

ドロマイト焼結鉱における鉱物組織が荷重軟化性状および被還元性に及ぼす効果

松村 勝*・星 雅彦*・川口 尊三*

Effects of Mineral Matrix on Softening Property and Reducibility at Dolomite Sinter

Masaru MATSUMURA, Masahiko HOSHI and Takazo KAWAGUCHI

Synopsis : Increasing permeability of packed burdens and decreasing reducing agent rate in a blast furnace process take an important role to improve productivity. Especially, the softening property during reduction and reducibility of sinter are important. Effects of blending dolomite as raw materials at low SiO₂ sinter (SiO₂<5 mass%) on these properties were examined by using variously prepared sinter samples. The softening property was estimated by vertical pressure drop of sinter packed bed (70 mm^φ×100 mm) during reduction with elevating temperature up to 1600°C under vertical loading force (0.098×10⁶ Pa). The reducibility was estimated on the basis of the reduction degree obtained by CO/N₂ (30/70 vol%) gas at constant temperature conditions (900°C, 1100°C).

Results were summarized as follows:

- (1) Sinter using dolomite instead of serpentine and increasing MgO concentration in sinter with dolomite shows superior sinter reducibility.
- (2) Increasing MgO concentration in sinter with dolomite also shows both superior sinter reducibility and sinter softening property.
- (3) Superiority of sinter reducibility described in (1) and (2) is based on decreasing silicate slag in sinter. Decreasing silicate slag is considered to be caused by increasing both Si and Mg concentration in calcium ferrite with chemical reaction between calcium ferrite and MgO in dolomite.
- (4) Superiority of sinter softening property described in (2) is based on decreasing temperature range of high pressure drop. Decreasing the temperature range is considered to be caused by decreasing liquid phase ratio at high temperature (>1100°C) with MgO addition.

Key words : sinter; dolomite; MgO; blast furnace; melt; mineral; reduction; permeability.

1. 緒言

高炉における高微粉炭吹込操業および高出鉄比操業を達成するには炉内の通気性向上が有効であり、特に焼結鉱や塊鉄等の原料鉱石が軟化融着する融着帯部分およびコークス層内のコークス粒子間を融液が滴下する滴下帯部分の通気性向上が重要である。一方、高炉における低還元材比操業には、焼結鉱の被還元性向上が重要である。

高炉融着帯における通気性は、焼結鉱などの原料鉱石層が溶融し軟化収縮することによって、鉱石間の空隙が変化することで影響を受ける。一方、融着帯よりも下部の滴下帯においては、焼結鉱が還元、浸炭により、メタルとスラグが分離して、充填コークス粒間を滴下してゆく状況で通気性は影響を受ける。

これら高炉内高温部における原料鉱石の通気性評価のために、荷重軟化・滴下試験が実施されている。荷重軟化・滴下試験は高炉内の鉱石充填層を模擬すべく、垂直荷重条

件で昇温しながら還元ガスを流通させることで実施される。

主要原料鉱石である焼結鉱の荷重軟化性については、古くから、多くの研究報告¹⁻⁷⁾があり、荷重軟化・滴下試験における通気性評価は、低SiO₂濃度、低Al₂O₃濃度、高CaO/SiO₂、高MgO濃度ほど良好との結果が多い。しかしこれらの結果を単純に加算的に取り扱えるかどうかについては、論理的根拠やデータ数も乏しい。特に最近わが国は焼結鉱のSiO₂濃度が低下している傾向があり、この低SiO₂濃度条件下での評価、特にMgO濃度の評価が注目されている。

一方、焼結鉱中のMgO濃度に関する被還元性の影響について、小島ら⁸⁾は、MgO濃度の増加はマグネシオフェライト形成を促進し、その結果、被還元性が悪化すると指摘している。樋口ら⁹⁾はMgO-SiO₂源副原料である蛇紋岩の滓化性は悪く、未同化蛇紋岩の周囲に難還元鉱物であるカルシウムシリケートおよびマグネシオフェライトの形成を

原著論文：ISIJ Int., Vol. 45 (2005), No. 4, pp. 594-602

平成18年3月30日受付 平成18年8月28日受理 (Received on Mar. 30, 2006; Accepted on Aug. 28, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 45, 2005, No. 4, pp. 594-602)

* 住友金属工業(株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Laboratories, Sumitomo Metals Industries, Ltd., 16-1 Sunayama Kamisu 314-0255)

指摘している。しかし、土屋ら⁵⁾はMgO-CaO源副原料であるドロマイトを使用したペレットの被還元性はMgO濃度が高いと良好であると評価している。また、山口ら¹⁰⁾は、ペレットにおけるMgO濃度の増加が1000°Cにおける被還元性改善にとって有効であると評価している。

以上、既往研究から、焼結鉱中のMgO濃度の増加は荷重軟化滴下性状や被還元性の双方にとって有効かどうか明確でなく、その前提となる焼結鉱中のSiO₂濃度条件やMgO源の影響について、詳細に検討する必要があるものと思われる。

そこで本研究では、焼結鉱中のSiO₂濃度5.0mass%以下の条件下において、MgO源としてドロマイトおよび蛇紋岩を用い、その形成鉱物、被還元性および荷重軟化性について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試料

試験に用いた焼結鉱は直径300mmの焼結鍋を用いて所定の組成になるよう原料配合を行い焼成した。

Table 1に、焼結鉱サンプルのその化学組成を示す。シリーズ1では焼結鉱のCaO/SiO₂を1.8~2.0、Al₂O₃濃度を2.0~2.1mass%一定条件下で、SiO₂を濃度3.5~5.5mass%に変化させた。このシリーズでは、SiO₂濃度並びに高MgO (2.6mass%)濃度、高FeO (8.4mass%)濃度の影響を調査した。シリーズ2では焼結鉱のCaO/SiO₂を1.8とし、Al₂O₃濃度を1.6mass%および1.9mass%の前提において、SiO₂濃度を3.8~5.0mass%に変化させた。このシリーズでもSiO₂濃度の影響および、低Al₂O₃(1.6mass%)濃度、高MgO (2.0mass%)濃度の影響を調査した。シリーズ3では、SiO₂濃度を4.5mass%、Al₂O₃濃度を2.1mass%、MgO濃度を1.2mass%、CaO/SiO₂=20の組成条件を基準として、MgO濃度をドロマイトで上昇した焼結鉱 (MgO濃度2.6mass%)と蛇紋岩で上昇した焼結鉱 (MgO濃度2.6mass%)を組成一定で比較した。さらにこのシリーズでは、焼結鉱中のMgO濃度をドロマイトで上昇した高MgO焼結鉱 (4.0mass%)も評価した。

なお、CaO濃度は石灰石とドロマイトの配合量で、SiO₂濃度は鉄鉱石各銘柄の配合量および蛇紋岩の配合量で、Al₂O₃濃度は鉄鉱石各銘柄の配合量で、MgO濃度はドロマイトと蛇紋岩の配合量で所定の値に調整し、焼結鉱FeO濃度はコークス配合量で大小を変化させた。

2.2 調査項目

2.2.1 荷重軟化・滴下性

Fig. 1に荷重軟化・滴下試験装置および方法を示す。荷重軟化・滴下試験は、内径70mmの黒鉛のつぼ内に粒径10~15mmのコークスを一層形成し、その上に粒径15~20mmの焼結鉱約500gで高さ100mmの充填層を形成

Table 1. Test series for examination of the influence of chemical compositions. (mass%)

Series	1	2	3	
FeO	3.6~8.4	-	4.9~8.4	5.1
CaO/SiO ₂	1.8~2.0	1.8	2.0	2.0
SiO ₂	3.5~5.5	3.8~5.0	4.5	4.5
Al ₂ O ₃	2.0~2.1	1.6, 1.9	2.1	2.1
MgO (varying materials)	1.1, 2.6 (dolomite)	1.1, 2.0 (dolomite)	1.2, 2.6, 4.0 (dolomite)	2.6 (serpentine)

-:not measured

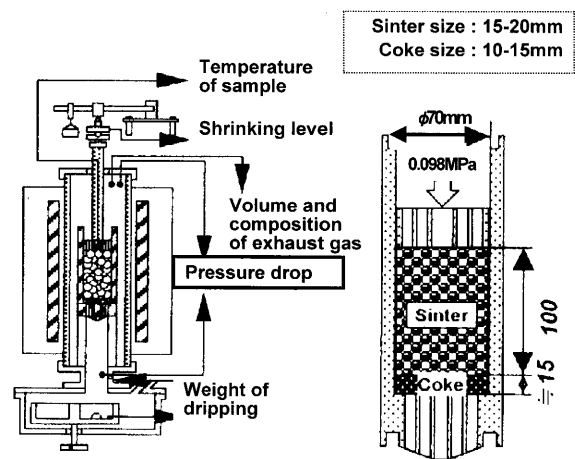


Fig. 1. Schematic diagram of an experimental device for sinter softening property test.

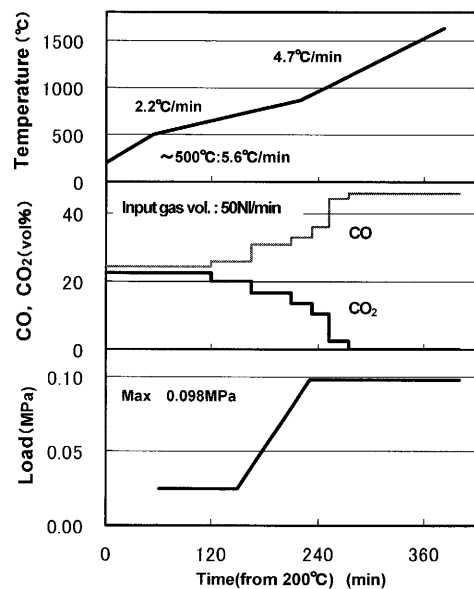


Fig. 2. Experimental conditions for investigating sinter softening property test.

させ、その上に黒鉛ロストルをかぶせて、上部から0.98×10⁵Paの荷重をかける。これにFig. 2に示した高炉内での昇温還元を模擬した条件³⁾のガス温度、ガス組成、ガス流量、荷重を付与し、試料温度、層厚および圧力損失の経時変化を調査した。

Fig. 3に、荷重軟化・滴下試験での各温度(t)における充

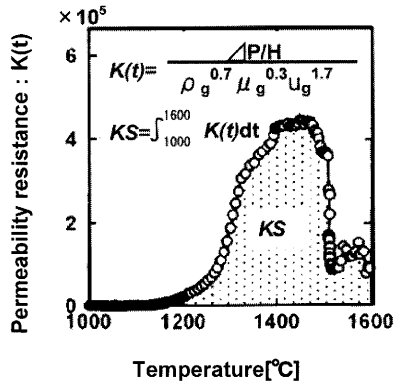


Fig. 3. An example of experiment results of sinter softening property test.

填層の通気抵抗 $K(t)$ の一例を示す。縦軸は通気抵抗で、充填層の圧損を充填層の層厚およびガスの密度、粘度、流量で補正した値である。通気抵抗 K は、温度上昇に伴って 1200°C 近傍から上昇し、1500°C 近傍で低下する。そして、通気抵抗 K を 1000°C から 1600°C までの温度区間で積分した値を通気抵抗指数 KS と定義し、高温部での通気性全体を評価した。この KS 値を支配する因子としては、圧力損失の最大値 (P_{max}) および通気抵抗が顕著となる温度範囲が重要であり、その解析を行った。

2.2.2 被還元性

被還元性については、900°C および 1100°C の温度条件で、CO/N₂=30/70 vol% 組成、15 NL/min 流量の還元ガス条件で測定した。試験は JIS-M8713(2000) の装置を用いて実施した。

900°C の条件では、粒径は 19~21 mm とし 500 g の試料を 180 min 還元し、その到達還元率の値で評価した。一方、1100°C の条件では、粒径は 19~21 mm とし 500 g の試料を天秤につるし 360 min 還元して、重量変化から還元率の時間変化を測定した。

2.2.3 鉱物量

焼結鉱中の MgO 濃度および FeO 濃度が、焼結鉱を構成する各鉱物量に及ぼす影響を解析した。まず、焼結鉱を構成する鉱物は、ヘマタイト、マグネタイト、多成分系カルシウムフェライト (SFCAM¹¹⁾、珪酸塩スラグ類の四種類に大別した。

ヘマタイトおよびマグネタイトの鉱物量は、焼結鉱試料を 63 μm 以下まで微粉碎して粉末 X 線回折で定量測定した。粉末 X 線回折は、ターゲットを Co としてエネルギー 18 kW の X 線を照射した。なお、スキャンスピードは 3.00 deg/min とした。ここで鉱物量は、ヘマタイト試薬またはマグネタイト試薬の回折ピーク高さを 100% 基準として、それに対する試料の回折ピーク高さの比率で算出した。ヘマタイトおよびマグネタイトの回折角 (2θ) はそれぞれ 39.2° および 41.4° を採用した。なお、マグネタイトとは本稿では粉末 X 線回折でマグネタイトとして観測される鉱物と定義し、マグネタイト ((FeO·Fe₂O₃)) の Fe(II) が一部 Mg

と置換した (Fe_α·Mg_{1-α})O·Fe₂O₃) を含めたものとした。

総鉄濃度 ([T·Fe]) は蛍光 X 線分析法で定量し、2 価の鉄濃度 ([Fe(II)]) は湿式分析による FeO 濃度分析法を用いて定量分析した。また、焼結鉱には金属鉄は存在しないと考えられるので、3 価の鉄濃度 ([Fe(III)]) は、下記 (1) 式より求まる。

$$[Fe(III)] = [T \cdot Fe] - [Fe(II)] \dots \dots \dots (1)$$

[物質] : 焼結鉱に対する濃度 (mass%)

ここで求めた Fe(II) と Fe(III) の定量値とヘマタイトおよびマグネタイトの定量値から、多成分系カルシウムフェライト¹¹⁾ (SFCAM) の分子式を (Ca₂·((Ca_{p1}·Mg_{p2}·Fe_{p3}·Si_{p4}·Al_{p5})₁₂ O₂₀)) と仮定し、珪酸塩スラグ類の分子式を (Ca_{1-δ}·Fe_δ)O·nSiO₂ と仮定して、各々の鉱物量を (2) 式および (3) 式のバランスから求めた。なお、多成分系カルシウムフェライト (SFCAM) 中の Fe(II) は Fe(III) の 4 mol% 以下¹¹⁾ なので、ここではすべて Fe(III)、珪酸塩スラグ類中の Fe 量はすべて Fe(II) と仮定している。なお、物質を大括弧で囲んだ記載はその物質の濃度を、物質を小括弧で囲んだ記載はその物質の分子量を示す。

$$[Fe(III)] = [Fe_2O_3] \times 2(Fe)/(Fe_2O_3) + [(Fe_\alpha \cdot Mg_{1-\alpha})O \cdot Fe_2O_3] \times 2(Fe)/((Fe_\alpha \cdot Mg_{1-\alpha})O \cdot Fe_2O_3) + [SFCAM] \times 12p_3(Fe)/(SFCAM) \dots \dots \dots (2)$$

$$[Fe(II)] = [(Fe_\alpha \cdot Mg_{1-\alpha})O \cdot Fe_2O_3] \times \alpha(Fe)/((Fe_\alpha \cdot Mg_{1-\alpha})O \cdot Fe_2O_3) + [(Ca_{1-\delta} \cdot Fe_\delta)O \cdot nSiO_2] \times \delta(Fe)/((Ca_{1-\delta} \cdot Fe_\delta)O \cdot nSiO_2) \dots \dots \dots (3)$$

[物質] : 焼結鉱に対する濃度 (mass%),
[物質] : 分子量

また、(Fe_α·Mg_{1-α})O·Fe₂O₃ 中の Mg 濃度は、焼結鉱サンプルの断面を SEM 観察して鉱物組成を X 線マイクロアナライザーで分析した値を用いた。Mg 濃度の分析結果より、マグネタイト (Fe_α·Mg_{1-α})O·Fe₂O₃ 由来の [Fe(II)], [Fe(III)] および Mg 濃度が導出される。

そして、(2) 式より、多成分系カルシウムフェライト (SFCAM) 由来の Fe(III) 濃度は [SFCAM] × 12p₃(Fe)/(SFCAM) 値なので、多成分系カルシウムフェライト (SFCAM) の鉱物量や分子式は不明でも、[Fe(III)], [Fe₂O₃], [(Fe_α·Mg_{1-α})O·Fe₂O₃] および α 値から導出できる。同様に、(3) 式より、珪酸塩スラグ類由来の Fe(II) 濃度は [(Ca_{1-δ}·Fe_δ)O·nSiO₂] × δ(Fe)/((Ca_{1-δ}·Fe_δ)O·nSiO₂) 値なので、珪酸塩スラグ類の鉱物量や分子式は不明でも、[Fe(II)], [(Fe_α·Mg_{1-α})O·Fe₂O₃] および α 値から導出できる。

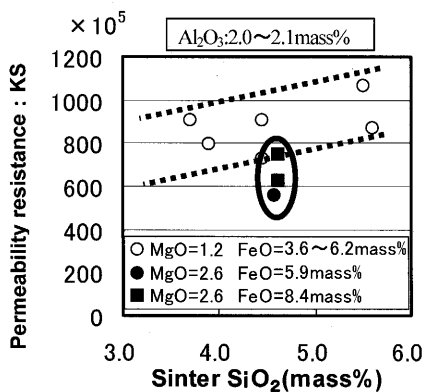


Fig. 4. Effects of SiO_2 , MgO and FeO concentration in sinter on permeability resistance(KS). [Series 1]

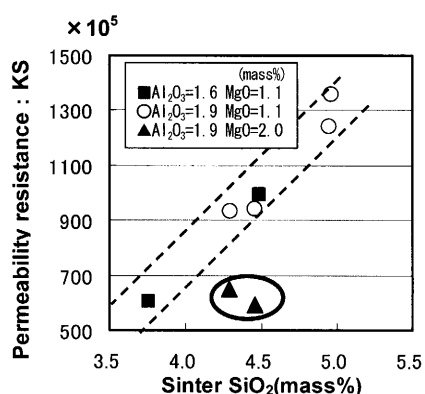


Fig. 5. Effects of SiO_2 , MgO and Al_2O_3 concentration in sinter on permeability resistance(KS). [Series 2]

3. 試験結果

3.1 荷重軟化性

Fig. 4に、シリーズ1の焼結鉍試料の荷重軟化・滴下試験結果を示す。通気抵抗指数KSに及ぼす焼結鉍中の SiO_2 , MgO, FeO各成分の濃度の影響は、塩基度(CaO/SiO_2)一定で SiO_2 濃度を低下させると、またMgO濃度を上昇させると通気抵抗指数KSは低下する。また、MgO=2.6 mass%の高MgO濃度条件下では、FeO濃度を低下させると通気抵抗指数KSは低下する。Fig. 5に、シリーズ2の焼結鉍試料の荷重軟化・滴下試験結果を示す。通気抵抗指数KSに及ぼす焼結鉍中の SiO_2 , MgO, Al_2O_3 各成分の濃度の影響は、Fig. 4と同様に塩基度(CaO/SiO_2)一定で SiO_2 を低下させると、またMgO濃度を上昇させると通気抵抗指数KSは低下する。また、 Al_2O_3 濃度は1.6 mass%と1.9 mass%とで、その通気抵抗指数KSに及ぼす影響は小さい。

Fig. 6に、シリーズ1の焼結鉍試料に関する荷重軟化・滴下試験における充填層収縮開始(収縮率10%)温度を示す。焼結鉍中のMgO濃度の増加は、収縮開始温度を上昇させる。一方、 SiO_2 濃度の収縮開始温度におよぼす影響は殆ど無い。

Fig. 7に、シリーズ2の焼結鉍試料に関する荷重軟化・

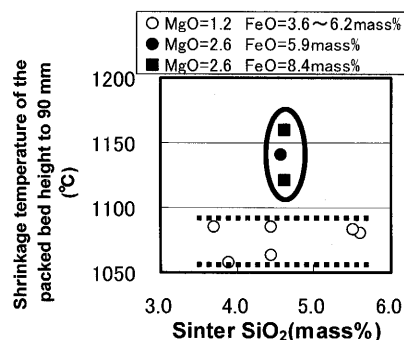


Fig. 6. Effects of SiO_2 , MgO, and FeO concentration in sinter on shrinkage temperature. [Series 1]

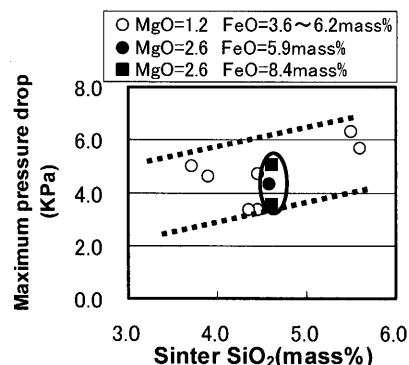


Fig. 7. Effects of SiO_2 , MgO and FeO concentration in sinter on maximum pressure drop. [Series 1]

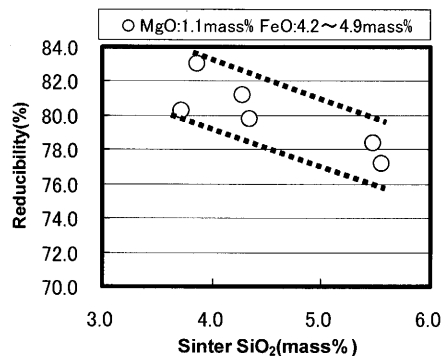


Fig. 8. Influence of SiO_2 concentration in sinter on reducibility. (900°C 3h) [Series 1]

滴下試験における最大圧力損失値(P_{max})を示す。焼結鉍中の SiO_2 濃度の減少は最大圧力損失値を低下させる。一方、MgO濃度の最大圧力損失値に及ぼす影響は殆ど無い。

3.2 被還元性

Fig. 8にシリーズ1の焼結鉍試料に関する900°C還元試験における180 min到達還元率を示す。塩基度(CaO/SiO_2)一定で SiO_2 濃度の減少は180 min到達還元率を上昇させる。

Fig. 9に、シリーズ3の焼結鉍試料に関する900°C還元試験における180 min到達還元率を示す。ドロマイトでMgO濃度を2.6 mass%まで上昇させた試料は180 min到達還元率が上昇する。一方、蛇紋粉でMgO濃度を2.6 mass%まで上昇させた試料は180 min到達還元率は低下する。またFeO

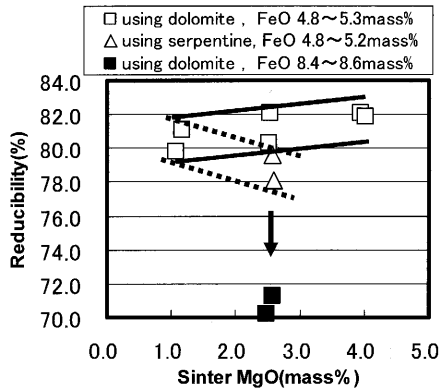


Fig. 9. Influence of MgO and FeO concentration in sinter on reducibility (900°C 3 h). [Series 3]

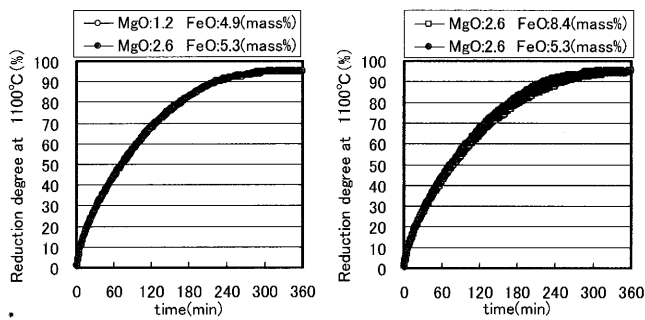


Fig. 10. Influence of MgO and FeO concentration in sinter on reduction rate. [Series 1]

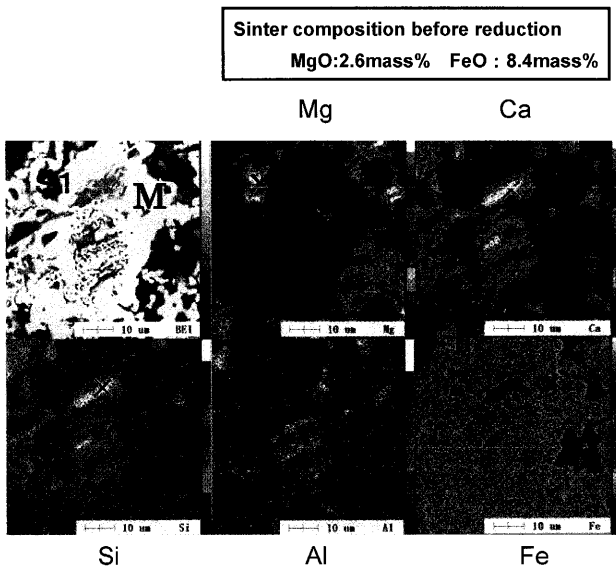


Fig. 11. SEM images and several ion contents in samples after reduction at 1100°C for 6 h measured by Electron Probe X-ray Microanalyzer.

濃度の増加では 180 min 到達還元率を大幅に低下させる。
 Fig.10にシリーズ3の焼結鉱試料に関する 1100°Cにおける還元試験の結果を示す。MgO源をドロマイトとした試料のMgO濃度の影響は小さい。一方、FeO濃度が5.3 mass%と8.4 mass%との比較において、FeO濃度が8.4 mass%の高FeO焼結鉱は、還元開始から240 minまでの

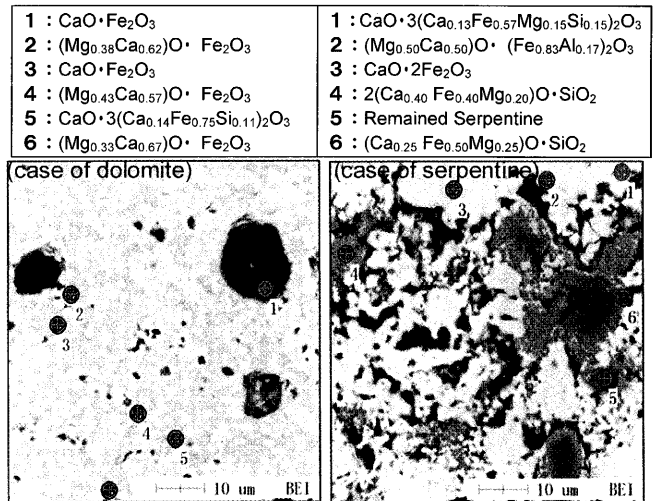


Fig. 15. Mineral formation by reaction between dolomite or serpentine and SFCAM at 1200°C for 15 min (SEM image).

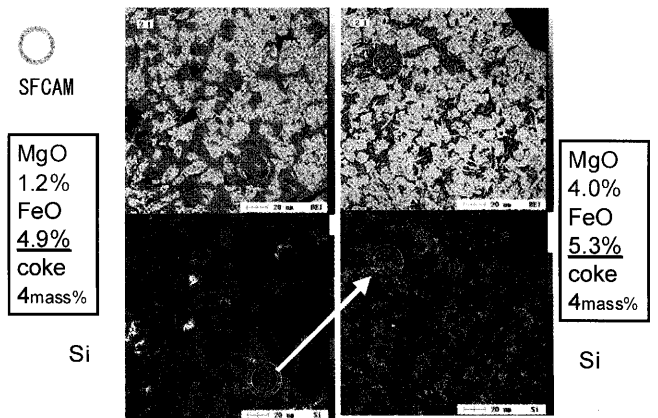


Fig. 16. Increasing Si content in SFCAM by increase of Mg in sinter with dolomite.

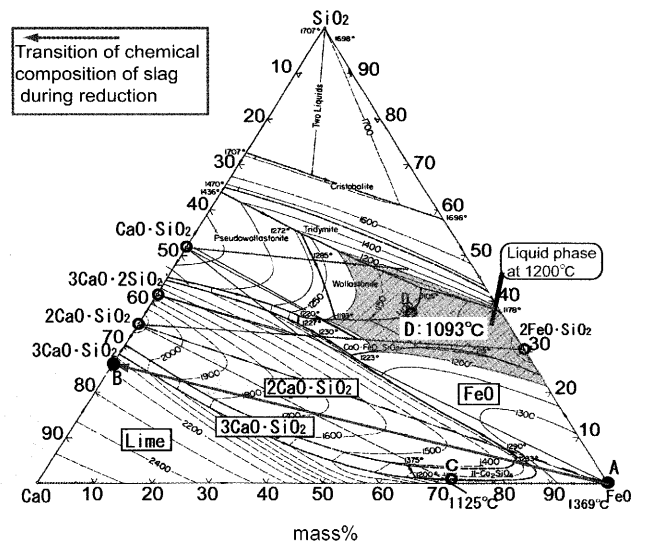


Fig. 18. Phase diagram of CaO-FeO-SiO₂.¹⁷⁾

還元率は低いですが、それ以降から360 minの到達還元率では95 mass%とほぼ同等レベルである。Fig.11に、Fig.10に示した還元試験後の試料（MgO濃度2.6 mass%、FeO濃度8.4 mass%）を樹脂埋めし、その切断面の主要元素（Mg, Ca, Si, AlおよびFe）の分布をX線マイクロアナライザーで解析した結果を示す。Feの存在位置とFe以外の元素の存在位置は明確に分離されており、鉄とスラグの分離が確認される。さらにスラグについては、Mg濃度が高い部分とCaおよびSiが高い部分に大きく二分されている。即ち、Fig.11中に示した“M”は、Fe濃度が高く還元された金属鉄である。一方、Fig.11中に示した“S1”および“S2”は、それぞれMg濃度およびCa, Si濃度が高いスラグである。Fig.12に、“S1”および“S2”の原子構成比を示す。この原子構成比からは、“S1”はMgO、“S2”は3CaOSiO₂と同定された。

3.3 鉱物量

Fig.13に、MgO濃度およびFeO濃度の焼結鉱中の鉱物量との関係を示す。焼結鉱中のMgO濃度の増加およびFeO

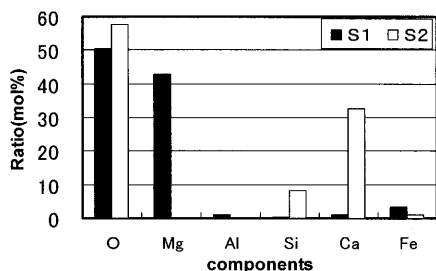


Fig. 12. Chemical compositions of the slag of S1 and S2 pointed in Fig. 11.

濃度の増加に伴い、ヘマタイト量が減少しマグネタイト量が上昇する。また、焼結鉱中のMgO濃度の増加により、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)と珪酸塩スラグ類の和は減少するが、焼結鉱FeO濃度の多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)と珪酸塩スラグ類の和への影響は少ない。

Fig.14に、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)および珪酸塩スラグ類中のMg, Si, Ca元素量比のX線マイクロアナライザーによる解析値を示す。

Mgに関し、マグネタイト中の存在比が高く、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)中の存在比が低い。また珪酸塩スラグ類中の存在比は極めて低い。焼結鉱中のMgO濃度の増加とともにマグネタイト中、および多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)中のMg濃度が上昇する。一方、焼結鉱FeO濃度の増加とともにマグネタイト中、および多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)中のMg濃度が低下する。

Siに関し、珪酸塩スラグ類中の存在比が高く、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)中の存在比が低い。またマグネタイト中の存在比は極めて低い。焼結鉱中のMgO濃度の増加とともに、珪酸塩スラグ類中のSi濃度は低下し、逆に多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)中のSi濃度は上昇する。一方、焼結鉱FeO濃度の増加とともに、珪酸塩スラグ類中のSi濃度は低下するが、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)中のSi濃度に大きな変化はない。

Caに関し、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)および珪酸塩スラグ類中の存在比が高く、マグネタイト中の

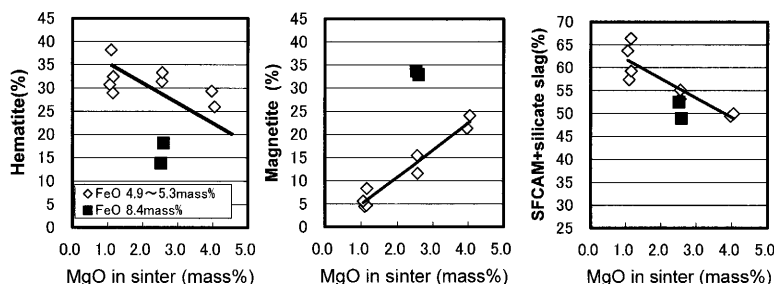


Fig. 13. Effects of MgO and FeO concentration on quantity of each mineral.

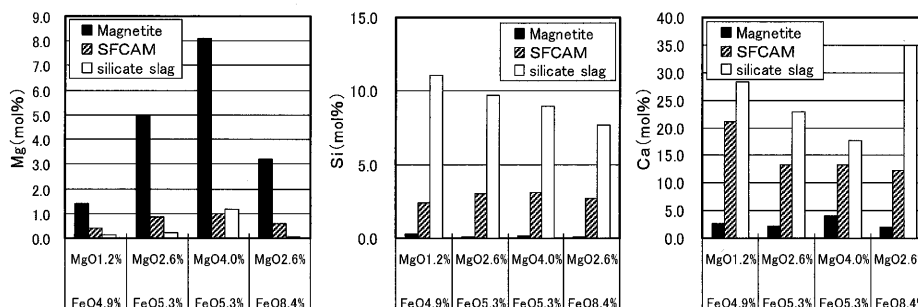


Fig. 14. Mg, Si, and Ca content in each mineral.

Table 2. Distributions for Fe for each minerals. (concentration in sinter [mass%])

MgO in sinter	1.2	2.6	4.0	2.6				
FeO in sinter	4.9	5.3	5.3	8.4				
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
Hematite: Fe ₂ O ₃	—	22.7	—	22.0	—	18.2	—	9.7
Magnetite structure (Fe _α · Mg _{1-α})O · Fe ₂ O ₃	1.8	4.1	2.4	7.9	2.4	12.7	6.2	16.8
α	0.89		0.62		0.38		0.73	
Multi component calcium ferrite SFCAM	—	27.5	—	23.6	—	20.5	—	23.8
Silicate slag	2.0	—	1.7	—	1.7	—	0.6	—
Total	3.8	54.3	4.1	53.4	4.1	51.4	6.8	50.3
	58.1		57.5		55.5		57.1	

存在比が低い。焼結鉱中のMgO濃度の増加とともに多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)中および珪酸塩スラグ類中のCa濃度が低下する。一方、焼結鉱FeO濃度の増加とともに珪酸塩スラグ類中のCa濃度は上昇する。

Table 2に、各鉱物中のFe(II)量およびFe(III)量を示す。焼結鉱中のMgO濃度の増加およびFeO濃度の増加に伴い、ヘマタイト、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)、および珪酸塩スラグ類中のFe量が低下して、マグネタイト中のFe量が上昇する。マグネタイトの組成については、焼結鉱中のMgO濃度の増加によって、Fe(II)の比率を示すα値が低下する。一方、焼結鉱中のMgO濃度2.6mass%において、FeO濃度の増加(4.9→8.4mass%)によって、α値が上昇する。

そして、ドロマイト使用による焼結鉱MgO濃度の増加と粉コークス増配によるFeO濃度の増加の効果を比較すると、いずれもマグネタイト量を上昇させる点では一致するものの、荷重軟化・滴下試験における高温通気抵抗指数(KS)および1100°Cの還元試験における240minまでの還元率の効果は異なっており、ドロマイト使用によるMgO濃度増加による改善機構が注目される。

4. 考察

4.1 焼結鉱中のMgO濃度の増加による被還元性改善機構

Fig. 9に示したように、焼結鉱の化学成分が一定であっても、ドロマイトをMgO源として使用した焼結鉱は、蛇紋岩を使用した焼結鉱と比較して900°Cで180minの被還元性が良好である。焼結鉱の被還元性がMgO濃度によらず副原料銘柄に依存するのは、MgO源の副原料周囲における反応が形成鉱物に大きく影響を及ぼすためと考えられる。MgO源副原料周囲の反応は融体との反応であり、融体として圧倒的にカルシウムフェライト系が中心であると考えられる。そこで、0.063mm以下に粉碎したMgO源副原料と焼結融体組成の物質とを質量比1:4で配合後、タブレット成型体を電気炉で大気雰囲気下1200°C、15min熱処理し、その断面をSEMおよびX線マイクロアナライザー

で解析した。なお、焼結融体組成の物質は、試薬でFe₂O₃:CaO:SiO₂:Al₂O₃=76:19:3:2 (mass%)で配合し、1200°Cで15min熱処理し予め溶融させたものを0.063mm以下に粉碎して準備した。

Fig.15に、MgO源副原料として、ドロマイトまたは蛇紋粉を用いたケースについてのSEM断面観察結果を示す。ドロマイトのケースについては、未同化のドロマイトはみられず、暗灰色の組織と明灰色の組織が観察された。X線マイクロアナライザーにより、それぞれの組織を3ヶ所ずつ任意に選択して構成元素を定量分析した。その結果、暗灰色の組織は、測定点1,3ではモノカルシウムフェライト、測定点5では多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)であった。一方、明灰色の組織はいずれの測定点(2,4,6)においても部分的にCaがMgと置換したマグネシオフェライトであった。Fe, Mg, Caの元素組成比から、2価のサイトにはFeは存在しないのでマグネタイトではなくマグネシオフェライトであると解釈される。マグネシオフェライトはスピネル構造を維持した状態で、一部のMgがCaと置換できることを土屋ら¹³⁾も確認している。

一方、蛇紋岩のケースについては、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM) (測定点1)、ヘミカルシウムフェライト (測定点3) とマグネシオフェライト (測定点2) 以外に、未同化の蛇紋岩 (測定点5) が観測され、その周囲を含めて、黒灰色の組織が点在していた。黒灰色の組織は珪酸塩スラグ類の組織 (測定点4,6) と同定されたが、この結果は樋口らの知見⁹⁾と一致した。よって、この2ケースを比較すると、ドロマイトを使用した焼結鉱の被還元性が蛇紋粉を使用した焼結鉱よりも良好である原因は、難還元な珪酸塩スラグ類の形成が抑制されることであると考えられる。

同じくFig. 9に示したように、ドロマイトを使用した場合、焼結鉱中のMgO濃度が高い焼結鉱程、被還元性が良好である。そこで、Fig.16に、MgO濃度がそれぞれ1.2mass%と4.0mass%の焼結鉱のSEM像およびX線マイクロアナライザーによるSi濃度分布を比較する。SEM像からは、白色、灰色および黒色の組織に大別される。Si濃度から、これらの組織は、それぞれ酸化鉄、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)、珪酸塩スラグ類組織である。MgO濃度が4.0mass%の焼結鉱については、黒色の珪酸塩スラグ類が観測されない。そして、Fig.16中の円で示した部分は、多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)であるが、この部位におけるSi濃度は、MgO濃度が1.2mass%の焼結鉱と比較してMgO濃度が4.0mass%の焼結鉱において高い。

さらにFig.17に多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)中のMg量とSi量との関係を、杉山らの試薬で合成した単結晶の多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)の解析値¹⁴⁾と併せて示す。杉山らのデータは、多成分系カルシウ

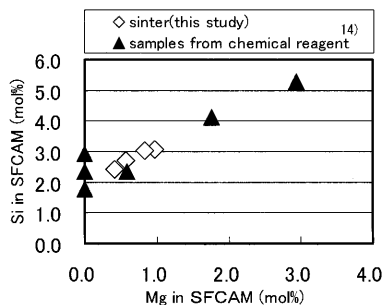


Fig. 17. Relation between Mg content and Si content in SFCAM.

ムフェライト中のMg量とSi量は正相関にある。Mg量とSi量が高いケースをみれば、グラフの傾きが1で、多成分系カルシウムフェライトへのMgとSiが同数で、3価のFe(III)サイトへ置換し電荷平衡することを示唆している。本研究結果もMg量とSi量の変化幅は小さいながら、同様の傾向を示した。即ち、MgOの存在によって、多成分系カルシウムフェライトへのSi固溶量が増加する結果、珪酸塩スラグ類の形成が抑制されると考える。そして、ドロマイト(MgCO₃・CaCO₃)使用によるSiの多成分系カルシウムフェライトへの固溶促進は、ドロマイト中のCaと近接するMgが、Fe₂O₃およびCaOから多成分系カルシウムフェライトを形成する際に、Mgが固溶しやすくなることで説明される。

Fig.12に示したように、MgO濃度2.6mass%、FeO濃度8.4mass%の焼結鉍の1100°C、360min還元後の鉍物組織において、金属鉄以外に酸化鉄を含まないMgOおよび3CaO・SiO₂のスラグが観測された。FeOを含まないMgOの存在はMg固溶のマグネタイトが金属鉄まで還元された証¹²⁾と思われる。一方、3CaOSiO₂の存在は、多成分系カルシウムフェライトが金属鉄まで還元された証¹⁵⁾と思われる。即ち、Mg固溶のマグネタイト((Mg, Fe)O・Fe₂O₃)および多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)はCO/N₂=30/70vol%のガス条件の下で1100°C、360minの処理で金属鉄まで還元されている。従って、Mg固溶のマグネタイトは多成分系カルシウムフェライトと同様に還元されやすい鉍物であるといえる。一方、珪酸塩スラグ類であるライムオリピン(CaO・FeO・SiO₂)やファイヤライト(2FeO・SiO₂)は水素ガスでも還元されない¹⁶⁾。

以上より、MgO源として蛇紋岩からドロマイトへの変更、さらにドロマイトによるMgO濃度の増加は珪酸塩スラグ類の形成抑制による被還元性改善に効果がある。

4.2 焼結鉍中のMgO濃度の増加およびSiO₂濃度の減少による軟化溶解性状改善機構

荷重軟化・滴下試験における焼結鉍層の通気抵抗Kの1200°C近傍からの上昇は、焼結鉍層の軟化収縮現象を反映している。焼結鉍層の軟化収縮は、焼結鉍が還元されてCaO-FeO-SiO₂系融液の生成によって始まる。一方、焼結

鉍層の通気抵抗Kの1500°C近傍での低下は、メタルスラグ滴下による焼結鉍層そのものの消失を反映している。従って、通気抵抗Kを1000°Cから1600°Cまで温度区間で積分した値である通気抵抗指数KSを低下するには、通気抵抗Kの最大値の低下または通気抵抗の温度範囲の狭小化が重要である。

Fig. 6に示すように、焼結鉍中のMgO濃度の増加は軟化収縮開始温度を上昇させるが、SiO₂濃度の軟化収縮開始温度におよぼす影響は殆ど無い。また、Fig. 7に示すように、焼結鉍中のSiO₂濃度の減少は最大圧力損失値(P_{max})を低下させるが、MgO濃度のP_{max}に及ぼす影響は殆ど無い。通気抵抗Kの上昇開始温度は収縮開始温度と対応している。よって、焼結鉍中のMgO濃度の増加は、通気抵抗Kの上昇開始温度を上昇させる。一方、焼結鉍中のMgO濃度の増加は、通気抵抗Kの1500°C近傍における低下に対して殆ど影響は認められない。

以上より、焼結鉍中のMgO濃度の増加による高温通気抵抗指数(KS)の低下要因は、軟化収縮開始温度の高温化による通気抵抗を示す温度範囲の狭小化によるものである。これは、焼結鉍中のSiO₂濃度の減少要因であるPmaxの低下とは異なる。

Fig. 6より軟化開始温度は1100°C近傍であり、砂原等¹⁸⁾の荷重軟化・滴下試験において1100°Cの還元率は45~50mass%である。この還元率は平均組成ではFe(II)から金属鉄への還元段階であるが、軟化開始段階の初期融液形成においては、鉍物単位の被還元性および還元過程が液相生成に大きく影響するものと考えられる。そこで、焼結鉍を構成する鉍物毎に還元過程を考察すると、珪酸塩系スラグは還元ガスでは殆ど反応は進行しない¹⁶⁾。酸化鉄はヘマタイトからマグネタイトおよびウスタイトを経て金属鉄へ還元される。多成分系カルシウムフェライト(SFCAM)は、ウスタイトとカルシウムシリケートを主とする酸化鉄以外のスラグ成分に分解した後に、分解生成したウスタイトが金属鉄への還元される¹⁵⁾。そして多成分系カルシウムフェライトの還元に伴う金属鉄を除くスラグの平均組成変化は、CaO/SiO₂一定でウスタイト濃度の減少が反映される。例えば、Fig.18に示すCaO-FeO-SiO₂三元系平衡状態図¹⁷⁾において、A点(FeO)とB点(3CaO・SiO₂)を結ぶ青矢印上をB点方向に変化する。ここでCaO/SiO₂=3.0としたのは、Fig.12に示したスラグ(S2)組成に基づく。Fig.14の結果も併せて考えるとカルシウムフェライトにおけるCaOとSiO₂の質量比はCaO/SiO₂>1.96であるので、カルシウムフェライトの還元に伴う組成変化は2CaO・SiO₂-CaO-FeOの領域内の変化となる。よって、液相生成に参与する共晶点はC点となり液相生成温度は1125°C以上である。一方、珪酸塩系スラグ組成の近傍には、1200°C条件下でオリピンの液相が広範囲に存在しているが、共晶点はD点で液相生成温度は1093°C以上である。Fig.16に示すとおり、ド

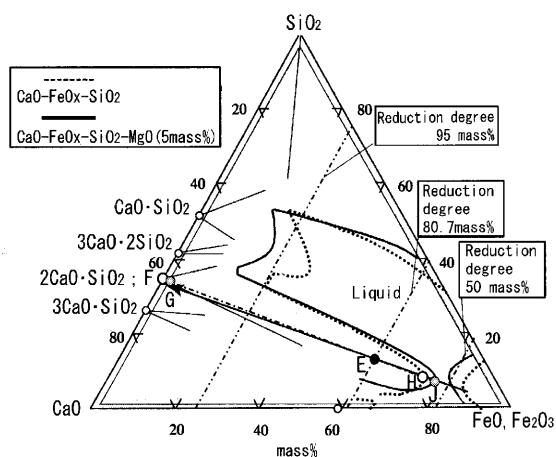


Fig. 19. Phase diagram of CaO-FeO-SiO₂(-MgO) at 1300°C $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-8}$ (atm).¹⁹⁾

ロマイトによる焼結鉱中のMgO濃度の増加によって、珪酸塩系スラグが低下してカルシウムフェライトが上昇する鉱物変化が確認されている。即ち、焼結鉱中で1093°Cの共晶点(D点)とする液相の量が低下し1125°Cの共晶点(C点)とする液相の量が上昇する。その結果、高MgO焼結鉱の軟化収縮開始温度は上昇すると解釈できる。

次に、焼結鉱組成が最大圧損(P_{max})に影響を考察する。Fig. 19に示す木村ら¹⁹⁾によるCaO-FeO-SiO₂, CaO-FeO-SiO₂-MgO [5 mass%]に関する1300°C酸素分圧 $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-8}$ における平衡状態の液相線図を用いる。なお、温度条件として1300°Cを採用したのは、1300°C近傍において圧損の上昇度が最大を示すことによる。さらに、この段階では鉱物単位の成分偏在の影響は小さいと考え、平均組成で議論できるものと考えた。そこで、Fig. 19に示す木村ら¹⁹⁾によるCaO-FeO-SiO₂, CaO-FeO-SiO₂-MgO [5 mass%]に関する1300°C酸素分圧 $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-8}$ における平衡状態の液相線図を用いて液相比を読みとることとする。ここで1300°CにおけるFe-FeO平衡酸素分圧 P_{O_2} は $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ であることをEllingham図²⁰⁾から読みとれる。この液相線図における酸素分圧はやや高いが、定性的な議論としてこの液相線図に基づいて、焼結鉱のMgO濃度およびSiO₂濃度の荷重軟化性に及ぼす影響を考察する。

なお、荷重軟化・滴下試験¹⁸⁾における1300°C昇温段階における還元率は80%程度¹⁸⁾であり、Fig. 8およびFig. 9に示したように、CO/N₂(30/70 vol%)ガスで900°C 3h処理した還元率と同等である。よって、温度条件およびガス条件は異なるが、1300°C昇温段階における還元率としてCO/N₂(30/70 vol%)ガスで900°C 3h処理した還元率を適用して金属鉄量、スラグ量およびスラグ組成を算出した。算出したスラグ組成からスラグ中の液相比率を読み取って、金属鉄はすべて固相と仮定して焼結鉱中の液相比率へ換算した。MgO濃度の影響については、MgO濃度が0 mass%

および5 mass%について液相比率を読み取り、線形換算した。なお、Fig. 19における破線および実線がそれぞれCaO-FeO-SiO₂, CaO-FeO-SiO₂-MgO [5 mass%]の液相線である。

例えば、SiO₂=4.5 mass%・CaO/SiO₂=2.0, MgO=1.1 mass%のケースについて、具体的な導出操作をFig. 19で説明する。まず、Fig. 19中に示した矢印は、Fe(II)から金属鉄への還元段階における平均スラグ組成の変化を示しており、2点破線と矢印との交点が、SiO₂=4.5 mass%, CaO/SiO₂=2.0組成における焼結鉱の各還元率に相当する。ここで、Fig. 8に示したように、SiO₂=4.5 mass%, CaO/SiO₂=2.0, MgO=1.1 mass%の焼結鉱については還元率が80.7%で、スラグ組成はE点となる。E点は2CaO·SiO₂飽和の固液共存領域である。ここで、2CaO·SiO₂組成(F点)とE点とを結ぶ直線が、CaO+SiO₂=95 mass%の直線および二種類の液相線(CaO-FeO-SiO₂, CaO-FeO-SiO₂-MgO [5 mass%])と交わる点をそれぞれG点およびH, J点とする。1300°CでE点の組成におけるスラグ中の液相比はMgO=0 mass%前提でEF/FH, MgO=5 mass%前提でEG/GJで算出される。MgO=1.1 mass%の焼結鉱におけるスラグ中の液相比は線形的に $(EF/FH \times (5 - 1.1) + EG/GJ \times (1.1 - 0)) / 5$ で80.9 mass%となる。さらに、金属鉄はすべて固相と考えるとスラグ量は還元後の焼結鉱(スラグ+金属鉄)に対して45.0 mass%を占めるので、焼結鉱中の液相比率は、スラグ中液相比率80.9 mass%にスラグ量比45.0 mass%を掛けて36.4 mass%と算出される。同様の計算方法で、CaO/SiO₂=2.0およびMgO=1.1 mass%において、SiO₂濃度3.6 mass%および5.5 mass%における焼結鉱中の液相比率はそれぞれ34.3 mass%および38.8 mass%となる。これらSiO₂濃度3水準(3.6, 4.5, 5.5 mass%)の結果から、SiO₂濃度が高いと液相比率も高く、SiO₂濃度を4.5 mass%から3.6 mass%へ0.9 mass%低下による焼結鉱中の液相比率の変化は2.1 mass%の低下である。液相比率の低下要因として、SiO₂濃度の減少に伴う還元率上昇によるスラグ量低下の影響が大きい。一方、CaO/SiO₂=2.0およびSiO₂=4.5 mass%において、MgO濃度2.6 mass%における焼結鉱中の液相比率は35.6 mass%であり、MgO濃度を1.1 mass%から2.6 mass%へ1.5 mass%上昇による焼結鉱中の液相比率の変化は0.8 mass%の低下にとどまる。これは、MgO濃度が上昇した場合にも、SiO₂低下と同様に被還元性改善によるスラグ量低下へ影響するものの、焼結鉱のMgO濃度が高いので、還元前の段階でスラグ量も高く、その結果、スラグ量の低下が小さくなる。従って、焼結鉱中のSiO₂濃度の減少は、昇温還元過程における焼結鉱中の液相比率を低下せしめ、その結果、荷重軟化・滴下試験における圧力損失が低下するものと考えられる。一方、焼結鉱中のMgO濃度の増加は、液相比率の低下が殆どみられず、その結果、

圧力損失は殆ど変化しないものと考えられる。

5. 結言

焼結鉍中の SiO_2 濃度が 5 mass% 未満の焼結鉍において、焼結鉍中の MgO 濃度が被還元性および荷重軟化性に及ぼす影響を調査した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 焼結鉍の化学成分の濃度が一定であっても、ドロマイトを MgO 源として使用した焼結鉍は、蛇紋岩を使用した焼結鉍と比較して、被還元性が良好である。

(2) ドロマイトを使用した MgO 濃度が高い焼結鉍は、被還元性および高温通気性が良好である。

(3) 上記(1)、(2)の被還元性が良好な理由として、ドロマイト由来の Mg が多成分系カルシウムフェライトに Si の固溶を促進する機能があり、その結果、難還元鉍物である珪酸塩スラグ類が低減することが考えられる。

(4) 上記(2)の高温通気性が良好な理由として、 MgO 濃度の増加が軟化収縮開始温度を上昇させ、軟化収縮温度域が狭くなるためと考えられる。

文 献

- 1) Y.Yamaoka, H.Hotta and S.Kajikawa: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1850.
- 2) T.Shimoda, K.Kurita and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), 665.
- 3) K.Mochizuki, T.Murai, Y.Kawaguchi and Y.Iwanaga: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1855.
- 4) Y.Hosotani, K.Yamaguchi, T.Orimoto, K.Higuchi, T.Kawaguchi and H.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 97.
- 5) O.Tsuchiya, K.Sugiyama, M.Onoda and I.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1840.
- 6) Y.Hadano, T.Umezaki, S.Matsumura, M.Hoshi, and T.Kawaguchi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 631.
- 7) H.Noda, K.Ichikawa, S.Machida and N.Sakamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 725.
- 8) K.Kojima, K.Nagano, T.Inazumi and K.Shibata: *Tetsu-to-Hagané*, **56** (1970), S253.
- 9) K.Higuchi, Y.Hosotani and Y.Hida: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 171.
- 10) K.Yamaguchi: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 690.
- 11) K.Sugiyama, A.Monkawa and T.Sugiyama: *ISIJ Int.*, **16** (2005), 560.
- 12) N.Taguchi, T.Otomo and K.Tasaka: Scientific and Technical Reports of the Mining College, Akita University, (1985), 69.
- 13) O.Tsuchiya, K.Sugiyama, M.Onoda and I.Fujita: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 1830.
- 14) K.Sugiyama: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 64.
- 15) M.Sasaki, T.Enokido, S.Kondo and T.Nakazawa: *Tetsu-to-Hagané*, **59** (1973), 1209.
- 16) H.Ono-Nakazato, T.Yonezawa and T.Usui: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 559.
- 17) B.Philops and A.Muan: *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** (1959), 413.
- 18) K.Sunahara, T.Natsui and Y.Ujisawa: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 976.
- 19) H.Kimura and F.Tsukihashi: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 75.
- 20) F.D.Richardson and J.H.E.Jeffes: *J. Iron Steel Inst.*, **160** (1948), No. 11, 261.