

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 CO_2 による破壊をその原因とする考えで、 CO_2 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 O_2 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 (Fe_3O_4) 試薬

を成型後、 1200°C で 1 hr、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。

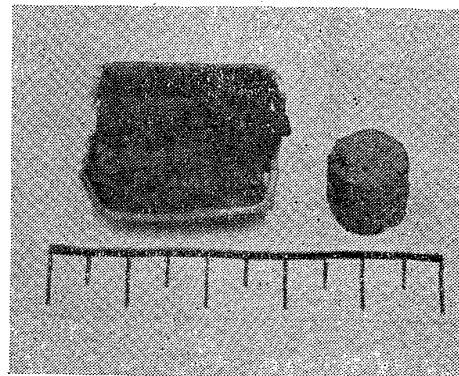


Photo. 1. Burned sample of ferroso ferric-oxide and its swelled state after reduction.

* 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

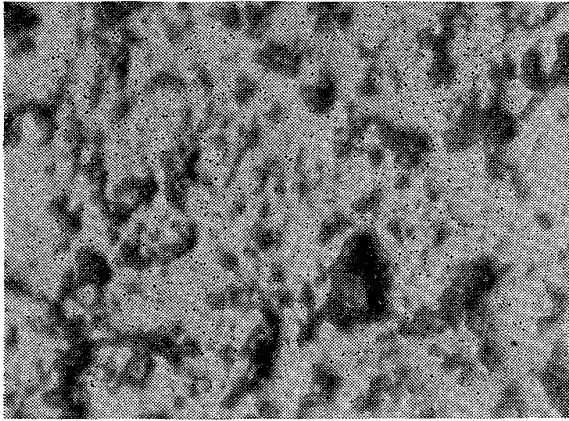


Photo. 2. Microstructure of pellet that tends to swell.

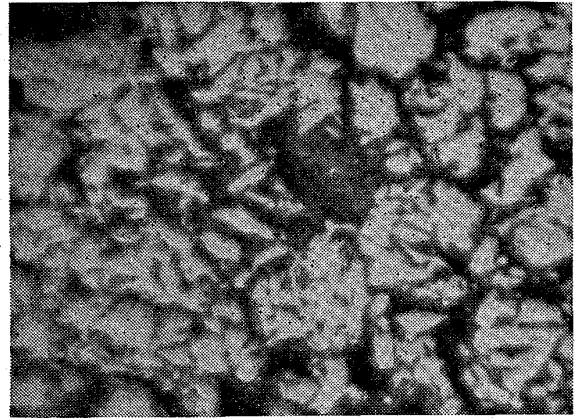


Photo. 4. Microstructure of swollen pellet after 15min reduction. (CO 900°C)

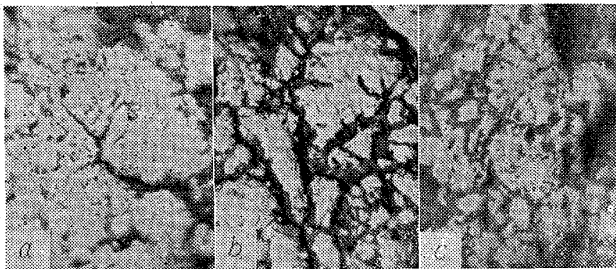


Photo. 3. Microstructure of swollen pellet after 10min reduction. (CO 900°C)

2. 実験方法および結果

試料には上述のごとく第一次入荷分のペレットを用い、CO 濃度95%の還元ガスにより還元を行ない、10min および 15min 後取出して中性ガス中で冷却し組織を観察した。CO ガス濃度を高くしたのは膨脹を急速に進行させようとする意図によるものである。この場合、膨脹は大体還元開始後 10min から始まっている。CO 濃度を標準還元法濃度 (CO 30%) に低めると膨脹開始の時間は更に 10min 程度遅れるようである。Photo. 2 に還元前の組織を示す。鏡下ではヘマタイトとして識別される。粒径の大きいペレットの中には、マグネタイトとして識別されるものもあるが、化学分析値から見ると FeO が極めて低くマグネタイトの存在は考えられないという矛盾があり、また X 線解析結果からこれはマグヘマイト (α -ヘマタイト) と推定されている。本実験には、粒径の小さいペレットを試料としたため、上記のごときマグネタイトらしいものは殆んどかまたは全く識別されない。Photo. 3-a, b, c は前記 10min 還元後試料の組織である。ここで最も興味をひくのは、構成粒子がマグネタイトに変じており、この粒子の周辺部あるいは内部に Widmannstätten figure 状にヘマタイトが認められる点である。Photo. 4 には、15min 還元後の試料の組織を示す。ここでは前記のヘマタイトは消えて全部マグネタイトに変じている。そしてこの段階では膨脹は一段落したものを見做し得る。

3. 還元時の膨脹の考察

前述の 10min 還元後試料でマグネタイト粒の周囲に

もしくはウイドマンステッテン模様状にヘマタイトの現出する現象に対しては、次のような解釈が可能である。すなわち問題となつたペレットの構成鉱物は、光学顕微鏡ではヘマタイトとして識別されるものであつても本質的には安定なヘマタイトの状態にあるのではなく、結晶学的に不安定または準安定なヘマタイト、もしくはヘマタイトと γ -ヘマタイトとの中間体として存在するものと考えられる。この状態のヘマタイトもしくはマグヘマイトは、極度に低い酸素分圧下、または弱い還元性雰囲気下で高い温度を与えられると、容易にマグネタイトに転換し、そのとき一部の Fe_2O_3 が離溶状に現出してくるもので、問題となつたペレットのごとき細粒組織では、この離溶は粒の表面またはマグネタイトの弱線 (劈開面など) に生じて来るものと考え得る。

一般に、ヘマタイトと γ -ヘマタイトおよびマグネタイトの間に中間体の存在することは、下記のごとく多くの報告例もあり確かな事実と考えてよい。

例 1. S. HILPERT は Fe_3O_4 以外の Fe_2O_3 と FeO との不定化合物の存在を認め、ferrous ferrite と呼んだ。(Ber. 44. 1608. 1911)

例 2. R. B. SOSMAN and J. C. HOSTETTER は Fe_2O_3 は Fe_3O_4 と連続固溶体を作るとし、これを martite と呼んだ。(Journ. Amer. Chem. Soc. 38. 807 1916)

例 3. E. D. EASTMAN は 1100°C 以上で Fe_2O_3 と Fe_3O_4 は連続固溶体を作るか 1000°C 以下ではどんな割合にも固溶しないと述べ J. BEYER も同様の事象を認めた。(Journ. Amer. Chem. Soc. 44. 975. 1922)

例 4. ヘマタイトは六方晶系でマグネタイトは等軸晶系なので、これらが固溶体を作るにはマグネタイトの六方晶系状態が存在せねばならないが、R. B. SOSMAN はこのことを立証した。(Journ. Washington Acad. 7. 55. 1917)

例 5. T. M. BRODERICK, P. GEIJER, G. GILBERT, A. LAVENIR, C. FRIEDL, J. W. GRUNER and P. RAMDEHR らは等軸格子と六方格子とが相互変換可能なことを示した。

以上の報告例と前述の顕微鏡観察結果とから某社製ペレットの構成鉱物が、マグヘマイトもしくはマグヘマイ

トとヘマタイトとの中間体に属する不安定な状態のものであると判断しても概ね差支えないものと思われる。また 10min 還元後の試料に、ヘマタイトがマグネタイトの離溶組織として現出することに対しても、不安定ヘマタイトまたはマグヘマイトがマグネタイトへ転換し、一部の Fe_2O_3 を遊離するという、前記のごとき解釈が成立つものとする。そして還元時膨脹は、このヘマタイトのマグネタイトへの転換と、一部のヘマタイトの離溶特に後者の方に大きな関係を持つものとするのである。すなわち、ヘマタイトのマグネタイトへの転換により、結晶粒界の結合は弱まり、更にヘマタイトの離溶によりほとんど粒子間の結合は断ち切られると考えられる。更にいろいろの物理的な力、例えば熱膨脹の差などが加われば構成粒子が動き見掛け上の膨脹を起こすものではないかと思われる。因みに熱膨脹率はヘマタイト： $7.6 \sim 8.3 \times 10^{-6}$ 、マグネタイト： 9.54×10^{-5} でマグネタイトの方がはるかに大きい。

還元時膨脹の原因をこのように考えると、某社製ペレットの還元時の膨脹については下記のように比較的容易に説明することができる。

1. 高温での再焼成により、膨脹を起さなくなるのは、不安定なヘマタイトが安定なヘマタイトに転ずるためであろう。

2. 還元時膨脹が急速還元の場合に起き易く、緩速の場合に起き難いのは、急速加熱によりマグネタイトへの転換とヘマタイトの離溶が急速に起こり、それにつれて物理的な力の影響が急激に現われるためと解釈できる。

3. ペレット原料にシリカ分を添加すると、スラグの結合が生成されるので上記の粒子間結合が弱まっても、スラグによる結合が崩壊を防止する。

4. 四三酸化鉄試薬を焼成したもので膨脹の起きたのは、この試薬が問題となつた、ペレット同様、極めて不安定な状態のものであるためである。

5. 水素によつては膨脹が起らないことに対する説明資料は今のところ不足であるが、水素の還元力が強いため、前記の現象の起る以前に還元が進行するのではないかという推定は可能である。

4. 結 言

以上顕微鏡観察結果をもとに、某社製ペレットの還元時膨脹現象を考察したが、現段階では資料も充分とはいえないので、推測の範囲を出ないが、今後の研究により充分な裏付けを行ない得るものとする。

文 献

- 1) J. W. MELLOR: Inorganic and Theoretical Chemistry

ペレットの品質におよぼす焼成条件の影響

国井和扶*・西田礼次郎*・鎌田靖男*

原田久光**・勝間田嘉和**・野々村武**・淡路光宏**

The Effect of Induration Condition on the Quality of Various Iron Pellets.

Kazuo KUNII, Reijiro NISHIDA, Yasuo KAMATA, Hisamitsu HARADA,

Yoshikazu KATSUMATA, Takeshi NONOMURA and Mitsuhiro AWAJI

1. 緒 言

ペレットの高炉への使用についてはかなり以前から行なわれており、その製造方法と成品特性の関係についても2, 3の報告¹⁾²⁾がみられるが、いずれも焼成温度が低い場合で、焼成温度の高い場合は明確でない。

ヘマタイト系の鉱石を主原料としてペレットを製造する場合にはかなり高温で焼成する必要があるといわれているので 1250~1350°C を主体にした比較的高温における焼成をとりあげ成品特性との関係を調べた。

本報告ではまず基礎的な研究として電気炉と焼成炉による焼成試験を実施し、焼成温度とペレットの成品特性との関係を調べとくにヘマタイト系の原料の場合には高温焼成が品質向上に効果のあることを認め、次いでグレートキルン式のペレット試験工場(能力20 t/day)にお

いてヘマタイト系の原料を含めて各種のものについて高温焼成操作を行ない、ヘマタイト系原料のみでも高炉用ペレットを製造することができることを確認した。

2. 基礎的研究結果およびその考察

2.1 Fe_2O_3 ブリケット試験

通常の鉄鉱石には不純物として SiO_2 , Al_2O_3 , CaO などの脈石成分を含有しているのでこれらの影響を除くため Fe_2O_3 試薬を原料として使用した。

原料の粒度は -44μ が 57.95% である。このように試薬を原料としたので大量に使用することができないためペレットの代りにブリケットで代用した。

* 株式会社神戸製鋼所中央研究所

** 株式会社神戸製鋼所神戸工場