

論 文

UDC 622.785.5 : 622.341.1-185 : 669.162.263.24 : 546.46-31

含 MgO 焼結鉱の熔融性状*

志垣一郎**・沢田峰男**・前川昌大**・成田貴一***

Melting Property of MgO Containing Sinter

Ichiro SHIGAKI, Mineo SAWADA, Masahiro MAEKAWA, and Kiichi NARITA

Synopsis:

The solution property of MgO containing materials into the CaO-Fe₂O₃ system and the melting property of MgO containing sinter during reduction were investigated. The results obtained are summarized as follows:

(1) The formation of high viscosity silicate and magnetite prevents the slag from being homogeneous and so Cr slag and Ni slag remain unslagged. The formation of dicalcium ferrite prevents periclase from dissolving into the CaO-Fe₂O₃ system.

(2) During reduction unslagged MgO makes the shell of solid solution of MgO-FeO with FeO in glassy silicate and its solution is negligibly low.

(3) For both normal sinter and pellet, all silicate minerals dissolve above about 1 240°C.

(4) MgO addition in sinter is effective to decrease slag quantity during reduction but the melting property of sinter is not so improved as that of pellet. The proper basicity for sinter and pellet is about 1.4.

1. 緒 言

従来より、ドロマイトや蛇紋岩などの含 MgO 原料を添加して MgO 濃度の高い焼結鉱を製造することが行われてきたが、その目的は主に鉄鉱石の Al₂O₃ 分の上昇による高炉スラグの流動性低下を防止することにあつた。したがって、現在までも多くの研究者によつて含 MgO 焼結鉱の研究^{1)~4)}がなされてきたが、それらは含 MgO 原料の焼結挙動や焼結鉱の被還元性、還元粉化性などの低温特性に及ぼす MgO の影響を中心に検討したものであつた。

一方、ドロマイト添加ペレットが開発され、MgO は還元粉化現象を抑制する⁵⁾だけでなく、還元過程でペレットの軟化熔融温度を高めることが明らかになつた⁶⁾⁷⁾。また、その使用により良好な高炉操業成績が得られている^{8)~9)}。

本研究においては、還元過程における焼結鉱の軟化熔融性状に及ぼす MgO の影響を、ペレットと比較しながら塩基度の変化に重点をおいて検討した。

2. 実験試料

試料はドロマイトを添加した実機製造の焼結鉱とペレットのほかに、試験鍋で製造した焼結鉱を用い、その化学組成を Table 1 に示す。また焼成鉱内部の未還元核芯部の融液の生成挙動と液相線温度を検討するための急冷法による実験には、化学試薬の MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaO, Fe₂O₃, 金属鉄粉を用いた。

3. 未還元核芯部の熔融挙動

3.1 実験方法

3.1.1 結晶質スラグ鉱物の熔融実験

ペレットと焼結鉱を粉碎し、純 CO ガスで 400°C にて 20 min 還元する。この時 hematite は magnetite に還元されるが、その他の鉱物は変化しない。この粉末をメタノール中で磁選する。元の試料から hematite と magnetite だけが除去された尾鉱分を 900°C で CO-CO₂ 混合ガス (CO : 60%, CO₂ : 40%) により wustite 段階にまで還元する。こうして得られる粉末試料 0.5 g を白金箔に包み、N₂ 雰囲気中約 1 min で所定温度になるように加熱し、10 min 保持後ただちに氷水中に急冷す

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 12 月 25 日受付 (Received Dec. 25, 1979)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of the sample sinters and pellet.

Kinds	Sample*	Chemical component (%)							MgO containing material
		T. Fe	FeO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	CaO/SiO ₂	
Sinter	A	54.30	8.12	2.00	2.68	5.74	10.60	1.85	Dolomite 〃 —
	B	57.47	11.23	1.60	2.32	7.06	7.98	1.13	
	C	55.59	15.93	0.28	2.79	6.97	11.94	1.71	
Pellet	D	60.61	<0.10	1.49	1.47	4.11	5.60	1.36	Dolomite

* Sample sinter A and pellet D were made with industrial apparatus. Others were made with a testing pot.

る。この粉末をX線回折により同定する。

3.1.2 核芯部の熔融実験

焼結鈰とペレットを 900°C で CO-CO₂ 混合ガス (CO : 60%, CO₂ : 40%) により wustite 段階にまで還元した後粉碎し, 650 kg/cm² で加圧し 10 mmφ×9mm の円柱状ブリケットを作る。これを横型電気炉内で, N₂ 雰囲気中 5°C/min の昇温速度で加熱し, 写真撮影を行い熔融状態を観察する。

3.1.3 5成分系の急冷実験

化学試薬の三二酸化鉄と電解鉄を化学量論的に混合し, 溶解合成後残った金属鉄を磁選除去して wustite を作る。この wustite と化学試薬の CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO を所定の割合に混合する。この粉末 0.5 g を鉄箔に包み, N₂ 雰囲気中 1470°C で 20 min 加熱した後, 所定の温度に 15°C/min で降温し, 60 min 保持後水中に急冷する。光学顕微鏡, EPMA, X線回折を用いて鈰物相を同定し, wustite 量比と液相線温度を決定する。

3.2 実験結果

3.2.1 未還元核芯部の熔融挙動

高炉シャフト部の軟化熔融帯を想定した予備還元焼成鈰による高温での充填層通気実験で, 通気抵抗は焼成鈰内部の未還元核芯部の熔融性状に依存することを先に明らかにしたり, 多孔質焼成鈰の wustite までの還元は, 初期に完了するので未還元核芯部は wustite, 結晶質スラグ鈰物と非晶質珪酸塩から成りたつていて, これら鈰物の量的割合と融点, さらにスラグ融液中への溶けこみ挙動が核芯部の熔融性状を律すると考えられる。したがって焼成鈰の高温性状を改善するためには, 核芯部の熔融挙動を正確に知る必要がある。

まず, 核芯部中の結晶質スラグ鈰物の熔融挙動を検討した。焼成段階で生成する結晶質スラグ鈰物は, 塩基度 (CaO/SiO₂) により異なるため¹¹⁾, ここでは高塩基度の試料Aと低塩基度の試料Bについて実験した。試料をそのまま wustite 段階まで還元すると, wustite 量が多いため試料中の他の鈰物はX線回折では検知しにくい。そこで, 還元磁選法¹²⁾を用いてスラグ成分を濃化した。還

元後, 急冷実験をしてX線回折で鈰物を同定した。その結果を Fig. 1 と Fig. 2 に示した。試料Aの結晶質スラグ鈰物は β type の dicalcium silicate (C₂S と略す) と melilite である。1200°C 保持では melilite と C₂S とともにまだ回折線の強度は強いが, 1220°C 保持試料では melilite はほとんど溶解し, C₂S の量も少なくなる。1240°C では C₂S も熔融しおわり, スラグ融液と hemi-calcium ferrite から還元された wustite の一部だけになる。

また低塩基度の試料Bの結晶質スラグ鈰物は, melilite と kirschsteinite (CaFeSiO₄) である。試料Aに比べると低温の 1150°C で非晶質珪酸塩が熔融した。1160°C で kirschsteinite は完全にとけ, 1170°C で melilite も熔融しおわる。

一方, ペレットDについても同様の実験をした結果, 結晶質スラグ鈰物として melilite と calcium magne-

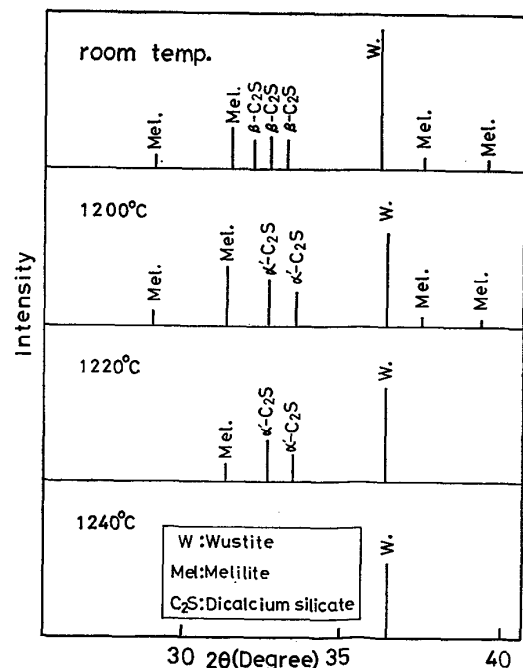


Fig. 1. X-ray diffraction figures with Cu K α radiation of sinter A reduced to wustite after magnetic separation.

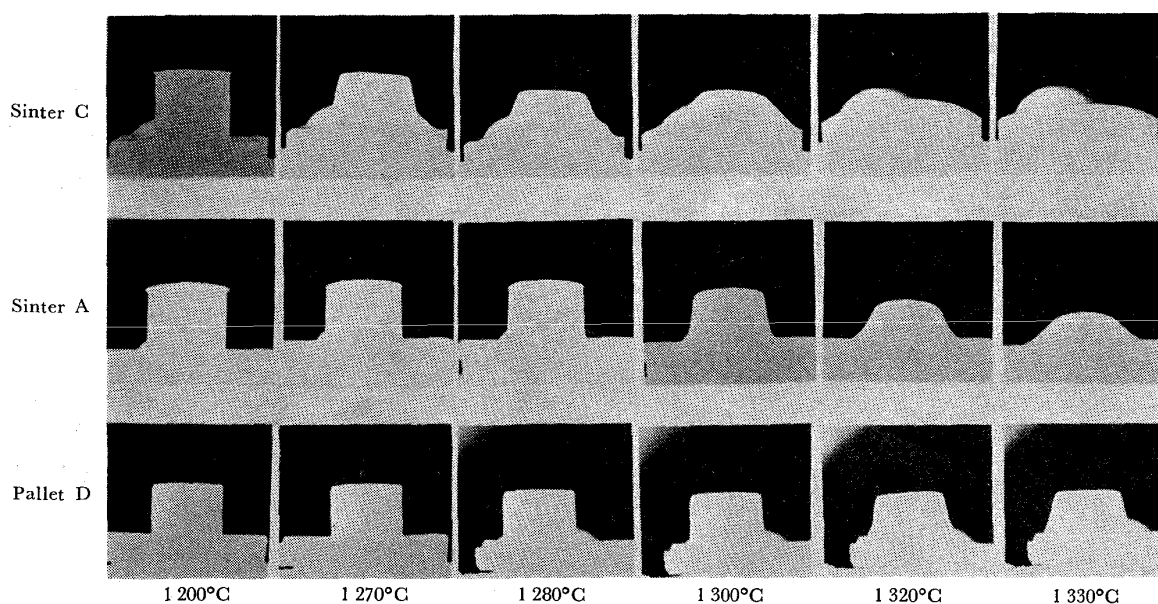
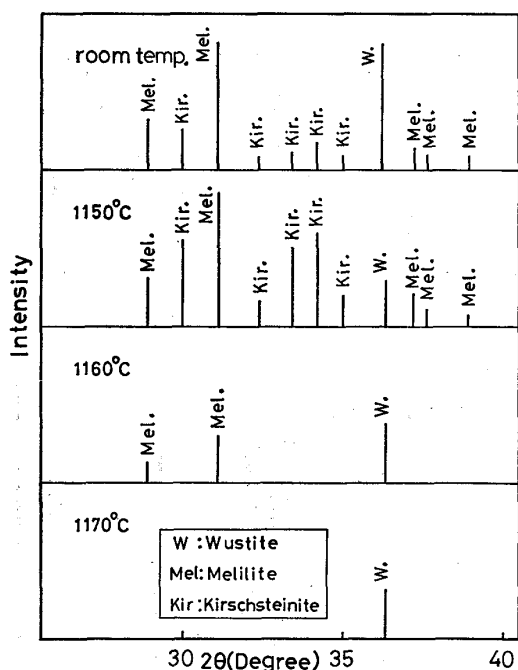


Photo. 1. Melting behavior of the wustite samples.

Fig. 2. X-ray diffraction with Cu K_{α} radiation of sinter B reduced to wustite after magnetic separation.

sium silicate ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$) が存在したが、これらも約 1220°C で融液中に溶けこんだ。

つぎに未還元核芯部の熔融性状に及ぼす MgO の効果および焼結鉱とペレットを比較するため、試料 A, C, D についてブリケットをつくり、熔融挙動を調べた。結果は Photo. 1 に示すとおりである。 MgO 無添加の焼結鉱 C は 1270°C で下隅の角がとれはじめ、 1280°C では融液生成がかなり進んでいる。これに対しドロマイト焼

結鉱 A は 1300°C で下隅の角がとれはじめ、生成融液量が増加したため 1320°C で形が崩れており C に比べると 40°C 近く高温側になつている。またペレット D は同じ融液生成状態に達するのがさらに高温で、 1320°C まではほとんど変化がなく、 1330°C で形が少し崩れる。

3.2.2 5成分系の液相線温度と wustite 量比

前述したように高炉軟化熔融帯での通気抵抗は、焼成鉱内部の未還元核芯部の熔融性状に依存する。そして焼成鉱の結晶質スラグ鉱物はこの温度域で融液中に溶けこむため、結局核芯部の変化は $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 5成分系の熔融挙動に帰す。そこで焼結鉱とペレットに相当する FeO 量について、 Al_2O_3 , MgO 一定量の下に、塩基度をかえて液相線温度と融液の生成状況を調べた。例えば焼結鉱 A を wustite 段階にまで還元すると、wustite を FeO の定比組成と仮定した場合、 FeO の重量は 75.0% となる。同様にペレット D について wustite 段階の FeO 量を計算すると 85.4% となる。実験は 2 水準について行い、一つは焼結鉱の組成を基準として FeO 75.0, Al_2O_3 3.0, MgO 3.0, $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 19.0 wt% の条件下で塩基度を 0.43 から 2.33 まで変化させた。他はペレットの組成を基準としたもので、 FeO 85.0, Al_2O_3 1.8, MgO 1.8, $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 11.4 wt% の条件下で塩基度を 0.5 から 2.0 まで変化させた。この 2 水準での実験範囲では、初晶はすべて FeO であつた。なお急冷法を用いてもスラグ溶液から樹枝状 wustite が析出するため、液相線温度の決定には X 線回折は用いなかつた。

こうして得られた 2 水準についての 5 成分系の液相線

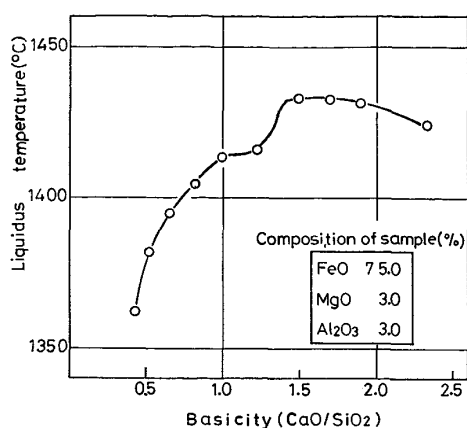


Fig. 3. Change of liquidus temperature by basicity.

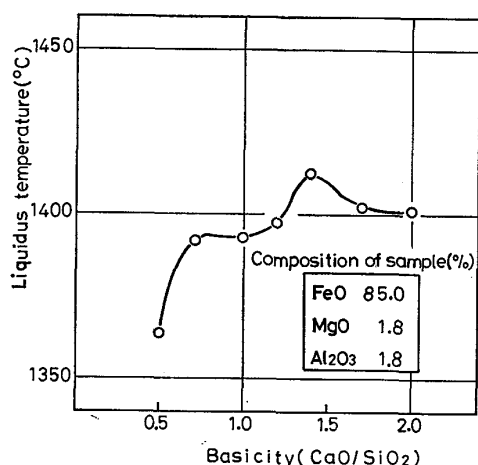


Fig. 4. Change of liquidus temperature by basicity.

温度を Fig. 3 と Fig. 4 に示す。Fig. 3によると液相線温度は塩基度が 0.43 の時 1362°C と最低で、塩基度が 1.5 までは塩基度が高くなるにしたがい上昇する。液相線温度は、塩基度が 1.5 から 1.9 までは 1430°C を越えてほぼ一定であるが、これ以上は反対に下がっている。Fig. 4 も同様の傾向を示しており、塩基度が 0.5 から 1.4 まで高くなる程液相線温度も高くなっている。それ以上の塩基度では温度は下がる。

つぎに、スラグ融液の生成割合を求める。この 5 成分系の実験組成では、初晶はすべて wustite であり、1300°C 以上では鉄物は wustite と非晶質珪酸塩のみであった。スラグ量の割合は化学的方法¹⁴⁾によっても求められるが、この実験では生成鉄物がほぼ平衡値に近い均一組成であるため、以下の方法¹⁵⁾により求めた。各鉄物相を EPMA により点分析し、(1)式に従って各構成成分ごとの物質収支をとり、鉄物の存在量を最小二乗法により決定した。

$$C_i = \sum_j \alpha_{ij} \cdot x_j \quad \dots \dots \dots (1)$$

C_i : 化学成分の重量割合

α_{ij} : 各鉄物相の化学成分 (EPMA)

x_j : 各鉄物の存在量

$i=1, 5$ MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , CaO, T·Fe

$i=1, 2$ wustite, 非晶質珪酸塩

FeO 75.0, Al_2O_3 3.0, MgO 3.0 wt% の一連の試料について、1300°C での wustite と非晶質珪酸塩の量的割合を計算し、その結果を Fig. 5 に示す。wustite の割合が最も大きいのは塩基度 1.0 で 55% 程であるが、塩基度が 0.66 から 1.9 までは wustite の割合に大差はない。この範囲からはずれると wustite 量は少なくなるが、低塩基度側でその傾向が著しい。

FeO 85.0, Al_2O_3 1.8, MgO 1.8 wt% の一連の試料についての 1300°C での鉄物相の量的割合は Fig. 6 に示す。これは塩基度が 0.7 から 2.0 まで wustite 量は

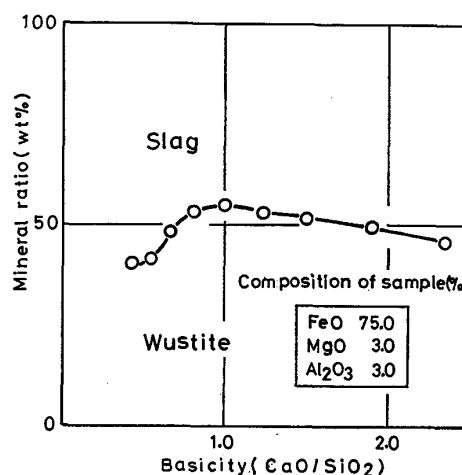


Fig. 5. Change of mineral ratio of five components system at 1300°C.

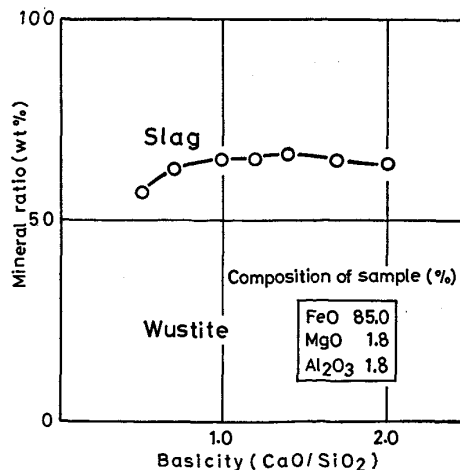


Fig. 6. Change of mineral ratio of five components system at 1300°C.

65% 程度であり、ほぼ一定である。

3.3 考 察

ペレットおよび焼結鉱が高炉に装入されると、粒子の外表面からガス還元が進み、粒子の外周部は金属鉄、wustite、スラグ鉱物の混合物となり、粒子内部は金属鉄をほとんど含まないで、wustite とスラグ鉱物だけの混合物となる。このような粒子が高温に加熱されると、外周部の金属鉄がシンタリングして金属鉄結晶は粗大になり連続してくる。このため粒子内部へは還元ガスが拡散しにくくなり、以後還元は停滞する。こうした状態で粒子が軟化溶融帯に降下してくると、低融点の未還元核芯部で液相が生成し、粒子に荷重がかかることによりスラグ融液と wustite の混合物が粒子外表面に流出してくる。この融液が高炉シャフト部の軟化溶融帯で粒子間空隙にあふれ出し、空隙率を減少させるため圧損が上昇する。

一方、石灰焼結鉱の主要鉱物としては hematite, magnetite, hemicalcium ferrite, C_2S , melilite, iron gehlenite と非晶質珪酸塩を考えるだけでよいと言われている¹⁰⁾。また、実用焼結鉱の hemicalcium ferrite は還元が進むと magnetite と珪酸塩鉱物の微粒混合物を経て、wustite と珪酸塩鉱物の微粒混合物に変化することが報ぜられている⁴⁾。

したがって、高炉シャフト部で還元途中の焼結鉱の未還元核芯部は、hematite, magnetite, hemicalcium ferrite から還元された wustite と結晶質スラグ鉱物、それに非晶質珪酸塩から成りたっている。焼結鉱が高炉シャフト部を降下し、温度が上昇するにしたがい未還元核芯部中にスラグ融液が生成する。そしてこの融液中に各鉱物が溶けこみ融液量を増していく。

Fig. 1 からわかるように、 1200°C と 1220°C の間でまず非晶質珪酸塩が溶融し、 1220°C では melilite と C_2S , wustite の一部がとけこむ。そして 1240°C で溶解度が上がり、 C_2S もすべてとけこむ。このような未還元核芯部の融液生成過程を状態図で考えると次のようになる。試料Aの主要脈石成分を CaO , SiO_2 および Al_2O_3 と考え、実際の塩基度は 1.85 であるが、塩基度が 2 の $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ 系の状態図¹⁹⁾で考察する。このようにしても融点の違いはあるが、実際の融液生成過程と大幅にかけはなれることはない。焼成段階の非晶質珪酸塩は初晶の鉱物を析出したのち、残液が固化したものであり、化学組成には多少変動がある¹⁴⁾。しかし EPMA による分析結果で、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$ 系状態図¹⁹⁾の $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と melilite の二成分共晶線の近くの組成にほぼ一致する。これが

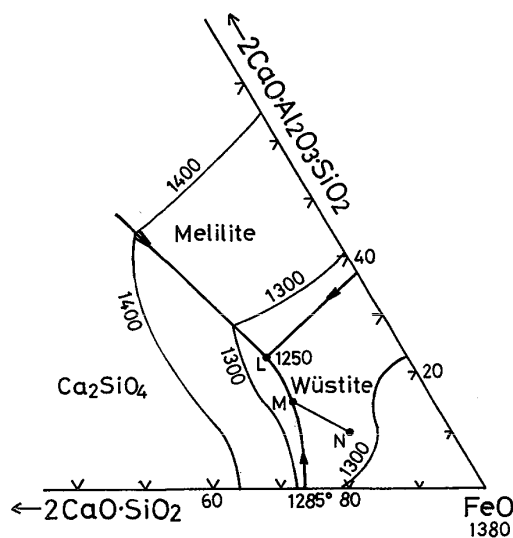


Fig. 7. System $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - \text{FeO}$.

1220°C で溶融し、融液中に melilite と C_2S をとかしこんでいき、融液の量と塩基度を増しながら Fig. 7 の三成分系共融点 L の組成となる。さらに温度が上昇すると melilite はなくなり、融液の組成は $C_2S - \text{FeO}$ 二元共晶線上を M 点まで移動する。ここで C_2S もとけてなくなり、融液の組成は、核芯部の平均化学組成 N に向かって直線 MN 上を温度上昇とともに移動していく。なお、焼結鉱の製造温度域から C_2S は α' type が考えられるという報告がある¹³⁾が、ここで β type であつたのは予備還元時に 400°C に保持したためと考えられる。

さて、Photo. 2 に 900°C で wustite 段階にまで還元した試料 A と、それを 1220°C で 10 min 保持後急冷した試料の顕微鏡写真を示す。hemicalcium ferrite から還元された wustite は hematite, magnetite より還元された wustite より形の崩れが大きく、融液へのとけこみ量が多いことがわかる。しかし、EPMA で種々の wustite を数多く点分析した結果によると、wustite 組成はほぼ一定であつた。hematite, magnetite と hemicalcium ferrite は化学組成に差があり、同一鉱物間でも組成に変動が存在し、それが wustite 段階までもちこされるが、融液が生成することで、wustite 組成は均一になると考えられる。B, D についても同様の共晶型の融液生成過程が考えられる。したがって焼結鉱やペレットの結晶質スラグ鉱物が融液中にすべて溶けこむ約 1240°C 以上の高炉軟化溶融帯での溶融挙動を考える時は、焼成段階での鉱物の種類や量には無関係に未還元核芯部の化学組成を考えるだけでよいことになる。

Fig. 3 と Fig. 5 を比較してみると、液相線曲線と wustite 量比曲線の形は異なる。例えば、塩基度が 1.0 では wustite 量は多いが、液相線温度は塩基度 1.5 に

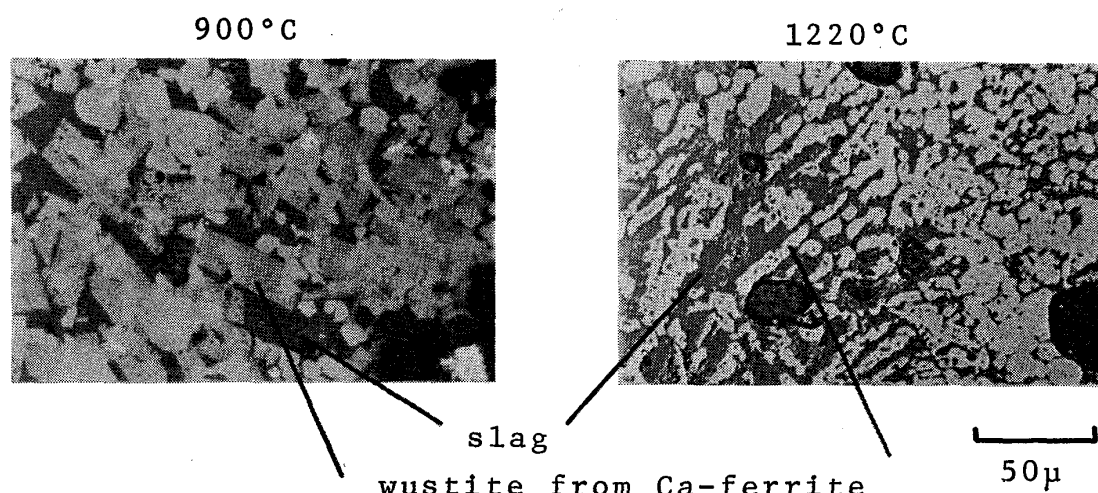


Photo. 2. Change of microstructures of wustite sinter.

比べて低い。それでこの塩基度では、1.5 に比べて 1300°C を越えるとスラグ融液が急速に増す。焼成鉱の塩基度としては、昇温過程の wustite 量も多く液相線温度も高いところが好ましい。この意味で実機の焼結鉱とペレットは、ほぼ最適の塩基度で製造されていることがわかった。

ところで FeO 75.0, Al₂O₃ 3.0, CaO 13.2, SiO₂ 8.8 wt% の試料の 1300°C での wustite 量は約 19% であることより、MgO はスラグ融液中の FeO 溶解度を減少させていることがわかる。

以上のことより、Photo. 1 の結果を考えると、MgO の添加により焼結鉱の軟化溶融挙動は著しく改善されるが、焼結鉱は脈石成分が多いため、スラグ中にとけこむ FeO 量が多いことと、次に述べる含 MgO 鉱物の滓化性が悪いため、ペレットに比べると MgO の改良効果が少ない。

4. 焼結・還元過程での MgO 分の挙動

4.1 実験方法

4.1.1 含 MgO 原料の滓化実験

焼結原料中の存在量が最も多い CaO, Fe₂O₃ から成る CaO-Fe₂O₃ 系スラグを選択し、このスラグ中への含 MgO 原料の滓化性を調べた。まず化学試薬の Fe₂O₃ と CaO を 85 wt%, 15 wt% の割合に混合し、スラグを溶解して調整した。微粉碎したこのスラグを含 MgO 原料の周囲に詰め、全体を白金箔で包んだ。これを大気中、電気炉で 1350°C に 10 min 加熱し、氷水中に急冷した。

4.1.2 還元過程での未滓化 MgO の挙動

焼結段階で残留した未滓化 MgO が核芯部の溶融挙動に及ぼす影響を調べた。まず、wustite 段階の試料 A を

1220°C に加熱し、急冷後非晶質珪酸塩の組成を EPMA で分析した。それと同一組成になるように FeO 40, CaO 30, SiO₂ 23, Al₂O₃ 7 wt% を混合し、N₂ 雰囲気中 1470°C でスラグを調整した。3000 kg/cm² の静水圧で固めた試薬 MgO の周囲に粉碎した合成スラグを詰め、全体を鉄箔で包んだ。これを N₂ 雰囲気中、電気炉で 1220°C に 20 min 加熱し、氷水中に急冷した。

4.2 実験結果および考察

4.2.1 含 MgO 原料の滓化性

焼結鉱では融液の果たす役割が重要で、焼結過程は融液の生成の仕方および性質に影響されることはよく知られている。そして焼成時における融液の生成経路はオリビン系融液とカルシウムフェライト系融液の 2 系統が考えられている¹⁶⁾。また、単純化した成分系による実験により、焼成時には Fe₂O₃-CaO の反応が最も起こりやすく、カルシウムフェライト系融液に脈石鉱物が溶解していくことが明らかにされている¹⁷⁾。いっぽう、含 MgO 鉱物は反応が十分進まず、中間生成物のまま残りやすいといわれている⁴⁾。それで、ここでは含 MgO 原料として Ni 滓, Cr 滓, ドロマイトをえらび、それらのカルシウムフェライト系融液への溶解性を検討した。

Photo. 3-1 には、Cr 滓とスラグ融液の代表的な界面組織の EPMA 像を示した。Cr 滓は forsterite (2MgO·SiO₂) と spinel (MgO·Al₂O₃) の混合物であるが、Table 2 の No. 1 と No. 3 に示したようにこれらの鉱物は未滓化のまま大きな結晶として残っている。特に、spinel 結晶の外周部は黒ずんで重元素の存在を示しているが、これは No. 2 の分析値からわかるように、spinel 中の Al³⁺ イオンがスラグ融液中の Fe³⁺ イオンと置換してできたものである。このため spinel の滓化性は悪く、No. 4 のスラグ成分からもわかるように、主に for-

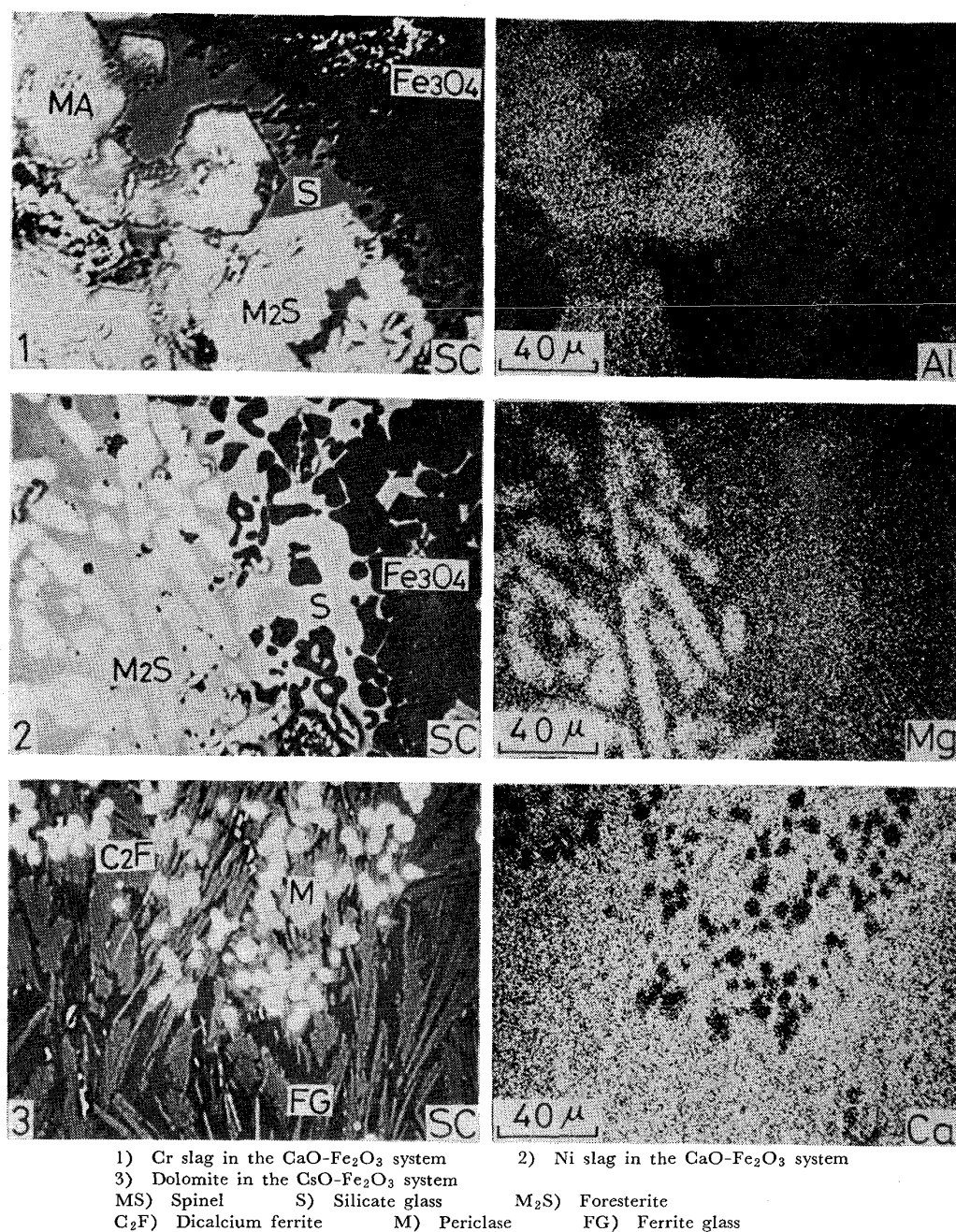


Photo. 3. X-ray images by EPMA of the mixture of MgO containing materials and the slag.

sterite が溶解している。そして 鉍物が溶解したカルシウムフェライト融液からは、MgO と Al₂O₃ を濃縮した magnetite が晶出している。

Ni 滓の場合もやはり未滓化物が残っている。Ni 滓は forsterite と enstatite (MgO·SiO₂) の混合物で、Photo. 3-2 に示すように界面では enstatite が選択的に溶解し、forsterite のみが残る。なお、この場合もスラグ融液中に MgO 分の高い magnetite が晶出している。このように Cr 滓と Ni 滓がカルシウムフェライト融液に溶解すると、SiO₂ 分が多く粘度の高いスラグ融液を生成し、その周囲には magnetite を晶出するので、融液の均一化が

遅れる。したがって forsterite にとってスラグ融液の溶解度が飽和に達し、未滓化物として残ると考えられる。

ドロマイト添加焼結鉍では、MgO 分は periclase として残ることが知られている⁴⁾。また、20 wt% CaO, 80 wt% Fe₂O₃ のスラグには 1320°C で、CaO は溶解するが MgO はスラグ中の Fe₂O₃ と反応して MgO の周囲に MgO·Fe₂O₃ の殻を生成するため、ほとんど溶解しないと報告されている¹⁸⁾。Photo. 3-3 の EPMA 電流像には、白い球状の periclase の結晶の他に、2 相が存在していることがわかる。No. 9 の分析値より、明灰色部は dicalcium ferrite (2(Ca, Mg, Fe)O·Fe₂O₃)

Table 2. Analytical results of the quenched mixture of MgO containing material and calcium ferrite by X-ray microanalyzer.

Photo. No.	No.	Analysed phase	As oxide (wt%)					
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Sum
1	1	Spinel (center)	29.1	70.5	0.3	—	0.1	100.0
	2	Spinel (periphery)	23.9	29.1	3.6	2.1	41.4	100.1
	3	Forsterite	56.5	0.5	42.5	0.3	0.3	100.1
	4	Silicate glass	17.0	9.5	40.3	22.5	12.5	101.8
	5	Magnetite	19.1	7.8	0.1	0.9	73.5*	101.4
2	6	Forsterite	56.6	—	40.7	0.5	4.3	102.1
	7	Silicate glass	17.9	1.1	43.6	16.0	21.4	100.0
	8	Magnetite	14.7	0.4	0.3	0.2	86.3*	101.9
3	9	Dicalcium ferrite	5.7	—	—	31.2	65.1	102.0
	10	Ferrite glass	0.8	—	—	22.7	76.3	99.8

* as Fe₃O₄

で、No. 10 の分析値の灰色部はカルシウムフェライト融液と考えられる。まず、ドロマイトが加熱されると分解して MgO と CaO になる。初期スラグに、この CaO が選択的に溶解していくが、その間 MgO はスラグには溶解しない。CaO が溶解することで、カルシウムフェライト融液中の Fe₂O₃ の活量が下がり、MgO・Fe₂O₃ が生成しない条件になつて MgO の溶解が始まる。そして MgO と CaO の溶解が続く、融液から dicalcium ferrite を晶出するようになり、MgO の溶解はほとんど進まなくなると考えられる。

以上のように、含 MgO 原料はいずれも、その溶解過程で生成する融液が均一化しにくい未滓化のまま残るので、含 MgO 原料の粒度をできるだけ小さくして均一に混合する必要がある。

4.2.2 還元過程での未滓化 MgO の挙動

前述のように、含 MgO 原料は焼結鉄中にその一部が未滓化物として残存することが多い。またこうしてスラグマトリックス中に残った periclase は冷間強度を低下させるといわれている⁴⁾。ここでは焼成鉄の還元過程での軟化溶融性状に及ぼす未滓化 MgO の影響を調べた。

急冷実験後の試料の EPMA による試料電流像と特性 X 線像を Photo. 3 に示す。その鉄物組織に対応する点分析結果を Table 3 に示す。Photo. 4 の Fe と Mg の特性 X 線像からわかるように、MgO 粒子の周囲には濃度が連続して変化している MgO-FeO 固溶体が生成し、その外側には No. 2 に示したように CaO, SiO₂ をそれぞれ約 11% 含有したスラグ凝固層が存在する。それらを C₂S の層が取り囲んでいるが、その中には No. 4 組成の少量の gehlenite (2CaO・Al₂O₃・SiO₂) が混在

している。元のスラグからは MgO を 3% 程度固溶した wustite が晶出し、No. 6 の元のスラグ中には MgO はほとんど溶解していない。

したがって、MgO はまずスラグ-MgO 界面に高融点の MgO-FeO 固溶体を形成し、MgO はこの層を拡散してスラグ中に溶解する。MgO が溶解したスラグ中では、MgO と FeO が結合することにより、CaO, SiO₂, Al₂O₃ がスラグバルクへ移動する。そして C₂S と gehlenite を晶出しながら残液が凝固すると考えられる。そのため MgO の溶解はほとんど進まない。

このように、含 MgO 原料は焼結鉄中に未滓化物として残ることが多く、それは高炉高温部でスラグ中にほとんど溶解しないため、焼結鉄全体の軟化溶融温度を上げる効果が MgO 量の割に少ない。

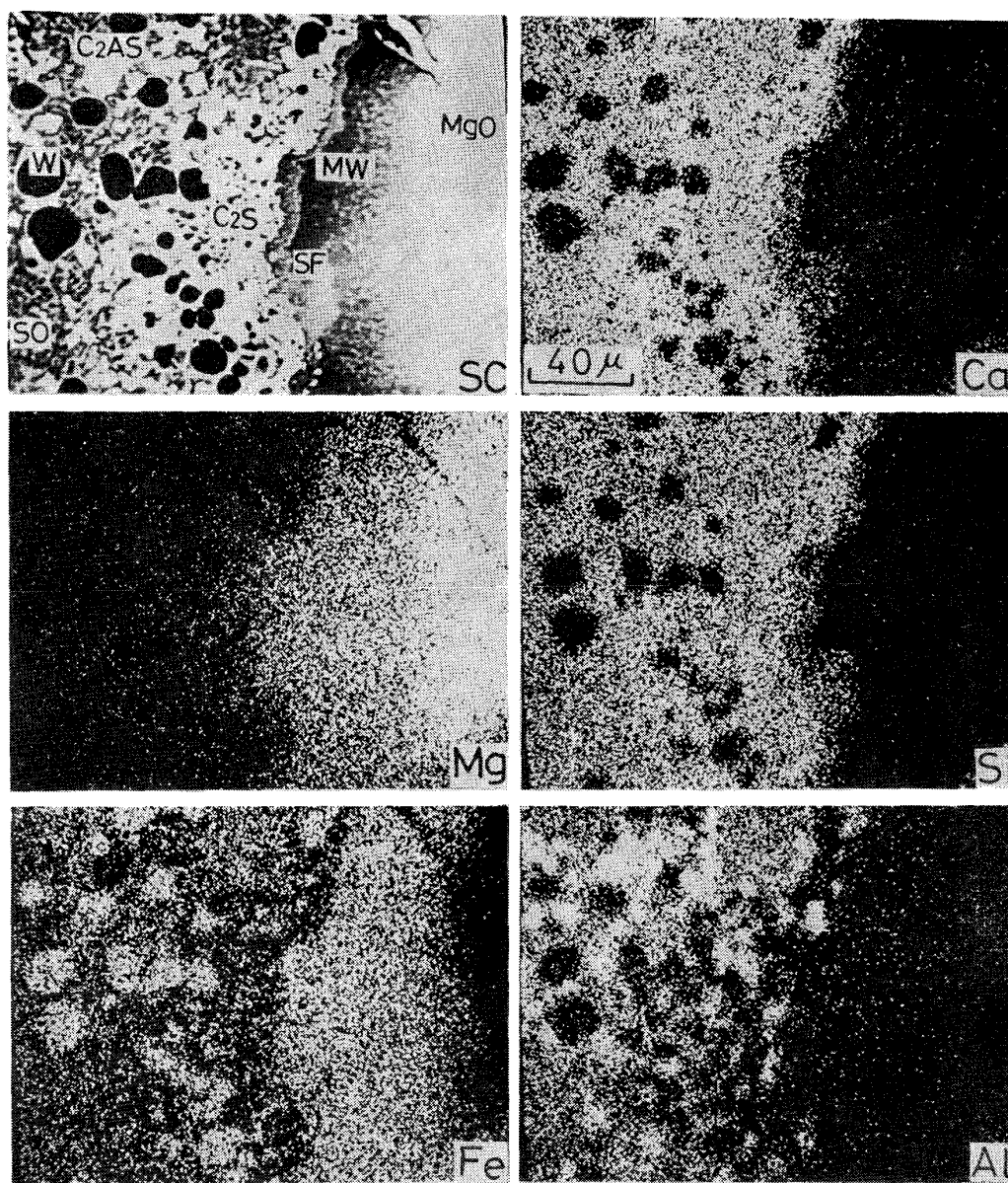
5. 結 言

カルシウムフェライト融液への含 MgO 原料の溶解挙動を調べるとともに、未滓化 MgO の高炉高温部での変化を追求した。また、FeO-CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 5 元系について、2 水準の FeO 量を選び、液相線温度および 1300°C での融液生成量に及ぼす塩基度の影響を明らかにした。

(1) Cr 滓中の spinel はスラグ中の Fe³⁺ イオンと反応して、結晶の周囲に MgO・(Al, Fe)₂O₃ を形成するため溶解は進まない。また、Cr 滓、Ni 滓とも溶解過程で生成するスラグは粘度が高く、周囲に magnetite を晶出するので融液の均一化は遅れる。ドロマイトは分解後 dicalcium ferrite が生成するため、periclase が残る。そのため MgO 分を添加することで、成品焼結鉄の冷間強度は低下する。

Table 3. Analytical results of the quenched mixture of MgO and silicate glass by X-ray microanalyzer.

No.	Analysed phase	Sign	As oxide (wt%)					
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	FeO	Sum
1	Magnesio wustite	MW	36.5	0.4	—	0.4	65.5	102.8
2	Formed silicate glass	S F	35.8	0.3	11.3	11.1	43.4	101.9
3	Dicalcium silicate	C ₂ S	9.4	2.0	33.9	48.0	6.7	100.0
4	Gehlenite	C ₂ AS	0.4	28.0	23.7	41.5	6.4	100.0
5	Wustite	W	2.7	0.5	0.1	1.3	93.5	98.1
6	Original silicate glass	S O	0.9	7.6	24.3	30.1	35.9	98.8



MW) Magnesio-wustite SF) Formed silicate glass C₂S) Dicalcium silicate
 C₂AS) Gehlenite W) Wustite SO) Original silicate glass

Photo. 4. Scanning images of characteristic X-ray of quenched mixture of MgO and silicate glass.

(2) 未滓化 MgO は高炉高温部で、スラグとの界面で MgO-FeO 固溶体を形成するため溶解が進まず焼成鋳の溶融性状の改善につながらない。

(3) 焼結鋳に MgO 成分を添加することは、ペレットに添加することと比べると効果は小さいが、還元過程での融液生成を抑制する効果がある。また、MgO のために Fe_2O_3 の熱解離が促進され magnetite が生成し低温還元粉化性が改善される。以上のことより含 MgO 原料添加は焼結鋳の品質改善につながる。

文 献

- 1) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 品田功一: 鉄と鋼, 56 (1970), 4, S 523
- 2) 八浪一温, 深谷一夫, 山田幸夫: 鉄と鋼, 56 (1970), 4, S 257
- 3) 清水政治, 才野光男, 栗山 堯, 岡部俠児, 槌谷暢男: 鉄と鋼, 56 (1970), 4, S 260
- 4) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 59 (1973), 9, p. 1209
- 5) G. THANING: Ironmaking and Steelmaking, 3 (1976) 2, p. 57
- 6) B. Björkqvall and P. A. LLMONI: Rev. Mét., 73 (1976), 9, p. 583
- 7) 成田貴一, 前川昌大, 志垣一郎, 関 義和: 鉄と鋼, 63 (1977), 9, p. 1623
- 8) V. P. BRATCHENKO, L. Y. GAVRILYUK, N. M. KRYUKOV, A. L. GALATONOV, and F. A. YUSHIN: Steel in USSR 6 (1972), p. 421
- 9) G. G. EFIMENKO, K. I. KOTOV, I. I. DYSHLEVICH, A. M. ZHAK, and A. I. GURIN: Steel in USSR, 5 (1972), p. 335
- 10) 中沢孝夫, 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972), 8, p. 1031
- 11) 城本義光, 西田信直, 萩原友郎: 富士製鉄技報, 16 (1969), 1, p. 15
- 12) 城本義光, 萩原友郎, 岡本 晃: 富士製鉄技報, 16 (1969), 1, p. 7
- 13) 佐々木稔, 中沢孝夫, 近藤真一: 鉄と鋼, 54 (1968), 12, p. 1225
- 14) 佐々木稔, 榎戸恒夫: 製鉄研究, 288 (1976), p. 11807
- 15) 池田 孜, 井上勝彦: 私信
- 16) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 岸 忠男, 品田功一: 鉄と鋼, 56 (1970), 14, p. 1789
- 17) 松野二三朗: 鉄と鋼, 64 (1978), 10, p. 1499
- 18) 角戸三男, 槌谷暢男, 岡部俠児: 川崎製鉄技報, 9 (1977), 12, p. 6
- 19) A. MUAN and E. F. OSBORN: preprint of paper presented before General Meeting of American Iron and Steel Institute at New York, May 23-24 (1951)