

論 文

鉄鉱石 Pellet の焼結機構 (I)*

中村 信夫**・佐藤 豊**

STUDIES ON THE SINTERING MECHANISM OF IRON ORE PELLETS (I)

Nobuo Nakamura and Yutaka Sato

Synopsis:

In the previous paper, (Tetsu-to-Hagane vol. 39(1953) p 297; Nippon Kinzoku Gakkai, 17 (1953) 122;126 the authors described on the agglomerating mechanism of green pellets. This report deals with the sintering mechanism of pellets at elevated temperatures. At first, the authors observed a great difference in the microstructure of a sintered pellets which had contained a little carbon powder before it was roasted in comparison with pellets from the combustion-chamber-type pelletizing furnace. In the former one, there were angular hematite crystals caused by grain growth of magnetite in earlier time of roasting, but the latter was usually constructed with hematite crystals network.

According to this fact, the relation between grain growth of iron oxide crystal and the atmosphere of roasting was very important. And then the authors investigated the phenomena of colour changes of roasted pellets by electron-diffraction, and decided that the colour (dark blue) was only caused by the dissociation of ferric oxide film, and it suggested that the dissociation should have promoted the bonding of each particle.

On the other hand, the separation of water and some amount of basic gangue increased the bonding in the form of a solid reaction.

I, 緒 言

前報¹⁾²⁾においては green pellet の固結機構について述べたが、本報では Pelletizing 法において最も重要な行程である焙焼炉内における鉄鉱石 pellet の焼結機構について観察と実験の結果を述べた。この方面の研究としては Cooke³⁾, Tigerschiöld⁴⁾, Joseph⁵⁾, Ridgion⁶⁾ 等のものであるが結果論的に magnetite あるいは hematite の高温における再結晶機構のみを論じている。しかしながら筆者等の観察によると、第一に通常 magnetite そのものの結晶はわずかな部分のみしか占めず、第二に焙焼炉の型式による差異が顕著であり、第三に焼結は常温をわずかに過ぎたきわめて低温より始発していることであつて、これらの機構は再結晶理論のみからは説明できず、低温から高温への焼結の過程を述べた基礎的な研究が要望されていた。よつて実際焙焼炉作業と机上実験をもとにしてその焼結の挙動を明らかにせんと試みた。

II. 実際焙焼炉内 Pellet の観察

まず、green pellet そのものに 2~3% の炭粉を含

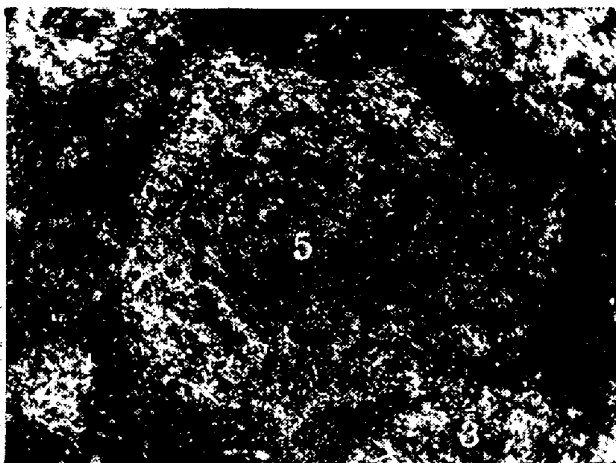
HCl-SnCl₂ etched. ×400(2/3)

Photo. 1. Microstructure of the roasted pellet center contained two per-cent carbon when it was green, showing grain growth of magnetite crystals that were oxidized to hematite.

有せしめて空気によつて焙焼する炉の焼成 Pellet についてみるに、Photo. 1 は FeO 12.72%, Fe₂O₃ 64.17%, SiO₂ 12.20%, Al₂O₃ 6.51, TiO₂ 5.2% の砂鉄 pellet の内心部の反射顕微鏡写真であつて、もとは多角形の連続した白色結晶と、鼠色の matrix からなつていたが、HCl-SnCl₂ 腐蝕によつて matrix の一部は

* 1956 年 10 月本会講演大会にて発表 (一部)

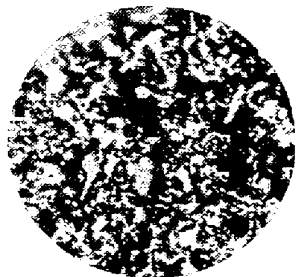
** 日立金属工業株式会社安来工場



Non-etched. $\times 400$ (2/3)
 Photo. 2. Microstructure of former pellets, showing network bonding of hematite in its outer layer.

ピットを形成している。この大部分を占める白色結晶は熱塩酸にも侵されず hematite である。Photo. 2 は同じものの外殻部であつて、連続した不定形 hematite が認められる。このように炭粉混合式焙焼 pellet の特徴は内心部と外殻部とが劇然と区別され、内心部には hematite の巨大な結晶が発達し、かつ常に多くの cavity をもっている。その理由は、当初混入炭粉のため pellet 内部の鉱石粉は強く還元作用を受け magnetite の結晶の成長著しくその後これは冷却時に酸化されるが、初めに発達した magnetite は外観上そのままの形で hematite に移行したものと考えられる。これに反し外殻部は炭粉は急速に燃焼されるために、鉱石粒子そのままの形で酸化され同時に隣接粒子と bridge を形成したものと考えられる。

つぎに、燃焼ガスのみで焙焼する燃焼室式焙焼炉の場合前述のごとき外殻の形成は顕著でなく全面にわたり hematite 粒子の bridge 形成が認められる。この Pellet の一例を示すと Photo. 3 の通りであつて、白色部



Non-etched. $\times 400$ (2/3)
 Photo. 3. Microstructure of the center zone of a pellet roasted in a combustion-chamber-type pelletizing furnace, showing network bonding of hematite.

は hematite であり、これが network を形成している。しかしこの焙焼炉の場合でも、燃焼ガスが還元性になった場合は、Pellet 内に巨大な magnetite 結晶を認めることがあるが、もとより通常の状態ではない。

III. 燃焼ガス雰囲気の影響

上述のごとく、pellet 焙焼時の雰囲気によつて成品の組織に変化があり、その様相を机上実験によつて確かめ、焼結機構の本質を究めんとした。試料は -200 mesh 約 50% の粉碎砂鉄（前述）に 11% の水を加えて混練し $900\phi \times 1,800$ mm の試験用 balling drum で 15mm ϕ の green pellet とし、乾燥後純アルゴンガス、CO ガスおよび空気流中で焼結した。pellet の電気炉装入時の温度 600°C で、所定温度まで 1~2 分で急上昇せしめ 30 分間保持後、炉を平行移動して試料を急冷後供試した。

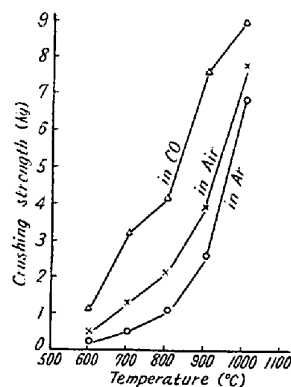


Fig. 1. Relation between sintering temperature and crushing strength of iron ore pellets in various atmosphere. Pellet size: 15mm ϕ . sintering time: 30mn. ore: magnetic iron sand, -200 mesh.

まず耐圧強度の変化をみると Fig. 1 のごとく、還元ガス中加熱体がつとも強度は大で、酸化および中性雰囲気中加熱体がこれについている。これは前述の実際焙焼炉の場合の観察と吻合するもので、還元によつて生成される低級鉄酸化物の活性面が再結晶核の形成および粉の成長に大きく寄与するものと考えられる。空気中加熱は通常燃焼室式焙焼にあたるもので、magnetite 微粒子の酸化に伴う隣接粒子との hematite 結晶による bond 形成が強度上昇の主原因と考えられる。中性雰囲気焼結は化学変化を伴わない結合で、magnetite 結晶の成長や表面張力による塑性流もあるものと思われるが、いずれにしてもこれら結合機構の基底としてなんらかの形における物質移動があり、ここに一種の固体反応機構を考えてもよいと考えている。

IV. 加熱色調変化と焼結機構との関係

鉄鉱石の green pellet を 1000°C 以上に加熱すると強い変色 (dark blue) することは常に経験されるところであり、これは実際操業において、端的に製品の焼結状況を判断する有力な手段であるが、その機構については全く明らかにされていない。酸素気流中においても変色するゆえ酸素の不足でないことは明らかである。これを確かめるべく、純度 98.4% の hematite 試薬を用いて 11mmφ の pellet を作り空气中 600~1200°C に 30 mn 加熱後の色調をみるに 1000°C 附近より変色度合は大きくなっているが、耐圧強度は 800°C を過ぎる頃より急上昇していることは Fig. 2 より明らかである。

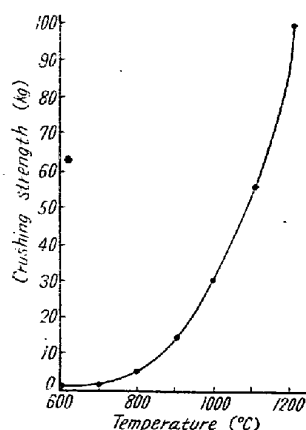
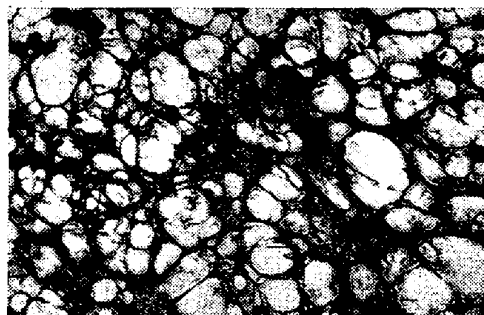


Fig. 2. Change of strength vs. temperature of chemically pure hematite pellets.

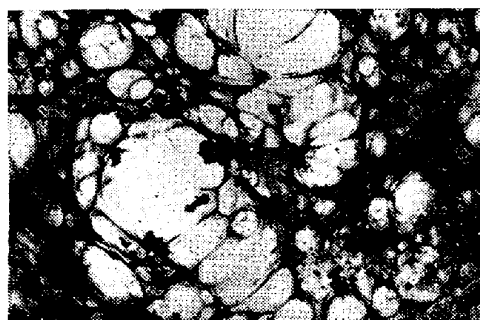
Size: 11mmφ, time: 30mn in air.

図では加熱により径の収縮を補正するため強度 (p) を径 (d) に関して、 $p=0.1507d^{1.512}$ 式に従うとした補正值を示している。800°C における強度増大は結晶成長と関連があると想像し、同一条件で 8 時間加熱したものゝ中 600°C と 800°C の電子顕微鏡写真を示すと Photo. 4, 5 の通りであり、両者の差は顕著である。このような低温での結晶成長は、興味ある事実であつて、これが pellet の強度の上昇と密接な関係にあるのはいうまでもない。つぎに、最も dark blue に変色した 1100°C 焼結体を粉砕して粉末法による X 線廻折の結果は、焼成前後全く変化なく、よつて表皮変色部分のみ集め電子線廻折の結果は、明らかに magnetite の廻折像が認められた。したがつて、この変色現象は供給酸素の不足によるものでなく、また表面反射波の位相差によるものでなく、粒子表皮の ferric oxide の解離によるものと考えられる。この dark blue に変色したものは、より低温焼結の赤褐色のものよりはるかに強度が大きいのは解離



×5000 (2/3)

[Photo. 4. Electron-micrograph of chemically pure hematite pellets sintered at 600°C in air.



×5000 (2/3)

Photo. 5. Electron-micrograph of chemically pure hematite pellets sintered at 800°C in air.

に伴う原子の拡散、結果的に結晶の成長が大きな原因の一つと考えられる。

V. 焼結におよぼす不純物の影響

焼結に際して、酸化鉄、脈石間の熔融または固体反応が起り、焼結強度を増加する方向に働く場合と、逆に酸化鉄同志の bonding が妨げられ、強度は伸びえない場合も考えられる。これを確かめるべく、砂鉄を磁力選鉱し Table 1 のごとく精鉱と尾鉱部分に分け、精鉱に対して尾鉱を 30% まで混合して 900°C で空气中焼結したものゝ耐圧強度の測定結果は Table 2 の通りであつて精鉱純度の高い程 pellet の強度は大きい、これら試料の検鏡結果からも、明らかに酸化鉄同志の相互結合状態のものが強度は大きい。すなわち、尾鉱の主成分をなす SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ 等は ferric oxide との固体反応は余り考えられず、逆に人工的に CaO を添加したものは強度は増加することは当然考えられるところで、これは既に周知の事実になつている。しかし、この種塩基性 binder の添加にも限度があると考えて、ちなみに前述の純 hematite 粉に種々の比率の CaO を添加して、成型圧 1 kg/cm², 7mmφ×10mmL の 900°C, 1h 焼成 pellet の耐圧強度変化を測定すると Fig. 3 の通り

Table 1. Chemical composition of the concentrate and the tailing of the beach iron sand.

Sort	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Concentrate	60.82	22.94	61.45	7.29	4.83	0.86	1.49	1.35	0.14	2.00
Tailing	26.37	8.55	28.19	18.49	10.83	0.86	3.93	3.98	0.11	18.44

Table 2. Relation between mix. ratio of the tailing to the concentrate and crushing strength of pellets.

Roasting time (mn)	Amount of the tailing added (%)						
	0%	5%	10%	15%	20%	25%	30%
10	5.720 kg	4.806	4.260	4.266	4.340	3.328	2.104
20	5.972	5.016	4.370	4.170	3.952	3.664	2.580
30	6.125	5.360	5.016	4.596	4.146	3.964	2.624

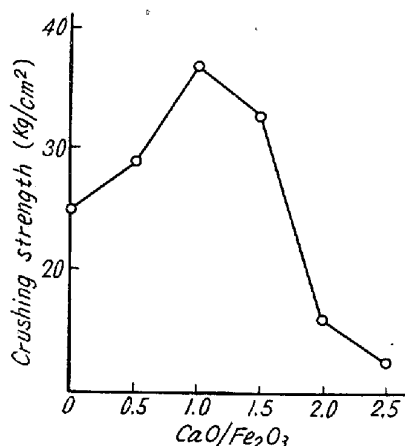


Fig. 3. Effect of CaO binding for the strength of sintered pellets of chemically pure hematite.

であつて、モル比 1:1 のところに最大の効果を示し、それ以上添加しても逆効果を示すことを知つた。

つぎに、特殊な不純物として、green pellet は必然的に結合水をもつており、これが焼結過程に特異な影響を示すことは想像に難くない。いま Table 1 の砂鉄、それに参考までに釜石磁鉄鉱、ズングン赤鉄鉱をそれぞれ -200 mesh に微粉碎し 17mmφ の pellets を作り 100°C で 2h 乾燥したもの、各温度における空气中 1h 加熱体の耐圧破壊強度を示すと Fig. 4 の通りであつてズングン赤鉄鉱は 600°C 附近に、また砂鉄は 500°C 前後にそれぞれ最少強度のピークを有しているが、釜石磁鉄鉱 pellet にはこれに類した現象はとくに見出し得なかつた。この現象が結合水の状況(量および結合状態)と大きな関係があることは、これら試料の中性雰囲気中熱天秤実験より確めたところであり、結合水の脱着に伴う新鮮な結晶面間の表面拡散機構が考えられる。

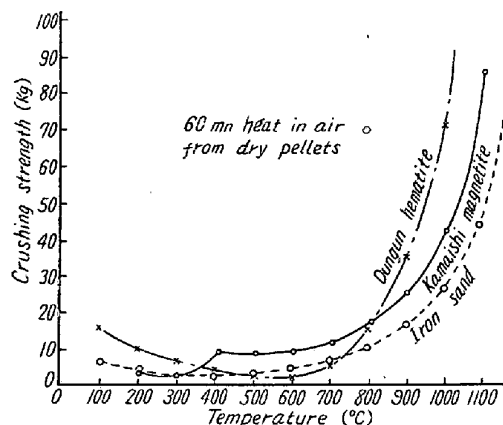


Fig. 4. Change of strength of the pellets during sintering.

VI. 結 言

以上鉄鉱石 pellet の焼結機構に関して、主としてこの機構に関係するであろうと予想される事実について、観察と実験の結果について述べた。すなわち、

(1) 炉内における実際焼結 pellet の顕微鏡観察によつて、green pellet への炭粉混合の有無が、焼結体の構造に大きな差異をもたらすことを知つた。この事実より、

(2) 焙焼焼結中の雰囲気は焼結機構に大きな影響をおよぼすことを知り、机上実験によつて、還元性、酸化性、中性雰囲気焼結体の相異を求め、還元性雰囲気と magnetite 結晶成長の相関性等を確めた。

(3) また、加熱中の青変現象は表皮部の ferric oxide の解離に基くことを電子線廻折により認め、焼結機構の新しい知見を得た。

(4) 最後に焼結におよぼす不純脈石と結合水の影響

を求め、塩基性脈石および結合水の離脱にともなう固体反応結合を示唆した。(昭和 31 年 12 月寄稿)

参 考 文 献

- 1) 著者: 本誌, 39 (1953), 297, 39 (1953), 299,
- 2) 著者: 日本金属学会誌, 17, (1953) 122;126
- 3) S. R. B. Cooke, T. E. Ban: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 193, (1952), 1053

- 4) M. Tigershiöld: Jou. Iron and Steel Inst. 177, (1954), 17
- 5) T. L. Joseph: Blast Furnace and St. Plant, 43, 7, (1955), 745
- 6) J. M. Ridgion, E. Chohen, C. Lang: Jou. Iron and Steel Inst. 177, (1954), 43

マンガンによる熔鉄の脱硫に関する研究 (I)*

(炭素飽和熔鉄中の Mn-S 平衡—その 2)

佐野 幸吉**・井上 道雄**

STUDIES ON THE DESULPHURIZATION OF MOLTEN PIG IRON BY MANGANESE (I)

(Mn-S Equilibrium in C-saturated Molten Iron—Part 2)

Kokichi Sano, Dr.Sci. Michio Inouye

Synopsis:

Refer to Part 1 p. 517 of May, 1957 issue, Tetsu-to-Hagané

IV. 考 察

(1) Mn による脱硫限度

前記のごとく C 飽和の条件下において求めた Mn による脱硫限度は、文献に見られる多くの諸家の測定値に比べるとかなり低い結果が得られたが、彼等の測定はいずれも C 未飽和と考えられるので、本実験結果は C 飽和系における脱硫限度を示すものである。著者等の値とよく一致している W. Oelsen⁹⁾ のものは、詳細がわからないのであるが恐らく C 飽和の条件が確保されているものであろう。おな Si, P などの共存元素を含む場合には後報に譲る。

本実験条件は CO—気圧下における熔鉄を用いたので厳密には溶解酸素の影響が結果に含まれているわけであるが、いずれにせよきわめて低い酸素ポテンシャルであるから一応この影響は無視した。

(2) S の活量係数と Mn-S 平衡

本実験結果を従来の諸家の測定結果と比較することにより、熔鉄中の S の活量の相異が最も大きく脱硫限度に影響をおよぼすことが推察される。そこで本実験条件下において S の活量がいかなるものであるかを考察しよう。本系は Fe-Csat-Mn-S 系の melt である。かよう

な多元系の熔鉄の S の活量係数については, Sherman & Chipman⁹⁾ により詳細な研究がなされている。すなわち 1600°C においてそれぞれ C, Si, Mn, P, Al 等を含む Fe-S-X 三元系熔鉄の S の活量係数は Fig. 4 によつて示され, しかもこれら三元系の S の活量係数 $f_s^{(X)}$ が知れていれば, これらを同時に含む多元系の S の活量係数 f_s は, それぞれの低濃度範囲では Wagner の近似式⁹⁾ を用いて表わすことができる。すなわち本系にこの関係を適用すれば次式で示される。

$$\log f_s = \log f_s' + \log f_s^{(C)} + \log f_s^{(Mn)} \dots \dots \dots (1)$$

ただし f_s' , f_s , $f_s^{(C)}$, $f_s^{(Mn)}$ はそれぞれ Fe-S 二元系, Fe-C-S 三元系, Fe-Mn-S 三元系における S の活量係数を表わし, いずれも無限稀釈溶液を標準状態とする。彼等は 1600°C において直接実験により測定した f_s と (1) 式を用いて計算したそれが比較的濃度の低い範囲内ではよく一致することを示している。(1) 式の各項の適用は厳密には 1600°C に限られるのであるが, 温度が変つた場合いかなる影響を受けるであろうか。本系において f_s に最も大きな影響を与えるものは C であることは Fig. 4 から明らかであるが, $f_s^{(C)}$ を測定した Morris & Buehl¹⁰⁾ の実験結果によれば, C 濃度の高い飽和点近