

討 論 会 集 録*

焼結鉍の生産性および品質におよぼす MgO の影響**

座長 北大工 工博 吉 井 周 雄

講演 MgO の焼結過程における挙動と焼結鉍の性状におよぼす影響***

新日鉄 東研 中沢 孝夫・佐々木 稔
〃 〃 理博 近藤 真一

【質問】 住金中研 吉永真弓

1. 短時間内のコークス燃焼還元反応が最終生成物の鉍物組成を決定する重要な因子となっている実際の焼結過程を考えた場合、 Fe_2O_3 -MgO 系の焼成結果 (図1) はただちには当てはまらない性質のものであると考えられ、このことは表1中 FeO% と MgO% の関係によく示されているように思われる。同表に示されたこれらの焼結鉍の配合原料中 FeO% および配合コークス% をご教示いただきたい。

2. 蛇紋岩添加焼結鉍において未滓化蛇紋岩部分に quartz, forsterite, eustatite の組み合わせを認めておられるが蛇紋岩の熱分解によって生じる amorphous silica は cristobalite として結晶化するのが普通であり、quartz となる例は聞かない。quartz は蛇紋岩の熱分解産物と考えてよいであろうか。また添加された蛇紋岩の化学分析値をご教示願いたい。さらにこの quartz で代表されるシリカ分の残ることが焼結進行の面でどのような意味においてとくに重要であるとお考えかこの点についてもご教示願いたい。

3. 一定コークス割合の場合を考えると焼結鉍の CaO/SiO_2 が増大すれば還元率はそれに伴って上昇することはよく知られている事実であるが、表4の還元試験結果では通常の焼結鉍程度の SiO_2 5.5% を含む塩基度が 1.0~2.0 で還元率がいずれも同程度であり、したがって CaO/SiO_2 比の還元率に与える影響は見られないとしておられる。しかし同表に示されている還元率は、気孔率が 20% であるにもかかわらず高い値を示しているが、出発物質が微粉を成型して焼成したものであるため、焼結鉍というよりはむしろペレットに近く被還元性の高い試料となつてのことおよび熱天秤を使用して還元していることにより化学組成特に CaO/SiO_2 比の影響がもはや見られない程度まで還元が進行して、どの試料も同程度の還元率を示す結果となつたものと考えられるが、この点についての見解をおききたい。

【回答】

1. 図1は、空気気流中における Fe_2O_3 と MgO と

の反応を検討したものであり、この結果をそのまま実際の焼結鉍製造過程に適用することは問題があるものと考ええる。

焼結鉍中の FeO 含有量は、コークスの配合量、原料組成、焼結時間などの因子によつて変化するもので、たんに MgO 含有量だけに影響されるとはいいがたいと思われる。

表1* の試料焼結鉍のうち、蛇紋岩添加の焼結鉍は、当社の戸畑、堺 DL 焼結工場で製造したもので、試料採取日の配合原料中の FeO 含有量は 10~12% コークス配合量は 3.5~3.8% であつた。一方、ドロマイト添加焼結鉍は、30 kg の試験鍋で焼結したもので、原料中の FeO 含有量は約 10%、コークス配合量は 4% であつた。

2. 原料蛇紋岩の化学組成、X線回折分析ならびに示差熱分析結果は、表1、図1である。

表2の中の抽出試料は、写真2-2**に示した蛇紋岩の未滓化物より、異物が混入しないように、顕微鏡下で注意深く抽出したものである。表2のX線回折分析結果を見ると、蛇紋岩を粉碎したものの熱分解生成物は、enstatite, forstelite である。したがって、粉末の場合は、一般的に知られている蛇紋岩の熱分解反応が進行していることがわかる。一方、塊状の蛇紋岩ならびに抽出試料の場合は、熱分解生成物としては α -quartz の明りような回折線のほかに、clinoenstatite, forstelite が同定される。これは蛇紋岩の物理的状態によつて、熱分解生成物に違いのあるのではないかと思われる。しかし、この塊状試料の場合に、どのような機構で α -quartz ならびに clinoenstatite が生成するのかはわからない。

つぎに、 SiO_2 分は表5*の非晶質珪酸塩の分析結果で明らかにしたように、非晶質珪酸塩の主要成分となるものであるから、 SiO_2 分の変動 (この場合は未滓化物として残ること) は、焼結過程における発生融液量に直接影響をあたえるものと考えられる。

3. 一定のコークス配合の場合ご指摘されるように焼結鉍の還元性は塩基度 (CaO/SiO_2) の上昇によつて改善されることは一般的に認められているといえる。一方実際の焼結鉍を還元した場合、顕微鏡下で観察される含鉄鉍物の還元状態を比較すると、かならずしも calcium ferrite 粒子が優先的に還元されるとはいいがたい。それゆえ、塩基度の上昇による鉍物組成変化だけが焼結鉍の還元性の改善に寄与するものではないと思われる。一方、CaO の添加量を増加した場合、製品焼結鉍の気孔率は増大する傾向にあるといえよう。したがって、還元性の改善は気孔率ならびに鉍物組成の2つの効果を考慮

* 昭和45年4月本会講演大会における討論会

** 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 249~263

*** 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 249~252

† 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 249

* 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 252

** 鉄と鋼, 56 (1967) 4, S 250

表 1 原料蛇紋岩の化学組成 (%)

CW	T.Fe	FeO	SiO ₂	Mn	P	S	Cu	TiO ₂	Al ₂ O ₃
12.47	4.41	1.11	39.55	0.05	<0.01	<0.008	<0.005	0.02	2.00
MgO	Ni	Cr	V	As	Zn	Co	K ₂ O	Na ₂ O	
39.55	0.15	0.17	<0.005	<0.003	0.005	<0.01	<0.01	<0.01	

X線回折分析ならびに顕微鏡観察結果
Serpentine : Mg₃Si₂O₅(OH)₄ Magnetite : Fe₃O₄

表 2 X線回折分析結果

原料蛇紋岩の熱分解生成物 at 1 200°C						焼結鉍中より抽出した未滓化の蛇紋岩		
粉	塊		状					
d Å	I	Ident	d Å	I	Ident	d Å	I	Ident
5.13	S	For	5.10	w	For			
4.41	w	Ens	4.26	v S	Qu	4.28	v S	Qu
3.89	v S	For	3.87	m	For	3.86	m	For
3.73	S	For	3.51	m	For			
3.50	S	For	3.35	v S	Qu	3.36	v S	Qu
3.31	S	Ens	3.27	w	Cli	3.28	w	Cli
3.17	v S	Ens	3.17	w	Cli	3.17	w	Cli
3.01	S	For	2.98	m	Cli	2.98	w	Cli
2.95	S	For, Ens	2.88	m	Cli	2.86	w	Cli
2.88	v S	Ens	2.78	S	For	2.76	w	For
2.83	w	Ens	2.51	S	For	2.52	m	For
2.78	v S	For	2.46	S	Qu, For	2.47	S	Qu, For
2.71	m	Fns	2.28	S	Qu	2.28	S	Qu
2.52	v S	For, Ens	2.24	m	Qu	2.24	m	Qu
2.47	v S	For, Ens	2.13	S	Qu	2.12	S	Qu
2.35	S	For, Ens						
2.32	m	For						

Qu : α-quartz, For : forsterite 2(Mg,Fe)O·SiO₂, Ens : enstatite Mg SiO₃, Cli : clinoenstatite

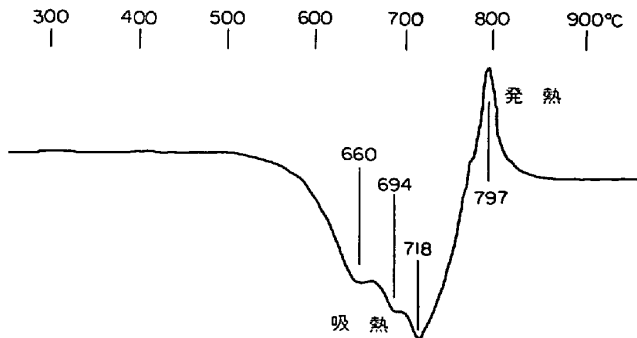


図 1 原料蛇紋岩の示差熱分析曲線

することが必要と考える。

図 2*, 表 4*の結果は, 気孔率ならびに magnetite 量を一定にした焼結体の還元結果である。この場合, 焼結体の塩基度ならびに MgO 含有量を変えても還元性への影響は認められなかつた。さて, 実際の焼結鉍の JIS 還元試験結果と比較した場合, 本試料はいずれも高い還元率を示している。これは試料の気孔率が高かつたことと 1 個の試料 (10 mm φ × 5 mm) を熱天秤で還元したためであろう。

各焼結体とも, 還元の初期段階から同じような重量変化を示していた(図 2 参照)。ご指摘のように塩基度の影

響が現われない程度まで還元が進行し, 最終還元率が同じになつたのではない。

【質問】 金材技研 柳橋哲夫

1. MgO の共存により Fe₂O₃ の熱解離が促進されることを示されている。この熱解離の促進の機構についてのご見解。

また, マグネシウムが炭酸塩として存在する場合と珪酸塩として存在する場合とで熱解離の効果に差があるのか。

2. 含 MgO 原料を添加した DL 焼結鉍中で, MgO を含有する相は magnetite, wustite および dicalcium silicate であり, magnetite の場合には FeO 分と MgO 分との交換を行ない magnetite-magnesioferrite 固溶体を生成することを明らかにされている。

wustite および dicalcium silicate の場合には MgO 分はどのような状態で存在しているのか。

3. 被還元性に関する還元実験において, 試料を純系の magnetite と MgO が固溶した magnetite-magnesioferrite 固溶体とをつくり両者を比較し, 還元時間 180 分の範囲では MgO 量による焼結体の被還元性の差はないものとされている。しかし, この還元時間をさらに延ばし還元率を高めた場合, 両者間に差が生じてくるのではないか, これは還元過程における産物の検鏡や XMA 分析などを併用して確かめられるのではないか。

* 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 251

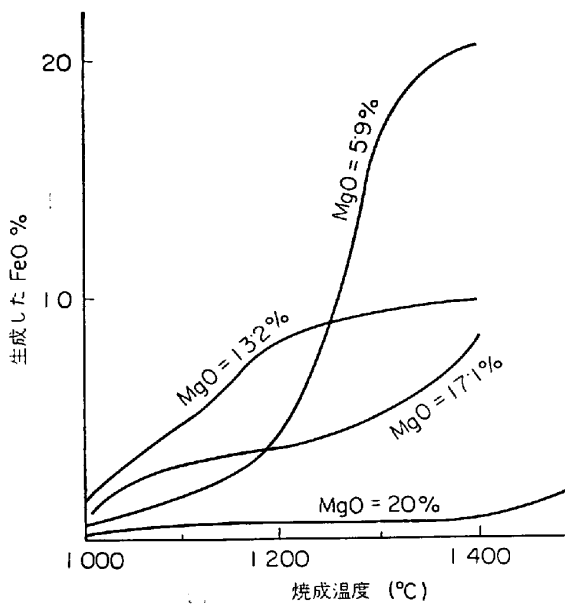


図 2 Fe₂O₃-MgO 圧粉体の焼成結果

【回答】

1. MgO と Fe₂O₃ 混合物を焼成するとき、単独の Fe₂O₃ より低い焼成温度から Fe^{II} の生成の始まることは、図 1 に示したとおりである。そして、混合物の組成が Fe₂O₃ 分を過剰に含む場合、多量の Fe^{II} を生成する¹⁾²⁾(図 2 参照)。これは初めに Fe₂O₃ のわずかな熱解離によつて生成した Fe₃O₄ が MgO·Fe₂O₃ に固溶するために Fe₂O₃ の解離エネルギーが小さくなるためといわれている。

一方、化学量論的に検討した PALADINO³⁾ の FeO-Fe₂O₃-MgO 三元系状態図を見ると、等圧線の変化が Fe 側に片寄つたところでいちじるしく不連続になつている。したがつて、MgO·Fe₂O₃ なる組成の試料を空气中で焼成すると、状態図のように spinel 単相領域からはずれた 2 相のもの (spinel+hematite) になる。すなわち MgO が Fe₃O₄ 中の FeO の一部を置換したところの Fe₃O₄-MgO·Fe₂O₃ss になつてしまう。これと類似の現象は、MgO のほかに NiO, CuO, CoO などのフェライトにも認められているが、こうした系における Fe₂O₃ の解離機構については、若干の報告があるが、定説化されたものはないようである。

つぎに、MgO 分が炭酸塩ならびに珪酸塩として存在する場合、反応の初期過程では両者の反応性の違いのあることが予想される。しかし、長い時間反応させた場合は、表 3 に示すごとく反応性の違いは認められなかつた。

2. FeO-MgO 2 成分系状態図を見ると、この両者は全率固溶体を形成するので、表 2 の wustite 粒子は少量の MgO を固溶したものと考えられる。

一方、dicalcium silicate-forstelite 偽 2 元系の状態図として確立されたものがないので、dicalcium silicate への MgO の固溶量については、はつきりしたことはわからない。ただし、CaO-MgO-SiO₂ 3 元系状態図で、dicalcium silicate と forstelite 間に存在する、monti-

cellite (Ca, Mg) O·MgO·SiO₂, akermanite 2CaO·MgO·2SiO₂, merwinite 3CaO·MgO·2SiO₂ は、いずれもかなりの MgO を含有しているので、dicalcium silicate にもある程度の MgO の固溶されることが予想される。

3. 焼結鉄の還元性は、JIS の還元試験によつて評価するのが一般的である。そこで、ここではその還元条件に近い条件で焼結体の還元試験を行なつた。なお、3 時間以後の還元については、出発原料の違い、すなわち、Fe₃O₄ と Fe₃O₄-MgO·Fe₂O₃ss とでは差の生じてくることも予想されるが、現在のところそこまでの検討は行なつていない。

【質問】 九大工 工博 八木貞之助

1. 酸化鉄に MgO を種々の量 (0~5%) 添加し、成型圧力、焼成時間および冷却速度を変化させて、焼結体の気孔率と FeO とをほぼ同様にしたものについて被還元性を比較した図 2 によれば、つぎのことがいえるのではないか。

(1) FeO·Fe₂O₃ (magnetite) と MgO·Fe₂O₃ (magnesiaferrite) とは気孔率が同一であれば被還元性はほとんど変わらない。

(2) 上記 FeO·Fe₂O₃ と MgO·Fe₂O₃ の種々の固溶体と Fe₂O₃ との被還元性の比較試験は示されていないが、この還元試験の条件および結果より、この固溶体は Fe₂O₃ より被還元性はかなり悪いのではないか。

一方、MgO 含有原料を添加した各種の実際の焼結鉄では上記実験のように気孔率および FeO 量が一定になることがむずかしく、特に図 1 および表 3 に示すように MgO の添加により FeO 量は多くなり、被還元性が悪くなることが予想される。ゆえに結言のところで述べているように、MgO 原料を添加しても、被還元性の違いが現われないということはいえないのではないか。

2. MgO 含有原料を添加した実際の焼結鉄では、添加物は未滓化物として残りやすく、これを防ぐためにはコークスを増配したり、原料層の厚さを増すなどして、十分に焼かなければならぬことを述べている。

このようにすれば焼結鉄中の FeO 量は増加することが予想される。ゆえに MgO 含有原料の添加量の増加とともに一層焼結鉄中の FeO 量は増加し、その被還元性は低下するのではないか。

【回答】

1. 図 3 の実験は、Fe₃O₄ と Fe₃O₄-MgO·Fe₂O₃ss との還元性の比較を行なつたもので、ご指摘のとおりその還元性は同じであるといえる。なお、本焼結体中の両者の推定量は、90 : 10, 80 : 20, 70 : 30 である。

Fe₂O₃ と Fe₃O₄-MgO·Fe₂O₃ss との比較については、同一気孔率の Fe₂O₃ 焼結体を作ることができなかつたので、直接比較することはできなかつた。しかし、Fe₃O₄-MgO·Fe₂O₃ss の還元性は Fe₂O₃ より悪いことが推定される。

焼結鉄の酸化度 (FeO%) と還元性との間には相関関係のあることが認められている。したがつて、焼結鉄に MgO 分を添加することによつて FeO 量の増加が起こるならば、当然、焼結鉄の還元性は低下するものと思われる。しかし、実際には、添加物の多くは未滓化物となつてしまい、MgO 添加量と焼結過程で生成する FeO 量

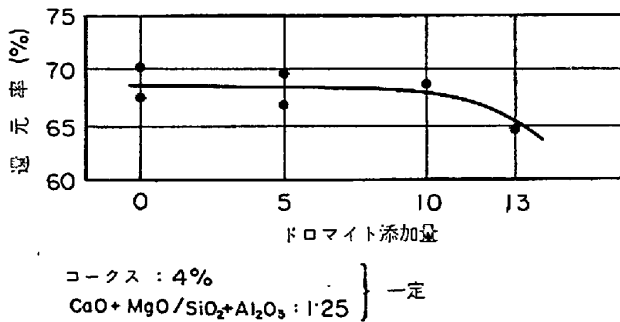
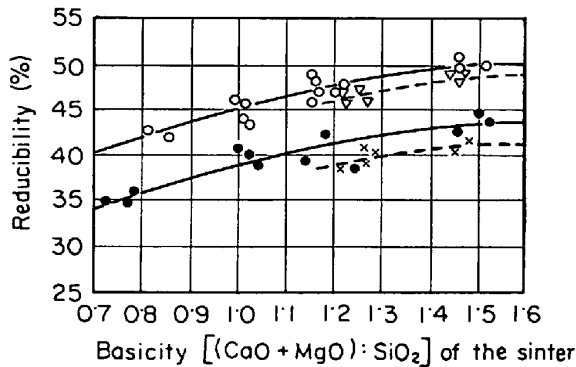
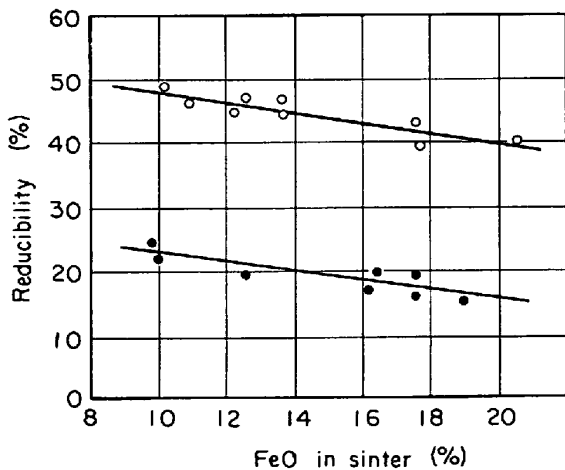


図 3 ドロマイト添加焼結鉱の還元試験結果⁴⁾



Upper curve for sinters containing 10-12%FeO
Lower curve for sinters containing 16-18%FeO
▽, × sinters containing MgO
(1) Reducibility as a function of sinter basicity.



Upper curve for sinters with 1.2 basicity
Lower curve for lime-free sinters
(2) Reducibility as a function of FeO content.
MgO : 1.8~6.1%

図 4 還元試験結果⁵⁾

との相関は認めがたい現状である。

図 3 は、当社におけるドロマイト添加焼結鉱の還元試験結果⁴⁾である。それによれば、ドロマイト添加量 10% (MgO 約 2~3%) までは焼結鉱の還元性に影響は現われなかつた。

一方、酸化度を一定にして比較した図 4 の MAZANEK⁵⁾

表 3 MgO 添加焼結鉱の強度⁶⁾

		S.I	T.I	還元粉化 指数
洞岡 DL	通常原料	84.5	53.8	60.9
	MgO 1.8	85.1	52.9	77.3
	〃 1.02	84.4	56.9	60.9
戸畑 DL	通常原料	84.1	60.5	61.5
	MgO 1.09	83~85	52~56	72.3
	〃 1.2~1.3	84.6	50.5	60.8

の結果によれば、MgO 添加量が増しても塩基度が上昇すると焼結鉱の還元性はよくなる傾向を示している。また、石灰焼結鉱と MgO 添加焼結鉱とを比べた場合、後者の還元率は数%低下することなどが報告されている。しかし、この場合、横軸を CaO/SiO₂ に直して比較すると、両者の還元率はほぼ同一になる。それゆえ、酸化度を一定にした場合、焼結鉱の還元性におよぼす MgO 分の影響は少ないものと考えられる。

2. 当社の洞岡、戸畑の焼結操業結果⁶⁾によれば、一定量のコークス配合下で、通常の原料配合と含 MgO 原料を添加した場合を比較すると、後者のシャッター強度ならびに歩留りが低下する。表 3 は、通常の原料配合より 0.2~0.3% コークスを増して焼結したものの強度を示したものである。この場合、コークス増加の効果は、焼結時間が通常原料と同じに維持されるようになったことであり、それによつて強度、生産性の回復ももたらされたものと考えられる。また、コークス増加による FeO 分の増加は、1 カ月の試験操業期間中ほとんど認められず還元性の低下は起こらなかつたことが報告されている。

なお、コークス増配後の焼結鉱中にもかなりの末滓化物が存在している。

文 献

- 1) 佐々木, 中沢, 近藤: Trans. ISIJ, 8 (1968), p. 146
- 2) H. S. ROBERTS and H. E. MERWIN: Amer. J. Sci. 5th Ser., 21 (1931), p. 151
- 3) A. E. PALADINO: J. Amer. Ceram. Soc., 43 (1960), p. 189
- 4) 八幡製鉄戸畑製鉄所: 鉄鋼協会共同研究会製鉄部会第 31 回会議資料
- 5) E. MAZANEK: J. Iron Steel Inst., 201 (1963), p. 60
- 6) 八幡製鉄: 鉄鋼協会共同研究会製鉄部会第 33 回会議資料

講演 自溶性焼結鉱の鉱物組織の形成に及ぼす MgO 成分の影響*

新日鉄 中研 小島鴻次郎・永野 恭一
稲角 忠弘・品田 功一

【質問】 1. 住金中研 吉永真弓

試料粉末は実際焼結原料に比し著しく微粉であり、こ

* 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 253~256