

討2 自溶性焼結鉱の鉱物組織の形成に及ぼすMgO成分の影響

富士製鉄 中央研究所

小島鴻次郎, 永野恭一

・稲角 忠弘, 品田功一

1. まえがき

自溶性焼結鉱の焼結はこれまでの研究で出発原料の多くの部分が融液になり、溶融相の存在のもとに進行することが知られている¹⁾。従つて溶融相の性質が重要な意味を持つており、焼結の過程や品質を解明する鍵を握つているとも言える。脈石成分(特にMgO成分)の影響をこのような観点から検討する。

2. 焼結における融液の生成過程について

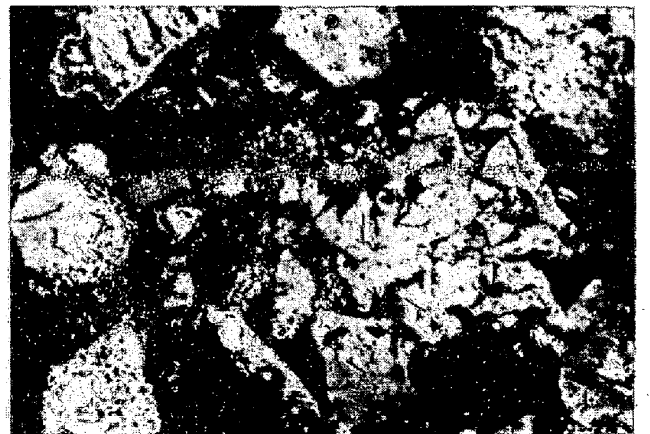
塩基度1.2の焼結鉱の焼結途中から急冷し、層のタテ方向の鉱物組織の変化を観察し、融液の生成過程を検討した²⁾。まず焼結初期には写真1、写真2に示す2種類の組織が主にみられ、特に写真1の浸蝕されて溶損した形のヘマタイトとそれをとりまく做針状のカルシウム・フェライトを特徴とする組織が多くみられる。焼結が進んだ部分では写真2に示すようにマグネタイトをシリケート質ガラスで結合した組織が比率的に増し、写真1の組織は減少していく。焼結反応過程は、まず初期にカルシウム・フェライト系の融液および少量のライム・オリビン系の融液を局所的に発生し、さらに高温になつて脈石と酸化鉄の一部を溶かしこんで融液は増量し、融液間の反応および合体が進み、低塩基度ではシリケート系融液が支配的になつて焼結ボンドを形成していく。実際の塩基度1.2の焼結鉱では局所的にカルシウム・フェライトを伴つた組織が見られることが多いが³⁾これは上述の焼結反応過程の途中で融液間の反応と合体が充分に行なわれることなく焼結が中断されたためであり、鉱物組織から焼結反応の進行程度を知ることができる。実際に塩基度1.2の焼結鉱を熱処理するとカルシウム・フェライトの組織はみられなくなる⁴⁾。

次にこのような融液の生成条件について検討する^{2,3)}。焼結配合原料は混合(mixing)が理想的に行なわれたとしても粗粒子の混合物であるから局所的には化学成分が偏在しており、また酸化鉄の酸化度や脈石の鉱物形態の差異など局所的な不均一さがある。このような不均一粉体系では粉粒子の組合せから低融点化学組成に該当する部分から融液が発生すると考えられる。すなわち図1は焼結鉱の基本成分系であるCaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系の状態図を示す。この系ではカルシウム・フェライト系(β)、メリライト系(α)およびライム・オリビン系(γ)の3つの低融点の化学組成領域がある。ここでメリライト系とライム・オリビン系はつながっているのので1つに考えれば、カルシウム・フェライト系とシリケート系の2系統の低融点組成領域が存在することになる。カルシウム・フェライト系は



×400

写真1. メルト・フォーメーション初期にみられるカルシウム・フェライト系組織



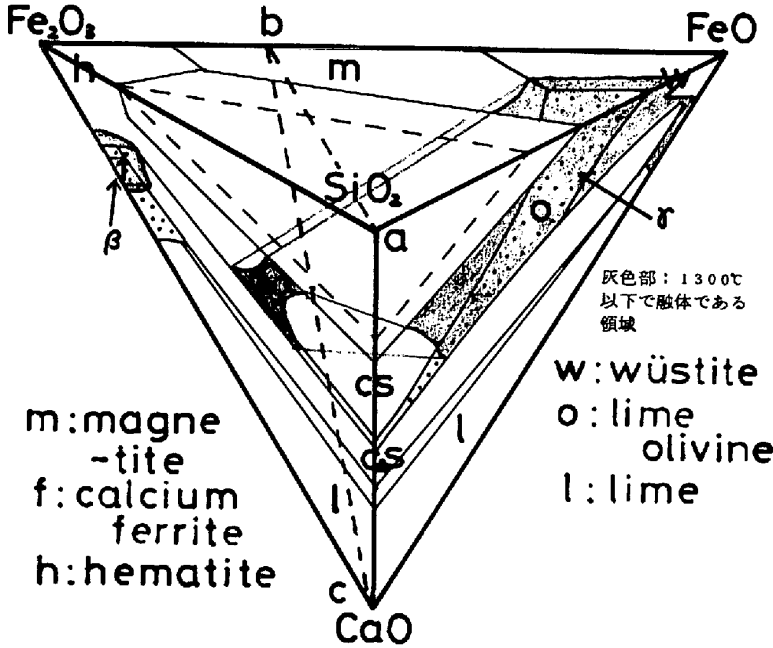
×400

写真2. ライム・オリビン系融液生成の組織

Fe₂O₃ のコーナー側の固液系の酸素分圧の高い (Fe⁺⁺/Fe⁺⁺⁺比の低い) 場合に、シリケート系はFeOのコーナー側の酸素分圧の低い (Fe⁺⁺/Fe⁺⁺⁺比の高い) 場合に生成しやすいことがわかる。実際に上述の焼結途中においてみられた2系統の組織はβとrに化学組成的に一致している。α系の組織もみられたが非常に少なかった。

2 完全熔融相から生成する鉱物組織

自溶性焼結鉱は上に述べたように熔融相の存在のもとで焼結が進行するが、難溶解性の脈石を除いて局部的には平衡になりたつていと近似できる。従つて複雑な焼結鉱の組織を解析し焼結の過程を明らかにするには広い成分範囲にわたる熔融相から生成する鉱物組織に関する基礎データが必要である。



かにするには広い成分範囲にわたる熔融相から生成する鉱物組織に関する基礎データが必要である。

所で焼結鉱の性状は焼結の進行程度によつて変化し、特に還元性状、熱間性状は生成する鉱物の種類や量と密接な関係を持つているので、焼結条件、原料条件と性状との関係を正確に把握するため鉱物組織の解析はその基礎となる。そこで試薬混合物を完全熔融した試料を用いてMgO成分が鉱物組織に及ぼす影響を検討した。⁴⁾

(2.1) 実験方法

SiO₂, Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ 及びCaCO₃ の特級試薬を所定割合に秤量混合し、これらをらいかい機にかけて充分混練した後、白金ルツボに入れ、加熱炉の中で完全溶

図 1 CaO-SiO₂-FeO-Fe₂O₃系状態図における低融点化学組成領域の分布

融后空中放冷し固化させた。配合組成はSiO₂5%一定で、MgOは1, 3%の2水準、Al₂O₃0, 1.5%の2水準にし、塩基度12, 15, 20, 24の4水準をとつた。なお、試料重量は1回5grとした。又、溶融合成温度は塩基度12で1,550℃, 1.5で1,510℃, 2.0で1,450℃, 2.4で1,420℃にした。熔融状態での保持時間は2hrで溶融を完全に行なうとともに成分の均一化をはかつた。冷却条件はほと実際の焼結と合つており、1,400℃から200℃まで約5分30秒、同じく60℃まで約12分30秒であつた。得られた試料は一部埋込み研究し顕微鏡観察、EPMA分析を行なうとともに、一部を粉末にしX線回折、化学分析を行なつた。

(2.2) 実験結果

[CaO-MgO(1, 3%) - SiO₂(5%) - 酸化鉄系の合成試料]

①顕微鏡組織：塩基度1.2, 1.5ではマトリックスの主体はシリケート質ガラスで、塩基度1.5ではスケルトン状の結晶が晶出し始める。塩基度20以上ではカルシウム・フェライト・ボンドになつている。マトリックスはこのようにMgOがはいらない系(CaO-SiO₂-酸化鉄系)とくらべて変化がないが、酸化鉄の出方については大きな変化がみられる。ヘマタイトは量的に少なく、形態も線状、包晶状のように特異である。又カルシウム・フェライトは大きく成長せず発達が悪い。

②EPMA分析：MgO成分の酸化鉄とスラグ成分との間の分配をみると表1にみられるように殆んどが酸化鉄の中にあつて、スラグ成分中には少ない。又酸化鉄には同時にCaO成分が固溶するが、その場合の酸化鉄、スラグ間の分配はMgO成分と逆の傾向を示している。さらにMgO, CaO成分の酸化鉄への固溶量は塩基度が高いものほど多い。又マグネタイトの中心部(C)と周縁部(P)との間にMgO成分の差が認

表 1 合成試料の EPMA 分析結果

供試試料		分析物	Fe	Ca	Si	Mg	Al	O	total
Al ₂ O ₃ 0 %	b=1.2	Mag.	71.1	0.6	—	2.0	—	27.6	101.3
		Glass	17.5	27.8	23.0	0.5	—	35.5	104.3
	b=1.5	Mag.	72.3	0.8	—	2.5	—	27.6	103.2
		Glass	17.3	29.9	23.2	0.3	—	35.5	106.2
MgO 3 %	b=2.0	Mag. C	66.7	0.8	—	5.5	—	27.0	100.0
		Mag. P	67.4	0.8	—	4.0	—	27.0	99.2
		Glass	15.0	27.5	23.8	0.3	—	33.7	100.3
Al ₂ O ₃ 15 %	b=1.2	Mag.	70.6	0.2	—	1.2	1.0	27.6	100.6
		Glass	15.5	27.0	21.3	0.3	2.6	35.5	102.2
	b=1.5	Mag.	69.1	0.5	—	2.3	1.0	27.6	100.5
		S.C.	29.2	22.4	12.5	0.3	1.8	35.5	101.7
Glass		15.9	29.7	21.5	0.3	2.4	35.5	105.3	
MgO 3 %	b=2.4	Mag.	65.9	1.7	—	3.6	1.3	27.6	100.1
		C F	54.0	12.3	2.5	0.4	1.8	29.7	100.7
		E.C.	34.7	24.9	11.7	—	1.8	33.7	106.8

Mag.: Magnetite S.C.: Skeleton Crystal

CF: Ca-Ferrite E.C.: Eutectic Crystal

〔CaO—Al₂O₃ (1.5%)—MgO (1, 3%)—SiO₂ (5%)—酸化鉄系の合成試料〕

- ① 顕微鏡組織：Al₂O₃のはいらぬ前述の系とはマトリックスは一致する。Al₂O₃成分がはいつたための特徴は塩基度24の試料でカルシウム・フェライトが発達して樹枝状になつている（写真3）。しかしMgOのはいらぬCaO—Al₂O₃—SiO₂—酸化鉄系にくらべるとカルシウム・フェライトは発達が悪い。この系での最も大きな特徴はヘマタイトが殆どみあたらず殆どマグネタイトになつていることである。
- ② EPMA 分析：Al₂O₃成分はマグネタイトにも固溶する。
- ③ X線回折：生成する鉱物はマグネタイト，ヘマタイト，カルシウム・フェライト，ダイカルシウム・シリケートの外にメリライトがみいだされた。鉱物の定量ではヘマタイトが著しく減少している。MgOはAl₂O₃と共存する時ヘマタイトを抑制する効果が著しいものと言える。

3. 考 察

自溶性焼結鉱で融液の果たす役割りから脈石成分の影響を検討すると3つの事項が関連する。第1は融液の生成に及ぼす脈石成分の影響であり，第2には脈石成分を含んだ場合の熔融相の性質の変化があり，第3には脈石成分を含んだ熔融相から生成する鉱物組織が問題になる。

（融液の生成に及ぼすMgO成分の影響）

MgO成分を含む場合は状態図から明らかなように一般に融点は高くなる。従つて融液は生成し難く普通より温度は高めてやる必要がある。一方メルト・フォーメーション初期での物理化学特性としてはFe₂O₃と反応してマグネシオ・フェライトを形成し易く，β系メルトを抑制してγ系メルトの生成を助長する効果を持つている。所でAl₂O₃成分は系の酸素分圧を高め，カルシウム・フェライトを安定化させる傾向があり，高Al₂O₃鉱石の塩基度1.2附近での焼結は反応が進みにくいと考えられる。



写真3 溶融合成試料の鉱物組織（塩基度2.4, MgO3%, Al₂O₃1.5%, SiO₂5%）

MgO成分はAl₂O₃成分とは逆の効果があり、Al₂O₃成分への相殺効果が期待できる。

(焼結帯における溶融相の性質に及ぼすMgO成分の影響)

溶融相の表面張力、粘性は通気度、焼結ポンドの形成と密接な関係にある。加藤、菱輪⁵⁾による粘性の測定結果によると、CaO(43)-SiO₂(43)-Al₂O₃(14)溶融滓にFeO、MgOを添加すると粘性は添加量とともに低下する。これは高アルミナの高炉スラグでも確かめられており、高アルミナ原料ではMgOは流動性を高める効果がある。焼結帯での溶融相の流動性は焼結ポンドの形成に影響を及ぼし、高アルミナ鉱石の場合にはMgO成分は効果があると考えられる⁶⁾。次に粘性の温度依存性も同じく加藤、菱輪によるとFeO、MgO添加によつて勾配が高くなる。温度依存性は焼結帯における溶融帯の中に影響を与えるもので通気度、焼結速度に関係する。MgO成分は巾を狭める作用をしよう言える。一般に高Al₂O₃原料では溶融範囲は広がる傾向をもつので、高アルミナ鉱石では生産性の面からもMgO成分は相殺効果があると考えられる⁶⁾。ただし粘性の温度勾配が高いことは急速凝固が行なわれることを意味し、収縮歪及び亀裂ができる傾向があることを留意する必要がある。

(完全溶融相から生成する鉱物組織)

MgO成分は充分に熱を加えて反応がよく行なわれた場合にはマグネタイトを安定化させヘマタイトを抑制することがわかつた。同じ造滓剤であるCaOとは逆の傾向をもつている。これはMg⁺⁺とFe⁺⁺とのイオン半径の差がCa⁺⁺とFe⁺⁺とのイオン半径の差よりも小さく、容易に酸化鉄がマグネシオ・フェライトを形成するためと考えられる。Mgを含む酸化鉄系は広範な固溶領域があり融点が高いのに対し、Caを含む酸化鉄系は多くの化合物があり低融点領域が多いのもこの理由による。

4. 結 言

焼結反応が充分に進み完全に同化した状態での鉱物組織は合成試料の組織と一致するが、そのような焼結の状態ではMgO成分はマグネタイトを安定化させ、ヘマタイトの生成を抑制する。またカルシウムフェライトの生成も抑制される傾向が認められた。従来自溶性焼結鉱の品質で最も重視されている低温還元粉化の原因をヘマタイトにもとめる説が多く^{7,8)}これに従うならばヘマタイトの生成を抑制する効果をもつMgO成分は還元粉化性の改善に役立つと考えられる。特に高Al₂O₃鉱石には効果がある。但し、実際に添加物として使用されるMgO源は一般に融点が高く同化し難い⁹⁾ので燃料を多目にしてやるなどの適切な焼結方法をとらなければ効果はでないであろう。

文 献

- 1) O.Nyquist.: Agglomeration (1962) p.809~864
- 2) 小島, 永野, 稲角, 高木: 鉄と鋼, 55(1969) №3 S25
- 3) 稲角, 品田: 鉄と鋼, 55(1969) №3 S24
- 4) 小島, 永野, 稲角, 岸, 品田: 学振製鉄第54委員会第76回会議資料 (1969.11)
- 5) 加藤, 菱輪: 鉄と鋼, 52(1966) №4 S125
- 6) R.Euler, H.H.Lackmann und H.E.Schwiete: Techn.Mitt. Krupp, Forsch-Berr. Band 24 (1966) p. p.195~203
- 7) 神原, 藤田, 沖川: 鉄と鋼, 52(1960) №3, p.495~498
- 8) 菅原, 佐藤: 鉄と鋼, 55(1969) №13, p.1107~1118
- 9) 近藤, 佐々木, 中沢, 榎戸, 浜田: 鉄と鋼 55(1969) №11 S45