

622,788,620,186
 (6) 石灰配合ペレットの顕微鏡組織
 について

(石灰配合ペレットの製造に関する研究—I)

神戸製鋼所, 中央研究所

国井和扶・○西田礼次郎・小泉秀雄

On the Microstructure of the Pellets Containing Lime.

(Study of the pellets containing lime—I)

Kazuo KUNII, Reijiro NISHIDA
 and Hideo KOIZUMI.

1. 緒 言

鉄鉱石ペレットに対する石灰添加の影響に関しては、かなり古くから研究が行なわれているが、ペレットの化学的なものよりも物理的性質に主眼がおかれ、強度上昇に効果のあることが認められている¹⁾²⁾。

しかし TIEGERSCHILD³⁾ によると石灰の添加によつてペレットの強度が低下することが認められている。

ペレットに石灰を添加すると焼成温度や SiO₂ の含有量によつて顕微鏡組織がかなり変化するため上記のように異なつた結論が得られたものと考えられる。

そこで石灰ペレットの研究を進めるに当つて先ず顕微鏡組織の変化について検討を行なつたので、その結果について報告したい。

2. 実験方法およびその結果

2.1 Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 系ペレットの顕微鏡組織

実用ペレットの顕微鏡組織の検討に先立つて不純物の極めて少ない Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 系のペレットを化学試薬を用いて調製し組織の本質的な変化過程を調べた。

すなわち、あらかじめ 1250°C × 1hr 焼成-粉砕した Fe₂O₃ 試薬に SiO₂ を 8% 添加したものに塩基度が 0.5, 1.0 および 1.5 になるように CaCO₃ を配合しペレットに成型後 1150~1350°C において焼成した。

これらの顕微鏡組織を Photo. 1 に示す。

塩基度について見ると焼成温度の最も低い 1150°C においては Fe₂O₃ の微細な粒子とその周辺のスラグから成り、Ca-ferrite の存在は認められなかつた。焼成温度が上昇すると Fe₂O₃ 粒子が成長しこれにともなつてスラグ部分が多くなるのみであるが、これはスラグ中に Fe₂O₃ の一部が固溶して行くことを示しているものと考えられる。またいずれの場合においても Ca-ferrite は認められなかつた。

一方塩基度が 1.0 および 1.5 の場合には 1150°C において Fe₂O₃ 粒子、スラグの他に Ca-ferrite が認められ X 線回析によれば CaO·2Fe₂O₃ である。焼成温度が 1200°C 以上になると塩基度が 1.0 のものでは CaO·2Fe₂O₃ が消失し、スラグ化するが塩基度が 1.5 の場合には 1200°C においても CaO·2Fe₂O₃ が認められる。

また塩基度 1.5 のペレットを 1200°C において焼成したところ冷却中に dusting⁴⁾ を生じたが、この事実からスラグ中に 2CaO·SiO₂ の存在が推定される。

このように塩基度 1.0 以上になると Ca-ferrite が生成する⁵⁾、その過程に関して若干の検討を試みた。

すなわち Fe₂O₃ 試薬に CaO を添加したペレットについて Ca-ferrite の生成過程を X 線的に調べたところ、初期段階においては CaO·Fe₂O₃ が認められ、これが CaO·2Fe₂O₃ に変化することがわかつた。

2.2 実用ペレットの顕微鏡組織

先に述べたように石灰配合ペレットの顕微鏡組織の変化について本質的な過程を明らかにすることができたが、実用ペレットにおいては Al₂O₃, MgO 等の造滓鉱物をも含有するため組織の変化過程が異なつてくると考えられるので、2, 3 のペレットについて顕微鏡組織の変化を調べた。

実験に供したペレットは比較的純度の高いアフリカ鉱から製造したもの、かなりの造滓成分を含むゴア C 鉱から製造したものおよび混合原料ペレットである。これらのペレットの原料の化学成分を Table 1 に示す。

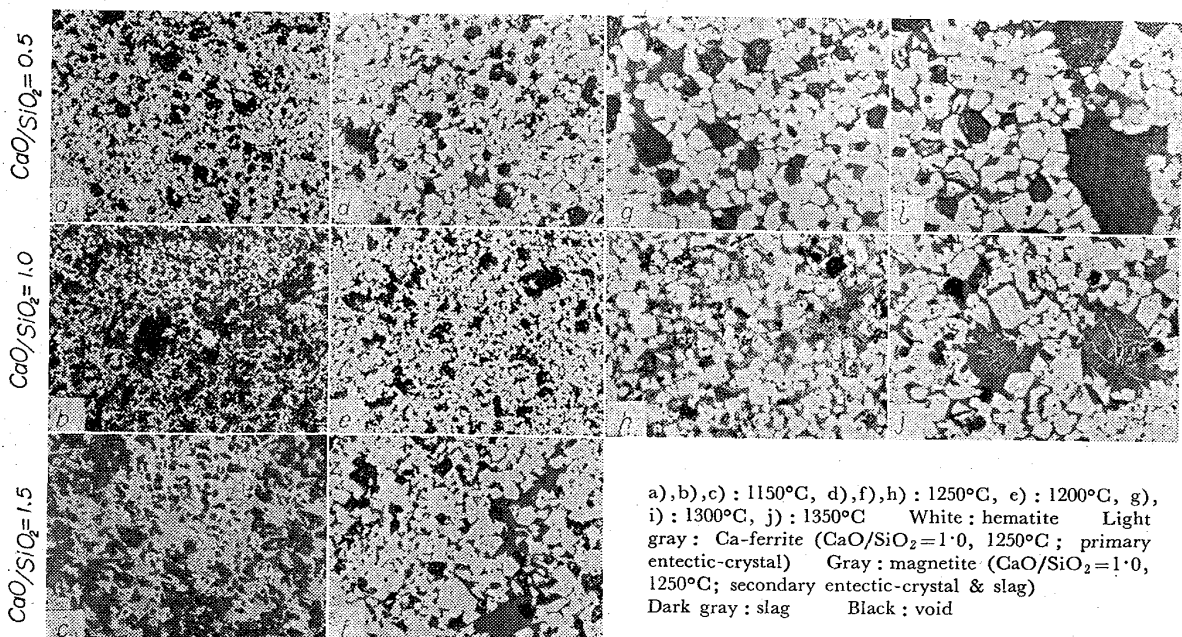
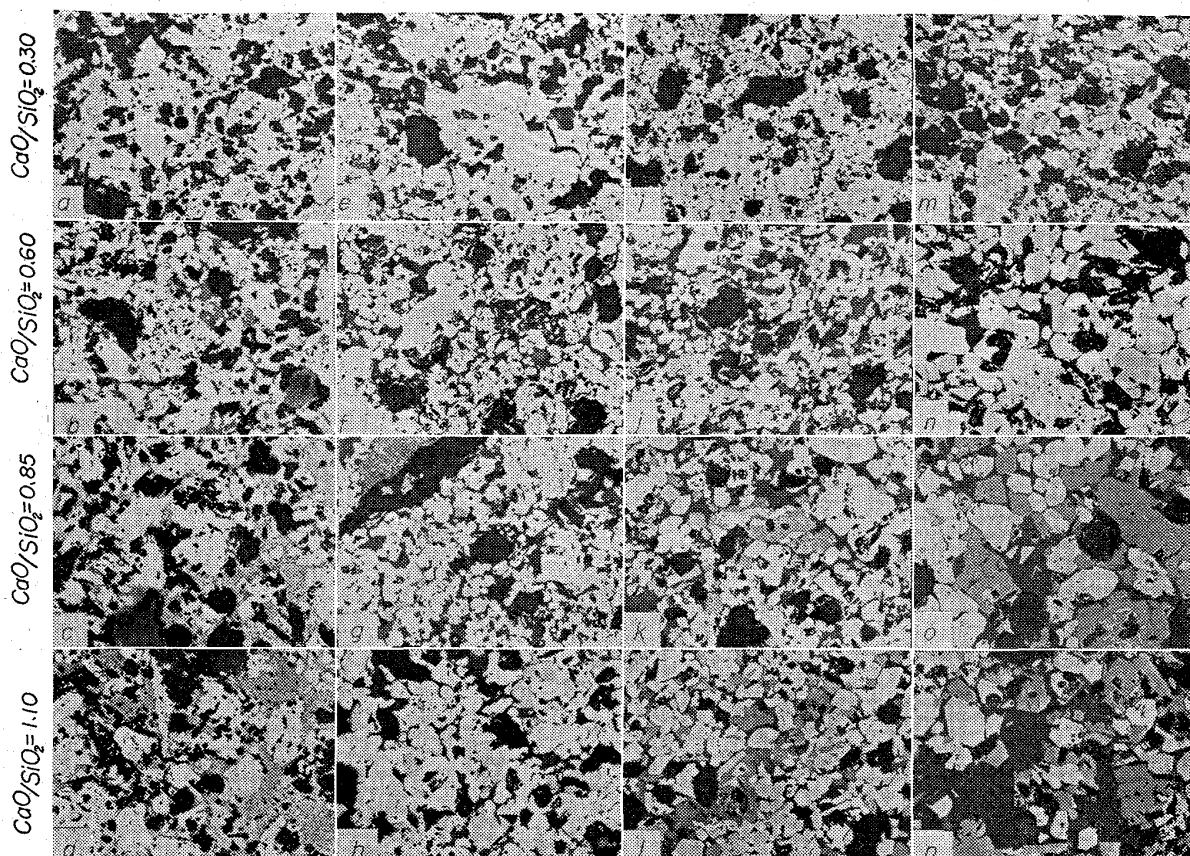


Photo. 1. Microstructure of Fe₂O₃-CaO-SiO₂. ×200 (1/2)



a), b), c), d): 1150°C, e): 1200°C, f), g), h): 1250°C, i), j), k), l): 1300°C, m), n), o), p): 1350°C
 White: hematite White gray: magnetite Gray: Ca-ferrite Dark gray: slag Black: void

Photo. 2. Microstructure of mixed material pellets. ×200 (1/2)

Table 1. Chemical analysis of raw materials (%).

	T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
Africa	64.27	0.35	3.51	0.22	0.37	2.38
Goa C	55.40	2.32	5.60	0.12	0.79	8.07
Mixed M.	60.81	13.47	4.66	0.95	1.01	2.19

それぞれの原料に石灰石を塩基度が 0.5~1.5 になるよう配合し、1150~1350°C の範囲において焼成した。Photo. 2 に代表例として混合ペレットの顕微鏡組織を示す。

これらのペレットの顕微鏡組織の変化は本質的には先に述べた Fe₂O₃-CaO-SiO₂ 系の場合と変りはないが、次のような点が異なっている。

まず Ca-ferrite の挙動であるが、実用ペレットにおいてはいずれも低温においては CaO·Fe₂O₃ として存在し、1200~1250°C において CaO·2Fe₂O₃ に変化する。このように先の純系に比べて CaO·2Fe₂O₃ の変化がおくれてくるのがわかった。

一方 CaO·2Fe₂O₃ のスラグ化は一般に CaO 配合量ならびに塩基度の上昇とともに高温側にずれる傾向が認められている。また実用ペレットにおいてはマグネタイトの存在が見られ、その発生点は塩基度の上昇とともに明らかに低温側にずれることが確認された。

2, 3 のカルシウムフェライトならびにスラグの形態に

ついて上記のようにペレット中に存在する Ca-ferrite は CaO·Fe₂O₃ および CaO·2Fe₂O₃ が主体であるが、焼成温度によつて存在形態が変つてくることが認められた。

Photo. 3 は代表的な Ca-ferrite ならびにスラグを示したものであるが、A は低温焼成において見られる典型的な CaO·Fe₂O₃ で微細結晶の集合体であり、B は高温焼成の場合に認められる CaO·2Fe₂O₃ で焼結鋳に見られるような短冊型のものである。

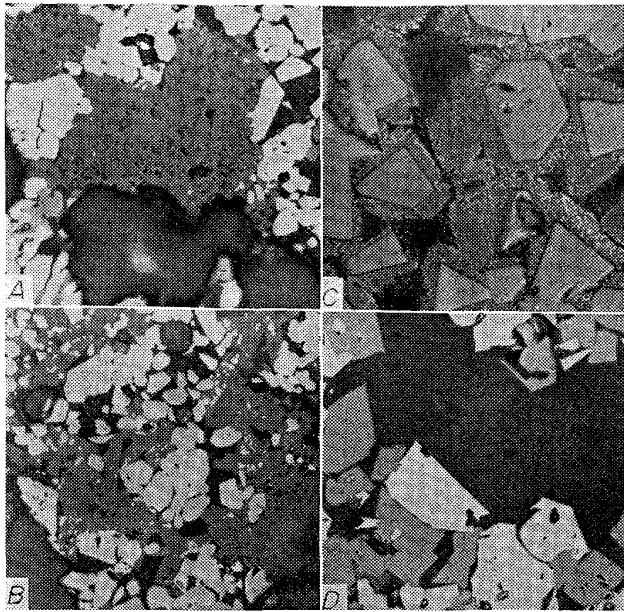
C は高温生成スラグの凝固過程の一例と考えられるもので、これによると焼成時にヘマタイトの一部がスラグ化することが想像される。

また D は塩基度の高いものを高温焼成した組織で、マイクロアナライザーによつてスラグ部分を調べ、Ca, Si, Al, Fe の存在が認められた。

3. 総括

以上の結果から石灰配合ペレットの顕微鏡組織を整理検討した。塩基度が 0.5 以下では通常の酸性ペレット同様ヘマタイト結合が主体であり、焼成温度の上昇にしたがいヘマタイト結合が強化される。また若干のスラグも生じヘマタイト粒子間を埋めている。

塩基度が 0.5 以上になると 1150°C でヘマタイト結合はほとんど認められず代つて Ca-ferrite が生じる。Ca-ferrite は最初は微細結晶の CaO·Fe₂O₃ であるが焼成の進行とともに CaO·2Fe₂O₃ に変化する。この Ca-ferrite は塩基度 1.0 では 1200°C、塩基度 1.5 では 1250°C で



A $\times 400$ (1/2) Initial Ca-ferrite ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.85$, 1200°C , Mixed Material), White: hematite, White-gray: magnetite, Gray: Ca-ferrite ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), Dark-gray: slag
 B $\times 400$ (1/2) Final Ca-ferrite ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.85$, 1250°C , Mixed Material), White: hematite, Gray: Ca-ferrite ($\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$), Dark-gray: slag
 C $\times 1000$ (1/2) Slag with entectic-crystals ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$, 1250°C , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$), Dark-white: hematite, Dark white lamina: primary entectic-crystal ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2CaO-SiO}_2$), Gray-lamina: secondary entectic crystal ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), Gray: primary slag (super cooled, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-3CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$), Dark-gray: final slag (super cooled, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$)
 D $\times 400$ (1/2) Slag ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.10$, 1350°C , Mixed Material) White: hematite, White-gray: magnetite, Gray: gehlenite, Dark-gray: slag

Photo. 3. Microstructure of Ca-ferrite and slag.

ほぼスラグに変わり焼成温度の上昇にともなつて焼結鉄類似のスラグ結合組織に変化する。

一般にマグネタイトの発生および大量のスラグが生成する温度は塩基度の上昇により低温側へずれる。またマグネタイトの発生は純系と実用ペレットとの間には、かなりの相異が認められ第3成分の MgO , Al_2O_3 等の影響がうかがわれる。

次にペレットにおける Ca-ferrite およびスラグの生成消滅過程について若干の考察を行なうと塩基度 0.5 以下では Ca-ferrite が存在せず若干のスラグの存在が認められることから、まず大部分の SiO_2 は CaO と SiO_2 の固体反応より Pseudo-wollastonite が生じ、塩基度 0.5 以上では Pseudo-wollastonite 生成に対し過剰の CaO が存在するのでこの CaO は Fe_2O_3 との固体反応により $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ を生じるが、さらに $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ は Fe_2O_3 との固体反応により最終的な $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に変化する。 1200°C 前後で Ca-ferrite は液化しペレット内部を流動し残留した SiO_2 と先に生じた wollastonite などのスラグ組織と反応し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系状態図⁶⁾における $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{Si}_2\text{-SiO}_2$ の共融スラグが生成される。また、このスラグは温度が上昇するにしたがい Fe を固溶する。焼成後の冷却時に上記のスラグはまず Fe を遊離するが、この Fe はスラグ近傍に存在していたヘマタイトを核として晶出していく。このためスラグ

近傍のヘマタイトは特に自形化がいちじるしい。しかし通常は過冷が起こり、Fe を完全に遊離できないため高温において生成したスラグにはマイクロアナライザーで検出されるように Fe 含有が認められたり、一部には gehlenite として晶出したりするものと考えられる。またこのスラグは高温になると酸素ポテンシャルが低下するため Fe 分はマグネタイトとして晶出することもある。過冷現象がほとんど認められないと思われる Photo. 3C の場合にはまずヘマタイトが自形化した後 Fe_2O_3 と $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の偏共晶反応を呈し、残りはスラグとなると考えられる。この事実は前記説明の正しいことを裏付けているものと考えられる。このように Ca-ferrite やスラグの生成消滅は基本的には $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ 系の状態図に従うことが明らかである。

4. 結 言

今回の実験によつて石灰石配合ペレットの顕微鏡組織は焼成温度によつて Ca-ferrite, ヘマタイトならびにスラグ結合が現われることが判明したが、これらの結合組織の物理および化学的性質はかなり相異なるものと考えられるところからペレットの品質におよぼす焼成条件の影響は単一組織に近い酸性ペレットに比べ大きいものと想像される。

また高炉装入物として秀れた石灰配合ペレットを製造する場合、いかなる組織がもつとも好ましいかという点を明らかにする必要があるものと考えられる。

文 献

- 1) COOK & BRANDT, R. E.: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 193(1952) p. 1223
- 2) BAN, T. E. & ERICK, L. J.: Mining Eng. Aug., (1953) p. 803
- 3) TIEGERSCHÖLD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), May (1954) p. 13
- 4) SMITH, D. K. MAJUMDAR, A. J. & FREDORDWAY: J. Amer. Ceram. Soc., 44 (1961) p. 402
- 5) PHILLIPS, B. & MUAN, A.: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) p. 417

622,788; 622,341.1-188 (7) ペレットのスラグ結合機構に関する研究

八幡製鉄, 東京研究所

理博 近藤 真一・松本龍太郎

○佐々木 稔・中沢 孝夫

Study on the Slag Bonding Mechanism in Firing of Pellet.

Dr. Shinichi KONDO, Ryutaro MATSUMOTO, Minoru SASAKI and Takao NAKAZAWA.

1. 緒 言

最近わが国において高炉装入原料としてペレットが広く使用されるにつれて、高強度で被還元性の良好なペレットがよく要求されるようになってきた。このような要請からわれわれは焼成過程におけるペレットの結合機構を解明し、高強度で被還元性の良いペレットを製造す