

討2

ペレットの結合組織と還元性状について

神戸製鋼所 中央研究所

○西田礼次郎
小泉 秀雄

1 緒言

塊成鉄の還元性状はペレット、焼結鉄などの種類によって重要視されるものが異なるが、ペレットの場合は還元時において荷重により崩壊あるいは変形を起す、いわゆる還元軟化あるいは荷重軟化と称せられる性状およびふくれ現象が特に問題になる。荷重軟化に関しては主に自溶性ペレットに対して従来多くの研究が行なわれ、塩基度、焼成温度などの製造条件により著しく変化することが知られており、これらは焼成ペレットの結合組織により説明されることも明らかとなっている。一方、ふくれ現象に関しては荷重軟化の場合程、結合組織との関係は明らかにされていないが、塩基度や焼成温度などの条件によるふくれ指数の変化において結合組織と関係を有するものと考えられる現象もみられている。

本報においては、以上述べたペレットの荷重軟化特性およびふくれ指数と被還元性をも含めた還元性状に対して、主に結合組織との関係について検討を行なった。

2 結合組織

石灰配合ペレットを主体とするペレットの結合組織に関しては、すでに焼結速度との関係について報告しているが、そこにおいてペレットの結合組織は写真1に代表例を示すように、ヘマタイト拡散結合、カルシウム・フェライト拡散結合、カルシウム・フェライト溶融結合およびスラグ結合に大別されることが明らかにされている。また、これらの他にヘマタイト拡散結合とスラグ結合の混合組織が考えられる。

ヘマタイト拡散結合は脈石の少ない鉄石あるいは脈石がSiO₂などの酸性成分が主体である場合で、焼成時に融体あるいは化合物の生成がなく、ヘマタイト粒子の接触点において固体拡散により焼結が進行する。石灰配合ペレットでは比較的焼成温度が低い場合は固体反応によりカルシウム・フェライトが生成し、これがbondを形成する要素となる。焼成温度が高い場合はカルシウム・フェライトは溶融し、他の脈石とスラグを形成する。この場合、塩基度によってスラグおよびカルシウム・フェライトが混在することになるが、塩基度が著しく高く、スラグに対してカルシウム・フェライトの割合が多い場合をカルシウム・フェライト溶融結合とした。また、スラグの発生量が少ない場合は、ヘマタイト拡散結合をスラグ結合が補う形となり、実際のペレットにおいてはこのような組織を示す場合が多く存在する。

3 被還元性

一般にペレットは内部に微細な気孔を多く含有しているため被還元性が良好であると知られている。石灰配合ペレットの場合は塩基度、焼成温度などの製造条件による組織の変化が比較的著しいため、一

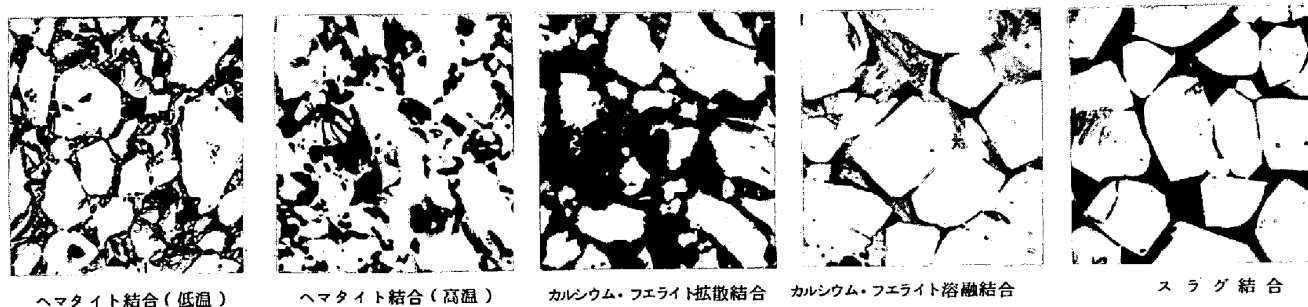


写真1 ペレットの結合組織

義的には決定されないが、一般に塩基度の上昇にともなって被還元性は良好となることが判明している。

このように石灰添加により被還元性が向上する理由として、

(1) カルシウム存在による酸化鉄の被還元性を向上させる効果。 (2) 石灰石の分解による気孔率の増大。の2点が挙げられる。

(1) に関しては単にカルシウム・フェライトの被還元性のみでは説明されず、アルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンのもつ共通した性質であることが知られている。また、(2) に関しては同一石灰添加量においても焼成温度が高くなるにしたがって、カルシウム・フェライトの溶融あるいはスラグの発生が著しくなり、気孔率は低下する。

以上のことがらをペレットの結合組織により区別すると大略 図1 のようなパターンが考えられる。

第1図は数種類の鉱石を原料とし、塩基度(あるいは石灰添加量)および焼成温度の条件を種々変化させて、実験室的に製造したペレットについて行なった還元試験結果をもとに作成したものである。

ヘマタイト結合の場合はその密度あるいは気孔率により広範囲の値を示し、ほぼ全体の中間的な位置にある。スラグ結合の場合は気孔率特に開気孔率の値が低く、組織が極めて密であるため被還元性は悪く、特に低塩基度の場合にそれが著しい。

カルシウム・フェライト拡散結合の場合は気孔率が高く、またカルシウムイオンの効果のため被還元性は最も良好である。

なお、ここに示した還元率の値は、小型装置を使用して測定したものである。測定条件は、試料:ペレット2個、反応管内径=4.2 mm、還元温度=900°C、時間=180 min、ガス組成:CO 30%, N₂ 70%, ガス流量=3 ℓ/min とした。

4 ふくれ指数

ペレットのふくれ現象に関しては、各方面において盛んな研究が行なわれ、種々なることが明らかにされている。その中には繊維状金属鉄生成の発見あるいはマグネタイトとヘマタイトの中間的な不安定状態の問題など重要なことを有しているが、ペレットの製造条件の面からは主につぎの2点が挙げられる。

(1) ふくれ指数は一般に脈石成分が多い程低く、マルコナ鉱のような高品位の鉱石に対してはSiO₂, CaOなどの添加がSwelling防止に有効である。(2) マルコナ鉱のような異常膨張を防止する対策として脈石成分の添加と同時に焼成温度を高くして十分な焼成を行なうことが有効である。

当所におけるSwellingの研究においてもほぼ同様の結果が得られており、特に石灰添加の効果が著しいことが判明しているが、また荷重軟化の場合と同様にCaO/SiO₂ ≒ 0.5において特異な現象が認められている。すなわち 図2 は実験室的に製造したペレットについて、ふくれ指数測定結果の1例を示すものであるが、これにより石灰添加の影響を知ることができる。図2 は脈石成分の異なったA, B 2種類の鉱石について示してあるが、塩基度が1以上に上昇すると、どちらの場合もそれにともなってふくれ指数の値が低下しているのに対し、塩基度=0.5では石灰無添加よりふくれ指数の値が低下する場合と逆に上昇して極大値を示す場合が存在する。塩基度=0.5において極大値を示す条件としてはA鉱では焼成温度の低い場合、B鉱では高い場合となっていることが 図2 からわかる。

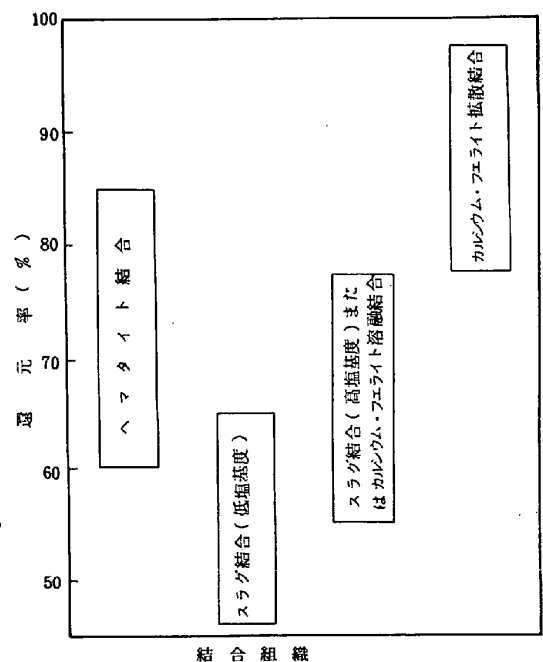


図1 ペレットの結合組織と被還元性

一方、両ペレットの結合組成はA 鈹ではSiO₂ 量が高いため 1200°C という比較的低温においてすでに若干のスラグ相を生成しているのに対して、SiO₂ 量の低いB 鈹では 1300°C という比較的高温において始めてスラグの生成が認められている。

以上の事柄を考慮すると、ふくれ指数における塩基度 = 0.5 の特異現象も荷重軟化の場合と同様にスラグ相がその原因となっているものと推察されるが、詳しいことはいまだ不明で、今後の検討が必要とされる。

つぎに異常膨張を示す性質を有する C 鈹に対して、石灰添加の効果を検討した実験結果の一部を図 3 に示したが、石灰添加によるふくれ指数の低下が極めて著しいことがわかる。

このような石灰添加によるふくれ指数低下の原因についても検討を行っており、単に石灰添加によるペレットの結合強化のみではなく、本質的に Swelling を防止するはたらきを有していることが判明している。

5 荷重軟化特性

荷重軟化特性に関しては従来の研究結果を総括^{3,4)}することにより、大略つぎのことがいえる。

(1) 酸性ペレット(普通ペレット)は一般に荷重軟化特性が劣っており、焼成温度を高くすることにより向上をはかることは可能であるが、その程度は比較的小さい。

(2) 石灰配合ペレットの場合は、焼成温度が低いなどの原因により、焼結が不十分の場合は酸性ペレット同様荷重軟化特性に劣っているが、焼結が十分に行なわれた場合は極めて良好となる。なお、この場合塩基度により状況が異なるが、この点については後に述べる。

以上の結果を結合組織と関連させて考えると、図 4 のようなパターンが考えられる。すなわち、

(1) 酸性ペレットの場合はヘマタイト拡散結合が主体をなしているが、これは還元されることにより脆弱なウスタイト相および多孔質な金属鉄相に変り、これらが高温において荷重による崩壊あるいは変形を起すため、一般に荷重軟化特性に劣っている。焼成温度を高めることにより還元前のヘマタイトが緻密となり、したがって還元時の組織もち密となるため荷重軟化特性は改善されるが、つぎに述べる石灰配合ペレットの場合のような結合組織の変化がないため効果は比較的小さい。

(2) 石灰配合ペレットの場合、焼成温度が低いとカルシウム・フェライトは固体拡散結合の状態にあるため多孔質で、還元時においてヘマタイト結合同様荷重軟化を起しやすい。焼成温度が高いとカルシウム・フェライトは一度熔融した状態あるいは他の脈石とスラグを形成した状態にあり、これらはそれ自身非常に緻密であると同時に還元による変化をあまり受けない。

したがって、これらがペレット中に均一に分散している場合はペレット

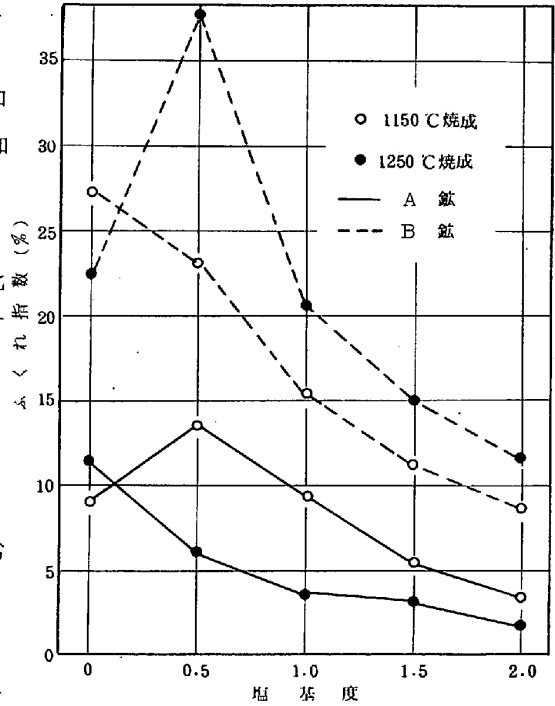


図 2 A 鈹およびB 鈹ペレットのふくれ指数と塩基度との関係

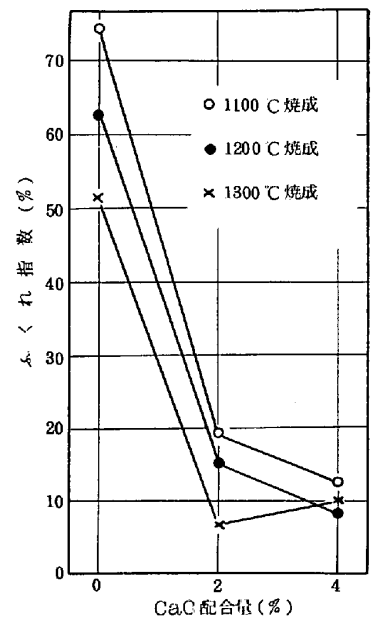


図 3 C 鈹ペレットのふくれ指数と石灰配合量との関係

の還元時の強度を高めるはたらきをするため荷重軟化特性が極めて良好となる。

しかし、その後、高温で十分焼成されスラグ結合を有する石灰配合ペレットでも荷重軟化特性に著しく劣るものの存在も認められるようになった。これは塩基度 ≈ 0.5 において著るしいこと。また約1.0以下の場合はそのような傾向を有する可能性が考えられることが明らかにされるに至った。このような低塩基度における特質を示す原因については後にも述べるが、スラグが非品質化しやすく、スラグ自身の荷重軟化温度が低いことが明らかにされている。

6 考察

荷重軟化特性について考える場合、主体をなすヘマタイト相およびスラグ相に分け、つねに両者を考慮する必要があるが、スラグ相のみに着目して検討し、つぎのような結果が得られている。すなわち化学試薬を用い、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-AC}_2\text{O}_3$ 系および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の各種組成を有する人工スラグを合成し、これらに対し、荷重 2Kg/cm^2 で荷重軟化温度を測定した結果、どちらの系の場合も $\text{CaO/SiO}_2 \approx 0.5$ において荷重軟化温度が極めて低いことが明らかになった。また、スラグの合成における冷却速度を変え、結晶状態について調べたところ $\text{CaO/SiO}_2 \approx 0.5$ においては極めて非晶質化しやすいことが判明し、低塩基度のペレットのもつ特質について解明することができた。

つぎに荷重軟化特性と被還元性との関係について図1および図4とから考えると、ヘマタイトおよびカルシウム・フェライト拡散結合の場合は被還元性は良好であるが、荷重軟化特性は劣っている。スラグ結合の低塩基度の場合は両特性値とも最も悪い。したがって、この場合常温の圧潰強度に関しては高い値が得られることが知られているが、還元性状に劣り、高炉装入物として好ましくないことがわかる。還元性状に最も優れている組織はスラグ結合の高塩基度の場合であり、被還元性や実際のペレット工場の操業を考慮するとスラグ相の生成を適量に抑制することが必要であるといえる。

7 結言

石灰配合ペレットの還元性状として、被還元性、ふくれ指数および荷重軟化特性をとり挙げ、常温における結合組織との関係について従来の試験結果をもとに考察を行なった。その結果、ペレットの還元性状に対して石灰の添加が有効であるが、塩基度や焼成温度などの製造条件にともなって変化する結合組織により異なった結果を示すことが明らかにされた。

参考文献

- 1) 国井, 西田, 小泉, 金本: 鉄と鋼 55(1969)3, p. 317
- 2) 西田, 小泉, 金本: 鉄鋼協会第81回講演大会に発表予定
- 3) 藤井, 田村, 田口, 西田: 鉄と鋼 54(1968) 12, p. 1241
- 4) 西田, 小泉, 土屋, 金本: 鉄鋼協会第81回講演大会に発表予定
- 5) 西田, 小泉, 中川: 鉄鋼協会第81回講演大会に発表予定

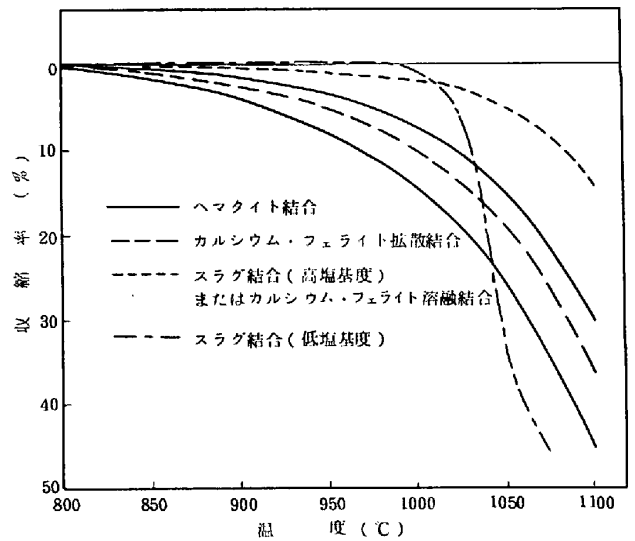


図4 ペレットの結合組織と荷重軟化特性