

高アルミナ焼結鉱の昇温還元と高温性状

堤 武司*・汪 志全*・佐々木 康*²・柏谷 悦章*²・石井 邦宜*²・今野 乃光*³

Heating-up Reduction and High Temperature Properties of High Alumina Sintered Ores

Takeshi TSUTSUMI, Zhiquan WANG, Yasushi SASAKI, Yoshiaki KASHIWAYA, Kuniyoshi ISHII and Nobumitsu KONNO

Synopsis : To investigate the effect of Al_2O_3 on the reduction and high temperature properties of sintered ores, the heating-up reduction of sintered ores varying the Al_2O_3 content are carried out. The early softening, the increase of pressure drop, and meltdown temperature were observed at lower temperature with increase of Al_2O_3 content. From the simultaneous X ray observation of reduction process and EPMA and SEM analysis of quenched samples, a relatively large amount of Wüstite-Gehlenite eutectic phase was observed in the early stage of reduction process at high Al_2O_3 content sintered ores. Based on these results, it is concluded that Al_2O_3 rich molten phase was produced at the relatively low temperature with the increase of Al_2O_3 content.

Key words : sintered ore ; reduction ; pressure drop ; softening ; alumina.

1. 緒言

近年、良質鉄鉱石の枯渇と原料コスト低減のため、品位の低い鉄鉱石が焼結鉱の製造に多量に用いられるようになってきた。このような状況を反映して、鉄鉱石の脈石中 Al_2O_3 含有量の増加、P含有量の増加及び高結晶水化が問題視されるようになってきている¹⁾。

一般に、焼結鉱を構成する鉱物相はヘマタイト(マグネタイト)、カルシウムフェライト、シリケートスラグの3相に大別され、 Al_2O_3 はどの相にも比較的広い固溶限を持つ²⁻⁴⁾。中でも鉱石粒子を結合する働きをもつカルシウムフェライトは Al_2O_3 をより多く固溶しており^{5,6)}、さらに Al_2O_3 を数パーセント含有したカルシウムフェライトは、高濃度に SiO_2 を固溶している⁷⁾。配合 Al_2O_3 量が増加するとカルシウムフェライトの融点が増加するため、焼成時の熱レベルが増加し焼結鉱中のカルシウムフェライト相の割合が増加する^{6,8)}。さらに、 Al_2O_3 を固溶することでカルシウムフェライトはより高温まで安定に存在するといわれる^{4,9-11)}。ヘマタイト中に固溶する Al_2O_3 は TiO_2 、 MnO などと同様に、還元粉化を引き起こすとされる骸晶状ヘマタイトの成因の1つであるとの報告もある^{12,13)}。

焼結鉱の実験室規模の還元試験では、 Al_2O_3 含有量の増加と共にRDI(還元粉化指数)が増加するという結果が得られている^{6,12,14)}。また、熔融還元温度域での挙動については、 Al_2O_3 の増加と共に還元速度が低下するという結果が報告さ

れている¹⁵⁻²⁰⁾。以上の研究からは、焼結鉱中に Al_2O_3 含有量が高くなると様々な悪影響を高炉操業にもたらすことが示唆される。しかし、特に熔融還元温度域での Al_2O_3 の挙動については具体的な因果関係が不明で、明確な結論を出すには至っていない。

本研究では、 Al_2O_3 含有量が異なる2種類の焼結鉱を用い、高炉を模擬した条件で昇温還元実験を行い、焼結鉱中 Al_2O_3 含有量が還元挙動および高温性状に与える影響について検討した。

2. 実験

実験に用いたX線透視装置付き荷重還元軟化溶融試験装置²¹⁾はSiC電気炉とその制御系、反応ガス制御系、赤外線ガス分析計、反応坩堝、圧損・収縮などの計測系、およびX線透視装置から成る。

焼結鉱試料の成分と特性をTable 1に示す。焼成には試験鍋を用い、 Al_2O_3 以外の成分がほぼ同じになるように鉱石を配合し、 Al_2O_3 の増量は試薬を配合しておこなった(以下、 Al_2O_3 含有量の差で区別し、高アルミナ試料、低アルミナ試料と呼ぶ)。SI(落下強度)は同じであるがRDI値及びJIS-RI(JIS還元率)値は高アルミナ試料の方が大きい。 Al_2O_3 濃度の増加によって粉化し易くなり、その表面積の増加に伴って還元率が大きくなったものと考えられる。

焼結鉱は直径11.5mmの球状に加工し、底部に小孔(0.8

平成10年1月12日受付 平成10年3月17日受理 (Received on Jan. 12, 1998; Accepted on Mar. 17, 1998)

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome kita-ku Sapporo 060-8628)

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

Table 1. Chemical composition and properties of original sinter ores.

	Composition (mass%)						Properties		
	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SI	RDI	JIS-RI
High Al ₂ O ₃	56.1	7.04	10.4	5.42	2.89	1.05	85.6	34.7	71.4
Low Al ₂ O ₃	56.7	7.18	10.5	5.62	1.51	1.25	85.8	30.4	67.7

Table 2. Experimental incidents corresponded to various reaction parameters.

high alumina						low alumina				
events	temperature (°C)	total reduction (%)	rate of reduction (%/min.)	displacement (-)	pressure drop (mmH ₂ O)	temperature (°C)	total reduction (%)	rate of reduction (%/min.)	displacement (-)	pressure drop (mmH ₂ O)
meltdown	1457	99.30	1.17	-0.51	23.88	--	--	--	--	--
primary slag	1199	47.42	1.15	-0.29	9.11	1203	49.78	1.16	-0.30	6.01
slag flow out	1253	55.78	4.54	-0.50	62.88	1280	67.38	4.42	-0.56	40.89
displacement=-0.1	1164	43.40	1.13	-0.10	8.41	1157	44.55	1.12	-0.10	5.70
max. rate of displacement	1222	49.06	1.19	-0.43	13.02	1228	51.90	1.21	-0.45	7.45
pres. drop abrupt increase	1230	49.81	1.42	-0.47	31.31	1250	55.80	3.37	-0.53	11.38
max. of pressure drop	1332	79.38	2.96	-0.51	205.95	1333	85.10	2.67	-0.57	185.05

mm×72個)を開けた黒鉛製坩堝の中にセットした。その際、X線透視による溶融挙動の観察を容易にするため、横2列縦3段に6個充填した。この上に、直方体状(5mm×10mm×20mm)に成型した黒鉛板をのせ1kgf/cm²の荷重をかけた。黒鉛坩堝は、アルミナ製の反応管(内径42mm×長さ1000mm)内に設置した。

反応ガスは高炉内1000°Cレベルのガス組成を想定してAr-22%CO-8%CO₂とし、流量2000Ncc/min.をマスフローコントローラで制御して供給した。反応ガスは、坩堝底部の小孔から坩堝に入り、試料に到達する。試料層入口と出口の圧力差は差圧計で測定した。また反応中の試料の膨張収縮は電気式ダイヤルゲージで測定した。反応後のガスはシリカゲルで除湿後、一部を赤外線式ガス分析計に導き、COガスおよびCO₂ガスの分析を行った。温度は10°C/min.の一定昇温とし、電気炉の制約から1450°Cまで加熱した後、還元反応が終了するまでこの温度で保持した。測定は、ガス分析値、ガス入り口温度・圧力、排出ガス流量、炉内温度、圧力損失、試料の収縮の各項目について繰り返し行い、約30秒間の平均値をそのときの値として採用した。

還元終了後Arガスを流しながら冷却し、冷却後試料の重量変化の測定、SEMによる組織観察およびEPMAによる各組織の定量分析を行った。また、還元途中の状況を調べるため、スラグが焼結鉄粒子から流出する温度近傍の、1300°Cで昇温を中断した実験も行った。

還元反応速度およびガス化速度は、赤外線式ガス分析計で測定したガス組成に従い、酸素収支および炭素収支から算出した。なお、還元速度およびガス化速度はガス流量差から求めた値と照合して精度を確認した。

3. 実験結果

3・1 還元と高温性状

還元実験は再現性を確認すべく、3回ずつ同じ条件で還元実験を行った。測定されたピーク温度は±2°C、同一温

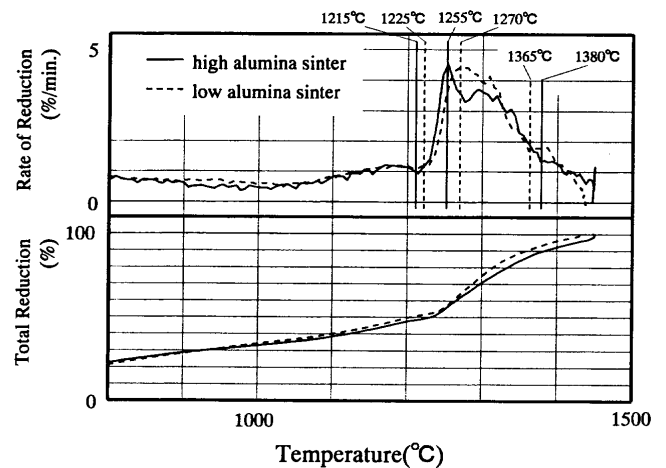


Fig. 1. Degree of reduction and corresponding rate of reduction as a function of temperature.

度における還元率は±3%以内で一致した。

各試料の高温性状特性点と温度、還元率、軟化収縮率および圧力損失値との対応をTable 2に示す。

還元速度と還元率の温度(時間)変化をFig. 1に示す。両試料ともほぼ同じ還元曲線を描いている。しかし詳細にみると、900~1050°Cにおいて高アルミナ試料の還元速度が若干小さい。昇温にしたがってヘマタイトおよびカルシウムフェライトはマグネタイト、ウスタイト、金属鉄へと順次還元されていくが、本実験の場合平均として900~1050°Cの温度はウスタイトから金属鉄への還元段階であると推測される。Al₂O₃が何らかの理由でこの還元段階に悪影響を与えた可能性がある。両試料における還元速度の明瞭な差は1200°C以上の温度域において観察された。すなわち、還元速度は、高アルミナ試料では1215°C、低アルミナ試料では1225°Cより急激に増加する。高アルミナ試料の還元速度は1255°Cに鋭いピークをもち、その後若干低下するものの、1380°Cまで大きい還元速度を持続した。低アルミナ試料の還元速度は緩やかな曲線を描いて1270°Cに極大値をとり、1260~1330°Cで高アルミナ試料の還元速度より大きな値を

示した。

試料はウスタイト以降の還元，金属鉄の焼結，軟化，溶解にともなって収縮し，還元速度，圧損などに先立って敏感に現れる。収縮曲線の比較をFig. 2に示す。収縮開始温度は両試料ともほぼ同じく1050°Cである。約1120°Cから収縮が大きくなり始める。収縮速度が最大値をとる温度は高アルミナ試料が1220°C，低アルミナ試料が1230°Cと両者には

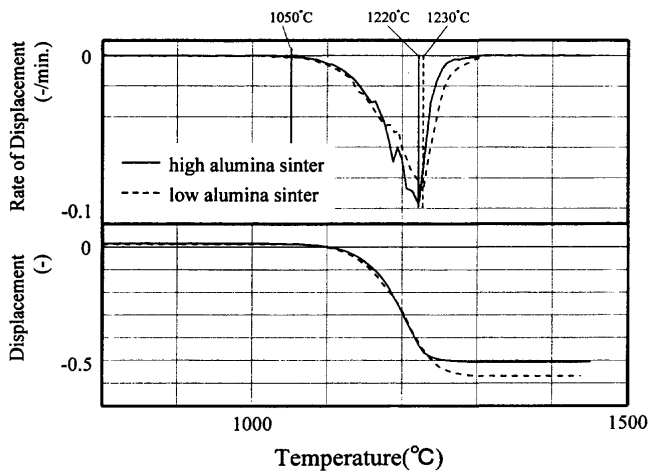


Fig. 2. Degree of displacement and corresponding rate of displacement as a function of temperature.

10°C程度の差があり，それぞれ，還元速度急上昇にほぼ対応している。収縮速度の最大値をピークとして半値幅温度域に対する比を表すと，高アルミナ試料では0.00174/min.°C，低アルミナ試料では0.00147/min.°Cである。このことは高アルミナ試料が低アルミナ試料に比べて急速に軟化したことを示している。

Fig. 3に圧力損失の変化を示す。高アルミナ試料の圧力損失が急上昇を開始する温度は，還元速度が急上昇する温度

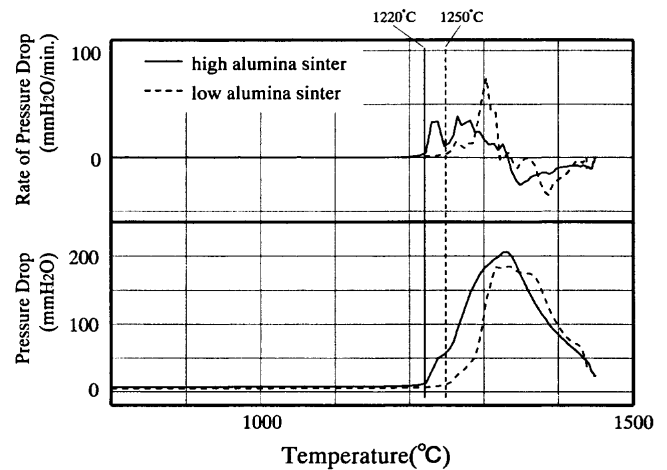
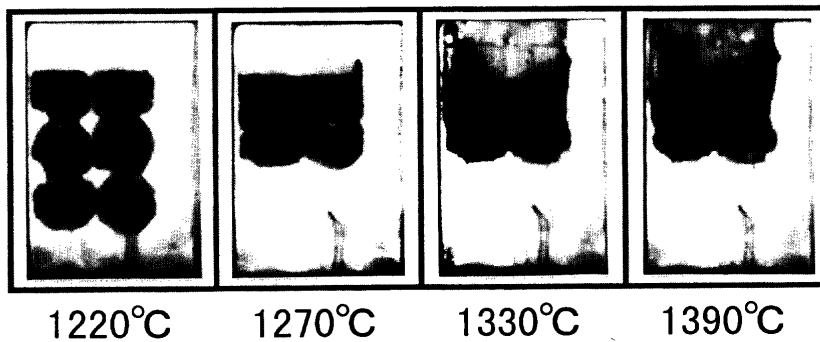


Fig. 3. Pressure drop and corresponding rate of pressure drop as a function of temperature.

high Al₂O₃ sinter ore



low Al₂O₃ sinter ore

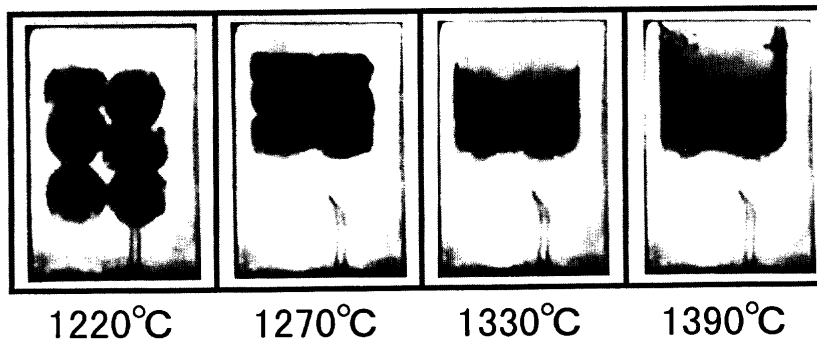


Fig. 4. X-ray fluorescent view of reduced sinter ore with increasing temperature.

および収縮速度が最大値を示す温度と一致する。一方、低アルミナ試料では、還元速度、収縮速度の変化より20°C遅れた1250°Cで急上昇を示す。また、上昇開始から平常値に戻るまでの圧力損失の時間積分値(S値)は低アルミナ試料：2251(mmH₂O・min.)、高アルミナ試料：2569(mmH₂O・min.)と、高アルミナ試料の方が大きくなっている。

Fig. 4には試料の変化が顕著であった1300°C前後におけるX線透視映像を示す。1220°Cでは試料粒子間に大きな空隙が観察されるが、1270°Cでは粒子個別の判別が難しく、1つの大きな塊になっている。このとき高アルミナ試料では試料右上方に少量の融液が確認できる。1330°Cになると流出した融液の量が増加し、1390°Cでは大量の融液がガスの流れによって吹き上げられておりグラファイト上蓋のまわりに存在している。この一連の写真にみられるように、1300°C以上では高アルミナ試料により多量の融液の流出が観測された。

3・2 焼結鉍断面の組織観察

還元前の高アルミナ試料の代表的な組織をFig. 5に、また、低アルミナ試料の組織をFig. 6に示す。両者とも板状または骸晶状のヘマタイト(またはマグネタイト)を連結するように柱状・針状のカルシウムフェライトが存在しその間隙を

スラグが埋めている。同時に大小様々な多くの気孔が観察された。両試料の相違は、低アルミナ試料はFig. 6に観察されるようにヘマタイト、カルシウムフェライト、スラグがほぼ均一に分散した組織であるのに対し、高アルミナ試料はFig. 5に観察されるように3つの各組織が偏在し、且つそれぞれのサイズも不均一な組織となっていることである。なお、EPMAによる定量分析の結果をTable 3に示すが、この2種類の試料において、カルシウムフェライト中のAl₂O₃濃度が高アルミナ試料で高いことを除き、各組織の構成元素の濃度には大きな差はなかった。

1300°Cまで還元した試料では、6個の試料粒子はほぼ一体化しており、周辺部は金属鉄のシェルで覆われ、中心部には未還元コアが残留していた。高アルミナ試料の組織写真をFig. 7(a), (b)に、低アルミナ試料をFig. 8(a), (b)に示す。高アルミナ試料、低アルミナ試料、それぞれの平均還元率は約70%と75%であった。各部分の鉍物相の代表的な分析値をTable 3に、関係する状態図をFig. 9に示す。金属鉄シェル部はFig. 7(a), Fig. 8(a)に示すように金属鉄、ウスタイト、スラグが混在した組織である。大きい初晶ウスタイトの周りにはAl₂O₃含有量の少ないスラグが多く見られた。また、径1μm程度の微細なウスタイトの周りは2CaO・

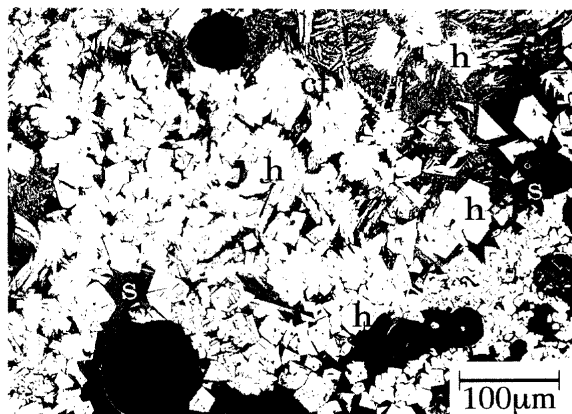


Fig. 5. Typical structure of original sinter ore with high Al₂O₃ content.
cf : calcic ferrite, h : iron oxide, s : silicate slag

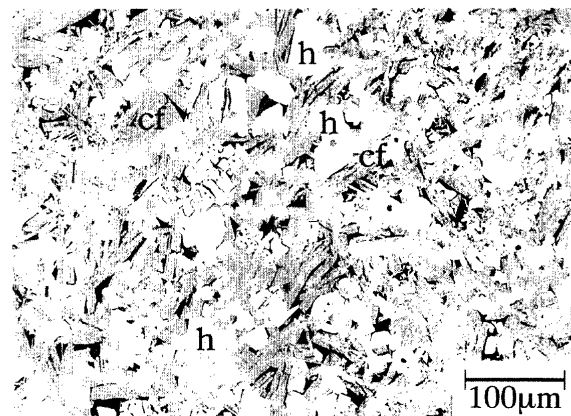


Fig. 6. Typical structure of original sinter ore with Low Al₂O₃ content.
cf : calcic ferrite, h : iron oxide, s : silicate slag

Table 3. EPMA analyses of sinter ores.

high alumina							low alumina							
before reduction							before reduction							
	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO			Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO		
	95.4	1.4	0.0	1.4	1.6	hematite		96.1	0.9	0.1	0.7	2.3	hematite	
	71.0	14.0	6.7	7.2	1.1	CF		77.4	13.5	5.6	2.9	0.5	CF	
	2.8	61.6	35.3	0.3	0.0	slag		6.0	55.4	37.6	0.9	0.1	slag	
stop at 1300°C							stop at 1300°C							
	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO			FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO		
shell	98.3	0.2	0.0	0.2	1.2	FeO	shell	97.5	0.8	0.1	0.3	1.3	FeO	
shell	33.1	30.2	18.1	16.5	2.0	eut FeO	shell	38.7	28.6	17.3	13.9	1.5	eut FeO	
shell	1.6	62.7	35.6	0.1	0.0	slag 1	shell	1.6	63.3	35.1	0.0	0.0	slag1	
shell	3.9	37.3	22.8	35.6	0.4	slag 2	shell	4.6	38.4	22.4	34.3	0.3	slag2	
core	98.7	0.3	0.0	0.4	0.6	FeO	core	97.6	0.2	0.2	0.4	1.6	FeO	
core	40.1	26.8	16.7	15.8	0.6	eut FeO	core	38.6	28.2	16.5	16.1	0.6	eut FeO	
core	2.0	62.6	35.4	0.0	0.0	slag	core	2.0	62.1	35.9	0.0	0.0	slag	
after reduction							after reduction							
	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO			FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO		
	1.8	57.3	35.4	0.3	5.3	slag 1		0.8	58.5	36.9	0.1	3.7	slag 1	
	2.5	37.8	23.3	35.5	0.9	slag 2		0.3	38.8	25.6	33.6	1.7	slag 2	

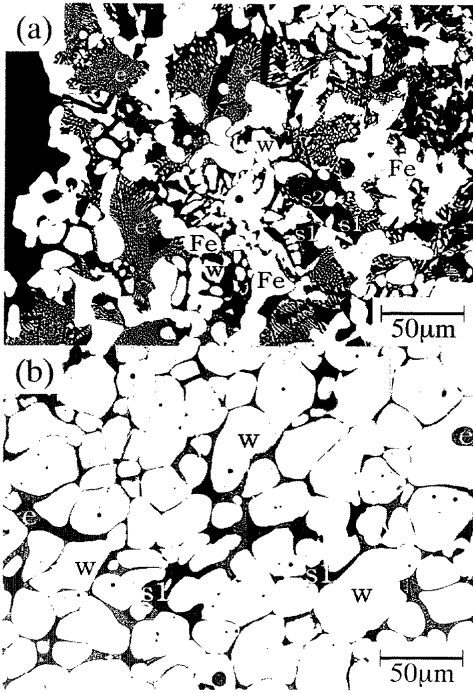


Fig. 7. (a) Typical structure of high Al_2O_3 sinter ore corresponding to metallic shell area.

(b) Typical structure of high Al_2O_3 sinter ore corresponding to wüstite core area. e: eutectic phase, Fe: metallic iron, w: wüstite, s1: dicalcium silicate, s2: gehlenite

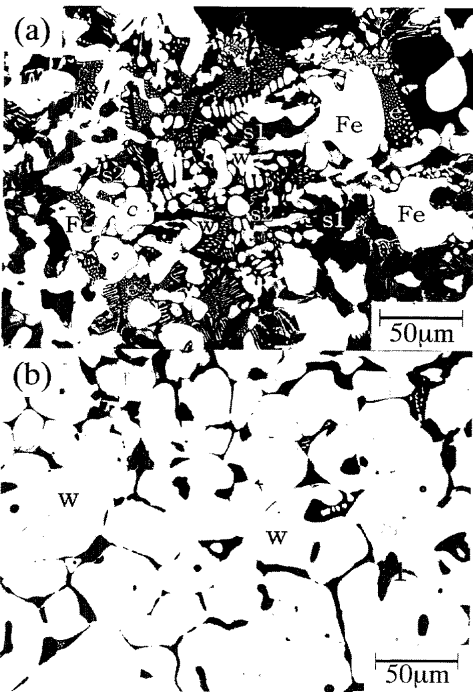


Fig. 8. (a) Typical structure of low Al_2O_3 sinter ore corresponding to metallic shell area.

(b) Typical structure of low Al_2O_3 sinter ore corresponding to wüstite core area. e: eutectic phase, Fe: metallic iron, w: wüstite, s1: dicalcium silicate, s2: gehlenite

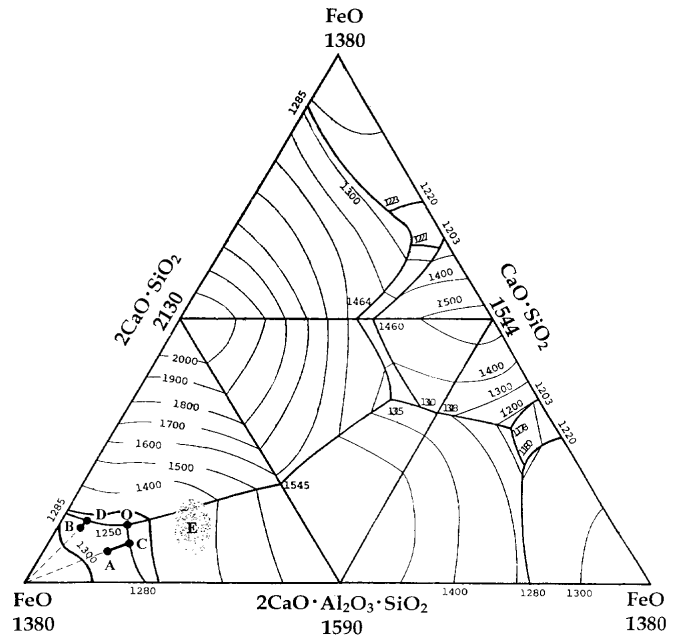


Fig. 9. Phase diagram of $CaO-SiO_2-Al_2O_3-FeO$ system.

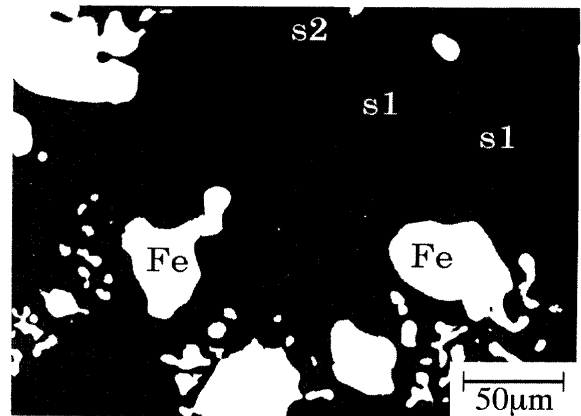


Fig. 10. Typical structure of high Al_2O_3 sinter ore corresponding to blown up slag area. Fe: metallic iron, s1: dicalcium silicate, s2: gehlenite

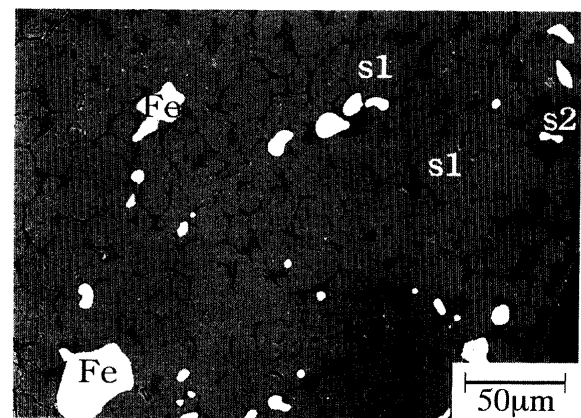


Fig. 11. Typical structure of low Al_2O_3 sinter ore corresponding to blown up slag area. Fe: metallic iron, s1: dicalcium silicate, s2: gehlenite

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ が主体であり、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ も存在している(以下この相をウスタイト共晶相と呼ぶ)。ウスタイト共晶相部分は 1300°C において溶融していたと考えられる。一方、金属鉄の周辺にはウスタイトの還元に伴って晶出したと考えられる大きな $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の組織が観察される。Table 3に示したウスタイト共晶相の分析値は、EPMAのプロブ径を大きくして($\approx 5 \sim 10\mu\text{m}$)平均組成の定量を試みた結果である。これらウスタイト共晶相の分析値をFig. 9左下 $\text{FeO}-2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系状態図上にプロットすると、Eの領域に分散した。

試料内部の未還元コアはFig. 7 (b), Fig. 8 (b)に示すように、大量の未溶融粒状のウスタイトとその間隙を埋める少量のslag相およびウスタイト共晶相から成る。slag相は、 FeO や Al_2O_3 が若干固溶した $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の組織である。未還元コアの領域では、高アルミナ試料の方にウスタイト共晶相の量が若干多く観察された。また、金属鉄シェル部と未還元コアのslag量の比較から、荷重負荷によって生成したslag融液が未還元コアより押し出されたものと考えられる。

1450°C でほぼ100%還元した後の組織写真を、高アルミナ試料はFig. 10, 低アルミナ試料はFig. 11に示す。上部に吹き上がった部分の組織は、丸みを帯びた大量の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ とその間隙を埋める $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ で、金属鉄が混在している。また、試料本体は金属鉄が結合してネットワークを組み、その中にトラップされたslagが存在している。高アルミナ試料の吹き上げslag中に金属鉄が若干多く観察された以外、顕著な相違は観察されなかった。

4. 考察

昇温還元において、還元、slag形成、融液生成などを最も敏感に反映しているのは膨張収縮挙動であると考えられる。例えば、ヘマタイトからマグネタイトへの還元で試料は膨張し、さらにウスタイト、金属鉄への還元に移行すると収縮する。また、金属鉄の焼結が起きると収縮は大きくなり、それが顕著になり始める 1120°C 付近から同時に、元々存在していたオリビン系の低融点slagの溶融が始まり収縮速度が大きくなる。収縮速度が最大になるのは、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が溶解してオリビン系の融液量が拡大する、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-\text{FeO}$ の3成分共晶温度 $1220 \sim 1230^\circ\text{C}$ 近辺(Fig. 9上部)である。この温度は高アルミナ試料の圧損速度曲線にも大きなピークとなって表れているが、低アルミナ試料では顕著ではない。また、還元速度の急上昇温度ともほぼ一致する。さらに温度が上昇すると、次に融液が拡大するのはカルシウムフェライト由来の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ が FeO と3成分系共晶組成(Fig. 9左下)の融液を生成する 1250°C である。このとき、高融点の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ も多量に溶融する。この温度で高アルミナ試料の還元速度

はピークを示し、さらに両試料とも圧損速度が上昇するのを観測した。しかし、焼結粒から FeO を含むslagが大量に流出して溶融還元が顕著になるのはさらに融液が増える $1280 \sim 1285^\circ\text{C}$ から 1320°C の温度域である。このとき、 Al_2O_3 がなくても、カルシウムフェライト由来の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ は FeO との2成分系で溶ける。X線透過像観察では、この温度域において生成される融液量に最も顕著な差が見られ、高アルミナ試料の方が明らかに融液量が多い。 1320°C では、 FeO 無しでも $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ slagは溶ける。この温度で、両試料とも圧損は最大値を示している。同時に FeO が大量に溶けるのも理由の1つと考えられる。溶融還元の開始温度や速度は、同じ性状の試料であっても、融液を内部に保持する機能の優劣に従って異なる。これには、還元率(金属鉄シェルの厚さ・堅牢性、 FeO の減少によるslag量の低下)、気孔(量、体積、径分布)など後天的(履歴)条件が関係する。大量のslagが流出するときには、(1)還元速度が最大となる、(2)収縮速度が最大となる、(3)圧力損失が急激に上昇する、などの現象が同時に観測される。大量の融液生成によって試料が急激に軟化して空隙をうめ、流出融液も間隙を埋めるので反応ガスの流通が遮断され、さらに、融液がグラファイト(埵塙・床敷・上蓋グラファイト)と反応して大量の CO ガスを一気に発生するため圧力損失および還元速度が最大値となる。本研究において、還元・軟化収縮・圧力損失の顕著な変化は、すべて高アルミナ試料が低アルミナ試料より低温から開始することが確認された。

1300°C 中断試料の組織観察では、金属鉄シェルのslagはウスタイト共晶相と還元晶出相の2種類に分けられ、大半の金属鉄組織とともに融液由来のものである。未還元コア部では 1300°C において、ウスタイト共晶相以外は未溶融であり、組織は還元中断時の状態がほぼそのまま保存されたものと考えられる。ここで、金属鉄シェルの融液の凝固を考えるが、出発点となる融液はカルシウムフェライト由来であり、Table 3に示したカルシウムフェライト中の Fe_2O_3 が FeO まで還元された組成を想定した。高アルミナ試料の融液組成はFig. 9における点A, 低アルミナ試料は点Bとなる。高アルミナ試料では、冷却の進行とともにまず FeO を晶出しながら融液は組成をA→Cと変化し、次に FeO と $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の晶出を伴ってC→Oを変化し、点Oにおいてすべての融液が共晶凝固する。低アルミナ試料の場合は、 FeO の晶出によってB→Dと融液組成を変え、 FeO と $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の晶出を伴ってD→Oを変化、点Oの共晶ですべてが固体になる。しかし、以上の経路だけを考えるなら、Fig. 7 (a), Fig. 8 (a)に観察される金属鉄および比較的大きな初晶ウスタイト、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、ウスタイト共晶相の5つの組織が共存しない。そのため、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の大きな組織は昇温還元時において、金属鉄の晶出に伴って晶出した組織か、または還元時に晶出した組織が核となり凝固時に成長した組織であると

考えられる。なお、ウスタイト共晶相の分析値は、Fig. 9における $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2-\text{FeO}$ の3成分共晶点とは若干離れた組成の領域Eを示している。これは、実際には少量のMgOおよびその他微量の脈石成分が含まれていること、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 2$ であることの2つが原因として考えられる。ウスタイト共晶相は、高アルミナ試料により多く観察され、FeOを含有するメリライト系融液の量は Al_2O_3 量の増加に伴って増加すると考えられる。

斧ら²²⁾は滴下孔を設けた黒鉛坩堝にペレットを充填して荷重還元実験を行い、初期に滴下する融液を分析した。その結果、滴下スラグは Al_2O_3 濃度が低い相と高い相の二つに分れると報告している。同様な結果は著者らも確認している²³⁾。また、勝間田ら²⁴⁾は $\text{FeO}-2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 3成分系内の組成をもつ試料を鉄製漏斗中で加熱し漏斗より滴下した融液をX線分析した。その結果FeO, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ のピークを確認している。これら融液の量が Al_2O_3 量の増加に伴って増加することが、本実験において高アルミナ試料で軟化収縮温度の低下と高い圧力損失を招いた原因であると思われる。これらの結果から、 Al_2O_3 添加による融液量の拡大を抑制出来れば Al_2O_3 の悪影響を無害化できると考えられる。

5. 結言

Al_2O_3 濃度の高い焼結鉍の昇温還元実験を行い、現行焼結鉍(Al_2O_3 濃度の低い焼結鉍)と比較して、以下の相違が明らかになった。

- (1) 比較的低温から急激な軟化収縮傾向を示す。
- (2) 圧力損失が急上昇し始める温度が低い。また、S値も大きい。
- (3) 溶融還元の開始温度が低く、溶融還元の温度幅が広い。

(4) 1300°C において、特に $\text{FeO}-2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 系融液を多量に生じる。

これらの結果から、 Al_2O_3 添加による融液量の拡大を抑制出来れば Al_2O_3 の悪影響を無害化できると考えられる。

文 献

- 1) 肥田行博, 野坂庸二: 鉄と鋼, **78** (1992), 960.
- 2) 葛西栄輝, 許彦斌, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, **70** (1984), 520.
- 3) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **54** (1968), 1217.
- 4) 佐藤 駿, 川口尊之, 一伊達稔, 吉永真弓: 鉄と鋼, **73** (1987), 956.
- 5) 前田敬之, 小野陽一: 鉄と鋼, **75** (1989), 416.
- 6) 川口卓也, 笠間俊次, 稲角忠弘: 鉄と鋼, **78** (1992), 1053.
- 7) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本勝: 鉄と鋼, **67** (1981), 726.
- 8) 田口 昇, 大友崇徳, 田阪 興: 鉄と鋼, **73** (1987), 1885.
- 9) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, **67** (1981), S49.
- 10) 春名淳介, 高崎 誠, 鈴木章平: 鉄と鋼, **67** (1981), S47.
- 11) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 品田功一: 鉄と鋼, **56** (1970), S260.
- 12) 佐藤秀明, 岸本純幸, 小松 修, 野田英俊, 高井 力: 鉄と鋼, **80** (1994), T1.
- 13) 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, **68** (1982), 563.
- 14) 岩永祐治: 鉄と鋼, **68** (1982), 740.
- 15) P.M.Shurygin, V.N.Boronenkov, V.I.Kriuk and V.V.Revebtsov: *Izv. V.U.Z. Chernaya. Metall.*, (1965), 23.
- 16) W.O.Philbrook and L.D.Kirkbride: *J. Met.*, **8** (1956), 391.
- 17) V.V.Kondakov and D.I.Ryzenkov: *Izv. V.U.Z. Chernaya. Metall.*, (1963), 17.
- 18) S.V.Shavrin and I.I.Zakharov: *Izv. V.U.Z. Chernaya. Metall.*, (1964), 7.
- 19) S.K.Tarby and W.O.Philbrook: *Trans. Metal. Soc. AIME*, **239** (1967), 1005.
- 20) 佐藤 彰, 荒金吾郎, 広瀬文雄, 中川龍一, 吉松史郎: 鉄と鋼, **69** (1983), 384.
- 21) 石井邦宜, 柏谷悦章, 山口英良, 近藤真一: 鉄と鋼, **72** (1996), 2202.
- 22) 斧 勝也, 山口一良, 重見彰利, 西田信直, 神原健二郎: 鉄と鋼, **65** (1979), 505.
- 23) 石井邦宜, 小西孝義, 佐藤修治, 近藤真一, 吉井周雄: 北海道大学工学部研究報告, **110** (1982), 32.
- 24) 勝間田晃稔, 長坂徹也, 日野光元: 材料とプロセス, **10** (1997), 739.