

討 1 MgO の焼結鉍過程における挙動と焼結鉍の性状におよぼす影響

八幡製鉄㈱ 東京研究所 ○中沢 孝夫

佐々木 稔・理博 近藤 真一

1. 緒 言 焼結鉍中の MgO 含有量を高めて高炉内スラグの調整を容易ならしめるため、ドロマイト、蛇紋岩、電気炉滓ならびにドロマイト煉瓦屑等の使用試験が行なわれているが、これに伴い焼結過程における MgO 分の挙動ならびに品質におよぼす影響についての研究も多くなされている。<sup>1,2)</sup> ここでは、著者らがこれまでに行なってきた実際焼結鉍中における含 MgO 添加物の碎化機構を中心に、<sup>3,4)</sup> 化学試薬を圧縮成型して焼成した試料による塩基度変化、MgO 分の添加と焼結体の強度ならびに被還元性に関する実験結果をもとに、MgO 分の影響について検討を行なってみたい。

2. 焼結過程における MgO 分の挙動 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 粉末に MgCO<sub>3</sub> 粉末を添加した圧粉体を空気気流中で焼成すると、図 1 に示すように多量の FeO が生成する。これは MgO の共存によって Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の熱解離が促進され、MgO を含んだ magnetite group の化合物が生成するためであり、窯業方面では良く知られていることである。<sup>5)</sup> MgO 分が珪酸塩鉍物として存在するマルコナ鉍石ペレットの焼成過程においても、これと全く同じ傾向の現われることは、すでに著者らが報告<sup>6)</sup> したところである。

さて、含 MgO 原料を添加した DL 焼結鉍中で、MgO を含有する相は (後述する MgO rich の特異な相は除く)、magnetite, wüstite, dicalcium silicate であり、その分析結果の若干例は表 2 に示す通りである。この magnetite 粒子には MgO のほかに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1%, CaO : 2~3% が含まれ、60°C、1:1 HCl で腐食すると、写真 1 に示すような特徴ある腐食溝を生ずるもので、焼結鉍中にはかなり多く存在する。一方、非晶質珪酸塩からは、MgO 分は痕跡程度検出されるだけであり (表 5

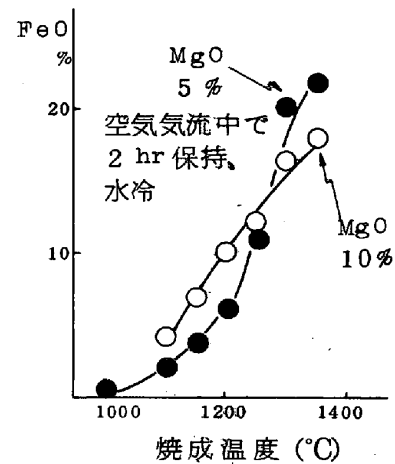


図 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と MgO の焼成結果

表 1 試料焼結鉍の化学組成 (%)

添加物	T. Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaO/SiO <sub>2</sub>
蛇 紋 岩	59.08	9.51	5.14	1.88	6.68	0.88	1.30
	56.10	8.95	6.07	2.26	9.98	1.05	1.64
	56.15	11.19	4.86	2.11	9.35	1.70	1.97
ド ロ マ イ ト	56.97	13.22	5.42	2.99	4.94	3.29	0.91
	54.40	8.98	6.89	2.92	6.89	4.36	1.33
	56.97	20.91	3.44	3.12	4.94	3.05	1.44

表 2 各相の XMA 分析結果 (酸化物への換算値 %)

被分析相	FeO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	計
magnetite	-	92	n.d	0.5	2.4	2.6	98
	-	96	n.d	0.5	1.0	0.7	98
	-	97	n.d	0.7	1.6	1.6	101
wüstite	96	-	n.d	0.3	0.6	2.3	99
dicalcium silicate	7.8	-	33	n.d	53	1.6	95

参照)、焼結鉍に添加される MgO 分の大部分は、酸化鉄相に含有される。このように、焼結過程で発生



写真1 magnetite 粒子の腐食像

するスラグ融液に融解した MgO 分の多くは、magnetite 粒子との間に MgO 分と FeO 分の交換を行ない、magnetite - magnesioferrite 固溶体を生成することが明らかになった。

3. 含 MgO 原料の反応性 各種の含 MgO 原料を微粉化し、これを試薬の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末に添加して 2 hr 焼成した結果を表 3 に示す。これに見られるように焼成時間を十分長くとると原料の違いは現われない。ところが、実際の焼結鉍の場合は、写真 2 に示すような含 MgO 原料の未滓化物が残存する。写真 2 - 1 はドロマイ

表 3 各種 MgO 原料と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉の焼成結果

MgO 試料	MgO 添加量	焼成温度	生成した FeO
ドロマイト	5%	1,350°C	21.93%
蛇紋岩			22.15
電気炉滓			21.53
ドロマイト	2.5%	1,350	14.28
蛇紋岩			14.05
電気炉滓			14.33
角閃石			15.01

ト添加焼結鉍中に見出される代表的な組織で、XMA で調べた結果、球状の暗灰色粒子からは多量の Mg と少量の Fe が分析された。ドロマイト添加の場合、熱分解生成物中の CaO 分の滓化は早い、生成した periclase は滓化が遅く、FeO との固溶体をつくって残存することがわかる。この未滓化物の近傍に生成する spinel 粒子には、MgO : 21%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 7% を含むものが見出されるが、この粒子は 60°C、1:1 HCl で腐食溝を生じなかった。

つぎに、写真 2 - 2 は蛇紋岩添加焼結鉍中の未滓化

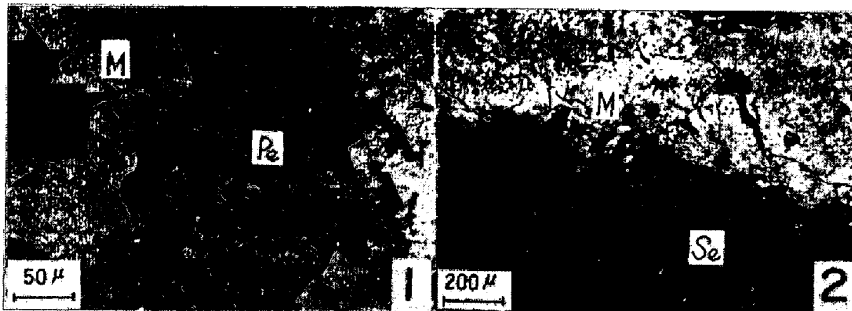


写真 2 未滓化の含 MgO 原料の存在する組織

Fe: periclase, 少量の FeO を固溶している。  
 M: magnetite-magnesioferrite の固溶体  
 Se: 未滓化の蛇紋岩

物であり、この部分を掘り出して X 線回折分析した結果、quartz の明瞭な回折線のほか、forsterite ならびに enstatite にほぼ一致する弱い回折線がえられた。一方、この近傍の magnetite 粒子からは、XMA によって少量の Mg が検出されるにすぎないので、添加物中の MgO 分はまだ十分にスラグ融液に溶けていないことがわかる。

以上のごとく、実際の焼結鉍では、ドロマイトあるいは蛇紋岩いずれの場合も、含有成分の相当量が未滓化物として残留し、後者においてはシリカ分も残るということが、焼結進行の面からみてとくに重要であると思われる。

4. 被還元性 酸化鉄焼結体の被還元性については、化合物組成と気孔率に強く影響され、<sup>7)</sup> 石灰焼結鉍では、FeO 量、造滓成分量と被還元性との間に相関関係のあることが知られている。<sup>1,2)</sup> ここでは、MgO を添加して実験室的につくった焼結体の還元試験を行なった。

被還元性の差を明確にするためには、試料の気孔率の同じものについて比較する必要があるので、本実験では添加物量を変化するに伴い成型圧力を変えて圧粉体をつくって焼成した。その際、焼結体の FeO 量を焼成時間、冷却速度を変化させて一定になるようにした。図 2 と表 4 は、熱天秤を使った還元

表 4 還元試験結果

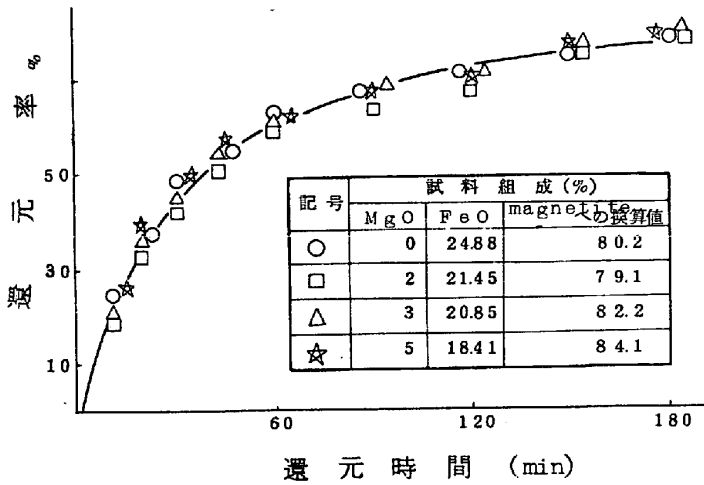


図 2 FeO-MgO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 系焼結体の還元曲線

試験結果である。こゝでの還元条件は、CO:30%, N<sub>2</sub>:70% の混合ガス 1 ℓ/min で 900°C、3 hr である。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に MgO を 0~5% 添加して焼成したものの還元曲線を見ると、スタートの試料の気孔率、magnetite 量がそろっているため、MgO 含有量の影響は現われていない。これは、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に熱解する温度近辺で焼成が行なわれているため、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の大部分は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化している。添加した MgO は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の FeO と置き換ってしまうので、試料中の FeO 量は MgO の増加に反比例する結果になる。それゆえ、MgO 量による焼結体の被還元性の差はなくなるものと考えられる。さらに、表 4 における造滓成分を変化させた試料の還元試験結果では、CaO/SiO<sub>2</sub> 比の影響は見られない。これらの結果から実際焼結鉱について検討してみると、焼成過程における最高到達温度はきわめて高く、かつ還元雰囲気を経ているから、とくに MgO 分による magnetite 量の増加は少ないものと考えられるので、MgO の添加による被還元性への影響は少ないであろう。

5. スラッグマトリックスの組成と強度 塩基度、MgO 添加量と非晶質珪酸塩の組成との関連性について検討した結果を表 5 に示す。非晶質珪酸塩の化学成分の中で、CaO/SiO<sub>2</sub> 比に着目すると、その成分比は 1.0~1.3 の範囲にあり、焼結鉱の塩基度の変化ならびに MgO 添加量の影響は現われていない。しかし、共存する結晶質鉱物の種類により、その成分比はほぼ一定しているのが特徴的である。すなわち、melilite、iron oxide と共存するものは約 1.0 でもっとも小さい CaO/SiO<sub>2</sub> 比にあり、calcium ferrite、dicalcium silicate と共存するものは約 1.3 である。そして、焼結鉱の塩基度が 1.3 から 2.0 以上になっても、非晶質珪酸塩の成分比は約 1.3 以上には変化しない(含 MgO 原料の未滓化部で CaO/SiO<sub>2</sub> が局所的に 1.5 になっていることはすでに報告した通りである<sup>4)</sup>)。焼結鉱中の非晶質珪酸塩の量比は、焼結鉱の塩基度、とくに CaO/SiO<sub>2</sub> によって変化し、MgO 分の影響はほとんどないものと考えられる。

さて、実際の焼結鉱において、塩基度 1.0~1.3 付近に強度、生産性の劣る焼結鉱が製造される傾向にあるのは、この非晶質珪酸塩の量比に密接な関連性のあることが予想される。そこで、タブレット試料で酸化鉄粒子をスラッグ結合する焼結体の強度の推移を結合相のスラッグ量を変えて検討したところ、図 3 に示す結果がえられた。これより、焼結体の強度は結合相の量の影響を強く受けていることがわかる。この傾向は、実際に生産される焼結鉱においても認められ、その理由はつぎのように考えられる。すなわち、非晶質珪酸塩の量が最大となる組成領域で強度と生産性が最低になり、そして、それらが回復す

気孔率 %	試料組成*		CaO / SiO <sub>2</sub>	還元率 %	
	MgO	FeO			
20±2	0%	9.34%	1.25	84.8	
	1	9.25	"	85.1	
	2	8.99	"	83.9	
	3		9.05	"	84.7
			8.55	1.0	85.1
			9.00	1.5	85.4
			8.06	2.0	84.0
2.6	3	8.61	1.5	90.9	

\* SiO<sub>2</sub>: 5.5%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2%

表5 非晶質珪酸塩のXMA分析結果(酸化物への換算値%)

被分析相と共存する粒子	組成					合計	成分比 CaO/SiO <sub>2</sub>	試料焼結鉍	
	CaO	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			添加物	塩基度
Melilite	35	n·d	16	10	37	98	1.0	石灰石	1.07
	34	n·d	19	11	37	101	0.9	ドロマイト	0.91
	35	n·d	15	10	37	97	0.9	蛇紋岩	1.64
Iron Oxide	40	n·d	16	5	35	96	1.1	石灰石	1.53
	37	n·d	18	6	36	97	1.0	ドロマイト	1.33
	35	n·d	20	5	36	96	1.0	蛇紋岩	1.64
Dicalcium silicate	39	n·d	16	6	35	96	1.1	石灰石	2.07
	38	n·d	20	8	29	95	1.3	ドロマイト	1.44
	44	n·d	12	8	33	97	1.3	蛇紋岩	1.64
Hemicalcium ferrite	40	n·d	16	6	34	96	1.2	石灰石	2.38
	39	n·d	20	6	31	96	1.3	ドロマイト	1.33
	43	n·d	14	6	35	98	1.2	蛇紋岩	1.64

n·d: 検出されず

るのは、塩基度が高まって、非晶質珪酸塩と固相粒子との量比が改善される。後者については、calcium ferrite 粒子の生成等による固相粒子の増加によってもたらされるのであろう。このことは、複雑かつ不均一な焼結鉍についても、通常の焼結体としての取り扱いによる物性の検討が、ある程度可能なことを示しているように思われる。

6. 結 言 焼結鉍の焼成過程においては、添加したドロマイトあるいは蛇紋岩は、分解してまず periclase、magnesium silicate、quartz などになり、これらの融体化が進むのと

併行して、MgO分の magnetite相への移動が行なわれる。しかし、融体化の速度は石灰のそれらに比べて遅いので、通常の石灰焼結鉍の製造条件よりも、コークスを増配する、原料層の厚さを増す等々の対策が必要である。蛇紋岩の場合は、生成した合珪酸鉍物が滓化されにくいので、添加量の多い場合は焼結操業に特別な影響をあたえる可能性がある。

含MgO原料を添加しても、その滓化が完全に行なわれるならば、単純塩基度で比較した焼結鉍の性状は石灰焼結鉍とまったく同一で、被還元性、非晶質珪酸塩の組成に違いは現われないであろう。

## 文 献

- 1) 鉄鋼協会共同研究会製鉄部会第31回会議資料
- 2) 鉄鋼協会共同研究会製鉄部会第33回会議資料
- 3) 近藤・佐々木・中沢・榎戸・浜田: 鉄と鋼 55(1969), s 28
- 4) 近藤・佐々木・中沢・榎戸・浜田: 同上 55(1969), s 435
- 5) H.S.Roberts and H.E.Merwin: Amer J.Sci., 5th Ser., 21(1931), p.151
- 6) 佐々木・中沢・近藤: 鉄と鋼 53(1967), p.1553
- 7) 近藤・原・土屋: 鉄と鋼 55(1969), s 51

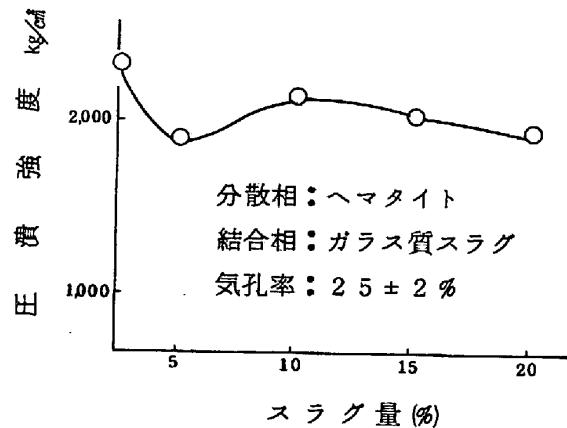


図3 焼結体の強度と分散相/結合相の関係