EPMA無作為面分析による高アルミナ焼結鉱の組成解析

汪 志全*・石井 邦宜*²・佐々木 康*²・堤 武司*・
樋口 謙一*³・細谷 陽三*³

Constitutional Evaluation of High Al₂O₃ Sinter by EPMA Sweeping Area Analysis

Zhiquan WANG, Kuniyoshi ISHII, Yasushi SASAKI, Takeshi TSUTSUMI,
Kenichi HIGUCHI and Youzou HOSOTANI

Synopsis : To investigate the role of Al₂O₃ in iron ore sinters, constitutional analysis of high Al₂O₃ and low Al₂O₃ contained iron ore sinters was carried out by applying EPMA random sampling method. Measured compositions were mainly located around the two tie lines of CaO·SiO₂-CaO·3(Fe, Al)₂O₃ and 2CaO·SiO₂-(Fe, Al)₂O₃. It was found that Al₂O₃ had a tendency to concentrate in calcium ferrite, especially in that of composition of Fe₂O₃ from 40% to 60%. MgO content in sinter ore decreased with SiO₂, but CaO content increased with SiO₂. This reverse tendency suggests that the role of CaO and MgO in iron ore sinters can be different.

Key words: iron ore sinters; calcium ferrite; electron probe microanalyses; alumina.

1. はじめに

現在鉄鉱石の低品位化と原料コスト低減のため、アルミナ含有量の高い鉱石を配合原料に多く用いざるを得ない状況になりつつある。アルミナ含有量の増加に伴い、特に微粉炭吹き込み量の増大につれて、高炉操業が不安定になるといわれている。それは主に、焼結鉱の還元溶融過程で生成するスラグの性質がアルミナの量によって影響を受けるためと考えられている^{1,4)}。しかし、焼結鉱生成プロセスは非常に複雑で、かつ製造条件が異なることもあり、アルミナが焼結鉱中においてどのような役割をはたしているのか、その詳細な機構は明らかになっていない。

焼結鉱を構成する鉱物相はヘマタイト（マグネタイト）相、カルシウムフェライト相、スラグ相の三つの相に大別できる。焼結鉱の品質制御には、構成鉱物相の化学組成、生成量、性状及び品出過程をよく理解することが必要である。特に重量比で30～50%を占めると言われるカルシウムフェライトは焼結鉱中の主要相の一つであり、焼結鉱の性質への影響が大きい。そのため、カルシウムフェライト相の組成について、多くの研究が行われてきた。

Edstromら⁵⁾はCaO·2Fe₂O₃、Phillipsら⁶⁾は4CaO·FeO·8Fe₂O₃、Burdeseら⁷⁾は、4CaO·FeO·9Fe₂O₃、Holmquistら⁸⁾は3CaO·FeO·7Fe₂O₃などと報告している。1960年代に入り、Hancartら⁹⁾により初めて、焼結鉱中のカルシウム

フェライト相はCaOとFe₂O₃だけからなるのではなく、Al₂O₃やSiO₂等が含まれている多元系化合物であることが明らかにされた。彼らは焼結鉱中のカルシウムフェライト固溶体は5CaO·3Al₂O₃·7Fe₂O₃·2SiO₂と5CaO·0.5Al₂O₃·9Fe₂O₃·2SiO₂間の固溶体であると報告し、多元系カルシウムフェライトの研究は広く行われるようになった。

佐々木ら¹⁰⁾は、EPMA分析した結果、焼結鉱中のカルシウムフェライトの組成はCaO·2Fe₂O₃にAl₂O₃が数%から数十%固溶しているものと報告している。

楊ら¹¹⁾は焼結鉱中のカルシウムフェライトはCaO·Al₂O₃·2Fe₂O₃近傍の固溶体が土台になっていると考え、三元系カルシウムフェライトを合成し、検討した結果から、カルシウムフェライトはCaO組成に幅を持つ固溶体であり、1300℃で合成したカルシウムフェライトはCaO·xAl₂O₃·(3-x)Fe₂O₃ (x=1.19～2.56の範囲) 線に沿っていると主張している。Dawsonら¹²⁾はCaO·2Fe₂O₃-CaO·3SiO₂線にそって、Hsiehら¹³⁾はFe₂O₃-2CaO·SiO₂線上に、Hamiltonら¹⁴⁾はCaO·3Fe₂O₃-3CaO·4SiO₂線に沿った固溶体であるとし、しかもこれらがAenigmatiteグループの鉱物相に似ているとの指摘も行っている。四元系カルシウムフェライトSFCAがAenigmatiteグループの鉱物相と関連している事は最近、Da Costa¹⁵⁾によっても報告されている。井上ら¹⁶⁾は石灰自溶性焼成鉱のカルシウムフェライトの固溶状態と結晶構造について調べた結果、カルシウムフェライ

平成10年3月26日受付 平成10年7月14日受理 (Received on Mar. 26, 1998; Accepted on July 14, 1998)

* 北海道大学大学院生 (Graduate student, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060-8628)

* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

* 3 新日本製鉄(株) プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

トの組成は $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ 線上にあると報告している。このように、焼結鉱の主要鉱物であるカルシウムフェライトの組成そのものについてさえ研究者により異なり、焼結鉱中の各種鉱物相へのアルミナの影響も明確にはなっていない。

焼結鉱の鉱物組織観察は焼結鉱の品質評価手段の一つとしてその重要性が認識されているが、焼結鉱組織がマクロ的にもミクロ的にも極めて不均一であり、焼結鉱を代表する組織を特定することが困難であるため、実機焼結鉱の組織を簡単に定量化する方法は確立していない。

EPMA で焼結鉱の組織を定量化する場合、時間と経費の節約から注目組織主体の分析になり、組織の客観的な情報が得られにくい場合がある。特に成分量の微量な変化に対応した組織変化などを抽出する場合には、誇張されたりあるいは過小評価したりして実体が見落とされる懸念がある。これを回避する一つの手法として無作為全面分析がある。本研究では、最近問題になりつつある、高アルミナ鉱石を多配合した焼結鉱に無作為全面分析法を適用し、アルミナ含有量の変化に伴う焼結鉱組織の変化について検討を行った。

2. 試料及び分析方法

2・1 焼結鉱試料

本実験に用いた低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱は試験鍋で焼成したもので、その平均化学組成及び特性を Table 1 に示す。なお、 Al_2O_3 成分の調整には一部試薬を用いた。

2・2 分析試料の作成

試料焼結鉱からほぼ平均粒径の大きさの 15~20 mm の粒子を選び出し、熱間でエポキシ樹脂に埋め込み、#1000~#1500 のエメリー紙で湿式粗研磨したのち、ダイヤモンドペースト（1 ミクロン）を用いて研磨して試料を作成した。光学顕微鏡で組織観察した後、表面に金蒸着し、EPMA 定量化に供した。

低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱の試料はそれぞれ 4 個作成し、Fe, Al, Si, Ca, Mg, O について元素分析を行ったが、4 個の試料の間で各元素の平均値は誤差 10% 以内で一致した。

2・3 分析方法

Fe, Al, Si, Ca, Mg および O の各成分定量的ための標準試料としては、装置に標準装備されている Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaWO_4 , MgO, Fe_2O_3 の多結晶体を用いた。

定量分析は標準試料及び未知試料から特性 X 線強度を測定し、ZAF 法による補正を施し、相対強度を求め、指定元素の濃度（まず重量濃度を求め次いで、原子濃度に換算）を求めた。分析方法は以下の二つである。

a) 焼結鉱各相の組成を調べるため、酸化鉄（ヘマタイ

Table 1. Chemical composition of sinter ores with high and low alumina contents.

Sinter	T.Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	C/S
Low Al ₂ O ₃	56.7	7.18	10.5	5.62	1.51	1.25	1.87
High Al ₂ O ₃	56.1	7.04	10.4	5.43	2.89	1.05	1.91

ト、マグネタイト)、カルシウムフェライト、珪酸塩スラグの典型的な鉱物相に対して点分析を行った。

b) 焼結鉱の組成分布を調べ、低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱の組成の差異を明らかにするために、無作為全面分析を行った。

b) の場合、焼結鉱は不均一であり、多種類の鉱物があるので、分析値の代表性を高めるため、定量分析するときは、できるだけ広い範囲、多数の試料に対して分析することが重要である。試料表面を一定間隔で正方メッシュに分割し、その各点について ZAF 法による定量分析を行った。微細組織では平均組成が得られるように、また、粗大組織では組織毎の定量値が得られるように、電子プローブの径として 1 μm を選択した。こうしても測定データは単一鉱物の組成を表すものではないことに注意を要する。加速電圧は 15 kV で、Fe, Al, Si, Ca, Mg, O の 6 成分について測定した。

空隙や気孔、包埋用樹脂、およびそれらを含む部分の測定データは、吸収電流値或いは定量合計値が異常値を示すので容易的に判定でき、それを除外した。また本論文では各データについて定量合計値が $100 \pm 5\%$ 以外のデータは有効データではないとして除いた。各原子濃度は $\text{Fe}_2\text{O}_3 (=F)$, $\text{SiO}_2 (=S)$, $\text{CaO} (=C)$, $\text{MgO} (=M)$, $\text{Al}_2\text{O}_3 (=A)$ に割付け、酸化物モル濃度と重量濃度に換算した。なお、EPMA 分析では Fe^{2+} と Fe^{3+} の区別ができないため、 Fe_2O_3 として表現した。

3. 実験結果及び考察

3・1 EPMA による全面分析方法の検討

本研究の場合、先に示した単純な標準試料を用いた分析で複雑な焼結鉱組織成分の同定が誤差なく行えるかどうか問題である。そこで本論文では、できるだけ多くの点を無作為に分析し、その平均値が化学分析値と合致するかどうかで EPMA 分析の当否を判断した。そこでまず、測定点間隔を 10~500 μm の間で変化させて測定し、EPMA 分析の平均組成と焼結鉱の化学分析値の差異を調査した。Table 2 は測定間隔を 200 μm 以下にし、測定点を 1000 点以上取った場合の結果である。同表から化学分析値と EPMA 分析値はほぼ一致している。すなわち、EPMA 全面分析による分析結果は焼結鉱試料の平均組成を表しているといえることができ、本実験で用いた EPMA 分析法は妥当なものであると考えられた。以後の考察は、測定間隔 100 μm で、1000

Table 2. Chemical composition of sinter ores analyzed by chemical analysis and EPMA method.

		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	T.Fe
Low Al ₂ O ₃	Chemical	1.51	10.5	5.62	1.25	7.18	56.7
	Sinter EPMA	1.49	10.8	6.15	1.09		55.3
High Al ₂ O ₃	Chemical	2.89	10.4	5.43	1.05	7.04	56.1
	Sinter EPMA	3.10	10.4	5.94	0.38		56.4

Fig. 1. Constitution distribution of sinter ores with high and low contents classified by Fe₂O₃ content.

点以上の測定値の集団に対して行った。なお、Table 2の測定値の内、高アルミナ焼結鉱中MgOのEPMA定量値が低い値となっている。この場合、トータル95%に満たない測定点にMgが多く含まれ、考察の対象から外されたのが原因である。後述のスピネル相を除き、高Mgを示す組織には測定した6成分以外の元素が多量に含まれている可能性があり今後の研究課題である。

3・2 EPMA全面分析による焼結鉱の組織定量

SEMによる組織観察とその部分の点分析から、焼結鉱組織はFe₂O₃濃度によって、①酸化鉄（ヘマタイト、‘F’）、②カルシウムフェライト（総称‘CF’）、③スラグ(Slag)、の三つに大別できる事がわかった。カルシウムフェライトの鉱物組成を仮に2CaO·Fe₂O₃(Fe₂O₃ 33%)からCaO·3Fe₂O₃(Fe₂O₃ 75%)までと考え、これに基づいて、Fe₂O₃のモル濃度で0から33%までをスラグ相、33から75%を‘CF’、75%以上を‘F’と定義した。Fig. 1に酸化鉄濃度で10%毎に層別した各組織の面積割合を示す。Fig. 2にFig. 1に基づいて求めた‘F’、‘CF’、Slagの存在割合を示す。

Fig. 1に見られるように、2種の焼結鉱で面積割合の最も多い組織は、Fe₂O₃濃度が90%以上の‘F’、次いで50～60%‘CF’で、両組織合わせて50%を越える。すなわち焼結鉱の主体は酸化鉄とカルシウムフェライトであり、スラグ量は少ないことがわかる。

Fig. 2から低アルミナ焼結鉱では酸化鉄が、高アルミナ焼結鉱では‘CF’が最も多い組織である。すなわち、焼結原料中のAl₂O₃成分の増加にしたがい‘CF’量が増加し、酸化鉄、スラグ量が減少している。Al₂O₃成分が多くなると‘CF’が増加することは井上ら³⁾によっても報告されてい

Fig. 2. Distribution of slag, calcium ferrite and hematite in sinter ores with high and low alumina contents classified by Fe₂O₃ content. Fig. 3. Variation of Al₂O₃ as a function of Fe₂O₃ content.

る。

3・3 焼結鉱中の各成分間の関係

低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱におけるFe₂O₃、CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgOの各成分について、それらの成分間の関係をFig. 3～Fig. 7に示した。

Fig. 3に示すが、Al₂O₃成分の濃度分布から見ると、Al₂O₃は‘CF’相に最も多く固溶し、スラグと酸化鉄では減少している。特にFe₂O₃ 50 mol%付近で最大の濃度を示しており、Al₂O₃が‘CF’相に固溶しやすいことがわかる。また、低アルミナ焼結鉱に比べ、高アルミナ焼結鉱では、各組織においてAl₂O₃の濃度が全般的に高くなっているが、特に‘CF’相で高くなっている。

Al₂O₃(A)成分は主に‘CF’相に多く存在し、低アルミナ

Fig. 4. Variation of CaO as a function of Fe_2O_3 content. Fig. 6. Variation of CaO/SiO_2 as a function of Fe_2O_3 content. Fig. 5. Variation of SiO_2 as a function of Fe_2O_3 content.

焼結鉱では Al_2O_3 の 57% が 'CF' に存在し、これに対し、高アルミナ焼結鉱では Al_2O_3 の 75% が 'CF' に存在する。また、 $50\% < F < 60\%$ の 'CF' に 'CF' 中に Al_2O_3 の 1/2 が存在している

$\text{CaO}(\text{C})$ と $\text{SiO}_2(\text{S})$ 成分の濃度分布を Fig. 4 と Fig. 5 に示す。 CaO と SiO_2 は大略似た分布を示しており、ヘアとして挙動していることがわかる。 CaO は低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱とで大きな差はないが、 SiO_2 成分は低アルミナ焼結鉱に比べ、高アルミナ焼結鉱の 'CF' 相で若干低くなっている。また低アルミナ焼結鉱において、 SiO_2 濃度が非常に高い組成があり、石英 (SiO_2) が一部溶け残っていることを示している。

$\text{CaO}/\text{SiO}_2(\text{C}/\text{S})$ と Fe_2O_3 の関係を Fig. 6 に示す 'CF' 組織では酸化鉄量の増加により、その中の C/S が大きくなり、その増加割合は高アルミナ焼結鉱の方が大きくなっている。 CaO と SiO_2 それぞれ単独で見れば低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱の間で、その分布に大きな差異は見られないが、C/S 比で見ることで両者の微妙な相違がわかる。すなわち、高アルミナ焼結鉱の 'CF' は Fe_2O_3 分の増加につれ相対的に CaO を多く固溶し、 SiO_2 が少ない組織に変化する。

CaO と同じ 2 価の陽イオン成分である MgO の濃度分布を Fig. 7 に示す。 MgO は低アルミナ焼結鉱、高アルミナ焼結鉱とも 'CF' に多く存在しているほか、特に低アルミナ焼結鉱では酸化鉄相に多く含まれている。分析結果から見ると、高 MgO の測定値群は、低アルミナ焼結鉱ではほぼ $(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}) = (48, 50)$ と $(96, 0)$ を結ぶ線上に分布している。また、高アルミナ焼結鉱ではほぼ $(45, 50)$ と $(93, 0)$ を結ぶ線上に分布している。これは高 MgO 側の端点が $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 7. Variation of MgO as a function of Fe_2O_3 content.

(MF, マグネシオフェライト), 低MgO側の端点は $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (WF, マグネタイト)であり, 2価イオンの一部がCa, Feなどによって, また, 3価イオンの一部がAlやSiによって置換されたスピネル固溶体群であることを示しているように思われる。なお, Fe_2O_3 中の Al_2O_3 量が多いことから, 高アルミナ焼結鉱の端点は低アルミナ焼結鉱に比べより左方へ移動したと思われる。

3・4 焼結鉱の組成分布

$(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2-(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$ (以下略表記として $(\text{C}+\text{M})-\text{S}-(\text{F}+\text{A})$) の擬3成分系を考え, 定量分析結果をプロットしたのがFig. 8である。前述したようにMgOとCaOを同じと見なすのは問題であるが, 他の研究者の結果との比較を考え, 便宜的に従来から用いられている表示を採用した。本実験においては, 低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱両方とも, 測定点はCS- $\text{C}(\text{F}, \text{A})_3$ 線上だけでなく, $\text{C}_2\text{S}-(\text{F}+\text{A})$ 線上にも広く分布している。井上ら⁸⁾は石灰自溶性焼成鉱の‘CF’の固溶状態と結晶構造について調べた結果, ‘CF’の組成はCS- $\text{C}(\text{F}, \text{A})_3$ 線上にあると主張しており, 現在この結論がほぼ一般的に認められている。しかしながら本測定の場合, Fe_2O_3 濃度33~75 mol%の‘CF’相を見ると, 低アルミナ焼結鉱ではCS- $\text{C}(\text{F}, \text{A})_3$, $\text{C}_2\text{S}-(\text{F}+\text{A})$ 両直線上の‘CF’がほぼ同量あるのに対し, 高アルミナ焼結鉱では両線の間の組成が多くなっていて, $\text{C}(\text{F}, \text{A})_3$ がほとんどないのが特徴である。このことは, 高アルミナ焼結鉱では‘CF’の性質が従来と異なっていることを示唆しているように思われる。

Fig. 8. Chemical composition of sinter ores with high and low alumina contents in phase diagram of $(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2-(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Fig. 9. Variation of $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ as a function of Fe_2O_3 content.

また前述したHamiltonら¹⁴⁾やDa Costa¹⁵⁾により報告されている $\text{CaO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$ 線にそった組成もFig. 8の高アルミナ焼結鉱の場合において一本の明瞭な線として観測されている。実際の焼結鉱にこれまで見出しされているCS- $\text{C}(\text{F}, \text{A})_3$, $\text{C}_2\text{S}-(\text{F}+\text{A})$ 両直線上のカルシウムフェライトもAenigmatiteグループのカルシウムフェライトの組成

範囲に入っている可能性があり、今後の研究課題である。

2つの直線は、 $\text{C}_2\text{S}-\text{F}$ 線とCS- CF_3 線上の各組成(CaO , SiO_2 , Fe_2O_3)を Fe_2O_3 濃度の関数として求め、それにもとづき、 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の値を Fe_2O_3 濃度に対してプロットしたものである。 $\text{C}_2\text{S}-\text{F}$ 線上の組成を点線、CS- CF_3 線上の組成を実線としてFig. 9に示した。2つの直線は $(\text{C}+\text{M})-\text{S}-(\text{F}+$

Fig. 10. Chemical composition of sinter ores in phase diagram of $(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2-(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$ classified by Al_2O_3 content.

A) の擬3成分系で表現した場合はかなり異なって見えるが、 $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ の関係で表すと同様な変化を示し、特に、‘CF’ 組成に対応する $\text{Fe}_2\text{O}_3=33\text{ mol}\%\sim 75\text{ mol}\%$ の範囲で、両者は一致するように見える。また Fig. 9 の○印は実測値で、 $\text{C}_2\text{S}\text{--F}$ 線と $\text{CS}\text{--CF}_3$ 線に対応して計算から求めた組成とほぼ一致することがわかる。同様な関係は $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ でプロットした場合にも見られる。このことは、 CaO または SiO_2 と Fe_2O_3 2成分の分析だけで焼結鉍組織が酸化鉄、‘CF’、スラグのどれであるか、またその量的割合を決定できることを意味しており、実用上重要である。

3・5 Al_2O_3 レベルで層別した焼結鉍組織の組成分布

Fig.10に Al_2O_3 量で層別した焼結鉍の組成分布を示す。

Al_2O_3 を 0~2 mol% 含む組織は、高アルミナ焼結鉍では主に酸化鉄と $\text{C/S}\approx 2$ のスラグ相であり、‘CF’ 相が少ない。

Al_2O_3 を 2~4 mol% 含む組織は、高アルミナ焼結鉍では酸化鉄、‘CF’ と $\text{C/S}\approx 1$ のスラグ相であり、低アルミナ焼結鉍では主に‘CF’ 相である。

高アルミナ焼結鉍と低アルミナ焼結鉍両方とも、 Al_2O_3 を 4 mol% 以上含む組織では‘CF’ 相が主な鉍物相であり、Fig. 3で既に示したように Al_2O_3 は‘CF’ 相に濃縮されていることがわかる。さらに高アルミナ焼結鉍の場合、 Al_2O_3 を 4 mol% 以上含む‘CF’ 相が $(\text{F}+\text{A})\text{--C}_2\text{S}$ 線と $\text{C}(\text{F},\text{A})_3\text{--CS}$ 線の間に多く分布している。

これらの結果と Fig. 2に示した結果から、焼結鉍中の配合 Al_2O_3 濃度が増加すると、焼結過程において、配合 Al_2O_3 は主に‘CF’ 相に固溶して高アルミナ‘CF’ 相を形成し、しかも低アルミナ焼結鉍に比べその‘CF’ 相の量も増加する。このことから、アルミナ含有量の増加に伴い高炉操業が不安定になる原因の一つとして、以下が考えられる。(1)、カルシウムフェライトが多く生成する。(2)、『CF』の高温還元の際して分離するスラグの Al_2O_3 が高い。(3)、高アルミナのメリライト系スラグは融点が高い。(4)、炉内通気抵抗が変動する。なお、その詳細については高アルミナ‘CF’ 相の特性評価を含め、今後の検討が必要である。

3・6 焼結鉍における MgO の挙動

Fig. 5 に示した関係から、 SiO_2 量 20% 以上の組織はほぼスラグに対応し、またそれ以下は酸化鉄かカルシウムフェライトと考えて良い。よって CaO はスラグ中に多く、 MgO は酸化鉄と‘CF’ に多いことがわかる。

Fig. 7 に見られるように、 CaO と異なり、 MgO は酸化鉄と CF 中に多い (CaO はスラグ中に多い、Fig. 4 参照)。(‘CF’ 組成 ($33\% < \text{F} < 75\%$)) においても Fe_2O_3 の増加につれ MgO は増加し、 CaO は減少していた。高アルミナ焼結鉍について、 MgO と CaO の挙動を SiO_2 に対して比較し、Fig. 11 に示した。 SiO_2 に対して CaO と MgO の変化傾向は異なっている。一般的に熔融スラグなどでは MgO は CaO と同種の塩基として働き、定性的には似た特性を持つと考えら

Fig. 11. Variation of MgO and CaO as a function of SiO_2 content.

れている。しかし焼結鉍では、 MgO の役割は CaO と異なることがうかがわれる。

Fig.12に MgO で層別した焼結鉍の組成分布を示す。図から明らかなように、添加アルミナ量による大きな差異は見られない。しかし、 MgO 濃度が高くなるにつれ‘CF’ 組織は主に $\text{CS}\text{--C}(\text{F},\text{A})_3$ 線の低 SiO_2 側に分布するようになる。すなわち、‘CF’ 中の MgO が高いほど‘CF’ 中の SiO_2 は低くなるが、添加アルミナはこの傾向を緩和することがわかる。

4. 結言

本研究では最近問題になりつつある、高アルミナ鉍石を多配合した焼結鉍に無作為全面分析法を適用し、アルミナによる組織の変化について検討した。以下の結果を得た。

(1) 成分量の変化に対応して組織の変化を検討するのに EPMA 全面分析方法は有効である。

(2) 焼結原料中にアルミナ成分の増加にしたがいカルシウムフェライト量が増加し、酸化鉄、スラグ量が減少する。

(3) 高アルミナ焼結鉍の Al_2O_3 は低アルミナ焼結鉍と比べていずれの組織でも高濃度であるが、特に $40\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 60\%$ のカルシウムフェライト中で高濃度となっている。

(4) CaO または SiO_2 と Fe_2O_3 2成分の無作為 EPMA 全

Fig. 12. Chemical composition of sinter ores in phase diagram of $(\text{CaO} + \text{MgO})\text{--SiO}_2\text{--}(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ classified by MgO content.

面分析で焼結鉱の3組織を定量できる可能性がある。

(5) CaOとMgOの濃度分布の状態が異なることから、焼結鉱中におけるCaOとMgOの働きは異なると思われる。

参考文献

- 堤 武司, 汪 志全, 佐々木康, 柏谷悦章, 石井邦宜, 今野乃光: 鉄と銅, **84** (1998), 477.
- 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と銅, **78** (1992), 99.
- 井上勝彦, 林 秀高, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 神戸製鋼技報, **34** (1984), 22.
- 川口卓也, 笠間俊次, 稲角忠弘: 鉄と銅, **78** (1992), 99.
- J.Q.Edstrom: Jernkontorets Ann., **140** (1956), 101.
- B.Phillips and A.Muan: Trans. Metall. Soc. AIME, **218** (1960), 1112.
- A.Burdesse and M.L.Borlera: Met. Ital., **11** (1960), 710.
- S.B.Holmquist: Nature, **185** (1960), 604.
- J.Hancart, V.Leroy and A.Bragard: CNRM, **11** (1967), 3.
- 佐々木稔, 中沢孝夫: 鉄と銅, **54** (1968), 1217.
- 楊 澈基, 正路徹也: 日本鉱業会誌, **94** (1978), 575.
- P.R.Dawson, J.Ostwald and K.M.Hayes: BHP Tech. Bull., **27** (1983), 47.
- L.Hsieh and J.A.Whiteman: ISIJ Int., **29** (1989), 24.
- J.B.G.Hamilton, B.F.Hopkins, W.G.Mumme, W.E.Borbridge and M.A.Montague: Neues Jb. Miner. Abh., **1** (1989), 1.
- E.Da Costa and J.P.Coheur: Ironmaking Steelmaking, **22** (1995), 223.
- 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と銅, **68** (1982), 2190.