

---

 論 文
 

---

 ある種のペレットにおける特異な  
 スラグ結合機構について\*

佐々木 稔\*\*・中沢孝夫\*\*・近藤真一\*\*\*

 On the Special Slag Bonding Mechanism in the  
 Pellets of Some Sorts of Ores

Minoru SASAKI, Takao NAKAZAWA and Shinichi KONDO

## Synopsis:

In spite of adding no flux to the raw materials, the pellets of some kinds of ores were beoded with low melting slags by firing under an oxidizing condition. These slag formations were assorted into two cases. As seen in Marcona pellets of both hematite and magnetite ores, one was caused by the reaction between the gangue mineral and ferrous oxide, dissociated from ferric oxide by the promoting effect of MgO in actinolite. The firing temperature changed the volume and fluidity of the liquid slag and brought about the various forms of bonding. At nearly 1150°C the aggregates of the fine gangue and iron oxide particles combined the coarse ones, at 1200°C the liquid slag was formed at the contact points between the coarse gangue and iron oxide particles and combined them firmly, and above 1200°C the liquid phase sintering proceeded predominantly in the pellet.

The other occurred typically in the firing of the pellet of Hanaoka pyrite cinder. Up to 1050°C the porous ore particles were bonded with hematite. Above 1100°C, however, the molten slag formed from the gangue minerals (as sericite, chlorite etc) combined firmly the iron oxide particles.

In high temperature range the porosity of these pellets were increased by the gases generated in the thermal decompositions of ferric oxide in Marcona pellets and of calcium sulfate in Hanaoka.

(Received 20 June, 1967)

## 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伴い、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よいペレットを製造する条件を明らかにすることを目的として研究をすすめてきた。

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のであるが、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、いく種かの鉱石について造滓剤を加えずにペレットをつくり焼成試験を行なったところ、十分な酸化条件で焼成したにもかかわらず

スラグ結合になるものがあり、しかもその結合機構には2種あることがわかった。これらは従来まったく知られていないものなので以下に報告したい。

## 2. 実験試料および方法

## 2.1 原料鉱石の鉱物組成

赤鉄鉱質のマルコナ鉱石は、鉱床の酸化帯で採掘される塊状のものであるが、試料鉱石は Table 1 に示したように鉄品位がやや低く、脈石がかなり多い。顕微鏡下では、地はマグネタイトであるが、難溶ヘマタイトと空隙あるいは亀裂周辺の風化ヘマタイトの方がより多く観

 \* 昭和41年4月、10月本会講演大会にて発表  
 昭和42年6月20日受付

\*\* 八幡製鉄(株)東京研究所

\*\*\* 八幡製鉄(株)東京研究所 理博

Table 1. Chemical composition of raw ores.

Ore	T.Fe	FeO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	(Na, K) <sub>2</sub> O
Marcona*	58.17	6.54	5.53	0.69	1.61	2.03	—
Hanaoka pyrite cinder	61.39	2.60	5.50	0.96	0.47	0.37	0.45

\* hematite ore

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

察される。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  $2\text{CaO} \cdot 5(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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化学組成を Table 2 に示したが、この鉱物から融液の発生する温度を状態図を使つて検討した結果、1250°C 付近から出はじめて、1300°C 以上で完全な融液になると推定された。

一方、花岡硫酸滓は黒鉱の硫化鉄浮選精鉱を焙焼したものであるが、顕微鏡下で見られる脈石鉱物は石英と変質した石膏だけである。しかし、元鉱の浮選精鉱には石英と石膏のほかにセリサイト  $(\text{K}, \text{Na})_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、モンモリロナイト  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、緑泥石の相当量が随伴しているの、当然これらの焙焼物も硫酸滓に入つていると考えなければならない。試料硫酸滓の化学組成を Table 1 に示したが、これからも上述の脈石の存在を推定することができよう。これらの脈石鉱物から最初の融液が出るのは 970~80°C (セリサイトから) であり、脈石の大部分が融液になるのは状態図から推定して 1100°C 以上と考えられる。なお、未燃焼の硫化鉄がかなり含まれているが、ペレットの焼成過程では比較的低温域で脱硫が起こつて結合機構には影響を与えないから、とくに考慮する必要はない。

## 2.2 造粒および焼成方法

原料の粉鉱石は、マルコナ鉱石は塊鉱を粉砕したものであり、硫酸滓は焼鉱そのままと摩鉱したもの 2 種類である。これらの粒度分布は Table 3 に示すとおりである。

造粒は直径 25cm のディスク型ペレタイザーで水を滴下しながら行ない、試料の生ペレットは直径 15~16mm にそろえた。

乾燥したペレットは 15 個を磁製ボートにのせて横型反応管に挿入し、空気を毎分 100cc 以上流しながら 1.5~2hr かけて昇温して、所定温度では 1hr 保持し焼成を

Table 3. Size distribution of ores for balling.

a) Result of screen analysis

Ore	Mesh				
	150 ~200	200 ~270	270 ~325	-325	Sum
Marcona	7.0	28.7	13.2	51.1	100
Pyrite cinder	30.2	52.2	4.8	13.0	100.2
Pulverized pyrite cinder	0.2	3.8	6.6	89.4	100

b) Result of sedimentation analysis of -325 mesh fraction

Ore	$\mu$				
	~40	40~30	30~20	20~10	-10
Marcona	5.6	11.2	16.0	10.6	7.7
Pyrite cinder	3.1	2.7	2.6	2.2	2.4
Pulverized pyrite cinder	12.6	15.1	17.9	18.3	25.5

行なつた。焼成時間を十分に長くつたのは、焼成温度とペレットの焼成組織との関係を調べて結合機構を解明することを目的としたからである。

## 2.3 ペレットの比重測定法

見かけ比重  $d_a$  は学振で提案されている水銀法によつた。閉鎖気孔 (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入った比重瓶にペレットを数個入れ、減圧して閉鎖気孔中の空気を比重液で完全に置換したあとで求めた。真比重  $d_t$  はペレットを -325 mesh に粉砕して同様の方法で測定した。 $d_a$ 、 $d_c$ 、 $d_t$  から気孔率および閉鎖気孔率 (全気孔に対する閉鎖気孔の割合) を算出した。

## 3. 酸化鉄の熱解離が促進されて起こるスラグ結合

これは MgO 分を多く含む陽起石を随伴したマルコナ鉱石で顕著に現われたものであり、以下に各焼成条件におけるペレットの性状と鉱物粒子の変化、および結合機構について述べる。

### 3.1 焼成温度とペレットの性質

焼成ペレットの圧壊強度と気孔率を Fig. 1 に一括し

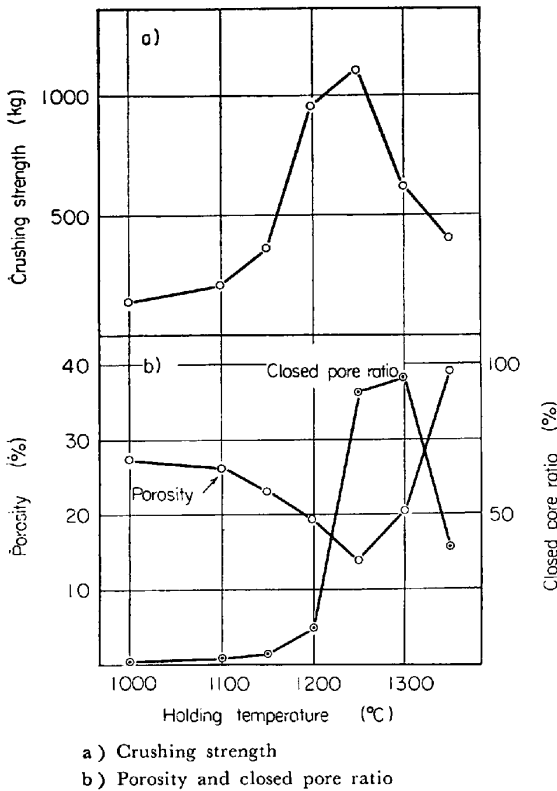


Fig. 1. Properties of fired pellets of Marcona ore.

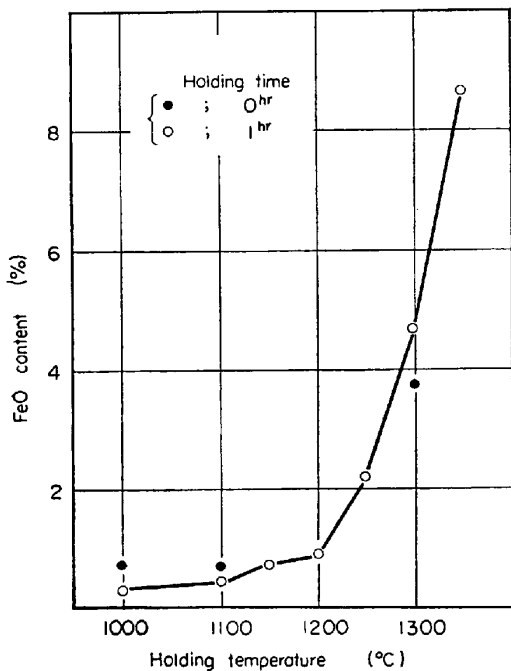


Fig. 2. FeO content of fired pellets of Marcona ore.

て示した。

ペレットの圧壊強度は 1100°C ですでに 200 kg とかなりの強度を有するが、1150°C からは急激に増大して 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 に下がってしまう。

一方、気孔率は 1250°C までは次第に低下するが、以後また増大しており、圧壊強度の傾向によく対応している。閉鎖孔率は 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 焼成過程における FeO の増加

このペレットは十分な空気を流して焼成しているにもかかわらず、焼成温度が高いほど、そして高温域では保持時間が長いほど FeO が多くなっている。Fig. 2 に示されるように、乾燥ボールで 6.5% あつた FeO が、昇温過程で酸化されて 1000°C ではわずか 0.3% に減っている。しかし、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、1350°C ではさらに増加して 5.3% になっている。一方保持時間の影響を見ると、1000°C では保持時間ゼロで 0.6% のものが 1hr でわずか 0.3% に減少している。

ところが、それとは反対に 1300°C で 1hr 保持したものは FeO が 3.4% から 4.6% に増えている。

さて、窯業の方面では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粉末に MgO 粉を添加して空气中で焼成したとき、MgO の共存によつて Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱解離が促進され、MgO を含んだ magnetite group の化合物が生成<sup>2)</sup>されることが知られている。このマルコナ鉱石ペレットでは MgO 分は珪酸塩鉱物の構成要素として含まれているのであるが、一応 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対して遊離の MgO と同様に作用すると考えて、空气中で平衡に達するまで焼成した場合の化学組成と鉱物組成を

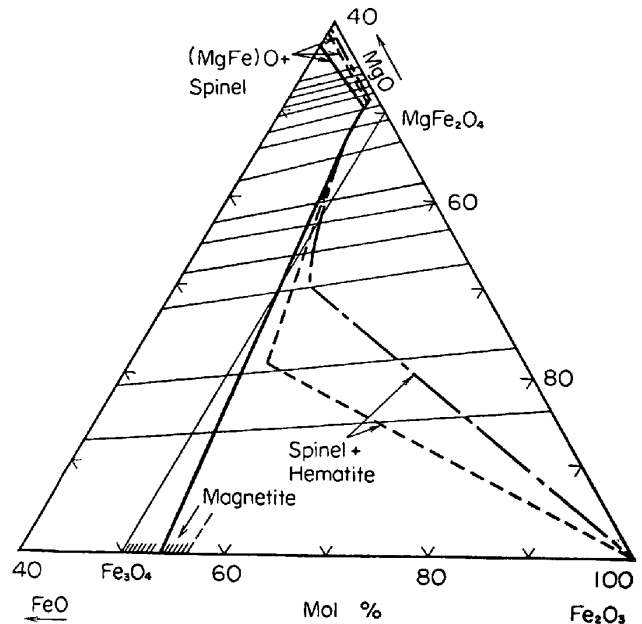


Fig. 3. System FeO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1300°C<sup>3)</sup>.  
Solid line = 1.0 × 10<sup>-2</sup> isobar, dashed line = 2.1 × 10<sup>-1</sup> isobar, dash dot line = 1.0 × 10<sup>0</sup> isobar.

Table 4. Chemical and phase composition of pellets of Marcona ore, fired at 1300°C. (wt%)

Holding time (hr)	Chemical composition				Phase composition*		
	FeO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sum	Magnetite	Hematite	Sum
0	3.40	2.05	80.04	85.49	14	66	80
	3.98	2.40	93.62	100.00	18	82	100
1	4.64	2.07	79.56	86.27	21	63	84
	5.38	2.40	92.22	100.00	25	75	100
3	5.44	2.07	78.73	86.24	18	55	73
	6.31	2.40	91.29	100.00	25	75	100
5	5.21	2.07	78.97	86.25	20	58	78
	6.04	2.40	91.56	100.00	26	74	100

\* by the powder method of X-ray diffraction

推定してみる。原料鉱石中の Fe<sup>II</sup> が完全に酸化した場合の MgO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 2.4/97.6 で、モル比に直すと 8.9/91.1 となる。Fig. 3<sup>3)</sup> に 1300°C における FeO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系平衡状態図を示したが、これから MgO を 8.9 mol% 含む混合粉末の到達する化学組成を求めると

$$\text{FeO} : \text{MgO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 10 : 8 : 82 \text{ (モル比)}$$

$$= 5.1 : 2.4 : 92.5 \text{ (重量比)}$$

となる。これを鉱物組成で表わすと次のようになる。

$$\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 11 : 10 : 79$$

しかし、実際は FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は固溶体をつくって存在するから

$$(\text{Fe, Mg})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 21 : 79$$

と考えなければならない。

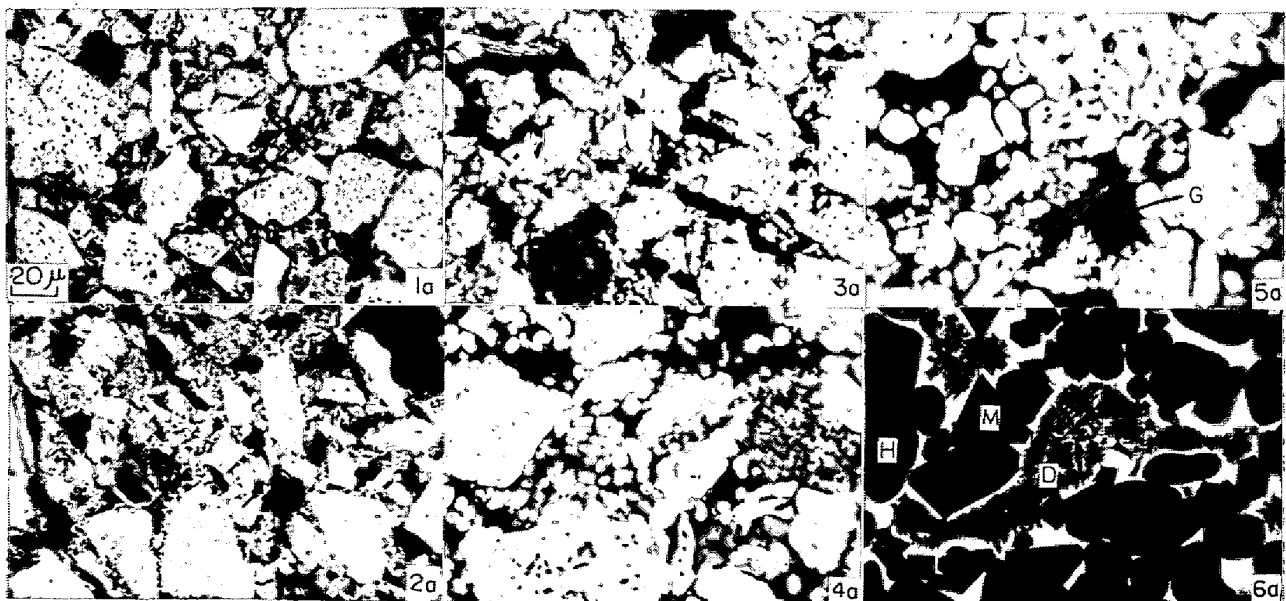
このマルコナ鉱石ペレットを 1300°C で保持時間を変えて焼成したものの化学組成および粉末 X 線回析法によって定量した結果を Table 4 に示したが、1hr 以上保持したペレットの FeO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合は、状態図から推定した値とかなりよく合っている。一方、X 線回析による定量では FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の固溶体がマグネタイトとして分析されているが、固溶比が変わっても格子定数はほとんど変わらない (FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で a=8.374, MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で a=8.366) から、この定量値は固溶体の大よその含有量と見なしてよいと考えられる。マグネタイトとヘマタイトの定量値の相対比は、保持時間が 1hr 以上ではいずれも 25 : 75 の付近にあり、先に状態図から推定した (Fe, Mg)O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の重量比 21 : 79 にかかなり近い値を示している。

以上を総合すれば、MgO 分が珪酸塩鉱物として存在するマルコナ鉱石ペレットの焼成過程においても、MgO が遊離の状態に存在するのとまったく同じように Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱解離を促進して FeO 分を生成することが明らかである。

### 3.3 焼成過程における鉱物粒子の変化

各焼成温度におけるペレットの顕微鏡組織を Photo. 1 に示した。これを見ると、1100°C 以下では乾ボールと比べて鉱物粒子の形状には目立つ変化は起こっておらず、酸化鉄粒子間の bond も非常に細い。

しかし、1150°C になると微細粒子は急激に減少し、その代わ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を連結している。



1) fired at 1100°C 2) fired at 1150°C 3) fired at 1200°C 4) fired at 1250°C 5) fired at 1300°C 6) fired at 1350°C  
a) reflection b); transmission D) dendritic crystals H) hematite M) magnetite G) gangue particle (4/7)

Photo. 1. Microstructure of fired pellets of Marcona ore.

1200°C では組織はすっかり変わり、マグネタイト粒子が新たに出現するほか、凝集粒子の中でのヘマタイト結晶の成長と粗いヘマタイト粒子の小結晶への分割が特徴的である。ヘマタイト粒子のこれらの変化は、スラグ融液を介しての溶解析出機構にもとづく結晶成長およびヘマタイトとの濡れのよい融液による結晶粒界の破断が起こったことを示すものであり、この温度で液相焼結が進行した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角閃石の繊維状構造を残しており、粒子全体が融解したとは認められないので、上述のスラグ融液の発生は酸化鉄粒子と脈石粒子とが接触している部分でのみ起こっているものと思われる。

1250°C ではスラグに取囲まれたマグネタイトの小粒子が非常に多くなるとともに、小さなヘマタイト結晶の成長と粗いヘマタイトの多結晶粒子の分割がさらに進んでいるのが見られる。

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晶出したと思われる樹枝状晶が見られるが、薄片で観察すると暗褐色半透明で光学等方の鉱物である。

さて、焼成過程でのスラグの生成機構を解明するために、1200°C で焼成したペレットの中の粗い脈石粒子と、1350°C のペレットのマグネタイト粒子およびスラグ部分の化学組成をX線マイクロアナライザーで調べた結果が Table 5 である。ここで分析した脈石粒子とスラグの共晶部はともに結晶の大きさが数 $\mu$ 前後の2種類以上の鉱物からなる不均一相であるため、定量値は信頼度の高いものとはなりえないが、化学成分の相互の違いを比較することは可能である。

まず、1200°C での脈石粒子の分析結果をみると、Table 2 の脈石鉱物の化学組成に比べて CaO, FeO は比較的近い値になっているが軽元素が非常な低値を示している。しかし、分析した脈石粒子はペレット中にもつ

とも多く存在するものであり、これは陽起石の熱分解物と考えて間違いないであろう。つぎに、1350°C で焼成されたペレットではマグネタイト粒子は1.5%のMgOを含んでいて、 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  固溶体になっていることはX線回析の結果とも一致する。同じペレットのスラグの共晶部分では、CaO と  $\text{SiO}_2$  は 1200°C での脈石粒子とほとんど同じであるが、MgO は極端に少なく、反対に FeO は非常に多くなっている。一方、初晶の樹枝状鉱物からは共晶部よりはるかに多い Mg が検出(定性分析)されている。

X線マイクロアナライザーによる以上の分析結果は、このペレットの焼成過程における低融点スラグの発生は脈石鉱物中の MgO 分の促進作用によつて解離生成した低級の酸化鉄と脈石粒子の反応にもとづくものであつて、その際に脈石中にあつた MgO 分の相当多くが酸化鉄粒子側に移るといふ機構を実証している。

### 3.4 ペレットの結合強化機構

この赤鉄鉱質マルコナ鉱石ペレットは、1100°C 以下ではヘマタイト結合が弱いためペレット強度も低いが、1150°C になると微粒の酸化鉄と脈石から成る凝集粒子が粗い酸化鉄粒子を結合するのでペレット強度が向上する。

1200°C では、酸化鉄粒子と脈石粒子の接触する部分で生成したスラグ融液によつて焼結が進む結果、ペレットは大きく収縮し、強度はいちじるしく高まる。ここで融液の発生は局所的にすぎないので、ペレットの気孔は閉鎖されず、スラグ結合ペレットとしてはもつとものぞましい構造となる。

1250°C になると多量のスラグ融液を介しての焼結が進む結果、ペレット強度は一層向上する。しかし、気孔の大部分は閉鎖される。

さらに、1300°C 以上ではペレット内部で発生する酸素ガスが増えるため、気孔率が高くなつたり、あるいは酸素ガスが脱出する際にペレットに亀裂を生じたりして

Table 5. Results of X-ray microanalysis of fired pellets of Marcona ore.

Holding temperature	Analysed position	As oxide						
		CaO	MgO	FeO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Sum
1200°C	Gangue particle*	15.6	14.6	4.5	1.0	41.8	—	77.5
1350	Magnetite particle	Nil	1.5	—	Nil	Nil	97	99
〃	Eutectic crystals of slag*	14.8	1.6	17.8	1.5	40.6	—	76.3
〃	Primary crystal of slag	Content of Mg $\gg$ that in eutectic						

\* inhomogeneous phase

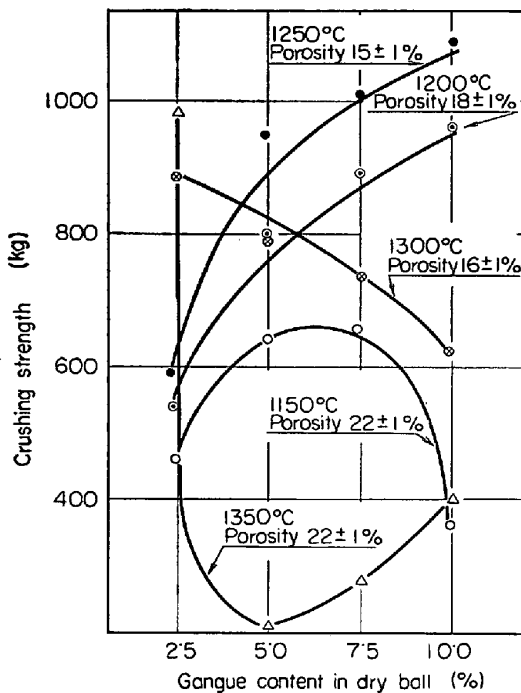


Fig. 4. Properties of fired pellets of Marcona-Brazil mixed ore.

強度はいちじるしく低下する。

### 3.5 脈石量とペレット強度

以上のごとく、このマルコナ鉱石ペレットでは脈石が接触して促進される酸化鉄の熱解離、その生成物であるFeOと脈石とのスラグ化反応、そして発生する酸素ガスの挙動などの各要因がからみ合つて結合が進行するので、原料ボール中の脈石量が焼成ペレットの性質に大きく影響することが考えられる。そこで、脈石量を変えたペレットの実験を試みたが、脈石の適当な分離法がないので、高純度のヘマタイト鉱石であるブラジル鉱石を配合して調整する方法をとつた。このようにしてつくつたペレットの焼成結果をFig. 4に示す。この図で各焼成温度でのペレットの圧壊強度は、気孔率がほとんど同一のものについての値をとつてあるので、その違いを原料ボール中の脈石量と関係づけて論ずることができよう。

さて、1150°Cでは微粒酸化鉄と脈石の凝集粒子によつて粗い酸化鉄粒子が結合され、粗粒の脈石はあまり寄与しない。したがつて脈石が多くなりすぎるとこの凝集粒子の結合作用は逆に阻害されることになる。実際にFig. 4で見られるように、脈石量が5~7.5%で強度は最大値を示すが、それ以上ではいちじるしい強度低下が起こつている。

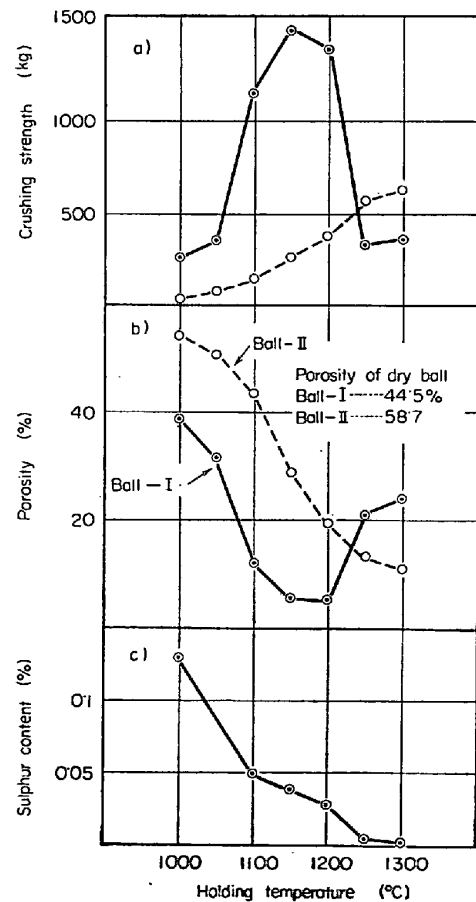
つぎに、1200~1250°Cでは脈石と酸化鉄が接触するすべての部分で融液が発生してスラグ融液による焼結が進むので、原料中に脈石量の多いものほど強度が高くなつていく。

しかし、1300°Cになると酸化鉄の熱解離が激しく起こるので、発生した酸素ガスの一部がスラグ融液によつてペレット内部に閉じ込められ、しかもその内蔵されるガスは脈石量の多いものほど多くなるから、ペレット強度はFig. 4で示されるような傾向を現わす。そして、1350°Cではスラグの被覆を破つて酸素ガスが脱出してペレットに亀裂をつくるため強度の低下をきたしている。ただし、脈石量2.5%ではスラグ量が少なく酸素ガスが容易に抜けられるためか、ペレットに亀裂を生じないで、高い強度を示す。

以上のごとく、前節の結合強化機構に基づけば、原料粉鉱石中の脈石量が異なるペレットの強度の相違を十分に説明できることがわかる。

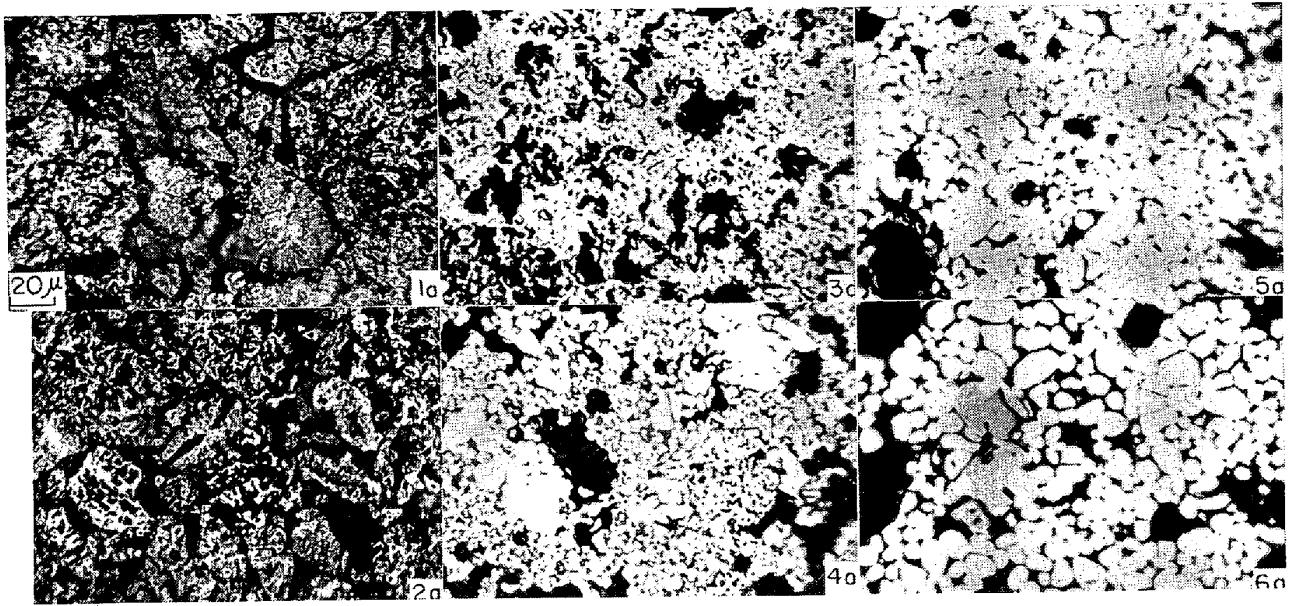
### 4. 脈石鉱物から多量の融液が発生して起こるスラグ結合

黒鉱の硫化鉄浮選精鉱にはNa, Kを多く含んだセリサイトを随伴するため、この焙焼鉱を原料とするペレ



a) crushing strength, b) porosity, c) sulphur content solid line; pulverized, dashed line; as roasted

Fig. 5. Properties of fired pellets of pyrite cinder.



1) dry ball 2) fired at 1050°C 3) fired at 1100°C 4) fired at 1200°C 5) fired at 1250°C 6) fired at 1300°C  
a) reflection (4/7)

Photo. 2. Microstructure of dry ball and fired pellets of pyrite cinder.

トは比較的低温からスラグ結合になる。焼成ペレットの性状と焼成過程での鉱物粒子の変化を調べ、その結合機構を解明した結果を以下に述べる。

#### 4.1 焼成温度とペレットの性質

粒度の粗い焙焼鉱をそのまま原料にして造粒した乾ボールおよび焙焼鉱を摩砕して粒度を細かくしてつくつたものの2種を、各温度で焼成した結果がFig. 5である。

粗粒試料では焼成温度が高いほど気孔率が下がり、ペレット強度は上がっている。一方、細粒試料では強度ははるかに大きく、1150°Cでは1500 kgを越すほどである。ところが温度がそれ以上高くなると気孔率は急激に上昇してペレット強度は極端に低下し、1250°Cでは400 kg弱に落ち込んでしまう。この傾向は前述のマルコナ鉱石ペレットに一見よく似ている。

ところで、硫黄の含有量を見ると1100°Cまで急激に減少してきたのが1100~1200°Cではややゆるやかになり、1250°Cではふたたび大きく落ち込んでほとんどゼロに近くなっている。この温度はペレットの気孔率が上昇するのと同じであり、脱硫と気孔率変化の間に何らかの関係のあることを示唆している。

#### 4.2 焼成過程における鉱物粒子の変化

Photo. 2に乾ボールと焼成ペレットの顕微鏡組織を示した。硫酸滓中の酸化鉄粒子は硫化鉄の酸化焙焼物であるため、一般に微細な多くの結晶からなる多孔質体を形成している。この花岡硫酸滓では、乾ボールの顕微鏡写真で見られるように酸化鉄粒子を構成するヘマタイト結晶の大きさは高々数 $\mu$ にすぎず、また内部の空孔も非常

に多い(推定では10数%の気孔率)ことがわかる。

1050°Cではもとの酸化鉄粒子の外形はまだ保たれているが、ヘマタイトの結晶はかなり大きくなり、同時に粒内の空隙も減少している。しかし、酸化鉄粒子間の空隙はそれほど小さくなっていないので、この段階でのペレットの収縮は主として酸化鉄粒子内でのヘマタイト微結晶の焼結によるものと考えられる。ここではこの時期を一応粒内焼結期と名付けた。なお酸化鉄粒子間はヘマタイト結合で、スラグの介在はまったく認められない。

1100°Cになるとペレットの組織は一変し、もとの酸化鉄粒子は完全に消失して、かなり粗いヘマタイト結晶をスラグで結合した組織が現われる。ヘマタイトの結晶が自形を保ちしかも粒の大きさが平均化されていること、および気孔のいちじるしい減少とその球形化、これらの事実は1100°Cではペレット全体にわたってスラグ融液による液相焼結が進んだことを示している。しかし1200°Cでは気孔の若干の減少とヘマタイト結晶のわずかな成長が見られるだけで、1100°Cの場合と大差はない。

ところが1250°C以上ではヘマタイトの結晶が成長して大きくなるだけでなく、空孔も大きくなり、さらに少数ではあるがマグネタイトも現われる。この段階は、液相焼結が行なわれているにもかかわらず空孔の増加と成長が起こっている点で、前の液相焼結期とは区別される。

さて、この空孔の増加が硫黄分の減少と関連のあることが予想されたので、原料の硫酸滓の示差熱・重量変化曲線をとって調べた結果、昇温速度10°C/minで1230°C

から 1300°C の間にかなり大きな吸熱を伴う重量減少の  
あることが見出された。原料に随伴する鉱物の中で高温  
域で重量が変わるものは石膏の焙焼物である。これが単  
独で存在する場合に分解圧が 1 atm になるのは約 1400  
°C であるが、共存成分として SiO<sub>2</sub> やカオリンを伴う  
ときはこの温度はいちじるしく低下<sup>5)</sup>するといわれている。  
したがってこの重量減少は CaSO<sub>4</sub> の熱分解による  
ものと推定される。いまかりに 1200 および 1250°C で  
のペレットの硫黄含有量の差が CaSO<sub>4</sub> の熱分解による  
ものとすれば、1250°C ではペレット 1 個あたり実に 2cc  
のガス (SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>) が発生することになる。このガス  
の多くは外部に排出されるが、細粉試料を原料とした高  
密度の乾ボールを焼成した場合にはガスの一部がペレ  
ット内部に閉じ込められて空孔を増加させるものと思われ  
る。

#### 4.3 ペレットの結合強化機構

黒鉱の硫化鉄浮選精鉱の焙焼物を原料としたペレット  
は、その酸化鉄粒子の特異な構造と随伴する脈石鉱物の  
特殊な挙動によつて、結合強化機構はきわめて特徴的な  
ものとなつている。すなわち、1050°C 以下の粒内焼結期  
では、もとの酸化鉄粒子内の空孔を減ずる結果ペレット  
の気孔率は低くなるが、粒子間のヘマトイト結合はあま  
り進まないでペレット強度は高くない。脈石から  
発生した融液による全面的な液相焼結は 1100°C 付近か  
ら始まり、ペレットの組織は一変して空孔は非常に少な  
くなる。ヘマトイト結晶はスラグで強固に結合され、ペ  
レット強度はいちじるしく向上する。

しかし、1250°C 以上では随伴する石膏焙焼物の熱分  
解が起こつて多量のガスが発生し、原料ペレットの密度  
(充てん密度)が高い場合には一部のガスがスラグ融液に  
よつて外部へ脱出することを妨げられ、その結果ペレ

ットの空孔が増えて強度の急激な減少をもたらす。

本硫酸滓のごとき鉱物組成をもつ鉱石では、造粒によ  
つて得られるペレットの密度に応じた適正な焼成条件を  
選ぶ必要のあることが、上の結合強化機構より明らかで  
ある。

## 5. 結 言

いくつかの鉱石について造滓剤を加えずにつくつたペ  
レットの焼成試験を行なつた結果、十分な酸化焼成を行  
なつてもスラグ結合になるもののあることを見出した。  
そのスラグ融液の生成には、

(1) 酸化焼成過程で、珪酸塩 鉱物に含まれている  
MgO 分が接触する Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱解離を促進し、生成し  
た Fe<sup>II</sup> と脈石が反応して融液になる。

(2) 随伴する脈石鉱物のうち幾種かのものから、酸  
化鉄と濡れのよい、かなり多量の融液が発生する。  
の 2 つの場合があり、それぞれに対応した機構で鉱粒の  
結合が行なわれることが確かめられた。

なお、原料鉱石の種類によつては、高温域で多量のガ  
スが発生するものがあり、ペレットの性質に悪影響を与  
えるので、焼成条件の選定にはこの面からの注意も払わ  
なければならないことがわかつた。

## 文 献

- 1) 石光: 「ペレットの見掛け比重測定法」, 学振54委  
911
- 2) H. S. ROBERTS and H. E. MERWIN: Amer. J.  
Sci., 5th Ser., 21 (1931), p. 151
- 3) A. E. PALADINO: J. Amer. Ceram. Soc., 43  
(1960), p. 189
- 4) 佐々木, 高張, 浜田: 鉄と鋼, 52 (1966) 10,  
p. 1704
- 5) 吉木: 鉱物工学, (1959), p. 546 [技報堂]