

論 文

東田第4高炉シャフト部炉壁付着物の
鉱物組成と生成について*

佐々木 稔**・中 沢 孝 夫**

On the Mineral Composition and the Formation
of the Scaffold at the Shaft of Higashida No 4 BF

Minoru SASAKI and Takao NAKAZAWA

Synopsis:

The mineral composition and texture of the scaffold sample, taken from the shaft of Higashida No 4 BF were examined and the formation mechanism of the scaffold was discussed. Determined minerals were wüstite, α' -dicalcium silicate, periclase, merwinite, sulfide, carbon, potassium magnesium aluminium silicate and alkali aluminium silicate. The latter two were regarded to be new species. In the loose part of the scaffold considerable amounts of dicalcium silicate and potassium magnesium aluminium silicate and in the dense part large quantities of merwinite and alkali aluminium silicate were found. The formation process of this scaffold is discussed as follows: The particles of dicalcium silicate, potassium magnesium aluminium silicate, periclase and some sorts of minerals in the system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, which are not directly originated from the charged materials, are deposited on the wall of the furnace together with iron oxide particles. After the temperature is elevated, the accumulated mass of the mineral particles changes to a dense body by sintering with the generated liquid of the system of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, and at the final stage of sintering merwinite and alkali aluminium silicate come to compose mainly of the scaffold.

(Received Mar. 22, 1968)

1. 緒 言

高炉操業技術の進歩に伴い、最近とくに炉内付着物が与える影響について大きな関心が払われるようになってきたが、それとともにいろいろな角度から付着物の生成原因を究明するための努力がなされている¹⁾²⁾。

さて、高炉内付着物は金属鉄や炭素質のものを含んではいるが、主体は珪酸塩と酸化物から成り、一種の鉱物試料といえるものである。したがって、その鉱物組成と組織を明らかにすることにより、付着物の生成機構を解明するのも可能と思われる。この面からの研究結果も若干報告されているが^{3)~5)}、鉱物の同定が主としてX線回折粉末法で行なわれているために正確なものとはいえず、さらに付着物の組織の検討にいたってはまったくなされていない。

著者らは最近の進んだ手段を用いてシャフト部で採取された珪酸塩質付着物の鉱物組成と組織を調べ、付着物

の生成機構について新しい知見を得ることができた。以下にそれを報告する。

2. 実験試料および方法

本付着物試料は、昭和40年12月25日にシャフト部中段で採取された、長さ 650 mm、直径 100 mmのボーリング試料である。その性状については、すでに小菅ら⁶⁾によつて報告されている。

ボーリング試料は 50 mm ごとに 13 等分し、炉軸側から順に番号を付した。各分割試料の化学組成は Table 1 に示した。

分割したそれぞれの試料 (No 13試料を除く) について、厚さ約 10 μ の研磨薄片をつくり、組織の綿密な観

* 昭和42年4月本会講演大会にて発表
昭和43年2月22日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所

Table 1. Chemical composition of the scaffold in the middle level of Higashida No 4 BF shaft.

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Component													
T.Fe	37.3	28.7	39.1	42.5	42.8	62.2	66.9	66.8	62.3	54.7	45.6	25.7	37.9
M.Fe	31.5	25.6	33.3	38.0	35.1	52.4	60.5	59.1	58.5	53.8	41.9	15.3	21.0
FeO	2.9	3.9	4.4	4.7	2.1	8.4	5.6	7.3	1.9	0.14	1.0	2.9	6.7
Fe ₂ O ₃	4.9	0.57	3.5	1.6	8.1	5.1	2.2	3.4	2.1	1.1	3.9	10.9	15.7
C	0.60	0.63	0.68	0.50	0.78	0.60	0.45	0.50	0.63	0.65	0.75	1.75	1.00
S	0.567	1.171	0.941	1.550	0.705	0.485	0.413	0.295	0.418	0.269	0.187	0.067	0.031
ZnO	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05	0.07	0.02	0.03	0.05	0.07
PbO	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.11	0.08	0.11
MnO	0.79	0.92	0.73	0.92	0.98	0.79	0.55	0.61	0.73	0.92	0.73	0.06	trace
SiO ₂	16.6	19.2	16.2	13.9	14.8	8.8	8.5	10.0	9.9	12.6	13.9	17.0	15.9
CaO	12.4	14.8	11.9	11.9	14.8	7.0	6.6	8.7	8.1	11.0	13.9	29.1	16.2
MgO	3.0	3.8	3.5	3.1	3.0	1.9	1.7	1.9	1.5	1.7	2.2	3.7	2.2
Al ₂ O ₃	7.6	6.7	5.4	6.1	4.6	3.9	3.4	3.7	3.3	4.0	5.5	4.1	7.3
K ₂ O	9.00	9.00	7.00	6.25	5.20	4.75	4.33	4.33	5.00	6.50	6.50	4.75	7.00
Na ₂ O	5.00	5.00	4.15	4.28	3.50	1.65	1.55	1.83	1.78	2.70	2.70	1.35	0.55
(MgO)/(Al ₂ O ₃)	0.99	1.4	1.6	1.3	1.6	1.2	1.3	1.3	1.3	1.2	1.1	1.0	0.78
(K ₂ O)/(Al ₂ O ₃)	1.3	1.4	1.4	1.1	1.2	1.3	1.4	1.3	1.7	1.8	1.3	1.3	1.4
(Na ₂ O)/(Al ₂ O ₃)	1.7	1.2	1.3	1.2	1.3	0.70	0.75	0.81	0.81	1.1	0.8	0.54	0.12
(alkali)/(Al ₂ O ₃)	2.4	2.7	2.7	2.3	2.5	2.0	2.1	2.1	2.5	2.9	2.1	1.8	1.2
(CaO)/MgO	3.0	2.8	2.4	2.8	3.5	2.7	2.8	3.3	3.9	4.7	4.5	5.6	5.3



1) Thin section of No 5 sample
2) " " No 12 sample

Photo. 1. Macrostructures of the scaffold samples (by transmission light).

察を行なうとともに、構成鉱物のおもなものをX線マイクロアナライザーで分析し組成を調べた。別に粉碎した各試料を磁選して除鉄し、X線回折を行なつた。各試料の鉱物組成は、これらの結果を総合して決定した。なお、構成鉱物の含有量についても、薄片の観察をもとにしてその多少を推定した。

3. 実験結果および考察

3.1 試料付着物の構成鉱物

試料付着物は、ほとんどの部分が金属鉄と結晶質の鉱物から成っているが、一部に1 μ 以下の微粒あるいは非晶質の珪酸塩鉱物から形成されているところもある。結晶質の鉱物としては wüstite, dicalcium silicate, periclase, merwinite, 新鉱物と思われる potassium magnesium aluminium silicate と alkali aluminium silicate が見い出された。そのほかごく少量ではあるが, sulfide, carbon, コークスなどが認められた。以下に、これらの鉱物の同定結果と付着物中での存在状態について述べる。

3.1.1 Wüstite と金属鉄

Photo. 1 に代表的試料の薄片の低倍率透過写真を示したが、これから付着物中での wüstite と金属鉄粒子の組織的特徴がよくわかる。不透明粒子は wüstite と金属鉄、地の透明部分は主として珪酸塩である。No 5試料においては、不透明粒子が10 μ mに近い大きさの密集体をつくっている。

のが注目される。炉壁側に近い No 12試料では、不透明粒子は層状に細長く配列しており、しかもその配列方向は炉壁面にほぼ平行に近い。

No 12試料の細長く配列した不透明粒子群の顕微鏡組織を Photo. 2 に示した。この試料で炉壁にもつとも近い部分が Photo. 2 (1) であるが、ここでは数 10μ の

wüstite の結晶が密集して存在しており、しかもこれらの結晶の晶癖は明りように出ている。一方、金属鉄は Photo. 2(2) に示されるように、wüstite の結晶の周辺から析出するのではなく wüstite 粒子の中心から生成している。このような wüstite の存在状態と金属化は、本付着物において特徴的なものである。

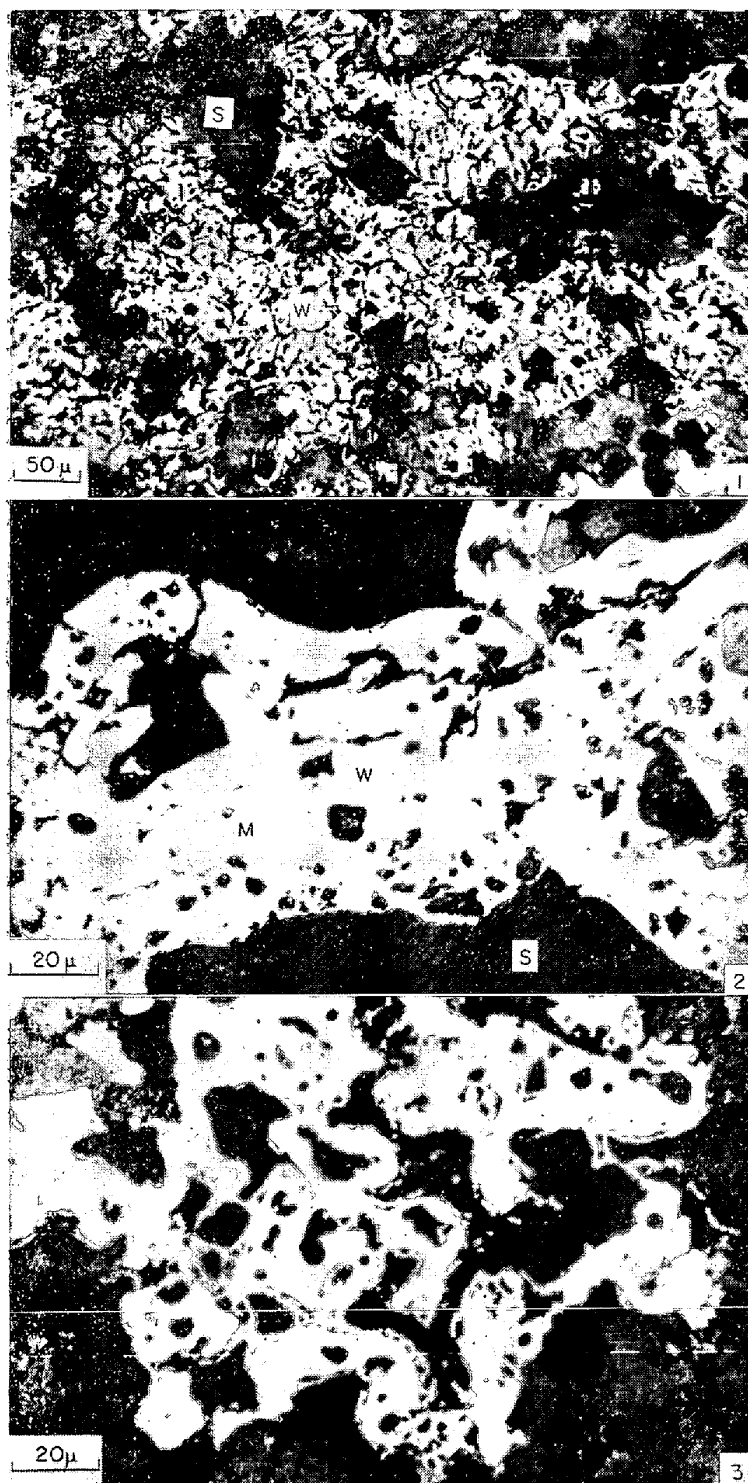
還元が進んでほとんど金属化した粒子は Photo. 2 (3) に示されるように、断面がアメーバーに似た形状を呈している。粒子の表面には薄層状の灰色部分が存在するが、透過光で観察すると微粒の不透明鉱物と白色鉱物の混在しているのが認められるので、この薄層部は wüstite と silicate の凝集体であることがわかった。

Wüstite と金属鉄粒子が以上のような構造をとる原因は、酸化鉄と周囲の珪酸塩から低融点のスラグが生成したことにある。すなわち、付着した酸化鉄粒子（これは hematite あるいは magnetite であろうが）が還元される過程で周囲のアルカリを含んだ珪酸塩と反応し、Fig. 1 から推定されるように、融点の低いスラグが生成する。しかも、この融液は酸化鉄との濡れがよいために、酸化鉄粒子の結晶粒界を破断して多数の小粒子に分けてしまう。そして、付着物が装入物によって炉壁面に垂直な強い圧力を受けて圧密化されるときに、これらの分割された小粒子は壁面に平行に細長く連なるであろう。一方、wüstite から金属鉄が析出し凝集する過程においては、同時に周囲のスラグ融液を介しての溶解析出機構にもとづく wüstite の結晶成長が進むので、結局金属鉄の小粒を内包した wüstite 粒子が形成され、さらに還元が進行すると金属鉄粒子が連結して、全体としてアメーバー状の大粒子になると考えられる。

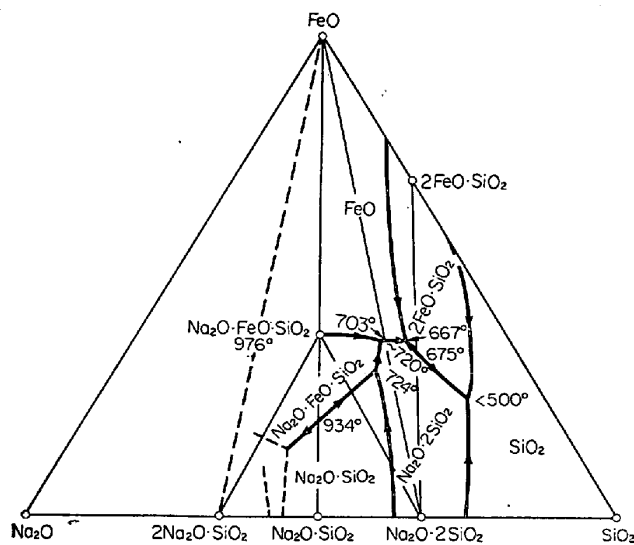
3.1.2 Dicalcium silicate

Dicalcium silicate は bredigite (α' -type) で存在し、どの分割試料中에서도見出される。その存在状態から高結晶度の大粒子、周辺から変質し始めている粒子、他鉱物間に介在する silicate glass と共存する微粒子の3種に大別される。

Photo. 3 には高結晶度の大粒子を示したが、dicalcium silicate は長さ 100μ 以上の葉片状粒子で、複屈折率はかなり大きい。これらの粒子のいくつかをX線マイクロアナライザーで分析したが、検出された元素は Ca と Si だけであり、純粋な calcium silicate であることがわかった。しかし、このように大きな粒子は、No12 試料で見



M) Metallic iron W) Wüstite S) Silicate matrix
Photo. 2. Wüstite and metallic iron particles in the scaffold sample (No 12).

Fig. 1. System $\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$.

い出されるだけであつた。

No 12試料を除く他の分割試料では dicalcium silicate は多かれ少なかれ周辺部が変質しかけた粒子として存在している。その代表的組織を Photo. 4 に示した。中央の dicalcium silicate 粒子は、周辺からやや暗い灰色の鉱物に変わっており、しかも変質した部分には多くの微細空孔が見られる。一方、X線マイクロアナライザーによる走査X線像写真からは、この変質した部分にKが濃縮しているのがわかる。このように dicalcium silicate が変化することは、本付着物の生成、強化機構を検討する上で重要であり、あらためて次節で総合的に考察したい。

第3の、silicate glass と共存する微結晶の dicalcium silicate については、merwinite の項で合わせ述べるこ

Table 2. Results of the X-ray microanalysis of mineral particles.

Mineral	Component	As oxide (%)					
		CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Merwinite		44	3	2	12	nil	37
Potassium magnesium aluminium silicate		nil	30	3	7.4	21	27
Alkali aluminium silicate		nil	27	15	5	24	31

Table 3. Results of X-ray diffraction by powder method.

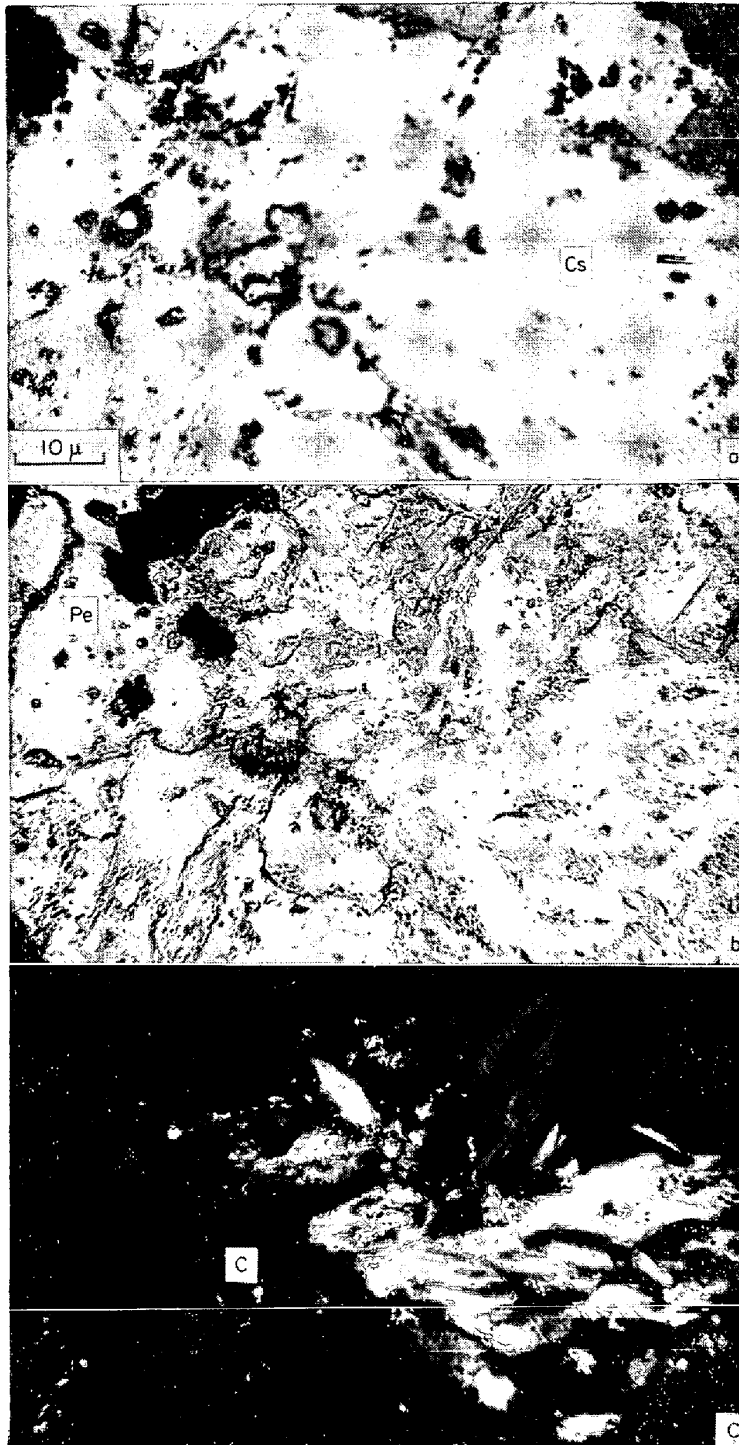
No 1*			No 4*			No 12*		
<i>d</i> Å	I	Ident.	<i>d</i> Å	I	Ident.	<i>d</i> Å	I	Ident.
4.45	w	KMS	5.71	w		4.82	w	
4.35	m		4.44	w		4.37	w	
3.12	w		4.35	m		3.88	w	bre
3.09	w	calcite	3.69	w		3.44	m	bre
2.83	m	mer	3.11	S		3.16	m	bre
2.74	S	KMS	2.99	w		3.05	v S	calcite
2.67	v S	mer	2.85	S	mer	3.01	w	bre
2.61	m		2.74	v S	mer, bre	2.95	w	bre
2.27	w	KMS	2.70	v S	bre	2.77	v S	bre
2.23	m	mer, KMS	2.67	v S	mer	2.70	v S	bre
2.12	m	mer	2.61	S		2.63	w	bre
1.97	S		2.55(D)	w		2.51	S	bre
1.82	m		2.34	S	mer	2.42	w	bre
1.78	w	mer	2.31	w	mer	2.29	m	bre, calcite
1.70	w	mer	2.27	w	bre	2.25	m	bre
1.60	m	mer	2.24	w		2.23	S	
1.57	m	mer, KMS	2.19	w	mer	2.18	w	bre
			2.13	w	mer	2.12	S	bre
			1.97	v S		2.10	m	bre
			1.91(D)	w	mer, bre	1.93	S	bre
			1.82	w		2.90	w	bre
			1.61	w	mer	1.88	m	bre
			1.57	w	mer, bre	1.71	w	bre
			1.53	w	mer, bre			
			1.50	m				
			⋮	⋮				

KMS) potassium magnesium silicate mer) merwinite bre) bredigite * Non-magnetic fraction

とにする。

3.1.3 Calcite

Calcite のほとんどは、Photo. 3 に見られるような、数 μ の微結晶で dicalcium silicate 粒子の周りに分散して存在する。ただし、No 12 試料では数 10 μ 程度の大きな粒子としても見い出される。



a) Reflection b) Transmission c) Ibid., crossed nicols
Pe) Periclase Cs) Dicalcium silicate C) Calcite

Photo. 3. Dicalcium silicate, calcite and periclase particles in the scaffold sample (No 12).

3.1.4 Periclase

Periclase はこれまで付着物中に見い出したという報告はないが、本試料中には 10 μ 程度の小結晶が数多く観察される。しかし、中には 100 μ を越える大粒子もあり、それは No 12 試料でとくに多い。Photo. 3 では dicalcium silicate と共存する数 10 μ の粒子が見られる。

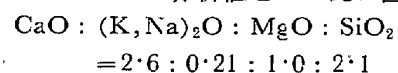
この periclase 粒子は透過色が黄色を帯びているが、X線マイクロアナライザーでこの粒子から少量の Fe が検出されるので、着色の原因は Fe を含むことにあると考えられる。

3.1.5 Merwinite

この付着物ではどの部分にも見い出される鉱物で、ほとんどの場所で大粒子として存在している。その多くは長柱状で、結晶度が高い。しかし No 12 試料では、他の珪酸塩鉱物の小粒を内包した不完全な結晶がほとんどである。Merwinite の結晶のひとつひとつが silicate glass で結合されているのは、きわめて特徴的である。

Photo. 5 には silicate glass で結合されているが結晶成長の十分でない merwinite を示した。Merwinite 粒子の左側に隣接する微粒凝集部は、silicate glass と dicalcium silicate が混在しているものであり、これは直交ニコル下において merwinite よりもはるかに高い retardation を示すことから容易に推定される。X線マイクロアナライザーによつて主要元素の分布状態を調べてみると、微粒凝集部では反射電子線像が暗くしかも Ca の濃度が高いので、この推定の正しさが実証される。

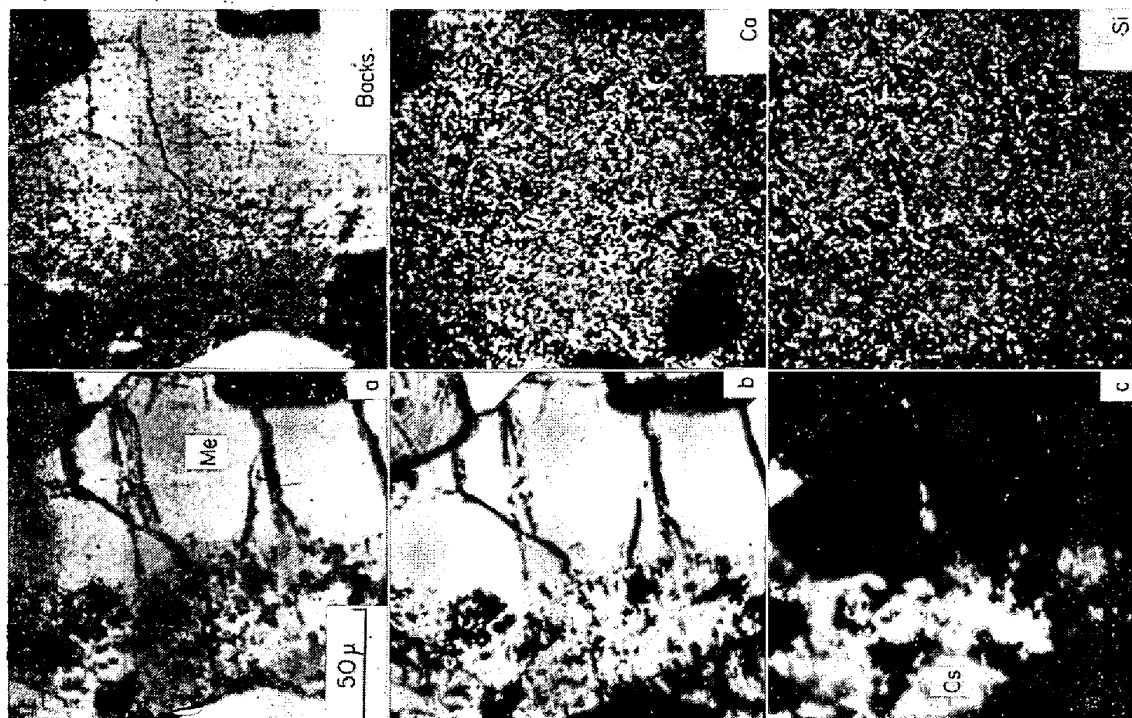
この merwinite を定量分析した結果が Table 2 である。この分析値をモル比に直すと、



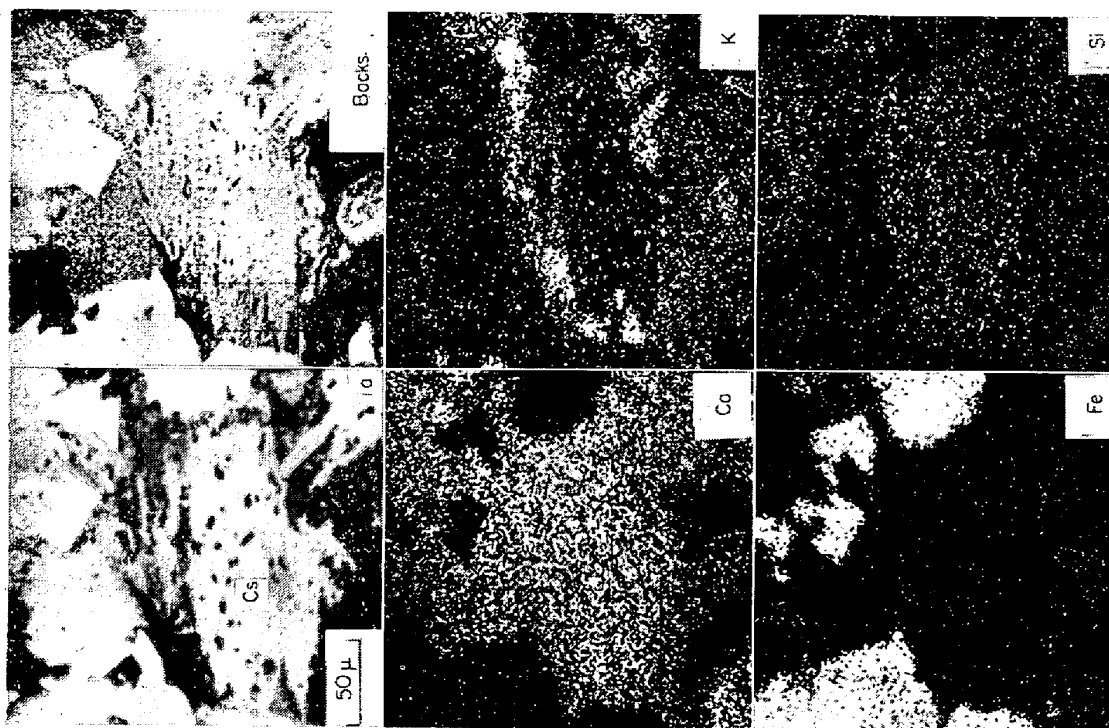
となり、若干量のアルカリを含んだ merwinite (理論組成は $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) であることがわかる。

3.1.6 Potassium magnesium aluminium silicate

炉軸側の先端に近い試料には、20~30 μ の大きさの無色透明で光学等方性の結晶が、かなり多く見い出される。しかし、この鉱物は単体粒子としてよりは、むしろ変質が始まっていくつかの小結晶に分かれた粒子として多く存在する。その例を Photo. 6 に示した。粒子は 100 μ 前後の大きさであり、その間間は暗灰色を呈する silicate glass, および明灰色鉱物が埋めている。透過光の観察から、この粒子には亀裂が入つて小結晶に分かれて



a) Reflection b) Transmission c) Ibid., crossed nicols (Me) Merwinite
Photo. 5. Merwinite particles in the scaffold sample (No 3)
and their scanning images of characteristic X-ray.



a) Reflection Backs.) Backscattered electron image
Photo. 4. Scanning images of characteristic X-ray of a
changed dicalcium silicate particle in the
scaffold sample (No 11).

いること、粒内に不透明の微粒鉱物の存在することがわかる。Photo. 6 に示される組織の一部(囲みの部分)をX線マイクロアナライザーによつて調べた結果がPhoto. 7である。この粒子には、K, Na, Al, Mg, Siが含まれ、粒間の silicate glass からは Na が強く検出されている。反射明灰色の鉱物は硫化鉄であるが、Kとともに

Cも一部に検出されたので、シアン化カリウムの分解物も少量介在していると推定された。

さて、この鉱物の定量分析の結果は Table 2 に示されているが、薄片が薄すぎるためか、あるいは均一相になつていないためか、定量値の総和は100%よりかなり低い。したがつて、この分析値から鉱物の化学組成を決定することはできない。

一方、この鉱物を比較的多く含む No 1 試料をX線回折粉末法によつて調べた結果 (Table 3 (1))では potassium magnesium silicate ($K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$) によく一致する強い回折線が得られている。そして、これに対応する鉱物としては上述の potassium magnesium aluminium silicate 以外には考えられない。

この鉱物は、potassium magnesium silicate と同じ結晶構造(面心立方晶で格子定数が $7.74 \text{ \AA}$)を有するが、 $K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ solid solution ともいうべき種と思われる。しかし end member としての $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ が発見されていない現段階では、この固溶体自身が新種の鉱物と見なされるであろう。

3.1.7 Alkali aluminium silicate

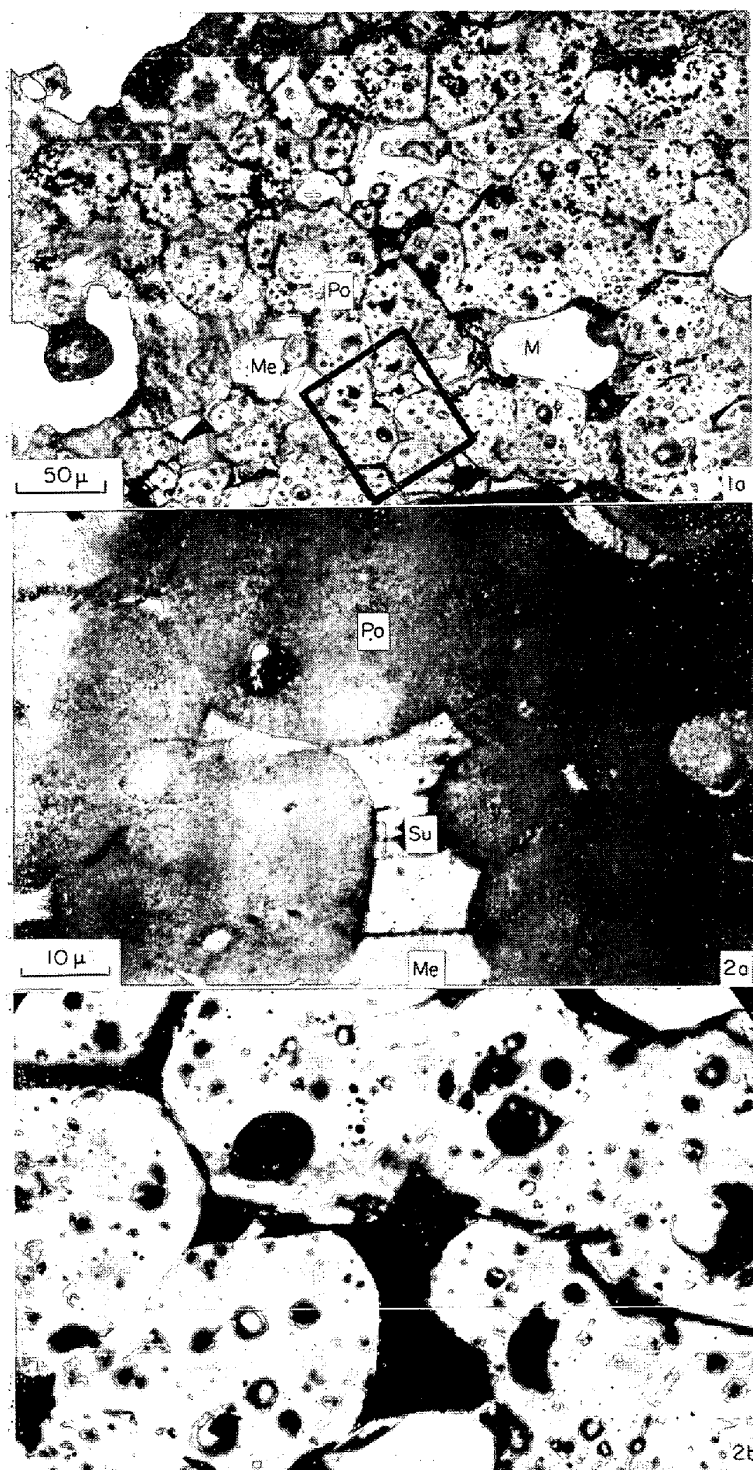
これは、炉軸側先端部の試料を除いては merwinite と並んで、付着物を構成する主要鉱物である。代表的視野を Photo. 8 に示したが、試料中のどこでも微結晶の凝集体として存在する。この結晶は光学等方性で、透過色は無色であるが、Fe や Mn の高いところでは褐色あるいは緑色を帯びて観察される。

X線マイクロアナライザーによる定量結果は Table 2 に示したが、この分析値をモル比に直すと、次のようになる。

$$K_2O : Na_2O : MgO : Al_2O_3 : SiO_2 \\ = 1.2 : 1.1 : 0.5 : 1.0 : 2.2$$

この組成に近い $(K, Na)_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ 系の光学等方性の鉱物は、これまでに記載がない。alkali aluminium silicate ともいうべき新種のものと思われる。

一方、X線回折の結果では、potassium magnesium aluminium silicate が完全に消失し alkali aluminium silicate 粒子が多数生成した試料において数本の不明の強い回折線が残る。Table 4(2)に示したのがそれである。この中の不明の5本の回折線 ($1.82, 1.97, 2.61, 3.11, 4.44 \text{ \AA}$)のほかに、2本の回折線 ($1.57, 2.27 \text{ \AA}$)を選び、体



a) Reflection b) Transmission

Po) Potassium magnesium aluminium silicate Su) Sulfide

Photo. 6. Potassium magnesium aluminium silicate particles in the scaffold sample (No 1).

心立方晶を仮定して格子定数を計算したところ、 $6.24 \sim 6.40 \text{ \AA}$ とかなりよく揃った値が得られた。そこで、強い

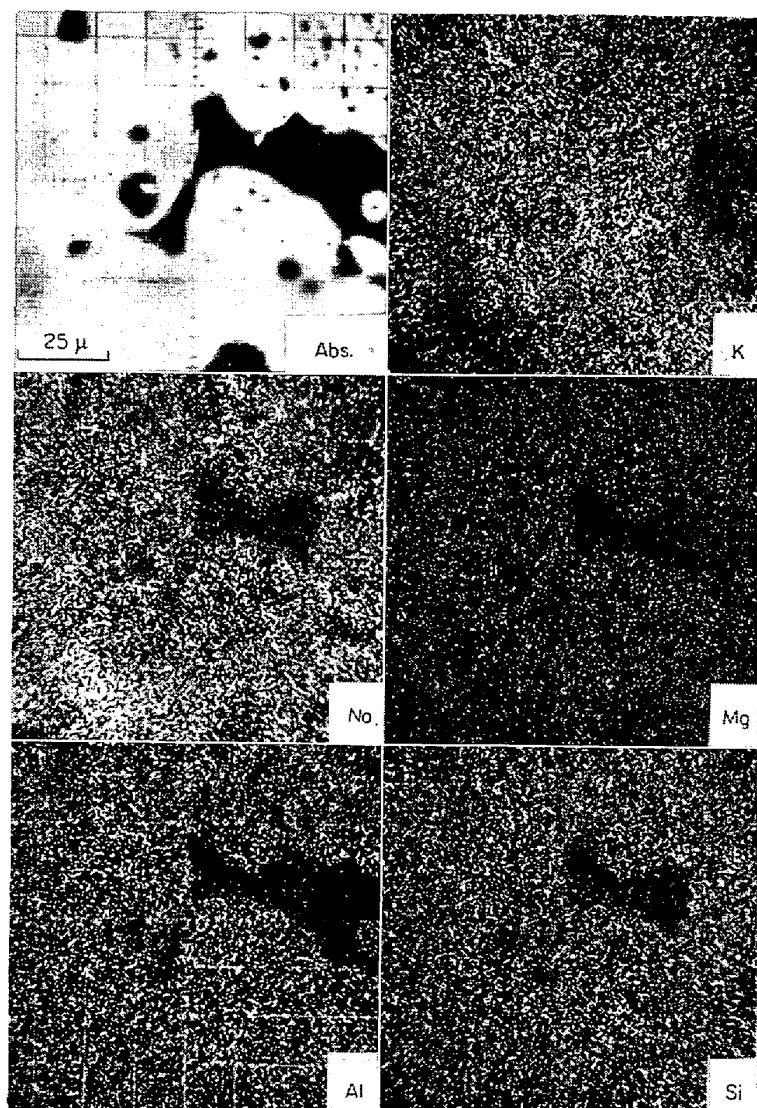
回折線に対応する3個の値の平均値 $6.29 \text{ \AA}$ を、一応この鉱物の格子定数と考えた。

なお、KAHLHÖFER⁹⁾は、炉腹部の耐火物変質層の中に merwinite や他のスラグ構成鉱物と共存する kalio philite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) をX線回折粉末法によつて同定したと述べているが、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系において上述の alkali aluminium silicate に组成的に一番近いこの鉱物は、本付着物試料の中には見い出されなかった。

3.2 付着物の鉱物組成と生成機構

各分割試料の薄片の顕微鏡観察によつて構成鉱物のおおよその含有量を測定した結果をTable 4に示した。どの分割試料においても merwinite と alkali aluminium silicate が多いが、potassium magnesium aluminium silicate は炉軸側試料に、また dicalcium silicate は炉壁側の一部の試料にそれぞれ若干量含まれている。前節で dicalcium silicate が merwinite へ、potassium magnesium aluminium silicate が alkali aluminium silicate に変化することを予想したが、Table 4に見られるこれらの鉱物の量的な関係は、その変化を裏付けている。なお、No 12試料において merwinite がかなり多量に生成しているにもかかわらず dicalcium silicate が残っているが、これについてはあとで考察することにした。

さて、potassium magnesium aluminium silicate も dicalcium silicate も、ともに Na に富む silicate glass に取り囲まれて変質が始まっている。そこで、変化の機構について、次のように推定することができる。すなわち、いくつかの鉱物粒子が炉壁に付着したのち、おそらく温度の



Abs.) Absorbed electron image

Photo. 7. Scanning images of characteristic X-ray of potassium magnesium aluminium silicate.

Table 4. Measures of contents of main minerals in the scaffold samples.

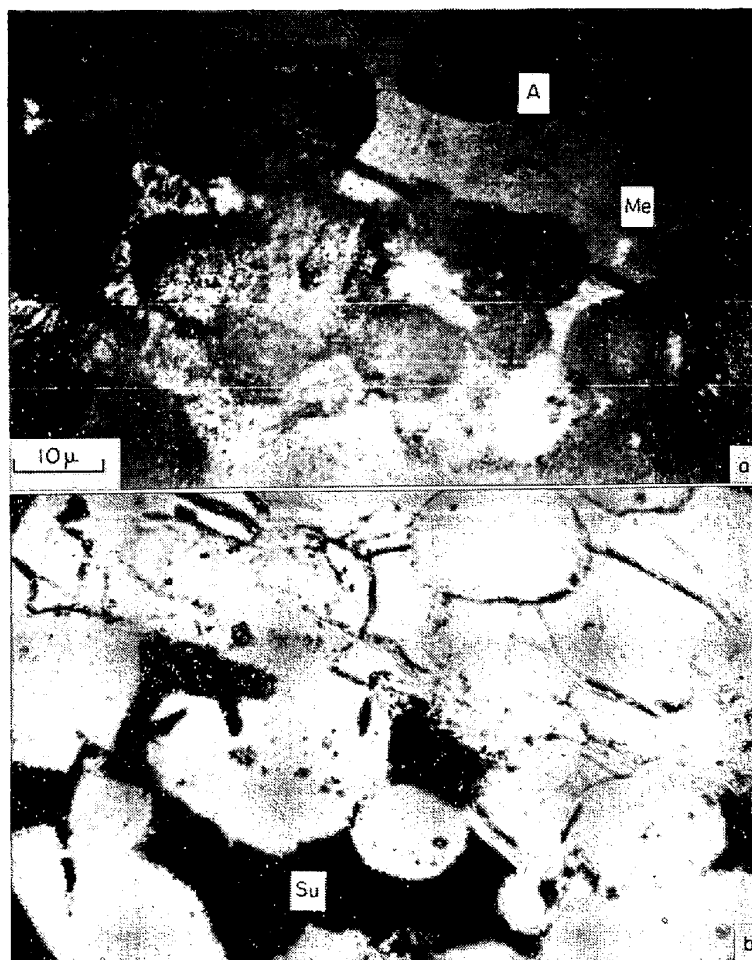
Sample \ Mineral	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Dicalcium silicate	±	±	++	++	+	+	±	+	+	+	+	+++
Merwinite	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Potassium magnesium aluminium silicate	+++	+++	++	±	-	-	-	-	-	±	-	-
Alkali aluminium silicate	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
Periclase	±	±	+	+	-	±	±	-	-	-	+	+
Calcite	±	+	±	±	±	±	±	±	±	±	±	++

-) not detected ±) very small ++) small +++ medium ++++) much +++++) very much

上昇によつて融液を発生し、この融液が付着した鉱物を1つの系に結びつける。そして固液間には新しい相関係が生まれるため、これらの鉱物は異種のものになつていく。この融液は $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系で、potassium magnesium aluminium silicate 粒子はこの融液と反応して alkali aluminium silicate を生成する。一方, dicalcium silicate 粒子は融液を介して MgO 分と SiO_2 分の供給を受け merwinite になると考えられる。しかし、この付着物に適用可能な、特殊な雰囲気の下での多成分系の平衡状態図は作られていないので、相平衡に達したあとの正確な鉱物組成を知ることは、今後の研究に待たなければならないと思われる。

以上の考察で明らかなごとく、付着する鉱物粒子としては potassium magnesium aluminium silicate, dicalcium silicate, periclase が確認されるほか、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のもの (sodium silicate, sodium aluminium silicate, aluminium silicate など) も予想される。これらの鉱物粒子は、高炉装入物の粉そのものでないだけでなく、装入物を起源とするものでさえもない。そして、この結果は、酸化鉄およびコークス以外の炉壁に付着する鉱物粒子は、鉄鉱石に随伴する脈石鉱物あるいは装入した石灰石であろうという従来の推定とはまったく異なるものである。このような特殊な鉱物が粒子状に生成しうるところは、炉内を上昇してくるガス気流の中しかないように思われる。

つぎに、これまでに明らかにされたような鉱物粒子群の付着直後の鉱物組成および相変化後の鉱物組成が、化学組成の面からみて妥当かどうかを検討してみる。Table 1 の下欄には、2成分間のモル比を数組示してある。 $(\text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ は $1.1 \sim 1.8$ の間にあつてかなり一定しているが、 $(\text{Na}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ は 0.12 から 1.7 まで広い範囲で変化している。これらの関係は、potassium magnesium aluminium silicate はこの付着物が厚みを増していつたどの時期にも付着したことを現わしており他方、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の鉱物は、炉壁に近い部分において含ナトリウム鉱物が少なく aluminium silicate の多かつたことを示唆している。 $(\text{MgO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ もいろいろな値を示しているが、若干の分割試料を除けば 1 から 1.6 の間に入つており、含マグネシウム鉱物として potassium magnesium aluminium silicate, periclase などが付着したことを裏書きしている。一方、 $(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ は No 13 試料を除いて 2 から 3 の間にあ



a) Reflection b) Transmission A) Alkali aluminium silicate

Photo. 8. Alkali aluminium silicate particles in the scaffold sample (No 4).

り、 $(\text{CaO})/(\text{MgO})$ は No 1~8 試料ではいずれも 3 前後なので、相変化後に alkali aluminium silicate と merwinite が主要鉱物となるのは、化学組成の面からは無理でないことを示している。なお、No 9 以後の試料では $(\text{CaO})/(\text{MgO})$ がかなり大きくなつていますが、これは相変化が終了してもなお dicalcium silicate が残つている (Table 4) ことから推定されるように、もともとそのような量的関係をもつて鉱物粒子が付着したものと思われる。

さて、これらの鉱物粒子が、これまで考察してきたように上昇ガス気流から供給されるものとすれば、本試料のごとき珪酸塩質付着物の生成は防ぎえないことになる。しかし、たとえ付着したとしても、それが強固なものになるのを避けて、下降する装入物が与える衝撃によつて崩落するのを待つという方法があると考えられる。本付着物の強化機構は、炉壁側と炉軸側の組織を比較することによつて解明される。すなわち、前節で述べたように炉壁側では酸化鉄あるいは金属鉄の小粒子が炉壁面に平行に近く並ぶが、これは、付着した一次の酸化鉄粒子

の周囲でスラグ融液が生成しても珪酸塩の matrix にはそれが発生しないため、付着物の緊密化が液相焼結によらずに、装入物に加える圧力によつて徐々に進むことが原因である。一方、炉軸側で金属鉄小粒子の密集体が付着した一次の酸化鉄粒子の外形をとどめているのは、珪酸塩 matrix の緊密化が急速に進み、そのため装入物の圧力が加わつても粒子を再配列させるには至らなかつたものと考えられる。さらに、これらの試料では merwinite の結晶が十分に成長している事実も考え合わせると、酸化鉄粒子とその他の鉱物粒子が付着したあと直ちにスラグ融液が発生し、液相焼結が全体にわたつて進行したと推定される。付着した鉱物からの融液の発生と凝集した粒子群の間に起こる液相焼結の進行度は、この場合何よりも温度に依存する。したがつて、この炉軸側の付着物は温度の上昇と下降をくり返す条件下で形成されたために急速に緊密で強固な付着物に変わつたと思われる。このように、炉壁面(付着物が成長している場合にはその先端部)付近での温度の上昇と下降のくり返しが付着物を壊れにくいものに成長させるとすれば、その温度をできるだけ一定に保つことが、厚い付着物をつくらぬ有効な方法と考えられる。

4. 結 言

東田第4高炉シャフト部において採取された珪酸塩質付着物の鉱物組成と組織を綿密に調べ、それをもとにこの付着物の生成機構を検討した。

(1) 本付着物中に見い出された鉱物は、金属鉄とコークスを別にして、wüstite, α' -dicalcium silicate, periclase, merwinite, sulfide, carbon, potassium magnesium aluminium silicate および alkali aluminium silicate である。後二者は新種の鉱物と推定された。

(2) 付着物中の焼結が進んだ部分のおもな構成鉱物は merwinite と alkali aluminium silicate であるが、

これらは, dicalcium silicate, potassium magnesium aluminium silicate, periclase などの粒子がナトリウムに富む珪酸塩の融液で1つの系に結びつけられる結果、生成することがわかつた。

(3) 装入物に由来する付着粒子は酸化鉄、金属鉄およびコークスだけであり、それ以外の dicalcium silicate, potassium magnesium aluminium silicate, periclase および $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の鉱物の粒子は、装入物に直接由来しないと考えられた。これらはもともと上昇ガス気流中で生成し、炉壁面に付着したものではないかと思われる。

(4) 付着したあと温度が上昇したため、鉱物粒子の凝集体に液相焼結が起こり、凝集体が急速に緊密で強固な付着物に発達したのではないかと考えられる。

終りにのぞみ、本研究を行なうにあたり、ご指導とご鞭撻を賜つた東北大学三本木貢治教授に深く感謝する。また、有益なご助言をいただいた東京大学湊秀雄助教授ならびに東北大学大森康男助教授に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 鉄鋼協会共同研究会製鉄部会第28回会議資料 (1966)「付着物の成因と対策について」
- 2) J. WILLEMS, et al.: Stahl u. Eisen, 84 (1964), p. 57
- 3) J. H. CHESTERS, et al.: J. Iron Steel Inst., 159 (1948), p. 23
- 4) G. R. RIGBY: ibid., 161 (1949), p. 295
- 5) G. KÄHLHÖFER et al.: Stahl u. Eisen, 85 (1965), p. 189
- 6) 小菅, 児玉, 肥田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1392
- 7) P. T. CARTER and M. IBRAHIM: Phase Diagrams for Ceramists, Ed. by E. M. LEVIN, (1964), p. 177 [Amer. Ceram. Soc.]
- 8) M. SASAKI, T. TAKAHARI and H. HAMADA: Trans. ISIJ, (1968) 4