

討 5 焼結鉄組織の形成過程とその還元粉化現象におよぼす影響

(株)神戸製鋼所 浅田研究所 井上 勝彦 林 秀高
 神戸製鉄所 西田 功 吉岡 邦宏

1. 緒言

高炉のオールコークス操業移行に伴ない、より一層の被還元性向上が要求されている。低FeO、低SiO₂化により高被還元性焼結鉄の製造は可能であるが、同時に低温還元粉化、冷間強度など他の品質の劣化をひきおこす。これらの品質を維持するため、焼結プロセス全般にわたって活発な技術開発が展開され、操業因子と品質の現象論的理解は近年、飛躍的に深くなってきた。それらは高炉の安定操業、燃料比低減を支える力として結実しつつある。焼結反応は鉄鉄石-石灰石系における還元、熱解離、酸化反応および鉄物、融液生成反応を伴った液相焼結過程であるが、変化が予想される原料事情のもとで高炉からの要求品質の高度化に真に柔軟に対応するには現象論的理解にとどまらずこの焼結反応の細部にわたる解明が必要となる。充填層内コークス燃焼、層内通気性変化を含めたプロセス工学的アプローチによるヒートパターンの制御技術の確立とならんでヒートパターンを被むる物質側の挙動すなわち偏析を考慮した広範な化学組成における平衡相関係、反応速度に係わる鉄石の熔融性、副原料の滓化性などの材料科学的検討が重要であり、両者あいまって焼結プロセスの体系化が可能となるものと考えられる。

ここでは焼結反応と品質について特に後者のアプローチにより基礎的に検討した結果について報告する。

2. CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ 4元系における平衡相関係

焼結反応の基本系である上記4元系のFe₂O₃コーナー付近の平衡状態図として報告されているのは楊らによるAl₂O₃=2%のデータが唯一のものである。1300°Cにおける液相領域はCaO-SiO₂-Fe₂O₃系ではシリケート系、カルシュームフェライト系に分断されているが、Al₂O₃=2%では一連のメルト領域となる。この相図は初晶ヘマタイトがシリケート系融液に懸濁している焼結反応の最高温度付近の状態を表わしている。この4元系ではより低温で4元系カルシュームフェライト固溶体相(以下F相)が平衡相として出現する。この相の生成は液相焼結を支配する融液量を大きく左右するため、焼結鉄組織の形成過程に重要な意味を持つ。quenching法で求めたヘマタイト相とF相の相境界面を0.5%きざみの等Al₂O₃線、0.1%きざみの等CaO/SiO₂線のメッシュの3次元表示でFig.1に示す。この境界面はCaO-SiO₂-Fe₂O₃面におけるCa₂SiO₄初晶域の高Al₂O₃側に位置し、Fe₂O₃側に凸にふくらんだ形状をもつ。CaO/SiO₂の増加に伴ない、高Fe₂O₃側に移行するが、決してAl₂O₃=0%の面とは交ることなく、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃面のT相初晶域に連なっている。この曲面のFe₂O₃側はヘマタイト初晶空間である。CaO側はF相の初晶空間であるが、F相そのものの組成はヘマタイト初晶空間に位置し、遠く隔っている。これらの相境界データは平均組成が与えられた時、平衡結晶化過程すなわち各温度における液相を含む平衡相の量、組成を予測するのに利用できる。Fig.2に4面体のCaO/SiO₂=1.6の断面および平行投影図を示す。

この図により焼結鉄相当化学組成

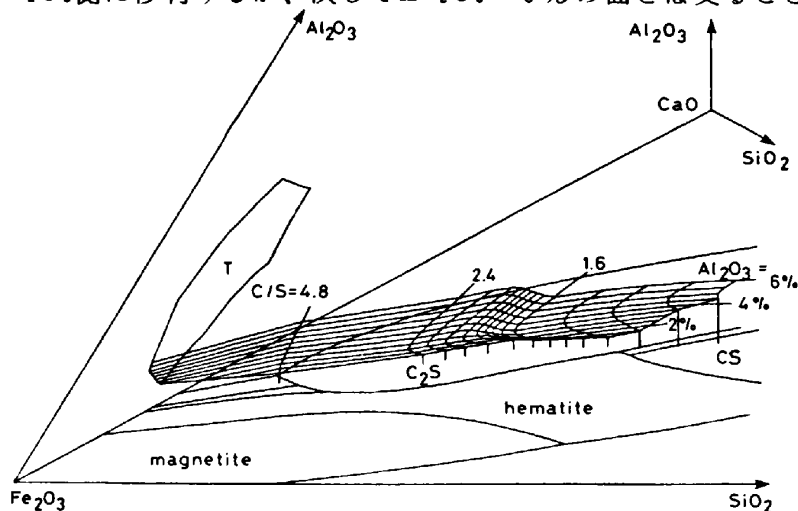


Fig.1 3-D graphical representation of divariant phase boundary between hematite and quaternary calcium ferrite in CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system.

(CaO/SiO₂=1.6, SiO₂=6%, Al₂O₃=2%)

の結晶化過程を考察する。出発組成はヘマタイト初晶域にあり、温度低下に伴ない液組成はAl₂O₃固溶ヘマタイトと出発組成を結ぶ延長線上をFe₂O₃濃度を減じながら移動することにより、ヘマタイトが晶出する。1280℃でF相との境界面につきあたり、さらに面内を低Al₂O₃、低CaO/SiO₂側に移動しながらヘマタイトと融液の包晶反応によりF相を晶出する。さらに低温でrankinite又はwollastoniteとの三相境界線につきあたり、これらを第3結晶相として晶出する。

8. 焼結操業アクションの持つ意味の平衡論による理解

鉱石銘柄や副原料の配合変更によるSiO₂、Al₂O₃含有量の変化、焼成熱量の変更、SiO₂源細粒化などの品質制御のための具体的アクションのもつ意味は組織形成過程に対する影響を通して理解すべきであるが、ここでは第1歩として液相焼結速度を支配するであろう平衡液量の変化と対応して考察する (Fig. 3)。Al₂O₃増、SiO₂減は共に相境界面につきあたる液組成のAl₂O₃濃度を増加するため (Fig. 2)、包晶温度は高くなる。また包晶反応による液のCaO/SiO₂低下が大きいので多量のF相を生成し、融液量は著しく低下する。 Fig. 4に残留元鉄を除く焼結部の平均CaO/SiO₂のFeO依存性を示す。低熱量焼成ほど元鉄に分配される脈石成分が増加するため、平均CaO/SiO₂は高く、熱的同化不足によりそのばらつきも大きい。またSiO₂源が粗粒の場合もやはり焼結部CaO/SiO₂は平均組成より高くなる。 Fig. 5に示すようにCaO/SiO₂の増加は急速なF相結晶化、液量の低下をもたらす。F相はCaO·SiO₂-CaO·3(Fe, Al)₂O₃固溶体であることが確認されているが高CaO/SiO₂組成から生成するF相はSiO₂固溶度が低く結晶は針状を呈している。SiO₂源として蛇紋岩を用いた焼結鉄のF相の固溶状態を Fig. 5に示す。以上まとめると高Al₂O₃化、低SiO₂化、高CaO/SiO₂化は共にF相の生成を促進し、融液発生量を低下し、焼結鉄組織の高密度化を阻害するが、脆弱なガラス相の少ないフェライト結合を形成する傾向をもつ。焼結条件が大巾に異なる銅焼成単銘柄焼結鉄の鉄物組成をX線回折法により定量した結果を Fig. 6に示す。化学組成との重回帰分析の相関係数は非常

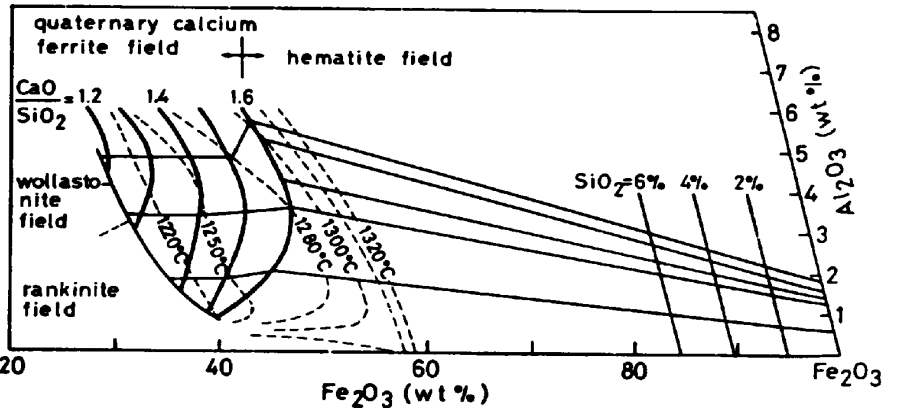


Fig. 2 Parallel projection of equilibrium crystallization paths in (CaO+SiO₂)-Al₂O₃-Fe₂O₃ system.

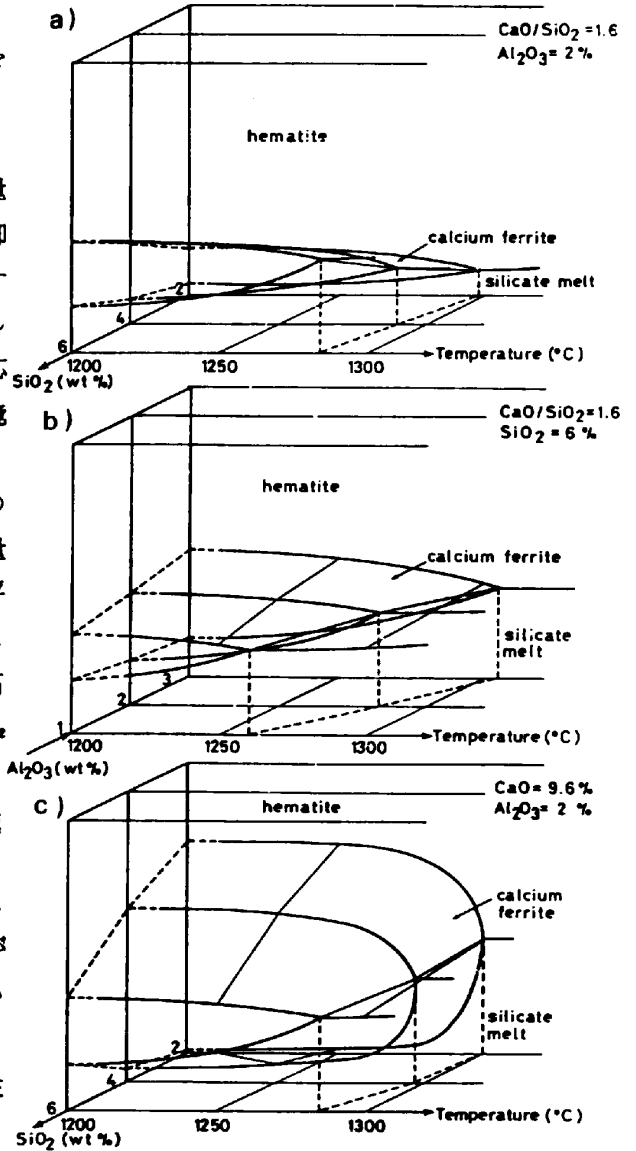


Fig. 3 Variation of equilibrium mineral compositions with temperature in CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system. a) effect of SiO₂ content at Al₂O₃=2%, CaO/SiO₂=1.6, b) effect of Al₂O₃ content at SiO₂=6%, CaO/SiO₂=1.6, c) effect of SiO₂ content at Al₂O₃=2%, CaO=9.6%.

に高く、特に鉄酸化物の結合を担っているF相とシリケートガラス相量の絶対値はどの組成についても1220~1250°Cの平衡量と良い一致を示す。このことは平衡相関係による焼結鉱組織形成過程の理解が第一近似として有効であることを示している。

4. 焼結反応機構の考察

現実の焼結反応には局部的不均一性、急速加熱、冷却による非平衡性が存在し、速度論的検討も重要である。今までに得られた知見に基づき焼結反応機構を総括したものをFig.7に示す。

1200 °Cまでは石灰石の脱炭酸ガス生成物であるCaOと鉄鉱石Fe₂O₃の固相反応が卓越し、CaO·Fe₂O₃、CaO·2Fe₂O₃が生成する。CaO-Fe₂O₃系共融温度(1205,1226°C)でこれらの相は熔融し、CaO-Fe₂O₃系融液を生成する。その融液量はCaO含有量の5倍にも達しうる。SiO₂、Al₂O₃など脈石成分の反応は遅くこの活性な融液が生成して始めて急速に溶解し、固相(SiO₂単独ではヘマタイト、SiO₂、Al₂O₃同時だとF相)を析出する。この時融液中のFe₂O₃濃度は急速に低下し、融液は少量のシリケート系融液となる。F相はさらに高温でヘマタイトとシリケート系融液に分解溶解する。この分解過程は系のCaO/SiO₂、Al₂O₃/SiO₂、酸素分圧に強く依存する。分解溶解が完了すると系は鉄酸化物+シリケート系融液となり、温度上昇と共に融液はその量、Fe₂O₃濃度を増し、鉄酸化物、元鉱に含有する脈石成分、粗粒SiO₂源を再び溶解するようになり、融液のCaO/SiO₂は低下する。またこの時元鉱粒子の再配列などにより高密度化が進行する。冷却過程では鉄酸化物は粒成長し、表面

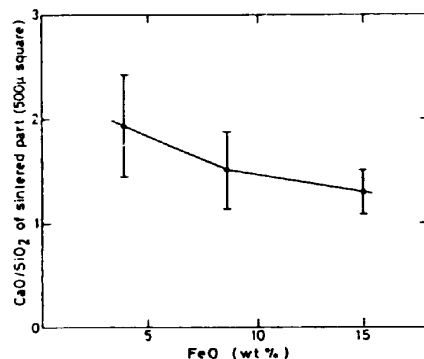


Fig.4 Effect of FeO on average CaO/SiO₂ ratio of sintered part measured by means of wide-area scanning electron microprobe.

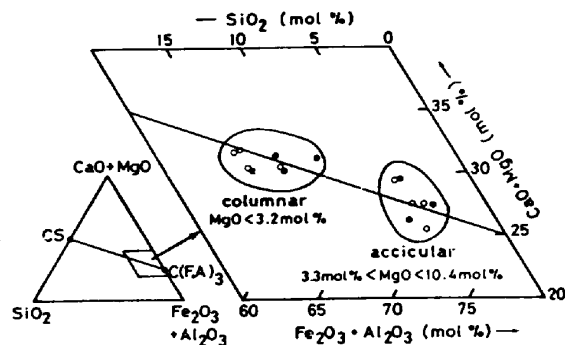


Fig.5 Variation of crystalline morphology with chemical composition of quaternary calcium ferrite solid solution.

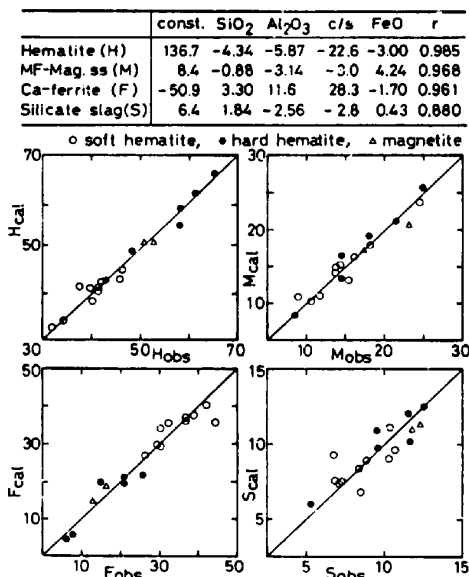


Fig.6 Result of multiple regression analyses of mineral compositions determined by x-ray diffraction method.

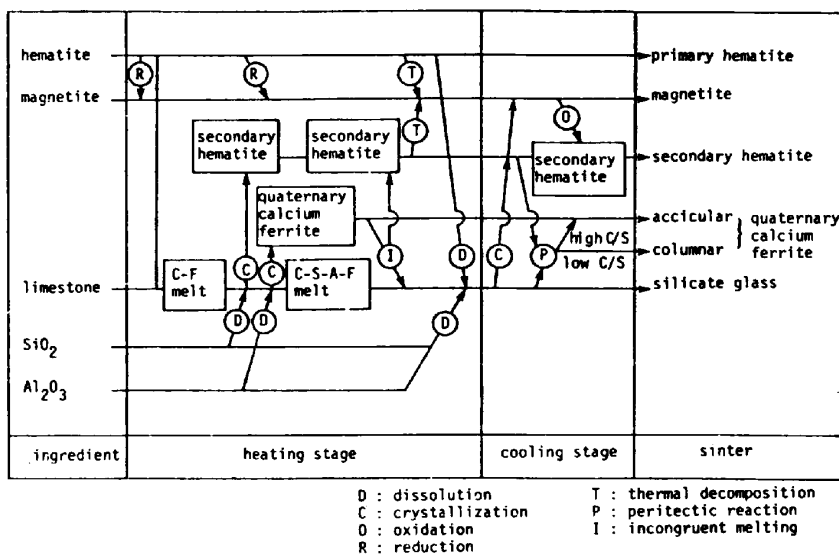


Fig.7 Schematic diagram of sintering reactions.

付近のマグネタイトはヘマタイトに酸化される。さらに低温では包晶反応でF相が生成するが、系のCaO/SiO₂が高い時には針状に、低い時には柱状に結晶成長する。より低温でシリケート系融液はガラス状態に凍結され、焼結鉱組織が形成される。部分的にはF相の分解溶解の完了するまでに冷却に転ずる場合もあり、低熱量焼成ではその割合は多い。この時F相はより微細な針状を呈する。

5. 焼結鉱組織と還元粉化現象 (RDI)

焼結鉱の還元粉化はヘマタイトが多孔質マグネタイトに低温還元される時の10%を越える体積膨張による焼結鉱組織の破壊現象と考えられる。すなわち焼結鉱のRDIを論ずるには①還元対象物であるヘマタイト相の分布、還元ガス拡散を支配する結合組織の密度などによって決まる550℃での被還元性、②結合組織の引張強度、破壊靱性などの機械的性質の2要因を考慮する必要がある。Fig. 8に焼結ヒートパターンに近似した熱処理をした合成4元系試験片の3点曲げ強度の最高温度依存性を示す。低温では温度上昇に伴ない強度は向上するが、より高温では逆に低下する傾向を示す。高Al₂O₃ほど低温から低下しはじめ、しかも強度絶対値は低い。これはF相生成による高密度化阻害とその分解溶解によるガラス結合化に起因する強度劣化の競合の結果と理解できる。一方550℃の被還元性の低下につながる結合組織の高密度化は液相焼結の活発化するF相の分解溶解後の保持時間に依存するものと考えられる。Fig. 9にAl₂O₃/SiO₂と焼成熱量によるRDI変化を模式的に示す。F相の分解溶解を境にRDIを支配する要因が交代、すなわち低熱量側では結合組織の強度支配、高熱量側では被還元性支配となると推測することができる。図中のハッチはFig. 8から予想される等強度線および等密度線を表わしている。このように考えることにより、同一焼成熱量におけるSiO₂添加効果、SiO₂源細粒化効果、ソフトヘマタイト系鉱石増配によるAl₂O₃効果のみならず、最近の焼成熱量の低下に伴うRDIの極大値の存在なども統一的に解釈することが可能となる。

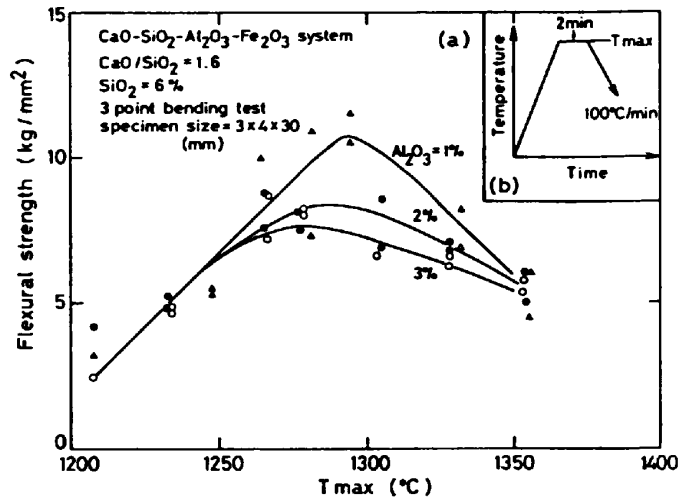


Fig. 8 Effect of maximum firing temperature on flexural strength of specimens with various Al₂O₃ contents in CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system.

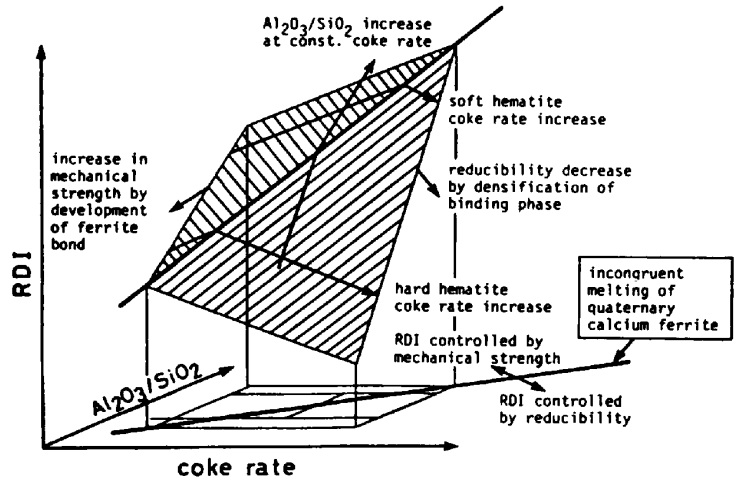


Fig. 9 Schematic representation of the mechanism of variation of RDI with Al₂O₃/SiO₂ ratio and coke rate.

Fig. 9にAl₂O₃/SiO₂と焼成熱量によるRDI変化を模式的に示す。F相の分解溶解を境にRDIを支配する要因が交代、すなわち低熱量側では結合組織の強度支配、高熱量側では被還元性支配となると推測することができる。図中のハッチはFig. 8から予想される等強度線および等密度線を表わしている。このように考えることにより、同一焼成熱量におけるSiO₂添加効果、SiO₂源細粒化効果、ソフトヘマタイト系鉱石増配によるAl₂O₃効果のみならず、最近の焼成熱量の低下に伴うRDIの極大値の存在なども統一的に解釈することが可能となる。

参考文献

- 1) 楊、正路、武内：日本鉱業会誌、94(1978)、p. 575.
- 2) 井上、池田：鉄と鋼、68(1982)、p. 2190.
- 3) D.H. Lister and F.P. Glasser: Trans. Brit. Ceram. Soc., 66(1967)、p. 293.
- 4) P.R. Swann and N.J. Tighe: Met. Trans., 8B(1977)、p. 479.