

- 4) P. DICKENS, P. KÖNIG, K. H. Schmitz: Stahl u. Eisen, 84 (1964), p. 9
- 5) R. R. ROGERS: Iron Ore Peduction (A Symposium Sponsered by the Electrochemical Society Inc) Pargamon Press 8 (1962), p. 260
- 6) H. H. BRANT, W. E. MARSHALL: A.I.M.M.E. Matallurgical Society Conference (April 27, May 1, 1959), Phys. Chem. of Process Metallurgy, p. 647

622.341.1-185:620.192.46

(40) 焼結鉄の還元過程におけるクラック生成について

八幡製鉄所, 技術研究所
工博 石光章利・○竹村哲郎・佐藤勝彦

On the Forming Process of Crack in Sinter during Reduction.

Dr. Akitoshi ISHIMITSU, Tetsurō TAKEMURA and Katsuhiko SATŌ.

1. 緒 言

各種焼結鉄の炉内性状を調査した結果, 最近ある種の焼結鉄は低温域における CO ガス還元に伴い著しい粉化現象を生ずることが見出された。高炉における焼結鉄の使用割合および最近の高炉生産性の高度化を考えれば, 高炉操業におよぼす影響もきわめて大きいものと推察され, 焼結鉄の還元粉化性の改善は重要な問題となっている。

焼結鉄の還元粉化性については, これまでに種々の報告¹⁾²⁾があるが, その原因についてはいまだ明確にはされていない。著しい粉化現象を起す焼結鉄であつても常温における諸性状は良好で, 特異な点は認められないものも多い。したがつてこの粉化現象の機構を明らかにすることは, 焼結鉄の熱間性状と常温性状との関連を明らかにする上に重要であり, さらには焼結鉄製造の際の有効なアクションに結びつくものと考えられる。

本報ではこの観点から, CO ガス還元の前進行に伴う焼結鉄の組織変化を観察し, クラックのミクロ的生成状況を検討して還元粉化に対する考察を行なつた。

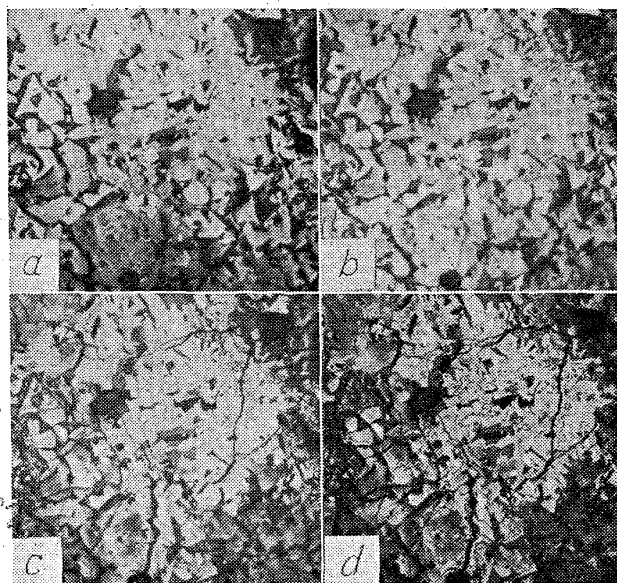
2. 実験方法

還元は管状電気炉を用いて行なつた。試料には還元粉化の著しかつた当所戸畑DL工場昭和38年12月製焼結鉄を10mm角に切り出し, 表層組織観察用には一面を顕微鏡観察用に研磨し, 内部組織観察には研磨せず供した。

還元条件は次の通りである。

還元ガス組成	CO 30%	N ₂ 70%
還元ガス流量	500 cc/min	
還元温度		
表層組織観察	400°C	
内部組織観察	400°C, 500°C, 600°C 700°C, 800°C, 900°C	

還元進行に伴う表層組織変化は, 試料を30min 還



Reduction time (a) 30 min (b) 60 min (c) 90 min (d) 120 min

Photo. 1. Forming process of crack in sinter during reduction with CO-N₂ gas mixture at 400°C (Part 1: enriched by Ca-Ferrite). ×200 (1/2)

元したのち N₂ 気流中で常温まで冷却し炉外に取り出して検鏡したのち, 再び炉に挿入し N₂ 気流中で所定温度に昇温して還元を続行させる操作を繰り返して行なつた。したがつてこの実験における試料の正確なる温度履歴は, 400°C/1hr の昇温, 400°C 30min の保定, 400°C/30 min の冷却の繰り返しとなる。

内部組織の観察には, 還元後 N₂ 気流中で常温まで徐冷した試料を樹脂に埋込み中心部まで研磨して用いた。

3. 実験結果

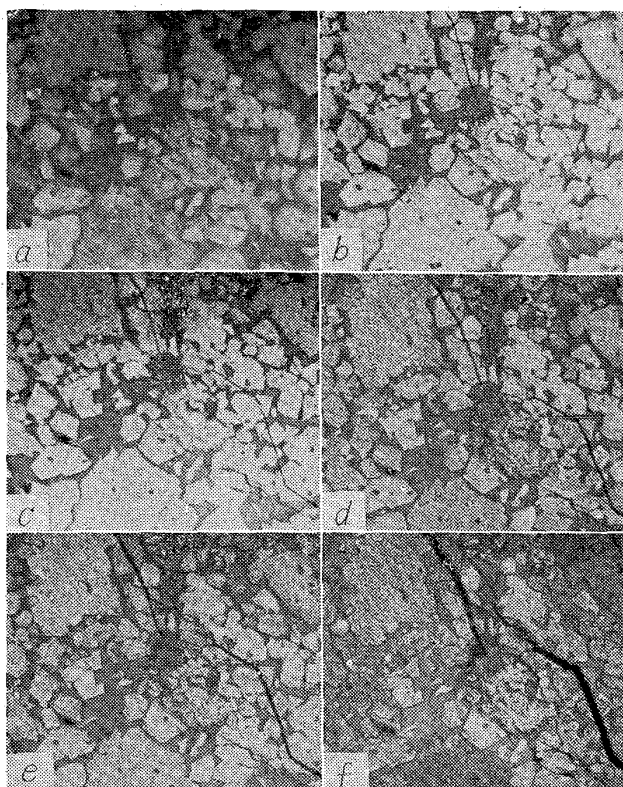
組織の代表例として石灰焼結鉄の特徴であるカルシウム・フェライトに富んだ部分, スラグ結合部分および拡散結合部分の3例を選び, 還元の前進行に伴う組織変化を観察しクラックの生成状況を検討した。

3.1 カルシウム・フェライトに富んだ部分の組織変化
実験結果を Photo. 1 に示した。この部分の還元前の組織ではカルシウム・フェライトの他にヘマタイト, マグネタイトの酸化鉄鉱物およびスラグが観察された。

30min 還元の場合はカルシウム・フェライト中に散在しているマグネタイト粒子が還元され始めている。この時期ではヘマタイトはまだ変化を受けていないので, 還元の前進行は微々たるものと考えられる。また粉化に関しては何の異状も認められなかつた。

60 min 還元の場合になるとヘマタイト粒子の一部が還元され始め, 同時に組織中に微細なクラックが発生していることが認められる。その後還元が進行するにつれてこのクラックは大きく成長すると共に, さらに数多くのクラックの発生をみている。したがつてこのクラックは還元粉化現象のミクロ的な現われであると考えられ, クラックの発生が還元時間 30min から 60min の間に認められることから, 還元粉化現象はかなり早期にその胚芽がみられることになる。

3.2 スラグ結合部分の組織変化



Reduction time (a) 30 min, (b) 60 min, (c) 90 min
(d) 120 min, (e) 150 min, (f) 180 min

Photo. 2. Forming process of crack in sinter during reduction with CO-N_2 gas mixture at 400°C (Part 2: enriched by slag bonded Fe-Oxide) $\times 200$ (1/2)

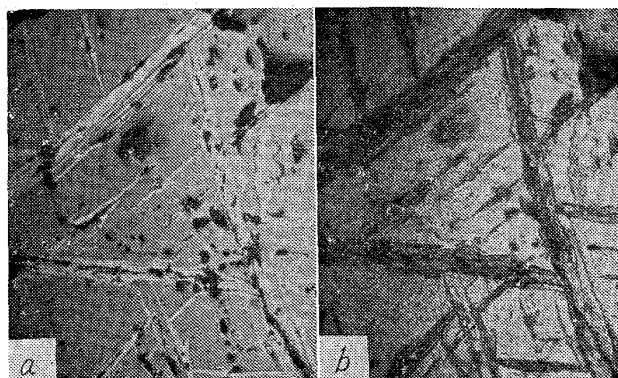
典型的なスラグ結合組織の実験結果を Photo. 2 に示した。この場合も還元時間が 60min の組織にクラックの発生がみられ、それが還元の進行に伴い大きく成長している。またクラックは組織的には選択性が認められない。

3.3 拡散結合部分の組織変化

実験結果を Photo. 3 に示した。この部分は 3.1, 3.2 と異なり 90min まで還元した場合にもクラックの発生はみられなかつた。しかし還元の進行状況は 3.1, 3.2 に比し早く 30min 還元の組織でヘマタイト粒子が還元され始めている。

この部分にクラックの発生がみられなかつたのは、マグネタイト粒子が大半であるためか、拡散結合であるためかは明らかでないが、興味ある事実である。

次に内部組織の還元に伴う変化を観察した。実験結果を代表して還元時間 30min における各温度の実験結果を Photo. 4 に示した。 400°C の場合は前述した表面層観察の場合と異なり、還元時間 30min で既にかかなり大きいクラックの発生がみられる。還元時間 60min の実験結果ではクラックはさらに成長したものを示した。しかし内部組織とはいえ、本試料の場合は還元ガスが容易に浸透し得る開気孔に近い部分であり、完全に還元ガスから遮断された状態ではないものと考えられ、したがってクラックの発生の機構は表面層の場合と同様なものであろうと推定される。



Reduction time (a) 30 min, (b) 90 min

Photo. 3. Micro structure of diffusion bonded Fe-Oxide during reduction with CO-N_2 gas mixture at 400°C . $\times 200$ (1/2)

500°C の場合にはクラックの生成がさらに進んでいて、この温度域における還元粉化の著しいことに対する初期的現象を示しているものと考えられる。

焼結鉄の場合、内部にもミクロ的には表面層とまったく同じ条件を備えている開気孔が数多く存在するため、クラックは単に表面層から内部へ成長して行くものばかりでなく、内部の開気孔から表面層へ成長して来るものおよびさらに開気孔の存在しない部分へ成長していくものが、数多く存在するものと考えられる。したがって表面層にクラックの発生、成長がみられる段階では内部にもそれと同程度のクラックが存在しているものと考えられる。

なお Photo. 4 の a, b において、組織の化学的变化は明確に観察されなかつた。よつて還元の進行状況は極めて初期の段階であろうと推定される。

還元温度 700°C の場合は Photo. 4-c にみられるごとく、 400°C 、 500°C の場合と形態が異なりクラックは相当数認められるが、その長さが小さく鋭利な形状を示すものはほとんど認められない。また微細なクラックで結晶粒を取り囲むごときものが認められる。

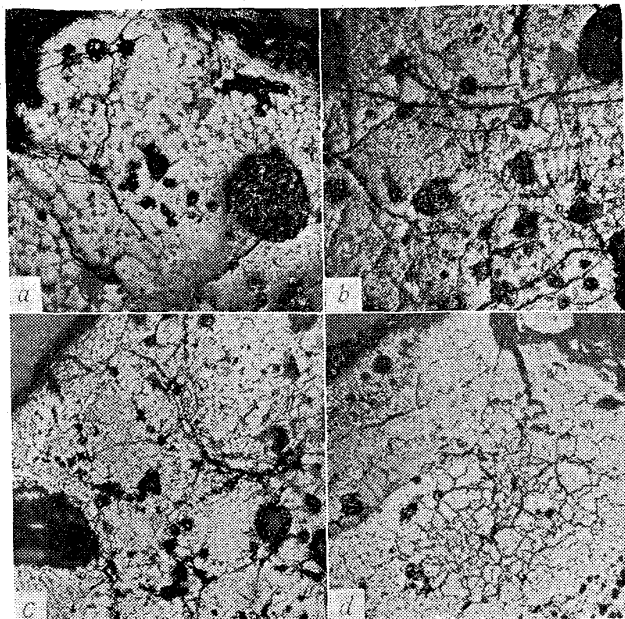
還元温度が 800°C になるとこの傾向はさらに明確になり、低温還元の場合にみられた粗大なクラックは発生せず結晶粒界に生成する網状クラックが発生している。またこの温度においては試料外周部はかなり還元が進み、還元帯が認められるが、この部分にはクラックはほとんど認められず、還元生成物の焼結が生じてクラックが消失したのではないかと考えられる。

この現象は著者らも既に確認した還元温度によるマクロ的粉化性の差異と密接な関連があるものと考えられる。

4. 考 察

以上の実験結果から還元粉化現象に関して判明したことは次の通りである。

低温域での還元においてかなり早期にクラックが発生し、組織的にはヘマタイト粒子が軽く還元され始める時期に相当する。クラック発生に要する応力は、既に実験により確認した中性雰囲気中での加熱によつては粉化現象が生じないことより、還元反応に伴うものと考えられる。クラックの発生は焼結鉄粒子の表面ばかりでなく、



Reducing temp. (a) 400°C, (b) 500°C
(c) 700°C, (d) 800°C

Photo. 4. Micro-photograph of crack formed in inner part of reduced sinter (after 30 min reduction) ×50 (1/2)

開気孔を中心として内部にも表層で観察されたと同程度起きており時期的にも差異がない。このクラックは還元進行とともに成長し遂には粉化を引き起す。

還元温度が高くなると発生するクラックは結晶粒内および粒界を走るものとなり大きく成長せず、さらには還元生成物の焼結のために消失してしまうため粉化がみられない。

したがってクラックの成長およびその形態については上述の実験からある程度明らかになったが、クラック発生メカニズムについては依然として不明である。

しかしながらクラックの発生が早期であること、およびその後のクラックの成長が還元に伴われるものであることより、本実験の範囲では還元による結晶化学的な変化に帰因するものと考えられる。さらには高温域還元において発生するクラックと低温域還元において発生するクラックとの形態が異なることから還元速度および還元生成物の焼結と関連があることがうかがわれる。

また焼結鉄中の各種構成鉄物は急熱急冷を受けて生成したものであり、天然鉄石に比して不安定な相にあることが考えられるので、ある条件下ではその影響が強くなることも考える必要がある。

クラック発生原因となる応力の集中は、以上のうちのいずれかの原因により生ずるものと考えられる。

5. 結 言

焼結鉄の還元粉化の機構を明らかにすることを目的として、CO ガス還元進行に伴う焼結鉄の組織変化を観察し次のことが判明した。

(1) 400°C 附近の低温域還元においては、クラックは還元開始後 30min から 60min の間に発生し還元進行に伴い、このクラックが中心となつて大きく成長してついに粉化現象を生ずるにいたる。

(2) クラックの発生および成長は内部においても、開気孔を中心に表面層と同程度の挙動をとる。

(3) 800°C 附近の高温域還元においては、クラックは還元開始後 30min 以内に発生するが、低温域におけるクラックと形態挙動が異なり、結晶粒界を走るものが大部分であり、還元が進行しても大きく成長せずさらに還元が進むと還元生成物の焼結により消滅する。

焼結鉄の還元粉化の原因となるクラックの生成、形態についてはほぼ初期の目的を達成したが、クラックの発生機構についてはまだ不明であり推測の域を出ない。今後この点に関し検討したい。

文 献

- 1) 八木貞之助他: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 27
- 2) 渡辺正次郎他: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 349
- 3) B. O. HOLLAND *et al*: Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials 1963 Annual Proceeding p. 269

622-341.1-185:669.152.263.23

(41) 焼結鉄の還元粉化について

八幡製鉄所, 技術研究所

工博 児玉惟孝・斧 勝也・○堀尾竹弘

On Degradation of Sinter during Chemical Reduction.

Dr. Koretaka KODAMA, Katsuya Ono and Takehiro HORIO.

1. 緒 言

前報¹⁾において、昭和 38 年 11 月および 12 月の戸畑高炉の炉況変化と焼結鉄の還元粉化につき調査し、焼結鉄の還元粉化が高炉の炉況に大きな支障をもたらすことを明らかにし、またこの還元粉化におよぼす焼結鉄の成分、あるいは常温強度との関係について検討した。本報では、それに引続き、さらに詳しく調査し、また焼結鉄の還元粉化を高炉の炉況に影響しない程度におさえるための方策、および、その効果について検討した。

2. 実験装置および実験条件

実験装置は前報にもちいたものと同じで、内径 24mm の石英反応管を有する小型還元実験装置を使用した。還元条件は次の通りである。

- 温 度: 400°C
- 時 間: 3 hr
- ガス成分: CO 30%, N₂ 70%
- ガス流量: 1 l/min
- 試料粒度: 13mm ± 1 mm
- 試料量: 5 コ (約 20g)

還元後の試料を 12, 10, 8, 6, 4, 2, 1 mm の篩で篩分け、重量比より平均粒度を求めて、還元粉化性とした。また還元率の測定は全試料を微粉碎して、化学分析にて求めた。

3. 実験試料

本実験には 90kg および 250kg 試験焼結鍋にて諸因子の影響が解明できるように製造された焼結鉄と、戸畑