

論 文

鉍物組織形成からみた CaO 成分分割造粒による
焼結体の還元性状川口尊三*・栗山和益*・佐藤 駿*²・高田耕三*³Microstructure and Reduction Properties of Sinter Agglomerates by Two
Separate Granules with CaO

Takazo KAWAGUCHI, Kazuyoshi KURIYAMA, Shun SATO and Kozo TAKATA

Synopsis :

As a means of improving sinter qualities, various granulation methods have been studied. This report presents the minerals formation during heating in "the separated granulation method" and its effect on reduction properties of sintered body. Tests were carried out with specimens which consisted of two types of pseudo-particles : one contained high CaO content and the other low CaO content. The particles were mixed and sintered together in a electric furnace. Then reduction degradation, reducibility, strength, and microstructure were examined on the sintered specimens.

The results showed that CaO segregation in raw materials by the separated granulation improved RDI without worsening of reducibility. The RDI improvement was considered to depend on decrease in secondary hematite and in co-existence area of secondary hematite and calcium ferrite.

Key words : sinter ; RDI ; secondary hematite ; granulation ; CaO ; quality ; separate ; mineral.

1. 緒 言

焼結原料銘柄の選択造粒処理技術は焼結性改善にとつて有効で、古くはセミベレット法¹⁾に代表される通気性、生産性の改善を主目的とした微粉原料の事前処理法²⁾として行われている。最近ではこれに焼結鉍の還元性状改善を加えた技術^{3)~5)}が紹介されている。後者の技術は単なる擬似粒化の促進をねらうばかりでなく、擬似粒子内の組成に偏在をもたせて焼結鉍成品の鉍物組織制御による品質改善をねらったものである。これは最近の焼結基礎研究の成果^{6)~12)}に立脚して開発されたが、多量の鉍石原料を低コストで処理する必要がある焼結プロセスにおいて、理想的な原料擬似粒子形成は事前処理工程で経済的な問題が残る。そこで低コストな擬似粒子形成処理方法で大きな品質改善効果を引き出す技術が重要となる。

焼結原料擬似粒子形成方法は3型式に大別できる。

(1)均一型：1系列の造粒機により均一配合構造の擬似粒子を形成する。

(2)分割造粒型：並列に設置された造粒機により配合

の異なる2種類の擬似粒子を形成する。

(3)2層構造型：一つの擬似粒子を形成後、この擬似粒子の周囲に異なる配合の外殻層を持つ2層構造の擬似粒子を形成する。

(2)、(3)は2種の配合系に分離することで原料成分構成に自由度を与え、幅広い焼結鉍の組織設計を可能とし、特に(3)は内核部の鉍物形成反応を抑制することも可能である。しかし(3)において強固な外殻を形成させるためには外殻原料が微粉に制約されているため、(2)の方が擬似粒子形成上は制約が少ない。さらに(2)では造粒処理を完了した擬似粒子を再混合するが混合の程度は軽いものでよく、要求される擬似粒子強度も(3)に比べて低いもので十分と思われる。

そこで融体の流動ならびに鉍物形成において重要と思われる CaO 成分を(2)のタイプで分割して造粒焼成する方法、すなわち、高 CaO 成分擬似粒子と低 CaO 成分擬似粒子を別々に造粒した後、混合焼成するプロセス(以後「分割造粒 : Separated granulation」と称す)について鉍物形成過程とその焼結体品質、特に還元粉化性状への影響を電熱炉を用いた基礎実験により調査・検討

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 3 月 6 日受付 (Received Mar. 6, 1987)

* 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasaki-cho Kashima-gun Ibaraki pref. 314-02)

*² 住友金属工業(株)総合技術研究所 工博 (Technical Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住友金属工業(株)鹿島製鉄所 (Kashima Steel Works, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

を行った。

2. 実験方法

2.1 原料構成と造粒処理

実験に用いた原料とその成分組成を Table 1 に示す。鉱石 C は豪州産高 Al_2O_3 ヘマタイト鉱石、鉱石 H および J はブラジル産低 Al_2O_3 ヘマタイト鉱石である。これらの鉱石と返鉱は後述する実験の目的に応じて、粗粒 (4~5 mm) と微粉 (-0.25 mm) に整粒した。また、このほかに化学成分の影響を明確にする目的で 1 級化学試薬 (Fe_2O_3 , FeO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3) も一部の実験 (No. 4, No. 6) で使用した。

Table 2 および Table 3 には実験に用いた原料配合構成と CaO , SiO_2 について配合平均組成を示した。実験 No. 5 を除いては原料成分の影響を調査するためすべて微粉原料を使用した。

実験 No. 1~2 については上記原料配合の混合物を焼成試料としたが、実験 No. 3~No. 6 では混合物に適量の水を添加してピーカー内で造粒し、2~5 mm または 4~6 mm の擬似粒子を製造し、これら擬似粒子の他に微粉コークス (-0.25 mm) 0.5% を加えて混合したものを焼成試料とした。

また、実験 No. 1 では微粉混合物のほかに融液の発生

と流動性を目視観察するために、同配合の微粉原料混合物に適量の加湿を行った後、11.0 mm ϕ 11.0 mm 高さ、3.00 g の円筒形ブリケットを別に製造した。

2.2 焼成実験方法

前述した原料配合と事前処理を施された試料は Fig. 1 に示すように、ニッケル製蒸発皿 (上面径 60 mm ϕ , 下面径 35 mm ϕ , 高さ 25 mm) に装入し、電気加熱炉で大気雰囲気下にて通常の焼結反応に近似したヒートパターン (⑤) により焼成を行った。なお、実験 No. 2 だけはニッケル製蒸発皿のかわりにニッケル製ボート (長さ 600 mm, 高さ 10 mm) を用いた。この焼成条件の他に、原料の熔融同化の経過 (実験 No. 2) と鉱物量変化 (実験 No. 5) を検討する場合には、Fig. 1 に示される所定の温度 (①~④) から急冷処理 (炉から蒸発皿を取り出し蒸発皿の外壁を水冷) を行つて焼成中断試料も得た。

2.3 焼結体性状試験方法

焼結体の熔融流動性の調査は CaO 量変更 (実験 No. 1) についてのみ実施し、円筒形ブリケット成型体の焼成後外観を目視観察して定性的に評価した。熔融流動性の程度は焼結体の結合強度判定に用いた。

還元粉化性状 (図中には Semi-RDI と称した) は、焼結体の 2~5 mm 破碎整粒粒子 20 g を試料として、製鉄部会法に準じた還元条件と装置を用いて評価した。還

Table 1. Chemical composition and true density of raw materials.

Raw material	T.Fe (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	C.W. (%)	Density* (g/cm ³)
Ore C	62.5	0.1	4.41	2.64	0.1	2.96	4.60
Ore H	64.5	0.2	5.19	1.11	0.0	1.21	5.02
Ore J	68.3	0.4	0.57	0.91	0.0	0.58	5.14
Limestone	0.1	0.0	0.31	0.0	55.2	—	2.93
Return fine	56.8	4.1	5.35	1.81	9.8	—	4.53
Coke	0.4	0.0	6.42	3.22	0.0	—	1.95
Scale	72.0	65.0	1.20	1.00	0.7	—	—

* Density: Measured by JIS M 8717

Table 3. Blending condition for Al_2O_3 segregation test.

Chemical reagent	No. 6-1 A B		No. 6-2 A B		No. 6-3 A B		No. 6-4 A B		Total 0.3A +0.7B
Fe_2O_3 (%)	63.3	83.4	62.0	84.4	60.8	85.0	59.5	85.9	78.0
FeO	9.6	3.9	9.4	3.9	9.2	4.0	9.0	4.0	5.5
CaO	23.6	4.2	23.1	4.2	22.6	4.3	22.2	4.3	9.7
SiO ₂	3.5	5.7	3.4	5.7	3.4	5.7	3.3	5.8	5.1
Al ₂ O ₃	—	2.6	2.0	1.7	4.0	0.9	6.0	—	1.8
Total	30	70	30	70	30	70	30	70	100

Table 2. Blending conditions of raw materials for assimilation and sintering tests.

Test No.*	1		2		3-1	3-2		3-3		4		5-1	5-2		5-3
Raw material	Size(mm)		Contact	Base	Base	Separated	Separated	Separated	Separated	Separated	Separated	Base	Separated	Separated	Only A
Ore C	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	9	—	30
Ore H	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	—	20	—
Ore C	-0.25	0~50	17	—	20	—	20	—	—	—	—	8	—	—	27
Ore H	-0.25	—	—	70	40	—	40	—	40	}15~20		20	—	20	—
Ore J	-0.25	—	—	—	—	—	—	—	—	}60~65		—	—	—	—
Limestone	-0.25	0~50	10	—	10	10	—	10	—	10	5	10	10	—	33
Scale	-0.25	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3	—	10
Return fine	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	30	—
Return fine	-0.25	—	—	—	30	30	—	30	—	—	—	—	—	—	—
Chemical pure	-0.01	—	—	—	—	—	—	—	—	0~5	0~5	—	—	—	—
Total		100	30	70	100	40	60	30	70	30	70	100	30	70	100
Sinter CaO		0~36	23.0	0.1	9.2	24.2	0.1	22.5	4.3	18.7	4.0	9.1	22.5	4.4	22.5
Sinter SiO ₂		0.4~2.8	3.1	5.2	4.9	4.6	5.0	3.5	5.4	0.5	7.0	4.8	3.1	5.4	3.1

* Test No. 1 : Sintering test of fine Test No. 3, 4, 5 : Sintering test pseudo-particles Test No. 2 : Assimilation test of high CaO fine contact with low CaO one (Base : Ordinary granulation, Separated granulation)

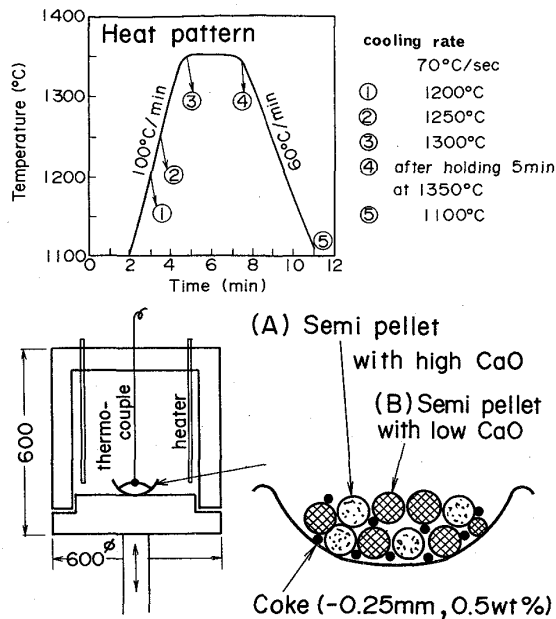


Fig. 1. Scheme of experimental apparatus and the heating conditions of sample.

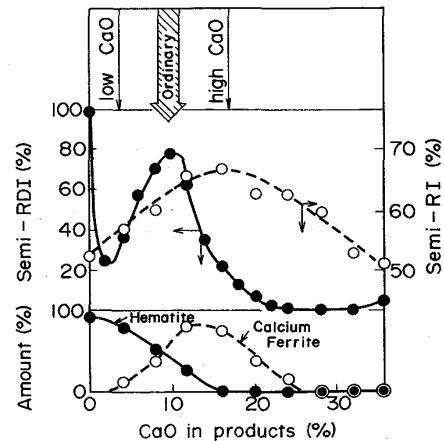
元粉化指数には、ハンドリングの影響を避けるため元試料下限サイズより小さい 1.41 mm (12 mesh) 以下の篩下重量比率 (%) を設定した。

被還元性試料 (図中には Semi-RI と称した) は試料中のマクロな気孔構造を均等化する目的で、焼結体の 2~5 mm 破碎整粒粒子をさらに 250 μ m 以下に粉碎したものを円筒形ブリケット (11.0 mm ϕ , 11.0 mm 高さ, 3.00 g) に成型し、これを還元ガス (CO : 1.2 Nl/min, N₂ : 2.8 Nl/min) 気流中で 900°C, 60 min 保持して行つた。還元率は JIS M 8713 に準じて計算した。このような試料調整で得られる還元率は、主に、試料鉱物相とミクロな気孔構造に依存するものと考えられる。

焼結体試料は固定用樹脂に埋め込まれた後通常の方法で研磨され、光学顕微鏡で組織観察を行つた。また、鉱物相の定量は粉末 X 線回折結果から MATSUNO らの方法⁷⁾で行つた。溶融率は前報と同様の方法¹¹⁾で測定し、残留元鉄率 (100-溶融率) の 90% (元鉄石のヘマタイト量) を 1 次ヘマタイト量と仮定した。これより、2 次ヘマタイト量は X 線回折法で得られた全ヘマタイト量から 1 次ヘマタイト量を控除して求められる。また、カルシウムフェライト (以後「cf」と略す) 中の成分定量には X 線マイクロアナライザーを用いた。

3. 実験結果

3.1 CaO 添加量の焼結体性状に及ぼす影響 (実験 No. 1)



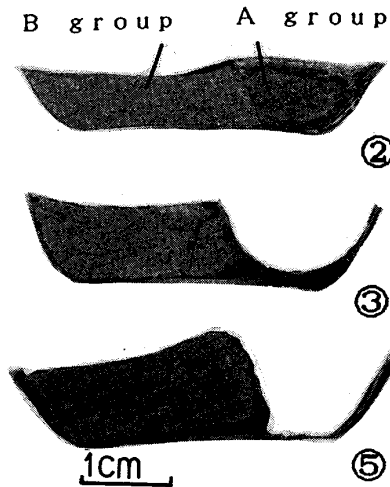
Pseudo particles composed of -0.25 mm ore C and -0.25 mm limestone

Fig. 2. Influence of CaO content on RI, RDI and amount of minerals.

分割造粒法の主な操作条件である分割擬似粒子ごとの CaO 濃度偏差は焼成時の溶融流動性、鉱物構成および焼結体性状に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、まず第 1 に鉄鉱石として代表的な鉄石 C と石灰石微粉の配合比率を変更して CaO 量を変化させた実験を行つた。結果を Fig. 2 に示す。還元粉化性は CaO 10% 付近が最も悪く、これから遠ざかるにつれて改善される。一方、被還元性は CaO 16% 付近に極大値が存在する。鉱物組成は CaO 成分の増加とともにヘマタイト量が低下し、cf 量が増加する。CaO 10% 付近ではヘマタイトと cf が共存する組織となっており、これが還元粉化性を大幅に悪化させている⁸⁾¹⁰⁾¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ものと思われる。別に同配合で調整した粉末ブリケットの焼成による溶融流動性調査では、CaO 成分の増加につれて、CaO 4% 以上でブリケット原料粒子に融着が認められ、CaO 16% 以上からブリケット形状に変化が生じ、CaO 24% 以上で完全に平滑流動化した跡が観察された。このことから融液の流動性は CaO 成分の増加にともない良好となることがわかつた。以上の結果から、適切な溶融流動性が確保されれば、還元粉化性の最も悪い CaO 濃度域を回避した高 CaO 側と低 CaO 側で別々に焼結を行うことによつて、焼結体の還元粉化性状を改善できる可能性が得られた。

3.2 高 CaO 配合原料と低 CaO 配合原料の接触同化反応 (実験 No. 2)

CaO 濃度レベルを事前に分離しておいても、その焼結反応過程で一方の融液が流動化してある程度同化 (均一化) が進行すると考えられる。そこで適切な CaO 成分分割設計のため、この挙動を調査した。高 CaO 配合



②③⑤: Beginning point of cooling in heat pattern in Fig. 1
Photo. 1. Cross section of specimens in boat.

原料（以後「A系」と称す）の微粉混合物と低 CaO 配合原料（以後「B系」と称す）のそれとを界面接触させた状態で焼成中断実験を行った。焼成中断焼結体の横断面を Photo. 1 に示す。この写真より、A系がB系に先立つて熔融することがわかる。これは 3・1 の結果から高 CaO 成分の A 系融液が流動性に富むため B 系原料の空隙間に浸透し、B 系原料と同化反応を進行させることで説明される。従つて、原料造粒段階の CaO 偏在を焼結体にも維持させようとするならば、A 系、B 系相互間の熔融流動性または同化反応の程度を制御する必要がある。

3・3 分割造粒の焼結体品質に及ぼす影響（実験 No. 3）

実際の焼結配合原料は造粒により擬似粒化されているので、熔融と成分の同化挙動は微粉混合体とは異なっている。そこで、C 鉬石、H 鉬石、石灰石、返鉬の各微粉から 2~5 mm の擬似粒子を作製し焼成実験を行った。そして分割造粒せずに全原料を一括混合造粒（以後「ベース」と称す）、CaO 成分を完全に A、B 系へ傾斜配分した分割造粒（No. 3-2）および一部傾斜配分した分割造粒（No. 3-3）の比較によつて、CaO 成分の偏在度による焼結体還元性状への影響を調査した。試験結果を Table 4 に示す。分割造粒はベース（No. 3-1）に比べ還元性を悪化させることなく還元粉化性を改善できる。また、分割造粒の CaO 成分偏在の大きい No. 3-2 の方が還元粉化性の改善効果は大きい。しかし No. 3-2 の焼結体の外観観察（図示せず）では他の焼結体の外観に比べ結合状態は悪く、特に B 系擬似粒子の結合状態が弱かった。従つて、CaO 成分の偏在度は極端すぎると全体の結合性を悪化させるため、適当な範囲が存在する。

Table 4. Qualities of sintered samples in separated granulation method.

Test No. Granulation	3-1 Base	3-2 Separated	3-3 Separated
Semi-RDI (%)	27.1	7.6	15.4
Semi-RI (%)	65.0	65.7	66.0

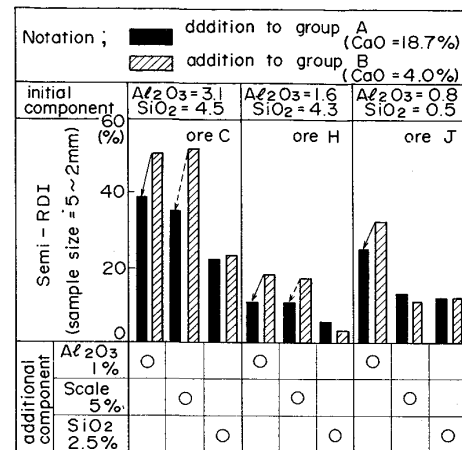


Fig. 3. Influence of additional components on RDI.

3・4 分割造粒における Al₂O₃、SiO₂、スケール分配の還元粉化性に及ぼす影響（実験 No. 4）

実際の焼結反応では、CaO の他に Al₂O₃、SiO₂、FeO 等の成分が還元粉化性状に関与する。分割造粒法ではこれら成分を A、B どちらの造粒系に含ませるか、原料配合の選択設計にとつて検討が必要である。鉬石 C、鉬石 H、鉬石 J の微粉を鉄源として、各鉬柄について化学試薬またはスケール（金属鉄：21%、FeO：65%）を A 系または B 系に添加して 2~5 mm の擬似粒子を分割造粒し、焼成実験を行った。実験結果を Fig. 3 に示す。いずれの鉬石鉬柄においても A 系への Al₂O₃ 成分、スケールの傾斜配合は還元粉化性改善に有効であるが SiO₂ 成分の影響は明確でなかった。

3・5 粗粒鉬石を含む原料での鉬物形成過程（実験 No. 5）

分割造粒法の実操業への適用を想定して、粗粒鉬石を含む原料を用いて焼結鉬物形成過程の調査を焼結中断実験により検討した。4~5 mm の粗粒鉬石と微粉鉬石を原料として 4~6 mm の擬似粒子を作製したが、ベースと分割造粒の他に、A 系の鉬物生成過程を調べるために A 系単独擬似粒子について焼結中断実験を行った。ここでは、3・4 の還元粉化性改善結果から鉬柄選択基準として A 系には高 Al₂O₃ 鉬の C 鉬石及びスケールを配することとした。

Table 5 にベースと分割造粒の反応完了段階（Fig. 1

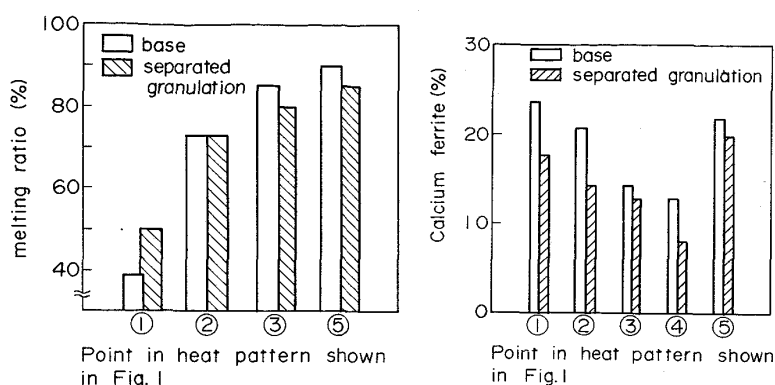


Fig. 4. Changes in calcium ferrite amount and melting ratio with time.

Table 5. Phase composition at temperature ⑤ in Fig. 1.

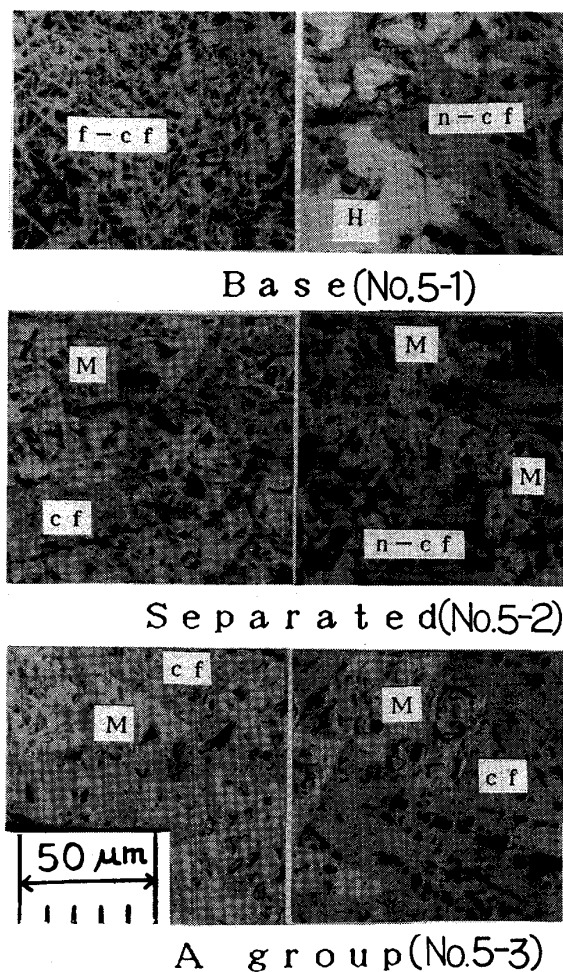
Test No. Granulation	5-1 Base	5-2 Separated
Hematite (total)	17.8	18.3
(residual)	10.2	14.6
(secondary)	7.6	3.7
Magnetite	28.0	28.3
Calcium ferrite	23.3	19.6

中⑤)における鉱物組成を示す。反応完了段階では分割造粒はベースと比べ全ヘマタイト量並びにマグネタイト量の差は少ないが、cf 量並びに2次ヘマタイト量は減少した。Fig. 4 には焼成中断実験による cf 量と溶融率の段階的变化をベースと分割造粒とで比較した結果を示す。反応の初期段階(①, ②)では完了段階(⑤)に比べて、ベースと分割造粒との間の cf 量の偏差はさらに大きく、溶融率の大小関係は逆転している。また Photo. 2 には、ベース、分割造粒およびA系擬似粒子単独のそれぞれについて、反応の初期(②)と完了段階(⑤)時点の焼結体における cf の代表的組織を示す。この結果によれば、反応完了段階でのベースと分割造粒両者の cf 形態はともに針状で類似しているが、反応初期では大きく異なっている。この時点では分割造粒の鉱物組織はむしろA系単独のそれと類似している。

4. 考 察

4.1 結合強度に及ぼす造粒と CaO 量の適正化

溶融流動性評価試験結果から、原料中の CaO 成分量の上昇とともに融体の流動性は良好となり、特に CaO 16% を越えると原料粒子間の空隙まで融体が浸透し同化反応を促進し結合力を高めるものと思われる。逆に原料中の CaO が4%以下では溶融結合は悪く、この場合外部からの融体の浸透がなければ結合強度は弱いものと思われる。従って原料の CaO 成分を偏在させる分割造粒では、Photo. 1 にも見られるように低 CaO 成分のB



Assimilation stage: Early Final
Heat pattern: ② ⑤
H: Hematite M: Magnetite cf: Calcium ferrite
n: Needle type f: Fine type

Photo. 2. Microstructure of calcium ferrite.

系原料の溶融状況並びにA系との同化程度が全体の結合強度にとって重要と考えられる。B系原料のA系融体との同化の点では、B系原料粒子間へのA系融液の十分な浸透が必要であり、B系擬似粒子の造粒は抑制する方が

結合強度上は良好と思われる。従つてこのB系擬似粒子の造粒抑制と同時に分割造粒のねらいである CaO 成分の偏在確保を満足させるためには、高 CaO 成分融体を形成する A 系擬似粒子は造粒を十分に行つて粗粒とすることが必要と思われる。また分割造粒における CaO 濃度分配については実験 No. 1 の熔融流動性調査結果ならびに実験 No. 3 の結果に示したように A 系の CaO 成分は 16% 以上が、B 系の CaO 成分は 4% 以上が良好と思われる。

4.2 還元粉化性改善機構

還元粉化はヘマタイトがマグネタイトに低温還元される時に膨張し大きな応力を発生させ粉化が起これと言われている¹⁵⁾。この時、ヘマタイトでは残留元鉱のヘマタイトよりも焼結過程で新たに形成された 2 次ヘマタイトの方が粉化量が多いことが認められ¹⁶⁾、還元粉化量は 2 次ヘマタイト量との相関が高い¹⁷⁾。しかし最近では応力発生源の 2 次ヘマタイトばかりでなく、応力場内に存在する 2 次ヘマタイト周辺の組織の強度も重要であり、特に 2 次ヘマタイトと cf の共存組織に多くの還元粉化クラックが観察される報告^{8)10)12)~14)}も多い。このように Fig. 2 の還元粉化性状の変化は 2 次ヘマタイトと cf の共存関係より説明できる。

一般に焼結鉱の CaO 成分は高炉操業上の制限から 8~11% 程度であり、この点では Fig. 2 の還元粉化性の最も悪い CaO 成分域で製造されている。そこでこの領域を意識的に避けるために焼結鉱の鉱物組織を CaO 成分の高い組織と低い組織とに偏在させて形成することをねらい、また還元粉化性に関し Fig. 2 に従つて単純な線形加算が成立すると考えれば、焼結鉱の平均 CaO が 10% 程度でも還元粉化性を大幅に改善できる可能性が考えられる。この考えに基づけば、原料中の CaO 成分を偏在させる分割造粒は同化反応の程度を適切に調節することで成品中にも CaO 成分の偏在状態を残在させ、還元粉化性の改善が可能である。Table 4 の結果はこの実証である。

また、分割造粒におけるスケール添加実験結果 (Fig.

3) を考えると、本実験では焼成ヒートパターンに差がないので、A 系へのスケール添加は A 系から生ずる CaO-Fe₂O₃ 系融液 (以後「CF 系融液」と略す) の Fe²⁺ 濃度を上昇せしめ、形成 cf 周辺に存在する酸化鉄の酸化度を低下させる作用があるものと思われる。その結果ヘマタイトはマグネタイトに転換され、成品鉱物組織中の cf と 2 次ヘマタイトとの共存組織がいつそう抑制され、Fig. 3 のように還元粉化性の改善に効果があつたものと思われる。

次に粗粒鉱石を含む実験 No. 5 の結果について考察する。分割造粒において、この実験の焼結体 (No. 5-2) は全量微粉を用いて 2~5 mm の擬似粒子を作成して行つた実験 (No. 3-3, No. 4) の焼結体よりも、Photo. 2 にみられるごとく CaO の同化反応は未熔融元鉱を除き相当進行している。この場合、分割造粒 (No. 5-2) とベース (No. 5-1) との間に cf とヘマタイトの共存組織量に関し大きな差があるとは考えにくい。しかし分割造粒 (No. 5-2) はベース (No. 5-1) に比べ、Table 5 に示されるように 2 次ヘマタイト量は低下した結果となつている。従つて、分割造粒はこの点からも還元粉化性が改善されるものと思われる。

なお、No. 5 の焼結体の方が No. 3 や No. 4 の焼結体よりも CaO 同化が進行する理由は、粗粒を含む擬似粒子の構造が核粒子の外周に 1 mm 程度の外殻をもつたもので、全量微粉からなる 2~5 mm の擬似粒子に比べ微粉層の厚さが薄く、残留元鉱部を除けば同化均一化反応が進行しやすいことに起因するものと思われる。実用的には、原料鉱石は焼結用粉鉱石そのままの状態で使用すれば幅広い粒度構成を持つており、分割造粒実施時の A 系、B 系の同化程度も幅広い分布をもつものと思われる。従つて分割造粒では同化が進行している部分では 2 次ヘマタイト量の低減により、また同化の進行が抑制されている部分では 2 次ヘマタイトと cf の共存組織量の低減により、還元粉化性の改善がはかれるものと思われる。以上の考察から予想される分割造粒法の還元粉化改善フローを Fig. 5 にまとめる。

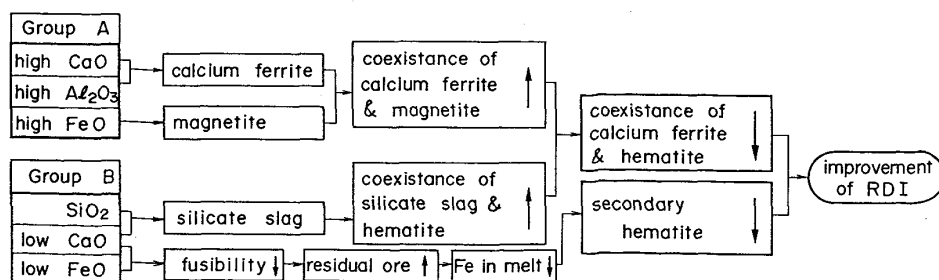
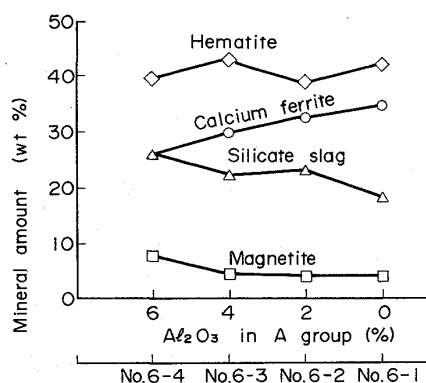


Fig. 5. Flow diagram of RDI improvement for separated granulation method.



No. 6-1

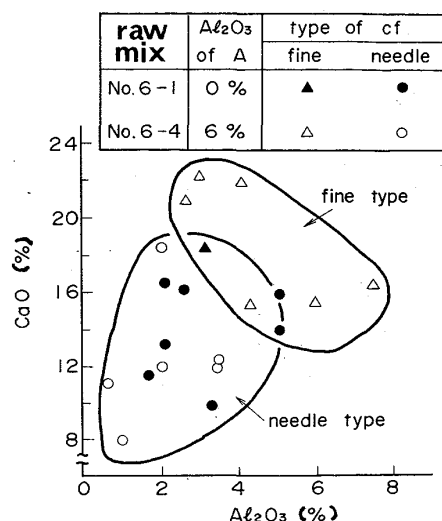
No. 6-4

Photo. 3. Appearance of sintered sample in Al_2O_3 segregation test.Fig. 6. Effect of Al_2O_3 segregation of A group raw material on phase composition.

4.3 分割造粒における Al_2O_3 傾斜配合による還元粉化性改善理由

分割造粒において還元粉化性改善の著しかった Al_2O_3 成分の A 系傾斜配合 (Fig. 3) に関し, その改善理由を明確にするため, 原料のすべてに化学試薬を用い Al_2O_3 成分を大幅に A 系, B 系に割り振った条件で 2~5 mm の擬似粒子を造粒し焼成実験 (No. 6) を行つた. 焼結体の外観を Photo. 3 に, 鉱物組成を Fig. 6 に示す. A 系に Al_2O_3 成分を傾斜配合させた No. 6-4 の焼結体の方が外観上擬似粒子の初期形状が保たれる傾向にあり, また cf 量の低下並びにシリケートスラグ量の増加が認められる. さらに形成 cf に着目しその形態並びに組成を調査した. 結果を Fig. 7 に示す. 観察された cf の形態は微細型と針状型に大別され, Al_2O_3 の高い No. 6-4 の方が No. 6-1 よりも微細型 cf が多く観察された. この微細型 cf は針状型 cf に比べ高 Al_2O_3 ・高 CaO 組成であり, Al_2O_3 量増加による同化反応の抑制効果が認められた.

以上の結果から A 系への Al_2O_3 成分の傾斜配合は A 系の熔融流動性を低下させ B 系との同化を抑制する結果, cf と 2 次ヘマタイトの共存組織を抑制し, 還元粉

Fig. 7. Chemical composition of calcium ferrite in the Al_2O_3 segregation test.

化性の改善効果を大きくしたものと思われる.

4.4 分割造粒の鉱物形成過程

粗粒鉱石を含む分割造粒粒子の焼成中断実験結果から鉱物形成過程を考察する. Photo. 2 から分割造粒での反応初期 (① ②) において A 系, B 系それぞれ単独でまず反応が進行するが, 反応中期 (③) を境として同化反応が活発になり反応完了期 (⑤) では Photo. 2, Table 5 のごとくベースに近い鉱物形成に至るものと考えられる. しかし反応完了期 (⑤) においてもなお Table 5, Fig. 4 のごとく cf, 2 次ヘマタイト量及び熔融率にはベースと差が存在する. これは分割造粒はベースと異なつた鉱物反応経過をたどり, この影響が部分的に残ることに起因すると考えられる. すなわち Photo. 2 から分割造粒の鉱物形成において CaO 偏在の影響が強に残るのは 1300°C 以下の昇温域 (Fig. 1 の②付近まで) と思われる. この温度域で特徴的挙動を示すのは cf であり, 通常 1200°C を越えた付近から CF 系融液と鉄鉱石との固液反応で微細な cf が形成され¹⁸⁾, これが 1300°C 弱の温度域で熔融分解して融液と 2 次ヘマタイトに分解する⁶⁾と言われている. これを Fig. 8 に示す $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ の 2 元系状態図¹⁹⁾を用いて説明すれば cf の生成と分解は次のように考えられる. なおこの図の Y_1 は cf が $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ を含む 4 成分系 cf の場合, 上記知見から Y_2 (破線) に修正される.

生成: $\text{P (融液: 液相)} + \text{R (鉱石: 固相)} \rightarrow \text{Q (微細な cf: 固相)}$

分解: $\text{Q' (微細な cf: 固相)} \rightarrow \text{P' (融液: 液相)} + \text{R' (2 次ヘマタイト: 固相)}$

このように考えるとベース組成 (点 C) は 1300°C

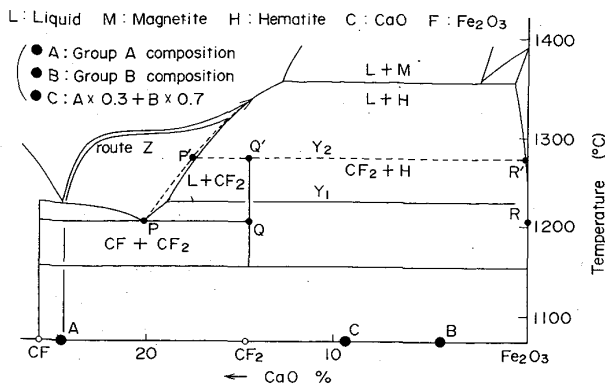


Fig. 8. Change of composition in group A melt.

弱の溶融分解温度以下で微細な cf が多く存在するはずで Photo. 2 に示すごとく確認できた。これに対し 1300°C 以下で A 系組成 (点 A) と B 系組成 (点 B) の同化反応が余り進まない分割造粒の場合、A 系の融液においては $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ がさほど上昇せず融点が高いままにとどまり固相の微細な cf を生成することなく高 CaO 融液のまま 1300°C 近くまで保存された後、B 系を同化しながらルート Z に示したような組成変化を示すと考えられる。つまり A 系由来の高 CaO メルトは微細な cf の生成および分解反応が起こらず、または小規模に起こりつつ B 系を同化してゆき最高温度に到達する。そして最高温度以降は通常と同様な冷却過程で鉱物形成が行われるとすれば、昇温過程で CaO 成分の分散が遅れ cf の生成と分解が少ない分だけ溶融率及び 2 次ヘマタイト量はベースに比べ低下するものと考えられる。言い換えれば、低温の反応初期において分割造粒はベースに比べて低融点組成原料部分が多く存在するので溶融率は高くなるが、温度が上昇すると逆に CaO の分散の悪さから低 CaO の高融点部分が一部残り、高温においては逆に溶融率はベースよりも低下するものと思われる。この経過は Fig. 4 の実測結果を説明する。さらに最高温度到達時における融液の $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ を考えれば分割造粒では鉄鉱石の同化反応が抑制される分だけ融液中の $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ は低く、また融液量も少なく、よって同一の冷却過程を経ればそこに形成される cf 量はベースに比べて少なく、またその $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ も低く、結果として Fig. 7 に示すようなやや CaO に富む cf が生成するものと思われる。

5. 結 言

焼結配合原料を高 CaO 成分擬似粒子 (A 系) と低 CaO 成分擬似粒子 (B 系) の別々に造粒形成の後、こ

れらを混合焼成する方法に関し、電気炉により焼結体を作成しその品質に及ぼす影響について調査検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 本法の適用により被還元性に影響を及ぼすことなく還元粉化性を改善できる。この場合、A 系に Al_2O_3 成分、スケールを傾斜配合するほど、改善効果は大きい。

(2) 2 種類の擬似粒子の CaO 濃度差及び粒径は CaO 同化反応に大きな影響を及ぼし、成品結合強度確保の点では同化の進行が、還元粉化性改善の点では同化の抑制が必要である。これらを両立させる観点から、低融点組成の A 系は造粒強化を促進し、高融点組成の B 系は造粒を抑制するのが望ましい。

(3) 本法による還元粉化性改善の要因は CaO 濃度偏在による同化反応の抑制の結果、2 次ヘマタイト量の低減並びに 2 次ヘマタイトとカルシウムフェライトの共存組織量低減に起因する。

文 献

- 1) 芹沢正雄, 小田部精一, 高橋愛知, 宮川一男: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 286
- 2) 松岡 宏, 相馬英明, 和島正巳, 三国 修, 中川美男: 鉄と鋼, 68 (1982), S717
- 3) 葛西栄輝, 許 彦斌, 小林三郎, 大森康男: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 520
- 4) 大水 勝, 梅津幸雄, 泉水康幸, 児玉順一, 肥田行博: 鉄と鋼, 71 (1985), S794
- 5) 芳我徹三, 福田 一, 吉本博光, 香川正浩: 鉄と鋼, 70 (1984), S16
- 6) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2190
- 7) MATSUNO, NISHIKIDA and IKESAKI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 24 (1984), p. 275
- 8) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 512
- 9) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 504
- 10) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1513
- 11) 佐藤 駿, 川口尊三, 吉永眞弓, 一伊達稔: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 657
- 12) 志垣一郎, 沢田峰男, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1880
- 13) 松野二三朗, 錦田俊一, 池崎寿志: 鉄と鋼, 69 (1983), S118
- 14) 春名淳介, 鈴木章平, 高崎 誠, 佐藤勝彦: 鉄と鋼, 67 (1981), S683
- 15) 小菅 高, 石光章利, 菅原欣一, 佐藤勝彦: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 501
- 16) 稲角忠弘: 鉱物工学 (今井秀喜, 竹内寿久弥, 藤木良規編) (1976), p. 213 [朝倉書店]
- 17) 春名淳介, 鈴木章平: 鉄と鋼, 71 (1985), S874
- 18) 肥田行博, 伊藤 薫, 岡崎 潤, 佐々木稔: 鉄と鋼, 70 (1984), S81
- 19) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), p. 445