

# ピソライト鉱石を原料とした 焼結鉱の同化部分に存在する粗大気孔の生成機構

大友 崇穂\*・田口 昇\*・葛西 栄輝\*<sup>2</sup>・大森 康男\*<sup>3</sup>・川口 尊三\*<sup>4</sup>

Mechanism of the Formation of Large Pore in the Assimilated Part  
in the Sintering Process of Pisolite Ore

Takaho OTOMO, Noboru TAGUCHI, Eiki KASAI, Yasuo OMORI and Takazo KAWAGUCHI

**Synopsis :** Sintering experiments were carried out in order to clarify the mechanism of formation of large pore in the assimilated part in the sintering process of pisolite ore. Modeled briquette which consisted of disk-shaped pisolite ore as core and fine mixture of hematite ore and limestone as shell layer was used in the present experiments. The results obtained are summarized as follows :

- 1) When the shell layer was melted, large pore was formed in the assimilated part around the core ore.
- 2) The large pore in the assimilated part was formed by using not only unfired core ore but also that calcined at 800 °C or 1300°C. It suggests that the water vapor generated by the dissociation of combined water in the ore was not only the cause of the large pore formation.
- 3) A mechanism of the formation of large pore in the assimilated part can be described by ; ( i ) The combined water in core ore is dissociated by heating, and macro-pores and/or cracks were formed in core ore. ( ii ) Gas in macro-pores and cracks in core ore is liberated because of its volume expansion during heating and by assimilation of core ore to the melt. ( iii ) The gas is caught around the ore because the viscosity of melt is increased by assimilation of the ore to melts. ( iv ) After cooling, the large pore in the assimilated part is formed around the core ore.

**Key words :** pisolite ; sintering ; sinter property ; large pore ; microstructure ; assimilation.

## 1. 緒言

近年の鉄鋼生産の著しい発展には、高炉原料の予備処理技術の改善による品質の向上、特に高炉の主要装入物である焼結鉱の品質改善が大きく寄与したといえる。これには焼結性の良好なヘマタイト系鉱石の多量使用が可能であったという時代的な背景も大きく貢献している。しかし、今後我国に輸入される鉄鉱石は、塊鉱の減少と焼結用粉鉱石の増加傾向にあり<sup>1)~3)</sup>、焼結鉱の装入割合がさらに増加すると考えられ、また焼結用粉鉱石の輸入割合も、ヘマタイト系鉱石が減少し、結晶水を比較的多量に含有する高ゲーサイト鉱石が増加する傾向にある<sup>2)~6)</sup>。

高ゲーサイト鉱石を焼結原料とした場合には、その易溶融性により粒鉱石の溶融・同化が促進され、焼結原料層が融液過剰の状態になるため、通気性への障害や生産性の低下をもたらす、また結晶水の解離によって生成するマクロ気孔は、成品焼結鉱の脆弱化をもたらすことが報告されており、特にピソライト構造の高ゲーサイト鉱石で顕著であ

るといわれている<sup>7)~12)</sup>。ピソライト鉱石の過剰溶融は、結晶水の解離に伴うマクロ気孔の生成による鉱石と融液間の接触面積の増加に起因するものであり、また、焼結体の強度低下もマクロ気孔の存在に大きく影響されるといわれている<sup>9)10)</sup>。さらに、肥田ら<sup>11)</sup>、葛西ら<sup>13)14)</sup>は、ピソライト鉱石を使用した焼結鉱には、鉱石が同化した部分に粗大気孔が集中した層が存在し、この層の存在も焼結体の強度低下の一因であると報告している。このように、焼結体の強度低下は、単に結晶水の解離によって生成したマクロ気孔の存在のみによるものではなく、粗大気孔が集中した層の存在にも起因するものであり、特にこの層の存在は焼結鉱のマトリックス部の強度低下に大きく影響するものと考えられる。しかし、粗大気孔の生成原因は鉱石中の大きな気孔や亀裂であると報告されているが<sup>5)12)</sup>、その生成機構については明確ではない。

以上のことから、本研究ではピソライト鉱石における結晶水の解離挙動および粗大気孔が集中した層の生成機構について基礎的な検討を行った。

平成4年12月18日受付 平成5年6月4日受理 (Received on Dec. 18, 1992; Accepted on June 4, 1993)

\* 秋田大学鉱山学部 (Mining College, Akita University, 1-1 Tegatagakuen-cho Akita 010)

\* 2 東北大学素材工学研究所 (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University)

\* 3 東北大学素材工学研究所 (現: (株)神戸製鋼所) (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, now Kobe Steel, Ltd.)

\* 4 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

2. 実験方法

2・1 原料

原料として、+15mm, 2.38~3.36mmのR鉱石(ピソライト鉱石, 豪州産), -0.105mmのM鉱石(ヘマタイト系, 南米産)および石灰石粉(-0.105mm)を使用した。結晶水の解離挙動の解析では、2.38~3.36mmのR鉱石を使用し、また粗大気孔の集中した層の生成機構の解析では、+15mmのR鉱石, M鉱石および石灰石粉を使用した。Table 1に原料の化学分析値を示す。なお、LOI(Loss on ignition)は、約25gの鉱石をN<sub>2</sub>流通下(0.2 l/min)において900℃で1h保持した際の重量減少率で表した。

2・2 結晶水の解離挙動の解析

装置の概略をFig. 1に示す。実験では0.5g(約10個)の鉱石を装入した白金ルツボ(内径8mm, 高さ10mm)を熱電対直上にセットした後(図中a), 赤外線加熱炉を用いN<sub>2</sub>流通下(0.2 l/min)において、100, 500, 1000℃/minの速度で昇温し、所定の温度(500~1400℃)に達したら直ちに液体窒素で冷却したHeガスを試料直上より吹き付け(30 l/min)急冷した(約9000℃/min)。得られた試料の重量減少量を測定し、Table 1に示したLOIの値に対する重量減少率を算出し脱水率とした。また、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡を用い、鉱石の内部組織および表面状況についての観察を行った。

2・3 粗大気孔が集中した層の生成機構の解析

試料として+15mmのR鉱石をダイヤモンドカッターによ

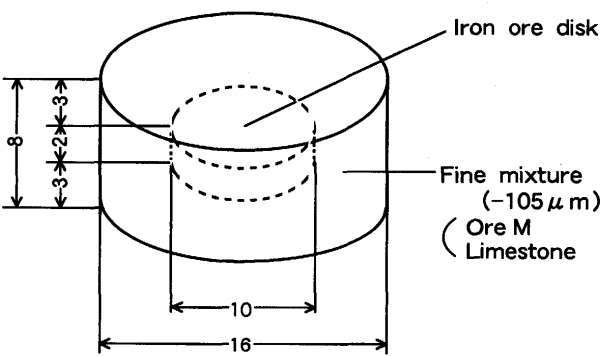


Fig. 2. Schematic diagram of briquette. (Size in mm)

り直径10mm, 高さ2mmの円盤状に切削加工したものを、M鉱石と石灰石粉の混合粉(石灰石配合割合: 10mass%)で包み込み、Fig. 2に示す形状に加圧成型(14.7Pa)したブリケットを使用した。また、後述するようにR鉱石は結晶水の解離に伴い、その表面状況や内部組織に変化が認められたことより、円盤状に加工した鉱石をN<sub>2</sub>流通下(0.2 l/min)において100℃/minの速度で800℃および1300℃まで昇温後、その温度で1h保持した鉱石も使用し、鉱石のか焼の影響について検討した。また、これらの円盤状鉱石(5~7個)の表面をパラフィンで被覆し、水銀法により測定した見掛け密度より気孔率を算出した。

装置は前掲Fig. 1と同様であるが、試料ルツボおよび急冷用Heガス導入管は大きいものを使用した(図中b)。製造したブリケットを白金ルツボ(内径20mm, 高さ15mm)に装入し、熱電対直上にセットした後、空気流通下(0.2 l/min)において200℃/minの速度で昇温し、所定の温度に達したら液体窒素で冷却したHeガスを試料に吹き付け(40 l/min)急冷した。得られた試料を樹脂に埋め込み、中央部で切断し研磨後、光学顕微鏡観察を行った。

なお、試料が大きいことから、試料内部と熱電対位置での温度に差が生じることが推定されたため、試料内部に熱電対を挿入し、前述した条件で昇温した際の試料内部および熱電対位置での温度を測定した。その結果、それらには差が認められたが、再現性の良好な直線関係が認められたことより、温度制御を試料外部の熱電対により行い、得られた回帰式より試料内部温度を求め、各条件での急冷温度とした。

3. 実験結果

3・1 結晶水の解離挙動

Fig. 3に昇温に伴う脱水率の変化を示す。いずれの昇温速度の場合においても、温度の上昇に伴い脱水率は増加し、また、昇温速度が大きい場合に曲線が高温側に移行している。これより昇温速度が大きい場合には、鉱石内部への熱伝達が相対的に遅れることが示唆される。また、結晶水の解離は100℃/minの速度で昇温した場合には500℃, 500℃/

Table 1. Chemical composition of raw materials.

| Raw material | Particle size (mm) | Chemical composition (mass%) |      |                  |       |                                |       |
|--------------|--------------------|------------------------------|------|------------------|-------|--------------------------------|-------|
|              |                    | T.Fe                         | FeO  | SiO <sub>2</sub> | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | LOI   |
| Ore R        | +15                | 55.33                        | 0.46 | 4.34             | 0.36  | 2.04                           | 10.54 |
|              | 2.38~3.36          | 57.32                        | 0.40 | 5.08             | 0.22  | 2.17                           | 10.38 |
| Ore M        | -0.105             | 68.39                        | 0.90 | 0.70             | 0.12  | 1.10                           | 0.67  |
| Limestone    |                    | 0.33                         | —    | 0.27             | 55.17 | 0.07                           | 43.13 |

LOI: Loss on ignition

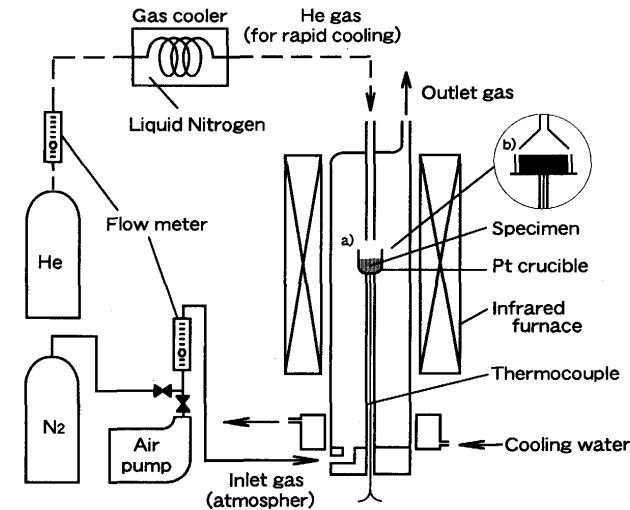


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

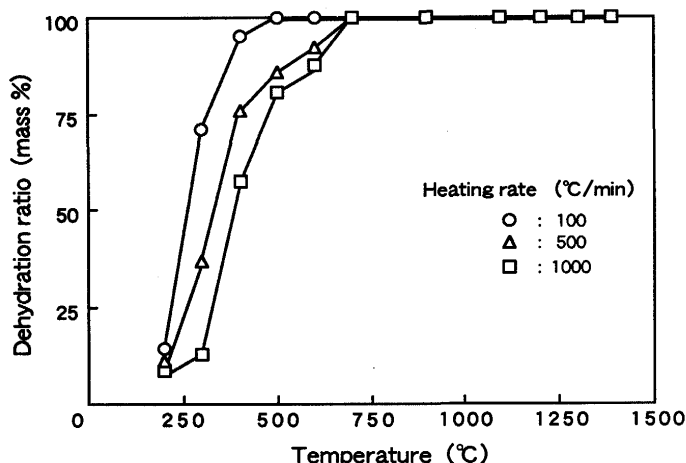


Fig. 3. Changes in dehydration ratio of iron ore with quenched temperature at different heating rates.

minおよび1000°C/minの昇温速度の場合には700°Cにおいてほとんど終了することがわかる。

Fig. 4 に所定の温度で急冷した鉱石の表面付近の光学顕微鏡組織を示す。各急冷温度における光学顕微鏡組織には昇温速度の顕著な影響は認められず、900°Cで急冷した鉱石には結晶水の解離によって生じたと思われる大きな気孔や鉱石表面にまで達するクラックが存在している。1100°Cで急冷した鉱石では大きなクラックと共に小さなクラックが存在し、また、1300°Cで急冷した鉱石では、鉱石内部にはクラックが存在するものの、表面付近には先端が閉塞したクラックやクラック全体が閉塞したと思われる線状の痕跡(楔形矢印)が認められる。

従って、R鉱石を加熱した場合には、結晶水の解離による

マクロ気孔や鉱石表面にまで達する大きなクラックが生じるが、それらは結晶水の解離が終了する温度以上に加熱されることにより小さくなり、1300°C程度まで昇温した場合には、鉱石がある程度緻密化するといえ、肥田ら<sup>7)</sup>の報告と一致している。

### 3・2 粗大気孔が集中した層の生成機構

Fig. 5 に800°Cおよび1300°Cで1 h保持後および未処理の円盤状鉱石の表面状況(走査電顕像)を示す。未処理の鉱石の表面には、加工によって生じたと思われる凹凸が多少見られるが、気孔やクラックは認められない。800°Cに保持した鉱石の表面には、大きなクラックが認められ、また、1300°Cに保持した鉱石の表面にはクラックは存在するが、800°Cに保持した鉱石に比べ小さい。この傾向は3・1で述べた結果と一致しており、800°Cで1 h保持した場合においては、鉱石の緻密化はあまり進行しないことがわかる。また未処理の鉱石、800°Cおよび1300°Cで保持した円盤状鉱石の気孔率は、それぞれ34%、47%、38%であり、800°Cで保持した場合に比べ、1300°Cで保持した場合に気孔率が減少したことから鉱石の緻密化が認められる。

以上のことより、試料内の円盤状鉱石(以後、核鉱石と記す)として、結晶水の解離反応を伴う鉱石(未処理鉱石)、結晶水の解離は終了しているが表面に大きなクラックが存在する鉱石(800°C保持)、および結晶水の解離は終了し、しかも表面クラックの少ない鉱石(1300°C保持)を使用し、粗大気孔が集中した層の生成挙動について検討した。

Fig. 6 に所定の温度で急冷した試料の粉層部と核鉱石との境界面付近の光学顕微鏡組織を示す。1210°Cで急冷した場合、いずれの試料においても同化部分は認められず、粉層

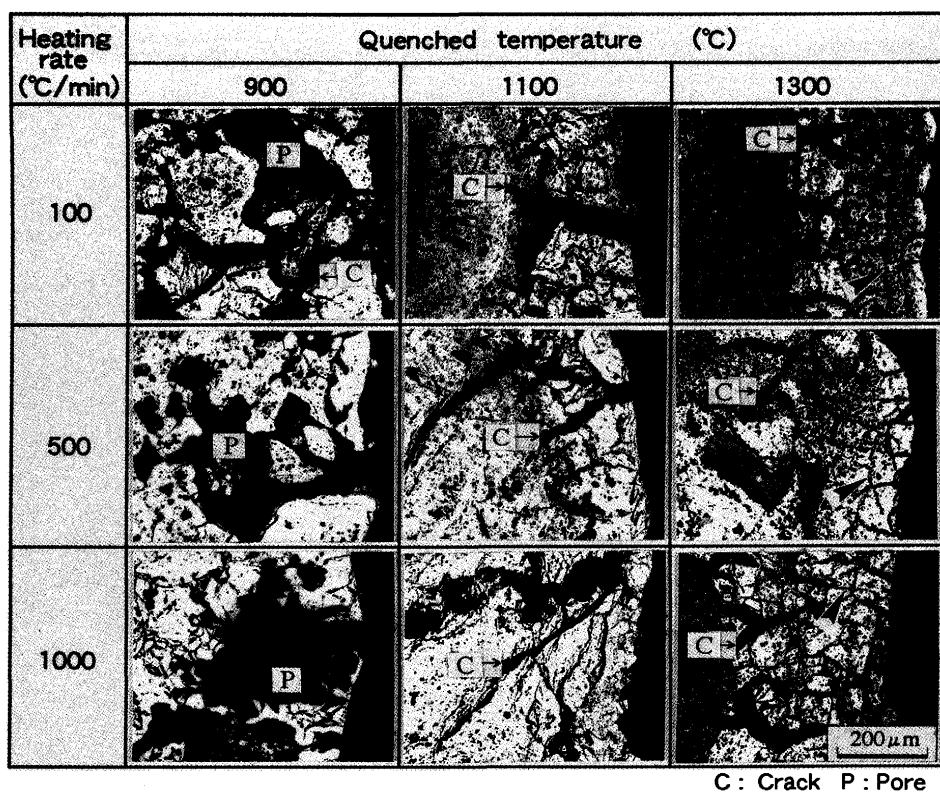


Fig. 4. Microstructure of ore R quenched at different temperatures during heating.

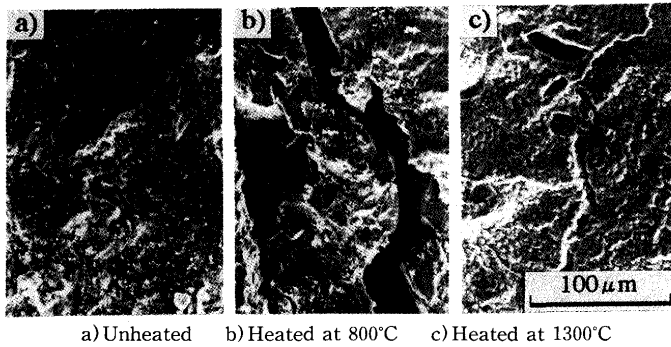
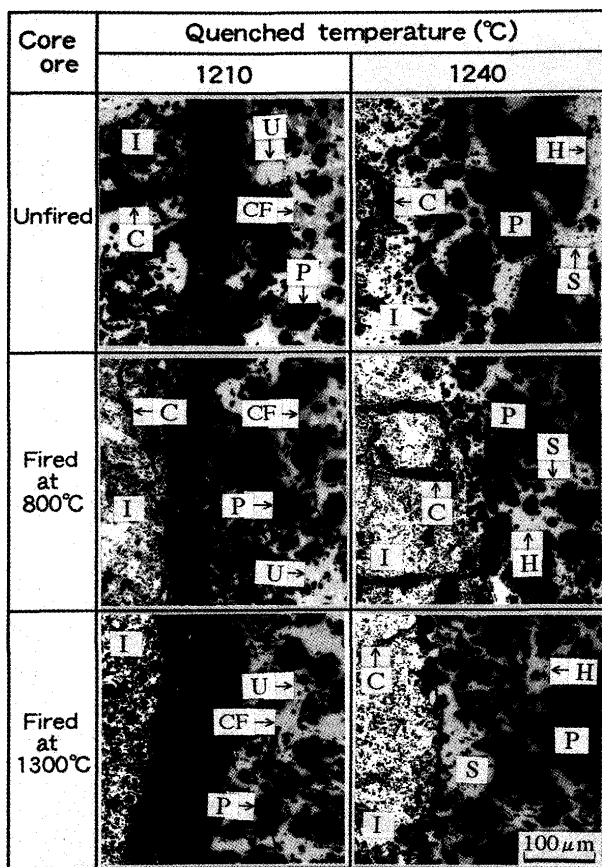


Fig. 5. Changes in surface condition of ore R by heating.

部には未溶融鉱石(U)とカルシウムフェライト(以後、CFと記す)が多数の小さな気孔(P)と共に認められる。また核鉱石(I)の組織は鉱石によって異なり、未処理鉱石の場合には、結晶水の解離によって生じたと思われる多数のクラック(C)が存在し、800°Cで保持した鉱石にはクラックは存在するが、その表面部分(粉層部との接触面近傍)でのクラックは小さく少ない。また1300°Cで保持した鉱石の表面部分にはクラックは認められない。従って、結晶水を除去した鉱石は、再加熱されることによって緻密化がさらに進むものと考えられる。一方、1240°Cで急冷した試料の粉層部には、いずれの試料においてもCFの分解溶融によると思われる微細なヘマ



I : Core ore U : Unmelted ore H : Hematite S : Melt  
CF : Calcium ferrite P : Pore C : Crack

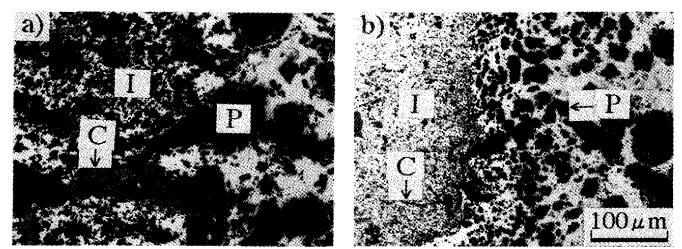
Fig. 6. Changes in microstructure of specimens quenched at different temperatures during heating.

タイト粒子(H)と融液(S)が認められ、核鉱石が同化した部分に粗大気孔が集中した層が認められる。また核鉱石には程度の差はあるものの、いずれの鉱石にもクラックが存在し、結晶水を除去した鉱石を核とした試料を1210°Cで急冷した場合に認められた鉱石表面の緻密化部分は減少(1300°C保持)または消滅(800°C保持)しており、核鉱石の溶融が進んだものと考えられる。

以上のように、粗大気孔が集中した層はいずれの鉱石を核とした場合においても認められ、しかもそれらは融液の生成が認められた場合に限り認められたことより、この層は粉層部において生成した融液に核鉱石が溶融することによって生成すると考えられる。一方、前述したように、本研究で使用した800°Cおよび1300°Cで保持した鉱石では、結晶水の解離は終了しているが、Fig. 6で見られたように、これらの鉱石を核とした場合においても、未処理の鉱石の場合と同様に粗大気孔が集中した層の存在が認められた。以上のことより、粗大気孔が集中した層の生成は単に解離した水蒸気によるものとは考えにくく、他の原因によることが示唆される。

Fig. 7に1300°Cで保持した鉱石を核とし、1260°Cで急冷した試料の光学顕微鏡組織を示す。(a)は核鉱石の溶融が進行し、核鉱石内のクラックと融液が接している部分の組織であり、(b)は表面クラックの少ない核鉱石と融液が接している部分の組織である。(a)の組織には粗大気孔が集中した層が顕著に認められ、核鉱石に存在するクラックの先端部(粉層部分との境界面)に比較的大きな気孔が存在する。一方、(b)の組織には気孔が存在するが、それらは(a)の組織に比べ小さい。従って、粗大気孔が集中した層の生成には核鉱石内のクラックが関与していることが示唆される。

以上の結果を確認するため、核鉱石として結晶水をほとんど含有しないヘマタイト系B鉱石(インド産, T.Fe : 69.01, FeO : 0.41, CaO : 0.21, SiO<sub>2</sub> : 0.99, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2.56, LOI : 0.98mass%)をR鉱石の場合と同様に円盤状に切削加工し、これを空気流通下(0.2 l/min)において100°C/minの速度で1300°Cまで昇温し、液体窒素で冷却したHeガスの吹き付けにより急冷することでクラックを生じさせた鉱石(装置は前掲Fig. 1 (b)を使用)および未処理の鉱石を使用し、同様の



I : Core ore P : Pore C : Crack

a) Assimilated part b) Dissimilated part

Fig. 7. Microstructure of specimen quenched at 1260°C.

core ore : heated at 1300°C

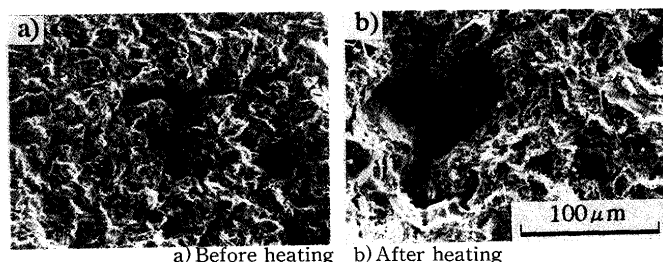


Fig. 8. SEM image of surface of ore B.

実験を行った。なお、試料の急冷温度は前述したR鉱石を使用した試料での回帰式より求めた。

Fig. 8 に未処理および急冷処理を行った円盤状B鉱石の表面状況(走査電顕像)を示す。いずれの場合も鉱石表面には凹凸が多少認められるが、急冷処理を行った鉱石には未処理の鉱石とは異なりクラックが存在する。また、これらの鉱石の気孔率はR鉱石に比べ小さい値(未処理鉱石:28%, 急冷処理鉱石:32%)であった。また、急冷処理を行った鉱石は加熱により焼き締っていた。従って、これらの鉱石での気孔率の差は4%であるが、Fig. 8 および後述するFig. 9 より、クラックおよび気孔の存在状況は鉱石によって大きく異なり、未処理の鉱石では、小さな気孔が分散し、急冷処理を行った鉱石では大きなクラックが存在するといえ、その中に存在する気体の温度上昇に伴う体積膨張量および融体中に放出される気体の量も大きく異なると推察できる。

Fig. 9 にB鉱石を核とし、1260°Cで急冷した試料の光学顕微鏡組織を示す。未処理の鉱石を核とした場合(a)、粉層部には微細なヘマタイト粒子と融液(冷却後はCFとして存在)および小さな気孔が存在するが粗大気孔は認められない。一方、急冷処理を行った鉱石を核とした場合(b)、粉層部に微細なヘマタイト粒子と融液(冷却後はCFとして存在)から成る融体が多数の気孔と共に認められ、また核鉱石に存在するクラックの先端部分に接した融体中に特に大きな気孔が認められる。

以上のように、粗大気孔が集中した層の生成は単に結晶水の解離による水蒸気に起因するものではなく、核鉱石に存在するクラック内の気体(この場合は主に空気と考えられる)に起因することが確認できた。これは、肥田らの報告<sup>12)</sup>と一致した結果である。一方、粉層部で生成した融体は、昇温過程で生成したCFの分解溶融や生成した融液への核鉱石の溶融によって固液共存状態にあると考えられ、粘性が比較的高い<sup>14)</sup>状況にあると考えられる。従って、温度の上昇による体積膨張や核鉱石の溶融によって融体中に放出されたクラック内の気体が、粘性の高い融体を通過して系外に去ることができずに核鉱石周囲の融体中に存在し、さらに、その結果生じた気固液共存状態での融体の凝固収縮による気体の合体・粗大化も加味され、冷却後には粗大気孔が集中した層が生成するものと考えられる。R鉱石を核とした場合では鉱石内のクラックやマクロ気孔が特に多いため、この層の存在がより顕著に認められたものと考えられる。

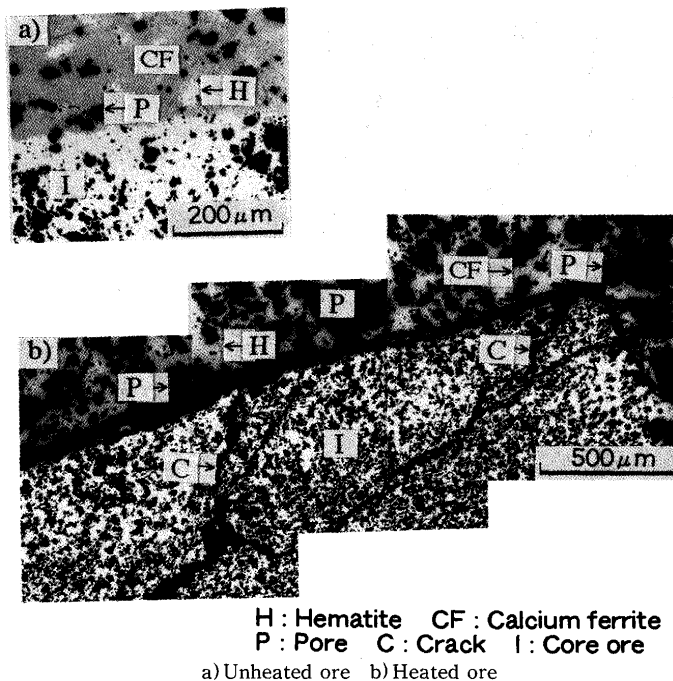


Fig. 9. Microstructure of specimen quenched at 1260°C.  
core ore : ore B

#### 4. 考察

以上の結果より、ピソライト鉱石を原料とした焼結鉱に存在する粗大気孔が集中した層は以下の機構で生成すると考えられる。Fig.10にこの層の生成機構を模式的に示す。ピソライト鉱石が粉原料で被覆された擬似粒子は、

(1)加熱・昇温されることによって、粒鉱石に含有される結晶水が解離し、粒鉱石内には表面にまで達するクラックやマクロ気孔が生成する。また、解離した水蒸気は粉層を通過し、系外の気体と置換する。

(2)1100°C程度に達すると、粒鉱石の緻密化が進み、鉱石表面のクラックは縮小を開始するが、鉱石内部への熱伝達が比較的遅いため、鉱石全体の緻密化にまでは到らない。また、粉層部には固相反応により生成した低融点化合物( $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等)が顕著に存在する。

(3)1200°C以上まで昇温すると、鉱石表面のクラックはある程度縮小し、鉱石の緻密化がさらに進行する。また、粉層部で生成した低融点化合物の分解溶融がその表面部分より始まる。

(4)さらに温度が上昇すると、粉層部全体が溶融し、生成した固液共存状態の融体への核鉱石の溶融がその表面部分から始まる。核鉱石の溶融がマクロ気孔やクラックの存在する鉱石内部まで達すると、クラック内の気体は温度上昇による体積膨張および核鉱石の溶融の進行によって融体中に放出される。

(5)融体中に放出された気体は、核鉱石が溶融したことによって固相割合が増加し、粘性がさらに高められた融体を通過して系外に去ることができず、核鉱石の周辺に捕捉

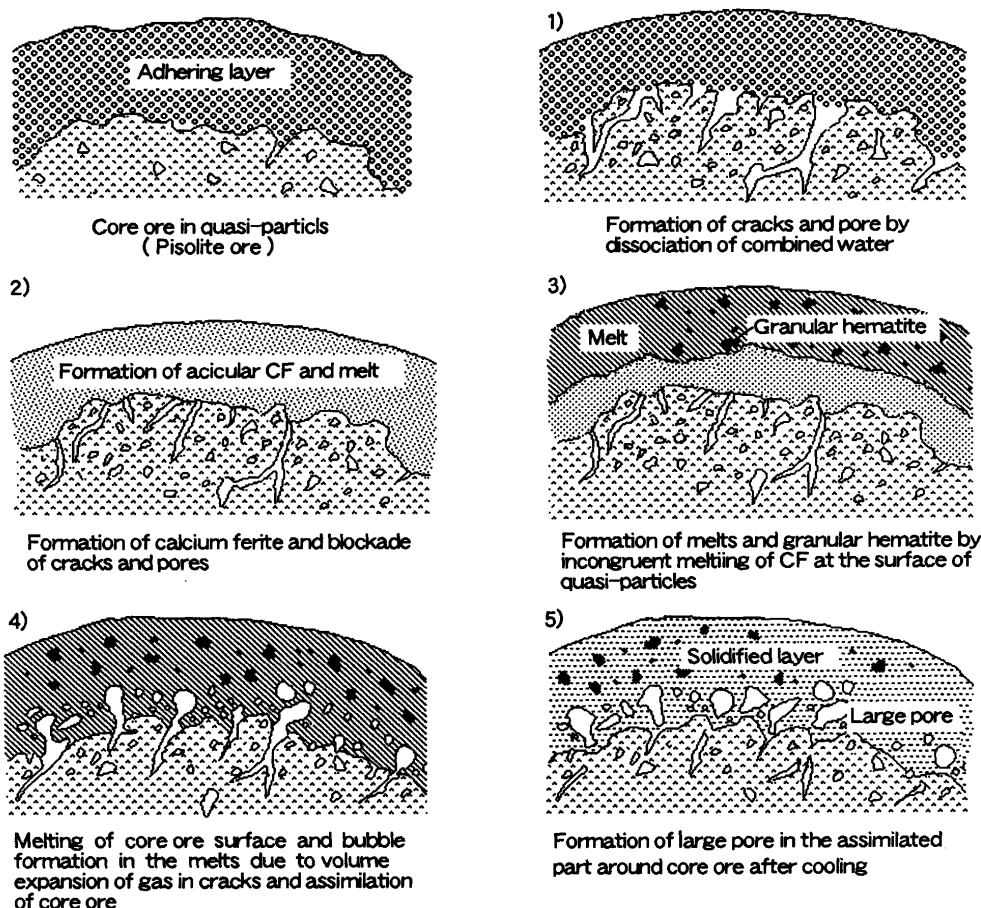


Fig. 10. An image of formation of large pore in the assimilated part around the pisolite core ore.

され、また、融体の凝固収縮による気体の合体・粗大化により、冷却後には核鉱石の周辺に粗大気孔が集中した層が形成される。

以上のように、同化部分に存在する粗大気孔が集中した層は単に結晶水の解離で生じた水蒸気のみによるものではなく、温度上昇に伴う体積膨張や核鉱石の溶融により融液中へ放出されたクラック内の気体に起因し、それが粘性の高い融体の存在によって系外に去ることができずに核鉱石の周辺に捕捉されるため生成すると考えられる。従って、粗大気孔が集中した層の生成を抑制するためには、融体の粘性の影響についての詳細な解析が必要であると思われる。

## 5. 結言

R鉱石に含有される結晶水の解離挙動、およびR鉱石を原料とした焼結鉱の同化部分に存在する粗大気孔が集中した層の生成機構について基礎的に解析し、以下の結果を得た。

(1) R鉱石に含有される結晶水の解離は、1000°C/minの速度で昇温した場合においても約700°Cで終了する。

(2) 結晶水の解離に伴い、マクロ気孔やクラックが生成するが、1100°C以上まで昇温した場合には、それらは縮小あるいは閉塞し、鉱石はある程度緻密化する。

(3) 粗大気孔が集中した層は未処理のR鉱石を使用した場

合に限らず、加熱処理により結晶水を除去したR鉱石やクラックを生じさせたヘマタイト系B鉱石を核鉱石とした場合においても認められた。

(4) 得られた結果より粗大気孔が集中した層の生成について考察し、その生成機構を提案した。

## 文 献

- 1) 西田信直：鉄と鋼，67(1981)，p.1677
- 2) 野坂庸二，細谷陽三：鉄と鋼，75(1989)，p.1957
- 3) 肥田行博，野坂庸二：鉄と鋼，78(1992)，p.960
- 4) 川口尊三：材料とプロセス，5(1992)，p.129
- 5) 岡崎 潤，肥田行博：材料とプロセス，5(1992)，p.132
- 6) 松村俊秀，杉山 健，稲葉晋一，城内章治：材料とプロセス，5(1992)，p.146
- 7) 肥田行博，岡崎 潤，中村圭一，上川清太，葛西直樹：鉄と鋼，78(1992)，p.1021
- 8) 吉永真弓，一伊達稔：鉄と鋼，68(1982)，p.2156
- 9) 肥田行博，伊藤 薫，岡崎 潤，佐々木稔，梅津善徳：鉄と鋼，68(1982)，p.2166
- 10) 佐藤 駿，川口尊三，一伊達稔，吉永真弓：鉄と鋼，73(1987)，p.804
- 11) Y. Hida, J. Okazaki and K. Nakamura: Proc. of the 6th International Iron and Steel Congress, Nagoya, (1990), p.48 [ISI]
- 12) 肥田行博，岡崎 潤，伊藤 薫，平川俊一：鉄と鋼，78(1992)，p.1013
- 13) 葛西栄輝，大森康男：東北大学選鉱製錬研究所彙報，42(1986)，p.81
- 14) 葛西栄輝，呉 勝利，大森康男：鉄と鋼，77(1991)，p.56