

討 3 ペレットの結合機構と焼結速度について

神戸製鋼所 中央研究所 国井和扶 西田礼次郎
○小泉秀雄 金本勝

1. 緒言

ペレットの結合機構は拡散結合および溶融結合に大別されるものと考えられるが、現在一般に使用されているペレットは随伴する脈石成分が SiO_2 を主体とするものが多く、焼成過程における融体の発生は少い。したがってヘマタイト拡散結合が普通ペレットにおける結合機構の主体をなしているが、自溶性ペレットにおいては $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系などを主体とした融体を生じ、いわゆる溶融結合が大きな役割をもつようになる。また 1200°C 付近の比較的低温焼成の場合は、カルシウムフェライト拡散結合が生ずる。

このように自溶性ペレットにおいては石灰の配合量や焼成温度によって組織が変化する。それらの詳細についてはすでに報告^{1,2)}されているが、結合機構としては拡散結合（ヘマタイト結合、カルシウムフェライト結合）および溶融結合（カルシウムフェライト結合、スラグ結合）を挙げることができる。

ここでは、それぞれの結合機構における焼結速度について検討することと意図したが、実用ペレットにおいては、普通ペレットにも CaO や MgO が若干含まれており、高温焼成の場合はスラグ相が幾分存在するなど純粋な結合機構は存在し難い。

そこで我々は比較的純度の高いヘマタイト鉱石および試薬 Fe_2O_3 を予備焙焼して得られたヘマタイトの2種を原料とし、それぞれに石灰および SiO_2 を添加して人工的に各結合機構をつくり、組織および焼結速度の検討を行なった。

2. 実験方法

原料の試薬ヘマタイトは関東化学製試薬一級相当の三酸化鉄で、結晶状態および粒子の状態を調整するため 1170°C にて1 hr. 予備焙焼し、これを粉砕して使用した。またヘマタイト鉱石としてはブラジル鉱を用いた。その化学成分は $\text{T.Fe}=68.5$, $\text{FeO}=0.29$, $\text{SiO}_2=1.45$, $\text{CaO}=0.01$, $\text{MgO}=0.01$, $\text{Al}_2\text{O}_3=0.42$ である。これらの原料はそれぞれ比表面積 $1500\text{ cm}^2/\text{g}$ (ブレンナー測定値) を目標にボールミルを用いて粉砕した。

以上の原料に石灰および SiO_2 を添加して、つぎに示すように試薬ヘマタイトについては5種類、ブラジル鉱については6種類の試料を作成した。すなわち試薬ヘマタイト、ブラジル鉱それぞれの単味 (No.1), CaO 1% 添加 (No.2), CaO 4% 添加 (No.3), SiO_2 4% 添加 (No.4), CaO 4% + SiO_2 4% 添加 (No.5) およびブラジル鉱についてのみ CaO 8% + SiO_2 4% 添加 (No.6) である。なお CaO , SiO_2 源としては試薬ヘマタイトの場合は試薬の炭酸カルシウムおよび珪砂、ブラジル鉱の場合は石灰石 ($\text{CaO}=52.3\%$) および珪砂を使用した。

以上の試料をブレンダーにてよく混合し、直径 $14 \pm 1\text{ mm}$ のペレットにして横型電気炉により焼成を行なった。焼成温度はそれぞれの試料について 1000 , 1100 , 1200 および 1300°C とし、各温度で時間経過を調べた。なお加熱条件を一定にするため所定温度より 100°C 低く保持した電気炉の均熱帯中へ 15 min 間て装入し、その後 5 min 間て所定温度まで昇温した。冷却は加熱と逆の過程により行なった。

得られた焼成ペレットについて見掛け比重、真比重、気孔率（閉気孔と開気孔の割合）および圧潰強度を求め顕微鏡組織の検討を行なった。

3. 実験結果および考察

まず各試料の顕微鏡組織について簡単に示されると、 1000°C および 1100°C 焼成のものは試薬ヘマタイト

ブラジル鉱いづれの場合も乾燥ペレットに類似した組織を示しており、これらの温度では焼結が非常に進み難いことがわかる。また石灰添加のものでは石灰石の分解により生じた CaO が変化したものと思われる非常に多孔質な組織があり、また比較的長時間焼成したものにハマトイト粒子の周辺に極微細なカルシウムフェライトが局部的に生成している。

1200℃以上では顕著な差が認められるようになる。No.1ではハマトイトの花散結合が起り、各粒子の接触点において bridge を形成している。1300℃ではハマトイト花散結合がより著しく発達している。No.2には微量のカルシウムフェライトが存在するが、結合はハマトイトが主体であり、それがNo.1よりよく発達している。また1300℃ではその傾向が著しい。No.3にはカルシウムフェライトが存在し、これが焼結に大きな役割をもつものと思われる。カルシウムフェライトは1200℃焼成では固体花散により生じたものであり、1300℃では一度溶融しているが、いずれの場合も形態は $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ である。No.4の場合 SiO_2 は予想通りほとんど反応しておらず、No.1と同様ハマトイト花散結合が主体である。No.5では珪酸塩を主体としたスラグが存在する。またブラジル鉱 No.6もスラグ結合が支配的である。

代表的な組織を写真1のa-gに示した。

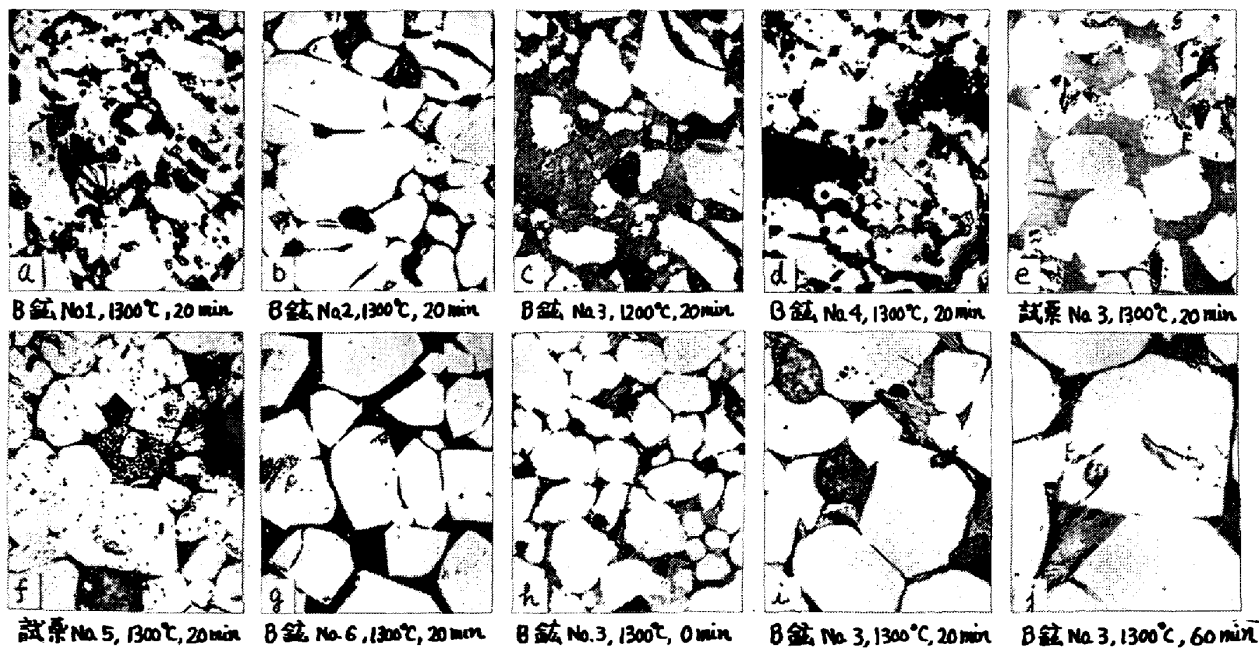


写真1 組織の代表例 (×400)

つぎに各結合機構における焼結の進行状況について、図1に示した気孔率と圧潰強度の測定結果から考察すると、まずハマトイト結合 (No.1, No.4) の場合、焼成時間が長くなるにしたがって徐々に気孔率は低下、圧潰強度は上昇して焼結の進行を示している。焼結速度は当然ながら温度が高い程大である。また原料によっても異なり、試薬ハマトイトに比べブラジル鉱は非常に焼結性が悪い。

CaO 1% 添加した No.2 では、わづかにカルシウムフェライトが存在するが大半はハマトイト結合であり、それが CaO の微量添加によって促進される例である。この場合、気孔率の変化は純粋なハマトイト結合よりやや速い程度であるが、圧潰強度に与える影響は非常に大きい。特に焼結性の悪いブラジル鉱の場合にその効果が著しいことは注目され、1300℃では極めて高い圧潰強度を示している。

カルシウムフェライト花散結合 (No.3, ブラジル鉱 No.6 の 1200℃ 焼成) は試薬ハマトイトの場合、ハマトイト結合に類似した変化を示すが、ブラジル鉱では気孔率にかなり異なった変化がみられる。すなわち保持時間 10 min で最高値を示していることである。この原因について調べると検討実験を行な、た

結果、焼成により、最高10%の膨張があることも確認した。この膨張の原因については明らかでないが、試薬ヘマタイトの場合にこのような異常膨張はなく、ブラジル鉱のみであることに注意すべきである。

カルシウムフェライト溶融結合 (No.3, 1300°C) の場合焼結速度は極めて大で、保持時間0 min すなわち昇温冷却の間に焼結は十分進行し、それ以上の保持時間では逆に気孔率増大、圧潰強度低下の傾向にある。圧潰強度の低下は気孔率の増大およびヘマタイト粒子や気孔の粗大化が原因として考えられる。気孔率増大の原因は正確には不明であるが、ガスの出入り、あるいはヘマタイト粒子や気孔の粗大化がペレットの体積を増大させるような機構により進むためではないかと推察される。ヘマタイト結合の場合にも粒子の粗大化は若干起るが、この場合は固体拡散によるのみ進行するため、カルシウムフェライト溶融結合の場合のように融体を介して進行する粒子成長ほど著しくなく、またヘマタイト結合の場合

は粒子間の neck の成長すなわち焼結の進行に伴って粒子の粗大化と云うことが起る訳であるが、カルシウムフェライト溶融結合の場合は融体発生時にほとんど焼結が完了しており、その後は粒子や気孔の成長が単独に進行するため、これが気孔率増大、圧潰強度低下の主因と云うものと考えられる。

なお粒子粗大化を示す一例としてブラジル鉱 No.3 の組織を写真1のc-e に示した。

スラグ結合の場合はスラグの組成によって異なり複雑であるが、二つの典型的な例によって大別される。その一つは発生する融体の組成がカルシウムフェライトに近い場合で、この場合の変化はカルシウムフェライト溶融結合とほぼ同様である。これにはブラジル鉱 No.6, 1300°C が該当する。他の一つは融体の組成が硅酸塩と主体とする場合で、試薬ヘマタイト No.5, 1300°C にみられるように焼結は緩慢で、ヘマタイト結合に類似した気孔率や圧潰強度の変化を示す。

このような相違は主に融体発生機構および融体の粘性の差が原因と考えられる。すなわちカルシウム

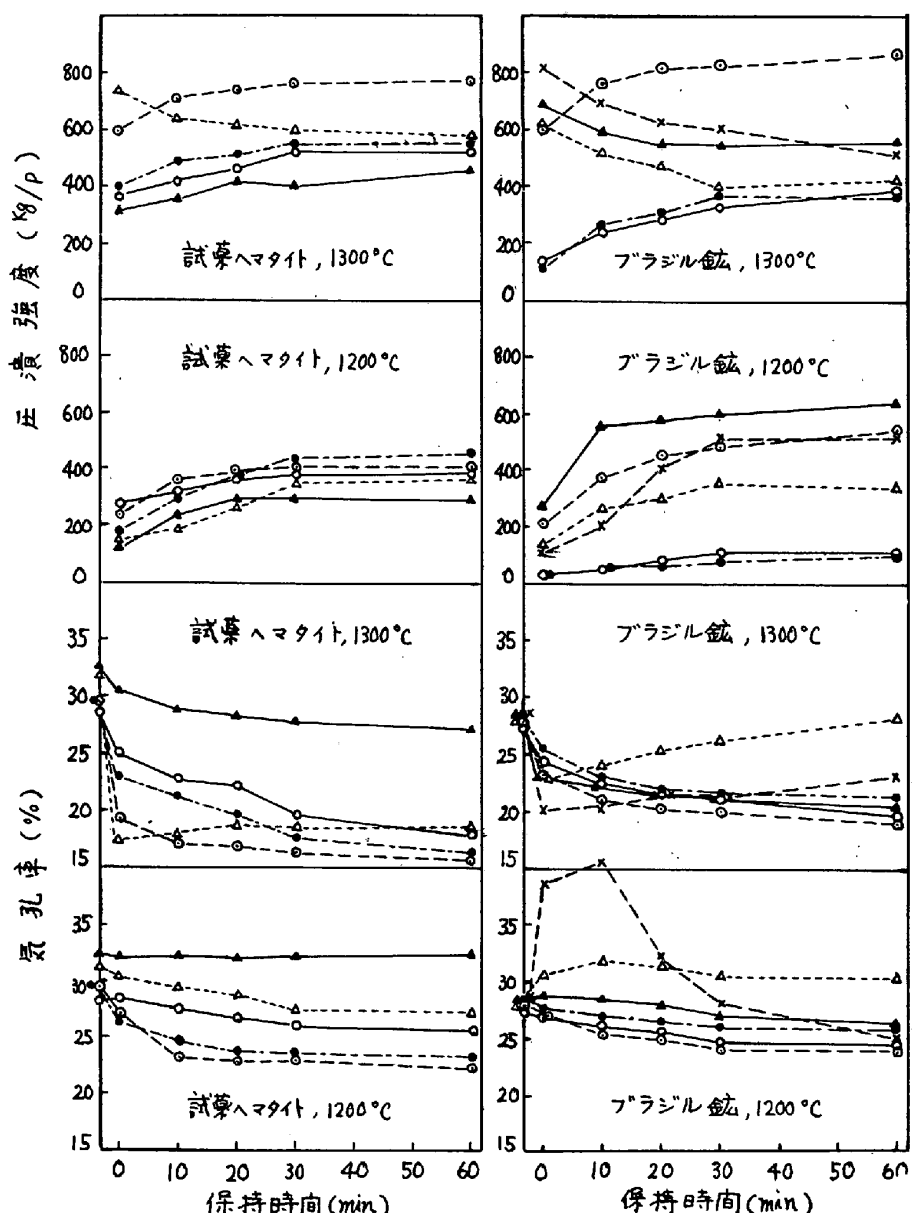


図1 気孔率、圧潰強度と焼成時間との関係

—○— Na1, ---○--- Na2, ---△--- Na3, ---●--- Na4, —▲— Na5, ---x--- Na6

セラライトが主体の場合、固体反応により生じたカルシウムセラライト ($\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$) は 1226°C 付近で溶融し、それ自体完全な融体となり、これに酸化鉄やその他の脈石成分が溶解する過程をとるため融体の発生は極めて速い。また、その融体の粘性が低いためたゞちに気孔中へ浸透し、焼結が進むものと思われる。一方、珪酸塩が主体の場合には固体反応により生じたカルシウムシリケートはそれ自身は融点が高いため溶融せず、酸化鉄や Al_2O_3 等のオリ成分が反応してはじめて融体を形成し、しかもその粘性が高いため焼結が緩慢に進むものと思われる。

なお実際のペレットにおいては両者の中間的变化をするものが多いものと思われる。ブラジル鉱 No.5 の気孔率変化はその一例とみなされる。

以上により各結合機構に特有の焼結速度について定性的に把握することができたので、ひきつづいて気孔率と圧潰強度との関係について検討した。

焼結体の強度とあうわす実験式として(1)式³⁾が提案されている。

$$\sigma = k_0 d^{-\alpha} e^{-\beta P}$$

ここで σ は圧潰強度、 d は粒子径、 P は気孔率、 α 、 β 、 k_0 は定数である。(1)式にもとづき、図2に示した気孔率と圧潰強度の関係から焼結状況を考察してみよう。

拡散結合を示す No.1 および No.4 は2つの部分に分けられる。このうち気孔率の低い曲線部分は粒子間の bridge を形成しており明らかに拡散結合が進んでいるが、同時に粒子成長も起っており、(1)式の関係は直線より下に偏するようになる。気孔率の高い部分では粒子成長がないため直線関係が得られる。

石灰を添加した No.3 および No.5 ではバラツキが大きく一定の関係を認め難い。これについてはつぎのようなことがええる。すなわち、これらは一応カルシウムセラライト結合あるいはスラグ結合として分類してあるが、実際にはヘマタイト結合とこれらが混在している状態である。焼成時間によってカルシウムセラライトやスラグの生成量が変わるため、強度を保っている結合機構が常に一定ではなく、時間とともにそれらの割合が変化することがその一因と考えられる。

以上、ペレットの焼結においては、ヘマタイト粒子間および内の拡散、固相(化学反応)液相反応、熱膨張、ガスのお入りなどが関係し、非常に複雑であることがわかる。

なお本実験結果と実用ペレットの試験結果との関係などについては本予稿には省略する。

4. 結言

ペレットの結合機構と焼結速度について検討するため、ブラジル鉱と試薬ヘマタイトおよびこれらに石灰、 SiO_2 を添加して得られたペレットの気孔率および圧潰強度と焼成時間との関係を調べ、それぞれの結合機構に特有の焼結速度について定性的に知りることができた。

5. 文献

- 1) 国井, 西田, 小泉: 鉄と鋼 52 (1966) 4, P. 237
- 2) 国井, 西田, 小泉, 中川: 鉄と鋼 54 (1968) 4, P. 266
- 3) F.P. Knudsen: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959), P. 376

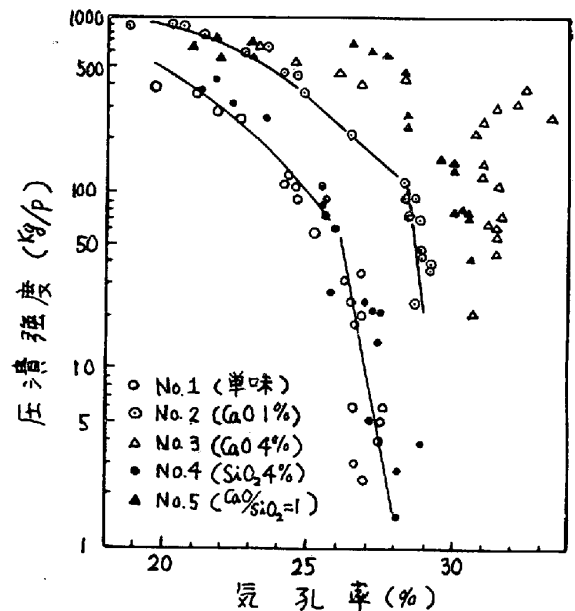


図2 気孔率と圧潰強度との関係(ブラジル鉱)