論文

石灰石粗粒化による焼結鉱の生産性および還元粉化性の改善

© 1985 ISIJ

志垣一郎*・沢田峰男*・吉岡邦宏*²・高橋 佐*²

Improvement of Productivity and Reduction Disintegration of Iron Ore Sinter by Increasing Size of Limestone Particles

Ichiro SHIGAKI, Mineo SAWADA, Kunihiro YOSHIOKA and Tasuku TAKAHASHI

Synopsis :

Sintering tests were carried out by using high Al_2O_3 ores to clarify the influence of limestone particle size on the production and the quality of sinter.

Delayed decomposition of limestone and melt formation by increased size of limestone particles increases the permeability of the sintering bed and makes the heat pattern sharp, which leads to an increase in productivity and better quality sinter on the degradation characteristic during reduction.

The measurements of fracture toughness of calcium ferrite and glassy silicate by Vickers indentation show little difference between their values. On the other hand calcium ferrite has the lowest value of critical fracture toughness, indicating that crack initiation characteristics, among minerals in sinter, affect the degradation of sintered ore during reduction.

Formation mechanism of the skeletal hematite was tested experimentally and it was found that magnetite coexisted with liquid slag melt is oxidized as the temperature decreases during last half stage of sintering.

1. 緒 言

焼結鉱の製造コスト低減のため、 Al_2O_3 含有量の高い鉱石を配合原料に多く用いる必要性が高くなりつつある。しかしながら、焼結鉱成品中の Al_2O_3 分が高くなると特に耐還元粉化性が悪くなることが知られている¹⁾。

一方、焼結機が生産性および焼結鉱の品質は融液の生成と密接な関連があり、それは副原料の粒度に大きく影響される。通常配合原料に対する石灰石粒度の影響については、整粒石灰石を用いることで耐還元粉化性が改善され焼結時間が短縮されるとの検討結果²⁾³⁾が報告されている。 Al_2O_3 分が高いと平衡においてはカルシウムフェライト相の量的割合が増すことが知られており⁴⁾、非平衡的に進行する融液生成過程においてもこの相の増加が予想され Al_2O_3 分が液相反応と鉱物組織に大きく影響することが考えられる。

本報では、我が国の通常水準と比べ高い Al_2O_3 水準において鍋試験を実施し、焼結プロセスおよび鉱物組織形成過程に及ぼす石灰石粒度の影響を明らかにした。さらに焼結鉱の耐還元粉化性を鉱物組織の材料力学的特性を考慮して論じた。

2. 焼結鍋実験による石灰石粒度の効果の検討

2.1 実験方法

焼結鉱の品質と生産性におよぼす石灰石粒度の影響を調べるために、焼結鍋実験を行つた。用いた原料の配合および石灰石の粒度分布を Table 1, Table 2 に示す。高 Al_2O_3 豪州鉱を多配合したため、成品中 Al_2O_3 は平均で 2.3% と高かつた。

焼結は内径 300 mmφ の鍋を使つて、層厚 400 mm、配合原料水分 6%、負圧 1600 mm H_2O 一定で行つた。得られた焼結鉱について常温強度、還元粉化性、被還元性などの品質を調べた。

成品焼結鉱の鉱物量は以下の方法により求めた。X線内部標準法によりヘマタイト (以下 Hem.)、マグネタイト (以下 Mag.) とカルシウムフェライト (以下 CF) を定量した。スラグ中の主な鉱物はダイカルシウムシリケート (以下 C_2S) と非晶質けい酸塩 (以下 GS) で、これらは化学分析⁵⁾により定量した。

2.2 実験結果ならびに考察

2.2.1 石灰石粒度と焼結機が生産性

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1984)

* (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinocho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所神戸製鉄所 (Kobe Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition and distribution of raw materials.

Description	Ratio (wt%)	Chemical composition (wt%)					Size distribution (wt%)					
		T. Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		+5	5~2	2~1	1~0.5	0.5~0.25	-0.25 (mm)
Ore A	25.7	61.5	0.3	6.6	2.6		6.7	19.5	19.0	13.0	12.6	29.2
Ore B	11.1	62.1	0.2	4.8	2.9		14.3	31.7	15.1	9.5	8.5	20.9
Ore C	11.1	57.3	0.1	5.8	2.4		19.6	22.7	29.7	12.2	7.5	8.3
Ore D	7.5	67.4	0.1	2.6	0.7		4.4	3.4	4.8	4.3	10.3	72.8
Ore E	7.4	64.6	0.1	5.0	1.2		13.8	14.9	13.3	7.7	8.7	41.6
Limestone	11.2											
Quartz	0.3	0.5	—	93.0	0.3		—	16.6	32.3	16.7	11.9	22.5
Sinter returns	22.3	56.0	8.6	6.0	1.9		—	31.6	26.8	18.4	13.9	9.3
Coke breeze	3.4	4.9	—	6.4	3.3		—	11.0	12.1	18.6	23.1	35.2

Table 2. Size distribution of limestones.

Case	5~3	3~1	1~0.5	0.5~0.25	-0.25	mean size (mm)
A	50	18	16	9	7	2.51
B	35	22	21	12	10	2.05
C	16	32	21	11	20	1.25
D	—	30	29	17	24	0.86
E	—	7	23	18	52	0.38
F	—	—	—	7	93	0.08

Fig. 1. Effect of size of limestone on the productivity of sinter.

Fig. 2. Effect of the size distribution of limestone on flow rate and heat pattern of the sintering bed.

Fig. 1 に生産率と 1100°C 以上の高温保持時間（温度は Fig. 2 の①, ②の位置で熱電対により測定し、両者の平均値を用いた）に及ぼす石灰石粒度の影響を示す。粗粒化にともない高温保持時間は短くなり、生産率は単調に上昇している。Fig. 2 に Case A と F について風量と層内温度の経時変化を示す。風量、温度分布とも大きな差があり、石灰石粒度の影響の大きいことがわかる。すなわち粗粒の場合、風量は常に大きく燃焼帯の進行速度は速い。最高温度は粗粒の 1360°C に対し細粒は 1325°C と低い。焼結時間は前者で短く高生産率につながっている。このように石灰石の粒度は焼結操作にとって非常に重要な因子といえる。

つぎに品質と石灰石粒度との関係を Fig. 3 に示す。常温強度 (SI) の石灰石粒度依存性は明らかでない。還元粉化指数 (RDI) は石灰石粒度が大きくなるにしたがい単調に小さくなっている。被還元性 (RI) は 74~78 の範囲内に分布し、石灰石粒度の影響は小さい。

2.2.2 石灰石粗粒化にともない耐還元粉化性の変化
井上ら⁶⁾は還元粉化を 550°C での還元により成品焼結鉄中の Hem. が減少する割合 ΔH と結合組織の強度、靱性の競合であると考え、 $RDI/\Delta H$ をバインダー強度を表す指数としている。Fig. 4 に化学分析値から求めた還元 Hem. 量 ΔH と $RDI/\Delta H$ に及ぼす石灰石粒度

Fig. 3. Effect of the size distribution of limestone on the quality of sinter.

Fig. 4. Effect of size of limestone on reduced amount of hematite during RDI test (ΔH) and $RDI/\Delta H$.

Fig. 5. Mineral content of classified samples after RDI test.

変化の影響を示す。石灰石が粗粒になるほど ΔH が減少している。また $RDI/\Delta H$ も大幅に減少し、バインダー強度が上がったことを示している。この両方の効果が合わさって RDI が改善されたと考える。

Fig. 5 に還元粉化試験後の粒度別の鉱物割合を示す。微粉ほど Mag. と CF 量が多く、Hem. から Mag. への還元にとまらな体積膨脹で Hem. 還元 Mag. 部と弱い弱な CF 部⁷⁾を中心に破壊が進展したことを示している。

3. 鉱物相の破壊靱性値

上述したように、焼結鉄の還元粉化は還元される Hem. 部とマトリックス部の強度が問題となることがわかった。還元粉化の引き金となる Hem. については多くの検討^{7)~10)}があるが、マトリックス部の強度についてはほとんど研究がない。ここではマトリックス部の強度を中心に鉱物相の破壊靱性値を求めた。

3.1 実験方法

鉱物表面にビッカース圧子を押しこみ、生成したき裂長から次式¹¹⁾を使って破壊靱性値を求めた。

$$K_{Ic} \phi / H \sqrt{a} = 0.15 k (C/a)^{-3/2} \dots\dots\dots (1)$$

$$H = 0.47 P/a^2$$

ここで

K_{Ic} : 破壊靱性値 ($\text{Nm}^{-3/2}$)

H : 硬度 (N/m^2)

P : 荷重 (kg)

ϕ : 拘束係数

a : くぼみの対角線の半長 (m)

C : き裂長 (m)

k : 補正係数 (=3.2)

この方法により求めた K_{Ic} は、破壊発生後のき裂伝播に対する鉱物媒体の伝播阻止特性を表す。すなわちこの値が大きいほど、発生したき裂の進展は短い距離で終わる。測定は Al_2O_3 濃度の影響をみるため、化学試薬により合成した 4 元系 CF と GS について行つた。すなわち、CF は予備焼成、粉碎後の試料を大気中 1350°C に 30 min 保持後 35°C/h で 1200°C まで徐冷し炉外に取り出した。GS は試料を 1400°C に 30 min 保持後炉外に取り出した。

次に、荷重を変えて破壊の発生確率を求めた。き裂が発生した場合、(1)式中の C を a に等置することでき裂発生時の臨界破壊靱性値 K_{Ic}^* を定義した。したがって、この指標は破壊靱性値の上限の値を意味しており、破壊が起こった部分の K_{Ic} 値は K_{Ic}^* 値以下であることを示している。 K_{Ic} 値測定の際は、半径が $(a+C)$ の円以上の大きさの均一相が必要であつたが、 K_{Ic}^* 値測定には半径が $5a/2$ の円程度の大きさの鉱物相で十分なため試験鍋焼結鉄中の鉱物組織を用いた。測定値に及ぼす気孔の影響を除くため Hem. と Mag. は晶出した結晶、CF は柱状結晶を選んだ。これら試料の研磨はダイヤモンドペーストで仕上げた。破壊の発生特性の実験では荷重 10 ~ 300 g、荷重時間 15 s で各 30 個の圧痕をつけき裂の生成割合を求めた。き裂の伝播阻止の実験には荷重 500 g、荷重時間 15 s で各 10 個所に圧痕をつけ圧痕部の各頂点に発生した 4 本のき裂長を測定し平均値を用いた。

3.2 実験結果および考察

最近坂本ら¹²⁾は鉱物組織をき裂の伝播媒体とみなし、伝播距離を定量的に求めている。それによると溶融組織の CF、GS の伝播距離が長く破壊しやすいとの結果がでている。しかし坂本らの実験は一定の荷重下でのき裂の伝播距離を測定したもので、加圧により生成するくぼみの面積が異なれば加わる応力が異なるという問題がある。また伝播距離の長いものが破壊しやすいとしているが、著者らは焼結鉄の還元粉化の場合、少なくともき裂の発生にいたるまでの段階と、発生したき裂が伝播していく段階の二段階を考慮する必要があると考えた。まず最初に、き裂伝播に対するマトリックスの伝播阻止特性

Fig. 6. Fracture toughness of calcium ferrite : $u[\text{CaSiO}_3]\text{-}v[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Al})_6\text{O}_{10}]$.

Fig. 7. Effect of Al_2O_3 content on fracture toughness of silicate glass.

を求めた。

実験式(1)は K_c が $0.9 \sim 16.0$ ($\text{MNm}^{-3/2}$), H が $1.0 \sim 72.2$ (GNm^{-2}), ポアソン比 ν が $0.2 \sim 0.3$ の材料について求められたものであり, k の値は C/a の値が3以上のデータより得られたものである. 本実験のGSについては, H が $6 \sim 7$ (GNm^{-2})で, 得られた K_c は $0.9 \sim 1.4$ ($\text{MNm}^{-3/2}$), CF については H が $7 \sim 9$ (GNm^{-2})で K_c は $0.7 \sim 1.6$ (GNm^{-2})であつた. ν は両試料とも測定していないが, 種々のガラスの ν は $0.17 \sim 0.24$ となつてゐる¹³⁾. これらの物性値を考慮すると, 本実験の解析に(1)式が適用可能と考える。

Fig. 6 は合成 CF ; $u[\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] \cdot v[\text{CaO} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3]$ の破壊靱性値 K_c を示すが, u/v 比が 0.49 の組織 ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.8$, $\text{SiO}_2 = 5.4$ wt%) の方が, 0.31 の組織 ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.5$, $\text{SiO}_2 = 3.5$ wt%) よりも小さな値となつてゐる。

Fig. 7 に合成 GS の破壊靱性値 K_c に及ぼす Al_2O_3 の影響を示す. GS の破壊靱性値 K_c は Al_2O_3 分の濃度によらずほぼ一定であり, また CF の値とはほぼ同じ程度である. すなわち, き裂伝播特性については CF と GS はほぼ同一であるといえる。

つぎに, き裂の発生について検討した. この場合 C/a の値が3以下のものも多く, k の値が異なることが考えられる. しかし, 鉱物間のき裂の発生特性を比較する目

Fig. 8. Critical fracture toughness of minerals.

Table 3. Slope m of WEIBULL plot and critical fracture toughness of the highest frequency.

mineral phases	m	$\bar{K}_c^*$
Hem.	5.9	3.8
Mag.	4.1	3.4
CF.	2.7	2.3
GS.	3.9	3.1

的に対しては支障がないと考えて, $k=3.2$ を用いた。

Fig. 8 は各鉱物についての臨界破壊靱性値 K_c^* の分布を示している. 荷重が4種類しかなくプロット数が限られているが, 破壊の問題によく用いられるワイブル分布¹⁴⁾をき裂発生の確率密度関数に用いて解析した. すなわちき裂発生の臨界破壊靱性値 K_c^* の累積分布関数 $F(K_c^*)$ は

$$F(K_c^*) = 1 - \exp(-\alpha K_c^{*m}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

なる形で与えられる. この時最頻値としての鉱物相の破壊靱性値 $\bar{K}_c^*$ は

$$\bar{K}_c^* = \frac{1}{(\alpha)^{1/m}} \left(\frac{m-1}{m} \right)^{1/m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

で与えられる. m はばらつきに直接関係した値であり, 定性的にはこの値の大きいものほどばらつきは少ないと解釈できる. 得られた結果を Table 3 に示したが, Hem. と Mag. は m の値が大きくばらつきは少ないと考えることができ, $\bar{K}_c^*$ も大きい. これに対し CF は $\bar{K}_c^*$ が小さく, ばらつきも大きい. GS は両者の中間の性状を示す. Fig. 5 によると, 1 mm 以下の微粉中の鉱物量は, CF 49%, Mag. 43% で GS は 8% 以下である. 後述の Fig. 9 によると Case A の CF は 30%, GS は 6% であつた. このように GS と比べて CF 量が微粉中に増加したのは, き裂の伝播阻止特性の問題ではなく CF の臨界破壊靱性値が低いことによると考える。

4. 骸晶状ヘマタイトの生成機構

還元粉化を引き起こす側の Hem. としては骸晶状

Hem. が問題とされている。稲角ら⁹⁾は、その成因を焼結最高温度でけい酸塩融液と共存していた Mag. が冷却過程で分解溶解し酸化されるためとしている。井上ら¹⁵⁾は CF の分解溶解により、昇温過程でも生成し得る可能性を指摘している。一方、松野¹⁶⁾は $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系融液への SiO_2 の溶解を考え、さらに春名ら¹⁷⁾は $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系融液とスラグ系融液との接触同化でも生成し得ると述べており、いまだ定説が確立していない。ここでは上記の諸説を実験により検証した。

4.1 実験方法

実験に供した化学試薬の混合割合を Table 4 に示す。はじめに、白金箔に包んだ混合物 G を実機ヒートパターン近似の 13°C/s で大気中で加熱し 1250°C , 1300°C , 1350°C の各温度で 2 min 保持後急冷し、CF の分解溶解によって生成する二次 Hem. の形態を観察した。次に混合物 H を 1300°C で焼成、粉碎と急冷を 2 回繰り返して均質な CF を合成し、同様に混合物 I を 1400°C で

Table 4. Mixed amounts of chemical reagent.
(wt%)

Kind	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	CaO/SiO_2
G (CF)	2.5	8.0	22.5	67.0	2.81
H (CF)	2.0	—	19.6	78.4	—
I (GS)	5.0	28.1	30.9	36.0	1.10
J	—	12.4	16.1	71.5	1.30

A) $1300^\circ\text{C} \rightarrow \text{quenching}$ B) $1350^\circ\text{C} \rightarrow \text{quenching}$
Photo. 1. Secondary hematite formed by incongruent melting of calcium ferrite.

処理して GS を合成した。この CF, GS と試薬 SiO_2 各 1 g を $10.5\text{ mm}\phi$ の円柱にダイス成型し、CF+GS, CF+ SiO_2 の組合せで CF を下部に置いて実験 G と同様なヒートパターンで加熱し、CF に GS あるいは SiO_2 がとけこむことによって生成する二次 Hem. の形態を観察した。さらに混合物 J を 1450°C で 10 min 保持後 2°C/min で徐冷し 1380°C および 1340°C から急冷し、組織観察をすることで骸晶状 Hem. の生成機構を実証した。

4.2 実験結果および考察

最初に井上らの説を検討した。Photo. 1 に CF とその分解溶解によつて生成した二次 Hem. と Mag. を示す。Hem. の形態は粒状であり、骸晶状のものはみられなかった。つぎに $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系融液への SiO_2 と GS の溶解実験をし、結果を Photo. 2 に示す。 SiO_2 溶解の場合、松野の実験と同様に 1250°C ですでに SiO_2 の同化が起こり、GS が生成し CF との界面には Hem. が生成している。しかしその形態は粒状である。 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系融液と GS の接触同化も、その機構は SiO_2 溶液と同じであると考えられる。 1250°C で粒状 Hem. が界面に生成するが、 1300°C では GS の同化速度が大きいため部分的に骸晶状 Hem. も生成する。しかし、これも後述の Photo. 4-C) に示すような CF, Mag. と骸晶状 Hem. が混在した組織や GS 中の骸晶状 Hem. 組織とは異なり、この機構が実際の焼結過程で占める比重は小さいと考える。

最後に稲角らの説を検討した。Photo. 3-A) に示すように高温から 1380°C まで徐冷した試料の組織は、明瞭な自形の Mag. と GS より成る。 1340°C の場合は骸晶状 Hem. と GS の共存組織がみられる。しかし、内包 Mag. の外形は自形を保っていない。したがって Hem. への転移は Mag. の溶融酸化を経たことが明らかであり、稲角らの推定した機構が実証された。なお CF が共存しても GS が存在すれば、Mag. の溶融酸化により骸晶状 Hem. が生成し得ると考える。

5. 石灰石粗粒化の効果について

鉱物相の定量結果を Fig. 9 に示す。主要鉱物相の割合は石灰石粒度によりほとんど変化しないが、Mag. 量は細粒石灰石で若干減少している。しかし、顕微鏡観察によると、細粒石灰石を使用した焼結鉱ほど骸晶状 Hem. が発達していた。稲角ら²⁾の組織定量結果はこれと異なり、細粒石灰石を用いた場合、整粒石灰石の場合と比べて Hem., Mag. 量が増加し、CF, スラグ量が減少している。しかし一定塩基度の下での試験で、しかも

SiO₂ A) 1250°C B) 1300°C
Glassy silicate C) 1250°C D) 1300°C
Photo. 2. Secondary hematite by dissolution of SiO₂ or glassy silicate into calcium ferrite melt.

A) 1450°C → 1380°C → quenching
B) 1450°C → 1340°C → quenching
Photo. 3. Skeletal hematite by decomposed melting of magnetite.

高温維持時間が長く脈石分の同化が進むと考えられる細粒石灰石の場合に、CF とスラグ量が減少するとの結果には検討の余地がある。また斧ら³⁾は整粒石灰石を使用すると酸化期に反応が進むためにスラグや 2 次 Hem. が少なく、CF が多量に生成していると報じている。し

Fig. 9. Effect of size of limestone on mineral content of sinter.

かし還元期には鉄鉱石は Mag. に還元されているはずであり、反応時期の変化だけでは 2 次 Hem. 量の減少と CF 量の増大を説明しきれないと考える。

ここでは組織形成過程を知るために以下の実験をした。Photo. 4 に Case A と F の焼結鉄の 4 元系 CF 部の鉱物組織を示す。石灰石粒度の細かい Case F の場合、短柱状 CF は微粒 Mag., GS と共存している頻度が高く、気孔周辺部は骸晶状 Hem. が発達している。また長柱状に成長した CF もある。これに対して石灰石粒度の粗い Case A の場合、Photo. 4-A のように針状 CF は単相で存在するケースが多く、Photo. 4-B の CF, Mag. と GS の共存部でも骸晶状 Hem. は比較的少ない。Fig. 10 に CF 部について 500 μm 角の平均組成を EPMA 広域走査で定量した結果を三元系にプロットして示す。Case A に多く見られる針状 CF+GS の組織の塩基度は Case F の長柱状 CF 部と比べると

Case A A) acicular CF+Hem. B) Short columnar CF+Mag. +GS
Case F C) short columnar CF+Mag. +GS+Hem.
D) long columnar CF+Hem.+GS
Photo. 4. Shape of calcium ferrite and coexisting minerals of pot sinter for cases A and F.

Fig. 10. Relation between macro compositions of $500\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ area and textures of calcium ferrite and coexisting minerals.

高い。また Mag. と共存している短柱状 CF 部の塩基度は、針状 CF 部のそれと同じであるが、酸化鉄分の値が高くなっている。

これら組織の生成機構を以下のように推論した。粗粒の Case A によく見られる針状 CF+GS 部の化学組成は $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系状態図¹⁸⁾の $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 初晶領域の高 CaO 側に位置している。したがって $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 2 元系融液に SiO_2 , Al_2O_3 分が溶解したこと⁴⁾が考えられ、CaO 濃度が高いことよりこの組織は粗粒石灰石の周辺で形成されたことが推察される。

一方、細粒の Case F によく見られる短柱状 CF+Mag.+GS 組織部の化学組成は 3 元系状態図の $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 初晶域に隣接する Hem. 初晶域にあり、融点は約 1400°C である。Case F の最高到達温度が 1325°C

であつたこと、および Mag. の形状が丸いことから、この Mag. は GS 融液から初晶として晶出したものではないと考える。また、この組織の鉄分が 4 元系 CF の含有鉄分よりも高濃度であることは、この Mag. が 4 元系 CF の分解溶解のみで生成したものではないことを示している。したがって酸化鉄分が比較的高い部分で $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 2 元系融液が生成し、そこに SiO_2 分が溶解することで Mag., その後 SiO_2 , Al_2O_3 分が溶解することで 4 元系 CF を晶出し残液が GS となつたものと推定する。このような化学組成は擬似粒子付着粉部によく見られること¹⁹⁾、および Mag. の晶出が示すように雰囲気中の P_{O_2} が低いことから、この組織は付着粉部を中心に発達したと考えられる。国分ら²⁰⁾の焼結過程で生成する融体の熱解離についての研究で、均一融体中での $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の変化は速くほぼ平衡状態で推移することが確認されている。この意味からも石灰石細粒化で付着粉部を中心に初期融液ができると Mag. が生成しやすいことが考えられる。Table 1 の配合では石灰石細粒化によりこのような化学組成の付着粉部の割合が高くなる。Photo. 4-C の組織は Photo. 4-B の組織が焼結冷却段階で酸化され骸晶状 Hem. の発達をみたものである。

このように石灰石細粒化により気孔周辺に骸晶状 Hem. が生成しやすくなると、それは還元されやすいために Fig. 4 に示したように ΔH の増大につながる。また骸晶状 Hem. 自体還元粉化しやすいこと、および隣接する CF に還元により発生する応力が直接作用し、その臨界破壊靱性値が低いため $\text{RDI}/\Delta H$ が大きくなる。

Fig. 11. Effect of size of limestone on the decomposition degree of limestone.

上述してきたように、本実験焼結鉱の還元粉化性の差は骸晶状 Hem. 量およびそれと CF の隣接した組織の量に依存することが明らかとなった。そしてこの組織は石灰石粒度による擬似粒子構造中の化学成分分布の変化だけでなくヒートパターンにもよる。Fig. 11 は焼結模擬実験¹¹⁾による石灰石分解率に及ぼす石灰石粒度の影響を示したものである。分解率は粒度の影響を強く受け、A、C は 1200°C で約 50% が未分解である。細粒石灰石の場合、低温ですみやかに石灰石が分解し、焼結過程の初期より多量の融液が生成する。そのため層の通気度が悪化し高温保持時間の長いヒートパターンとなり生産率は落ちる。稲角ら²⁾は生産率に影響する焼結過程での通気性の変化を配合原料の擬似粒化性の差に求めている。しかし本実験の場合、原料の通気性を表す J. P. U. 指数が A は 40、F は 35 であった。J. P. U. 指数の差から予想される以上の差が 1100°C 以上の高温保持時間や焼結時間に表れていることより、融液の生成が生産率に影響したことが考えられる。

前述したように、石灰石を細粒化することで CF、Mag. と GS が共存する組織ができやすくなる。この CF、GS と共存した Mag. が冷却過程で溶融酸化し骸晶状 Hem. を生成し耐還元粉化性を悪化させる。粗粒石灰石を使用することは、融液の生成反応を時間的に短縮することで層の通気度すなわち生産率を確保し、高温域で急速に生成した高塩基度の CF が分解溶融する間もなく冷却して鉱物組織の改善を図るものである。

6. 結 言

高 Al_2O_3 焼結鉱の品質改善を目的とし、石灰石粗粒

化効果について検討し、以下のことが明らかとなった。

(1) 石灰石の粗粒化の効果は、生産性と耐還元粉化性の改善に現れる。それは石灰石分解反応の遅れによる液相焼結時間の短縮で通気性が向上し、鋭い熱履歴を介して鉱物組織が改善されたことによる。

(2) き裂の伝播阻止破壊靱性値はカルシウムフェライトと非晶質けい酸塩で大差なかった。臨界破壊靱性値はカルシウムフェライトの値が小さく、そのことが還元粉化に影響することがわかった。

(3) 骸晶状ヘマタイトの生成は高温で融液と共存していたマグネタイトの冷却過程での溶融酸化による。

文 献

- 1) たとえば、安元邦夫，屋形定男，山下良一，山本一博：鉄と鋼，66 (1980)，S 697
- 2) 稲角忠弘，木原研司，富井良和，古宅英雄：鉄と鋼，67 (1981)，S 662
- 3) 斧勝也，佐藤勝彦，沢村靖昌，藤本政美，祝部之義：鉄と鋼，69 (1983)，S 35
- 4) 井上勝彦，林 秀高，吉岡邦宏，高橋 佐：神戸製鋼技報，34 (1984) 4，p. 22
- 5) 志垣一郎，沢田峰男，吉岡邦宏，高橋 佐：学振 54 委-No. 1710 (昭和 59 年 11 月)
- 6) 井上勝彦，林 秀高，吉岡邦宏：学振 54 委-No. 1635 (昭和 58 年 2 月)
- 7) 志垣一郎，沢田峰男，前川昌大，成田貴一：鉄と鋼，68 (1982)，p. 1513
- 8) 小島鴻次郎，永野恭一，稲角忠弘，高木勝博：鉄と鋼，55 (1969)，p. 757
- 9) 稲角忠弘，品田巧一，川辺正行：鉄と鋼，68 (1982)，p. 2207
- 10) 佐々木稔，榎戸恒夫，近藤真一，中沢考夫：鉄と鋼，59 (1973)，p. 1209
- 11) A. G. EVANS and E. A. CHARLES: J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976)，p. 371
- 12) 坂本 登，福手 寛，岩田嘉人，宮下恒雄：鉄と鋼，70 (1984)，p. 512
- 13) 化学便覧 (基礎編 II) (日本化学会 編) (1975)，p. 564 [丸善]
- 14) W. WEIBULL: J. Appl. Mech. (1951) Sep., p. 293
- 15) 井上勝彦，池田 孔：鉄と鋼，68 (1982)，p. 2190
- 16) 松野二三郎：鉄と鋼，64 (1978)，p. 1499
- 17) 春名淳介，鈴木章平，高崎 誠，佐藤勝彦：鉄と鋼，67 (1981)，S 683
- 18) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959)，p. 413
- 19) 志垣一郎，沢田峰男，土屋 脩，吉岡邦宏，高橋 佐：鉄と鋼，70 (1984)，p. 2208
- 20) 国分春生，田口整司，榎谷暢男：鉄と鋼，69 (1983)，S 740