



# 鉄鉱石の焼結過程における擬似粒子充填層の 充填構造変化に対する核鉱石種、外殻粉層割合 およびCaO濃度の影響

大友 崇穂\*・高崎 康志\*

Effect of Core Ore Type, CaO Content and Shell Ratio of Quasi-particle on the  
Structural Changes of Packed Bed in the Sintering Process

Takaho OTOMO and Yasushi TAKASAKI

**Synopsis** : Model sintering experiments were carried out in order to control the sinter cake structure under lowering slag ratio and using a large amount of limonite ore in the sinter mixture. In experiments, the influences of combined water content in core ore, and of CaO content and shell ratio of quasi-particles on the structural changes in packed bed of quasi-particles were examined by measuring compressive strength of sinter as an index. The results obtained were summarized as follows:

The void fraction in packed bed of quasi-particles decreased and compressive strength increased by the melt formation during heating. Because of a negative correlation was found between the compressive strength and void fraction of sinter, it was necessary to decrease the void fraction of the sinter in order to produce the sinter having high strength. The void fraction of sinter increased by increasing in the combined water content in core ore and by decreasing in the CaO content of quasi-particle. Whereas the void fraction of sinter decreased by increasing in shell ratio of quasi-particle. However, the effect of shell ratio is small when combined water content in core ore is high. The compressive strength has been improved by mixing two types of quasi-particles, which use limonite ore and hematite ore as core ore. Therefore it is thought to be key factor to control the arrangement of CaO constituent and the mixing ratio of core ore appropriately, in order to lower the slag ratio and to use large amount of limonite ore.

**Key words** : sintering; limonite ore; lowering slag ratio; structural change; quasi-particle design.

## 1. 緒言

高炉でのPCI操業の普及に伴う高炉下部通気性の低下やスラグ需要の低迷<sup>1)</sup>に対処するため、主原料である焼結鉄鉱石の低スラグ化が求められている。一方、焼結用鉄鉱石はヘマタイト鉄鉱石の枯渇に伴い、ピソライト鉄鉱石やマラマンバ鉄鉱石等の高結晶水鉄鉱石の使用比率が急速に増加する傾向にある<sup>2,3)</sup>。高結晶水鉄鉱石は加熱による結晶水の解離により多孔質化するため、融液との反応性が高く、融液への同化が優先的に進行する。このため、融液中の固相割合の増加により流動性が急速に低下し、融液の流動開始温度はヘマタイト鉄鉱石に比べ高く、しかも適正な融液量を確保できる温度範囲が狭くなる<sup>4,5)</sup>という特徴がある。従って、高結晶水鉄鉱石を多量使用した際には、層内温度や原料組成を厳密に制御することが求められるものの、実現にはかなりの困難が予想される。

焼結原料の低スラグ化は融液生成量の低下を意味し、また焼結用鉄鉱石の高結晶水化は融液流動性の低下につながるため、原料擬似粒子の塊成化挙動や焼結ケーキ強度に大

きく影響することが容易に予想できる。従って、高結晶水鉄鉱石の多量使用および低スラグ化に対処しうる焼結技術の確立のためには、最適な原料構造について検討する必要があると考えられる。

本研究では、結晶水含有量の異なる3銘柄の鉄鉱石を核とし、塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>)一定の条件でスラグ成分量を低下した擬似粒子充填層の加熱に伴う充填構造変化について圧潰強度を指標として解析し、擬似粒子の塊成化に対する核鉄鉱石結晶水含有量、スラグ成分量および外殻粉層割合の影響について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

擬似粒子の核として1.68~2.38 mmに破碎・整粒したA鉄鉱石(印度産ヘマタイト鉄鉱石)、B鉄鉱石(豪州産マラマンバ鉄鉱石)、C鉄鉱石(豪州産ピソライト鉄鉱石)を使用し、外殻粉として-0.105 mmに粉碎したB鉄鉱石、石灰石、硅砂を所定の割合に配合した混合粉を使用した。原料の化学組成

を Table 1 に示す。これらの原料より粗粒鉱石を混合粉で被覆した2層構造を有するミニペレット状の擬似粒子をディスクペレタイザーにより造粒し試料とした。擬似粒子の粉層割合は実機焼結原料に相当する40mass%および融液生成量の増加を指向した60mass%の2種類とした。塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>)は、か焼後の重量基準で2.0一定とし、CaO濃度を10および8mass%と変え、スラグ成分の影響について検討した。この場合、核鉱石の組成を考慮すると、鉱石種によって外殻粉組成が異なり、また、外殻粉組成を一定にすると擬似粒子組成が異なってくる。本研究では鉱石銘柄にかかわらず、か焼後の核鉱石のSiO<sub>2</sub>およびCaO含有量をそれぞれ3.0および0mass%と仮定し、外殻粉層組成を一定とした擬似粒子を用いた。Table 2 に混合粉の化学組成を示す。

以上の擬似粒子を使用し、単一銘柄の鉱石を核とした擬似粒子充填層の塊成化挙動に対する核鉱石結晶水含有量、外殻粉層割合およびスラグ成分の影響について検討した。さらに、これらの実験結果に基づき、AおよびC鉱石を核とした擬似粒子を混合した充填層での検討を行った。混合試料はA鉱石を核としCaO濃度を8mass%とした擬似粒子とC鉱石を核としCaO濃度を10および8mass%とした擬似粒子をそれぞれ50mass%とした2種類で行った。なお、この場合も擬似粒子の外殻粉は前述したB鉱石、石灰石、硅砂の混合粉を使用した。

## 2.2 実験方法

装置の概略を Fig. 1 に示す。あらかじめ直径2mmのアルミナ球を7mmの高さに充填した白金ルツボ（内径12mm、高さ30mm）に事前に乾燥した擬似粒子を22mmの高さに装入し、さらに石英ルツボに入れ、加熱炉下部で白金線に吊し、スピードコントロールモーターにより所定の温度に保持した炉内を引き上げた。最高温度は1175、1220、1225、1250°Cとした。また、昇温速度は1100°Cまで300°C/minとし、その後は1100°C以上の滞留時間が3minとなるようにスピードコントロールモーターの回転速度を調節した。この温度履歴とするための制御温度および引き上げ速度は、試料充填層中央部に熱電対を挿入し、試料温度変化を測定した予備実験より決定し、実験では充填層の構造変化への影響を避けるため、試料充填層内温度測定用の熱電対は設置しないこととした。なお、最高温度および試料条件を変える際には試料充填層内に熱電対を挿入し、温度履歴が設定通りであることを確認後実験を行った。加熱処理後の試料は圧潰強度測定、光学顕微鏡によるマクロ・ミクロ組織観察および画像解析に供した。圧潰強度の測定は白金ルツボのままアルミナ球部分を切断除去後、高さ12mmに切断した試料について行った。なお、強度測定は同一条件で処理した試料5個について行い平均化した。顕微鏡観察および画像解析は、加熱処理後の試料を白金ルツボごと樹脂に埋め込み、ルツボ中央部で高さ方向に切

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

Raw material	T.Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CW
Ore A	67.69	0.74	0.98	2.08	1.12
Ore B	62.20	—	3.47	1.69	4.73
Ore C	56.70	0.67	5.51	2.60	10.83
Limestone	0.10	54.50	0.50	0.10	—
Silica sand	0.01	—	99.70	0.15	—

CW : Combined water

Table 2. Chemical composition of shell fine used for quasi-particles.

Shell ratio (mass%)	CaO concentration of quasi-particle (mass%)	Chemical composition of shell fine (mass%)			
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.Fe
40	10	25.0	8.0	1.0	31.4
	8	20.0	5.5	1.1	39.3
60	10	16.7	6.4	1.2	42.8
	8	13.3	4.7	1.4	48.1

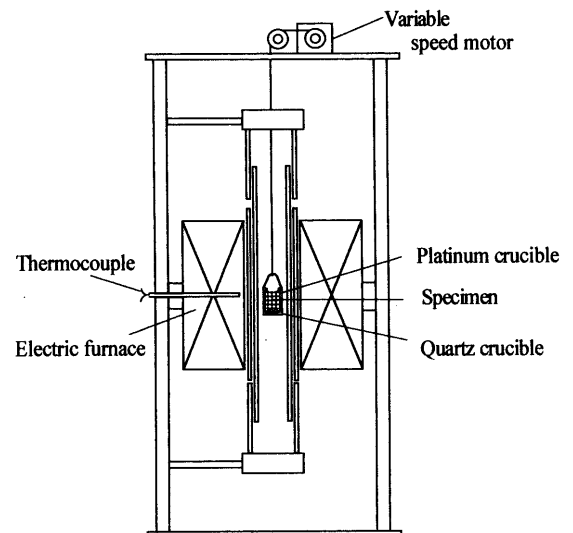


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for sintering test.

断・研磨した試料について行った。画像解析においては、研磨面に存在する空隙の面積率測定を行い、その変化より充填構造変化について検討した。Fig. 2 にマクロ組織の一例を模式図と共に示す。マクロ組織には試料条件による大きな相違は見られず、低温(Fig. 2(a))では擬似粒子の形状が明瞭に見られ、高温(Fig. 2(b))では試料の溶融が見られたことから、面積率の測定は、Fig. 2(b)のように試料の溶融が顕著な場合には溶融部分に存在する固体内気孔、Fig. 2(a)のように溶融が進んでいない場合には試料全面の擬似粒子間空隙を対象とした。以上の固体内気孔および擬似粒子間空隙の面積率を以後空隙率と記す。さらに、未溶融核鉱石の面積測定より算出した等価円直径および原料鉱石の平均直径より、それぞれ球体と仮定した体積を求め、核鉱石の同化率を算出した。なお、測定は同一条件で処理した試料2個について行い平均化した。同化率の算出式を以下

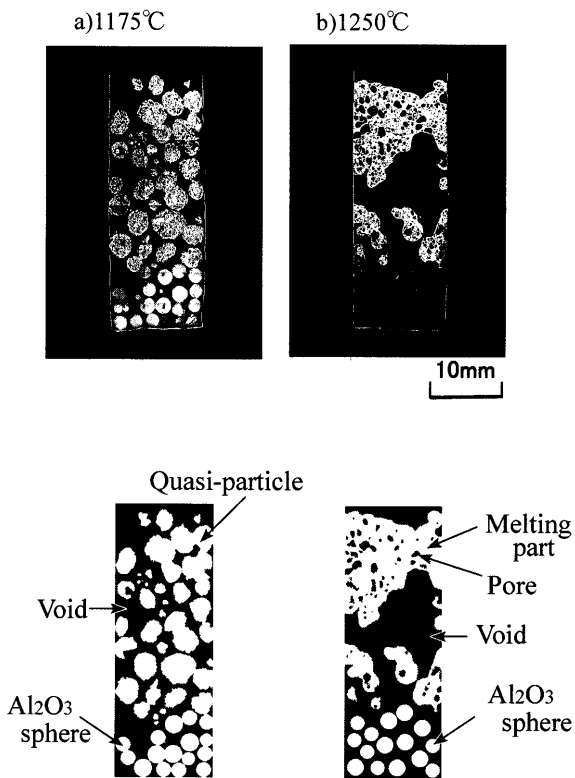


Fig. 2. An example of macrostructure of specimen after heating. (Core ore: C, CaO: 10 mass%, shell ratio: 60 mass%)

に示す。

$$\text{同化率 (\%)} = \left[ 1 - \frac{4}{3} \pi (\sqrt{1.5}r)^3 / \left( \frac{4}{3} \pi r_0^3 \right) \right] \times 100 \dots\dots(1)$$

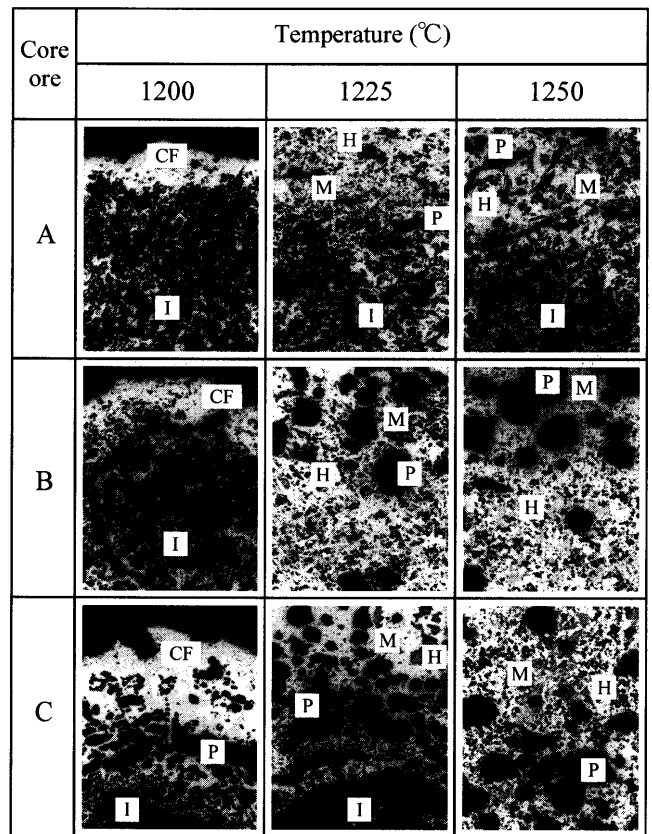
ここで、 $r$ ：画像処理により得られた未熔融鉱石の等価円直径 (mm)

$r_0$ ：原料鉱石の算術平均直径 (mm)

である。なお、式に示したように、画像処理で得られた等価円直径より実際の球径を求める際には、佐久間ら<sup>6)</sup>の報告を参考に補正を行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 3に粉層割合を40 mass%、擬似粒子のCaO濃度を10 mass%とした試料の核鉱石近傍のマイクロ組織を示す。核鉱石種にかかわらず、1200°Cでは粉層部に微細なカルシウムフェライトが見られ、1225°C以上では気孔およびヘマタイト粒子を伴った融液が認められる。また、BおよびC鉱石を核とした場合に見られる融液中の気孔は、A鉱石を核とした場合に比べ大きい。これは核鉱石の溶融により核鉱石中の気孔に存在した気体が融液中で合体・捕捉されたものと考えられ<sup>7)</sup>、結晶水含有量が高い鉱石を核とした場合には、生成融液の粘性が高くなることが示唆される。また、核鉱石種、外殻粉層割合およびCaO濃度にかかわら



I: Core ore M: Melt P: Pore 200 μm  
CF: Calcium ferrite H: Hematite

Fig. 3. Microstructure of specimen after heating up to different temperatures. (CaO: 10 mass%, shell ratio: 40 mass%)

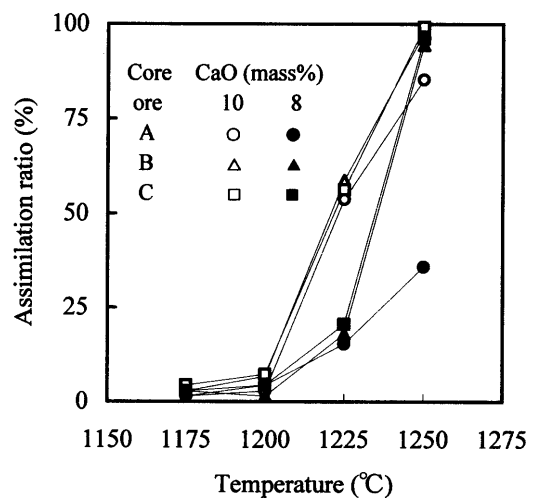


Fig. 4. Changes in assimilation ratio during heating. (Shell ratio: 40 mass%)

ず、いずれの試料においても融液生成は1225°Cで認められた。

Fig. 4に粉層割合を40 mass%とした試料に存在する核鉱石の同化率を示す。同化率は核鉱石種にかかわらず1225°C以上で急激に増加することがわかる。1225°Cでの同化率には核鉱石種による大きな相違は見られないが、

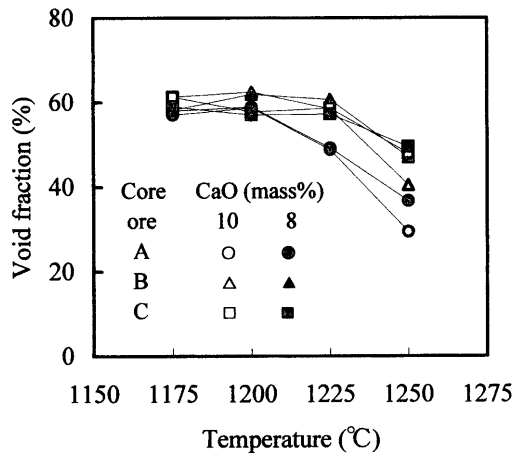


Fig. 5. Changes in void fraction during heating. (Shell ratio: 40 mass%)

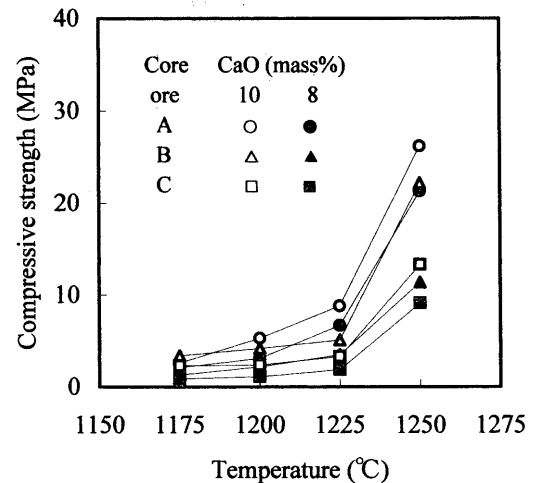


Fig. 6. Changes in compressive strength during heating. (Shell ratio: 40 mass%)

CaO濃度が低い場合に同化率が小さく、細谷<sup>8)</sup>の指摘のように、低スラグ化により核鉱石の同化が抑制されることがわかる。しかし、1250°Cでの同化率は、A鉱石ではCaO濃度が低い場合に小さいが、BおよびC鉱石を核とした場合にはCaO濃度の影響はほとんど見られず、また、A鉱石に比べ高い。従って、結晶水含有量の少ないA鉱石の場合には、低スラグ化により核鉱石の同化は抑制できるが、結晶水含有量が高いBおよびC鉱石では、融液生成量が比較的少ない低温では低スラグ化により過溶融の抑制は達成できるものの、融液量が多い場合には、低スラグ化による過溶融の抑制は困難であるといえる。

Fig. 5に粉層割合を40 mass%とした試料の空隙率の測定結果を示す。1200°C以下の温度では、いずれの試料においても空隙率には大きな変化は見られず、核鉱石種およびCaO濃度の顕著な影響も見られない。温度がさらに上昇すると空隙率は減少し、試料の充填構造が変化したことがわかる。空隙率の減少は融液生成に起因すると考えられるが、空隙率が減少した温度はA鉱石を核とした試料では1225°C、BおよびC鉱石を核とした場合は1250°Cであり、高結晶水鉱石では高温側にシフトしている。前述したように、融液生成が認められた温度はいずれの試料においても1225°Cであったことから、BおよびC鉱石を核とした場合では、結晶水の解離で生成した気孔等に生成融液が吸収され、流動可能な融液量が減少したことによると考えられる。一方、1250°Cでの空隙率の値は、CaO濃度が低く核鉱石の結晶水含有量が高い試料ほど大きい。これは低スラグ化による融液生成量の減少と核鉱石の同化に伴う融液流動性の低下によるものと考えられる。

Fig. 6に粉層割合を40 mass%とした試料の圧潰強度の測定結果を示す。なお、強度は測定値をルツボ断面積で除した値で示した。圧潰強度は核鉱石種にかかわらず、温度の上昇に伴い徐々に増加し、1250°Cで急激に上昇した。1250°Cでの強度はCaO濃度が低く核鉱石の結晶水含有量

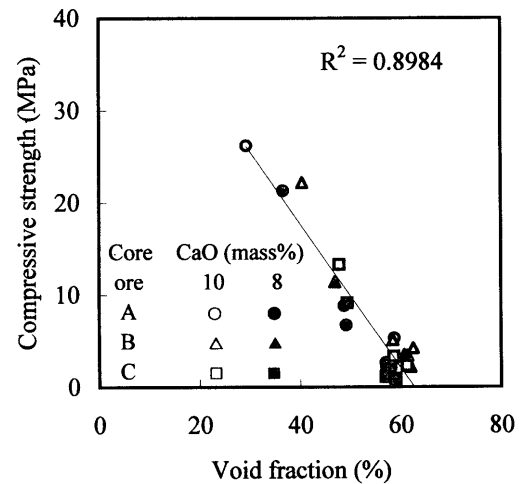


Fig. 7. Relation between void fraction and compressive strength. (Shell ratio: 40 mass%)

が高いほど小さい。これはFig. 5に見られるように、スラグ成分量の低下および結晶水含有量が高い鉱石を核とした場合には、多孔質な焼結体となるためと考えられる。

Fig. 7に粉層割合を40 mass%とした試料の空隙率と圧潰強度の関係を示す。多少のばらつきはあるものの、核鉱石種およびCaO濃度に関係なく両者の間には負の相関が見られる。また、A鉱石に比べBおよびC鉱石では空隙率が大きく、圧潰強度が低いことがわかる。従って、高結晶水鉱石を核とし、高強度の焼結体を得るためには空隙率を低下させる必要があると考えられる。

そこで融液生成量の増加を指向し、粉層割合を60 mass%とした擬似粒子を用い、同様の実験を行った。

Fig. 8に粉層割合を60 mass%とした試料の圧潰強度の測定結果を示す。Fig. 6と同様に、温度上昇に伴い圧潰強度は増加した。1250°Cでの強度はCaO濃度が高く、核鉱石の結晶水含有量が少ないほど大きい。核鉱石種およびCaO濃度が同じ場合では、粉層割合を40 mass%とした試

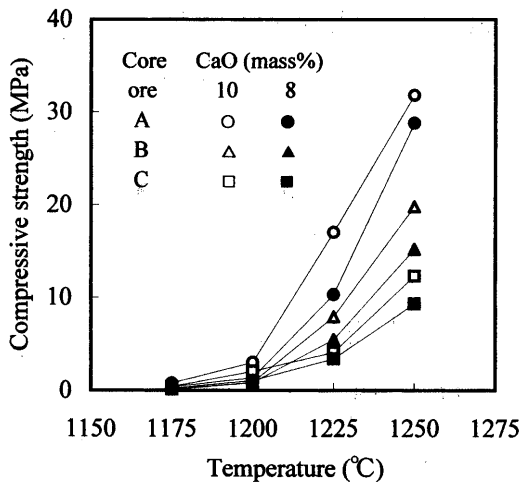


Fig. 8. Changes in compressive strength during heating. (Shell ratio: 60 mass%)

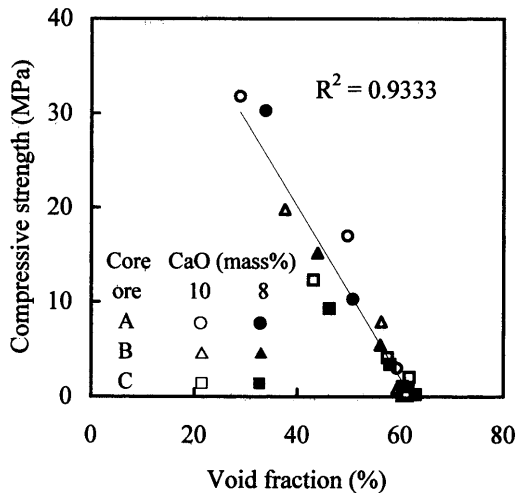


Fig. 9. Relation between void fraction and compressive strength. (Shell ratio: 60 mass%)

料(Fig. 6)に比べ増加する傾向が見られる。この効果は結晶水含有量の少ないA鉱石を核とした場合に顕著であるが、BおよびC鉱石を核とした場合には粉層割合の増加による圧潰強度の改善効果は小さい。

Fig. 9に空隙率と圧潰強度の関係を示す。Fig. 7と同様に、両者には負の相関が見られる。また、BおよびC鉱石を核とした場合の空隙率は、粉層割合の増加に伴い低下したものの、A鉱石の場合に比べ大きいことがわかる。以上の結果は空隙率を低下させるためには粉層割合を増加し、融液生成量を確保することも有効であるが、高結晶水鉱石を核とした場合には、融液生成量の増加と共に融液流動性を確保する必要があることを示唆している。一方、A鉱石を核とした場合の空隙率は、粉層割合を40mass%とした場合(Fig. 7)とほぼ同じ値であり、粉層割合を60mass%とした場合には、融液が過剰に生成したものと考えられる。また、A鉱石を核とした場合の空隙率は、本研究で対象とした試料の中で最も小さく、さらに、同化率が粉層割合を40

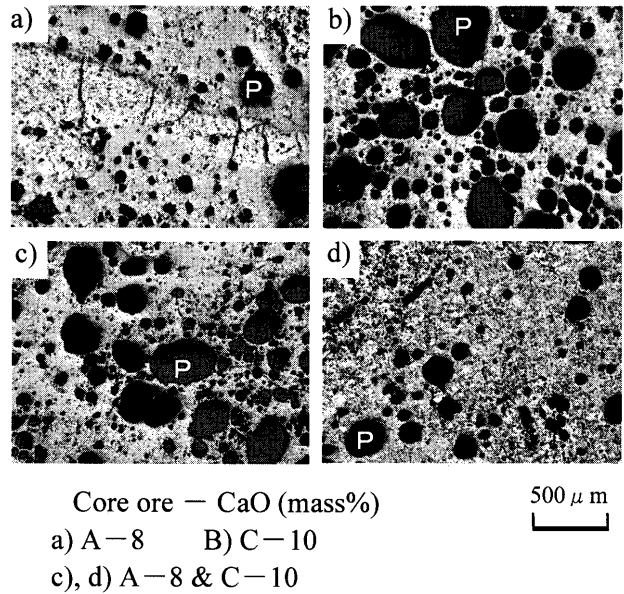


Fig. 10. Microstructure of specimen after heating up to 1250°C.

mass%の場合と同様に、BおよびC鉱石に比べ低かったことから、流動性の良い融液が生成したと考えられる。そこで、粉層割合を60mass%として融液量を確保すると共に、AおよびC鉱石を核とした擬似粒子を混合することにより、融液流動性も確保できると考え、A鉱石を核としCaO濃度を8mass%とした擬似粒子とC鉱石を核としCaO濃度を8mass%および10mass%とした擬似粒子を50mass%ずつ混合した試料での実験を試みた。混合擬似粒子のCaO濃度は前者では8mass%、後者では9mass%となる。

A鉱石を核としCaO濃度を8mass%とした擬似粒子とC鉱石を核としCaO濃度を10mass%とした擬似粒子を混合した試料を1250°Cまで加熱した際のマイクロ組織をFig.10に示す。なお、比較のためAおよびC鉱石を単味使用した際の組織も示した。A鉱石を核としCaO濃度を8mass%とした場合(Fig.10(a))に見られる融液中の気孔は小さいのに対し、C鉱石を核としCaO濃度を10mass%とした場合(Fig.10(b))は、小さな気孔や粗大気孔が多数存在しており、生成融液の流動性が悪いことが示唆される。一方、混合試料では核鉱石Cが同化した部分(Fig.10(c))には粗大な気孔が見られるが、他の部分には粗大な気孔は見られない(Fig.10(d))。従って、混合試料で生成した融液の流動性は、C鉱石を単味使用した場合に比べかなり良好になることが示唆される。

Fig.11に混合試料での圧潰強度をAおよびC鉱石を単味使用した際の結果と共に示す。混合試料での圧潰強度は、単味鉱石を核とした場合と同様な挙動を示しているが、1250°Cでの値はC鉱石単味使用の場合に比べ、飛躍的に増加し、いずれのCaO濃度においてもC鉱石単味使用の場合の約2倍の強度を示している。特に、CaO濃度を10mass%とした擬似粒子を混合した場合には、A鉱石を核と

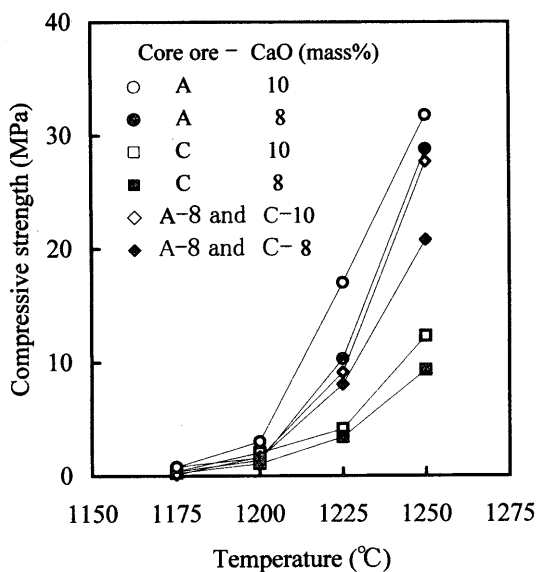


Fig. 11. Changes in compressive strength during heating.

しCaO濃度を8mass%とした場合と同程度の強度を示している。この試料の1250°Cでの気孔面積率は35.2%であり、C鉱石単味使用の場合の48.2%に比べ著しく減少し、A鉱石単味使用の場合の33.7%とほぼ同等の値であった。これはC鉱石を核とした擬似粒子で生成する流動性の悪い融液が、A鉱石を核とした擬似粒子で生成する流動性が良く、過剰生成気味の融液と同化することにより流動性が著しく改善されたことによると考えられ、その結果空隙率が減少し、圧潰強度が増加したものと考えられる。

単味鉱石での結果から、核鉱石として高結晶水鉱石を単味使用しつつ低スラグ化を行うことは、焼結体の空隙率が低下しないため、高強度の焼結体を得ることがかなり困難であることがわかる。しかし、AおよびC鉱石を核とした擬似粒子を混合した場合に圧潰強度が著しく改善できるという結果から、未熔融で残留する鉱石の割合を適切に維持しつつ、融液の流動性を確保することにより、高結晶水鉱石を多量に使用できる可能性があることがわかる。すなわち、CaO成分の最適配置法および核鉱石の最適配合条件について基礎的に検討する必要があると考えられ、それにより高結晶水鉱石多量使用および低スラグ化に対処しうる原料

設計法が確立できると考えられる。

#### 4. 結言

本研究では、焼結体の圧潰強度を指標に、焼結用鉄鉱石の高結晶水鉱石化および低スラグ化時の擬似粒子充填層の充填構造変化について基礎的な検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 焼結体の圧潰強度は空隙率と負の相関があり、高強度の焼結体を得るには空隙率を低下させる必要がある。
- (2) 核鉱石の結晶水含有量の増加および外殻粉層部のスラグ成分低下により、圧潰強度が低下する。
- (3) 外殻粉層割合の増加により空隙率が低下し、焼結体の圧潰強度は増加する。しかし、核鉱石の結晶水含有量が高い場合にはその効果は小さい。
- (4) A鉱石およびC鉱石を核とした擬似粒子を混合した場合には、C鉱石単味使用した場合に比べ空隙率が低下し、圧潰強度がA鉱石単味使用の場合と同程度まで増加する。
- (5) 高結晶水鉱石を多量使用しつつ低スラグ化を達成するためには、CaO成分を適切に配置し生成融液の流動性を確保すると共に、原料鉱石の配合比率を適切に制御することが必要と推察される。

本研究を進めるにあたり、有益なご示唆・ご助言をいただきました日本鉄鋼協会「多孔質メソモザイク組織焼結研究会（主査 碓井建夫大阪大教授）」委員の皆様へ感謝いたします。

#### 文 献

- 1) K.Yamaguchi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 666.
- 2) Y.Hida and N.Nosaka: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 960.
- 3) T.Inazumi: *Energy Resources*, **17** (1996), 581.
- 4) E.Kasai: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 841.
- 5) 川口尊三：多孔質メソモザイク組織焼結への展開，日本鉄鋼協会，東京，(2001)，5.
- 6) T.Sakuma and T.Nishizawa: *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **10** (1971), 279.
- 7) T.Otomo, N.Taguchi, E.Kasai, Y.Omori and T.Kawaguchi: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1145.
- 8) 細谷陽三：多孔質メソモザイク組織焼結への展開，日本鉄鋼協会，東京，(2001)，17.