

4. 顕微鏡組織の検討

前述のごとく、ヘマタイト鉱石を原料とするペレットでは、造粒および焼成の結果はともに微粒子の量によって大きく影響される。そこで、これら微粒子の造粒、焼成過程での挙動および変化を検討する目的から、厚さ6~8 μ の研磨薄片による反射および透過観察を行なった。

4.1 dry ball の顕微鏡組織

dry ball の顕微鏡組織を Photo. 1-a), b) に示した。これを見ると、ボール中の粗粒(大・中・小粒)はいずれも1 μ 以下の極微粒子層で mask された状態で充填されており、さらにそれらの充填間隙が極微粒子群で埋められている様子がよくわかる。この事実から、ボール密度が1 μ 以下の極微粒子の含有量に影響され、Fig. 1 に示したような関係になることが理解されよう。

4.2 1000~1150°C 焼成組織

この温度域での代表的組織として1100°Cのものを用いて Photo. 1の c), d) に示したが、dry ball 中で粗粒子を mask したり、あるいは粗粒の充填間隙を群状をなして埋めていた1 μ 以下の微粒子は、たがいに焼結・凝集して2~3 μ 程度の granule を形成し、粗粒間を bridge するようになる。この段階では、ペレットの強度は粗粒間を bridge するこの granule によって保たれており、granule の数がペレット強度の強弱を決めていると考えられる。この結合機構によつて Fig. 3 に示した焼成結果も明確に説明できるであろう。

4.3 1200~1250°C の焼成組織

この温度域になると、粗粒間の bridge は、さらに焼結凝集して粗粒間を一層接近させる。また granule 自体も粒成長して、5~10 μ 程度になりペレット全面に強固なヘマタイト結合が形成される。

4.4 1300~1360°C の焼成組織

このような高温度域で焼成されると、粗粒子間を bridge していた粒子群は消失し、代わつて沢山の空孔を包含した大きなヘマタイト粒子が見られるようになる。これは焼成初期にあつた granule が、さらに近傍の粒子を凝集・焼結せしめた結果である。この過程で周囲の空孔は一部分閉鎖され、Photo. 1-e), f) に見られるような独立空孔となり、ついには閉鎖されてしまうのであろう。

5. 結 言

高純度のヘマタイト鉱石を原料としたペレットをつくり、種々な条件で焼成実験を行ない、その結合機構を明らかにした。すなわち、

i) 比較的低温度域で焼成した場合には、粗粒間に介在する1 μ 以下の微粒が主体となつて焼結・凝集してまず2~3 μ の granule が形成され、これらが粗粒間を bridge して微細なヘマタイト結合になる。

ii) 焼成温度が上昇すると、granule はたがいに焼結・凝集するとともに粗粒間を一層接近させ、さらにそれ自体の中でも結晶成長が起こるので、粒間のヘマタイト結合はきわめて強固なものとなり、ペレット強度は著しく向上する。

文 献

- 1) D. M. URICH: Agglomeration, Ed, by W. A. Knepper, (1962) 669, (Interscience Pub)

(6) スラグ結合ペレットの強化機構に関する研究

八幡製鉄東京研究所

理博 近藤真一・佐々木稔・○中沢孝夫

Study on the Strengthening Mechanism of the Slag-Bonded Pellet

Dr. Shin-ichi KONDO, Minoru SASAKI and Takao NAKAZAWA

1. 緒 言

赤鉄鉱質のマルコナ鉱石を原料とするペレットは、すでに報告したように、造滓剤を加えなくてもスラグ結合の起こる鉱石のひとつである。その結合機構は、随伴する脈石鉱物中の MgO がペレットの焼成過程で酸化鉄の解離圧を高めると同時に、生成した低級の酸化鉄と反応して低融点のスラグをつくり、それによつて結合が進むという、きわめて特異なものである。このようなペレットの強度は焼成条件によつて著しく変わるが、それは生成するスラグの性質と量に起因するものと考えられる。この生成スラグによるペレットの強化機構を解明する目的から行なつた研究の結果を、以下に報告する。

2. 供 試 鉱 石

Table 1 に示した脈石量約10%のマルコナ鉄鉱石を基準とし、これに脈石量の少ないブラジル鉄鉱石を25, 50, 75%配合して、原料中の脈石量を調整した。これらを適正水分域にて径15~17mmのボールに造粒し、乾燥して実験試料とした。なお原料鉱石の粒度はTable 2 に示した。

3. 実 験 結 果

焼成条件は、スラグ結合の強化機構を解明することを目標としたので、ゆるやかに昇温して焼成する方法をとつた。その条件はつぎのとおりである。

i) 室温から所定温度までの昇温時間 2hr

ii) 所定温度での保持時間 1hr

iii) 空気気流中で焼成し、室温まで炉冷

焼成温度としては、1000~1350°Cの間を50°C間で選んだ。結果を Fig. 1 および 2 に示す。これによるとスラグ量とペレット強度との関係は、生成されるスラグの性状によつて明りような傾向を示している。すなわち固相状態のスラグ、軟化してやや動きやすいスラグ、融液のスラグのいずれによつて結合されたかで強度がもつ

Table 1. Chemical composition of raw iron ores.

	T. Fe	as Fe ₂ O ₃	as Fe ₃ O ₄	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO
Marcona ore	58.14	61.42	21.02	5.53	0.69	2.03	1.61
Brazil ore	69.62	99.54	—	0.34	0.21	—	—

Table 2. Size distribution of fine iron ores for balling.

Ore	Mesh %			
	150~200	200~270	270~325	-325
Marcona ore	7.0	28.7	13.2	51.1
Brazil ore	2.6	10.2	13.5	73.7

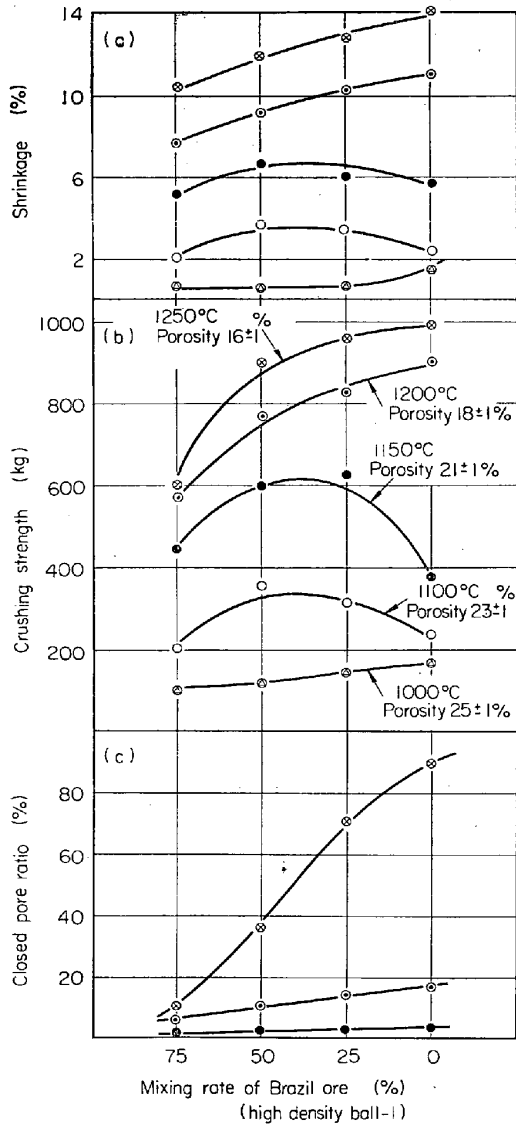


Fig. 1. Properties of fired pellet (I).

とも高くなるスラグ量に違いが生じている。また、造粒したボールの密度の高低によっても傾向が異なるので、これらについて以下に詳述する。

3.1 高密度ボールの場合

3.1.1 1000°C

いずれのペレットも分析される Fe^{II} が 0.3~0.5% 程度であることから、酸化鉄の熱解離はきわめてわずかしら起こらなかつたといえる。しかし脈石量の多いペレットほど大きく収縮し、強度も向上している。この段階でのペレットはヘマタイト結合で、これは原料中の Fe^{II} が酸化されて形成するのであろう。そのため、マルコナ鉱石配合量の多いほどペレット強度が高いものと思われる。

3.1.2 1100~1150°C

この温度範囲では、やや軟化したスラグによつて結合が進むので、原料ボール中の脈石粒子と酸化鉄粒子の分散および相互の接触状態によつて、ペレットの収縮の度合いが決定される。Fig. 1をみると、脈石量 5~7.5% のところでペレットの強度が極大値を示しているが、この

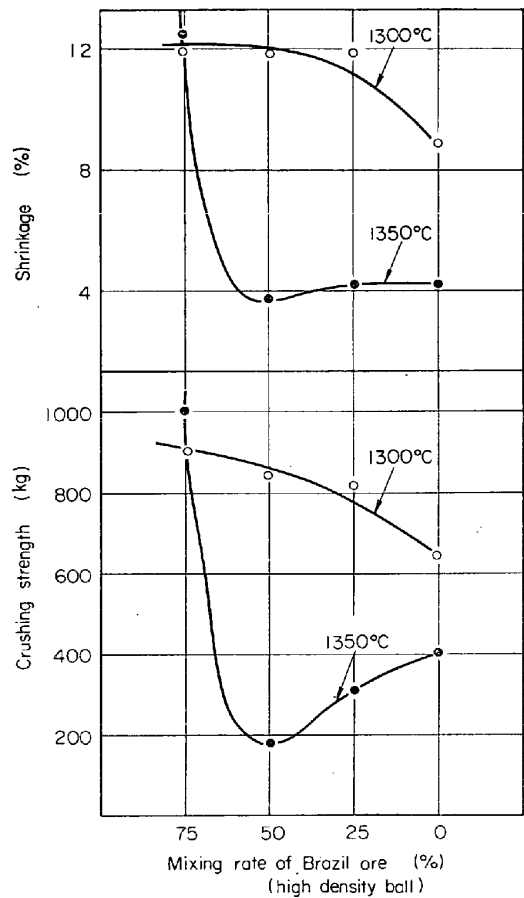


Fig. 2. Properties of fired pellet (I).

脈石量では上述の分散・接触状態が最良であつたと考えられる。脈石量がそれ以上で強度が低下するのは、脈石粒子の数が多すぎて、生成した軟化スラグが結合に有効に働かないためと思われる。

このように分散・接触状態、いいかえれば粒度が決定的事であることから考えると、もし脈石のみを選択的に粉砕することができ、さらに酸化鉄粒子との接触を良好ならしめるように分散させることができるならば、ペレット強度を最高にする脈石量はずつと少ないものになるであろう。

3.1.3 1200~1250°C の場合

この温度領域では、脈石の軟化は一層すすみ、融液も一部発生してくるので、脈石量の多いものほど収縮は大きく、強度も高くなつている。

3.1.4 1300°C の場合

この温度では生成したスラグの大部分は融液となり液相を介して焼結がすすむ。したがつて気孔の閉鎖化によつてペレット強度の向上が予想されるが、実際は脈石中の MgO 分によつてヘマタイトの熱解離が激しく起こり、発生する酸素ガスがペレット中に内蔵されて気孔率を高める結果強度は低下する。したがつて Fig. 2 に見られるように脈石量の少ないほど強度は高くなつている。

3.1.5 1350°C の場合

脈石量 2.5% では開気孔が大部分であるから、発生した酸素ガスは開気孔を通して外部に排出され、ペレットの組織がガス噴出によつて破壊されることはない。し

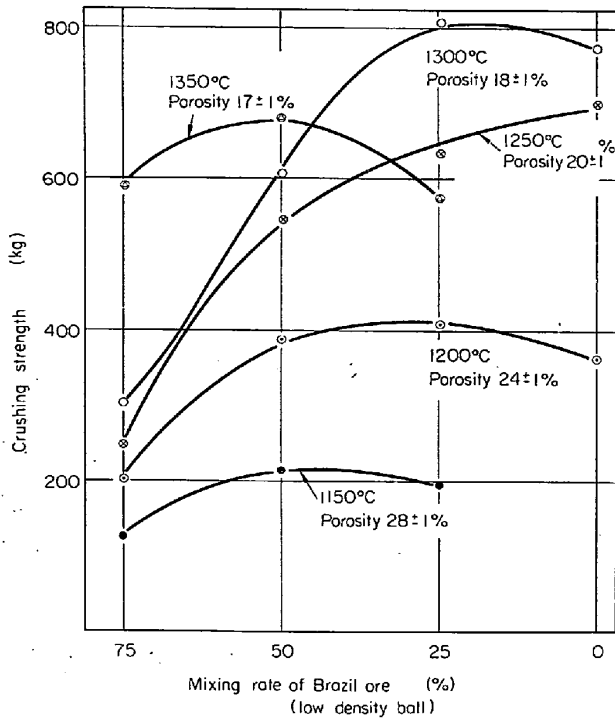


Fig. 3. Properties of fired pellet (III).

たがって強度が一番高い。脈石量5%では強度が最低になるが、脈石量がふえるにつれて強度がふたたび高くなるのは、噴出ガスによつて破壊されたペレットの組織を流動性のよいスラグがただちに修復するためと思われる。

3.2 低密度ボールの結果

低密度ボールを実験試料とした焼成結果を Fig. 3 に示す。このボールは前項での高密度のものより充填率にして約5%低いもので、水分と滞留時間を変えて造粒したものである。

脈石量によるペレット強度の変化の傾向は、比較的低温域では先の高密度ボールの場合によく一致している。すなわち、スラグ融液が関与する温度までは、ペレット強度は脈石量の5~7.5%付近が最大となる。一方、軟化スラグあるいは少量のスラグ融液が生成する温度になると、ペレット強度は脈石量の多いものほど高くなっている。しかし、焼成温度がやや高目になると、高密度ボールでは1200~1250°Cで現われた傾向が、低密度ボールでは1250~1300°Cと約50°Cずれて起こっている。これは、スラグが脈石粒子と酸化鉄粒子との接触部分でのみ生ずるので、充填状態つまり原料ボールの密度によつて、その生成量が決まるためである。

一方、1350°Cでも非常に興味ある傾向を示す。すなわち、高密度ボールの場合のように、脈石量の多い側での著しい強度低下は起こらないし、ペレットにはガス噴出による構造破壊も認められない。これは原料ボールが低密度であるために、発生酸素ガスの排出が容易に行なわれたためと考えられる。

この低密度のボールの場合は、スラグ融液によつて結合されるペレットの特徴がはつきり現われるが、中でも1300°Cおよび1350°Cに強度の極大が存在する点は非常に面白い。これは、スラグ融液量の多いほど閉鎖孔が

多くなるという強度にプラスの効果と、逆にスラグ融液量がふえすぎてスラグ中に分散する酸化鉄間の平均距離が大きくなる強度にマイナスの効果が相乗することにある。なお1350°Cの極大値が、1300°Cでのそれに比べ低脈石側にずれるのは、1350°Cで生成したスラグ量が1300°Cよりもかなり多いためと思われる。

4. 結 言

以上を要約すると、赤鉄鉱質のマルコナ鉱石に高純度へマタイト鉱石を配合したペレットでは、焼成過程で随伴脈石鉱物中のMgO分が周囲の酸化鉄の熱解離を促進してFe^{II}を生成し、これと脈石粒子が反応したスラグによつてペレットの結合が進むが、この機構をもとにして、生成したスラグの性質および量とペレットの強度の複雑な関係を説明することができた。

結合機構は、焼成温度によつて3段階にわけられるが各段階での特徴と原料鉱石中の最適脈石量はつぎのとおりである。

(1) 固相焼結期 (1100~1150°C)

固相スラグによる結合が強度に大きく影響するため、脈石の分散が問題となり、最適脈石量はほぼ5~7%である。

(2) 準液相焼結期 (1200~1250°C)

軟化してかなり動きやすいスラグが生成したり、あるいは一部スラグ融液を生ずるこの温度域では、ペレットは非常に大きな収縮が起こつて強度は急激に増大し、脈石量の多いほど強度は高い。最適脈石量は7%以上である。

(3) 液相焼結期 (1300~1350°C)

スラグが大部分融液となり空孔の閉鎖が進むので、本来ならこの時期のペレット強度が最大となるはずであるが、酸化鉄の熱分解による酸素ガスの発生が激しく、その結果空孔が増大し、さらには組織の破壊が引き起こされて、強度は著しく低下する。このため脈石量の少ないほうが強度は高い、最適脈石量は2.5%以下である。

文 献

- 1) 近藤, 松本, 佐々木, 中沢: 鉄と鋼, 52 (1965), p. 239

一 討 論

【質問】 大阪製鋼 奥田泰三

(1) マルコナ鉱石の脈石鉱物の種類はどのようなものか。

(2) 脈石鉱物の種類によつてペレットの造粒性や強度に大きな影響があると考えられるがどうか。

【(1) 回答】

本実験に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、高炉装入用として入荷したものである。このマルコナ鉱石に随伴する脈石鉱物のほとんどが角閃石類で酸化鉄を混じえないよう注意深く採取した脈石鉱物の化学組成をTable 1に示す。

またX線回折からはこの脈石鉱物は陽起石 $2\text{CaO} \cdot 5(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と同定された¹⁾。さらに顕微鏡観察からこの鉱物は外観的には繊維状構造を示す。

なお、同鉱山の磁鉄鉱質鉱石に含まれる脈石鉱物も、その主鉱物は陽起石であるとの調査報告²⁾もある。

Table 1. Chemical composition of amphibole in Marcona ore.

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO
13.41	22.74	2.97	56.54	2.87

〔(2) 回答〕

脈石鉱物の効果によつて、乾燥ボール強度が向上する原因としては、

- ① コロイド状の脈石粒子の再配列による接触点の増加
- ② 化学的反應による沈着物の発生
- ③ 水溶性物質の沈着による接触点の増加

などが考えられる。この点マルコナ鉱石中の脈石鉱物は陽起石でアスベストとほぼ同じ繊維状構造を示すので、乾燥ボール強度には大きな効果があるものと考えられる。

一方、造粒性についてはコロイド状脈石粒子が見かけ上結合液の粘性を高める方向に作用するであろうから造粒されやすくなるものと思う。

なおこれらの諸点の詳細については、第73回春季講演会で同鉱石の造粒研究として報告する予定である。

文 献

- 1). 近藤, 松本, 佐々木, 中沢: 鉄と鋼, 52(1966), p. 238
- 2) 八幡, 富士, 住金: 「マルコナペレット調査報告書」(1965), p. 17

622.788:622.341.14

(7) ペレット熱間強度について

(北海道知床産褐鉄鉱の利用について— I)

北海道立工業試験場

工博○鎌田林平・寺谷茂雄・白銀幹夫

川端 昇・佐々木定之・中里一英・吉川正三郎

The Crushing Strength in Heating of Limonite Pellets

(On the utilization of limonite from Shiretoko in Hokkaido— I)

Dr. Rinpei KAMADA, Shigeo TERAYA
Mikio SHIROGANE, Noboru KAWABATA
Sadayuki SASAKI, Kazuhide NAKASATO
and Shosaburo YOSHIKAWA

1. 緒 言

知床半島の褐鉄鉱は北海道開発庁の調査により全体的に明らかとなつた。そのうち100万t前後のものがウトロ、イダシュベツ、知床の3鉱床ある。しかし製鉄所からはへき遠であり、かつ鉄明ばん石を伴うのでイオウを相当含有する。したがつて生鉱石のままでは運搬上、売鉱上不利であり、現地でペレット化あるいは焼結することが開発上有利と考えられる。

わが国では褐鉄鉱の焼結は鋼管鉱業、群馬鉱山でロータリキルンで行なわれた例があるが、ペレタイジングは例がないので種々不明な点がある。この点を明らかにすることが本研究の目的である。

褐鉄鉱は一般に結晶性の低いゲーサイト(α-Fe₂O₃·H₂O)を主成分とする複雑な酸化物の集合体であるといわれる。粘土と同様焼成する過程に焼き割れ、粉化などの現象を生じ、良好なペレットを得ることは困難であろうと予想された。その焼成上の性質を比較するためにチリのロメラルの磁鉄鉱を使用した。焼き割れ、粉化をみるための手段としては炉内での圧壊強度の測定を行なつた。

2. 実験試料

実験に使用した鉱石はウトロ 鉱山褐鉄鉱とチリの El Romeral 産磁鉄鉱で、それらの化学成分、粒度分布を Table 1, 2 に示す。

これらの供試鉱石のうち、褐鉄鉱は700mmφ×140mmのディスク型ペレタイザーで生ボールを作り、

Table 1. Chemical composition of samples.

	T. Fe	as FeO	as Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P
Limonite	55.53	0.14	—	2.80	2.20	0.01	0.02	0.06	0.050
Magnetite	64.89	16.29	74.69	4.35	0.80	1.21	0.81	as Mn 0.06	0.143

	S	Cu	As	TiO ₂	V	Na ₂ O	K ₂ O	Loss in weight
Limonite	0.82	non.	0.016	0.028	0.033	0.025	0.013	15.67
Magnetite	0.005	0.008	0.002	0.16	0.250	—	—	1.09

Table 2. Size distribution of samples.

Size	+62μ	62~44μ	44~22μ	22~11μ	-11μ
Limonite	17.3%	7.0	35.0 as -44μ	14.8	25.9
Magnetite	45.5	5.0	49.5		

その後長時間放置したもので水分は4.6~4.8%となつており、磁鉄鉱は手で造粒したもので水分は0.4~0.5%である。ボールの大きさは17~22mmφである。ロメラルの磁鉄鉱は分析値およびX線回折の結果では磁鉄鉱(Fe₃O₄)約70%、赤鉄鉱(Fe₂O₃)約30%と考えられ純度の低い磁鉄鉱である。