

論文

UDC 669.341.1-188.3 : 669.162.282 : 620.191.34 : 66.093.6 : 620.173.2

セメントボンド系コールドペレットの脱水・還元挙動
および熱間強度に関する研究*

上野 英生**・館 充***・大蔵 明光***

Studies on Dehydration, Reduction, and Hot Strength of
Cement Bonded Cold Pellet

Hideo UENO, Mitsuru TATE, and Akimitsu OKURA

Synopsis:

The dehydration and reduction behaviour of cement bonded cold pellets and their effects on the cold and hot strength were investigated.

The results are as follows.

(1) The dehydration of cement bonded cold pellets begins to proceed at about 320°C and the compressive strength at room temperature decreases remarkably after the dehydration at above 600°C, and it increases after the complete dehydration at 900°C, probably owing to the sintering of materials in the pellets.

(2) The reduction of cement bonded cold pellets is generally faster than fired pellets at above 900°C because of larger chemical reaction rate constant, which, naturally, depends on the reducibility of raw materials and may be affected by some structural factors peculiar to cold bonding.

(3) At high temperature, cement bonded cold pellets tend to deform more easily than fired pellets and the higher reduction degree and temperature is, the more remarkable the deformation is. It is necessary to define hot strength taking the deformation into account.

(4) The hot strength of cement bonded cold pellets partially reduced at 700°C~800°C is lower than that of fired pellets, but the difference in the hot strength becomes very little after the complete reduction at 900°C~1000°C.

1. 緒 言

セメントボンド系コールドペレット（以下コールドペレットと略す）は、酸化焼成ペレットと異なり、鉱石粒子をセメント水和物で結合した構造を持つので、高炉内に装入されたとき、かなり低い温度領域からセメント水和物の脱水による構造変化が起こり、それがコールドペレットの還元性状や熱間強度に影響をおよぼすことが考えられる。

従来、コールドペレットの還元性状¹⁾²⁾³⁾、スウェリング⁴⁾⁵⁾⁶⁾、荷重軟化性状³⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾などに関する研究は少ないが、脱水挙動を検討した例¹⁰⁾はほとんどみあたらない。また比較的低い温度領域における熱間強度、すなわち熱間圧潰強度を検討した例は焼成ペレットについても少なく¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾、コールドペレットについては全くみあ

たらない。

そこで本報では高炉シャフト部に相当する温度領域におけるコールドペレットの熱間性状を把握するために、その脱水挙動を調査し、それが還元性状におよぼす影響を検討した。次にコールドペレットが脱水、還元を受けたときの熱間圧潰強度を測定し、高炉使用実績のある焼成ペレットと比較検討した。以下にその結果を報告する。

2. 実 験

2.1 供試料

脱水実験の供試料として、ポルトランドセメントをバインダーとし、鉱石対セメント比（以下セメント比と略す）の異なる2種類のモデル・ペレットを製造した。Table 1にその造粒条件および化学組成を示す。造粒は

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 4 月 3 日受付 (Received April 3, 1979)

** 東京大学生産技術研究所（現：三菱製鋼（株））Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Now Mitsubishi Steel Mfg. Co., Ltd., 1-9-31 Shinonome Koto-ku 135)

*** 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

Table 1. Pelletizing conditions of the model pellets and chemical analysis of raw materials.
Pelletizing conditions of the model pellets

	Ore		Binder		Ore binder	Added water (%)	Pelletizing time (min)	Drum speed (r. p. m)	Pellet diameter (mm)
	Species	B.I.	Species	B.I.					
Model pellet 1	GW-F	3 080	N. P. Cement	3 045	1	16	about 20	47	11.0±1.0
Model pellet 2	GW-F	3 050	N. P. Cement	3 045	9	8	about 10	47	11.0±1.0

B.I. = Blaine index
N.P. Cement = Normal portland cement

Chemical analysis of raw materials (%)

	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Cu	P	S	Ig.L	Others
GW-F	61.77	0.07	7.88	0.13	1.72	0.41	0.15	—	—	—	—	0.002	0.004	0.01	—	0.006
N.P. Cement	—	—	21.1	64.9	5.0	1.5	—	2.6	2.8	0.13	0.13	—	—	—	1.2	0.1

Ig. L = Ignition loss

Table 2. Chemical compositions of pellets.
(wt%)

Sample	T.Fe	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO
Cold pellet	52.76	—	5.81	8.10	1.73	0.24
Basic fired pellet	60.93	—	3.73	4.57	1.87	0.65
Acidic fired pellet	63.80	0.40	3.88	0.63	1.92	0.19

直径 500 mm のドラム型ペレタイザーで行い、その後 1 か月養生して実験に供した。モデル・ペレット 1 は通常のコールドペレットに比べてセメント比が低い、これは後述の X 線回折や DTA (示差熱分析) でセメント水和物のピークをバック・グランドと明瞭に判別することを意図したものである。モデル・ペレット 2 はペレットの物理的特性を実用コールドペレットと対比できるように通常採用されているセメント比で製造した。

還元実験、熱間圧潰強度試験の供試料として、A 社¹⁷⁾のコールドペレットを選んだ。また既存の焼成塊成鉱と比較するために、高炉使用実績のある酸性焼成ペレット (ワイヤラ・ペレット) および塩基性焼成ペレット (ドロマイト・ペレット) についても同様な実験を行った。これらの実用ペレットの化学組成を Table 2 に示す。

2.2 脱水実験

まずモデル・ペレット 1 の単一粒子を熱天秤を用い、昇温速度 8°C/min で、常温から 1 000°C まで空気中で脱水させ、非等温脱水曲線を求める一方、DTA および脱水前後の試料についての X 線回折を行い、脱水過程および脱水前後の水和物の形態変化を調査した。次にモデル・ペレット 2 について同様に非等温脱水曲線を求め、脱水前後の試料について冷間圧潰強度測定、BET

法による比表面積測定、ベックマン比重計による開気孔率測定、水銀ポロシメータによる気孔径分布測定を行った。また実用コールドペレットについても一部同様な実験を行った。

2.3 還元実験

実用コールドペレット、塩基性ペレット (ドロマイト・ペレット)、酸性ペレット (ワイヤラ・ペレット) の 3 種について熱天秤を用いて単一粒子の還元を行った。実験条件は以下のとおりである。

還元温度 : 850, 900, 1 000°C

還元ガス組成: CO=100%, CO : N₂=30% : 70%

還元ガス流量: 500, 1 000 ml/min

ペレット粒径: 11.0±1.0 mm φ

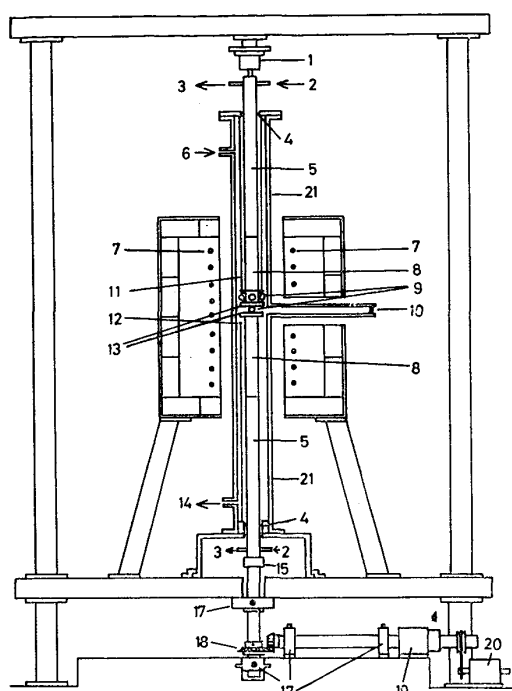
得られた還元曲線から一界面未反応核モデルを仮定した混合律速プロット¹⁶⁾によつて、還元パラメータ D_{eff} (粒子内有効拡散係数)、 K_c (化学反応速度定数) を導出し、各ペレットの還元性を比較した。このさい粒子ごとの物性のばらつきを考慮するために、実験回数を多くして平均的な挙動の把握につとめた。また水銀ポロシメータによつて還元後試料の気孔径分布を測定した。

2.4 熱間圧潰強度試験

2.4.1 熱間圧潰装置

ペレット類の圧潰強度を熱間で測定する装置については 2, 3 の報告があるが¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾、いずれも試料を装入するために室温まで冷却しなければならない機構になっているため、実験回数を多くすることが難しい。そこで本実験では、同じ熱履歴を受けた複数個のペレットを熱間で連続的に圧潰試験できる装置を試作した。

Fig. 1 に熱間圧潰装置の略図を示す。反応管、水冷ラムはステンレス製である。負荷装置は歪速度を任意に調



1. Load cell, 2. Cooling water inlet, 3. Cooling water outlet, 4. O-ring seals, 5. Water cooled stainless steel ram extensions, 6. Gas inlet, 7. Heating elements, 8. Graphite rams, 9. Pellets, 10. Observation window, 11. Revolver, 12. A.C. thermocouple, 13. Graphite cross heads, 14. Gas outlet, 15. Shaft coupling, 16. Bearings, 17. Screw jack, 18. Gear box, 19. Motor, 20. Stainless steel reaction tube

Fig. 1. Schematic illustration of the apparatus testing hot strength.

節できるようにモーターと変速ギアを組み合わせで製作した。試料の圧縮は負荷装置、ロード・セルにそれぞれ直結している水冷ラムにネジ込まれたグラファイト製クロス・ヘッド間で行われる。水冷ラムは円滑に上下移動でき、Oリングによつて外界と密閉されているので、任意の雰囲気中でペレットを圧縮できる。ペレットが圧縮変形される様子は反応管の中心にある観察孔から観察でき、それにかかる荷重変化はロード・セルによつて検出される。炉はエレマ発熱体をサイリスター制御器で温度制御する二つ割り炉であり、シャフト・カップリングで切り離した反応管が炉から移動でき冷却、セッティングが迅速にできる。

また、圧縮位置とほぼ同じ温度域に粒径に応じて8～11個のペレットを装入できるペレット・ポケットとマジック・ハンドを設けた。これによつて1シリーズの実験で同じ熱履歴（脱水、還元）を経た試料8～11個を熱間で連続的に試験できる。Fig. 2 には反応管部の詳細図を示す。ペレットは上部クロス・ヘッドとレボルバーに付けた仕切の間（ペレット・ポケット）に装入されており、レボルバーを回転することによつて1個ずつ上

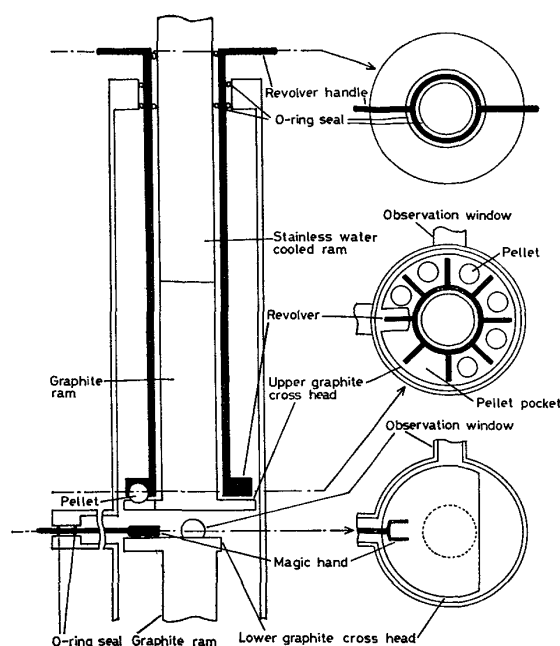


Fig. 2. Enlarged view of central portion of the hot strength testing apparatus.

部クロス・ヘッドにあけた穴から下部クロス・ヘッドへ落とされる。落とされたペレットはマジック・ハンドで中心にセットされ、圧潰試験後、下部クロス・ヘッドから反応管下部へ落とされ回収される。

2.4.2 熱間圧潰実験

実用コールドペレット、塩基性焼成ペレット（ドロマイト・ペレット）について以下の実験条件で行った。

還元温度 : 700, 800, 900, 1000°C

圧潰温度 : 700, 800, 900, 1000°C

還元ガス組成 : $\text{CO} : \text{N}_2 = 30\% : 70\%$, $\text{CO} : \text{CO}_2 : \text{N}_2 = 24\% : 6\% : 70\%$

ペレット粒径 : $11.0 \pm 1.0 \text{ mm } \phi$

負荷速度 : 1.9 mm/min

まず、ペレットをペレット・ポケットに装入し、装置をセットした後、中性雰囲気中で昇温、脱水を行い、所定の時間、還元を行った後に中性雰囲気に戻して圧潰試験を行う。なお熱間ではグラファイト・クロスヘッドやステンレス製水冷ラムなどにたわみが生じることが考えられるので、各実験ごとにブランク・テストとしてペレットをセットしない状態で負荷し、変位と圧縮強度の関係をもとめ、測定値を補正して、正確なペレットの変形量をもとめた。

3. 結果と考察

3.1 脱水挙動および脱水による構造変化

Fig. 3 にモデル・ペレット 2 の非等温脱水曲線の一

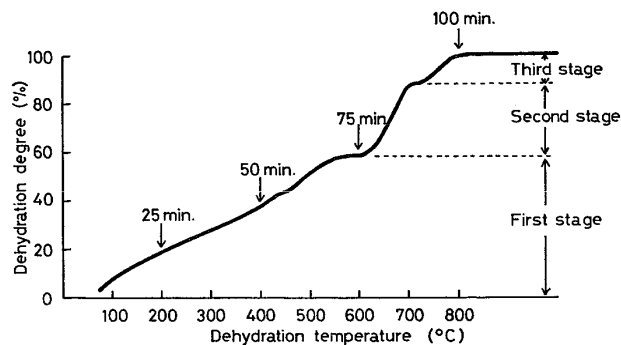


Fig. 3. Nonisothermal dehydration curve of the model cold pellet 2. (8°C/min.)

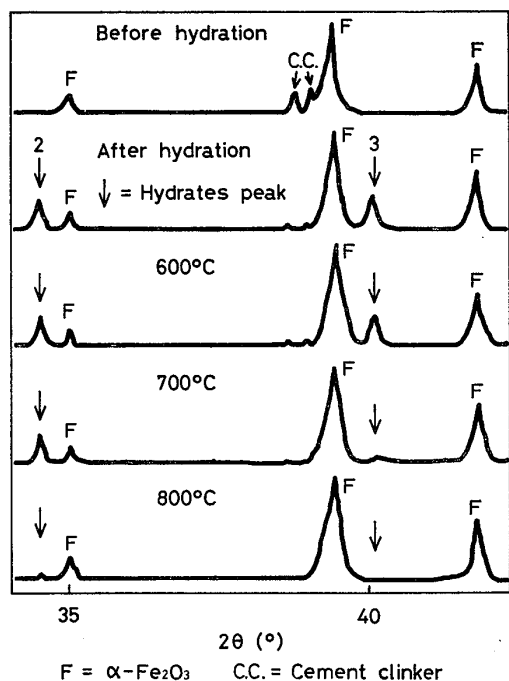


Fig. 4. Change of X-ray diffraction patterns of the model cold pellet 2 by dehydration.

例を示す。実験を単一粒子について行つたため試料により多少の変動が生じたが再現性は比較的良好であつた。またこれとはセメント比の異なるモデルペレット1の脱水曲線もほぼ同様な傾向を示した。縦軸の脱水率は重量法によつて算出したため、水分以外の揮発成分の脱除率も含まれている可能性もあるが、580°C 付近と 700°C 付近に停滞がみられ脱水過程は三段階に分けられるようである。Fig. 4 にX線回折による水和物ピーク（以下

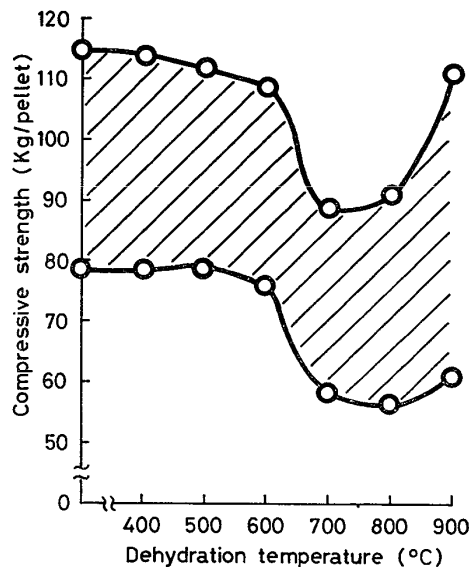


Fig. 5. Relation between dehydration temperature and compressive strength at room temperature of the model cold pellet 2. (Hatched area shows the range of fluctuation.)

水和物ピークと略す)の検出方法とその脱水過程における変化の一例を示した。水和するとセメント・クリンカーのピークが減少し新たに現われるピークが認められるが、このピークを水和物ピークと判定した。Table 3には検出した水和物ピークの同定結果と脱水過程における変化をまとめた。水和物ピークの変化は 700°C 以上で認められる。これを Fig. 3 に示した脱水曲線と対比して考えると、温度には多少の差があるが、セメント水和物の形態変化は 500°C 付近までの第1段階の脱水過程では起こらず、第2段階の脱水過程から始まるものと思われる。

Fig. 5 に脱水後の冷間圧潰強度を示す。図中の斜線は実験データのばらつきの幅を示す。500°C までは脱水前の強度とあまり差がないが、600°C から 700°C にかけて急激に強度が低下し、その後 800°C まで一定値を維持する。また 900°C では若干の強度回復が認められる。700°C で強度が急激に低下することから、水和物ピークに変化をおよぼす第2段階の脱水過程が強度変化に大きく関与するものと推定されるが、この低下はあまり

Table 3. Change of hydrates peaks by dehydration at each temperature.

Peak No.	Lattice constant	Identification	700°C	800°C	900°C
1	4.90 Å	Ca(OH)	Decrease	Disappear	—
2	3.02 Å	CaCO ₃	Decrease	Decrease	Disappear
3	2.61 Å	Ca(OH)	Decrease	Disappear	—
4	2.15 Å	Unknown	Decrease	Disappear	—
5	1.77 Å	Ca(OH)	Decrease	Disappear	—

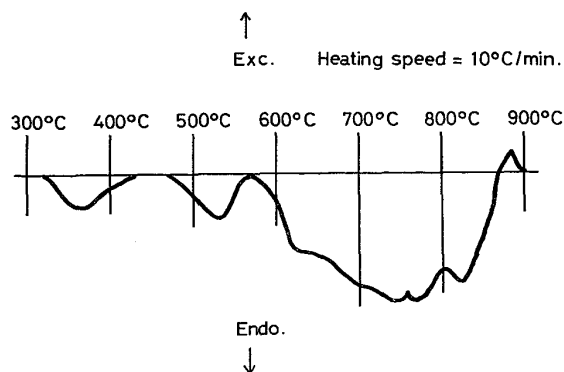


Fig. 6. DTA diagram of the model cold pellet 1.

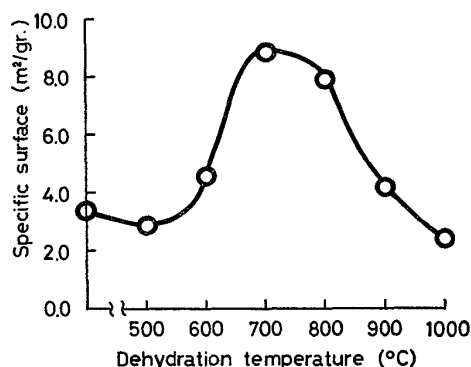


Fig. 7. Relation between dehydration temperature and specific surface of the model cold pellet 2.

大きいものではなく、最低でも 55~85 kg/ペレットの強度を保持していることが注目される。

Fig. 6 に DTA の結果を示す。320°C~570°C 付近までに独立した小さな吸熱ピークが認められるが、この温度域からセメント水和物の脱水が始まると推定される。また 570°C~870°C の温度範囲にはいくつかのピークが重なりあつたと思われる大きな吸熱ピークが認められるが、ピークの積分強度は熱量変化すなわちエネルギー変化に対応するので、570°C 以上の第 2 段階、第 3 段階に相当する脱水反応では比較的大きなエネルギー変化を伴うものと推定できる。さらに 850°C 付近に認められる発熱ピークは、セメント水和物の脱水後生成物の焼結反応に対応し、Fig. 5 に示した 900°C 付近における冷間圧潰強度の回復に寄与したと考えられる。

次に脱水に伴う構造変化を検討してみる。Fig. 7 に比表面積の脱水温度依存性を示す。比表面積は 500°C で若干小さくなった後、脱水の第 2 段階に相当する 600°C から 700°C にかけて著しく増加するが、800°C でやや減少し、1000°C まで急激に低下する。これから水和物ピークに変化が生じる脱水過程 (600°C~700°C) ではセメント水和物の形態変化に伴うクラックの発生、開気孔率の上昇などによつて比表面積が増加し、DTA

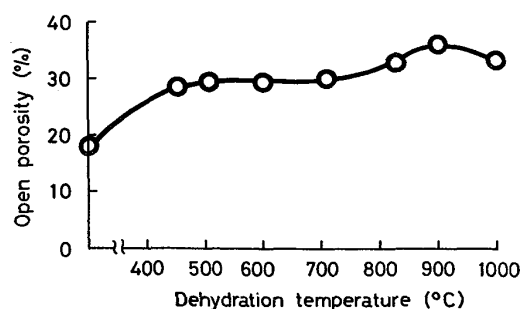


Fig. 8. Relation between open porosity and dehydration temperature of the model cold pellet 2.

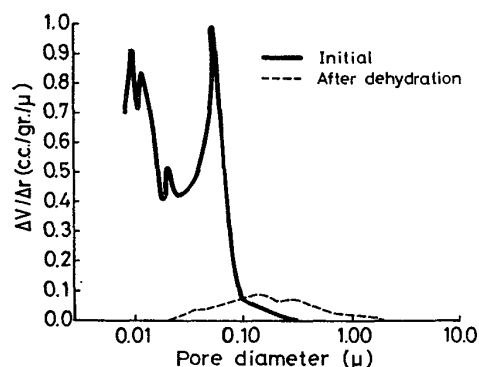


Fig. 9. Pore distributions of the model cold pellet 2 before and after dehydration by mercury penetration porosimeter. (pressure range : 1 30000 psi)

で発熱反応が認められる温度域に相当する 800°C 以上では焼結反応により比表面積が急激に低下すると解釈される。Fig. 8 に開気孔率の脱水温度依存性を示すがその傾向は 500°C 付近までの急激な増加、700°C から 900°C までの比較的ゆるやかな増加、900°C 以上の低下の三段階にわけられる。各段階は多少温度のずれはあるが、それぞれ脱水の第 1 段階、第 2~3 段階、および水和物の脱水後生成物の焼結反応に対応する構造変化に帰因すると推定される。Fig. 9 に脱水前後の気孔径分布を示したが、これから脱水前はかなり緻密な構造を持つが、脱水すると気孔径が大きくなることわかる。

以上の知見は、モデル・ペレットによつて得られたものであるが実用コールドペレットについても X 線回折と DTA を除く非等温脱水、冷間圧潰強度測定、比表面積測定、開気孔率測定の実験を行い、ほぼ同様な傾向を認めた。Fig. 10 にこれらの知見から推察されるコールドペレットの脱水メカニズムを模式的に示した。100°C~600°C 付近まではコールドペレットの冷間圧潰強度や水和物ピークに変化をおよぼさない水和物の脱水および付着水の脱離が行われ、水膜や付着水によつて閉塞されていた気孔が開き、開気孔率が増加する。これが脱水の第

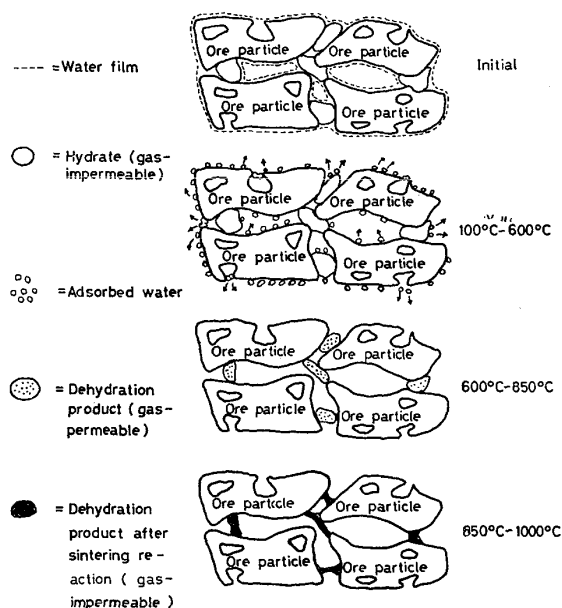


Fig. 10. Schematic representation of structure changes by dehydration.

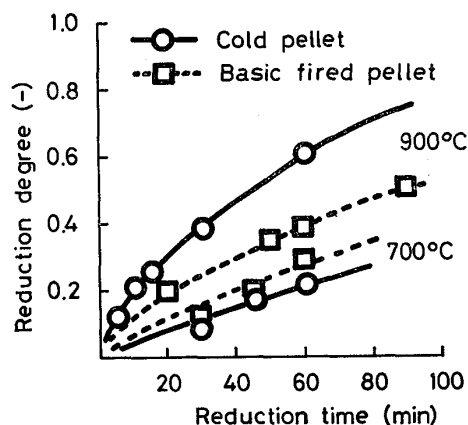


Fig. 11. Reduction curves of cold-pellet and fired pellet at 700°C and 900°C.

1段階に相当する。600°C～850°Cでは水和物の脱水が顕著になり、水和物ピークに変化が起こり開気孔率の上昇、比表面積の変化、冷間圧潰強度の低下をもたらす。これが脱水の第2～3段階に相当する。850°C～1000°Cでは焼結反応によつて開気孔率、比表面積の低下、冷間圧潰強度の回復をもたらす。

3.2 還元挙動

脱水に伴う上述の構造変化は還元性状にも影響をおよぼすと考えられる。Fig. 11には還元におよぼすセメント水和物の影響をみるために、コールドペレットの脱水が完了せずしかも高炉内で還元が顕著に進行し始める700°Cにおけるコールドペレットと塩基性焼成ペレットの還元曲線を、脱水が完了したと考えられる900°Cにおけるそれらと比較して示した。700°Cでは炭素析出を

Table 4. Reduction kinetic parameters from mixed control plots.

D_{eff} = Effective diffusivity

K_C = Chemical reaction rate constant

Sample	Reduction temperature (°C)	K_C (cm/min)	D_{eff} (cm ² /min)
Cold pellet	850	60.7	36.3
	900	101.9	29.2
	1000	172.7	47.9
Basic fired pellet	850	63.8	32.5
	900	85.2	43.3
	1000	126.1	67.7
Acidic fired pellet	850	66.0	23.4
	900	75.1	24.3
	1000	83.9	25.1

防ぐためにガス組成を $\text{CO} : \text{CO}_2 = 4 : 1$ として還元ポテンシャルを低下させている。これによると900°Cにおいてはコールドペレットの還元速度は焼成ペレットより速いが700°Cにおいてはその関係が逆転している。従来ヘマタイト系コールドペレットは焼成ペレットより還元速度が速いとされており²⁰⁾²¹⁾、本実験においても脱水が完了した900°Cにおいてはそうであるが、700°Cにおいては脱水反応と還元反応が平行して進行し、離脱した H_2O が還元ポテンシャルを低下させるためにコールドペレットの還元速度が遅くなつたと考えられる。

次にほぼ脱水が完了する温度域 (<850°C)における還元速度を検討する。Table 4には850°C～1000°Cの等温還元で得られた還元曲線から、一界面未反応核モデルを適用して導出した還元速度パラメータ D_{eff} , K_C を示す。これによると850°Cではコールドペレットの D_{eff} はいずれの焼成ペレットのそれより大きく、逆に K_C は小さい。これにたいして900°C以上ではコールドペレットの K_C が一番大きい。またコールドペレットでは900°Cにおける D_{eff} の値が850°Cの場合より小さく、同温度における塩基性焼成ペレットの D_{eff} よりも小さい。したがつてFig. 11に示すように900°Cでコールドペレットが焼成ペレットより還元速度が速いのは K_C が大きくなることによるものと推定される。すなわちコールドペレットの還元速度は原料の還元性に大きく依存することになる。実際にマグネタイトを原料とするコールドペレットの還元はヘマタイトのそれより遅いという事実があるが¹⁸⁾、従来報告されている生鉱石の900°Cにおける K_C の値 (McKewanプロットによるもの) は30 cm/min～120 cm/minの範囲にあり²¹⁾、このコールドペレットの K_C の値は上限近くにあることから K_C を大きくする他の要因があるかもしれない。また

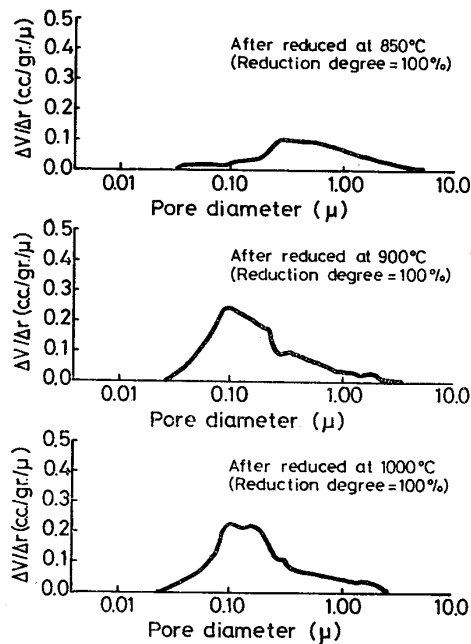


Fig. 12. Pore distributions of cold pellet after reduction.

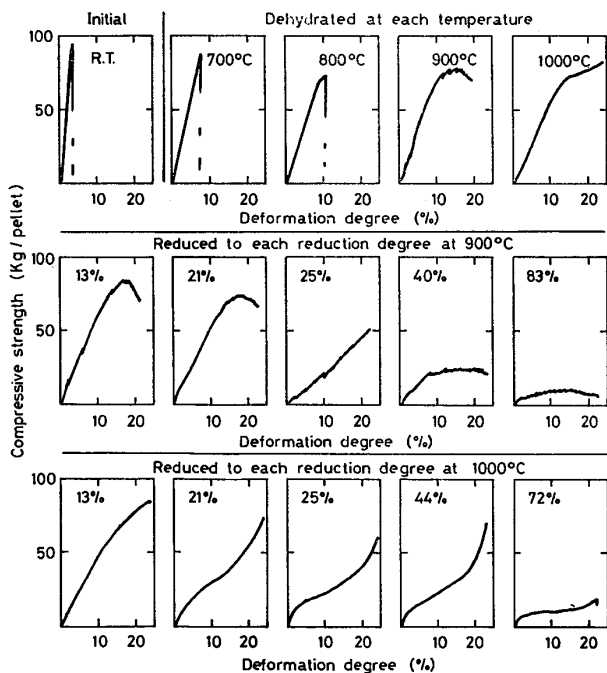


Fig. 13. Compressive strength vs deformation curves of cold pellets after dehydration and reduction.

900°Cにおいて D_{eff} の値が低下することは多少温度に差があるが開気孔率の脱水温度依存性にも関連するものと思われる。Fig. 12 には各温度で完全に還元させたコールドペレットの気孔径分布を示すが、850°Cとそれ以上の温度とに型が分けられる。これによると 850°C に比較して 900°C, 1000°Cの方が細孔径が小さくかつ増

加しており、 D_{eff} の値が 850°C よりも 900°C の方が小さくなることによく対応していることがわかる。

3.3 コールドペレットの熱間強度

3.3.1 脱水，還元後の圧潰挙動

Fig. 13 にコールドペレットの常温における変形曲線とその脱水温度依存性および 900°C, 1000°Cにおける還元率依存性を示す。

まず変形曲線の脱水温度依存性について検討する。常温ではほとんど変形せず急激な応力緩和が見られるが、温度が上昇するにつれて変形量が増加し、変形曲線の勾配もゆるやかになり、900°Cでは降伏現象が、1000°Cでは塑性変形が認められる。これは温度が上昇するにつれてペレットの可塑性が増大し、900°C以上では主として塑性的な結合による鉱石粒子の相対的な変位によつてエネルギーを吸収し、それ以下の温度では脆性的な結合の破壊によるき裂の発生、すなわちペレットの割れによつて生じる界面エネルギーの増加によつて外部からのエネルギー（荷重）を吸収すると解釈される。

次に 900°C, 1000°Cにおける変形曲線の還元率依存性を検討する。900°C、還元率 25%以上では延性を持った金属鉄形成の進行のため塑性変形し、強度の絶対値は還元率が増加するに従つて低下する。1000°Cではいずれの還元率でも塑性変形し、強度の絶対値は還元率が増加するに従つて低下する。また還元率 21%以上では変形の途中で、その曲線の勾配が上昇するがこれはペレットの変形が進行したため点接触から面接触に移り、クロス・ヘッドの接触面とペレット間の摩擦力が関与したためと考えられる。

これらをまとめると変形曲線は三つの型に分離できる。Fig. 14 にその三種の変形曲線とペレットの変形過程の観察結果を示す。いずれの図でも変形曲線につけた番号とスケッチの番号とが対応する。左端は常温で典型的な変形曲線であり、ペレットはほとんど変形せず最大荷重で割れる。真中の図は 900°C低還元率側 (<25%)においてみられる変形曲線であり、荷重の最大値がみられる。ペレットにクラックが入ると変形曲線にクニック2がみられ、また変形曲線の3以降の大きな応力緩和は、ペレットのクラックがひろがることに対応する。右端の図は 900°C高還元率側 (>25%), 1000°Cにおいてみられる変形曲線であり、荷重は一樣に上昇していく。ペレットは塑性を増し割れずに変形しつづけ円盤状になる。このような変形挙動の場合、一般に荷重は小さく変形曲線の勾配は小さい。

3.3.2 熱間強度の定義

以上に述べたことから常温と熱間では変形の仕方が異

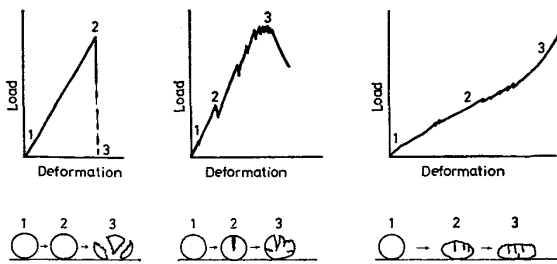


Fig. 14. Correspondence of load vs deformation curves to destruction and deformation behavior of cold pellets.

なり熱間では変形抵抗という概念が必要であることがわかった。それゆえ、熱間強度を考える場合には、冷間圧潰試験で採用されてきた最大荷重を採用することはできず、変形抵抗の大小を表現することが望ましいと思われる。ところで高炉内での装入物の変形は空隙率の低下、したがって通気抵抗の増大をもたらすからペレットの単一粒子の変形率を層としての空隙率低下に換算できれば、この空隙率の低下に然るべき許容限度をもうけ、その限度に相当する変形に対応する荷重を熱間強度とすることが考えられる。本実験における荷重条件と高炉内での荷重条件はあきらかに異なっているからこのような換算は困難であり、そのための実験が必要であることはいうまでもないが、ここでは問題を単純化し、試験高炉の送風限界試験における実績²²⁾を参照してシャフト部の圧損が正常作業時の1.4倍になるような空隙率低下をErgun式¹⁹⁾から計算し、この層空隙率の低下($\varepsilon = 0.44 \rightarrow 0.39$)が単一粒子の変形率(初期のペレット粒径一変形後のペレット短径/初期のペレット粒径)に比例するとし、基準変形率(9%)を算出した。すなわち変形率9%に対応する荷重を便宜的な熱間強度として採用することにした。

3.3.3 熱間強度の還元率依存性

Fig. 15 に 700°C~900°C におけるコールドペレット(平均初期強度 120 kg/ペレット)と焼成ペレット(平均初期強度 200 kg/ペレット)の熱間強度の還元率依存性を示す。また 900°C については従来便宜的に測定されている冷却後の圧潰強度をも示した。図中の一点破線は各ペレットの平均初期強度の 1/2、すなわち強度低下率 50% の位置を示す。実線および破線はそれぞれ熱間強度、冷却後の圧潰強度を示すが、各還元率における測定値はいずれも変動があるので、一つの測定条件につき約 20 個のペレットを試験し、その上限と下限を示した。

焼成ペレットの熱間強度は温度上昇につれて低下し、そのレベルは 900°C で最小であるが、コールドペレ

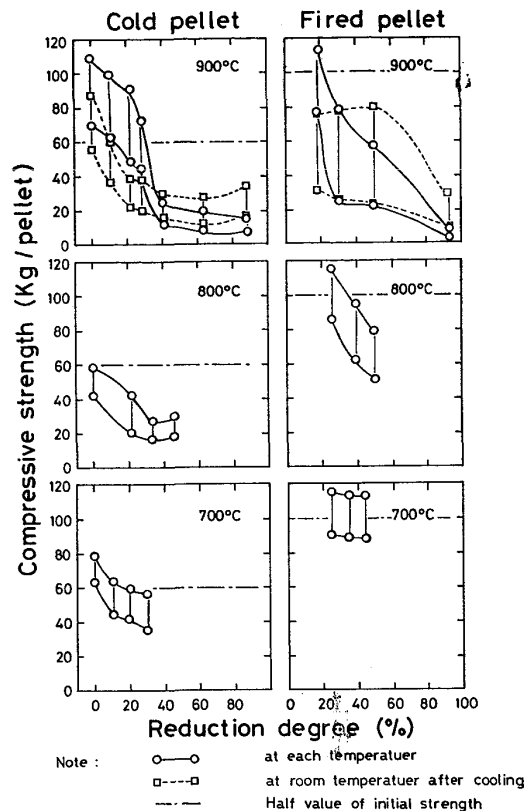


Fig. 15. Dependence of compressive strength of cold and fired pellets on reduction degree.

トの場合は 800°C で最小となる。これは温度上昇による変形抵抗の低下の他に、800°C 以下ではまだセメント水和物の脱水分解が完全でなくある程度それによつて強度が保たれる一方、800°C では脱水分解がかなり進み、しかも 900°C でみられるような脱水後生成物の焼結による強度回復がおこらないということによるものと考えられる。強度低下率 50% を基準に熱間強度の温度依存性を比較するとこの傾向がさらに明瞭にわかる。

800°C 以下では焼成ペレットの熱間強度がコールドペレットのそれよりかなり高いが、強度低下率はあまり差がなく、900°C ではむしろ焼成ペレットの方が大きく強度低下し、還元率が 90% 付近では絶対値に逆転が認められる。さらに熱間強度の還元率依存性をみると、コールドペレットではいずれの温度でも同じように還元率が上昇するに従つて強度が低下するが、焼成ペレットでは温度が上昇するに従つて低下の勾配が大きくなる。

また圧潰中の変形挙動観察によつてコールドペレットは焼成ペレットより変形しやすいことがわかった。このことはコールドペレットが軟化しやすいという欠点をもつことを示しているが、他方コールドペレットには割れにくいという長所もあるといえる。この理由としてはコールドペレットの鉱石粒子を結合しているセメント水和

物が焼成ペレットの結合体より延性をもっており、還元が進行しても、その影響が残ることによると考えられる。

ところで熱間強度の還元率依存性と冷却後の圧潰強度のそれと比較してみると両ペレットとも還元率が低い場合には熱間強度の方が冷却後の圧潰強度よりも大きいが高還元率 30% 付近でその傾向が逆転している。またコールドペレットでは熱間強度と冷却後の圧潰強度の還元率依存性は比較的似ているが、焼成ペレットの場合冷却後の圧潰強度が還元率 20~50% で一定値を保つのに対し、熱間強度は低下しつづけている。いずれにしても冷却後圧潰強度では熱間強度を正確には推測できず、特に高還元率側では過大評価する傾向があることがわかった。

以上の結果から実際の高炉内におけるペレットの熱間強度を考察するには採用した熱間強度の定義の妥当性や、高炉内における負荷条件の相違を検討する必要があるが、さしあたり焼成ペレットとの比較から次のように考えられる。コールドペレットの強度は高温、高還元率になるほど低下するが、そのような条件のもとでは焼成ペレットの強度も同程度に低下するので強度に関する問題はむしろ 800°C 付近の変形抵抗が最低になる温度域にあり、この領域での還元後強度をいかに高めるかに今後の一つの課題がある。

4. 結 言

コールドペレットの脱水・還元挙動およびそれらの冷間ならびに熱間強度におよぼす影響を調査し以下の結果を得た。

(1) DTA によると脱水は 320°C 付近から始まるが、冷間圧潰強度の顕著な低下を伴う脱水は 600°C 以上でおこる。また 900°C では焼結による冷間圧潰強度の回復が認められる。

(2) コールドペレットの還元速度は 900°C 以上では焼成ペレットより速く、その原因は化学反応速度定数が大きいことによる。

(3) 熱間では焼成ペレットに比べて一般に変形しやすく割れにくい。変形は還元が進行するにつれて著しくなる。したがって熱間強度は変形率を考慮して定義する必要がある。

(4) 700°C~800°C で部分的に還元されたコールドペレットの熱間強度は焼成ペレットのそれよりも小さいが、900°C~1000°C ではほぼ完全に還元されたものの熱間強度は焼成ペレットのそれとほぼ同じである。

最後に水銀ポロシメータによる気孔径分布測定を行っていただいた川崎製鉄技術研究所の佐々木晃主任研究員、町島氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 大蔵明光: 鉄と鋼, 61 (1975), S 426
- 2) 児玉維孝, 稲見 隆: 鉄と鋼, 62 (1976), S 47
- 3) 嶋田駿作, 稲角忠弘, 野島健嗣, 野田多美夫: 鉄と鋼, 11 (1976), S 432
- 4) F. FREDRIKSSON, I. SREMSOM: Scand. J. Met., 3 (1974), p. 185
- 5) Lu, W. K.: Scand. J. Met., 2 (1973), p. 169
- 6) B. HÄSSLER: Stahl u. Eisen, 95 (1975), Nr-16
- 7) 沢村靖昌, 佐藤勝彦, 狐崎寿夫, 古井健夫: 鉄と鋼, 63 (1977), S 476
- 8) 沢村靖昌, 佐藤勝彦, 桜井 哲, 狐崎寿夫, 古井健夫: 鉄と鋼, 64 (1978), S 81
- 9) 鈴木 悟, 沢村靖昌, 佐藤勝彦, 桜井 哲, 狐崎寿夫: 鉄と鋼, 64 (1978), S 519
- 10) 福田良治, 古川 猛: 昭和51年度日本鉱業会合同秋季大会(室蘭)分科研究会, H-3 (1976)
- 11) Gränges Berg 社カタログ B
- 12) 木村吉雄, 杉山 健, 西村正之, 西田礼次郎: 鉄と鋼, 61 (1975), S 424
- 13) P. T. SEATON, and T. A. HENDERSON: JISI, June. (1973) p. 406
- 14) H. BRILL-EDWARDS, H. E. N. STONE and, B. L. DANIELL: JISI, Dec. (1969) p. 1565
- 15) M. D. PEPPER, and B. L. DANIELL: JISI, June. (1970) p. 553
- 16) T. YAGI, and Y. ONO: Trans. ISIJ, p. 377
- 17) 東大生研試験高炉委員会編: 試験高炉第27次操業報告書
- 18) 呉 平男, 桑野芳一, 鈴木吉哉, 辻 英太, 松崎幹康, 館 充, 鉄と鋼, 64 (1978), S 521
- 19) S. ERGUM: Chem. Eng. Progr. 48 (1952), p. 89
- 20) 土屋 脩, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 63 (1979), p. 349
- 21) 安藤博文, 槌谷暢男, 原田崇試: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1956
- 22) 中根千富, 館 充, 桑野芳一, 鈴木吉哉, 金鉄佑, 大谷啓一, 本田紘一, 中村成子, 松崎幹康, 張東植, 東大生研報告書, 23, 5