

鉄鉱石類の高温性状に関する研究 (第1報)

石灰ペレットの鉱物組織と物理的性質

嶋村 鎧郎* 三本木 貢治*

Study on the High-Temperature Properties of Iron Ores, Sinters and Pellets. (I)
Study on the Microstructures and Physical Properties of Lime-Added Pellets.

By Hideo SHIMAMURA and Koji SANBONGI

In the course of an investigation of the high temperature properties of iron ores, sinters and pellets in the reducing atmosphere, the microstructure and physical properties of lime-added pellets were first studied.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) The microstructure of the pellet was influenced by the amount of the lime added, that is, by basicity: the hematite bonding was found mainly in the structure of the pellets with basicity up to 0.6: the amount of calcium-ferrite, such as mono- and di-calciumferrite, increases with increase of basicity above 0.6.
- 2) The compression strength of the pellets was shown to be related considerably with the microstructure of the pellets.
- 3) Macrocracks were shown to be generated more frequently in the pellets having unstable structures, of which the physical properties change largely with the alternation of reducing conditions and so considered to be related with the basicity in the frequency of generation.

(Received Sept. 5, 1968)

1. 緒 言

鉄鉱石類(鉄鉱石, 焼結鉄, ペレット等)の高温還元雰囲気下における性状は被還元性, 還元粉化性, 荷重還元軟化性に分類され, 種々の物理的特性(気孔率, 圧潰強度, 膨脹, 収縮等)がそれらに影響を与えるものと考えられる. 被還元性に関しては, 従来より多くの研究が行なわれており試験方法¹⁾についてはすでに確立されている. 他の二つの性状は高炉内の粉率, 通気性と密接に結びついて炉況を左右すると考えられているが²⁾, その重要性は被還元性に劣るものではない. しかし, これらに注目されるようになったのは比較的近年であり, 石灰焼結鉄, 石灰ペレット等装入原料の改良にともない, 最近の高能率化した高炉操業を考えると, これら鉄鉱石類の高温還元雰囲気下における性状を把握することはきわめて重要である.

従来, 鉄鉱石類の高温還元性状に関する報告もかなりあるが^{3),4),5),6),7),8),9)}, 鉄鉱石の荷重還元軟化性は赤鉄鉱と磁鉄鉱を比較した場合, 磁鉄鉱は還元性が低くしかも SiO_2 と反応してファイ

選鉄製錬研究所報告 第502号

* 東北大学選鉄製錬研究所

- 1) 日本学術振興会製鉄54委員会: 鉄と鋼, **46** (1960), 799.
- 2) 三本木貢治, 高橋愛和, 安達春雄, 大森康男, 浅田実; 鉄と鋼, **54** (1968), 295.
- 3) 神原健二郎, 藤田慶喜, 沖川幸生; 鉄と鋼, **52** (1966), 1348.
- 4) 住友金属工業株式会社; 学振54委-1021 (昭和41年7月12日).
- 5) 住友金属工業株式会社; 学振54委-1051 (昭和41年11月30日).
- 6) 森永孝三, 池野輝夫, 岩崎巖; 鉄と鋼, **50** (1964), 750.
- 7) 国井和扶, 西田礼次郎, 小泉秀雄; 鉄と鋼, **52** (1966), 1364.
- 8) 児玉惟孝; 鉄と鋼, **51** (1965), 2203.
- 9) 住友金属工業株式会社; 学振54委-691 (昭和37年7月14日)

アライトの形成を助長し軟化開始温度は高いことが知られている³⁾。また焼結鋳に関しては塩基度 1.5 付近で粉化することが知られているが、試料粒度、還元ガス組成、試料の化学組成等の変化により、塩基度 2.0 付近で粉化するという報告もある^{4),5)}。さらに焼結鋳の粉化に関する原因、機構等についても必ずしも確立されているとはいえない。一方ペレットの強度は焼成温度、塩基度等に支配されているようで、焼成温度 1,200°C 以上では還元強度が増大し、さらに塩基度の上昇にともない強度が増大することが報告されている。^{6),7)}しかしこれらに関しては報告が少なく、石灰ペレットの軟化、粉化に関してさらに検討する必要がある。

本研究においては焼結鋳、ペレット等鉄鋳石類の還元雰囲気下における粉化、軟化等の高温における性状を究明することを目的とし、研究の一環として石灰ペレットを試料とし、その顕微鏡組織ならびに物理的性質を把握するため、焼成温度による各種鋳物組織の変化および圧潰強度と気孔率の関係、塩基度とマクロクラック発生の関係につき検討を行なった。

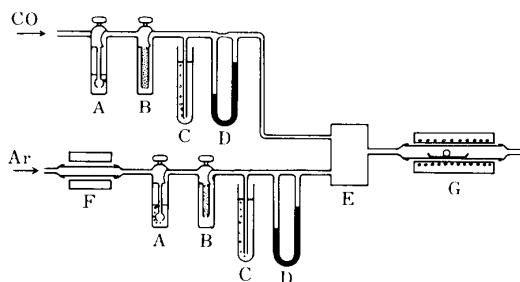
2. 実験条件

1) 試料

試料は神戸製鋼所よりのペレット供試で、パラボラ (磁鉄鋳)、ハマスレー (赤鉄鋳)、フェロミン (赤鉄鋳) を適量に配合し、1,200°C、1,250°C、1,300°C の各温度で焼成したもので化学分析値を第 1 表に示す。

第 1 表 ペレットの分析値

目塩基度	焼成温度(°C)	化 学 組 成 (%)							実塩基度
		T. Fe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	S	
0.3	1200	62.24	0.09	3.43	0.95	0.84	2.92	0.005	0.28
	1250	62.30	0.36	3.43	0.89	0.89	2.96	0.005	0.26
	1300	63.30	0.80	3.14	0.50	1.24	2.70	0.001	0.16
0.5	1200	61.79	0.18	3.27	2.18	0.80	2.90	0.001	0.66
	1300	62.11	1.17	3.28	2.18	0.82	2.93	0.002	0.66
1.0	1250	61.27	0.36	3.52	4.52	0.42	2.83	0.001	1.28
	1300	61.16	1.80	3.54	4.64	0.29	2.84	0.003	1.31
1.5	1200	60.17	0.27	3.17	5.35	0.86	2.74	0.017	1.69
	1250	60.29	0.45	3.32	5.32	0.91	2.71	0.006	1.60
	1300	60.35	4.04	3.31	5.38	0.82	2.73	0.001	1.63



第 1 図 還元装置

- A: 硫酸 B: シリカゲル
 C: プリーダー D: 流量計
 E: ガス混合器 F: Mg 脱酸炉
 G: 還元炉

2) 還元装置および還元方法

使用した還元装置を第 1 図に示す。還元条件は還元温度 900°C、還元ガス組成 CO30% + Ar 70%、ガス流量 500 cc/min、還元時間 60 min である。還元方法は長さ 40mm、深さ 5mm の石英ボートに試料を 1 個置き、反応管に装入する。まず反応管内の空気を Ar ガスで置換したのち、7.5°C/min の昇温速度で加熱する。所定温度に到達したのち、30min 間保持し還元ガスに切り換え還元を行なった、還元後は Ar ガス雰囲気中にて室温まで冷却した。

3) 実験方法

i) 顕微鏡組織の観察 オリンパス社製反射偏光顕微鏡を用い反射法により試料の腐食, 未腐

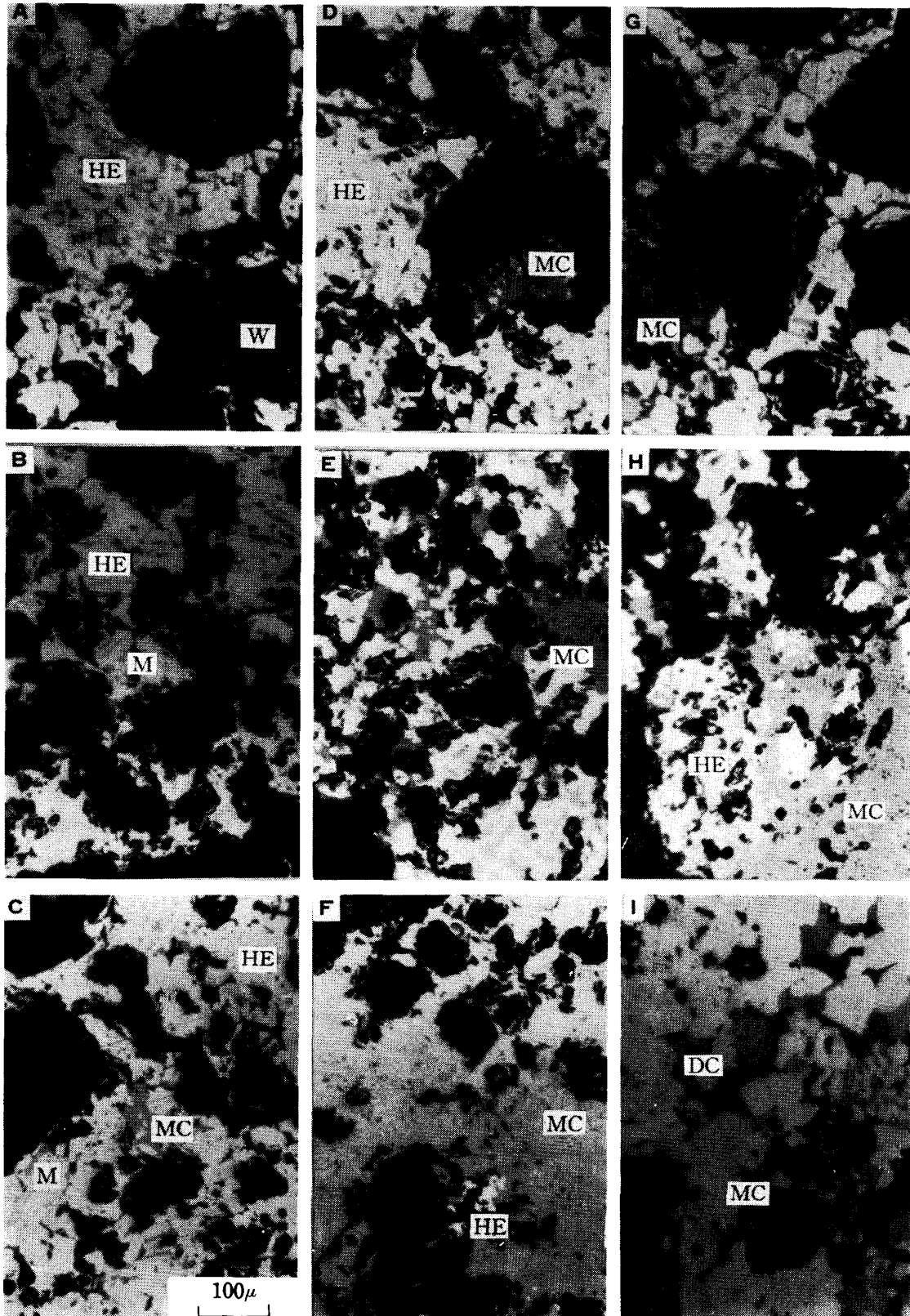


写真 ペレットの顕微鏡組織 (×400)

A, B 塩基度 0.2 : C, D 塩基度 0.6 : E, F 塩基度 1.2 : G, H, I 塩基度 1.6 HF : ヘマタイト
 M : マグネタイト, MC : モノカルシウム・フェライト, DC : ダイカルシウム・フェライト
 W : ウォラストナイト.

食組織を観察し、その組織の同定には学振第54委員会で制定された方法¹⁰⁾を用いた。またさらに透過光による組織の観察およびX線回折による同定も行なっている。

ii) ペレットの圧潰強度と気孔率の測定 常温における圧潰強度は昭和測器研究所製の圧潰強度(試験機最大能力 1 ton)で測定した。気孔率の測定は JIS 法¹¹⁾にしたがいまず試料の見掛比重, 真比重を測定したのち次式を用いて算出した。

$$P = S - A/S \times 10$$

ここで, P : 気孔率, S : 真比重, A : 見掛比重。

iii) マクロクラックの確認 前述の還元条件によりペレットを還元したが, その前後において拡大鏡($\times 10$)を用いてペレット表面の還元による割れ, 亀裂の状況を肉眼により観察した。

3. 実験結果および考察

i) ペレットの顕微鏡組織

塩基度 0.2 のペレットを 1,200°C, 1,300°C に焼成したときの組織を写真 A, B に示す。この塩基度においてはヘマタイト・ボンドが主体であり, また若干のマグネタイトならびに脈石の存在が認められた。この脈石は薄片試料を偏光下で観察したところ Wollastnite であると識別され, さらに同一試料の X 線回折の結果からも Wollastnite と同定された。写真 C, D に塩基度 0.6 のペレットを 1,200°C, 1,300°C で焼成したときの組織を示す。この場合もヘマタイト・ボンドが主体であるが, 数 μ の大きさのカルシウム・フェライトが各温度において局部的にわずかに認められた。これは HCl 溶液 (1:4) で 30 秒腐食したが, 変化は認められず, さらに HCl 溶液 (1:1) による腐食にも不変であることから, モノ・カルシウム・フェライト ($\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) と考えられる。写真 E, F に塩基度 1.2, 焼成温度 1,250°C, 1,300°C のペレットの組織を示す。カルシウム・フェライトの量が増加しているが, HCl 溶液 (1:1) および HF アルコール溶液による腐食で変化は認められず, モノ・カルシウム・フェライトと考えられる。塩基度 1.6 のペレットを 1,200°C, 1,250°C, 1,300°C に焼成した組織をそれぞれ写真 G, H, I に示す。1,200°C, 1,250°C ではモノカルシウム・フェライトのみであったが, 1,300°C では 2 種類のカルシウム・フェライトの存在が観察された。HCl 溶液 (1:1) および HF アルコール溶液 (1:4:5) により腐食した結果, ダイ・カルシウム・フェライト ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) であることを確認した。これは X 線回折の結果と一致している。

ii) ペレットの常温圧潰強度

(A) 圧潰強度におよぼす焼成温度の影響

常温圧潰強度は気孔率, 粒径, 化学組成に依存している。各焼成温度における試料の圧潰強度を測定した結果を第 2 図に示す。これより焼成温度の上昇とともに強度の増加が認められる。またこの図には同一試料に対する K 社の値も同時に示めしたが, 本実験の結果とその値に差異が認められた。これはペレットの内部にコアがあり, 破壊線がコアを通る場合には強度が大となり, 外殻のみの破壊では小となることが認められた。この一例を第 3 図に示す。本報告では比較的頻度の多い外殻のみの圧潰強度測定値を用いた。第 2 図の結果は焼成温度の上昇とともに気孔率が減少することを暗示しているが, 気孔率の焼成温度による変化を第 4 図に示す。

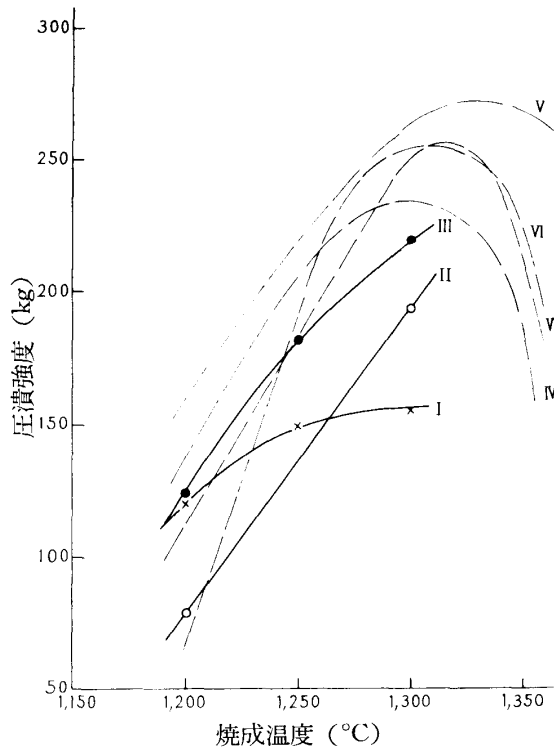
(B) 圧潰強度におよぼす塩基度の影響

第 2 図より塩基度 0.6 において圧潰強度が最大となることが予想されるが, これは塩基度と圧

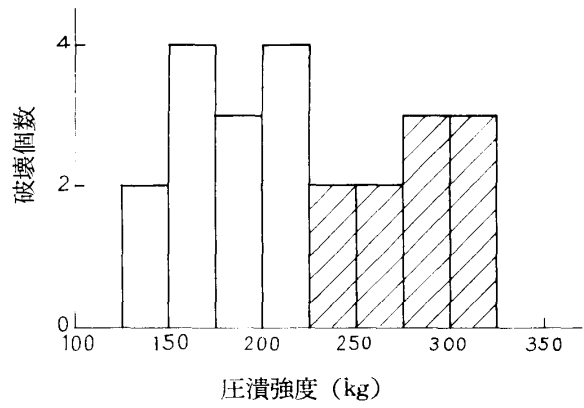
10) 学振54委員会;学振54委一944(昭和40年7月14日)

11) JIS-M-8716

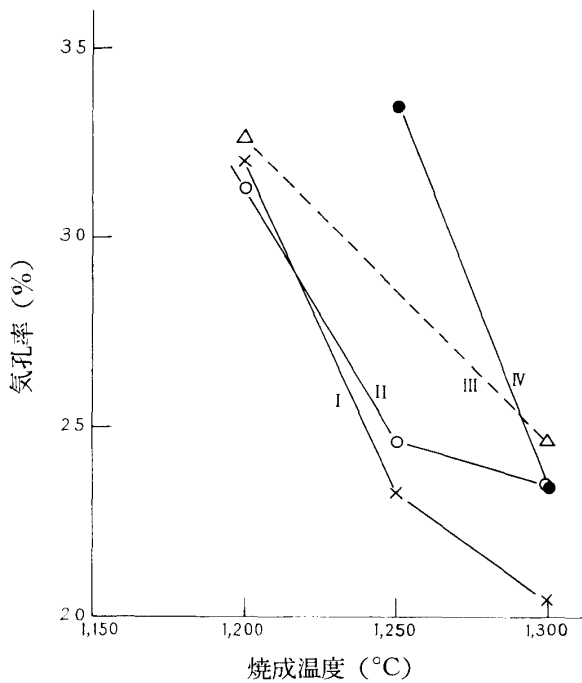
潰強度の関係を示した第5図の結果とよく一致している。塩基数0.6において強度が最大値を示



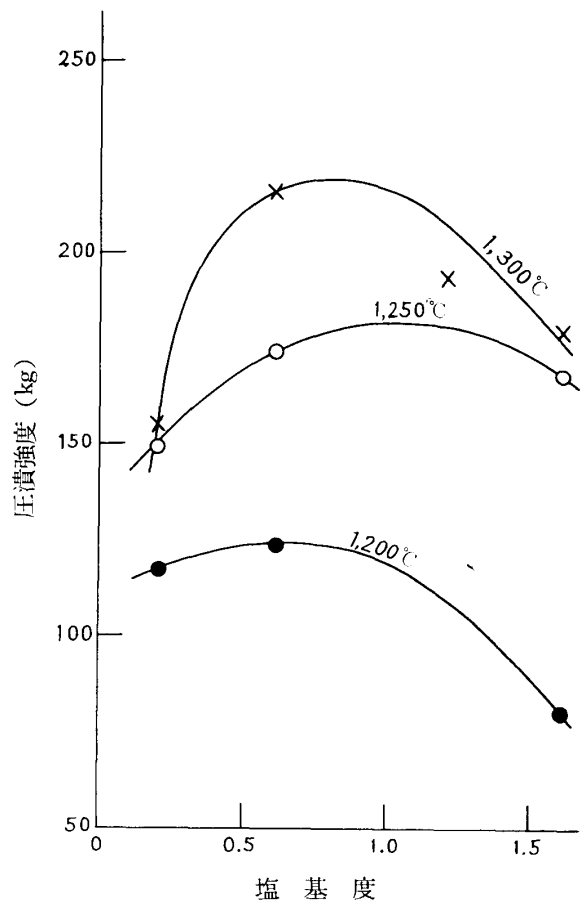
第2図 圧潰強度におよぼす焼成温度の影響
 I ~ III 測定値, 塩基数
 I 0.2, II 0.6, III 1.2
 IV ~ VII K社の結果, 塩基数
 IV 0, V 0.5, VI 1.0, VII 1.5



第3図 圧潰強度と破壊個数の関係
 内部コアが割れたもの
 内部コアが割れないもの
 (1,300°C, 塩基数 1.5)



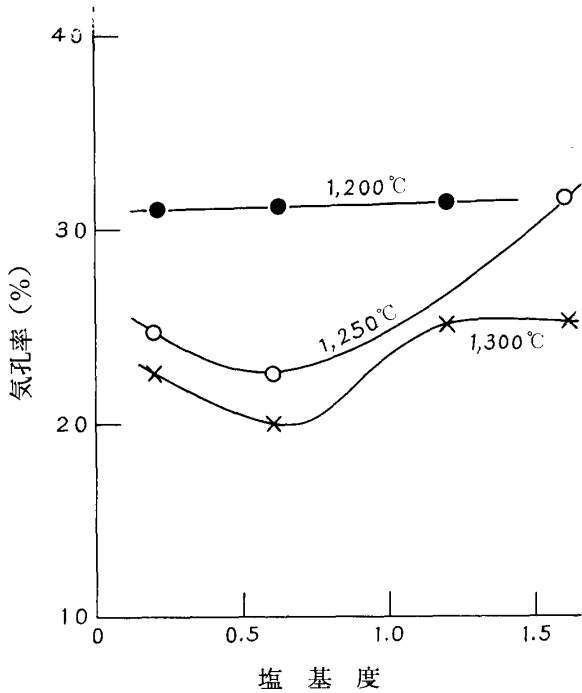
第4図 気孔率におよぼす焼成温度の影響
 I 塩基数 0.2, III 塩基数 1.2
 II 塩基数 0.6, IV 塩基数 1.6



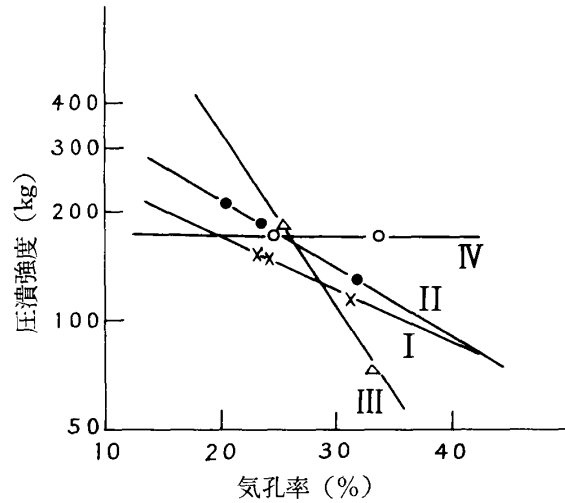
第5図 圧潰強度におよぼす塩基数の影響

す理由は、気孔率と塩基数の関係を表わす第6図より理解される。すなわち、気孔率が塩基数

0.6 で最小となっている。またこの図は気孔率におよぼす温度の影響もあきらかにしている。



第6図 気孔率と塩基度の関係



第7図 圧潰強度と気孔率の関係
 I 塩基度 0.2, III 塩基度 1.2
 II 塩基度 0.6, IV 塩基度 1.6

(C) 圧潰強度と気孔率の関係

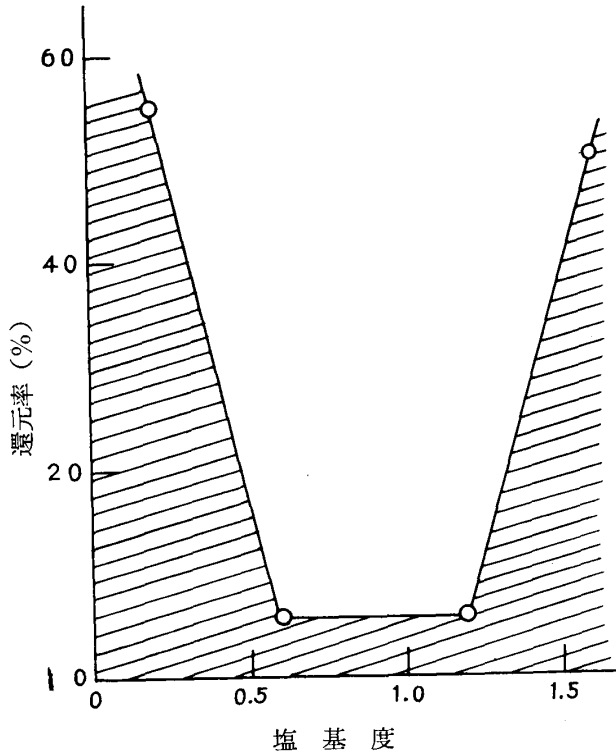
一般に粉体より多孔質のタブレットを製造し、焼成したものの圧潰強度は次式で表わされる¹²⁾。

$$S = S_0 \exp(-Bp) \dots \dots \dots (1)$$

ここで S , S_0 は気孔率 p のとき, 気孔率が 0 のときの圧潰強度であり, B は化学組成 (とくにボンド), 焼成温度に依存する定数である。

酸化鉄ペレットでは焼成温度の変化に対して結合状態が変化する, すなわち B の値が変化するのでこの式の適用には問題がある。しかし, 顕微鏡観察の結果より同一結合状態のものは $B = \text{const}$ とみなせるので (1) 式は同一結合状態のものに対してのみ適用できると考えられる。第7図に気孔率と圧潰強度の関係を示す。この図より気孔率 0 に外挿したときの各結合状態における圧潰強度はヘマタイトボンドでは 330kg/pellet, スラグボンドでは 190kg/pellet の値が得られた。

iii) 還元によるマクロクラックの発生について



第8図 還元率と塩基度の関係 (1,300°C)
 焼成斜線部—マクロクラックの発生領域

ペレットの還元後の常温圧潰強度を測定したが, 還元時にマクロクラックが発生して正確な強度の測定は出来なかった。このマクロ・クラックは還元粉化性と密接に結びついているので, 顕

12) Eugene Ryshkewitch : Am, Ceram, Soc., 36 (1953), 65.

顕微鏡組織，常温圧潰強度より検討を加えた。前述のマクロ・クラック確認法により種々の還元率においてクラックの発生を観察し第8図の結果を得た。この図は塩基度が0.2~1.6の範囲内で下に凸の曲線になり，マクロ・クラックの発生領域が限定されることを示している。これを顕微鏡組織から見るとつぎのことが推察される。

(1) クラックが発生しないのは完全なヘマタイト・ボンドの組織および石灰の十分に供給された，カルシウム・フェライトが二種類以上ある組織である。

(2) それに反して，中間的な組織を有している場合にはマクロ・クラックが発生している。このことは圧潰強度の測定からも推察される。すなわち，第2図において塩基度0.2, 1.6では強度の増加率が小であり，0.6, 1.2の場合は大である。この増加率の大小は組織の安定性を表わすと考えられる。

一方，粉化の原因はクラックの発生にあるが，これは還元中における応力の集中と考えられている¹³⁾。応力の集中は安定度の高い組織よりも不安定な組織の方が早く生じると考えられるので第8図の結果は妥当なものである。焼結鉄に関してはこのクラック発生領域に対するデータはないが，還元後強度と塩基度の関係が塩基度1.5付近で最小となる曲線となり，ペレットよりも高塩基度側にずれている。したがって，焼結鉄の方が不安定領域が広く，粉化も容易に生じやすいものと推察できる。

4. 結 語

石灰配合ペレットの高温性状に関して研究を進めるにあたり，試料の顕微鏡組織および物理的性質を検討しつぎの結果を得た。

i) 石灰配合ペレットの組織は塩基度0.6以下ではヘマタイト・ボンドが主体であるが，塩基度0.6では石灰配合の効果があらわれカルシウム・フェライトが認められる。その効果は塩基度の増加とともに顕著になり，塩基度1.6以上では二種類のカルシウム・フェライトが出現している。

ii) 常温圧潰強度はその組織と密接に結びついていることが判明した。

iii) マクロ・クラックの発生は塩基度と関係があり，還元条件の変化に対して不安定な組織の試料に多く生じることが判明した。

本研究遂行にあたり，石灰ペレットを供与いただいた K.K 神戸製鋼所中央研究所第7研究室室長国井和扶，同研究室技師西田礼次郎の両氏に深謝申し上げます。

13) 八幡製鉄株式会社：学振54委—951（昭和40年7月15日）