

論 文

UDC 622.341.1-188:669.094.2:669.162.282

Fe₂O₃-CaO-SiO₂ の焼結時における鉱物変化*

松 野 二三朗**

Changes of Mineral Phases during the Sintering of Fe₂O₃-CaO-SiO₂ System

Fumio MATSUNO

Synopsis:

Mixtures of fine powders with the basicities from 0.6 to 5.0 consisting of hematite (80%), slaked lime, and quartz were heated rapidly to 900~1400°C and cooled in air. The process of mineral formation of them during the rapid heating was examined.

At about 950~1000°C, calcium ferrite was formed and caustic lime originated from slaked lime was consumed completely. At the temperature lower than 1150°C, quartz hardly reacted with other minerals such as hematite, caustic lime, and calcium ferrite. Thus, their microstructures changed, independently of their basicities, into those consisting of primary hematite, calcium ferrite, and quartz.

At the temperature higher than about 1160~1180°C, calcium ferrite melted and reacted with quartz. By this reaction, characteristic microstructures were formed according to their basicity. The microstructure of mixtures with the basicity lower than 1.6 consisted of glassy silicate and secondary hematite originated from calcium ferrite. The microstructure of mixtures with the basicity higher than 2.0 consisted of calcium ferrite and dicalcium silicate.

On the basis of the above results, the microstructures and their formation processes of iron ore sinters with various basicities were discussed.

1. 緒 言

石灰焼結鉱を構成する鉱物は酸化鉄鉱物、カルシウムフェライト (calcium ferrite)、結晶質スラグ、ガラス質スラグの4種に大別される。これら鉱物は焼結鉱の性質、たとえば常温強度、低温還元粉化性、高温還元性などに密接に関係することが知られている。

焼結鉱の常温における強度は、塩基度によつて変り、ある塩基度範囲では、大きく強度が低下することが知られている。この範囲は報告により異り、0.8~2.2の間にばらついている^{1)~11)}。この理由は鉄鉱石粒子を結合させるいわゆるボンド (bond) 部分を構成している鉱物が塩基度の変化にともなつて変化し、上記塩基度範囲では脆弱なガラス質スラグが多量に生成するためとされている。またこの塩基度範囲では、冷却時の相変態時に大きな体積変化¹²⁾を起こすダイカルシウムシリケート (dicalcium silicate) が生成し、強度に悪影響をおよぼすことや^{7)~11)} ボンドを構成しているガラス質スラグと結晶質スラグの比が強度に関係する¹⁾ことも報告されてい

る。塩基度が上記範囲をはずれると、低塩基度組成ではガラス質スラグが少くなるため強度が向上し⁸⁾⁹⁾ 高塩基度組成ではカルシウムフェライトがボンドの主体となりガラス質スラグが少くなるので強度が向上するとされている⁸⁾⁹⁾。

焼結鉱の還元粉化は、はじめ炭素析出が主因と考えられたが¹³⁾、水素ガス還元でも粉化することから、ヘマタイト (α -Fe₂O₃) からマグネタイト (Fe₃O₄) へ還元される時の体積変化による歪が原因であるとされている^{14)~20)}。

ヘマタイトの中で骸晶状菱形ヘマタイト²¹⁾または多成分系ヘマタイト²²⁾と称される特徴のある形状のヘマタイトが還元粉化性に悪影響をおよぼすことも報告されている。

高温における還元性も、常温強度と同様、塩基度によつて変わり¹⁾⁶⁾⁷⁾¹⁰⁾還元性の悪い硅酸塩鉱物と還元性の良好なヘマタイト、カルシウムフェライトの存在比に関係すると考えられている。

焼結原料は、混入されたコークスの燃焼によつて加熱される。焼結機に装入された原料は通常ほぼ1 min以内

* 昭和48年4月本会講演大会にて発表 昭和52年7月18日受付 (Received July 18, 1977)

** 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Nishinagasu-hondori Amagasaki 660)

におよそ 1100°C まで昇温し、さらに $1300\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の最高温度まで昇温を続け、その後急冷される。 1100°C 以上に保持される時間は、およそ $2\sim 3\text{ min}$ であるとされている⁹⁾。焼結鉱を構成する鉱物は 1100°C 以上で生成するとされている⁹⁾。焼結鉱の鉱物学的研究^{23)~30)}や、るつぼでの焼結実験³¹⁾などから、鉱物は、加熱により原料に部分的な溶融が起こり冷却中に融液から晶出すると推定されている。状態図による考察から初期の融液としては、オリビン (olivine) 系融液とカルシウムフェライト系融液の2系統が考えられている。焼結の十分進んだ状態はこれら2系統の融液の同化が進んだ状態であるとされている³⁰⁾。

鉱物の種類は焼結鉱の性質と密接に関係するので、その生成過程を明らかにすることは重要である。しかし焼成時の鉱物の生成過程に関する系統だった研究は若干はあるものの³¹⁾³²⁾詳細については不明の点が多くさらに掘り下げた研究が必要と考えられる。実用焼結鉱は Al_2O_3 , MgO 成分を含むが本報告では実験、解析を単純化するため、基本成分である Fe_2O_3 , CaO , SiO_2 の3成分系を取挙げた。そこで本研究ではヘマタイト、消石灰、石英を混合したモデル原料で基礎的に焼成時の挙動を調べることにした。

2. 実験方法

2.1 原料

ヘマタイト, CaO , 石英の原料として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試薬, 消石灰試薬, 沈降性 SiO_2 試薬をそれぞれ用いた。粒度は 200 メッシュ以下である。

2.2 焼成および調査方法

所定の組成になるよう、よく混合した供試酸化物約 10 g を高アルミナ質ボートに入れ、高温に保持した電気炉中に挿入し、加熱した。高アルミナ質チューブで保護した $0.2\text{ mm } \phi$ の 13% PR 熱電対を供試酸化物の中心に挿入し温度を測定した。焼成は大気中で行った。

焼成後、X線回折で鉱物相を同定するとともに、ミクロ観察, E PMA で調査した。また必要に応じて焼成前の混合酸化物について示差熱分析を行い、主な反応を調べた。示差熱分析では 500 mg の試料を用い、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準物質とし $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温した。

3. 実験内容と結果

3.1 モデル原料の焼成時の挙動

ヘマタイトを 80% とし、塩基度 ($\text{CaO wt\%/SiO}_2\text{ wt\%}$) を 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.6, 2.0, 3.0, 5.0 としたヘマタイト, 消石灰, 石英の3成分系混合酸化物を

原料のモデル (以下、モデル原料と称す) として準備した。これらを $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の所定の温度まで加熱し、鉱物相の変化を調べた。試料量は約 10 g と少いので焼結鉱焼成時とほぼ同程度の急速な熱履歴で焼成することができた。

モデル原料をおよそ 900°C まで加熱すると、消石灰から CaO が生成し、モデル原料はヘマタイト, CaO , 石英の混合物となつた。Fig. 1 に CaO/SiO_2 を、それぞれ 1.2, 3.0 としたモデル原料の示差熱曲線を示す。 CaO は $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ の反応によつて生成する。前者の反応は約 500°C の吸熱ピークに対応し、後者の反応は約 $800\sim 880^{\circ}\text{C}$ の吸熱反応に対応する。 CaCO_3 は混合後大気中の CO_2 を吸収して、消石灰中に生成したものである。

$950\sim 1000^{\circ}\text{C}$ まで加熱した試料をX線回折で調べたところカルシウムフェライトが生成しはじめ、 CaO , ヘマタイトが減少していた。 1000°C 以上に加熱した試料からは、 CaO はX線回折で検出されなかつた。カルシウムフェライトの回折X線は ASTM カードの $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ にほぼ一致した。さらに 1150°C まで加熱しても、モデル原料には新しい鉱物の生成は起こらず、ヘマタイト, カルシウムフェライト, 石英の混合物であつた。 1150°C まで加熱した試料には、弱い結合が生じていた。 1200°C まで加熱すると、試料が部分的に溶融しはじめた。示差熱分析では Fig. 1 に示すように、吸熱ピークの開始が観測された。溶融の生じた部分ではミクロ組織に特徴のある変化が起こつた。 $1100\sim 1400^{\circ}\text{C}$ に加熱した試料のミクロ組織を塩基度で分類すると Fig. 2 に示すようになった。 1150°C までは、鉱物相は塩基度

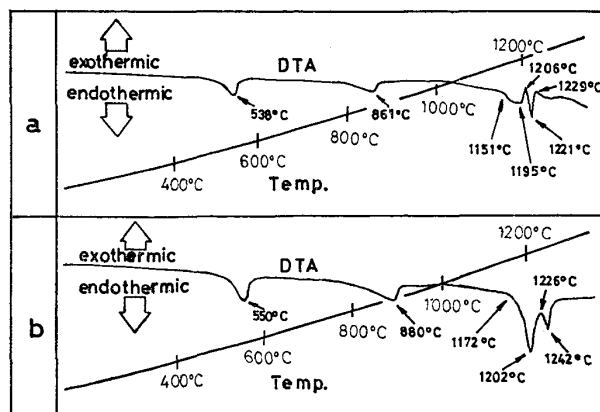


Fig. 1. Differential thermal analysis patterns of typical oxide mixtures of 80% Fe_2O_3 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - SiO_2 system with the basicities (CaO/SiO_2) of 1.2(a) and 3.0(b) respectively obtained by heating from room temperature to about 1300°C at the rate of $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in air.

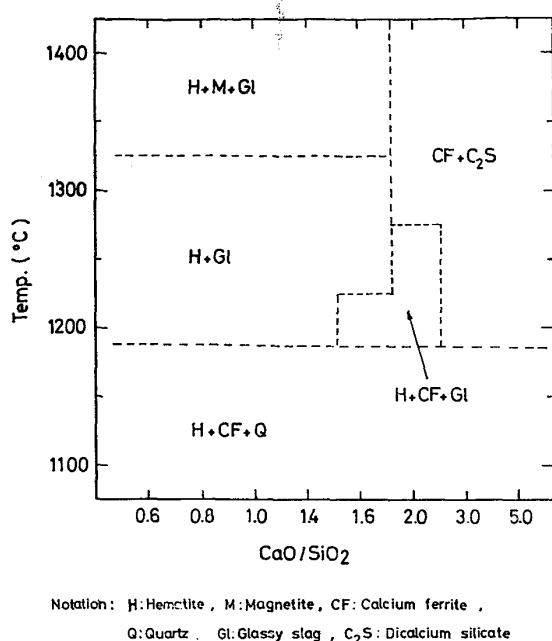
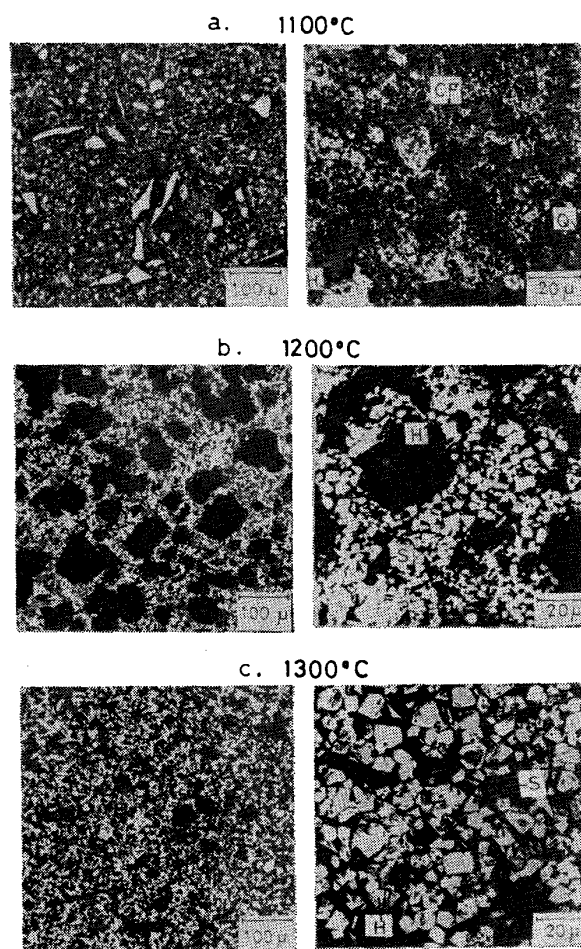


Fig. 2. Change of mineral compositions of examined oxide mixtures with the basicities between 0.6 and 5.0 of 80%Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system during the heating in air.

が異なっても、変わらないが、溶融がはじまると CaO/SiO₂ が 1.6~2.0 を境界として、ミクロ組織が明確に変化した。

低塩基度組成の代表例として、Photo. 1 に CaO/SiO₂ を 1.2 としたモデル原料のミクロ組織を示す。1200°C まで加熱するとカルシウムフェライトと石英粒子が観察されなくなり、ガラス質スラグ中にヘマタイト粒子が懸濁した組織となった。この急激な変化は示差熱分析では、Fig. 1-a に示すように、1151~1221°C の複雑な吸発熱反応に対応する。加熱温度をさらに高くすると、ヘマタイト粒子はガラス質スラグ中に均一に分散し、粒子の成長が生じていた。1350°C まで加熱すると、ヘマタイトの一部はマグネタイトに変化し、1400°C ではマグネタイト化がさらに進行していた。マグネタイト粒子の成長速度はヘマタイト粒子に比べ大きかった。

高塩基度組成の代表例として、Photo. 2 に CaO/SiO₂ が 3.0 のモデル原料のミクロ組織を示す。1200°C まで加熱すると、高塩基度組成のモデル原料では、ヘマタイトと石英が観察されなくなり、カルシウムフェライトとカルシウムシリケートの共存するミクロ組織に変化した。この変化は示差熱分析では 1172~1242°C の複雑な吸発熱反応に対応する。1200°C 以上に加熱したモデル原料では、カルシウムフェライトとして、ASTM カードの CaO·Fe₂O₃, CaO·2Fe₂O₃ にほぼ一致する相が X 線回折で検出された。カルシウムシリケートとしては



CF: Calcium ferrite, Q: Quartz, H: Hematite, S: Glassy slag
Photo. 1. Change of microstructures of 80% Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system (CaO/SiO₂=1.2) during the heating in air.

β-2CaO·SiO₂ に一致する回折 X 線が検出された。中沢ら³³⁾はダイカルシウムシリケートは水で容易にエッチング(etching)されると報告しているが、モデル原料でも、エッチングが認められ、X 線回折結果とあわせて考えると、生成したカルシウムシリケートはダイカルシウムシリケートと考えられた。

Photo. 1, 2 に代表的な挙動を示すように、モデル原料は塩基度により、特徴のある変化を示した。しかし、境界に近い CaO/SiO₂ が 1.6, 2.0 のモデル原料のうち、1200°C と 1250°C に加熱した試料では、高塩基度と低塩基度の中間的な組織が観察された。すなわち、CaO/SiO₂ が 1.6 のモデル原料ではカルシウムフェライトが部分的に共存しており、CaO/SiO₂ が 2.0 のモデル原料ではヘマタイトが共存していた。前者は 1250°C まで加熱すると代表的な低塩基度組成の組織となり、後者は 1300°C まで加熱すると代表的な高塩基度組成の組織となった。中間的組織は反応の途中段階と考えられた。

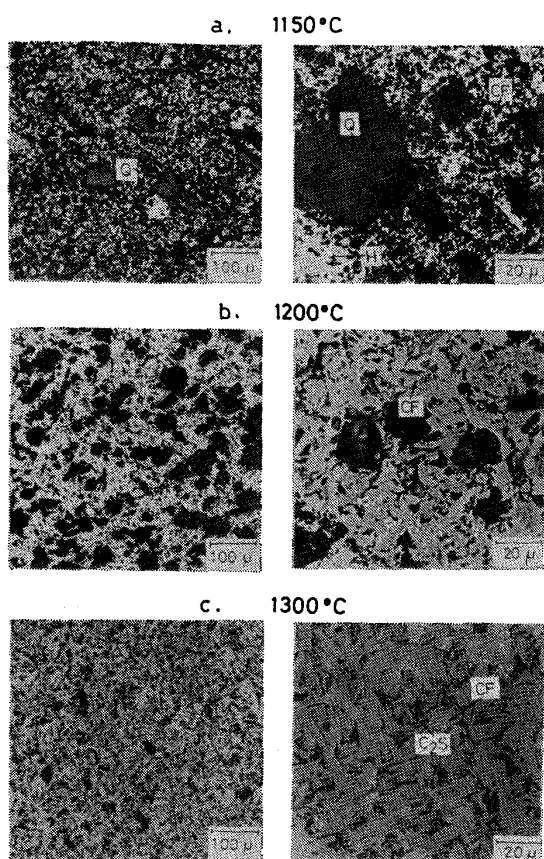


Photo. 2. Change of microstructures of 80% Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 system ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=3.0$) during the heating in air.

上記のモデル原料の加熱時の挙動から

(1) 1150°C 以下において, CaO とヘマタイトの反応によりカルシウムフェライトが容易に生成する.

(2) 融液生成後の鉱物相の生成過程は, 低塩基組織のモデル原料の挙動に見られるようにカルシウムフェライトと石英の消滅反応が基本となつている.

ことが示唆された. そこで, これらの各項目について検討を行った.

3.2 ヘマタイト, CaO , およびカルシウムフェライトと石英の反応

モデル原料における石英の鉱物生成反応への参加は, カルシウムフェライトが融液となつてからであつた. 加熱時における石英とヘマタイト, CaO , カルシウムフェライトの反応を明確にする目的で以下の実験を行った.

3.2.1 石英-ヘマタイト系

石英-ヘマタイト系は反応しにくいことが知られている³¹⁾が, 確認の目的で石英を 30, 50, 70%とした石英-ヘマタイト混合物を準備し, 示差熱分析で加熱時の反応挙動を調べた.

この成分系では約 570°C に石英の変態(低温型石英→

高温型石英)に対応する吸熱ピークが観察されるだけで約 1300°C まで測定を行つたが大きな熱的異常は観察されなかつた. 熱分析を行つた試料についてX線回折を行つたが, ヘマタイト, 石英だけが検出され, 反応生成物は検出されなかつた. この結果から石英-ヘマタイトの反応は本実験のような焼成条件では生じ難いことが確認された.

3.2.2 石英- CaO 系

石英を 30, 50, 70% とした石英- CaO 系酸化物を, 消石灰を CaO 原料として作成した. 示差熱分析で加熱時の反応挙動を調べた.

この成分系でも CaO 生成反応 ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) に対応する $520 \sim 550^\circ\text{C}$ の吸熱ピークと石英の相変態に対応する約 570°C の吸熱ピークが検出されただけであつた. 約 1300°C まで測定したが大きな熱的異常は検出されなかつた. 熱分析後の試料についてX線回折を行つたが, CaO - SiO_2 系化合物は検出されなかつた. この結果から石英は CaO と直接反応し難いことがわかつた.

3.2.3 石英-カルシウムフェライト系

カルシウムフェライトとして, $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ を合成することとした. 浅田ら³⁴⁾の方法に準じ, CaO と Fe_2O_3 成分がモル比でそれぞれ 1:1, 1:2 となるようヘマタイトと消石灰を秤量し, よく混合した. それぞれを白金のつぼで 1350°C に加熱した. 1350°C では融液となつた. 30 min保持後, 鉄板上に急冷した. このようにして作成したカルシウムフェライトをマイクロ観察とX線回折により調査したところ, 両者とも完全な単一の鉱物相とはならず, ' $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ' の組織に相当する試料には $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ が, ' $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ' の組成に相当する試料にはヘマタイトと $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が混入していた.

上記のようにして作成したカルシウムフェライトを粉碎し, 石英と混合し, 3.1 で述べた方法で 1400°C までの加熱時の挙動を調べた. CaO/SiO_2 がおよそ 1.6 までの範囲になるように混合した試料では本質的に同じ挙動を示したので, 代表として石英を 30% とした試料について報告する.

Photo. 3 に 30% 石英-' $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ' を $1150 \sim 1350^\circ\text{C}$ に加熱したときのマイクロ組織を示す. 1150°C までの加熱ではカルシウムフェライトと石英は反応しなかつた. 1200°C まで加熱すると, 石英粒子は観察されなくなり, ガラス質スラグとヘマタイト粒子からなる組織となつた. 1200°C まで加熱した試料では, カルシウムフェライトが部分的に残存していた. カルシウムフェライ

トのまわりにはヘマタイト粒子がガラス質シリケートとともに存在していた。この部分を EPMA で調べた結果を Photo. 4 に示す。S E 像および X 線像から、カルシ

ウムフェライト (Fe-Ca-O) のまわりにシリケート (Fe-Ca-Si-O) とヘマタイト (Fe-O) が生成していることが明らかである。1250°C まで加熱した試料では残存するカルシウムフェライトはごくわずかとなり、カルシウムフェライト融液の存在した位置にはヘマタイト粒子が集団となつて生成していた。さらに高温に加熱するとヘマタイト粒子はガラス質スラグ中にほぼ均一に分散し、大きく成長していた。

カルシウムフェライト融液と石英との反応は、石英粒子を大きくし、石英の溶解をゆつくりさせることによってより詳しく観察することができた。Photo. 5 に 1~2 mm の石英粒子を ' $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ' に混入せしめ 1250°C まで加熱した試料のマイクロ写真を示す。石英粒子のまわりにはガラス質スラグが生成しており、ガラス質スラグとカルシウムフェライトの境界にはヘマタイトが被膜状に生成していた。この状況から石英の溶解により低塩基度の Fe-Ca-Si-O 組成のシリケート融液が生成し、この融液とカルシウムフェライト融液との界面で、ヘマタイトを晶出させながら同化が進むことが明らかとなった。2 液の反応により生成するヘマタイトはシリケート融液によって結晶粒界が分断されていることが明らかであり、この分断により、2 液の反応生成物であるヘマタイトがシリケート系融液とカルシウムフェライト系融液の接触を妨げることが生じないと考えられた。

' $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ' のカルシウムフェライトでも上記と同様の石英との反応が観察された。ただし、この酸化物では反応がすこしおくれることが認められた。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ では融点がわずかに後者が高く、融点

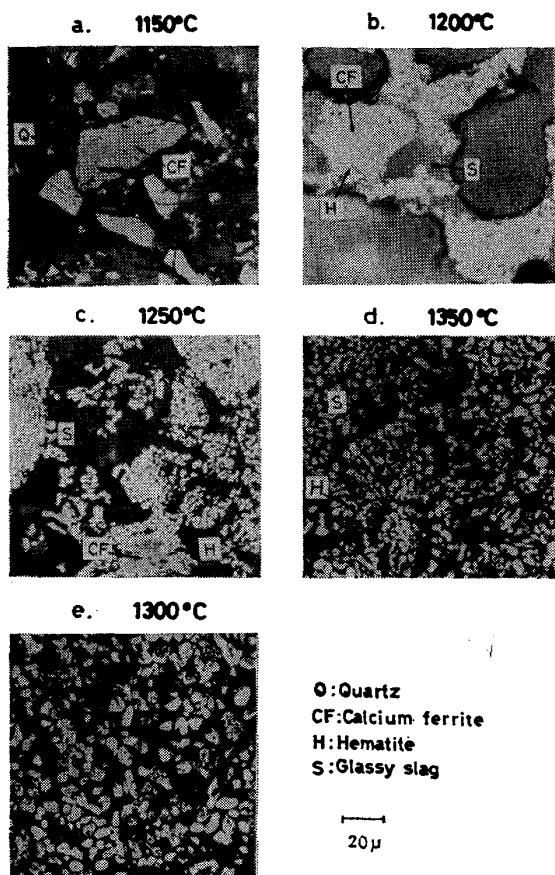


Photo. 3. Change of microstructures of 70% calcium ferrite-quartz system during the heating in air.

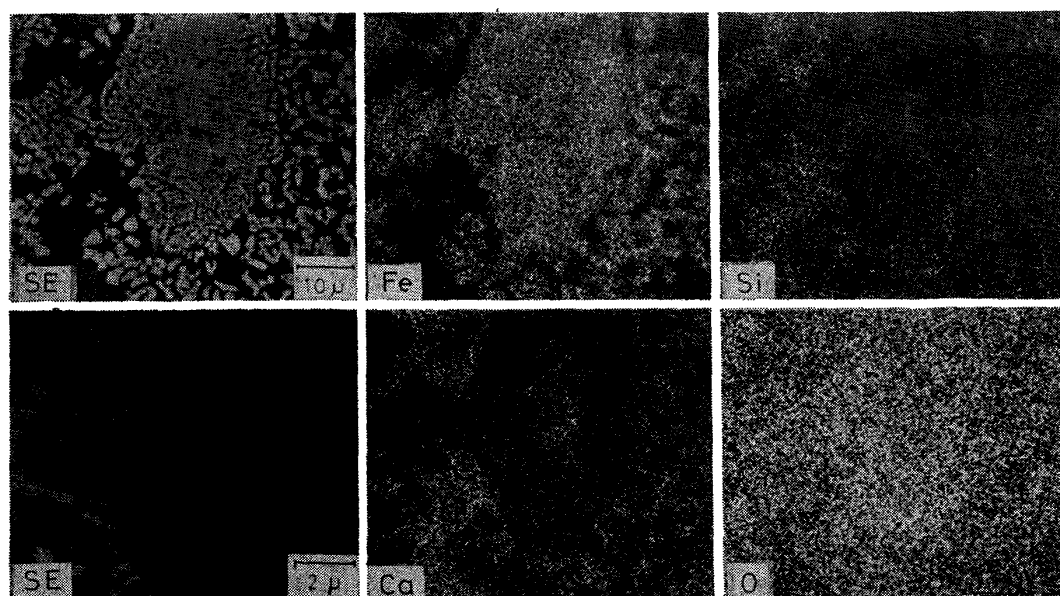


Photo. 4. Secondary electron images and characteristic X-ray images of 70% calcium ferrite-quartz system heated to 1200°C in air.

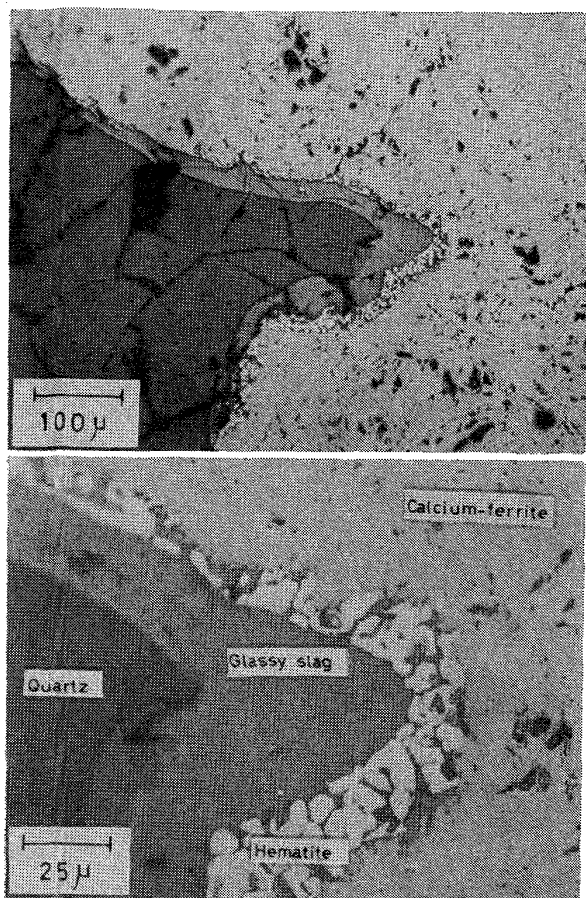


Photo. 5. Change of microstructures of 70% calcium ferrite-quartz system heated to 1250°C in air.

のちがいが原因であると考えられた。

CaO/SiO₂ を 2.0 以上とした石英(微粉)-カルシウムフェライト混合物では、1200~1250°C で石英が観察されなくなり、3.1 で述べた高塩基度モデル原料とほぼ同様のカルシウムフェライトとダイカルシウムシリケートからなる組織となった。石英粒子を 1~2mm と粗粒にした場合、1300°C までの加熱では Photo. 5 に示したと同様の 2 液の反応が観察され、1350°C まで加熱して石英粒子が溶解してしまうと、高塩基度モデル原料と同様の組織となった。

上記の実験からモデル原料の鉱物生成挙動を考えると低塩基度組成でも高塩基度組成でも、鉱物の生成はカルシウムフェライト融液と石英との反応が基本となつてることが明らかとなつた。塩基度により組織がことなる挙動は、SiO₂ 成分が多いか少いかによつて決まると考えられた。

3.3 Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 3 成分系のガラス質化成分範囲

3.1, 3.2.3 で述べたように低塩基度組成の原料では、石英の溶解にともなつて、ガラス質スラグが生成する。ガラス質となる成分範囲を実験的に確めることを目的と

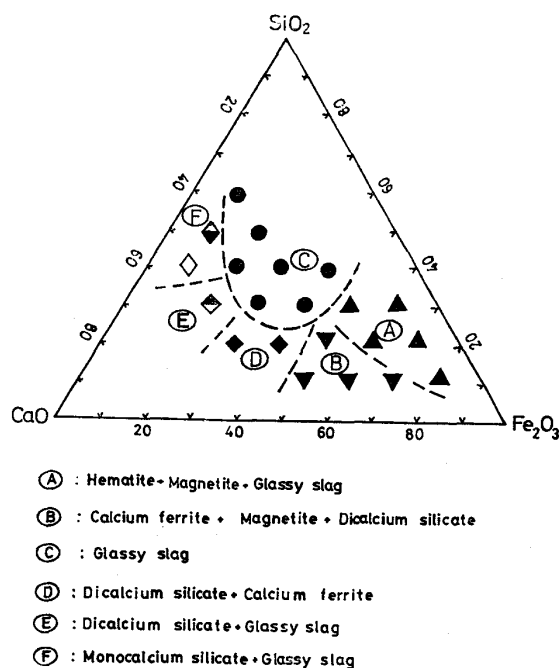


Fig. 3. Chemical compositions of examined oxide mixtures and their microstructures after heating at 1400°C for 5 min in air.

して種々の組成の 3 元系混合物を作成し、それぞれについて 1400°C まで加熱後 5 min 保持し、水中に急冷した。このようにして得られた試料を調査し、鉱物相、ミクロ組織によつて分類したところ Fig. 3 の結果が得られた。Fig. 3 の A~F 組成領域に属する代表的な試料のミクロ組織を Photo. 6 に示す。

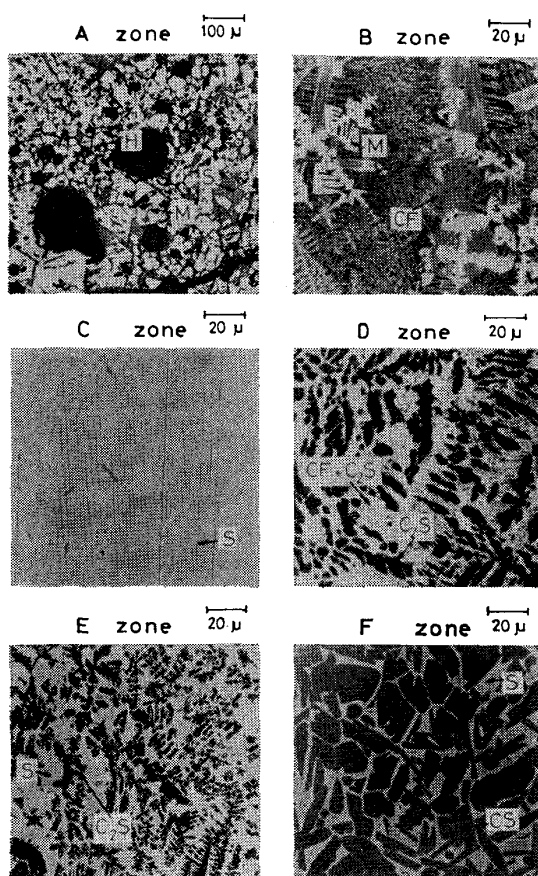
ガラス化する組成範囲は C の範囲であつた。A の領域の試料は、C の組成のガラス質スラグとヘマタイトまたはマグネタイトの共存状態である。B の領域の試料は、モデル原料の高塩基度組成試料と同一であり、前述のカルシウムフェライトと石英の反応は、B の融液と C の融液により A の組成になる反応であると考えられる。D, E, F の組成に属する試料の鉱物相は PHILLIPS³⁶⁾ の Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 系状態図に示される初晶あるいは第 2, 3 次晶に一致し、この成分系の焼結組織は Fig. 4 の C の領域にガラス化成分範囲を考えることにより、状態図から推定できることがわかつた。

4. 結果の検討

実際焼結鉱の原料は、多数の鉱物から構成されているうえ、粒度、混合が不均一であり、しかもコークスを燃焼させるので雰囲気も一定でない。そのため局所的に焼結過程が異なつていゝと考えられる。しかしそれにもかかわらず、焼結鉱の鉱物および組織は、報告によつて若干異なつていゝものの、基本的には塩基度によつてほ

ば一定となつている^{1)~11)} このことから平均して考えた場合には、焼結過程は基本的にはある種の法則によつて支配されているように考えられる。以下にモデル原料で観察された焼結過程を検討し、焼結鉱の生成過程と対比させてみる。

モデル原料の焼成時の鉱物生成過程は、Fig. 4 に示すように、固相状態からカルシウムフェライトが生成しその溶融とともに石英が反応に加わり、塩基度によつて特徴のある鉱物組織が形成されて行く過程である。



H : Hematite, M : Magnetite, CF : Calcium ferrite,
CS : Monocalcium silicate, S : Glassy slag,
C₂S : Dicalcium silicate

Photo. 6. Typical microstructures of oxides belonging to A~E composition zones in Fig. 1, heated at 1400°C for 15 min in air.

4.1 固相間反応

モデル原料は 3 成分系の混合体であり、検討すべき組合せとしては、石英-ヘマタイト、石英-CaO、ヘマタイト-CaO の 3 種が考えられる。

石英-ヘマタイト系では、約 1250°C までは反応しないという報告³¹⁾があり、3.2.1 で述べた示差熱分析の結果からも反応は生じないと考えられる。したがつてモデル原料では、この組合せの反応は無視できると考えられる。

セメント製造の分野では、石英-CaO の組合せについて粘土-石灰石系では 800°C 以上でカルシウムシリケート (CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂) が生成するが、SiO₂ 成分として硅砂を用いると粘土にくらべて反応しにくいとされている³⁷⁾。国井ら³²⁾はペレットにおける鉱物相の生成過程に関する考察で、塩基度が 0.5 以下では大部分の SiO₂ は CaO との固体反応により Pseudo-Wollastonite となり、塩基度が 0.5 以上では Pseudo-Wollastonite 生成に対し過剰の CaO が存在するので、この CaO は Fe₂O₃ との固体反応で CaO-Fe₂O₃ を生成すると推定している。このような CaO と SiO₂ の反応が最初に生じるという推定は城本ら⁸⁾によつてもなされている。しかし本実験では 3.2.2 で述べたように、2 元系混合体の加熱試料でも、カルシウムシリケートを検知することはできなかった。このことからセメントの焼成あるいはペレット焼成のような比較的ゆっくりとしたヒートパターンとは異なる急速加熱時には CaO-SiO₂ の反応は生じたとしても検知するのが困難なほどわずかであると考えられた。

ヘマタイト-CaO の反応は上記の 2 種の組合せにくらべて反応しやすいことが認められた。950~1000°C でカルシウムフェライトが生成していた。KISSENら³¹⁾もほぼこの温度でカルシウムフェライトが生成すると報告している。カルシウムフェライトの生成が容易に生じることからも、CaO がまず SiO₂ と反応し、しかる後に余剰の CaO が Fe₂O₃ と反応するという国井ら³²⁾の推定

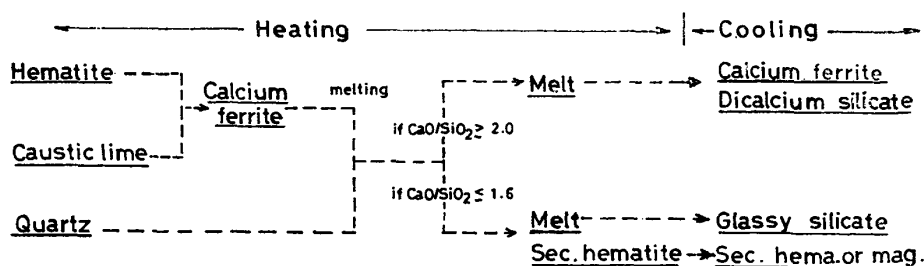


Fig. 4. Schematic diagram of mineral formation processes of mixtures of 80% Fe₂O₃-CaO-SiO₂ system.

は、モデル原料では生じていないと考えられた。カルシウムフェライトを生成した後では、石英-カルシウムフェライトの組合せも考えられるが、3・2・3 で述べたようにこの組合せでも検知できるほどの反応は固相温度範囲では認められなかった。

カルシウムフェライトには、 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の2元系カルシウムフェライトのほかに、 $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の3元系カルシウムフェライトが知られており³⁴⁾³⁵⁾³⁸⁾正確な同定は困難である。本実験で観察されたカルシウムフェライトは、固相温度範囲内で加熱した試料では、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に一致した。KISSEN ら³¹⁾も $1050 \sim 1200^\circ\text{C}$ では $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成すると報告している。国井ら³²⁾も初めは $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が生成すると考えている。実際焼結鉍でのカルシウムフェライトはほとんどがヘミカルシウムフェライト ($\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$) とされている²³⁾ この相にほぼ一致した回折X線パターンを示すカルシウムフェライトは溶融の生じた試料で観察された。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系状態図³⁵⁾によると、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は大気中では 1150°C 以上で安定である。 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ だけが固相温度範囲内に加熱した試料で見出されたことは、状態図とも一致する。国井ら³²⁾も高温では $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ から $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に変化すると報告している。

4.2 融液生成後の挙動

融液生成過程について、小島ら³⁰⁾は $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系状態図³⁶⁾に基づいた考察で、オリビン系融液とカルシウムフェライト系融液の2系統を考え、カルシウムフェライト系融液が、焼結鉍の平均組成から考えて生成しやすいと考えている。国井ら³²⁾は石灰配合ペレットの場合 1200°C 前後でカルシウムフェライトは液化し、 CaO-SiO_2 の固体反応で生成した Wollastonite などのスラグ組織や残留した SiO_2 と反応し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系状態図³⁶⁾における $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の共融スラグが生成すると考察している。

モデル原料では固相反応でカルシウムフェライトが容易に生成することや、示差熱分析およびマイクロ組織の変化から、小島ら³⁰⁾の考察と一致して、カルシウムフェライトの溶融によつて、融液が生成しはじめると考えられる。示差熱分析から、融液生成は $1160 \sim 1180^\circ\text{C}$ で生じると考えられた。 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図に示されている最も低い液相生成温度は $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の共晶温度の 1205°C である。小島ら³⁰⁾による加熱顕微鏡を用いた軟化溶融温度測定によると、大気中では、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の溶融温度は 1250°C であり、 $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1190°C である。これら両者は共晶を有している³⁵⁾ のでさらに融点の低下が期待でき、本実験で得られた $1160 \sim$

1180°C という融液生成温度は妥当な値と考えられる。

融液の生成にともないモデル原料では石英が反応に加わり、塩基度により特徴のある鉍物組織が形成された。カルシウムフェライト融液と石英の反応は Photo. 5 に示すように

石英 (固相) / 低塩基度スラグ融液 / カルシウム
A (I) B フェライト融液 (II)

の形をとり、Aの界面では石英がスラグ中に溶解し、Bではヘマタイトを晶出しつつ、進行すると考えられた。(I), (II)の融液間の反応は、小島ら³⁰⁾の報告しているカルシウムフェライト系融液とオリビン系融液に相当すると考えられる。小島ら³⁰⁾は、両液間の同化は、状態図³⁶⁾に示されているように両液間に高融点 (1315°C) の組成範囲があるので、両液の接触界面が固化し、 1315°C 以上に加熱されないと、同化が進行しないと考察している。本実験では、以上の考察とは異なつて、両液間の界面にはヘマタイトの晶出が観察された。このヘマタイトはシリケートによつて分断されていた。シリケート融液によるヘマタイトの分断は佐々木ら³⁹⁾が自溶性ペレットで観察している原料ヘマタイトの分断現象と同一と考えられる。原料を微粉とした試料では、石英の融液化が速いので、Photo. 3 に示すようにカルシウムフェライトとシリケートスラグの反応だけが観察された。Photo. 3 に示すように2液の界面近傍には、シリケートスラグで分断されたヘマタイト粒子が認められた。2液の界面に生成するヘマタイトは、被膜とはならず粒子となるので、2液間の接触が妨げられず、反応が続くと考えられる。モデル原料では、 1315°C 以下でもカルシウムフェライトとシリケートスラグの同化がよく行われている。このことは上記の理由によるものと考えられる。

カルシウムフェライトが加熱中に消滅することについて、前述の小島ら³⁰⁾、国井ら³²⁾のほかにいくつかの観察が報告されている。KISSEN ら³¹⁾は、塩基度が1.6以下ではカルシウムフェライトが $1200 \sim 1250^\circ\text{C}$ で分解すると述べている。NYQUIST²⁴⁾は、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CaO}$ 2元系原料に局部的にシリカを添加し焼成したところ、その場所ではカルシウムフェライトが認められずシリケートが生成していたことから、シリカが存在するとカルシウムフェライトの生成が抑制されると述べている。FILTON²⁶⁾は自溶性ペレットの場合、低温焼成ではカルシウムフェライトが生成するが、高温焼成では減少ないしは消滅すると報告している。これらのカルシウムフェライトの消滅挙動を、低塩基度のモデル原料で観察されたカルシウムフェライトの消滅挙動と比較すると、消滅する温度や、塩基度の範囲などよく類似しており、Fig. 4の機構でも

説明できると考えられる。

融液間の反応で、ヘマタイトが生成する挙動は、2次ヘマタイトの生成機構として注目される。2次ヘマタイトは冷却中に融液から晶出することによつて生成すると考えられている⁹⁾¹⁰⁾²⁵⁾³¹⁾³²⁾。たとえば国井ら³²⁾は、スラグ融液が生成した後、温度が上昇するにしたがつてFeを固溶し、冷却時にまずFeを遊離し、Feはスラグ近傍に存在しているヘマタイトを核として晶出して行くと考えている。低塩基度のモデル原料ではPhoto. 1に示すように、1200°C以上で、ヘマタイトが多くなる。3・2・3で述べた合成カルシウムフェライトと石英の反応挙動、およびモデル原料の溶融前の状態から考えて、これらのヘマタイトは、融液間の反応で生成したものがほとんどであると考えられた。Fig. 3を用いて考えてみるとカルシウムフェライトが消滅し、ヘマタイトとガラス質スラグとなった状態は、全体がAの領域になったことを意味している。ヘマタイト含有量が80%であるモデル原料では、全体が均一化して平衡状態に達したとしても、本実験の焼成温度では全体が融液化することではなく、Fe₂O₃-CaO-SiO₂系状態図³⁰⁾から明らかなように、固液共存の状態である。固相はヘマタイトであり、液相はガラス質スラグである。モデル原料の低塩基度組成のものでは、ヘマタイトを完全にカルシウムフェライト化するだけCaOが含有されていないので、一部のヘマタイトは未反応のまま残存することが考えられる。しかし合成カルシウムフェライトを用いて、ヘマタイトがほとんどない状態から出発してもPhoto. 3に示すように多量のヘマタイトが生成していたことから、ガラス質スラグと共存するヘマタイトは、前述の融液間の反応で生成したものであると考えられた。実際焼結鉱の場合には、原料の粒度がモデル原料にくらべ粗であるので、大きな粒子では未反応で残存するものも多いと考えられる。しかし溶融した部分ではモデル原料と同様の組織を呈する部分が見受けられ^{1)~11)}モデル原料と同様の機構で、鉱物組織の形成が行われているように思われた。

モデル原料ではPhoto. 1に示すように、加熱温度が高くなるほど、ヘマタイトが大きく成長していた。温度が高くなるほど、融液中のFe₂O₃成分が多くなるので、冷却時の晶出により成長することも考えられるが、高温から水中に急冷した試料でも粒成長が認められることから、佐々木ら³⁹⁾がペレットの研究で報告している融解析出機構による成長が起こっていると考えられる。

石英の含有量の多い低塩基度のモデル原料では、前述のようにFig. 3のA領域に達するまで反応が続き、カルシウムフェライトは消滅すると考えられるが、高塩基

度の場合には石英が少いので、局部的に生成したヘマタイト粒子の懸濁した融液は再びカルシウムフェライト系融液中に吸収され一体化すると考えられる。そして凝固時にカルシウムフェライトや2CaO・SiO₂などの鉱物を晶出せしめると考えられる。

本報で2次ヘマタイトと称したヘマタイトのほかに、INAZUMIら²¹⁾や佐々木ら²²⁾によつて報告されている骸晶状菱形ヘマタイトまたは多成分系ヘマタイトが、実際焼結鉱では生成し、還元粉化性に悪影響をおよぼすとされている。INAZUMIら²¹⁾の報告によると85% Fe₂O₃, 1.5% Al₂O₃, 7.5% CaO, 5% SiO₂の合成混合物では、1510°Cまで加熱した後約1250°Cに保持すると生成する。佐々木ら²²⁾は、多成分系ヘマタイトは、多成分系マグネタイトの近傍に見い出されることから、多成分系マグネタイトから、スラグ融液中にCaO, MgO成分を放出し転移することによつて生成すると推定している。モデル原料では、1350°C以上に加熱した際に、ヘマタイトのマグネタイト化が起こりマグネタイトはヘマタイトにくらべ大粒子に成長することが認められた。(Photo. 6のA zone)しかしマグネタイトからのヘマタイトへの転移は認められなかった。モデル原料が3元系であることや、INAZUMI²¹⁾らのように1500°Cまで昇温してその後1250°Cでの保持などヒートパターンが異なっていることなどが、認められない原因と考えられた。

4.3 ヘマタイトのマグネタイト化

低塩基度組成のモデル原料では、1350°C以上でヘマタイト粒子の一部がマグネタイトに変化した。Fe-Fe₂O₃系状態図¹²⁾によると、ヘマタイトは約1390°Cで解離酸素圧が大気分圧である1/5 atmになる。またL. S. DARKENら⁴⁰⁾によるとCaOの共存下では大気中でも約2.5%のCaOがマグネタイトに固溶し、マグネタイトを安定化させる結果、ヘマタイトからマグネタイトへの熱解離が1358°Cまで低められる。モデル原料において1350°C以上で観察されたマグネタイトの生成は以上の熱解離で生じたと考えられる。小島ら³⁶⁾およびINAZUMIら²¹⁾は焼結鉱をN₂ガス中で1250~1350°Cに再加熱し、酸化鉄鉱物はマグネタイトが多くなると報告している。酸素分圧が低いためにマグネタイト生成が促進されたと考えられる。コークスを燃料として用いる実焼結操業においては、酸素ポテンシャルについても考慮してFig. 4の焼結過程を適用する必要がある。

5. 結 言

焼結鉱の鉱物生成過程を明らかにすることを目的として、ヘマタイト、消石灰、石英からなる混合酸化物を原

料のモデルとして、大気中で焼成し、その挙動を調べ、以下の知見を得た。

(1) ヘマタイト-CaO の組合せによる反応は容易に生じ、950~1 000°C 以上でカルシウムフェライトが生成する。

(2) 石英はカルシウムフェライトが溶融するまで反応しない。

(3) カルシウムフェライトは 1 160~1 180°C 以上で融液となり、石英を同化することにより、特徴のある組織が形成される。石英の同化は、石英粒子のまわりに低塩基性シリケートスラグ融液が生成し、この融液とカルシウムフェライト系融液が反応することによつて行われる。融液間の界面には、ヘマタイト (固相) が生成する。しかしヘマタイトはシリケートスラグによつて分断されるため、融液間の反応は妨げられることなしに進行する。

(4) CaO/SiO₂ 比が 1.6 以下では、カルシウムフェライトは上記同化反応で消滅し、反応により生成したヘマタイト粒子がガラス質スラグ中に懸濁した組織となる。CaO/SiO₂ 比が 2.0 以上では、石英が少いためカルシウムフェライト主体の融液が生成し、凝固後はカルシウムフェライト、ダイカルシウムシリケートからなる組織となる。塩基度による上記の組織の変化は焼結鉍で報告されている組織変化によく一致する。

(5) 低塩基度組成の場合に生成するヘマタイト粒子は高温に加熱するほど粒成長し、1 350°C 以上では一部マグネタイトに変る。マグネタイトの粒成長はヘマタイトより速い。

おわりに、本研究の発表を許可された住友金属工業(株)取締役中央技術研究所長小田尚輝博士に深謝するとともに、いろいろな御助言と御指導を賜った同研究所副所長白岩俊男博士に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) 渡辺正次郎, 大竹康元, 羽田野道春: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1563
- 2) 友松秀夫, 林 登, 前川昌大, 高月輝夫: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1571
- 3) 城本義光, 西田信直, 萩原友郎: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 262
- 4) 城本義光, 萩原友郎, 吉川雅三: 富士製鉄技報, 16 (1969), p. 1
- 5) 城本義光, 萩原友郎, 吉川雅三: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 257
- 6) G. WINZER and K. H. SCHMITZ: Stahl u. Eisen, 87 (1967) 8, p. 432
- 7) E. MAZANEK and S. JASIENKA: JISI, 206 (1968), p. 1104
- 8) 城本義光, 萩原友郎, 西田信直: 富士製鉄技報, 16 (1969), p. 15
- 9) 西田信直: 富士製鉄技報, 16 (1969) 4, p. 366
- 10) E. MAZANEK and M. W. WYDERKO: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976) 8, p. 457
- 11) A. N. PYROKOV, et al.: Izv. VUZov, Cher. Met, (1976) 5, p. 33
- 12) A. ムアン, E. F. オスボン (宗宮重行訳): 製鉄製鋼における酸化物の相平衡, (1971), p. 20 [技報堂]
- 13) 神原健二郎, 藤田慶喜, 沖川幸生: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 495
- 14) 渡辺正次郎, 吉永真弓: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 488
- 15) 安達春雄: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 491
- 16) 小菅 高, 児玉惟孝, 堀尾竹弘: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 498
- 17) S. WATANABE and M. YOSHINAGA: Trans. Soc. of Min. Eng., (1968), p. 1
- 18) 神原健二郎, 萩原友郎, 藤田慶喜: 鉄と鋼, 54 (1968), S 279
- 19) 神原健二郎, 萩原友郎, 藤田慶喜: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 251
- 20) 古井健夫, 菅原欣一: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S 255
- 21) T. INAZUMI, K. NAGANO, K. KOJIMA: Proceedings of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel Tokyo (1970) Part, 1, p. 56
- 22) 佐々木 稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 59 (1973) 9, p. 1209
- 23) O. NYQUIST: Jernkont. Ann, 146 (1962) 2, p. 81
- 24) O. NYQUIST: Jernkont. Ann, 146 (1962) 3, p. 149
- 25) N. H. HARBORD and D. C. GOLDRING: JISI, 203 (1965), p. 349
- 26) J. T. FULTON and D. C. GOLDRING: JISI, 204 (1966), p. 452
- 27) 佐々木稔, 中沢孝夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1225
- 28) 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 1217
- 29) E. MAZANEK and M. WYDERKO: Arch. Eisenhüttenw., 41 (1970) 11, p. 1017
- 30) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 岸 忠男, 品田功一: 鉄と鋼, 56 (1970) 14, p. 1789
- 31) D. A. KISSEN and T. I. LITVINOVA: Stal in Eng., (1960) 5, p. 318
- 32) 国井和扶, 西田礼次郎, 小泉秀雄: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 237
- 33) 中沢孝夫, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972) 8, p. 1031
- 34) 浅田 実, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968) 1, p. 14
- 35) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445
- 36) B. PHILLIPS and A. Muan: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 413
- 37) 窯業協会: 窯業工学ハンドブック, (1952), p. 603 [技報堂]
- 38) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 高木勝博, 品田功一: 鉄と鋼, 55 (1969) 8, p. 669
- 39) 佐々木稔, 中沢孝夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 53 (1967) 14, p. 1553
- 40) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Amer. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798