

## 討 1

## ペレットと焼結鉱のスラグ結合機構について

八幡製鉄 東京研究所

理博 近藤 真一

○佐々木 稔, 中沢 孝夫

## 1. 緒 言

ペレットならびに焼結鉱は、酸化鉄を主体とする粉状の原料が、成型あるいは充てんされ、さらに高温で焼き固められた、多孔質の焼結体である。したがって、焼成過程での鉱粒の変化と結合の機構を解明することは、品質の向上をはかる上できわめて重要であると考えられる。こゝでは、酸化ペレットと高塩基度焼結鉱に共通しているスラグ結合をとり上げ、著者らのこれまでの研究結果をもとにして、その機構の全体的な検討を行なってみたい。

表 1 試料鉄鉱石ならびに焼結鉱の化学組成(%)

| 試 料     | T.Fe  | FeO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | (K,Na) <sub>2</sub> O | Mn   | S     | CaO/SiO <sub>2</sub> |
|---------|-------|-------|------------------|--------------------------------|------|------|-----------------------|------|-------|----------------------|
| マルコナ鉄鉱石 | 58.17 | 6.54  | 5.53             | 0.69                           | 1.61 | 2.03 | —                     | —    | —     | —                    |
| 花岡硫酸滓   | 61.39 | 2.60  | 5.50             | 0.96                           | 0.47 | 0.37 | 0.45                  | —    | 0.69  | —                    |
| 戸畑DL焼結  | 57.10 | 8.42  | 5.92             | 2.80                           | 8.84 | 0.72 | —                     | 0.36 | 0.010 | 1.49                 |
| 堺DL焼結   | 56.19 | 12.79 | 5.44             | 2.97                           | 8.34 | 1.61 | —                     | 0.51 | 0.004 | 1.53                 |

## 2. ペレットのスラグ結合機構

自溶性ペレットのスラグ結合機構に関しては詳細な研究があるが、溶剤を加えないで製造されたペレットのかなり多くのものがスラグ結合になっている原因については、magnetite と脈石鉱物が反応して起こるスラグ結合が知られているほかは、かならずしも全面的に明らかにされているとはいへない。これを検討するために、表 1 に示すような 2 種の鉄鉱石を用いて焼成実験を行なった。随伴するおもな脈石鉱物は、マルコナ赤鉄鉱では陽起石  $2\text{CaO} \cdot 5(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  である。花岡硫酸滓では、石英のほか、石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  やセリサイト  $(\text{K,Na})_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、緑泥石の熱分解物の存在が推定された。実験の結果、スラグ融液の生成にはさらに 2 つの機構のあることが確かめられた。

## 2.1 酸化鉄の熱解離が促進されて起るスラグ結合

マルコナ鉄鉱石を粉砕して造粒し、十分な量の空気を流しながら所定温度で 1 時間焼成したところ、FeO 含有量が  $1,200^\circ\text{C}$ : 0.90%,  $1,300^\circ\text{C}$ : 4.64%,  $1,350^\circ\text{C}$ : 5.26% と高くなり、それに伴って、組織的にはスラグ結合の進行と magnetite の増加しているのが観察された。そこで、 $1,200^\circ\text{C}$  で焼成したペレットに形状を若干

表 2 マルコナ鉄鉱石ペレットの各種鉱物相の XMA 分析結果\*(%)

| 焼成温度    | 被分析相         | CaO | MgO | FeO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 合計 |
|---------|--------------|-----|-----|-----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|----|
| 1,200°C | 変形した脈石粒子**   | 16  | 15  | 4.5 | 1.0                            | 42               | —                              | 79 |
| 1,350   | スラグマトリックス**  | 15  | 1.6 | 18  | 1.5                            | 41               | —                              | 77 |
|         | magnetite 粒子 | —   | 1.5 | —   | —                              | —                | 97                             | 99 |

\* 酸化物への換算値, \*\* 不均一相

変えて存在する脈石粒子(熱分解物)と、 $1,350^\circ\text{C}$  で焼成したペレットのスラグマトリックス(微結晶の混在相)ならびに magnetite 粒子を X 線マイクロアナライザーで分析してみた。結果は表 2 に示す。不均一相の分析であるために前 2 者の定量値の信頼度は低い、脈石粒子が陽起石であること、それと比較してスラグマトリックスには MgO 分が少なく、酸化鉄成分の高いことがわかる。酸化鉄とマグネシアの混合粉末を空气中で加熱すると酸化鉄の酸素解離圧の高まることはすでに知られているが、この実験結果から、珪酸塩中に含まれる MgO 分も同様に作用し、しかも、生成した FeO と珪酸塩が反応して低融点のスラグを生成して液相焼結が進み、同時に MgO 分は固相の酸化鉄側に移るとい機構が明らかになった。

つぎに、生成するスラグ量が変化したときのペレットの強度について検討してみる。原料のマルコナ鉱石にブラジル赤鉄鉱を混合して脈石量を変え、造粒、焼成した結果が図1である。1,200~1,250℃では、酸化鉄と脈石が接触する部分で融液が発生して鉱粒の結合が行なわれるので、脈石量の多いものほど強度が高いと考えられる。1,300℃では、融液量が増えるだけでなく酸化鉄の粒成長も進む結果、スラグマトリックス中に分散している酸化鉄粒子の平均粒間距離が大きくなる。脈石量の多いものの強度が低いのは、これが原因と思われる。

## 2. 2 脈石鉱物から融液が発生して起こるスラグ結合

花岡硫酸滓ペレットは1,050℃から1,100℃の間でヘマタイト結合からスラグ結合に変わり、圧壊強度は3~4倍にまで高まるが、この原因はかなり多量に随伴しているセリサイトと緑泥石の脱水物が1,100℃付近で大部分融体化して、液相焼結が進行することにあると考えられた。なお、石膏の脱水物であるCaSO<sub>4</sub>は、1,250℃前後で熱分解し、発生したガスが内蔵されてペレットの気孔率を高め、強度を低下させることも見出された。

## 3. 高塩基度焼結鉱のスラグ結合機構

装入物として現場で使用される高塩基度焼結鉱は、酸化ペレットとは異なり、粒度のはるかに大きな粉鉱石に、石灰石やコークスなどの副原料が非常に不完全な状態で混合され、ペレットに充てんされて急速に昇温、焼成されたものであるために、空孔の分布も一様でない、不均質な焼結体である。したがって、組織も複雑であり、その判定法に関する研究も数多い<sup>6)</sup>。ここでは、現場焼結鉱の組織の綿密な調査結果をもとに、スラグ融液の生成過程とその組成、ならびに液相焼結の進行に伴って新たに生成するcalcium ferriteについて考察してみたい。

### 3. 1 スラグ融液の生成とその組成

焼結鉱を構成する唯一の連続相は非晶質珪酸塩であり、それはスラグ融液中で生成、成長した、あるいは融液から晶出した種々の鉱物粒子を包んでいる。したがって、焼成過程で生成した融液の組成を考える場合には、融液中で固相をなしていたものと晶出相とを区別する必要がある。焼結鉱の冷却は急速に行なわれるので、結晶の成長状態から晶出した鉱物粒子を判別することは可能である。試料焼結鉱では、晶出鉱物としてdicalcium silicate, melilite, iron oxide, calcium ferriteの4種が見出され、しかも、いろいろな組合せで存在することがわかった。これを整理すると、つぎのようになる。

1). dicalcium silicateを1次の初晶とする組織：写真1-1に見られる結晶質珪酸塩は、X線マイクロアナライザーでCaとSiだけが検出されることと、容易にwater etchingされることから、dicalcium silicateと判定したものである。2次の初晶鉱物としてmeliliteが存在する場合もある。

表3 焼結鉱中の非晶質珪酸塩とhemicalcium ferrite粒子のXMA分析結果\*(%)

| 被分析相                          | CaO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | 合計 |
|-------------------------------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|----|
| 非晶質珪酸塩(dicalcium silicateと共存) | 44  | —                              | 12  | 9.0                            | 33               | 98 |
| 〃 (meliliteと共存)               | 37  | —                              | 14  | 10                             | 3.6              | 97 |
| 柱状hemicalcium ferrite粒子**     | 13  | 60                             | —   | 6.4                            | 5.4              | 85 |

\* 酸化物への換算値, \*\* 混在する珪酸塩を同時に分析

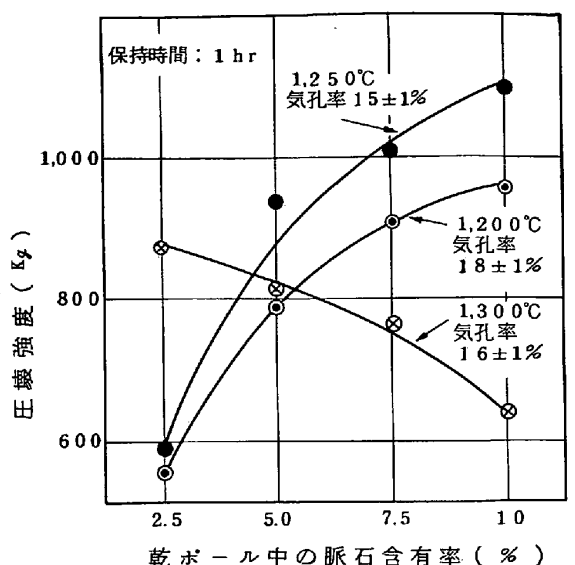


図1 マルコナブラジル混合鉱石ペレットにおける脈石量と圧壊強度の関係

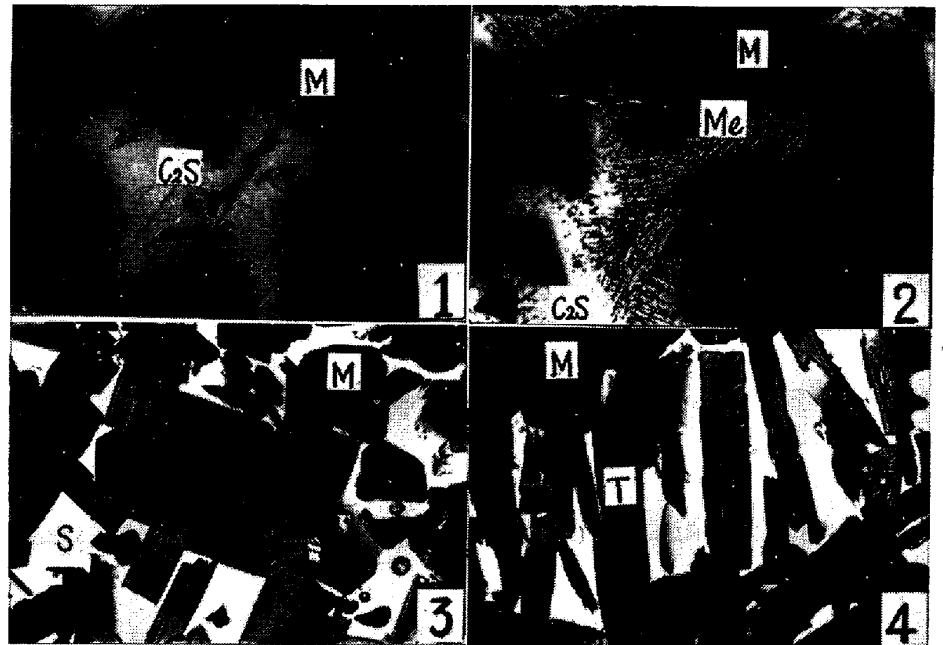
2) meliliteを1次の初晶とする組織：写真1-2は gehleniteの組成に近い melilite であり、周囲の magnetite 粒子からも Al が検出される。ここには、2次の初晶として dicalcium silicate がある。

3) iron oxideを1次の初晶とする組織：hematite あるいは magnetite として存在するが、これは晶出時の酸素ポテンシャルの高低に由来するものと思われる。他の3種の鉱物とのいろいろな組合わせが見られる。

4) calcium ferriteを1次の結晶とする組織：hemicalcium ferrite が単独で、あるいは3元系 calcium ferrite を内包して存在する。2次の初晶は dicalcium silicate か melilite である。

ここで、非晶質珪酸塩の組成を、dicalcium silicate あるいは melilite と共存する場合について調べた結果を、表3に示す。これらの非晶質珪酸塩は、それぞれ初晶鉱物を析出したあとの残液が固化したものであるから、当然のことながら、組成に若干の差異が見られる。

さて、スラグマトリックスの微視的組織がこのように分類されるということは、生成した  $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系の融液が、場所によって組成上の差があることを示すものである。試料焼結鉍では、“dicalcium silicate組織（それを1次の初晶とするの意）”がもっとも多く、“calcium ferrite組織”がそれにつき、“melilite組織”は少なく、“iron oxide組織”はきわめて少なかった。したがって、焼成過程で均一化の進んだスラグ融液は、若干量の dicalcium silicate を最初に晶出するような組成であると考えられる。それに比べて、“calcium



1) dicalcium silicateを晶出した組織、2) melilite を晶出した組織  
3) 柱状 hemicalcium ferrite 粒子、4) 長柱状 hemicalcium ferrite 粒子  
M) magnetite、S) 非晶質珪酸塩、T) 析出  $\text{C}_0\text{WF}_6$

写真1 極薄々片による焼結鉍中の各種鉍物の観察例（透過光）

ferrite組織”を形成するものとの融液は、 $\text{CaO}$  分が少なく酸化鉄成分の高いことから、石灰石が負の偏析をしていた部分に発生したものであり、“iron oxide組織”はその偏析がさらに著しい場合であると思われる。“melilite組織”は明らかに粗粒、中粒のコークスの存在に関係がある。

以上のごとく、スラグマトリックスの微視的組織に着目すれば、スラグ融液生成の局部的条件と、融液のおよその組成を推定し得ることがわかった。

### 3.3 焼結の進行に伴う calcium ferrite の生成

昇温過程で石灰石が分解したあと、主たる化学変化は lime および magnetite と珪酸塩鉱物との反応による  $\text{CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系のスラグ融液の生成である。これは鉍粒との濡れがよいから、充てんされている鉍粒の隙間に急速に行きわたり、鉍粒を一つの系に結びつけ、液相を介しての焼結を全体的に進行させるであろう。そして、calcium ferriteの生成は、この融液の中で行なわれるはずである。写真1-3には柱状の hemicalcium ferrite 粒子を含む組織を示したが、外形のととのった大粒子が magnetite の小

粒を内包すること、それと並んで、比較的大きな自形の magnetite 粒子が存在することから、この hemicalcium ferrite 粒子の生成過程をつぎのように考えることができる。すなわち、融液中への lime の溶解と併行して、magnetite 粒子の表面には hemicalcium ferrite の殻層が形成され、以後、Fe、Ca および酸素原子がこの殻層内を相互に拡散することにより、殻層の内側と外側で hemicalcium ferrite の生成が引き続き行なわれる。それとともに、殻層内部の magnetite は次第に小さくなる。しかし、この殻層は、たんに生成反応によって厚みを増すだけでなく、スラグ融液を介しての溶解析出機構によっても成長する（小粒子を包む殻層の溶失と引き換えに）。写真 1-3 の組織は、この機構によって十分に説明できると思われる。なお、表 3 の柱状粒子の分析値から若干量の  $Al_2O_3$  を含有することが明らかであり、この成分についても当然考慮する必要がある。

一方、同じ hemicalcium ferrite ではあるが、写真 1-4 に示される長柱状粒子の生成、成長過程を検討してみる。極薄々片では、この種の粒子の内部に細脈状の不透明鉱物の観察されることが多い。これは、hemicalcium ferrite との共存関係、ならびに別試料での腐食試験<sup>7)</sup>によって  $Ca_2WF_6$  と判定したものである。長柱状粒子は、生成過程で結晶のある方位をほぼ同じくした小結晶がいくつも合体して一種のモザイク構造をもつ粒子となり、その後多結晶体粒子の先端部と融液の界面で hemicalcium ferrite の生成が行なわれ、その際、細長く伸びた多結晶体粒子の結晶粒界が、Fe や酸素原子などの拡散する道になったと考えられる。そして、これら原子の濃度勾配が大きい状態から急速に冷却されたため、粒界に沿って  $Ca_2WF_6$  を析出したものと推定される。なお、この粒子は、従来の判定法<sup>6)</sup>では粒子自体が 3 元系と同定されるものである。

このように、スラグ融液の中での固相生成反応、ならびに融液を介しての溶解析出機構にもとづく結晶成長の 2 つの面から考えたとき、calcium ferrite 粒子が生成する全体的な過程を明らかにすることができると思われる。

#### 4. 結 言

いく種かの酸化ペレットならびに高塩基度焼結鉱の焼成組織の綿密な調査結果をもとに、スラグ融液が生成して鉱粒の結合が進む機構と、焼結の進行に伴う重要な相変化の過程を検討した。明らかにされた結合機構にもとづき、酸化ペレットの強度変化の原因を考察した。焼結鉱の性状についてのこの面からの検討は、今後の課題と思われる。

#### 引用文献

- 1) M.Sasaki, T.Nakazawa and S.Kondo: Trans. ISIJ, 8(1968), P. 146
- 2) 佐々木, 中沢: 鉄と鋼, 54(1968), P. 1217
- 3) 佐々木, 中沢, 近藤: 同上, 54(1968), P. 1225
- 4) 国井, 西田, 小泉: 同上, 52(1966), P. 1364
- 5) A.E.Paladino: J. Amer. Ceram. Soc., 43(1960), P. 189
- 6) R.B.Snow: Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Comm. Proc., 18(1960), P. 429
- 学振 54 委員会編「焼結鉱組織写真および識別法」, (1968) [日刊工業]
- 7) 浅田, 大森, 三本木: 鉄と鋼, 54(1968), P. 14