

鉄鉱石の CaO との同化に及ぼす鉱石性状の影響

© 1992 ISIJ

論文

肥田行博*・岡崎 潤*²・伊藤 薫*³・平川俊一*⁴

Effect of Mineralogical Properties of Iron Ore on Its Assimilation with Lime

Yukihiro HIDA, Jun OKAZAKI, Kaoru ITO and Shunichi HIRAKAWA

Synopsis:

In order to clarify the influences of iron ores on their sintering performance based on their mineralogical properties, assimilation experiments of iron ores and artificial ores prepared from reagents were carried out. The assimilation rate of ore and the microstructure of assimilated portion differed greatly among ores. Dense quartz-bearing Ore-A, a representative one of group-Ⓐ classified according to mineralogical properties, was difficult to assimilate and porous pisolite Ore-D containing clay as gangue minerals (group-Ⓓ), by contrast, assimilated very rapidly. While the assimilated portion of Ore-A consisted of acicular calcium ferrite that had adhered firmly on the surface of unmelted ore particle, that of Ore-D comprised of very small granular hematite grains, glassy silicate and very large pores and seemed very brittle. Ore-C containing clay (medium group Ⓒ) showed the intermediate behavior between those of Ore-A and Ore-D. By the assimilation experiment of artificial ores, an assimilation rate equation expressed as functions of temperature, pore volume of ore and phase composition of gangue minerals was developed. On the basis of such a relationship between mineralogical properties of ore and its assimilation behavior, the deterioration in sintering operation as the various ore brands were interchanged could be clearly explained.

Key words: iron ore; pisolite; ore property; iron ore sinter; assimilation; pore structure; calcium ferrite; melt; ironmaking.

1. 緒 言

鉄鉱石の銘柄変更によって焼結操業成績は大きく変わる。新日本製鉄株式会社ではブラジル産鉱石中での多孔質高品位鉱石への振替¹⁾、あるいは高ゲージサイトの豪州産ピソライト鉱石の増加²⁾によって焼結鉱の品質、歩留、生産性などの悪化が顕在化し、問題となってきた。

周知のように、焼結操業成績は鉱石が融液に同化していくときの挙動及び同化後の鉱物組織と密接に関連する。先に鉄鉱石を融液との反応前の鉱物学的特性から4つのグループに分類したが³⁾、同化挙動が銘柄でなく、この鉱石の基本的な特性で整理できないかと考えた。

自溶性焼結鉱製造での大部分の初期融液は、酸化鉄とCaOの反応によって生成することが明確なので⁴⁾⁵⁾、鉄鉱石粒子にCaOを接触させた同化実験を行うことにし

た。本報では、鉄鉱石の鉱物特性とCaOとの同化速度及び同化後組織の関係について述べる。なお、これらに関連する研究発表は極めて少ない。焼結鉱製造過程の鉱石の溶融速度について角戸ら⁶⁾及び佐藤ら⁷⁾の報告があるが、前者はFe₂O₃、CaO、TiO₂およびMgOの緻密な試薬成型・焼結体のCaO-Fe₂O₃系融体への溶解速度を調べたものであり、鉄鉱石中の主要脈石成分のAl₂O₃及びSiO₂については検討されていない。また後者では、溶融速度を“高温粒子気孔率”の1次関数で扱っており、鉱石中の脈石の影響は考慮されていない。本研究では、同化に及ぼす加熱後気孔割合、脈石の種類と量、亀裂や粗大気孔を考慮した気孔構造などの影響を交絡ないように分離して調査し、鉱石の銘柄ではなく基礎特性と同化挙動の関係を明らかにした。

平成3年11月8日受付 平成4年4月10日受理 (Received on Nov. 8, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

- * 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 工博 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)
- *² 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- *³ 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (現:新日鉄製鉄(株)先端技術研究所) (Process Technology Research Laboratories, Now Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)
- *⁴ 新日本製鉄(株)室蘭製鉄所 (Muroran Works, Nippon Steel Corp.)

2. 実験方法

2.1 同化実験

2.1.1 同化実験-(a): 鉱石性状と同化挙動

(1) 試料

鉱物特性にしたがって分類した既報³⁾の①, ②及び③の各グループを代表し, かつ使用比率の高いものとしてブラジル産の緻密質鉱石A, 豪州産の粘土系脈石を含むヘマタイト鉱石C及びピソライト鉱石Dを選んだ. また近年鉱石Aに代わってブラジルより入荷量が増加してきた高品位鉱石Bも加えた. これら鉱石の平均組成及び水銀圧入法で測定した加熱後の試料1g当りの100 μ m以下の気孔の量(ϵ)をTable 1に示す.

(2) 実験方法

鉱石特性の影響が明確になるように, モデル化擬似粒子の微小充填層焼成実験を採用した. まず3-5mmの鉱石粒子に試薬のCaO粉末(10 μ m以下)を付着させた擬似粒子を調製した. ここでCaO/鉱石の質量比は実機配合原料に近似させるように0.1とした. つぎに, この擬似粒子をNi製のつぼ(内径10mm, 高さ10mm)に充填して電気炉内で1250 $^{\circ}$ Cに60sで昇温し, 120s保持した後, 冷水中に入れた. 同化状況は, つぼ下面から2mmの位置を切断, 研磨して調べた.

2.1.2 同化実験-(b): 同化速度の測定

実験-(a)の方法では, 同化速度を精度よく評価できなかったため, Fig. 1に示すように, 5mm角に切り出した鉱石試料をCaOタブレット上に置いて20 $^{\circ}$ C/sの速度で加熱し, 1250 $^{\circ}$ Cあるいは1300 $^{\circ}$ Cに120または240s保持後, バネの力を利用して氷水中に入れてクエンチした. 鉱石粒子に熱電対を埋め込んで計測した冷却速度は1900 $^{\circ}$ C/sであった.

既報³⁾の鉱石の分類結果から, 同化速度の支配因子として(1)加熱後気孔割合, (2)脈石の種類と(3)量及び(4)酸化鉄粒子の大きさの4つが考えられた. このため鉄鉱石のほかにこれら因子の影響を分離して調査できる模擬鉱石を準備した. 模擬鉱石は, 粉末のヘマタイト試薬を種々の気孔率を有するタブレット(直径15

Table 1. Composition of iron ores used and their pore volume after heating.

Sample	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C. W.	ϵ
Ore-A	64.3%	5.22%	1.08%	1.14%	0.039 cm ³ /g
B	67.8	0.66	0.69	1.00	0.054
C	62.5	4.66	2.66	3.04	0.054
D	57.1	5.67	2.69	8.20	0.064

1) C. W.: Combined water

2) ϵ : Pore volume after heating up to 1350 $^{\circ}$ C

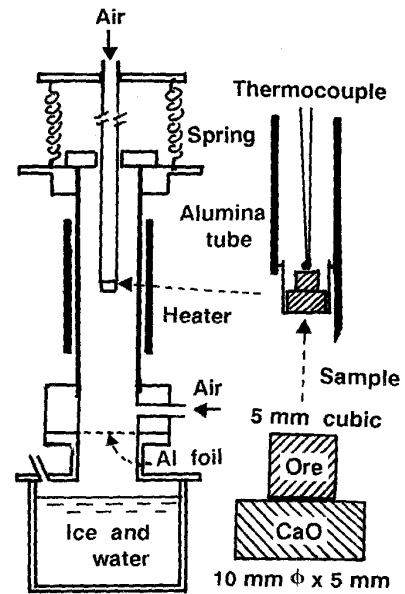


Fig. 1. Scheme of apparatus and sample used in assimilation test-II for measuring assimilation rate.

mm, 高さ10mm)に成型し, 1300 $^{\circ}$ Cで4h焼成して作成した. なお, 脈石として, 代表的粘土鉱物のカオリナイト(Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), ギブサイト(Al₂O₃·H₂O)の仮焼微粉末(10 μ m以下)及び破碎した珪石(SiO₂)粉を成型前にヘマタイト試薬に添加した. 同化率は, 同化実験後の試料中央を切断, 研磨して未同化鉱石の面積(S cm²)を測定し, 同化実験前の断面積(S₀ cm²)を基準にして(1)式から求めた. ここで同化部の判定については試料断面を顕微鏡で観察し, 融液がヘマタイト結晶粒子間に浸入して同粒子が完全に融液に取り囲まれている部分は同化しているとした.

$$\text{同化率} = 1 - S/S_0 \dots\dots\dots(1)$$

2.2 粗大気孔の生成原因説明実験

後述のようにピソライト鉱石では同化時に大きな気孔を形成し, その原因の一つに結合水の分解によって発生する亀裂が考えられた. しかし, 亀裂を含む5mm角試料の作成は難しかったため上記の同化実験-(a)の方法を採用した. ただし, ヒートパターンは焼結ベッドの場合に近似させて, 1100 $^{\circ}$ Cから最高温度(T_{max})の1300 $^{\circ}$ Cまでを60s, 降温過程のT_{max}から1100 $^{\circ}$ Cまでを180sかけた. 試料は気孔構造の異なるもので, 以下のようにして調製した.

(1) 気孔率の異なる模擬鉱石

2-5mmの鉱石Aあるいは鉱石Dを44 μ m以下に粉碎し, その粉状鉱石を気孔率30-40%(水銀圧入法で測定)のタブレット(15mm ϕ ×10mmH)に成型した後, マグネタイトが生成しないように空気を流しながら1300 $^{\circ}$ C

で 2-3 h 加熱処理した。徐冷後、破碎して 2-3 mm の粒度に揃えて試料とした。

(2) 気孔径の異なる模擬鉱石

44 μm 以下に粉碎した微粉鉱石に 0.25-0.5 mm の揮発物質(ナフタリン)を混入させてタブレットを成型後、気孔率の異なる模擬鉱石と同様に試料を作成した。

(3) 亀裂を有する模擬鉱石

上記の気孔率の異なる模擬鉱石と同様にタブレットを作成して 1300°C で 2 h 加熱後、冷水の中で急冷して亀裂を発生させ、2-3 mm の試料に破碎、調整した。

(4) ピソライト鉱石と類似の亀裂を有する模擬鉱石

2-5 mm の鉱石 A, あるいは鉱石 D を粉碎して 0.25, 0.5, 1.0 mm で分級後、0.25-0.5 mm 粉が 40%, 0.5-1 mm 粉が 60% となるように混合してタブレットを成型し、これを 1300°C にて 2 h 加熱後、冷水中に入れて急冷し、つぎに 2-3 mm に破碎して供試料とした。

3. 実験結果および考察

3.1 鉱石特性と同化挙動

同化実験-(a) 後の試料断面の鉱物組織を Photo. 1-(a) に、試料表面の走査電顕 (SEM) 像を同写真 (b) に示す。同化の様子は、鉱石の鉱物特性によって大きく異なっている。まず緻密質鉱石 A (Ⓐグループ、脈石:石英) では、表面部分から徐々に同化しており、残留元鉱は大きい。同化部は針状のカルシウムフェライト (CF) から成り、緻密で残留元鉱に密着している。一方、ゲサイトを多量に含み、最も多孔質の鉱石 D (Ⓓグループ、脈石:粘土) の場合には、同化は鉱石 A に比べて速く、残留元鉱は著しく小さくなっている。融液は鉱石中へと染み込んでおり、同化部と残留元鉱の境界は明確でない。残留元鉱には大きな亀裂も認められる。さらに同化部では 100 μm 以上の粗大気孔が数多く発生し、かつ小粒のヘマタイト結晶 (Hema.) 粒子が主要鉱物となっている。なお、この Hema. 粒子間はガラス質シリケートであった。これらの特徴的な鉱物組織は焼結鉱においても観察されている²⁾³⁾。また著者らは Dynamic SEM⁵⁾ を駆使して針状 CF の生成機構を解明し上記の鉱石による生成鉱物の違いは鉱石中の気孔割合と脈石成分に原因があることを明らかにしている⁸⁾。

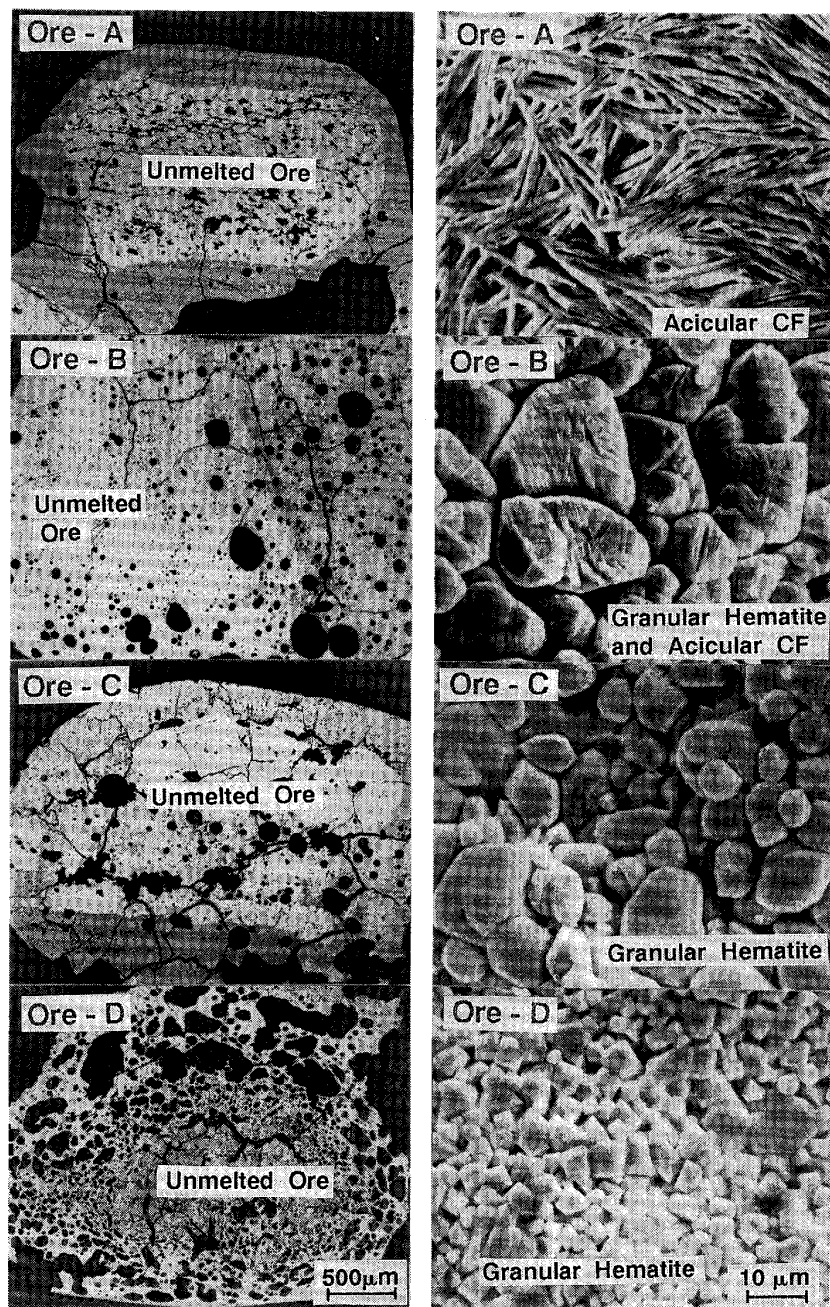
鉱物特性から Ⓐグループと Ⓓグループの間に分類される Ⓒグループ³⁾ の鉱石 C は同化速度及び粗大気孔の生成からは鉱石 A と D の中間といえ、粒状の Hema. を主要酸化鉄結晶粒子として生成する点では鉱石 D に近い。高品位鉱石 B は鉱石 C に類似していた。しいて違いを述べれば、鉱石 B の方が Hema. 粒子が大きく、その表面に

針状 CF が認められることである。この CF 生成量の違いは脈石量の差に起因し、脈石の少ないほど CF 系融液が生成し易いと考えられた。また粒状 Hema. の大きさの順序は元の酸化鉄粒子サイズ³⁾ と対応しており、これらの Hema. 粒子は 1 次の結晶が融液中で粒成長したことを示唆している。

これらの同化挙動を基にして鉱石銘柄変更、とくに鉱石 A から B, あるいは C から D への振替時の焼結操業悪化の原因について考察する。両場合ともに同化は促進され (後掲 Fig. 2 参照)、焼結鉱は多孔質化して粗大気孔も増える。とりわけ後者の場合では著しい。前者の場合には、鉱石中の Hema. が小さくなり、かつ多孔質へと変化するために、同化部の主要酸化鉄が針状 CF から粒状 Hema. 粒子へと変わる。

まず焼結ベッドの通気性悪化は、鉱石特性と焼結ベッド中で著しく通気抵抗の大きな溶融帯の通気性の関係³⁾ から以下のように理解できる。既報³⁾ の結果では、擬似粒子中の付着粉が難同化性の鉱石 A でも核粒子が同化のし易い鉱石 C の場合には難同化性核粒子 (鉱石 A) の擬似粒子 (付着粉は易同化性の鉱石 C) よりも溶融帯の通気抵抗は著しく増加し、溶融帯は厚くなり、かつ不均一に進行した。さらに、溶融帯の進行速度も遅延した。溶融帯の通気抵抗はガスが通過する空隙 (溶融前の擬似粒子間に形成) ではほぼ決まると推察されることから、既報の結果は溶融帯の通気性には極めて短時間に融体化する付着粉の特性ではなく、核粒子の同化性が影響することを示している。すなわち同化が速い鉱石 A に切り替えると、核粒子の同化も必然的に促進して融液が急速に増加し、上部からの荷重も加わってベッドの空隙を閉塞し、その結果とし溶融帯の肥大、不均一進行化、進行速度遅延を引き起こすものと考えられる。

つぎに気孔構造の変化とくに同化部の多孔質化から冷間強度の低下を説明することができる⁹⁾。歩留の低下は、冷間強度との一般的な正相関関係から類推できるが、Kokubu¹⁰⁾ の鉱石の気孔率と焼結鉱あるいはシンターケーキの空隙率の関係、及び佐々木¹¹⁾ のシンターケーキ空隙率と歩留の関係からも導かれる。とくに鉱石 D では急速な空隙閉塞が発生するので、それに起因する不均一な燃焼帯進行と局所的なコークスの未燃焼による熱不足、いわゆる“焼きむら”も大きく影響する。また、製鉄部会法低温還元粉化性 (RDI) の悪化は、鉱物組織及び 550°C 還元率と粉化率の関係⁵⁾ に基づくものといえる。鉱石 A から B の場合には、同化部は針状 CF が減少して低温で還元し易い Hema. 粒子主体の組織になること、鉱石 C から D では粗大気孔と亀裂の生成が引き起



(a) Section

(b) Surface (SEM image)

Photo. 1. Microstructure of cross section of iron ore particles coated with lime and SEM image of their surface after assimilation test-I (1 250°C, 2 min).

こす還元率上昇と結合強度低下によって理解できる。

実験操業解析で、焼結鉱中 Al_2O_3 分が上昇すると、必要熱量（コークス原単位）は増え、歩留、生産性あるいは冷間強度が低下するとよく言われる。また配合原料あるいは同原料中 -1 mm 粉の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の増大によって RDI は悪化する。この Al_2O_3 分あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ と焼結操業成績の関係は以下のように前掲 Photo. 1 の鉱石の同化挙動からも説明できる。

鉱石中の Al_2O_3 の大部分は粘土鉱物としてゲーサイトと共存していることから²⁾、 Al_2O_3 分の上昇はゲーサイトの増加を伴う場合が多い。鉱石 A から鉱石 C あるいは

は鉱石 D への振替時にこのような変化が発生する。結合水分解に要する熱量の増加に加えて、前掲 Photo. 1 に示されているように同化速度の上昇および同化部の多孔質化が起こる。これらの鉱石特性に起因した変化からも Al_2O_3 分上昇時の焼結操業悪化が明確である。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の上昇は鉱石 A から鉱石 B、鉱石 C あるいは鉱石 D への振替に対応する。この場合、前掲 Photo. 1 から同化部が緻密な CF 組織から粒状 Hema. 主体の多孔質組織に、とくに鉱石 D ではガラス質シリケートと粗大気孔が共存したものになることは明瞭であり、この組織の変化からも RDI は悪化すると言える⁵⁾。従っ

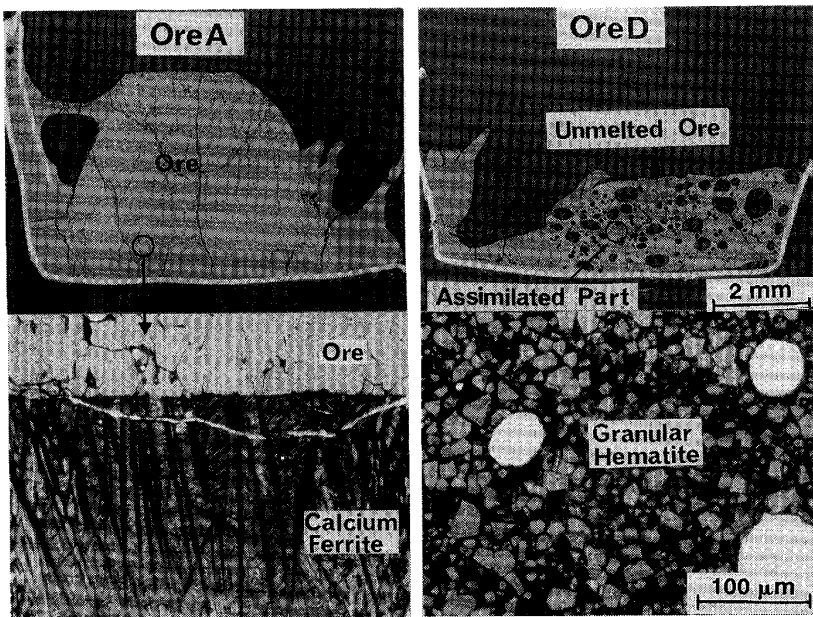


Photo. 2. Macrostructure of cross section of cubic iron ore samples and microstructure of their assimilated portion after assimilation test-II (1 250°C, 2 min).

て焼結鉱あるいは原料中の Al_2O_3 含有量は操業管理に都合のよい指数ではあるが、焼結操業悪化の本質は Al_2O_3 という化合物の直接的な影響よりも鉄鉱石の結合水、粘土鉱物、気孔率、同化挙動などの特性と関連したものであることをよく認識しておくことが重要である。

3.2 鉄鉱石の同化速度

性状の大きく異なる鉱石 A と D の同化実験-(b) の結果の一例¹³⁾ を Photo. 2 に示す。ここでミクロ組織は薄片試料の透過像である。先に明らかにした同化挙動の特徴がそれぞれ明瞭に現れている。両鉱石の同化挙動の違いは、やや冷めたコーヒー中の砂糖の挙動に例えることができ、前者は氷砂糖に近い。後者は角砂糖であり、小さな粒子に分断されて元の形状は容易に崩れてしまう。しかし、酸化鉄粒子が完全に溶解する訳ではない。

Fig. 2 に ϵ と 1 250°C、120 s 後の同化率の関係を示す。白丸は模擬鉱石の場合の結果である。水銀圧入法で測定した ϵ の影響は極めて大きい。これは融液が気孔を通して浸入するためである。試料断面の EPMA 像では、Ca は CaO タブレットと垂直方向に分布しており、この融液浸入現象を裏付けていた。

脈石の影響を Fig. 3 に示す。カオリナイトは同化を促進するが、石英及びギブサイトは抑制する。このように Al_2O_3 はその形態によって反対に作用する。石英及びギブサイトが同化を抑制するのは、試料断面の観察結果に基づいて作成した Fig. 4 の模式図に示すように侵入融液は急速な融点上昇によって固まり、緻密層を形成するためである。石英の場合、Fig. 3 中に併記したごとく粒度によって同化抑制作用に差が認められ、40 μm 以上では同化率は著しく小さくなった。これは、微細な

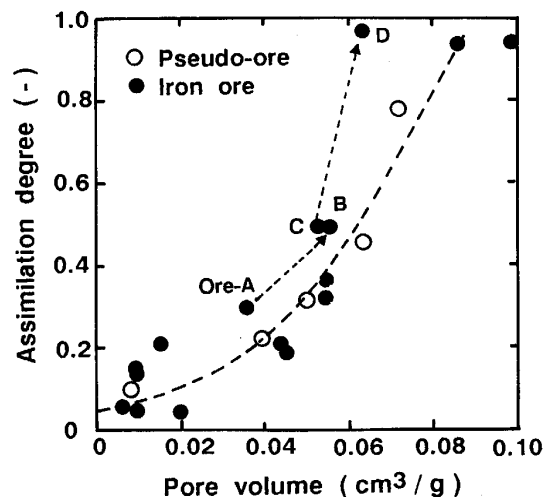


Fig. 2. Relationship between pore volume of artificial ore and iron ore after heating and their assimilation degree at 1 250°C for 2 min.

石英粒子は融液にす早く溶けてなくなってしまうが、40 μm 以上のものは完全に溶解せず残留するためと考えられた。また、試薬焼結体 (1 300°C, 72 h) を粉砕して調査したヘマタイト結晶粒子径の影響は、300 μm 以下の大きさでは極めて小さかった。

鉄鉱石の同化実験結果を前掲 Fig. 2 中に黒丸で示した。なお、同図中の点 B は後述 Fig. 5 中 Ore-B (a) の場合の結果である。Ore-B (a) を採用したのは実際の鉱石と融液の接触状況及び ϵ は鉱石全体の開気孔を測定していることより、Ore-B (a) の方が一般的と考えたからである。同一気孔割合での鉄鉱石と模擬鉱石の同化率の差は脈石及び水銀圧入法で測定できない 100 μm

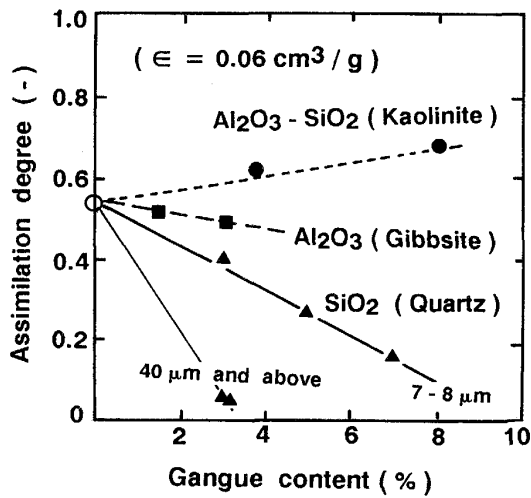


Fig. 3. Effect of gangue minerals on assimilation degree at 1250°C for 2 min.

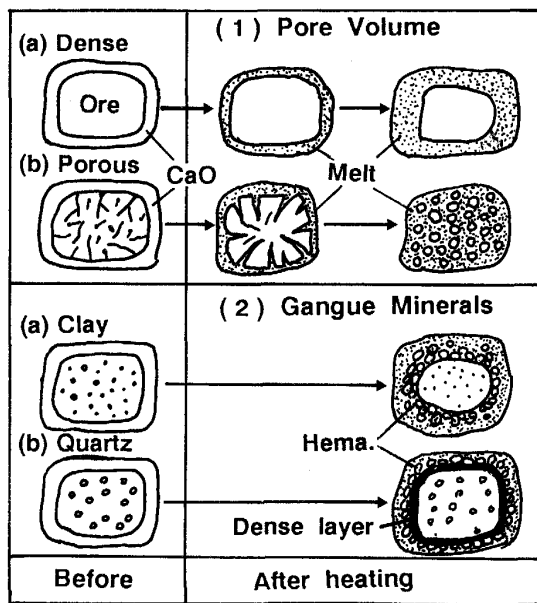


Fig. 4. Schematic diagram of assimilation process of iron ores.

より大きな気孔の影響である。

Fig. 5 は前記代表鉱石の同化率の時間的变化であり、図中の実線は後述の(3)式、(4)式及び(5)式を5mm角の試料に適用して算出した結果である。まず、温度の上昇によって同化は著しく促進されることが分かる。また鉱石特性による差は前掲 Photo. 1 の結果と対応している。鉱石Aの同化は遅く、鉱石Dは極めて早い。鉱石Cはその中間で、鉱石Bと大きな差はない。鉱石Bは板を積み重ねたような層状構造を呈し、板と板の間に空隙が存在するので、融液の浸透しやすい面をCaOと接触させると同化率は高くなった(Ore-B(a))。

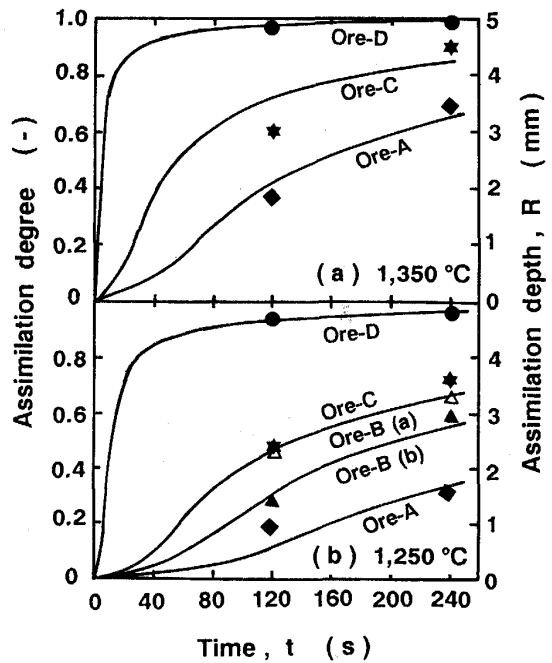


Fig. 5. Assimilation rate of representative iron ores.

以上の同化実験-(b)では融液が立方体試料の一面と接触するのみであり、粒子全体を融液が取り囲む実際の焼結過程とは異なる。そこで、上記の同化実験結果を一般的な粒子の同化にも適用することを検討した。

球形粒子の同化速度は理論的に(2)式で表示できる。

$$dF_m/dt = (6/D) \cdot (1 - F_m)^{2/3} \cdot (dR/dt) \dots\dots(2)$$

ここで、 F_m/dt : 球形鉱石の同化速度 (-/s), F_m : 球形鉱石の同化率 (-), t : 時間 (s), D , R : 鉱石の粒子径, 同化深さ (mm), dR/dt : 融液の侵食速度 (mm/s) であり、 D は初期条件として与えられるため R が判明すれば同化率は求まる。

同化実験-(b)では立方体試料の一面が反応面という特徴のため、 R を比較的精度よく測定でき、 R と t の関係は(3)式のように近似できた。

$$R = 5 \cdot 10^{-\alpha \cdot \beta / t} \dots\dots(3)$$

ここで、 α 及び β はそれぞれ温度及び鉱石性状で決まる関数であり、Fig. 5に示す結果から(4)式、また前掲 Fig. 2, 3の模擬鉱石の結果から、(5)式を得た。鉱石中にはカオリン以外の粘土鉱物が存在するが、それらの影響はカオリンと同一とみなした。また、 SiO_2 の影響は粒度が7-8 μm の場合を用いた。

$$\alpha = (14300/T) - 8.40 \dots\dots(4)$$

$$\beta = 120 \cdot \epsilon^2 + 5 \cdot (\text{Clay}) \cdot \epsilon^2 - 24 \cdot (\text{Quartz}) \cdot \epsilon^2 - 12 \cdot (\text{Gibbsite}) \cdot \epsilon^2 + 0.05 \dots\dots(5)$$

ここで T : 温度 (K), (Clay), (Quartz), (Gibbsite): 粘

土鉱物、石英、ギブサイトの脱結合水後の含有量 (%) である。なお、脈石の同定は、X線回折、EPMA 解析などの結果から化学分析値から求めても大きな誤りは生じないことが判明したので次のように行った。まず $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ の質量比が 0.45-0.85 のものはすべて粘土鉱物とした。それ以外の場合は、 Al_2O_3 分は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ が平均値の 0.65 の粘土鉱物として存在するとし、物質バランスから SiO_2 が不足の場合はギブサイトも、また過剰の場合は石英も含まれているとした。

Fig. 6 に、同化実験-(b)の(3)式、(4)式及び(5)式による計算結果と実験値の対比を示した。比較的よい一致が認められる。従って、CaO が Fe_2O_3 に対して十分存在する条件下(初期融液のモノカルシウムフェライト組成⁸⁾以上の CaO 比率)では(2)式、(3)式、(4)式及び(5)式から実際の焼結ベッドでも同化率を推定できると考えられる。なお、Fig. 6 中で1点離れているのは鉱石 D であり、水銀圧入法で測定できない、100 μm 以上の亀裂及び気孔の補正が今後の課題である。

3.3 粗大気孔生成の原因について

前掲 Photo. 1 及び Photo. 2 のように、とくにピソライト鉱石 D では、同化後、100 μm 以上の大きな気孔が多数、生成した。Photo. 3 にピソライト鉱石の加熱後の鉱物組織を示す。暗灰色の丸い部分(元々ヘマタイト)の周囲の明灰色の領域が加熱前にゲーサイトであった所であり、大小の亀裂が多数観察される。また、やや丸い黒色のものは元々存在していた気孔であり、200-500 μm 程度の大きなものである。このような構造から、粗大気孔の生成原因として、鉱石 A とは異なる鉱物特性、とくに気孔量、脈石及び鉱石 D 中に発生する大きな亀裂(Photo. 3 参照)などが考えられた。いずれが支配的因子か検討した結果を以下に述べる。

鉱石 D 微粉で作った模擬鉱石の同化状況を Photo. 4 に示す。 ϵ が鉱石 A の値に近い 0.03 cm^3/g の場合には、前掲 Photo. 1 の鉱石 A の同化状況に類似している(写真中 (a))。すなわち同化率は 20% と小さく、同化部は CF から成り、粗大気孔は発生しない。一方、 ϵ を鉱石 D の値以上の 0.13 cm^3/g としても全体が同化するだけで、100 μm より小さな気孔しか観察されない(写真中 (b))。また、同写真 (a) と同じように成型、熱処理したタブレットを水中で急冷して微細な亀裂を多数発生させた試料の同化実験後においても大きな気孔を生成させることが出来なかった。さらに、揮発物粒子の添加によって 100-250 μm の気孔を形成できたが、鉱石 D 同化のような粗大気孔は認められなかった。

Photo. 5 は、緻密質鉱石 A を用いて前述の第 2.2 節

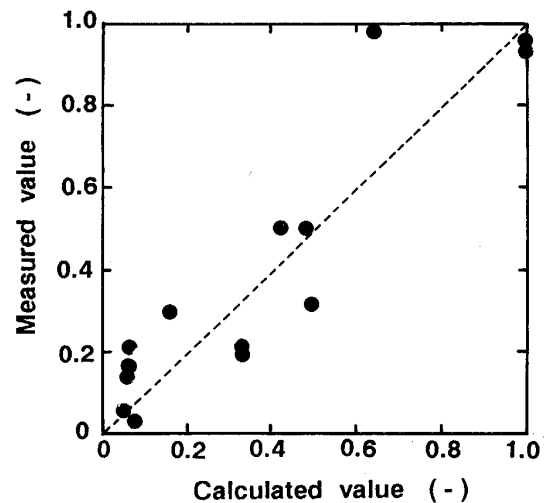


Fig. 6. Comparison of assimilation degree of iron ores at 1250°C for 2 min between calculated and measured values.

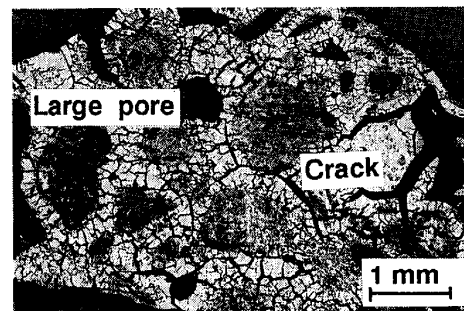
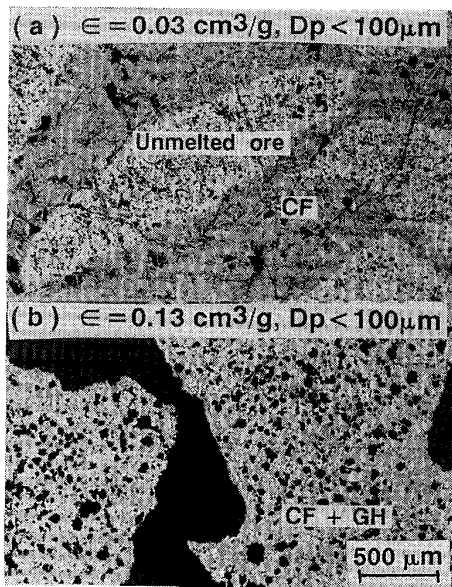


Photo. 3. Large cracks formed in pisolite Ore-D heated rapidly up to 1000°C.

(4)の方法で作成した模擬鉱石断面とその同化後の様子を示したものである。模擬鉱石の同化前の気孔構造は同写真(a)のように前掲 Photo. 3 の加熱後の鉱石 D に類似している。Photo. 5-(b)に示すように本模擬鉱石で初めて粗大気孔が生成した。有姿の試料では緻密な同化部を形成する鉱石 A でもこのように粗大気孔と大きな亀裂を形成させると、同化後には鉱石 D と同様に粗大気孔のできる事が明らかとなった。本模擬鉱石と鉱石 D の特徴的な違いは粒状 Hema. 粒子間の結合相で、本模擬鉱石では CF であった。その理由について鉱石 D 粉あるいは鉱石 A とカオリナイトの混合粉から Photo. 5-(a)の試料と同料の処理方法で模擬鉱石を作成して検討し、鉱石 D と同等のガラス質シリケート結合組織を形成するには粘土鉱物が必要であることを確認した。

以上の結果から、シリケート結合相形成には粘土鉱物が必要であるが、鉱石 D での粗大気孔生成の主原因はその粘土鉱物の脈石ではなく、加熱過程での結合水の分解による大きな亀裂の発生と元々存在する 200-500 μm の



CF : Calcium Ferrite
GH : Granular Hematite

Photo. 4. Microstructure of artificial ores with different pore volume, prepared from Ore-D powder, after assimilation test (T_{max} : 1300°C).

粗大気孔 (Photo. 3 参照) にあると結論できた。

4. 結 言

鉄鉱石の鉱物特性と焼結過程での同化挙動の関係を解明することを目的として、模擬鉄石及び鉄鉱石に CaO を接触させた同化実験を行い、以下の結果を得た。

(1) 脈石が石英で緻密質グループの鉄石の同化は遅く、同化部は針状カルシウムフェライト主体の緻密な組織となり、未同化の鉄石粒子に密着する。

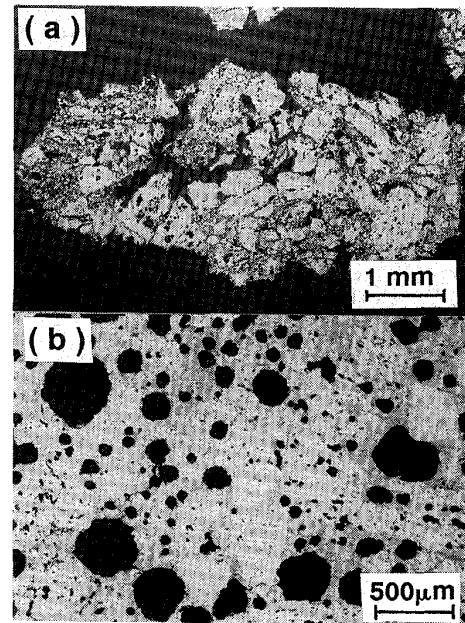
(2) 最多孔質グループに分類される粘土系脈石で高ゲサイトのピソライト鉄石の同化は極めて早く、同化後は粒状 Hema. 粒子、ガラス質シリケート及び多数の 100 μm 以上の粗大気孔から成る組織が大きな亀裂を有する小さな残留元鉄を取り囲む脆弱なものとなる。

(3) 上記緻密質グループと最多孔質グループの中間の鉄石特性を有するグループの粘土系脈石の鉄石は同化挙動も上記の中間、どちらかといえばピソライト鉄石側に寄ったものとなる。

(4) 鉄石の加熱後気孔量および温度の同化促進作用は極めて大きい。また脈石の影響は種類によって異なり、代表的粘土鉄物のカオリナイトは促進し、珪石とギブサイトは抑制する。

(5) 上記因子の影響を定量化して、それらに関数とする同化速度式を作成した。

(6) ピソライト鉄石同化時における粗大気孔生成の主



(a) Before assimilation test
(b) After assimilation test

Photo. 5. Microstructure of artificial ore prepared from Ore-A powder before and after assimilation test.

原因は、高気孔率及び粘土鉄物の含有ではなく、加熱過程で発生する大きな亀裂である。

文 献

- 岡崎 潤, 肥田行博: 鉄と鋼, **73** (1987), S68
- Y. Hida, J. Okazaki and K. Nakamura: Proc. 6th. IISC, Vol. 2 (1990), p. 48
- 肥田行博, 伊藤 薫, 岡崎 潤, 佐々木稔, 梅津善徳: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2166
- 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 563
- 肥田行博, 宮崎武志, 佐々木稔, 相馬英明, 佐藤勝彦, 内藤文雄, 香川正浩, 谷口正彦: 製鉄研究 (1987) 325, p. 70
- 角戸三男, 槌谷暢男, 岡部依児: 川崎製鉄技報, **9** (1977), p. 6
- 佐藤 駿, 川口尊三, 一伊達稔, 吉永真弓: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 657
- 肥田行博, 岡崎 潤, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1983
- 佐藤 駿, 川口尊三, 一伊達稔, 吉永真弓: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 967
- H. Kokubu, T. Kodama, H. Itaya and Y. Oguchi: Trans. Iron and Steel Inst. Jpn., **26** (1986), p. 182
- 佐々木三千夫, 小西 勝, 原藤 正, 田口 勇, 稲角忠弘: 鉄と鋼, **72** (1986), S 92
- 肥田行博, 野坂庸二: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 960
- Y. Ishikawa, Y. Shimomura, M. Sasaki, Y. Hida and H. Toda: Proc. AIME Ironmaking, **42** (1983), p. 17