

光学的性質：正方晶形に属し、多くは樹枝状晶としてガラス中に晶出していて、反射光下ではガラス質スラグより明るいが、カルシューム・フェライトよりは暗い。透過薄片試料では緑色-黄褐色の多色性を有し、屈折率はかなり高い。(Ca₂Fe³⁺AlSiO₇で N_D=1.726, N_E=1.723)

腐食性：HCl (1:1, 60°C, 1 min) により周囲のガラス質スラグが腐食されるため、鉄ゲーレナイトに特有の黄褐色が内部反射として認められるようになる。

3.3 ライム・オリビン (Lime olivine, γ-Ca₂SiO₄)

光学的性質：斜方晶系に属するもので、透過薄片試料では直消光する。無色で細い短冊状として存在する。屈折率および複屈折はフェアライトに較べるとはるかに低いが、鉄ゲーレナイトに較べるとやや高い。(N_P=1.717, N_G=1.735, N_G-N_P=0.018)。

3.4 カルシフェラス・マグネタイト (Calciferous magnetite, (Fe, Ca)Fe₂O₄)

光学的性質：マグネタイトの項に準ずる。

腐食性：HCl (1:1, 60°C, 1 min) で {111} に平行な多数の直線状腐食溝を生ずるのでマグネタイトと区別できる。

4. 組織写真

上の識別法の参考とするため、各々に対応した組織写真的選定を行なつたが、その代表例を示すと次のとくである。

4.1 2元系 Calcium ferrite

この中、2CaO·Fe₂O₃ は他のものに比べて暗色を呈し、やや round な塊状で存在するので、その識別は容易である(Photo. 1 a)。

CaO·Fe₂O₃ は Photo. 1 b に示すような短冊状の自形結晶と明るい色調とからある程度の推定はつくが、これと CaO·2Fe₂O₃ との識別は、正確には Micro analyser 等の他の同定手段の併用によることが望ましい。

4.2 3元系 Calcium ferrite

いずれも温 HCl に侵され、直線状、蛇行状あるいは両方が同時に現われるような腐食溝を生ずる (Photo. 1 c, d)。

4.3 Iron gehlenite

Photo. 1 e はそのデンドライトを示す透過組織で、Photo. 1 f は同じくその反射組織を示す。この Iron gehlenite は Calcium ferrite とは共存せず、従つて Table 2 の試料中石灰石添加 5% のものに最も多く、15% 添加のものではその量は極めて少ない。

4.4 Lime olivine

塩基度の高い試料に多く存在するが、試料 2·0A と 2·0B とでは、A すなわち SiO₂ の高い方に多い (Photo. 1 g)。

4.5 Calciferous magnetite

これも塩基度が高くなると共に増加し、主に Calcium ferrite に包まれた形で存在する (Photo. 1 h)。

なお次の 2 種はその量が非常に少ないので、識別法にはあげていないが、参考として写真集の中に組み入れられている。

4.6 Free lime (CaO)

Free lime は

1) 石灰石の解離生成物として残留する場合

2) 造済成分として溶融した後晶出する場合

の二通りがあると考えられるが、標準試料においては 1) に属するものが極少量、塩基度 2·0 以上の場合に存在している。一般に青味を帯びた不規則な塊状となつて存在しているが、Calcium ferrite より反射度やや低く、青味が強い (Photo. 1 i)。

4.7 Hedenbergite (CaFeSi₂O₆)

透過薄片試料で、緑色-黄緑色ないし黄褐色の多色性が著しく、また斜消光する。焼結鉱の酸化度いかんによつて、その生成量も異なるものと考えられるが、標準試料中では、塩基度 2·5A 試料に少量見出される。

5. 結 言

以上、焼結鉱組織小委員会において制定された石灰焼結鉱の組織識別法について、その研究経過、判定法、ならびに代表的な組織写真について説明した。

長期間、関係各分野で、協力していただいた各位に対し、深く謝意を表する。

622,785, 622,355, 1

(13) 焼結におよぼす石灰石性状の影響

八幡製鉄、技術研究所

工博 石光 章利・工博 井田 四郎

鈴木 明・○川頭 正彦

Relations between the Characteristics of Limestone and Sintering Procedures.

Dr. Akitoshi ISHIMITSU, Dr. Shirō IIDA,
Akira SUZUKI and Masahiko KAWAZU.

1. 緒 言

自溶性焼結鉱の製造に関しては、これまで多くの研究が発表されているが、焼結原料に配合する石灰石の結晶粒度の大小が焼結性におよぼす影響についてはあまり検討されていない。そこで微晶質石灰石として津久見石灰石、結晶質石灰石として吉原石灰石を選び、両者の特性を机上および焼結試験の両面から比較検討を行なつた。

2. 試験方法

両石灰石について化学分析、顕微鏡組織、ミクロストレンジングス、破碎試験、熱天秤による熱分解試験、示差熱分析装置による吸熱量の測定および試験焼結鍋 (30 kg, 5 kg) による焼結性の試験を行なつた。なお熱天秤は島津式熱天秤、示差熱分析装置は英弘式示差熱分析装置を使用した。また破碎試験は 20~60 mm にそろえた両石灰石を 30 kg とり、これを反撓粉碎機にかけて 15 min 破碎し、破碎後の粒度分布より測定することによつた。

3. 試験結果および考察

3.1 化学分析および顕微鏡組織

Table 1 に化学分析、Photo. 1 に顕微鏡組織を示す。化学分析の結果では吉原石灰石がやや純度が高い。顕微鏡組織については明らかに吉原石灰石は結晶質で、津久見石灰石は微晶質となつてゐる。結晶粒度を粗粒 (100 μ 以上), 中粒 (10~100 μ), 微粒 (10 μ 以下), に区分すると、吉原石灰石は 400 μ 程度のものが大部分をしめているのに対して、津久見石灰石はほぼ粒径が 5 μ となつておらず、かつ結晶の粒界を明確に認めることが困難なほ

Table 1. Chemical analyses of Yoshihara and Tsukumi limestones.

| Specimens | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | T. Fe | Mn | P | S | Ig. loss |
|-----------|-------|------------------|--------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Yoshihara | 55.69 | 0.14 | 0.01 | 0.22 | 0.01 | 0.004 | 0.002 | — | — |
| Tsukumi | 54.42 | 0.30 | 0.20 | 0.82 | 0.36 | 0.01 | 0.146 | 0.016 | 42.80 |

Table 2. Size distributions after crushing, and Micro-strength.

| Specimens | Size distributions (%) | | | | | | | | | | Micro-strength (%) |
|-----------|------------------------|------|------|------|-------|---------|-----------|-------------|--------|---------|--------------------|
| | +5 mm | 5~3 | 3~2 | 2~1 | 1~0.5 | 0.5~0.3 | 0.3~0.125 | 0.125~0.062 | -0.062 | Average | |
| Yoshihara | 0 | 2.5 | 1.6 | 2.7 | 8.1 | 34.3 | 31.2 | 12.7 | 6.9 | 0.46 | 19.4 |
| Tsukumi | 0 | 14.7 | 12.4 | 24.7 | 17.5 | 14.6 | 7.7 | 3.6 | 4.8 | 1.48 | 80.0 |

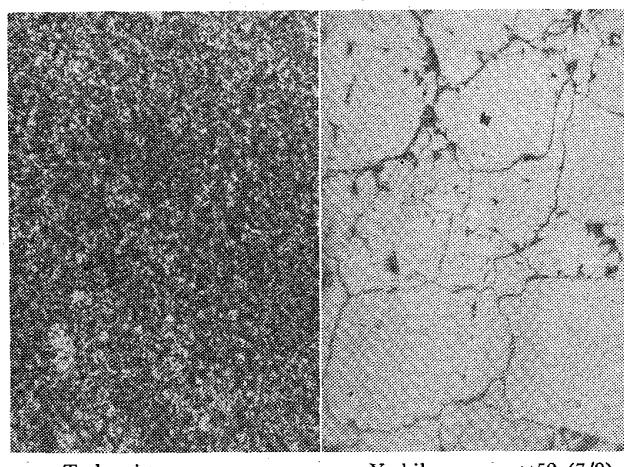


Photo. 1. Microstructures of limestones from Yoshihara and Tsukumi.

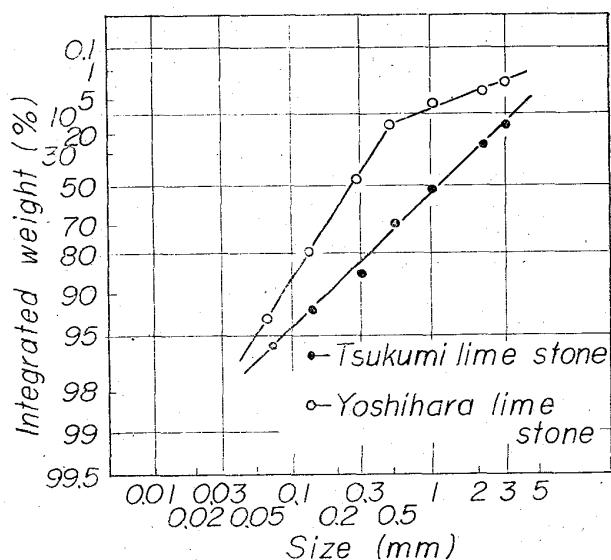


Fig. 1. Rosin-Rammler-Bennett size distribution curves.

どの微晶となつてることが知られた。

3.2 破碎試験およびミクロストレンジス

Table 2 に破碎後の粒度分布を、そして Fig. 1 に

Table 3. Thermal characteristics of limestones.

| | Beginning temperature of dissociation (°C) | End temperature of dissociation (°C) | Heat absorption (cal/g) |
|------------------------------------|--|--------------------------------------|-------------------------|
| Tsukumi limestone | 750 | 960 | 392 |
| Yoshihara limestone | 740 | 950 | 385 |
| CaCO ₃ chemical reagent | 680 | 930 | — |

Table 2 より求めた Rosin-Rammler-Bennett 粒度分布図を示す。これによると両石灰石の相違点は次のとおりである。

(1) 破碎後の平均粒度では津久見石灰石は 1.48 mm、吉原石灰石は 0.46 mm で微晶質の津久見石灰石の方が微粉碎されにくことがわかる。

(2) Rosin-Rammler-Bennett 分布図によると、津久見石灰石は 0.06~5 mm は一直線となつてゐるのにに対し、吉原石灰石では 0.06~0.5 mm と 0.5~5 mm の範囲内で、それぞれ直線を示し全般的にみると折れた線となつてゐる。そのうえ 0.06~0.5 mm 範囲のものが 80 %以上も存在し、0.5~5 mm のものも若干存在しているという特色を示してゐる。

(3) ミクロストレンジスでは津久見石灰石は吉原石灰石に比較して非常に高い。ミクロストレンジスは一応石灰石の本質的な硬さを示すとみてさしつかえないのと、本質的な硬さの面でも津久見石灰石のほうが高いことがわかる。

すなわち今回の調査範囲内では微晶質石灰石は結晶質のものよりマクロおよびミクロ的な強度とも大であるといえる。

3.3 熱分解および吸熱量

Table 3 に熱天秤による熱分解温度、示差熱分析装置による吸熱量の比較を示した。また比較のため化学試薬 CaCO₃ についても測定した。

3.3.1 热分解

3種の石灰石の分解開始温度、および最高分解温度を比較すると、津久見石灰石が分解開始温度および最高分解温度ともに最も高温側にあり、化学試薬 CaCO₃ が最

Table 4. Size distributions of limestones used for sintering tests.

| Size (mm) | +5 | 5 | 2 | 1 | 0.5 | 0.25 | 0.125 | -0.062 | Average |
|--------------|----|---|------|------|-------|-------|-------|--------|---------|
| | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | ~ | |
| | 2 | 1 | 0.50 | 0.25 | 0.125 | 0.062 | | | |

| Weight (%) | 0 | 22.6 | 30.2 | 18.9 | 10.7 | 6.8 | 3.8 | 7.0 | 1.44 |
|---------------|---|------|------|------|------|-----|-----|-----|------|
| | | | | | | | | | |

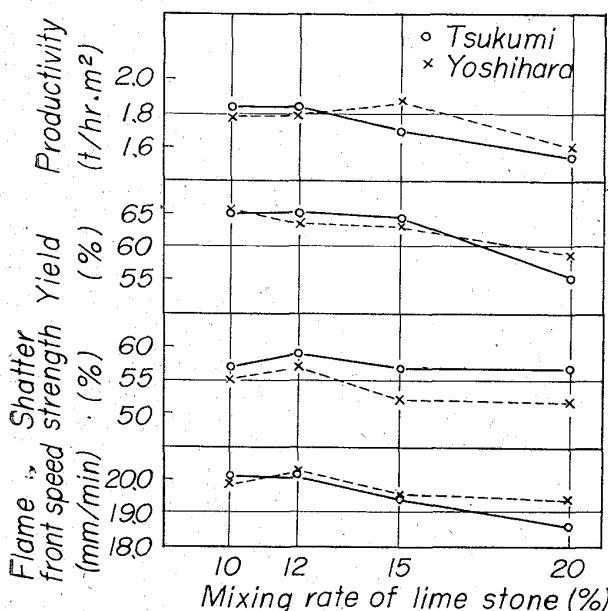


Fig. 2. Effect of Tsukumi and Yoshihara lime stone on sintering procedure.

Table 5. Results of sintering tests.

| Test pan capacity(kg) | Size of limestone (mm) | Yield (%) | | Shatter strength (%) | | Sintering time(min) | Productivity (t/hr.m²) |
|-----------------------|------------------------|-----------|-------|----------------------|-------|---------------------|------------------------|
| | | mm >10 | mm >5 | mm >10 | mm >5 | | |
| 5 | <5 | 63.8 | 80.0 | 62.5 | 88.0 | 14.5 | 1.834 |
| | 5~2 | 63.8 | 80.9 | 55.1 | 85.4 | 12.3 | 2.218 |
| | 5~0.15 | 58.4 | 76.7 | 60.7 | 90.4 | 14.2 | 1.828 |
| | <1 | 72.8 | 86.6 | 69.2 | 91.4 | 16.3 | 1.754 |
| 30 | 5~3 | 77.6 | 90.6 | 70.5 | 82.8 | 13.4 | 1.896 |
| | 3~1 | 73.8 | 85.5 | 72.0 | 85.4 | 13.4 | 1.733 |
| | <1 | 70.1 | 83.7 | 76.6 | 85.8 | 15.9 | 1.424 |

も低く吉原石灰石はその中間に位している。前述の化学分析とこの事実から判断すると、純度の高い石灰石は純度の低いものより比較的の低温度に分解開始温度、および最高分解温度が存在するのではないかと推察される。

3.3.2 吸熱量

3種の石灰石の示差熱分析装置による分解開始温度、および最高分解温度の傾向は上記熱天秤の結果とよく符合している。また3種の石灰石とも吸熱反応が分解開始温度から最高分解温度までの間に示されている傾向は同じである。今この吸熱反応における吸熱量を算出すると、両石灰石の吸熱量はTable 3に示すとおりとなる。

Table 3より津久見石灰石がやや吉原石灰石より吸熱量が多いことがわかる。以上の結果より微晶質石灰石の分解開始温度は結晶質石灰石より高温側にあり、吸熱量は少し大となる特色が認められた。

3.4 烧結鉱製造面からみた特性

3.4.1 第1次試験

焼結における微晶質石灰石と結晶質石灰石の差を検討するため、両石灰石の粒度分布をTable 4に示すようにそろえ、配合割合を変化させて小型試験鍋(5kg, 100mm²)による試験焼結を行なつた。試験結果はFig. 2に示すとおりで両石灰石とも粒度が同じであれば配合割合にかかわりなく、焼結にはほとんど差を生じないものと見てよい。

3.4.2 第2次試験

第1次試験で石灰石の粉碎粒度が同じであれば、微晶質および結晶質にかかわらず焼結に差を生じないことが判明したので、さらに石灰石の粉碎粒度の焼結におよぼす影響を検討した。

石灰石は微晶質の津久見石灰石を使用し、粒度は<5mm, 5~3mm, 5~2mm, 5~0.15mm, 3~1mm, <1mm の6水準とし、これらの石灰石を焼結原料中に12%(塩基度1.3)配合し、5kgおよび30kg試験鍋(300mm²)で試験焼結を行なつた。試験結果をTable 5に示す。5kg試験鍋、30kg試験鍋とも生産性は粗粒の場合が高く微粒になると急速な低下を示し、落下強度は逆に粗粒の場合が低く微粒になるほど向上してくる。30kg試験鍋による結果では落下強度指数を+5mmにとると3~1mmと<1mmはほぼ同程度となつてるので、石灰石の粒度は生産性を考えた場合3~1mmが適当であると推定され、このことより結晶質石灰石は破碎時に微粉化する傾向を有するため、現在のところ焼結用としては好ましくないといふことができる。

4. 結 言

自溶性焼結鉱の製造に使用する石灰石について、結晶質と微晶質の差を検討した。結果を結合すると、石灰石は結晶質と微晶質とでは多少の性状上の差異が認められ、また焼結鉱製造面では両石灰石とも3~1mmの粒度の場合が最適粉碎粒度であることが判明した。しかし両石灰石の特性の1つとして結晶質は微晶質よりも破碎に際して微粉になりやすいので、適正破碎粒度に目標をおいた場合、本試験の結果では微晶質の方が好ましいと判断した。