

UDC 622.788.3 : 622.341.1-188 : 669.162.263.43 : 539.217.4

## 論 文

## 石灰石添加自溶性ペレットの高温還元軟化性状\*

土屋 脩\*\*・大槻 健\*\*・杉山 健\*\*

小野田 守\*\*・藤田 勇雄\*\*\*

## High Temperature Reduction and Softening Properties of Lime-fluxed Pellets

Osamu TSUCHIYA, Ken OHTUKI, Takeshi SUGIYAMA,  
Mamoru ONODA, and Isao FUJITA

## Synopsis:

This paper describes the effect of basicity,  $\text{SiO}_2$  contents and indurated temperature on high temperature properties of pellets. The high temperature properties of sampled pellets were evaluated by means of high temperature reduction test and softening test under load using 5 pellets and one pellet respectively.

These properties depend on the forming temperature and amount of the 1st-liquid with low m.p. which is formed during the reaction between slag components and wustite. Therefore, it is effective for improving high temperature properties, that the generation of liquidus phase with higher m.p. in indurated pellets and that the increase of T. Fe-contents in pellets. In the case of lime-fluxed pellets, pellets with a mixed bonding structure, that is hematite+calcium ferrite+high basicity silica slag (and, or dicalcium silicate), show better high temperature reduction properties and softening properties.

## 1. 緒 言

著者らは既報<sup>1)</sup>においてペレットの石灰石添加自溶性化にともなう性状変化として、圧潰強度、気孔率等の常温物理性状および高炉シャフト部塊状帯における性状に対応する被還元性、ふくれ性等の低温還元性状を取り挙げ、これら性状が焼成ペレットの結合組織により評価・分類されることを述べた。

しかしながら、高炉は装入物の固体還元帯、還元溶解帯さらには貯鉄帯等の多くの機能を一つの反応器として持ち、最近の高炉解体調査結果等からこの反応帯区分が操業条件および装入物の性状によつて変化することが確認されている<sup>2)~6)</sup>。特にこの反応帯区分の内、高炉シャフト下部に形成される鉱石の軟化・融着層の位置およびその形状が高炉内でのガス流れの挙動を決定し、これを左右する一因子として装入物の軟化・融着・溶解・滴下性状が重要視され研究されつつある<sup>6)~12)</sup>。

本論文はペレットの石灰石添加自溶性化に伴う高温度域還元・軟化性状の変化を把握することにより、良好な

る高温性状を有する高炉装入物としての石灰石添加自溶性ペレットの製造条件を明らかにせんとしたものである。ここで高温度域とは、還元時にペレット内に液相の生成があり、還元速度の停滞現象の起こる  $1100^\circ\text{C}$  以上の還元温度域と定義する。

## 2. 実験方法

供試鉄鉱石はアフリカのアイボリーコースト産磁鉄鉱精鉱ならびにオーストラリアのハマスレー産赤鉄鉱の高品位塊鉱である。これら供試鉄鉱石の粒度は前者は比表面積  $1400\text{ cm}^2/\text{g}$  であるのでそのまま供試し、後者は粗砕・磨鉱し  $3000\text{ cm}^2/\text{g}$  とした。ペレット中の  $\text{CaO}$  および  $\text{SiO}_2$  量の調整にはそれぞれ比表面積  $4000\text{ cm}^2/\text{g}$  に粉碎した石灰石および珪砂を用いた。Table 1 にこれら供試原料の化学組成を示す。

アイボリー精鉱とハマスレー鉱の混合比を重量比で30 : 70 にきめ、焼成ペレット中の  $\text{SiO}_2$  量 2, 4, 6% について  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比を 0, 0.5, 1.5, 2.0 になるように石灰石および珪砂の計算量を配合した。造粒にはタイヤ型ペ

\* 昭和 51 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 8 月 10 日受付 (Received Aug. 10, 1979)

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

\*\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 理博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Chemical analysis of raw materials.

| Raw materials | Chemical composition (%) |       |                  |                                |       |      | S     | Ig. loss |
|---------------|--------------------------|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|----------|
|               | T.Fe                     | FeO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  |       |          |
| Ivory cost    | 70.24                    | 29.31 | 1.91             | 0.20                           | 0.07  | 0.27 | 0.01  | —        |
| Hamersley     | 67.72                    | 0.94  | 1.29             | 0.43                           | 0.03  | 0.02 | 0.003 | 2.34     |
| Lime stone    | —                        | —     | 0.36             | 0.26*                          | 54.78 | 0.94 | —     | 43.56    |
| Silica sand   | —                        | —     | 85.5             | 0.04                           | 0.02  | 0.1  | —     | 0.15     |

\* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

レタイザーを用い直径約 10 mm  $\phi$  の生のペレットを調整した。焼成にはシリコニット電気炉を用い O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 15 : 85 の組成の混合ガス流通下で生ペレットを 20 min 間昇温、所定焼成温度で 15 min 間保持した後 30 min 間かけて冷却した。焼成温度は 1 200, 1 250, 1 300°C の 3 水準とした。

高温還元性状および軟化性状の評価のために用いた試験方法は以下のとおりである。

(1) 高温還元試験：ガス組成が CO/CO<sub>2</sub> 比で 60/40 の還元ガスを用い温度 900°C で重量減のなくなるウスタイトの段階まで予備還元したペレットを作成する。このペレットを用い、ステンレスバスケット中に平面状 5 個装入し、反応管内径 43 mm のシリコニット電気炉中で 1 250°C の一定温度で CO/N<sub>2</sub> 比 30/70 組成の還元ガスを 2 l/min の速度で流して還元し、バスケットをつるした天秤の重量変化からウスタイトを基準とした還元率曲線を求めた。

高温還元性状値としては、1.5 h 還元した後の還元率ならびに高温還元前後の体積変化から計算した収縮率で表示し、評価した。

(2) 単一ペレットを用いた荷重軟化試験：反応管内径 20 mm の白金電気炉を用い、荷重 0.8 kg/cm<sup>2</sup> (断面積 =  $\pi \times (\text{ペレット半径})^2$ )、昇温速度 10°C/min で昇温し、温度 300°C に到達した直後から昇温を続けながらガス組成 CO/N<sub>2</sub> 比で 30/70 の還元ガスを 500 cm<sup>3</sup>/min の一定速度で流し還元したペレットの収縮量の変化はアナログ出力を持つダイヤルゲージで検出し収縮率-温度曲線を求める。正確な軟化開始温度を求めることは困難なので、これに対応する温度としてこの曲線の 20% 収縮時の温度を準軟化開始温度とし、また 60% 収縮時の温度を 60% 収縮温度とした。さらに収縮率が 100% を示す温度を図上で外挿してその温度を便宜的に熔融温度と定義した。これらの 3 種類の温度の変化から各ペレットの軟化および熔融性状を評価した。荷重軟化試験に用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。使用した電気炉の最高温度が 1 400°C であつたため、この温度以上で熔融するペレットについての熔融温度の測定はできな

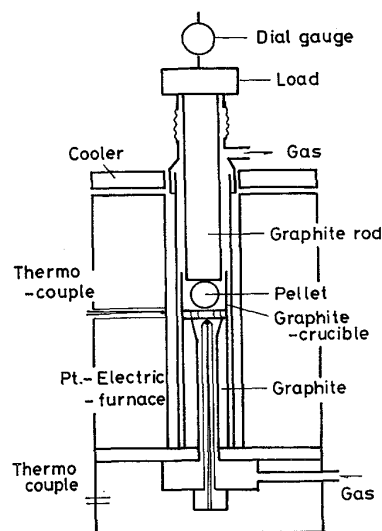


Fig. 1. Schematic diagram of High temp. softening test apparatus under load.

かつた。

本試験では圧力損失および還元率の各温度での変化は同時に検出できない。しかし圧力損失の変化と収縮率の変化は相対的に対応するものであり、収縮率曲線の評価のみでも十分ペレットの高温性状の良否は判定できると考えられる。また 10°C/min という昇温速度は一般にペレットの軟化性状および熔融性状が急速昇温下において著しく劣化することに着目して設定したものである。

これら試験の目的は高炉シャフト下部の軟化・融着帯付近におけるペレットの被還元性および軟化性を相対的に評価するものである。

### 3. 実験結果

#### 3.1 高温還元試験結果

Fig. 2 は温度 1 250°C で 1.5 h 高温還元した時の還元率におよぼす塩基度、焼成温度および SiO<sub>2</sub> 量の影響について図示したものである。

石灰石添加自溶性ペレットの高温還元性は一般に CaO/SiO<sub>2</sub> 比の増大に伴って著しく向上する。SiO<sub>2</sub> 2% のペレットでは CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 0.5 および 1.5 のとき、また SiO<sub>2</sub> 量 4 および 6% のペレットでは CaO/

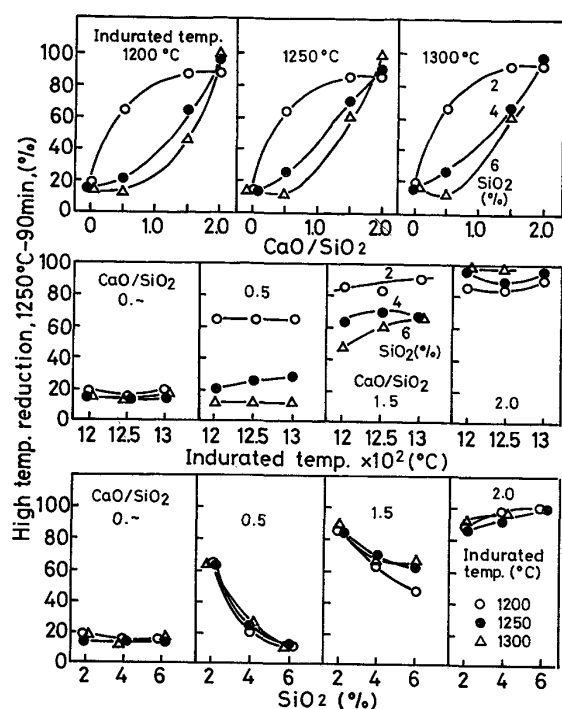


Fig. 2. Effect of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , Indurated temp. and  $\text{SiO}_2$  contents on High temp. reduction degree of sampled pellets.

$\text{SiO}_2$  比が 1.5 および 2.0 のとき特に顕著な還元率の増大が見られる。スラグ量に直接関連する  $\text{SiO}_2$  量の影響は酸性ペレットでは少なく、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 0.5 および 1.5 のペレットでは  $\text{SiO}_2$  量の増大に伴い高温還元率は著しく低下する。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 2.0 になると高い還元率を示し、 $\text{SiO}_2$  量の増大に伴わずかではあるが高い値を示すようになる。焼成温度の影響は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比および  $\text{SiO}_2$  量の影響に比較して微小であり、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 1.5 で焼成温度の増大に伴ってわずかに還元率の改善が認められるにすぎない。

以上の結果から、高温域におけるペレットの還元性の向上には塩基度の増大および  $\text{SiO}_2$  量の減少が効果的である。

### 3.2 荷重軟化試験結果

Fig. 3 に収縮率-温度曲線におよぼす塩基度、焼成温度および  $\text{SiO}_2$  量の影響を示す。図に明らかなように、酸性ペレットでは  $\text{SiO}_2$  2% のときは還元温度 600~1200°C までの比較的低温で徐々に収縮し、1350~1400°C において急激に溶融する。 $\text{SiO}_2$  4% および 6% になると 1200°C の還元温度までの挙動はほぼ同一であるが、溶融は 100°C ほど低い 1250~1300°C の温度範囲において急激に起こる。

これに対して石灰石添加ペレットでは、石灰石の添加により 800~1200°C の還元温度域での軟化挙動が改善

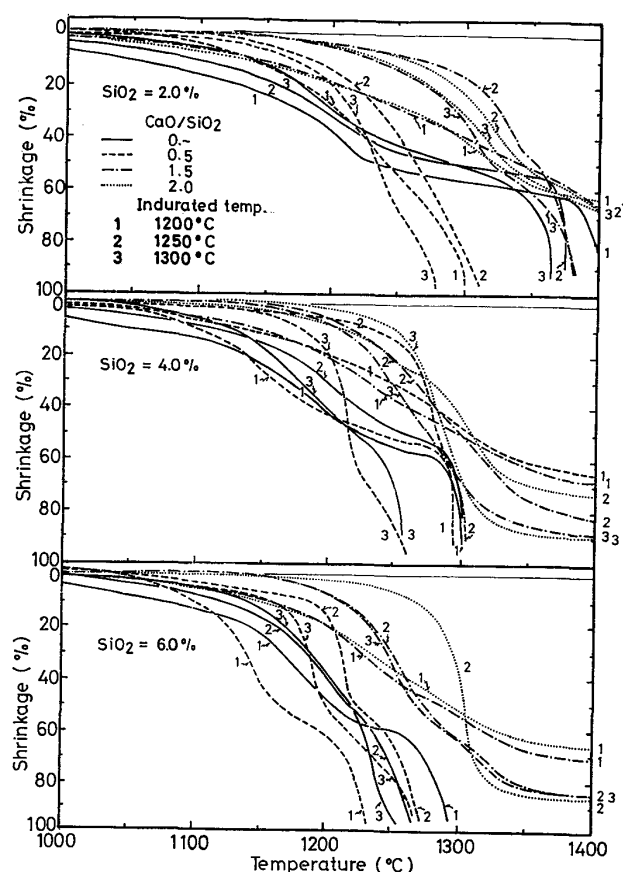


Fig. 3. Softening curves of sampled pellets with various  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ , Indurated temp. and  $\text{SiO}_2$  contents.

され、この改善度合は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 1.5 および 2.0 で温度 1200°C で焼成したペレットよりも、1250°C および 1300°C の高温で焼成したペレットの方が著しい。しかし  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 0.5 のペレットは  $\text{SiO}_2$  量が 4, 6% のとき、特に 4% のとき 1250°C または 1300°C 焼成温度において、約 1200°C までの還元温度域における耐軟化性は向上するが、この還元温度域以上で急激に収縮が進行して 1250~1300°C の温度付近で溶融する。温度 1200°C で焼成したときには  $\text{SiO}_2$  量が増大するほど軟化挙動の改善はみられなくなり  $\text{SiO}_2$  4% および 6% では逆に酸性ペレットよりも各還元温度における収縮率は高く、溶融温度は低くなっている。

$\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 1.5 および 2.0 のペレットでは収縮が徐々に進行し 1400°C においても溶融することがない。温度 1250°C または 1300°C で焼成したペレットは還元温度 1250~1300°C 付近で収縮率を増すが、温度 1200°C で焼成したペレットは急激な収縮を示す還元温度域はなく徐々に収縮する。したがって 1200°C の低温で焼成したペレットは 1300°C 以上の還元温度域においても低い収縮率を示す。

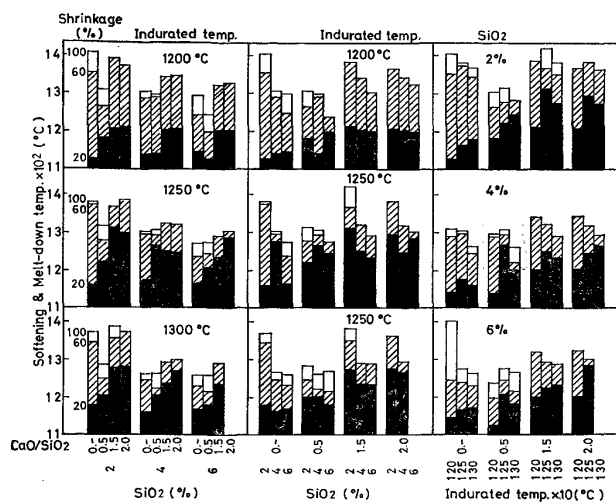


Fig. 4. Effect of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  contents and Indurated temp. on Softening & Melt-down temp. of sampled pellets.

Fig. 4 は Fig. 3 に示した収縮曲線から読み取った軟化開始温度、60% 収縮温度および溶融温度におよぼす塩基度、 $\text{SiO}_2$  量および焼成温度の影響について示したものである。

まず塩基度の影響であるが、いずれのペレットにおいても軟化開始温度は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比の増大に伴って上昇する。60% 収縮温度および溶融温度は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 0.5 のペレットにおいて極端に低いかまたは酸性ペレットと同等の値を示す場合が多く、さらに  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が増加すると両温度とも上昇する傾向が認められる。

$\text{SiO}_2$  量についてみれば 60% 収縮温度および溶融温度はどのペレットについても  $\text{SiO}_2$  量の増加に伴って低下しており、 $\text{SiO}_2$  量の増加は高温還元域での軟化および溶融性状に対して望ましいものではない。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 1.5 および 2.0 の高塩基性の配合試料を温度 1200°C で焼成したペレットの軟化開始温度は  $\text{SiO}_2$  量が変わっても変化しない。これに対して 1250°C および 1300°C で焼成した同じ組成のペレットでは軟化開始温度は  $\text{SiO}_2$  量の増加に伴って低下する傾向を示す。温度 1200°C で焼成した酸性および  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 0.5 の低塩基度のペレットでは、 $\text{SiO}_2$  量が増加すると軟化開始温度は低下するが、1250°C で焼成したペレットで  $\text{SiO}_2$  量 4% のものが最も高い軟化開始温度を示し、さらに 1300°C で焼成したペレットではわずかながら低下の傾向を示している。

次に焼成温度の影響についてみると、1250°C または 1300°C の高温で焼成したペレット、特に 1250°C で焼成したペレットの軟化開始温度は高い場合が多い。一方 60% 収縮温度および溶融温度は焼成温度の上昇に伴って低下するかまたはほとんど変化しない。

高温還元過程におけるペレットの収縮は、ペレット中に生成する液相の融点とその生成量に支配される。 $\text{FeO}-\text{CaO}_2-\text{SiO}_2$  三元系状態図から判断すると、この液相の生成温度は約 1100°C 以上と推定され、温度が上昇するほどおよびペレット中に残留ウスタイト相が多いほど液相の生成量が多くなる。

したがって、軟化・溶融挙動におよぼす前述の焼成温度の影響は次のように説明される。すなわち、焼成温度が上昇すると焼成過程で形成されるスラグ相が酸化鉄鉱粒間の結合を強化するため、還元過程でいまだ液相の生成量の少ない還元温度域に対応する軟化開始温度は上昇する。しかし逆に高温で焼成したペレットでは低い開気孔率を持ち、緻密化していることがペレット内部への還元の進行を阻害してペレット内部にウスタイト相が多く残留しがちとなり液相スラグの形成量が増大する。このため 1250°C 以上の高温域における軟化は促進され、溶融温度は低下するものと考えられる。

以上の石灰石添加による自溶性ペレットの軟化および溶融挙動から、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 1.5 で  $\text{SiO}_2$  含量の少ない配合試料を温度 1250°C 付近で焼成した石灰石添加ペレットにおいて最も軟化性状および溶融性状とも良好である。また  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 0.5 の組成配合はさけるべきであり、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 2.0 まで高める必要はないものと考えられる。

#### 4. 実験結果の考察

##### 4.1 T.Fe 量、気孔率および還元温度 900°C における還元率と高温性状

前項において高炉の軟化・融着帯に対応したペレットの性状を評価するため、高温還元性状ならびに軟化および溶融性状におよぼすペレット製造条件の影響について述べた。ここでは高温還元率と高温還元試験後収縮率および軟化性状値との関係さらには高温性状値と焼成ペレット中铁品位、全気孔率および温度 900°C における還元率との関係について検討する。

##### (1) 高温性状値相互の関係

Fig. 5~Fig. 7 は、温度 1250°C における還元時間 1.5h の高温還元率とそれぞれ高温還元後の収縮率、荷重軟化試験により求めた軟化開始温度および 60% 収縮温度との相互の関係を示したものである。

高温還元試験後の収縮率は、高温還元率約 60% までは 20~40% のほぼ一定値を示すが、高温還元率 60% 以上においては高温還元率の増大に伴って収縮率が減少する逆相関にある。高温還元率 40% 以上についての両者の相関は図に示すように高度に有意である。

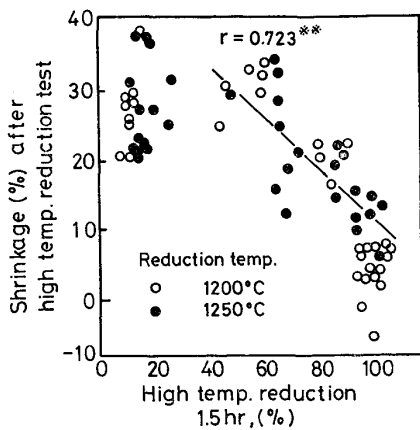


Fig. 5. Relation between shrinkage and high temp. reduction degree of sampled pellets by high temp. reduction test.

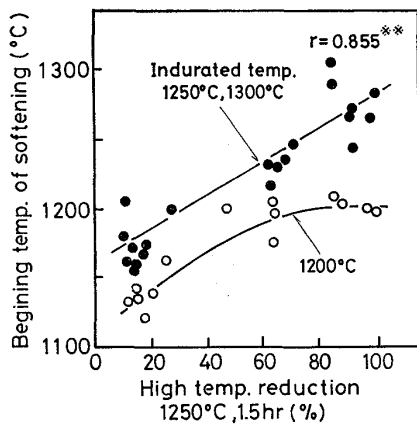


Fig. 6. Relation between beginning temp. of softening and high temp. reduction degree of sampled pellets.

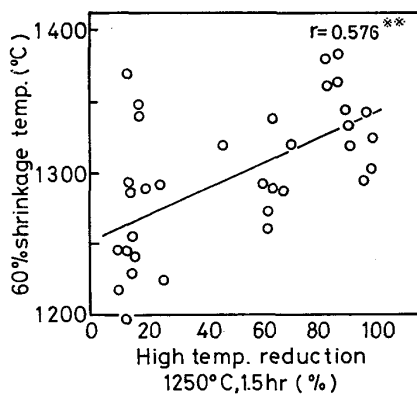


Fig. 7. Relation between 60% shrinkage temp. reduction degree of sampled pellets.

軟化開始温度と高温還元率との間には焼成温度 1200°C と 1250~1300°C で2層別された関係が示され、どちらも高温還元率の増大に伴って軟化開始温度が上昇している。焼成温度 1250~1300°C ではほぼ直線的な高度に有意なる相関が認められるのに対し、焼成温度 1200

°C では高温還元率 50% 以上付近から軟化開始温度は一定値を示す。

60% 収縮温度は高温還元率に対し、特に酸性ペレットにおいて大きくばらつくが、両者間には正の相関が認められる。

以上の結果から、高温還元試験による還元率が高く、収縮率が低いほど良好なる軟化性状が期待できると結論できよう。これは高温還元試験による性状と軟化性状は、ともに同じ原因によるためと考えられる。すなわち両性状値とも還元過程で生成するウスタイト相とスラグ相とが反応して生成する液相スラグの形成温度および液相スラグの量に起因するペレット中の細孔の閉鎖およびこの液相をいわゆる潤滑剤とした金属鉄およびウスタイト鉱粒の移動の難易に支配されるからである。

(2) 高温性状と焼成ペレット中 T. Fe 量および全気孔率との関係

Fig. 8~Fig. 10 は、それぞれ高温還元率、軟化開始温度および 60% 収縮温度をペレットの T. Fe 量に対してプロットしたものである。

高温還元率におよぼす T. Fe 量の影響は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$

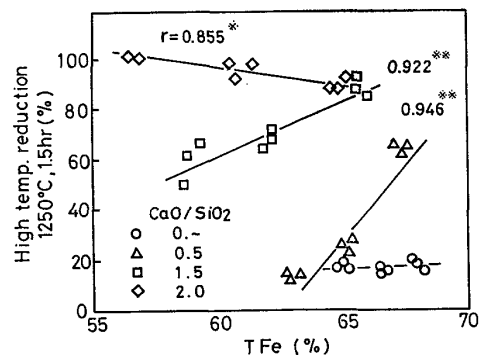


Fig. 8. Relation between high temp. reduction degree and T. Fe contents of sampled pellets.

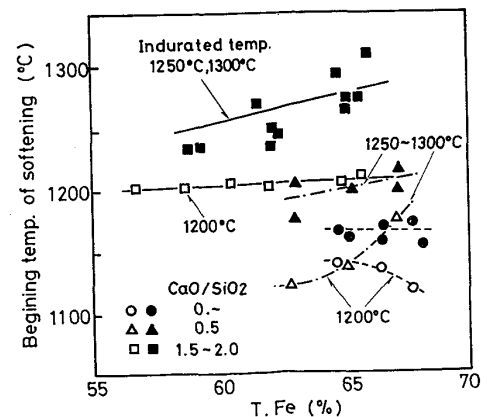


Fig. 9. Relation between beginning temp. of softening and T. Fe contents of sampled pellets.

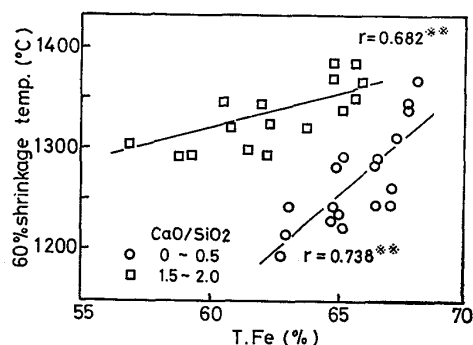


Fig. 10. Relation between 60% shrinkage temp. and T.Fe contents of sampled pellets.

比 0.5 および 1.5 において著しく T.Fe 量の増加に伴って高い高温還元率を示す。CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 2.0 および酸性ペレットではほとんど影響が認められない。また高塩基性ペレットほど低い T.Fe 量でも高い高温還元率が得られる。すなわち、たとえば高温還元率が 30% 以上の値を得るためには CaO/SiO<sub>2</sub> 比 0.5 では T.Fe 量 65% 以上が必要であるのに対し、CaO/SiO<sub>2</sub> 比 1.5 では T.Fe 量 55% 以上、CaO/SiO<sub>2</sub> 比 2.0 ではかなりの低 T.Fe 量でも可能である。しかし酸性ペレットでは高温還元率 30% 以上を得ることは困難である。

軟化開始温度におよぼす T.Fe 量の影響は、焼成温度 1200°C と 1250~1300°C とでは異なつた関係があるものと推察され、後者の高温で焼成した場合に高い軟化開始温度を示している。CaO/SiO<sub>2</sub> 比 1.5 および 2.0 で 1250~1300°C の高温で焼成したペレットの T.Fe 量の影響が最も強く現れており、T.Fe 量の増加に伴って軟化開始温度は上昇する。温度 1250°C または 1300°C 焼成した酸性ペレットでは T.Fe 量の影響はほとんどみられず、1200°C で焼成したペレットでは逆にわずかに低下する傾向を示している。CaO/SiO<sub>2</sub> 比 1.5 および 2.0 で 1200°C で焼成したペレットならびに CaO/SiO<sub>2</sub> 比 0.5 で 1250~1300°C で焼成したペレットの軟化開始温度はほぼ同一の値を示す。一方 CaO/SiO<sub>2</sub> 比 0.5 で 1200°C で焼成したペレットの温度は T.Fe 量の増大に伴って上昇している。

60% 収縮温度については、CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 0~0.5 の低塩基性ペレットと 1.5~2.0 の高塩基性ペレットは明らかに異なつた傾向を示すが、いずれも T.Fe 量の増加に伴って 60% 収縮温度が上昇する正相関が示され、当然のことながら高塩基性ペレットほど 60% 収縮温度は高い値を示す。

次に焼成ペレットの全気孔率と軟化開始温度および 60% 収縮温度との関係をそれぞれ Fig. 11 および Fig. 12 に示す。

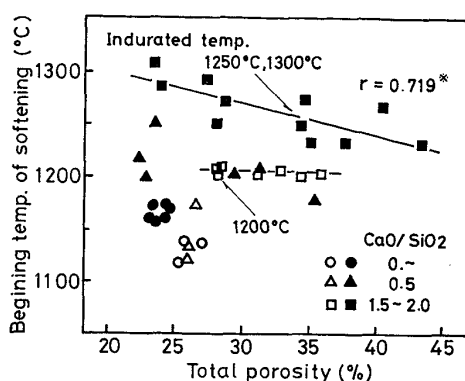


Fig. 11. Relation between beginning temp. of softening and total porosity of sampled pellets.

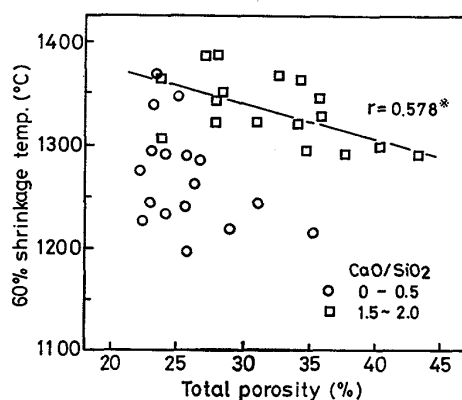


Fig. 12. Relation between 60% shrinkage temp. and total porosity of sampled pellets.

軟化開始温度は一般に全気孔率の増大に伴って低下する傾向にある。しかし酸性および CaO/SiO<sub>2</sub> 比 0.5 のペレットではばらつきが大きい。これに対して CaO/SiO<sub>2</sub> 比 1.5 および 2.0 の組成の試料を 1200°C の低温で焼成したペレットでは全気孔率の影響はみられず、1250~1300°C と焼成温度が高くなるとわずかなはあるが全気孔率の低い場合ほど軟化開始温度が高くなる有意な相関が示されている。60% 収縮温度への全気孔率の影響は気孔率が低下するほどこの温度は上昇する傾向がある。高温還元率と全気孔率の間には相関は認められず、全気孔率よりもむしろ T.Fe 量すなわち SiO<sub>2</sub> 量とより大きく関係すると考えられる。

以上の結果からわかるように、高温性状を向上するためには鉄品位を高め、温度 1250~1300°C の高温で焼成しペレットを低気孔率化することが効果がある。

(3) 高温性状と還元温度 900°C における還元率との関係

高炉装入物の低温還元域における被還元性は、日本においては JIS 還元率で表示される場合が多く、JIS 還元率は装入物の品質管理のため一つの重要な指標であ

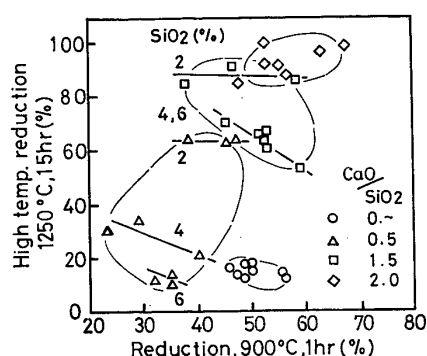


Fig. 13. Relation between high temp. reduction degree and reduction degree at 900°C of sampled pellets.

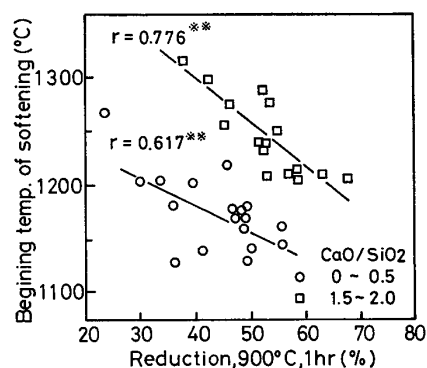


Fig. 14. Relation between beginning temp. of softening and reduction degree at 900°C of sampled pellets.

る。ここでは被還元性を表す尺度として温度 900°C で 1 h 還元した後の還元率を採用し、これと高温還元率および軟化開始温度との関係を述べる。両者の相互の関係を示したのがそれぞれ Fig. 13 および Fig. 14 である。

酸性および CaO/SiO<sub>2</sub> 比 2.0 のペレットでは高温還元率と温度 900°C における還元率との間には規則性はほとんどみられず、CaO/SiO<sub>2</sub> 比 0.5 および 1.5 のペレットでは SiO<sub>2</sub> 量によつて支配される顕著な影響が認められる。すなわち還元温度 900°C における還元率の高いほど高温還元率は低下し、一方 SiO<sub>2</sub> 量の増大に伴いその低下の度合は顕著である。

軟化開始温度は CaO/SiO<sub>2</sub> 比が 0.5 および 1.5 の酸性ペレットおよび低塩基性ペレットと CaO/SiO<sub>2</sub> 比 1.5 および 2.0 の高塩基性ペレットの2つのグループに別れて、それぞれに対して還元率との間に負の相関が認められる。60% 収縮温度に対しては相関が認められないが、CaO/SiO<sub>2</sub> 比 1.5 および 2.0 のペレットについては還元率の増大に伴つて 60% 収縮温度を低下する傾向を示している。

以上の結果から、900°C における還元率に相対的に対

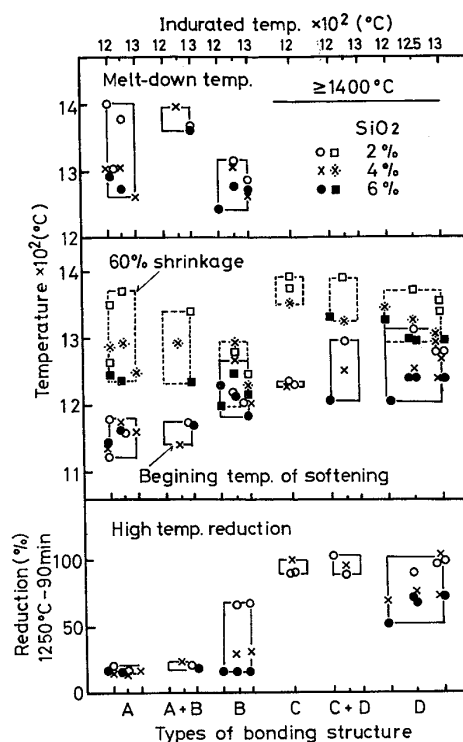


Fig. 15. Change of high temp. properties by type of bonding structure of sampled pellets.

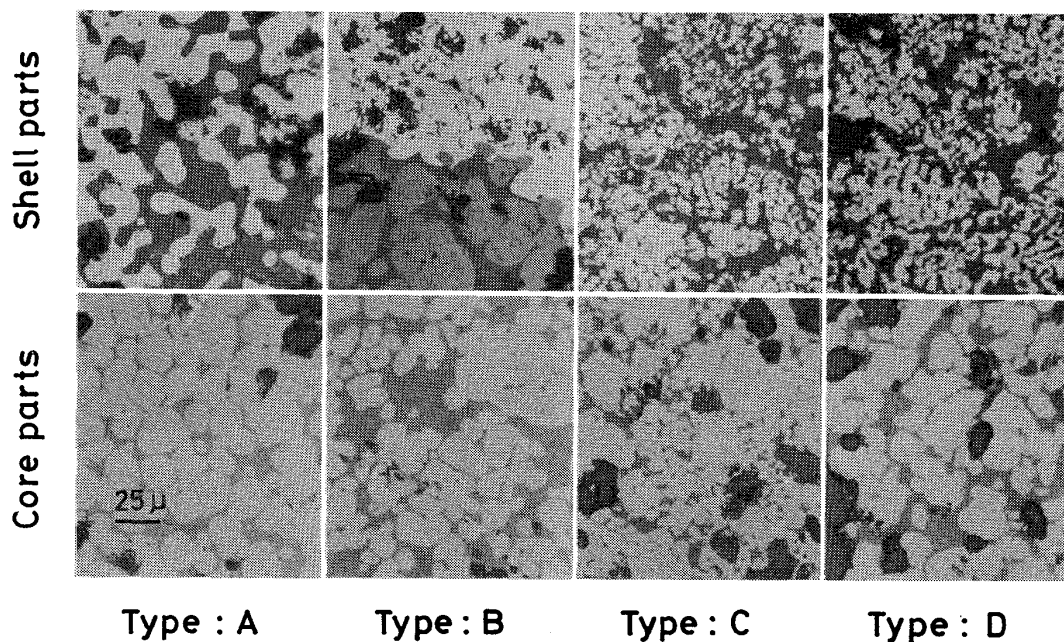
応すると思われる JIS 還元率と 1150~1300°C の還元温度域での高温性状とは逆相関にあるものと推察される。一般に 900°C における還元率と気孔率とは正相関にあり還元率が高いほどペレットの気孔率は高いものとなる。したがつて前項の高温性状と気孔率との関係と高温性状と還元率との関係が同一の傾向を示すのは当然のことであり、ペレットの製造上気孔率の管理は重要な項目の一つとなる。

#### 4.2 結合組織と高温性状

前述したようにペレットの高温性状はペレットの製造条件により大きく変化する。これは焼成ペレット中に出現する結合組織、すなわちペレット構成物質の種類とその量および構成物質の形成状況が製造条件により変化し高温性状に大きく影響したものと考えられる。

Fig. 15 は各高温性状値を焼成ペレットの結合組織タイプ別に示したものである。ここで A, B, C, Dなどの記号は既報りと同一であるが、再記すると以下に示すような結合組織に対応する。すなわち、A: ヘマタイト固相拡散結合, B: ヘマタイト+低塩基度珪酸塩スラグ溶融結合, C: ヘマタイト+カルシウムフェライト結合およびD: ヘマタイト+高塩基度珪酸塩スラグおよびカルシウムシリケートスラグの溶融結合組織である。

高温還元率は A, B, D, Cタイプの順に高い値を示し、AおよびBタイプの組織では極めて低い高温還元率



Types of bonding structure

Photo. 1. Microstructures of pellets with typical bonding structure, reduced up to 1260°C by softening test under load.

を示すのに対して、CおよびDタイプの組織をもつペレットの高温還元率はA、Bタイプペレットのそれよりも30~65%程度高い高温還元率をもつ。軟化開始温度はA、B、C、Dタイプの順に高い値を示す。一方60%収縮温度はBタイプのものが最も低くCタイプが最も高い値を示す。熔融温度はBタイプが最も低く、Aタイプの酸性ペレットはSiO<sub>2</sub>含量により変化するが最高で1400°C付近にある。CおよびDタイプの組織をもつペレットは1400°C以上の高い熔融温度を示す。

したがってC+DタイプのCタイプとDタイプの結合組織を併せもつペレットの高温性状が最も良好であり、Bタイプのそれが最も悪い。もちろんSiO<sub>2</sub>量の多いほど各高温性状値とも低下している。

Photo. 1は各タイプの結合組織を有するペレットの荷重軟化試験において、温度1260°Cに到達した際に還元を停止し急冷したペレットの顕微鏡組織を示す。

外殻部は金属化した組織で、中核部はウスタイト相をいまだ多く残留しさらに液相スラグの存在する組織に対応する。

外殻部についてみると、Aタイプペレットでは金属鉄が凝集・粗大化し、この金属鉄相の間に液相スラグが存在している。Bタイプペレットでは薄い緻密な金属鉄相が形成し、この金属鉄層と中核部未還元層との境界が明確に認められる。CおよびDタイプのペレットではまだ金属鉄相の凝集はなく微細なる状態で残留しており、Dタイプペレットにおいてわずかに液相スラグの存在がみ

られる。

中核部においては、いずれのタイプのペレットともウスタイト相の間に液相スラグの存在がみられ、ウスタイト自身も粗大化して球状をとる傾向にある。この球状粗大化の度合はB、A、D、Cタイプの順に顕著である。これらの写真から導かれる結論も前述の高温性状がAおよびBタイプの酸性ペレットおよび低塩基性ペレットに比較してCおよびDタイプの高塩基性ペレットにおいて良好なることと一致している。

各タイプのペレットのスラグ相の還元過程における組成変化を知るため、中核部スラグ相のX線マイクロアナライザによる分析結果をFig. 16のCaO-SiO<sub>2</sub>-FeO三元系状態図<sup>13)</sup>に示す。この状態図中斜線をほどこした部分は、温度1300°C以下で液相産物が生成する領域で、図から明らかなようにCaO/SiO<sub>2</sub>比が1.0までの範囲には広い液相形成の範囲があり、最も低い融点をもつCaO/SiO<sub>2</sub>比は0.5組成付近である。

各ペレットの中核部スラグ相は、Aタイプではファライト(2·FeO·SiO<sub>2</sub>)、BタイプではFe-Caオリビン(2(Ca·Fe<sub>1-x</sub>O)SiO<sub>2</sub>)を形成しており、これらの相の融点はそれぞれ約1200°Cおよび1100~1150°Cである。Cタイプペレットのスラグ相はFeOを2~9%含有するダイカルシウムシリケートから成りその融点は2000°C近くにある。DタイプペレットもCタイプペレットと同様にダイカルシウムシリケートから成り、FeO含有量は4~9%と21~25%の2相が存在し、それら

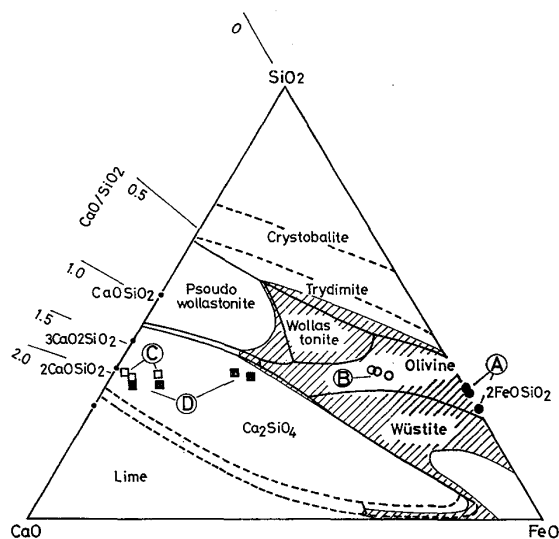


Fig. 16. EPMA analysis of slag phase in pellets with typical bonding structure, reduced up to 1260°C by softening test under load.

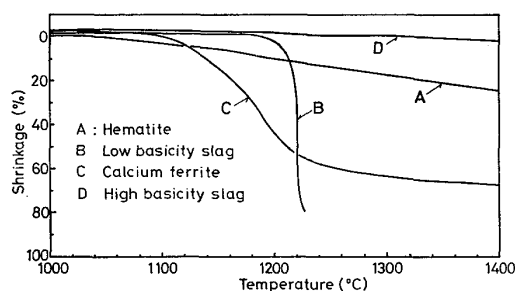


Fig. 17. Softening curves of synthesized slag during reduction process.

の相の融点はそれぞれ 2000°C 付近と 1400~1500°C と推定される。

以上の還元過程にあるペレットの未還元層中に形成されるスラグ相の融点は Fig. 15 に示した各結合組織のタイプ別に分類したペレットの高温性状の良否とよい対応が示されており、これは高温性状の良好なるペレットは還元過程で高融点のスラグを形成していることに起因している。したがって焼成ペレット中の結合組織すなわちペレット構成物質自身の耐荷重軟化性の良否が高温性状を支配する重要な因子となるものと考えられる。

Fig. 17 はこのペレット構成物質単一の荷重軟化性状を測定した結果を温度-収縮率曲線で示したものである。

ここでAはブラジル産赤鉄鉱を温度 1300°C で5h焼成したものである。Bのスラグは試薬を原料とし  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  30.2%,  $\text{CaO}$  24.3%,  $\text{SiO}_2$  45.5% 組成に配合した試料を温度 1300°C で5h、Cのスラグは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  78.4%,  $\text{CaO}$  18.7%,  $\text{SiO}_2$  2.9% 組成に配合した試料と温度

1220°C で5h、さらにはDのスラグは  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  24.8%,  $\text{CaO}$  43.5%,  $\text{SiO}_2$  31.7% 組成に配合した試料を温度 1300°C で10min 焼成後急冷した合成スラグである。これら各スラグの組成は既報で求めた各タイプの結合組織を持つ焼成ペレット中のスラグ相の EPMA による測定結果に基づいて設定した。Dタイプ結合組織中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量の少ないダイカルシウムシリケートは冷却中に崩壊を起こしたため供試できなかった。

これらヘマタイト鉱および溶融合成スラグを 5mm□×5mm□×4mmの角柱状に研磨・成型した後荷重軟化試験の試料とした。試験装置および試験条件は、荷重を 0.2 kg/試料として試料上・下面にアルミナ板を置いた以外は、ペレットに対して行つた場合と同一である。

Fig. 17 に示されるように、このヘマタイト鉱および合成スラグ単一の耐荷重軟化性は、Dタイプの高塩基度珪酸塩系スラグが最も良好で、次にAタイプのヘマタイト鉱である。Bタイプの低塩基度珪酸塩系スラグおよびCタイプのカルシウムフェライトは 1120~1220°C の還元温度域で急激に収縮するが、特にBスラグは温度 1200°C に達すると急激に収縮して 1220°C で熔融する。

ペレットと合成スラグおよびヘマタイト鉱との耐荷重軟化性を比較するとDタイプおよびBタイプのそれらではよい対応を示すが、CタイプおよびAタイプにおいては対応が見られない。これはCタイプの合成スラグは  $\text{FeO}$ - $\text{CaO}$  二元系状態図<sup>13)</sup>から推察されるように  $\text{FeO}$  に  $\text{CaO}$  が5%以上固溶することにより 1200°C から 1100°C で液相を形成したためと考えられる。またAタイプのヘマタイト鉱は  $\text{SiO}_2$  成分をほとんど含有していない高品位のものであり、Aタイプペレットの  $\text{SiO}_2$  2~6% 含有する組成とは異なり還元過程でフェライト相を形成せず、さらにまたこの供試ヘマタイトは寸法が小さいため約 1200°C の還元温度に達する前に中心部まで金属化したことにより温度が 1400°C においても熔融しない結果が得られたものと考えられる。したがってヘマタイト相自身の耐荷重軟化性は良好であり、酸性ペレットの高温性状が悪化するのとは主として  $\text{SiO}_2$  成分の影響によるものと推察される。

以上のように、Cタイプのカルシウムフェライトを除けば、焼成ペレットの結合組織中に荷重軟化性の良好な構成物質を有するペレットの高温性状は良好であり、石灰石添加によりペレットの高温性状を改善するためには焼成ペレット中に高融点のスラグ相を形成せしめることが必要である。

ここで前述のペレットと合成スラグとの荷重軟化性状に対応の得られなかつたCタイプペレットにおいては、

合成カルシウムフェライトの場合と異なりウスタイト相への  $\text{CaO}$  の固溶は少なく、固溶する前にウスタイト、 $\text{CaO}$  および  $\text{SiO}_2$  成分との反応により  $\text{Fe-Ca}$ -オリビン系融液を生成する。この融液の生成と同時にこの融液中に  $\text{CaO}$  成分が固溶しつつ融液中でダイカルシウムシリケートが生成する。この反応が繰り返されて最終的に  $\text{FeO}$  を若干含有したダイカルシウムシリケートが形成されたものと推定される。また C タイプペレットは開気孔率が高くペレットおよび結合組織であるカルシウムフェライト自身の被還元性が良好であり、したがって残留ウスタイト量すなわち液相スラグの形成量も当然少ないものであり、これも高温性状の向上に結びついた一因となつていと考えられる。

## 5. 結 言

ペレットの石灰石添加自溶性化に伴う高温性状変化として、高温還元性および荷重軟化性を評価し以下の結果を得た。

(1) 高温性状として高温還元率は石灰石を添加することにより、 $\text{SiO}_2$  2% の低  $\text{SiO}_2$  量では  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比の増加により顕著に改善されるが、 $\text{SiO}_2$  4% および 6% では  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比が 0.5 組成において著しい劣化を示し酸性ペレットと同程度の値を示す。

軟化性状および熔融性状は  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比に対して高温還元率の場合とほぼ同様の傾向を示し、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 1.5 で  $\text{SiO}_2$  量の少ない配合組成のものを温度 1250°C 付近で焼成した石灰石添加ペレットにおいて最も良好なる軟化および熔融性状を示す。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 0.5 はさけるべきであり、2.0 まで高める必要はない。

(2) 焼成ペレットの鉄品位および全気孔率と高温性状とは、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比 0~0.5 と 1.5~2.0 でそれぞれ相関がみられ鉄品位の増加に伴いおよび全気孔率の低下に伴い高温性状は良好となる傾向にある。JIS 還元率に対応する 900°C における還元率と高温性状とは、900°C における還元率が気孔率と正相関にあることから気孔率と高温性状との関係と同様の傾向が示されており、還元率が増大するほど高温還元率および軟化開始温度は低下する。

(3) 6 種類に分類した焼成ペレットの結合組織のタイプからペレットの冶金性状の特徴を判断することができる。ヘマタイトの固相拡散以外にカルシウムフェライト結合、高塩基度珪酸塩系スラグおよびカルシウムシリケートの熔融結合を併せもつ結合組織のペレットにおいて最も高温性状は良好であり、また常温および低温還元性状も酸性ペレットに比較して劣ることはない。

おわりに、本研究を遂行するにあたり適切な御助言、御指導を賜わった京都大学工学部冶金学科真嶋宏教授に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 土屋 脩, 杉山 健, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 8, p. 1057
- 2) 神原健二郎, 萩原友郎, 重見彰利, 近藤真一, 金山有治, 若林敬一, 平本信義: 鉄と鋼, 62, (1976) 5, p. 535
- 3) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯山 正: 鉄と鋼, 62 (1976) 5, p. 547
- 4) 佐々木稔, 斧 勝也, 鈴木 明, 奥野嘉雄, 吉沢謙一, 中村 隆: 鉄と鋼, 62 (1976) 5, p. 559
- 5) 佐々木寛太郎, 羽田野道春, 渡辺雅男, 下田輝久, 横谷勝弘, 伊東孝夫, 横井 毅: 鉄と鋼, 62 (1976) 5, p. 580
- 6) Y. OHMORI and Y. TAKAHASHI: Agglomeration 77, Proc. International Symposium on Agglomeration, 1 (1977), p. 206 [AIME, New York]
- 7) I. FUJITA, M. ONODA, O. TUCHIHA, O. SAEKI, K. TAGUCHI, and I. NISHIDA: Agglomeration 77, Proc. International Symposium on Agglomeration, 2 (1977), p. 203 [AIME, New York]
- 8) 斧 勝也, 肥田行博, 重見彰利, 児玉惟孝: 鉄と鋼, 61 (1975) 6, p. 777
- 9) S. KONDO, M. SUGATA, and T. SUGIYAMA: Proc. ICSTIS, 11 (1971) p. 36
- 10) B. BJORKVALL and P. A. ILMONI: Journees Internationales de Siderurgie, Paris, (1975)
- 11) 斧 勝也, 山口一良, 重見彰利, 西田信直, 神原健二郎: 鉄と鋼, 65 (1979) 5, p. 505
- 12) 土屋 脩, 小野田守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 65 (1979) 3, p. 349
- 13) E. F. OSBORN and A. MUAN: [Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking] the Pennsylvania State Univ., (1964)