

焼結鉱中の Calcium Ferrite の生成について*

佐々木 稔**・中 沢 孝 夫**

On the Formation of Calcium Ferrite in Sintered Ore

Minoru SASAKI and Takao NAKAZAWA

Synopsis:

Calcium ferrite phases in the sintered ores whose basicities were about 1.5 were investigated by the polished thin section method and X-ray microanalysis. They were hemicalcium ferrite containing Al_2O_3 of several to ten odd per cent and some of them included the very fine particles of calcium ferrite of ternary system or hematite precipitated in the cooling process. Hemicalcium ferrite was classified in four types, i.e. columnar, long columnar, acicular and dendritic. The formation mechanisms of the particles of each type are as follows: Columnar and long columnar ferrite is formed by the reaction of iron oxide with CaO in molten slag and their shapes depend on firing temperature and cooling rate. Acicular ferrite whose Al_2O_3 content are remarkably high grow from the ash of coarse coke particle. Dendritic ferrite is crystallized from the molten slag whose ratio of CaO to SiO_2 is small. The formation of the particle composed of two kinds of calcium ferrite is related to the change of the oxygen potential of the melt during crystallization.

(Received Feb. 22, 1968)

1. 緒 言

焼結鉱は、広い粒度分布を有するいく種かの鉱物粒子が、温度の急激な上昇と降下ならびに雰囲気ガス組成の変化という条件の下で、融液の発生を伴いつつ反応し、新しい鉱物の生成と融液を介しての鉱粒間の焼結が同時に進んだものである。したがって、その中には、変化あるいは成長のいろいろな段階にある種々の鉱物粒子が含まれていて、複雑な組織を形づくっている。

さて、焼結鉱の製造条件と物性との関連性をより正確に把握するためには、製造の履歴を焼結鉱の細部にわたって知ることが必要になってきているが、その履歴は主要構成鉱物である calcium ferrite にもつとも強く残されていると考えられる。焼結鉱中の calcium ferrite の生成機構の解明にはその精密な同定を必要とするが、こ

の方法についてはこれまで多くの努力が積み重ねられて著しい進歩が遂げられているものの、決して十分な方法になっているとはいえない。著者らは、最近の進んだ手法を用いて calcium ferrite の同定を行ない、それをもとにして calcium ferrite 粒子の生成機構の解明を試みたが、かなり満足すべき結果が得られたので、以下に報告する。

2. 実験方法

実験に供した焼結鉱は、実際に高炉装入物として使用されている塩基度約 1.5 のものである。その化学組成を Table 1 に示す。

焼結鉱の組織、および構成鉱物の光学的性質の観察は厚さを $6\sim 8\mu$ にした研磨薄片によつた。各鉱物の化学組成は、カーボン蒸着した薄片を分析試料にして、X線

Table 1. Chemical composition of sintered ores (wt%).

Component	T.Fe	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Mn	P	S	CaO/ SiO_2
Sintered ore										
Tobata G. W	58.98	8.96	5.07	1.40	7.63	1.11	0.28	0.057	0.004	1.50
Tobata D. L	57.10	8.42	5.92	2.80	8.84	0.72	0.36	0.064	0.010	1.49
Sakai D. L	56.46	9.86	5.17	2.37	8.48	1.64	0.50	0.090	0.004	1.64

* 昭和42年10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

マイクロアナライザーで調べた。X線回折は、 -100me-sh に粉碎した試料を磁選して得た磁着分および非磁着分について行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 Calcium ferrite の同定

$\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系に現われる calcium ferrite については、一般に Fig. 1 に示されるように、3種の2元系の化合物と、4種の3元系化合物とが知られている。ただし、この中の C_3WF_7 は HOLMQUIST⁴⁾が報告しているもので、PHILLIPS and MUAN⁵⁾によれば C_4WF_8 として述べられている。

2元系 calcium ferrite の判定法は従来より多くの研究があるが、3元系については比較的少ない。しかし、最近、浅田、大森、三本木⁶⁾により合成した4種の3元系 calcium ferrite について、光学的性質と腐食液に対する性質が全体的に明らかにされた。この結果にもとづけば、厚さ 10μ 程度の薄片では、 C_4WF_8 を除くほかの3元系はすべて不透明であり、また、 60°C における20% および 50% HCl での腐食によつて C_3WF_7 をほかから区別できることが示されている。

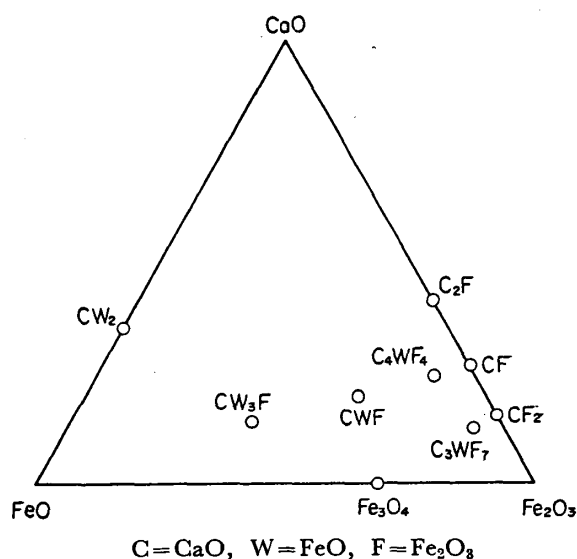


Fig. 1. Phases in $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ system.

さて、試料焼結鉱のX線回折の結果を Table 2 に示したが、非磁着分では、hematite と magnetite のほか三本木、大森ら⁷⁾が合成 hemicalcium ferrite について報告している値にかなりよく一致する回折線が見られる。しかし、 $5.265\text{\AA}$ の回折線は現われず、それに近いものとして $5.12\text{\AA}$ に出ている点が異なる。 $2.57\text{\AA}$ と

Table 2. Result of X-ray diffraction by powder method.

Tobata DL sintered ore						$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$				$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	
Magnetic fraction			Non-magnetic fraction			SANBONGI-OMORI-ASADA ⁷⁾		CHESSIN-TURKDOGAN ⁸⁾		ASADA-OMORI-SANBONGI ⁶⁾	
$d (\text{\AA})$	I	Ident	$d (\text{\AA})$	I	Ident	$d (\text{\AA})$	I	$d (\text{\AA})$	I	$d (\text{\AA})$	I
4.86	m	Mag.	5.12	m	Hemi. (?)	5.265	s	5.136	s b	5.22	20
3.69	m	Hema.	3.88	m				4.946	m	4.86	25
			3.68	s	Hema.						
			3.59	w				3.451	w		
			3.49	w							
3.19	w		3.18	w				3.189	s		
			3.05	w				3.116	m	3.13	20
3.00	w	Hemi.	3.00	m	Hemi.	3.004	s	3.026	m		
2.97	s	Mag.	2.97	m	Mag.			2.966	vsb	2.97	40
			2.89	w	Hemi.	2.889	m	2.862	s		
								2.801	m		
2.78	w	Hemi.	2.77	m	Hemi.	2.774	s				
			2.75	w							
2.70	m	Hema.	2.70	v s	Hema.						
			2.67	w	$\text{C}_3\text{WF}_7(?)$			2.688	m	2.683	50
2.60	w	Hemi.	2.61	m B	Hemi.	2.630	s	2.644	w	2.619	40
			2.57	w	$\text{C}_3\text{WF}_7(?)$	2.612	v s	2.590	v s	2.588	100
2.53	v s	Mag. hema.	2.51	v s	Hema. mag. hemi	2.529	s	2.521	w	2.544	30
			2.46	m				2.473	s		
			2.43	w				2.431	m		
			2.25	w	Hemi.	2.254	m	2.373	m b		
2.20	w	Hema.	2.20	s	Hema. hemi.	2.242	m	2.229	s		
								2.184	s		
2.14	w							2.156	m	2.155	25
2.10	s	Mag.						2.059	m		

2・67Å の弱い回折線は、 C_3WF_7 の主要回折線にほぼ一致しており、その存在が考えられるが、X線回折の結果だけで断定するのは危険と思われる。なお、磁着分としては、いずれの焼結鉱試料からも重量にして 90% 程度が得られたが、やはり magnetite, hematite, hemicalcium ferrite が同定されるにすぎなかった。

極薄々片の顕微鏡観察では、酸化鉄鉱物と種々の珪酸塩鉱物のほかに、透過色が帯赤黄色から黄色にわたる多数の粒子が見い出され、さらに、これらの粒子のあるものは内部に脈状の不透明鉱物を析出しているのが認められた。なお試料薄片のごく一部には帯緑黄色を呈する粒子も少数観察された。

帯赤黄色、黄色、帯緑黄色を示す粒子は、X線回折の結果から hemicalcium ferrite であることが予想されるがこれを確かめるために、まず、代表的粒子をX線マイクロアナライザーで分析してみた。結果の一例が Table 3 であるが、ここには黄色粒子を取り囲む非晶質珪酸塩の分析値も合わせ示した。いずれの calcium ferrite 粒子も Si が検出されているが、これは粒子と複雑に入り組んでいる地の珪酸塩が同時に分析されたためである。こうした不均一相を分析した場合の定量値の信頼性は一般に低く⁹⁾、ここに示される分析値をもとに calcium ferrite 粒子の組成の厳密な検討を行なうことはできない。しかし、 Fe_2O_3 と CaO の比から、これら粒子が少なくとも di-あるいは mono-calcium ferrite でないこと、また、裏側の非晶質珪酸塩の組成を考慮してもかなりの Al_2O_3 が含まれていることは間違いない。

一方、ブロック試料において、同様の粒子につき腐食試験を試みたが、50% HCl, 60°C, 60sec 以上で粒子に腐食像は現われなかった。したがって、この結果からは 3 元系の calcium ferrite の可能性は否定されることになる。

以上の結果を総合して、帯赤黄色、黄色、帯緑黄色を示す粒子は hemicalcium ferrite であることが確認された。

このように、焼結鉱中の単体の calcium ferrite 粒子は Al_2O_3 を含んだ（その Al_2O_3 は dicalcium ferrite の場合¹⁰⁾と同様に calcium aluminium ferrite の形で固溶

していることが予想される）hemi-型で存在するが、 Al_2O_3 の含有量が粒子によつて異なることに注意を払う必要がある。X線マイクロアナライザーによる分析結果からは、 Al_2O_3 として数%から10数%を含有するいろいろな hemicalcium ferrite 粒子のあることが推定される。そして粒子の透過色が帯赤黄色から黄色、帯緑黄色（それに対応して反射色は灰色からやや暗い灰色、暗灰色を呈する）と種々のものがあることは、 Al_2O_3 の含有量のちがいを示していると考えられる。なお、BOGAN¹¹⁾らは焼結鉱中に $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$ なる鉱物を推定しているが、このように特定の化学組成をもつ calcium aluminium ferrite を考えるのは誤まりと思われる。

なお、hemicalcium ferrite 粒子内に析出している細脈状の不透明鉱物の同定結果は、従来の判定法との関連もありきわめて重要であるが、粒子の生成過程と密接な関係をもつので次節で述べることにしたい。

3.2 Hemicalcium ferrite 粒子の分類と生成機構

焼結鉱中の hemicalcium ferrite 粒子は非晶質の珪酸塩に取り囲まれ、いろいろな形状を呈して存在する。その外形の特徴にもとづいて検討した結果、hemicalcium ferrite 粒子は以下の4種に分類された。

- (1) 柱状, columnar
- (2) 長柱状, long columnar
- (3) 針状, acicular
- (4) 樹枝状, dendritic

なお、スラグ融液から酸化鉄あるいは珪酸塩鉱物のあとに晶出した hemicalcium ferrite 粒子は、この分類から除いてある。

これら4種の粒子形状は、hemicalcium ferrite 粒子の生成がそれぞれ異なる機構で行なわれることに基因しているはずであり、これについて考察した結果を以下に述べる。

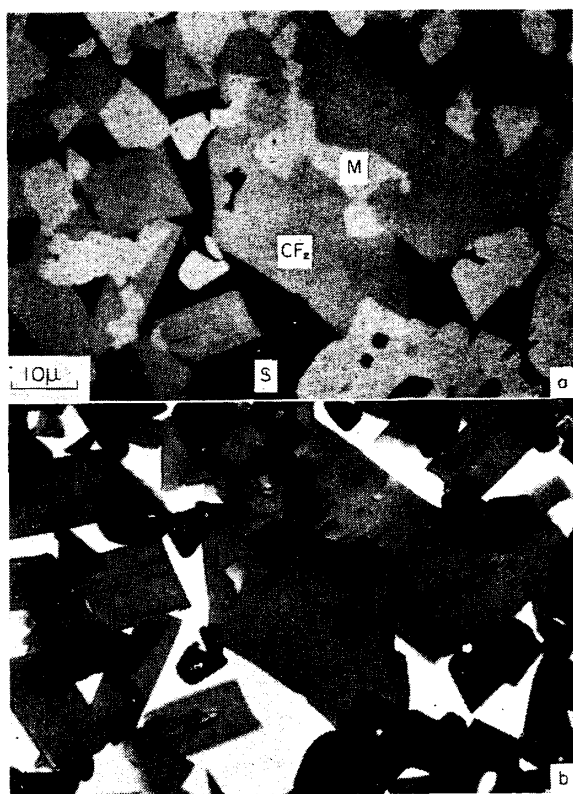
3.2.1 柱状粒子

この粒子が含まれる代表的組織を Photo. 1 に示した。

柱状粒子の際立つた特徴は、外形が整い晶癖が明りような大粒であつて、しかも多くの場合に粒子内部に magnetite あるいは hematite の小粒子を内包することである。

Table 3. Results of X-ray microanalysis of calcium ferrite particles and glassy silicate of sintered ore.

Component	as Fe_2O_3	as FeO	as CaO	as SiO_2	as Al_2O_3	Sum
Analysed particles						
Columnar	60	—	13	5.4	6.4	85
Long columnar (composite type)	52	—	12	5.5	13	83
Silicate glass	—	17	40	32	6.0	95



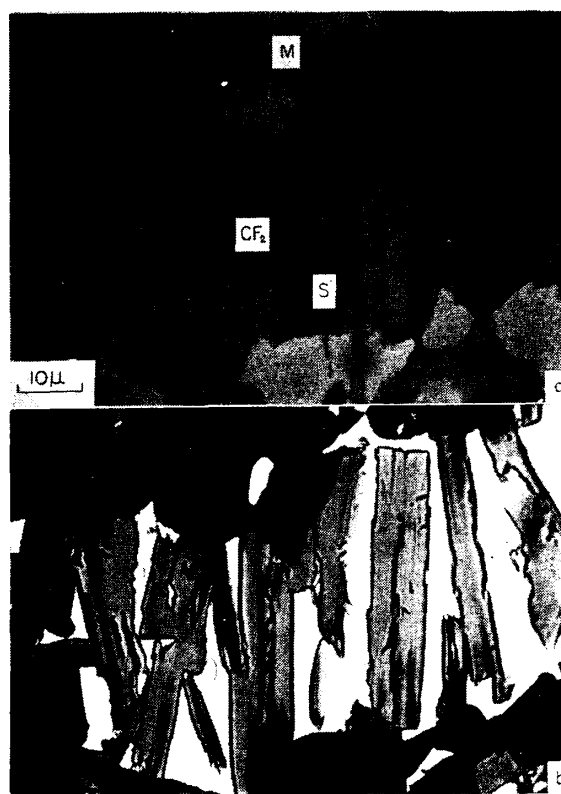
a) Reflection b) Transmission
M) Magnetite CF₂) Hemicalcium ferrite
S) Silicate glass

Photo. 1. Columnar particles of hemicalcium ferrite.

これらの特徴から、粒子の生成過程について次のように考察することができる。すなわち、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の融液が発生して酸化鉄粒子と lime 粒子（石灰石の熱分解物）が1つの系に結びつけられる結果、酸化鉄粒子の calcium ferrite 化と lime 粒子の融液への溶解が併行して起こる。この calcium ferrite は、粒子の周辺にすでに生成した hemicalcium ferrite の殻層を介して Fe, Ca などの原子が相互に拡散し、殻層の内側と外側とで生成する。しかし、反応による殻層の生成がゆるやかであつても、周囲のスラグ融液を介しての溶解析出機構にもとづく粒成長の条件が十分であれば、小粒子における hemicalcium ferrite 殻層は溶失して大粒子における殻層が厚く成長することになる。そして、未反応の酸化鉄小粒子が内部に残されるであろう。Photo. 1 に示される組織は、この機構で完全に説明できると思われる。

3.2.2 長柱状粒子

Hemicalcium ferrite が結晶の特定の軸方向に発達したため、前述の柱状粒子に比べて細長くなっている粒子である。代表的組織を Photo. 2 に示したが、多くの場合外形が十分に整っていないこと、およびあまり大きく

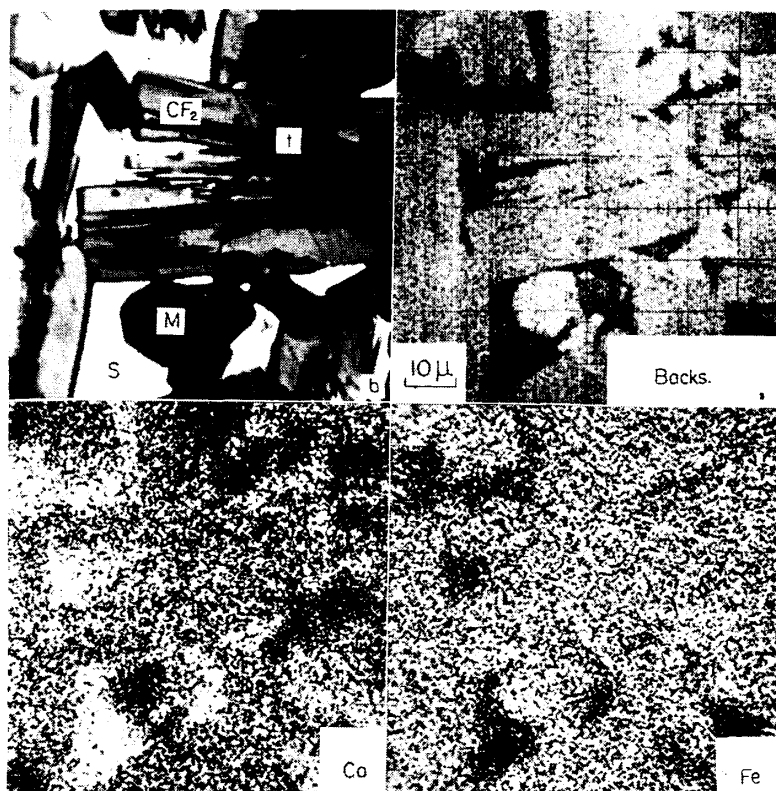


a) Reflection b) Transmission
M) Magnetite CF₂) Hemicalcium ferrite
S) Silicate glass

Photo. 2. Long columnar particles(I) of hemicalcium ferrite.

ない粒子で密集して存在することがこの種のものの特徴である。

長柱状粒子も、粒子内部に形状不整な酸化鉄の小粒子を内包していることが多い。しかし、柱状粒子と異なる点は、ほとんどの粒子において、粒子の長手方向に沿った細脈状の不透明あるいは半透明鉱物を含むことである。この鉱物は、反射光では確認することができず、非常に薄い薄片で初めてはつきりと認められるものである。不透明の細脈状鉱物を含む粒子をX線マイクロアナライザーで調べた結果を、Photo. 3 に示した。この走査X線像写真では粒子内の Ca と Fe の分布は一樣であるが、線分析法によつてこれらの元素を調べても偏析はまったく認められなかった。この細脈状鉱物は組成的には hemicalcium ferrite に非常に近いと考えられるが、Fig. 1 からはそれに隣接する C_3WF_7 が予想される。そこで浅田ら⁹⁾によつて提案されている腐食法にもとづき、この種の粒子についてまず 20% HCl による 60°C での腐食を行なつたが腐食像はまったく現われず、ついで 50% HCl で試みたところもとの細脈状不透明鉱物の存在個所に対応した細長い腐食溝を生じた。その試験結果の一例を Photo. 4 に示す。このようにして、hemicalcium



b) Transmission Backs) Backscattered electron image M) Magnetite
CF₂) Hemicalcium ferrite t) Ternary calcium ferrite (opaque)
S) Silicate glass

Photo. 3. Scanning images of characteristic X-ray of long columnar particles (I).

ferrite 粒子内に析出して存在するにすぎないものであり従来腐食溝が現われることをもって粒子そのものを3元系と考えがちであった¹²⁾が、これは検討の余地があると思われる。

上述の hemicalcium ferrite 粒子が結晶の長軸方向に著しく発達していること、および C_3WF_7 と判定される3元系の calcium ferrite を細脈状に含むことは、長柱状粒子の生成機構を解明する糸口になると思われる。すなわち、等軸晶系に属さない結晶が融液中で成長する際には特定の結晶面がほかよりも優先的に発達するのが普通であるが、酸化鉄とスラグ融液が反応して hemicalcium ferrite を生成するような場合には、まず結晶のある方位を揃えた微結晶の群れが酸化鉄粒子の表面にできると思われる。つぎの段階では、これらの微結晶が小結晶に成長し、さらに合体して細長い結晶をいくつも束ねた粒子、すなわち一種のモザイク状構造をとった多結晶粒子になると考えられる。以後の hemicalcium ferrite の生成は、主としてこの多結晶粒子の先端部と融液との界面で行なわれるが、基部の酸化鉄から拡散してくる Fe 原子はもつとも通りやすい道、すなわち細長く伸びた hemicalcium ferrite 粒界の結晶粒界を通って界面に到達

するであろう。そして、酸化鉄基部と多結晶粒子先端部との間での、Fe 原子の拡散の濃度勾配が異常に大きい状態から、拡散速度がゼロに近くなるような温度まで急速に冷却されると、結晶粒界を通って拡散の途中にあつた Fe 原子は hemicalcium ferrite を構成する上で過剰となり、粒界に沿って3元系 calcium ferrite を形成して析出すると考えられる。したがって、薄片にした長柱状粒子には、粒子の長手方向にほぼ平行な細脈状の不透明鉍物が観察されることになる。

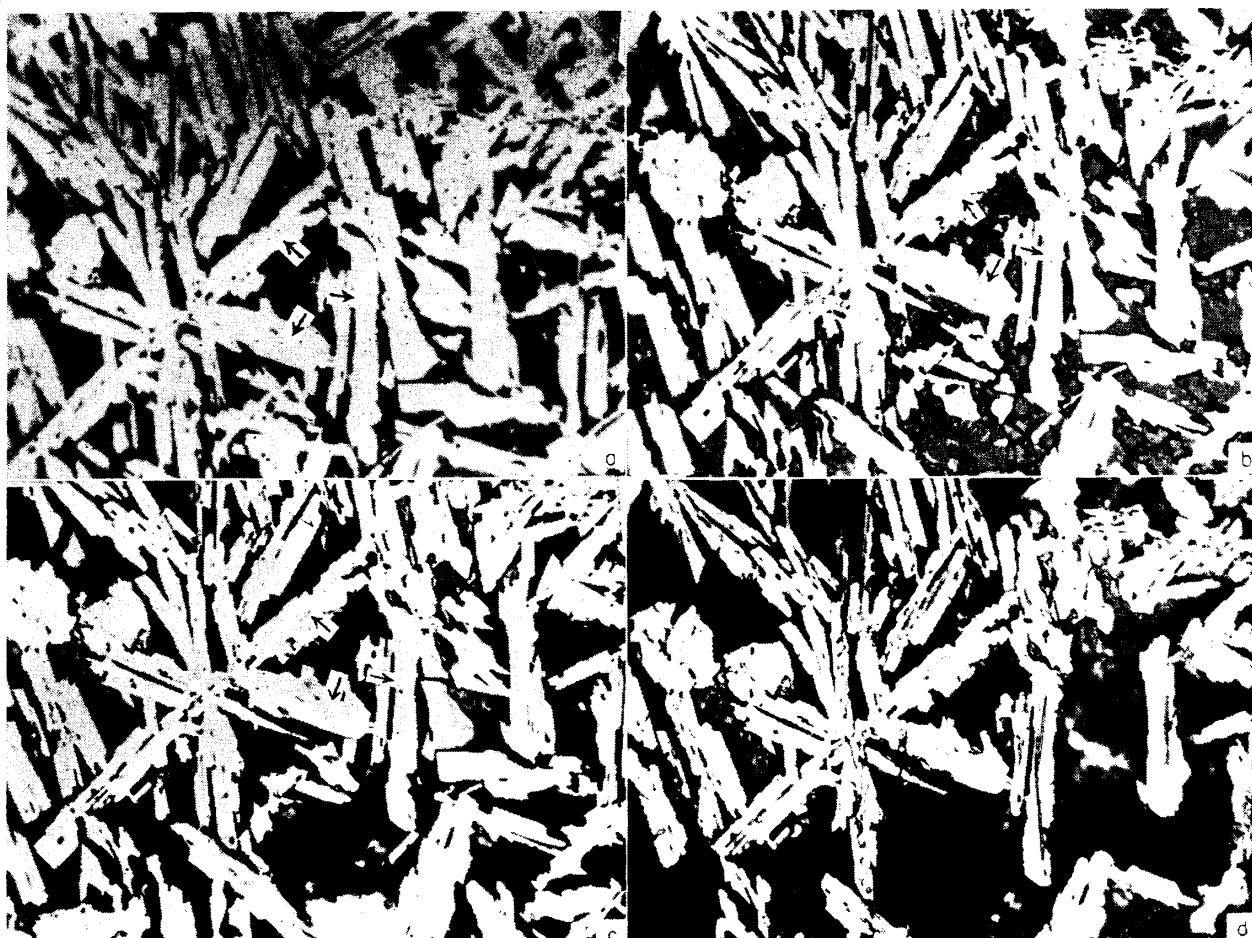
なお、基部の酸化鉄が hematite の場合の例が Photo. 5 で、ここでは Fe 原子だけでなく酸素原子も一緒に動くから、冷却過程で過剰の Fe 原子と酸素原子は hematite を形成して細かく析出している。

さて、焼結鉍中には、Photo. 6-1に示すような複合型の長柱状粒子の集合した組織が部分的に見い出されることがある。粒子の内側はやや暗い灰色、周辺部は灰色を呈しており、その境界はかなり明りようである。透過光では、前者は帯緑黄色、後者は通常の hemicalcium ferrite と同じ黄色を

示す。粒子内部の酸化鉄は magnetite で、hematite が含まれる例は見当たらなかった。この粒子をX線マイクロアナライザーで分析した結果は Table 3に示したが、通常の hemicalcium ferrite 粒子に比べて倍以上の Al_2O_3 が含有されている。この複合型粒子は、次項で説明する針状粒子に隣接している場合であるが、近傍にそれが存在しない場合は、Photo. 6-2に見られるごとく、粒子内で Al_2O_3 の高い部分が非常に少なくなっている。このように Al_2O_3 の高い calcium ferrite 粒子が周辺部から Al_2O_3 の低いものに変化した原因は、粒子生成時とは組成が異なるスラグ融液に包まれたことにあると思われる。

3.2.3 針状粒子

Photo. 7に示したように、結晶の長軸方向にきわめてよく発達し、外形も整った細長い粒子が、針状に集合したものである。透過色は帯緑色で、前述の複合型長柱状粒子よりもさらに多量の Al_2O_3 を含んでいる。Photo. 7の左下の微粒凝集部はコークスの灰化物であり、未燃焼の炭素が小粒子で残っているのが観察される。針状粒子はこの灰化物を起点にして成長しているが、スラグ融液が酸化鉄とコークス灰化物に接して、 Al_2O_3 に富む針



a) Reflection, b) Water etching, c) 60°C, 20HCl etching, d) 60°C, 50% HCl etching, ↑) Precipitated ternary calcium ferrite

Photo. 4. Etching test for long columnar particle of hemicalcium ferrite.

状の hemicalcium ferrite が生成したと考えられる。

3.2.4 樹枝状粒子

この種の粒子は、多数の細かな結晶が樹枝状に並んでいるもので、急速に冷却される過程でスラグ融液から晶出したと考えられる。樹枝状粒子が大きく成長している組織を Photo. 8 に示す。近傍に存在する酸化鉄粒子は hematite が多く、magnetite は少ない。ここで注目されるのは、樹枝状粒子の幹および枝の芯部が赤味がかつた濁色を呈することである。この微粒鉍物は、透過色および付近に hematite が多く存在することから、3元系の calcium ferrite ではなく、hematite と推定される。樹枝状粒子の芯部に存在する原因は、酸素ポテンシャルの高い融液から高温域で晶出する hemicalcium ferrite (それは粒子の芯部を形成する) は、低温で生成するものよりも酸化鉄成分を過剰に含んでいて、冷却過程でその過剰な成分が析出することにあると思われる。

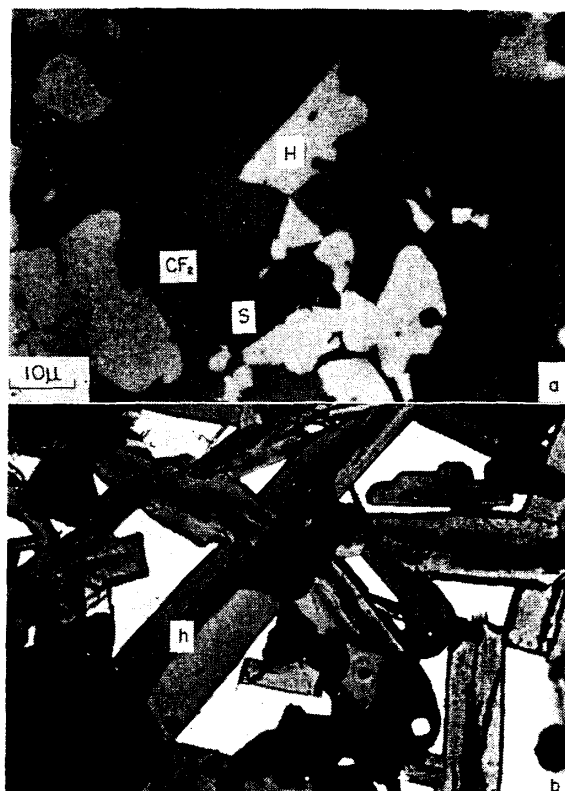
しかし、樹枝状粒子を含む組織としては、Photo. 9 に示すような、比較的小さな粒子が密集して存在するものの方が多い。そして、この粒子の近傍では、上の場合と

は違って、酸化鉄粒子としては magnetite がほとんどである。この種の粒子の構造的特徴は、反射明灰色で不透明の結晶 (それ自体が樹枝状の晶出物である) を核にして hemicalcium ferrite が成長していることである。不透明鉍物は明らかに3元系の calcium ferrite であり、hemicalcium ferrite の共存関係から C_3WF_7 と推定される。こうした複合型の樹枝状粒子の形成は、晶出の初期に低かつたスラグ融液の酸素ポテンシャルが変化して高くなることが原因と考えられる。

3.2.5 各種の hemicalcium ferrite 粒子の生成と焼結鉍の製造条件との関連について

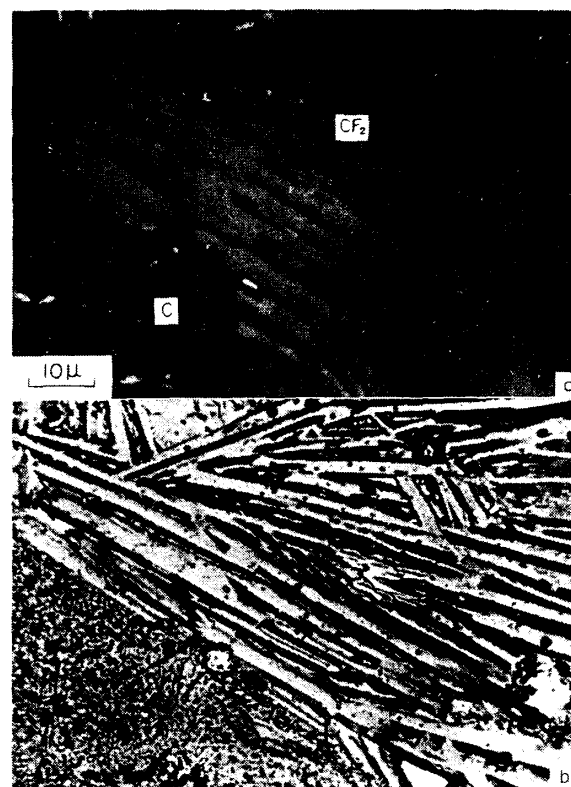
前述のごとく、形状で分類した各種の hemicalcium ferrite はそれぞれ異なる過程を経て形成されたことが明らかになったが、同時に、この過程は焼結鉍の実際の製造条件に対応していることが予想される。

柱状粒子と長柱状粒子は、同じ反応機構で酸化鉄粒子の周辺から hemicalcium ferrite の殻層が形成されたものであるが、でき上った粒子の形状が異なるのは物理的条件の違いにあると考えられる。すなわち、柱状粒子は



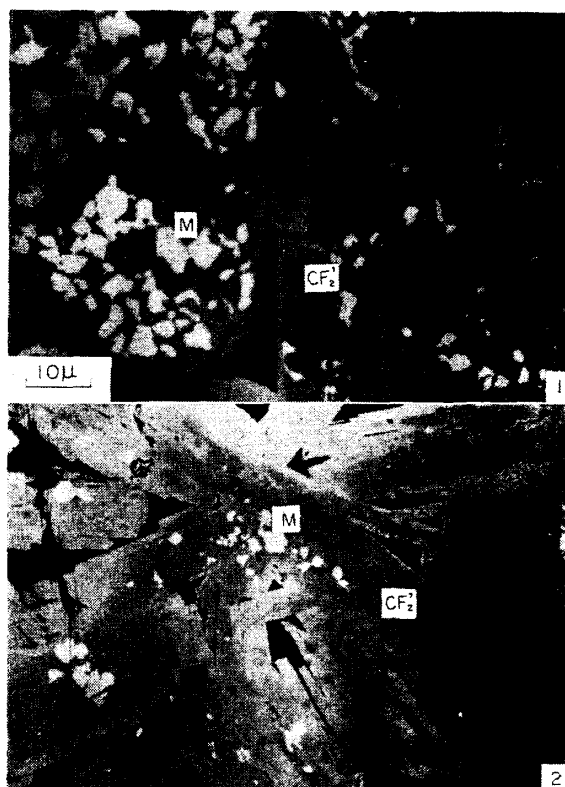
a) Reflection b) Transmission H) Hematite
 CF₂) Hemicalcium ferrite h) Precipitated hematite
 S) Silicate glass

Photo. 5. Long columnar particles(Ⅰ) of hemicalcium ferrite.



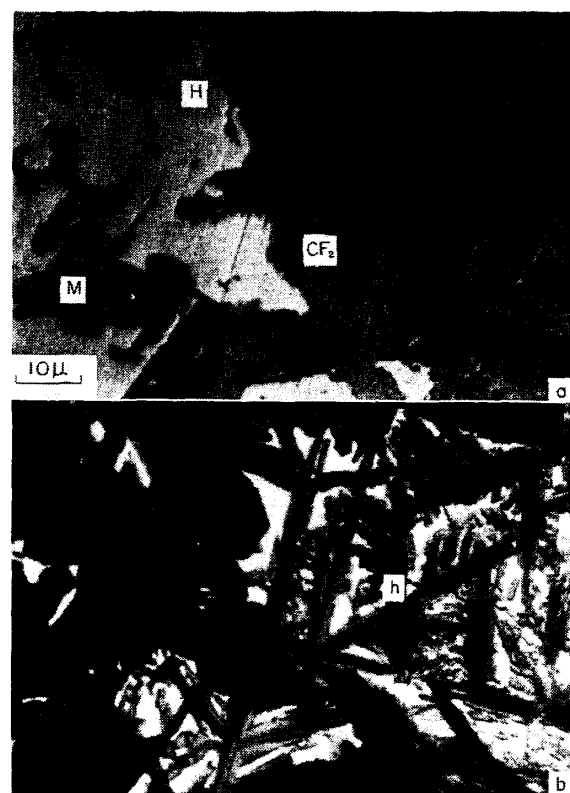
a) Reflection b) Transmission
 C) Ash of coke

Photo. 7. Acicular particles of hemicalcium ferrite.



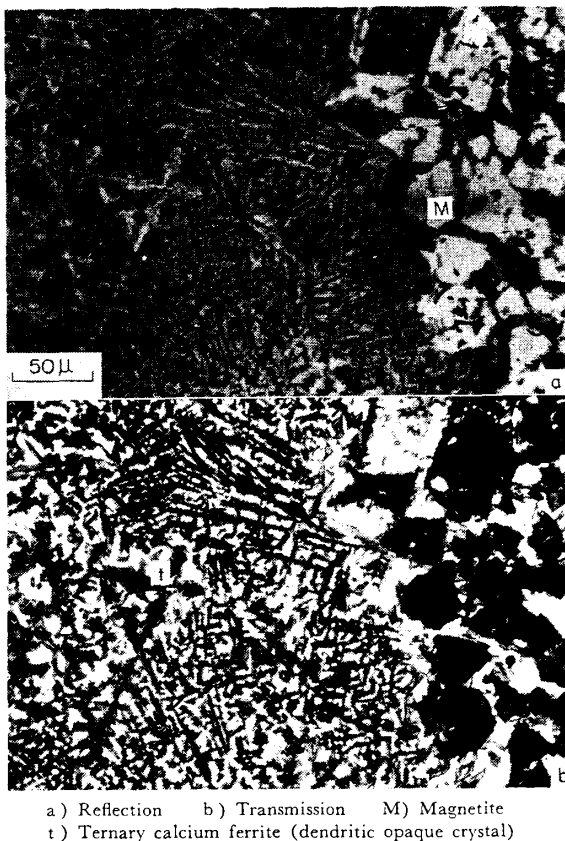
CF₂' Al₂O₃-rich part (fairly dark gray)
 M) Magnetite

Photo. 6. Long columnar particles of hemicalcium ferrite (composite type).



a) Reflection b) Transmission M) Magnetite
 H) Hematite CF₂) Hemicalcium ferrite
 h) Precipitated hematite

Photo. 8. Dendritic particles of hemicalcium ferrite.



a) Reflection b) Transmission M) Magnetite
t) Ternary calcium ferrite (dendritic opaque crystal)

Photo. 9. Dendritic particles of hemicalcium ferrite (composite type).

hemicalcium ferrite 内の Fe 原子の拡散速度があまり早くないような、比較的低い温度域において、他方、長柱状粒子は、それが非常に早い高温域において生成したとみられる。さらに、粒子の外形が整っているかどうかは溶解析出機構にもとづく結晶の成長条件の問題であり、温度と保持時間がその要因となる。したがって、外形の整った大粒子として多く見い出される柱状粒子の場合は、生成温度が高くないにもかかわらず、周囲のスラグ融液が固化するまでの時間が長かつたと推定される。それに比べ、外形が不整な長柱状粒子の場合は、高い温度域からスラグ融液が固化する温度まで短時間で冷却されたと考えられる。実際の焼結鉾では比較的小さな長柱状粒子が密集して存在する組織が多く見い出されるが、それは、最高到達温度が高く冷却速度が早いという、焼結鉾に一般的な焼成条件に対応していると思われる。

針状粒子は前述のごとくコークス灰化物から成長するものであり、その生成条件は焼成と原料組成に求めなければならない。コークスは広い粒度分布をもつて添加されるが、焼結鉾に見い出される針状粒子は 0.1 数 mm 以上の大きさの集合体をなしているの、この種の粒子の起源となるコーク粒子はもともと粗いものであつたと思

われる。ところで、微粒のコークスの灰化物は速やかにスラグ融液に溶解し去るので Al_2O_3 の高い calcium ferrite 粒子の生成に関与することはできないが、中程度のものからは少数ながらそれが生成しうると考えられる。しかし、焼成が進んで焼結鉾中のスラグ融液の組成が均一化するにつれて、その calcium ferrite 粒子は周辺から Al_2O_3 の低いものになり、もとの組成は変化した粒子の内部にわずかに残るだけとなるであろう。そして、これが複合型長柱状粒子の中の変化が進んだものになると考えられる。

樹枝状粒子の生成については、その部分のもとの原料組成と焼成条件の面から検討しなければならない。calcium ferrite を一次の初晶として多量に晶出するような融液は均一化した融液に比べて酸化鉄成分が高く、CaO 分の低いものである。したがって、原料が焼結鋼に装入されたとき、この部分では石灰石がかなり負の偏析をしていて、さらにそれが融液化したあとでも焼結鉾中の他の部分の融液との均一化が進まなかつたことが、樹枝状粒子を晶出するような組成の融液になつた原因と考えられる。さて hematite の微粒を内部に析出している樹枝状粒子は、かなり高温域において酸素ポテンシャルの高い融液から晶出したものであるから、たんに石灰石が偏析しただけではなく、燃料と通気性の十分な部分（鍋内での上層部がそうであるが）で生成したことが予想される。一方、3 元系 calcium ferrite を含む樹枝状粒子は、融液の酸素ポテンシャルが上昇する過程で晶出したものであるが、この変化は鍋内の一部の層を除けば、全体的に起こると思われる。そして、このことから、焼結鉾では複合型の樹枝状粒子を含む組織が数多く見い出される原因も説明することができる。

以上のごとく、hemicalcium ferrite 粒子のいろいろな形状が、その粒子が含まれる部分のもとの原料組成と焼成条件の違いを反映していることが明らかにされた。将来、さらに焼結鉾の微視的組織と物性との関係が正確に把握されるならば、組織を介して製造条件と物性とのつながりが明確にされるものと思われる。

4. 結 言

塩基度約 1.5 の自溶性焼結鉾中の calcium ferrite 粒子を、極薄研磨薄片と X 線マイクロアナライザーを用いて綿密に調べた結果、粒子のすべてが Al_2O_3 を数%以上含む hemicalcium ferrite であつて、粒子のあるものは極微粒の 3 元系 calcium ferrite あるいは析出 hematite を内包していることがわかつた。

焼結鉾中の hemicalcium ferrite 粒子は、形状にもと

づいて柱状、長柱状、針状、樹枝状の4種に分類された。そして、これらの粒子は、微視的に考えた焼結鉱のものと原料組成および焼成条件と密接に関連しながら、それぞれ異なる過程を経て生成するものと推定された。すなわち柱状および長柱状粒子は、ともにスラグ融液中のCaO分と酸化鉄粒子の反応によつて生成するが、生成時の温度とスラグ融液が固化するまでの冷却速度の違いによつて、両者の粒子形状に差異が現われる。一方、針状粒子はそれと同一の反応機構で生成するが、コークス灰化物中の Al_2O_3 分を多量に取り込むために、結晶の長軸方向に著しく成長した粒子になる。さらに、樹枝状粒子は酸化鉄成分が多くCaO分の少ないスラグ融液からの晶出物であつて、晶出時の温度と融液の酸素ポテンシャルの高低によつて、内包する鉱物相が変わつてくると考えられた。

終りに、本研究を行なうにあたり、ご指導とご激励を賜つた東北大学三本木貢治教授に深く感謝いたします。また終始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) R. B. SNOW: Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Comm. Proc., 18 (1960), p. 429
- 2) O. NYQUIST: Agglomeration, Ed. by W. A. KNEPPER, (1962), p. 809 [Intersci, Pub]
- 3) 渡辺: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 251
- 4) S. B. HOLMQUIST: Nature, 185 (1960), p. 604
- 5) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1112
- 6) 浅田, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 14
- 7) 三本木, 大森, 戸板, 浅田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1574
- 8) H. CHESIN and E. T. TURKDOGAN: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 597
- 9) M. SASAKI, T. TAKAHARI and H. HAMADA: Trans. ISIJ, (1968) No 4
- 10) T. F. NEWKIRK and R. D. THWAITE: J. Res. Nat. Bur. Stand., 61 (1958), p. 233
- 11) L. C. BOGAN and H. K. WERNER: Agglomeration, Ed. by W. A. KNEPPER, (1962), p. 901 [Intersci, Pub.]
- 12) 学振 54 委: No 968 「高塩基度焼結鉱の標準写真集」

高塩基度焼結鉱中の珪酸塩鉱物の生成について*

佐々木 稔**・中沢孝夫**・近藤真一***

On the Formation of Silicate Mineral in High Basicity Sinter

Minoru SASAKI, Takao NAKAZAWA and Shinichi KONDO

Synopsis:

The microstructures of the slag matrices in the industrial sinters with high basicity were investigated. The matrices are composed mainly of dicalcium silicate, melilite and glassy silicate. Small amounts of calcium ferrite and iron oxide, whose crystals are dendritic in many cases, are also contained. On the basis of the combinations of these minerals, the crystallization processes from the molten slag of the CaO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ system are discussed. The matrices containing dicalcium silicate as the first primary phase are observed generally throughout the sample sinters, and those containing other primary phases are not generally. The formation of the latter is considered to be originated in the maldistribution of raw materials and the delay in the homogenization of the melt. The melilite particles, the non-precipitated silicate, which is formed by the reaction of coke ash and molten slag, is found only a little.

(Received Mar. 30, 1968)

1. 緒 言

従来より、焼結鉱の鉱物組成に関しては、条件をいろいろ変えて製造したものについて広く調査され、焼結鉱の物性との関係が究明されている^{1)~5)}。最近にいたり、高塩基度焼結鉱の原料組成や焼成条件が一定化するのに

伴い、焼結鉱の微視的組織と物性の関連性を把握することが改めて強く要請されるようになってきた。

さて、焼結鉱の鉱物組成は製造条件でほぼ決まるもの

* 昭和43年3月30日受付

** 八幡製鉄(株)東京研究所

*** 八幡製鉄(株)東京研究所 理博