

論 文

UDC 621.788-185 : 669.094.2 : 669.162.142

石灰石添加自溶性ペレットの常温および低温度域還元性状*

土屋 脩**・大槻 健**・杉山 健**

小野田 守**・藤田 勇雄***

Physical and Low Temperature Reducing Properties of
Lime-fluxed Pellets

Osamu TSUCHIYA, Ken OHTUKI, Takeshi SUGIYAMA

Mamoru ONODA, and Isao FUJITA

Synopsis:

This paper describes experimental results of physical and reducing properties of pellets up to 1100°C of reduction temperature as a function of basicity, SiO₂ contents and indurating temperature during the addition of limestone. These properties are closely correlated to the bonding structures of indurated pellets which are classified into 6 types.

Those are hematite (A), hematite+low-basicity silicate slag (B), hematite+calcium ferrite (C), hematite+high basicity silicate slag+di-calcium silicate (D), A+B, and C+D bonding structures.

A-type pellets have lower crushing strength and higher open porosity, swelling index and reduction degree, B-type ones have the highest crushing strength and swelling index and the lowest open porosity and reduction degree, C-type ones have the highest open porosity and reduction degree and the lowest swelling index, and D-type ones have much higher crushing strength and reduction degree and much lower swelling index.

Therefore, physical and reducing properties of pellets change remarkably by adding limestone.

Pellets with (C+D)-bonding structures give the highest levels of crushing strength and reduction degree, and the lowest swelling index.

1. 緒 言

最近の日本をはじめとする高炉の大型化、高能率化および高炉解体調査結果から、高炉装入物に要求される性状も従来の 1100°C 以下の高炉塊状帯における強度、被還元性、粉化性およびふくれ性以外に高温度域の軟化・溶解帯における装入物の軟化・融着・熔融・滴下性状も重要視され研究されつつある^{1)~3)}。

しかし、ペレットの常温性状および高炉塊状帯に対応する還元性状がすべて究明されたわけではなく、特に高温性状との関連においてこの常温および低温度域還元性状も重要視されるものと考えられる。

従来ペレットの自溶性化による性状変化については、単一銘柄鉄鉱石を対象に 2, 3 の性状に関した報告は見られるが^{4)~8)}、ペレットの各種性状と製造および配合条件との関係を系統的に取り扱った報告は少ない。

本報告は石灰石添加による自溶性ペレットの常温および低温度域還元性状 (1100°C 以下の温度域における還元性状) と製造条件として塩基度、SiO₂ 量および焼成温度との関係を検討し、焼成ペレット中の結合組織別に各性状の特徴を分類したものである。

2. 実験方法

供試鉄鉱石はアフリカのアイボリーコースト産磁鉄精鉱ならびにオーストラリアのハマスレー産赤鉄鉱の高品位塊鉱である。これら供試鉄鉱石の粒度は前者の場合比表面積 1400 cm²/g であるのでそのまま供試し、後者は塊鉱であるので鉄乳鉢および小型ボールミルでそれぞれ粗砕・磨鉱し 3000 cm²/g とした。ペレット中の CaO および SiO₂ 量の調整にはそれぞれ比表面積 4000 cm²/g に粉碎した石灰石および珪砂を用いた。使用原料の粉碎粒度はペレットの性状に影響をおよぼす主要なる因子

* 昭和 46 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 8 月 10 日受付 (Received Aug. 10, 1979)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical analysis of raw materials.

Raw materials	Chemical composition (%)							
	Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Ig. loss
Ivory cost	70.34	29.31	1.91	0.20	0.07	0.27	0.01	-
Hamersley	67.72	0.94	1.29	0.43	0.03	0.02	0.003	2.34
Lime stone	-	-	0.36	0.26*	54.78	0.94	-	43.56
Silica sand	-	-	98.5	0.04	0.02	0.1	-	0.15

* Al₂O₃ + Fe₂O₃

の一つである。本試験では、(株)神戸製鋼所・加古川ペレット工場における粉碎工程を通過した原料の比表面積値を参考にしてハマスレー鉱の比表面積を上述の値に設定した。珪砂は鉄鉱石中に介在する脈石の代替として使用したものであり、脈石および石灰石は鉄鉱石よりも微粉碎されやすいことから、珪砂および石灰石の粒度はハマスレー鉱よりも若干細かい比表面積値に設定した。

Table 1 にこれら供試原料の化学組成を示す。

アイボリーコースト精鉱とハマスレー鉱の混合比を重量比で 30 : 70 にきめ、焼成ペレット中の SiO₂ 含量 2, 4, 6% について CaO/SiO₂ 比を 0, 0.5, 1.5, 2.0 になるように石灰石および珪砂の計算量を配合した。配合試料は小型ドラムミキサーに装入し 1 h 混合して造粒原料を作成した。造粒にはタイヤ型ペレタイザを用い散水、鉱石の供給を交互に繰り返し直径約 10 mm の生ペレットを調整した。焼成にはシリコン電気炉を用い O₂ : N₂ = 15 : 85 の組成の混合ガス流通雰囲気下でステンレス製バスケット中に装入した 50 個の生ペレットを 20 min 間昇温、所定焼成温度で 15 min 間保持した後 30 min かけて冷却した。焼成温度は 1200, 1250, 1300°C の 3 水準とした。

常温性状としては圧潰強度および全気孔率、開気孔率ならびに閉気孔率を測定した。圧潰強度の測定は焼成ペレット 10 個について行い平均値をもつて圧潰強度と表示した。全気孔率は JIS の見掛比重測定法 (JIS M 8716) により得た見掛比重値とピクノメーター法により得た真比重値の差から算出した。閉気孔率は広口ピクノメータを用いペレットを粉碎せずそのままピクノメータに装入し真比重測定法に従い、開気孔率を含んだ比重の測定値と真比重値の差から算出した。開気孔率は全気孔率と閉気孔率との差として算出した。

低温還元性状としてとりあげた性状は、被還元性、還元試験後圧潰強度およびふくれ指数である。この試験には反応管内径 43 mm の小型カンタル製堅型電気炉を用い、ステンレス製バスケット中にペレットを一層に 5 個装入し、還元温度 900, 1000, 1100°C の 3 段階でガス組成 CO : N₂ = 30 : 70 の還元ガスを 2 l/min で流し 1 h 還元した。還元前後の重量変化から還元率を、還元終了

後のペレットの圧潰強度の平均値から還元試験後圧潰強度を、また還元前後の体積変化からふくれ指数を求めた。

3. 実験結果

3.1 常温性状

ペレットの塩基度、SiO₂ 量および焼成温度を変化させた場合の圧潰強度の変化を Fig. 1 に、また全気孔率および開・閉気孔率を Fig. 2 に示す。

圧潰強度は塩基度に対して CaO/SiO₂ 比で 0.5~1.5 に極大値を示すように変化する。ペレットの SiO₂ 含量の多いほど、また焼成温度の高いほどその極大値は低塩基度側に移行する。焼成温度の影響は、酸性ペレットでは焼成温度および SiO₂ 量の増大に伴い圧潰強度は増大するのに対し、CaO/SiO₂ 比が 0.5 以上になると SiO₂ 2% の低シリカペレットは温度 1250°C で焼成したもので極大値が認められる。SiO₂ 含量 4% または 6% のペレットでは焼成温度の上昇に伴って圧潰強度が低下する傾向を示す。つぎに SiO₂ 量の影響についてみれば、酸性および CaO/SiO₂ 比で約 0.5 の低塩基性の配合試料を低温度で焼成した石灰石添加ペレットでは、SiO₂ 量の増大に伴い圧潰強度は増大するが、高塩基度で高温

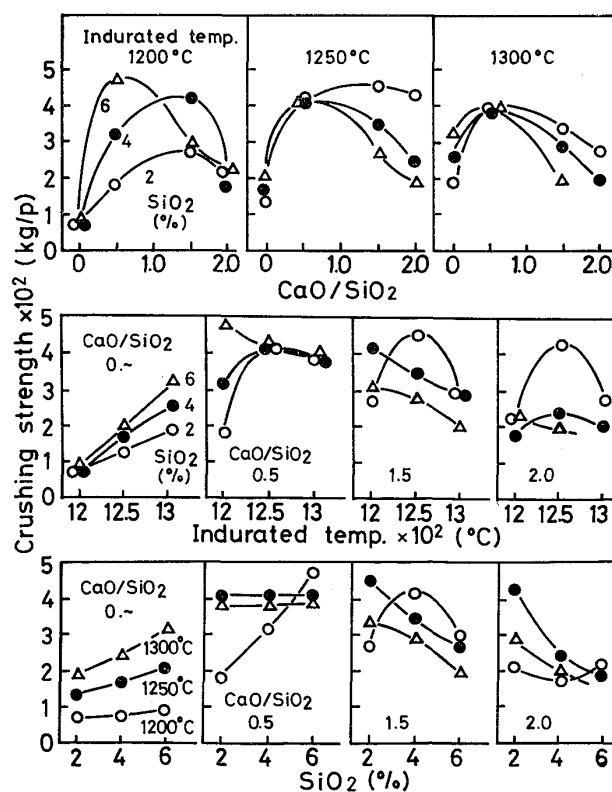


Fig. 1. Effects of CaO/SiO₂, indurated temp. and SiO₂ contents on crushing strength of sampled pellets.

焼成したペレットでは強度は逆に低下する傾向が認められる。

以上の結果から、一般に石灰石または珪砂等のスラグ成分を増加するとペレットの圧潰強度は増大するが、これは鉄鉱石・脈石および石灰石間の反応で形成されたスラグ相の鉱粒間結合補強効果のためと考えられる⁴⁾⁵⁾。しかし CaO/SiO_2 比または SiO_2 量を単純に増加すれば高強度を得られるのではなく、焼成温度との関連において最大強度を得る CaO/SiO_2 比および SiO_2 量の所定値がある。高塩基度、高 SiO_2 量で高温焼成した場合には逆に強度を低下しており、スラグ相の種類および生成量によっても鉱粒の結合強度が変化するものと推察される⁴⁾。ともあれペレットを自溶性化することにより、低温度で焼成しても圧潰強度 200 kg/p 以上の満足すべき性状のペレットを容易に製造可能と推察される。

Fig. 2 はペレットの気孔率について Fig. 1と同様の検討を行つたものである。すなわち全気孔率についてみれば、焼成温度 1250°C、 SiO_2 量 4% および 6% のペレットでは CaO/SiO_2 比 1.5 の塩基度において極大値を示す以外は、いずれのペレットについても全気孔率は塩基度の増大に伴つて増加し、その増加の割合は焼成温度の上昇ならびに SiO_2 量の増大にともない著しくなる。塩基度の変化に伴う開・閉気孔率の変化の模様は次のようである。すなわち閉気孔率は極大値を、また開

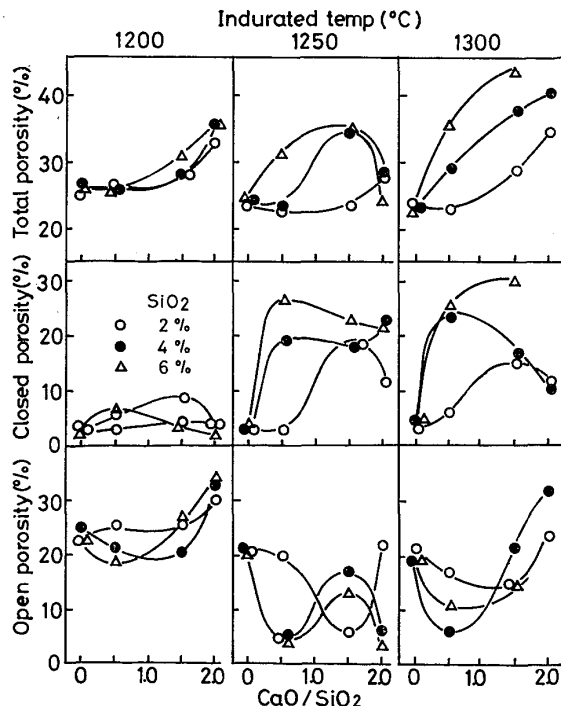


Fig. 2. Effects of CaO/SiO_2 , indurated temp. and SiO_2 contents on total, closed and open porosity of sampled pellets.

気孔率は極小値を示すように変化し、焼成温度および SiO_2 量の増加に伴いその変化割合は著しくなるのみならず、極大・極小値の位置も低塩基度側に移行する傾向にある。

全気孔率の変化の傾向からのみ判断すると、ペレットの石灰石添加による自溶性化はペレットを多孔質化し焼結性の促進という観点からはその効果が少ないように考えられる。しかしこれは昇温加熱過程において石灰石中の炭酸塩が解離し、焼成初期にペレット外周部に液相スラグが形成し内部の気孔が閉鎖されたためである。したがって閉気孔率と開気孔率の差からも明らかなように高塩基度、高 SiO_2 量および高温焼成に対応する自溶性ペレットでは少数の独立した大きな径の球状気孔が散在するが、結合部は非常に緻密であり、酸性ペレットにおいてみられる多数の連続した気孔が散在してわずかに鉱粒間のみ結合が発達した組織とは明らかに異なる⁴⁾。

ペレットの塩基度、 SiO_2 量ならびに焼成温度による圧潰強度および気孔率の変化を全体的に把握するため、等圧潰強度曲線、等全気孔率曲線ならびに等閉気孔率曲線の形で図示したのが Fig. 3 である。

等圧潰強度曲線からみられるように高圧潰強度を得るために必要な SiO_2 量および CaO/SiO_2 比には適当な範囲があり、その範囲は焼成温度 1250°C で最も広く 1300°C で最も狭い。圧潰強度の最高値が得られる組成は CaO/SiO_2 比約 1.0、 SiO_2 量約 4% と推定される。

等全気孔率曲線についてみれば、温度 1200°C および 1300°C の焼成では CaO/SiO_2 比ならびに SiO_2 量の増大に伴い全気孔率は増加し、温度 1300°C 焼成においてより両因子の影響が大きくなり、また全気孔率も 22% から 42% へと著しく増大する。焼成温度 1250

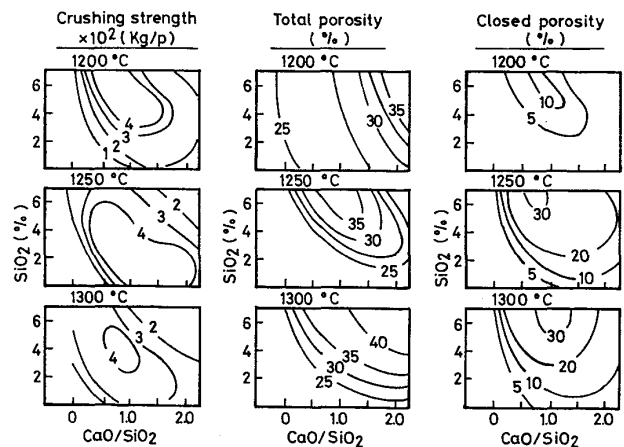


Fig. 3. Iso-crushing strength and -porosity curves in relation between SiO_2 contents and CaO/SiO_2 of sampled pellets.

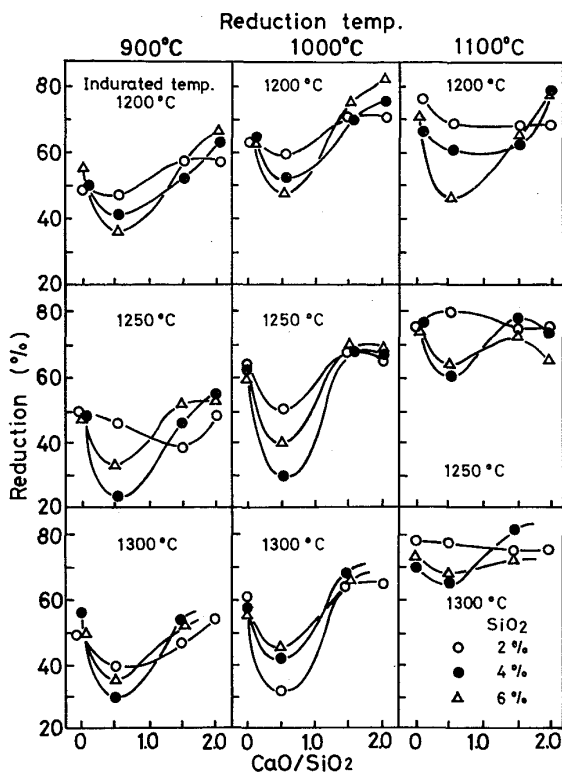


Fig. 4. Effects of CaO/SiO_2 , indurated temp. and SiO_2 contents on reducibility of sampled pellets.

$^{\circ}\text{C}$ では実験範囲内に全気孔率の最高値を示唆する範囲があり、それは CaO/SiO_2 比 0.7~1.5, $\text{SiO}_2 \geq 4.2\%$ 付近と推測される。

等閉気孔率曲線は、焼成温度が高いほど CaO/SiO_2 比、 SiO_2 量の影響が顕著となり、最高閉気孔率を示す範囲は CaO/SiO_2 比約 1.0 で SiO_2 0.5%~1.25% を中心とする領域と考えられる。

3.2 被還元性

Fig. 4 は塩基度の被還元性におよぼす影響を SiO_2 量をパラメータとして、還元温度および焼成温度別に示したものである。

全体的傾向として CaO/SiO_2 比 0.5 で極少値を示し、さらに CaO/SiO_2 比が増大すると還元率は顕著に増大し、特に SiO_2 が 4% 以上においてこの傾向はより明確となる。 CaO/SiO_2 比が 0.5 のとき還元率におよぼす各因子の影響が最も著しく、1200 $^{\circ}\text{C}$ 焼成試料では SiO_2 含量の増加に伴って還元率は低下する。これに対して 1250 $^{\circ}\text{C}$ および 1300 $^{\circ}\text{C}$ で焼成したペレットでは SiO_2 含量 4% のとき還元率が最も低い。また当然のことながら各ペレットとも還元温度の上昇に伴って還元率は増大しており、温度 1250 $^{\circ}\text{C}$ および 1300 $^{\circ}\text{C}$ で焼成した CaO/SiO_2 比が 0.5 のペレットは還元温度 900

$^{\circ}\text{C}$ および 1000 $^{\circ}\text{C}$ において低い還元率を示すにもかかわらず還元温度 1100 $^{\circ}\text{C}$ では高い還元率を示す。この CaO/SiO_2 比 0.5 のペレットは、後述するふくれ指数が還元温度 1100 $^{\circ}\text{C}$ で著しく高い値を示す結果から考えて、ふくれ現象による反応界面積の増大が還元率の増大に寄与したものと推察されよう。

CaO/SiO_2 比 0.5 を除外すると、酸性ペレットを石灰添加ペレットと比較すると後者の方が還元率は大であるが、焼成温度および還元温度が高いほどその差は小さい。

以上述べたように、ペレットの還元性は塩基度、 SiO_2 量および焼成温度等の製造条件により大きく変化する。これは製造条件を変えることにより、ペレットの気孔形成状況および形成スラグ物質が変化するためである。

Fig. 5 はこの気孔形成状況すなわちペレットの反応界面積に対応する開気孔率と還元率との関係を示したものである。両還元温度において両者間には有意なる相関があり、還元率は開気孔率の増大に伴って増加する。還元温度が高くなるほどペレット細孔内ガス拡散抵抗の割合が小さくなり還元率の開気孔率への依存性は小さくなる。還元温度 900 $^{\circ}\text{C}$ において開気孔率 25% より小さくなるほど CaO/SiO_2 比 0.5 ペレット CaO/SiO_2 比 1.5 および 2.0 ペレット間に還元率の差が生じている。これは鉱粒結合部に形成したスラグ相の酸化鉄還元に対する影響度の相違によるものと推察される。

Fig. 6 は還元試験後圧潰強度の塩基度による変化を示したもので、ペレットの SiO_2 含量、焼成温度および還

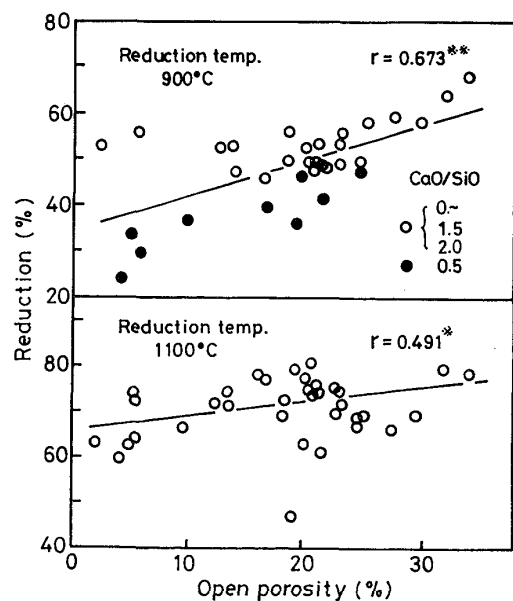


Fig. 5. Relation between reduction degree and open porosity of sampled pellets.

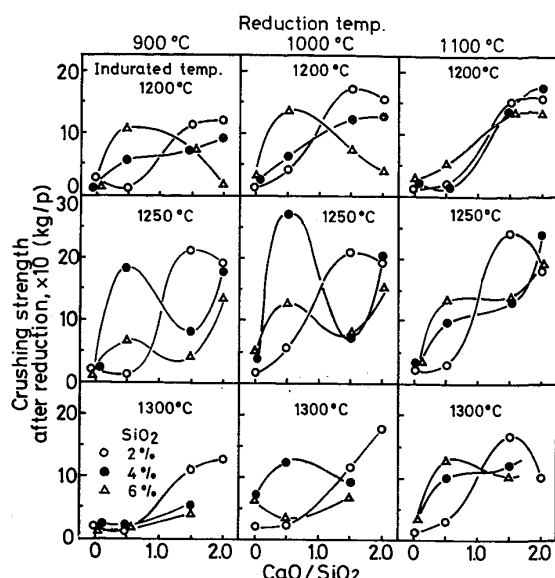


Fig. 6. Effects of CaO/SiO_2 , indurated temp. and SiO_2 contents on crushing strength after reduction of sampled pellets.

元温度を変えて行つた実験結果を図示したものである。

SiO_2 2% のペレットについてみると還元試験後圧潰強度におよぼす塩基度の影響は焼成温度および還元温度が異なつても、ほぼ同一の傾向を示している。すなわち CaO/SiO_2 比 0.5 までは最大 50 kg/p と低強度を示し、 CaO/SiO_2 比 1.5 以上において急激に強度を増大し 100 kg/p 以上の値を示している。この傾向は次に述べるふくれ指数と塩基度との関係とほぼ逆の対応にある。 SiO_2 4~6% のペレットでは、 SiO_2 2% のペレットに比べて CaO/SiO_2 比 0.5 のとき強度が増大するのに対し、 CaO/SiO_2 比 1.5 のペレットでは逆に強度が低下する傾向にある。

このように還元試験後圧潰強度も製造条件により大きく変化するが、 CaO/SiO_2 比 0.5 であつた低 SiO_2 量のペレットを除外すれば、石灰石を添加し自溶体化することによりほぼ 50 kg/p 以上の強度を持つペレットを製造することが可能である。

3.3 ふくれ指数

Fig. 7 にふくれ指数におよぼす塩基度の影響について、焼成温度、還元温度および SiO_2 量を変えて行つた実験結果を示す。これらの図から明らかなように、全般的には 2・3 の例外を除いてほとんどの曲線が CaO/SiO_2 比 0.5 において極大を示す。また極大値は SiO_2 量の増加に伴つて減少する。すなわちふくれ指数は低減する傾向にある。石灰石添加比の大きい CaO/SiO_2 比 1.5 および 2.0 のペレットのふくれ指数は著しく低く、焼成温度、還元温度や SiO_2 量の影響を受けない。また

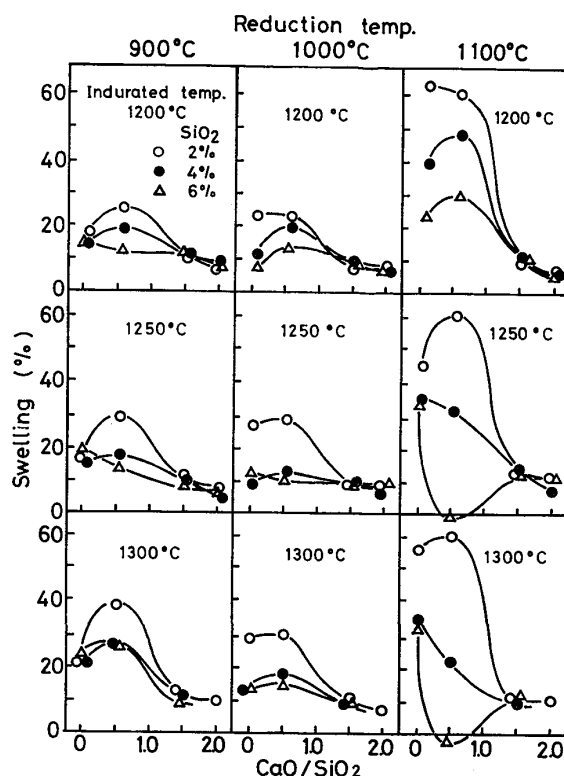


Fig. 7. Effects of CaO/SiO_2 , indurated temp. and SiO_2 contents on swelling value of sampled pellets.

SiO_2 6% で CaO/SiO_2 比 0.5 組成の配合試料と温度 1250°C および 1300°C で焼成し、さらに温度 1100°C で還元すると極端な収縮がみられる。

還元温度 900°C ならびに 1000°C の場合、還元温度のふくれ指数におよぼす影響は顕著でない。これに対し還元温度 1100°C になると低温度還元の場合と大きく異なつたふくれ性をみる事ができる。この傾向は酸性および CaO/SiO_2 比 0.5 のペレットについて主にみられ、前述の収縮を示した CaO/SiO_2 比が 0.5 のペレットが還元温度上昇に伴つてふくれ指数を著しく低下する場合を除いて、他のいずれのペレットとも還元温度 1100°C において著しくふくれ指数が増大している。 CaO/SiO_2 比 1.5 および 2.0 ではすでに述べたように還元温度の影響はほとんどみられない。

Fig. 8 に還元時間に対するふくれ指数の変化曲線を示す。酸性ペレットでは還元時間 15~30 min でふくれ指数が極大に達し、 SiO_2 量の多いほどその後のふくれ指数の低下度合が著しい。これに対して CaO/SiO_2 比が 0.5 のペレットではふくれ指数の変化は潜伏期を持ち最大値に達する時間が長く、徐々に増大する傾向を示す。この組成のペレットは還元過程で発生する応力がある程度蓄積され、鉱粒の結合に関与するスラグ相が酸化

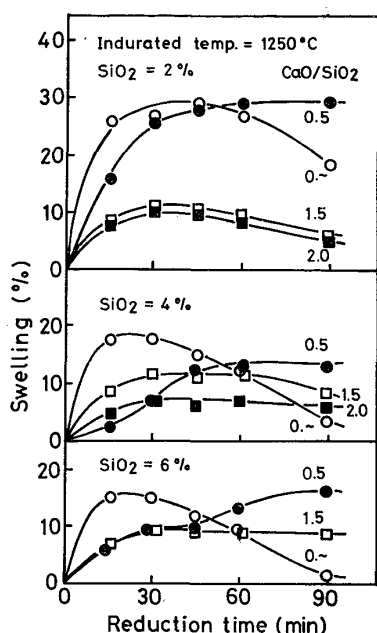


Fig. 8. Effects of CaO/SiO_2 and SiO_2 contents on swelling behaviour of sampled pellets.

鉄の格子変態により発生した応力に耐えることが出来なくなった時点で急速にふくれることを示唆している。 CaO/SiO_2 比が 1.5 および 2.0 のペレットでは還元時間約 30 min でふくれ指数は最大になるが、その値は 10% 程度で低く、低 SiO_2 量ではその後わずかにふくれ指数を低下するが高 SiO_2 量ではふくれ指数の変化は見られず一定値を示す。

従来ふくれの現象としては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_{1-y}\text{O}$ への還元過程での格子変態からの鉱粒間結合の分離および鉱粒自身の細化に基づく正常ふくれと、 $\text{Fe}_{1-y}\text{O} \rightarrow$ 金属鉄への還元過程での繊維状金属鉄の生成による鉱粒間結合の分離に基づく異常ふくれとがあると報告されている^{9)~12)}。本供試ペレットは初期マルコナペレットにみられたような 100% を越える異常ふくれは認められなかった。しかし比較的高いふくれ指数を示した酸性および CaO/SiO_2 比 0.5 ペレットの温度 1100°C で還元したものについては、明らかに繊維状金属鉄の生成が観察された。

以上の結果から、 CaO/SiO_2 比を 1.5 以上に調整することによりふくれ指数を著しく低下することが可能であるが、ふくれ性は塩基度、スラグ量さらにはアルカリ成分¹³⁾等に影響され、特に脈石含有量の少ない鉱石を自溶性ペレット化する場合には製造条件に注意を払う必要がある。

4. 実験結果の考察

4.1 結合組織の分類

ペレットは一般にその塩基度、 SiO_2 量や焼成温度等の変更により、常温および低温還元性状が影響を受けることはすでに述べたとおりである。すなわちペレットの構成鉱物の種類、その量ならびに構成鉱物の形成状況によつて左右され、したがって圧潰強度、ふくれ指数および還元性はペレット中に出現した結合組織と密接な関係にあるものと考えられる。

石灰石添加による結合組織の変化は Fig. 9 の Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 三元系状態図から推定される¹⁴⁾。すなわち石灰石添加ペレットではペレット構成鉱物は焼成過程でまず状態図上の低融点組成の融液を一部生成する。この初期融液の生成領域は上記状態図から 2 つの領域に分けられる。1 つはタイプ I 領域として示したカルシウムフェライト系融液組成領域であり、他はタイプ II 領域と表示した珪酸塩系融液組成領域である^{15) 16)}。したがって本実験配合条件下では、 CaO/SiO_2 比 0.5 においては $m \cdot p = 1204^\circ\text{C}$ のタイプ II の共晶点付近の低塩基度珪酸塩系スラグの、また CaO/SiO_2 比 1.5 以上の試料を 1200°C の温度で焼成した場合にはタイプ I のカルシウムフェライトの、 CaO/SiO_2 比 1.5 以上において 1250°C および 1300°C 焼成した場合にはタイプ I のカルシウムフェライトとタイプ II の高塩基度側共晶点付近の珪酸塩系スラグの初期融液が生成する。この高塩基度側の共晶点の $m \cdot p$ は 1214°C および 1230°C にみられる。

さらに焼成時間を長くすると、この初期融液と酸化鉄

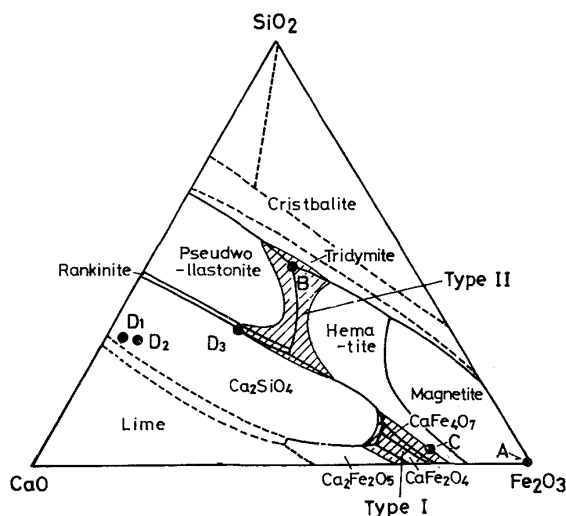


Fig. 9. CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 system and chemical composition of each bonding structure of sampled pellets.

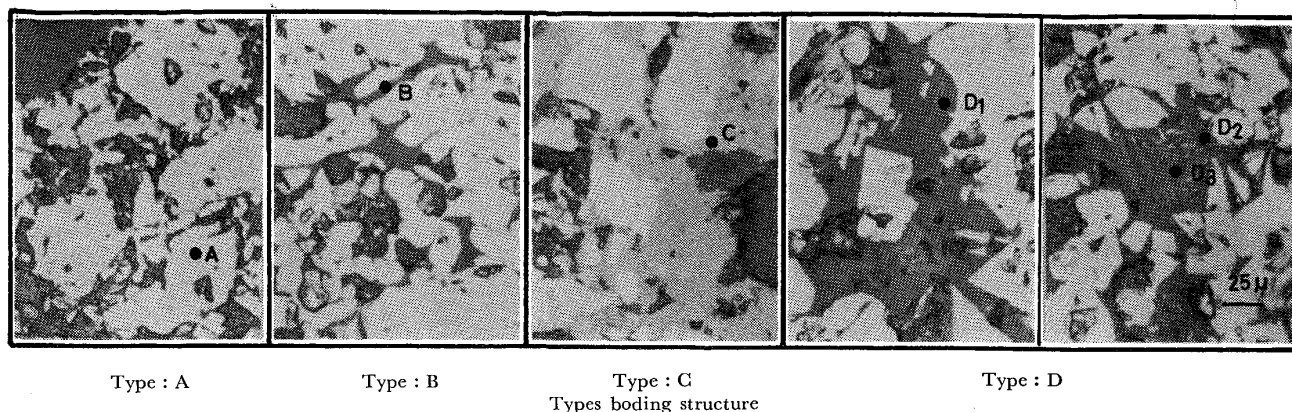


Photo. 1. Microstructure of pellets with typical bonding structure ($\times 200 \times 9/10$).

および他のスラグ成分間の反応が進行して融液生成量が増加する。その結果 CaO/SiO_2 比 0.5 ではタイプⅡの低温塩基度領域組成のみの結合組織となる。 CaO/SiO_2 比 1.5 および 2.0 で温度 1200°C で焼成したものはタイプⅠの領域組織の、温度 1250°C および 1300°C で焼成したものはタイプⅡの高塩基度領域組成およびカルシウムシリケートとタイプⅠの領域組成の混合結合組織となる¹⁷⁾。この混合組織中タイプⅠのカルシウムフェライト組織は昇温加熱過程で生成するもので、特に低 SiO_2 含量で高塩基度の場合に出現しやすいものと考えられる。

以上に述べた状態図に基づく検討を参照にして、供試ペレットの顕微鏡組織観察からペレットの結合組織を以下の6種類に分類した。

A : ヘマタイトの固相拡散結合, B : ヘマタイト+低塩基度珪酸塩スラグ溶融結合, C : ヘマタイト+カルシウムフェライト結合, D : ヘマタイト+高塩基度珪酸塩スラグおよびカルシウムシリケートスラグの溶融結合, ならびに A+B および C+D の混合結合組織の合計6種類である。

Photo. 1 は上記のA, B, CおよびDタイプの代表的顕微鏡組織を示したものである。Photo. 1中にマークした各点のX線マイクロアナライザーによる分析結果はFig. 9の Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 三元系状態中のA, B, C, D₁, D₂ および D₃ 点に対応する。

このように各タイプの結合相の鉱物組成はすでに述べた状態図からの検討とほぼ一致したものであるが、ただタイプDの結合スラグ相のみが本実験の焼成温度では溶融し得ない高融点を持つダイカルシウムシリケート相が形成していることになる。

これについては次のように説明されよう。すなわちタイプDの結合組織を有するペレットは高塩基性であり、したがって前述のようにタイプⅡ領域に位置する高塩基

度側共晶点付近の初期融液が生成し、続いてこの融液中に CaO 成分が固溶して固相ダイカルシウムシリケートを形成する。このため融液中の CaO , SiO_2 成分量が減少し共晶点付近の組成を維持するように再び CaO , SiO_2 成分の融液中への溶解および Fe_2O_3 の晶出が起こる結果、共晶点付近融液→ダイカルシウムシリケート形成が繰り返され、焼成ペレットの組織として暗灰色のダイカルシウムシリケート+高塩基度珪酸塩系スラグまたは灰色の高塩基度珪酸塩系スラグが観察される。 CaO および SiO_2 量、および焼成ならびに冷却条件により上記組織の内前者のみのものと前2者の縞状混合組織のものが得られる。またDおよびC+Dタイプの結合組織中には焼成および冷却中に晶出したヘマタイトまたはマグネタイトの縞状組織の存在もみられる。定性的には以上のように推察されるが、詳細についてはさらに検討が必要である。

4.2 結合組織と常温性状および低温還元性状

6種類に分類した結合組織を持つ各々のペレットについて、常温性状として圧潰強度および気孔率をまた低温還元性状として還元率およびふくれ指数の各値を整理した結果をそれぞれ Fig. 10~Fig. 13 に示す。

これらの図から評価した各結合組織を持つペレットの性状の特徴は次のとおりである。

タイプA : ヘマタイトの固相拡散結合主体の酸性ペレットで、珪砂は未滓化で残留しており液相の生成量は少ない。圧潰強度、全気孔率および閉気孔率は一般に低く、開気孔率は反対に高い。ふくれ指数および還元率はいずれも高いのが特徴である。

タイプB : CaO/SiO_2 比 0.5 付近のペレットで、溶融スラグ相が酸化鉄鉱粒間を局部的に充填するように発達し、圧潰強度は最も高いレベルにある。全気孔率および開気孔率は SiO_2 量、焼成温度により広範囲に変化する。高 SiO_2 量および高い焼成温度で製造したペレット

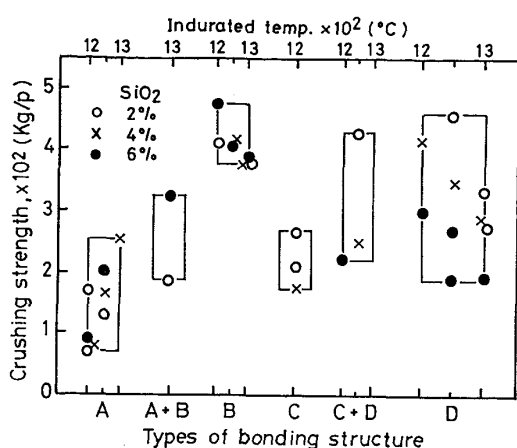


Fig. 10. Change of crushing strength by types of bonding structure of sampled pellets.

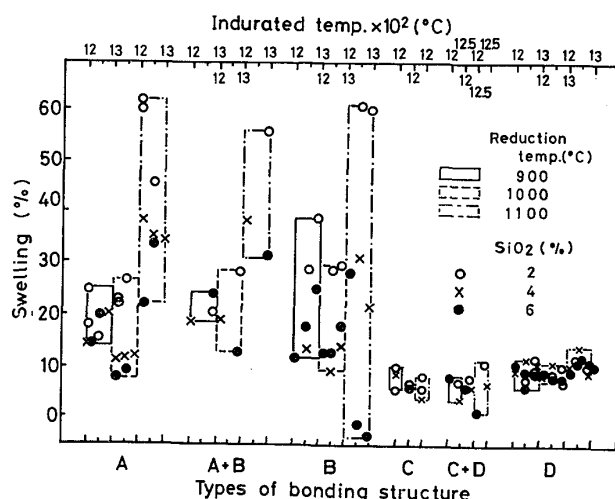


Fig. 12. Change of swelling value by type of bonding structure of sampled pellets.

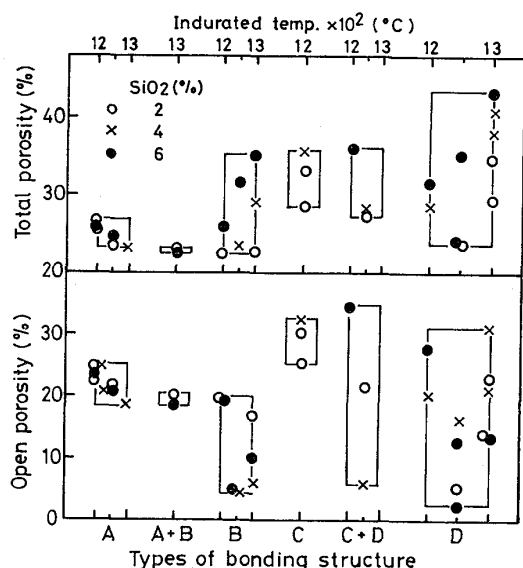


Fig. 11. Change of total and open porosity by type of bonding structure of sampled pellets.

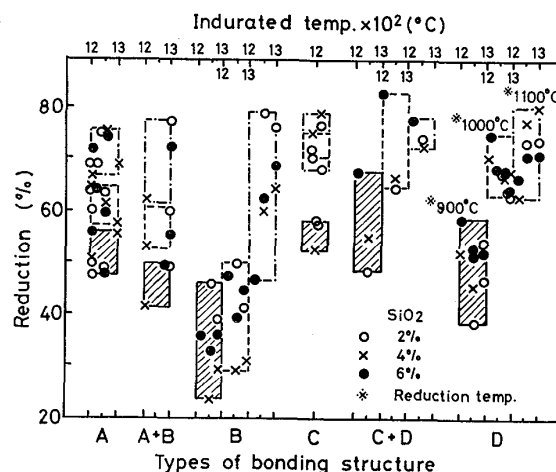


Fig. 13. Change of reduction degree by type of bonding structure of sampled pellets.

はスラグ生成量が多くなり全気孔率および閉気孔率は高く、開気孔率は低い。ふくれ指数はタイプAと同程度で高く、特に低 SiO₂ 量で著しく高い値を示す。SiO₂ 2% および 4% では還元温度 1100°C で高値を示すが、さらに SiO₂ 量が増加して 6% になると還元温度上昇にともなうてふくれ指数が著しく低下する。これは FeO-CaO-SiO₂ 三元系状態図から推測されるように、還元過程で生成したウスタイトと他のスラグ成分が反応して 1100°C 以下の融点を持つオリビン系の液相を形成したためと考えれば納得できる。還元率は還元温度 900°C および 1000°C において最も低い値を示すが、還元温度 1100°C ではタイプAと同程度の高い値を示す。

タイプC：供試鉱石中に Al₂O₃ 成分量が少ないた

め、このタイプの組織を示すペレットの製造条件は限定され、SiO₂ 2% で CaO/SiO₂ 比 1.5, 2.0 および SiO₂ 4% で CaO/SiO₂ 2.0 の温度 1200°C で焼成したペレットであつた。このタイプの結合組織を持つペレットは、圧潰強度は酸性ペレットよりわずかに高い程度でむしろ低いレベルにあり、全気孔率および開気孔率は高い。しかし閉気孔率の形成はほとんど認められない。ふくれ指数は著しく低く、還元率は高い。

タイプD：液相が十分に発達した組織を示し、圧潰強度はタイプBに次いで高い。各気孔率は SiO₂ 量および焼成温度によつて変化するが、焼成温度の影響が強く 1250°C 焼成において全気孔率および開気孔率は最も低い値を、閉気孔率は最も高い値を示す傾向にある。ふくれ指数は著しく低く、還元率はタイプAおよびCよりもわずかに低いが、タイプBと比較すると著しく高い。

タイプA+B およびタイプC+Dの給合組織を持つ

ペレットはそれぞれ A, B および C, D タイプのペレットの中間の性状を示すことが図から明らかである。

以上から、石灰石添加によるペレットの自溶性化により常温および低温還元性状は大きく変化し、これら性状値は焼成ペレット中に出現する結合組織のタイプである程度評価分類出来る。上記 6 分類の結合組織のタイプの内 C+D タイプを示すペレットにおいて圧潰強度、被還元性は最も高く、ふくれ指数は最も低いレベルの値を持つ。

5. 結 言

ペレットに要求される性状として、従来高炉装入時までのハンドリング性、高炉シャフト部までの冶金性状を対象として、常温圧潰強度 250 kg/p, JIS 還元率 55% 以上, JIS ふくれ指数 14% 以下の輸入ペレットに対する品質規格の 1 例がある¹⁸⁾。当試験結果から判断するとタイプ B の結合組織を有するペレット以外は石灰石添加により高度に上記品質規格を満足するペレットを製造可能である。

ペレットの石灰石添加自溶性化において、常温および低温還元性状は塩基度、 SiO_2 量および焼成温度等の製造条件により種々変化するが、これら性状はペレット中に出現する結合組織と密接なる関係にあり、この結合組織は大きく 6 分類される。この中でヘマタイトの固相拡散結合以外にカルシウムフェライトの固相拡散および高塩基度珪酸塩スラグ（およびカルシウムシリケート）の熔融結合組織を有するペレットにおいて常温圧潰強度および還元率は最も高く、ふくれ指数は最も低い値を示す。

しかし、この C+D タイプの結合組織を有するペレットが高炉装入物として最適とはいえない。特に日本のように他に焼結鉱および塊鉱石を混合使用する場合に、これら装入物の性状との関連および高炉操業条件を十分に考慮してペレットは製造・使用するべきものであり、これらの条件に適したペレットの種類を選択すべきものであろう。

おわりに、本研究を遂行するにあたり適切な御助言、御指導を賜った京都大学工学部冶金学科真嶋宏教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 斧 勝也, 肥田行博, 重見彰利, 児玉惟孝: 鉄と鋼, 61 (1975) 6, p. 777
- 2) S. KONDO, M. SUGATA, and T. SUGIYAMA: Proc. ICSTIS, 11 (1971), p. 36
- 3) Y. OHMORI and Y. TAKAHASHI: Agglomeration 77, Proc. International Symposium on Agglomeration, 1 (1977) p. 286 (AIME, New York)
- 4) 藤井成美, 田村節夫, 田口和正, 国井和扶, 西田礼次郎: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1241
- 5) P. BARNABE and S. S. PALELLA: International Iron and Steel Congress, Düsseldorf, (1974)
- 6) H. A. KORTMAN and O. P. BURGHARDT: Rev. Met., (1976), p. 626
- 7) C. F. KAISER, T. J. ROBERTS, and I. A. THOMSON: Society of Mining Engineers, AIME, 525 (1972), p. 439
- 8) G. THANING: LKAB News, Special Report, Oct, (1974)
- 9) R. L. BLEIFUSS: Society of Mining Engineers, AIME, 247 (1970), p. 225
- 10) L. GRANSE: Proc. ICSTIS, 11 (1971), p. 45
- 11) H. A. KORTMANN, O. P. BURGHARDT, B. M. GROVER, and K. KOCH: Society of Mining Engineers, AIME, 254 (1973), p. 184
- 12) 石光章利, 菅原欣一: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 277
- 13) 中沢孝夫, 佐々木稔, 伊藤 薫, 近藤真一: 鉄と鋼, 58 (1972) 8, p. 1039
- 14) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) p. 413
- 15) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 片 志男, 品田功一: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1789
- 16) 高橋愛和, 石井正夫, 林田由美子, 稲角忠弘: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 32 (1976), p. 75
- 17) 松野二三朗: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1499
- 18) 科学技術庁資源調査所資料第 22 号: 鉄鉱石供給に関する基礎資料, (1969), p. 102 [科学技術庁資源調査所]