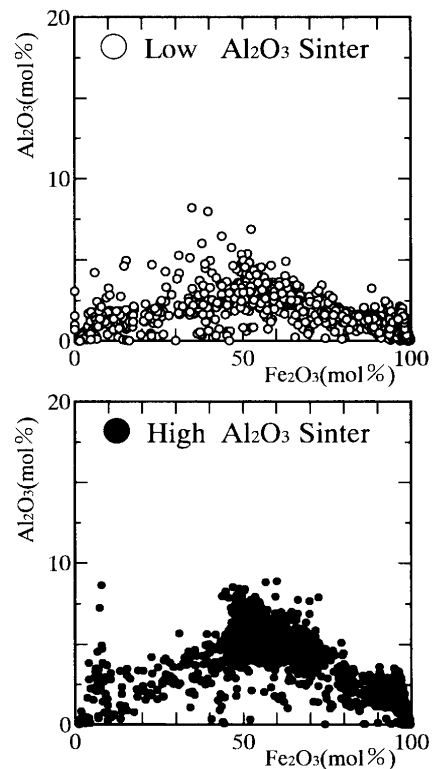
点以上の測定値の集団に対して行った。なお、Table 2の測定値の内、高アルミナ焼結鉍中MgOのEPMA定量値が低い値となっている。この場合、トータル95%に満たない測定点にMgが多く含まれ、考察の対象から外されたのが原因である。後述のスピネル相を除き、高Mgを示す組織には測定した6成分以外の元素が多量に含まれている可能性があり今後の研究課題である。

### 3・2 EPMA全面分析による焼結鉍の組織定量

SEMによる組織観察とその部分の点分析から、焼結鉍組織はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度によって、①酸化鉄（ヘマタイト、‘F’）、②カルシウムフェライト（総称‘CF’）、③スラグ(Slag)、の三つに大別できる事がわかった。カルシウムフェライトの鉍物組成を仮に2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33%)からCaO·3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75%)までと考え、これに基づいて、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル濃度で0から33%までをスラグ相、33から75%を‘CF’、75%以上を‘F’と定義した。Fig. 1に酸化鉄濃度で10%毎に層別した各組織の面積割合を示す。Fig. 2にFig. 1に基づいて求めた‘F’、‘CF’、Slagの存在割合を示す。

Fig. 1に見られるように、2種の焼結鉍で面積割合の最も多い組織は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が90%以上の‘F’、次いで50~60%‘CF’で、両組織合わせて50%を越える。すなわち焼結鉍物の主体は酸化鉄とカルシウムフェライトであり、スラグ量は少ないことがわかる。

Fig. 2から低アルミナ焼結鉍では酸化鉄が、高アルミナ焼結鉍では‘CF’が最も多い組織である。すなわち、焼結原料中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の増加にしたがい‘CF’量が増加し、酸化鉄、スラグ量が減少している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分が多くなると‘CF’が増加することは井上ら<sup>3)</sup>によっても報告されてい

Fig. 2. Distribution of slag, calcium ferrite and hematite in sinter ores with high and low alumina contents classified by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.Fig. 3. Variation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

る。

### 3・3 焼結鉍中の各成分間の関係

低アルミナ焼結鉍と高アルミナ焼結鉍におけるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgOの各成分について、それらの成分間の関係をFig. 3~Fig. 7に示した。

Fig. 3に示すが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分の濃度分布から見ると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は‘CF’相に最も多く固溶し、スラグと酸化鉄では減少している。特にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50 mol%付近で最大の濃度を示しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が‘CF’相に固溶しやすいことがわかる。また、低アルミナ焼結鉍に比べ、高アルミナ焼結鉍では、各組織においてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度が全般的に高くなっているが、特に‘CF’相で高くなっている。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A)成分は主に‘CF’相に多く存在し、低アルミナ

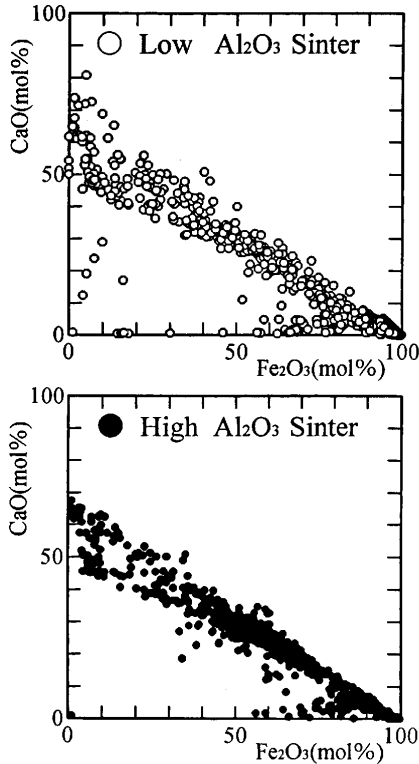


Fig. 4. Variation of CaO as a function of  $Fe_2O_3$  content.

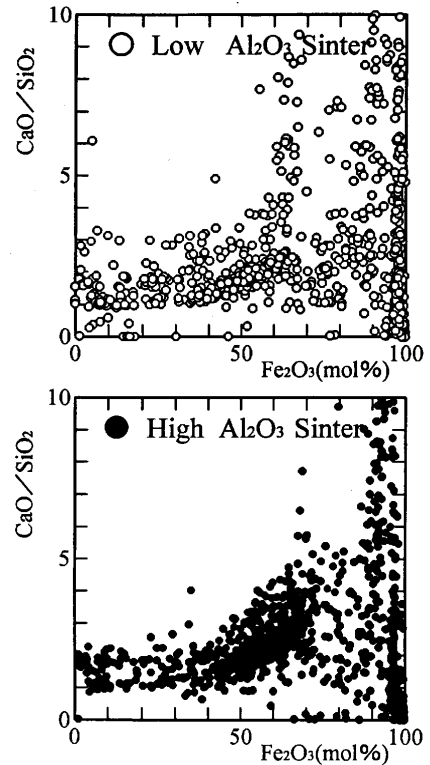


Fig. 6. Variation of  $CaO/SiO_2$  as a function of  $Fe_2O_3$  content.

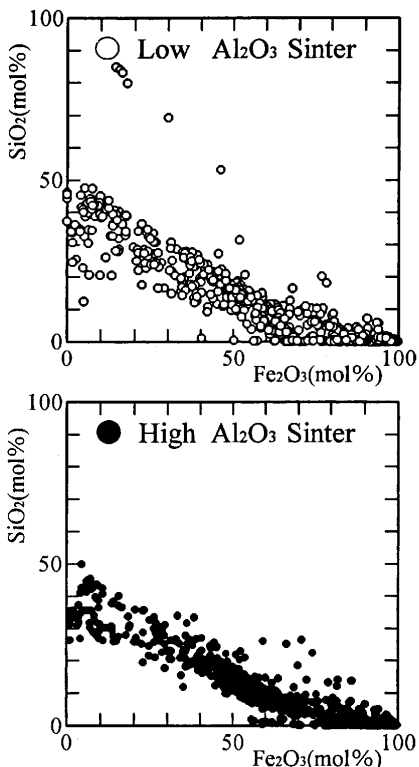


Fig. 5. Variation of  $SiO_2$  as a function of  $Fe_2O_3$  content.

焼結鉱では  $Al_2O_3$  の 57% が 'CF' に存在し、これに対し、高アルミナ焼結鉱では  $Al_2O_3$  の 75% が 'CF' に存在する。また、 $50\% < F < 60\%$  の 'CF' に 'CF' 中に  $Al_2O_3$  の 1/2 が存在している。

$CaO(C)$  と  $SiO_2(S)$  成分の濃度分布を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。 $CaO$  と  $SiO_2$  は大略似た分布を示しており、ペアとして挙動していることがわかる。 $CaO$  は低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱とで大きな差はないが、 $SiO_2$  成分は低アルミナ焼結鉱に比べ、高アルミナ焼結鉱の 'CF' 相で若干低くなっている。また低アルミナ焼結鉱において、 $SiO_2$  濃度が非常に高い組成があり、石英 ( $SiO_2$ ) が一部溶け残っていることを示している。

$CaO/SiO_2(C/S)$  と  $Fe_2O_3$  の関係を Fig. 6 に示す。'CF' 組織では酸化鉄量の増加により、その中の C/S が大きくなり、その増加割合は高アルミナ焼結鉱の方が大きくなっている。 $CaO$  と  $SiO_2$  それぞれ単独で見れば低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱の間で、その分布に大きな差異は見られないが、C/S 比で見ることにより両者の微妙な相違がわかる。すなわち、高アルミナ焼結鉱の 'CF' は  $Fe_2O_3$  分の増加につれ相対的に  $CaO$  を多く固溶し、 $SiO_2$  が少ない組織に変化する。

$CaO$  と同じ 2 価の陽イオン成分である  $MgO$  の濃度分布を Fig. 7 に示す。 $MgO$  は低アルミナ焼結鉱、高アルミナ焼結鉱とも 'CF' に多く存在しているほか、特に低アルミナ焼結鉱では酸化鉄相に多く含まれている。分析結果から見ると、高  $MgO$  の測定値群は、低アルミナ焼結鉱ではほぼ  $(Fe_2O_3, MgO) = (48, 50)$  と  $(96, 0)$  を結ぶ線上に分布している。また、高アルミナ焼結鉱ではほぼ  $(45, 50)$  と  $(93, 0)$  を結ぶ線上に分布している。これは高  $MgO$  側の端点が  $MgO \cdot Fe_2O_3$

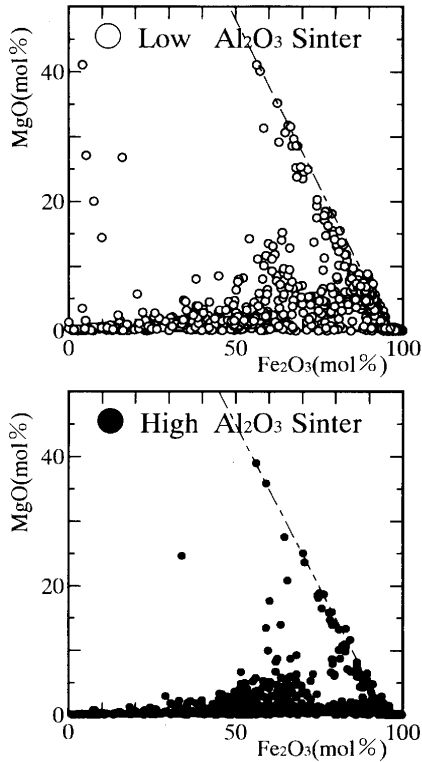


Fig. 7. Variation of MgO as a function of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

(MF, マグネシオフィライト), 低MgO側の端点はFeO・Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (WF, マグネタイト)であり, 2価イオンの一部がCa, Feなどによって, また, 3価イオンの一部がAlやSiによって置換されたスピネル固溶体群であることを示しているように思われる。なお, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量が多いことから, 高アルミナ焼結鉱の端点は低アルミナ焼結鉱に比べより左方へ移動したと思われる。

### 3・4 焼結鉱の組成分布

(CaO+MgO)-SiO<sub>2</sub>-(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (以下略表記として(C+M)-S-(F+A))の擬3成分系を考え, 定量分析結果をプロットしたのがFig. 8である。前述したようにMgOとCaOを同じと見なすのは問題であるが, 他の研究者の結果との比較を考え, 便宜的に従来から用いられている表示を採用した。本実験においては, 低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱両方とも, 測定点はCS-C(F,A)<sub>3</sub>線上だけでなく, C<sub>2</sub>S-(F+A)線上にも広く分布している。井上ら<sup>8)</sup>は石灰自溶性焼成鉱の‘CF’の固溶状態と結晶構造について調べた結果, ‘CF’の組成はCS-C(F,A)<sub>3</sub>線上にあると主張しており, 現在この結論がほぼ一般的に認められている。しかしながら本測定の場合, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度33~75 mol%の‘CF’相を見ると, 低アルミナ焼結鉱ではCS-C(F,A)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>S-(F+A)両直線上の‘CF’がほぼ同量あるのに対し, 高アルミナ焼結鉱では両線の間の組成が多くなっていて, C(F,A)<sub>3</sub>がほとんどないのが特徴である。このことは, 高アルミナ焼結鉱では‘CF’の性質が従来と異なっていることを示唆しているように思われる。

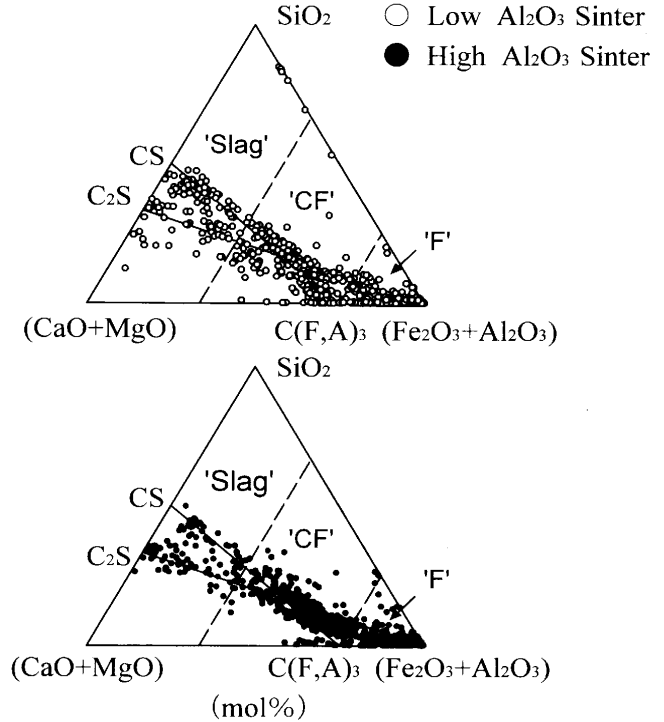


Fig. 8. Chemical composition of sinter ores with high and low alumina contents in phase diagram of (CaO+MgO)-SiO<sub>2</sub>-(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

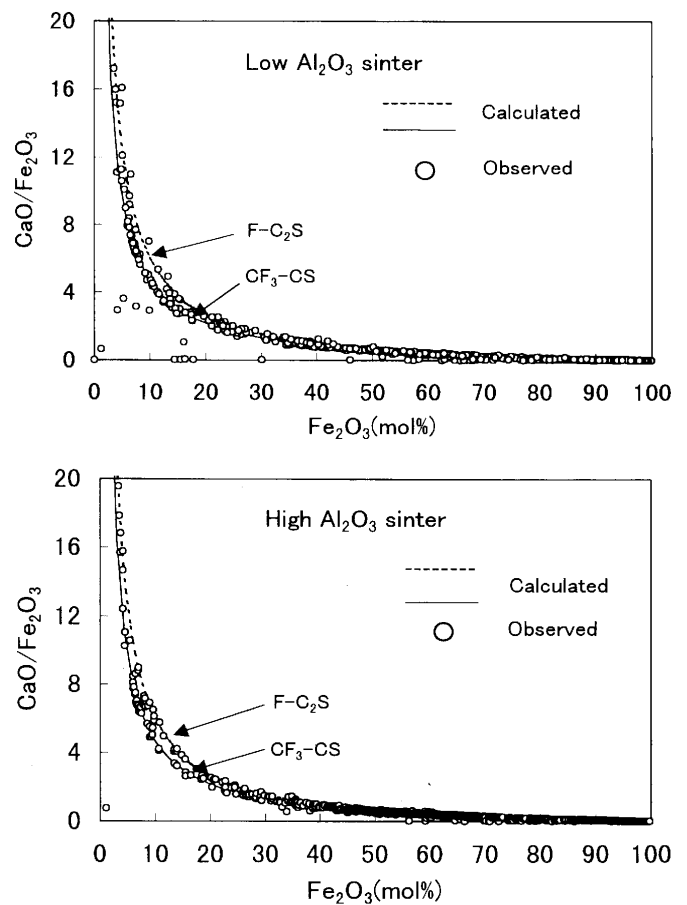


Fig. 9. Variation of CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

また前述したHamiltonら<sup>14)</sup>やDa Costa<sup>15)</sup>により報告されている $\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ 線にそった組成もFig. 8の高アルミナ焼結鉱の場合において一本の明瞭な線として観測されている。実際の焼結鉱にこれまで見出しされているCS-C(F,A)<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>S-(F+A)両直線上のカルシウムフェライトもAenigmatiteグループのカルシウムフェライトの組成

範囲に入っている可能性があり、今後の研究課題である。

2つの直線は、C<sub>2</sub>S-F線とCS-CF<sub>3</sub>線上の各組成(CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の関数として求め、それにもとづき、CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の値をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度に対してプロットしたものである。C<sub>2</sub>S-F線上の組成を点線、CS-CF<sub>3</sub>線上の組成を実線としてFig. 9に示した。2つの直線は(C+M)-S-(F+

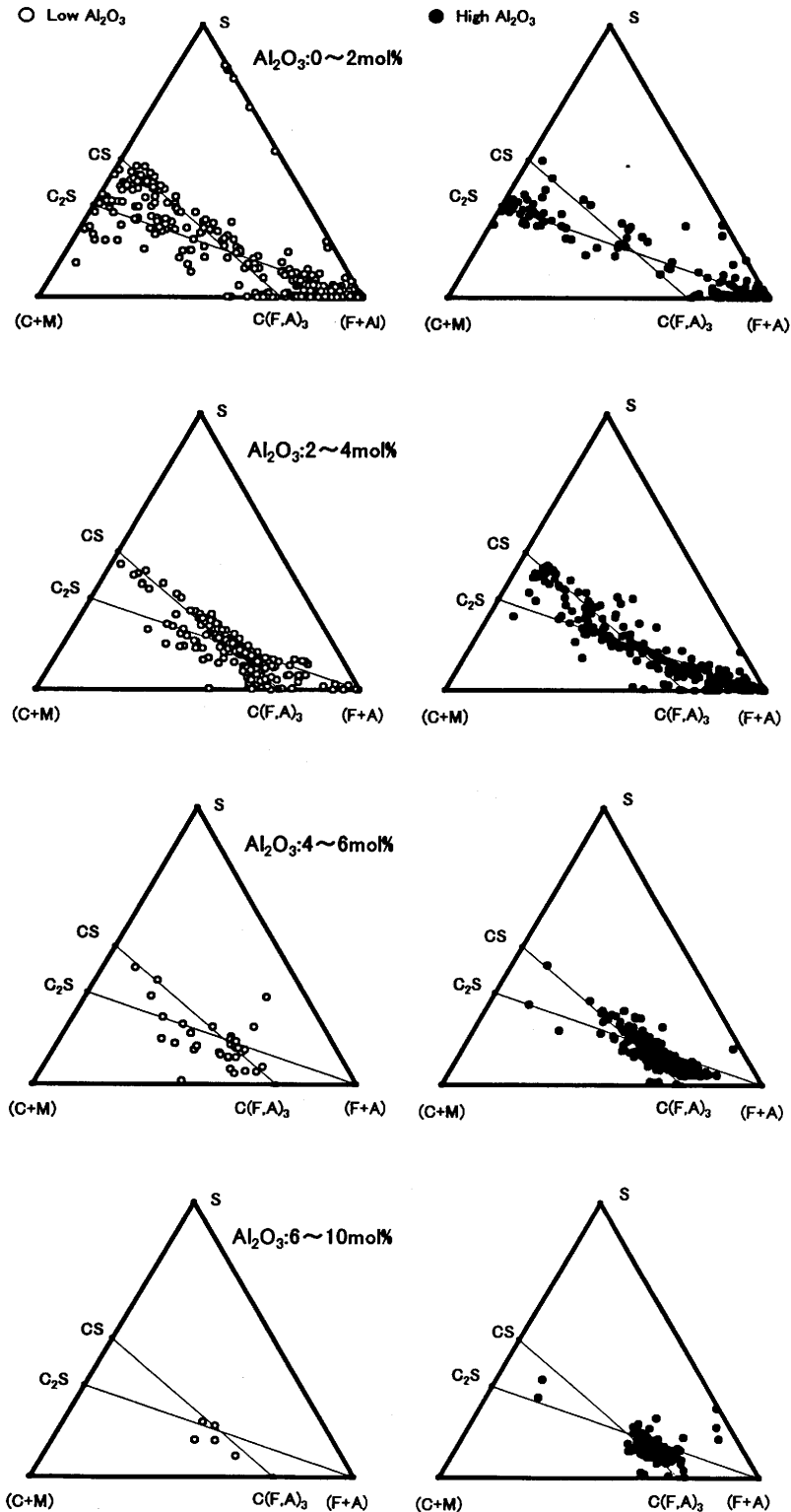


Fig. 10. Chemical composition of sinter ores in phase diagram of  $(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2-(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$  classified by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content.

A) の擬3成分系で表現した場合はかなり異なって見えるが、CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の関係で表すと同様な変化を示し、特に、‘CF’組成に対応するFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=33 mol%~75 mol%の範囲で、両者は一致するように見える。またFig. 9の○印は実測値で、C<sub>2</sub>S-F線とCS-CF<sub>3</sub>線に対応して計算から求めた組成とほぼ一致することがわかる。同様な関係はSiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でプロットした場合にも見られる。このことは、CaOまたはSiO<sub>2</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2成分の分析だけで焼結鉍組織が酸化鉄、‘CF’、スラグのどれであるか、またその量的割合を決定できることを意味しており、実用上重要である。

### 3・5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>レベルで層別した焼結鉍組織の組成分布

Fig.10にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量で層別した焼結鉍の組成分布を示す。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0~2 mol%含む組織は、高アルミナ焼結鉍では主に酸化鉄とC/S=2のスラグ相であり、‘CF’相が少ない。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2~4 mol%含む組織は、高アルミナ焼結鉍では酸化鉄、‘CF’とC/S=1のスラグ相であり、低アルミナ焼結鉍では主に‘CF’相である。

高アルミナ焼結鉍と低アルミナ焼結鉍両方とも、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を4 mol%以上含む組織では‘CF’相が主な鉍物相であり、Fig. 3で既に示したようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は‘CF’相に濃縮されていることがわかる。さらに高アルミナ焼結鉍の場合、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を4 mol%以上含む‘CF’相が(F+A)-C<sub>2</sub>S線とC(F,A)<sub>3</sub>-CS線の間によく分布している。

これらの結果とFig. 2に示した結果から、焼結鉍中の配合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度が増加すると、焼結過程において、配合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は主に‘CF’相に固溶して高アルミナ‘CF’相を形成し、しかも低アルミナ焼結鉍に比べその‘CF’相の量も増加する。このことから、アルミナ含有量の増加に伴い高炉操業が不安定になる原因の一つとして、以下が考えられる。(1)、カルシウムフェライトが多く生成する。(2)、‘CF’の高温還元の際に分離するスラグのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が高い。(3)、高アルミナのメリライト系スラグは融点が低い。(4)、炉内通気抵抗が変動する。なお、その詳細については高アルミナ‘CF’相の特性評価を含め、今後の検討が必要である。

### 3・6 焼結鉍におけるMgOの挙動

Fig. 5に示した関係から、SiO<sub>2</sub>量20%以上の組織はほぼスラグに対応し、またそれ以下は酸化鉄かカルシウムフェライトと考えて良い。よってCaOはスラグ中に多く、MgOは酸化鉄と‘CF’に多いことがわかる。

Fig. 7に見られるように、CaOと異なり、MgOは酸化鉄とCF中に多い(CaOはスラグ中に多い、Fig. 4参照)。「CF」組成(33%<F<75%)においてもFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の増加につれMgOは増加し、CaOは減少していた。高アルミナ焼結鉍について、MgOとCaOの挙動をSiO<sub>2</sub>に対して比較し、Fig. 11に示した。SiO<sub>2</sub>に対してCaOとMgOの変化傾向は異なっている。一般的に熔融スラグなどではMgOはCaOと同種の塩基として働き、定性的には似た特性を持つと考えら

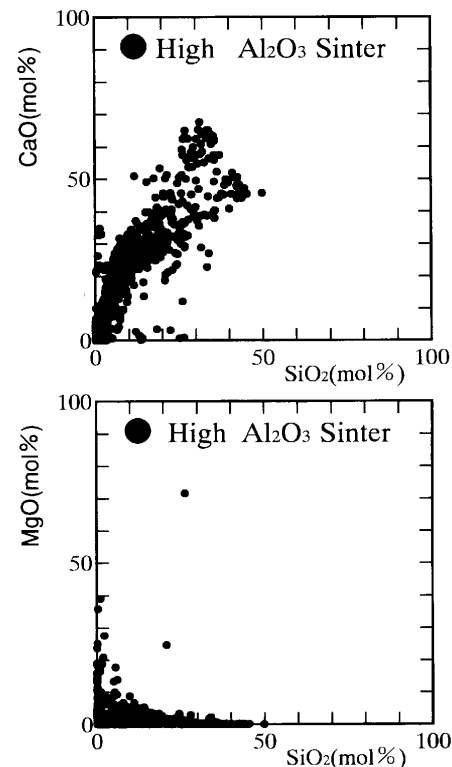


Fig. 11. Variation of MgO and CaO as a function of SiO<sub>2</sub> content.

れている。しかし焼結鉍では、MgOの役割はCaOと異なることがうかがわれる。

Fig.12にMgOで層別した焼結鉍の組成分布を示す。図から明らかのように、添加アルミナ量による大きな差異は見られない。しかし、MgO濃度が高くなるにつれ‘CF’組織は主にCS-C(F,A)<sub>3</sub>線の低SiO<sub>2</sub>側に分布するようになる。すなわち、‘CF’中のMgOが高いほど‘CF’中のSiO<sub>2</sub>は低くなるが、添加アルミナはこの傾向を緩和することがわかる。

## 4. 結言

本研究では最近問題になりつつある、高アルミナ鉍石を多配合した焼結鉍に無作為全面分析法を適用し、アルミナによる組織の変化について検討した。以下の結果を得た。

- (1) 成分量の変化に対応して組織の変化を検討するのにEPMA全面分析方法は有効である。
- (2) 焼結原料中にアルミナ成分の増加にしたがいカルシウムフェライト量が増加し、酸化鉄、スラグ量が減少する。
- (3) 高アルミナ焼結鉍のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は低アルミナ焼結鉍と比べていずれの組織でも高濃度であるが、特に40%<Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><60%のカルシウムフェライト中で高濃度となっている。
- (4) CaOまたはSiO<sub>2</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2成分の無作為EPMA全

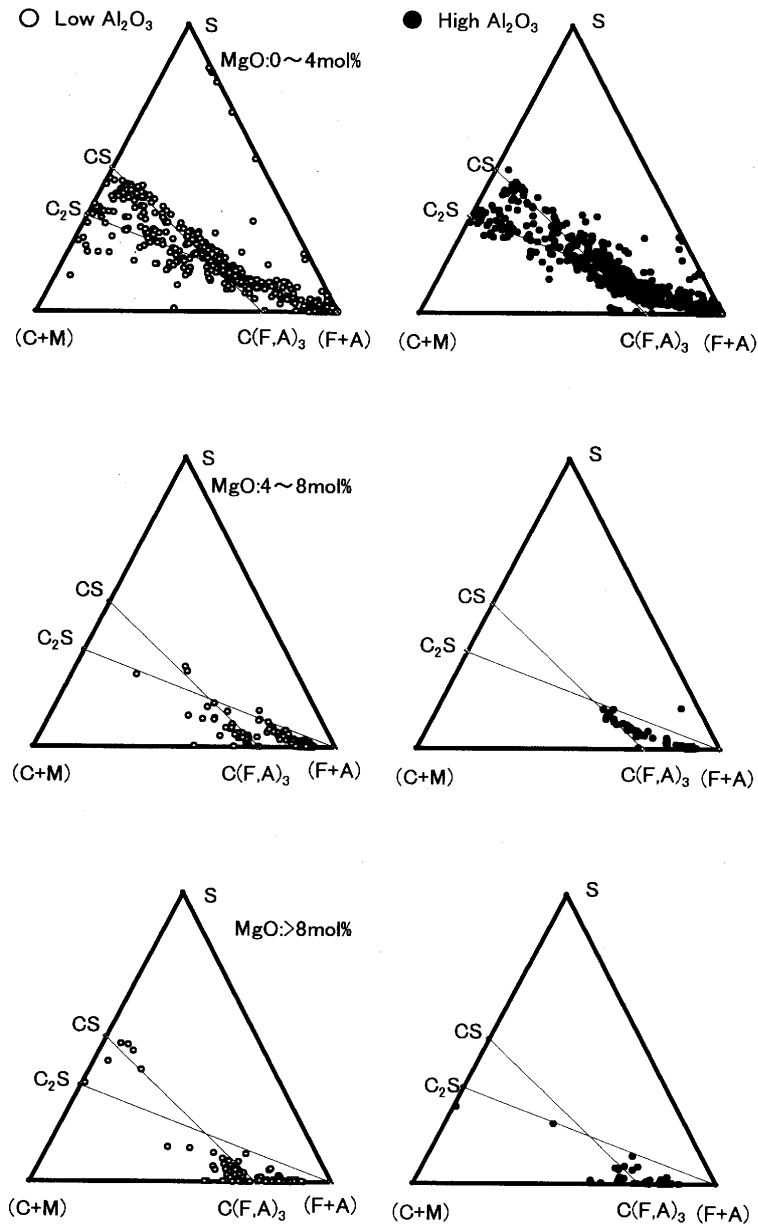


Fig. 12. Chemical composition of sinter ores in phase diagram of  $(\text{CaO}+\text{MgO})\text{-SiO}_2\text{-(Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$  classified by MgO content.

面分析で焼結鉱の3組織を定量できる可能性がある。

(5) CaOとMgOの濃度分布の状態が異なることから、焼結鉱中におけるCaOとMgOの働きは異なると思われる。

#### 参考文献

- 1) 堤 武司, 汪 志全, 佐々木康, 柏谷悦章, 石井邦宜, 今野乃光: 鉄と鋼, **84** (1998), 477.
- 2) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **78** (1992), 99.
- 3) 井上勝彦, 林 秀高, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 神戸製鋼技報, **34** (1984), 22.
- 4) 川口卓也, 笠間俊次, 稲角忠弘: 鉄と鋼, **78** (1992), 99.
- 5) J.Q.Edstrom: Jernkontorets Ann., **140** (1956), 101.
- 6) B.Phillips and A.Muan: Trans. Metall. Soc. AIME, **218** (1960), 1112.
- 7) A.Burdese and M.L.Borlera: Met. Ital., **11** (1960), 710.
- 8) S.B.Holmquist: Nature, **185** (1960), 604.
- 9) J.Hancart, V.Leroy and A.Bragard: CNRM, **11** (1967), 3.
- 10) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **54** (1968), 1217.
- 11) 楊 澈基, 正路徹也: 日本鉱業会誌, **94** (1978), 575.
- 12) P.R.Dawson, J.Ostwald and K.M.Hayes: BHP Tech. Bull., **27** (1983), 47.
- 13) L.Hsieh and J.A.Whiteman: ISIJ Int., **29** (1989), 24.
- 14) J.B.G.Hamilton, B.F.Hopkins, W.G.Mumme, W.E.Borbidge and M.A.Montague: Neus Jb. Miner. Abh., **1** (1989), 1.
- 15) E.Da Costa and J.P.Coheur: Ironmaking Steelmaking, **22** (1995), 223.
- 16) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, **68** (1982), 2190.