

論文

焼結鉍組織の被還元性の反応速度論

坂本 登*・福与 寛*・岩田 嘉人*・宮下 恒雄*

Kinetics of Reducibility of Sinter

Noboru SAKAMOTO, Hiroshi FUKUYO, Yoshihito IWATA, and Tsuneo MIYASHITA

Synopsis :

In order to produce sinter with high reducibility, a relation between sinter structure and its reducibility has been quantitatively investigated. Typical sinter structures and single mineral phases were synthesized using chemical reagents. An one-interface unreacted core model was applied to obtain the reduction rate parameters on these structures and the phases.

(1) The reducibility of the diffusion bonded type sinter was higher than that of the melting one, because of its high diffusivity of reducing gas through the reduced layer.

(2) As a result of the reduction tests on the single mineral phase, it was proved that the reducibility of the fine type hematite and calciumferrite were higher than that of the prismatic type calciumferrite in slag melt, because of the same reason as described above.

(3) By knowing the reducibility of the single mineral phase and each ratio of the phase in the sinter structure, the reducibility of their complex structures can be nearly estimated.

1. 緒 言

高炉の低燃料比指向に伴い焼結鉍に要求される性状の中で、特に高炉シャフト部での還元率を向上させる必要性が強調されている¹⁾。焼結鉍の還元性指数 (以下 RI) を飛躍的に向上させるためには、目標となる被還元性の優れた鉍物組織を選定し、これを得るために、原料の事前処理や、焼成条件の設定が必要である。このような考え方にもとづく研究が近年、数多く行われている^{2)~5)}。

目標組織を選定するためには、ミクロ的、マクロ的に不均一な焼結鉍組織について、気孔、鉍物組織を考慮した解析が必要となる。従来、鉍物組織学的な面から RI を検討した報告もみられるが^{6)~8)}、定量的な解析は十分とは言えない。

筆者らは、まず焼結鉍を構成する各種組織を合成し、この中から典型的な組織を選択し、その RI を反応速度論的な面から定量的な解析を行つた。更に焼結鉍を構成する代表的な鉍物組織を単一組織として合成し、単一鉍物組織について同様の解析を行つた。その結果に、後に報告する⁹⁾ 単一鉍物組織の還元粉化性も加味し、目標とする組織を選定するための基礎的知見を得たので報告する。

2. 実験方法及び実験結果

2.1 焼結鉍組織の合成及び選択した組織の特徴

原料は Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 - Al_2O_3 系の成分とした。 Fe_2O_3 , CaCO_3 , Al_2O_3 は一級試薬を、 SiO_2 は粒度の成

品性状に及ぼす影響も考慮し珪石 ($\text{SiO}_2=98.18\%$) を用いた。これら原料は大気雰囲気下で 1200°C , 1 h (CaCO_3 は CO_2 雰囲気中 700°C , 3 h) 仮焼し、珪石以外は -1mm に粉碎した。X線回折試験の結果、それぞれの原料鉍物以外の鉍物相は認められなかつた。原料は 5% 水分添加後、成型圧 240kg/cm^2 で径 $18\text{mm}\phi \times 12\sim 15\text{mm}$ のブリケットに成型した。

焼成条件はペレットのシミュレーションモデル¹⁰⁾を改造した焼結シミュレーションモデルにより得たプロセス変数の予測値、実機データを参考にして焼成温度、焼成時間、酸素分圧を設定した。この設定条件を達成するため、Fig. 1 に示すような昇温、降温速度、酸素分圧が

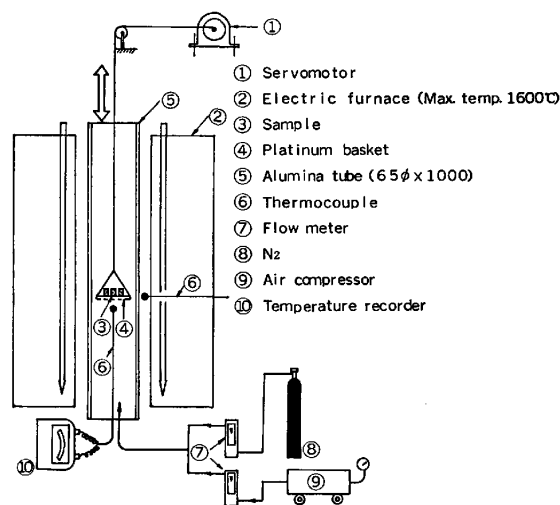


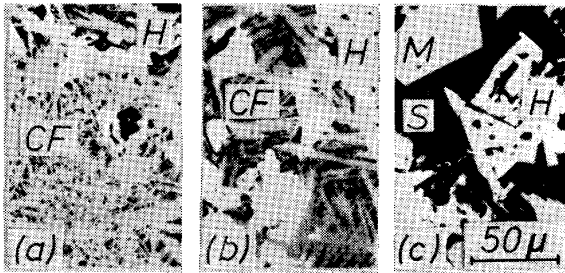
Fig. 1. Schematic illustration of induration apparatus.

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 6 月 21 日受付 (Received June 21, 1983)

* 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

Table 1. Experimental conditions for synthesis of sinter structures.

Material	Grain size of SiO ₂	0.125~0.25, 1.0~2.0 mm
	SiO ₂ content	5.0, 6.0%
	Al ₂ O ₃ content	1.5%
	Basicity	1.20
Operation	Indurating temp.	1 250, 1 300, 1 350°C
	Indurating time	5.0, 10.0 min
	Partial press. of O ₂	0.02, 0.10 atm
	Heating rate	1 250~1 350°C/min
	Cooling rate	1 250~1 350°C/3 min



(a) Fine hematite+Fine calcium ferrite+Original quartz (No. 1 structure)
 (b) Fine hematite+Needle type calcium ferrite (No. 2 structure)
 (c) 2ndary hematite+2ndary magnetite+Slag (No. 3 structure)

H : Hematite, M : Magnetite, CF : Calcium ferrite, S : Slag
 Photo. 1. Micrograph of typical sinter structures obtained from various sintering conditions.

コントロールできる焼成炉を用い、Table 1 に示す条件で組織の合成を行った。

Table 1 の条件下では、焼成温度、シリカ粒度の組織に及ぼす影響が顕著であった。特に焼成温度 1 300°C の場合には粗粒シリカ含有組織ではシリカの滓化が遅れ、カルシウムフェライトの融液結合が強化され緻密組織となっていた¹¹⁾。このような特徴的な組織を含め Table 1 の条件で合成した 48 種類の組織の中から、焼結鉍組織でみられる拡散、熔融及びこれら混在の組織を選択して以後の実験に供した。Photo. 1 にこれらの組織を示す。Photo. 1 より No. 1 組織は低温焼成によって得られる微細型ヘマタイト、微細型カルシウムフェライト主体の組織である。またシリカ粒度が相対的に粗のためカルシウムフェライト (以下 CF) 量が多いこと、未滓化シリカが残存することが特徴である。No. 2 組織は No. 1 組織と基本的には同様であるが、焼成温度が 50°C 高いことにより、一部融液を介して生成した組織であり、鉍物組織はやや成長し CF は針状化している。またヘマタイト粒子も No. 1 組織に比較し大きく、一部斑状化した組織もみられる。No. 3 組織は焼成温度が高い場合で、融液から冷却過程で菱形化した二次ヘマタイト、二次マグネタイトとしてスラグ融液中に晶出したものである。ここでは No. 1, No. 2 組織でみられた CF はほとんど融液化しこの中にシリカ成分が溶解し、酸化

鉄を晶出したものと推定される¹²⁾。このため CF の量は少なく、部分的にスラグ中に短冊型の形態をした CF としてわずかにみられる。X線マイクロアナライザ (以下 XMA) による定量分析の結果、CF の組織は Al₂O₃, SiO₂ を固溶した 4 元系 CF¹³⁾ ($m[\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2]_n[\text{CaO} \cdot 3(\text{Fe}_{1-x}, \text{Al}_x)_2\text{O}_3]$ (m, n, x : CF の化学相成によつて決まる定数) であることが確認された。CF の形態と組織については別報⁹⁾で報告する。

2.2 焼結鉍組織の被還元性

還元試験は Photo. 1 に示す組織のうち著しく組織の異なる No. 1, No. 3 組織を対象とした。これを 1 辺が約 10 mm のほぼ立方体に切り出し供試料とした。還元試験は熱天秤 (真空理工製 (TGD-1500)) により行い、ガス組成は組織間の RI を相対的に評価することを考え、予備試験により CO30%, N₂70%, その線速度は 5.3 Ncm/s とした。還元は所定温度まで N₂ 雰囲気中で昇温、所定温度に到達後すみやかに還元ガスに切り替えた。還元温度は高炉のシャフト部での還元を想定し 800~1 000°C であり試料の重量変化がほぼなくなるまで還元を行った。

還元試験結果の一例を Fig. 2 のプロットで示す。Fig. 2 より従来報告¹⁴⁾ されているように拡散組織主体の No. 1 組織の被還元性は全還元領域にわたつて No. 3 組織のそれより優れている。

2.3 単一鉍物組織の合成とその被還元性

焼結鉍の被還元性は、Fig. 2 の結果よりその構成組織と密接に関係することが予想される。一方 Photo. 1 に示すように焼結鉍組織は各種鉍物相の集合体であり、単一鉍物組織の被還元性に及ぼす影響は Fig. 2 の結果のみでは不明である。ここでは単一鉍物組織の被還元性に及ぼす影響を明らかとするため、焼結鉍組織を構成する鉍物を単一組織として合成し同様の還元試験を行う

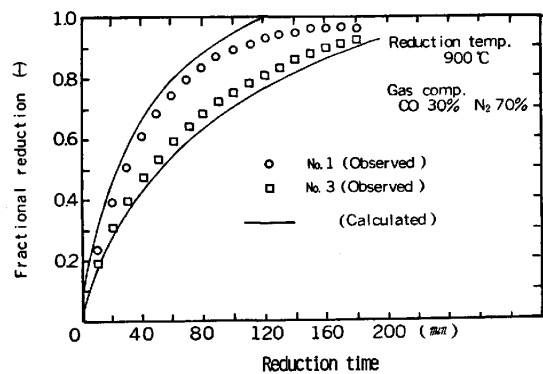


Fig. 2. Comparison of the reduction curves between diffusion bonded type structure (No. 1) and melting one (No. 3).

Table 2. Synthetic conditions of single mineral phases.

No.	Observed minerals in sinter	Synthetic conditions						Identified phase	
		Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Temp	Time		Atms
H-2	Fine hematite (diffusion type)	99.70%	0.08	—	0.22	1300°C	1 h	Air	Hematite
H-10	2ndary hematite (skeletal type)	81.66	8.40	7.79	2.15	1350	1	Air	Hematite (Magnetite)
CF-5	Fine calcium ferrite	79.95	13.20	3.47	3.38	1300	1	Air	Calcium ferrite (Hematite)
CF-8	Needle type calcium ferrite	79.95	13.20	3.47	3.38	1350	1	Air	Calcium ferrite (Hematite)
CF-24	Prismatic calcium ferrite	61.68	20.15	12.84	5.33	1350	1	Air	Calcium ferrite (Hematite)



S : Slag

(a) Fine hematite (H-2) (b) Fine calcium ferrite (CF-5) (c) 2ndary hematite (H-10)
 (d) Needle type calcium ferrite (CF-8) (e) Prismatic calcium ferrite (CF-24)

Photo. 2. Microstructure of the synthesized single mineral phases.

た.

2.3.1 単一鉱物組織の合成

Photo. 1 の焼結鉱組織の中から代表的な組織としてヘマタイト 2 種 (微細型 (H-2), 骸晶状 (H-10)), CF 3 種 (微細型 (CF-5), 針状 (CF-8), 短冊状 (CF-24)) を選択した. 合成条件は XMA により No. 1~No. 3 組織の定量分析を行うとともに, 特に熔融組織合成の場合は鉱物組織の周辺マトリックスも分析し, 試薬により両者の量比を決定した. 次に 2.1 で示した成型条件 (シリカは一級試薬使用) でブリケットを作った. さらにこのブリケットを白金るつぼ内にセットし, Fig. 1 の焼成炉で焼成を行った. 合成後の組織は顕微鏡観察及び X 線回折法により同定した. これら単一鉱物組織の合成条件, 合成後の同定鉱物相を Table 2 に, 合成組織を Photo. 2 に示す. Photo. 2 の組織は顕微鏡観察下ではほぼ 80% 以上が目的鉱物組織と推定された.

2.3.2 単一鉱物組織の被還元性

5 種類の鉱物組織について還元試験を行った. 還元装置及び還元条件は 2.2 と同様である. Fig. 3 にプロットで結果の一例を示す. Fig. 3 より拡散組織主体の CF-5, H-2 の還元率は熔融組織主体の CF-24 に比較し優れている. この傾向は Fig. 2 で示した結果と基本的には類似の傾向である.

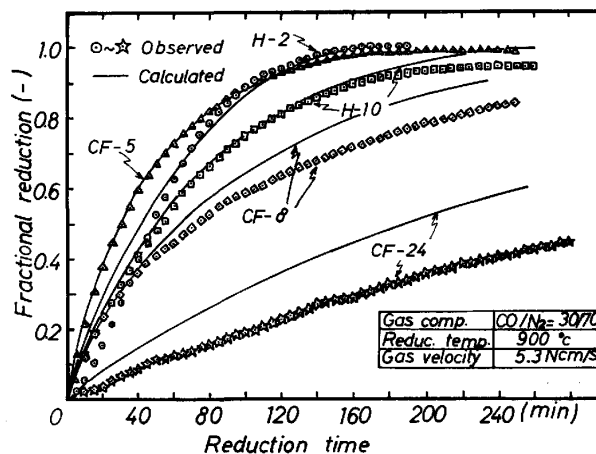


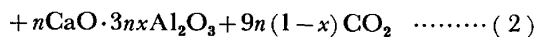
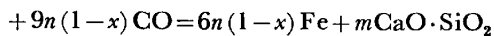
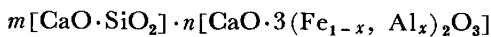
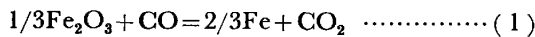
Fig. 3. Comparison of reduction curves between single mineral phases.

3. 考 察

3.1 還元反応解析モデルの適用

焼結鉱組織及び単一鉱物組織の被還元性を定量化するため還元反応モデルによる解析を試みた. 鉄鉱石類のモデルによる解析は数多く報告されている¹⁶⁾. 小島ら¹⁶⁾は合成 CF 及び焼結鉄を JIS の還元条件で還元し, 種々の還元速度式にあてはめた. その結果 MEHAIRY の提出した実験式¹⁷⁾でよく整理されるとし, これから被還元性

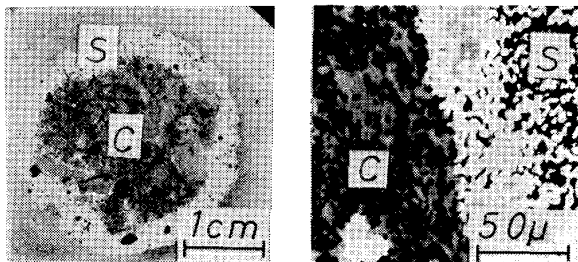
を示すパラメータを設定している。しかし焼結鉍のガス還元のような不均一反応を解析する場合、還元条件によつては全還元過程に対する 1) 境界内拡散過程 2) 粒内ガス拡散過程 3) 化学反応過程の相対比率は変わる。このためこれら 3 過程を考慮したモデルによる解析が必要であり、実験式または 2), 3) 過程のみを考慮したモデル¹⁸⁾¹⁹⁾で被還元性の評価を行うのは不十分と考えられる。焼結鉍を高炉内で還元する場合、温度、ガス組成によつて還元生成相が異なってくるため、SPITZER²⁰⁾らは反応界面を多界面で解析している。一方大森²¹⁾らはヘマタイトペレットを金属鉄に還元した総括還元反応速度は、ウスタイト段階まで予備還元したペレットのそれと比較し本質的な差はなく工学的有用性を考慮すると 1 界面モデルが適用できるとしている。Photo. 3 に No. 1 (拡散) 組織をブリケットの状態 JIS の条件で還元したときの還元途中の組織を示す。反応界面はマクロ、ミクロ組織とも 1 界面のみが認められる。この傾向は還元率を変えても未反応核径が変わるのみで、複数界面は認められなかつた。No. 3 組織についても同様であつた。大森らの結果²¹⁾、Photo. 3 及び本研究の目的が還元メカニズムの理論的追求よりむしろ、鉍物組織間での被還元性の定量化に主眼をおいているため、1 界面による未反応核モデルを適用し簡易化を図つても評価に誤まりは生じないと考えた。これより焼結組織及び単一鉍物組織中のヘマタイト、4 元系 CF の還元は、それぞれ



と仮定できる。1 界面未反応核モデルは 1)~3) の還元過程を考慮すると、その速度式は森の提出式²²⁾にガス境界内物質移動抵抗を考慮すると

$$\begin{aligned} dR/d\theta &= 3(C_b - C_e)/r_0 d_0 [(1/k_f + r_0/D_e) \\ &\cdot ((1-R)^{-1/3} - 1) + K/(K+1)k_c \cdot (1-R)^{-2/3}] \\ &\dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

となる。解析にあつては、供試料を完全な立方体に切



C: Unreacted core S: Reduced shell
Photo. 3. Macro- and microstructure of the partially reduced No. 1 structure ($R=0.63$).

り出すことは困難であつたため、これを水中に浸漬しその体積変化量から球相当径を決定した。ここで R : 還元率 [-], θ : 時間 (s), C_b, C_e : CO ガス濃度, 平衡ガス濃度 [mol/cc], r_0 : 球相当径 [cm], d_0 : 被還元酸素濃度 [g-atom/cc], D_e : 粒内有効拡散係数 [cm^2/s], K : 平衡定数 [-], k_e, k_f : 化学反応速度定数, ガス境界内物質移動係数 [cm/s] である。また (3) 式の k_f, D_e 算出にあつて必要なガス側物性値は既報¹⁰⁾によつた。反応時間 (θ) と還元鉄層の相対厚さ $f (= 1 - (1 - R)^{1/3})$ の関係は (3) 式を $\theta = 0 \sim \theta$ まで積分すると村山らの提出式²³⁾ (4) が得られる。

$$\begin{aligned} (C_b - C_e)\theta/r_0 d_0 &= (3f - 3f^2 + f^3)/3k_f \\ &+ r_0(3f^2 - 2f^3)/6D_e + f/(k_e(1 + 1/K)) \dots (4) \end{aligned}$$

1 界面で還元反応を解析する場合 (1), (2) 式で規定される還元反応の平衡定数 (K) の取扱いが問題となる。(1) 式について、大森²¹⁾は還元率のほぼ 70% を支配するウスタイト~鉄間の値を使用している。一方 (2) 式について、志垣²⁴⁾は (2) 式で示される 4 元系 CF は、800~1000°C における擬平衡状態図からダイカルシウムフェライトとウスタイトに分解後金属鉄に還元されるとしている。さらに嶋村²⁵⁾は塩基度 1.04~2.04 の各種焼結鉍の還元を 1 界面未反応核モデルで解析する際、その平衡値をウスタイト~鉄のそれを使用している。これらの報告を考慮すると (4) 式の K は (1), (2) 式の反応ともウスタイト~鉄の平衡値²³⁾の使用が可能と考えられる。

3.2 焼結鉍組織の還元反応速度

Fig. 2 の還元データをもとに、特徴的な組織をもつ No. 1, No. 3 組織の還元速度の解析を行う。(4) 式で

$$\begin{aligned} LHS &= (C_b - C_e)\theta/(r_0 d_0 f) - (3 - 3f + f^2)/3k_f \\ &\dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

とおけば

$$LHS = r_0(3f - 2f^2)/6D_e + 1/(k_e(1 + 1/K)) \dots (6)$$

となり $r_0(3f - 2f^2)$ と LHS の関係から D_e と k_e が求められる²³⁾。Fig. 4 に 900°C におけるこれら試料の混合律速プロットを示す。両試料とも $R=0.9$ 程度まで直線性が保たれ (4) 式の解析への適用の妥当性が認められる。800~1000°C の範囲で D_e と k_e を最小 2 乗法で求めた結果を Table 3 に、このパラメータを用い (4) 式により 900°C での還元率を求めると Fig. 2 の計算値が得られる。これより測定値と計算値とはほぼ一致し速度パラメータの信頼性が確認された。Table 3 より 900°C における k_e と D_e を比較すると拡散組織の No. 1 組織は熔融組織の No. 3 組織に比較し、 k_e は約 1.2 倍であるが D_e は約 1.9 倍となつている。これは焼結

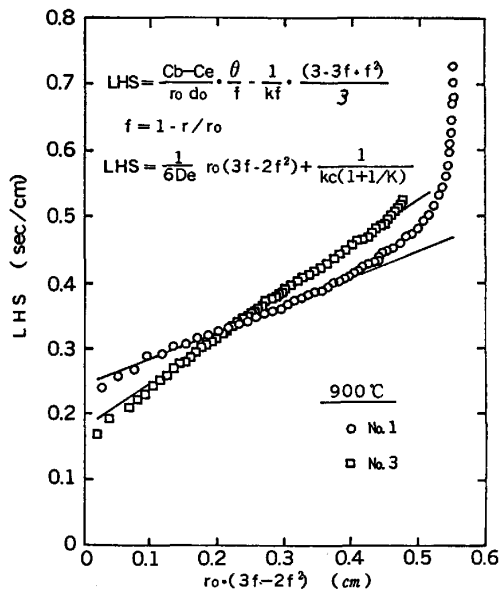
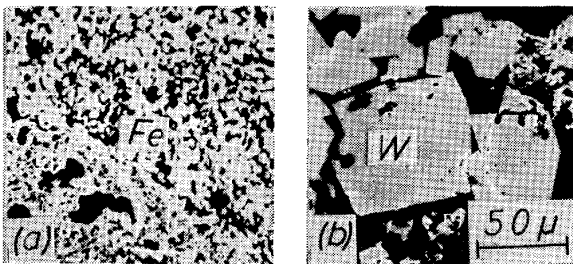


Fig. 4. Determination of D_e and k_c for the reduction of the diffusion bonded type structure (No. 1) and the melting one (No. 3).

Table 3. Chemical reaction constants (k_c) and effective diffusivities (D_e) of diffusion bonded type structure (No. 1) and melting one (No. 3).

No.	k_c (cm/s)	$\log D_e$ (cm ² /s)	ξ (-)
1	EXP (8.328-18.12×10 ³ /RT)	1.210×10 ⁻³ T-1.745	0.195
3	EXP (7.803-17.41×10 ³ /RT)	0.981×10 ⁻³ T-1.756	0.103

ξ : tortuosity factor (-)



(a) No. 1 structure (b) No. 3 structure
Fe: Metallic iron W: Wüstite

Photo. 4. Micrograph of the No. 1 and No. 3 structure after 90min reduction at 900°C.

鉄の還元速度の解析を行い、 k_c の差はあまりなく、気孔率及び気孔径分布を反映する D_e の値に差が現れるとする嶋村らの報告²⁵⁾と同様の傾向を示している。

これを還元組織との関係で解析する。Photo. 4より、微細型ヘマタイトと微細型CFから主として構成されるNo. 1組織は微細気孔が多く還元ガスの組織中への拡散はほとんど阻害されていない。さらに構成粒子の形状が小さく還元に参加する比表面積が大きいため、ヘマタイト、CF部分を問わず組織全体にわたって還元は十分に進んでいる。これに対しスラグ融液中に肥大化した

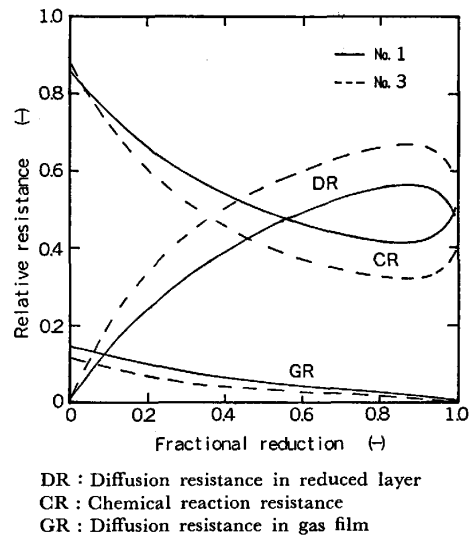


Fig. 5. Contribution of reduction resistances to the overall resistance for diffusion structure (No. 1) and melting one (No. 3).

2次ヘマタイト、2次マグネタイトとして晶出したNo. 3組織は、粒子の廻りをスラグが埋めているためガス拡散性は阻害されている。このため還元は局部的に進んでいるに留まり、特に肥大粒子内へのガス拡散はほとんど進行せず、還元は粒子の外周部のみに限られている。これら還元組織の観察より、特に組織内へのガス拡散性が、被還元性を律している可能性があると考えられる。

この可能性を明らかとするため、900°Cにおける全還元抵抗に対する1)ガス境膜内拡散過程2)粒内ガス拡散過程3)反応界面での化学反応過程の個別還元反応抵抗の寄与率を求めた。すなわち(3)式の右辺の分母に対する各分母項の値を求めるとFig. 5が得られる。Fig. 5よりNo. 1, 3組織とも還元が進行するに伴い拡散抵抗の占める割合が高くなっている。特に溶融組織であるNo. 3組織は還元率約40%以上で拡散抵抗(DR)が化学反応抵抗(CR)を上廻っている。この結果はPhoto. 4(b)に示すガス拡散性の悪化したNo. 3還元組織をよく説明している。これらの結果より、焼結鉄の総括還元反応速度を高めるには、組織内へのガスの拡散性を向上させることが必要となる。Table 3に示した有効拡散係数(D_e)は組織を構成する粒子間へのガスの拡散性と個々の粒子内へのガスの拡散性の両方の効果が含まれている。このうち前者に対しては過剰のスラグ融液の生成抑制によつて、後者に対しては肥大化した粒子の生成抑制によつてガスの拡散は向上すると考えられる。Photo. 4の還元組織よりPhoto. 1のNo. 1組織は結果的にこの両者が満足されているため、ガスの拡散が促進され、被還元性が向上したものと考えられる。

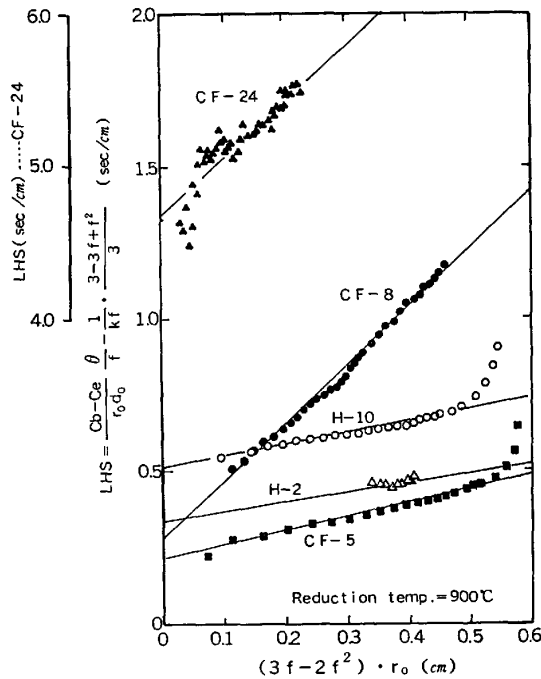


Fig. 6. Determination of D_e and k_c for the reduction of the single mineral phases.

3.3 単一鉱物組織の還元反応速度

単一鉱物組織の被還元性は従来より報告されている¹⁶⁾ 26) 27). 浅田²⁶⁾らはヘマタイトと各種組織に合成した CF の還元試験を行い、その被還元性は $Fe_2O_3 > 3CaO \cdot FeO \cdot 7Fe_2O_3 > 4CaO \cdot FeO \cdot 4Fe_2O_3 > CaO \cdot 3FeO \cdot Fe_2O_3 > CaO \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$ の順序であるとしている。また小島¹⁶⁾はこれを $CaO \cdot 2Fe_2O_3 > CaO \cdot Fe_2O_3 > 実機焼結鉄 > 2CaO \cdot Fe_2O_3$ の順と報告している。しかし実際の焼結鉄では、ヘマタイトは Al_2O_3 を、CF は SiO_2, Al_2O_3 を固溶し^{9) 13)}還元に影響を及ぼすと想定される化学組成、これに伴う組織の形態はかなり異なっている。このように化学組成に帰因する形態上の差に着目した単一鉱物組織の被還元性は Fig. 3 のようにならかなり差異が認められる。この差異を定量化するため 3.2 と同様の解析法で還元反応速度定数を決定する。Fig. 6 に 900°C における各組織の混合律速プロットを示す。Fig. 4 と同様、単一鉄

Table 4. Chemical reaction constants (k_c) and effective diffusivities (D_e) of the single mineral phases.

No.	k_c (cm/s)	$\log D_e$ (cm ² /s)
H-2	EXP (8.18-19.0×10 ⁹ /RT)	1.05×10 ⁻² T-12.5
H-10	EXP (12.0-29.4×10 ⁹ /RT)	5.29×10 ⁻³ T-6.72
CF-5	EXP (8.96-19.7×10 ⁹ /RT)	4.31×10 ⁻³ T-5.51
CF-8	EXP (9.86-23.0×10 ⁹ /RT)	2.61×10 ⁻³ T-3.89
CF-24	EXP (12.0-32.8×10 ⁹ /RT)	7.53×10 ⁻³ T-10.0

物組織の還元も微細型ヘマタイト (H-2) を除いてはほぼ未反応核モデルで解析できることが認められる。H-2 の還元組織は 800~1000°C の温度範囲で、いずれも他の組織に比較しふくれていた。また断面組織観察では、反応界面ははつきりしておらず、これが(3)式のモデルに立脚しない理由と考えられる。なお H-2 が他組織に比較し、ふくれる理由は Table 2 より合成時の Fe_2O_3 品位が高く、高品位ペレットのふくれと同様の原因と推定される²⁷⁾。実際の焼結鉄組織では H-2 組織のみから構成されることはないため、ふくれ現象の生ずることはないと考えられる。Fig. 6 の結果をもとに単一鉄物組織について還元速度定数を求めると Table 4 が、またこれらを用い 900°C における還元率を計算すると Fig. 3 の計算値が得られ、計算値と測定値とは CF-24 を除いてほぼ一致し速度定数の妥当性が認められる。CF-24 の計算値と測定値との間のずれは不明である。元来 CF-24 はマクロのクラックが他の組織に比べ多く、Fig. 6 より混合律速プロットで解析できる範囲も限られている。これがずれの原因の一つと考えられるが詳細な検討は今後に残されている。

900°C における単一鉄物組織の還元反応速度を化学反応速度定数 (k_c) と有効拡散係数 (D_e) に分けて評価する。3.2 で述べたと同様、拡散組織の H-2 (微細型ヘマタイト)、CF-5 (微細型 CF) の D_e は熔融組織である H-10 (骸晶状ヘマタイト)、CF-24 (短冊型 CF) のそれに比較し高い。これは Photo. 5 に示す単一鉄物組織の還元後組織からも明らかである。Photo. 4 の No. 3 組織と同様、特に CF-24、H-10 はそれぞれの鉄物組



(a) Fine hematite (H-2) (b) Fine calcium ferrite (CF-5) (c) 2ndary hematite (H-10) (d) Needle type calcium ferrite (CF-8) (e) Prismatic calcium ferrite (CF-24)

Photo. 5. Microstructure of the single mineral phases after reduction at 900°C.

織がスラグ融液中に肥大化した短冊型 CF, 骸晶状へマタイトとして存在するためガスの拡散はスラグの影響及び粒子の大きさによつて抑制され D_e は小さくなったと考えられる. 一方 4 元系 CF¹³ (三斜晶系) とへマタイト (六方晶系) とでは, 化学組成, 結晶系が異なるので, k_c の値にもこの差が反映されると考えられる. しかし Table 4 より 900°C における k_c の値は, 鉱物の種類による差は明確でなく, D_e の評価と同様, 形態間で差がみられる. すなわち拡散組織であり, 組織を構成する粒子が小さい H-2, CF-5 の k_c は熔融組織である H-10, CF-24 のそれに比較し 2~4 倍である. この結果は組織形態上の差が k_c にも反映されるものか, あるいは単一鉱物組織の合成時の随伴スラグが Photo. 5 に示すように除外できないためにこのスラグの影響が反映されたものか, 今回の解析のみでは明らかでない. いずれにせよ単一鉱物組織の被還元性評価では, 随伴スラグの影響を完全に除外されていないため, Table 4 の速度定数は鉱物組織固有の値というより, スラグの影響も考慮した組織の値といえる. しかし焼結鉱組織中にみられる鉱物組織はその生成過程で融液との反応は無視できないため, スラグの影響も含んだ単一鉱物組織の速度定数は實際上十分意味のあるものと考えられる. 以上単一鉱物組織の還元試験と解析の結果を総合すると, 焼結鉱の RI 向上に望ましい組織は基本的には拡散組織である. 単一鉱物組織では微細型 CF, 微細型へマタイト > 針状 CF と骸晶状 2 次へマタイト > 短冊状 CF の順に被還元性は低下するものと推定される. これらの結果は, 佐々木らの報告²⁰⁾と基本的には一致するものである.

3.4 単一鉱物組織の被還元性が焼結鉱組織の被還元性に及ぼす影響

焼結鉱組織の被還元性は, これを構成する単一鉱物組織の被還元性に依存する可能性について述べた. ここではさらに定量的な解析を試みる. Fig. 7 に No. 1, 3 組織を構成する鉱物相の画像処理による定量分析結果を示す. 処理はマクロポアを含まない任意の 50 視野についての平均値である. それゆえにポアはマクロポアではな

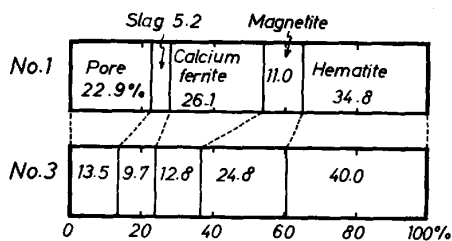


Fig. 7. Mineral composition and porosity of the sinter structures (Result of image analysis).

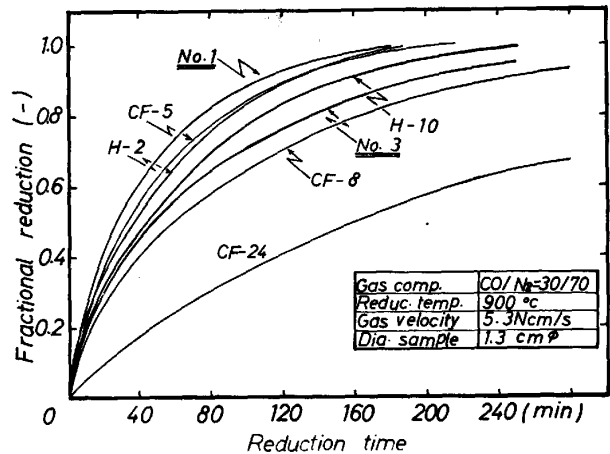


Fig. 8. Comparison of calculated reduction curves between single mineral phases and their complex structures.

く, 個々の鉱物組織中に存在するマイクロポアの比率である. No. 1 組織はポアを含めるとほぼ 80% がへマタイトと CF より成り立っており, その形態は画像処理からは判断できないが, ほとんどが Photo. 1 に示すように微細型である. 一方 No. 3 組織は No. 1 組織に比較し, ポアと CF が減少し, スラグとマグネタイトが増している. 形態は 2 次へマタイト, 2 次マグネタイト及び短冊型 CF である.

Fig. 2, 3 の結果は還元条件は一定であるが還元に供した試料の粒径が必ずしも一定でないため, 被還元性を単純に比較することはできない. ここでは Table 3, 4 で得られた速度定数を用い, 試料粒径を 1.3 cmφ と仮定し(4)式によりそれぞれの組織の還元率を計算した. 900°C における還元率曲線を Fig. 8 に示す. Fig. 8 よりその約 80% を拡散組織である CF-5 と H-2 より構成されている No. 1 組織の還元率曲線は, それぞれの鉱物組織のそれとほぼ一致している. これに対し H-10 (2 次へマタイト) が 40% 以上の構成である No. 3 組織の還元率曲線は H-10 のそれに近いが, やや低い値を示している. これは Fig. 7 より CF-24 に該当する短冊状 CF の被還元性の影響が現れているものと考えられる. 実機焼結鉱の被還元性は単一鉱物組織の構成比率の他に, マクロ気孔率, 低熱量焼成の場合, 面積比率で 30~40% 存在するといわれる残留元鉄の影響²⁰⁾も無視できないが, 被還元性向上を意図した焼結鉱組織改善の方向は Fig. 8 の結果とも合わせほぼ明らかになったと考えられる.

4. 結 言

試薬を用い, 代表的な焼結鉱組織を合成し, 組織と

RI の関係を単一鉍物組織の還元反応速度を求めることにより定量的に追求した結果、次の点が明らかとなった。

(1) 焼結鉍組織の被還元性を定量化するため、還元モデルの適用を試みた。その結果、ガス境膜内拡散、化学反応、生成物層拡散過程を考慮した I 界面の未反応核モデルが実験値と比較的よく合致し、適用可能と考えられた。

(2) 拡散組織と熔融組織の被還元性を総括還元反応速度で比較すると、前者の方が優れている。これは特に粒子間組織内及び粒子内へのガス拡散性が優れているためと考えられる。

(3) 単一鉍物組織の還元試験によつて微細型ヘマタイト、微細型カルシウムフェライトの還元性は高く、スラグ融液中に晶出した短冊状カルシウムフェライトのそれは著しく劣っていた。これは(2)で示した結果と同じに解釈された。また単一鉍物組織の被還元性が定量化できたので、今後その存在割合が定量化できれば、集合組織としての焼結鉍の被還元性の予測の可能性も考えられる。

これらの解析結果から高 RI 焼結鉍製造にあつて、RI のみに着目すれば目標とすべき組織は還元ガスの拡散を抑制するスラグ融液の量を少なくした、拡散組織が望ましい。また組織を構成する鉍物組織は微細型ヘマタイトと微細型カルシウムフェライトが望ましいが、その比率については常温強度、還元粉化指数も考慮し、総合的に判断する必要がある。

文 献

- 1) 吉永真弓, 一伊達稔: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2156
- 2) 松岡 宏, 相馬英明, 高田 司, 荒井昭吾, 細谷陽三, 佐藤 力: 鉄と鋼, 68 (1982), S 724
- 3) 戸田秀夫, 仙崎武治, 磯崎成一, 加藤公雄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 725
- 4) 加瀬正司, 戸田秀夫, 磯崎成一, 加藤公雄, 佐々木盛治, 岩田 実: 鉄と鋼, 68 (1982), S 808
- 5) 石川 泰, 佐々木盛治, 粉 康則, 中山秀實, 藤木 渉: 鉄と鋼, 67 (1981), S 701
- 6) 須賀田正泰, 梅津善徳, 山口一良, 斉藤元治, 下沢栄一: 鉄と鋼, 68 (1982), S 736
- 7) 前田敬之, 古江達志, 村山武昭, 小野陽一: 鉄と鋼, 68 (1982), S 736
- 8) 春名淳介, 鈴木章平, 小島 清: 鉄と鋼, 69 (1983), S 123
- 9) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 512
- 10) 宮下恒雄, 坂本 登, 福与 寛: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2238
- 11) 宮下恒雄, 坂本 登, 福与 寛: 鉄と鋼, 68 (1982), S 86
- 12) 松野二三朗, 原田武男: 住友金属, 31 (1979), p. 1
- 13) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 2190
- 14) 鈴木 悟, 佐藤勝彦, 斧 勝也, 中原義臣: 鉄と鋼, 67 (1981), S 682
- 15) たとえば, M. TOKUDA, H. YOSHIKOSHI, and M. OHTANI: Trans. ISIJ, 13 (1973), p. 350
- 16) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 高木勝博, 品田功一: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 669
- 17) A. E. MEHAIRY: JISI, 179 (1955), p. 219
- 18) L. von BOGDANDY and H. G. RIECKE: Arch. Eisenhüttenwes., 29 (1958), p. 603
- 19) W. M. MCKEWAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958), p. 791
- 20) R. H. SPITZER, F. S. MANNING, and W. O. PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), p. 1715
- 21) 高橋礼二郎, 八木順一郎, 大森康男: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1597
- 22) 森 一美: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 113
- 23) 村山武昭, 小野陽一, 川合保治: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1099
- 24) 志垣一郎, 沢田峰男, 前川昌大, 成田貴一: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1513
- 25) 嶋村鏞郎, 照井敏勝, 大森康男, 三本木貢治: 東北大学選鉍製錬研究所彙報, 27 (1971), p. 91
- 26) 浅田 実, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 14
- 27) S. WATANABE: Agglomeration Intern. Symp. (1961), p. 865
- 28) 石光章利: ペレット (1977), p. 273 [たたら書房]
- 29) 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 563