

し、ペレットの購入基準によるよう努力しております。

また、製鉄部会や学振などでもペレットの性状や使用に関する各社の試験結果や考え方について討議し、このペレットを十分うまく消化し、製鉄技術を前進させようと大いに努力しております。

このような情勢下で、第3回のパネル討論会が「ペレットの性状とその使用について」というテーマで開催さ

れるということは誠に時機を得たものといわざるを得ません。

冒頭に申し上げました通り今日この討論会にご参加の皆さん方は、ペレットの製造面および使用面に関しての権威者ばかりですので、意義ある討論がなされるものと期待致しております。

II. 講 演

ペレットの還元組織について

○大 蔵 明 光**・松 下 幸 雄***

Structure of Reduced Iron Pellets.

Akimitsu ŌKURA and Dr. Yukio MATSUSHITA

1. 緒 言

近年、良質な粉鉄の増加、あるいは未利用資源の開発という立場から、粉鉄の事前処理方法の技術が著しく進歩しており、焼結鉄もさることながらペレットの高炉への使用もいろいろの事前処理方法の改善により増加し、現在では数十%の装入実績をもっていることが報告されている。しかし、まだペレットの製造条件により性質がことなり、十分にその使用目的にそわないこと、また鉄源対策を有利に展開するためにいろいろの研究がおこなわれているのが現状である。そこで著者らは以上述べたような点を考慮して、試薬から焼成せる Fe_2O_3 ペレット、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系のペレット、およびすでに各社で研究された処のマルコナペレットなどについて還元過程での諸現象を把握するために、水素ガスによる還元、 CO ガスなどをおこなっているが、その中で特に今回はペレットの水素還元について顕微鏡観察および Hv 硬度計をもちい、酸化物の介在状況、また還元後の結晶粒子の成長、焼結状況を調べるべく測定をおこなったので報

告する。

2. 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°C にて乾燥後シリコニット電気炉にて 1100°C, 1200°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 に粉砕し、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。(Photo. 1)

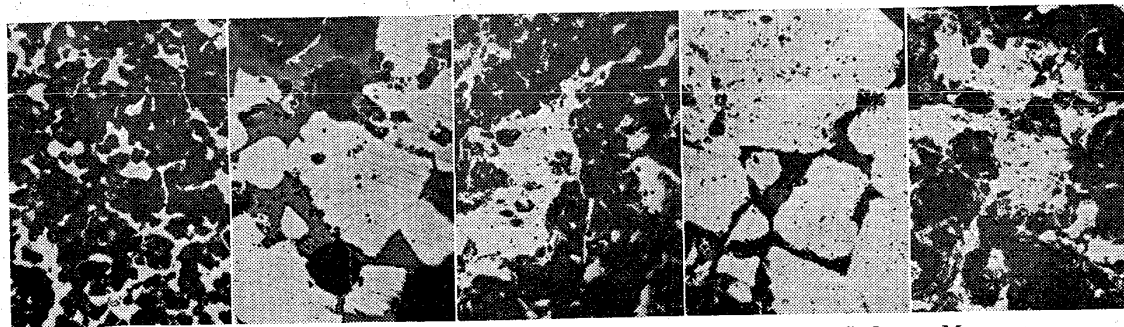


Photo. 1. The photograph of non reduction pellets. (No etching magnification) $\times 400$ (1/2)

* 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。

** 東京大学工学部 *** 東京大学工学部教授, 工博

3. 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つた。（Fig. 1）

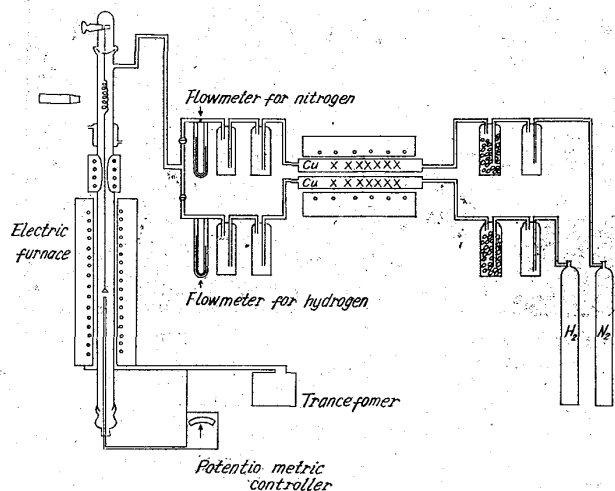


Fig. 1. Schematic sketch of reduction experimental apparatus.

4. 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°C では、初期からゆるやかに還元が進み、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°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°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°C, 800°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。（Fig. 2）

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つた。（Photo. 2）

顕微鏡組織の上では温度 500°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°C, 還元率 95% のものは 500°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 位に小さくなつている。外側は 500°C 同様に海綿状の組織を呈している。温度 700°C, 800°C については全面均一な組織を呈し、500°C, 600°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°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. 3 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

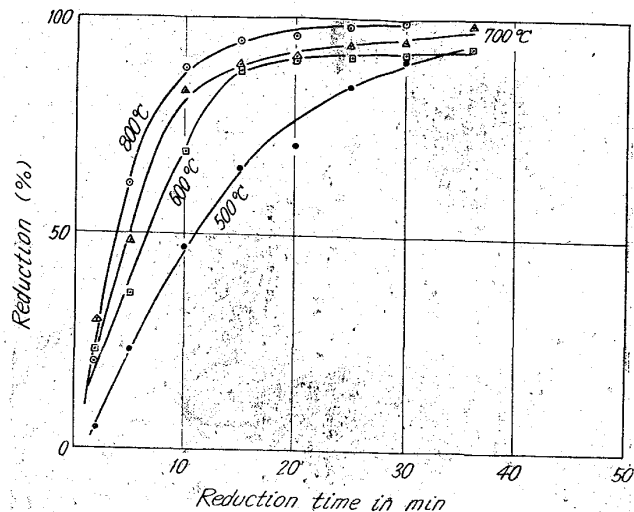
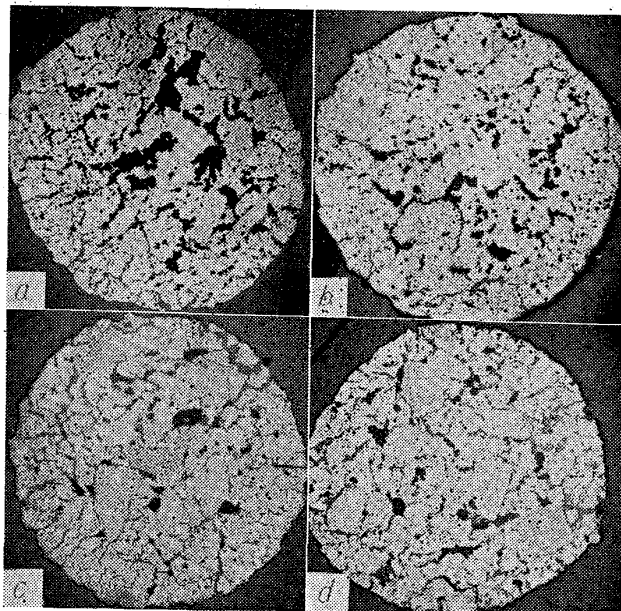


Fig. 2. Result of pure Fe_2O_3 pellet reduction in each temperature (sintering temperature 1200°C. Reduction gas H_2 400cc/min)

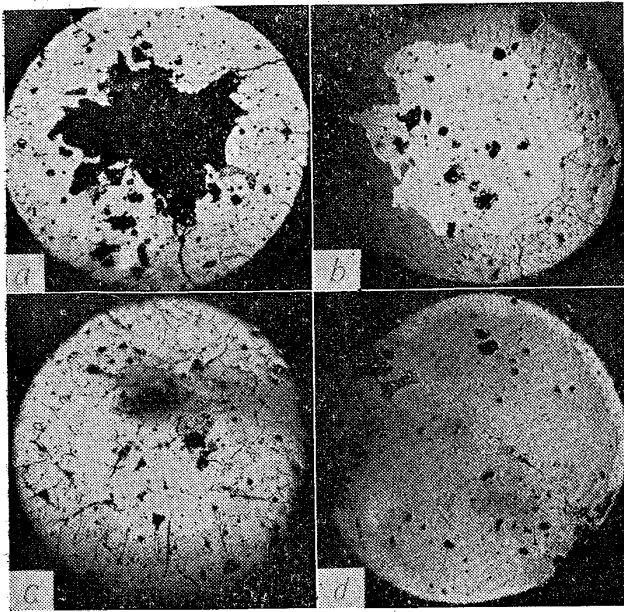


Reduction temp. a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C
Photo. 2. The photograph of A sample after reduction at each temperature.

(No etching, magnification: $\times 9$ (1/2))

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。（Photo. 3）

600°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°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°C 還元率 99% のものも 500°C, 600°C と同様の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 φ 程度になつている。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る。



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

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. 4 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。(Fig. 3,

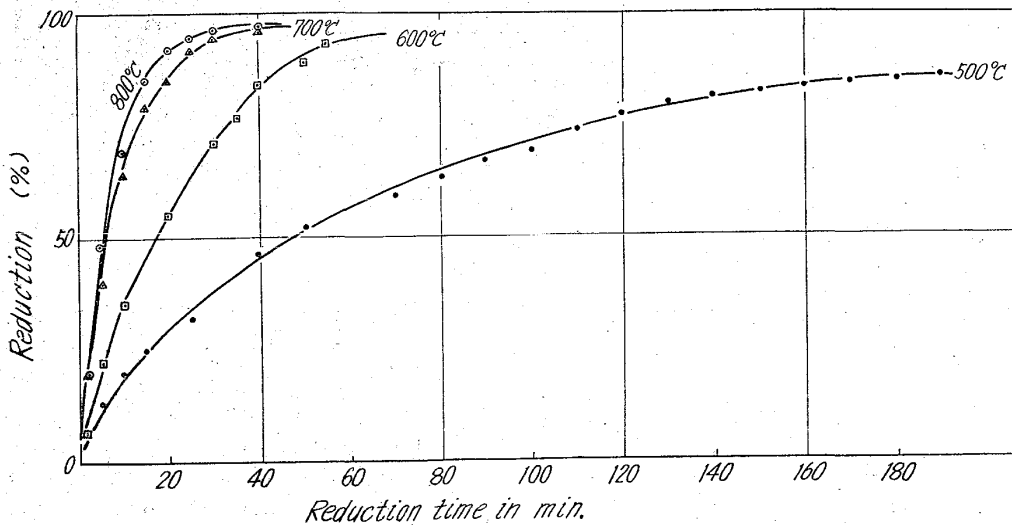
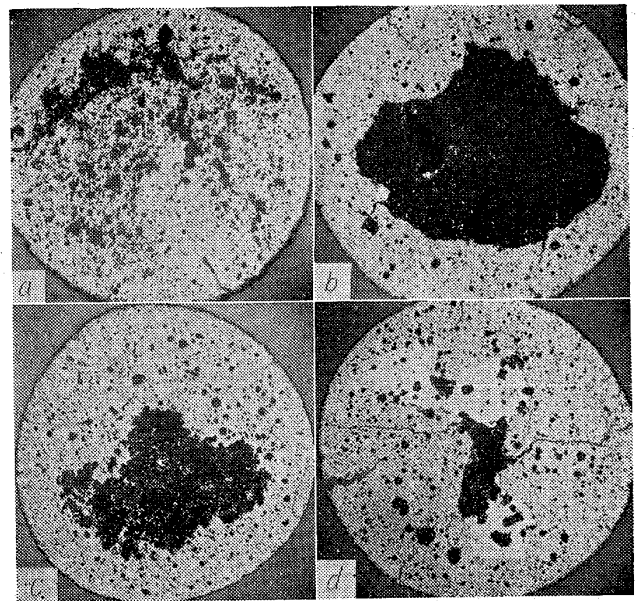


Fig. 3. Result of natural ore pellet reduction in each temperature sintering temperature 1200°C.
 Reduction gas H_2 400cc/min.



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

Photo. 4)

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, ただ還元過程の組織のみ観察される。(Fig. 4)

次に D 試料については, CaO 添加をおこなった $CaO \cdot Fe_2O_3 + hematite$ の組成のものである還元組織を Photo. 5 に示す。

(Photo. 5)

500°C においては 95% の還元率に到達するのに 150min 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。

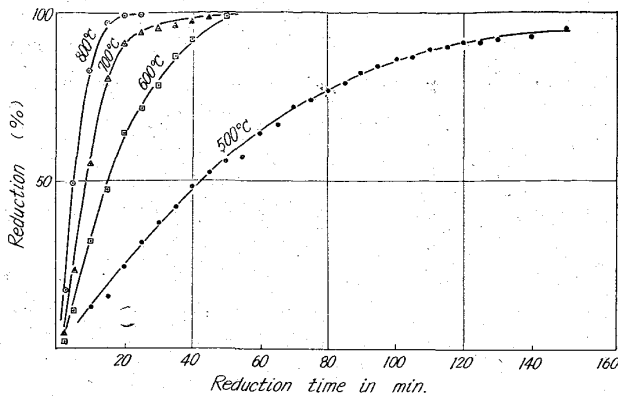


Fig. 4. Result of natural ore pellet reduction in each temperature. (sintering temperature 1200°C. Reduction gas H₂ 400°C /min. CaO·Fe₂O₃+Fe₂O₃)

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。(Photo. 6)

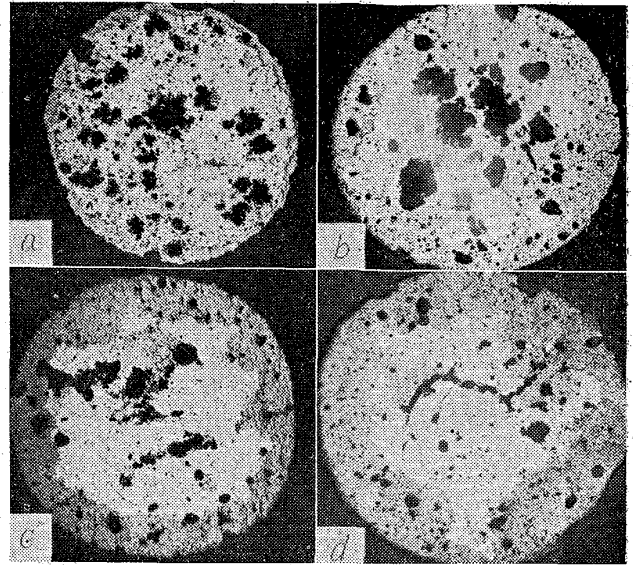
次にE試料についてはマルコナペレットであつて、これは焼成条件はわからないが輸入され各社でいろいろの試験をおこなわれているものと同様のものである。(Photo. 7)

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。(Fig. 5)

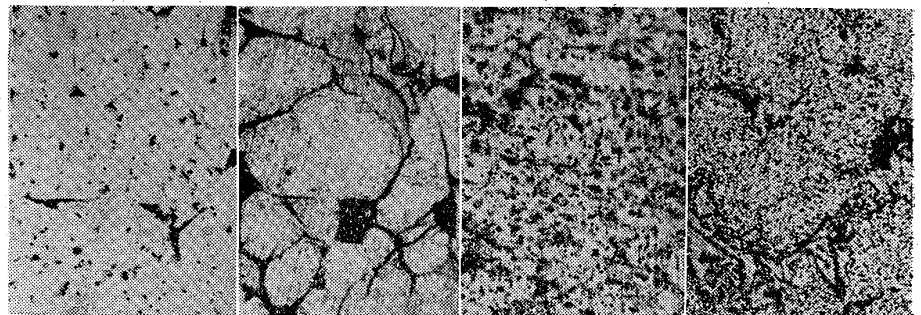
組織的観察では内部に非常に多くの空孔が存在するがこれは還元過程で生成したものではなく、焼成時のものと考えられる。これらの組織からも前述同様の結果が観察され、内部に緻密な組織が大きく存在する。そしてその外側に海綿状の殻をつくっているのがわかる。

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 に観られると同様に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。

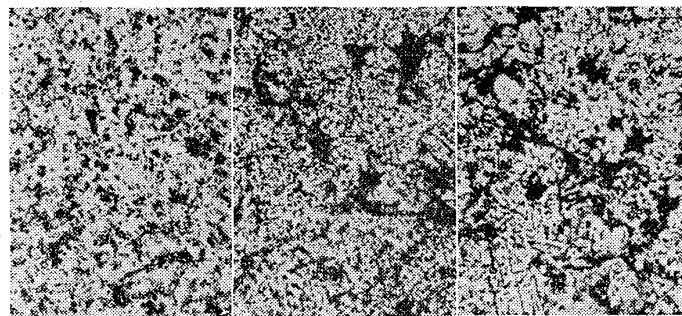
700°C については 45min で 97% の還元率をしめし組織的には 500°C, 600°C のそれよりは、中心部の緻



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



NC5 inside NC5 outside NC6 inside NC6 outside



NC7 inside NC7 outside NC8

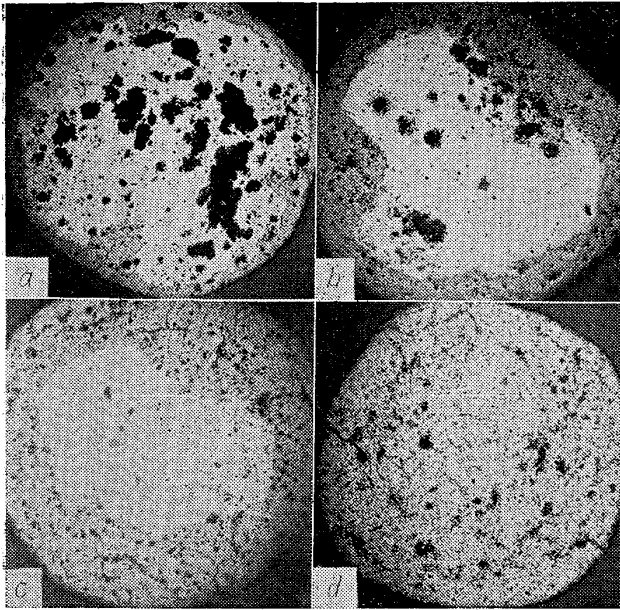
Photo. 6. The photograph of the inside and outside in reduced pellets. (No stching magnification) ×400 (1/2)

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 については約 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。(Photo. 8)

5. 検 討

以上顕微鏡による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、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



Reduction temp. a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, d) 800°C

Photo. 7. The photograph of E sample after reduction at each temperature. (No etching, magnification $\times 9(1/2)$)

部の差違を顕微鏡にて観察すると、内、外部ともに結晶粒子内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 470 kg/mm^2 , Fe_3O_4 は 447 kg/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 230 kg/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 15.9 kg/mm^2 , 外殻の部分で Hv 55.6 kg/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 54.2 kg/mm^2 の値をしめし、還元鉄粉-100mesh を 10 kg/cm^2 で成型 1300°C で焼結 (Ar 気流中) したものの硬度 54.4 kg/mm^2 とよく一致している。(Fig. 6~9)

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、 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で中心部の緻密な組織が生成し、粒子の成長、焼結などにより 800°C 近傍の温度で外殻の海綿状組織に全面が変化するものと考えられる。

またこのようなペレットをアムスラー試験機により相対的な圧潰強度を測定してみると、各試料によつて若干の差異はあるが、低温還元ほどその値が低いことは明瞭である。(Fig. 10)

6. 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り圧潰強度も低い。

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、 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度範囲で特に 500°C 近傍の還元過程で粒子の焼結、成長がすすまないため粉化されやすい。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。また CaO 添加の反応におよぼす影響も明瞭ではなかつた。

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

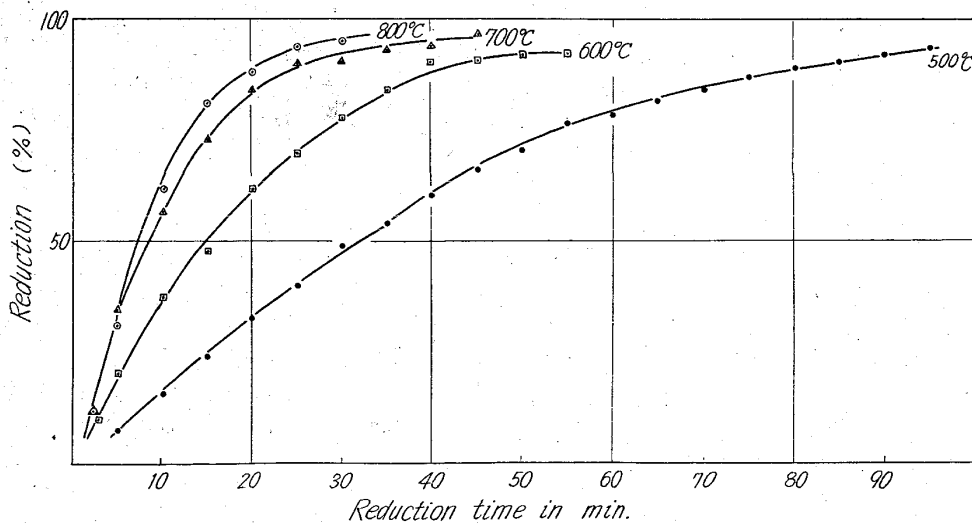


Fig. 5. Result of marcona pellet reduction in each temperature. Reduction gas H_2 400cc/min.

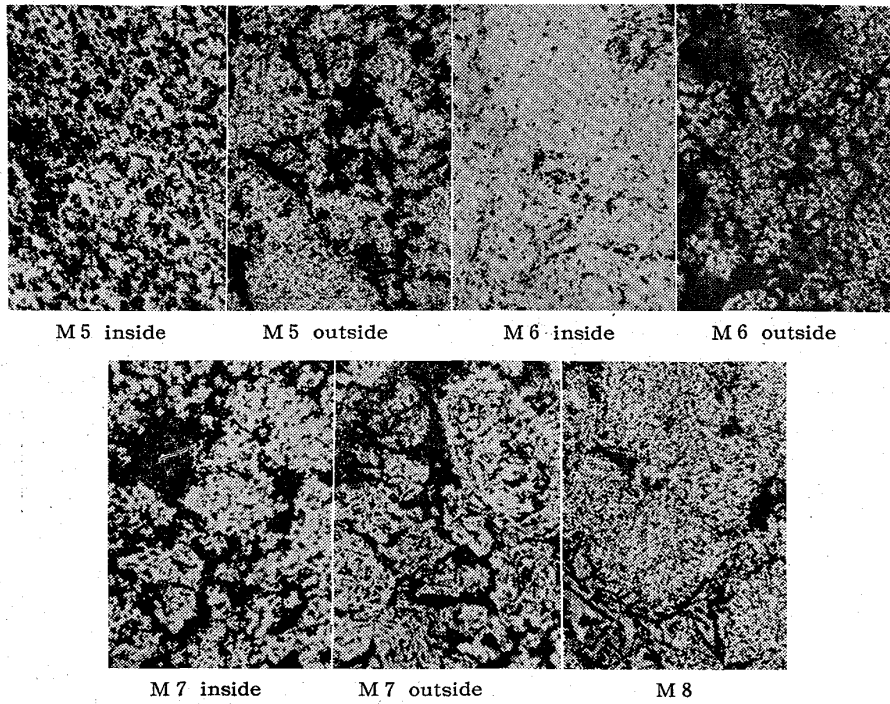


Photo. 8. Photograph of the inside and outside in reduced pellets.

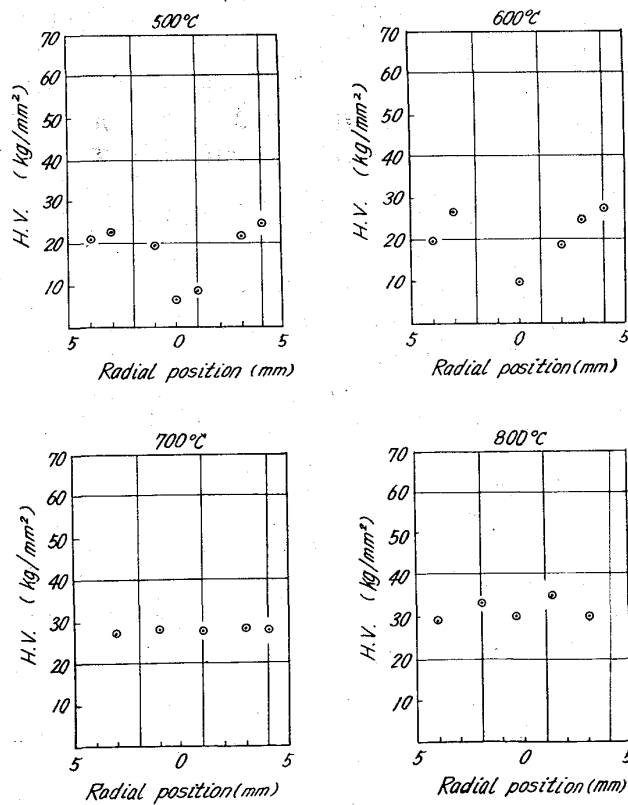


Fig. 6. Relation between radial position of pure Fe_2O_3 and hardness in the each temperature.

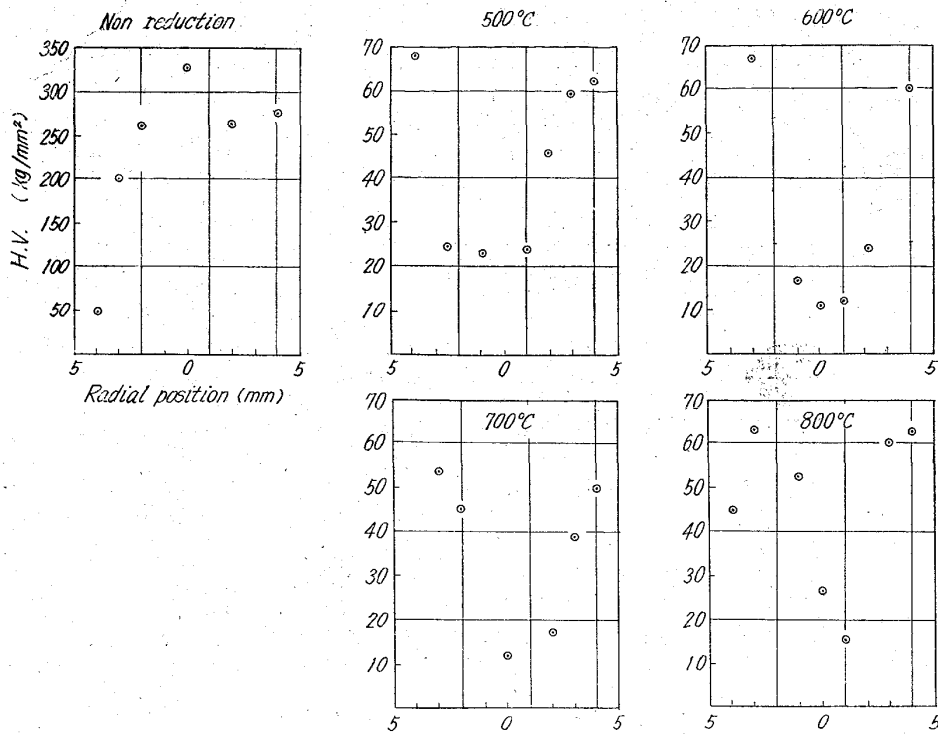


Fig. 7. Relation between radial position of Fe_2O_3+CaO pellet and hardness in the each temperature.

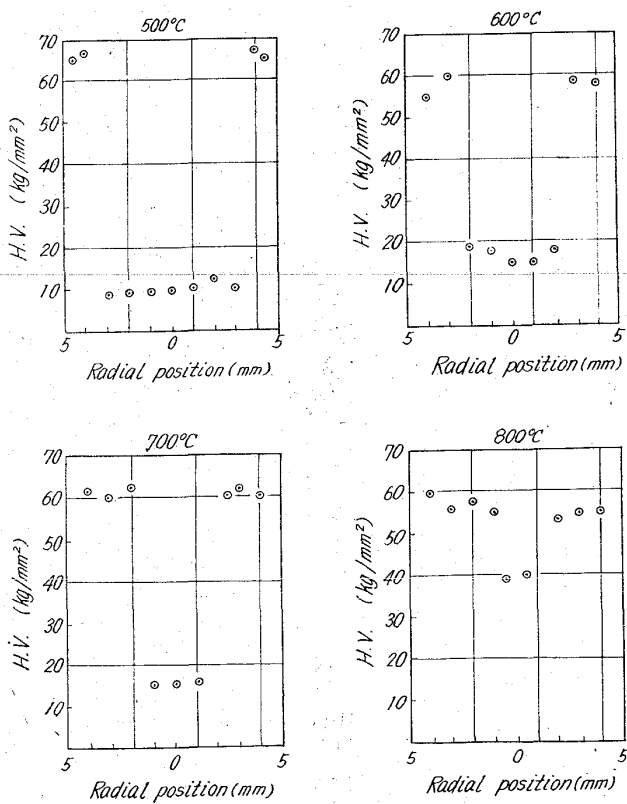


Fig. 8. Relation between radial position of marcona pellet and hardness in the each temperature.

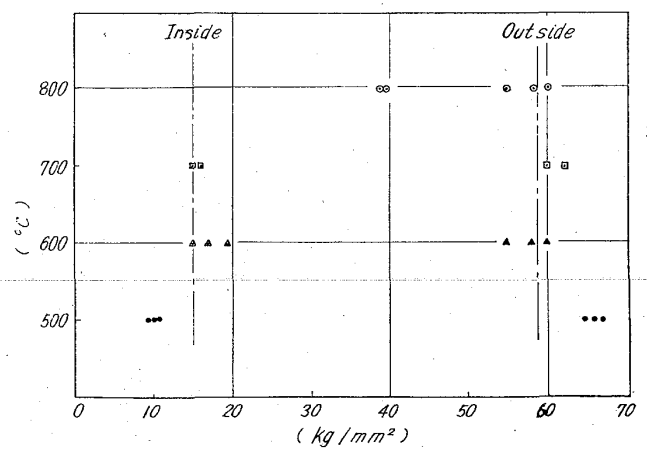


Fig. 9. Relation between the hardness and reduced temperature of reduced marcona pellet.

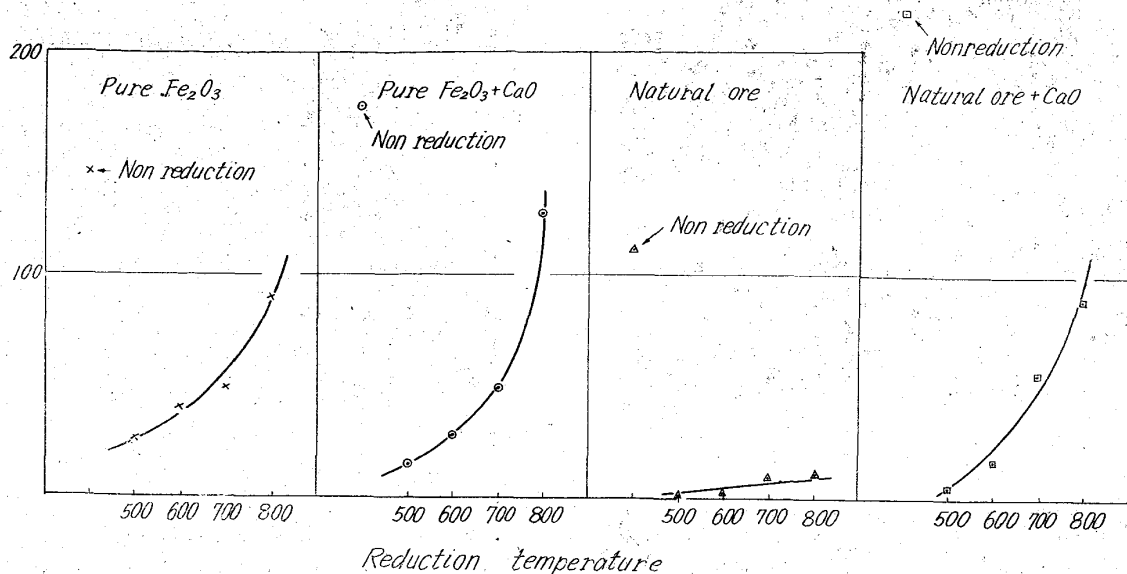


Fig. 10. Result of crushing strength with AMSLER test machine

ペレットの還元時の膨脹について

○石 光 章 利*・菅 原 欣一**

On the Swelling of Pellet During Reduction.

Dr. Akitoshi ISHIMITSU and Kinichi SUGAWARA

1. 緒 言

某社製ペレットの還元時異常膨脹現象が確認されて以来、関係者はあげてこの原因の究明に取り組んで来たが現在のところ、次に記すような幾つかの推論を得た程度にとどまり、決定的な説明を与えるまでには至っていない。

その推論の一つは、ペレットの焼成不十分を還元時膨脹の原因と考えるもので、ペレットを高温で再焼成すると還元時に膨脹を起さなくなることを根拠としている。

次はペレットの微細閉気孔の CO₂ による破壊をその原因とする考えで、CO₂分子の大きさがCOに比し可成り大きいことを理由とするものである。三番目は還元過程の O₂ 除去による粒子間結合力の弱まりを崩壊の原因と考える推論である。しかしながら、これらの推論はいずれも膨脹機構の本質を十分説明しているとはいえない。その他 Na-塩およびカーボン沈着などを原因とする考え方もあつたが実験的には否定されている。すでに以前から筆者らの研究室では問題となつたペレットの中にマグヘマイト (γ-ヘマタイト) の存在することを指摘し、これが還元時膨脹と何らかの関係があるのではないかと考えていたがそれを裏付けるだけの説明資料を得るまでには至らなかつた。

最近いろいろの原料を用いた焼成塊化物を試料とする還元試験を行なつたところ、四三酸化鉄 (Fe₃O₄) 試薬

を成型後、1200°Cで1hr、急速焼成したものは、問題となつたペレットと同様に甚だしい膨脹を起すことを知つた。(Photo. 1)。このことから、還元時の異常膨脹には、成分鉱物の状態が大きな役割を果すものと考え、最もふくれの大きい第一次入荷分のペレットの還元後組織の観察を中心に研究を行なつた。その結果、今まで観過されていと思われる事象を確かめることができ、膨脹機構の解明の手懸りを得た。

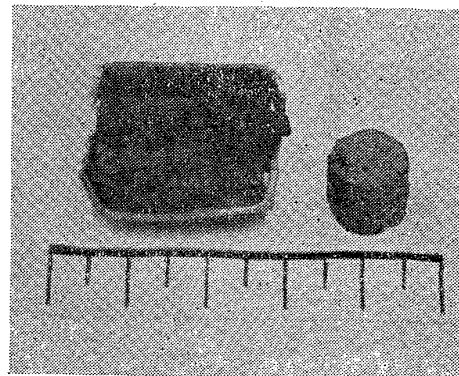


Photo. 1. Burned sample of ferroso ferric-oxide and its swelled state after reduction.

* 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所, 工博

** 八幡製鉄株式会社八幡製鉄所技術研究所