

Table 2: Properties of pellets produced in commercial running.

No.	Bentonite (lb/t)	Chemical composition (%)			Crushing strength (kg)		Expansion coefficient (%)
		T.Fe	SiO ₂	CaO	Before re-reducing test	After re-reducing test	
1	0.47~7.3	68.5	1.18	0.06	126		21.2
2	"	68.4	1.30	0.16	138	4	23.5
3	20~24	65.3	2.30	0.27	187	32	7.36
4	20~23	67.4	2.31	0.03	220	32	15.1
5	19.5	65.7	2.88	0.61	126	64	6.8

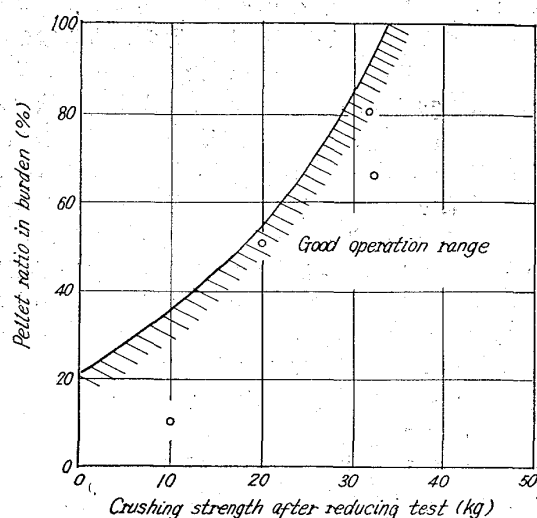


Fig. 2. Relation between crushing strength and pellet ratio in burden for good B.F. operation (500~700 t/d. B.F.)

高炉での配合可能量は増加する。

3. 結 言

各種ペレットの性質を測定中に某社のペレットは還元過程で異常膨張をおこし、軟化することを見出した。かかる極めて異常な性質を生ずる原因を検討し、適正焼成条件を求めて、つぎの結論を得た。

(1) このペレットは 800°C 以上の温度で CO ガスによつて急速に還元した場合に異常膨張軟化を生ずる。700°C 以下の温度で還元した場合には膨張をおこさない。

(2) 膨張の原因を考察した。そしてその原因は粒子間の結合が不十分なためと推定された。

(3) 膨張軟化防止法としてはつぎの方法が有効であることを認めた。

(i) 焼成温度を 1300°C 以上に確実に保持して十分に焼成すること。

(ii) 焼成温度を下げる場合には SiO₂ あるいは CaO などを添加する必要がある。

(iii) 焼成温度を 1200°C とせばペレット中の SiO₂ 含有量を 2% 以上にするか、あるいは CaO を 1.5% 以上にすること。

(4) 上記 3 つの防止法のうち設備上 (3) の (iii) の方法が適正であることが分つた。

(5) 工業的規模で上記方法でペレットを製造した結果優良なペレットを作りうる事が分つた。

(6) 高炉でペレットの使用試験を行なつた結果膨張軟化を生ずるペレットは使用し得ないが、(4)の方法で作つたペレットは焼結鉱に劣らぬ成績で使用し得ることが分つた。

622.371.1-128:6=0.192.53

(2) マルコナペレットの還元時における異常膨張について

住友金属工業, 中央技術研究所

工博 渡辺正次郎・理博○吉永 真弓

On the Swelling of Marcona Iron Ore Pellet during Reduction.

Dr. Shojiro WATANABE
and Dr. Mayumi YOSHINAGA.

1. 結 語

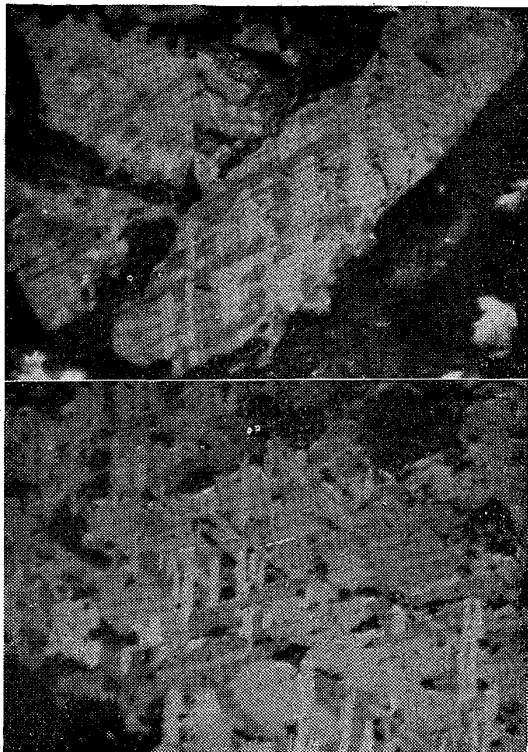
Marcona ペレットの還元時の異常性状については各方面で問題として取り上げて検討され、すでに膨張原因に関するいろいろの説明が与えられているが^{1)~4)}、これらの中で Marcona ペレットに特有なものとして考えられるものはごくわずかであり異常膨張の原因を解明する真の手掛りとなつていない、数多くのペレットが膨張崩壊現象を示さない以上 Marcona ペレットにのみ存在する特有な性質があるはずであり、これが還元過程において異常性状を示す原因となつていゝと考えなければならぬ。今回かかる立場で Marcona ペレットにつき検討を加えたので、現在までに判明した異常膨張に関すると考えられる若干の事実についてここに報告する。

2. 試料および検討方法

今回検討に使用した試料は主として和歌山入荷第 1 次 Marcona ペレット(昭和 38 年 9 月)であるが参考のために昭和 39 年 5 月に入手した和歌山第 2 次試料も使用した。検討方法は顕微鏡観察を主とし、必要に応じて高温加熱顕微鏡, X 線回折装置を利用して還元前後のペレットのマイクロ組織を検討し, Marcona ペレットの特異性の発見に努めた。またガス組成を変化させて還元試験をおこない還元後強度の測定をおこなつた。

3. 還元前ペレットの顕微鏡下組織における特性

Marcona ペレットのマイクロ組織は不規則で angular な Hematite grain よりなり粒間結合は進んでいず焙焼効果が著しく悪かつたことが考えられる。さらに反射偏光下では各 Hematite grain は Phot. 1 に示すごとく Hematite monocrystal の二方向ないし三方向へ



Reflected light crossed nicol $\times 400$ (4/5)
 Photo. 1. Hematite intergrowth in Marcona pellet (1st.).

の連晶 (Intergrowth) よりなり、多色性および消光現象より見ても平行する結晶間では光学的に同一方位を有し、したがって結晶軸も同一方位を示すことが推定される。Hematite 結晶は r (10 $\bar{1}1$) 面とともに c (0001) 面が発達することが多いが、しばしば c (0001) 面が最も発達した板状結晶を晶癖として示す。Hematite 連晶における個々の結晶は板状結晶よりなるので鏡下で観察される結晶の伸長方向は (0001) に平行であると考えれば結晶学的には最も無理なく説明できる。この連晶の発達の原因に関して次のごとき考察をおこなった。すなわち Marcona 鉄鉱石およびペレットフィードの鏡下観察によれば Magnetite は共生する Tremolite—Actinolite 系鉱物とともに一般に極めて粗粒の結晶であり、octahedral parting を示す場合もある。酸化作用により局部的に Hematite 化している場合にも常に Magnetite の {111} trace に沿って結晶生長が行なわれている。これらは Marcona 鉱山の粗粒 Magnetite が octahedral habit を有することを示すものである。かかる性質を有するフィードよりペレットを製造する場合、焼成温度低めの条件では焙焼過程での Magnetite \rightarrow Hematite への phase transformation において Magnetite の結晶学的方位が大きな影響をおよぼすものと考えられる。Photo. 1 からは Hematite 連晶の三方向は Magnetite の {111} trace の三方向と考えるのが最も妥当であり、Hematite の {0001} は元の Magnetite の {111} と平行であるという仮定が成り立つ。これは MACKAY⁶⁾, GLASSER et al⁶⁾ がすでに述べている次の反応

Magnetite{111} \rightarrow Hematite{0001} epitaxy
 に一致するものであり、epitactic reaction の特徴とし

て生成相である Hematite が反応相である Magnetite 上に連晶としてあらわれる事実ともよく一致している。この reaction は Magnetite および Hematite の結晶構造からも酸素のごとき巨大イオンの移動を最少限度にとどめる相変化である。したがって Marcona ペレット中の Hematite 連晶に原鉱石中の Magnetite 結晶が大きく octahedral habit を有しており、また焙焼温度が低かつたのでエネルギー的に最も無理のない Magnetite{111} \rightarrow Hematite{0001} のごとき epitactic reaction を起した結果と考えられる。

4. 還元過程におけるマルコナペレットの特性

Marcona ペレット和歌山第1次試料は学振塊状還元開始後約 40min で著しいガス圧上昇のため以後の測定不能となっている。したがって還元過程におけるペレットの性状を知る目的で Marcona 和歌山第1次試料を用いて、ガス組成をいろいろに変化させて還元過程における強度変化を求めるとともに組織観察をおこなった。得られた結果を Table 1 に示す。比較のために Marcona 第2次、Erie ペレットのデータも併記した。Marcona 第1次ペレットは試料6および9において著しいガス圧の上昇があり異常膨張が見られる。この場合中間段階として CO/CO₂=50/50 すなわち Wüstite 安定域ガス組成での還元過程を経ずに CO/CO₂=100/0 組成のガスで実施した場合に限られている。また Marcona 第1次試料の場合強度は Fe₂O₃ \rightarrow Fe₃O₄ phase transformation の過程で急激に低下しており、Erie に比して著しい。高温加熱顕微鏡 (実験条件: 900°C まで N₂ 気流中, 900°C 恒温で CO/CO₂=10/90 および 30/70) を用いて Fe₂O₃ \rightarrow Fe₃O₄ の段階の直接観察をおこなった結果は N₂ 中加熱過程において約 750°C より前項で述べた Hematite 連晶の {0001} trace に沿って弱線を生じ始め、900°C で弱線は顕著となりしばしば crack を生じる。連晶組織を示さず不規則他形結晶の部分では弱線の発達はほとんど見られない。還元ガス雰囲気下ではこの弱線および crack に沿ってまず還元を開始し、周辺部におよぶ。この場合連晶をしていない Hematite よりも還元速度は急速である。したがって Marcona ペレットにおいてはすでに還元初期において grain の崩壊の傾向があり、しかも還元が急速に進行するので Wüstite phase 安定域のガス組成による還元をおこなわずに CO/CO₂=100/0 の組成ガス中にさらした場合、すなわち試料6, 9の場合には Fe₃O₄ \rightarrow FeO_{max} \rightarrow FeO_{min} \rightarrow Fe の過程においても極めて激しい急速還元のおこなわれることが予想される。異常膨張の少ない第2次試料においては CO/CO₂=50/50 における Wüstite phase の強度が向上しているため、Magnetite phase での強度も第1次試料に比し高かつたことが推定される。

5. 還元後ペレットの顕微鏡下組織における特性

前項ですでに述べたいろいろのガス組成でおこなった Marcona 和歌山第1次の還元後試料のうち最終的に Fe phase 安定域に達せしめた試料6, 8, 9の還元後鏡下組織は、異常膨張を起した試料6, 9においては SCHENCK-SCHULZ⁷⁾ のいわゆる quasi-topochemical reaction の様式を示し、また還元の間過程に CO/CO₂=50/50 による還元を十分行なわしめた試料8において

Table 1. Degradation of pellets during reduction.

Specimen No.	Gas ratio CO/CO ₂ (phase)	Reduction time (min)	Back gas pressure (mmAq)	Reduction (%)	Compression strength n=10 (kg/P)		Abrasion resistance (%)		Magnetic (%)	
					Mean value	Grain dia. (mm)	+3mm	+1mm		
Marcona (1st)	1	N ₂ 100% (Fe ₂ O ₃)	(180)	—	—	178	13.0	95.7	96.0	—
	2	10/90 (Fe ₃ O ₄)	120	0	8.8	16	13.0	47.6	54.6	100
	3	20/80 (Fe ₃ O ₄)	120	0	13.9	11	13.6	49.6	54.8	100
	4	50/50 (FeO)	120	0	27.4	8	13.1	36.0	40.1	14
	5	70/30 (FeO-Fe)	120	0	30.5	8	13.1	36.7	41.1	3.2
	6	100/0 (Fe)	15	1360	35.3	8	12.8	40.2	43.1	77
	7	20/80×1hr+50/50×1hr	120	0	22.4	6	13.5	28.5	32.3	28.5
	8	20/80×1hr+50/50×1hr +100/0×1hr	180	0	86.3	20	12.7	78.4	82.0	100
	9	20/80×2hr+100/0×1/3hr	140	1100	82.9	24	14.5	52.6	61.3	100
	10	H ₂ 100% 15l/min	25	0	70.1	13	14.0	54.0	56.2	100
Marcona (2nd)	11	50/50 (FeO)	120	2	27.7	41	14.6	74.3	74.9	—
Erie	12	N ₂ 100% (Fe ₂ O ₃)	180	—	—	186	11.2	96.2	96.2	—
	13	10/90 (Fe ₃ O ₄)	120	0	8.9	35	11.6	91.3	91.5	100
	14	20/80 (Fe ₃ O ₄)	120	0	12	27	11.7	89.8	90.2	100
	15	50/50 (FeO)	120	0	27	25	12.5	84.6	85.0	4.6
	16	70/30 (FeO-Fe)	120	2	30	3	11.9	85.3	85.5	2.9
	17	100/0 (Fe)	120	0	93	49	11.6	96.7	96.9	100

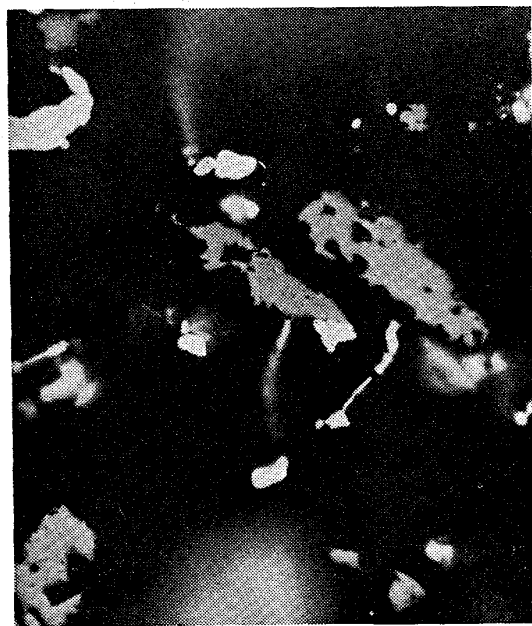
は還元速度の違いの様式を示す。したがって組織の点からも試料6, 9は急速還元のおこなわれたことが推察される。

さらに各種ペレットにつき学振法定温還元後組織を検討すると, quasi-topochemical reaction の様式を示すのは Marcona のみに限られており, しかも和歌山第1次入荷試料において特にはなはだしく, 異常膨張を示す試料ほどの傾向が強い。還元後組織における Marcona ペレットの一特性と言えよう。

6. 還元過程において発生する繊維状鉄

Marcona ペレットが還元過程で異常膨張をおこなった際, 繊維状物質を生ずる場合のあることについてはすでに報告例¹⁾もあるが, 今回の検討によっても異常膨張部分は一見綿状の外観を示し, 透過顕微鏡下の観察によればこの部分はほとんど繊維状物質の aggregates よりなる。膨張試料において最外部の綿状膨張部分よりペレット中心部に向つて三試料を採取しX線回折試験をおこなった結果繊維状物質は主として α -Fe よりなり, 不規則粒状物質の多いペレット中心部は Wüstite が多いことが判明した。

Marcona 和歌山第1次学振還元後ペレットの鏡下組織を Photo. 2 に示す。繊維状 α -Fe が Wüstite 表面より直接生長していることが明らかである。また研磨表面において不規則な形状を示している Metallic Fe の大部分は繊維状の α -Fe の aggregates が薄く拵がつたものである可能性が高い。各種銘柄ペレットの還元後試料についても鏡下観察をおこなったが繊維状 α -Fe の生長の見られるのは Marcona ペレットの場合に限られ, しかも常に SCHENCK-SCHULZ のいわゆる quasi-topochemical reaction を示す組織においてのみ見られる



Reflected light oil immersion $\times 1100$ (4/5)
Photo. 2. Growth of fibrous metallic iron (white part) from wüstite grain (gray part) in Marcona pellet (1st.).

ことが判明した。最も多量の生長の見られるのは Marcona 和歌山第1次を始めとする膨張の特に著しかった初期試料であるが, 最近入荷した第2次和歌山試料においても quasi-topochemical な組織を示す部分では少量の繊維状 α -Fe の生長が観察される。

7. 考 察

以上述べた Marcona ペレットの特異性より異常膨張

の原因を推定すると次のごとくなる

マルコナ鉄山の鉄鉱石は極めて粗粒の octahedral habit を有する magnetite 結晶を主とするのでこれを原料として製造したペレットでは焼成温度低目の焙焼過程では次のごとき epitactic reaction を行なう。



結果として生じる Hematite 連晶において還元初期に主として {0001} trace またはそれに平行な方向に弱線ないし crack を生じるとともにこれらの weak point より急速に還元が進行し、 $Fe_3O_4 \rightarrow FeO_{max} \rightarrow FeO_{min}$ への還元が速かにおこなわれる。このことは還元後組織が quasi-topochemical であることから推定される。

Wüstite → Metallic Fe への還元過程ではガス接触の良好なペレット外周部の Wüstite 表面から Metallic Fe が繊維状に急激に生長し始め、逐次内部の Wüstite におよぶ。したがって生長した繊維状 Fe aggregates の量が多いほど見掛けの膨張は大となつている。

H₂ 還元の場合は繊維状 Fe の生長が全く見られず膨張現象は起らない。また造滓成分の増加した和歌山第 2 次試料では繊維状 Fe の生長は顕微鏡的に観察されるが膨張を起すほどの多量の生成は見られない。これらの試料の還元後の顕微鏡下の状況を模式的に Fig. 1 に示した。第 1 次試料の H₂ 還元後、第 2 次試料の CO 還元後ともに quasi-topochemical reaction form をとらず特に前者は Hematite 連晶の単結晶の単位で還元が進行している。H₂ の場合が CO に比してより微細な間隙に滲透しやすいためと考えられる。第 2 次試料における組織に造滓成分が増加したためこれが Hematite 粒を被覆して連晶における単結晶境界の cracking, parting を防ぎ、さらに還元ガス接触をさまたげて還元速度を遅延させた結果と推定される。

異常膨張に対する焙焼温度の影響は 1300°C 焼成ですでに膨張現象を示さなくなつている。Hematite の鏡下組織としては grain が round となり粒間結合も良好

で、連晶がほとんど認められないので還元過程での膨張は起らないものと考えられる。したがって異常膨張性を有しない Marcona ペレットを製造するためには焼成過程で溶融するような化学組成の造滓成分適当量を含むことも必要であるが、さらに焙焼温度を少なくとも 1300°C 以上とし熱効果により epitactic reaction を防ぐことが一方法と考えられる。

8. 結 言

以上のごとく Marcona ペレット中の Hematite に見られる著しい連晶組織はその還元速度を大にする。異常膨張はこの急速な還元が Wüstite からの急激な繊維状鉄の発生長を促すことによるものであると考えられる。したがって Marcona ペレットの異常膨張現象は終局的には繊維状 Fe の発生に帰せられるが、現在の所その発生原因については明らかではない。また H₂ 還元の際 quasi-topochemical reaction をおこなわない理由についても目下の所詳かでない。この繊維状鉄は根元生長であり生長速度の極めて速い一種の Whisker と考えられるので、発生長の mechanism 追求のためには Wüstite phase および発生する Whisker の結晶学的検討を始めとするさらに詳細な研究が必要である。

文 献

- 1) 日本鋼管提出: 学振第 54 委第 60 回会議資料 No. 806, 1963
- 2) 八幡製鉄提出: 第 22 回製鉄部会資料. 1964
- 3) 北大提出: 学振第 54 委第 61 回会議資料 No. 839, 1964
- 4) 石光, 菅原: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1888
- 5) A. L. MACKAY: Reactivity of Solids, (1961) p. 571
- 6) L. S. GLASSER, F. P. GLASSER and H. F. W. TAYLOR: Quarterly Reviews. Chem. Soc. London, 16 (1962), p. 343
- 7) H. SCHENCK and H. P. SCHULZ: Arch. Eisenhütten., 31 (1960), p. 691

669.162.12:622.341.1

669.162.282

(3) 高炉装入物の還元性状について

富士製鉄, 広畑製鉄所

工博 神原健二郎・工博 宮川 一男

沖川 幸生・○藤田 慶喜

Properties of Blast Furnace Burdens During Reduction.

Dr. Kenjiro KANBARA, Dr. Kazuo MIYAGAWA, Kosei OKIGAWA and Keiki FUJITA.

1. 緒 言

高炉装入物の還元性状が炉況に大きな影響を与えることはよく知られた事実でありいくつかの研究もなされている。特にペレットは焼結鉄, 鉄石に比して炉内通気性が良好で被還元性も大であることと相まって高炉の生産性を向上させることが期待されるが、全面的に使用する前にその性状を詳細に知る必要がある。

本報はペレット, 焼結鉄, 鉄石の還元性状を比較す

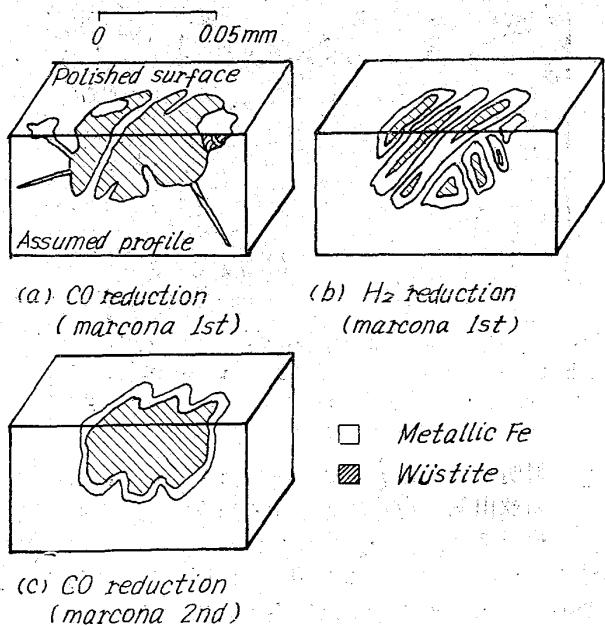


Fig. 1. Schematic microtexture after reduction.