

論 文

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

自溶性ペレットの各種冶金性状におよぼす
MgO 添加の影響*

土屋 脩**・杉山 健**・小野田守**・藤田勇雄***

Effect of MgO-component on Various Metallurgical
Properties of Self-fluxed Pellets

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

Synopsis :

Effects of MgO component on metallurgical properties of fluxed pellets with 0.5, 1.5 and 2.0 of CaO/SiO₂, were evaluated from a laboratory-scale reduction test, high temperature reduction test, and softening test under load with one pellet.

The results are as follows :

(1) Reduction degree at 900°C~1 100°C increases with the increase of MgO contents in pellets with 0.5 of CaO/SiO₂, and with 1.5~2.0 of CaO/SiO₂ indurated at 1 200°C. However that of the latter pellet indurated at 1 250~1 300°C does not change or decreases slightly.

(2) Swelling index of pellets with 0.5 of CaO/SiO₂ shows higher values of 20~45% at 1~2% of MgO contents, and that of pellets with MgO 4% lowers to 10~15%. The index of pellets with 1.5 of CaO/SiO₂ decreases with the increase of MgO contents.

(3) Softening properties during reduction test under load are improved with the addition of MgO component, especially with more than 4% MgO than 2% MgO in case of 0.5 and 1.5 of CaO/SiO₂ respectively, because magnesio-ferrite and/or MgO-contained calcium ferrite phases with a better softening property are generated in pellets by adding MgO.

High temperature properties are better in the pellets that showed higher forming temperatures of preliminary liquidus slag from DTA curves of wüstite powder of pellets.

1. 緒 言

石灰源としてドロマイトを添加した自溶性ペレットの性状に関する報告は古くからあり、また最近では高温性状の改善に着目してドロマイトがペレットへ添加されている。これによれば、ペレット中結合組織としてマグネシオフェライト相の新たな生成の特徴が示され、また低温還元崩壊性の低減および軟化・熔融温度の上昇が述べられている^{1)~14)}。さらには、酸性ペレットの高温性状改善にマグネサイトの添加が有効であることが確認されている^{15) 16)}。

著者等は自溶性ペレットの製造時における適正なる溶剤の配合および焼成条件を把握するための一連の研究として、石灰石添加によるペレットの自溶性化過程における各種冶金性状と結合組織との関連および MgO 含有ペレットの鉱物組織変化について報告した^{17)~19)}。本論文はこれらの研究に引き続き、自溶性ペレットの冶金性状

におよぼす MgO 成分の影響について検討したもので、CaO/SiO₂ 比が 0.5, 1.5, 2.0 において MgO 量を 0~4% (~8%) まで変更した際のペレットの常温性状、低温還元性状および高温還元・軟化性状の変化を明らかにしたものである。

2. 実 験 方 法

供試原料の種類、粒度、化学組成、ペレットの製造法は既報^{17)~19)}と同様であるので省略する。

焼成ペレットの冶金性状は、常温性状として圧潰強度・気孔率を、低温還元性状として還元温度 900, 1 000 および 1 100°C における 1 h 還元後の還元率およびふくれ指数を、高温性状として温度 1 250°C における高温還元率および単一ペレットを用いての荷重軟化・熔融試験から得た温度-収縮率曲線をもとに 20% 収縮率を示した時の温度で示す軟化開始温度、60% 収縮率を示した時の温度で示す 60% 軟化温度および最終軟化曲線を収縮率

* 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.)

100% に外挿した時の温度で示す熔融温度を求めた。以上の各冶金性状の測定方法については既報¹⁷⁾¹⁸⁾を参照されたい。

3. 実験結果

3.1 常温性状

Fig. 1 は供試ペレットの MgO 含有量による圧潰強度の変化を各 CaO/SiO₂ 比および焼成温度別に示したものである。この図から明らかなように、自溶性ペレットへの MgO 添加により圧潰強度に変化がないか、または低下する傾向を示し、1200°C の低温度焼成および 1300°C の高温焼成において低下の度合いが著しく、1250°C においてはほぼ同一の強度を示す。

以上の現象を前報¹⁹⁾の鉱物組織の変化を参照して検討する。低温度焼成では MgO 添加により MgO を含有した低塩基度スラグまたはカルシウムフェライトが生成し、この相は MgO を含有しない両相に比べて融点が高いためか、液相焼結反応が進行しにくくなり、鉱粒間の結合を弱めるものと推察される。しかしマグネシオフェライトを生成すると若干強度を回復しており、これは FeO-Fe₂O₃-2CaO·SiO₂ 三元系状態図²⁰⁾ から推察されるように焼結過程で低融点スラグが生成し、これが鉱粒間結合を強める働きをする。高温焼成においては、低、中または高塩基度スラグが生成し、このスラグの一部は松野²¹⁾の実験結果からガラス質スラグであると推定される。ガラス質スラグは冷却時に微細クラックを生じ強度を低下する原因となる。またヘマタイトのマグネシオフェライトへの変態過程で、格子変態に伴う内部残留応力の蓄積があるものと考えられ、MgO 添加量の多いほどこの応力も大きい。従つてこれら両者の相乗作用により、冷却時に構造上の欠陥が拡大されてより強度を低下する傾向にあるものと考えられるが推論の域を出ない。

Fig. 2 に全気孔率および開気孔率の MgO に対する変化を示す。CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットでは MgO

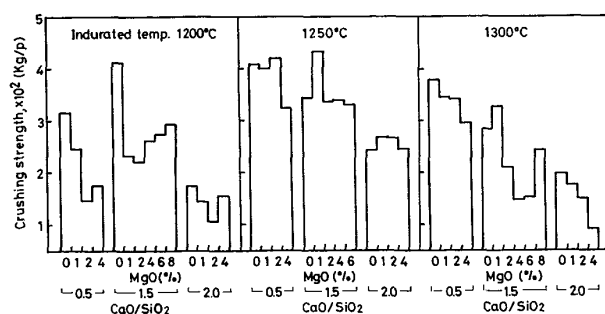


Fig. 1. Effect of MgO contents on crushing strength of sampled pellets with various CaO/SiO₂ ratios and indurated temp.

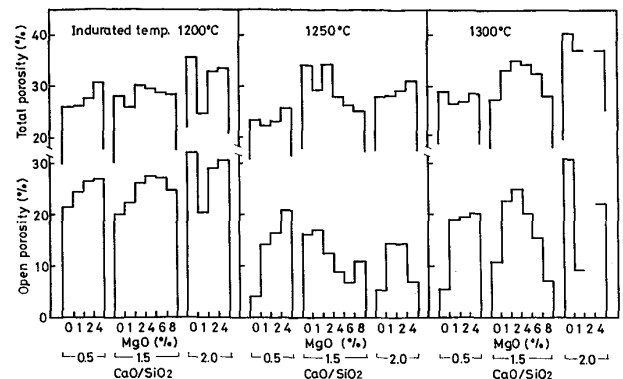


Fig. 2. Effect of MgO contents on total- and open porosity of sampled pellets with various CaO/SiO₂ ratios and indurated temp.

量の増加に伴つて各温度で焼成されたペレットとも全・開気孔率とも増大する。CaO/SiO₂ 比が 1.5 のペレットでは、所定の MgO 量に極大を持つ全・開気孔率の変化が示され、その MgO 量は焼成温度によりわずかに異なるが MgO 2~4% である。CaO/SiO₂ 比が 2.0 のペレットでは焼成温度 1200°C および 1300°C において MgO 1% で両気孔率とも著しく低下する特徴があり、焼成温度 1250°C では全気孔率は MgO 量の増加に伴つて増大しており、開気孔率は MgO 1~2% において極大を示す。

これら気孔率変化の理由は更に詳細なる検討を要するが、定性的には次のように説明される。自溶性ペレットの焼結反応は液相焼結反応が支配的であり、焼成過程での主に液相生成温度により気孔率は変化する。MgO 添加によりペレット中に出現する鉱物組織は MgO を含有するスラグ、MgO を約 3% 含有するカルシウムフェライトおよびマグネシオフェライトに特徴づけられる¹⁹⁾。したがつて、スラグおよびカルシウムフェライトへ MgO を含有することにより各鉱物相の熔融する温度がどのように変化するかが重要となる。これに関する物性値は文献等に報告されてないが、MgO を含有することにより各相の上記温度は上昇するものと考えられ、またマグネシオフェライトは前述のごとく低融点スラグの生成を促進するとの推定から、低・中塩基度スラグおよびカルシウムフェライトは MgO を含有することにより気孔率を増大し、マグネシオフェライトは低下する働きを持つ。すなわち、これら主に 3 鉱物相の生成割合が焼成温度、塩基度および MgO 量により変化し、上述の気孔率の変化が示されたものであろう。しかし CaO/SiO₂ 比が 2.0 で MgO 1% 含有するペレットの気孔率が極小値を示すことは説明できない。

3.2 低温還元性状

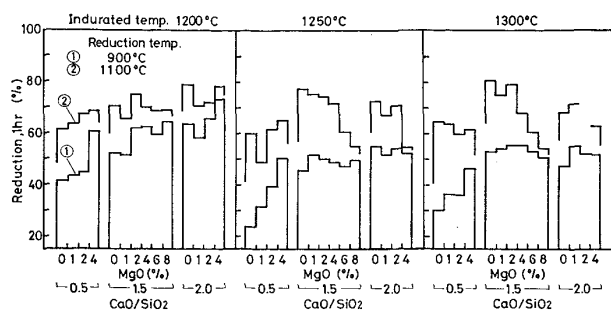


Fig. 3. Effect of MgO contents on reduction degree of sampled pellets with various CaO/SiO_2 ratios and indurated temp.

Fig. 3 に供試ペレットの還元温度 900 および 1100 °C における還元率の MgO 量による変化を示す。焼成温度 1200°C においては各 CaO/SiO_2 比のペレットとも MgO 量の増加に伴って還元率を増大する傾向にあり、その増加度合は CaO/SiO_2 比が 0.5 および還元温度 900°C において著しい。焼成温度 1250°C においては、 CaO/SiO_2 比が 0.5 のペレットは焼成温度 1200°C の場合と同様であるが、 CaO/SiO_2 比が 1.5~2.0 のペレットは還元温度 900°C では還元率の MgO 量による変化は少なく、還元温度 1100°C では MgO 量の増加に伴って低下する傾向にある。焼成温度 1300°C においては、還元温度 900°C の場合は各 CaO/SiO_2 比のペレットとも焼成温度 1250°C と同一の傾向を示し、還元温度 1100°C の場合は MgO 量の増大に伴って還元率を低下する。

ペレットへ MgO を添加することによりマグネシオフェライトが生成する⁹⁾¹⁹⁾。佐々木ら²²⁾ および杉山ら¹⁶⁾の結果からマグネシオフェライト生成量が増加しても還元性はほとんど変化しないものと考えられる。一方 Fig. 2 および Fig. 3 より MgO 添加に伴う気孔率変化と還元率の変化には、密接なる関係があるとみなされるので、還元性は焼成時の気孔形成状況に大きく影響されるものと考えられる。次にふくれ指数の MgO 添加による変化を Fig. 4 に示す。

CaO/SiO_2 比が 0.5 のペレットにおいては、MgO 1~2% 含有ペレットでは MgO 無添加ペレットに比べて高い値の 20~45% のふくれ指数を示す場合が多く、MgO 4% と高配合において初めてふくれ指数 10~15% の値が示される。

CaO/SiO_2 比が 1.5~2.0 のペレットはふくれ指数が最大で 14% であり非常に低い値を示す。MgO の添加により CaO/SiO_2 比が 1.5 のペレットでは MgO 量の増加に伴い低下を示し、 CaO/SiO_2 比が 2.0 のペレットでは MgO 1~2% まではふくれ指数が変わらないかま

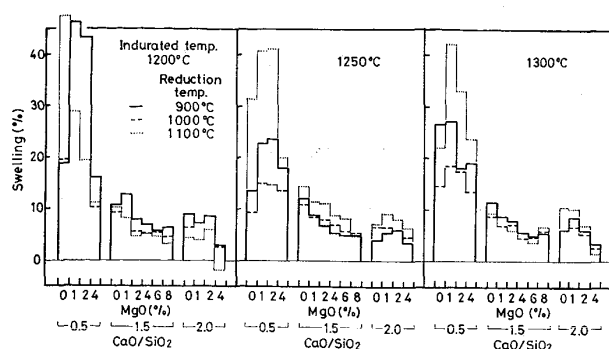


Fig. 4. Effect of MgO contents on swelling value of sampled pellets with various CaO/SiO_2 ratios and indurated temp.

たはわずかに高くなるが、MgO 2~4% では低下する。MgO はマグネシオフェライトの生成を促進し、したがってヘマタイト量が減少するためふくれ指数を低下する効果を有するものと考えられる。前報¹⁹⁾から、 CaO/SiO_2 比が 0.5 のペレットではスラグ相中にも MgO 成分はかなり分配されるためマグネシオフェライトの生成は焼成温度 1250°C の場合 MgO 4% で初めて起こっている。したがって、このペレットは MgO 4% においてふくれ指数が低下する。しかし MgO 4% でも還元温度 900°C では 14% 以下のふくれ指数は得られない。

3.3 高温性状

3.3.1 高温還元性状

Fig. 5 に高温還元試験により得た、供試ペレットの還元温度 1250°C における 1.5 h 後の高温還元率および高温還元試験前後の体積収縮率の MgO 含有量による変化を示す。

CaO/SiO_2 比が 0.5 のペレットの高温還元率は、焼成温度 1200, 1250 および 1300°C においてそれぞれペレット中 MgO 量 2, 1 および 2% において極小値を持つ変化を示し、MgO 4% において著しく改善されて高温還元率 50~60% の値を持つ。 CaO/SiO_2 比が 1.5 のペレットでは MgO 1% でわずかに低い値を示した後改善され、MgO 2~8% で高温還元率 80~90% と高い値を示す。 CaO/SiO_2 比が 2.0 のペレットにおいては高温還元率 85~97% と高いレベルにある。高温還元試験後の収縮率は MgO 量の増加に伴って低下を示し、 CaO/SiO_2 比の高いほど収縮率は低い値を示す。

以上の高温還元率の変化の理由については、4.3 項において説明する。

Fig. 6 は高温還元率と $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ 比との関係を示したものである。 $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ 比が 0.7~1.0 で約 12~24% の極小値を示した後 $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ 比が 1.5 付近から急激に高温還元率は増大し、こ

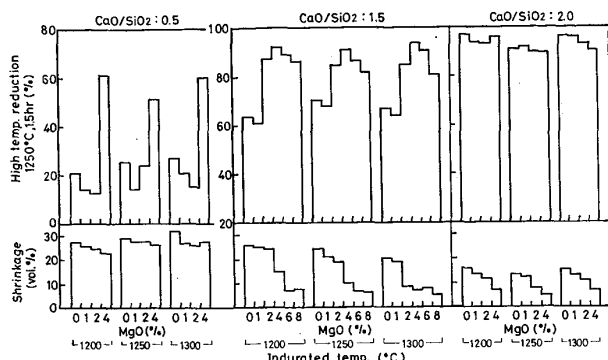


Fig. 5. Effect of MgO contents on reduction degree and shrinkage value by high temp. reduction test at 1250°C, of sampled pellets with various CaO/SiO₂ ratios and indurated temp.

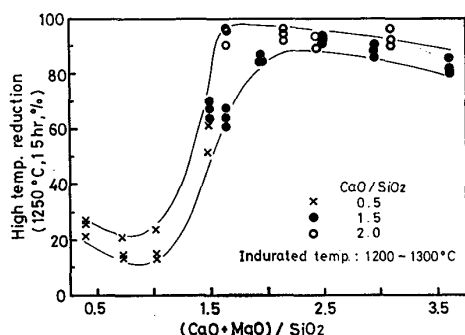


Fig. 6. Relation between reduction degree by high temp. reduction test at 1250°C and (CaO+MgO)/SiO₂ of sampled pellets.

の比が 2.4 以上ではわずかに低下の傾向が見られるが 80% 以上の高い高温還元率である。

3.3.2 荷重軟化性状

Fig. 7 に荷重軟化・熔融試験により求めた、温度 1300°C で焼成したペレットの収縮率-温度曲線を示す。

昇温速度 5°C/min の条件下では、CaO/SiO₂ 比が 1.5 のペレットの場合、G, G₁, G₂, G₄ および G₆ に示されるように MgO 添加に伴い軟化挙動は改善されるが、昇温速度 10°C/min では温度 1240~1280°C の範囲で MgO 1% 含有ペレット (G₁) の軟化率が MgO 無添加ペレット (G) に比べて若干の増大が示され、また昇温速度 20°C/min では MgO 1% (G₁) と MgO 無添加ペレット (G) の軟化挙動はほぼ同一となつている。このように昇温速度が小さい場合は MgO 添加に伴い耐荷重軟化性は良好となるが、急速昇温下では MgO 2% 以上の含有により初めて、軟化開始温度が高温度側に移り、収縮率が小さくなり軟化性が改善される。

次に各 CaO/SiO₂ 比を持つペレットの荷重軟化性状への MgO 量および焼成温度の影響を知るため、昇温速度 10°C/min の急速昇温下で荷重軟化・熔融試験を実施

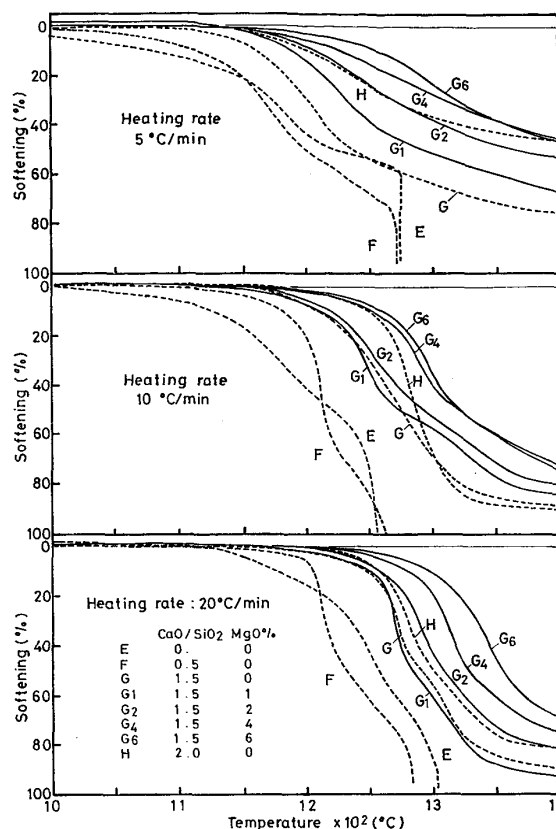


Fig. 7. Effect of MgO contents on softening curves by softening test under load of sampled pellets, indurated at 1300°C.

した結果について述べる。Fig. 8 は収縮率-温度曲線から読み取った軟化開始温度、60% 軟化温度、熔融温度および 1400°C における収縮率の各ペレットに対する値を示したものである。

各軟化温度への MgO 添加の影響は、CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットでは MgO 量により種々変化して複雑であるが、CaO/SiO₂ 比が 1.5 および 2.0 のペレットでは MgO 量の増加に伴って改善される傾向にある。CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットにおいては軟化開始温度は MgO 1% または 2% に極小値を持つ変化を示し、焼成温度 1200°C では MgO 無添加に比べて MgO 4% 含有することにより約 50°C 軟化開始温度は上昇する。焼成温度 1250 および 1300°C では逆に低下して MgO 添加の効果は得られない。60% 軟化温度および熔融温度は焼成温度 1200 および 1300°C では MgO 量の増加に伴って上昇するが、焼成温度 1250°C では MgO 2% までは低下して MgO 4% において初めて効果が示され約 1360°C の高い 60% 軟化温度を示す。

この理由は、4.3 項の焼成ペレットに出現する鉱物相単一の軟化・熔融挙動から、ペレットの軟化性を著しく悪化する MgO を含有する低塩基度スラグと、改善する

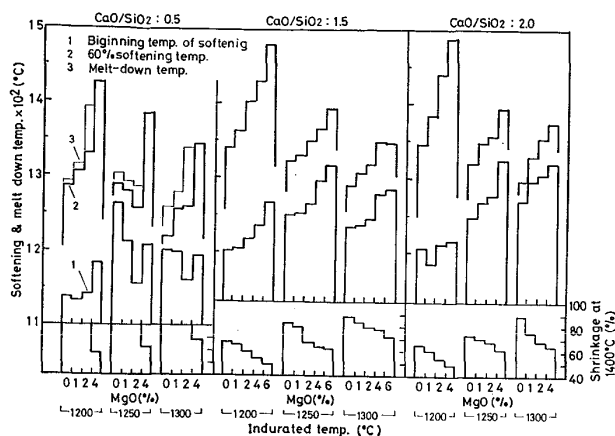


Fig. 8. Effect of MgO contents and indurated temp. on softening and melt-down temperature by softening test under load with 10°C/min of heating rate.

マグネシオフィライト相の生成量が焼成温度により変化するためと考えられる。すなわち、焼成温度 1200°C ではほとんど低塩基度スラグは生成せず、MgO は主に未滓化で存在する。焼成温度 1250°C および 1300°C では低塩基度スラグが多量に存在するが、同時に前者の場合は MgO 4% においてマグネシオフィライトの存在量が低塩基度スラグのそれより多くなるのに対し、後者の場合は推定ではあるが MgO 1% からすでにマグネシオフィライトがより多く存在するため、温度 1250°C で焼成した場合のみ前述の 60% 軟化・熔融温度の変化に極小値が示されたのであろうと推察される。

荷重軟化性状への焼成温度の影響は、焼成温度 1200°C の低温度焼成した場合には 1250°C 以上の高温で焼成した場合に比べて軟化開始温度は低いが、60% 軟化温度は高いレベルにある。焼成温度 1250°C と 1300°C ではほとんど差が見られず、温度 1300°C で焼成したペレットにおいてわずかに各軟化温度とも低い値を示す傾向にある。

Fig. 9 および Fig. 10 は、軟化開始温度とそれぞれ $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ 比およびペレットの開気孔率との関係を示したものである。 $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ 比との関係では、焼成温度 1200°C と 1250~1300°C に 2 層別された関係が示され、後者の高温で焼成したペレットの方が軟化開始温度は高いレベルにある。軟化開始温度は $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ 比が約 1.0 で極小を示した後 1.5 付近から著しく上昇する。開気孔率との関係では CaO/SiO_2 比が 0.5 と 1.5 および 2.0 に 2 層別され、軟化開始温度は開気孔率の増大に伴って低下する相関が得られている。 CaO/SiO_2 比が 0.5 のペレットの軟化開始温度は低いレベルにある。

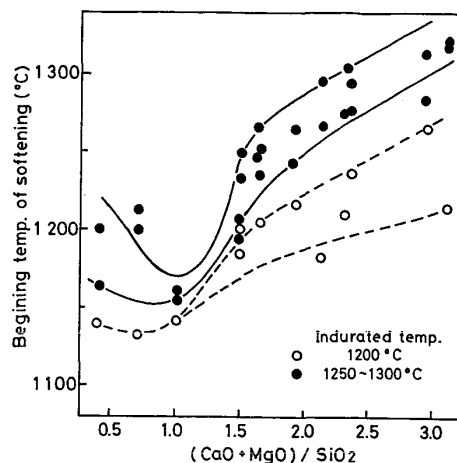


Fig. 9. Relation between beginning temp. of softening and $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ ratio of sampled pellets.

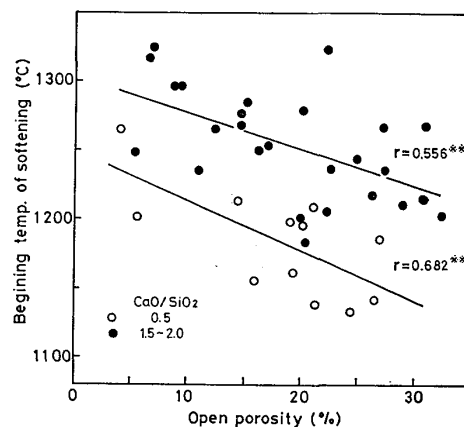


Fig. 10. Relation between beginning temp. of softening and open porosity of sampled pellets.

Fig. 11 は 60% 軟化温度と $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ 比との関係を示したものである。 $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ 比の増加に伴って直線的に 60% 軟化温度は上昇する相関が得られ、前述の Fig. 9 と同様に焼成温度 1200°C と 1250~1300°C とで 2 層別されるが、軟化開始温度の場合とは逆に低温度焼成した方がより高い 60% 軟化温度を示す。

Photo. 1 は昇温速度 10°C/min の条件下で単一ペレットによる昇温還元試験（無荷重下）において、1300°C で還元を停止して炉内で急冷したペレットの顕微鏡組織を示す。供試ペレットは温度 1300°C で焼成した CaO/SiO_2 比が 1.5 で MgO 0~4% 含有するものである。

ペレット外殻部の組織は、MgO 1% までは金属鉄の凝集および多量のスラグ相の生成が見られるが、MgO 2% 以上になると金属鉄が微細化しており、またスラグ相の生成がほとんど観察されなくなる。ペレット中核部・未還元層の組織はウスタイトとスラグから成り、

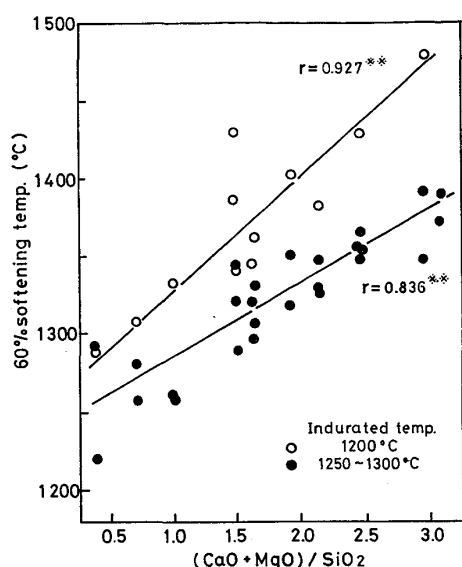


Fig. 11. Relation between 60% softening temp. and $(\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$ ratio of sampled pellets.

MgO 1% 含有ペレットにおいてウスタイト相の粒成長が最も著しく、スラグの生成量は最も少なく、スラグがペレット外殻部へ移動したものと推察される。これらの顕微鏡組織の変化から、所定量以上の MgO を添加することにより液相スラグの生成および金属鉄の凝集が阻止されて荷重軟化性が改善されたことが類推される。

4. 実験結果の検討

4.1 DTA による初期液相生成温度の推定と高温性状

ペレットの高温性状は、還元過程において主にウスタイトとスラグとの反応により生成する液相の融点・粘性

およびその生成液相量に支配され、融点および粘性が高くて液相量の少ないほど一般に耐軟化性は良好となるものと考えられる。そこで各ペレットの液相生成温度を以下に述べる方法により示差熱分析装置を用い推定した。

ペレットを 900°C の一定温度で $\text{CO}/\text{CO}_2 : 60/40$ 組成のガスを用いてウスタイト段階まで還元する。この試料を粉碎して示差熱分析用の試料とする。示差熱分析装置によりアルゴン気流中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、約 1500°C まで昇温後同一の速度で冷却して液相の生成および凝固に伴う吸熱および発熱曲線を求める。

示差熱曲線は昇温および冷却時とも、 CaO/SiO_2 比が 0.5 以下では 2 つの、 CaO/SiO_2 比が 1.5 以上ではほぼ 3 つのピークを示す曲線が得られる。昇温時における初めの 1 つまたは 2 つのピークは主にスラグの、最終のピークは主にウスタイトの溶解にともなう溶解熱が検出されたものである。ペレットの昇温過程における液相生成挙動は、両端ピーク温度で評価できる。Fig. 12 はこの両端ピーク温度を各 CaO/SiO_2 比および MgO 量に対してプロットしたものである。

MgO 無添加においては、初期液相の生成に対応する吸熱ピーク温度 (H_1 温度) は CaO/SiO_2 比が 0.5 付近で約 1090°C の極小値を持ち、 CaO/SiO_2 比が 1.5, 2.0 と増大するに伴ってそれぞれ 1190°C および 1250°C と高い値を示す。MgO 添加の影響は、 CaO/SiO_2 比が 1.5 の場合は MgO 1% においてわずかに低下を示した後さらに MgO 量を増加すると上昇を示す。 CaO/SiO_2 比が 0.5 および 2.0 においては MgO 2% 以上から著しくこのピーク温度が上昇する。また最終ピ

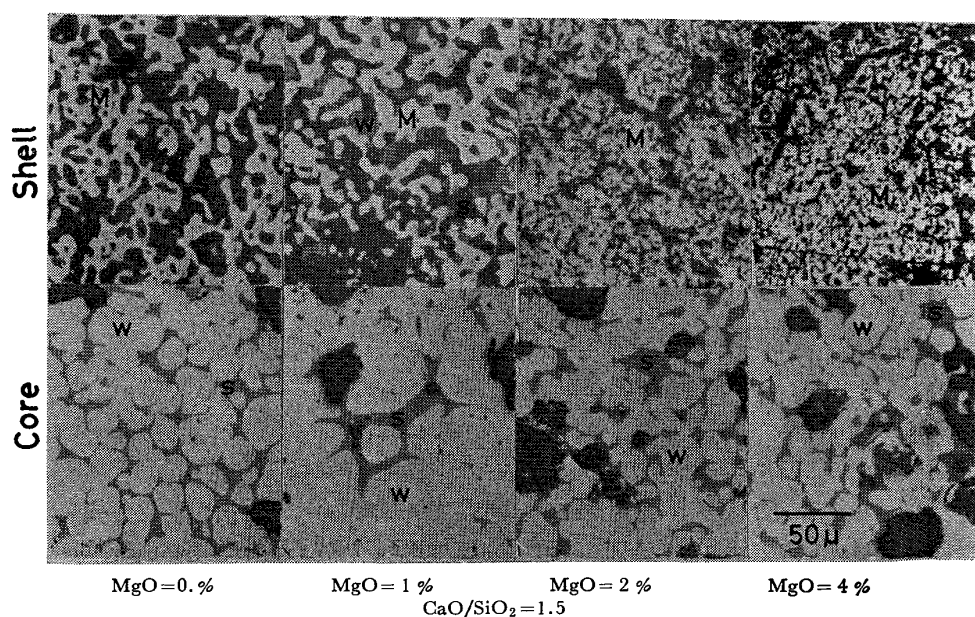


Photo. 1. Microstructures of pellets reduced up to 1300°C by reduction test during elevating temperature with $10^\circ\text{C}/\text{min}$ of heating rate. (w : wustite, s : slag, M : metallic iron)

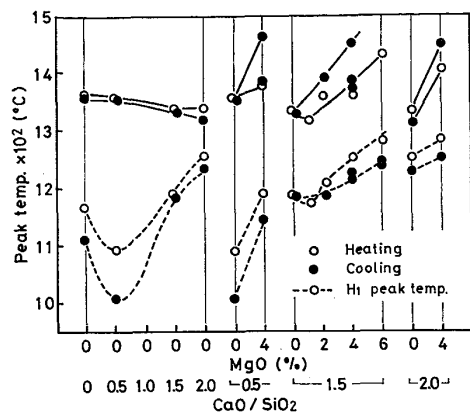


Fig. 12. Relation between exo- and endothermic peak temp. obtained from DTA curves of powder of pellets prereduced to wustite state at 900°C, and CaO/SiO₂ ratio and MgO contents of sampled pellets (pellets indurated at 1300°C).

ーク温度は、MgO 無添加においては CaO/SiO₂ 比の増加に伴い若干低下の傾向を持ち、各 CaO/SiO₂ 比においての MgO 量の増加に伴う変化は低温度域のピーク温度の変化と同一の傾向にある。

Fig. 13 は温度 1300°C で焼成したペレットの高温還元率および高温還元試験後の収縮率と、Fig. 14 は荷重軟化試験より得た軟化開始温度および 60% 軟化温度とそれぞれ示差熱分析曲線の低温度側吸熱ピーク温度 (H_i 温度) との関係を示したものである。両者間にはそれぞれ相関が見られ、したがって高温性状は還元過程における初期液相の生成温度に依存し、示差熱分析による吸熱曲線の挙動からこの液相生成温度を推定可能である。

4.2 還元途上ペレット中鉱物相の組成

次に高温域還元途上におけるペレット中ウスタイトおよびスラグ相の MgO 添加による組成変化を EPMA による定量分析結果から検討する。Table 1 は Photo. 1 と同一ペレットについての EPMA 分析結果を示したものである。

ペレット外殻部においては、ペレット中 MgO 量の増加に伴いウスタイトおよびスラグ相中の MgO 含量は増大し、特に MgO 2% 以上においてそれぞれ 6.4 および 8.1% の高濃度を示しウスタイト相とスラグ相中の MgO 量は同等かスラグ相中においてわずかに高い場合が多い。スラグ相中の FeO 量は、MgO 無添加では 27% と 8.8% の異なるスラグ相が分析され、ペレット中 MgO 量の増加に伴って MgO 4% で 5.8% へと低下している。ペレット中核部においても両相中の MgO 含量は MgO 添加量の増加に伴って 0.2% から 5.3% へと増大するが、外殻部に比べて MgO 含有は少ない。またスラグ相中の FeO 量は MgO 2% までは

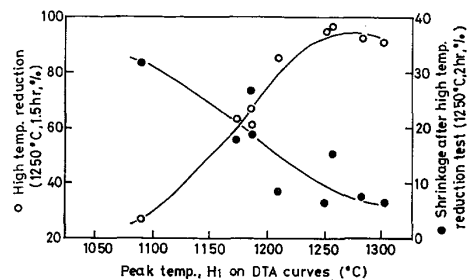


Fig. 13. Relation between reduction degree and shrinkage value by high temp. reduction test at 1250°C, and endothermic peak temp. in the lower temp. region on DTA curves.

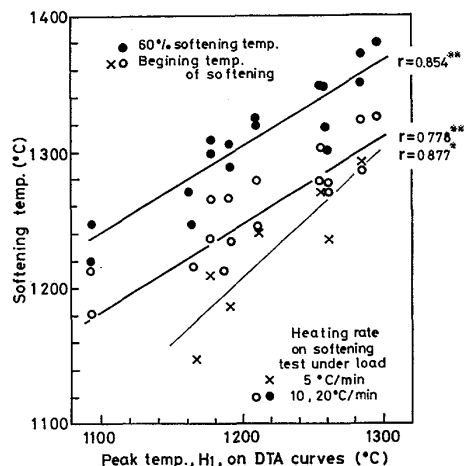


Fig. 14. Relation between softening temp. by softening test under load and endothermic peak temp. in the lower temp. region on DTA curves.

高濃度と低濃度の 2 相が分析され MgO 4% において FeO 6.5% の一相となる。

MgO 添加量の少ないペレットにおいて FeO 濃度の異なる 2 相が生成している。これは次のように説明される。前報¹⁹⁾で述べたように、焼成時に出現するマグネシオフェライトの MgO 濃度は 5~15% と高濃度で、MgO 添加量の増加に伴って若干低下して外周部において高い値を示す。したがって、MgO 添加量の少ない場合には、還元途上において酸化鉄は少量で偏在したマグネシオウスタイトと多量のウスタイトに変態し、外周部において偏在の度合いが大きい。FeO 成分のマグネシオウスタイトからスラグへの拡散・溶解速度はウスタイトからのそれに比べて遅いものと考えられるから、前者のスラグは低 FeO 濃度となり、後者のそれは高 FeO 濃度となり 2 相のスラグが生成する。また外周部ほど高 FeO 濃度になるものと考えられるが、還元が外周部から進行するため、一般には外殻部と中核部の界面において高 FeO 濃度スラグが多量に生成するものと推察される。

以上述べた各相の組成と同時にその存在量も高温性状

Table 1. EPMA analytical results of each phase in pellets reduced up to 1300°C by reduction test during elevating temperature*

Aimed MgO (%)	Part of Pellet	wt% as oxide						CaO SiO ₂	C+M S	Phase
		FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Total			
0%	Shell	27.0 8.8	37.5 54.3	30.6 34.2	0.4 0.7	1.3 2.1	96.8 100.1	1.22 1.59	1.27 1.65	SL SL
	Core	96.4 3.0 14.2	0.5 62.6 50.3	0.2 34.0 33.3	0.8 0.4 0.3	0.6 0.2 0.3	98.5 100.2 98.4	1.84 1.51	1.85 1.52	W SL SL
1%	Shell	89.8 8.8	0.8 52.5	0.3 33.5	0.9 0.4	2.1 2.1	93.9 99.1	1.57	1.61	W SL
	Core	89.9 14.4 9.1	0.5 44.9 52.8	0.2 33.1 33.7	0.5 3.3 0.2	1.8 3.3 1.6	92.9 99.0 97.4	1.35 1.56	1.46 1.61	W SL SL
2%	Shell	86.0 7.9	0.7 46.5	0.2 35.0	0.8 0.2	6.4 8.1	94.1 97.7	1.32	1.56	W SL
	Core	90.7 8.8 12.9	0.5 51.4 45.8	0.2 33.1 33.3	0.7 0.3 0.3	2.2 2.1 3.9	94.3 95.7 96.2	1.55 1.37	1.62 1.49	W SL SL
4%	Shell	83.5 5.8	0.7 46.6	0.2 35.1	0.7 0.3	9.5 9.0	94.6 96.8	1.33	1.58	W SL
	Core	87.6 6.5	0.4 52.7	0.2 33.7	0.7 0.3	5.3 3.2	94.2 96.4	1.56	1.66	W SL

(C+M)/S : (CaO+MgO)/SiO₂ W : Wustite, SL : Slag, * : Heating rate=10°C/min.

へ影響する因子となる。各相の存在量を以下方法で算出した。各相は Table 1 に示す組成のものしか存在しないものと仮定し、この組成とペレットの化学分析値とを基に Fe, CaO および MgO の成分について二元または三元一次の連立方程式を解いて各相の存在量をペレット外殻部と中核部それぞれについて算出する。ペレット全体としての各相の存在量を求めるため外殻部と中核部との割合を次式より算出する。

$$\frac{(\text{外殻部FeO}\% \times A + \text{中核部FeO}\% \times B) \times 0.01 \times (\text{O/FeO})}{\text{焼成ペレット中 O}_2 \%} = 1 - \frac{\text{還元率}}{100}$$

ここで、 $A(\%)$ は外殻部の割合、 $B(\%) = 100 - A$ は中核部の割合である。この A, B の値を両部について求めた各相の存在量にそれぞれ乗することにより各相の存在量が求まる。Table 2 に各相の存在量と外殻部および中核部の割合の算出結果を示す。

外殻部スラグ相は MgO 量の増加に伴いその存在量を増大するが、前述の EPMA による組成分析結果から MgO 含有量が多くて FeO 含有量の少ないスラグ相となる。また、中核部スラグ相は逆にその存在量の減少を示し、ペレット中 MgO 1% までは FeO 14.2% のスラグが大半を、MgO 2% では FeO 12.9% スラグが約

半量を占め、さらに MgO 4% では FeO 6.5% の低 FeO 量のスラグ相のみの存在となる。

以上の還元途上で生成する液相の融点、各鉱物相の組成およびその存在量に関する検討から、ペレットの高温性状改善におよぼす MgO 成分の作用は次のように説明される。すなわち、昇温還元過程においてウスタイトとスラグ相との反応により FeO 成分がスラグ相へ溶解することによりこのスラグ相の融点を下げて初期液相が生成する。ウスタイト相中へ MgO が固溶することによりウスタイト中の Fe²⁺ が安定して MgO を固溶しないウスタイトに比べてスラグ相中への FeO の溶解量が減少するものと考えられる。したがって、MgO のウスタイト相への拡散によるウスタイトの均一化の速度およびウスタイト相中の MgO 濃度が、初期液相生成温度およびその生成量を支配し、MgO 添加量の多いペレットほどマグネシオフェライトの生成量が多いことから MgO のウスタイトへの拡散はすみやかに進行する。また昇温速度の遅いほどペレット中に液相が生成する以前にこのウスタイトの均一化が完了するため、スラグ相への FeO 溶解量が減少する。このように、還元過程における初期液相の生成温度を高めさらにはその生成量を減少する作用を MgO 成分が有することにより、高温性状が改善す

Table 2. Calculated existing amounts of both layers and each phase in pellets reduced up to 1300°C by reduction test during elevating temperature*.

Layer of Phase	MgO in pellet (%)			
	0~	1.0	2.0	4.0
Shell (%)	39.7	69.9	70.3	88.1
Core (%)	60.3	30.1	29.7	11.9
Thickness of shell (%)	15.5	33.0	33.3	50.8
Iron (%)	32.8	27.8	45.8	43.7
Wustite (%)	51.3	59.5	39.0	41.4
Slag (%)	4.4	8.7	11.5	13.6
in Shell	(27.0)	(8.8)	(7.9)	(5.8)
	2.5			
	(8.8)			
Slag (%)	9.0	4.0	1.9	1.4
in core	(14.2)	(14.4)	(12.9)	(6.5)
	tr.	tr.	1.8	
	(3.0)	(9.1)	(8.8)	
Reduction (%)	56.6	54.2	68.4	67.9

*: Heating rate=10°C/min. (): FeO in slag

るものと考えられる。

4.3 焼成ペレット中鉱物相の荷重軟化性状

MgO 添加による高温性状の変化は、焼成ペレット中に出現する鉱物相とも密接な関係にあるものと考えられる。Fig. 15 は、前報¹⁹⁾の MgO 添加自溶性ペレット中の鉱物組織の分類に基づき、各鉱物単一の荷重軟化挙動を収縮率-温度曲線で示したものである。各供試合成鉱物の作成条件を Table 3 に示す。荷重軟化試験方法は既報¹⁸⁾と同一であるので省略する。

マグネシオフィライトの荷重軟化性は高塩基度スラグ(D)に次いで良好である。カルシウムフェライト(C)の荷重軟化性は MgO を含有することにより 1130~1340°C の温度域において大きく改善されるが、低塩基度スラグ(A)のそれは逆に MgO を含有することにより劣化する。MgO 約 2% 含有する中塩基度スラグ(B)は低塩基度スラグ(A)よりわずかに荷重軟化性は良好であるが、温度 1200°C 以上から急激に軟化し、約 1260°C で熔融する。

Fig. 16 は焼成ペレット中の各鉱物相の存在量および開気孔率と、ペレットの高温性状値として昇温速度 10°C/min の条件下での荷重軟化試験より求めた軟化開始温度および 60% 軟化温度さらには高温還元率を対比して示したものである。マグネシオフィライトまたはカルシウムフェライトの生成量が多くなるほど、各高温性状値が良好となる傾向が示され、またマグネシオフィライ

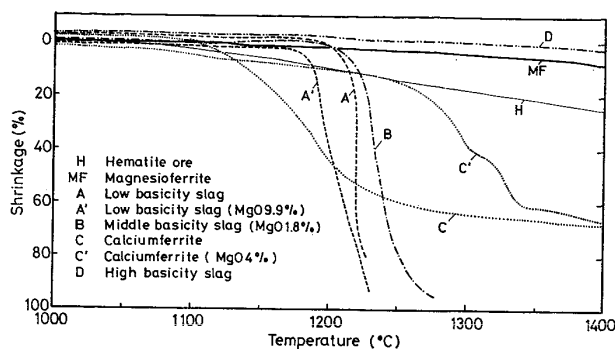


Fig. 15. Shrinkage curves of hematite ore and synthesized minerals.

Table 3. Synthesized conditions of sampled minerals.

Min-eral	Chemical reagent (wt%)					Synthesized	
	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	CaO/SiO ₂	temp. °C	time h
H	99.8					1300	5
MF	90.0			10.0		1300	5
A	30.2	24.3	45.5		0.53	1300	5
A'	24.1	22.5	43.5	9.9	0.52	1300	5
B	15.3	41.7	41.2	1.8	1.01	1300	5
C	78.4	18.7	2.9			1220	5
C'	75.3	17.9	2.8	4.0		1220	5
D	24.3	43.5	31.7		1.37	1300	0.17

H: Hematite ore, MF: Magnesioferrite, A, A': Low basicity slag, B: Middle basicity slag, C, C': Calciumferrite, D: High basicity slag

トが生成せず低塩基度スラグまたは中塩基度スラグの生成が増大する CaO/SiO₂ 比が 0.5 および 1.5 で MgO 1% において、特に高温還元率が極小の値を示している。このように、焼成ペレット中に荷重軟化性の良好なるマグネシオフィライトまたはカルシウムフェライトの生成量が多いほど高温性状も良好となる、単一鉱物の荷重軟化性とほぼ対応した関係が得られている。

5. 結 言

塩基度 0.5, 1.5, 2.0 の組成で MgO 含有量 0~4% (~8%) の範囲で種々調製した 10mmφ のペレットを実験室的に製造して各種冶金性状におよぼす MgO 添加の影響を明らかにした。得られた結果は次の通りである。

(1) 還元率は MgO の添加により CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットでは増大し、CaO/SiO₂ 比が 1.5 および 2.0 のペレットでは焼成温度 1200°C の場合は増大するが焼成温度 1250~1300°C の場合は変化がないか低下する。

(2) ふくれ指数は MgO の添加により、CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットでは MgO 1~2% において 20~45% と高い値を示す場合が多く、MgO 4% において初

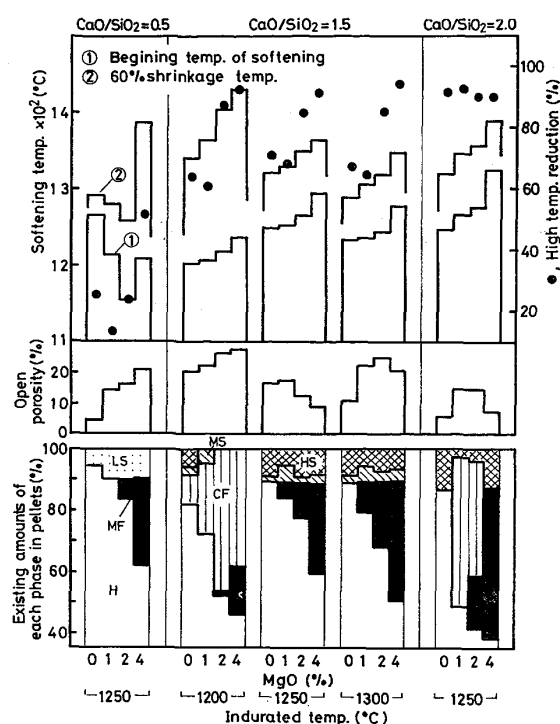


Fig. 16. Corresponding relations between high temperature properties, and open porosity and existing amounts of each mineral phase in indurated pellets. (H : Hematite, MF : Magnesioferrite, LS : Low basicity slag, CF : Calciumferrite MS : Middle basicity slag, HS : High basicity slag)

めて 10~15% へと低下する。CaO/SiO₂ 比が 1.5 のペレットでは低下を示し、CaO/SiO₂ 比が 2.0 のペレットでは CaO/SiO₂ 比が 0.5 のペレットと同様に MgO 1~2% でわずかに高くなる傾向にあるが、ふくれ指数は 10% 以下と低い。

(3) 荷重軟化性状は MgO の添加により改善される傾向にあるが、昇温速度により MgO 添加の効果は異なる。昇温速度 5°C/min においては MgO 添加量の増大に伴って荷重軟化性状は良好となるが、昇温速度 10~20 °C/min においては CaO/SiO₂ 比が 0.5 では MgO 4% 以上、CaO/SiO₂ 比が 1.5 では MgO 2% 以上含有して初めて顕著に改善される。

焼成ペレット中に出現する鉱物相の荷重軟化挙動の測定から、MgO を所定量含有することにより荷重軟化性状の良好なマグネシオフェライトまたは MgO を含有したカルシウムフェライトの生成がなされて高温性状が改善されたものと推察される。マグネシオフェライトの生成が少なく、荷重軟化性の悪い低塩基度スラグおよび中塩基度スラグを多く生成したペレットにおいて特に高温還元率は低い値を示す。

文 献

- 1) 藤田勇雄, 小野田守, 竹中芳通: 水曜会誌, 18 (1977) p. 584
- 2) I. FUJITA, M. ONODA, O. TSUCHIYA, O. SAHEKI, K. TAGUCHI, and I. NISHIDA: Agglomeration '77, Proc. International Symposium on Agglomeration, 2 (1977), p. 803
- 3) K. E. MERKLIN and F. D. DEVANEY: Soc. Min. Eng., AIME Trans. 254 (1960), p. 266
- 4) G. S. VASIL'EV, G. G. EFIMENKO, D. A. KOVALEV, and E. I. SULIMENKO: Steel in USSR, (1971), p. 415
- 5) N. I. PERMINOV, I. A. KOPYRIN, Yu. M. BORTS, and L. S. GRABKO: Steel in USSR, (1972), p. 415
- 6) G. G. EFIMENKO, K. I. KOTOV, I. I. PYSHLEVICH, A. M. ZHAK, and A. I. GURIN: Steel in USSR, (1972), p. 335
- 7) V. P. BRATCHENK, L. Ya. GAVRYUK, N. M. KRYUKOV, A. L. GALATONOV, and F. A. YUSHIN: Steel in USSR, (1972)
- 8) I. A. KOPYRIN and I. F. GRAUR: Izv. VUZ chern. Met., 6 (1974) p. 41
- 9) G. THANING: LKAB NEWS, Special Report. Oct. 1974
- 10) J. C. NIGRO, R. K. ZANL, and C. PRASKY: Soc. Min. Eng., AIME Trans., 254 (1973), p. 328
- 11) B. Björkvall and P. A. ILMON: Rev. Mét., (1976) 6, p. 583
- 12) P. BARNABA: Iron making Proceedings, AIME, 38 (1978), p. 53
- 13) D. E. MORIN, F. CAPPUCITT, C. A. PICKLES, H. U. ROSS, and T. R. MEADOWCROFT: Iron Making Proceedings, AIME, 38 (1978), p. 69
- 14) 土屋 脩, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 65 (1973) 3, p. 349
- 15) 杉山 健, 城内章治, 土屋 脩, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S 100
- 16) 杉山 健, 城内章治, 土屋 脩, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 570
- 17) 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
- 18) 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
- 19) 土屋 脩, 杉山 健, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 13, p. 1830
- 20) E. F. OSBORN and A. MUAN: "Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking", The Pennsylvania state Univ., (1964)
- 21) 松野二三郎: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1499
- 22) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, 59 (1973) 9, p. 1209