

鉄鉱石の高温還元にあつぼす SiO₂ および Al₂O₃ の影響

前田 敬之*・福本 泰洋*²・清水 正賢*

Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on High Temperature Reduction of Iron Ore

Takayuki MAEDA, Yasuhiro FUKUMOTO and Masakata SHIMIZU

Synopsis : Five kinds of iron ores that had different SiO₂ and Al₂O₃ content were reduced at temperature range from 1000°C to 1200°C. The effects of SiO₂ and Al₂O₃ on the final stage of the reduction with CO gas were studied. The results obtained are summarized as follows:

1) Ores D (0.64 mass% SiO₂, 0.8 mass% Al₂O₃) and E (0.58 mass% SiO₂, 0.6 mass% Al₂O₃) were reduced faster than Ores A (4.64 mass% SiO₂, 2.6 mass% Al₂O₃), B (5.61 mass% SiO₂, 2.62 mass% Al₂O₃) and C (8.46 mass% SiO₂, 0.83 mass% Al₂O₃).

2) Ores A and B were reduced slower than Ore C at 1100°C because the formation rate of 2FeO·SiO₂ was different among them. The amount of 2FeO·SiO₂ phase in Ores A and B was larger than Ore C because the distribution of SiO₂ particle was different among them. In the case of Ores A and B, the SiO₂ particle was distributed inside or at the edge of hematite particle. On the other hand, the large SiO₂ particle in Ore C was separated from hematite particle.

3) Ores D and E were reduced to almost 100% reduction degree at 1200°C, but Ores A, B and C were retarded at low reduction degree at 1200°C because of the melting of 2FeO·SiO₂ which was formed during reduction.

Key words: iron ore; high temperature reduction; SiO₂ content; Al₂O₃ content.

1. 緒言

最近の原料事情から、高結晶水鉱石や高Al₂O₃鉱石の輸入量が増加しているため、焼結鉱製造にあつぼす結合水やAl₂O₃の影響についての研究が行われている。また、安定した高炉操業のためには、還元性状の良好な焼結鉱が必要である。したがって、焼結鉱の高炉内での還元挙動を知るためには、焼結鉱に存在する各鉱物相の還元挙動を把握する必要がある。そこで、焼結鉱の被還元性を評価するために、焼結鉱中の重要な構成鉱物の一つであるヘマタイト(Fe₂O₃)、すなわち焼結鉱を製造する際に核粒子となり、焼結鉱中に元鉱として残存する鉄鉱石の還元性状に関する調査が重要である。

これまでに、鉄鉱石の還元にあつぼす脈石成分(CaO, Al₂O₃, SiO₂, MgOなど)の影響について、1000°C以下の温度域ではいくつかの報告があり¹⁻⁷⁾、かなり明らかにされている。また、1000°C以上の温度域で鉄鉱石の還元にあつぼす脈石成分の影響について、雀部らは⁸⁾Fe₂O₃とSiO₂の試薬を用いH₂ガスにより還元実験を行い、還元途中で生成する難還元性の2FeO·SiO₂が還元速度を低下させると報告している。しかしながら、1000°C以上の温度域での鉄鉱石の還元にあつぼす脈石成分の影響並びに高温還元性状と脈石の分布状態の関係についての研究が十分に行われていない。

そこで、本研究では化学組成の異なる鉄鉱石を用いて、

高温域(1000°C~1200°C)で還元実験を行い、高温域での還元性状にあつぼす鉄鉱石中の脈石成分であるSiO₂およびAl₂O₃の影響を調べた。

2. 試料

本実験で用いた5種類の鉄鉱石の化学組成をTable 1に示す。鉱石AとBはSiO₂が約5~6 mass%、Al₂O₃が約2.6 mass%で、鉱石Aは特に結合水が多い。鉱石CはSiO₂が8.5 mass%と高いが、Al₂O₃は少ない。鉱石DとEはSiO₂、Al₂O₃ともに少ない。ところで、鉄鉱石の高温還元性状は化学組成だけでなく、鉄鉱石中の脈石の種類および分布状態も影響するものと考えられる。そこで、各鉄鉱石中の脈石の種類および分布状態を調べるためにX線回折分析、EPMA分析および光学顕微鏡による組織観察を行った。

各鉄鉱石のX線回折分析の結果をFig. 1に示す。Fig. 1より、鉱石Aは、Fe₂O₃のほかにも多くの回折線(図中では無

Table 1. Chemical composition of iron ores (mass%).

Iron Ores	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CW
A	56.83	0.14	0.57	4.64	2.60	0.15	7.86
B	62.44	0.14	0.10	5.61	2.62	0.14	1.43
C	62.17	0.18	0.11	8.46	0.83	0.03	1.06
D	67.25	0.14	0.02	0.64	0.80	0.02	1.24
E	68.60	0.28	0.05	0.58	0.60	0.03	0.54

平成12年9月11日受付 平成12年11月9日受理 (Received on Sep. 11, 2000; Accepted on Nov. 9, 2000)

* 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

* 2 九州大学大学院生 (現: NKK) (Graduate Student, Kyushu University, now NKK Corp.)

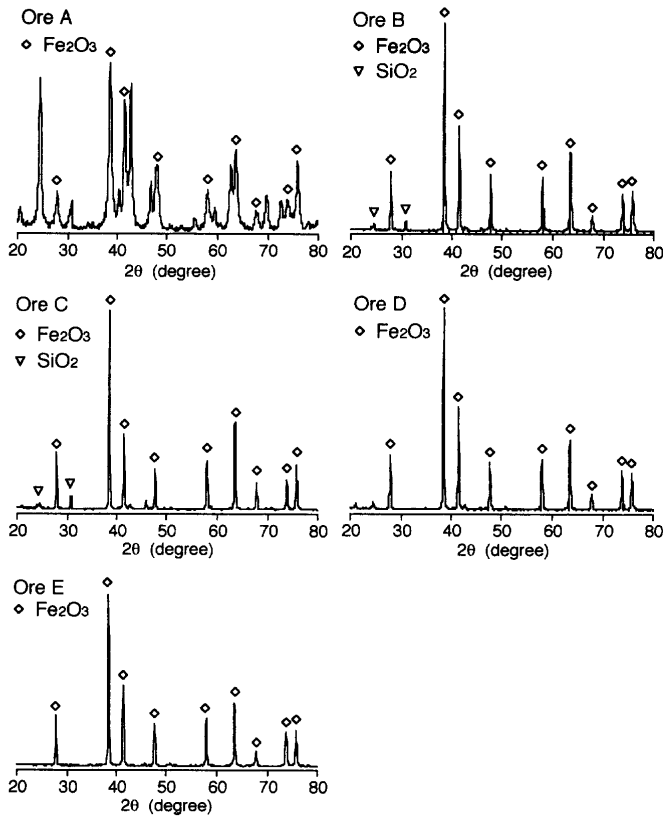
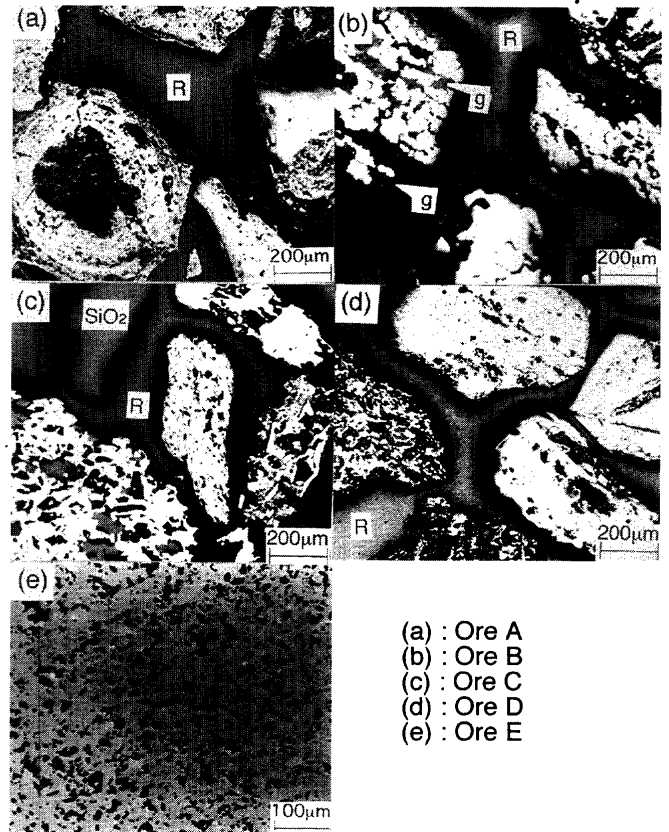


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of iron ores before reduction.

印) が認められたが、これらの回折線は、 Fe_2O_3 と水が反応して変化したゲーサイト($FeOOH$)と思われるため、ASTMカードで同定を試みたが明確にならなかった。鉱石Bと鉱石Cは、 Fe_2O_3 と SiO_2 の回折線が、鉱石Dと鉱石Eは、 Fe_2O_3 の回折線のみが認められた。したがって、鉱石B、C中の脈石は主に SiO_2 で、鉱石D、Eには脈石はほとんど存在しないものと考えられる。

各試料の光学顕微鏡による組織観察の結果をFig. 2に示す。なお、各鉱石の粒径は、鉱石Eが5~10mm、他の鉱石が0.5~1.0mmである。Fig. 2より、鉱石Aは他の鉱石と比べて、全く異なった組織をしていて、ほとんどが魚卵状の組織であった。また、EPMA分析により脈石は単独で存在しているものはほとんどなく、 SiO_2 と Al_2O_3 が鉱石中にはほぼ均一に分布していた。鉱石Bは、脈石がヘマタイト粒子内あるいはヘマタイト粒子の端に存在していた。また、EPMA分析により脈石の成分は SiO_2 単独のものや SiO_2 と Al_2O_3 からなるものの2種類が存在していた。鉱石Cは、脈石がヘマタイト粒子内には少なく、ヘマタイトから分離した大きな脈石が単独で存在していた。また、EPMA分析により脈石の成分はほぼ SiO_2 のみであった。鉱石Dと鉱石Eは、脈石がほとんど存在していなかった。

以上のX線回折分析、EPMA分析および組織観察の結果から、本研究で使用する鉄鉱石は、その種類によって脈石の成分、大きさおよび分布状態に違いがあることが分かっ



g: gangue, R: Resin

Fig. 2. Microstructure of iron ores before reduction.

た。

3. 実験方法

還元実験には、各鉄鉱石を45~75 μm になるようにふるい分け、その約2.3gを量りとり、約1cm ϕ ×1cmのブリケットに加圧成形したままのものを焼成せずに試料として用いた。

還元実験には熱天秤を使用し、まず N_2 気流中で1000°Cまで昇温し約20分間保持した後、ガスを50% CO -50% CO_2 混合ガスに切り替えてウスタイト(FeO)まで還元した。その後、1000°Cのまま、もしくは N_2 気流中、 $8.33 \times 10^{-2} K/s$ の昇温速度で1100°Cあるいは1200°Cまで昇温し、炉内温度安定のため10分間保持後、100% CO ガスに切り替えて鉄まで還元した。なお、ガス流量はすべて $3.33 \times 10^{-5} Nm^3/s$ とし、実験に使用した N_2 、 CO 、 CO_2 ガスは市販のもの(純度99%以上)を使用した。

還元後試料の相の同定をX線回折および組織観察により行った。

4. 鉄鉱石のウスタイトから鉄への還元実験

4.1 ウスタイトから鉄への還元率曲線

還元実験より得られた各鉱石のウスタイトから鉄への還元率曲線をFig. 3~5に示す。Fig. 3, 4, 5はそれぞれ1000°C, 1100°C, 1200°Cの結果である。

Fig. 3より, 1000°Cの場合は鉱石D, 鉱石A, 鉱石E, 鉱石B, 鉱石Cの順に還元が遅くなっている。ところで, Table 1から分かるように, 鉱石Aの脈石量が鉱石BやCとあまり変わらないにもかかわらず, 還元が速くなっている。これは鉱石Aが結合水を約8mass%と他の鉱石に比べて多量に含有しているため, その結合水が実験温度に昇温する過程で分解・蒸発し, その部分が気孔として残存し, 他の鉱石に比べて気孔量が増加するためである。したがって, 脈石量の多い鉱石Aの被還元性が良好なのは, 鉱石Aに含まれる結合水の分解・蒸発による気孔量の増加によるものだと考えられる。

Fig. 4より, 1100°Cの場合は, 鉱石E, 鉱石C, 鉱石D, 鉱石B, 鉱石Aの順に還元が遅くなっている。鉱石Bの還元は, 還元率が50%付近までは鉱石Dと変わらないが, それ以上では還元が遅くなり, 還元率80%以上では還元が停滞している。したがって, 1100°Cになると鉱石中の脈石の分布状態が被還元性に影響し, 脈石がヘマタイト粒子内に存在している鉱石Aや脈石がヘマタイト粒子内あるいはヘマタイト粒子の端に存在している鉱石Bの被還元性が特に悪い。一方, 鉱石CはSiO₂を8mass%も含んでいるにもかかわらず被還元性が良好である。

Fig. 5より, 1200°Cの場合は, 鉱石E, 鉱石D, 鉱石C, 鉱石A, 鉱石Bの順に還元が遅くなっている。脈石量の少ない鉱石D, Eはほぼ100%まで還元が進行しているのに対して, 脈石量の多い鉱石A, B, Cは低還元率で還元が停滞している。

以上の結果から, 脈石量の少ない鉱石D, Eの高温での被還元性は良好であるが, 脈石量の多い鉱石A, B, Cは高温での被還元性が悪く, 特に1200°Cで被還元性が極端に悪くなるのが分かった。また, 1100°Cでは脈石の組成および分布状態が異なる鉱石A, B, Cの被還元性も異なることが分かった。そこで, このように鉄鉱石の種類によって高温での被還元性が異なる原因を解明するために, 還元後試料のX線回折分析および光学顕微鏡による組織観察を行った。

4.2 還元後試料の粉末X線回折分析

Fig. 6にX線回折結果の1例として, 1200°Cで鉄まで還元し冷却した試料のX線回折結果を示す。

Fig. 6より, 1200°Cの場合, 鉱石A, B, Cではウスタイトと2FeO·SiO₂の回折線が, 鉱石D, Eでは鉄の回折線のみが認められた。なお, ここには示していないが1000°Cの場合は鉱石A, D, Eでは鉄の回折線のみが, 鉱石B, Cでは鉄と

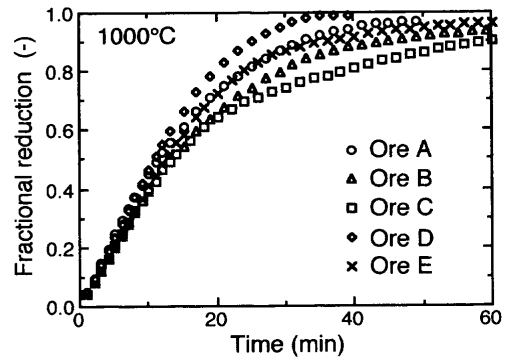


Fig. 3. Reduction curves of FeO to Fe with CO gas at 1000°C.

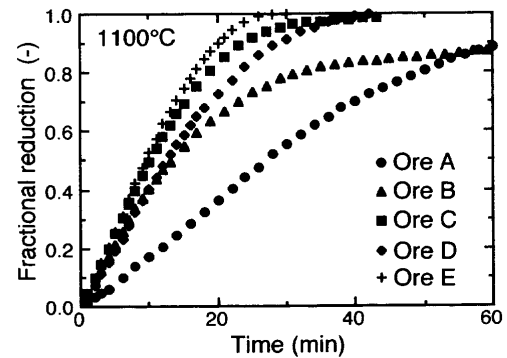


Fig. 4. Reduction curves of FeO to Fe with CO gas at 1100°C.

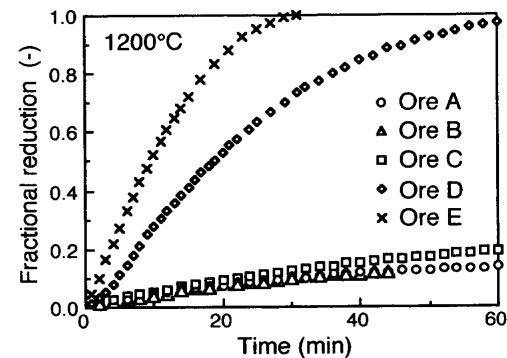


Fig. 5. Reduction curves of FeO to Fe with CO gas at 1200°C.

SiO₂の回折線が, 1100°Cの場合は鉱石A, Bでは鉄, ウスタイトおよび2FeO·SiO₂の回折線が, 鉱石Cでは鉄とSiO₂の回折線が, 鉱石D, Eでは鉄の回折線のみが認められた。

以上のX線回折結果より, SiO₂含有量の多い鉱石A, B, Cは鉄まで還元される間に2FeO·SiO₂を生成し, さらに鉄鉱石中の脈石の分布状態の違いにより, 2FeO·SiO₂の生成温度が異なることが分かった。すなわち, 脈石がヘマタイト粒子内に均一に分布していた鉱石Aや, 脈石がヘマタイト粒子内あるいはヘマタイト粒子の端に存在していた鉱石Bの場合は1100°Cから2FeO·SiO₂が生成しているのに対して, 大きな脈石がヘマタイトから分離して単独で存在していた鉱石Cの場合は2FeO·SiO₂が1100°Cでは生成していな

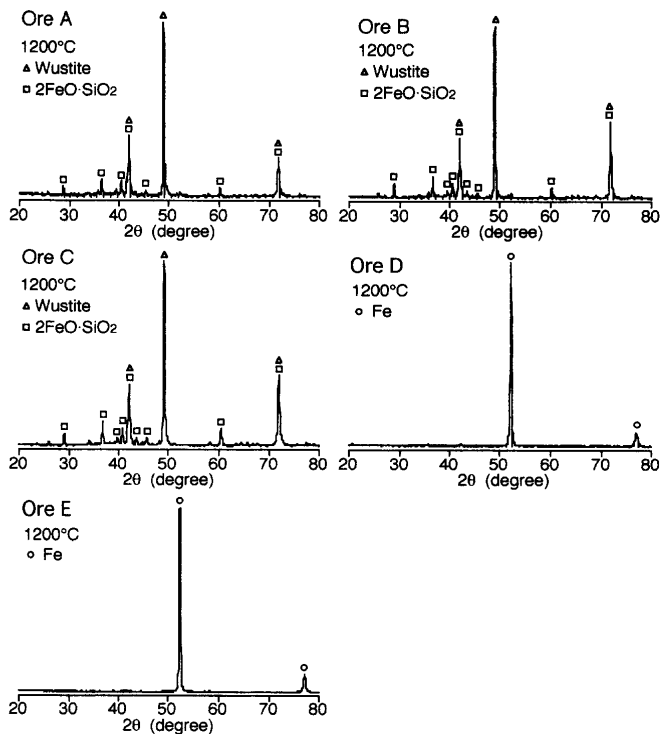


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of iron ores after reduction at 1200°C.

かった。しかしながら、1200°Cになると、脈石の分布状態に関係なく鉱石Cの場合でも2FeO·SiO₂が生成していた。

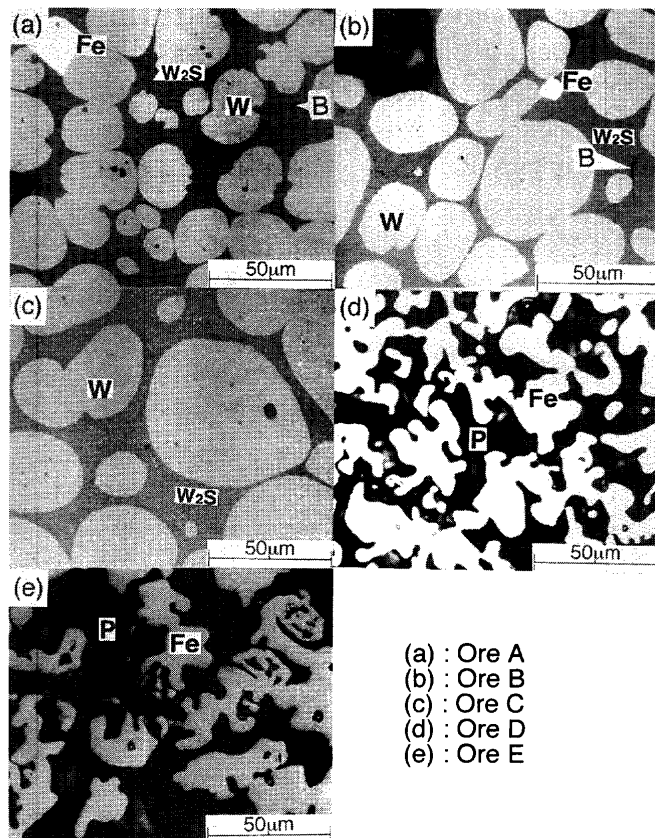
したがって、1100°Cで鉱石A, Bの還元が遅く、1200°Cで鉱石A, B, Cの還元が低還元率で停滞したのは、還元途中で生成した2FeO·SiO₂の影響によるものである。

4.3 還元後試料の光学顕微鏡による組織観察

Fig. 7に組織観察結果の一例として、1200°Cで還元した後の各試料の光学顕微鏡写真を示す。

Fig. 7より、1200°Cでは鉱石A, B, Cはほぼ同じ組織で、ウスタイトが暗灰色の組織に囲まれ、還元が進んでないことが分かる。上述したX線回折の結果より、暗灰色の組織は2FeO·SiO₂であると考えられる。これは、2FeO·SiO₂とFeOの共晶温度が1175°Cであるため、実験温度で融液が生成したためにFig. 7に示すような組織になったものと考えられる。また、鉱石A, Bで、2FeO·SiO₂中には黒色の組織も存在し、その量は鉱石Aの方が鉱石Bに比べて多い。鉱石D, Eは生成鉄が気孔に囲まれた組織となっている。なお、ここには示していないが、1000°Cでは各鉱石ともに生成鉄の周りを気孔が取り囲んでいる組織で、1100°Cになると鉱石Aの場合のみ、生成鉄のほかに2FeO·SiO₂がウスタイトの周りを取り囲んで存在していた。

以上の結果から、鉄鉱石の種類により被還元性が異なり、特に高温になる程その差が顕著になることが分かった。全体的な傾向としては、脈石成分が少ない鉱石D, 鉱石Eの被還元性は高温域まで良好であるが、脈石成分の多い鉱石



W: FeO, W₂S: 2FeO·SiO₂, B: Black mineral, P: Pore

Fig. 7. Microstructure of iron ores after reduction at 1200°C.

A, 鉱石B, 鉱石Cの被還元性は高温になる程悪くなり、1200°Cでの被還元性は2FeO·SiO₂の生成・熔融により極端に悪くなる。また、脈石がヘマタイト粒子内に存在している鉱石Aや脈石がヘマタイト粒子内あるいはヘマタイト粒子の端に存在している鉱石Bの被還元性は2FeO·SiO₂の生成により1100°Cでも悪くなることが分かった。

5. 鉄鉱石のウスタイト段階の高温性状

4.1節で述べたように、鉄鉱石の種類によって被還元性にかなり差があり、脈石成分であるSiO₂やAl₂O₃含有量が多い鉄鉱石は、1200°Cでの還元が極端に遅くなることが分かった。そこで、これらの原因を解明するために本実験の出発物質であるウスタイト試料が保持温度、保持時間によりどのような影響を受けるかを鉱石A, B, Cを用いて調べた。実験は、まず50%CO-50%CO₂混合ガスでウスタイトまで還元し、その後、N₂気流中で1000°Cのまま、もしくは1100, 1150, 1200°Cまで8.33×10⁻²K/sの昇温速度で昇温し、各温度で5分あるいは60分間保持後急冷した。冷却後の試料についてX線回折、光学顕微鏡による組織観察およびEPMA分析を行った。

5.1 ウスタイト試料の粉末X線回折分析

各温度で60分間保持したウスタイト試料のX線回折の結果をFig. 8~10に示す。なお、1150°Cでは鉱石A, Bの試料の一部が、1200°Cでは鉱石A, B, Cともに試料が溶融していた。

Fig. 8より、鉱石Aの場合、すべての温度においてウスタイト、2FeO·SiO₂およびFeO·Al₂O₃の回折線が認められた。FeO·Al₂O₃は鉄まで還元した試料には存在していなかったが、ウスタイトの状態でも保持することにより生成したものと考えられる。

Fig. 9より、鉱石Bの場合も、鉱石Aと同様にすべての温度においてウスタイト、2FeO·SiO₂およびFeO·Al₂O₃の回折線が認められ、ここには示していないがSiO₂の回折線が1100°Cで5分保持した試料まで認められた。また、鉱石Bの場合も、鉱石Aと同様にFeO·Al₂O₃は鉄まで還元した試料には存在していなかったが、ウスタイトの状態でも保持することにより生成したものと考えられる。

Fig.10より、鉱石Cの場合は、ここには示していないが1100°Cで5分保持した試料はウスタイトとSiO₂の回折線のみが認められたが、ここに示すように1100°Cで60分保持するとウスタイトとSiO₂の回折線のほかに2FeO·SiO₂の回折線が認められた。また、1150°CまではSiO₂の回折線が認められたが、1200°Cで保持するとSiO₂の回折線が消滅し、ウスタイトと2FeO·SiO₂の回折線のみが認められた。

以上のX線回折結果より、脈石成分としてSiO₂とAl₂O₃を含んでいる鉱石Aと鉱石Bには、ウスタイト状態でも保持することにより2FeO·SiO₂とFeO·Al₂O₃が生成することが分かった。脈石成分としてSiO₂は含まれているが、Al₂O₃をほとんど含まない鉱石Cは2FeO·SiO₂は生成するが、FeO·Al₂O₃は生成しないことが分かった。また、SiO₂の回折線が鉱石Aではすべての保持温度、保持時間でも確認されず、鉱石Bでは1100°Cの5分保持まで確認され、鉱石Cでは1150°Cの60分保持まで確認された。したがって、鉱石Aの場合は脈石成分がヘマタイト粒子内に均一に分布しているので、ウスタイトとSiO₂の反応による2FeO·SiO₂の生成速度が速いものと考えられる。鉱石Bの場合は脈石がヘマタイト粒子内あるいはヘマタイト粒子の端に存在しているので、ウスタイトとSiO₂の反応による2FeO·SiO₂の生成速度が鉱石Aに比べると遅いものと考えられる。鉱石Cの場合は、脈石がヘマタイトから分離して単独で存在し、さらにその脈石が大きいために、ウスタイトとSiO₂の反応による2FeO·SiO₂の生成速度がかなり遅いものと考えられる。

以上のように、脈石の分布状態が異なると2FeO·SiO₂の生成速度も異なることが分かった。そこでそのことを確認するために、1100°Cおよび1150°Cで60分間保持し、冷却した試料の顕微鏡観察を行った。

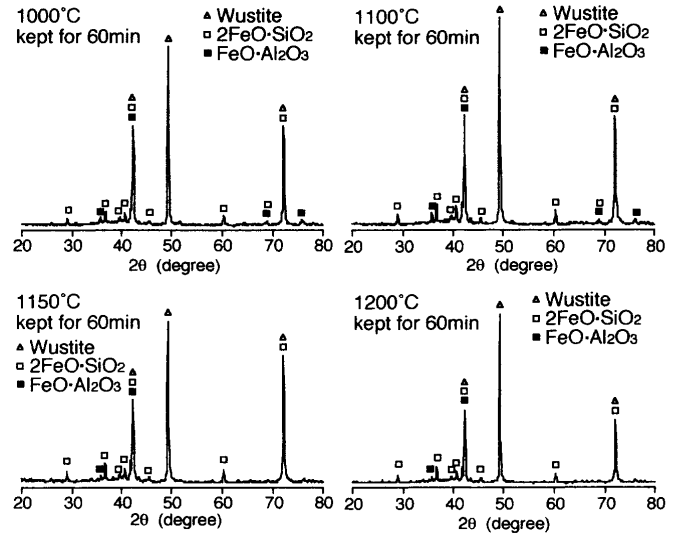


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of wustite sample reduced from iron ore A.

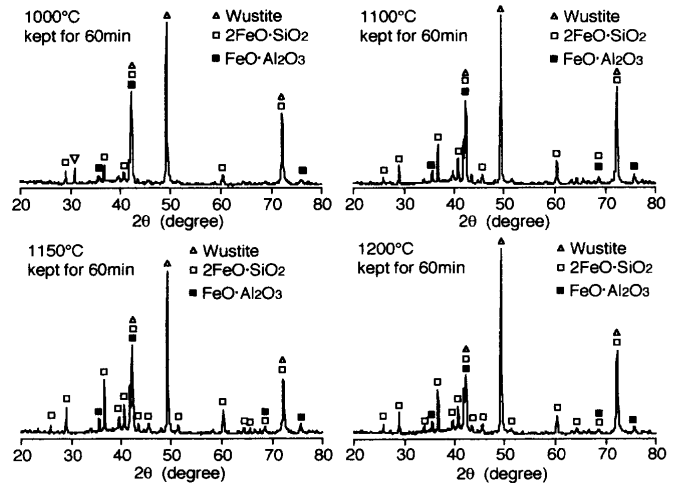


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of wustite sample reduced from iron ore B.

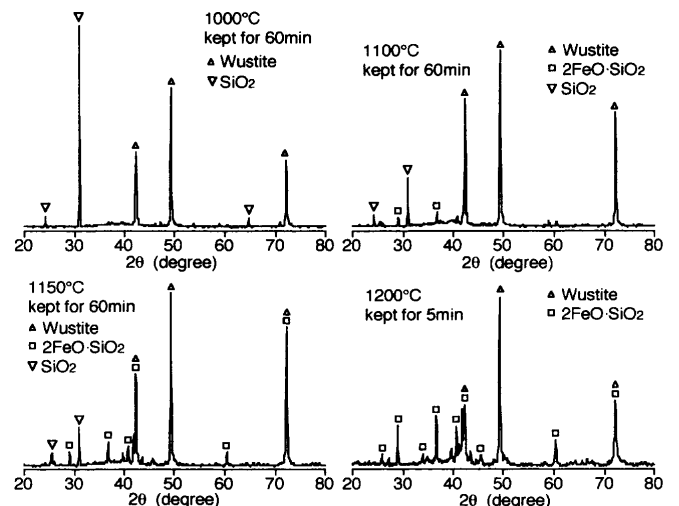
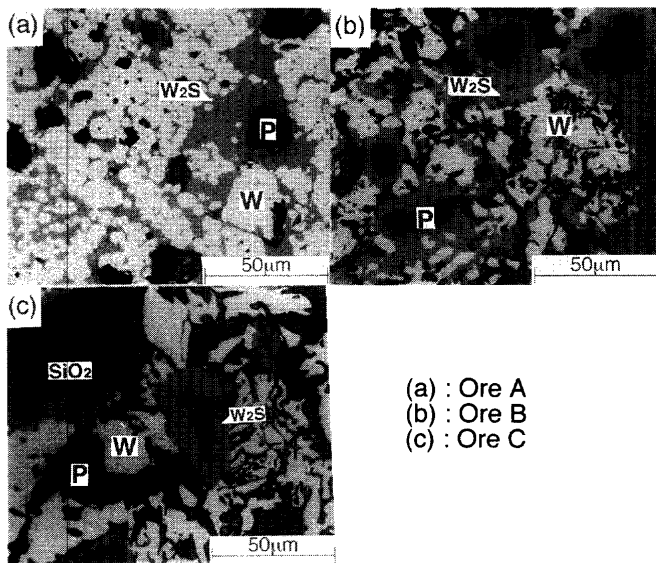
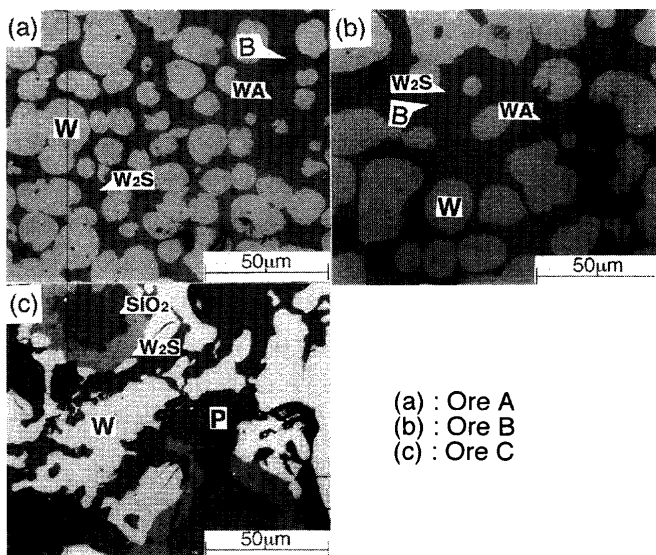


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of wustite sample reduced from iron ore C.



W: FeO, W₂S: 2FeO·SiO₂, P: Pore

Fig. 11. Microstructure of wustite samples reduced from iron ore A, B and C kept for 60 min at 1100°C.



W: FeO, W₂S: 2FeO·SiO₂, WA: FeO·Al₂O₃, B: Black mineral, P: Pore

Fig. 12. Microstructure of wustite samples reduced from iron ore A, B and C kept for 60 min at 1150°C.

5.2 ウスタイト試料の光学顕微鏡による組織観察

光学顕微鏡による組織観察結果を Fig.11, 12 に示す。Fig.11 は 1100°C, Fig.12 は 1150°C で 60 分間保持した試料の観察結果である。

Fig.11 より、鉱石 A を 1100°C で 60 分間保持した後の組織はウスタイトが焼結し、そのウスタイト粒子間を 2FeO·SiO₂ が取り囲むように存在している。鉱石 B の場合はウスタイトの焼結が進み気孔が少なくなっている。また、2FeO·SiO₂ は生成しているが、鉱石 A のようにウスタイト粒子間を埋めるまでには至っていない。鉱石 C の場合はウスタイトの焼結は進行しているが、2FeO·SiO₂ の生成量は

少なく、SiO₂ の周囲に生成している程度である。

Fig.12 より、1150°C で 60 分保持した場合、鉱石 A の組織は 1100°C よりもウスタイト粒子が球状化し、その粒子間を 2FeO·SiO₂, FeO·Al₂O₃ および黒色の組織が取り囲んでいる。1150°C になると鉱石 B の組織は鉱石 A と同じ組織で、ウスタイトは球状化し、その粒子間を 2FeO·SiO₂, FeO·Al₂O₃ および黒色の組織が埋め尽くすように存在している。鉱石 C の場合は 1100°C に比べてウスタイトの焼結が進み、2FeO·SiO₂ の生成量が増加しているが、まだ未反応の SiO₂ が存在している。

以上の組織観察の結果からも、鉄鉱石の種類によって 2FeO·SiO₂ の生成速度が異なることが分かった。すなわち、鉱石 A, 鉱石 B, 鉱石 C の順に 2FeO·SiO₂ の生成速度が遅くなっており、2FeO·SiO₂ の生成速度は鉄鉱石の化学組成だけでなく、脈石の分布状態に大きく影響される。

したがって、4.1 節で述べたように、鉱石 A の還元が他の鉱石と比べて 1100°C で遅くなるのは脈石成分である SiO₂ がヘマタイト粒子内に均一に分布しているため 2FeO·SiO₂ の生成速度が速く、生成した 2FeO·SiO₂ がウスタイト粒子間を取り囲むためである。鉱石 B の 1100°C での還元が鉱石 A よりも速く、還元率 50% 付近までは 2FeO·SiO₂ が生成しない鉱石 D と変わらないのは、脈石がヘマタイト粒子内あるいはヘマタイト粒子の端に存在しているため鉱石 A よりも 2FeO·SiO₂ の生成速度が遅く、さらに還元率約 80% で停滞するのは 1100°C で保持される間に未還元ウスタイトと脈石成分である SiO₂ が反応し 2FeO·SiO₂ が生成するためである。鉱石 C の場合は SiO₂ を 8.5 mass% 含むにもかかわらず 1100°C での還元が鉱石 A, B よりも速いのは、脈石がヘマタイトから分離して単独で存在し、さらにその脈石が大きいため 2FeO·SiO₂ の生成速度が遅く、生成量も少ないためである。また、脈石をほとんど含まない鉱石 D, E の高温での被還元性が良好なのは、2FeO·SiO₂ が生成しないためである。

次に、1150°C では鉱石 A, B の試料の一部が、1200°C では鉱石 A, B, C とともに試料が溶融していた原因を調べるために、ウスタイト試料の EPMA 分析を行った。

5.3 EPMA 分析

Fig.13 に 2FeO·SiO₂ と FeO·Al₂O₃ の定量結果を、Fig.14 に鉱石 A と B に存在した黒色の組織の定量結果を示す。

Fig.13 より、各鉱石とも 2FeO·SiO₂ は保持温度によって組成に大きな違いはなかった。FeO·Al₂O₃ の場合は組織が微細であったために、FeO·Al₂O₃ の周りにおける 2FeO·SiO₂ の影響を受けていると考えられるが、そのことを考慮に入れると FeO·Al₂O₃ の場合も保持温度によって組成に大きな違いはないものと考えられる。なお、Table 1 から分かるように、CaO を鉱石 A の場合は 0.57 mass%, 鉱石 B, C の場合は約 0.1 mass% 含有している。CaO は 1200°C で作製した鉱石 A のウスタイト試料中の 2FeO·SiO₂ に極微量存在してい

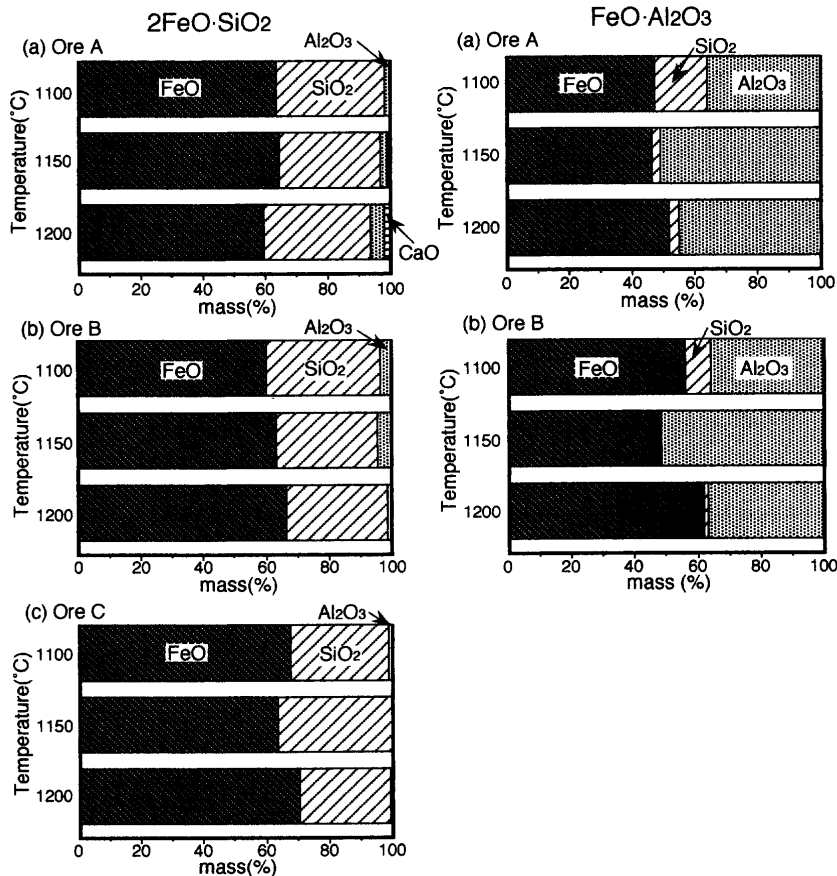


Fig. 13. Chemical composition of $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ and $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ in wustite samples reduced from iron ore A, B and C.

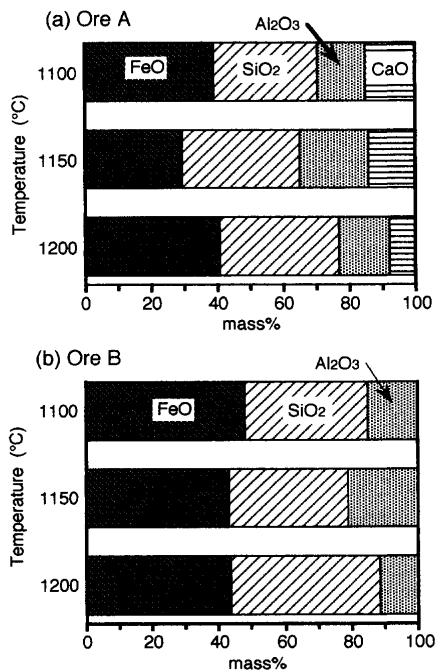


Fig. 14. Chemical composition of black mineral in wustite samples reduced from iron ore A and B.

るだけで、鉱石B、C中の $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ には存在していなかった。これは鉱石B、C中のCaO濃度が低いためであり、存在するとしてもEPMAの検出限界以下であった。

Fig.14より、鉱石Aに存在する黒色の組織は $\text{FeO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{CaO}$ からなる4成分系スラグで、他の2相よりCaO含有量が多い。鉱石Bに存在する黒色の組織は微細であるために周りの組織の影響を受けているものと考えられるが、その主成分は $\text{FeO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる3成分系スラグである。このように鉱石Aの黒色の組織にCaOが存在し、鉱石Bの黒色の組織にCaOが存在しないのは、上述したように鉱石B中のCaO濃度が低いためであると考えられる。また、 $\text{FeO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{CaO}$ 状態図上にはプロットが困難なため、鉱石Bの組成を $\text{FeO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 状態図⁹⁾にプロットとすると、その組成は融点が $1100^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ であることが分かった。

以上のEPMA分析結果より、鉱石Aおよび鉱石Bのウスタイト試料が 1150°C で保持後一部溶融し、鉱石Cのウスタイト試料が溶融しなかったのは、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ および $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ は 1150°C で溶融しないので、黒色の組織が溶融したためであると考えられる。また、 1200°C で鉱石A、B、Cのウスタイト試料が溶融していたのは、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ が溶融したためであると考えられる。

6. 結言

化学組成の異なる5種類の鉄鉱石を用いて、高温還元実

験を行い、鉄鉱石の高温域での還元性状に及ぼす脈石の成分並びに分布状態の影響を調べた結果、本研究では以下のことが分かった。

(1) 1000°Cでの還元は鉱石D、鉱石A、鉱石E、鉱石B、鉱石Cの順に還元が遅くなっている。鉱石Aの脈石量は鉱石BやCとあまり変わらないが、結合水を約8mass%含有しているため、実験温度に昇温する過程で分解・蒸発し、その部分が気孔として残存するため他の鉱石に比べて気孔量が増加する。したがって、脈石量の多い鉱石Aの被還元性が良好なのは、鉱石Aに含まれる結合水の分解・蒸発による気孔量の増加によるものである。

(2) 脈石成分を含む鉱石A、鉱石B、鉱石Cの1100°Cでの還元が異なるのは、脈石の分布状態によって還元中に生成する $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成速度が異なるためである。すなわち、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ の生成速度は脈石成分である SiO_2 が鉱石中に均一に分布している鉱石Aが最も速く、次に、脈石がヘマタイト粒子内あるいはヘマタイト粒子の端に存在している鉱石B、脈石がヘマタイト粒子内には少なくヘマタイトから分離した大きな脈石が単独で存在していた鉱石Cが最も遅い。

(3) 脈石成分をほとんど含まない鉱石D、鉱石Eの高温還元性状は良好であるのに対して、鉱石A、鉱石B、鉱石Cの1200°Cでの還元が極端に遅くなるのは、還元途中で生成する $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ および黒色の組織がウスタイトの周りを取り囲むためである。

(4) ウスタイトまで還元した試料中には、脈石を含んでいる鉱石Aの場合はウスタイト以外に $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{CaO}$ からなる4成分系スラグが、鉱石Bの場合はウスタイト以外に $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{FeO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる3成分系スラグが、鉱石Cの場合はウスタイト以外に $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ が生成する。脈石をほとんど含まない鉱石D、鉱石Eには、ウスタイト以外の相は生成しない。このため、鉱石D、Eの被還元性が1200°Cまで良好であるのに対して、鉱石A、B、Cの被還元性は高温になるほど悪く、1200°Cで極端に悪くなる。

終わりに臨み、本研究を進めるにあたり多大なるご指導・ご鞭撻をいただいた故小野陽一名誉教授並びに故村山武昭教授に、深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) Y.Iguchi, M.Iida and M.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 24.
- 2) Y.Iguchi and M.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 34.
- 3) Y.Iguchi and M.Inoue: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1692.
- 4) S.Shigematsu and H.Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 2040.
- 5) S.Shigematsu and H.Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1329.
- 6) S.Shigematsu and H.Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2243.
- 7) S.Shigematsu and H.Iwai: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 2090.
- 8) T.Sasabe, H.Yoshikoshi, K.Fukunaga and F.Emoto: *Tetsu-to-Hagané*, **51** (1965), 678.
- 9) A.Muan and E.F.Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steel-making, Addison-Wesley Press Inc., Mass., (1965), 115; 宗宮重行訳: 製鉄製鋼における酸化物の相平衡, 技報堂, 東京, (1971).