

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

であるが、その微視的組織は一般に不均一かつ複雑である。そして、その判定を正確に行なう目的から、わが国では学振第54委員会による標準法⁹⁾が確立されている。ここでさらに、組織の形成過程を理論的に明らかにすることができるならば、組織を判定する上で非常に大きな助けになるのではないかと考えられる。

焼結鉱中に複雑な形状で存在する鉱物は calcium ferrite と珪酸塩であり、前者の生成機構についてはすでに報告⁷⁾したとおりである。本報では、珪酸塩鉱物を含む多くの組織を調べ、晶出物の組み合わせをもとにして珪酸塩が生成する経路につき検討し、さらに製造条件との関連性を考察した結果を述べることにしたい。

2. 実験方法

実験に供した現場焼結鉱は塩基度が1.5前後のものでその化学組成は Table 1 に示した。

珪酸塩鉱物の同定は、極薄研磨薄片による観察とX線マイクロアナライザーによる分析を併用して行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 珪酸塩鉱物を含む微視的組織の分類

試料焼結鉱中に見い出された結晶質の珪酸塩鉱物は dicalcium silicate ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) と melilite ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ss) の2種にすぎなかった。そして、コークス灰化物とスラグ融液との反応によつて生成した gehlenite に近い melilite (それはごく少量にすぎない) を除けば、結晶質珪酸塩鉱物のすべてが晶出物であつた。なお、初晶鉱物の結晶の間隙は、多量の CaO と少量の Al_2O_3 および酸化鉄分から成る非晶質珪酸塩で埋められていた。

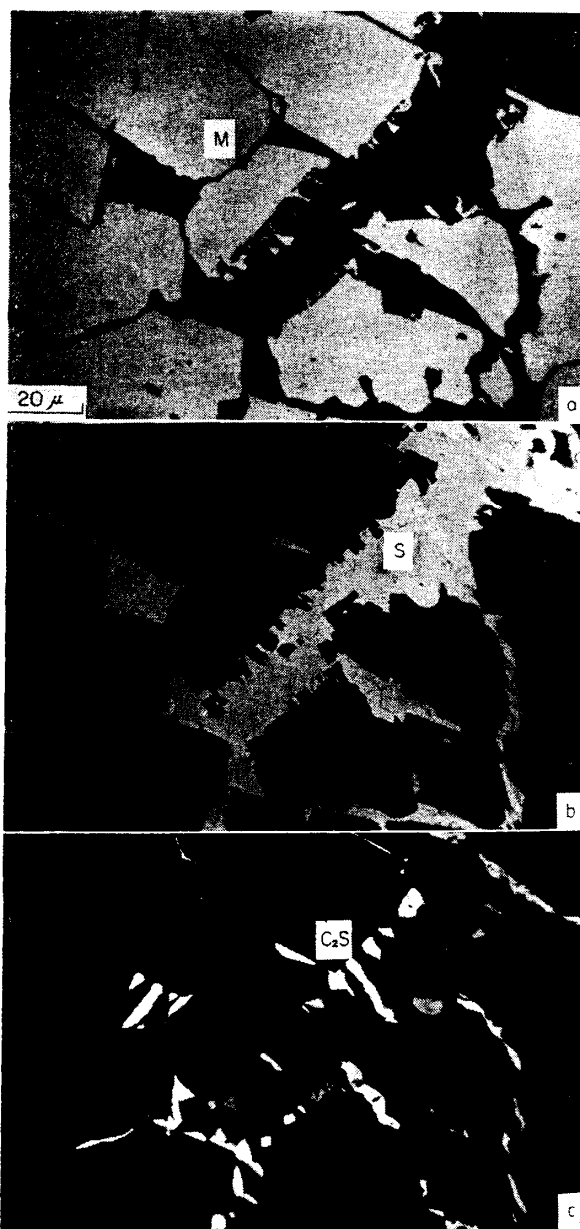
焼結鉱の微視的組織の中で、これらの珪酸塩鉱物と他の晶出鉱物とが組み合わさる種類はかなり多いが、ここでは1次の初晶鉱物を基準にして、組織を次の5種に大きく分類した。

Ⅰ. dicalcium silicate を1次の初晶とする組織

Ⅱ. melilite //

Ⅲ. iron oxide //

Ⅳ. calcium ferrite //



a) Reflection b) Transmission c) Transmission (crossed nicols)
M) Magnetite C₂S) Dicalcium silicate S) Glassy silicate

Photo. 1. Dicalcium silicate in the slag matrix of sinter.

Table 1. Chemical compositions of the sample sinters.

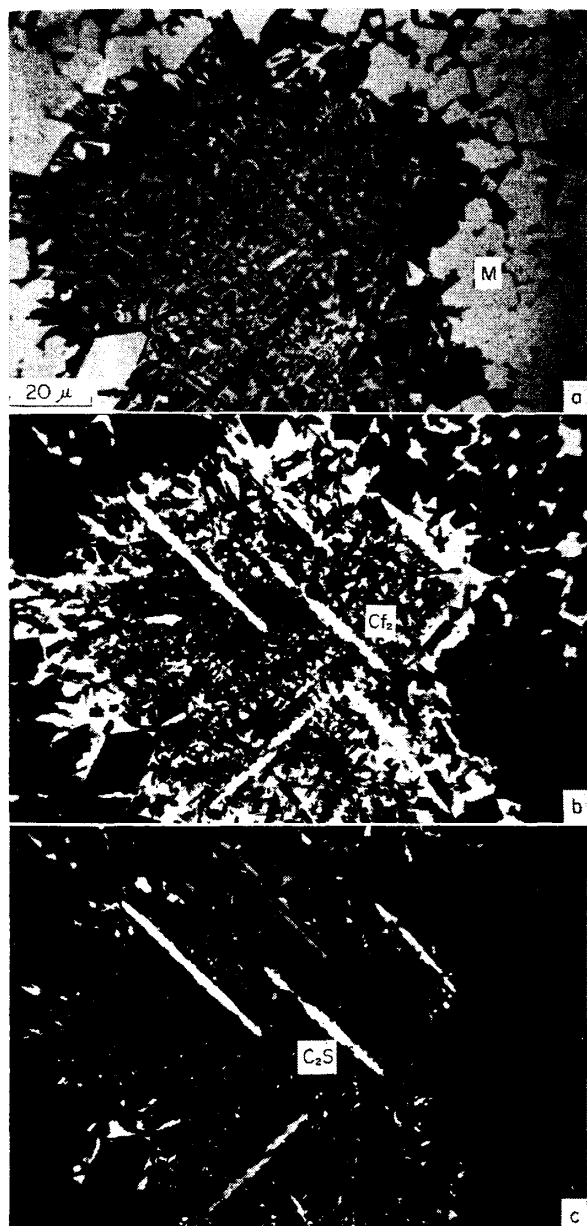
Sinter	Chemical component (%)									Basicity CaO/SiO ₂
	T·Fe	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	P	S	
Tobata GW	58.98	8.96	7.63	1.11	1.40	5.07	0.36	0.057	0.004	1.50
Tobata DL	57.10	8.42	8.84	0.72	2.80	5.92	0.46	0.064	0.010	1.49
Sakai DL	56.46	9.86	8.48	1.64	2.37	5.17	0.65	0.090	0.004	1.64

V. 初晶鉍物を含まない組織

この中の分類Ⅳは前報で述べた樹枝状 calcium ferrite に相当するものなので、以下にはそれを除く4種の組織について説明する。

3.1.1 Dicalcium silicate を1次の初晶とする組織

ここに分類される組織は、さらに2次の初晶鉍物がないもの、それが melilite のもの、calcium ferrite のものの3種に分類することができる。Photo. 1には、magnetite 粒子と共存するスラグ融液から、dicalcium silicate のみが晶出した代表的な組織を示した。光学異方のこれらの結晶は、X線マイクロアナライザーによつ



Cf₂) Hemicalcium ferrite (composite type)

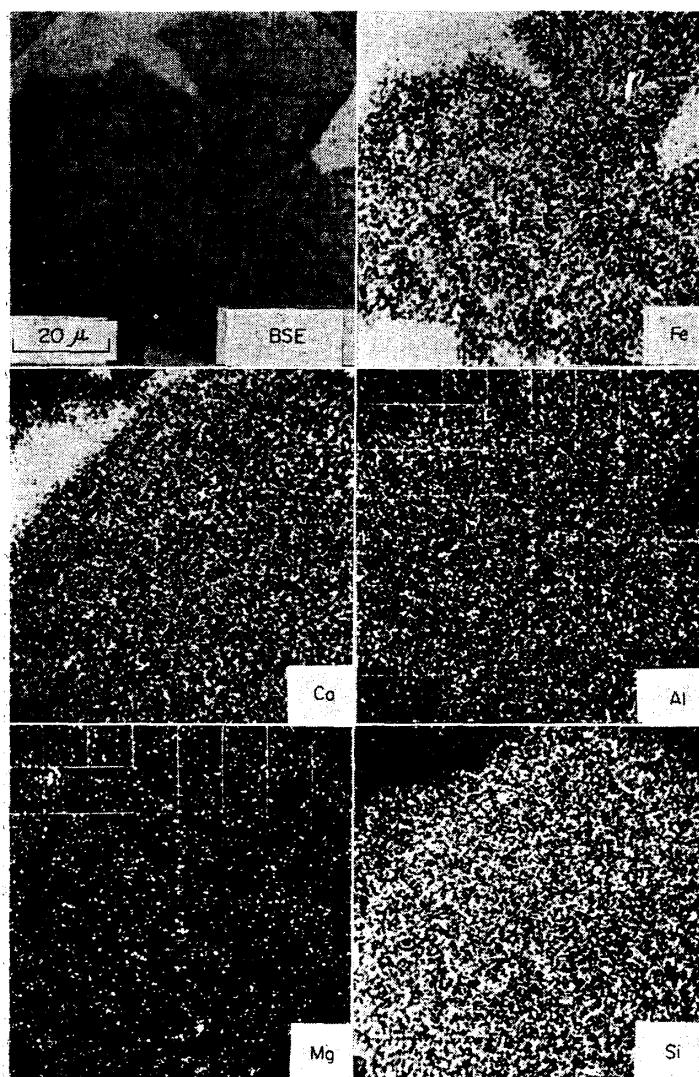
Photo. 2. Dicalcium silicate coexisting with precipitated hemicalcium ferrite in the slag matrix of sinter.

て Ca と Si が検出され、また、比較的容易に water etching されるので、wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) あるいは rankinite ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$) ではなく、dicalcium silicate と判定されたものである (酸化鉄粒子と共存する $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系融液から晶出する calcium silicate はこの3種しかない)。さらに、ここに見られる dicalcium silicate の晶出粒子はほとんどが単結晶粒子であり微結晶を析出していないので、晶出後に変態を起こしていないものと考えられる。晶出の温度域からいつて α' type が考えられるが、 β type で存在するとの報告もあるので、今後正確に決定する必要があるように思われる。なお、magnetite の大粒子の周囲に、それと



H) Hematite Me) Melilite

Photo. 3. Melilite in the slag matrix of sinter.



BSE) Back scattered electron image

Photo. 4. Scanning images of characteristic X-ray of the melilite particles in the slag matrix.

連結する微小粒子が観察されるが、これらは晶出物ではなく、大粒子がスラグ融液を介しての溶解析出機構にもとづく粒成長過程で小粒子に接触し、ゆ着したものと思われる。

Photo. 2は、次の初晶が hemicalcium ferrite の場合である。dicalcium silicate の結晶は magnetite 粒子の表面を起点にして細長く成長しており、それらの間隙に hemicalcium ferrite の微粒子が析出している。しかし、hemicalcium ferrite 粒子はいずれも内部に不透明の3元系 calcium ferrite を含む複合型のものであり、晶出過程での融液の酸素ポテンシャル変化に対応していると考えられる。

3.1.2 Melilite を1次の初晶とする組織

ここでは、2次の初晶鉱物がないもの、dicalcium silicate のもの、calcium ferrite のものの3種に細分類



Photo. 5. Melilite coexisting with dicalcium silicate in the slag matrix of sinter.

される。

Photo. 3は、hematite と共存する融液から晶出した melilite の例で、透過色は黄色なので組成的に iron gehlenite に近いと推定される。その XMA 走査像写真を Photo. 4 に示したが、地の非晶質珪酸塩に比べて melilite の結晶からは Fe が強く、Al は弱く検出されていることがわかる。一方、Mg は痕跡程度認められるにすぎないので åkermanite ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) の固溶は非常に少ないと考えられる。

Photo. 5は、2次の初晶が dicalcium silicate の組織である。melilite は樹枝状晶であるが、前の例とは晶出状態がやや違っている。また、透過色は無色であって、

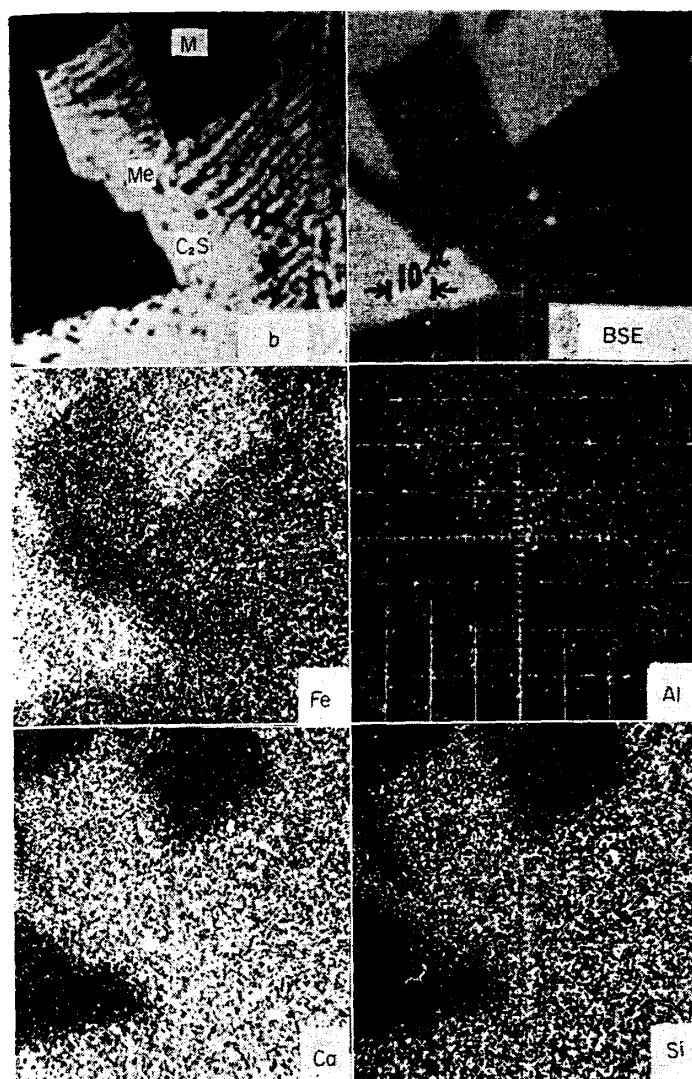


Photo. 6. Scanning images of characteristic X-ray of the melilite particles coexisting with dicalcium silicate.

この melilite が gehlenite に近いことを予想することができる。XMA 走査像写真を Photo. 6 に示したが、melilite の結晶からは Al が強く出ている。一方、共存する magnetite 粒子からもかなりの Al が検出されているので、これは magnetite-hercynite s.s ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) と同定される。このように gehlenite が晶出する融液と共存する magnetite 粒子には、かなりの Al_2O_3 分が分配されることは興味深い。

3.1.3 Iron oxide を 1 次の初晶とする組織

この分類に入る組織には、2 次の初晶にとどまらず、3 次の初晶まで存在する場合があつて、厳密な細分類の数は非常に多い。しかし、2 次の初晶がないもの、それが dicalcium silicate, melilite あるいは calcium ferrite のものの 4 種に分けて把握すれば、實際上十分であると思われる。



Cf') Hemicalcium ferrite (composite type)

Photo. 7. Precipitated magnetite in the slag matrix of sinter.

Photo. 7 は、magnetite を 1 次の melilite を 2 次の、そして 3 元系 calcium ferrite を内包する hemicalcium ferrite を 3 次の初晶とする組織である。melilite の結晶が大きく発達していることから、これが 1 次の初晶と思われるが、長く連なつた magnetite の結晶群によつて melilite 結晶の成長が抑えられているので、晶出順位は magnetite のあとと考えなければならな

い。

3.1.4 初晶鉍物を含まない組織

初晶鉍物を含まない組織は、試料焼結鉍中では比較的少なかつた。その中の特異な例を Photo. 8 に示す。反射写真で一見 magnetite に思われる粒子は、厚さ約 7μ のこの薄片では暗赤色半透明であり、かつ光学等方である。XMA 走査像を見ると、この半透明粒子からは Mg が強く検出されている。したがつて magnetite-magnesian ferrite ss と推定される。もちろん $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系においても calcium ferrite と同様に 3 元系の magnesian ferrite が存在する可能性もあり、今後の研究によつて明らかにされるものと思われる。

一方、非晶質珪酸塩の中には Mg が痕跡程度含まれるにすぎないが、MgO 分の高い酸化ペレットで明らかにされた¹⁰⁾ごとく、高温域においてスラグ融液と magnet-

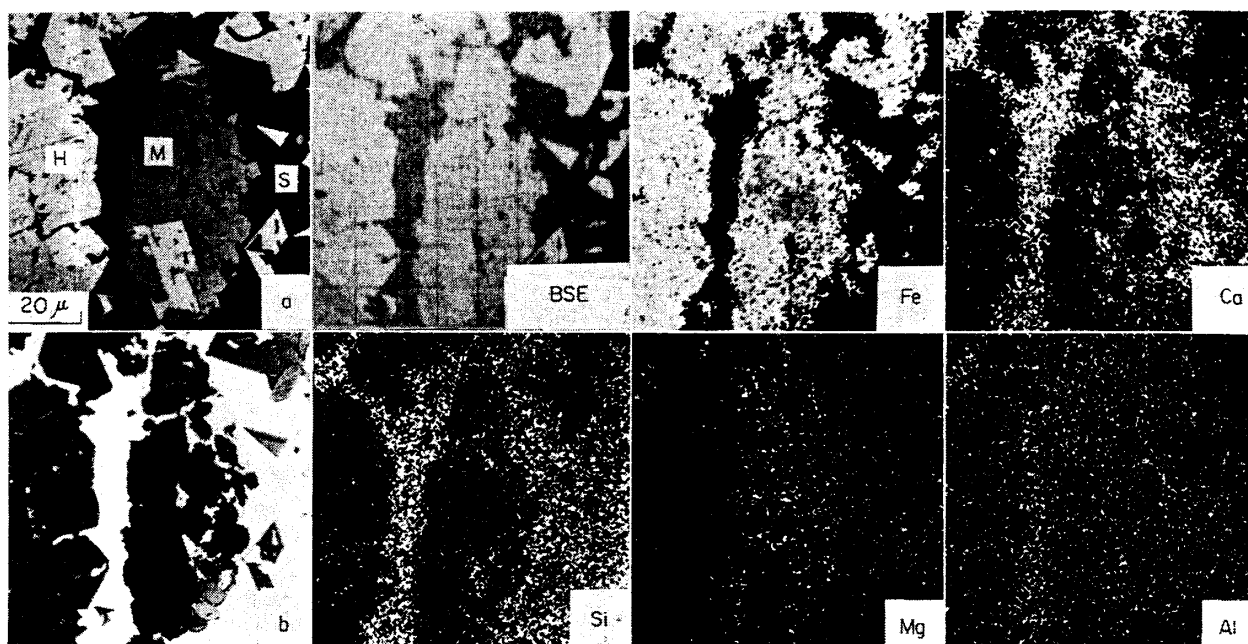


Photo. 8. Glassy silicate matrix containing no primary crystal.

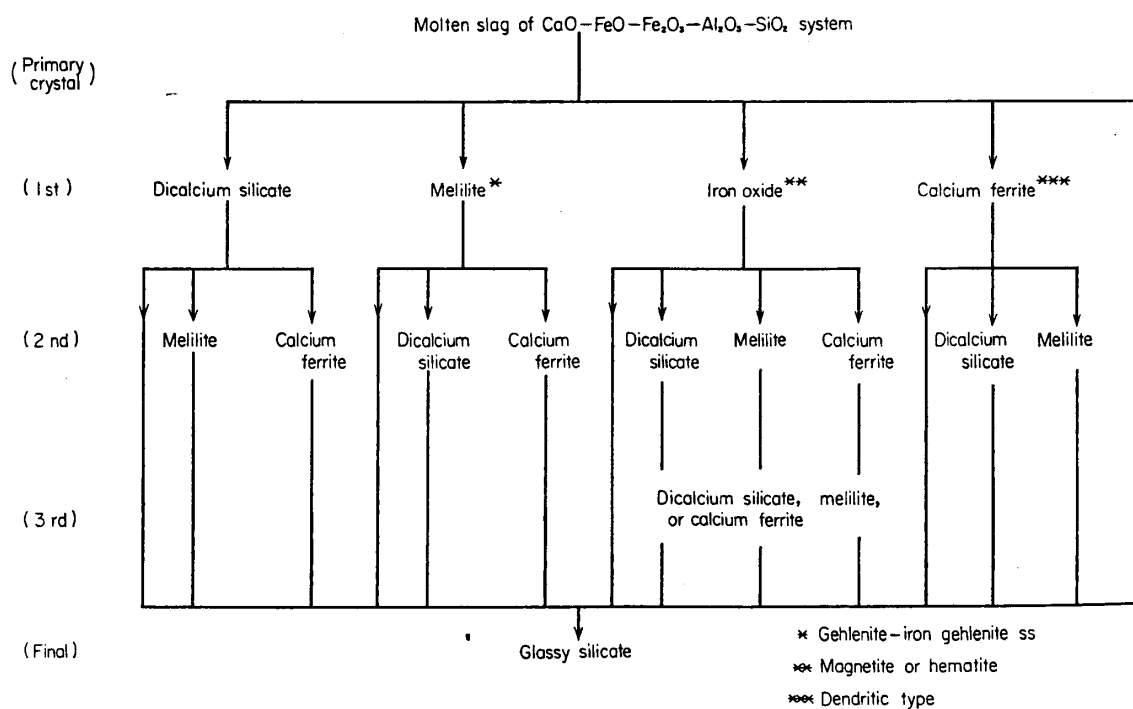


Fig. 1. Crystallization of silicate and other minerals from molten slag in firing process of high basicity sinter.

ite 粒子との間に MgO 分と FeO 分の交換が行なわれるためである。しかし、ドロマイト添加焼結鉱の場合にもこれと同じになるかどうかは問題で、たんに焼成温度や保持時間の長さだけでなく、ドロマイトが融体化する速度も関係してくるので、融液中の MgO 分の移動が十分進まないうちに冷却され、含 MgO 珪酸塩を生成する可能性もあると考えられる。

以上の結果をもとにして、わが国で通常製造されているような高塩基度焼結鉱中で起こりうる各種鉱物の晶出過程について、総合的に考察したものが Fig. 1 である。ここに示される晶出過程は、iron oxide を 1 次の初品とするものの一部を除いて、すべて試料焼結鉱中で確認することができた。もちろん、塩基度が同じであっても、燃料の消費量が多い場合には hedenbergite ($\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot$

2SiO_2) や iron moticellite $\text{CaO}(\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$ のような FeO 分を含んだ鉍物を晶出する¹¹⁾ 可能性があるし、また融体化しにくい石英の粗粒がある場合にはそこに wolastonite や rankinite が生成することも予想される。しかし、原料鉍石の SiO_2 分が低く、コークス添加率も決して高くなく、さらに焼成技術が進んでいるわが国で製造される焼結鉍では、これらの鉍物は焼成層のごく一部でまれにしか生成しないと思われる。

3.2 珪酸塩鉍物を含む組織の形成過程と製造条件との関連性

前節で述べたごとく、珪酸塩鉍物を含む微視的組織は1次の初晶鉍物の種類にもとづいて4種に大別されたがそれぞれの組織が試料焼結鉍中で見いだされる頻度は“dicalcium silicate 組織 (それを1次の初晶とする組織の意)”がもっとも多く、“calcium ferrite 組織”がそれに次ぎ、“melilite 組織”は少なく、“iron oxide 組織”はきわめてわずかであった。これらの事実から、まず、高塩基度焼結鉍中で均一化の進んだスラグ融液は、若干量の dicalcium silicate (顕微鏡観察の結果ではスラグの地の中でそれが占める割合は小さい) を最初に晶出するような組成であると考えられる。この均一化した融液に比べて、“calcium ferrite 組織”を形成するようなものとの融液は CaO 分が少なく酸化鉄成分の高いことを現わしており、さらにこの融液が多数の hemicalcium ferrite 粒子と共存したとみられる組織が見いだされないことから、もともとこの部分では石灰石が負の偏析をしていたと思われる。“melilite 組織”は明らかに Al_2O_3 分の正の偏析のあるところで形成されたものであるが、そこでは粗粒あるいは中粒のコークスがあつたと考えられる。鉄鉍石に随伴する含水アルミナ鉍物 (たとえばゴア鉍石などに多く含まれる gibbsite $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ のような) は、破碎過程で微粉になりやすいので、この組織の Al_2O_3 源とはなりえないであろう。最後に、“iron oxide 組織”は“calcium ferrite 組織”の場合よりもさらに CaO 分が低く Fe_2O_3 分の高い融液から生成したと考えられ、融液の均一化がかなり急速に進む実際の焼成過程では、こうした部分は焼結鍋中の焼成層のごく限られた個所に残るにすぎないであろう。

珪酸塩鉍物を含む組織の形成過程は、主としてスラグ融液の化学組成で決まるものであるが、前節でふれたように、融液の酸素ポテンシャルの高低もそれに若干の影

響を与える。他方、焼成中の到達温度の高さは、スラグ融液に溶解する酸化鉄の濃度を変える可能性もあるが、それよりはむしろ融液の流動性をよくしてその組成の均一化を促進するのではないと思われる。したがって、温度履歴としては、冷却速度が晶出鉍物の結晶の成長の度合に影響を残すにすぎないと考えられる。

以上のごとく、珪酸塩鉍物を含む組織の形成過程と製造条件の関連性についてほぼ明らかにすることができたが、今後は、焼結鉍の物性について晶出および非晶出鉍物を含めた微視的な組織の面からの検討を行なつて、物性と組織の関係を明確にする必要があると思われる。

4. 結 言

塩基度が 1.5~1.6 の現場焼結鉍につき、珪酸塩鉍物を含む多くの組織を調べて分類し、珪酸塩鉍物を主体とする晶出鉍物のすべてが $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のスラグ融液から晶出したものであることを明らかにした。この融液は、1次の初晶として dicalcium silicate, melilite, iron oxide あるいは calcium ferrite を晶出するような、組成範囲が比較的狭いものであつて、しかも後3者を1次の初晶として晶出する融液は、原料の偏析がある上に融液の均一化が進みにくい部分で生成したものと考えられた。

終りにのぞみ、本研究を遂行するにあたりご指導、ご鞭撻を賜つた東北大学三本木貢治教授、ならびに大森康男助教授に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) W. A. KNEPPER et al.: Agglomeration, Ed. by W. A. KNEPPER (1962), p. 787 [Intersci. Pub.]
- 2) O. NYQUIST: ibid., p. 809
- 3) V. Y. MILLER et al.: Stal in English, (1961), p. 629
- 4) 池野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 249
- 5) 渡辺: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 251
- 6) 学振第54委員会: 資料 No 968 「焼結鉍顕微鏡組織標準写真集」
- 7) 佐々木, 中沢: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1217
- 8) A. N. WINCHELL: Elements of Optical Mineralogy, p. 504 [Wiley & Sons, Inc.]
- 9) 城本, 萩原, 岡本: 富士製鉄技報, 16 (1967) No 1, p. 7
- 10) 佐々木, 中沢, 近藤: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1553
- 11) V. M. ZUDIN et al.: Stal in English, (1963), p. 417