

© 1986 ISIJ

焼結鈹の被還元性に及ぼす鈹物組織と 気孔構造の影響に関する実験的検討

論文

前田敬之*・小野陽一**

Experimental Study on the Relation between Microstructures of Constituent Minerals and Pores and Reducibility of Sinter

Takayuki MAEDA and Yōichi ONO

Synopsis :

Effects of the microstructures of constituent minerals and pores on the reducibility of sinter were investigated by using six kinds of sinter having different basicity.

1) The reducibility of small particle sinters (0.8 mm in dia.) which contain few macro-pores increases with an increase in basicity and has a good correlation with the microstructure of the sinters. Sinters which are mainly composed of hematite and calcium ferrite are reduced much faster than sinters mainly composed of magnetite and slag.

2) The reducibility of sinters of spherical form (12 mm in dia.) is not necessarily correlated with the basicity but is definitely affected by the porosity of the sinters, especially by the content of macro-pores.

3) It is concluded from these findings that the intrinsic reducibility of a sinter is determined by the microstructures of constituent minerals and micro-pores but that the macro-pores which supply reducing gas to each mineral grain also play an important role in determining the overall reducibility of the sinter.

1. 緒 言

焼結鈹の被還元性はその低温還元粉化性、荷重軟化溶解性状などとともに高炉の操業成績を直接左右する重要な品質であり、従来活発な研究が行われてきたが^{1)~9)}、とくに近年、被還元性と鈹物組織との関係が注目されている^{1)2)7)~9)}。佐藤ら¹⁾は9種類の実機焼結鈹の被還元性と組織との関係を調べ、被還元性とカルシウムフェライト含有量及び気孔率との間に強い正相関があることを見だし、さらに組織観察の結果、微細な針状カルシウムフェライトと気孔が多い焼結鈹 B† の被還元性は、カルシウムフェライトが長柱状で組織全体にスラグが発達している焼結鈹 I† のそれに比べて著しく優れていることを示した (B : RI = 71.9%, I : RI = 56.9%)。坂本ら²⁾は化学組成の等しい試薬合成タブレット (Fe₂O₃ : 87.5%, CaO : 6%, SiO₂ : 5%, Al₂O₃ : 1.5%) を焼成温度を変えて焼結して組織の異なる試料を得た。その中より著しく組織の異なる 1250°C 焼成試料 (No. 1 組織†) と 1350°C 焼成試料 (No. 3 組織†) について還元実験 (900°C, 30%CO-70%N₂) を行つた結果、No. 1 組織の被還元性は全還元領域にわたって No. 3 組織

† B, I, No. 1, No. 3 は原論文中の記号である。

のそれよりも優れていた。ちなみに、No. 1 組織は低温焼成によつて得られる微細型ヘマタイトと微細型カルシウムフェライトを主体とする組織で、No. 3 組織は溶解型組織で菱形化した2次ヘマタイトと2次マグネタイトがスラグ融液中に晶出した組織である。坂本らは、さらにこれらの鈹物を単一鈹物組織として合成して同様の還元実験を行い、微細型カルシウムフェライト、微細型ヘマタイトの被還元性が優れ、スラグ融液中に晶出した短冊状カルシウムフェライト、骸晶状2次ヘマタイトのそれが劣ることを示した。また、著者らは前報⁹⁾において、組織が著しく異なる2種類の実機焼結鈹 (後述の焼結鈹 F 及び E) を用いて還元実験 (900°C, 90%CO-10%CO₂) を行い、還元組織の顕微鏡観察を行つた。その結果、鈹物組織によつて被還元性が異なり、(i) 酸化鉄ではヘマタイトの還元は速いが、マグネタイトの還元は極端に遅い、(ii) カルシウムフェライトの還元は速く、とくに針状カルシウムフェライトの被還元性がすぐれている、(iii) カルシウムフェライトの還元はヘマタイトやマグネタイトの還元よりも速い、(iv) 還元は多くの場合マクロ気孔に接した部分から始まっていることなどを明らかにした。さらに細粒焼結鈹 (平均 0.8 mmφ) 及び塊状焼結鈹 (10~12 mmφ) について行つた還元実

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 4 月 1 日受付 (Received Apr. 1, 1985)

* 九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

** 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

験の結果を還元組織の観察結果と比較し、被還元性と組織との間に密接な関係があること、とくに塊状焼結鈰の被還元性に対するマクロ気孔の役割を指摘した。

上述の従来の研究の結果をまとめると、焼結鈰の被還元性はその化学組成だけでは決まらず、それを構成する各種鈰物相の形態と気孔構造及びこれら各種鈰物と気孔の相互の分布状態によって決定的な影響を受けると言うことができる。

そこで、本報では、上述の従来の研究結果をふまえて、鈰物組織が広い範囲で異なる6種類の試験鈰及び実機焼結鈰を選んで還元実験を行い、焼結鈰の被還元性に及ぼす鈰物組織と気孔構造の影響について実験的検討を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験試料

本実験で試料として使用した6種類の焼結鈰の特性を以下にまとめて述べる。

Table 1 に試料の化学組成を示す。この中で焼結鈰 A~D は鍋焼結鈰、E, F は前報⁸⁾⁹⁾ で使用した実機焼結鈰である。塩基度は 1.12~1.96 の範囲にあり、FeO は焼結鈰 A~D が 7~8% とあまり変わらず、焼結鈰 E は約 4% と低く、焼結鈰 F は約 12% と高い。

Fig. 1 に試料の鈰物組成、すなわちヘマタイト、マグネタイト、カルシウムフェライト、スラグの存在割合(面積百分率)を示す。焼結鈰 A~E の組成は画像処理

Table 1. Chemical composition of samples

(wt%).

	T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
Sinter A	59.55	8.08	6.98	5.26	1.82	1.18	1.33
" B	59.29	7.09	7.68	4.94	1.78	1.11	1.55
" C	58.69	7.44	8.39	4.87	1.77	1.27	1.72
" D	57.66	7.37	9.75	4.94	1.69	1.15	1.96
" E	57.08	4.10	9.55	5.68	1.69	1.55	1.68
" F	57.50	11.7	7.50	6.70	3.00	1.10	1.12

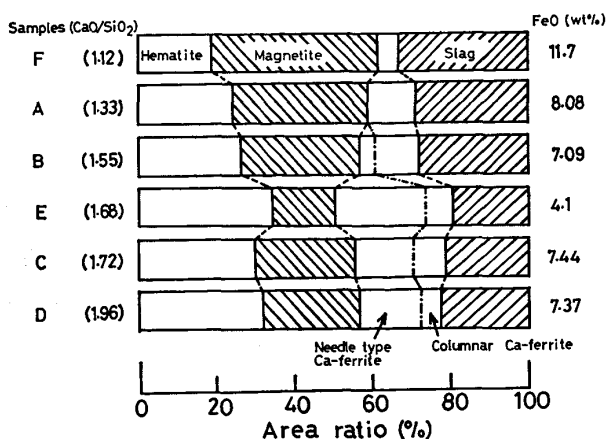


Fig. 1. Mineral composition of samples evaluated by image analysis and microscopic observation.

装置によつて求めたもので、焼結鈰 F の組成は顕微鏡観察によつて他の試料と比較して求めたものである。なお、顕微鏡観察によつてカルシウムフェライトを針状カルシウムフェライトと柱状カルシウムフェライトに割り付けた。

Fig. 1 から分かるように、本実験で使用した試料では、鈰物組成は塩基度及び FeO 含有量と比較的良好な対応関係を示している。すなわち、全体的傾向として、塩基度が増加するにつれてマグネタイトとスラグが減少し、ヘマタイトとカルシウムフェライトが増加している。また、顕微鏡観察によると、焼結鈰 F と A には比較的大きなスラグプールが存在し、結合ボンドの主体はスラグである。焼結鈰 E, C, D は針状カルシウムフェライトが発達した互いに良く似た組織で、結合ボンドの主体はカルシウムフェライトである。もつとも、FeO が 4.1% と低い焼結鈰 E は、FeO が 7.4% と比較的高い焼結鈰 C, D に比べてマグネタイトとスラグが少なく、ヘマタイトとカルシウムフェライトが多い。焼結鈰 B は焼結鈰 F, A と焼結鈰 E, C, D との中間の組織で、カルシウムフェライトボンドの部分とスラグボンドの部分が混在している。なお、焼結鈰 F を除くすべての試料に元鈰が残留していた。

なお、焼結鈰の組織は原料配合、原料の粒度構成、焼結温度パターンなどによつて複雑に変化するもので^{10)~12)}、一般に塩基度との間に一義的な関係はない。従つて、Fig. 1 にみられる傾向は、本実験に使用した試料の特性にすぎず一般的なものではない。以下、記述を簡潔にするために、塩基度をパラメーターとして選んで記述することにするが、これはあくまでも便宜上のこ

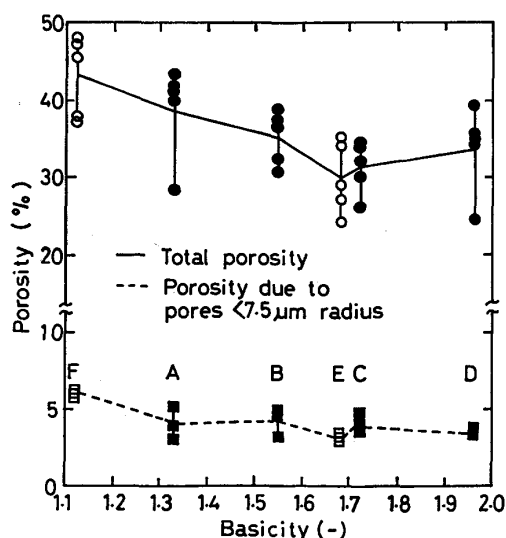
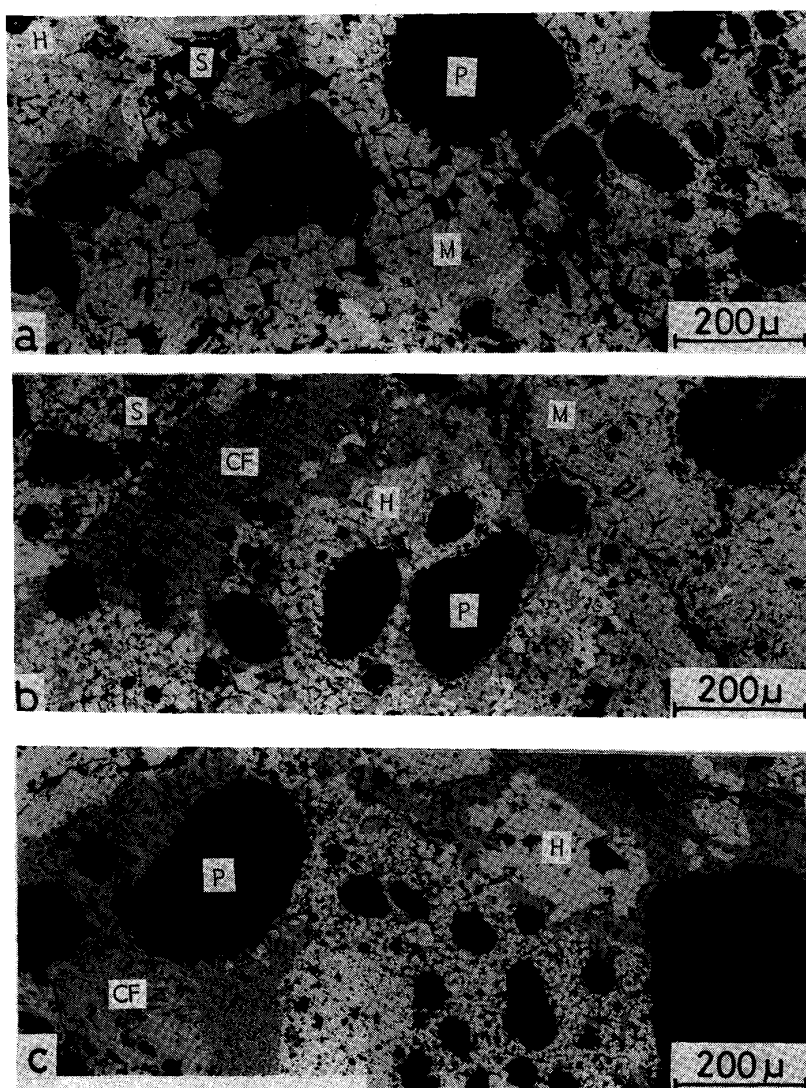


Fig. 2. Total porosity and micro porosity vs. basicity.



(a) : Sinter A, (b) : Sinter B, (c) : Sinter D
 H : Hematite, M : Magnetite, CF : Calcium ferrite, S : Slag, P : Pore

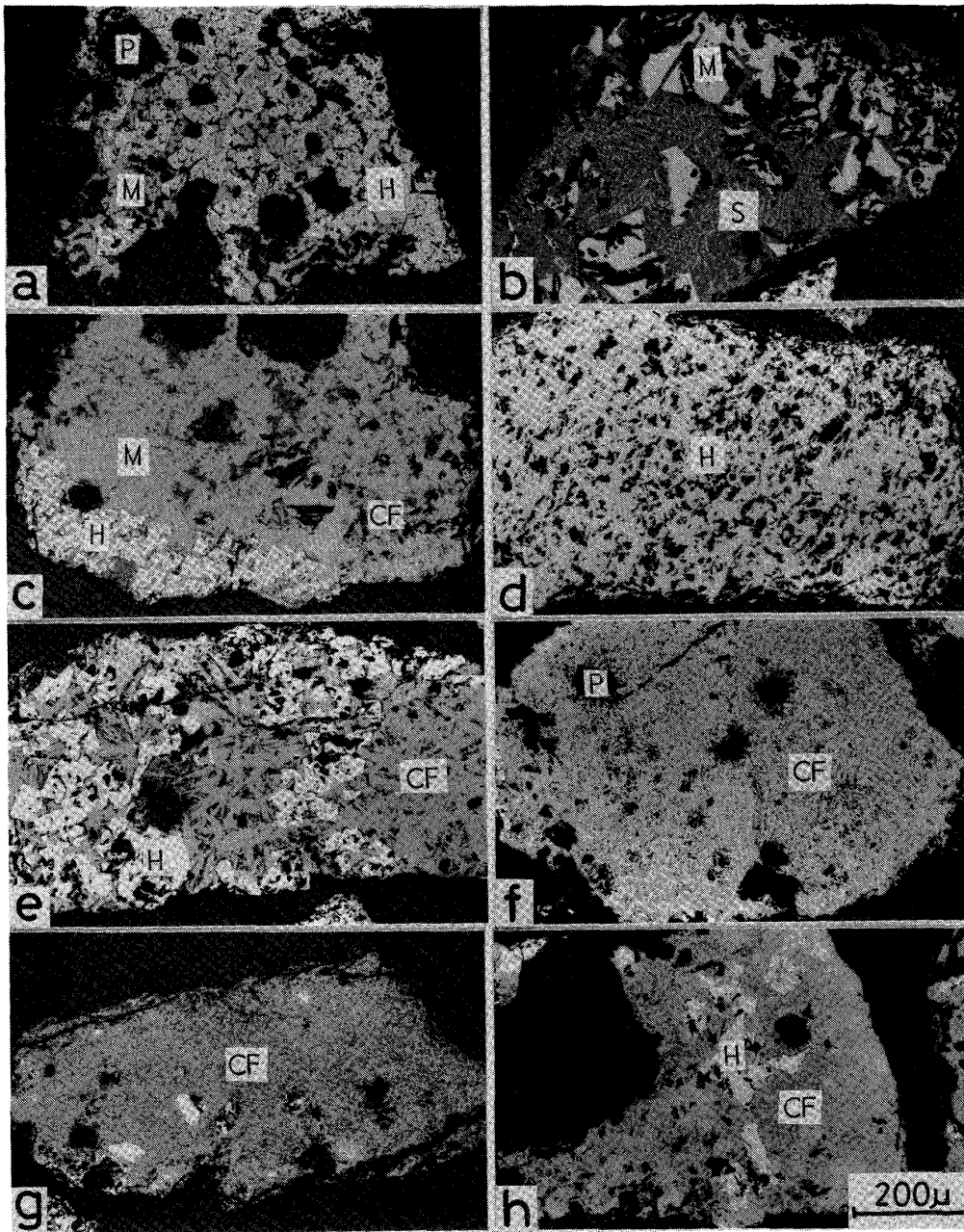
Photo. 1. Microstructure of samples.

とで、Fig. 1 を参照して各鉄物の量比と対応させて考察しなければならない。

Fig. 2 に使用した焼結鉄の気孔率を示す。図中、実線で示した全気孔率は焼結鉄をグラインダーで削って直径約 12 mm の球状にし、試料の体積と重量から見掛け密度を求め、これと比重瓶を使って求めた真密度より算出したものである。Fig. 2 によると、試料の全気孔率は一定ではなく、焼結鉄 F が平均 43% と最も大きく、 $F > A > B > E$ の順で小さくなり、焼結鉄 E が平均 30% と最も小さく、さらに $E < C < D$ の順で多少大きくなっている。なお、焼結鉄の気孔率は前述の鉄物組織と同様に焼結条件によつて複雑に変化するものと考えられ、本実験の試料が Fig. 2 のような傾向を示す理由を、ここでは明らかにすることはできない。このように、試料間で気孔率が異なるため、これらの試料をそのまま用いて還元実験をしたのでは、被還元性に及ぼす鉄物組織と気孔の影響を分離して考察することはできない。

そこで、各試料に含まれる気孔の大きさについて顕微鏡観察によつて調べた。Photo. 1 に代表的な組織として焼結鉄 A, B, D の顕微鏡写真を示す。写真によると、各試料とも様々な大きさの気孔を持っているが、次の 2 種類に大別できる。すなわち、焼結過程におけるガス発生によつて生じたと思われる気孔径が約 50 μm より大きな球形に近い気孔と、残留元鉄や針状カルシウムフェライトなどの鉄物組織中に存在する気孔径約 10 数 μm 以下の不規則な形状の気孔に分けられる。ここでは、前者をマクロ気孔、後者をミクロ気孔と呼ぶことにする。

さらに顕微鏡写真を見ると、マクロ気孔は一般的傾向として異種鉄物組織の間に存在し、同一鉄物組織内には少ない。したがつて、試料を破碎することによつてマクロ気孔を分離できる可能性がある。そこで、試料を破碎、篩分けて粒径 0.59~1 mm (平均 0.8 mm) の細粒試料とした。この粒径は、顕微鏡観察によつて調べた各



(a), (b): Sinter F, (c): Sinter A, (d), (g): Sinter C, (e), (f): Sinter E, (h): Sinter D
 H: Hematite, M: Magnetite, CF: Calcium ferrite, S: Slag, P: Pore

Photo. 2. Microstructure of small particle sinter.

鈹物組織の平均の大きさを考慮に入れて決めたものである。Photo. 2 に細粒試料の顕微鏡写真の数例を示す。この写真から分かるように、試料を破碎することにより、残留元鈹、針状カルシウムフェライト、柱状カルシウムフェライト、スラグなどの各鈹物組織がほぼ単体分離されている。また、破碎した試料には、焼結鈹特有の $50 \mu\text{m}$ 以上の球状のマクロ気孔はほとんどなくなり、各粒子中に存在する気孔は、ほとんどが各鈹物組織特有の不規則な形状の $10 \text{ 数 } \mu\text{m}$ 以下のマイクロ気孔である。

次に、この細粒試料の各粒子に含まれるマイクロ気孔の割合と気孔径分布を測定した。Fig. 3 に水銀圧入法によつて求めた焼結鈹AとDの細孔径分布を示す。装置の都合上、気孔径 $15 \mu\text{m}$ 以下の気孔についてのみ測定したが、上述のように各鈹物組織特有のマイクロ気孔は、大部分が $10 \text{ 数 } \mu\text{m}$ 以下であるので、その分布を調べるにはこれで十分であると思われる。この図から分かるように、焼結鈹AとDの細孔径分布は非常に良く似ており、その他の試料についても、この図とほぼ一致した結果が得られた。したがつて、各鈹物組織中に含まれるミ

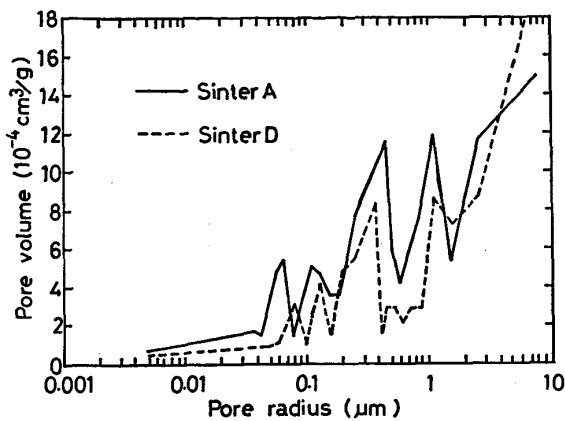


Fig. 3. Pore volume distribution in small particle sinter.

クロ気孔の分布は、試料の種類によらずほぼ同じであると言える。

この細孔径分布より求まる気孔体積を用いてマイクロ気孔の気孔率を求めると、Fig. 2 中の破線のようになる。この図から、マイクロ気孔の割合は4~6%で、試料によつてほとんど差がないことが分かる。

したがつて、顕微鏡観察及び細孔径分布の測定から、細粒試料においては、細孔構造は試料間でほとんど差がなく、構成鈹物の存在割合にのみ差があることが分かった。

3. 実験方法

還元実験は上述の粒径 0.59~1 mm の細粒試料と直径約 12 mm の球形試料の2種類について行つた。前者は被還元性と鈹物組織との関係を調べるため、後者は鈹物組織間に存在するマクロ気孔の影響を調べるためである。なお、後者の実験で試料を球形にしたのは還元データの数式モデルによる解析を容易にするためであるが、本報告ではそれには触れないので、ここでは、試料の形状は特に問題ではない。

還元には熱天秤を使用し、細粒試料の場合は約 1 g、球形試料の場合は1個をとり、いずれも 900°C で、90%CO-10%CO₂ 混合ガスで還元を行つた。ガス流量は実験結果の速度論的解析を行う場合に、ガス境界内物質移動抵抗を小さくする必要があるので、限界流量以上の 2 Nl/min とした。また、還元ガスにはカーボンデポジションを避けるために CO₂ を 10% 添加した。

4. 実験結果並びに考察

4.1 焼結鈹の被還元性と鈹物組織の関係

細粒試料の還元実験によつて得られた還元率曲線より、還元率 40% と 60% の間の平均の還元速度を求め

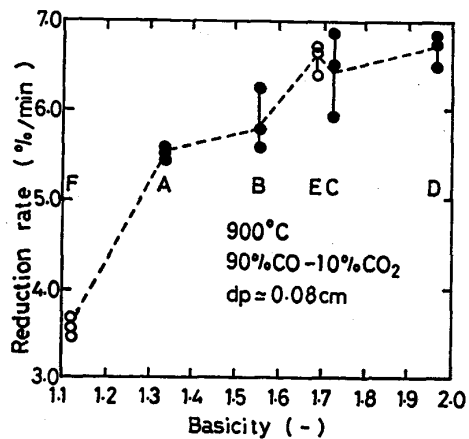


Fig. 4. Reduction rate vs. basicity for small particle sinter.

ると、Fig. 4 のようになる。厳密な検討を行うためには、たとえば未反応核モデルのような数式モデルを用いて解析し、反応速度定数 k_c と粒内拡散係数 D_e を求めて、それらの値を比較する方が好ましいが、本実験の試料のように数種類の酸化物が異なつた割合で混合されている場合、単一酸化物に対する解析法を適用することには問題がある。混合酸化物の還元速度の解析法が確立されていないので、本報では便宜上上述の指標によつて被還元性を比較することにする。なお、還元率 $30 \pm 10\%$ と $70 \pm 10\%$ における平均還元速度も求めてみたが、傾向に変わりはない。Fig. 4 によると、データはいくぶんばらついているが、この原因は後述の球形試料の場合もそうであるが、試料の採取量が少なく、実験ごとに試料に含まれる鈹物組織の割合がいくぶん異なるためと思われる。試料の採取量を多くして固定層で実験すれば、データのばらつきは確実に小さくなるが⁹⁾、本実験では数回の実験を行つて平均値をとることとした。

さて、Fig. 4 の細粒試料の還元実験の結果は、Fig. 1 の鈹物組成と前報⁹⁾ の還元組織の観察結果から予想されるものと一致する。すなわち、被還元性が極端に悪いマグネタイトが多く、被還元性の良いヘマタイトとカルシウムフェライトが少なく、還元を阻害するスラグが多い焼結鈹 F の還元速度が極端に遅く、それに次いで焼結鈹 F よりもヘマタイトやカルシウムフェライトが多い焼結鈹 A と B が速くなつており、ヘマタイトとカルシウムフェライトを主体とする焼結鈹 E, C, D の還元速度が最も大きい。また、組織的にあまり差がない焼結鈹 E, C, D は被還元性においてもそれほど差がないことが分かる。

Fig. 5 は画像処理装置によつて定量したカルシウムフェライトの面積割合を細粒試料の還元速度のグラフと

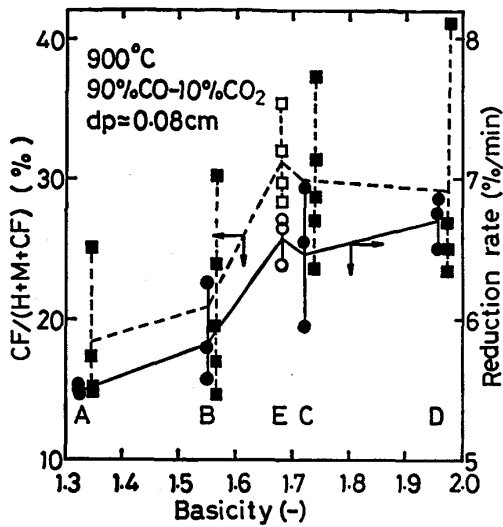


Fig. 5. Relationship between reduction rate of small particle sinter and content of calcium ferrite.

重ね合わせたものである。ここで、カルシウムフェライトの割合はスラグと気孔を除いたヘマタイト、マグネタイトとカルシウムフェライト、すなわち還元の対象となる酸化物の面積の総和に対して百分率で取つてある。カルシウムフェライトの割合も還元速度と同様にばらつきはあるが、平均値を結ぶと図中の破線のようになり、試料による変化の傾向は還元速度のそれと非常に良く一致しており、カルシウムフェライト含有量と被還元性との間には密接な関係があることが分かる。これは前報⁸⁾⁹⁾で述べたように、カルシウムフェライトが上記3種類の酸化物の中で最も被還元性が良いことによるものと考えられるが、この結果より直ちに焼結鉄の被還元性がカルシウムフェライトのみによつて決定されると結論することは危険である。なぜなら、Fig. 1 から分かるように、本実験で使用した試料では、カルシウムフェライトの増加にともなつて、カルシウムフェライトについて被還元性の良いヘマタイトが増加し、被還元性が極端に悪いマグネタイトと還元を阻害するスラグの量が減少しているからである。Fig. 5 はこれらの効果の総合された結果と考えられる。

上述のように、細粒試料の被還元性は鉄物組織と良く対応しており、このことより焼結鉄本来の被還元性は構成鉄物の種類と存在割合、すなわち組織によつて決定されると言うことができる。

4.2 焼結鉄の被還元性とマクロ気孔の関係

主として鉄物組織間に存在する約 $50 \mu\text{m}$ 以上のマクロ気孔を含んだ焼結鉄全体としての被還元性を調べるために行つた球形試料の還元実験より得られた還元速度

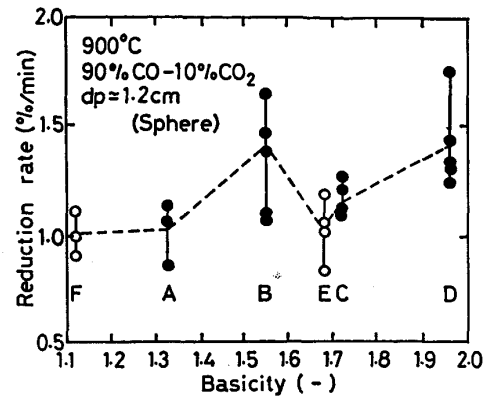
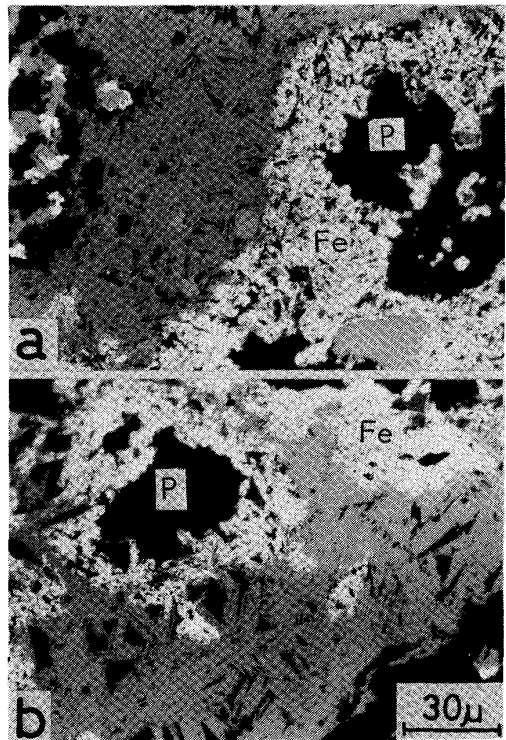


Fig. 6. Reduction rate vs. basicity for sinter of spherical shape.



(a) : Needle-type calcium ferrite
(b) : Columnar calcium ferrite
Fe : Metallic iron, P : Pore

Photo. 3. Microstructure of needle-type and columnar calcium ferrites after partial reduction (Sinter E).

(還元率 40% と 60% の間の平均還元速度) を Fig. 6 に示す。これによると、球形試料の場合、被還元性と鉄物組織の間に相関が認められない。鉄物組織の面から考えると、焼結鉄 E, C, D の方が焼結鉄 F, A, B に比べて被還元性が優れているはずであるが、実際にはそのようになつていない。このことから、焼結鉄全体としての被還元性は構成鉄物の種類と存在割合だけでは決定できないことが分かる。したがつて、焼結鉄を構成するいま一つの要素であるマクロ気孔の役割に注目する必要がある。

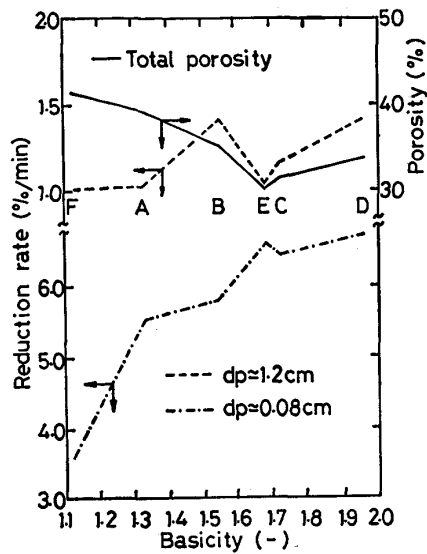


Fig. 7. Reduction rates of spherical sinter (broken line) and small particle sinter (dot-dash line) and total porosity (full line) vs. basicity.

ある。

焼結鉄の還元に対するマクロ気孔の役割を示す例⁹⁾を Photo. 3 に示す。これは焼結鉄 E 中の針状カルシウムフェライト (Photo. 3.a) と柱状カルシウムフェライト (Photo. 3.b) の還元組織であるが、還元は直径 50~100 μm のマクロ気孔から始まっている。還元ガスは試料表面からマクロ気孔中を拡散して各鉄物グレインに供給されるものと思われる。

ところで、各試料のマクロ気孔の割合は、Fig. 2 の全気孔率とマイクロ気孔率の差になるわけであるが、マイクロ気孔率が試料間でほとんど変化がないので、マクロ気孔率の試料による変化は、全気孔率のそれと傾向としては一致するとみなすことができる。すなわち、マクロ気孔の割合は各試料間で異なり、F>A>B>E の順で減少し、E, C, D ではほとんど等しいが、E<C<D とわずかながら大きくなる傾向がある。

Fig. 7 は球形試料の還元速度と細粒試料の還元速度及び球形試料の気孔率の三つのグラフを重ね合わせたものである。この図を使つて球形試料の被還元性について考えてみると、鉄物組織本来の被還元性は焼結鉄 F, A, B の方が焼結鉄 E, C, D に比べて悪いのであるが、マクロ気孔の割合が焼結鉄 F, A, B の方が大きいので、気孔率の影響の方が大きくて、鉄物組織の影響が打ち消されてしまつて、被還元性と鉄物組織の間に相関がなくなつたものと考えられる。このことより、マクロ気孔の割合が焼結鉄全体としての被還元性を決定する上で非常に重要であるということが分かる。

以上の細粒試料及び球形試料についての還元実験の結果をまとめると、焼結鉄本来の被還元性はそれを構成する鉄物組織と各組織に含まれるマイクロ気孔によつて決定されるが、各組織に還元ガスを供給するマクロ気孔の割合と構造が焼結鉄全体としての被還元性を決定する上で重要な役割を果たしていると言ふことができる。

5. 結 言

広い範囲で組織が異なる 6 種類の焼結鉄を使用して、焼結鉄の被還元性に及ぼす鉄物組織と気孔構造の影響を調べて大略次のような結果を得た。

(1) 気孔としては鉄物組織中に含まれる 10 数 μm 以下のマイクロ気孔を主体とし、50 μm 以上のマクロ気孔をほとんど含まない細粒試料 (平均粒径 0.8 mm) の被還元性はその鉄物組織と良く対応しており、ヘマタイトとカルシウムフェライトを主体とする焼結鉄 E, C, D の方が、マグネタイトとスラグを主体とする焼結鉄 F, A, B に比べて被還元性が良好である。

(2) ミクロ気孔だけでなく主として鉄物組織間に存在する約 50 μm 以上のマクロ気孔も含んだ球形試料 (直径約 12 mm) の被還元性は鉄物組織だけでは決定されず、マクロ気孔の存在割合によつて決定的な影響を受ける。

(3) 上述の 2 種類の還元実験の結果より、焼結鉄本来の被還元性は鉄物組織と各組織に含まれるマイクロ気孔によつて決定されるが、焼結鉄全体としての被還元性を決定する上で、各組織に還元ガスを供給するマクロ気孔の割合と構造が重要な役割を果たしていることが明らかになつた。

終わりに臨み、試験鍋で焼結鉄 A~D を製造していただき、さらに画像処理装置による焼結鉄の組織定量をして下さつた新日本製鉄(株)第 3 技術研究所製鉄研究センター及び焼結鉄 E を提供して下さつた新日本製鉄(株)大分製鉄所製鉄部の関係者の皆様、並びに水銀ポロソメーターを使用させていただいた九州大学工学部資源工学科内野健一教授、並びに実験に協力していただいた韓国成均館大学校林炳鑑教授 (当時九州大学訪問研究員) に深甚の謝意を表します。

なお、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金 (一般研究 C) によつたことを付記する。

文 献

- 1) 佐藤勝彦, 鈴木 悟, 沢村靖昌, 斧 勝也: 鉄と鋼, 68(1982), p. 2215
- 2) 坂本 登, 福与 寛, 岩田嘉人, 宮下恒雄: 鉄と鋼, 70(1984), p. 504
- 3) 渋谷悌二, 斎藤 汎, 谷中秀臣, 竹元克寛: 鉄と

- 鋼, 69(1983), S 121
- 4) 郷農雅之, 湯村篤信, 春名淳介, 高崎 誠, 野島健嗣, 小島 清: 鉄と鋼, 68(1982), S 88
 - 5) 神坂栄治, 相馬英明, 高田 司: 鉄と鋼, 69(1983), S 741
 - 6) 吉岡邦宏, 高橋 佐, 井上勝彦, 林 秀高: 鉄と鋼, 69(1983), S 115
 - 7) 肥田行博, 伊藤 薫, 岡崎 潤, 佐々木稔, 梅津善徳: 鉄と鋼, 68(1982), p. 2166
 - 8) 前田敬之, 小野陽一: 九州大学工学集報, 57(1984), p. 265
 - 9) T. MAEDA and Y. ONO: Trans. ISIJ, 25(1985), p. 1191
 - 10) 稲角忠弘: 鋳物工学 (今井秀喜, 竹内寿久弥, 藤木良規編) (1976), p. 175 [朝倉書店]
 - 11) 佐々木稔, 肥田行博: 鉄と鋼, 68(1982), p. 563
 - 12) 吉永真弓, 一伊達稔: 鉄と鋼, 68(1982), p. 2156