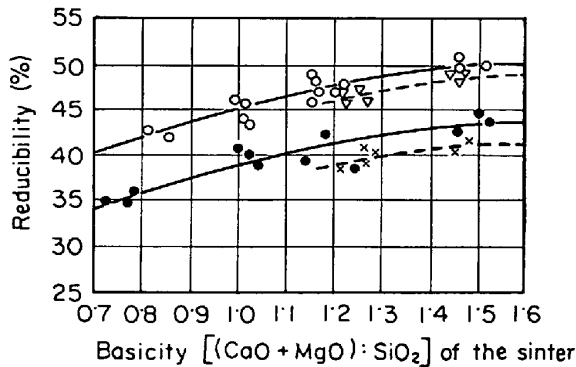
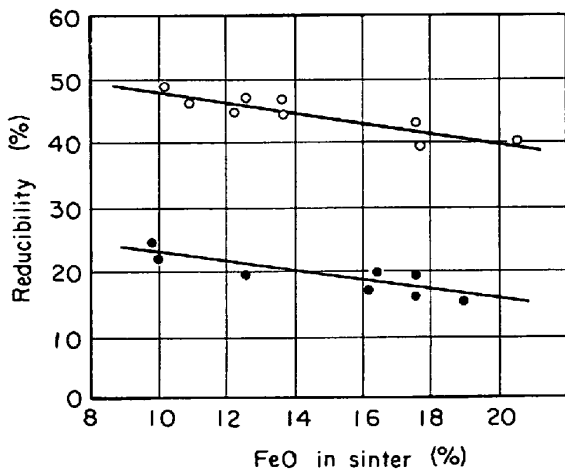


図 3 ドロマイト添加焼結鉱の還元試験結果<sup>4)</sup>



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<sup>5)</sup>

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<sup>4)</sup>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 MAZANEK<sup>5)</sup>

表 3 MgO 添加焼結鉱の強度<sup>6)</sup>

		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/SiO<sub>2</sub> 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<sup>6)</sup>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

れをコークスなしで ( $P_{O_2}$  が焼結過程と異なる) 1420°C~1550°C, 2hr 熔融状態に保持した実験は本質的には実際の焼結過程と異なると考えられる。たとえば焼結鉍の場合局部的に平衡が成り立つことがあつても、全体として焼結反応が十分進み完全に同化した状態になることはまず考え難いと思われるが本実験結果から実際焼結鉍の性状を類推してよいであろうか。また八幡東研中沢氏は実際焼結鉍では還元雰囲気を経ているのでとくに MgO 分による magnetite 量の増加は少ないという見解をとつておられるがこの点に関するご意見もうかがいたい。

【回答】

まず著者らの合成実験によつて得られた合成焼結鉍の鉍物組織が実際焼結鉍とどのように対応するかについての見解を述べたい。第1にご指摘の原料粒度の問題であるが、これは一度完全熔融した後に冷却しその凝固組織をみているのであるから出発原料の粒度の影響は熔融を経ることによつて打ち消されるので試薬粉末を使つても変わりはない。むしろ試薬を使うことによつて配合化学成分が精度よく調合できるので試薬を選んだ。ところで自溶性焼結鉍の焼結反応はおもに融液を介してすすみ、ボンドが形成されるが、もちろん反応過程で完全熔融状態をすべてが経るとは考えられず、大部分は一部融液を含んだ固液共存状態を経て固結したものと考えられる。そこで一度完全熔融を経たものと固液共存状態までしか達しないものとでそれらの凝固組織に本質的な差異が存在するかどうかの問題で、その点を実験で検討した。図1に行なつた合成実験 A, B, C の温度履歴を示す。試料の化学成分は  $SiO_2$  5%,  $Al_2O_3$  1.5%, MgO 1.0%, 塩基度 1.5 である。このような焼結鉍の化学成分の場合では高温に達すると完全熔融相もしくは酸化鉄(マグネタイト)とスラグ融液相の共存状態になり、それを模式的に状態図で表わせば図1のように書ける。すなわちマグネタイトを組成端点としてマグネタイト(もしくは端線で示す固溶体)を初晶とする状態図になる。

次に実際焼結鉍との関連をみるために DL 焼結機でのヒート・パターンを調べた。それを図2に示す。溶解速度などを考慮して大部分が C の熱履歴(最高到達温度が固液共存状態)で、一部 A まで達するものと考えられる。写真3によく同化した組織を持つ焼結鉍の典型的な鉍物

組織の例を示す。合成焼結鉍で得られた組織とよく一致している。以上の検討からスラグ中の MgO 成分が鉍物組織の形成に及ぼす影響をみる場合によく焼結し同化した焼結鉍の組織を議論するには合成焼結鉍で十分にその影響をみる事ができると考えている。

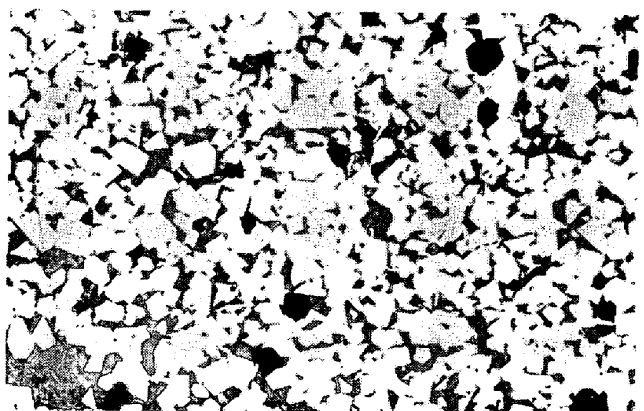
この場合合成は空気中で行なつているが、実際の焼結反応ではコークスによる還元雰囲気の下で行なわれ  $P_{O_2}$  も異なるので生成物は実際の焼結鉍とは性格が異なるのではないかという第2のご指摘についてお答えする。

表1に実際焼結鉍の FeO(%) とその試料を完全熔融して著者らの合成焼結鉍の合成手順に従つて再処理した加工焼結鉍の FeO(%) を示す。さらにこの焼結鉍の化学組成に近い合成焼結鉍の FeO(%) を示す。還元度の目安は FeO(%) でみられるので、これらの実験結果から次のことが言える。すなわち焼結鉍の FeO(%) はコークスによる還元反応と高温による  $Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$  への分解の2つの因子に主に依存するが、後者への依存度のほうが実際には大きい。このことから空気中で行なつても系の FeO(%) が低すぎることはなくむしろ実際焼結鉍よりも高い値になつていゝことを確認している。高い



×140(3/5)

写真1 Microstructure of synthetic-sinter by experiment A.  
CaO/SiO<sub>2</sub> : 1.5, SiO<sub>2</sub> 5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5%  
MgO : 1%



×140(3/5)

写真2 Microstructure of synthetic-sinter by experiment B.  
CaO/SiO<sub>2</sub> : 1.5, SiO<sub>2</sub> 5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.5%  
MgO 1%

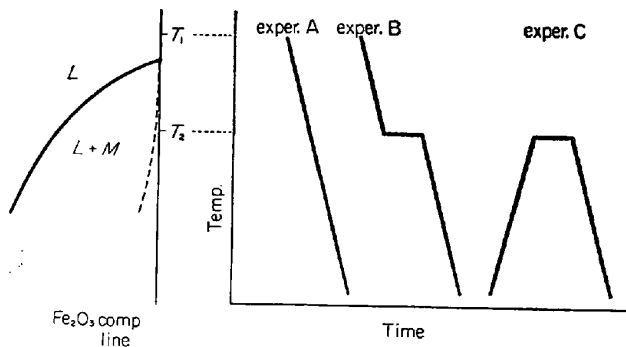


Fig. 1. Schematic phase diagram and temperature-time curve of synthetic experiment of artificial sinter  $T_1$  : 1550°C.  $T_2$  : 1450°C.

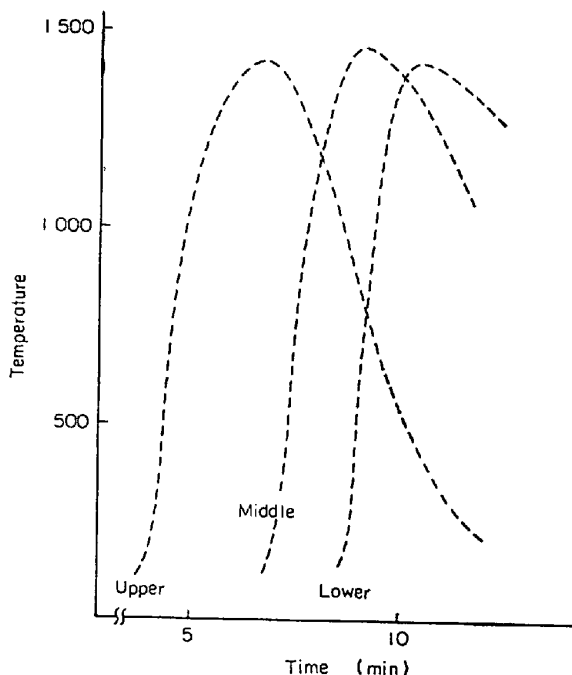


図 2 Heat pattern of upper, middle, and lower part in sintering-bed of DL sintering machine.



×140(3/5)

写真 3 Microstructure of sinter which is well assimilated.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  1.5,  $\text{SiO}_2$  5.5%  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.5%,  $\text{MgO}$  1%

値を示すという点は合成焼結鉱が完全同化の標準的組織であるのに対して実際焼結鉱では同化の途中で反応がとまる部分が多いためであると判断している。

さらに第3に実際焼結鉱ではご指摘のように組織は複雑で同化が完全でないことはよく観察されるところである。このような同化が不完全である原因は焼結反応の進行度という点からいえば焼成不十分な状態にあるといえる。(ただし同化を完全に行なうことが品質、経済性の点からみてよいかどうかは別問題である。)焼結の進行度もしくは同化の程度は原料条件、焼結条件によつて変わりそれが組織の不均一性に現われている。鍋試験の結果はこのような多くの要因の絡んだものであり、純粋の  $\text{MgO}$  成分の影響を解析するにはよほど慎重にせねばならない。著者らの合成焼結鉱の意図するところはこのような多くの他の要因を避けて理想的な状態での  $\text{MgO}$  成

分の影響を検討することにあつた。そこで、合成焼結鉱のような完全同化した焼結鉱で得られるバック・データが実際の不完全同化で不均一な組織をもつ焼結鉱の解析に、どのように役立てられるかについての著者らの見解を述べたい。

実際の焼結鉱では原料の組成が多種で、含有形態、粒度の異なるものが不均一に分布し、それが急熱急冷という短時間の反応なので反応が十分に進まないうちに中断することが多く、組織的には不均一で隣接した部分でもまったく異なる組織がみられることが多い。このような組織を大まかに分類すると残留元鉱部と焼結部に分けられる。残留元鉱部は粗粒鉱石などがそのまま残留したところで組織を不均一にする一因になっているが量的には少ない。組織の大部分は焼結部でこの部分は拡散結合で生成したのではなく多かれ少なかれ融液の存在のもとで焼結反応が進んだ部分である。物理化学的には固液共存状態なり均一熔融相なりを経てできたものである。上述のように焼結部は隣り同志で異なる組織をもつように不均一であることが多い。しかし局所局所での狭い範囲では平衡が成り立っていると近似できる。すなわち局部局部で組織が異なるのは成分の偏析があるためであるが、局部局部の組織は合成焼結鉱の組織と本質的に異なるものではない。したがって広い成分範囲にわたる合成焼結鉱のデータがあれば実際焼結鉱での組織の解析が可能である。このようにしてたとえば今回の実験結果である  $\text{MgO}$  成分はヘマタイトの生成を抑制するというバック・データが実際焼結鉱で持つ意味を検討してみると次のようになる。広い成分範囲にわたつて合成焼結鉱で調べた結果  $\text{MgO}$  成分がスラグ中にあればその凝固組織ではヘマタイトが減少することが例外なく認められたので、局所的な成分があるとしても  $\text{MgO}$  成分が滓化されているかぎりその果たす役割には変わりがない。したがって複雑な組織をもつ焼結鉱でも低温還元粉化性の主要原因であるヘマタイトの抑制に効果があると推察できる。

さて、最後にご指摘の点では質問者は著者らの結果が昇温過程での鉱物生成に関するものと取られているようにみられる。合成焼結鉱は先にも述べたように高温に達して固液共存状態もしくは均一熔融相になつた後の鉱物組織の形成をみている。すなわち何らかの形で融体が存在し、 $\text{MgO}$  成分が滓化した場合の影響をみているのである。したがって滓化過程での中沢氏のご意見は著者らの実験とは別問題である。著者らの実験では  $\text{MgO}$  を含む融液から晶出する場合にヘマタイトが減少しマグネタイトが増加することを指摘しているのに対して、中沢氏の報告では滓化過程で  $\text{MgO}$  成分が果たす役割を論じている。これに関連して滓化過程での  $\text{MgO}$  成分の影響について見解を述べたい。近藤氏らは昇温過程で  $\text{MgO}$  成分が存在すると融点下がると述べられ、本討論会でも引用されているが、 $\text{MgO}$  成分はいつて系の融点下がる組成領域は状態図中には見られない。むしろ融点は高くなる傾向がある。 $\text{MgO}$  成分が存在すると酸化鉄の  $\text{Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}$  の分解を促進し、 $\text{Fe}^{++}$  の作用で融点下がるということであるが、 $\text{MgO}$  成分が存在しない場合でも  $\text{Fe}^{++}$  はマグネタイトの形で多量にあり、またコークスの近辺では強還元雰囲気になり  $\text{Fe}^{++}$  が生成

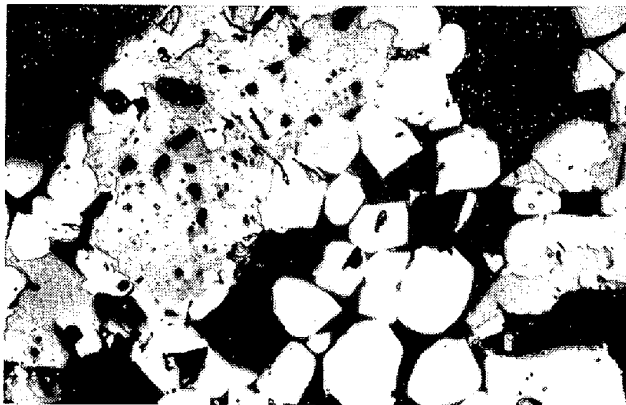
していることを考えると MgO 成分の存在が融点の下限を下げることはない。融点が下がっているように見えるのはファヤライト系の融液の生成量が増しているためと考えられる。実際軟化特性は低融点の融液が増し、軟化点が下がるということは考えられる。

【質問】 2.

鍋試験もしくは実操業焼結鉄の場合でコークス一定の条件（できれば MgO が同化しやすい程度にコークスを多目にした場合）で MgO 添加の有無、または MgO 添加量の違いによる hematite 量の変化を検討された例があればご教示願いたい。

【回答】

当所のデータでないが当社室蘭製鉄所研究所の研究結果を参考に供したい。焼結は 30 kg 鍋で層厚 300 mm 初期負圧 800 mmAq で行なつた。原料条件はコークス 4% 一定で、配合はブラジル 40% 砂鉄 60% で、SiO<sub>2</sub> 5.5% 一定である。写真 4 に MgO 源無添加の組織を、写真 5 にジュナイト 2.0% 添加の組織を示す。ヘマタイトは白色の部分で、両者に著しい差がみられる。なお念のためこの場合の熱間性状は +5 mm (%) 指数で MgO 源無添加の場合が 23%、MgO 源添加した焼結鉄では平均 40% 台に向上した。以上の結果は原料条件が



×300(3/7)

写真 4 Microstructure of self-fluxed sinter with no-addition of MgO, basicity 2.0



×300(3/7)

写真 5 Microstructure of self-fluxed sinter with addition of junite 2% (MgO 1%), basicity 2.0

一般的でないのでもつと一般的な試料について、このような結果が得られるかどうか今後検討していくつもりである。

講演 ドロマイトの焼結操業におよぼす影響について\*

鋼管京浜 八浪 一温・深谷 一夫  
技研 山田 幸夫

【質問】 新日鉄 戸畑 渡辺芳光

1. 日本鋼管のレポートにあるものとほとんど同じような傾向が、当所の実験でも見られた。
2. 本レポートの中で、試験鍋による実験と実操業での試験との間に SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のレベルに差があることについて特に意味があるのかどうか。
3. 供試ドロマイトの粒度について検討がなされているならその結果をおたずねする。

【回答】

1. 試験鍋と実操業の結果の間での SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のレベルに差があるが、試験鍋のデータは、たまたま SiO<sub>2</sub> 源の添加試験の一環として実験したため SiO<sub>2</sub> の源を 5.5% 目標として実施した。よつて実操業の SiO<sub>2</sub> 源と異なっている。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> についても同様である。
2. ドロマイトの粒度に関しては、粒度を変更しての試験は実施していないが、現在までの試験の結果からみて、反応性より細かくすべきものと考えている。

【質問】 新日鉄中研 小島鴻次郎

表 3 によれば dolomite の添加に比例して塩基度 (CaO/SiO<sub>2</sub>) が低下している。これは高炉スラグなどの場合のように塩基性成分として CaO/MgO 酸性成分として SiO<sub>2</sub> または SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の考え方に基づいているものと推定されるが、「MgO 成分は Fe<sup>+++</sup> がある場合には塩基性成分として働きにくい。」(吉木文平著: 鉄物工学) とあるように焼結鉄の場合には CaO と MgO とを同等に取扱うことはできない。すなわち silicate slag の生成を問題にする場合には CaO+MgO/SiO<sub>2</sub> で検討することも意味があるかもしれないが、本講演では Ca-ferrite の生成を問題としているようなので、その場合は CaO/SiO<sub>2</sub>, または CaO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響が重要であると考えている。われわれの実験結果においても MgO はほとんど magnetite に固溶されていて silicate slag 中には非常にわずかししか認められていない。

したがつて表 3 および図 1 の結果は MgO の影響を示すものではなく CaO/SiO<sub>2</sub> の影響を示すものと見受けられる。とくに基準としてドロマイト無添加の場合が高塩基度になつていて、ドロマイト添加により低塩基度となつた場合に性状および生産性の悪化するのは当然である。

また図 1 において無添加の場合を除けばドロマイト添加量を増しても、悪化しているとは認め難いのであるがこの点に関してどのようにお考えか。

2. 表 4 においてイーグル鉄石により MgO を添加した場合には生産率・強度ともほとんど変化は認められず

\* 鉄と鋼, 56 (1970) 4, S 257~259