

## 論 文

### 焼結鉄の還元粉化に関する研究\*

児玉惟孝\*\*・重見彰利\*\*・斧 勝也\*\*・堀尾竹弘\*\*\*

#### On Degradation of Sinter during Chemical Reduction.

Koretaka KODAMA, Akitoshi SHIGEMI,

Katsuya ONO and Takehiro HORIO

##### Synopsis:

In recent years, techniques of blast furnace operation have considerably advanced, such as fuel injection, high top pressure, oxygen enrichment, etc. These new techniques have cut down coke consumption and increased productivity. In this connection qualities of sinter acquire greater importance to blast furnace operation. We studied on degradation of sinter during chemical reduction at low temperature below 650°C, and effects of degradation of sinter on blast furnace condition.

The results obtained are as follows:

- (i) Operational data of the commercial blast furnace at Tobata Works show that degradation of sinter leads to lower productivity of blast furnace.
- (ii) Sinter was remarkably degraded at about 500°C, and also with an increase of heating rate.
- (iii) There was no relationship between shatter index and degradation of sinter.
- (iv) Degradation of sinter during chemical reduction can be avoided by increase of FeO or slag components of sinter.
- (v) It was presumed that degradation of sinter was related with chemical reduction and carbon deposition reactions.

(Received 16 Jan. 1965)

## 1. 緒 言

今日、焼結鉄が高炉の主要原料に位置しており、その性状は高炉操業上、重要な因子であることは論をまたない。特に最近では重油吹込み高圧操業、酸素富化など新技術の工業化により、Ore/Cokeが上昇し、また操業速度が向上して、出鉄量/炉容は2.0に達しようとしており、その影響力はますます増大する傾向にある。これまでも焼結鉄の高炉炉内性状に関する報告<sup>1)~4)</sup>が見られるが、いずれも焼結鉄とほかの鉄石との比較を目的としている。焼結鉄が多量に使用されている現時点においては焼結鉄の品質、製造条件が焼結鉄の炉内性状におよぼす影響を知ることがより重要である。また、これらの報告はいずれも高炉との関係は考察されておらず、高炉炉況への影響は明らかでない。したがって、実際の高炉操業に資するためには若干不明な点が残された。

昭和38年12月当社戸畑各高炉において、一時的に炉況が不調となり、その一原因として焼結鉄の還元粉化がク

ローズ・アップされ、高炉操業への影響が非常に大きいことが明らかとなった。そこで著者らは実際の高炉操業に立脚した焼結鉄の還元粉化に関する研究を進めた。本報では主としてそのいきさつと実験結果、還元粉化防止対策およびその効果について述べる。

## 2. 実験方法

最初、学振法の還元試験装置により、400°Cにて実験したが、実験途中において、カーボン・デポジション反応により発熱し、温度が上昇して、温度制御ができなかったことがわかった。そこで、本実験では Fig. 1 に示す横型の還元試験装置を使用した。

あらかじめ所定の成分に調合された還元ガスはガスホ

\* 昭和39年10月、昭和40年4月本会講演大会にて発表

昭和40年1月16日受付

\*\* 八幡製鉄株式会社技術研究所 工博

\*\*\* 八幡製鉄株式会社

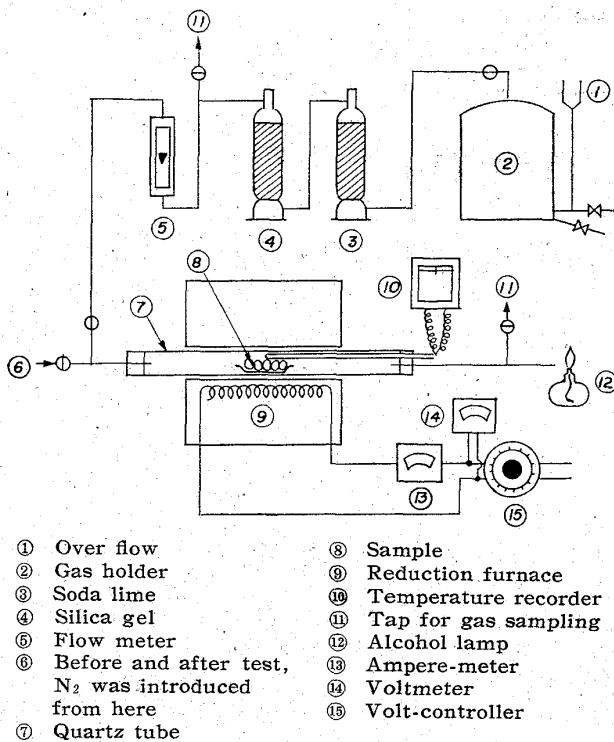


Fig. 1. Experimental apparatus.

ルダール②に貯蔵され、実験時には水圧にて石英反応管⑦に導入される。還元ガスはソーダ・ライム③、シリカゲル④を通過し、洗浄、乾燥され、流量計⑤を経て、流量が調整される。石英反応管を出た排ガスはアルコール・ランプ⑫で完全燃焼され、大気中に放散される。ガスサンプル用のタップ⑪にて実験中のメインガスおよび排ガスが採取され、ヘンペル分析法にて分析され、チェックされる。また、還元前後の昇温、冷却時には  $N_2$  ガスが⑥から導入される。本実験は先に述べたように低温における実験であり、カーボン・デポジション反応が起り、その発熱により温度が局部的に上昇する可能性があり、実験条件を一定に保つために温度管理は特に重要である。炉温はスライダック⑮で炉への供給電圧が細かく調整されて一定に保たれる。⑬、⑭はそのための電流電圧メーターである。石英反応管⑦は内径 24mm で、試料

は磁製ポートにのせて反応管内に挿入される。還元条件は次のとおりである。

ガス成分:  $CO$  30%,  $N_2$  70%

ガス流量: 1 l/min

試料粒度: 13mm  $\pm$  1mm

試料の量: 5 コ (約20 g)

還元後の試料は 12, 10, 8, 6, 4, 2, 1mm で篩分けられ、平均粒度を求めて、還元粉化性とした。また試料全量を微粉碎して鉄分の分析、析出炭素の分析を行なった。析出炭素量は試料の量が厳密には一定でないので、試料 20g 当りに換算した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 高炉炉況と還元粉化との関係

当社戸畑製造所では大型高炉 3 本が稼働しており、また、その主原料である焼結鉱を製造する大型焼結機 2 基が設備されている。それらの設備の概約を Table 1 に示す。

昭和38年12月、これら的高炉は全般的に装入物降下に異常をきたした。その状況を Fig. 2 に示す。11月はいずれの高炉も炉況は良好で、棚、スリップがなく、No. 1, 2 高炉は月末には増風し、出鉄量の増加を計った。しかし、12月にはいり、炉頂温度が上昇しはじめ、風圧制限回数増加、棚、スリップの発生をきたし、減風を余儀なくされ、中旬には11月の平均風量を下まわった。ただ、No. 3 高炉は最も影響は少なかったが、若干の風圧の上昇風、圧制限回数増加、棚、スリップの増加が認められた。この高炉炉況の変調に対し、コークスおよび焼結鉱の性状、粒度、その他高炉操業上の諸点につき検討された。

この間における焼結工場の操業推移は Fig. 3 に示したとおりであった。シャッター強度は11月、12月ともに大体 82% 以上でとくにレベルの上下はなかったが、12月に入り、上昇気味であった。そのため、12月上旬は燃料用コークスを若干下げ、焼結原料中のCは約0.2%低

Table 1. Equipments in sintering and blast furnace plants of Tobata Works.

		Type	Production rate (t/day)				
Sintering machine	No. 1	DL	3500				
	No. 2	DL	3500				
		Blown in	Hearth diameter (m)	Inner volume (m <sup>3</sup> )	No. of tuyeres	No. of tap holes	No. of cinder notches
Blast furnace	No. 1	Sept. 1, 1959	8.8	1603	20	1	2
	No. 2	Oct. 12, 1960	8.9	1657	20	1	2
	No. 3	Mar. 22, 1962	9.8	1947	27	2	2

下した。したがって、焼結鉄中の FeO は11月には11.5 ~13%程度のものが、10%台に低下した。また、12月1日からの原料使用計画に基づき、銘柄切換えを行ない、

SiO<sub>2</sub> の約 0.5% の低下、T.Fe の 1.5% の上昇があつた。その他、粉率、塩基度、返鉄などにはとくに顕著な変化はなかつた。

結局、焼結鉄に関しては高炉炉況の変調時においてとくに注目すべき変化は、FeOの低下であつた。そこで、12月16日および20日にカーボン配合量を約0.3%上昇せしめ、焼結鉄中 FeO を 12~13% にした。(Fig. 3)その結果、Fig. 2でわかるように No. 1, 2 高炉とも炉況変調がおさまり、増風が可能となり、その後、いずれの高炉とも好成績をおさめた。そこで、その間の焼結鉄試料につき 400°C で 3 hr 還元実験を行ない、還元後の粉化状況を調査した。なお、ほかの条件は前述のとおりである。その結果を Table 2 に示す。

No. 1 は11月における炉況良好時の焼結鉄であり、また No. 2 は12月12日の炉況変調時の焼結鉄である。この2つの焼結鉄について比較すると、まず No. 2 は No. 1 よりもカーボン配合量、FeO が低いことがわかる。還元後の平均粒度は No. 2 が小さく、非常に粉化しやすい性質を有することが認められる。また、No. 3, 4 はカーボン配合量をまた後の焼結鉄で、FeO は約 11.7% で還元後の平均粒度は No. 1 と同程度となり、粉化しにくいことがわかる。また炭素析出量はほぼ平均粒度に逆比例する傾向がみられ、平均粒度が高いと炭素析出量は少なく、また平均粒度が低いと炭素析出量は多い。高炉炉況の変調、およびその回復と上述の実験結果から、その原因が焼結鉄の還元粉化によるものであることが推定され、高炉操業

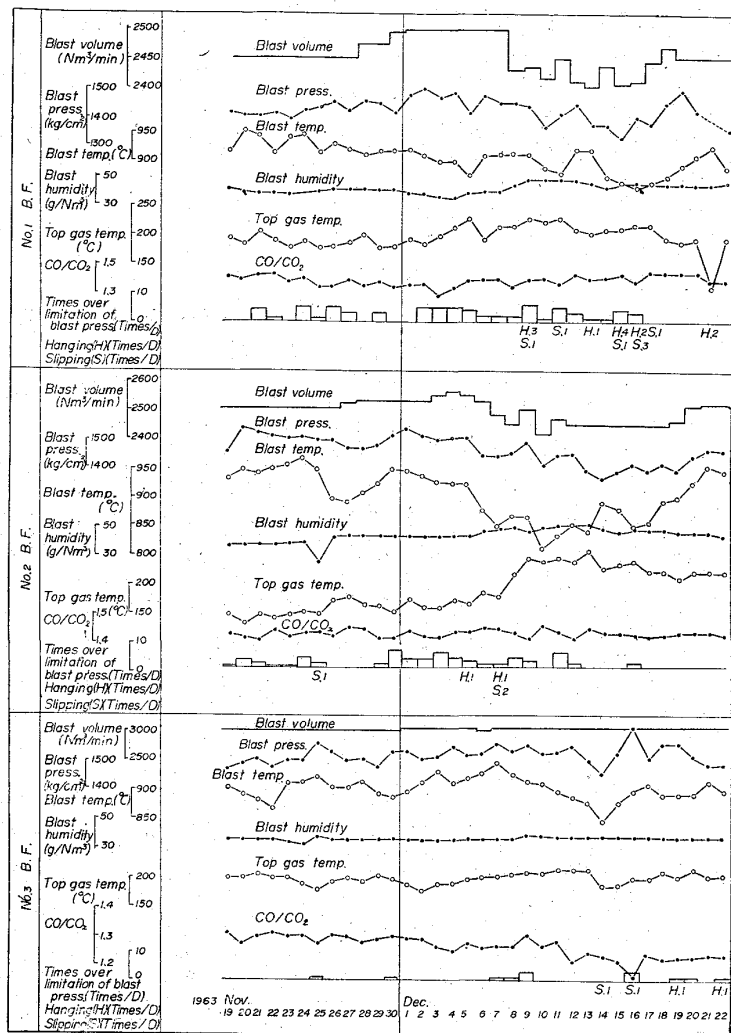


Fig. 2. Operational data of blast furnace at Tobata Works.

Table 2. Experimental results.

Sample No.	1	2	3	4	
Date of sinter produced (1963)	Nov.	Dec. 12	Dec. 17	Dec. 24	
Sintering condition	Carbon content in feed (%)	3.6	3.3	3.54	3.56
Chemical composition of sinter	T.Fe (%)	58.93	59.38	60.07	58.50
	FeO (%)	12.76	10.70	11.73	11.71
Size distribution after reduction (%)	>8mm	21.9	0	29.3	39.9
	8~3mm	59.7	34.2	50.3	31.3
	<3mm	18.4	65.8	20.4	28.8
Mean size after reduction (mm)	6.32	2.40	6.41	6.90	
Deposited carbon (g/sample 20 g)	0.28	2.03	0.36	0.71	

上、焼結鉱の品質が非常に重要であることがわかった。

この点につき、さらに詳しく調査し、Fig. 4のデータを得た。これは昭和39年1月から5月までの5カ月間にわたり、焼結鉱の還元粉化性と戸畑 No. 1, 2 高炉の操業との関係を示したものである。周知のごとく、高炉操

業においては非常に多くのファクターが作用し、また交絡し合っているため、それらの影響を無視することはできないが、焼結鉱配合割合が 50~60% の水準で、焼結鉱の還元後の平均粒度と風圧あるいは圧力制限回数、棚スリップとの関連が認められた。とくに平均粒度が5

mm以下に低下した時には明らかに炉況が悪化することが認められる。同図にはその関係を斜線にて示した。このことから、焼結鉱の還元粉化が高炉操業に大きな支障をもたらすことが、高い信頼度で実証された。

### 3.2 還元温度および還元時間と還元粉化との関係

試料 No. 1, 2 につき還元温度および還元時間をかえて還元粉化性を調査した。その結果を Fig. 5 に示す。

還元時間と還元粉化性との関係は Fig. 5 左図に示すように1hr では全く粉化せず、原粒度 13mm を留めている。時間が 2~3 hr に長くなると粉化が進行し、No. 1 および No. 2 の粉化性の差が表われている。一方、炭素析出量も 2 hr 以上では No. 2 が多くなっている。

また還元温度と還元粉化性との関係は Fig. 5 右図に示すごとくで、とくに 400~500°C において粉化が著しく、600°C では No. 1, No. 2 とも少ない。炭素析出量は500°C 付近が最も多い。

次に昇温還元実験を行なった。その温度プログラムをFig. 6 に示した。実験前後は急熱急冷し、200~600°C の間を 200°C/hr および 300°C/hr の昇温速度で直線的に昇温せしめた。そのほかの実験条件は2項で述べたとおりである。実験結果を Table 3 に示した。本表によれば 300°C/hr の昇温速度では No. 1 と No. 2 の還元後の平均粒度の差は約 2mm で No. 1 のほうが高い。また 200°C/hr では両者の差はほとんどなかった。-3mm 指数はいずれの昇温速度でも No. 1 と No. 2 の間で差が認められ、No. 1 のほうが少ない。昇温速度の影響は若干認められ、昇温速度がはやいと粉化量

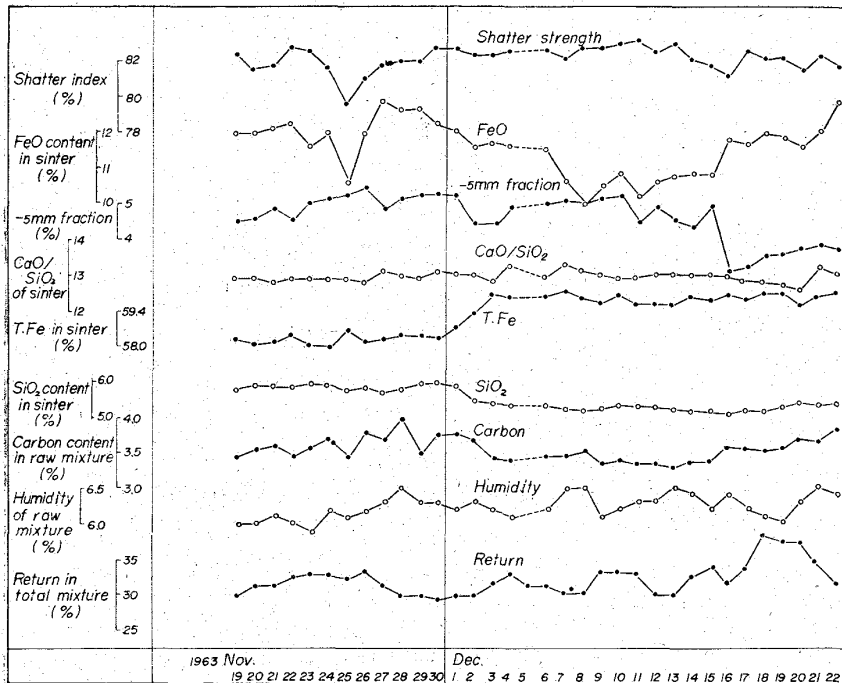


Fig. 3. Operational data of sintering plant at Tobata Works.

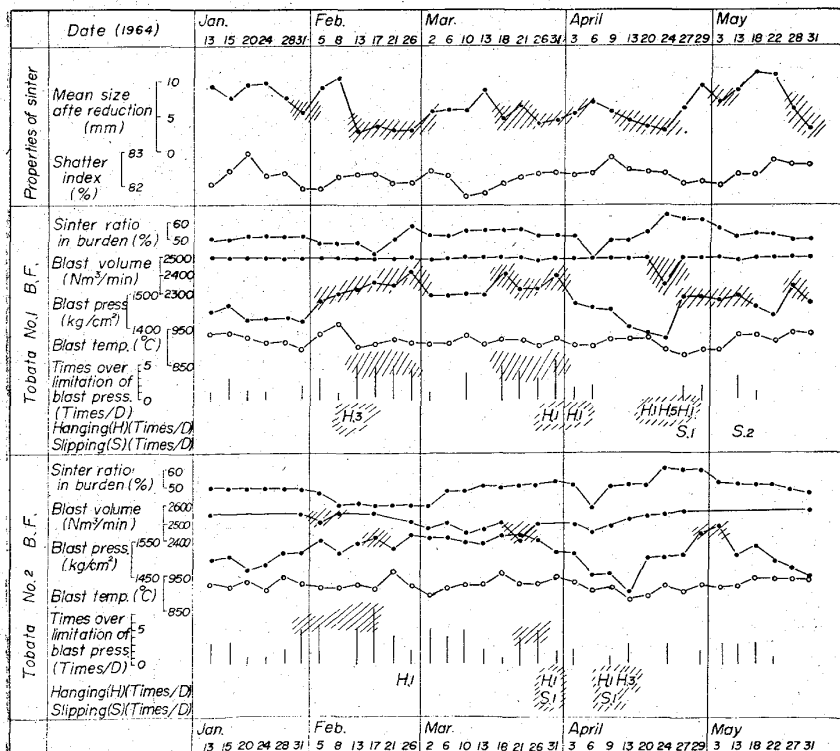


Fig. 4. Relation between properties of sinter and operation of B. F.

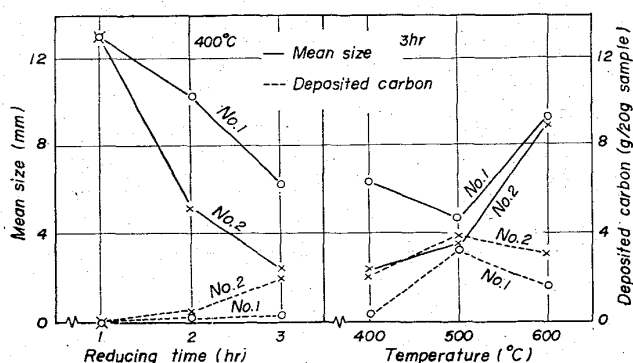


Fig. 5. Effects of reducing time and temperature on degradation and carbon deposition.

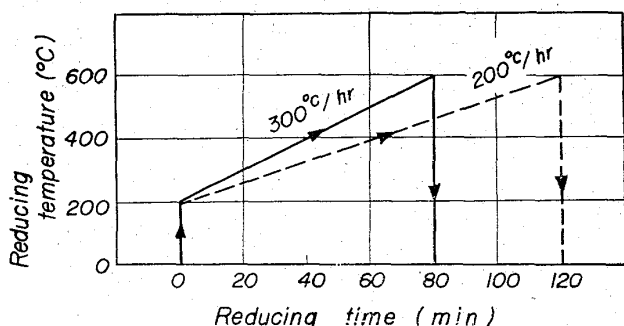


Fig. 6. Temperature programme.

Table 3. Effect of heating rate on degradation of sinter.

Item	H	300		200		
		S	1	2	1	2
Size distribution (%)	>8mm		90.3	68.6	76.9	78.7
	8~3mm		8.3	22.4	14.3	8.9
	<3mm		1.4	9.0	8.8	12.4
Mean size (mm)		12.22	10.25	10.39	10.43	
Doposited carbon (g/sample 20g)		0.02	0.33	0.43	0.57	

H: Heating rate (°C/hr)

S: Sample No.

が多い傾向があつた。高炉シャフト部の温度分布はこれまでの多くの研究によればかなり不均一であることが確かめられており、焼結鉄が高炉に装入され、炉内を降下するさい、種々の昇温速度の雰囲気中にさらされる可能性がある。したがつて、昇温速度が速い箇所にある焼結鉄は粉化されやすいことが推定された。同様に操業速度が速い場合も粉化しやすいことが推定され、その場合は還元粉化しにくい良好な性質を有する焼結鉄が要望される。最近の製鉄技術の進歩はめざましく、重油吹込み、酸素富化、高圧操業などの新操業法が次々と実用化され、高

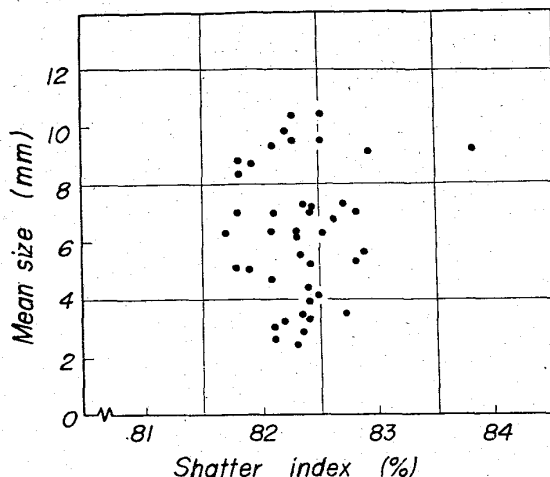


Fig. 7. Relation between shatter index and degradation of sinter.

炉の操業速度はますます上昇する傾向にあり、従来まで焼結鉄の性状として、シャッター強度のみで管理されているが、今後はこれら還元性状についても考慮されなければならないと考える。

Table 3 の炭素析出量の変化は 300°C/hr の場合、Table 2 と同様に平均粒度と逆の関係が認められたが、200°C/hr の場合は平均粒度は誤差の範囲と思われる差しか認められず、炭素析出量との関係もなかつた。

### 3.3 還元粉化におよぼす焼結鉄品質の影響

まず焼結鉄の常温強度と還元粉化との関係について調査した。焼結工場では焼結鉄の強度管理として一般にシャッター強度が採用されている。そこでこのシャッター強度と還元粉化性との関係を調査し、Fig. 7 を得た。この図から明らかなように両者の間に相関関係が認められず、シャッター強度から還元粉化の難易を推定することは不可能である。また、マイクロストレングスについても検討したが、同様に明瞭な関係は認められなかつた。このことから、焼結鉄の常温強度を用いて還元粉化性を管理することは困難であることが明らかとなり、現在のところ、必要に応じて還元試験を行なわなければならないと考える。

そのほか、還元粉化におよぼす気孔率の影響について調査したが、戸畑DL焼結鉄の気孔率はほぼ一定で、還元率および還元粉化への影響は認められなかつた。

次に(2)の実験から還元粉化の差が判別しやすい400°C、3hrにて還元し、還元粉化性と焼結鉄の成分との関係を調査した。焼結鉄中の FeO, SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の4成分と還元粉化性、すなわち還元後の平均粒度との関係を調べ Fig. 8 (a)(b)(c)(d) を得た。(a)によれば焼結鉄中の FeO は還元粉化性におよぼす影響が明確

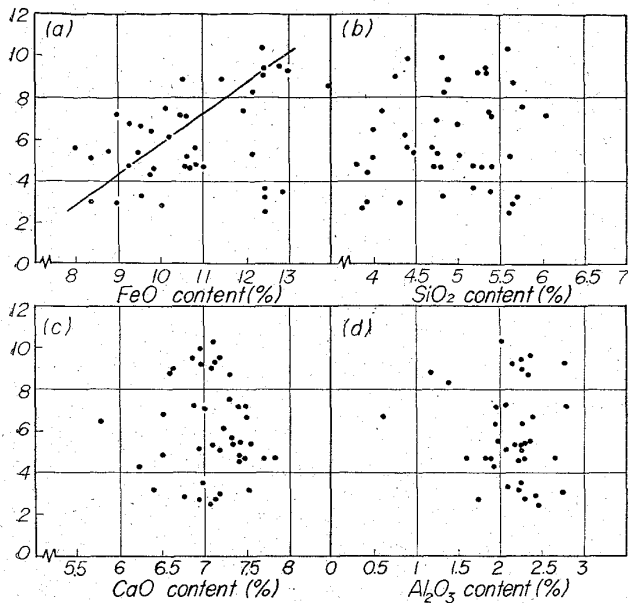
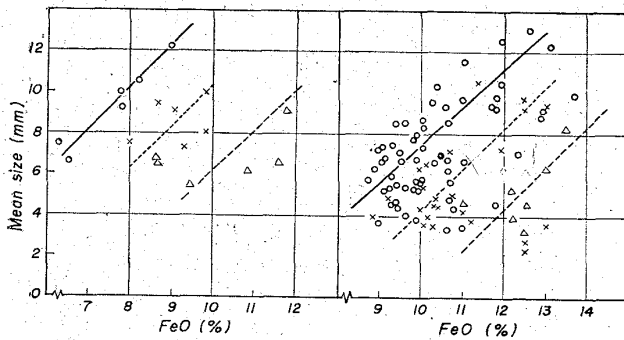


Fig. 8. Relation between components of sinter and degradation.



(a) On sinter produced by 90kg experimental sintering pan  
 (b) On sinter produced in DL sintering plant at Tobata Works

—○—  $\text{CaO}+\text{SiO}_2 >15\%$     —○—  $\text{CaO}+\text{SiO}_2 >13\%$   
 - - - x - - - " 13~15    - - - x - - - " 12~13  
 - - - Δ - - - " <13    - - - Δ - - - " <13

Fig. 9. Relation FeO content in sinter vs. degradation of sinter.

に認められ、FeO が高いと還元後の平均粒度は高く、粉化しないことがわかった。これは Table 2 でも同様な傾向がみられ、操業実績においても FeO を上昇させることにより炉況の回復に成功している。(b)は SiO<sub>2</sub> との関係で、この結果では SiO<sub>2</sub> が還元粉化におよぼす影響はほとんど認められなかった。同様に(c), (d)に示した CaO および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の影響も認められない。結局焼結鉱の個々の成分と還元粉化との関係は FeO を除いてみとめられない。そこで 90kg 試験鍋にて FeO およびスラグ量をかえた焼結鉱を製造し、FeO と還元粉化との関係を調査した。その結果を Fig. 9(a) に示す。この図によれば FeO が還元粉化におよぼす影響は CaO + SiO<sub>2</sub> 量によつて層別すると非常に明瞭となることが

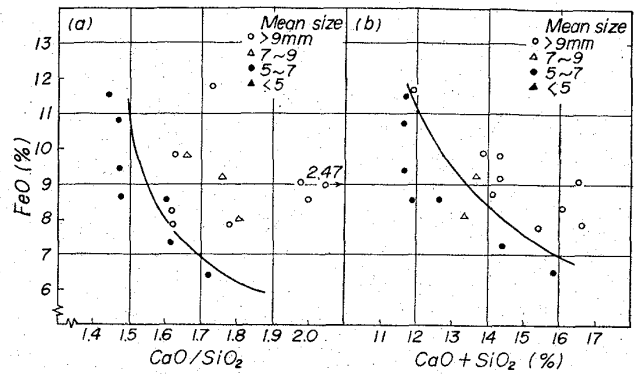


Fig. 10. Relation between  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  or  $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ , FeO, and degradation of sinter. (On sinter produced by 90kg experimental sintering pan)

わかる。CaO+SiO<sub>2</sub> は焼結鉱スラグの主成分であり、CaO+SiO<sub>2</sub> 量は焼結鉱中のスラグ量と考えて差支えない。このスラグ量が多ければ FeO と還元後平均粒度との関係は FeO の低い方へ平行移動し、同じ平均粒度を保つためには FeO は低くてよいことがわかる。昭和39年1月より1カ年余の戸畑DL焼結鉱につき、同様な関係を調査した結果は同図(b)に示すようにバラツキは若干大きい、(a)と同様なことが認められ、スラグ量の増加は還元粉化を防止する効果があることが明らかとなった。

### 3.4 還元粉化の防止対策

上述の実験より、還元粉化に最も大きな影響をおよぼす因子は FeO および、スラグ量(CaO+SiO<sub>2</sub>量にて表示)であることが明らかとなった。FeO の上昇はこれまでのほかの研究<sup>5)</sup>でも明らかのように焼結鉱の被還元性を低下させる。またスラグ量の増加は 3.5 で詳述するように FeO の上昇と同様に被還元性の低下をもたらす。したがって、還元粉化を防止するためには焼結鉱の被還元性をある程度犠牲にしなければならない。そこで良還元性をたもち、かつ還元粉化が少ない焼結鉱を開発するために、スラグ成分として石灰を多量に添加したいわゆる高塩基焼結鉱が目される。Fig. 10 (a)(b)に 90kg 試験鍋焼結鉱につき、FeO と塩基度と還元粉化性および FeO と CaO+SiO<sub>2</sub> と平均粒度との関係を示した。両図において平均粒度 7mm を境界として、それ以上、およびそれ以下の領域は図のようになる。塩基度が 1.4~2.4 また CaO+SiO<sub>2</sub> 量が 11~17% の範囲では両者の間に大きな差は認められなかった。戸畑DL焼結工場では現在、塩基度を 1.3 または 1.5 に管理しており、この範囲での FeO と塩基度と平均粒度との関係は Fig. 11 (a) のごとくであった。この図から明らかのように、塩基度が還元粉化におよぼす影響は認められ

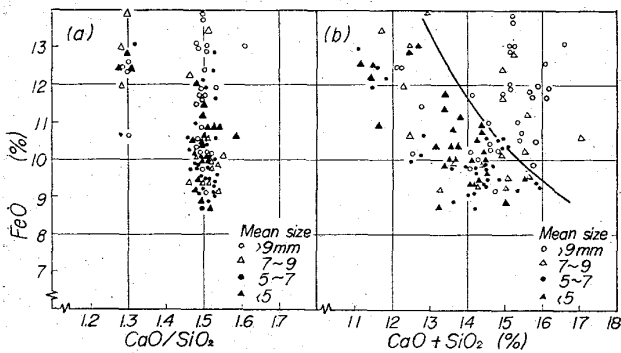


Fig. 11. Relation between  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  or  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ , and degradation of sinter.

ない。また、戸畑DL焼結鉄について Fig. 10 (b) と同じく、 $\text{FeO}$  と  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  と平均粒度との関係を取り、Fig. 11 (b) に示した。図中、曲線の右上部では平均粒度はほとんどが 7mm 以上であり、また左下部では 7mm 以下が多い。Fig. 11(a), (b) を比較してこの塩基度の範囲内では(b)の  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  の影響の方が明白であり、現段階では還元粉化を防止する方向としては塩基度よりも  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  量で考えた方が妥当であると考えられる。

Fig. 11(b) はまた  $\text{FeO}$  およびスラグ量がどの程度であれば還元粉化の高炉炉況に対する悪影響をなくすことができるかということも示している。高炉操業において還元後の平均粒度は何mm以上が必要であるかは、現状でははつきりと決められず、今後の調査によらなければならないが、Fig. 4 によれば 5mm 以下で炉況への影響が認められたことから、還元粉化の限界はおおよそ 7mm と考えて大過ないと思われる。この仮定に立脚すれば、同図中、曲線の右上部は還元後の平均粒度 7mm 以上を確保する。すなわち還元強度が高い成分を示している。その成分とは同図から、 $\text{FeO}$  10% のとき  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  15.5% 以上、 $\text{FeO}$  11% のとき  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  14.5% 以上、また  $\text{FeO}$  12% のとき  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  13.5% 以上であり、現場的には  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 = 25.5\%$  以上が適当であると考えて差支えない。したがって、この数値を指針として、焼結鉄製造上の原料および燃料の管理を行なうことが望ましく、また  $\text{FeO}$  の上昇スラグ量の増加の各方策は原料条件によつて決定されるべきである。現在、戸畑DL焼結工場ではこの還元粉化性を一管理指数として焼結操業のデータとしている。

### 3.5 被還元性およびカーボン・デポジションと還元粉化との関係

焼結鉄の還元粉化の原因に関してはこれまでも若干検討されているが、まだ十分明らかでない。そこで戸畑

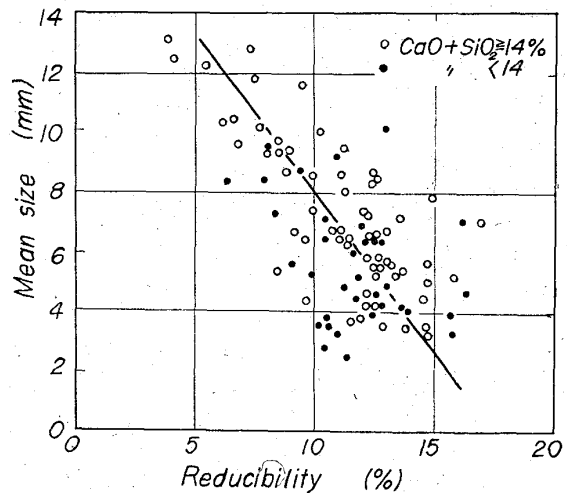


Fig. 12. Relation between reducibility and degradation of sinter.

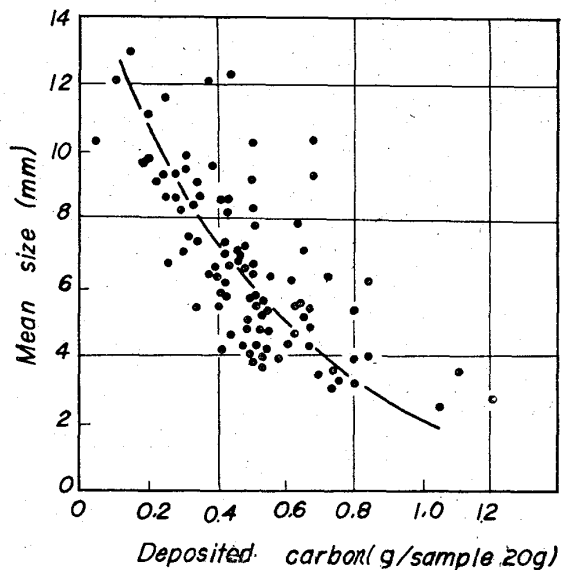


Fig. 13. Relation between deposited carbon and degradation of sinter.

DL焼結鉄につき、前述の還元粉化実験における還元率および炭素析出量を測定し、還元粉化性との関係を調べた。その結果を Fig. 12 および 13 に示した。この図から明らかなように還元粉化と還元率、炭素析出量との相関が認められた。還元率と炭素析出量との関係はカーボン・デポジション反応が還元鉄の触媒により促進するという関係にあり、それぞれ独立ではない。したがって還元粉化は被還元性の良否と関係があると考えて差支えない。その意味では  $\text{FeO}$  の上昇は焼結鉄の被還元性の低下をもたらし、それにより粉化しにくくなるものと推定される。

一方、スラグ量の増加による効果は Fig. 12 によればスラグ量の多いものも少ないものも同一な直線傾向を



示し、FeO の上昇による効果と同様に 400°C における被還元性の低下によるものと思われる。この結果から還元粉化を防止するためには焼結鉄の被還元性をある程度犠牲にしなければならない。良還元性でしかも還元粉化が少ない焼結鉄を開発するために、スラグ成分として石灰を多量に添加したいわゆる高塩基度焼結鉄が注目され 3・4 で述べたように、塩基度 1.4~2.5 の試験鍋焼結鉄につき、還元粉化性を調査した結果、Fig. 10(a) に示すように FeO と塩基度との関連において、還元粉化に対する効果が認められた。高塩基度焼結鉄に関しては生産性、品質、高炉操業などにつき研究され、実用化の検討がなされているが、還元粉化の面では良好な性質を有するのではなかろうか。

前述のように還元粉化は還元反応、およびカーボン・デポジション反応と関係があることは明らかとなつたがその詳細についてはまだ不明なことが多い。八木<sup>9</sup>らは鉄鉱石を水素ガスにて還元した場合 450°C で結晶粒間に非常に多くの割れが生ずることを確めている。温度がさらに高くなると結晶成長が生じ割れが少なくなる。また T. B. BEETON<sup>6)</sup>は鉄鉱石の還元粉化は多くの場合、還元率 20% までに完了することを報告している。その中で、Ermelo 磁鉄鉱は特異な粉化性質を有しており、630°C 付近で粉化しにくく、その上下温度で粉化する性質があり、630°C における被還元性の低下と対応することを述べている。すなわち、還元粉化と還元反応との関連を指摘している。しかし、これはあくまでも酸化鉄の結合状態がほぼ一定の場合にいえることで、層状の鉄鉱石やペレットのような結合状態が異なる場合はそうはいえないだろう。とくにペレットは非常に緻密な組織で、しかも微少な気孔を有するものは被還元性が高く、還元粉化しにくいと推定されこの点ではペレットは焼結鉄、天然鉄石にはないすぐれた性質を有するものと考えられる。

松下<sup>9)</sup>はマグネタイト単結晶の還元時のクラックにつき研究し、マグネタイトの結晶粒内部で多数のクラックが {111} 面に沿って生成することを明らかにし、これはマグネタイト特有の裂開性によるものであり、その原因は化学反応時における相変態に伴う歪による応力の集中であろうと推定している。

一方、R. BAUKLOH<sup>10)</sup>はカーボン・デポジションについてつぎの実験を行なつている。すなわち、石英、銅、ステンレスの毛細管に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を入れ 500°C で CO ガスを通しつづけると、それらの毛細管は析出カーボンにより破壊し、その応力は 1.7t/cm<sup>2</sup> にも達することを確認している。

これらの研究結果から還元粉化は低温における還元反応、およびカーボン・デポジション反応が重要な役割を果たすであろうことは推定できる。

#### 5.6 検鏡によるクラックの発生状況の観察

還元粉化と還元反応およびカーボン・デポジション反応との関係を検討するため、水素還元による還元試料につき、クラックの発生状況を観察した。Fig. 1 に示す実験装置を使用し、つぎの実験条件にて還元した。供試試料は戸畑DL焼結鉄で CO ガス還元の結果、還元後の平均粒度が 6.90mm の No.4 (Table 2 参照) である。

ガス成分: H<sub>2</sub> 90%, N<sub>2</sub> 10%

ガス流量: 1 l/min

試料粒度: 13mm ± 1mm

試料の量: 5ヶ (約20g)

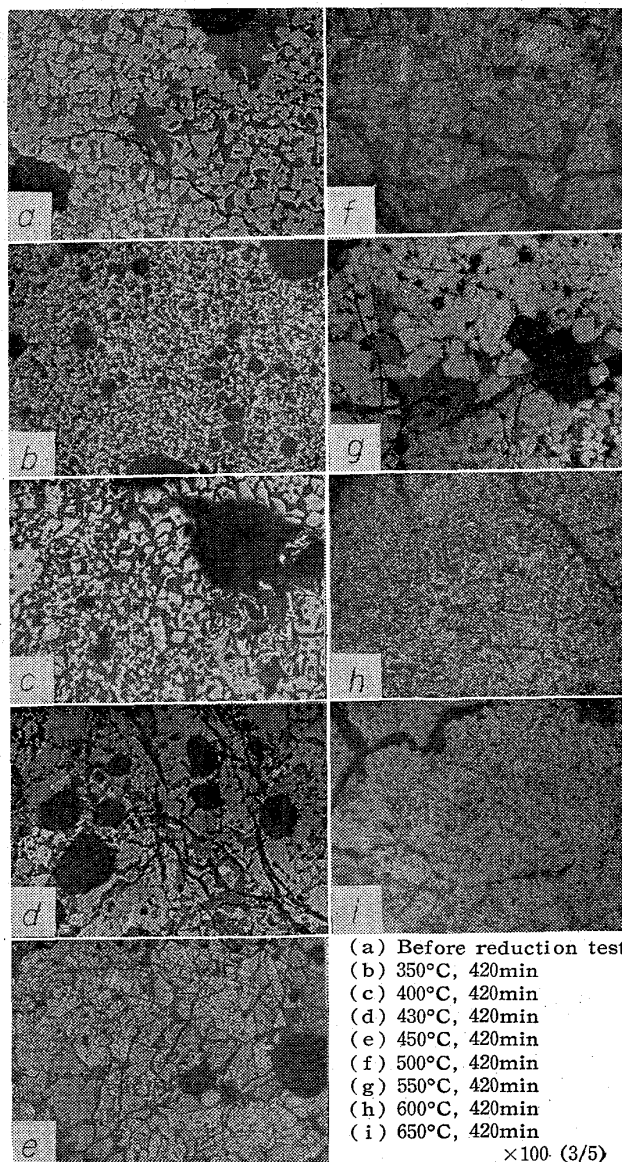


Photo. 1. Appearance of crack on micro-structure of sinter (1).



5.6.1 原鉄のクラックについて

Photo. 1 に原鉄の顕微鏡組織を示した。焼結鉄原鉄にはクラックは一般的に少ないが、全くないわけではなく、局部的に検出される。Photo. 1 の下部にその1例を示した。これは焼結過程の熱作用、ハンドリング、あるいは試料調製中のいずれかで生じたものと思われるがそのいずれによるかは明らかでない。このクラックはスラグ部をぬうように曲折して発達しているのがうかがわれる。

5.6.2 N<sub>2</sub> 雰囲気でのクラックについて

焼結過程において焼結鉄は非常に過酷な熱条件にさらされるため、焼結鉄結晶はかなりの熱歪を有しているものと推定される。したがってそれが還元粉化の一因となることも考えられる。そこで 500°C にて N<sub>2</sub> ガスを 1 l/min 通し、7hr 保定した。その結果、粉化は全くなく、また顕微鏡組織の観察においてもクラックの発生は認められなかった。このことから、焼結鉄の結晶が有する歪が還元粉化の主因であることは考えられない。

5.6.3 水素還元された試料のクラックについて

上述の H<sub>2</sub> 90%, N<sub>2</sub> 10% より成る還元ガスによつて 350~600°C の 50°C 間隔の恒温条件にて 7hr 還元した試料のクラックについて観察した。この場合、外観で認められる粉化はいずれの試料にも全くなかった。また試料の顕微鏡組織を Photo.1(b)~(i) に示す。これらの写真から明らかなように 430°C 以上でかなり多くのクラックが生じている。それらのクラックは原鉄中のものとは異なり、結晶内、スラグ部を問わず無選択に発達している。クラックの量は定性的には 450 および 500°C がもつとも多い。また 600°C 以上の温度ではクラックが消失しつつある状況が認められる。これらのクラックは実験時冷却中に発生することも考えられるので、実験後約 5hr を費やし徐冷した結果、同様なクラックの存在が認められ、還元中に発生したものと確認した。

これら各実験における還元後の鉄分分析とクラックの発生との関係を Fig. 14 に示す。430°C において Fe<sup>++</sup> は最高となり、また同温度から M.Fe が出はじめている。また Fe<sup>+++</sup> は温度上昇にともなつて漸次低下している。還元率は 400°C 以下では 5% 以下を、430°C で 15% を示し、またそれ以上の温度ではほぼ直線的に上昇するのが認められた。一方クラックの発生範囲は Photo. 1(b)~(i) と対比すれば明らかなように 430°C 以上であり、600°C 以上では逆に消失する傾向がある。今、M.Fe, Fe<sup>++</sup>, および Fe<sup>+++</sup> より M.Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量的変化を計算し、T.Fe 中の割合を示

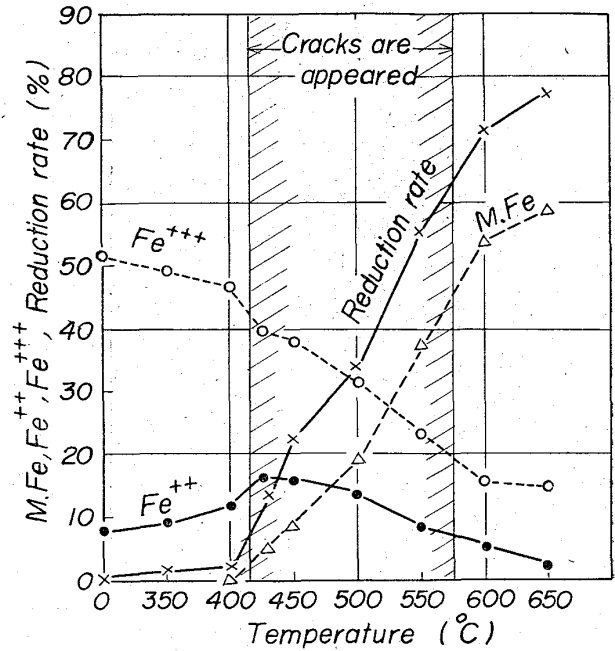


Fig. 14. Relation between reduction rate and appearance of crack on structure of sinter.

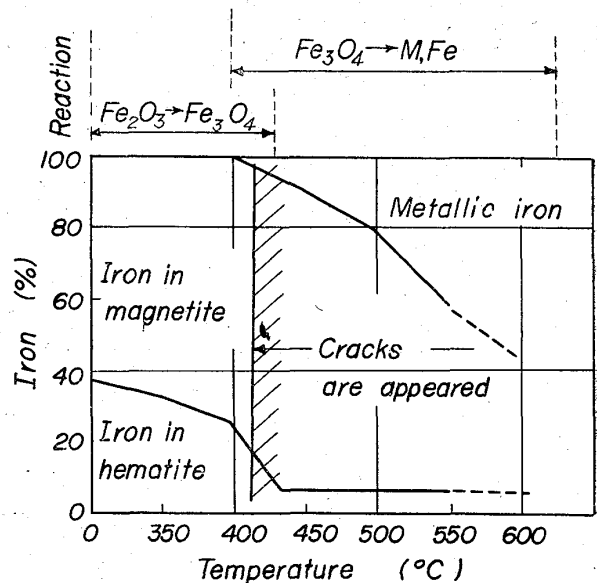
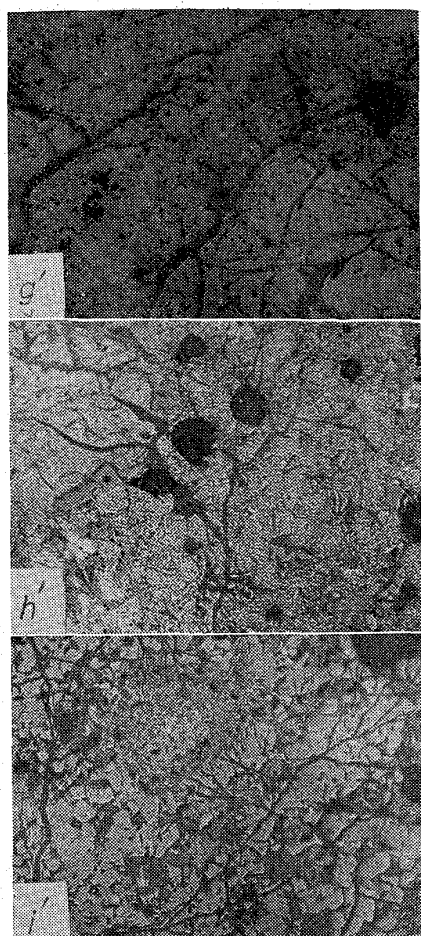


Fig. 15. Relation between reduction stage and appearance of crack on structure of sinter.

すと Fig. 15 のごとくになる。ただし、この場合 Wüstite の生成はこの温度範囲ではないと仮定した。これから還元過程と温度との関係は同図に示したようになるものと推定され、本実験では 415°C 以下で Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の反応が、また 415°C 以上で Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → M.Fe の反応が起つているものと推定された。この温度はクラックが発生しはじめる温度とほぼ一致した。

500°C 付近の比較的高い温度では Photo.1 (h)(i) より明らかなようにクラックが消失しつつある状況が観



(g') 550°C, 160min, (h') 600°C, 80min  
(i') 650°C, 60min ×100 (4/5)

Photo. 2. Appearance of crack on micro-structure of sinter (2)

察された。500, 550, 600°Cにおける還元率はそれぞれ約35, 56, および72%で比較的高く、また還元時間も長いので、つぎに、これらの温度で還元時間を160min, 80min, 60minに短縮し、還元率が17, 22, 25%である時のクラックの発生状況を観察した。その顕微鏡組織をPhoto.2 (g')~(i')に示す。これらの写真から還元率が20%前後では400~450°Cにおける結果と同様に鋭いクラックが認められた。このことから還元率が15%程度の比較的低い時点ですでにクラックの発生がおこっていることが明らかとなり、T. B. BEETONの結果と一致した。また、この水素還元と(5)で検討したCO還元と比較すると、CO還元の場合はカーボン・デポジション反応が平行的に進行しているので、若干問題はあがるがCO還元の方が還元率がはるかに低い時点でクラックの発生、さらには粉化を生じていることがわかる。810°C以下の温度ではCOによる還元は水素による還元比してその反応速度が大きく、それも還元粉化の促進に寄与しているのではなからうか。

以上、顕微鏡観察を通じて焼結鉄の還元粉化の原因に

ついて検討したが、その結果、還元粉化はカーボンデポジションのみではなく、還元反応にも関係があることが推定された。

#### 4. 結 言

焼結鉄の還元粉化に関して調査し、つぎの結論を得た。

(1) 高炉操業実績および還元実験結果より、焼結鉄の還元粉化は高炉炉況に大きな影響をおよぼすことが明らかとなった。

(2) 焼結鉄の還元粉化は500°C付近でもつとも著しく、また、還元時、昇温速度が大なるほど粉化は多くなる。

(3) 焼結鉄の還元粉化と常温強度および気孔率とは相関がなく、現在の焼結鉄品質管理法だけでは検出できない。

(4) 焼結鉄の還元粉化とSiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの各成分の間には相関がなかった。

(5) 還元粉化の防止対策として焼結鉄中のFeOまたは、スラグ量の上昇が有効であることが明らかとなった。そしてFeO+CaO+SiO<sub>2</sub>=25.5%以上であれば高炉炉況に支障がないことが推定された。もちろんこの値は高炉の大きさ、操業速度によっても変化するものと考ええる。FeOの上昇、あるいはスラグ量の増加のいずれの手段をとるかは焼結用原料、焼結鉄生産性、焼結用コークス原単位にも関係があり、それらを勘案の上決定されるべきと考える。

(6) 焼結鉄の還元粉化の原因につき、顕微鏡組織の観察を通じて追究し還元反応およびカーボン・デポジション反応と関係があることを確認した。しかし、それらについてはまだ十分明らかでなく、今後の研究にまたねばならない。

#### 文 献

- 1) 駕: 鉄と鋼, 44 (1958) 3, p. 295
- 2) R. LINDER: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1958) July, p. 233~243
- 3) B. O. HOLLAND, et al. Proceeding A.I.M.E., (1962), p. 269~286
- 4) 渡辺, 他: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 349~352
- 5) G. SCHWABE, et al. Stahl u. Eisen, 84 (1964) 6, p. 327~349
- 6) E. MAZANEK, et al. Stahl u. Eisen, 85 (1965) 1, p. 25~28
- 7) 八木, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 271
- 8) T. B. BEETON: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), (1963) Nov., p. 913~922
- 9) 松下, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1344~1345
- 10) R. BAUKLOH: Stahl u. Eisen, 27 (1956) 2, p. 95~99