

高塩基度ペレットの基礎的性質について*

国井和扶**・西田礼次郎**・小泉秀雄**・中川満義**

On the Fundamental Properties of High Basicity Pellets

Kazuo KUNII, Reijiro NISHIDA, Hideo KOIZUMI and Mitsuyoshi NAKAGAWA

Synopsis:

Fundamental properties of fluxed pellets having relatively high basicities ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0, 1.25, 1.5, 1.75$ and 2.0) were studied with the samples indurated at $1150, 1200, 1250$ and 1300°C , using electric furnace. And following results were obtained. The main structures of fluxed pellets were hematite and hemi-calciumferrite ($\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$). When indurated at 1300°C , however, hemi-calciumferrite disappeared and slag and magnetite were formed. In the pellets having basicities of 1.75 and 2.0 , there existed calciumferrite which was considered $3\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$, when indurated at 1300°C .

Porosity of indurated pellets decreased with increasing induration temperature, this tendency was more remarkable in fluxed pellets than regular pellets. Crushing strength of indurated pellets increased with increasing temperature but slightly lowered at 1300°C with a exception.

In order to examine the reducibility without the effect of porosity, reduction tests were performed with the samples crushed under 74μ . The reducibility of fluxed pellets was superior to that of regular pellets regardless of induration temperature.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 緒 言

当所においては石灰配合ペレットに関する一連の研究^{1)~3)}を行なっているが、自溶性ペレットの製造技術はほぼ確立され、灘浜ペレット工場においてもすでに塩基度 $=1.3$ の操業を行なっている。

ペレットの自溶性化は焼結鉱の場合とはファイアライト生成の有無その他の点において多少立場が異なっているにしても、そのメリットは当然考えられることであり、事実結果にも現われている。とくにペレットの場合は還元時の耐荷重軟化性が向上される明らかな利点がある²⁾。

一方ペレットの配合割合によつては、溶鉱炉の生産性を高めるためにさらにペレットの塩基度を上げることが望ましいことは明らかである。

本研究は高塩基度ペレット製造の基礎実験として、電気炉によつて焼成した試料について顕微鏡組織、被還元性などの検討を行なつたものである。

2. 試 験 方 法

原料は本工場の成分になるべく近づけることを目標にし、本工場で使用されている銘柄(めいがら)の代表的なものとしてパラボラ鉱、ロンピン鉱、フェロミン鉱およびかんこく鉱を選んで混合した。

これらのうちパラボラ鉱は磁選精鉱であるため特に粉碎を必要としないが、ほかはおのおの別々に小型ボールミルを用いて $-44\mu 70\%$ を目標に粉碎した。得られた微粉鉱をパラボラ鉱 30%、ロンピン鉱 30%、フェロミン鉱 37% およびかんこく鉱 3% の割合に配合し、さらに石灰石を所定の塩基度となるように添加し、V型ミキサーおよび小型ボールミルを用いて十分に混合すると同時に解砕し、造粒に供した。なおベントナイトを 0.5% 添加した。

造粒はタイヤー造粒機を用いて行ない、得られた生ペレットを $12\sim 15\text{ mm}$ にふるい分けし、以後の試験試料とした。

このようにして調整した生ペレット約 10 個を磁性ボートに入れ、エレマ電気炉を用いて大気雰囲気中で焼成した。所定温度における保持時間は 60 min とした。焼成後の冷却はやや急冷とし、約 30 min で室温まで冷却した。

なおペレットの目標塩基度は $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0, 1.25, 1.5, 1.75$ および 2.0 とし、焼成温度は各塩基度につき $1150, 1200, 1250$ および 1300°C の 4 水準とした。

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表
昭和42年12月15日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所

このようにして得られた焼成ペレットについて顕微鏡組織の検討、圧潰強度、気孔率の測定および被還元性の測定を行なった。

組織の検討には自記X線回折装置によるX線回折および腐食試験を行なった。気孔率は見かけ比重および真比から求める方法を用いた。また被還元性の測定はペレットの気孔率の影響を除外するため -74μ に粉碎したものを、理学電機製の示差熱天秤装置を用いて行なった。試料重量は1gとし、還元ガスおよび温度はJISにより定められた鉄鉱石類還元試験方法に準じてCO 30%, N₂ 70%の混合ガスを用い、900°Cの定温還元とした。なお昇温、冷却時に使用するN₂ガスおよび還元ガスは常に200cc/minと一定にした。

3. 試験結果および考察

3.1 焼成ペレットの化学成分

各焼成ペレットの化学分析結果をTable 1に示す。

焼成ペレット中のFeOはFe₂O₃の熱分解によって生じ、マグネタイトやスラグとして存在するもので、当然のことながら焼成温度の上昇にともなうて高くなっているが、塩基度によって比較すると塩基度が高くなるほどFeOも多少高くなる傾向を示している。これは従来の測定結果^{4)~7)}と相異しているが、これらの測定はいずれも高温で融体を対象としたものが多く、実際にはつ

Table 1. Chemical compositions of indurated pellets.

Samples Aimed Induration basicity temperature	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	S
0 1150	62.98	0.10	4.45	0.53	0.002
0 1200	62.97	0.36	4.52	0.51	0.002
0 1250	63.32	0.46	4.20	0.53	0.002
0 1300	63.55	2.08	4.30	0.52	0.002
1.25 1150	59.93	0.22	4.48	5.57	0.022
1.25 1200	60.60	0.83	4.42	5.56	0.002
1.25 1250	60.57	1.29	4.40	5.56	0.002
1.25 1300	60.81	3.74	4.44	5.46	0.009
1.5 1150	59.72	0.07	4.34	6.50	0.034
1.5 1200	59.83	0.79	4.54	6.83	0.005
1.5 1250	60.04	1.72	4.46	6.56	0.002
1.5 1300	59.69	4.38	4.58	6.61	0.014
1.75 1150	59.16	0.07	4.40	7.56	0.027
1.75 1200	59.30	0.65	4.50	7.14	0.004
1.75 1250	59.31	1.58	4.32	7.35	0.001
1.75 1300	59.06	6.47	4.98	7.23	0.011
2.0 1150	57.69	0.07	4.36	8.86	0.023
2.0 1200	57.83	0.50	4.40	9.11	0.007
2.0 1250	57.94	0.86	4.42	8.69	0.002
2.0 1300	57.78	4.02	4.96	8.84	0.002

ぎのようなことがいえる。すなわちFe⁺⁺⁺/Fe⁺⁺の値に与えるCaOの影響は固体の場合と融体の場合は全く相反しており、固体ではCa⁺⁺がマグネタイトを安定化し、したがってFe⁺⁺の割合を増大するが、融体ではヘマタイトを安定化させFe⁺⁺の割合を低下させるという見解⁸⁾¹⁷⁾があるが、本試験の場合、塩基度=1.75までは固体における影響が大きく支配し、塩基度=2.0では溶融相の増大により融体における影響が大きくなったものと考えられる。

ペレットにおけるFeOは成品品質に与える影響のほかに焼成時に発生したFeOが冷却過程において再酸化をおこし、冷却効果を低下させることが問題となる。

実際の工場では焼成雰囲気中の酸素分圧が異なる(現在のP_{O₂}は約0.15)ためさらにFeOが増大することが考えられるが、酸素分圧とFeO発生量との関係を塩基度=1.25のものについて求めた結果をFig. 1に示す。

これはボンベからのN₂ガスおよびO₂ガスによりO₂分圧を調整し、60 min間焼成し急冷したものである。これによると1300°CではかなりO₂分圧の影響を受けていることがわかる。

つぎにSは全般的に非常に低い、実際の焼成雰囲気は重油の燃焼によるSO₂の影響を受けて、この結果より高くなることが推定されるので今後製造面の立場から工場におけるSの挙動を検討する必要があると考えられる。

3.2 顕微鏡組織

各焼成ペレットの顕微鏡組織をPhoto. 1に示した。

比較のために行なった石灰無添加(塩基度=0)のものはほとんどがヘマタイトで一部脈石が存在する。1300°C焼成のものにはヘマタイトの熱分解によって生じた

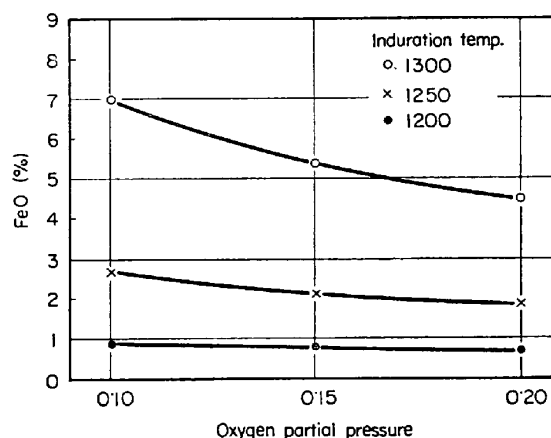
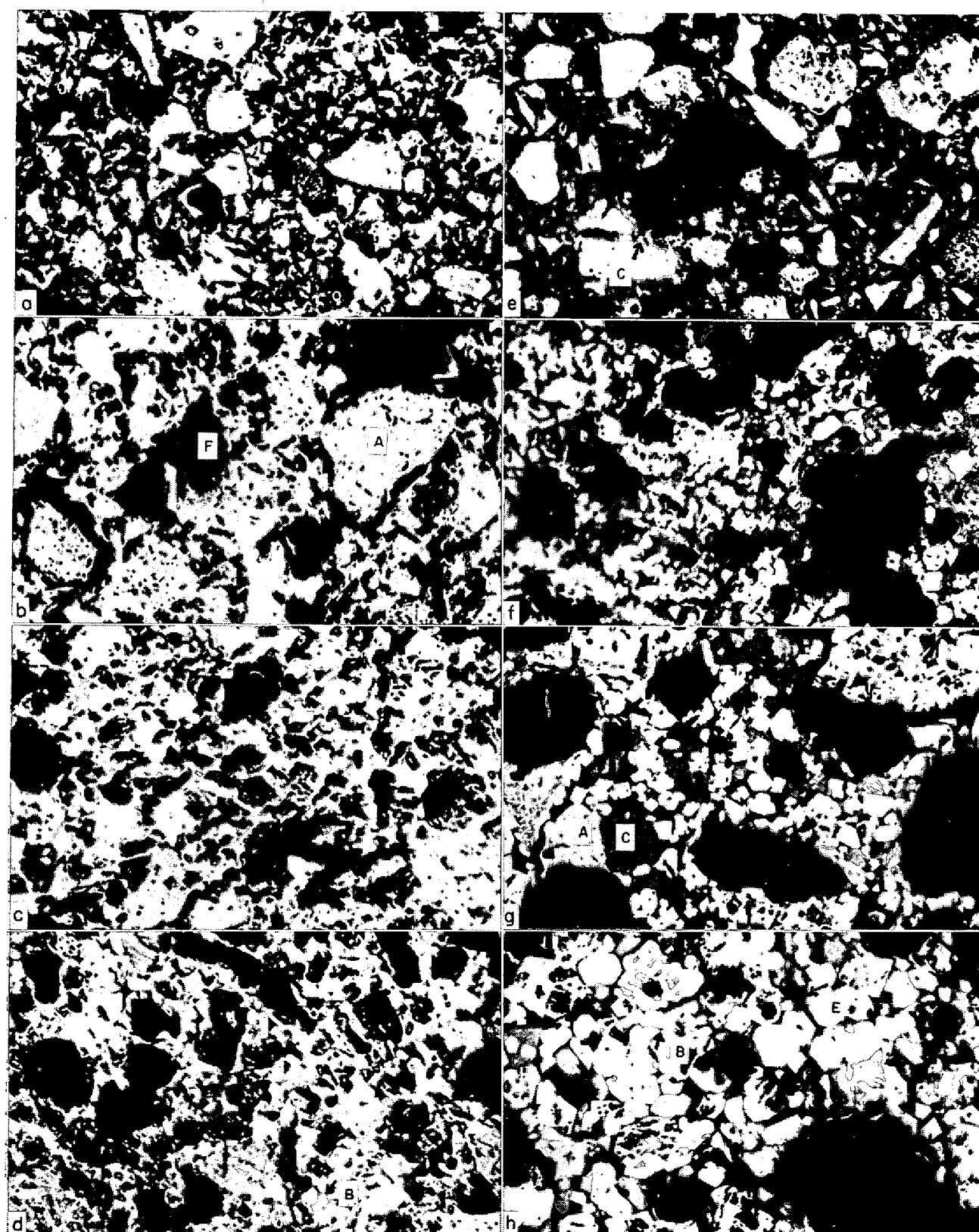
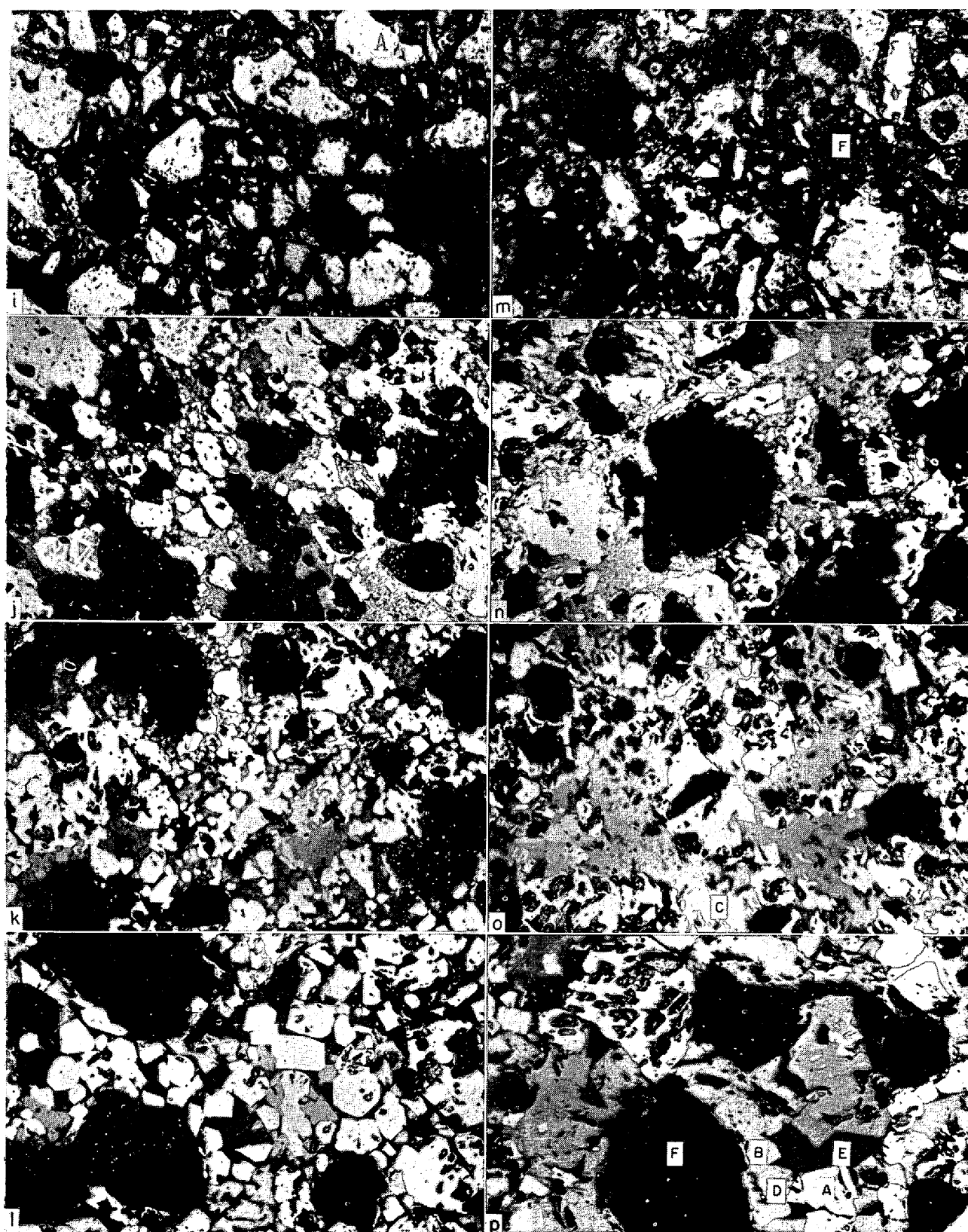


Fig. 1. Relation between oxygen partial pressure during induration and FeO contents of indurated pellets having basicity of 1.25.



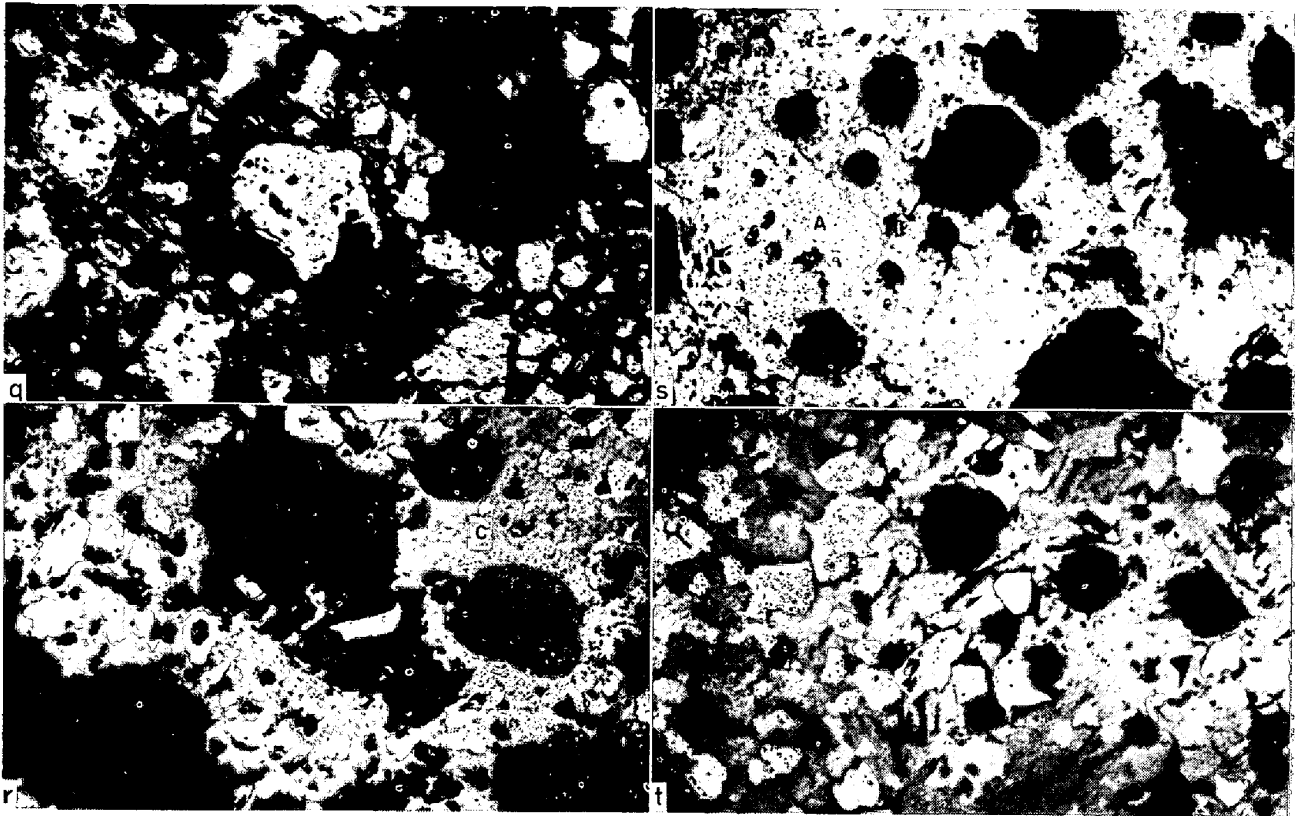
a) $B=0$, 1150°C , b) $B=0$, 1200°C , c) $B=0$, 1250°C , d) $B=0$, 1300°C
 e) $B=1.25$, 1150°C , f) $B=1.25$, 1200°C , g) $B=1.25$, 1250°C , h) $B=1.25$, 1300°C

Photo. 1



i) $B=1.5$, 1150°C , j) $B=1.5$, 1200°C , k) $B=1.5$, 1250°C , l) $B=1.5$, 1300°C
 m) $B=1.75$, 1150°C , n) $B=1.75$, 1200°C , o) $B=1.75$, 1250°C , p) $B=1.75$, 1300°C

Photo. 1



q) B=2.0, 1150°C, r) B=2.0, 1200°C, s) B=2.0, 1250°C, t) B=2.0, 1300°C
 White : hematite(A), Light gray : magnetite(B), Gray : $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C), $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ (D),
 Dark gray : slag(E), Black : void(F)

Photo. 1. Microstructures of the pellets. (B=Bosicity) $\times 200$

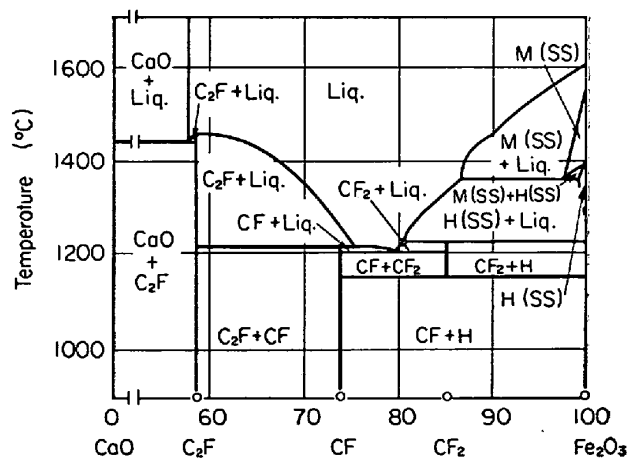
マグネタイトが若干存在する。また焼成温度が高くなるにしたがつてヘマタイトの拡散結合が次第に増加していることが観察される。

つぎに石灰配合ペレットでは塩基度および焼成温度によつて種々変化するが、1150°C 焼成の場合は各塩基度を通じてほとんど差はない。すなわちヘマタイトの粒子拡散はほとんど認められず、カルシウムフェライトはヘマタイト粒子の周辺にわずかに発生している。これに対して 1200°C 以上ではヘマタイト粒子は拡散によりかなりの変化を示し、さらにカルシウムフェライトが多量に生成している。

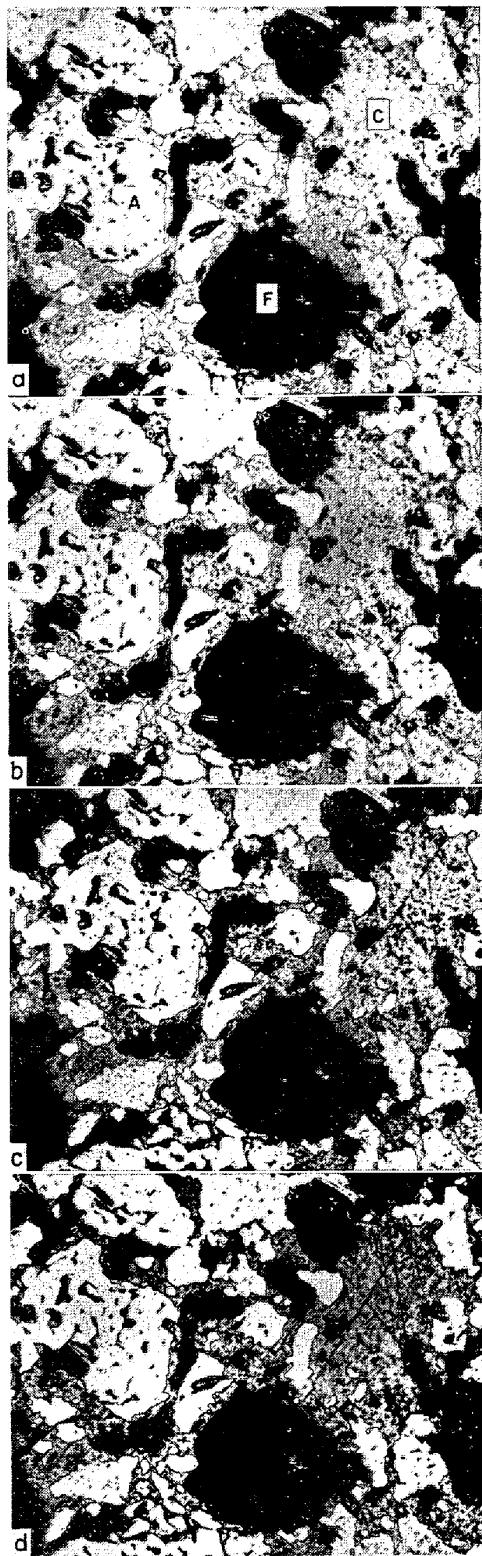
まず塩基度=1.25 の場合 1200°C 焼成で羽毛状あるいは微結晶群のカルシウムフェライト(低温型と称する)が存在し、1250°C ではカルシウムフェライトの一部が溶融しスラグ相となる。1300°C になるとカルシウムフェライトはほとんど消滅し、マグネタイトがかなり発生する。またスラグ相も増大する。

塩基度=1.5 は 1.25 とほとんど同様の変化を示すが 1.75 では明らかな差異がみられる。すなわち 1300°C 焼成においてマグネタイトよりやや色調の暗い灰色組織が存在することである。これは後述する腐食試験結果お

よびX線回折結果から $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ と推定されるが、低温型カルシウムフェライトとは形態が異なっており、高温型カルシウムフェライトと便宜上称することにする。なお低温型カルシウムフェライトは $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ であることが同じくX線回折および腐食試験の結果から明らかになった。



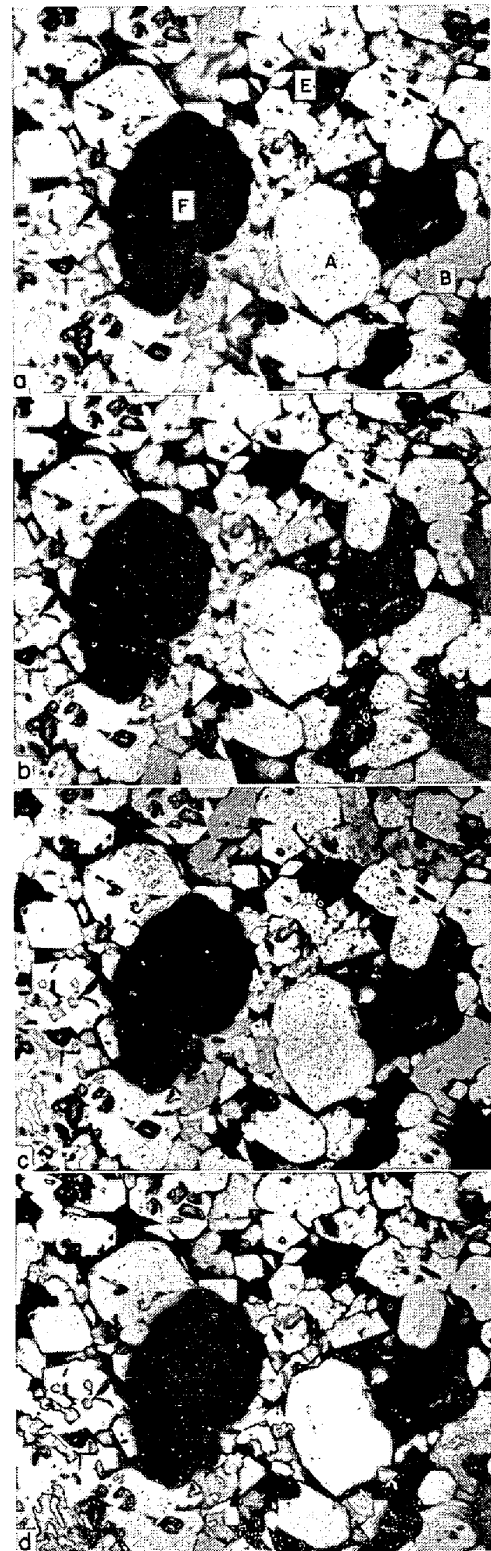
H=hematite, M=magnetite, SS=solid solution
 $\text{CF}_2 = \text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CF} = \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{C}_2\text{F} = 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
 Fig. 2. Equilibrium diagram of the system $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$.



a) Before etching, b) HCl 20%, 60°C
c) HCl 50%, 60°C, d) HF alcohol

White : hematite (A), Gray : $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C), Black : void (F)

Photo. 2. Etching test of the pellets B=1.75, indurated at 1200°C. $\times 200$



a) Before etching, b) HCl 20%, R.T.
c) HCl 20%, 60°C, d) HCl 50%, 60°C

White : hematite (A), Light gray : magnetite (B), Dark gray : slag (E), Black : void (F)

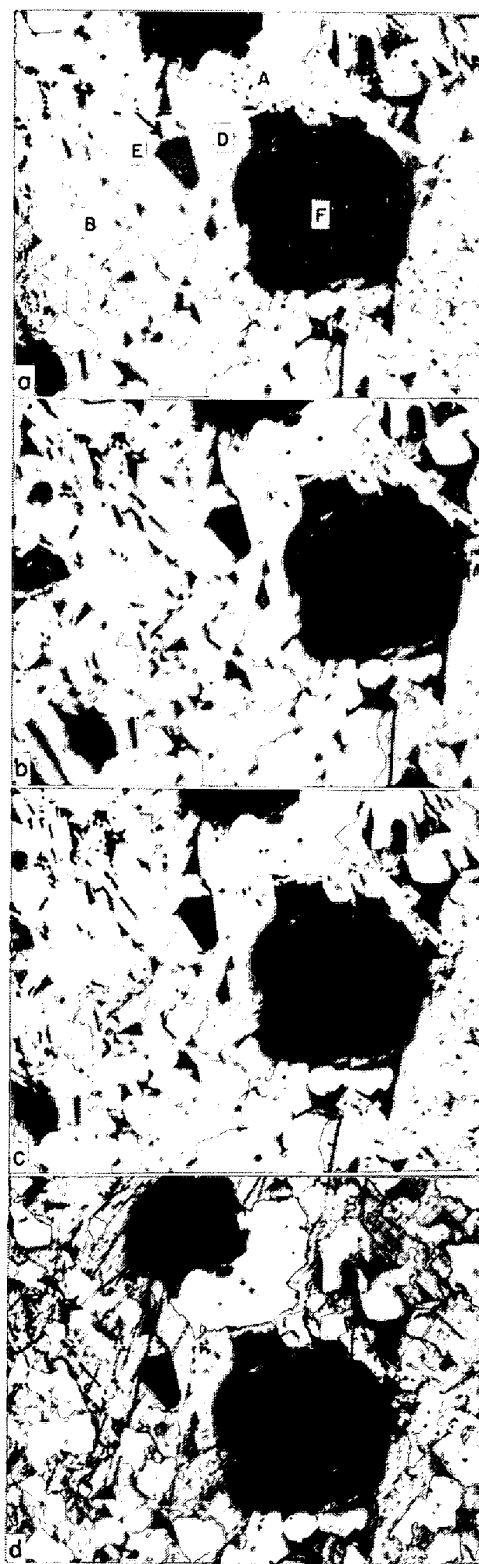
Photo. 3. Etching test of the pellets B=1.5, indurated at 1300°C. $\times 200$



a) Before etching, b) Distilled water, 60°C
c) HCl 20%, 60°C, d) HCl 50%, 60°C

White : hematite(A), Light gray : magnetite(B), Gray : $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ (D), Dark gray : slag(E), Black : void(F)

Photo. 4. Etching test of the pellets B=1.75, indurated at 1300°C. $\times 200$



a) Before etching, b) HCl 20%, R.T.
c) HCl 20%, 60°C, d) HCl 50%, 60°C

White : hematite(A), Light gray : magnetite(B), Gray : $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ (D), Dark gray : slag(E), Black : void(F)

Photo. 5. Etching test of the pellets B=2.0, indurated at 1300°C. $\times 200$

Table 2. Base for identification of structures in etching tests.

Reagents Structures	HCl 20%, R.T.	HCl 20%, 60°C	HCl 50%, 60°C	HF alcohol
$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Etched	—	—	—
$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Not etched	Not etched	Not etched	Not etched
$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$	Not etched	Not etched	Not etched	Etched
$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Not etched	Etched	—	—
$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	Not etched	Etched	—	—
$3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	Not etched	Not etched	Etched	—
Fe_3O_4	Not etched	Not etched	Not etched	Not etched

塩基度=2.0 では 1.75 とほぼ同様の变化を示すが、カルシウムフェライトの量は全般に多い。

組織の変化を状態図的に検討する場合、実際には SiO_2 などほかの脈石成分をも考慮した多元系になるが、近似的に $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系を用いることも可能と考えられる。Fig. 2 にこの系の平衡状態図⁷⁾を示した。

1200°C 以下で焼成したペレットの組織はヘマタイトと $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ が主体であるが、平衡状態図によると $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1155°C で Fe_2O_3 と $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に分解し、室温では $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が存在することになる。これは実際のペレットの場合は冷却速度が比較的速いためこの変化が起こらず、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ が準安定相として存在するためであることが十分予想される。1250°C では状態図からは $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ はすべてヘマタイトと融体に分解することが知られるが、実際のペレットには低温型カルシウムフェライトすなわち $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ がかなり残存し、平衡状態図からのずれが予想される。塩基度=1.75 および 2.0 では 1300°C 焼成ペレットにおける $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ は融体から包晶反応によつて生じたものか、半溶融状態から凝固したものかは明らかでない。

3.2.1 腐食試験

試験に用いた試薬は塩酸および弗酸アルコールで、カルシウムフェライトおよびその他に関する従来の研究結果をもとに Table 2 を判定基準とした。

まず低温型カルシウムフェライトの一例として塩基度=1.75, 1200°C 焼成ペレットの腐食結果を Photo. 2 に示した。

Photo. 2 から HCl によつては変化しないことがわかる。HF アルコールで 120 sec 間腐食した場合にやや黒変しており、この組織は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ であることが推定される。

Photo. 3 は塩基度=1.5, 1300°C 焼成ペレットの腐食結果で、この結果および後述のX線回折結果より、明灰色組織はマグネタイトであると考えられる。Photo. 4 の塩基度=1.75, 1300°C 焼成では灰色組織のうち明かいほうは変化を受けていないのに対して暗いほうは HCl 50% によつて線状に腐食されている。このことから前者はマグネタイト、後者は $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ であると考えられる。Photo. 5 の塩基度=2.0, 1300°C 焼成のものも Photo. 4 と同様の变化を示すことから、焼結鉱にみられるものと類似した灰色組織は $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ と推定される。

また Photo. 3, 4 および 5 にみられる暗灰色組織は室温の HCl 20% によつて腐食されるが、これは色調、形状あるいは焼成温度などを考慮すると $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ではなくスラグ相であることが十分推定される。60°C の H_2O による腐食はフリーライムおよび $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の同定を目的に行なつたものであるが、フリーライムはほとんど存在しなかつた。しかし Photo. 4 のスラグ相は H_2O により一部腐食されており、このことからスラグ相中には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に近い組成のものがわずかに存在するものと考えられる。

3.2.2 X線回折結果

自記X線回折装置によつて同定された組織を Table 3 に示した。測定条件はつぎのとおりである。ターゲット：Fe, フィルター：Mn, 加速電圧：30kV, 管電流：10 mA, 回折角 2θ ：20~85°。この結果からカルシウムフェライトは $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ あるいは $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ として存在することがわかる。ほかのカルシウムフェライトは検出されなかつた。また焼成温度が高くなるにしたがつて、カルシウムフェライトが減少し、マグネタイトが増大する傾向があり、塩基度=1.25 および 1.5 の

Table 3. Results of X-ray diffraction.

Sample Aimed basicity	Induration temperature	Identified structures		
		α Fe_2O_3	Fe_3O_4	$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ or $3\text{CaO} \cdot \text{FeO}$ $\cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$
0	1200	○		
0	1300	○	○ slight	
0	1350*	○	○	
1.0	1200*	○		
1.0	1300*	○	○ slight	
1.0	1350*	○	○	
1.25	1150	○		○ slight
1.25	1200	○		○ very slight
1.25	1300	○	○ slight	
1.5	1200	○		○ very slight
1.5	1300	○	○	
1.75	1150	○		○
1.75	1200	○		○
1.75	1300	○	○	○ slight
2.0	1200	○		○
2.0	1300	○	○	○

* Samples for reference

1300°C 焼成ではカルシウムフェライトが消滅している。以上の結果は腐食試験によつて判定された顕微鏡組織とよい一致を示している。

$\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に関するX線回折データ⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾は種々あるが、必ずしも一致した結果ではない。しかし各データに共通していえることは面間隔 $d = 2.60 \text{ \AA}$ 前後に最も強い回折線が存在することである。この d の値が各測定者によつて少しずつ異なっているが、本試験の結果は CHESIN と TURKDOGAN⁹⁾あるいは PHILLIPS と MUAN⁷⁾のものによい一致を示している。一例として塩基度 = 0 および 2.0, 1200°C 焼成ペレットの回折線を Fig. 3 に示した。

また $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ の回折線¹⁵⁾¹⁶⁾は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ のそれと非常に類似しており、両者の区別はほとんど不可能であるが、前述のように腐食試験により、1200°C 焼成の場合は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 1300°C 焼成のものは $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ と判別した。

3.3 物理特性値

各塩基度における気孔率および圧潰強度と焼成温度との関係を Fig. 4 に示した。

気孔率は一般に焼成温度が高くなると低下するが、この傾向は酸性ペレットより石灰配合ペレットにおいてとくに著しく、塩基度 = 1.25, 1.5 および 1.75 はほぼ同様の傾向を示している。気孔率の低下はヘマタイトおよ

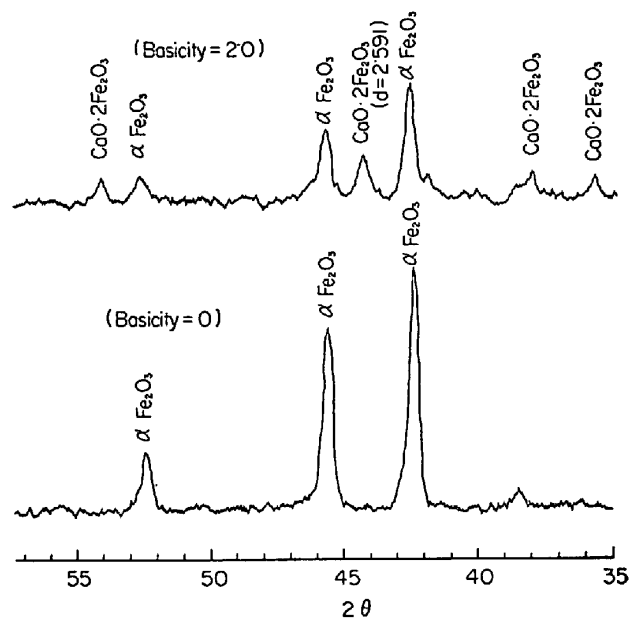


Fig. 3. Results of X-ray diffraction.

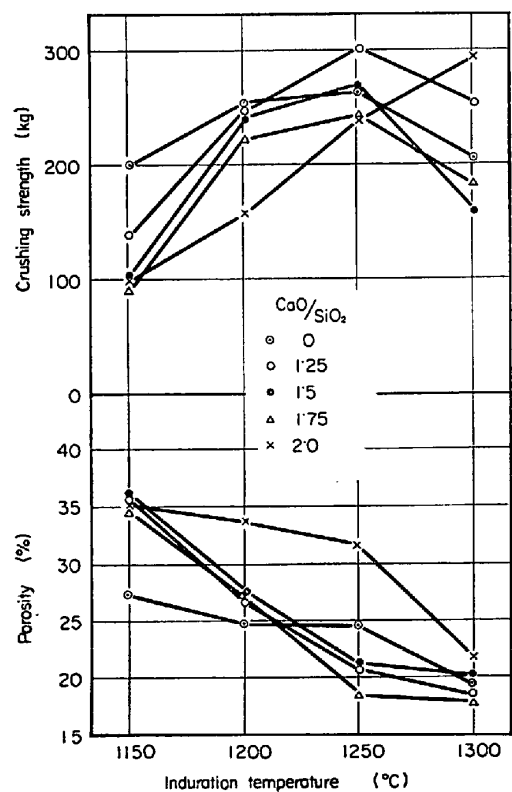


Fig. 4. Relation between porosity, crushing strength and induration temperature.

びカルシウムフェライトの拡散あるいはスラグの生成によるものであり石灰配合のものにおいてその傾向が強いのはうなずける事実である。これに対して塩基度 = 2.0 では焼成温度の上昇によつても気孔率があまり低下しないというやや異なつた挙動を示しているが、この理由としては未拡散あるいは溶融しないカルシウムフェライト

が多量に存在することが考えられる。

圧潰強度は焼成温度の上昇にともなつて増大しており塩基度=2.0 以外のものでは 1250°C において最高値を示し、1300°C になるとかえつて低下する。塩基度=2.0 の場合には圧潰強度は焼成温度の上昇とともに増大し本試験では 1300°C において最高値がみられる。

このように圧潰強度に対する焼成温度の影響は塩基度によつて異なつた傾向を示す。

一般に圧潰強度は気孔率に支配されるところが大で、その低下とともに強度が上昇するが石灰配合ペレットのように焼成温度によつて組織が変化する場合には気孔率よりもむしろ結合組織の影響が大きいように考えられる。すなわち本試験の結果からはスラグの発生と圧潰強度の低下との間に有意性が認められている。

たとえば塩基度=1.5 の場合 1250°C までは焼成温度の上昇にともなつて気孔率が低下し、ヘマタイトおよび $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の結合も発達しこの結果圧潰強度も上昇するが 1300°C になると脆弱なスラグの発生のため気孔率が変化しないにもかかわらず圧潰強度は低下する。また塩基度=2.0 では焼成温度の上昇とともにカルシウムフェライトの結合が発達するが本試験の範囲ではスラグの発生があまり多くないので圧潰強度は一義的に増大するものと考えられる。

3.4 被還元性

ペレットの被還元性におよぼす塩基度の影響に関する研究はほとんど行なわれていないが、一般にペレットの被還元性は気孔率が高いほどよいことは還元ガスとの接触面積の関係から十分考えられることであり、従来の研究においてもそのようなことが報告¹⁴⁾されている。

当社のペレット工場の成品においては塩基度が高くなるにしたがつて被還元性がよくなる傾向が得られているが、同時に気孔率も高くなる傾向を示しているためペレットの組織自体の被還元性については明らかでなかつた。この点について検討するためペレットを -74μ に粉砕し、気孔率の影響を除去した状態で還元試験を行なつた。試料は低温型カルシウムフェライトを有する意味において 1200°C 焼成のもの、および高温型カルシウムフェライトとマグネタイト、スラグを主体とした組織を有する意味において 1300°C 焼成のものを選んで行なつた。それぞれの結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

Fig. 5 および Fig. 6 からいずれの場合も酸性ペレットより石灰配合ペレットのほうが被還元性がよいことが知られる。

1200°C 焼成の場合は塩基度=2.0 で最も高い還元速度を示し、ついで 1.25, 1.75, 1.5 の順になつてい

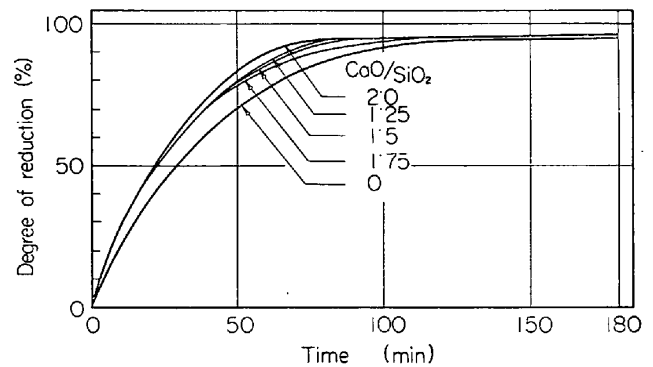


Fig. 5. Results of reduction tests for the pellets indurated at 1200°C.

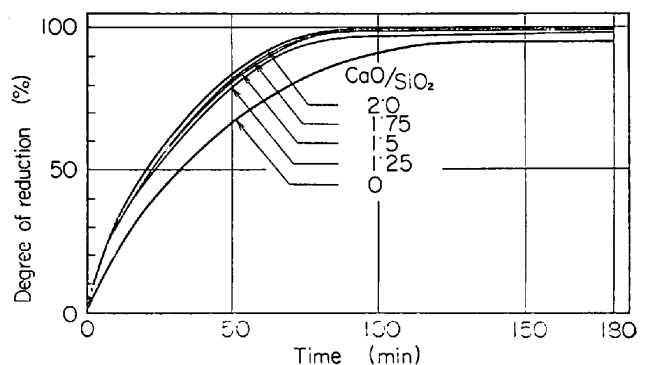


Fig. 6. Results of reduction tests for the pellets indurated at 1300°C.

が、その差はきわめて小さく石灰配合ペレット間の有意差はほとんど認められない。酸性ペレット(塩基度=0)では最も還元速度が低い、最終的には約 95% と石灰配合のものとはほぼ同じ値に達する。

1300°C 焼成の場合も還元初期においては 1200°C 焼成と同じような傾向を示しているが、石灰配合のものは最終還元率が 1200°C 焼成より高く約 98% からほとんど 100% に達する。この点に関しては脈石などの状態で存在する難還元性の酸化鉄が 1200°C ではほとんどそのまま存在するのに対して 1300°C ではこれらが溶解してスラグ相に入り、このスラグ相が CaO の影響で比較的還元性がよいためではないかと考えられるが正確には明らかでない。

以上のように本試験においてはカルシウムフェライトを有する石灰配合ペレットがヘマタイトを主体とする酸性ペレットより被還元性がすぐれている結果が得られた。

カルシウムフェライトの被還元性については諸家の報告^{11)~13)}があり $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ がほかの形のものに比して被還元性がよいことが知られている。しかしヘマタイトと $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ の比較に関

しては測定も少なく、あまりよい一致が得られていない。これは試料の性状や還元ガスなどの差によるものと思われる。また本試験の場合はヘマタイトとヘミカルシウムフェライトの間の組成にあり、 CaO の存在自体がヘマタイトの被還元性に影響をあたえていることが考えられる。これは塩基度=1.25 および 1.5 で 1300°C 焼成のものにはカルシウムフェライトが存在しないが被還元性は良好であることから推察される。この点に関しては今後さらに検討する必要がある。

なお実際のペレットの被還元性、荷重還元強度などについては本試験にひきつづいて、試験工場において製造したペレットを対象に検討する予定である。

4. 結 言

比較的塩基度の高い石灰配合ペレットの基礎的性質を調べる目的で、実験室的規模の測定を行なった結果、つぎのことが明らかとなった。

1) 高温焼成の場合 (1300°C) FeO の発生が数% であるが、これは塩基度が高いほどやや多くなり、また焼成中の酸素分圧にも影響される。S は $0.01\sim 0.001\%$ と低い値を示している。

2) 顕微鏡組織は酸性ペレットの場合ほとんどがヘマタイトであり、 1300°C でマグネタイトがやや発生する。塩基度=1.25 および 1.5 では 1200°C で低温型カルシウムフェライト ($\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$) が生じ、 1250°C ではこれが一部溶融しスラグ化する。 1300°C ではカルシウムフェライトのほとんどがスラグ化し、同時にマグネタイトが発生する。塩基度=1.75 および 2.0 では 1300°C で多量のカルシウムフェライト ($3\text{CaO}\cdot \text{FeO}\cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$) が存在するが、その他の温度ではほかと同様の変化を示す。なお 1150°C では全般に粒子の拡散がきわめて少なく、カルシウムフェライトはヘマタイトの周辺にわずかに生成する。

3) 気孔率は一般に焼成温度が高いほど低くなるが、

この傾向は酸性ペレットより石灰配合ペレットにおいて著しい。圧潰強度は気孔率とほぼ逆相関になり焼成温度が高いほど高くなるが、 1300°C では低下する。

4) 気孔率の影響を除いた組織自体の被還元性は、低温型カルシウムフェライトを有する 1200°C 焼成、高温型カルシウムフェライトなどを有する 1300°C 焼成いずれの場合も酸性ペレットより石灰配合ペレットのほうが良好である。

文 献

- 1) 国井, 西田, 小泉: 鉄と鋼, 52 (1966) 3, p. 237
- 2) 国井, 西田, 小泉, 勝間田: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1300
- 3) 国井, 西田, 小泉: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1364
- 4) J. WHITE: J. Iron Steel Inst., 131 (1935), p. 91
- 5) R. W. GURRY and L. S. DARKEN: J. Amer. Ceram. Soc., 72 (1950), p. 3906
- 6) H. LARSON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 5 (1953), p. 1089
- 8) J. WHITE et al.: J. Iron Steel Inst., 131 (1935), p. 91
- 9) H. CHESSIN and E. T. TURKDOGAN: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 597
- 10) 吉井, 渡辺: 学振54委, No. 732 (昭和38年4月)
- 11) 三本木, 大森, 戸板, 浅田: 選研彙報, 20 (昭和39年) 2, p. 93
- 12) S. WATANABE: Agglomeration Ed. by W. A. KNEPPER (1962), p. 429
- 13) R. L. RUECKL: Blast Furnace, Coke Oven, and Raw Materials Comm. Proc., 21 (1962) p. 299
- 14) 八木, 小野, 桑野: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1315
- 15) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1112
- 16) 浅田, 大森, 三本木: 学振54委, No. 1062 (昭和42年4月)
- 17) O. NYQUIST: Agglomeration Ed. by W. A. KNEPPER (1962), p. 814