

# 4成分系カルシウムフェライト組成の外殻粉層を有するミニペレットを原料とした焼結鉱の品質

大友崇穂\*・田口 昇\*<sup>2</sup>・葛西栄輝\*<sup>3</sup>・大森康男\*<sup>3</sup>

## Properties of Sinter Produced from Mini-Pellets Consisting of Coarse Iron Ore Particles and Adhering Fine Mixtures Having Quaternary Calcium Ferrite Composition

Takaho OTOMO, Noboru TAGUCHI, Eiki KASAI and Yasuo OMORI

### Synopsis:

A wide range of sintering experiments were carried out in order to use a large quantity of fine iron ore for the sintering process and to improve the properties of product sinter. Modeled mini-pellets (named duplex pellets) which consisted of coarse iron ore particles as cores and fine mixture, of which chemical composition was specified to a quaternary (CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcium ferrite, as shell layer were used in the present experiments.

The effect of ratio of shell in pellet and of iron ore characteristics on the sintering process and metallurgical properties of the product sinter were examined. The results obtained are as follows;

1) The maximum bed temperature decreased with increasing ratio of shell in pellet from 50 to 80 mass%, however, the permeability of the sintering bed was not significantly affected.

2) Reduction degradation property of product sinter was able to be improved with increasing ratio of shell in pellet as the strength and reducibility of product sinter were kept in high values. These were due to both that the matrix was changed from glassy silicate to acicular calcium ferrite and that the amount of matrix was increased.

3) When the ratio of shell in pellet was 80 mass%, reduction degradation property of product sinter was improved by the use of fine iron ore with good reactivity with limestone, although strength and reducibility of product sinter were not significantly affected.

**Key words:** iron ore; duplex pellet; sintering; sinter property; microstructure; calcium ferrite; reactivity; assimilation.

## 1. 緒 言

焼結鉱の品質が、その組織と密接な関係にあることが認められて久しい。高炉での被還元性、耐還元粉化性を見地からの望ましい焼結組織は、微針状カルシウムフェライトをマトリックスとした組織であると言われており<sup>1)2)</sup>、その生成機構に関する研究<sup>3)</sup>や造り込みに関する研究<sup>4)</sup>も行われている。

著者らは、微粉鉄鉱石の輸入増加<sup>5)</sup>に対処した焼結原料の処理と同時に焼結鉱の品質向上を目的とし、外殻粉層組成を CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2元系とした2層ペレットによる焼結法の有効性について報告した<sup>6)</sup>。さらに、粉層部に

SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の存在を考慮した2層ペレット焼結法についての基礎的研究として、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系カルシウムフェライト(以後CFと記す)組成の混合粉体でのCFの生成について報告した<sup>7)</sup>。その結果、昇温時には原料の種類によりCFの生成速度は異なるが、試料全体に微針状CFが生成し、CFの分解溶融温度以上に昇温した場合でも、冷却後はガラス質シリケートが非常に少ない長柱状CFを主体とした組織になることがわかった。従って、焼結原料としてCF組成の外殻粉層を有する擬似粒子の使用は、CFの造り込みに対して有利であると考えられる。

これらの基礎的研究に基づき、CF組成に調整した微

昭和63年11月本会講演大会にて発表 平成元年6月5日受付 (Received June 5, 1989)

\* 秋田大学鉱山学部 (Mining College, Akita University, 1-1 Tegatagakuenmachi Akita 010)

\*<sup>2</sup> 秋田大学鉱山学部 工博 (Mining College, Akita University)

\*<sup>3</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

粉で粒鉄鉱石を被覆したモデル擬似粒子を原料とした焼結鍋試験を行い、焼結過程および焼結鉱品質に対する外殻粉層割合および原料鉄鉱石性状の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 焼結原料

原料の化学組成を Table 1 に示す。鉄鉱石は 0.8~2.4 mm に整粒した 4 銘柄 (A, B, C, D) の粒鉄鉱石と -0.105 mm の 4 銘柄 (a, b, c, e) の微粉鉄鉱石を使用した。これらの鉄鉱石の中で、D 鉄鉱石は磁鉄鉱、B 鉄鉱石は褐鉄鉱その他は赤鉄鉱である。なお、A と a, B と b, C と c の粒および微粉鉄鉱石は同一銘柄の鉄鉱石である。粒鉄鉱石はモデル擬似粒子の核として、微粉鉄鉱石はそれぞれ石灰石、珪砂、 $Al_2O_3$  試薬と混合し外殻粉として使用した。混合粉の化学組成は池田ら<sup>8)</sup>の報告した 4 成分系 CF の  $SiO_2$  固溶上限組成である  $Fe_2O_3:72.04$ ,  $CaO:15.73$ ,  $SiO_2:6.74$ ,  $Al_2O_3:5.49$  mass% とした。なお、混合粉の組成は、4 成分系 CF 組成の粉層で粗粒鉄鉱石を被覆した原料を使用した焼結について基礎的に検討する目

Table 1. Chemical composition of raw materials (mass%).

	Size (mm)	T.Fe	Fe <sup>2+</sup>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C. W.
Ore A	0.8~2.4	61.34	0.41	0.16	5.57	4.30	—
Ore B		57.61	0.28	0.13	5.12	2.60	10.85
Ore C		67.64	0.42	0.22	1.16	2.72	—
Ore D		67.87	21.71	0.43	3.02	0.79	—
Ore a	-0.105	59.35	0.24	0.10	6.60	5.78	—
Ore b		57.35	0.28	0.28	5.01	2.62	10.09
Ore c		65.47	0.28	0.18	2.81	3.80	—
Ore e		68.39	0.47	0.12	0.70	1.10	—
Limestone		0.29	—	55.82	0.31	tr.	—
Silica sand	0.01	—	tr.	99.70	0.15	—	

的で  $SiO_2$  の固溶上限組成とした。これらの原料より、粒鉄鉱石のみをディスクペレタイザー (300 mm $\phi$ ) に装入し、転動させながら (22 rpm) 混合微粉の供給とスプレーによる水の添加を交互に行うことにより微粉原料のみのミニペレットの生成を防ぎ、粒鉄鉱石を核とした 2 層ミニペレットを造粒した。

実験は最初に微粉鉄鉱石として脈石成分の少ない e 鉄鉱石、また、国内で広く使用されている A, B 鉄鉱石を核として使用し、外殻粉層割合を 50, 70, 80 mass% と変え、その影響について検討した。この結果より、最も成績の良かった外殻粉層 80 mass% の条件で、種々の鉄鉱石を使用したモデル擬似粒子での焼結実験を行い、鉄鉱石性状の影響について検討した。以後、A 粒鉄鉱石に e 微粉鉄鉱石を配合した混合粉を被覆したモデル擬似粒子より製造した焼結鉄を Ae 焼結鉄と表す。Table 2 に粒鉄鉱石と微粉鉄鉱石の組合せと計算によるミニペレットの化学組成を示す。コークスは 0.8~2.4 mm に破碎し、4.0 mass% 一定の配合量とし、ミニペレットと手で十分に混合した。

### 2.2 小型焼結試験装置

Fig. 1 に装置の概略を示す。焼結層は直径 105 mm, 層高 300 mm の円筒形で 5 kg 程度の原料が装入できる。焼結に伴う原料層の収縮による側壁からの漏風を防止するため、厚さ約 10 mm のサンドシール<sup>9)</sup>を行い、さらに、反応管の内・外壁にアルミナウール断熱材を装着し側壁からの放熱を防いだ。

また、焼結層の上方に吸引空気の子熱炉 (電気加熱式) を設置した。層内温度の測定は原料層上面から 100 mm (上層), 200 mm (下層) の位置で原料層内に熱電対を直接挿入して行った。

焼結は子熱炉と焼結鍋を接続し、約 600°C の予熱空

Table 2. Structure and chemical composition of duplex pellets.

Coarse ore	Fine ore	Ratio of shell fine (mass%)	Moisture content (mass%)	T.Fe	Fe <sup>2+</sup>	Chemical composition (mass%) (excluding combined water)			
						CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>
A	e	50	7.3	56.13	0.36	7.95	6.16	4.90	1.3
		70	9.1	53.89	0.34	11.06	6.39	5.13	1.7
		80	9.3	52.82	0.33	12.62	6.51	5.25	1.9
B	e	50	8.1	57.82	0.31	7.94	6.24	4.21	1.3
		70	9.4	54.97	0.31	11.06	6.44	4.72	1.7
		80	9.6	53.54	0.31	12.61	6.54	4.98	1.9
B	a b c	80	10.2	53.43	0.20	12.61	6.54	4.98	1.9
			12.1	53.47	0.24	12.61	6.54	4.98	1.9
			9.9	53.45	0.22	12.61	6.54	4.98	1.9
C	a b c e	80	9.3	53.97	0.22	12.63	5.62	4.94	2.2
			10.7	54.01	0.26	12.63	5.62	4.94	2.2
			8.7	53.99	0.24	12.63	5.62	4.94	2.2
			8.1	54.08	0.33	12.63	5.62	4.94	2.2
D	a b c e	80	8.6	54.02	4.48	12.67	6.00	4.55	2.1
			10.1	54.06	4.52	12.67	6.00	4.55	2.1
			8.3	54.04	4.50	12.67	6.00	4.55	2.1
			8.3	54.13	4.59	12.67	6.00	4.55	2.1

気を吸引することにより原料層上部の着火材（おが屑）が燃焼して開始される。吸引空気量は 260 Nl/min 一定とし、層内温度の均一化のため、上層部熱電対位置での温度が最大となった時点で予熱炉を切り離し、吸引空気を予熱空気から常温の空気に切り換える半予熱空気吸引法<sup>10)</sup>を採用した。焼結開始後、予熱空気温度、層内温度、排ガス温度をレコーダーに記録させ、さらに、1 min 間隔で負圧を測定した。排ガス温度が最大となった時点で焼結の終了とみなし、空気の吸引を停止した。

得られた焼結ケーキを熱電対位置で切断し、各切断面より粒径約 20 mm の光学顕微鏡観察用の試料を 4 個ずつ採取した後、全量を約 20 mm 以下の粒径に手破碎し品質評価試験に供した。顕微鏡観察用試料は研磨後、研磨面に存在する鉍物相の存在割合について定性的に評価し、さらに、CF については EPMA により定量分析を行った。品質評価試験として、化学分析、パラフィン被覆した試料の水銀中での浮力測定による気孔率の算出および以下の方法により常温回転強度 ( $TI^*$ )、被還元性 ( $RI^*$ )、還元粉化性 ( $RDI^*$ ) を測定した。

$TI^*$  試験：焼結鉍を回転ドラム（内径 200 mm、奥行き 140 mm、内面の軸方向に  $20 \times 3$  mm の羽 2 枚付設）に装入し、22 rpm で 200 回転後の +2.38 mm の重量割合を測定する。

$RI^*$  試験：焼結鉍を  $CO:N_2=40:60$  の混合ガス（27 cm/min）により  $900^\circ C$  で 3 h 還元し、化学分析により還元率を測定する。

$RDI^*$  試験：焼結鉍を  $CO:N_2=40:60$  の混合ガス（27 cm/min）により  $550^\circ C$  で 1 h 還元後  $TI^*$  試験を行い、-2.38 mm の重量割合を測定する。

なお、還元ガス濃度は志垣ら<sup>11)</sup>の報告を参考にし各

試験とも粒径  $15 \pm 1$  mm の試料 4 個（総重量  $16 \pm 1$  g）で行った。また、上記試験法は一般的な方法と異なるが、本研究で製造した焼結鉍の品質についての比較検討は可能と考えられる。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 焼結過程および焼結鉍品質に及ぼす外殻粉層割合の影響

Fig. 2 に上層、下層位置での最高温度の平均値（以後層内最高温度と呼ぶ）と外殻粉層割合との関係を示す。A, B 鉍石を核とした場合の層内最高温度の差は  $10^\circ C$  以内で、大きな差は見られず、外殻粉層 50% での約  $1380^\circ C$  から 80% での約  $1330^\circ C$  まで直線的に低下した。これは外殻粉層の増加による造粒時の水分量の増加および造滓成分の増加によって、水分の蒸発、石灰石の分解および熔融滓化に消費する熱量が増加したためと考えられる。

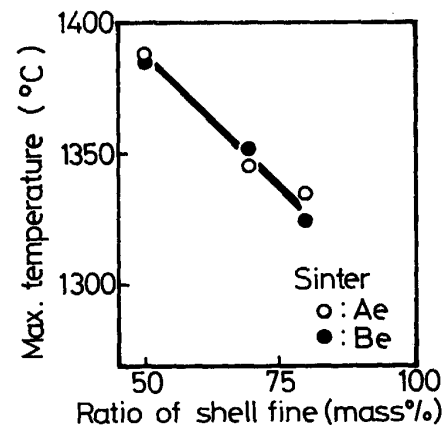


Fig. 2. Effect of ratio of shell fine in duplex pellet on the maximum temperature in sintering bed.

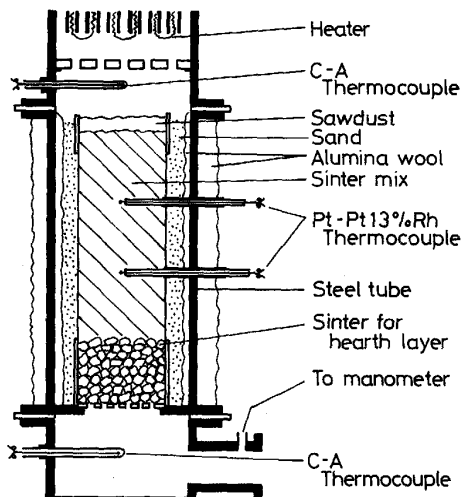


Fig. 1. Schematic diagram of sintering pot.

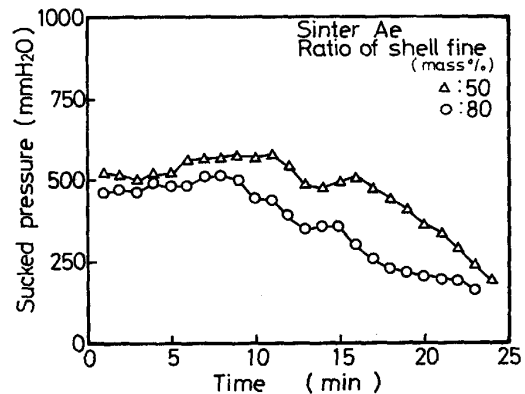
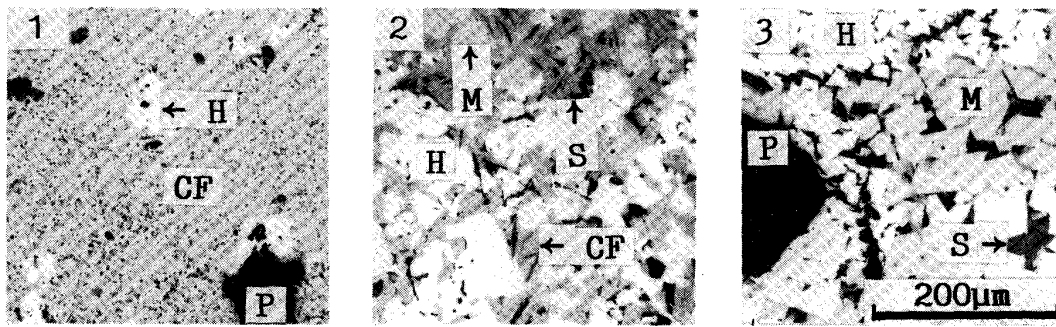


Fig. 3. Changes in sucked pressure during sintering experiments.



H: Hematite M: Magnetite CF: Calcium Ferrite S: Slag P: Pore  
Photo. 1. Typical structures observed in the product sinters.

Table 3. Effect of structure of duplex pellets on mineral phases observed in the product sinter.

Sinter Coarse iron ore Fine iron ore	Ae A e		Be B e			
	Ratio of shell fine (mass%)	50	70	80	50	70
Max. temperature (°C)	1388	1345	1336	1386	1352	1324
Unmelted coarse iron ore	○	◎	◎	△	○	◎
Acicular calcium ferrite	○	◎	◎	△	○	◎
Columnar calcium ferrite	○	○	△	△	○	△
Glassy silicate	◎	△	△	◎	○	△

◎: Rich (≥ about 40%) ○: Medium (about 10~40%) △: Poor (≤ about 10%)

Fig. 3 に外殻粉層を 50, 80% とした Ae 原料での負圧の経時変化を示す。いずれの場合も時間の経過、すなわち焼結の進行に伴い負圧の低下傾向が認められる。また、外殻粉層を 80% とした場合の負圧は 50% の場合に比べ幾分低く、微粉原料を多量に配合しても焼結過程での通気性の低下は認められなかった。これは擬似粒子の平均粒径が外殻粉層 50% では約 2.2 mm であったのに対し、粉層 80% では約 3.0 mm と増加したこと、および前述したような層内温度の低下に起因すると考えられる。

Photo. 1 に代表的な焼結組織を示す。焼結鉱を形成する鉱物相の種類には、鉱石鉛柄および外殻粉層割合の影響は見られず、その存在形態は Photo. 1 に示した 3 種類に大別できた。すなわち、(1) 針状 CF+ 斑状ヘマタイト(H)、(2) 柱状 CF+2 次 H+2 次マグネタイト(M)+スラグ、(3) 2 次 H+2 次 M+スラグから成る組織である。これらの鉱物相の存在割合について光学顕微鏡で定性的に評価した結果を Table 3 に示す。Ae, Be 焼結鉱共に外殻粉層 50% での組織は、針状 CF が少なくガラス質シリケートと 2 次ヘマタイトを主体とした組織である。一方、外殻粉層 80% では針状 CF を主体とした組織である。混合粉における CF の生成についての基礎的研究<sup>7)</sup>より、昇温過程で生成した CF は 1350°C 付近で分解溶解することが認められている。従って、外殻粉層 50% での層内最高温度は 1380°C 程

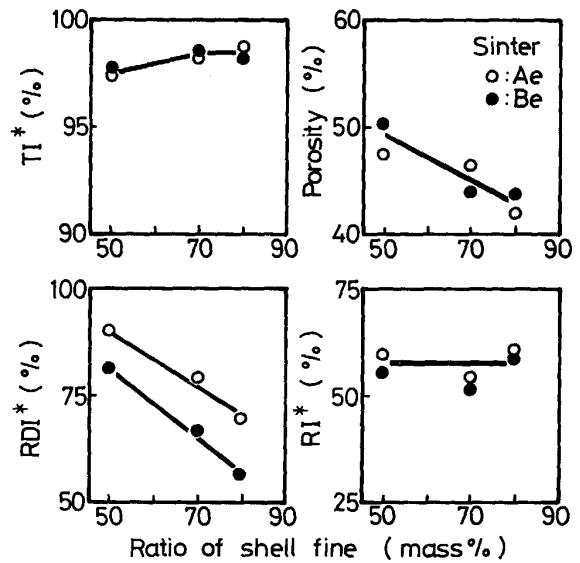
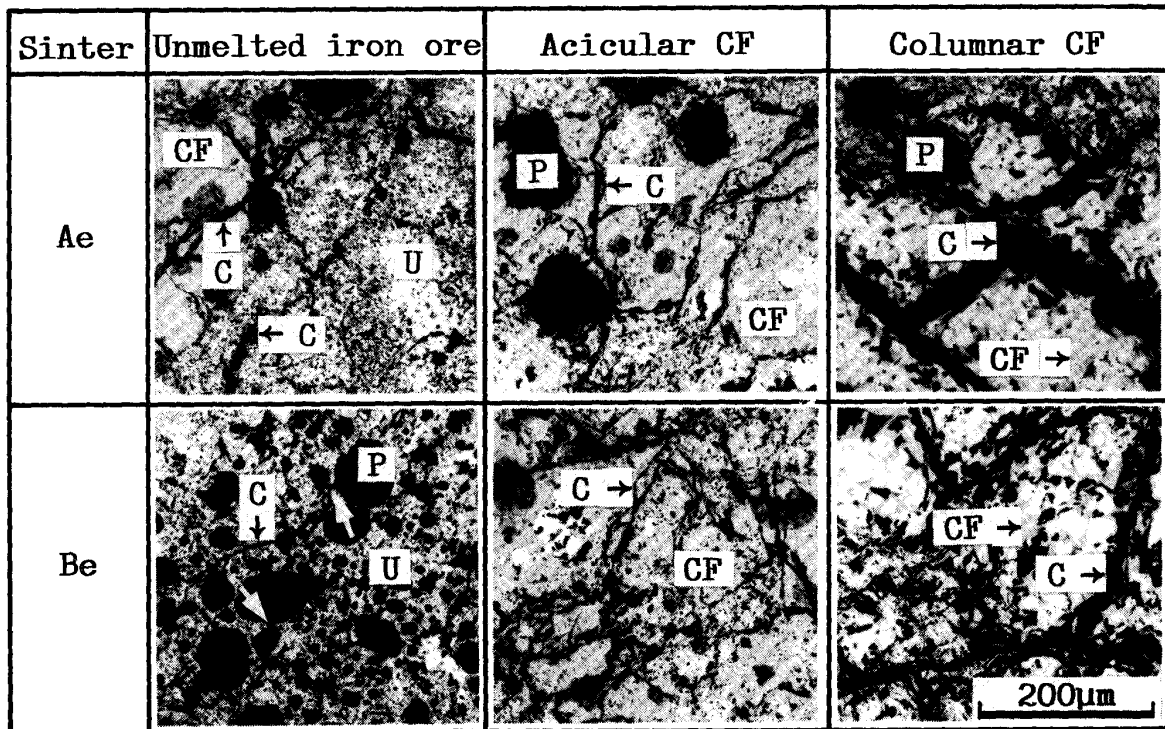


Fig. 4. Effect of ratio of shell fine in duplex pellet on the sinter properties.

度と高いため CF が分解溶解し、生成した融液への核鉱石の溶解が助長され針状 CF の少ない組織になり、また、外殻粉層 80% での層内最高温度は 1330°C 程度であったため CF の分解溶解には至らず、昇温過程で生成した針状 CF が残存し、しかも、核鉱石の溶解が進みにくかったと考えられる。

Fig. 4 に Ae, Be 焼結鉱の品質評価試験結果を示す。気孔率はいずれの焼結鉱においても外殻粉層の増加に伴



U: Unmelted iron ore CF: Calcium Ferrite C: Crack P: Pore

Photo. 2. Optical micrographs of the sinters after  $RDI^*$  test.

い減少した。これは外殻粉層の増加により融液量が増加したためと考えられる。 $TI^*$  は粉層割合が70, 80%の場合には差は認められず, 50% に比べ幾分高い値を示しており, 若干の改善が認められた。 $RI^*$  は外殻粉層の増加に伴い気孔率が減少するにもかかわらず, ほぼ一定な値を示している。 $RDI^*$  はいずれの焼結鉄においても外殻粉層の増加に伴い低下することが認められる。また, 外殻粉層割合が同じ場合には, Be 焼結鉄が Ae 焼結鉄に比べ耐還元粉化性が優れている。これは, 後述する Photo. 2 より, Be 焼結鉄の未熔融鉄石にはマイクロ気孔が多数存在することに起因すると考えられた。このように, 外殻粉層割合を増加することによって成品焼結鉄の常温回転強度, 被還元性を維持したまま低温還元粉化性が改善することが認められた。

Photo. 2 に  $RDI^*$  試験後の光顕組織 (未熔融鉄石部, 針状 CF 部, 柱状 CF 部) を示す。Ae 焼結鉄の未熔融鉄石部では, 還元された鉄石内部にクラックが認められ, 隣接した針状 CF の周辺部にもクラックが認められる。このことより, 還元による未熔融鉄石の体積膨張による歪みが隣接した針状 CF 組織まで及んでいることが示唆される。また, Be 焼結鉄の未熔融鉄石には結晶水の解離で生じたと思われるマイクロ気孔が多数存在し, 還元により生じたクラックの伝播が気孔で阻止されているの

が認められる (白色の矢印)。さらに, いずれの焼結鉄においても針状 CF 部には細かいクラックが認められ, 柱状 CF 部では太いクラックがガラス質シリケートを伝播しているのが認められる。このことより, CF 組成に調整した外殻粉層割合を増加することにより層内温度が CF の分解熔融温度以下に低下し, 焼結鉄のマトリックスがガラス質シリケートと2次ヘマタイトを主体とした組織から針状 CF 主体の組織に変わったため, 被還元性を維持したまま還元粉化性が改善されたものと考えられる。この還元粉化性の改善が, マトリックスの変化のみに起因するのかを確認するため, 外殻粉層 50% (核鉄石: A, B) のミニペレットを用い, コークスを 3.0 mass% 配合した実験を行った。その結果は, Ae, Be 原料共に層内温度は  $1340^{\circ}\text{C}$  程度であり, マトリックスは針状 CF 主体であったが未熔融鉄石は多数存在し,  $RDI^*$  は 85% 程度と高い値を示した。

従って, 粉層割合の増加によって還元粉化性が向上した理由は, 焼結鉄のマトリックスがガラス質シリケートと2次ヘマタイトの少ない針状 CF 主体になると同時に, 望ましいマトリックス量の増加も寄与したものと考えられる。

### 3.2 鉄鉄石の基礎的性状

焼結過程および焼結鉄品質に対する鉄鉄石性状の影響

について検討するため、微粉鉱石の反応性および粒鉱石の同化性について基礎的に調査し、また、粒鉱石の常温回転強度、被還元性、還元粉化性の測定を行った。

Fig. 5 に粉鉱石の反応性について検討した結果を示す。これは、微粉鉱石単味および微粉鉱石と石灰石をモノカルシウムフェライト ( $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 組成に配合した混合粉をそれぞれ直径 8 mm、高さ 8 mm のブリケットに成形し、白金るつぼ (内径 8 mm、高さ 8 mm) に入れ、赤外線加熱炉を用い空気流通下 (12.5 cm/min) において  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  の融点 (1205°C) 直上の温度 (1210°C) まで昇温し (100°C/min)、その温度で保持した際の体積 (断面積×高さ) 変化より算出した微粉鉱石単味での体積収縮率およびそれと混合粉での体積収縮率との差を示したものである。微粉鉱石単味での収縮率には保持時間の影響は見られないが、b 鉱石の収縮率は他の鉱石に比べ大きい。混合粉では鉱石による違いが認められたが、微粉鉱石単味での結果との差として表すと、保持時間 0 min では鉱石による大きな相違は見られない。しかし、保持時間の経過に伴う収縮速度や溶融に至

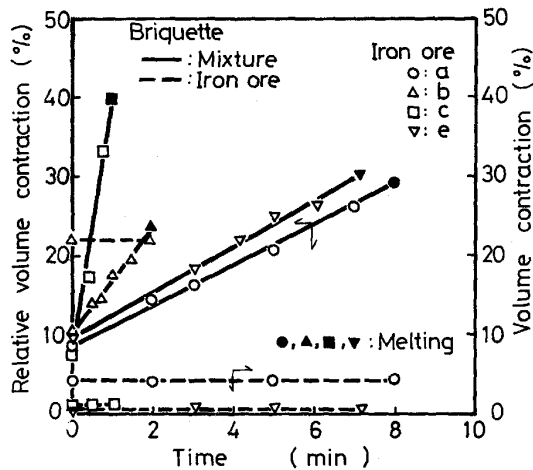


Fig. 5. Time dependence of relative volume contraction of briquettes made from fine iron ore and limestone mixture ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{CaO} = 1 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$ ) and volume contraction of iron ore briquettes at 1210°C.

るまでの時間は鉱石銘柄の差異が見られる。収縮速度と溶融時間より鉄鉱石の反応性を評価した場合、c 鉱石の反応性が最も良く、a, e 鉱石が最も悪い。b 鉱石はそれらの中間であると言える。

Fig. 6 に粒鉱石の同化性について検討した結果を示す。これは種々のモデル擬似粒子 (外殻粉層 : 80%) 4~5 個を白金るつぼ (内径 5 mm、高さ 6 mm) に入れ赤外線加熱炉を用い  $\text{N}_2$  流通下 (12.5 cm/min) で昇温 (100°C/min) し、所定の温度で急冷して得た試料の切断面に存在する核鉱石の個数と画像解析による面積より、核鉱石 1 個の円相当径を測定したものである。なお、急冷方法は液体窒素で冷却した He ガスを試料直上から吹き付けた前報<sup>7)</sup>と同様である。この結果より、直径の減少割合が最大な鉱石は B 鉱石であり、D 鉱石は最も小さい。D 鉱石での 1300°C における核鉱石径は配合原料の平均粒径 (1.6 mm) にほぼ等しく、この温度まではほとんど同化しないことがわかる。一方、B 鉱石の場合では 1300°C においてもかなり同化していると言える。さらに、C 鉱石の場合は外殻粉層に配合した鉄鉱石により同化傾向が異なり、反応性の良い鉱石 (b, c 鉱石) を配合した場合は他の鉱石に比べ同化が進んでいる。

Table 4 に粒鉱石の常温回転強度 ( $T$ )、被還元性 ( $R$ )、還元粉化性 ( $RD$ ) を以下の方法で測定した結果を示す。

$T$  試験 : 2.38~3.36 mm の粒鉱石 15 g を前述の回転ドラムに装入し、22 rpm で 200 回転後の +2.38 mm の重量割合を測定する。

$R$  試験 : 0.85~2.38 mm の粒鉱石 5 g を  $\text{CO}$  ガス

Table 4. Results of metallurgical tests for various coarse iron ores.

Iron ore	R (%)	RD (%)	T (%)
A	84.8	23.9	94.9
B	89.2	47.1	72.1
C	76.1	38.0	94.8
D	64.1	9.1	87.8

R: Reducibility T: Tumbler strength  
RD: Reduction Degradation

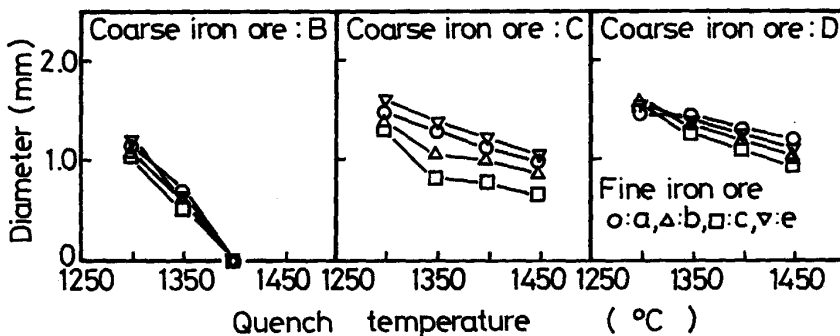


Fig. 6. Changes in diameter of coarse iron ore in duplex pellet (ratio of shell : 80%) quenched at a given temperature during heating.

(10.9 cm/min) により 900°C で 1 h 還元し, 化学分析により還元率を測定する。

RD 試験: 2.38~3.36 mm の粒鉍石 15 g を CO : N<sub>2</sub> = 40 : 60 の混合ガス (27 cm/min) により 550°C で 1 h 還元後 T 試験を行い, -2.38 mm の重量割合を測定する。

Table 4 より, R は A, B 鉍石が他の鉍石に比べ高く, D 鉍石が最も低い。RD は D, A, C, B の順に高くなる。T は B 鉍石が他の鉍石に比べ低く, A, C, D 鉍石では差は見られない。これらの結果は, 鉄鉍石の成因, 脈石量と賦存状態, 化学組成等が影響すると考えられ, より詳細な検討が望まれる。

### 3.3 焼結過程および焼結鉍品質に及ぼす鉄鉍石性状の影響

外殻粉層を 80% 一定にしたモデル擬似粒子による焼結実験を行い, 焼結過程および焼結鉍品質に及ぼす鉍石性状の影響について検討した。使用した粒および微粉鉍石銘柄とその組合せは前掲 Table 2 に示した。

Table 5 に各焼結における層内最高温度, 最大負圧, 品質評価試験結果および光顕観察結果を示す。いずれの場合もコークス配合量は 4.0 mass% 一定であるが, 層内最高温度は 1300°C 程度から 1400°C 程度の間で差が認められる。最大負圧は約 400 mm H<sub>2</sub>O から 700 mm H<sub>2</sub>O 程度の間で差が認められるが, 通気性 (JPU) に換算すると 25.3 から 18.1 であった。気孔率は実機焼結鉍とほぼ等しい 30~40% である。しかし, これらの結果と粒や微粉鉍石銘柄との顕著な関係は見られない。TI\* は, いずれの場合も高い値を示しており, Table 4 に示した粒鉍石単味の場合に認められた差異は見られない。RI\* は 55~69% の範囲で変動が認められるが, 微粉鉍石銘柄との顕著な関係は見られず, また, 粒鉍石単味の場合に認められた差異は見られない。RDI\* は原料鉍石の組合せパターンにより 20~70% の範囲での変化が見られる。磁鉄鉍の D 鉍石を核とした

場合では, 粒鉍石単味での結果と同様に他の鉍石に比べ RDI\* は低い。これは D 鉍石の同化性が悪く磁鉄鉍のまま残存したため, 還元による歪みの発生が少ないことによるものと思われる。また, 他の鉍石を核とした場合では RDI\* に差異が認められるが, 粒鉍石単味での結果との相関は認められない。また, B, C 鉍石を核とした場合, 反応性の悪い a, e 微粉鉍石を配合した場合の RDI\* は高く, 反応性の良い b, c 微粉鉍石を配合した場合の RDI\* は低い傾向が見られる。また, 焼結組織と層内温度は密接な関係にあるため一概には言えないが, a, e 微粉鉍石を配合した場合には針状 CF の存在割合が高く, b, c 微粉鉍石を配合した場合には柱状 CF の存在割合が高くなる傾向が見られる。また, B 鉍石を核とした場合には他の鉍石に比べ未溶融鉍石の残留割合が低い。これは B 鉍石の同化性が他の鉍石より良いためと考えられる。しかし, いずれの場合もガラス質シリケートと 2 次ヘマタイトの割合は低いことが認められた。以上のことより, 焼結組織と RI\*, RDI\* の関係を検討すると, RI\* は針状 CF を主体とした組織の焼結鉍が柱状 CF を主体とした場合に比べ幾分高い。また, RDI\* は柱状 CF と針状 CF が共に相当量存在する場合に低くなる傾向が見られる。Fig. 7 に焼結鉍に存在する CF の EPMA による定量分析結果を示す。CF の組成は池田ら<sup>8)</sup> が CF 組成であると報告した CaO·SiO<sub>2</sub>-CaO·3(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 線上にはほぼ位置しており, CF の組成にその形態や鉍石銘柄による顕著な差異は認められない。従って, 焼結鉍の品質が CF の形態によって異なる理由を CF の組成に求めることは困難である。

一般に RI, RDI を向上させるためには焼結鉍のマトリックスは針状 CF が望ましいと言われているが, 本研究では前述したように RDI\* の低い焼結鉍のマトリックスは針状 CF と柱状 CF が共に相当量存在する場合であった。これは本研究で使用したモデル擬似粒子

Table 5. Effect of structure of duplex pellet on sinter properties and mineral phases in the product sinter (Ratio of shell : 80 mass%).

Coarse iron ore	A					B				C				D			
	e	a	b	c	e	a	b	c	e	a	b	c	e	a	b	c	e
Max. temperature (°C)	1336	1356	1350	1365	1324	1370	1308	1350	1351	1391	1311	1296	1383				
Max. sucked pressure (mmH <sub>2</sub> O)	520	688	572	499	558	496	438	515	506	444	574	382	659				
Porosity (%)	42.0	45.4	41.4	38.4	34.4	42.1	35.2	31.3	36.5	41.2	31.7	30.6	32.2				
TI* (%)	98.5	97.9	98.3	98.5	98.2	98.2	98.9	98.9	99.1	98.9	99.5	98.8	98.9				
RI* (%)	68.9	64.2	61.2	66.0	55.7	64.4	56.4	62.3	65.2	61.5	58.6	59.2	64.3				
RDI* (%)	68.9	47.6	26.6	38.4	55.7	59.2	19.3	72.5	49.2	19.5	33.3	22.8	19.3				
Unmelted coarse iron ore	◎	△	△	△	◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	○				
Acicular calcium ferrite	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				
Columnar calcium ferrite	○	◎	◎	○	◎	△	○	△	△	△	○	◎	◎				
Glassy silicate	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△				

◎ : Rich (≥ about 40%) ○ : Medium (about 10~40%) △ : Poor (≤ about 10%)

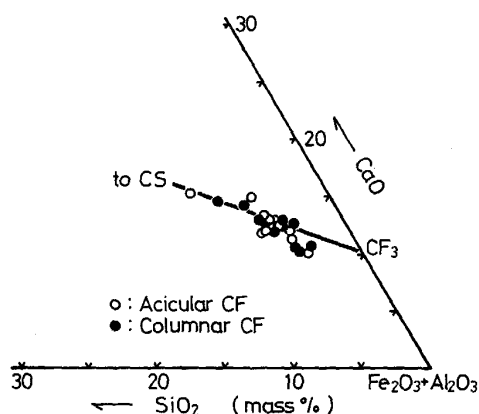


Fig. 7. Chemical composition of calcium ferrite observed in the product sinters.

の外殻粉層割合が80%と高いため、マトリックスが針状CFのみの場合には還元後の機械的衝撃に対しては弱いと考えられる。従って、強度を維持するためにはマトリックスをある程度溶融させ緻密化する必要がある、そのため上記の結果となったと推察される。これらのことより、微粉鉄鉱石を多量に使用しつつ高品質焼結鈹を製造するためには、本研究で提案したカルシウムフェライト組成の外殻粉層を有するミニペレットを原料とした焼結法も有効な方法であると考えられる。

#### 4. 結 言

本研究では、微粉鉄鉱石の有効利用と焼結鈹の品質向上を目的とし、CF組成の微粉で粒鉄鉱石を被覆したモデル擬似粒子による焼結を行い、焼結過程および焼結鈹品質に及ぼす外殻粉層割合および鉄鉱石性状の影響について検討し以下の結果を得た。

1) 外殻粉層割合を50%から80%に増加することにより層内最高温度が低下した。これは原料の水分の増加および造滓成分の増加に伴う水分の蒸発、石灰石の分解および溶融滓化に必要な熱量の増加によると考えられる。

2) 外殻粉層割合を50%から80%に増加しても焼結過程での通気性の低下は認められない。これは擬似粒子径の増加と層内温度の低下によると考えられる。

3) 外殻粉層割合を増加させることによって、成品焼結鈹の $TI^*$ 、 $RI^*$ を高水準に維持したまま $RDI^*$ が改善することが認められた。これはマトリックスがガラス質シリケートと2次ヘマタイト主体から針状CF主体に変化したこと、およびマトリックス量の増加によると考えられる。

4) 外殻粉層割合を80%とした擬似粒子の核および微粉鉄鉱石銘柄が異なる場合、負圧や層内最高温度に多少の差が見られたが、鉄鉱石性状との顕著な関係は認められない。また、原料層内の通気性は18~25 JPUであった。

5) 外殻粉層割合を80%とした擬似粒子より製造した焼結鈹の $TI^*$ 、 $RI^*$ には粒および微粉鉄鉱石銘柄の顕著な影響は認められない。 $RDI^*$ は粒鉄鉱石が磁鉄鈹の場合に低下し、また、反応性の良い微粉鉄鉱石を使用した場合に低下する傾向が認められる。

終わりに、本研究を行うにあたり有益な御助言を賜った元秋田大学鈹山学部教授田阪興氏、ならびに実験遂行に御協力をいただいた当時学生の越後真、柴田修達、寺川智行、加藤亨各学士の諸氏に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 504
- 2) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 512
- 3) 肥田行博, 岡崎 潤, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1893
- 4) 川口尊三, 栗山和益, 佐藤 駿, 高田耕三: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1924
- 5) 西田信直: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1677
- 6) 葛西栄輝, 許 彦斌, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 520
- 7) 大友崇穂, 葛西栄輝, 大森康男: 選研彙報, 42 (1986), p. 53
- 8) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 726
- 9) 田代 清, 相馬英明, 柴田充蔵, 今野乃光, 細谷陽三: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1603
- 10) 田口 昇, 大友崇穂, 田阪 興, 大森康男: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 1916
- 11) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1513