

粒における連晶の存在が挙げられ、これらは焼成不足にもとづくものであるとされている。

ところでペレット工場側では焼成効果をあげるために海砂を添加している由であるが、この海砂がどのような機構によつてペレットの焼成を促進し、かつ還元時の異常膨張を抑制するの点に関して見解をうかがいたい。

2. AおよびBペレットに認められる二重構造について

磁鉄鉬を原料とするペレットを急熱した場合、焼成時に緻密なヘマタイトの外殻が形成され、これが内部への酸素の供給を抑制するために二重構造をとることはすでに近藤らによつて指摘されている。

しかし二重構造は焼成雰囲気中の酸素が十分でない場合にも起こりうる。その例を次に示す。

ペレット原料としてマルコナ磁鉄精鉬 (TFe 67.5%, FeO 25.5%, SiO₂ 2.8%, Al₂O₃ 0.5%, MgO 0.8%, S 0.60%, P 0.02%) およびパボラ磁鉄精鉬 (TFe 66.8%, FeO 26.0%, SiO₂ 0.3%, Al₂O₃ 0.2%, CaO 2.2%, MgO 2.0%, S 0.03%) を用い造粒後、電気炉によつて焼成した。室温から 1250°C まで 16 min で昇温しその温度に 20 min 保持したが一方は空気を流通せしめながら、他方は反応管の両端を開放したのみの2通りの条件をとった。その結果、後者の焼成ではいずれのペレットにおいても二重構造が認められ圧潰強度は二重構造の認められない前者の焼成条件のものに比べて非常に低下した。すなわちマルコナでは 270 kg/p から 160 kg/p、パボラの場合には 465 kg/p から 125 kg/p にそれぞれ低下していることが判明した。

このように二重構造の出現する理由には急熱焼成のほかに焼成雰囲気中に供給される酸素量の不足を挙げることができるが、このA、Bペレットに認められる二重構造の原因はペレット工場の操業条件から上記いずれにあると推察できるか、発生原因のいかんによつて二重構造の防止対策もおおのずと異なってくるものと考えられるがこれらの点について見解をうかがいたい。

3. Cペレットに認められた還元粉化について 2, 3 質問したい。

(1) 高炉炉況におよぼすペレットの還元粉化について

従来からペレットの還元後強度、還元膨張、などの還元性状は高炉炉況に影響をおよぼすといわれているが還元粉化は炉況に対して実際にどのような影響が認められているか、うかがいたい。

(2) ペレットの還元粉化の原因は焼成不足に帰せられているがペレット以外のペレットでも焼成不足の著しい場合には還元粉化が認められるか尋ねたい。

【回答】

1. 砂添加の効果について、砂がスラグ中に溶込めばスラグ結合の数が増し、鉬粒表面がスラグで被覆される case が多くなり、したがつて粒の還元速度が遅くなるため異常膨張を抑えることが可能となる。またスラグメルトの適量の存在は液相焼結を進行させ、鉬粒の球状化を促進させる結果、粒間結合の強化がはかられるものとする。したがつて添加した砂が果たしてスラグ中に溶

解するか否かが問題となるが、この砂は SiO₂ 65~70%, 残部は大部分 Al₂O₃ であるが、ほかに著量のアルカリを長石の形で含有しており、これが融点の降下に有効に働いているように考えられる。ミクロ観察からも、砂の残存はほとんど認められていない。

2. ペレットの二重構造が、焼成雰囲気中の酸素量不足によつて生ずることに異論はない。しかしながら、焼成雰囲気については、この二重構造問題とは別個に、Aペレットの FeO% とその還元後の圧潰強度が逆相関を示すことが、八幡技研から提示され、FeO含量を減少せしめるようなヒートパターンおよび焼成雰囲気の改善の必要がすでに報告されている。(鉄と鋼, 52(1966), p. 242) したがつてA鉬山側も雰囲気の影響は十分認識した上での、上記S根元説であろうと考える。またAペレット工場の操業条件、二重構造の防止対策などの詳細については、遺憾ながらわれわれに代弁の自由が与えられていないので紹介できない。ただ、本年2月のAIMEのSME Meetingで現地側から発表されている由なのでそれをご参照願いたい。またBペレットは実際の工場成品では二重構造は生じていない。

(1) 現在、Cペレットは最高 10% 程度まで配合しているが、還元粉化に基因するような悪影響は認められていない。

(2) 一般的に、ペレットの還元粉化の原因はCペレットにみられるような焼成不足のほかに、スラグボンドの不足、あるいは造粒焼成時のクラックなどの諸欠陥が考えられる。したがつて焼成が不足であつても、内部欠陥がなく、かつ著量の造滓成分を含有しておれば、還元粉化は起こらないのではないかと考える。

講演：ペレットの結合機構と焼結速度について

神鋼中研 国井 和扶・西田礼次郎
小泉 秀雄・金本 勝

【質問】 鋼管技研 安藤 遼

10年ほど前米国に出張したとき、アリス・チャーア社でグレート・キルン式のパイロット・プラントを見学する機会を得た。ちょうどそのとき自溶性ペレット製造の試験を行なつており、その方法は日本の特許公告にも出ている「二重ペレット」式のものであつた。当時ペレットを製造する場合、多銘柄品種を混合して用いることは困難であり、特に自溶性にするため石灰石などを添加することは非常にむずかしいという考えが一般的であつたと記憶している。「二重ペレット」のような考え方も多分にこのような思想が根底にあつたものと思われる。

神鋼におかれては多銘柄混合の問題を解決し、さらに世界に先がけて石灰石を添加し自溶性ペレット製造の技術を確立されたことは、今日の報告を含めて、多事にわたる一連の研究の成果であると心から敬意を表するとともに、私どもでは現在酸性ペレットを使用中であるが、製造に関する研究の経験もなく、神鋼で行なわれている研究報告に学ぶところが多い次第である。

* 鉄と鋼: 55(1969) 3, S317~320

以下数項目について質問いたしたい。

1. ペレットの結合機構上から見て、自溶性ペレットにすることの困難性はどこにあるのか、(先に述べたように「二重ペレット」というようなものもあつたことを考慮してうかがいたい。)

2. KNUDSEN の論文の要旨は従来強度一粒度 (grain) (註: 原文中では particle と grain の概念を区別しており, grain は焼成後, particle は焼成前と分けている) および強度一気孔率の関係は個別に報告されているが、両者を統一した式がないので、これについて理論的考察を行ない、式を提案し、その考え方および実測値との合致性を述べたものである。そしてその前提として、強度最高値から最小値の 10% までの範囲では片対数目盛で強度一気孔率の関係は直線で示されること、すなわち、この範囲で (1) 式の成立することを述べている。貴論文中で No 1 および No 4 は 2 つの部分に分けられ、気孔率の低い部分は直線より下に偏し、気孔率の高い部分では直線が得られると述べているが、(1) 式の適用は気孔率の低い部分 (強度の最高値からその 10% までの範囲) に限られているのではなからうか。

3. KNUDSEN の論文中 Fig. 5 に示されるものは粒子径の変化のない場合の強度一気孔率の関係の考え方を示したものであるが、貴論文中の図 2 に示されたプロットを上記 Fig. 5 との関係で説明できないものだろうか。

4. KNUDSEN の論文のサンプルは加工して単位面積当たりの強度を求めている。これに対してペレットの場合、ペレット当たりで測定が行なわれている。ペレットの焼成による体積変化については補正が必要のように思われるがいかがお考えか。

【回答】

製造という言葉に単に常温の機械的性質を満足するペレットを作る意味に解すれば、ペレットの結合機構からみて特に問題はないように思う。

ただし自溶性ペレットの品質は被還元性、還元軟化特性の両面を考慮すると、カルシウムフェライトが一部溶解し、スラグ化しているものが最も好ましいと考えられこのような結合組織を得るには焼成温度をかなり狭い範囲におさえねばならない。したがって温度調節が行ないやすく、しかも均一な加熱が行なえる焼成方法が必要になるものと思われる。

また二重ペレットについては、このようなものが考え出された理由として、自溶性にするとカルシウムフェライトを主体とした低融点物質ができ、これが焼成時にキルンの付着物の発生あるいはペレット相互の融着などトラブルを起こすため、これを防止するために外側を鉄鉱石で包囲したものと思われる。

われわれのところでも二重ペレットの採用ということを一応考慮したわけであるが、やはりいくつかの問題点があつて採用されなかつた。

その問題点としては第 1 に操業上特に造粒の問題で、いつたん石灰石でボールをつくり、これをシードにして鉄鉱石でさらに粒を成長させるということは、やはりかなりの困難がともなうということ。第 2 は品質の問題ででき上がったペレットが極端な二重構造を有しているため強度が非常に低いということである。

以上のような理由によりわれわれのところでは石灰石を均一に混合する方法をとつたわけであるが、実際に行なつてみると融体によるトラブルの問題はあまりなかつた。

ただし、あまり多量に融体を発生させると前に述べたように被還元性の問題やキルンリングの問題があるので温度調節を酸性ペレットより厳密に行なう必要がある。

2, 3

質問 2 と質問 3 はお互に関連があるので同時にお答えしたい。

KNUDSEN が種々なる前提にもとづいて理論的に求めた関係はご指摘のように気孔率が低い部分である。しかし実測値においては、この関係がもつと気孔率の高いところにまで成立するのではないかと考えられる。たとえば同論文中に示されている RYSHKEWITCH のデータ (Fig. 2) においてもかなり広い範囲で成立している。そしてさらに実測値においては Fig. 5 の気孔率の高い部分が表われ難いものとする、われわれの図 2 の関係は全体が KNUDSEN の Fig. 5 の気孔率の低い部分に入る (ただし直線より下にかたよってくるのは粒成長が原因) とする考え方と、質問 3 でご指摘のように Fig. 5 の関係 (気孔率の高い方の直線関係) により説明されるのだとする考え方の 2 つがあり、現在のところどちらが適切であるか不明である。

4. 厳密にはご指摘の通りと考える。しかし焼成によるペレットの収縮は、特にヘマタイト結合の場合小さいため省略できるものと考えた。また粒径による補正を行なう場合の定まつた換算式が存在しないことも補正を行なわなかつた 1 つの理由である。

文 献

- 1) J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 378
- 2) 同 上 p. 379
- 3) 鉄と鋼: 55 (1969) 3, p. 320

【質問】 八幡技研 佐藤勝彦

1. ペレットの結合様式 (ヘマタイト結合、スラグ結合など) と還元諸性状の関係についての見解をうかがいたい。

2. 試薬ヘマタイトとブラジル鉱石とに同一化学組成であるにもかかわらず焼結性の差異があるのご発表であるが、一般の鉱石間にもそのような差異が存在するかどうか。またこのような現象は何に由来するとお考えか承りたい。

【回答】

1. 被還元性はカルシウムフェライト拡散結合が最もよく、スラグ結合あるいはカルシウムフェライト溶解結合のものは悪い。ヘマタイト結合の場合はその発達程度によるが、一般にスラグ結合よりややよい。

還元軟化特性はヘマタイト結合の場合一般に悪く、焼成温度を高くして結合をより発達させることによりよくなるが、その変化は比較的小さく、あまり期待できない。カルシウムフェライト拡散結合では気孔率が高いため非常に悪いが、焼成温度を高くするとカルシウムフェライト溶解結合あるいはスラグ結合に変わり著しく向上する。スラグ結合の場合、一般にきわめて良好であるが、スラグの組成によつてはスラグ自身が軟化するため

極めて悪い場合がある。なおスラグ組成と還元軟化特性に関しては現在検討中である。

2. 一般の鉱石間にもこのような差はあると思う。その差が生ずる原因については、たとえば M. C. CHANG¹⁾などが実際に計算しているように、焼結を促進する driving force というものが、表面エネルギー、格子欠かんエネルギー、grain boundary エネルギー、化学反応エネルギーなどに分類して考えられているが、それぞれの鉱石の成因によつてこれらのエネルギーが当然異なるものと考えられる。試薬ヘマタイトとブラジル鉱の場合どのエネルギーの差が最も大きいかはまだ調べていない。

文 献

1) Presentation at the 27th Ironmaking Conference of the AIME

【質問】 富士 西田信直

1. COOKE & STOWASSER (Mining Eng. (1952) p. 1223) は、高純度のヘマタイト (99.70% Fe_2O_3) で作ったペレットを各温度で焼成し結晶粒度を測定したところ、1300~1400°C に約 30 min 保持すると再結晶や結晶の成長が急速に行なわれ、これがヘマタイトペレットの結合に重要な働きをすると報告し、池野輝夫 (鉱物学雑誌 (1960) 6, p. 435) は、1000°C → 1230°C で第1段の自己拡散によるヘマタイト粒子間の結合が行なわれ 1230 → 1395°C で、第2段の自己拡散による結合が行なわれると報告している。本論文で採用された 1200°C、1300°C の焼成温度では、ヘマタイトを原料としたペレットの焼結速度を早めるには低いように考えられるが、焼成温度をこのように決められた根拠をお聞かせ願いたい。

2. 図1の気孔率、圧潰強度と焼成時間の関係を見ると 1300°C の焼成温度の場合に、試薬ヘマタイトでは試料 No 1, No 2, No 4, No 5 の場合保持時間が長くなるとともに圧潰強度は向上するが、試料 No 3 では逆の傾向を示している。一方ブラジル鉱では試料 No 1, No 2, No 4 は保持時間が長くなるとともに圧潰強度が向上するが、試料 No 3, No 5, No 6 では逆の傾向を示している。両者を比較すると試料 No 5 では試薬ヘマタイトとブラジル鉱で逆の傾向を示している。この理由についておわかりならばご説明いただきたい。

【回答】

1. 焼成温度を 1200°C および 1300°C と決めた根拠としては第一に本実験ではヘマタイト結合のみを扱ったのではなく、ヘマタイト結合は各種結合機構の1つとして扱ったためである。すなわち石灰配合ペレットに関する従来の研究結果からこれらの温度が適当とみなした。つまり 1200°C では固体拡散によつて生じたカルシウムフェライトが存在する温度、1300°C はカルシウムフェライトは完全に溶解し、スラグ結合が著しく発達する温度として選定し、これらと同一温度におけるヘマタイト結合の場合と比較することを目的とした。

第2にヘマタイト結合のみについて考えてもこれらの温度が特に低いとは思われない。その理由は、一般的に 1300°C 以上の高温で焼成を行なうと、ご指摘のように再結晶や結晶の成長がさかんになり、これはむしろペレットの強度を低下させる原因となる。実測例においては

鉱石によつて異なるが 1300°C 前後の温度において最高の強度を示し、それ以上の温度ではむしろ強度が低下する場合もかなり多く存在する。このような理由により実用的には 1300°C 以上の温度は必要ないものと考えた。また 1400°C 付近の高温になるとマグネタイトの発生が著しくなり、強度の低下など種々なる問題を生ずるためこれをさけた。

2. 講演予稿において No 5 と No 3 および No 6 との差の理由として融体の発生機構および粘性をあげたが、これと類似したことが No 5 の試薬とブラジル鉱の差についてもいえると思う。すなわち No 5 ではどちらの場合も珪酸塩を主体とした融体を生ずることには変わりはないが、ブラジル鉱の場合は鉱石中に含まれる微量の脈石成分がはたらいて融体の発生速度を高め、粘性を低下させることにより焼結が著しく促進されているものと考えられる。焼成時間の延長にともなう圧潰強度低下の原因はおもにヘマタイト結晶粒の粗大化にあると考えている。

講演：酸化鉄のシンタリング

東北大工 工博 鴻巣 彬・中塚 勝人
工博 下飯坂潤三

【質問】 川鉄 宮崎伸吉

1. 酸化反応が関与するときの実験結果の図4では 1100°C ~ 1200°C で、図5では 1300°C ~ 1400°C の間で、いずれも線収縮率が最大値を示している。これはペレットにおける二重構造的なものでないとするれば、急速加熱のために、成型体の充填に変化をきたしたと考えるべきか、あるいはそのほかに原因を考えるべきか、ご教示いただきたい。

2. 図7より、人工 Fe_2O_3 が赤鉄鉱粒子間を結合させる力が強いとされているが、圧潰強度は一般に空隙率と構成粒子間の結合の強さによると考えられ、この図だけからはそのいずれによるかは言えないのではないかと思います。すなわち、空隙率は粒度構成に影響され、そして圧潰強度に影響を与えるので、空隙率をもしらべる必要があるのではないかと思います。

【回答】

1 図4、図5において、線収縮率が最大値を示しているのは、圧粉成型のとき全体に一樣な圧力がかからないので、急速加熱で成型体の充てん状態が急激な変化をきたし、ひずみが生じたためと考えている。たとえば図5においては、肉眼でもわかるようなクラックが生じていた。また図4では 1200°C より中央のへこんだ“うす型”になつた。最初は、空気中で 1350°C より磁性が認められるので、マグネタイト化に関係する現象かと考えたが図4では 1200°C より線収縮率が下がること、また最大値を示さないデータもあることを考えると、この場合は、充てん状態の急激な変化に起因したものと解釈している。

2 ご指摘のように、空隙率の変化を精密に測定する必要があつたと思う。ただ、定性的であるが、つぎのよ

* 鉄と鋼: 55 (1969) 3, S 321~324