

論 文

UDC 622.341.1-188 : 669.162.262.48 : 543.78 : 546.46-31 : 549.086

MgO 含有自溶性ペレットの焼成時における鉱物組織変化*

土屋 脩**・杉山 健**・小野田 守**・藤田 勇雄***

Changes of Mineral Phases in MgO-added Self-fluxed Pellets during Indurating Process

Osamu TSUCHIYA, Takeshi SUGIYAMA, Mamoru ONODA, and Isao FUJITA

Synopsis :

The changes of mineral phases in MgO-added self-fluxed pellets during indurating process, were investigated through quantitative analysis by means of EPMA and a microscopic observation.

Sampled pellets with the variation of 0, 1, 2, and 4% of MgO contents and 0.5, 1.5, 2.0 of CaO/SiO₂ ratios, were made by laboratory-scale electric furnace at 1 200, 1 250, and 1 300°C of indurating temperature.

The results are as follows :

(1) Major change of mineral phase by adding MgO component to lime-fluxed pellets is the formation of a magnesio-ferrite phase. Forming amounts of magnesio-ferrite and MgO contents in this phase are increased or decreased respectively with the increase of CaO/SiO₂ ratio and indurating temperature. The chemical formula of this phase is showed as (Mg_{0.5~0.8}·Fe_{0.2~0.5}) Fe₂O₄ in pellet outer portion, and as (Mg_{0.3~0.5}·Fe_{0.7~0.5}) Fe₂O₄ in pellet center portion.

(2) Mineral phases except iron oxide are a calcium ferrite and three kinds of slags with about 0.5, 1.0 and 1.4~2.0 of CaO/SiO₂ ratio. The formation of these phases changes by CaO/SiO₂ ratio and indurating temperature. MgO and Fe₂O₃ contents in slag phases decrease with the increase of CaO/SiO₂ ratio of slag. MgO contents in calcium ferrite increase to 2.5~3.0% by adding MgO component.

1. 結 言

微粉鉄鉱石の加熱塊成体である鉄鉱石ペレットの冶金性状は、焼成時に出現する鉱物の種類およびその存在状況により大きく支配される。特に人為的に石灰石およびドロマイト等を配合して製造した自溶性ペレットにおいては、酸化鉄以外に新たに生成する鉱物の種類はペレットの製造条件としての溶剤の配合比および焼成ヒートパターン等により種々変化するため、これに伴って冶金性状も影響を受ける^{1)~3)}。

自溶性ペレットの焼成時における鉱物組織の変化に関しては Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 系について詳細なる報告はあるが^{4)~6)}、MgO の影響をも考慮した系については系統的な研究は少ない^{7)~9)}。本論文は自溶性ペレットの焼成時に出現する鉱物組織におよぼす MgO の影響を明らかにするため、実験室の小型電気炉で焼成したペレットのミクロ組織を EPMA による元素分析に基づき検討したものである。

2. 実 験 方 法

供試鉄鉱石および CaO, SiO₂, MgO 成分調整用原料

は Table 1 に示す化学組成のもので、比表面積 4 000 cm²/g に粉碎したマグネシヤレンガ屑以外は既報¹⁾²⁾ と同一のものである。

これら原料を用いての造粒 および 焼成方法は既報¹⁾²⁾ と同一なので説明は省略する。得られた焼成ペレットは SiO₂ 量と 4% 一定として、CaO/SiO₂ 比を 0.5, 1.5, 2.0 について MgO 量が 0, 1, 2, 4% を目標に調製されたもので、焼成温度は 1 200, 1 250, 1 300°C の 3 水準である。焼成ペレットの組織変化は顕微鏡観察 および EPMA によるミクロ組織の分析で調査した。

3. 実 験 結 果

3.1 顕微鏡組織観察

Photo. 1 に焼成ペレットの顕微鏡組織の 1 例を示す。

CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットにおいては、ヘマタイト、マグネタイト、スラグおよびマグネシオフェライト相の 4 種が見られ、焼成温度 1 200°C と 1 250~1 300°C ではスラグの晶出状況および鉱粒の結合度合に明らかな差がある。焼成温度 1 250°C 以上から顕著にスラグ相がヘマタイト鉱粒間に晶出し、これに伴い鉱粒も丸味を帯びて鉱粒相互の結合が十分に発達する。MgO 添加量

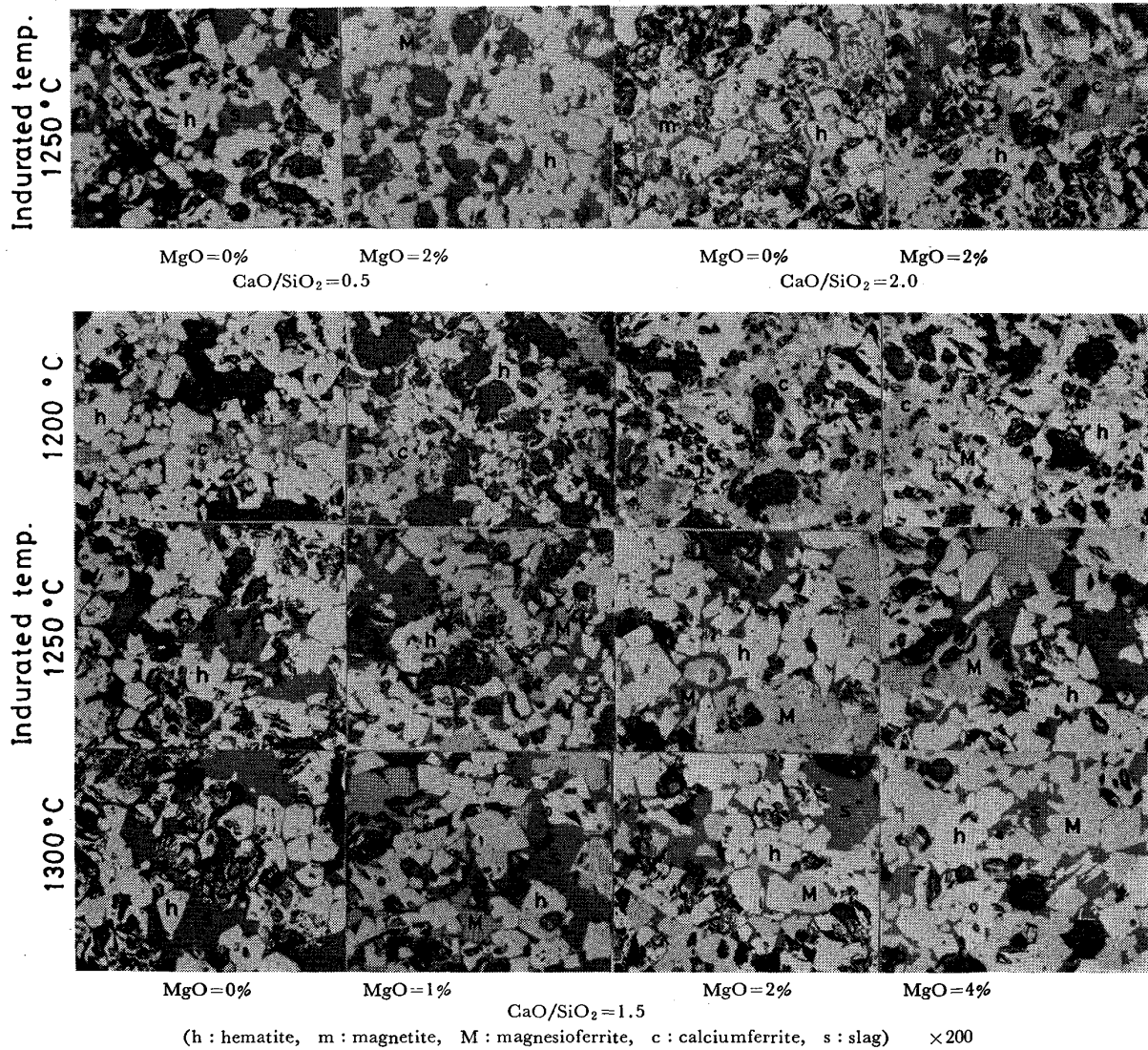
* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 55 年 3 月 21 日受付 (Received Mar. 21, 1980)

** (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 理博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical analysis of raw materials.

Raw materials	Chemical composition (%)							
	T. Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Ig. loss
Ivory coast ore	70.34	29.30	1.91	0.20	0.07	0.27	0.01	—
Hamersley ore	67.72	0.94	1.29	0.43	0.03	0.02	0.003	2.34
Lime stone	—	—	0.36	0.26*	54.78	0.94	—	43.56
Silica sand	—	—	98.50	0.04	0.02	0.1	—	0.15
Magnesia	—	—	0.10	0.14*	0.64	98.39	—	—

* Al₂O₃+Fe₂O₃Photo. 1. Change of microstructures of pellets with various CaO/SiO₂ ratio, MgO contents and indurated temp.

の増加に伴い MgO 2% 以上のペレットを温度 1250°C 以上で焼成した場合マグネシオフィライト相が明確に観察され, MgO 量および焼成温度の高いほどその生成量は増加する。しかし顕微鏡観察ではマグネタイトとマグネシオフィライトの両相とも灰色を呈し判別は困難であるが, マグネタイトは形状が鉱粒の原形に近似しているのに対してマグネシオフィライトはスラグ晶出相中又は周辺にスラグ相を伴って主に角状に生成する場合が多

い。

CaO/SiO₂ 比が 1.5 のペレットにおいては, 温度 1200°C で焼成した場合はヘマタイト以外に微細な結晶群から成るカルシウムフェライト相とこのカルシウムフェライト相の間に共存するスラグ相から成り, 温度 1250~1300°C で焼成した場合はカルシウムフェライト相はほとんど見られなくなり自形化し大きく粒成長したヘマタイトとマグネタイト, マグネシオフィライトおよ

びスラグ相から成る組織を示す。MgO の添加によりマグネシオフィライトの生成が見られ、MgO 量の増大および焼成温度の上昇に伴ってその生成割合は顕著となる。温度 1200°C で焼成したペレットにおいては、顕微鏡観察からはマグネシオフィライトは明確に判別し難い。中心部と外周部でのマグネシオフィライトの生成状況に大きな差はないが、外周部において局部的に一つの鉱粒でヘマタイト相とマグネシオフィライト相が交互に現れる組織がある。

CaO/SiO₂ 比が 2.0 のペレットにおいては、温度 1200°C で焼成した場合は CaO/SiO₂ 比が 1.5 のペレットと同様にカルシウムフェライト組織が大半を占めている。焼成温度 1250°C では、MgO 無添加ペレットはカルシウムフェライト相が消失してヘマタイトとマグネタイトが縞状に晶出したスラグ組織となり、MgO 1 および 2% のペレットには長柱状のカルシウムフェライトとマグネタイト相が見られ、MgO 4% のペレットにはカルシウムフェライト相は見られず多くのマグネシオフィライト相と晶出ヘマタイト相を持つスラグ相となる。焼成温度 1300°C においては MgO 無添加ペレットではヘマタイトとマグネタイトの自形化・粒成長が顕著となり、スラグ相は 1250°C 焼成ペレットとほぼ同様である。MgO 量の増加によりマグネタイトおよびマグネシオフィライト相の生成が著しくなる。またこの焼成温度ではカルシウムフェライトは見られない。

3.2 EPMA によるミクロ組織分析

Table 2 に供試ペレットの EPMA による分析結果を各元素の酸化物に換算して示す。ここで Fe は EPMA では Fe²⁺ と Fe³⁺ とは分離して定量困難のため、マグネシオフィライト以外の相については Fe₂O₃ として酸化物に換算した。酸化鉄相中で MgO を 5% 以上含有していた相をマグネシオフィライトと考え、マグネシオフィライト相についてのみ (Fe_{1-x-y}·Ca_x·Mg_y)O·Fe₂O₃ の化学式から MgO および CaO の測定値を基に FeO および Fe₂O₃ の含有量を算出し、この値を示した。この各成分の値をモル分率に直し、マグネシオフィライトの化学式を求めると、ペレット外周部では (Mg_{0.5~0.8}Fe_{0.2~0.5})O·Fe₂O₃、ペレット中心部では (Mg_{0.3~0.5}Fe_{0.7~0.5})O·Fe₂O₃ で示される。

ヘマタイト相の各成分の定量値は Table 2 に表示していないが、供試全ペレットについての CaO, SiO₂, Al₂O₃ および MgO 含有量はそれぞれ平均値で 0.36, 0.29, 0.52 および 0.30% と低く、これらの成分の中では Al₂O₃ の含有量が最も高い値を示している。また CaO/SiO₂ 比および焼成温度により各成分値に差は認められなかった。

CaO/SiO₂ 比が 0.5 で温度 1250°C で焼成したペレットにおいては、顕微鏡観察と同様に EPMA による分析結果からもヘマタイト (あるいはマグネタイト)、マグ

ネシオフィライトおよび CaO/SiO₂ 比が約 0.5 の値を持つ低塩基度スラグの 3 種類が存在する。マグネシオフィライトはペレット中の MgO 量が 1% 以上から出現し、マグネシオフィライト中の MgO 含有量はペレット中 MgO 量にかかわらず 8.9~10.0% の範囲のほぼ一定値を持つ。Fig. 1 に示すように低塩基度スラグはペレット中の MgO 量にかかわらず CaO/SiO₂ 比は 0.5 と一定である。Fe₂O₃ および MgO 量はペレット中の MgO 量が 0 から 1% に増加するに伴い、それぞれ約 17.7 から 21~26% へおよび 1.6 から 10.6% へと増大するが、ペレット中の MgO 量が 1% 以上では両成分の含有量は変化せずほぼ一定値を示す。

CaO/SiO₂ 比が 1.5 のペレット組織はヘマタイト (あるいはマグネタイト)、マグネシオフィライト、カルシウムフェライトおよび CaO/SiO₂ 比が約 1.0 の中塩基度スラグと CaO/SiO₂ 比が 1.5~1.9 の範囲の値を持つ高塩基度スラグから成る。各ペレットにおいて全相が存在するわけではなく、ペレット中 MgO 量および焼成温度によつて存在する相の種類は変化する。

焼成温度 1200°C においては、MgO 無添加ではヘマタイト (あるいはマグネタイト)、カルシウムフェライト、中塩基度スラグおよび高塩基度スラグで構成され、MgO 1% では高塩基度スラグが消失し、MgO 2% 以上では新たにマグネシオフィライト相が出現する。マグネシオフィライト相中の MgO 含有量は 13~16% と高く、主にペレット外周部に観察される。Fig. 2 はカルシウムフェライト中の MgO, SiO₂, CaO, Fe₂O₃ 含有量および CaO/SiO₂ 比のペレット中 MgO 量による変化を示したものである。カルシウムフェライト中の Fe₂O₃ 量および CaO/SiO₂ 比はペレット中 MgO 量の増大に伴って低下する傾向にある。逆にカルシウムフェライト中の MgO 量は MgO 無添加で 1.3% のものが MgO 成分の添加により増加し 2.3~3.0% の範囲の値を示す。SiO₂ 量も増加の傾向を示し 6~15% 程度含有している。また Al₂O₃ 成分は Table 2 に示されるように 1.6~3.8% 含有し、他のスラグ相中の 0.4% 以下と比べて高濃度である。

焼成温度 1250~1300°C においては、カルシウムフェライトは存在せず、MgO 無添加のペレットでは中塩基度スラグおよび高塩基度スラグから成り、MgO 量 1% 以上では新たにマグネシオフィライトが出現している。マグネシオフィライト中の MgO 量はペレット外周部と中心部では異なり、外周部において高い値を示している。外周部マグネシオフィライト中の MgO 量は焼成温度 1250°C では 12~14%、焼成温度 1300°C では約 11% の値を示し、中心部マグネシオフィライト中の MgO 量はそれぞれ 8~9% および 5~8% であり、焼成温度の上昇に伴って低い値を示している。

Fig. 3 は CaO/SiO₂ 比が 1.0 の中塩基度スラグ中の

Table 2. EPMA analysis of each phase in indurated pellets with various MgO contents.

CaO/SiO ₂	Indurated temp. (°C)	MgO (%)	Phase	wt% as oxide							CaO/SiO ₂
				Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Total	
0.5	1250	0	LS	17.7		25.8	51.5	2.46	1.61	99.07	0.50
		1	MF LS	74.1 25.6	16.1	0.31 21.2	0.23 42.2	0.94 1.86	9.44 8.93	101.12 99.79	0.50
		2	MF LS	74.4 21.2	15.2	0.35 21.6	0.19 44.4	0.86 1.70	10.0 10.6	101.00 99.50	0.49
		4	MF LS	74.2 23.6	16.0	0.26 22.1	0.22 42.8	0.84 1.58	9.55 9.69	101.07 99.77	0.51
1.5	1200	0	CF MS HS	74.1 3.97 2.51		14.7 45.7 57.5	6.50 49.4 38.8	1.63 0.27 0.27	1.29 0.26 0.39	98.22 99.60 99.47	0.93 1.48
		1	CF MS	70.5 3.5		14.2 46.1	7.19 47.8	3.67 0.31	2.48 0.28	98.04 97.99	0.96
		2	MF CF MS	77.8 62.6 3.27	4.86	1.55 12.9 43.4	0.18 9.10 39.8	0.84 2.27 0.32	15.8 2.95 0.23	101.03 89.82 87.12	1.08
		4	MF CF MS	76.3 63.6 3.34	9.29	1.41 11.5 41.6	0.55 7.36 48.7	0.68 1.22 0.27	13.0 3.16 1.61	101.23 86.84 95.52	0.85
1.5	1250	0	MS HS	14.0 3.99		40.5 61.1	39.4 34.9	2.63 0.37	1.46 0.35	97.99 100.71	1.03 1.75
		1	MF MF* MS HS	76.4 74.1 15.1 1.90	9.03 15.7	1.11 0.96 40.0 63.8	0.21 0.35 38.8 34.1	1.13 0.87 2.06 0.28	13.4 9.22 1.61 0.49	101.28 101.20 97.57 100.57	1.03 1.87
		2	MF MF* MS HS	75.4 74.0 12.3 3.47	12.3 17.0	0.72 0.97 41.0 55.1	0.08 0.17 37.3 35.3	0.59 0.92 2.12 0.44	11.6 9.02 2.33 5.18	100.69 102.08 95.05 99.49	1.10 1.56
		4	MF MF* MS HS	75.9 73.8 13.5 2.96	10.7 16.7	0.77 1.11 39.2 53.9	0.58 0.33 37.7 33.0	0.86 0.75 1.60 0.30	12.6 8.47 1.73 5.51	101.41 101.16 93.73 95.67	1.04 1.59
1.5	1300	0	MS HS	16.8 3.58		40.7 63.7	40.5 39.0	2.76 0.50	1.38 0.66	102.14 107.44	1.01 1.63
		1	MF MF* MS HS	75.1 72.08 16.4 2.18	12.5 21.34	1.40 1.26 38.6 62.2	0.21 0.24 39.8 34.9	0.77 0.78 1.80 0.32	10.9 5.32 1.37 0.28	100.88 101.02 97.97 99.88	0.97 1.78
		2	MF MF* MS HS	75.0 73.4 15.7 2.30	13.4 17.9	0.61 0.88 39.6 60.4	0.05 0.20 39.9 34.9	0.59 0.92 2.17 0.28	10.9 7.82 1.40 0.27	100.55 101.12 98.77 98.15	0.99 1.73
		4	MF MF* MS HS	75.2 73.1 13.0 1.69	12.7 18.4	0.97 1.07 38.7 60.8	0.22 0.16 41.7 34.5	0.84 0.64 1.77 0.26	11.1 7.37 2.27 0.26	101.03 100.74 97.44 97.51	0.93 1.76
2.0	1250	0	HS HS	5.74 1.77		50.9 53.4	35.1 35.1	0.11 0.03	0.15 0.08	92.00 90.38	1.45 1.52
		1	CF HS HS	75.5 3.27 1.01		11.9 52.7 56.0	6.04 35.5 34.2	0.71 0.10 0.02	1.37 0.16 0.06	95.52 91.73 91.29	1.48 1.64
		2	MF CF HS HS	73.7 76.8 3.43 2.41	16.4	1.64 13.4 54.2 59.0	0.31 6.06 36.3 35.6	0.36 1.11 0.30 0.02	8.25 1.52 0.28 0.14	100.66 98.89 94.51 97.17	1.49 1.66
		4	MF HS HS	73.7 13.6 2.48	16.6	1.58 41.5 65.3	0.09 29.6 32.3	0.54 2.10 0.03	8.15 0.52 0.10	100.66 87.32 100.21	1.40 2.02

LS : low basicity slag, MF : Magnesioferrite of outer portion, MF* : Magnesioferrite of center portion, CF : Calcium ferrite.
MS : Middle basicity slag, HS : High basicity slag

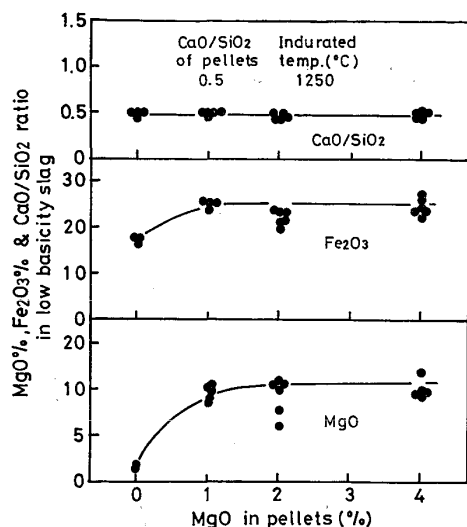


Fig. 1. Change of MgO & Fe_2O_3 contents and CaO/SiO_2 ratio in low basicity slag phase by varying MgO contents in pellets.

MgO , Fe_2O_3 , CaO/SiO_2 比のペレット中 MgO 量による変化を示したものである。焼成温度 1200°C では、 Fe_2O_3 量はペレット中 MgO 量にかかわらず $2.9\sim 5.1\%$ の範囲のほぼ一定値を示し、 MgO 量はペレット中 MgO 量 2% までは $0.2\sim 0.5\%$ と低濃度で変化が見られず、 MgO 量 4% において 1.6% と高い含有量を有している。焼成温度 1250°C では Fe_2O_3 および MgO 量はそれぞれ $13\sim 18\%$ および $1.5\sim 2.5\%$ の範囲でほぼ一定値を示している。焼成温度 1200°C と $1250\sim 1300^\circ\text{C}$ における中塩基度スラグ中の Fe_2O_3 および MgO 量の差異は前者において低い値を示すことにある。しかし低温度焼成でもペレット中の MgO 量が 4% になるとスラグ中 MgO 量は高温焼成ペレットと同等の値を示す。

CaO/SiO_2 比が 2.0 で 1250°C で焼成したペレット中の組織にはカルシウムフェライトが出現し、中塩基度スラグは見られず、ヘマタイト (あるいはマグネタイト)、カルシウムフェライト、マグネシオフェライトおよび CaO/SiO_2 比が $1.4\sim 2.0$ の高塩基度スラグから構成される。 MgO 無添加ペレットではヘマタイトと高塩基度スラグから、ペレット中 MgO 量が $1\sim 2\%$ ではカルシウムフェライトがさらには MgO 2% 以上ではマグネシオフェライトが新たに出現し、 MgO 4% ではカルシウムフェライトが消失している。

カルシウムフェライト中の MgO 量は $1.4\sim 2.0\%$ と Fig. 2 の CaO/SiO_2 比が 1.5 で 1200°C で焼成したペレット中のカルシウムフェライトに比べて MgO 量は低い。マグネシオフェライト中の MgO 量は $8\sim 11\%$ 含有しペレット外周部と中心部で差は見られない。

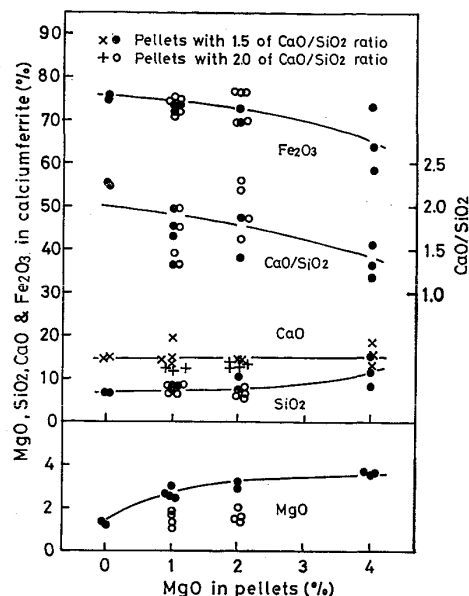


Fig. 2. Change of MgO , SiO_2 , CaO & Fe_2O_3 contents in calciumferrite phase by varying MgO contents in pellets.

Fig. 4 に高塩基度スラグ中の MgO , Fe_2O_3 量および CaO/SiO_2 比のペレット中 MgO 量による変化を示す。 CaO/SiO_2 比が 1.5 のペレットでは Fe_2O_3 量 $3\sim 4\%$ でペレット中の MgO 量の変化にかかわらずほぼ一定値を示す。 CaO/SiO_2 比が 2.0 のペレットでは測定値に変動はあるが、 MgO 量の増大に伴って低下する傾向が見られる。 MgO 量は CaO/SiO_2 比が 1.5 ではペレット中 MgO 量 $2\sim 4\%$ において約 5% の高い濃度を示すのに対して、 CaO/SiO_2 比が 2.0 のペレットでは MgO 量の変化は見られず 0.3% 程度の低濃度である。

4. 実験結果の検討

4.1 各鉱物組織の存在量

CaO/SiO_2 比が 0.5 , 1.5 , 2.0 を持つ自溶性ペレットへの MgO 添加量の変更により出現する鉱物組織は、ヘマタイト、マグネタイト、マグネシオフェライトおよび CaO/SiO_2 比が約 0.5 , 1.0 および $1.4\sim 2.0$ のそれぞれ低塩基度、中塩基度および高塩基度スラグであることを顕微鏡組織観察および EPMA による定量分析から明らかにした。これら各相の存在量は CaO/SiO_2 比、ペレット中 MgO 量および焼成温度により変化しており、以下に述べる方法で各鉱物組織の存在量を推算した。

ペレット中の各相の化学組成を EPMA による分析結果から代表的と考えられるものまたは平均値を選択し、Fe 元素以外は酸化物に換算しこの値を各相の化学組成とする。次にペレットの化学分析結果と各相の上述

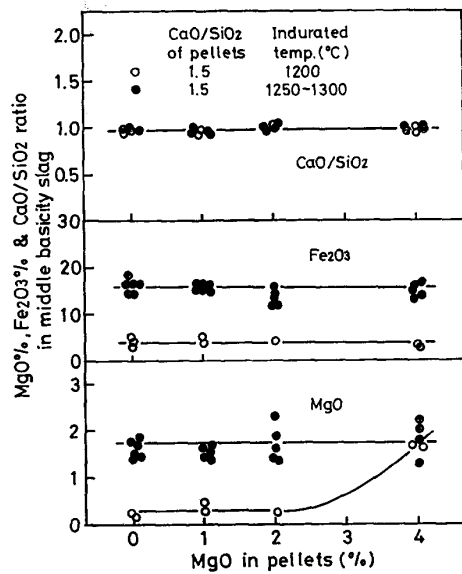


Fig. 3. Change of MgO & Fe₂O₃ contents and CaO/SiO₂ ratio in middle basicity slag phase by varying MgO contents in pellets.

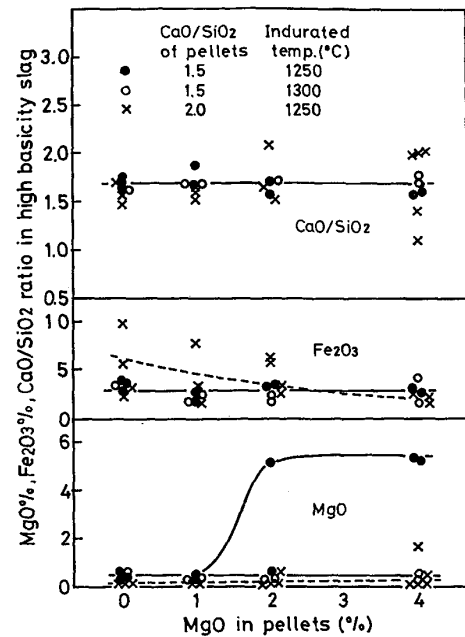


Fig. 4. Change of MgO & Fe₂O₃ contents and CaO/SiO₂ ratio in high basicity slag phase by varying MgO contents in pellets.

の化学組成から、T.Fe, CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ 成分について、2相が存在する場合は二元一次の3相が存在する場合は三元一次連立方程式を立てて各相の存在量を計算する。計算に用いる各相の EPMA による分析結果には誤差があり、また各相の代表値であるのか不明のため、各相について繰り返し測定した EPMA による点分析結果を組み替えて連立方程式を解き、各相の存在量が正の値を示す点分析結果を採用した。ここでヘマタイトとマグネタイト相は EPMA では分離定量できなかったため酸化鉄相として同一のものとして計算してヘマタイト相として代表し表示した。

以上のようにして得られた各相の存在量は EPMA による分析値の精度に依存し、誤差を含むものであるが、ペレットの製造条件による各相の存在量の変化を定性的には評価できるものと考えられる。

Fig. 5 の左図は温度 1250°C で焼成したペレットの CaO/SiO₂ 比が 0.5, 1.5, 2.0 についてそれぞれ MgO 含有量を 0, 1, 2, 4% 変更した場合の各相の存在量の変化を示したものである。

CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットにおいては MgO 含有量の変化によりマグネシオフィライトの存在量に大きな変化が現れ、MgO 1% で微量の、2% で 7.1%, 4% では 28.7% の多量のマグネシオフィライトが生成する。このマグネシオフィライトの生成に従ってヘマタイト相は減少する。またペレット中 MgO 1% 以上でスラグ中に約 10%MgO を含有する低塩基度スラグ相もペレット中 MgO 量の増大に伴って増加を示している。

CaO/SiO₂ 比が 1.5 のペレットにおいても MgO 添加量の増大に伴ってマグネシオフィライトの存在量が増

加し、ペレット中 MgO 1% で 5.2% のものが MgO 4% では 29.9% を示している。CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットに比べて低い MgO 量からマグネシオフィライト相が生成し、その存在量も多い。また中塩基度および高塩基度スラグの合計量は添加 MgO 量による変化は少なく、中塩基度スラグ相が MgO 1% において 5.6% と他のペレットに比べて高い値を示す特徴が見られる。この理由については今後検討したい。

CaO/SiO₂ 比が 2.0 のペレットにおいては、カルシウムフェライト相が MgO 1% および 2% においてそれぞれ 49.1 および 37.9% 生成している。マグネシオフィライト相は MgO 1% 以上から生成し、他の CaO/SiO₂ 比のペレットに比べてその存在量は最も高い。またこの相の生成に伴ってカルシウムフェライト相の存在量は減少し MgO 4% では消失している。高塩基度スラグ相は、カルシウムフェライト相の生成した MgO 1~2% において 2.5~3.5% の低値を示し、他の MgO 量における 12~13% の存在量に比べて著しく低い値である。

Fig. 5 の右図は、CaO/SiO₂ 比を 1.5 に調製して温度 1200, 1250, 1300°C で焼成したペレットにおける、各鉱物相の存在量のペレット中 MgO 含有量による変化を示したものである。

焼成温度 1200°C と 1250~1300°C とで各鉱物相の存在量は著しく変化しており、前者はカルシウムフェライトの生成量に後者はマグネシオフィライトの生成量に大きな変化が見られる。

焼成温度 1200°C においては、MgO 無添加ではカル

シウムフェライト相が 9.9% のものが MgO 1 および 2% においてはそれぞれ 22.8 および 46.6% へと増加し、 MgO 4% では 38.3% とわずかに低下している。マグネシオフェライト相は MgO 2% で 1.4% と微量生成し、 MgO 4% では 15.7% と増加する。スラグ相の存在量はカルシウムフェライトの生成に伴い減少しており、 MgO 2% 以上では微量しか存在しない。焼成温度 1250~1300°C においてはカルシウムフェライト相は生成せず、マグネシオフェライト相が MgO 量の増大に伴って増加し、1300°C と高温焼成した場合によりその存在量が多くなる。スラグ相の存在量は 10% とほぼ一定の値を示すが、 MgO 1% において中塩基度スラグと高塩基度スラグの存在量に差が見られており、中塩基度スラグの存在量が多くなっている。この MgO 1% における中塩基度スラグ存在量の増加傾向は 1200°C 焼成ペレットにおいても同様である。

以上から、自溶性ペレットへの MgO 添加の鉱物組織におよぼす影響はマグネシオフェライトの生成に特徴が示され、ペレット中 MgO 量が 1 または 2% 以上においてマグネシオフェライト相が生成し、 CaO/SiO_2 比および焼成温度の上昇に伴ってその存在量が増加する。またカルシウムフェライトは CaO/SiO_2 比が 1.5 で 1200°C の低温度で焼成した場合、および CaO/SiO_2 比が 2.0 で 1200~1250°C で焼成した場合の MgO 1~2% 含有ペレットにおいて著しくその生成量を増大している。このことは、 MgO 成分が Fe_2O_3 、 CaO および

SiO_2 成分間の反応で生成する、およびカルシウムフェライト中への主に SiO_2 成分の溶け込みでは生成するスラグ相の形成を抑制するものと推察され、このため焼成初期に生成したカルシウムフェライトがそのまま残留してカルシウムフェライト相の存在量が多くなったものと考えられる。さらに MgO 量が増加するとマグネシオフェライト相が生成し、この相の生成量だけカルシウムフェライト相の量が減少する。

Fig. 6 に自溶性ペレット中の各鉱物相への MgO 成分の分配比の変化を示す。この図は EPMA による各相の MgO 含有量と前述の Fig. 5 に示された各相の存在量に基づいて算出したものである。ここで酸化鉄中への MgO の分配比の計算は、 MgO がほとんど含有しない酸化鉄として存在する相と MgO 5~16% 含有し新たなマグネシオフェライト相として存在する相があるため、マグネシオフェライト相への MgO 成分の分配比として表示した。

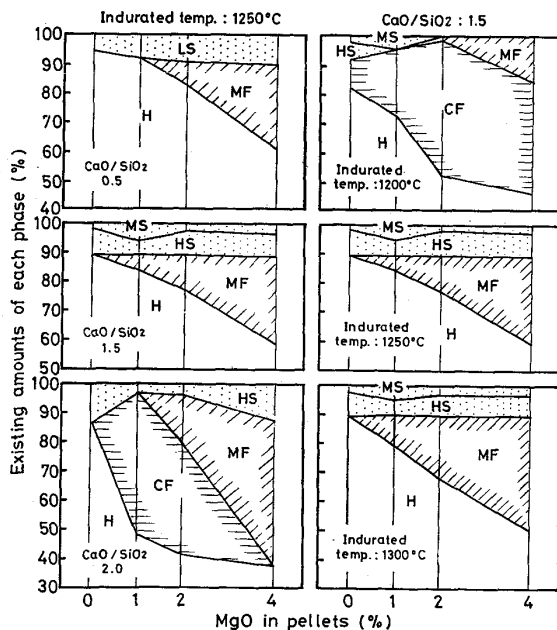
MgO 成分の各相の分配比はカルシウムフェライトおよびマグネシオフェライト相、特に後者の生成量に支配される。両鉱物相が生成しない MgO 含有量の少ないペレットではスラグ相にも MgO 成分は分配するが、カルシウムフェライトおよびマグネシオフェライト相が生成するとスラグ相への分配比は低下する。

4.2 マトリックス組織の分類

供試ペレットの鉱物組織はヘマタイト、マグネタイト、マグネシオフェライト等の酸化鉄相以外にカルシウムフェライトおよび各種スラグ相から成っている。Fig. 7 はこのカルシウムフェライト相およびスラグ相に対して EPMA で定量した化学組成を $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元系状態図¹⁰⁾ 中に $(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2-(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 系として換算して表示したものである。A は CaO/SiO_2 比が約 0.5 の低塩基度スラグで、B および B' は CaO/SiO_2 比が約 1.0 の中塩基度スラグで B と B' の相違は Fe_2O_3 量にあり、B はモノカルシウムシリケートとガラス質スラグから、B' はモノカルシウムシリケートから成るものと考えられる⁴⁾。C は EPMA による化学組成がほぼ $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成に近いことおよび X 線回折による同定からヘミカルシウムフェライトと考えられる。D は CaO/SiO_2 比が 1.4~2.0 の高塩基度スラグでダイカルシウムシリケートとガラス質スラグから成るものと考えられる⁴⁾。

これらのペレットマトリックス組織としての各スラグ相の生成は CaO/SiO_2 比および焼成温度により変化し、ペレットの CaO/SiO_2 比が 0.5 では A 組成の、 CaO/SiO_2 比が 1.5 で焼成温度 1200°C では B'、C および D 組成の、 CaO/SiO_2 比が 1.5 で焼成温度 1250~1300°C では B および D 組成の、更には CaO/SiO_2 比が 2.0 では D および C 組成のマトリックス組織から成る。

Fig. 8 はスラグ相の CaO/SiO_2 比によるスラグ相中



H : Hematite, MF : Magnesioferrite, CF : Calciumferrite, LS : Low basicity slag, MS : Middle basicity slag, HS : High basicity slag

Fig. 5. Change of existing amounts of each phase in pellets by varying CaO/SiO_2 , indurated temp. and MgO contents.

Fe_2O_3 および MgO 量の変化を示したものである。スラグ相の塩基度の増大に伴って MgO 含有量は低下し、 CaO/SiO_2 比が 0.5 で MgO 10% 含有したものが CaO/SiO_2 比が 1.0 で約 2% 近くに減少している。 Fe_2O_3 量も同様に CaO/SiO_2 比が 0.5 で 20~30% のものが CaO/SiO_2 比が 1.5 で約 5% へと低下している。すなわち高塩基度スラグほど MgO および Fe_2O_3 成分の固溶量は少なくなる傾向にある。また MgO 無添加ペレットのスラグ相中 MgO 量は CaO/SiO_2 比が 0.5 でも約 2% と低い。

このようにペレット焼成過程で生成するマトリックス組織としてのスラグ相は、配合原料の塩基度を高めるにしたがつて低塩基度ガラス質スラグからモノカルシウムシリケート、さらにはダイカルシウムシリケートへと高塩基度化し、 MgO 成分の固溶量も減少し、これに伴い MgO 成分は酸化鉄へ拡散して多量のマグネシオフィェライトを生成する。またカルシウムフェライト相への MgO 成分の固溶量も Fig. 2 に示されるように CaO/SiO_2 比の高いペレットほど低い値を示している。

4.3 マグネシオフィェライト相について

MgO 添加によるペレット鉱物組織の変化はマグネシオフィェライト相の生成に特徴づけられる。ペレット中 MgO 成分は焼成過程で酸化鉄と固相反応しマグネシオフィェライトを生成する。この相はマグネタイトと同様に

逆スピネル構造で、Fig. 9 の Fe_2O_3 - MgO 二元系状態図¹¹⁾ から知られるようにマグネシオフィェライト中の Fe^{2+} は Mg^{2+} と完全にまたは一部置換するが広い均一相領域が存在する。

Fig. 9 の FeO - MgO 二元系状態図¹¹⁾ 中の各点は EPMA により定量したマグネシオフィェライト中の MgO 量を各焼成温度別にプロットしたものである。ペレット中に生成するマグネシオフィェライト中の MgO 量はペレット外周部と中心部とでは異なり、外周部で 10~15% であるのに対し中心部では 5~10% と外周部において高い。またこれらマグネシオフィェライトの組成は、ペレット中心部ではほぼマグネシオフィェライト+ヘマタイト領域とマグネシオフィェライト領域の境界線上にあり、ペレット外周部ではマグネシオフィェライト単一領域にある。両者とも焼成温度の上昇に伴ってほぼ平行して低 MgO 側に移行している。

また、Fig. 10 の $(\text{Mg}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Fe})\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ スピネル相中の Mg^{2+} および Ca^{2+} の置換率の CaO/SiO_2 比および焼成温度による変化にも示されるように、ペレット外周部ではほぼ $(\text{Mg}_{0.5\sim0.8}\text{Fe}_{0.2\sim0.5})\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、ペレット中心部ではほぼ $(\text{Mg}_{0.3\sim0.5}\text{Fe}_{0.7\sim0.5})\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成範囲にあり、外周部において Mg^{2+} の置換率が高い。ペレット外周部における Mg^{2+} の置換率は焼成温度の上昇および含有 MgO 量の増加に伴って低下する。ペレット中心部においても焼成温度の上昇に伴って Mg^{2+} の置換率は低下するが、 MgO 含有量および CaO/SiO_2 比による変化は明確でなく、分析誤差を考慮すればほぼ一定値を取るものと考えられる。 Ca^{2+} も置換しており、 Ca^{2+} の置換率は CaO/SiO_2 比 1.5 の組成のペレットでは 2~3% とほぼ一定値を、温度 1250°C で焼成したペレットでは CaO/SiO_2 比の増大により 1% から 3% へと Ca^{2+} 置換率は増大する。このようにマグネシ

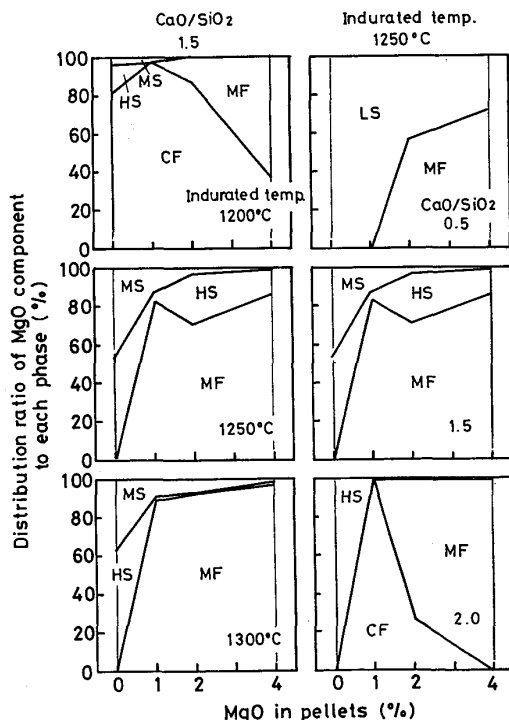


Fig. 6. Change of distribution ratio of MgO component to each phase by varying CaO/SiO_2 ratio, indurated temp. and MgO contents.

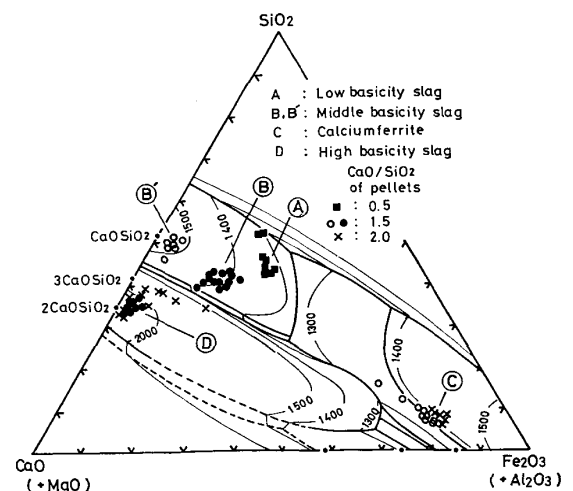


Fig. 7. Chemical compositions of calciumferrite and each slag phase in sampled pellets.

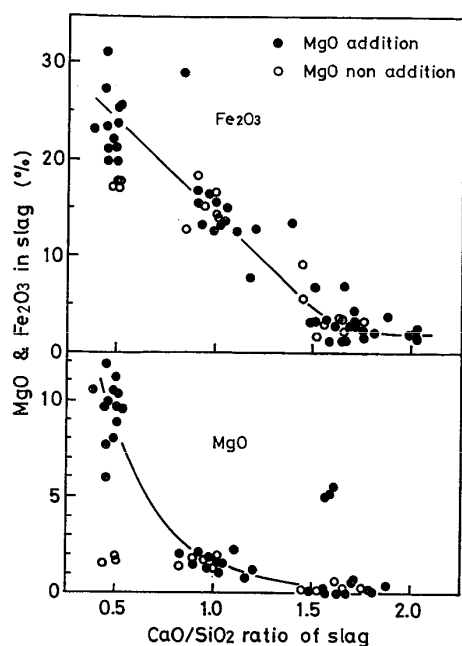


Fig. 8. Relation between MgO & Fe_2O_3 contents, and CaO/SiO₂ ratio in slag.

オフエライト中の Mg^{2+} の置換率は焼成温度、MgO 含有量、CaO/SiO₂ 比さらにはペレット中心部と外周部で異なつた値が示されている。

この Mg^{2+} の置換率の差については更に基礎的な検討を要するが、次のように考えられる。すなわち、供試ペレット原料中には CaO 源として石灰石を添加しており、石灰石は 900°C 付近において分解し CO_2 ガスを発生する。ペレットの焼成過程において石灰石添加ペレットではその組成にもよるが、1150°C 以上において液相を生成する。高温に急速に昇温された場合にはペレット中心部に CO_2 ガスの一部が生成液相により閉鎖され残留した状況が起こる。したがって外周部と中心部とは、中心部において酸素分圧は低く、かつ外部からの酸素の拡散も少ない。A. E. PALADINO¹²⁾ の酸素分圧を変更した際の FeO-MgO- Fe_2O_3 三元系状態図から、同一焼成温度では酸素分圧の低いほど (Fig. 11) また焼成温度の高いほどマグネシオフィェライトへの MgO の固溶量が低下することを示している。したがって、上に述べたように気相中の酸素分圧が一定でもペレット内の酸素分圧が焼成過程で低下する現象が起こると考えれば、マグネシオフィェライト中の Mg^{2+} の置換率がペレット中心部ほどおよび焼成温度の高いほどより低い値が得られたことを説明できる。ペレット中の MgO 含有量の増大にともなう Mg^{2+} 置換率のペレット外周部における低下は、マグネシオフィェライトの生成過程で解離した Fe^{2+} 量は MgO 含有量の多い程多く、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ -FeO- Fe_2O_3 三元系状態図¹³⁾から推察されるようにより低融点の液相の形成を促進してこの部分が局部的に酸素の拡散がなされなくなつたためとも考えられるが推論の域を出

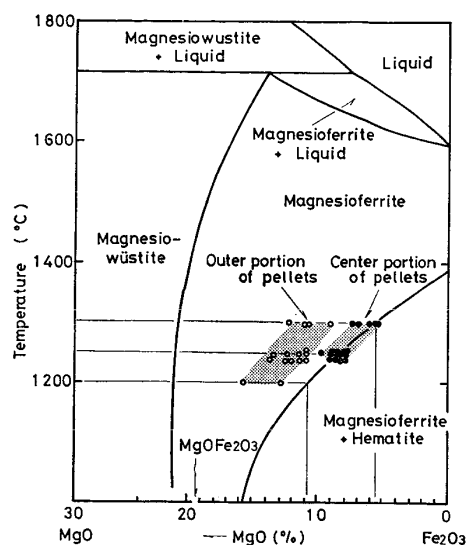


Fig. 9. Phase relations in the system MgO - Fe_2O_3 and MgO contents in magnesioferrite phase of sampled pellets.

ない。またスラグの組織によつても生成液相の融点および粘性が変化するため MgO 含有量の値による Mg^{2+} 置換率に対する影響も異なり、CaO/SiO₂ 比が 0.5 組成のペレット外周部において MgO 含有量の増大に伴う Mg^{2+} 置換率の低下が顕著である。

次に、ペレット外周部と中心部での気孔中酸素濃度の差を推定した。EPMA によるマグネシオフィェライト相中の MgO の定量値を基準として $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 組成の仮定のもとに FeO および Fe_2O_3 量を算出してプロットしたマグネシオフィェライトの化学組成を Fig. 11 の MgO-FeO- Fe_2O_3 三元系状態図¹²⁾中に示す。この状態図は温度 1300°C におけるもので、各点も温度 1300°C で焼成した CaO/SiO₂ 比が 1.5 のペレットの外周部と中心部のマグネシオフィェライトの組成である。ペレット外周部よりも中心部において酸素濃度は低く、外周部では約 21%，中心部では 10% 以下である。

5. 結 言

石灰石添加自溶性ペレットの焼成時における鉱物組織変化への MgO 成分の影響を明らかにする目的で、CaO/SiO₂ 比が 0.5, 1.5, 2.0 組織において MgO 含有量を 0, 1, 2, 4% 変更して焼成したペレットの鉱物組織を顕微鏡観察および EPMA による定量分析を行い検討した。得られた知見は次のとおりである。

(1) 自溶性ペレットの鉱物組織変化への MgO 添加の影響はマグネシオフィェライトの生成に特徴づけられ、その生成量は CaO/SiO₂ 比の増大および焼成温度の上昇に伴って増加する。マグネシオフィェライト中の MgO 含有量は 5~16% の範囲で変化し、CaO/SiO₂ 比の増大および焼成温度の上昇に伴って低下する。またマグ

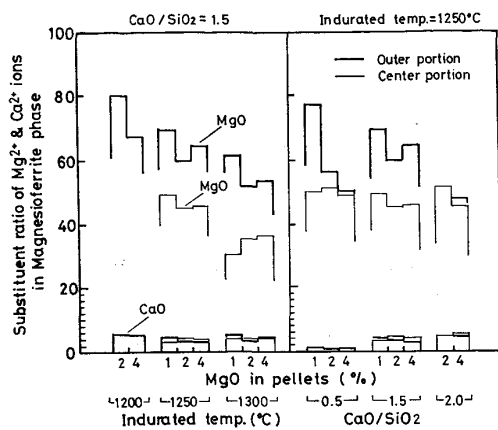


Fig. 10. Change of substituent ratio of Mg^{2+} & Ca^{2+} ions in magnesioferrite phase by varying MgO contents CaO/SiO₂ ratio and indurated temp.

ネシオフィェライトはペレット外周部では ($Mg_{0.5 \sim 0.8} \cdot Fe_{0.2 \sim 0.5}$)O $\cdot$ Fe₂O₃, ペレット中心部では ($Mg_{0.3 \sim 0.5} \cdot Fe_{0.7 \sim 0.5}$)O $\cdot$ Fe₂O₃ の化学組成で示され, 中心部におけるマグネシオフィェライト中の Mg^{2+} 置換率は外周部に比べて低い。

(2) ペレット中に生成する酸化鉄以外の鉱物組織はカルシウムフェライトと主に塩基度の異なる3種スラグ相に分類される。このスラグ相は CaO/SiO₂ 比 0.5 の低塩基度, CaO/SiO₂ 比約 1.0 の中塩基度および CaO/SiO₂ 比 1.4~2.0 の高塩基度スラグである。各スラグ相およびカルシウムフェライト相の生成は CaO/SiO₂ 比および焼成温度により変化する。スラグ相中の MgO および Fe₂O₃ 量は, スラグの CaO/SiO₂ 比が高くなるほど低下する。カルシウムフェライト中の MgO 量は MgO 無添加で約 1% のものが MgO 1% 以上で 2.5~3% へと増大する。

文 献

- 1) 土屋 脩, 大槻 健, 杉山 健, 小野田 守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 8, p. 1057
- 2) 土屋 脩, 大槻 健, 杉山 健, 小野田 守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 9, p. 1297
- 3) C. G. THOMAS, C. H. GRAY, K. MCG. BOWL-

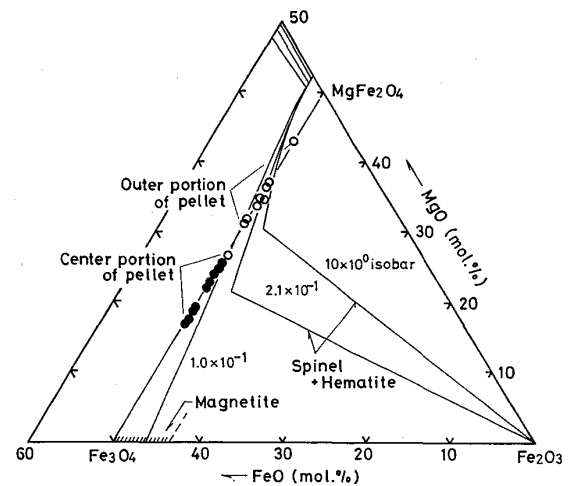


Fig. 11. Phase relations in the system MgO-FeO-Fe₂O₃ and chemical compositions of magnesioferrite in pellets indurated at 1300°C.

ING, and G. J. ARMSTRONG: The Aus. I.M.M. Conference, Western Australia, May, 1973, p. 533

- 4) 松野二郎: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1499
- 5) D. A. KISSEN and T. I. LITVIOVA: Stal in Eng., (1960) 5, p. 312
- 6) 国井和扶, 西田礼次郎, 小泉秀雄: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 237
- 7) G. S. VASIL'EV, G. G. EFIMENKO, D. A. KOVALEV, E. I. SULIMENKO, and L. B. GAMAZOVA: Stal in USSR, (1971), p. 415
- 8) G. THANING: LKAB NEWS, Special Report, Oct., (1974)
- 9) L. BENTELL and G. MATHISSON: Scand. J. Met., 7 (1978) 5, p. 230
- 10) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 413
- 11) B. PHILLIPS, S. SOMIYA, and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 44 (1961) 4, p. 169
- 12) A. E. PALADINO: J. Am. Ceram. Soc., 43 (1960) 4, p. 189
- 13) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958) 11, p. 41