

鉄鉱石焼結過程で生成する融液の 化学組成および粘度の評価

町田 智*・主代 晃一*・市川 孝一*・野田 英俊*²・酒井 英典*²

Experimental Evaluation of Chemical Composition and Viscosity of Melts Formed during Iron Ore Sintering

Satoshi MACHIDA, Koichi NUSHIRO, Koichi ICHIKAWA, Hidetoshi NODA and Hidenori SAKAI

Synopsis : The viscosity of the melts formed in the sintering reaction was measured for evaluating the fluidity of the melts, which play a crucial role in the sintering process. Using the sphere draw-up method carried out the measurements of high temperature viscosity. With low-melting point compositions of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ system, the viscosity of high SiO_2 content melts ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{SiO}_2=38.5/34.5/27.0$ weight basis) was 5 times higher than that of low SiO_2 content melts ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}=80/20$). The viscosity of low SiO_2 content increased with addition of Al_2O_3 and SiO_2 . Similarly, with melt compositions generated from actual ores, viscosity depended on the contents of Al_2O_3 and SiO_2 .

Based on the results, the viscosity of the melted liquid was estimated from the chemical composition, and the viscosity of the solid-liquid coexistence phase was also evaluated using a viscosity calculating equation for suspensions. The viscosity distribution of the solid-liquid coexistence phase at 1300°C in the ternary composition system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ was obtained.

Key words: iron ore; sinter; melt; slag; viscosity; viscosity estimation; suspension.

1. 緒言

高炉における出銲量の増加や還元材比の低減を背景として、焼結鉱には高強度かつ高被還元性への要求が高まっている。一方、近年、豪州では高品質なヘマタイト系鉄鉱石の枯渇により、焼結鉱製造用原料としてリモナイト鉱石やマラマンバ鉱石などの劣質原料の使用量が増加しつつあり、焼結鉱の冷間強度や還元粉化性の低下が問題となっている。従って、焼結鉱の品質管理はこれまで以上に重要な課題である。

焼結鉱の品質に影響を及ぼす因子は数多く存在するが、これを決定付ける鉱物組織や物理構造は、焼結過程で発生する融液の挙動に大きく依存することが報告されている¹⁻⁵⁾。このため、焼結時に発生する融液の流動性制御を目的として、種々の方法が提案されている⁶⁻¹⁰⁾。

このように焼結鉱における融液の挙動、なかでも流動性に関してはその重要性が広く認められている。しかしながら焼結においてはその反応過程の複雑さ、非定常な温度場等の問題から、流動性は液体としてではなく構造粘性として捉えられている。そこでは固相率の定量化が難しいため、流動性の物理的な説明には不明瞭さが伴うという課題が残されている。また高炉スラグや製鋼スラグに関してはその

融液粘度に関する報告がなされているが¹¹⁻¹³⁾、焼結で生成する融液のような高酸化鉄組成の測定例は非常に少ない^{14,15)}。

そこで本研究では、焼結過程で重要な役割を担う融液の流動性を評価することを目的に、先ず焼結過程で形成される主要な融液と同じ組成を有する液相の粘度測定を行った。さらにこれをもとに化学成分から液相の粘度を推算し、この推算値をもとに懸濁液の粘度推算式を用いて固液共存相の粘度についても評価した。

2. 実験方法

2.1 粘度測定

2.1.1 装置および手順

従来、高温融体の粘度測定には円筒回転法や円筒振動法が一般的に用いられているが^{11,12)}、本粘度測定では装置構成および操作が比較的簡便な球引き上げ法を採用した。

本研究で使用した球引き上げ法による粘度測定装置の概略を Fig. 1 に示す。本測定装置は天秤部と加熱部より構成され、試料を納めた加熱用電気炉の上に天秤を設置した。試料粘度は引き上げ力と試料浴に沈めた球の引き上げ速度から求めた。粘度値は、予め冷間にて粘度計校正用標準液

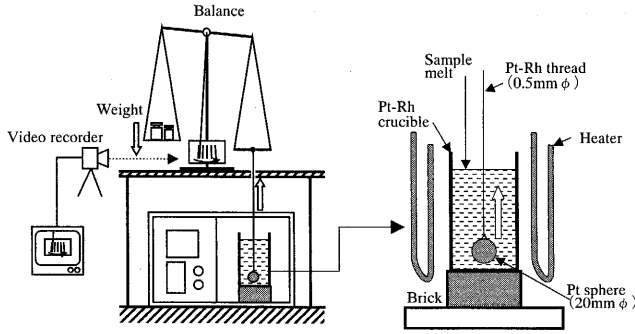


Fig. 1. Experimental apparatus for viscosity measurement.

(日本グリース (株) 製, JS5, 10, 50, 100, 200) を用いて校正した。

球は純白金製で直径を 20 mm とし, 吊り下げのためのフックを溶接した。ルツボ (Pt/Rh=90/10) は内径を 50 mm, 高さを 90 mm とした。白金球は白金-ロジウム線 (Pt/Rh=70/30) を用いて Fig. 1 に示すように天秤の一方に吊り下げ, このとき白金線はスラグによる劣化や熱による溶断を考慮し 0.5 mm 径とした。粘度測定実験では球の引き上げ距離はおよそ 20 mm で, 球とルツボ内壁を接触させないように位置を調節した。実際の測定では, 球を浴に入れた状態で天秤の他方に乗せる重りを調節し, 予めバランスを取った。この状態で, 球を引き上げるためさらに 20~90 mg の重りを乗せ, 各荷重のもとで引き上げ速度を 5 回づつ測定し, 最終的にこれらの測定値の平均を各温度における粘度とした。以上の試験を 1400, 1350, 1300, 1250°C の順に, 大気中で行った。ここで, 焼結過程で融液の発生する溶融帯では, コークスの燃焼により酸素分圧は大気より低くなり, このとき酸化鉄は一部が還元されることが知られているが¹⁶⁾, この還元状態は急激に変化し, その変化に対応する実験的な雰囲気制御が極めて困難なため, 本測定では, まず融液の基礎物性把握を念頭に置くこととした。

2.1.2 試料調整

本実験では粘度の測定において, 試薬より調整したものと, 実用鉄鉱石と CaCO₃ 試薬より調整したものの 2 種類の試料を用いた。試薬は粉末の Fe₂O₃ (1 級試薬), CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, MgO (いずれも特級試薬) を使用し, 実用鉄鉱石も含めて所定の割合で混合した。

いずれの試料でも浴の重量を 700 g とし, このとき高さは 70~75 mm であった。

焼結鉱の主要成分である Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 系平衡状態図において, 融点が 1300°C 以下の組成領域を Fig. 2 の濃色部に示す。焼結の初期融液はこの共晶点組成で生成するとされている¹⁷⁾。Table 1 に各領域内の組成 L, M, N を示す。これらの各組成の融点はいずれも 1200°C 程度である。本研究では, SiO₂ の含有量の低い組成 M 及び N の液相粘度を測定した。

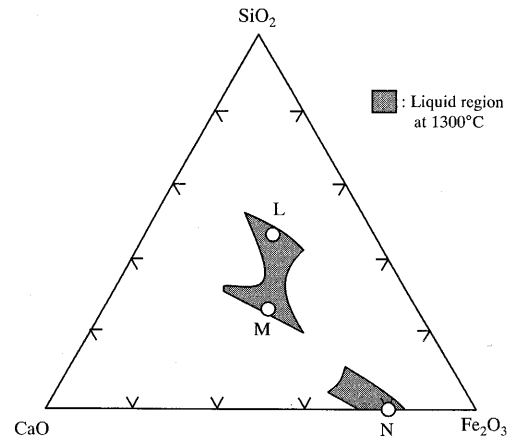


Fig. 2. Phase diagram of Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system.

Table 1. Chemical compositions of measured samples.

Sample	Chemical composition (mass%)					Melting point (°C)
	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
L	28.4	24.0	47.6	-	-	1204
M	38.5	34.5	27.0	-	-	1214
N	80.0	20.0	-	-	-	1205
N + SiO ₂	79.2	19.8	1.0	-	-	<1250
	78.4	19.6	2.0	-	-	<1300
	76.8	19.2	4.0	-	-	
N + Al ₂ O ₃	79.6	19.9	-	0.5	-	<1250
	79.2	19.8	-	1.0	-	
	78.4	19.6	-	2.0	-	
	75.2	18.8	-	6.0	-	<1300
	73.6	18.4	-	8.0	-	<1350
N + MgO	79.8	19.95	-	-	0.25	<1300
	79.6	19.9	-	-	0.5	<1350
	79.2	19.8	-	-	1.0	
	78.4	19.6	-	-	2.0	
N + Al ₂ O ₃ + MgO	74.4	18.6	-	6.0	1.0	<1400

2.2 タブレット焼成試験

焼結における初期発生融液の組成を調査するため, 鉄鉱石と石灰の反応を模擬したタブレット焼成試験を行った。まず, いずれも円柱状の CaCO₃ 試薬の成型物 (直径 8 mm, 高さ 10 mm) および粉鉄鉱石 (-125 μm 粉砕物) の成型物 (直径 19 mm, 高さ 10 mm) を作成し, CaCO₃ の成型物は予め 900°C で CO₂ を分解除去し, CaO とした。また, 粉鉄鉱石には Table 2 に示す B, E, J, K の 4 銘柄を使用した。鉱石 K は SiO₂, Al₂O₃ 含有量が共に高く, 鉱石 J は鉱石 K よりいずれも低い。また, 鉱石 B の Al₂O₃ 含有量は鉱石 K のおよそ 1/2 であり, 鉱石 E は他と比べ SiO₂, Al₂O₃ 共に非常に低い。焼成は CaO 成型物を粉鉄鉱石成型物の上に重ねて電気炉中 1300°C で 5~10 分間加熱し, 炉から取り出し水中で急冷した。

3. 実験結果

3.1 Fe₂O₃-CaO-SiO₂系の低融点組成の粘度比較

Fig. 3(a)に組成Mの粘度と温度の関係を示す。本測定結果では、粘度の対数値と絶対温度の逆数との間に直線関係が得られ、高温側に外挿すると1550°Cでは図中の角田ら¹⁴⁾の測定結果より36%低い値となった。この粘度の差は、測定方法に起因する他に、温度が本測定と角田らの間で大幅に異なることも一因と考えられる。また、Fig. 3(b)に組成Nの結果を示す。組成及び測定温度がほぼ同じである文

Table 2. Chemical composition of iron ores for assimilation test.

Ore	Chemical composition (mass%)						Loss of ignition
	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	
B	83.04	0.04	4.92	1.28	0.06	0.29	10.37
E	91.92	0.01	1.78	0.78	0.01	0.03	5.47
J	85.45	0.05	3.66	2.20	0.07	0.13	8.44
K	76.72	0.50	5.37	2.73	0.23	0.09	14.36

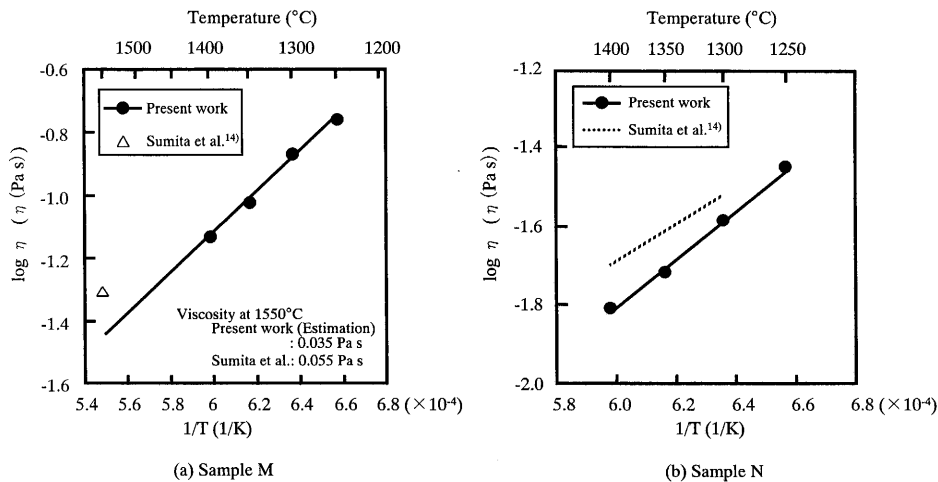


Fig. 3. Relationship between temperature and measured viscosity.

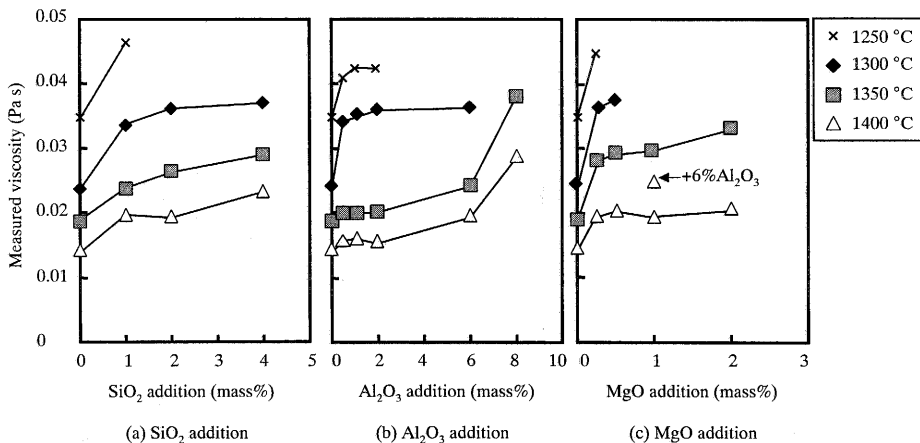


Fig. 4. Effect of additives on viscosity with low-melting point composition in Fe₂O₃-CaO system.

献値¹⁸⁾に対し、本研究の測定値は6%低い値であった。粘度測定では±10%程度の不確かさは不可避と考えられるため、本手法は1400°C以下では他データと比較しうる測定が可能と判断した。

組成M, Nについて測定した粘度を比較すると、低SiO₂の組成Nに対し、組成Mは1250~1400°Cでは約5倍であり、大幅な差が見られた。

3.2 Fe₂O₃-CaO系低融点組成の粘度へのSiO₂, Al₂O₃, MgO添加の影響

焼結初期発生融液組成として低融点である組成Nについて、SiO₂, Al₂O₃, MgO添加の影響を調査した。各成分の添加量はTable 1に示すようにSiO₂を1~4 mass%, Al₂O₃を0.5~8 mass%, MgOを0.25~2 mass%とした。

Fig. 4(a)にSiO₂添加の影響を示す。粘度はSiO₂添加量と共に上昇し、また試料の温度が上がるにつれ粘度は低下した。

Fig. 4(b)はAl₂O₃を添加したときの影響を示す。SiO₂添加の場合とは異なり、1350°C以上では添加量が6 mass%までは粘度の上昇は緩やかであり、1300°Cでは0~0.5 mass%の間で急激な上昇を示した。また1350°C以上は6~8

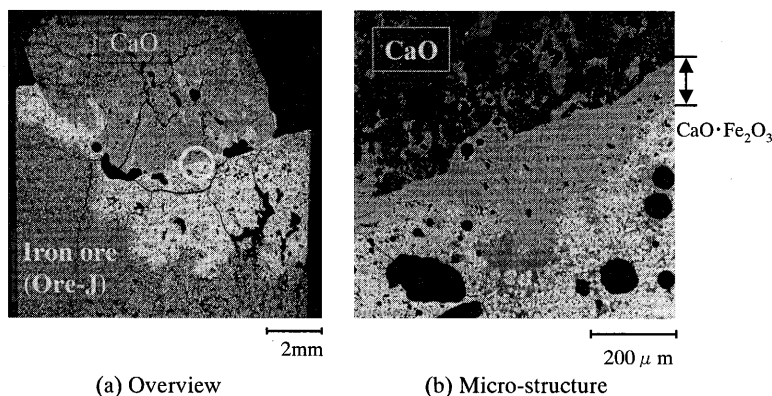


Fig. 5. Cross section of sample after the assimilation test. (Assimilating condition: 1300°C)

mass%の間で急激な上昇が認められた。組成NにAl₂O₃を添加した場合、SiO₂を添加したときと比べて粘度に対する試料温度の影響が大きい傾向が見られた。

Fig. 4(c)はMgOを添加したときの粘度への影響を示す。MgO添加量が0~0.25 mass%の間で粘度は急激に上昇するが、0.5~2.0 mass%では粘度の上昇は小さい傾向がある。また、Al₂O₃と同様にMgOを添加した場合は試料温度が粘度に与える影響は比較的大きい。

また、組成NへMgOを1%とAl₂O₃を6%同時に添加したときの粘度の測定結果をFig. 4(c)に示したが、この組成では1350°C以下では測定値が得られなかった。1400°CではMgO及び、Al₂O₃を単独で添加した場合に比べ粘度は上昇した。

3.3 初期発生融液の組成評価

タブレット焼成試験後の鉱石Jの試料断面をFig. 5に示す。CaOと鉱石の境界部では初期発生融液が生成していると考えられ、EPMAによる組成分析の結果、Table 3に示すように各水準でのCaO/Fe₂O₃のモル比は0.83~1.15でほぼモノカルシウムフェライト(CaO·Fe₂O₃)の組成であった。

得られた化学組成から、4種の初期融液組成の試料を鉱石およびCaCO₃を用いて作成し、粘度を測定した。Fig. 6は各試料の1300°Cでの粘度測定の結果である。粘度は、SiO₂、Al₂O₃の多いNo. 1が最も高く、逆にいずれも少ないNo. 4で最も低く、SiO₂、Al₂O₃含有量に大きく依存した。これらの結果は、試薬を用いた前節の液相粘度測定結果と同様の傾向である。

4. 考察

4.1 液相粘度の推算と評価

製鋼における溶融フラックスや高炉スラグなどを対象とし、ネットワークパラメータを用いた推算方法が飯田らにより提案されている¹³⁾。そこで粘度の組成依存性を把握するため、3.2節で述べた測定結果に対し、この粘度推算式の適用を試みた。組成NにSiO₂を添加した系について、

Table 3. Chemical composition of initial melts in assimilation test.

Sample No.	Used Ore	Chemical composition (mass%)					CaO/Fe ₂ O ₃ (mol/mol)
		Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	
1	K	66.15	26.59	4.63	2.35	0.20	1.15
2	J	72.89	21.94	3.12	1.88	0.06	0.86
3	B	70.67	23.76	4.19	1.09	0.05	0.96
4	E	75.71	22.15	1.47	0.64	0.01	0.83

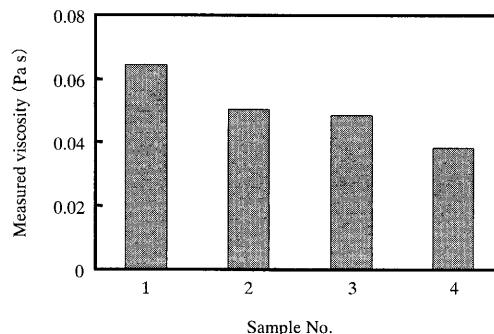
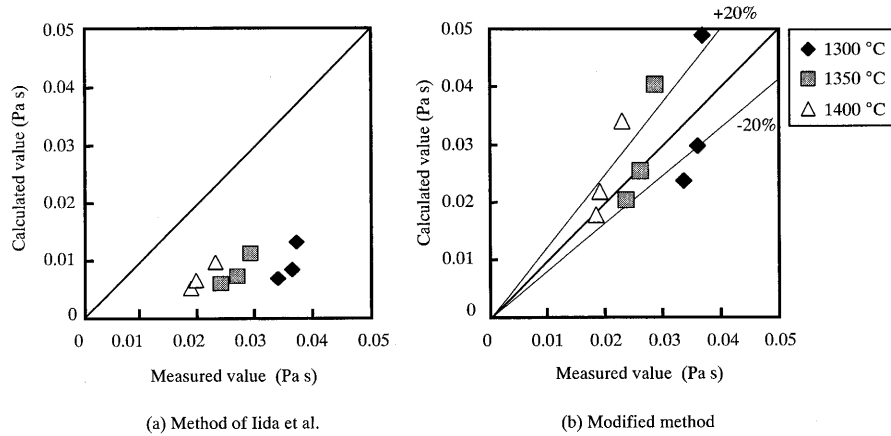


Fig. 6. Viscosity with initial melt compositions of assimilation tests at 1300°C.

本研究の測定値と飯田らの方法¹³⁾による推算値との比較をFig. 7(a)に示す。推算値から測定値を差し引き測定値で除した値を較差とすると、最大80%であった。3.3節で述べたようにSiO₂の添加に伴い測定粘度の増加量は減少する傾向があるが、推算値は逆に添加量と共に粘度の増加量は上昇する関係であり較差が大きくなった。また、Al₂O₃やMgOを添加した場合には較差がさらに増大した。

飯田らの推算式はSiO₂、CaO、Al₂O₃主体のスラグに適用された式であり、本研究でのFe₂O₃主体の組成と対象が大きく異なる。そこで、今回の場合の粘度推算に適した係数の修正を試みた。推算構成成分にはFe₂O₃、CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgOの5成分を対象とした。(1)式は飯田らによる粘度推算式である¹³⁾。

Fig. 7. Comparison of the measured and calculated viscosities in composition N with SiO₂ addition.Table 4. Values for viscosity of monomolecular system μ_0 and intrinsic coefficient α_i .

		CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Acid / Basic / Amphoteric		Basic	Acid	Basic	Amphoteric	
Bottom column: calculating condition of amphoteric oxides					Basic	Acid
μ_{0i} (mPa s)	1300°C	33.03	4.67	56.51	0.88	
	1350°C	27.91	4.19	47.08	0.84	
	1400°C	23.82	3.76	39.66	0.81	
α_i (-)	Iida et al.	1.53	1.48	1.51	0.08	
	Present work for composition N base	1.53	1.48	1.51	-	0.083
		for composition M base	1.53	1.48	1.51	0.60

$$\mu_L = A\mu_0 \exp\left(\frac{E}{Bi^*}\right) \dots\dots\dots(1)$$

$$A = 1.745 - 1.962 \times 10^{-3}T + 7.000 \times 10^{-7}T^{-2}$$

$$E = 11.11 - 3.65 \times 10^{-3}T$$

$$\mu_0 = \sum \mu_{0i} X_i \dots\dots\dots(2)$$

$$Bi^* = \frac{\alpha_{Fe_2O_3} W_{Fe_2O_3} + \alpha_{CaO} W_{CaO} + \alpha_{MgO} W_{MgO}}{\alpha_{SiO_2} W_{SiO_2} + \alpha_{Al_2O_3}^* W_{Al_2O_3}} \dots\dots\dots(3)$$

$$\alpha_{Al_2O_3}^* = aBi + bW_{Al_2O_3} + c \dots\dots\dots(4)$$

$$a = 1.20 \times 10^{-5}T^2 - 4.3552 \times 10^{-2}T + 41.16$$

$$b = 1.40 \times 10^{-7}T^2 - 3.4944 \times 10^{-4}T + 0.2062$$

$$c = -8.00 \times 10^{-6}T^2 - 2.5568 \times 10^{-2}T - 22.16$$

(1)式において、 μ_0 は融体を単分子系としたときの粘度、 Bi^* は融体組成および各成分の固有係数 α_i [$i=Fe_2O_3(aci)$, CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO]より求められる塩基度指標であり、それぞれ(2)式および(3)式より計算される。また、 T は絶対温度、 X_i は各成分のモル濃度、 W_i は各成分の重量比である。Table 4に本研究に用いた構成成分に対する各温度での

μ_{0i} の値を示す。

(3)式において、分子が塩基性酸化物、分母が酸性酸化物の項である。ここで両性酸化物のFe₂O₃とAl₂O₃について、本測定結果に対してはFe₂O₃およびAl₂O₃共に酸性と仮定した場合に測定値と推算値の較差は小さくなった。そこで、ここでは Bi^* の算出では(5)式に示すようにFe₂O₃を酸性として扱った。

$$Bi^* = \frac{\alpha_{CaO} W_{CaO} + \alpha_{MgO} W_{MgO}}{\alpha_{Fe_2O_3(aci)} W_{Fe_2O_3} + \alpha_{SiO_2} W_{SiO_2} + \alpha_{Al_2O_3}^* W_{Al_2O_3}} \dots\dots\dots(5)$$

本研究では測定点が限られていることから各成分の固有係数の最適化は困難と考え、塩基性酸化物のCaOおよびMgO、酸性酸化物のSiO₂については融体内の挙動は製鋼スラグ中と大差がないと仮定し飯田らの値を用い、両性のFe₂O₃およびAl₂O₃について最適化を試みた。手順としてはN+SiO₂およびN+MgO系で $\alpha_{Fe_2O_3}$ の値を求め、N+Al₂O₃系で $\alpha_{Al_2O_3}$ を決定した。Table 4に飯田らおよび本研究に用いた構成成分に対する固有係数 α_i の値を示す。なお、推算の対象としての各成分の組成域はSiO₂を0~4 mass%、Al₂O₃及びMgOを0~2 mass%とした。

修正した固有係数による推算粘度と測定値の比較としてN+SiO₂系の結果をFig. 7(b)に示す。両者の較差は最大

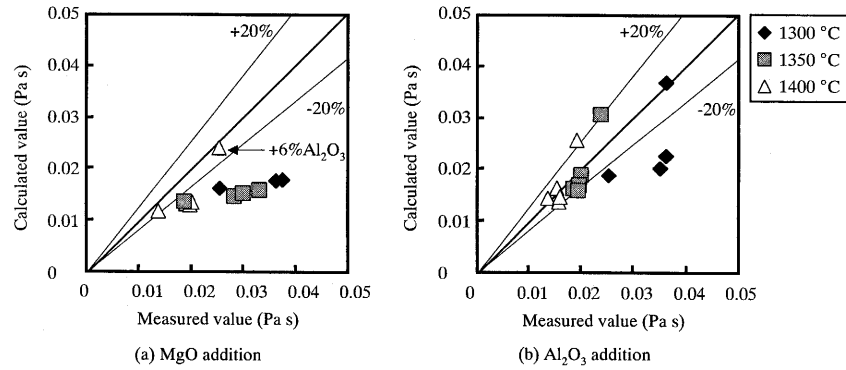


Fig. 8. Comparison of the measured and calculated viscosities in composition N with MgO or Al₂O₃ addition.

46%で精度の改善が見られたが、測定値と推算値ではSiO₂の添加に対する粘度の上昇挙動が異なっていたため、これ以上の精度の向上は困難と考えられる。

Fig. 8(a)はN+MgO系、Fig. 8(b)はN+Al₂O₃系の推算粘度と測定値の比較であるが、較差は最大52%であった。Al₂O₃及びMgOでも温度や添加量によって粘度上昇の挙動が異なるため、N+SiO₂と同じくこれ以上の精度向上は困難と考えられる。一方、N+Al₂O₃+MgO系で測定した組成では、Fig. 8(a)に示すように1組成ではあるが、比較的良好な精度(較差14%)であった。

飯田らにより示されたAl₂O₃の固有係数(4式)は今回の試料組成では340~1725であり、今回求めた値0.667と大幅な差が見られた。これは、Fe₂O₃と同様に液相中の塩基度の影響によるものと考えられ、塩基度が高いほどAl₂O₃の粘度上昇への寄与が大きいという知見¹⁹⁾にも合致する。

一方、組成M(Table 1)に推算式を適用すると較差は300%以上となった。そこでFe₂O₃の固有係数の最適化を試みた結果、Table 4に示す別のパラメータを得た。このとき、組成MではFe₂O₃は塩基性として固有係数を最適化した時、推算精度は良好であった。Fig. 9は測定値と本研究で最適化した推算式による値の比較であり、1300~1400°Cで較差は10%以内となった。

次に実用鉄鉱石を用いたときの1300~1400°Cにおける粘度の測定値と上記の修正式による推算値の比較をFig. 10に示す。較差は最大50%であったが、成分からの粘度の定性的な評価は可能であり、焼結組織形成の把握には充分であると考えられる。

4.2 懸濁融液の粘度推算

懸濁液の粘度は種々のモデルが報告されているが²⁰⁻²³⁾、中でも広い固相率範囲で粘度推算精度が比較的優れていると考えられる森らの式²²⁾を基礎式として採用した。融液中の固体粒子を等径の球形状と仮定することにより、粘度 μ の推算式は(6)式で記述される²²⁾。

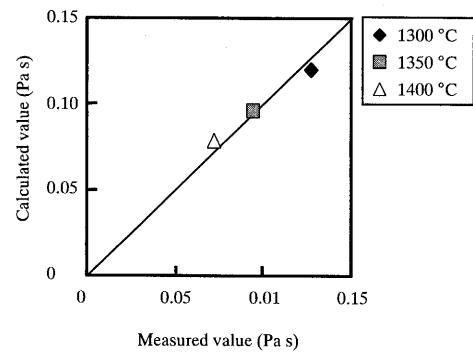


Fig. 9. Estimation of calculated value using the optimized parameters for sample M.

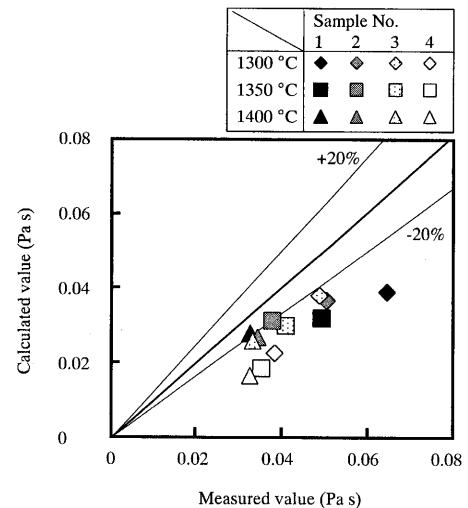


Fig. 10. Comparison of the measured and calculated viscosities with initial melt composition.

$$\mu = \mu_L \left[1 + \frac{3}{1/S - 1/\phi_{vc}} \right] \dots\dots\dots(6)$$

$$\phi_{vc} = 0.52$$

ただし、 μ_L は液相の粘度、Sは固相の体積比率、 ϕ_{vc} は固体の最高容積濃度である。

前述のように組成NやMの周辺組成、特に1300°C程度の焼結温度での測定例は非常に少ない。そこで、1300°C

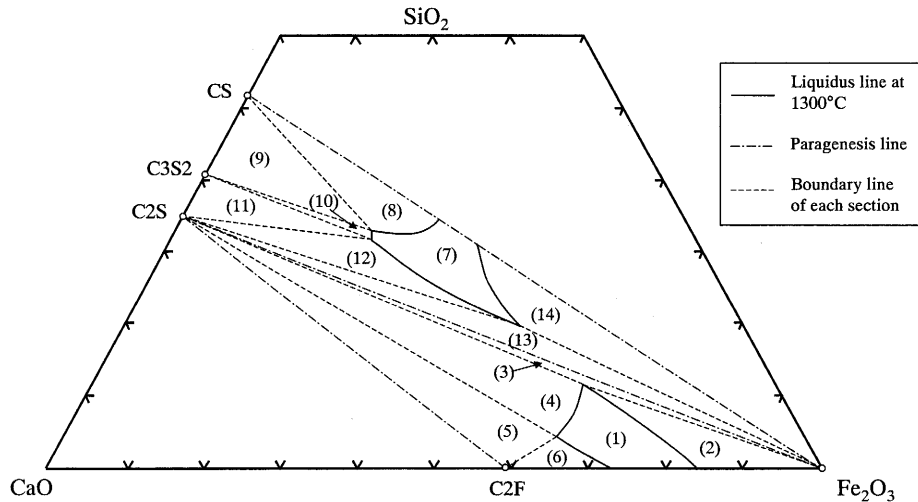


Fig. 11. Iso-thermal section through the Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 system at 1300°C . C3S2: $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, C2S: $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$, C2F: $2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, CF: $\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

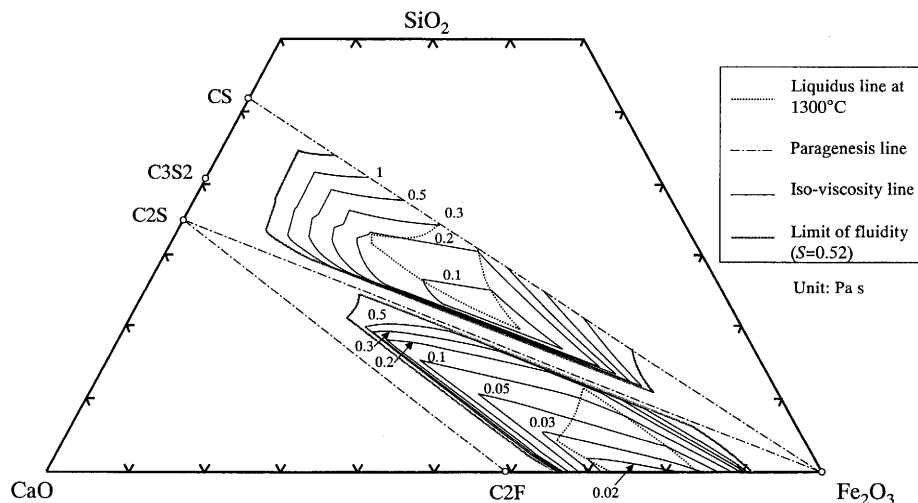


Fig. 12. Calculated iso-viscosity line in the Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 system at 1300°C .

での広範囲の組成について融液粘度の推算を実施した。 Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 三成分系は Fig.11 に示すように(1), (7)の液相領域および(2)~(6), (8)~(14)の固液共存領域に区分できる。そこで、各領域に対して液相組成と固相率を状態図より読み取り、粘度を推算した。 μ_L の値は4・1節の推算式より算出し、固有係数は塩基度(CaO/SiO_2)が1から2の間では組成M, 2以上では組成Nの値を用いた。また、固相の体積比率 S の算出では、以下の数値を用いた。溶媒の比重は 1300°C での測定値が見つからなかったため、 1400°C での比重 ($3.9\sim 4.2\text{ g/cm}^3$ ²⁴)及び、(Fe_2O_3 , FeO , CaO)=(73.5, 1.29, 24.96) (mass%)の組成での比重の温度依存性が $-1.635\times 10^{-3}\text{ g/cm}^3/\text{K}$ ²⁵)であることから、 3.9 g/cm^3 が液相あるいは溶媒の代表値として適当と判断した。また、固体粒子の真比重として、ヘマタイト(Fe_2O_3), $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ (以下C2S), 及び $3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ (以下C3S)を各々5.287, 3.38, 3.015 g/cm^3 とし²⁶), $2\text{CaO}\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (以下C2F)は文献値がなかったため Fe_2O_3 と CaO の重量比を比例配分した

4.49 g/cm^3 を用いた。

1300°C における粘度推算の結果を Fig.12 に示す。融液中の固相には最高容積濃度 ϕ_{vc} の制約があるため、固相率 S が0.52未満では流動状態となる。Fig.11の液相領域である(1)及び(7)では、Fig.12よりいずれも等粘度線は水平に近く、 SiO_2 の影響が大きいことを示唆する。

液相領域(1)の周辺に関して、領域(2)と(6)では溶媒と懸濁する固体の組成が近いため、線の間隔が狭くなっている。逆に領域(4)および(5)では、溶媒と固相の組成が大きく異なるため、等粘度線は領域(1)からC2Sの方向に広がっている。一方、液相領域(7)の周辺の(8)~(14)では、等粘度線は Fe_2O_3 , CS, 及びC2Sの方向に広がっている。

ところで、Fig.11の(1)および(7)の2つの液相領域は 1315°C 以上では1つの領域となるが、上記の手法による粘度推算を 1350°C 以上で行った場合には、これらの領域の接合する部分で粘度値の不整合が生じた。これは2つの液相領域で粘度推算式の固有係数が異なっていることに起因

しており、特に両性酸化物であるFe₂O₃の固有係数が塩基度に対して敏感に変化する可能性を示唆するが、粘度推算における固有係数の最適化等について今後も検討が必要である。

4.3 融液の組成による融液流動挙動の制御

融液の流動性改善の観点からは、組成MおよびNの粘度測定でも述べたように、SiO₂含有量の低い融液はより粘度が低い。すなわち流動性改善の観点からは、高SiO₂含有融液の生成抑制が有効と考えられる。そのためにはSiO₂をFig.11の領域(1)に近い組成範囲内で原料中に均一分散させることが有効と考えられる。しかし一方でSiO₂やAl₂O₃を局在化するプロセスも考案、利用されており、この場合にはSiO₂やAl₂O₃含有量の低い部分の焼成を良好に行えるが、局在化部分は低流動性を示すと考えられ、この場合には焼成温度の制御も重要であると言える。また、焼結の熱源であるコークスは灰分としてSiO₂やAl₂O₃を含むため、融液組成の制御の観点からは細かく分散させる方が有利と考えられる。

5. 結言

焼結発生融液の基礎物性の把握を目的に、試薬および鉄鉱石を用いた試料の液相粘度測定、融液粘度の推算を行い、以下に示す結論を得た。

(1) Fe₂O₃-CaO-SiO₂系の低融点組成においては高SiO₂含有融液での液相粘度が低SiO₂含有融液での値より5倍高い。また、低SiO₂含有融液の液相粘度はAl₂O₃およびSiO₂の添加に伴い上昇した。実用鉄鉱石より発生する融液組成でも液相粘度はAl₂O₃やSiO₂の含有量に依存した。

(2) 飯田らの粘度推算式を基に、Fe₂O₃-CaO-SiO₂系の低融点組成に対する固有係数を提案し、液相組成からの粘度の定性的な評価が可能となった。

(3) Fe₂O₃-CaO-SiO₂の3成分系について、1300°Cでの固液共存相の粘度分布を、粘度推算式および、懸濁液の粘度式から求め、焼結初期生成融液の流動性を評価した。

記号

η	: 融液の粘度測定値	(Pa s)
μ	: 融液の粘度	(Pa s)
μ_L	: 液相の粘度	(Pa s)
μ_0	: 仮想液体の粘度	(Pa s)
μ_{0i}	: 成分 <i>i</i> の仮想液体の粘度	(Pa s)

B_i	: 塩基度指数	(-)
B_i^*	: 修正した塩基度指標	(-)
W_i	: 成分 <i>i</i> の重量分率	(-)
X_i	: 成分 <i>i</i> のモル分率	(-)
S	: 固相の体積比率	(-)
ϕ_{vc}	: 固体の最高容積濃度	(-)
T	: 温度	(K)
α_i	: 成分 <i>i</i> の固有係数	(-)
$\alpha_{Al_2O_3}^*$: Al ₂ O ₃ の修正した固有係数	(-)

添え字

i	: 成分	(=Fe ₂ O ₃ (aci.), CaO, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO)
-----	------	--

文 献

- 1) Y.Hida, J.Okazaki, K.Ito and M.Sasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1893.
- 2) M.Matsumura and T.Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1065.
- 3) M.Hoshi and T.Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 137.
- 4) T.Haga, S.Kasama, T.Kozono and N.Ogata: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 981.
- 5) E.Kasai, Y.Sakano and T.Nakamura: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 136.
- 6) T.Haga, Y.Oshio, K.Nakamura, T.Kozono and S.Kamikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 103.
- 7) T.Haga, Y.Oshio, Y.Hida, H.Fukuda and N.Ogata: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 233.
- 8) T.Kawaguchi, K.Kuriyama, S.Sato and K.Takata: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1642.
- 9) I.Shigaki, M.Sawada, K.Yoshioka and T.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 1880.
- 10) M.Nakano, S.Kasama and Y.Hosotani: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 711.
- 11) K.Seki and F.Oeters: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **24** (1984), 445.
- 12) T.Yasukouchi, K.Nakashima and K.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 571.
- 13) T.Iida, H.Sakai, Y.Kita and K.Shigeno: *ISIJ Int.*, **40** (2000), S110.
- 14) S.Sumita, T.Mimori, K.Morinaga and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, (1980), 94.
- 15) N.Hori, Y.Saito, K.Nakashima and K.Mori: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 797.
- 16) H.Soma, M.Wajima, Y.Hosotani and K.Tashiro: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2200.
- 17) T.Inazumi: *Koubutsukougaku*, Asakurashoten, Tokyo, (1976), 199.
- 18) R.Roth, M.Clevinger and D.Mckenna: *Phase Diagram for Ceramists*, Vol. 1, American Ceramic Society, Columbus, (1964), 228.
- 19) M.Nakamoto, J.Lee, T.Tanaka and T.Usui: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1021.
- 20) A.Einstein: *Ann Phys.*, **19** (1906), 286.
- 21) J.Robinson: *J. Phys. Colloid Chem.*, **53** (1949), 1042.
- 22) Y.Mori and T.Ototake: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **20** (1956), 488.
- 23) S.Yagi and T.Ototake: *Kogyo-Kagaku-Zasshi*, **61** (1958), 267.
- 24) K.C.Mills: *Slag Atlas*, 2nd ed., Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Verlag Stahleisen GmbH, D-Dusseldorf, (1995), 321.
- 25) R.I.Gulyaeva, S.N.Shin, P.A.Kuznetsov and A.I.Okunev: *Melts*, **4** (1990), No. 2, 80.
- 26) *Handbook of Iron Steel*, 4th ed., Vol. 1, ed. by ISIJ, Maruzen, Tokyo, (2002), 7.3.4.