



焼結反応からみた焼結鉍の組織と品質

佐々木 稔*・肥田 行博*²

Consideration on the Properties of Sinter from the Point of Sintering Reaction

Minoru SASAKI and Yukihiko HIDA

1. はじめに

鉄鋼業における省エネルギーは着々と成果を挙げつつあるが、その中で高炉の安定操業と一層の燃料比低減が求められている。いうまでもなく焼結鉍は高炉の主要装入物であるが、その品質が高炉の安定した出銑の要になることが最近広く認識されるに到り、焼結反応に対する関心が、製銑にとどまらず他の分野の技術者にも強く持たれるようになった。

焼結の研究者、技術者は数年前 SO_x 、 NO_x などに關する環境対策の研究が一段落すると、原料粉鉍石の粒化や焼結過程での融液生成反応などの本来の基礎的課題、ならびに低 SiO_2 、低 FeO 焼結鉍製造技術開発などの応用的課題に取り組んできた。その成果は鉄鋼協会の講演大会や製銑部会に数多く発表され、焼結研究はここ十年來かつて見られなかつたような活気を呈している。

焼結鉍の品質は鉍物組織と密接な関係がある。その理解にはかなり高度な専門的知識が必要であるため、生産現場の広汎な技術者に活用されるには到っていない。しかし最近の画像処理システムの進歩は、組織定量装置の著しい発達を促がし、現場のスタッフが容易に利用できるものになりつつある。こうした面でも焼結鉍の鉍物組織とその基礎となる焼結反応の深い理解は必要になってきている。

本稿においては、最近の新しい研究成果にもとづき、焼結反応、鉍物組織ならびに品質の相互の関係を、焼結プロセスに關心を持つ一般の技術者にも理解できるように平易に解説し、また焼結関係者には今後の研究課題が明確になるよう重点をおいて説明した。なお、従來ある総説論文^{1)~4)}は十分に参考させていただいたが、これらの中に引用されている文献は、本稿では紙数の都合上省略した。

2. 焼結プロセスにおける最近の進歩

現行プロセスを模式化して示すと図1のごとくである。

焼結原料は平均粒度 1.0~2.5 mm の鉄鉍石、成品とならなかつた細粒焼結鉍である返鉍、石灰石粉、珪石や蛇紋岩の粉、ならびに粉コークスで、これらはよく混合したのち、6% 前後の水分になるよう水を添加してミキサー内で粒化される。粒化物は“擬似粒子”と呼ばれ、図1に構造を模式化して示すように、およそ 1 mm 以上の粗粒子を核にして周囲に微粉が付着している。1~0.5 mm を焼結関係者は中間粒子と呼ぶが、通常のミキサーではこの粒度範囲のものは粒化しないことが多い。

擬似粒化された原料は焼結機パレット内に装入されるが、充てん高さは 500 mm 前後が普通である。パレット下から吸引され、導入空気によつて原料中のコークスが燃焼する。その燃焼熱で反応と溶融が微粉の部分から始まる。生成した融液を介して焼結が進み、塊成化が行われる。焼結塊は焼結機系外で冷却され、高炉装入原料として望ましい 5~50 mm に破碎、整粒される。これが成品と呼ばれるもので、成品の歩留りは普通 70% 前後である。残りの粉が返鉍で、原料処理工程に戻される。

最近の焼結鉍の化学組成は CaO/SiO_2 が 1.4~1.8 であり、一方 SiO_2 と FeO は 5~6% と大幅に低下して、とくに FeO は 4% 台の操業例もみられる。コークス配合量は 3% 前後で、コークス原単位が 40 kg-コークス/t-成品焼結鉍を切る場合が増えつつある。

焼結層内は図1のごとく(1)湿潤帯、(2)焼結反応帯、(3)焼結完了帯に大別できる。焼結反応帯を拡大して図2に示したが、原料の乾燥から焼結完了まで 70 mm 前後の厚さであり、この間の反応時間はわずか 3 min 程度にすぎない。焼結反応の進行方向である下層から上層へと化学変化を追つてみると、まず FeO の上昇域があつて還元帯と呼ばれているが、 CO ガスによつてヘマタイトの還元が行われるゾーンである。このあと融液が生成して塊成化が進むが、この間融液が関与して新たな固相の生成も行われる。さらに高温域に入ると、いつたん生成した固相の分解やヘマタイトの熱解離が起こる。焼結の機構は複雑であり、反応の制御はなかなか難しいことが理解されるであろう。

昭和 56 年 11 月 12 日受付 (Received Nov. 12, 1981) (依頼解説)

* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida, Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

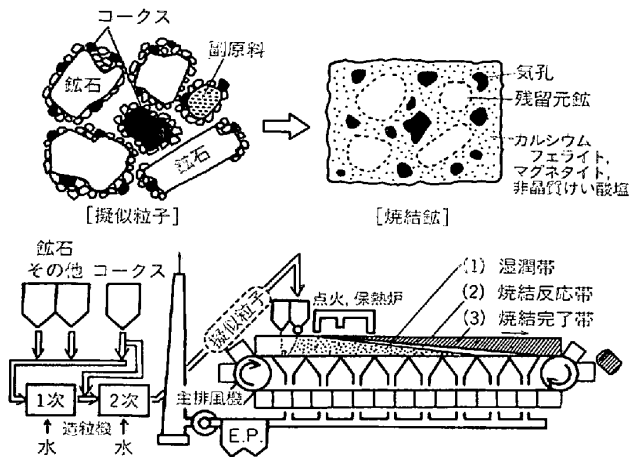
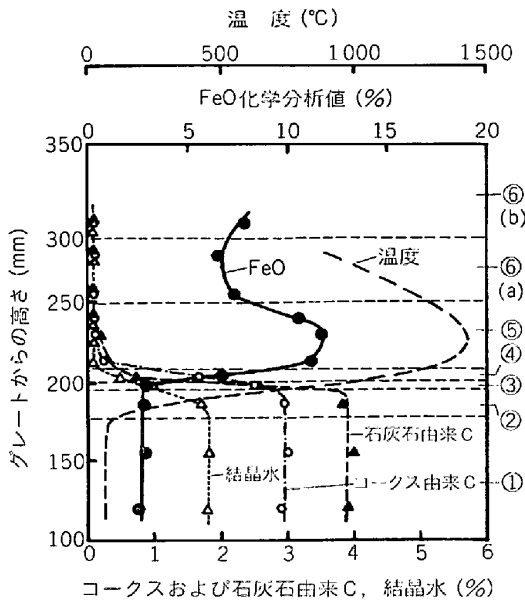


図 1 焼結鉄製造工程の概要



①湿潤帯, ②乾燥帯, ③煅焼帯, ④還元帯
⑤溶融帯, ⑥焼結完了帯((a)強固, (b)脆弱)

図 2 焼結層内の温度分布と化学組成分布 (焼結鍋 N₂ 冷却中断試料)⁵⁾

焼結技術の最近の進歩は省エネルギーを軸として行われている。その第一は高層厚化で、上層で発生した熱が順次下層に蓄積することに着目して投入熱量の低減を計るものである。対策のポイントは通気性の改善で、そのために生石灰、消石灰などのバインダーを添加して¹⁾ 焼結原料の擬似粒化を進めるとともに、焼結ベッドの乾燥帯で水分(擬似粒子の付着粉の結合水になつている)がなくなつても擬似粒子構造が安定される⁷⁾ ようにしている。また湿潤帯での過剰な凝縮水分を減少させるために、点火前に 300°C 前後の熱風を吸引する予熱焼結法が開発され、実用化されている⁸⁾。さらに焼結ベッド下層での相対的に過剰な熱の蓄積を減らす目的で、擬似粒化した原料をパレットに装入する際に下層のコークスを少なくするような偏析装入⁹⁾ や 2 段装入¹⁰⁾ も一部で実施

されている。

これらの対策と合わせて重要なのは粉鉱石中の核と粉の割合、核となる鉱石銘柄の調整などの管理である。核粒子の大きなものが未溶融で残る(残留元鉱と呼ばれる)からこそ焼結帯の通気が保たれるのである。このような核粒子が全くない場合は焼結帯での擬似粒子間の空隙はつぶれてしまい、通気阻害をひき起こす。

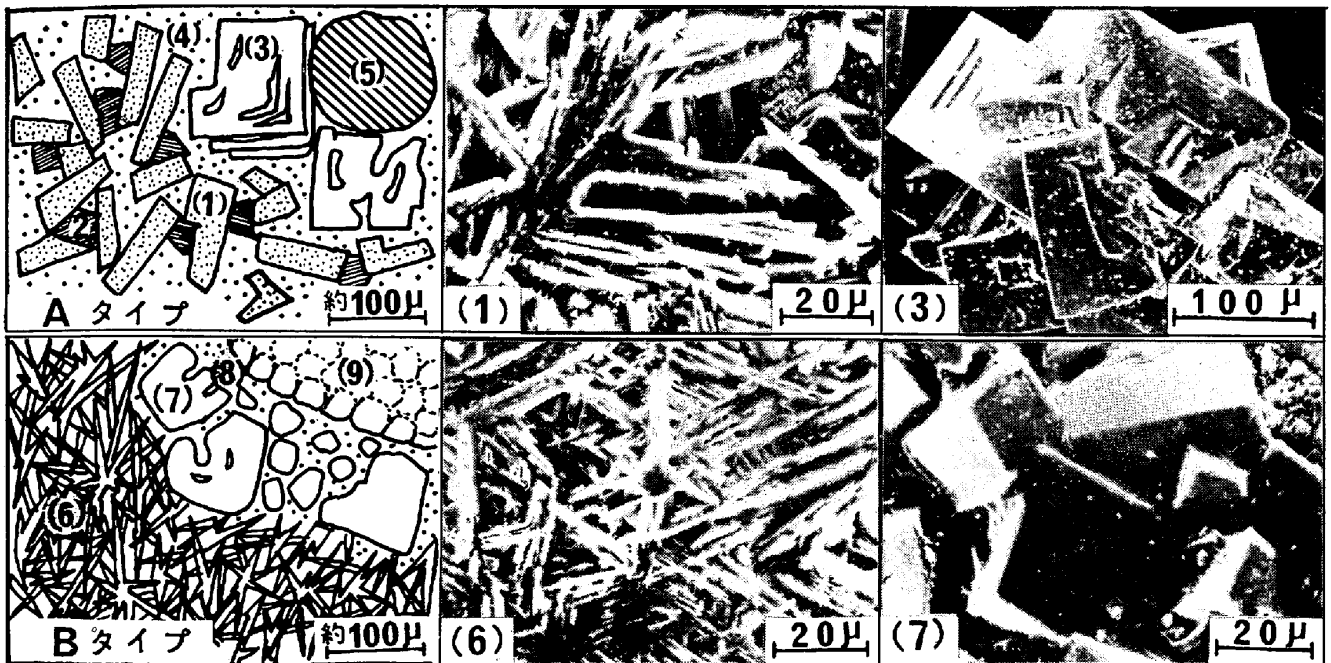
焼結技術開発の最近の方向は、省エネルギーと合わせて品質の向上を計るものであり、それは低温焼結法と結びついた鉱物組織の改善である。最高到達温度の抑制²⁾⁶⁾ と高温域保持時間の延長⁹⁾、珪石や蛇紋岩等の副原料の微粉砕⁵⁾ がこの線上にある技術と考えられる。

3. 省エネルギーに伴う鉱物組織の変化

原料の事前処理が進んで均質化した最近の焼結鉄では、主要鉱物相はヘマタイト、マグネタイト、カルシウムフェライト、非晶質けい酸塩の4種にすぎないが、組織と品質の関係を検討するためにはこれらに気孔とき裂の構造的要因を付け加えなければならない。著者らは写真1に示すように、組織をA、Bの2つに大別して調べるようにしている。コークス原単位が 50~60 kg/t とまだ高かつた時期にはAタイプの組織が多く観察された。それが 40 kg/t 近くまで下がってきた最近の焼結鉄ではBタイプが主要な組織である。

Aタイプの組織では、カルシウムフェライトはマグネタイトと共存し、長柱状である。周囲は比較的多量の非晶質けい酸塩で取り囲まれており、微細空孔の少ないのが特徴的である。この組織にあるマグネタイトは多成分系で、Al₂O₃、TiO₂、MgO 分を含んでいる。非晶質けい酸塩は、通常の焼結鉄中では CaO/SiO₂ が 1.0~1.2、FeO が 10~15% の範囲にあつて、大きな変動はない。大きな空孔の近傍には“骸晶状菱形”のヘマタイトが生成していることが多く、Al₂O₃ や TiO₂ 分を含有する多成分系の大きな結晶になつている。この種のヘマタイトは多成分系のマグネタイトが降温過程で転移してできたものであり、還元の初期に粉化の引き金になることで知られている。焼結ベッド下層の焼結鉄中には通常Aタイプの組織が多く観察される。この結果から、下層では最高温度が高く、冷却速度は緩やかであつたことが推察される。

Bタイプの組織はエネルギー原単位が低く、成品のFeOも低い焼結鉄で支配的である。この種の焼結鉄は被還元性の高いことが、多くの報告の中で指摘されている。カルシウムフェライトを走査型電子顕微鏡で観察すると、微細な針状結晶が密に発達していて、その間隙にはスラグ状物質は少なく、微小な空隙となつている。これが高被還元性の原因と考えられる。このカルシウムフェライトは針状カルシウムフェライトと呼ばれることが多い。この組織に“骸晶状菱形”のヘマタイトは見られ



(1) 柱状カルシウムフェライト (2) マグネタイト (3) “骸晶状菱形”ヘマタイト (4) 非晶質けい酸塩
 (5) 気孔 (6) 針状カルシウムフェライト (7) 粒成長したヘマタイト (8) 非晶質けい酸塩 (9) 残留元鉍
 写真 1 焼結鉍の代表的な鉍物組織(模式図)と主要鉍物相の走査電顕像

ず、残留元鉍がその周りにヘマタイトの小結晶群を伴って存在する。後者は元鉍の表層部の結晶粒界がスラグ融液で破断されて形成したものであり、融液からの晶出物ではない。結晶群の中には菱形の中程度の大きさに粒成長したものもあり、 Al_2O_3 分を含有している。

4. 焼結鉍の鉍物組織と品質の関連性

焼結鉍は高炉に使用する原料として理想的な水準にかなり近づいているといえる。しかしながら、 CO や H_2 ガスによる還元性(被還元性)を高める場合、しばしば還元過程での強度(耐還元粉化性)を犠牲にして行われることに見られるように、現在の品質レベルは各性状値の微妙なバランスの上に管理されている。いま一段の品質改善を計るには、焼結鉍の物理的、化学的性状を基礎的に検討することが望まれる。本章では冷間強度、耐還元粉化性ならびに被還元性について問題点を解説してみたい。

4.1 冷間強度

高炉内では 5 mm 以下の粉が増加すると通気が不良となり、ガス流による浮力が大きくなっていわゆる棚、吹き抜けなどの降下異常をひき起こす。高炉に装入する直前で焼結鉍はもう一度篩にかけられ粉が除かれるが、装入の過程で落下と転動がくり返されるので、機械的強度の弱い焼結鉍からはふたたび粉が発生する。この機械的強度はシャッター試験による“落下強度”、あるいはタンブラー試験による“回転強度”として評価されている。

焼結鉍は多孔質の脆性体であるが、内部に多くのき裂を有する。したがって破壊の程度は、焼結鉍がき裂を伝

播しやすい構造かどうかで決まる。大きな空孔の多い焼結鉍は上述の試験法で高い粉率を示す。それが少ない場合は、焼結鉍の連続したマトリックスである非晶質けい酸塩中に、ヘマタイト、マグネタイト、カルシウムフェライトがどのような粒度と形状で分散しているかで強度は支配される。しかしこれは焼結が十分に進み、いずれの分散相もマトリックスの非晶質けい酸塩によく固着している場合にいえることで、実際は非常に短時間の焼結であるために、分散粒子の周りにスラグ融液はよくまわらず、冷却後に残留元鉍が周囲のマトリックスと十分に固着していないことがある。固着が弱ければこうした個所はき裂が伝播しやすいであろう。

強度と連続相の非晶質けい酸塩の含有量との関係を調べるために、その化学組成に相当するスラグを合成し、

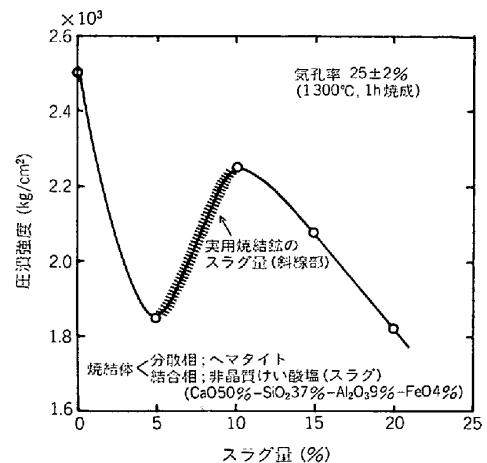


図 3 焼結体の強度と分散相/結合相比の関係

高品位赤鉄鉱の破碎粉と混合、タブレット成型を行い、焼成して圧潰強度を測定した。図3に結果を示す。焼成体の気孔率は25%前後のものを選んである。圧潰強度はスラグ量の増加に伴って単純に低下するのではなく、5~10%の範囲では上昇に転じている。これは分散相のヘマタイト粒子の粒間距離が長くなつて強度が低下する要因に対し、粒子とスラグの結合ネック部が太くなり強度を高める効果が大きくなるためと考えられる。実用の焼結鉱では全SiO₂の40~60%が非晶質けい酸塩の形態であり²⁾、他方非晶質けい酸塩中のSiO₂含有量はEPMA分析の結果から30~40%であることが知られている。焼結鉱のSiO₂が5~6%のときには、非晶質けい酸塩量は5~12%で、これはちょうど図3の曲線の斜線部、すなわちスラグ量の増加とともに強度が上昇する領域に入っている。

以上の結果からわかるように、冷間強度を向上させるには、き裂と大きな空孔を少なくし、分散粒子（とくに残留元鉱）とスラグ（固化後は非晶質けい酸塩）の結合ネック部を太くする必要がある。したがって、供給熱量低減に向かう今日の条件下では、まず焼結過程で擬似粒子を崩解させないことであり、ついでSiO₂副原料の微細化や焼結反応有効時間（化学反応を伴う液相焼結が進む時間）を長くするなどの対策をとって、結合に寄与するスラグを増し、分散粒子間によくまわすことがポイントと考えられる。

4.2 耐還元粉化性

焼結鉱は高炉内の400~700°Cの温度域で粉化し、装入物の降下異常をひき起こす場合がある。粉化は500°C近傍で最大となり、CO濃度が高いほど、また滞留時間が長いほど進行する。還元粉化性を評価するために鉄鋼各社で統一の試験法が定められており、還元後に羽根付の回転ドラムに装入して回転し、3mm以下の粉発生量を百分率で表して、還元粉化指数(RDI)と呼んでいる。試験条件は高炉内での粉化の条件に比べて、はるかに苛酷なものである。したがって求められた指数値は、高炉内での焼結鉱の実際の粉化率を示すのではなく、一種の危険率を表しており、炉内の還元粉化域に長時間滞留するようなことがあつた場合の粉化の程度を意味するのである。

還元粉化の機構については数多くの研究があるが、還元粉化の引き金になるヘマタイトは次のように考えられている。高温域でAl₂O₃、TiO₂、MnOなどを吸収したマグネタイトが、冷却過程でヘマタイトに転移する際に、これらの成分を含有したまま大結晶に成長し、しかも結晶の外形が該晶状菱形でスラグを内包するという特異な形状を有するヘマタイトである。これに対して最近、き裂の発生原因がヘマタイトがスラグを内包した構造にあるという報告がなされた¹¹⁾。この機構が正しければ、転移した2次ヘマタイトだけでなく、たとえば残留

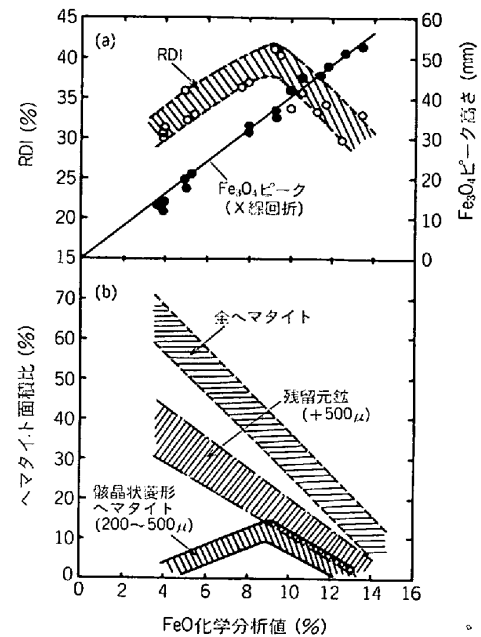


図4 FeOとRDIならびに鉱物相の関係(鍋実験)¹²⁾

元鉱の周りで粒成長し、スラグを内部に残したヘマタイトの大結晶も粉化を引き起こすことになり、その成長を抑制する対策もとらなければならない。この種のヘマタイトの還元挙動は今後慎重に検討する必要がある。

従来のSiO₂レベルの高い焼結鉱では、FeOの高いほど、したがってマグネタイトが多いほど還元粉化の引き金になる2次ヘマタイトは少なく、粉化指数も低値を示した。ところが省エネルギー対策が進む中でFeOの減少に伴い、あるFeO値（この値は塩基度やAl₂O₃量などによつて違っている）を境に粉化指数が上昇から低下に転ずる傾向が現れるようになった。鍋試験結果の1例¹²⁾を示すと、図4-(a)のようである。粉化指数値低下の原因は、投入熱量の低減によつて2次ヘマタイトの生成母体であるマグネタイトの生成が抑制されるためである。図4-(b)は同じ焼結鉱の組織定量結果である。ここでは200~500μの粗粒ヘマタイトを問題の2次ヘマタイトと見なして分析している。この分析値は上述の考察の妥当性を裏付けるものと思われる。

耐還元粉化性の向上に当たっては、指数値の内容を十分に把握しておく必要がある。指数値は550°C還元後の回転強度を示すものであり、多成分系の2次ヘマタイトに起因する狭義の還元粉化のほか、還元前にあつたき裂やマトリックスと分散相の結合強度などの機械的強度因子によつても影響される。投入熱量の少ない低FeO焼結鉱では、還元粉化指数値を改善するのに冷間強度を確保することはぜひとも必要である。

4.3 被還元性

被還元性については、高炉の機能から700~1000°Cの熱保存帯と1200~1400°Cの融着帯の2つのゾーン

で考えなければならぬ。前者における被還元性が改善されれば、還元ガスの利用率（炉頂ガスの $\text{CO}_2/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ ）は向上し、コークス比を下げるができる。その評価のために 900°C で CO 、 N_2 混合ガスによる還元を行う方法が JIS で定められており、結果は JIS 還元率と呼び慣らわされている。

焼結鉍は $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ で溶鉄とスラグに分離し始め、コークス層内を滴下する。滴下スラグ中の FeO 含有量が高いと、急速に還元が進むので炉床部の熱を一時に奪うことになり、操業上のトラブルをひき起こしかねない。燃料比が理論限界値近くまで低下し、炉床部に熱的余裕の少ない現在の高炉操業では、滴下スラグ中の FeO を低く保つ意義はきわめて大きい。焼結鉍ではペレットと違って気孔が大きく、かつ低融点スラグのしみ出しがほとんどないので、還元ガスは粒子内部にまでよく拡散し、スラグは十分に低 FeO になってから分離、滴下する。したがって JIS 還元率の高いものは、 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度域でも被還元性はよいと考えられる。

焼結鉍の被還元性は一般に気孔が多いほど高くなるが、鉍物組織の影響も大きい。マグネタイトと非晶質けい酸塩中 FeO 分の被還元性はヘマタイトに比して著しく劣るので、焼結鉍中全 FeO 量と JIS 還元率とは強い相関がある。そのため生産現場では、従来成品焼結鉍の $\text{FeO}\%$ をもとに被還元性の推定を行ってきた。

しかしながら焼結鉍中の FeO は最近では $4\sim 5\%$ まで下がっており、ほぼ限界レベルに達している。この面からの被還元性向上はもはや困難である。これに対して組織定量法による解析結果は、新しい打開の途をさし示している。図 5 には気孔量（ 500μ 以下）と JIS 還元率の関係を示した¹³⁾。気孔量はカルシウムフェライト量で層別してある。微小空孔とカルシウムフェライトを増やして被還元性を向上させることができる。

さらにカルシウムフェライトについては、著者らはその形態によつて被還元性に差のあることを見出した¹⁴⁾。 N_2 ガスで冷却した高炉の塊状帯で採取した焼結鉍を調査した結果、同じ粒状試料の中で針状のカルシウムフェライトが集まった部分ではかなり還元が進んで金属鉄が多く生成しているのに対し、柱状の部分ではそれがほと

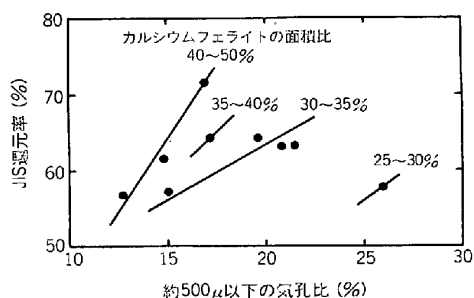
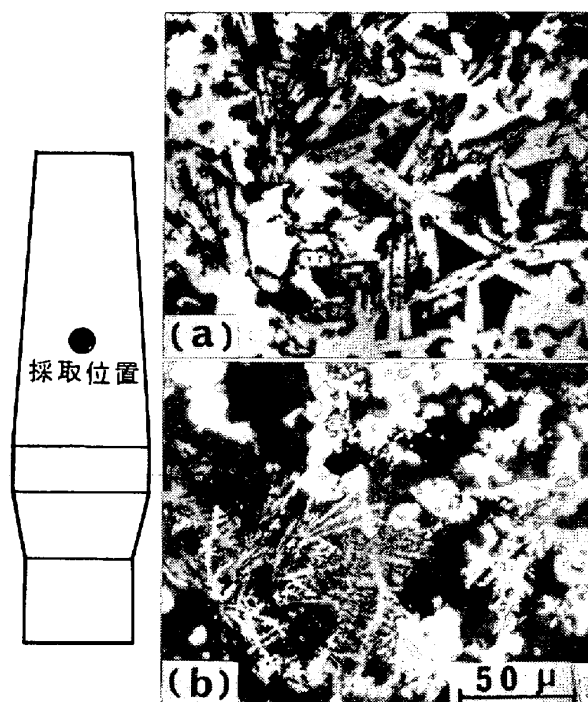


図 5 焼結鉍の被還元性におよぼすカルシウムフェライトと気孔率の影響¹³⁾



(a)柱状CF部 (b)針状CF部(白色:金屈鉄)

写真 2 カルシウムフェライトの高炉内での還元状況¹⁴⁾

んど認められなかつた。その一例を写真 2 に示す。また同じ調査の中で、残留元鉍にも銘柄によつて還元の進行度に違いがあるのが観察された。これは鉍石の気孔率に関係していると考えられた¹⁴⁾。

低 FeO 焼結鉍の被還元性は、気孔構造と鉍物組織の改善によつて向上する余地はまだ十分にあると思われる。

5. 焼結反応からみた品質改善の方向

鉍物組織の改善には焼結反応の理解が必要であるが、この焼結反応はまだ解明されていない点が多い。その理由は内装コークスの燃焼からくる焼結プロセス独得のヒートパターンと雰囲気ガス組成の急速な変化を、机上実験で再現するのがむずかしいためである。しかし鍋試験では一挙に多量の N_2 ガスを流して焼結状態を凍結する試み⁵⁾ がなされたり、複雑組成の鉍物であるカルシウムフェライトについて結晶学的研究¹⁵⁾ が行われるなど、焼結反応の解明を助ける実験結果が新たに蓄積されつつある。以下には現在の知識から推定される焼結反応について述べ、品質改善の基礎となる事項を説明する。

5.1 ヘマタイトのマグネタイト化

前掲の図 2 に N_2 冷却鍋試験試料の深さ方向の FeO 量変化が示されているが、焼結前の 3% から最高 13% まで増加している。これは全 Fe 分のおよそ 4 割がマグネタイト化（ウスタイトも少量ある）したことになる。純粋なヘマタイトの熱解離温度は約 1390°C で、焼結過程では O_2 分圧の低下を考えれば 1350°C 前後である

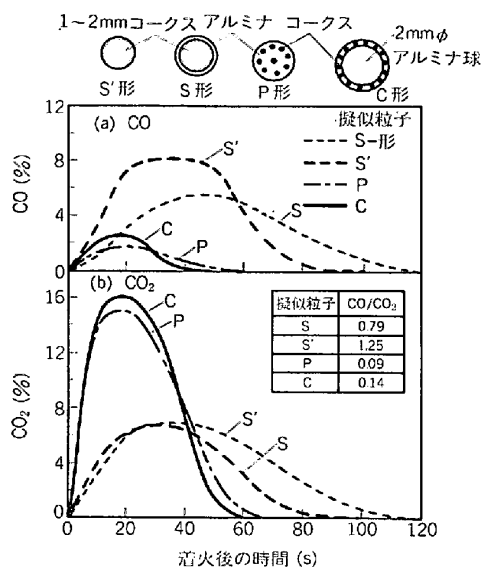


図 6 排ガス組成時間的変化のモデル化擬似粒子による比較 (コークス量: 0.06g/cm³-bed)¹⁶⁾

う。図 2 の結果は 1250°C で FeO が 10% に近く上昇しているので熱解離ではなく明らかに還元によるものである。この可能性をコークス燃焼実験の結果から検討してみる。

図 6 はコークスとアルミナの粗粒ならびに微粉を混合、造粒してつくった、モデル化擬似粒子の固定層による燃焼実験結果である¹⁶⁾。ここで S 形はコークスを核、アルミナを付着粉とする構造、P 形は両者の微粉から成る無核の構造、C 形は両者の混合微粉がアルミナの粗粒に付着した構造である。S' 形は付着粉のない裸のコークス粗粒である。モデル化擬似粒子は 50mm の厚さに充てんし、通常の焼結条件に合わせて燃焼させ、排ガス組成を連続的に測定した。実際の焼結原料では S' のコークスは存在しない。S, P, C 形の量比は、通常の事前処理条件の下では大体 70 : 5 : 25 である。図 6 の結果にもとづけば、燃焼生成ガスの CO/CO₂ は 0.6 程度と推定される。そこでコークス配合量を 3% とし、発生した CO の 8 割が酸化鉄の還元消費されたとすれば、FeO の増加分は 9% になる。これは図 2 の結果にほぼ一致し、焼結過程での還元帯の形成は理論的にも妥当といえる。FeO の生成を抑制するためには、コークス配合量と最高到達温度をできるだけ低く抑えたとともに、コークスの粒度と賦存状態を改善することが必要と考えられる¹⁾。

5.2 融液の発生と最終スラグ組成

図 7 は 2% Al₂O₃ 面上の 1300°C におけるメルト領域を、CaO-Fe₂O₃-SiO₂ 系状態図に描いたものである¹⁷⁾。この中の斜線部は CaO-Fe₂O₃-SiO₂ 系の 1300°C のメルト域であり、タイプ①、②はそれぞれカルシウムフェライト系融液、けい酸塩系融液という分類⁴⁾を表している。

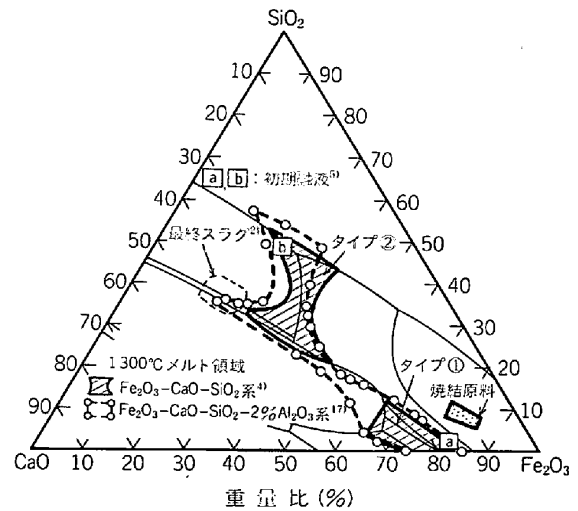


図 7 1300°C メルト領域ならびに焼結層初期融液と最終凝固スラグの組成

る。前述の N₂ 冷却法で初期融液が生成したと思われる微細カルシウムフェライト生成箇所と石英粒子近傍部の EPMA 分析値⁵⁾の主要成分比を、それぞれ [a], [b] で示した。前者は①、後者は②の範囲に入っている。組織的には [a] で代表される箇所が多いと報告されている。CaO-Fe₂O₃-SiO₂ 系状態図からはタイプ①と②の融液が同化するためには高い温度が必要だという考えがあるが⁴⁾、実際の焼結ではそれほど高温を経なくても、けい酸塩系融液が全体的に生成したことを推定させるような組織になる。これを説明するために、タイプ①の融液がヘマタイトを析出させながら SiO₂ 分を溶解して行くという別の機構が提案されている¹⁸⁾。

ところで焼結鉱中の非晶質けい酸塩は、発生した融液から初晶鉱物(結晶質)を析出したあとの残液が、急冷され結晶化しないまま固化したものである。この相の化学組成は、カルシウムフェライトの近傍にある場合(前述の説ではタイプ①の融液に由来する)も、またヘマタイトあるいはマグネタイトの近傍の場合(同様にタイプ②の融液に由来)でもほとんど同じであり、図 7 の状態図上に示すと点線で丸く囲った小さな領域に集まる(非晶質けい酸塩中の Fe 分は便宜上 Fe₂O₃ に換算した)²⁾。この組成領域は上述の説でいうヘマタイト晶出域からは非常に遠く離れていて、理論的に説明することはむずかしい。

現在わが国で使用されている鉄鉱石中の含 Al₂O₃ 鉱物は、カオリナイトやセリナイトのような粘土鉱物であり、その熱分解物は焼結層の還元帯、中でもとくに燃焼コークス粒子の近傍では、発生した FeO-SiO₂ 系の融液に急速に溶解すると考えられる。この Al₂O₃ を含んだ融液とカルシウムフェライトとの生成を合わせて検討することにより、焼結の基本反応は解明されると思われる。

5.3 カルシウムフェライトの生成

焼結鉱中のカルシウムフェライトは、EPMA で分析するとそれぞれ数%の Al_2O_3 と SiO_2 が定量される。顕微鏡下で摘出してX線回折を行った結果では Phillipらの報告する $CaO \cdot 2Fe_2O_3$ の回折線に一致し、構造と組成の関係が不明のまま問題として残されてきた。最近行われた結晶化学的研究は、焼結やペレットに現れるカルシウムフェライトは $CaO \cdot 3(Fe, Al)_2O_3 - (Ca, Mg)O \cdot SiO_2$ 固溶体で、シリケートの固溶には前者のフェライトに Al_2O_3 分の含有が必要であることを明らかにした¹⁵⁾。 $(Ca, Mg)O \cdot SiO_2$ の固溶範囲は 12~25 mol% で、この範囲では同一の結晶構造をとると述べている。

カルシウムフェライトの生成を Al_2O_3 の入らない $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$ 系で考えると、焼結プロセスの条件下では、生成範囲は非常に狭くなる。図 8¹⁹⁾において、実用の塩基度 1.4~1.8 の間では、生成温度域はおよそ 1180~1230°C である。ところが Al_2O_3 分が加わる

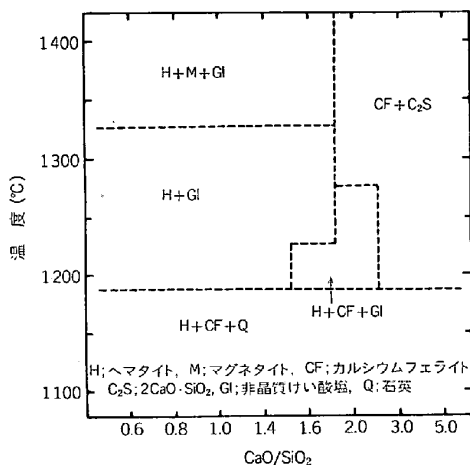


図 8 80% $Fe_2O_3-CaO-SiO_2$ 系における鉱物相生成領域 (大気中で加熱, 急冷)¹⁹⁾

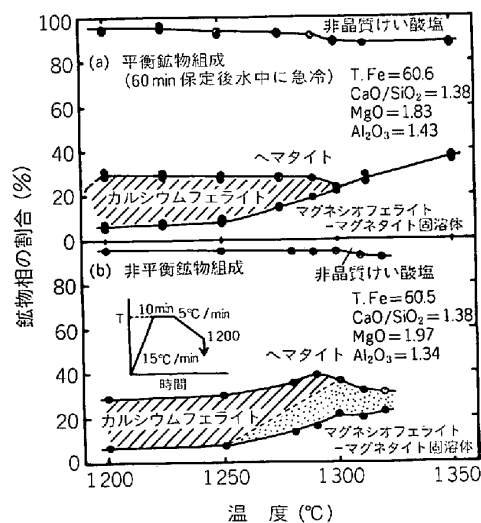


図 9 焼成温度と鉱物相の関係 (ペレットを大気中で焼成)¹⁵⁾

と、その温度域は大幅に拡張する。図 9-(a) は平衡鉱物組成を示したもので、塩基度が 1.38 の場合に Al_2O_3 分が 1.43% になっただけで、カルシウムフェライトは 1300°C まで存在することがわかる。さらにペレットの焼成温度パターンで実験した結果を図 9-(b) に示したが、1300°C の焼成ではかなり多くのカルシウムフェライトが残っており、それ以上の温度域で焼成した場合でもやはり生成している。この“非平衡”条件下のカルシウムフェライト生成量と“平衡”条件下の量との差を、図 9-(b) の中に斑点で表わしてみた。1300°C 以上の斑点部は晶出したカルシウムフェライトに相当するが、それ以下の斑点部には晶出したものだけでなく、昇温過程で生成したカルシウムフェライトが未溶解のまま残っている可能性がある。焼結のヒートパターンでは、後者がとくに重要であろう。

焼結鉱中のカルシウムフェライトが、結晶の外形から柱状と針状に分類されることは前掲の写真 1 に示しておりである。この形状が焼結ヒートパターンとどのような関係にあるのか、実証した報告はまだない。これまでの結果をもとに、推論を述べてみたい。

柱状のカルシウムフェライトはマグネタイトを内包するか、あるいはその近傍に生成し、比較的少量の非晶質けい酸塩に取り囲まれている。したがってマグネタイトが安定な温度、雰囲気条件の下で、融液から晶出したものではないかと思われる。その融液は、原料がよく混合されていれば、図 7 のタイプ①であろう。針状の場合にはその近傍にマグネタイトはほとんど見当たらず、残留元鉱 (赤鉄鉱系) の存在することが多い。昇温過程で生成したカルシウムフェライトが、1300°C 以上の高温域の保持時間が短いために分解する間もなく、冷却されてそのまま残つたと考えられる。この針状カルシウムフェライトの周囲には非晶質けい酸塩が非常に少ないので、その生成と融液の発生はほとんど同時に進み、融液のできる速さが律速になっていると推察される。なお、 O_2 分圧が 10^{-5} Torr 以下では、焼結鉱相当組成の融液からカルシウムフェライトは生成しないと報告されている²⁰⁾ ので、昇温過程での生成を明らかにするためには雰囲気条件を十分に考慮する必要があると思われる。

5.5 焼結反応からみた品質の向上

上述の焼結反応を鉱物組織の形成と関連づけて模式図で示すと、図 10 のようになる。以下これを説明する。

(1) 700~800°C でコークスの燃焼が開始し、発生した CO ガスで擬似粒子の付着粉と核粒子表面は還元されて、マグネタイト化する。同時に石灰石が分解し、昇温に伴い固相反応によつてカルシウムフェライト (たとえば $CaO \cdot Fe_2O_3$) の少量の生成が行われる。この段階は図 10 の(1)に対応する。

(2) 1200°C 付近で 2 成分系、3 成分系などの低融点スラグ ($CaO-Fe_2O_3$ 系: 1205°C, $FeO-SiO_2$ 系:

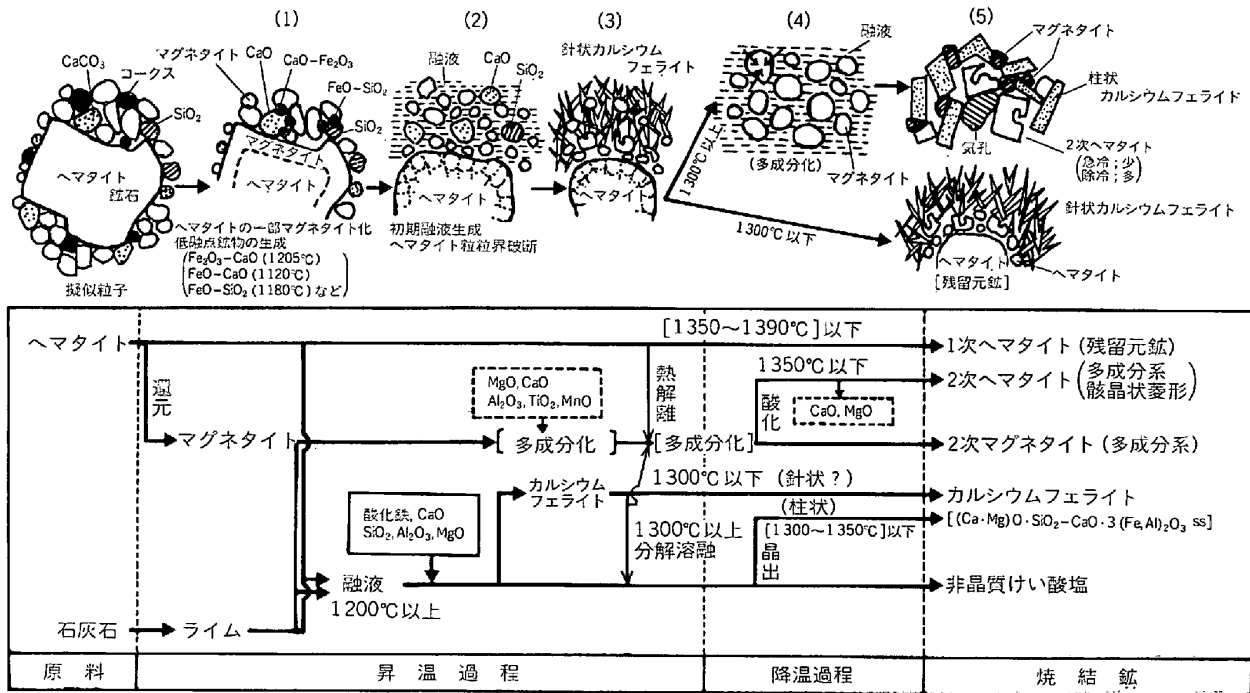


図10 焼結反応過程の模式図

1180°C, CaO-Fe₂O₃-SiO₂系: 1192°C)が生成する。この融液に含 Al₂O₃ 鉱物が急速に溶け込む。ここで反応性が低い銘柄鉱石の粗粒の表面層では、ヘマタイトがスラグ融液によって粒界を破断される。以上は図10の(2)に表した。

(3) 融液中に CaO 分と Al₂O₃ 分がある程度溶け込むと、酸化鉄と反応して前述のシリケートを固溶したカルシウムフェライトが針状に生成する。

(4) 温度が1300°Cを越えるところの針状カルシウムフェライトは分解し始め、酸素分圧が高くて約1350°C以下であればヘマタイトに、低酸素分圧あるいは高温下ではマグネタイトに変わる。スラグ成分は融液中に放出される。通常の焼結鉱では非晶質けい酸中に微小粒の晶出ヘマタイトが認められないことから、カルシウムフェライトの分解はマグネタイト生成条件下で起こるものと考えられる。図10の(4)にこれを示す。

(5) 最高温度が1300°Cを越えないか、あるいはきわめて短時間の滞留であれば、冷却後の焼結鉱の組織は(3)の状態に対応したものになるであろう。そして粗粒鉱石はあまり反応が進まないままに、残留元鉄として残ることになる。これに対して1300°C以上に比較的長く保たれると、マグネタイトは融液から Al, Ti などを取り込んで多成分化して安定なものとなり、冷却速度が緩やかで O₂ と接触すれば粗大な骸晶状菱形のヘマタイトに転移する。同時に融液から晶出するカルシウムフェライトは冷却速度に応じて長柱状小結晶から短柱状大結晶に成長する。

高被還元性で還元紛化の少ない焼結鉱を製造するに

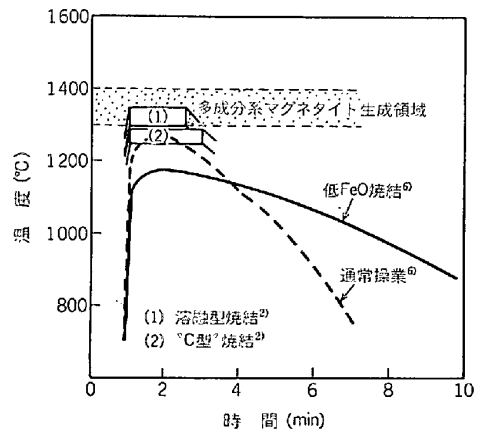


図11 ヒートパターンからみた焼結法の違い

は、第1にマグネタイトの生成を抑制することである。これは最初新日鉄君津製鉄所で確立した方法で、ヘマタイトの熱解離が起こらないよう最高到達温度を上、中、下層の平均で1300°C程度に抑え、代わりに保熱時間を長くして焼結の進行度を高めるものであった。「C型焼結法」と呼ばれていたが、それまでの「熔融型焼結法」のヒートパターンに対比すると、図11の模式図のようになる²⁾。

マグネタイトの生成量を FeO% で評価すると、それは最近の焼結鉱では4~5%となっており、限界に近いレベルにまで抑制されている。そこで各所において追求されているのがマトリックスを針状カルシウムフェライト組織にする方法である²⁾。針状のもの被還元性がよいことは前に述べたが、マトリックスにこれが発達する

と分散相との結合が強まり、同時に冷間強度の向上に役立つはずである。上述の焼結反応から考えるとこの組織を全体的に、しかも安定して造り込むには、焼結ヒートパターンがかなり厳密に制御されなくてはならない。それは低温焼結法というべきもので、報告されている一例⁶⁾を図 11 に併記した。ヒートパターンと同様に重要なのが擬似粒子構造とコークスの賦存状態であろう。しかしこうした要因が針状カルシウムフェライト組織の形成にどのように関与するのか、よくわかっていない。焼結反応を軸にしてこれらの問題も合わせて検討することが望まれている。

6. おわりに

省エネルギーが精力的に取り組まれた結果、焼結の燃料原単位はいちじるしく低減し、また同時にマグネタイトが減少することとなり、被還元性の向上が可能となった。オールコークス高炉操業下では、焼結鉄の強度は維持したまま、被還元性を一層高めてコークス比を低下することが求められている。しかしマグネタイトの抑制は、従来の技術の延長線上ではほぼ限界にきたといえる。

高炉製鉄法の今後の進歩を一段と望むならば、研究面では焼結鉄の鉄物組織と構造の抜本的な改善を目標とすべきであり、もう一度基礎に立ち帰る必要があると考えられる。その課題のひとつが焼結反応の解明であるが、たんに組織形成機構を精緻にするのではなく、擬似粒子の構造あるいはヒートパターンの制御に活かすことができる速度論的な検討が切望される。

文 献

- 1) 古井健夫, 川頭正彦, 菅原欣一, 藤原利之, 香川正治, 沢村 惇, 宇野成紀: 製鉄研究 (1976) 288, p. 11797
- 2) 佐々木 稔, 榎戸恒夫: 同上, (1976) 288, p. 11809
- 3) 大森康男: 第 33・34 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編), (1975), p. 93
- 4) 稲角忠弘: 鉄物工学 (今井秀喜編), (1976), p. 175 [朝倉書店]
- 5) 田代 清, 須沢昭和, 相馬英明, 中川美男, 細谷陽三, 和島正己: 鉄と鋼, 67 (1981) 2, A1
- 6) 山田孝雄: 同上, 66 (1980) 8, A127
- 7) 肥田行博, 伊藤 薫, 佐々木 稔: 同上, 66 (1980) 4, S82
- 8) 田代 清, 相馬英明, 柴田充蔵, 今野乃光, 細谷陽三: 同上, 66 (1980) 12, p. 1603
- 9) 門司和夫, 花木幸男, 柳沢一好, 山本一博: 同上 64 (1978) 4, S86
- 10) 石川 泰, 菅原欣一, 野坂庸二, 仙崎武治, 津田勉久: 同上, 65 (1979) 11, S518
- 11) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 同上 67 (1981) 4, S49
- 12) 蟹沢秀雄, 和島正己, 相馬英明, 三国 修, 伊藤幸良: 同上, 67 (1981) 4, S48
- 13) 鈴木 悟, 佐藤勝彦, 斧 勝也, 千々和九州男, 江口清美: 同上, 67 (1981) 4, S96
- 14) 佐々木 稔, 肥田行博, 岡崎 潤: 学振 54 委-No. 1553 (昭和56年7月)
- 15) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981) 6, p. 726
- 16) 肥田行博, 佐々木 稔, 榎戸恒夫, 梅津善徳, 飯田季司, 宇野成紀: 鉄と鋼, 68 (1982) 3, p. 400
- 17) 楊 澈基, 正路徹也, 武内寿久禰: 日本鉄業会誌 94 (1978) 1087, p. 575
- 18) 松野二三郎, 原田武男: 住友金属, 31 (1979) 1, p. 1
- 19) 松野二三郎: 鉄と鋼, 64 (1978) 10, p. 1499
- 20) 楊 澈基, 正路徹也, 武内寿久禰: 日本鉄業会講演予稿集 (1978春), p. 285
- 21) 須賀田正泰, 梅津善徳, 山口一良, 斉藤元治, 下沢栄一: 鉄と鋼, 67 (1981) 12, S680