

討 4 荷重軟化試験における鉄鉱石類の軟化熔融挙動

日本鋼管(株) 技研 福山研 ○堀田 裕久
京浜製鉄所 工博山岡洋次郎

1. 緒言

高炉解体調査により、鉄鉱石類の高温性状の重要性が確認され荷重軟化試験が広く行なわれているが、今回の討論資料として、荷重軟化試験を途中中断した試料の組織調査から高温での軟化熔融挙動とその機構について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

Fig.-1,2にそれぞれ試験装置、試験条件¹⁾を示す。本実験で使用した焼結鉱、酸性ペレット、塩基性ペレットの化学組成をTable-1に、7種の塊鉄石の化学組成をTable-3に示す。

3. 焼結鉱・ペレットの高温性状 (Fig.-3, Table-2 参照)

被還元性については、ペレットの場合ウスタイト段階までの還元は比較的早く進むが、その後ウスタイトーメタル段階で表層部に緻密なメタリックシェルが形成されるため、焼結鉱に比べて高温での還元の進行が大きく鈍化する傾向がある。また、酸性ペレットの場合ペレット粒子の中心部で未還元FeOと脈石の反応により低融点スラグが多量に生成するため、900~1200℃での軟化初期の収縮率が大きく圧損の上昇開始温度が低くかつ最高圧損も高くなっている。焼結鉱及び塩基性ペレットの場合は還元前の初期スラグが塩基性であること及び還元の進行が早いことなどにより、FeOを含む低融点

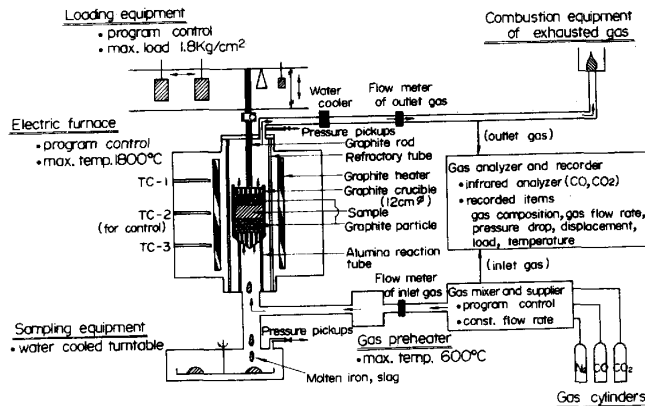


Fig. 1. Schematic drawing of testing system.

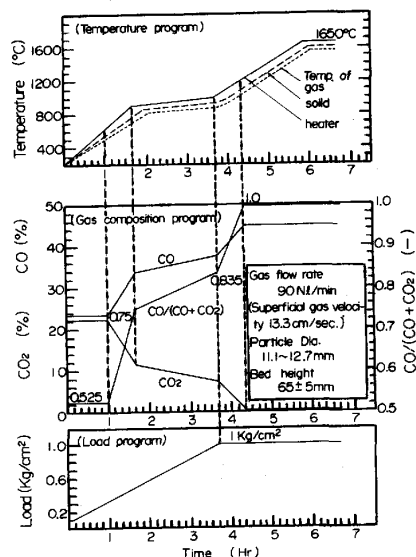


Fig. 2. Testing conditions.

Table 1. Chemical composition of pellet and sinter.

Sample	Chemical component (%)							Porosity (%)
	T. Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CaO/SiO ₂	
Acid pellet	63.29	0.19	4.98	2.94	0.25	0.08	0.05	25.4
Self-fluxing pellet	66.07	0.57	1.78	0.44	2.75	0.34	1.54	17.1
Sinter	56.60	5.46	5.60	2.10	9.49	1.55	1.69	20.1

Table 2. Softening and melting characteristics of samples.

Sample	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ΔT (°C)	Σ K	K̄	R̄ (%)	
						at 1000°C	at 1200°C
Acid pellet	1217	1491	274	3.2 × 10 ⁸	6.5 × 10 ⁵	69	78
Self-fluxing pellet	1348	1462	114	0.67 × 10 ⁸	1.5 × 10 ⁵	75	86
Sinter	1306	1491	185	2.2 × 10 ⁸	4.6 × 10 ⁵	84	94

T₁ : temp. at pressure drop of 100 mmH₂O

T₂ : temp. at beginning of melt-down

R̄ : mean degree of reduction

$$\Delta T = T_2 - T_1, \quad \Sigma K = \int_{1000}^{T_2} K dT, \quad \bar{K} = \Sigma K / (T_2 - 1000)$$

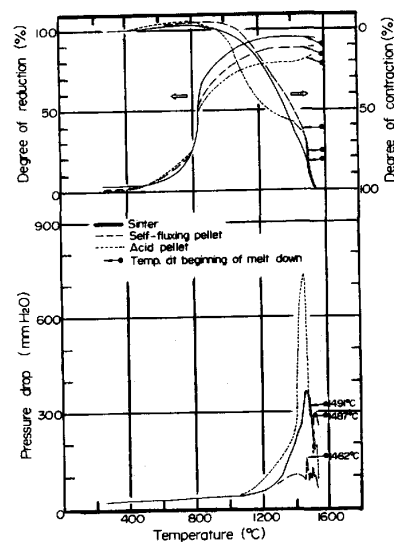


Fig. 3. Test results of pellet and sinter.

スラグの生成量が極めて少なくなる結果、1200~1300℃までの収縮が比較的小さく圧損の上昇開始温度も高くなっている。特に塩基性ペレットの場合、メタルのとけおち近くまで収縮が緩慢であり、圧損の上昇も極めて小さい。これは焼結鉍と塩基性ペレットの脈石量の差に起因するのではないかと考え、SiO₂量の異なる焼結鉍の高温性状を測定したところ、Fig.-4の如く低スラグ焼結鉍の高温性状の優秀性を見出し、実機試験にも成功した。²⁾

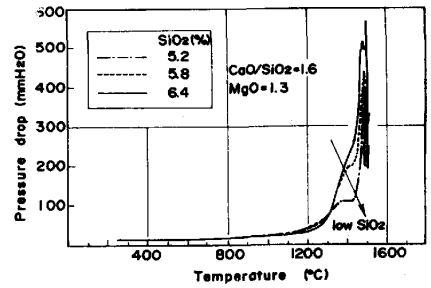


Fig. 4. Effect of SiO₂ on pressure drop.

4. 軟化溶融過程における組織変化とその機構 (Photo-1参照)

マクロ的には、酸性ペレットの場合、約1100℃までは還元はほぼトポケミカルに進み明瞭なメタリックシェルが見られるが、1350~1400℃ではペレット中心部のFeOが低融点スラグを形成して流出するため空洞化している。更に1450℃近くになると収縮とともに空洞が押しつぶされ、同時に試料充填層の圧損も急上昇している。塩基性ペレットの場合でもより明瞭なメタリックシェルが見られるが、1300℃ではほぼ中心部まで金属化が進んでおり所々に未還元のスラストが残留しているに過ぎない。焼結鉍の場合、約1400℃以下の温度域では還元はマクロ的にはほぼ均一に進んでおり、軟化収縮も小さいため空隙も十分確保されており圧損も低いが、1450℃近くになると軟化収縮もかなりおこり空隙がほとんどなくなって圧損が急上昇し始めており同時にメタルとスラグの分離も始まっている。

ミクロ的には、ペレットでは酸性・塩基性にかかわらず1100℃付近まではトポケミカルに還元され、中心部はウイスタイト、周辺部はメタルとなるが、その後の組織変化(中心部の残留ウイスタイトと脈石の反応による)には両者にかなりの差が認められる。酸性ペレットでは残留FeOが多いため、脈石との反応によりFayalite系低融点スラグ(SiO₂-Al₂O₃-FeO)が形成され、1200℃前後で融体となってペレット表面に浸出する。塩基性ペレットでもOlivine系スラ

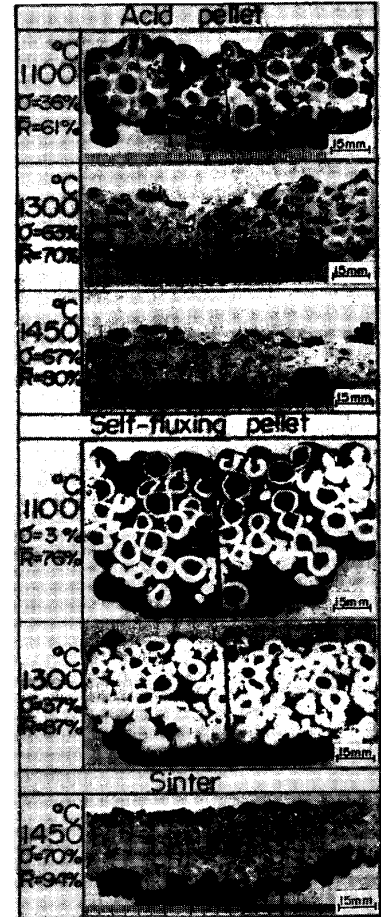


Photo 1. Macrostructure of cross section.

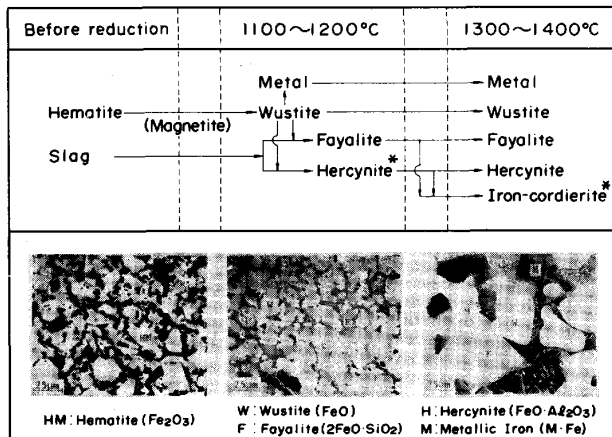


Fig. 5. Change of microstructure of acid-pellet during reduction under load tests.

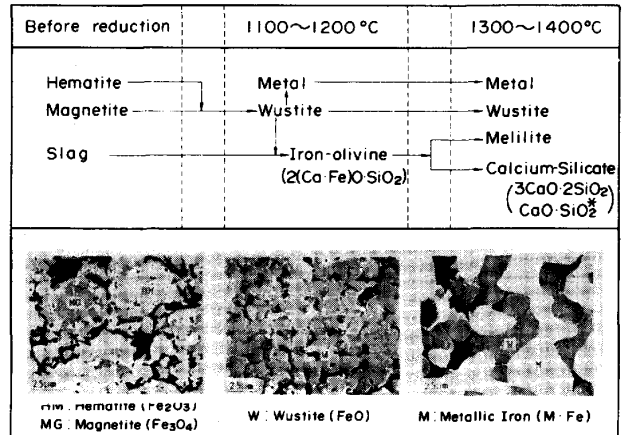


Fig. 6. Changes of microstructure of self-fluxing pellet during reduction under load tests.

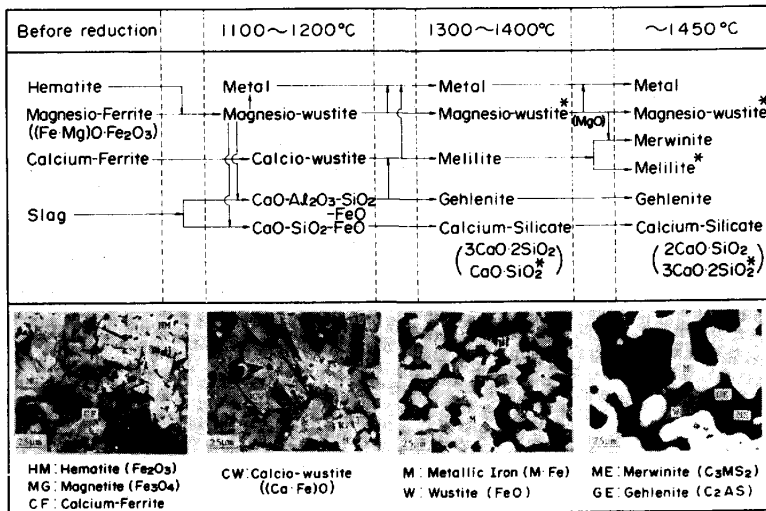


Fig. 7. Changes of microstructure of sinter during reduction under load tests.

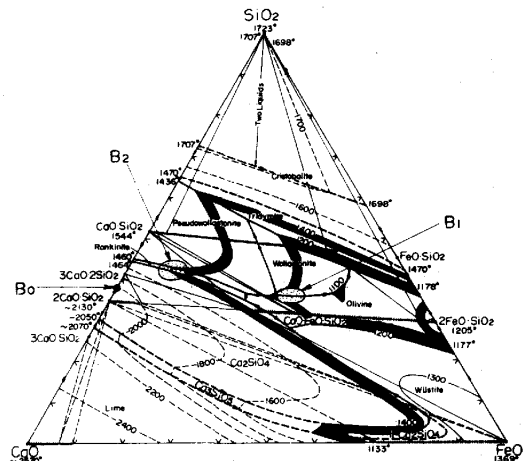


Fig. 8. Average composition of assimilated slag of self-fluxing pellet.

グ (CaO-SiO₂-FeO) が形成されるが、塩基度が 1.0 ~ 1.5 と高いため、この反応領域での融体化はあまり進まず、その後のスラグの同化及び還元反応により高融点の Calcium-silicate 及び Melilite 系スラグが形成される。(Fig.-5,6 参照) 焼結鉄の場合、1200°C 位までに、Hematite, Magnetite は Metal と Magnesio-wüstite に、Calcium-ferrite は Calcio-wüstite に還元され、スラグは CaO-SiO₂-FeO 系と CaO-SiO₂-Al₂O₃-FeO 系に概略分かれて存在している。更に還元が進むと、Calcio-wüstite は Metal と Melilite に分離し、Magnesio-wüstite は Metal に還元され温度の上昇とともにスラグの同化が進行する。しかし、1450°C 近くでも SiO₂ とか蛇紋岩 (SiO₂ と MgO が高い) の偏析している所では同化はあまり進んでおらず、Photo-2 の如く、Tridymite (SiO₂) や Forsterite (2MgO·SiO₂) が粒状に存在する周りに Fayalite や Merwinite などやや反応した組織が見られる。また、Magnesio-wüstite から Metal の還元過程では、固溶していた MgO の放出により、Photo-3 の如く、その周囲に Periclase (MgO) など MgO の極めて高い組織が一時的に形成されるが、その後周囲のスラグと反応して Merwinite 相などに同化されて行く (Fig.-7 参照)。

次に、塩基性ペレットの場合のスラグの同化過程を CaO-SiO₂-FeO 系 (Fig.-8) で近似すると、還元前の平均脈石組成は B₀、1100 及び 1300 °C 中断試料の同化スラグの平均組成はそれぞれ B₁、B₂ 領域に分布し

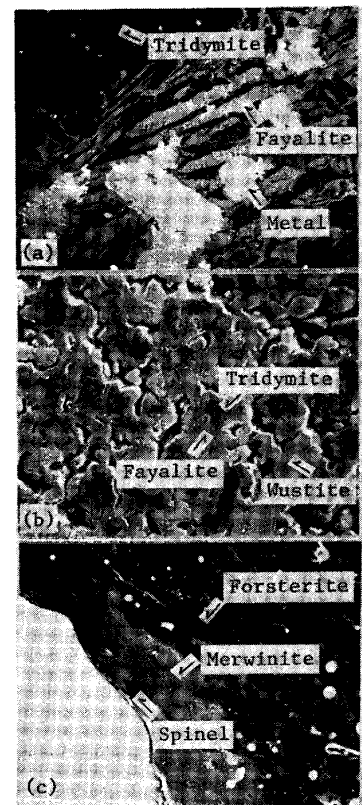


Photo 2. Microstructure of SiO₂ or SiO₂-MgO rich slag.



Photo 3. Microstructure of MgO rich slag around metals.

ている。それぞれの中断温度から考えてスラグは局部的に融液を含む半熔融状態であったと考えられる。昇温及び還元反応に伴うスラグの同化は B₁ から B₂ と低融点領域から徐々にその拡大する方向に進行し、平均脈石組成 B₀ に近づいている。これは酸性ペレット・焼結鉱の場合でも同様の傾向が見られる。

5. 塊鉱石の高温性状 (Fig.-9, 10 参照)

塊鉱石の場合、焼結鉱やペレットに比べて気孔率が小さく還元性が良くないため、その性状は脈石組成や量というよりはそれぞれの銘柄の気孔率に大きく依存している傾向がある。鉱石の気孔率は 0~20% と広い範囲に分布しているが、一般にマグネタイト系鉱石及び T.Fe の高い緻密質鉱石の場合にはかなり低く、逆に T.Fe の低い (SiO₂ や Al₂O₃ の高い) 鉱石の場合には高い。

しかし、塊鉱石の高温性状 (たとえば高温での通気性) と気孔率の間にはほとんど相関が見られず、それは被還元性 (到達還元率) 及び高温での強度 (到達収縮率) の両者のバランスに大きく依存していることが判明した。つまり、下式の如く

$$\log \bar{K} = -0.043 \times R_{1100} + 0.036 \times \sigma_{1100} + 7.49$$

R₁₁₀₀ : 1100℃ の到達還元率

σ₁₁₀₀ : 1100℃ の到達収縮率

R₁₁₀₀ と σ₁₁₀₀ からかなりの精度で高温性状 (高温での通気性) を推定することができる。(Fig.-9) Fig.-10 に示すように、気孔率の増大とともに一般的に到達還元率が高くなり、到達収縮率も大きくなる傾向がある。この内、到達還元率と気孔率の間には明瞭な相関関係が認められるが、到達収縮率と気孔率の関係は必ずしも明瞭ではなく銘柄固有の特性がかなり含まれていると考えられる。

6. 結言

焼結鉱・ペレット及び塊鉱石の高温性状を測定し、かつ測定を中断した試料の組織調査に基づいて軟化・熔融機構の検討を行なった。いずれの試料においてもスラグの同化反応には融液の生成が関与しており、その同化経路は昇温に伴って低融点領域が拡大する方向に進み、最終組成 (未還元時の平均組成) に向かうものと推定される。軟化熔融特性に差をもたらしている原因は、直接的には融液生成量の大小、間接的には被還元性及び還元前の脈石組成・量と考えられる。

<参考文献>

- 1) 山岡洋次郎, 堀田裕久, 梶川脩二 : 鉄と鋼 66(1980), P.1850
- 2) 梶川脩二, 山本亮二, 中島龍一他 : 鉄と鋼 68(1982), P.2361

Table 3. Chemical composition and physical properties of lump ore

ore	Chemical component (%)				Porosity (%)	RI (%)
	T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO		
R	62.2	6.58	1.57	26.8	0.2	24.8
I	67.0	2.89	0.67	0.04	0.8	41.7
B	68.1	1.46	0.78	0.27	11.0	44.7
H	65.2	2.70	1.52	0.03	13.2	54.4
M	68.4	0.38	1.02	1.00	15.4	52.6
N	65.6	3.93	0.97	0.14	19.7	61.6
G	62.0	2.56	3.20	1.70	23.3	60.4

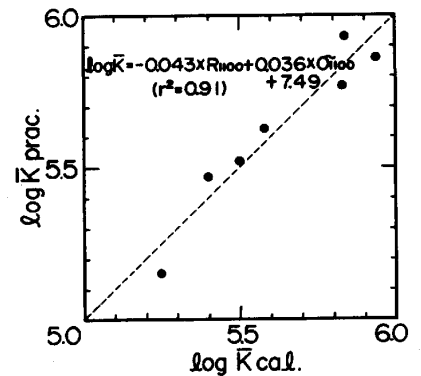


Fig. 9. Estimation of index of permeability resistance.

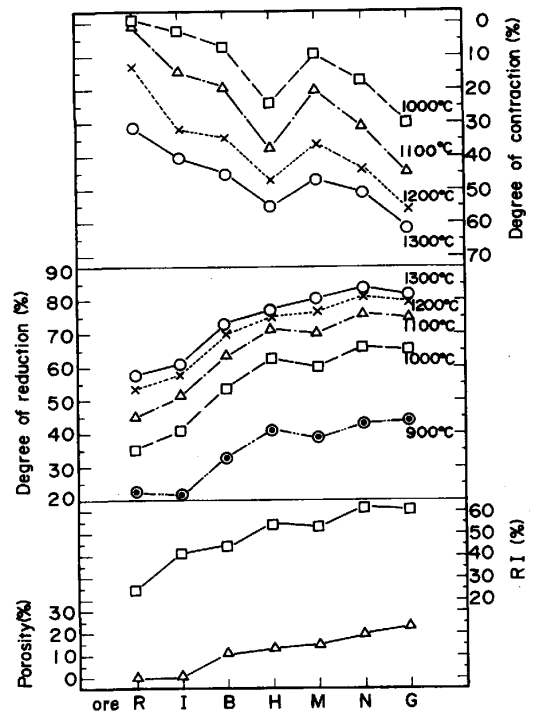


Fig. 10. Effects of porosity of lump ore on high temperature properties.