

パネル討論会講演論文*

ペレットの還元組織について

東京大学工学部

大蔵 明光・工博 松下 幸雄

Structure of Reduced Iron Pellets.

Akimitsu ŌKURA and Dr. Yukio MATSUHITA.

I. 緒言

最近良質粉鉄の増加にともない、その事前処理技術が著しく進歩している。ペレタイジング法による生ペレットは、焼成後高炉に使用される目的で研究され、実際に数十パーセントの装入実績をもっているが、ペレットの製造条件により性質が異なり、使用目的にそわないことが報告されている。

著者らは、試薬から焼成せる Fe_2O_3 ペレット、 $CaO \cdot Fe_2O_3$ 系ペレットおよび実用のマルコナペレットなどについて還元過程での粉化の原因を解明するための基礎実験として、水素還元ペレットの組織の変化を調べたのでここに報告する。

II. 実験試料

A 試料：市販の特級試薬 Fe_2O_3 を水により成型し約 8mm~10mm 直径の生ペレットをつくり、恒温 $100^\circ C$ にて乾燥後シリコニット電気炉にて $1100^\circ C$ 、 $1200^\circ C$ のそれぞれの温度で焼成をおこない、還元試料に供した。

B 試料：前記 Fe_2O_3 の試薬に CaO ($CaCO_3$ から製造せるもの) を 8% 添加しよく混合せるものを水にて成型、A 試料と同様に焼成をおこなった。

C 試料：ゴア産赤鉄鉱 (T.Fe 64.98%) を 150mesh ~ 200 mesh に粉碎し、水にて成型、焼成せるものである。

D 試料：ゴア産赤鉄鉱に CaO 8% 添加し水にて成型焼成せるものである。

E 試料：実用のマルコナペレット (T.Fe 68.64%) でそのまま使用した。

III. 実験方法

試料をスプリングバランスによる方法で還元をおこない、反応によつて除去される酸素の減量より還元率を算出する方法によつた。

なお、還元率 50% 前後の半還元状態の組織を観るために、還元途中にて (机上の計算により 50% を示した時に水素ガスから窒素ガスに切替える) 還元を中止し、冷却後、顕微鏡にて観察をおこなった。

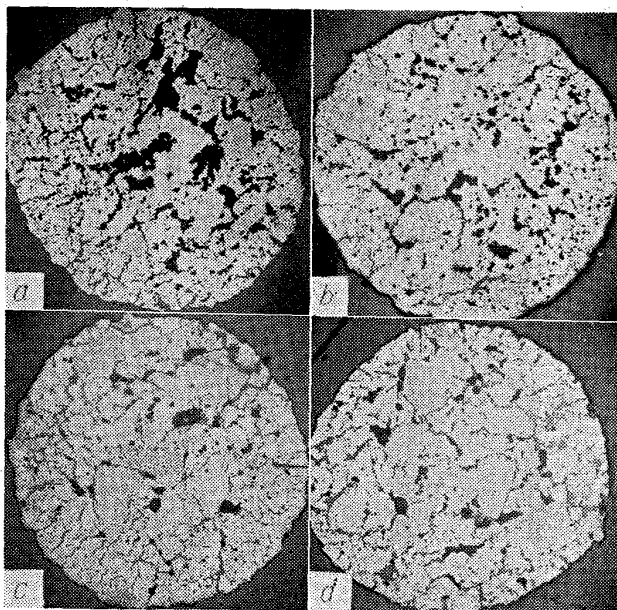
IV. 結果および考察

A 試料の還元を各温度について考察すると、 $500^\circ C$ では、還元初期からゆるやかに還元し、還元時間 40min で 94% をしめし、以後は時間をかけてもほとんどスプリングに変化がみとめられない。

$600^\circ C$ については、15min で 88% に達するが、それ以後は非常にゆるやかに還元が進み 40min 後に 95% と大体 $500^\circ C$ の場合と同程度の還元率をしめし、それ以後はほとんど変化がみとめられない。

$700^\circ C$ 、 $800^\circ C$ の温度のものは、ほとんど同様の速度をしめし大体 30min から 35min にて 98% の還元率をしめしている。

このような還元率をしめす各温度の試料を研磨し顕微鏡にて観察をおこなった。Photo. 1 に還元組織を示す。



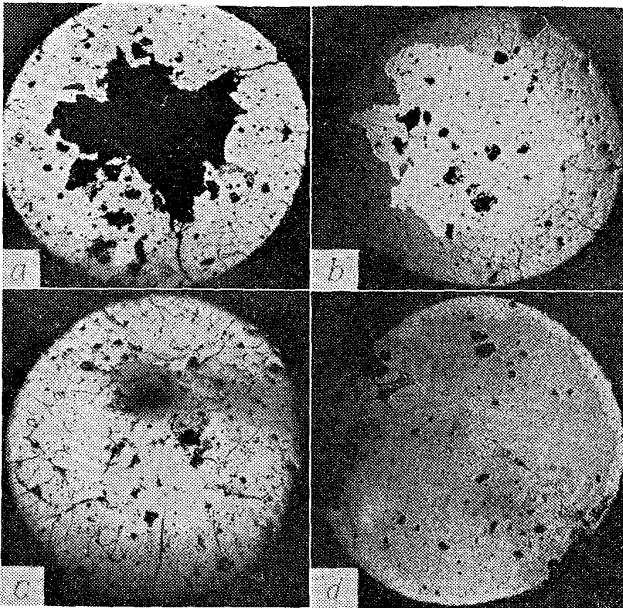
Reduction temp. a) $500^\circ C$, b) $600^\circ C$, c) $700^\circ C$, d) $800^\circ C$
Photo. 1. The photograph of A sample after reduction at each temperature.
(No etching, magnification: $\times 9$ (1/2))

顕微鏡組織の上では温度 $500^\circ C$ 還元率 94% のものは中心部に約 2mm ϕ 位の非常に密な組織が観察されその外側には大きな亀裂や、空孔が多く散在している殻を生成している。温度 $600^\circ C$ 、還元率 95% のものは $500^\circ C$ のものと同様に中心部に非常に密な組織が存在するがその部分が 1mm ϕ 位に小さくなっている。外側は $500^\circ C$ 同様に海綿状の組織を呈している。温度 $700^\circ C$ 、 $800^\circ C$ については全面均一な組織を呈し、 $500^\circ C$ 、 $600^\circ C$ に観察された試料の中心部の密な組織はなく全面海綿状を呈している。

次に B 試料について観察すると温度 $500^\circ C$ 、還元率 99% のものは、試料の中心部が非常にもろく、研磨中に粉化してしまい組織を観ることができないが、Photo. 2 に示すように A 試料同様中心部に非常に密な組織が存在するのが観察できる。外側は海綿状を呈しているが A 試料ほど微細な亀裂、空孔は観察されない。

$600^\circ C$ 還元率 99% のものについては、観察面で約 6mm の直径のペレットの中心部に約 4mm 位の非常に密な組織が観察され、これは $500^\circ C$ のものよりはやや小さく、その外側には海綿状の組織が散在している。温度 $700^\circ C$ 還元率 99% のものも $500^\circ C$ 、 $600^\circ C$ と同様の

* 本パネル討論会講演原稿は全部昭和39年6月1日受付けたものである。



Reduction temp. a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C
 Photo. 2. The photograph of B sample after reduction at each temperature.
 (No etching, magnification $\times 9(1/2)$)

傾向をしめしているのが観察されたが、中心部の密な組織は 600°C のそれより小さく観察面約 7mm ϕ に対して 3mm 程度になっている。800°C、還元率 99% のものは、亀裂、空孔が非常に微細化し全面均一組織ではあるが、外側に約 1mm 位な非常に緻密な殻ができています。

C 試料についても同様に観察をおこなった。

まず還元速度についてみると 700°C、800°C は同様の速度を示し、時間 30min にて 96% に到達しそれからは、ほとんどスプリングに変化がみとめられない。600°C については時間 60min にて約 95% の還元率をしめし、500°C になると曲線からもあきらかなごとく非常にゆるやかに還元が進み 180min で還元率 84% 程度で、これ以後は 20min に 1% 程度で還元が進む。還元率約 90% 以後はほとんどスプリングの変化がみとめられない。Photo. 3 の組織からわかるごとく 500°C 還元率 84% の試料は外側から還元されていく過程がよく観察されるが内部に前述の各試料同様の組織を呈し外側に比較して内部に密な組織があらわれている。

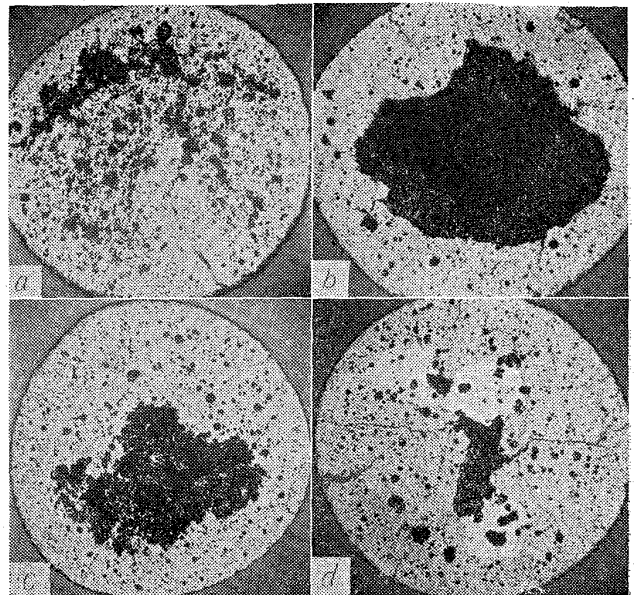
600°C については、中心部が研磨途中で粉化し観察できないが、500°C のものから推察して中心部の密な組織を呈すべきところの部分が粉化したものと考えられる。

700°C についてみると、内部に 600°C のものと同様の粉化部分が観察される。

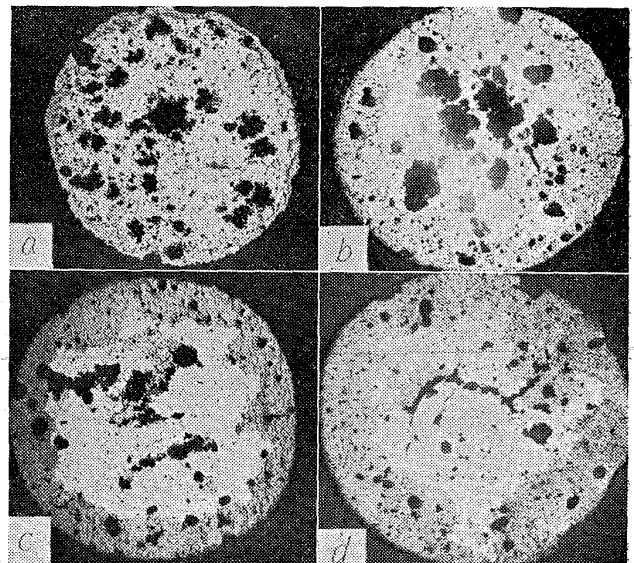
800°C については、中心に粉化部分が若干存在するがそれとは無関係に非常に密な組織が観察される。そこで同様の試料を 50% の還元をしめしたところで中止し各温度のものを観察してみると、中心部に密な組織は観られず、ただ未還元のみ観察される。

次に D 試料については、CaO 添加をおこなった CaO·Fe₂O₃+hematite の組成のものである還元組織を Photo. 4 に示す。

500°C においては 95% の還元率に到達するのに 150



Reduction temp. a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C
 Photo. 3. The photograph of C sample after reduction at each temperature.
 (No etching, magnification $\times 9(1/2)$)

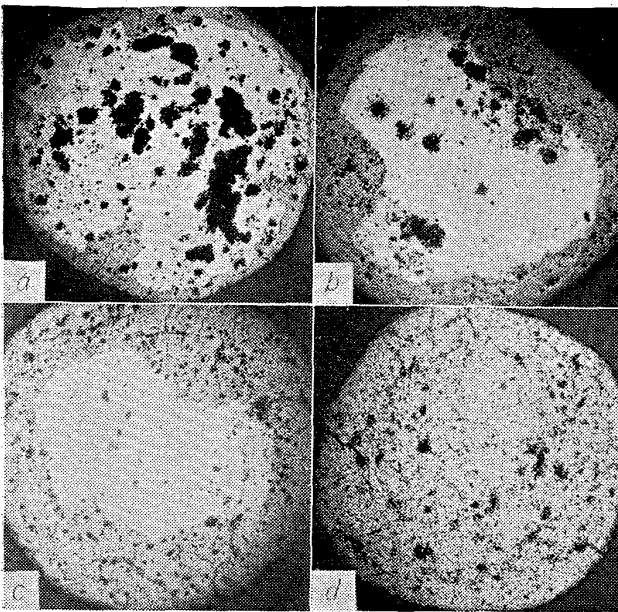


Reduction temp. a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C
 Photo. 4. The photograph of D sample after reduction at each temperature.
 (No etching, magnification $\times 9(1/2)$)

min を要している。組織的には外側約 1mm 位に海綿状の鉄が存在し、内部はほとんど前述と同様の密な組織を呈している。しかしこれは未還元部分ではない。

600°C については約 50min にて還元率 99% を示し組織的にみると内部の気孔と交錯し密な組織が球状ではなく非常に表面に近くまでのびてきている。

700°C については還元初期約 20min で 91% に到達し、それから約 30min を要して 99% に達する。これからもわかるごとく、90% までは直線的に進行するが、それ以後は、約 9% を還元するのに同程度の時間を要している。この場合の組織を観ると、600°C のときより



Reduction temp. a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C
 Photo. 5. The photograph of E sample after at each temperature.
 (No etching, magnification $\times 9(1/2)$)

中心部の密な組織が球状化してきていることが観察され、外側に 1mm~2mm 位の殻をなして海綿状の組織が出ている。

800°C の還元率をみると 15min の時間で 96% をしめし、25min で 99% に到達する。この組織は 700°C と同様の組織が観察される。

次に E 試料についてはマルコナペレットであつて、これは焼成条件はわからないが輸入され各社でいろいろの試験をおこなわれているものと同様のものである。還元組織を Photo. 5 に示す。

500°C の還元曲線は、95min の時間を要して約 93% をしめしている。それ以後は非常にゆるやかに還元が進行するが、95% 以後はほとんどスプリングに変化がみとめられない。

組織的観察では内部に非常に多くの空孔が存在するがこれは還元過程で生成したものではなく、焼成時のものと考えられる。これらの組織からも前述同様の結果が観察され、内部に緻密な組織が大きく存在する。そしてその外側に海綿状の殻をつくっているのがわかる。

600°C についてみると還元時間 50min で還元率約 93% をしめした試料を顕微鏡で観察をおこなつた。その状態は 500°C に観られると同様の非常に緻密な組織が中心部に存在する。そして外側は海綿状を呈している。

700°C については 45min で 97% の還元率をしめし組織的には 500°C, 600°C のそれよりは、中心部の緻密な部分が小さくはなつてはいるが、やはり存在していることがみとめられる。

800°C については 30min で 94% の還元率に到達している。組織的には全面海綿状を呈し、低温にみられたような緻密な組織は観察されない。

V. 検 討

以上組織的な観察をおこなつてきたのでこれらについ

て、若干検討をくわえてみると、組織上中心部に緻密な組織の現われているものを、昇汞水にて腐食し、外部と内部の差違を観察すると、内、外部ともに若干の酸化物を含んでいるのが認められる。これは、スプリングに現われない程度のものであるが、顕微鏡にて拡大することにより組織上からは観察できる。一般に還元反応が進む場合外部より反応することが知られているので中心部に酸化物が残ることが考えられる。そこで中心部の緻密な部分と、外側の殻の部分との硬度を測定し比較してみると(5カ所の測定平均値は、もし未反応物が残る場合は Fe_2O_3 では Hv で 470kg/mm^2 , Fe_3O_4 は 447kg/mm^2 の硬度を示すはずである。還元前のマルコナペレットの硬度は Hv 230kg/mm^2) 還元温度によつて若干の差はあるが、E 試料の場合還元温度約 800°C 以外の試料については中心部の組織的に緻密な部分で Hv 15.9kg/mm^2 , 外殻の部分で Hv 55.6kg/mm^2 の値をしめしている。また、還元温度 800°C のものは、全面 54.2kg/mm^2 の値をしめし、還元鉄粉 -100mesh を 10kg/cm^2 で成型 1300°C で焼結 (Ar 気流中) したものの硬度 54.4kg/mm^2 と一致している。

これらからみて、組織上緻密な部分は非常に軟弱である。また 500°C の外殻の Hv の値と 800°C 還元における Hv の値および焼結鉄粉の Hv の値が近似的であることから、500°C ~ 800°C の温度範囲で中心部の緻密な組織が生成し、800°C 近傍の温度で外殻の海綿状組織に全面が変化する。

VI. 結 言

以上の実験結果からみて、特にペレットの還元途中の組織、還元完了後の組織で明確になつたことは、

- 1) 低温である 500°C においては、還元完了後でも非常に軟弱である。
- 2) 700°C, 800°C の還元ペレットは、比較的強靱である。

これらから推論すると、500°C ~ 800°C の温度範囲で特に 500°C 近傍の還元過程で粉化されやすい。ペレットの焼結温度の影響は、還元速度に表われているのみで、余り組織的には変化がみとめられなかつた。

今後は、ペレット内における Fe の拡散などについて検討を加えるつもりである。

文 献

- 1) "Agglomeration" William A. KNEPPER (1962), p. 809