

討論会集録*

焼結鉍およびペレットの焼結機構**

座長 東北大選研 工博 三 本 木 貢 治

講演：ペレットと焼結鉍のスラグ結合機構 について***

八幡東研 理博 近 藤 真 一

佐々木 稔・中 沢 孝 夫

【質問】 北大工 工博 吉井 周雄

1. 図1よりペレットの圧壊強度に対する脈石量の影響を述べており、1300°C で脈石の少ないときは圧壊強度が高くなっている。これは酸化鉄粒の成長による酸化鉄拡散結合の力であろう、すなわち 1200°C と 1300°C では粒成長の度合は著しく異なっていると思う。そして脈石の多いときには 1200°C のほうが 1300°C より圧壊強度は高くなっている。これは 1300°C では 1200°C よりスラグ中へ酸化鉄が多量にとけ込み、また析出鉍物も出ていて、1200°C とスラグ組織が異なっていると考える。そのためにスラグ結合が 1200°C より弱くなっている。したがって 1300°C では酸化鉄拡散結合がペレット強度を高くしている。

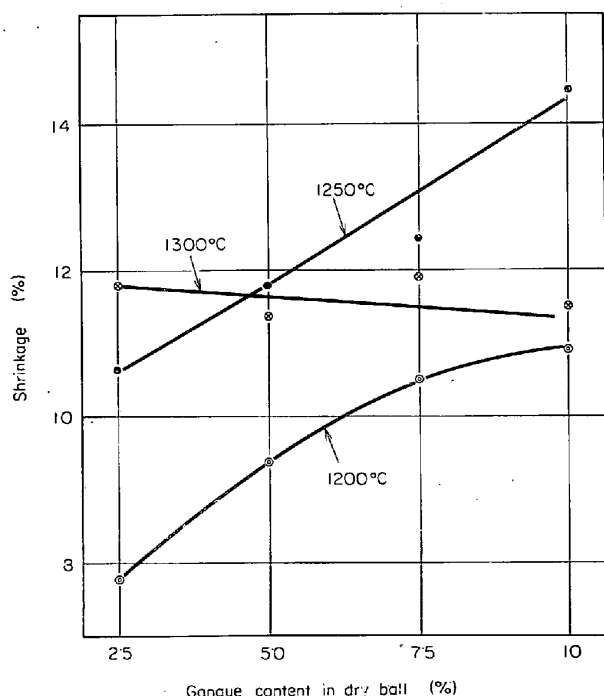


Fig. 1. Shrinkage of pellets of Marcona and Brazil ore mixture infiring.

* 昭和44年3月本会講演大会における討論会

** 鉄と鋼: 55 (1969) 3, S 309~324

*** 鉄と鋼: 55 (1969) 3, S 309~312

(1) 図1の各温度 各脈石量のペレットの収縮率はどんな値を示しているか。

(2) スラグのXMA分析をしたならば脈石の多い所で 1200°C と 1300°C でスラグ組成はどんな状態であろうか。また顕微鏡ではどうか。

2. 石炭焼結鉍で顕微鏡的にスラグ部分が広いものとせまいものが同一視野でも見られる。しかし立体的には同じ容積かもしれない。また容積の大きいものも小さいものもあるとも考えられる。もし容積の大小があるとすると、これらのスラグ組織は異なっていると思う。すなわち短時間に大きなスラグや小さいスラグを作るのはその部分に溶剤として働くものがあらかじめあつたと考える。

(1) 短時間に CaO をとくことのできる溶剤として SiO₂, FeO 灰分など考えられるが、いずれが最も強く作用しているのか。

(2) CaO₂の存在する場所に CaO をよく溶かす酸化物があり、その量が多いと大きなスラグ容積ができていると考えたがこれについていかがか。

このようなスラグ結合の組成、焼成状態が還元粉化に関係すると思う。

【回答】

1 (1) 収縮率の変化は、Fig. 1 に示したとおりである。

1 (2) 1200°C ならびに 1300°C ペレットは、ともにスラグ結合であり、強度の差を結合の違いに求めることはできない。低脈石側において、1300°C ペレットでは脈石の大部分がスラグ化して結合相となるのに対し、1200°C ペレットでは一部が融体化するだけで、ほかは脆い分散粒子としてスラグ中に残っていることが、強度の差を生むおもな原因と考えられる。

この 1300°C ペレットが、脈石の多いものほど強度が低いのは、スラグ中に分散している酸化鉄粒子間の平均粒間距離が大きくなるためである。

2 (1) 昇温過程で生成する初期の融液は、magnetite (1次ならびに2次)アルミの珪酸塩、lime が反応して生成すると考える。コークス灰分があとでその融液に溶けこむことは、焼結鉍中で、アルミナ含有量の異常に高い calcium ferrite や gehlenite の組成に近い melilite が、部分的に見い出されることから明らかである。

2 (2) 大きなスラグ容積、すなわち、焼結鉍の断面でスラグが占めている広い“micro area”は、そのほとんどが dicalcium silicate と silicate glass から成っており、もとの融液の組成は、高塩基度焼結鉍中でまったく平均的なものである。したがって、この部分に原料組成の面で偏析があつたとは考えられない。

スラグの問題を還元粉化と関連づけて考えるならば、大きな hematite 粒子 (1 次ならびに 2 次) の結晶粒界がスラグ融液で侵食、破断された直後の状態にあるのか、あるいは、一群の hematite 粒子の結晶成長がスラグ融液を介しての溶解析出機構にもとづいてどの程度まで進んでいるのか、ということなどが重要と思われる。

【質問】 鋼管 安達 春雄

現在日本の製鉄ミルが購入しているペレットの契約ではいずれも圧潰強度が平均 200 kg/pellet 以上となつてゐるが、6 銘柄のうち約半数はこの値に達していないのが実情である。本研究でとりあげられたマルコナペレットの場合、その強度は 160 kg/pellet 程度であり、この対策についてはマルコナ社も種々検討を重ねている模様であるが、今のところあまり効果はあがつていない。

一方、高炉の大型化に伴いペレットの圧潰強度への要求は次第に高くなつてきている折から、ペレットの焼成過程における結合機構の究明はきわめて重要であり、興味のある問題である。

本研究では結合機構の解明が目的であることから、その焼成条件は乾燥から冷却まで 35 min 程度でおこなわれる生産規模の場合とはかなり差異があり、実験に使用された原料もマルコナ鉱石とはいつても赤鉄鉱であることを考えると、本研究の結果をそのまま実際のマルコナペレットの結合機構や強度に結びつけることはできないと思われるが、明らかにされた結合機構が現実にはどの程度強度に寄与していると推定してよいのかご見解をうかがいたい。

次にマルコナペレットの原料と成品の化学成分および焼成パターンの一例を掲げるが、マルコナペレットには通常 3% 程度の FeO があり、これは他のペレットにく

らべて高い値である。この原因として、焼成過程で生成する外周部の緻密な酸化鉄の層が未酸化のマグネタイトの酸化を阻害しているのではないかと考えられ、酸化鉄による拡散結合すら十分に発達していないのではないかとと思われるが、いかがか。

また、スラグ量と焼成温度の関係がペレットの強度に影響するとあるが、実際のマルコナペレットの場合についてはどのように判断すればよいのか。

【回答】

1. 本結合機構の実際ペレットへの関与の程度

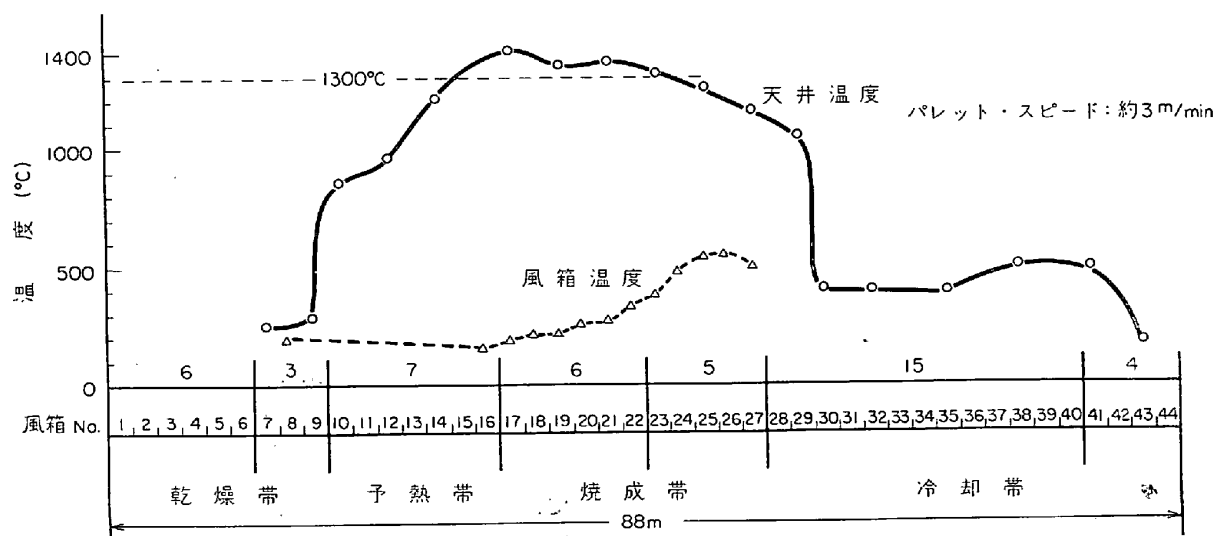
磁鉄鉱ペレットを予備酸化しないで急速に昇温、焼成した場合は、図 (鉄と鋼, 53 (1967) 14, p.1567, Fig. 7) のスウェーデン鉱石ペレットに典型的に見られるように、原料粉の粒度に対応して、強度が極大を示す温度が存在する。これは、生成する hematite 殻の、厚みと気孔率の焼成温度への依存性が、たがいに逆の関係にあるからである。しかし、マルコナ鉱石ペレットでは、1250°C 付近から強度が再び回復する。そうしたペレットの殻を顕微鏡で調べてみると、酸化鉄粒子がスラグで結合されているのが観察される。実際のマルコナペレットの中には、このような機構で強化されているものもあると思われる。

2. 残留 FeO 分の評価

実験した条件のもとでは、未酸化の magnetite 核は、原料粉中の -10μ 含有量が 9.2% のものは 1200°C から、43.9% のものは 1150°C から生成した。その中で酸化鉄鉱粒の結合は magnetite のそれであり、bond の成長はきわめて不十分であつた。一方 hematite 殻は 1250°C 以下では hematite 結合であるが、それ以上では slag 結合に変わり、同時に 2 次の magnetite の生成

マルコナペレットの原料と成品の化学成分

	T.Fe	FeO	SiO ₂	S	MgO	Al ₂ O ₃	CaO
ペレットフィールド (%)	66.5	24.5	3.8	0.5			
成品ペレット (%)	65.52	3.50	4.17	0.025	0.94	0.82	0.45



マルコナペレットの焼成条件

も見られた。しかし、ペレット全体に占める2次 magnetite の量は少ないから、FeO 分析値が3%程度の場合には、それをほとんど1次の magnetite と見なしてもよいと考える。

3. ペレットの強度とスラグ生成量

スラグが生成した hematite 殻の中でのスラグ相と分散相の量比は焼成温度で変わり、ペレットにある程度の影響をおよぼすが、それよりも、液相焼結の進行に伴う気孔率の減少の効果の方が大きい。しかし、随伴する脈石(陽起石)を積極的に利用して、強固なスラグ結合ペレットをつくることを目的とした場合でも、やはり、昇温過程での予備酸化が必要である。このことは、図(前記論文, Fig. 8)からも、容易に理解されよう。

【質問】 住金中研 工博 渡辺正次郎

1. マルコナ鉱石ペレットの1350°C焼成により二次マグネタイト中にMgOが浸入してゆくことを認められているが、このMgOの存在形態とその確認方法およびMgOのペレット性状におよぼす影響について検討された結果があればご教示願いたい。またマグネタイトのXMA分析でFeをすべて3価として Fe_2O_3 97%に換算され total を99%としておられるがこの根拠を示して欲しい。

2. 焼結鉱の結合機構についてのこれらの結果をもとにして焼結鉱性状面、特に成品強度との関係についてはどのような考え方で今後検討を進めてゆかれるのか。

【回答】

1. 含MgO magnetite の性状

MgOを含む magnetite は $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体を形成していることが、 $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 系状態図の研究で明らかにされている。本ペレットでは、顕微鏡下で magnetite と判定された粒子の相当数をXMAで分析した結果、いずれもMgが検出されたので、上述の固溶体と同定したものである。

この固溶体は、純粋な magnetite に比べて被還元性は悪いはずであり、その点でペレットの性状に影響をおよぼすと考えられる。

(XMA分析値の表で、 Fe_3O_4 を Fe_2O_3 と誤記した点については、講演の中で訂正した)

2. この質問は、解答というよりは意見を求められているのだと思うので以下に私どもの見解を述べる。

今後の研究の中で検討すべき方向としては、

i) 分散相の性状と連続相である silicate glass との関係の究明。

ii) 微視的組織をもとにした冷却過程での crack の発生機構の検討。

iii) 焼結鉱の強度をなんらかの物理的量として測定すること。

などが考えられる。なおi)については、ひとつの試みを一般講演*において発表した。

講演：焼結機構よりみたペレットの異常性状*

住金中研 工博 渡辺正次郎

理博 吉永真弓・福田充一郎

【質問】 八幡技研 石光章利

還元粉化とスウェリングは別箇の現象として扱っておられるような印象をうける。筆者らはこの両現象は非常に密接した関連があり、結果の上では粉化とスウェリングというちがつた姿で現われるが、起点は同じ機構であるという見解をもっている。

スウェリング:

還元によりヘマタイトからマグネタイトへの急速な交換の際に崩壊して細粒化する。このときの粒度が繊維状化に直面して粒度条件に入っていればスウェリングの現象となつて現われる。

(東北大不破教授は、鉄酸化物が還元を受けて繊維状化するためには、粒度範囲があることを指摘し、これではずれていれば繊維状化は起こらないという意見を示している。)

ヘマタイトからマグネタイトへの急速な変換と、その際に崩壊が起こることは、スウェリングの場合と同様であるが、崩壊後の粒度が大きく繊維状化の粒度条件からはずれているため、粉化に止まってスウェリングに至らない。

以上をまとめれば、起点となる崩壊までは同じであるが、崩壊生成物の粒度の差が左右しているという考え方である。

Aペレットのフィードは、そのまま還元しても繊維状化が現われ、試料皿上にもり上がるほどである。これはフィードの粒度がちょうど繊維状化に必要な条件内にあるためであろう。Aペレットの初期のものは、酸化鉄粒子相互の結合は貧弱で、細い架橋が見られる程度である。(これは焼成不足によるものであろう)これが還元を受けると、ヘマタイト→マグネタイト変換期に架橋が切れ、原フィードの粒子と同じ粒度の粒子の集合体の観を呈する。これが繊維状化条件内にあることがスウェリングの原因となつているものと見ている。

この考え方では、スウェリングを起こすための特殊な構造の存在を考える必要はなく、ヘマタイト→マグネタイト交換の際に発生する応力に帰することができる。

また、講演者が指摘されている連晶はある時期のAペレットに認めた事例はあるが、これがスウェリングのほんはだしかつた時期を通じて普遍的な組織であるとはいえない。したがってスウェリングの全体をこの組織の存在に原因を求めることに疑問を抱かざるを得ない。

以上の見解についてご教示をお願いしたい。

【回答】

1. 還元粉化と swelling との関連について

swelling を対称とした場合、われわれも還元粉化と swelling とを別個のものとは考えていない。すなわち本文中にも述べたように、還元時連晶組織に発生する弱線、クラックは明らかに還元粉化であり、鉱粒が粗粒の

* 鉄と鋼: 55 (1969) 3, S 28

* 鉄と鋼: 55 (1969) 3, S 313~316