

A  $\times 400$  (1/2) Initial Ca-ferrite ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.85$ ,  $1200^\circ\text{C}$ , 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 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.85$ ,  $1250^\circ\text{C}$ , 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 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$ ,  $1250^\circ\text{C}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ ), 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 ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.10$ ,  $1350^\circ\text{C}$ , 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  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{SiO}_2$  は  $\text{CaO}$  と  $\text{SiO}_2$  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  $\text{CaO}$  が存在するのでこの  $\text{CaO}$  は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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。 $1200^\circ\text{C}$  前後で Ca-ferrite は液化しペレット内部を流動し残留した  $\text{SiO}_2$  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<sup>6)</sup>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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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つ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

る条件を明らかにすることを目標にして研究をすすめた。

さてスラグ結合ペレットは、ヘマタイト結合ペレットに比べて被還元性や熱間強度などの点からあまり好まれないにもかかわらず、実際に製造され使用されているものの中にはこれが意外に多い。そこでいくつかの鉱石について造滓剤を使わずに焼成試験を行なった結果、次のことが明らかになった。すなわちスラグ結合になる鉱石では、焼成過程で融点の低いスラグが生成し液相スラグによつて焼結がすすむが、その低融点スラグの生成にはイ) 随伴する脈石鉱物の中に低温から融液を発生する場合、ロ) 脈石鉱物の中の特定の成分が酸化鉄を還元してその還元生成物を脈石鉱物がとりこみ低融点のスラグを生成する場合の2つがあることがわかった。後者はマルコナ鉱石(赤鉄鉱質)で見られたものであるが、これまで知られていないスラグ結合機構なので、ここで報告することにしたい。

2. 実験試料および方法

2.1 原料鉱石の鉱物組成

使用したマルコナ鉱石は、マルコナ鉱床の酸化帯から採掘される赤鉄鉱質のもので、高炉直接装用として入荷したものである。使用鉱石は Table 1 に示されるように鉄品位のやや低いものである。顕微鏡観察では、マグネタイトの地の中にヘマタイトが亀裂や空孔の周囲にあるいは Widmann-stätten 模様状に出ているのが見られた。

このマルコナ鉱石に随伴する脈石鉱物はほとんどが角閃石類で、種々の測定から陽起石  $2CaO \cdot 5(Mg, Fe)O$ 。

Table 1. Chemical composition of raw Marcona ore.

T. Fe	FeO	as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	as Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
58.17	6.52	61.42	21.02	1.61	2.03	0.69	5.53

Table 2. Chemical composition of amphibole in Marcona ore.

CaO	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Sum
13.41	22.74	2.87	2.97	56.54	98.44

Table 3. Size distribution of Marcona ore for balling.

a) Result of screen analysis

Mesh	150~200	200~270	270~325	-325	Sum
%	7.0	28.7	13.2	51.1	100

b) Result of sedimentation analysis of -325 mesh fraction

$\mu$	~40	40~30	30~20	20~10	-10
%	5.6	11.2	16.0	10.6	7.7

$4SiO_2 \cdot 2H_2O$  に近いものと同定された。酸化鉄を混えないように注意深く採取した脈石鉱物の組成を、Table 2 に示す。状態図から推定すると、この鉱物から最初の融液が発生するのは 1250°C 前後、鉱物が完全な融液になるのは 1300°C 以上と考えられる。

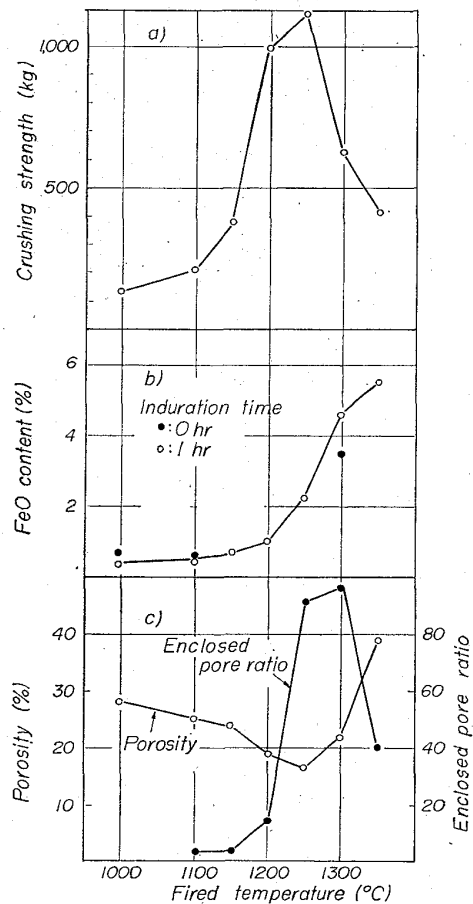
2.2 ペレットの造粒および焼成法

造粒は直径 25 cm の結晶皿に粉鉱石と水を適時添加し、結晶皿を手でまわしながら行なった。ボールの直径は 15~16 mm にそろえてつくつた。原料粉鉱石の粒度分布は Table 3 に示す通りである。

乾燥したペレットは、15 コを横型反応管に装入して 100 cc/min で空気を導入しながら昇温し、所定温度で 1hr 保持して焼成した。昇温には 1.5~2hr を要した。この報告では昇温速度を変えた焼成実験の結果については省略するが、焼成保持温度が 1200°C 以下では昇温速度はペレットの性質に影響がなかつた。

2.3 ペレットの比重測定法

見掛け比重は学振で提案されている水銀法りによつた。閉鎖空孔(外部に対して閉じられた空孔)を含んだペレットの比重  $d_c$  は、*n*-ブチルアルコールのはいつた比重瓶にペレットを数コ入れ、減圧して閉鎖空孔中の空気と比重液を完全に置換したあとで測定した。真比重  $d_t$  はペレットを -325 mesh に粉砕し、比重液には同様に *n*-ブチルアルコールを使用して測定した。閉鎖空孔率は  $d_c$  と  $d_t$  から算出した。



a) Crushing strength b) FeO content  
c) Porosity and enclosed pore ratio  
Fig. 1. Properties of fired pellet.

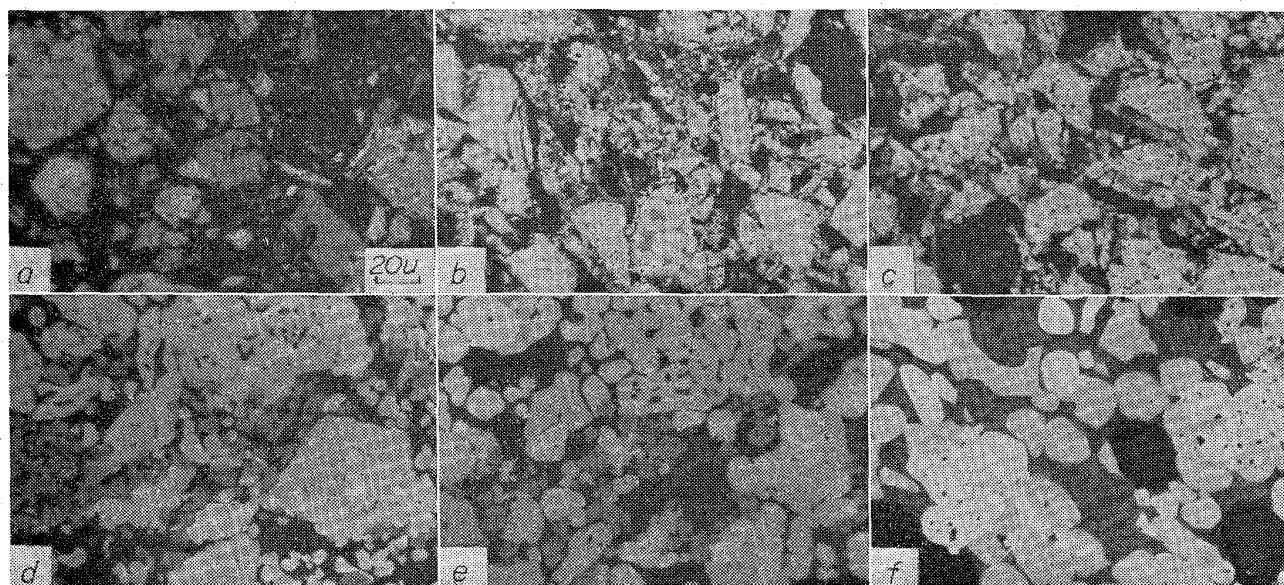


Photo. 1. Microstructure of fired pellet.

3. 実験結果および考察

3.1 焼成温度とペレットの性質

焼成ペレットの諸性質を Fig. 1 に一括して示した。

まずペレットの圧壊強度をみると、1100°C ですでに 200 kg とかなりの強度を有するが、1150°C から強度は急激に増大し、1250°C では実に 1100 kg に達している。ところが焼成温度がそれ以上になるとペレットの強度は低くなり、1350°C では約 400 kg になつてしまう。

つぎに焼成ペレットの FeO 変化をみると、乾燥ボールで 6.52% あつたのが昇温過程で酸化されて 1000°C および 1100°C の保持時間ゼロではそれぞれ 0.6, 0.4% にすぎないが、焼成温度が高くなるにつれてペレット中の FeO は次第に増え、1250°C では 2% を越し、1300°C ではさらに増えて 4.6% になつている。酸素ガスを流して焼成した場合でも FeO の増加は同じで、1300°C ではペレット中の FeO は 3.8% であつた。窯業の方では、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO の混合粉末を酸化雰囲気中で焼成したときに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が MgO で還元される<sup>2)</sup>ことが確かめられているが、このマルコナ鉱石のペレットの場合は、随伴する角閃石類の中に相当量の MgO が含まれているので、この鉱物中の MgO 分が焼成過程で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を還元したと考えざるを得ないであろう。

さて気孔率は、1250°C までは次第に下がるが以後また増大しており、ペレットの強度とはよく対応している。閉鎖気孔率は 1250°C で 90% になるが、1350°C では急激に減少しているのが注目される。

3.2 焼成過程での鉱物粒子の変化

各焼成温度におけるペレットの顕微鏡写真を Photo. 1 に示した。

1100°C 以下では鉱物粒子には目立つた形状変化はないが、1150°C になると微細粒子は急激に減少し、その代りに微細な酸化鉄と脈石の凝集粒子が現われる。この凝集粒子は粗い粒子間の橋渡しをしている。

1200°C では組織はずつかり変わり、マグネタイト粒子の出現と、凝集粒子の中でのヘマタイトの粒成長および

Table 4. Results of X-ray microanalysis of gangue particle of 1200°C- and slag of 1350°C-fired pellet.

	CaO	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Sum
Gangue particle	16	15	4.5	1.0	42	79
Eutectic crystals of slag	15	1.6	18	1.5	41	78
Primary crystals of slag	content of Mg ≫ that in entectic					

粗いヘマタイト粒子の小結晶への分割が特徴的である。ヘマタイトの結晶のこれらの変化は、液相スラグを介しての溶解析出による粒成長および液相スラグによる粒界破断の結果であり、1200°C でスラグ融液の発生していることは明らかである。しかしペレットを薄片にして調べてみると、粗い脈石粒子はもとの繊維状構造を残しており融解した跡は認められないので、上のスラグ融液の発生は酸化鉄粒子と接触している付近でのみ起つていると考えられる。

1250°C ではスラグに取囲まれたマグネタイト小粒子が非常に多くなるとともに、ヘマタイト結晶の成長と粗いヘマタイト粒子の分割がさらに進んでいるのがわかる。

1300°C ではマグネタイト粒子はより大きくなる一方、ヘマタイト結晶は大きさが平均化されてくる。スラグ中には角閃石の形骸が残っているのので、脈石の融解はこの温度でも完全ではない。

1350°C ではマグネタイト粒子はさらに増えている。スラグ中には冷却過程で初晶として晶出したと思われる樹枝状結晶が見られるが、薄片で観察すると暗赤色透明で光学等方の鉱物である。

さて 1200°C での粗い脈石粒子と 1350°C でのスラグを X線マイクロアナライザーで分析した結果が Table 4 である。脈石粒子とスラグ共晶部はともに 2~3μ の微結

晶からなる不均一相なので、マイクロアナライザーの定量性は悪い。この1200°Cの脈石粒子の分析値をTable 2に示した角閃石鉱物のそれと比較すると、重い方の元素のCaとFeではほぼ一致しているのでこの脈石粒子は代表的なものと考えてよいであろう。つぎに脈石粒子とスラグ共晶部の分析値を比べてみると、後者ではMgOが少なくFeOの多いことがわかる。またスラグ中の初晶の樹枝状鉱物からは、定性分析で共晶よりも多くのMgが検出されたので、この鉱物はmagnesian-ferriteと推定した。これらの結果から、角閃石類の脈石粒子はFeOあるいはFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と反応してスラグを形成することがわかった。

### 3.3 結合強化機構について

これまで述べてきた結果から、この赤鉄鉱質のマルコナ鉱石ペレットの結合強化機構は次のように考えられる。

随伴する角閃石類の脈石鉱物にはかなりのMgOが含まれているが、このMgOの作用によつて脈石粒子に接触する酸化鉄は焼成過程で還元される。さらにこの還元生成物は脈石粒子と反応して低融点のスラグをつくる。1100°C以下ではヘマタイト結合であるが、1150°Cになると生成スラグはかなり動き易くなり、微粒の酸化鉄と脈石は結合してより大きな凝集粒子をつくる。この凝集粒子が粗い酸化鉄粒子を結びつけるのでペレットの強度が向上する。1200°Cでは接触部でできたスラグは融液となり、液相スラグによる焼結がすすむのでペレットは大きく縮み、強度はいちぢるしく高くなる。一方空孔もほとんど開空孔になっている。したがってこれはスラグ結合ペレットとしては非常にのぞましい構造であるといえる。1250°Cでは酸化鉄の還元がすすみ、スラグ融液が増えるためペレットの全体にわたつて液相焼結が進行する。強度はさらに向上するが、空孔の大部分は閉鎖空孔になる。1300°Cではスラグ融液は急速にペレットを被覆してしまい、酸化鉄が還元されてできる酸素ガスがペレット内部に閉じ込められて大きな空隙を形成する結果、ペレットの強度は急激に低下する。1350°Cでは内部の酸素ガスが被覆したスラグを打破つて脱出するためペレットに亀裂が入り、強度はさらに低くなる。

### 4. 結 言

造洋剤を加えなくてもスラグ結合になるペレットは、原料鉱石中の脈石鉱物が低温で融液を発生したり、あるいは脈石鉱物中の特定の成分が酸化鉄を還元してその還元生成物と脈石鉱物が反応し低融点のスラグをつくつたりして、熔融スラグによる液相焼結が起るものである。

角閃石の脈石鉱物を随伴したマルコナ鉱石(赤鉄鉱質)のペレットでは、焼成過程で角閃石中のMgOが接触する酸化鉄を還元してスラグをつくり、1200°C以上では液相のスラグによつて焼結がすすむ。一方ペレットの強度は1250°Cで最高になり、以後急激に低下するが、これは生成する酸素ガスがスラグに包まれたり、あるいはスラグを打破つてペレットに亀裂をつくるのが原因であることがわかった。

### 文 献

- 1) 石光:「ペレットの見掛け比重測定法(案)」, 学振 54 委, 911
- 2) B. PHILLIPS, et al.: J. Am. Ceram. Soc., 44 (1961), p. 169

## 622 341.1-188 (8) マルコナペレットの性状調査

八幡製鉄, 技術研究所

工博 石光 章利・工博 井田 四郎  
鈴木 明・○仲田 泰三

Studies on Properties of Marcona Pellet.

Dr. Akitoshi ISHIMITSU, Dr. Shirō IDA,  
Akira SUZUKI and Taizō NAKATA.

### 1. 緒 言

高炉原料としてのペレットの使用が増加するにつれていきおい輸入ペレットに依存することになるが、輸入ペレットは産地が遠方にあるといった関係もあつて、その製造条件を正確に知ることは難かしい。

しかしながら、高炉操業が高度に自動化するすうせいにある今日、ペレットの性状を単に消極的な立場で捕えるのでは、原料の変動を高炉自体の変動として受けいれなければならないと、操業管理に支障をきたすことになる。

当所では、このような立場から、入荷原料に対して詳細な性状調査を行なう一方、一歩進めて積極的に成品に対する要求を生産者に伝えている。

以上の考え方に基ずいて、マルコナペレットについて同主旨の試験を実施したので報告する。

### 2. M社における試験結果

当所への送付試料は、1週間ごとにM社から送られてきたもので、1回の送付量は約2kgである。

本報は、1965年1月から同年6月までの約6カ月間に送られてきた試料に関するもので、供試料個数は24コである。上記24コの試料に対して当所では種々の性状試験を行なつたが、それらの結果は後述することにしてM社で当所への送付試料と同種の試料について行なつた試験結果について述べる。

Fig. 1はM社の試験結果であるが、結果を簡単に整理すると次のとおりである。

(1) 原料に関しては、-325 mesh は約68%、ブレン指数は約1300 cm<sup>2</sup>/g で比較的よく管理されている。

(2) ベントナイト添加量は、前半の4~6%程度から、後半の3~4%程度まで漸減している。

(3) タンブラー強度(+1/4 inch) は平均約94%で、クラッシュ強度は平均約240kgである。

以上のことから、マルコナペレットは原料面でのバラツキは比較的小さく、また常温強度に関しても特に問題は認められない。

### 3. 当所における性状試験結果

Fig. 2は当所に送付された24コの試料の性状試験結果である。結果を簡単に整理すると次のとおりである。

(1) 成品のFeO含量は平均約1.5%であるが、前半の約2%から後半の1%程度まで低下している。

(2) 常温のフラッシュ強度は平均約200kgで、M社の結果より幾分低い値を示すが、強度的には特に問題はない。

(3) 還元後の強度は平均約40kgで、前半の20~40kg程度に対し、後半は40~60kg程度で、後半になつて幾分強度が向上している。

(4) 還元によるスウェリングは平均約10%である。