

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面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

高炉で昭和 39 年 1 月 13 日～8 月 17 日に使用された戸畑 D L (3500 t/day×2) 焼結鉄サンプルを使用した。本報では主として 90 kg 試験鍋焼結鉄と戸畑 D L 焼結鉄の結果について述べる。

4. 実験結果

4.1 高炉炉況と還元粉化性との関係

前報において昭和 38 年 11 月と 12 月の高炉の炉況変化と還元粉化につき調査し、焼結鉄の還元粉化が炉況に大きな影響をおよぼすことを確かめたことは緒言で述べた通りである。その後、さらに約 5 カ月間にわたり戸畑第 1 高炉 (内容積 1603 m³) を対象として調査した結果は Fig. 1 のごとくであった。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、また交絡し合っており、それらの影響を無視することはできないが、この図から、焼結鉄配合割合が 50～60% でも焼結鉄の還元後平均粒度と風圧、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。(斜線部分) 特に平均粒度が 5 mm 以下のときは炉況への影響が明確に認められる。なお戸畑第 2 高炉 (内容積 1657 m³) についてもほぼ同様な関係が認められた。

4.2 還元粉化と焼結鉄品質との関係

前報において、当所各焼結工場の焼結鉄につき実験し、還元粉化を防止するために、FeO を上昇させることは非常に有効であることを確かめた。それをさらに詳しく検討するために 90 kg 試験鍋焼結鉄および戸畑 D L 焼結鉄について FeO と還元後の平均粒度との関係をプロットした。その結果を Fig. 2 (a)(b) に示す。試験鍋焼結鉄の結果である同図 (a) によれば、FeO の上昇によつて還元粉化しなくなる傾向は、CaO+SiO₂ 含量で層別すると非常に明りようであることがわかった。CaO+SiO₂ 量は焼結鉄中のスラグ分の主成分であることから、これはいいかえればスラグの量ともいえる。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。同様なことを戸畑 D L 焼結鉄について調べた結果、同図 (b) が得られ、若干ばらついているが、やはり FeO と還元粉化との関係はスラグ量で層別でき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。

還元粉化の発生、および促進の機構については、まだ明らかでないが、還元反応とカーボン・デポジション反応が関与していることは前報で確かめられた。しかし、

このうち、後者は概して前者が進行した結果、生ずる現象と考えてよいので、一応還元粉化は被還元性の良否に関係があると考えて差支えない。その意味では FeO の上昇は焼結鉄の被還元性の低下をもたらすので、それによつて粉化しにくくなるものと考えられる。

一方、スラグ量の増加はどのような機構で還元粉化の防止に寄与しているかを

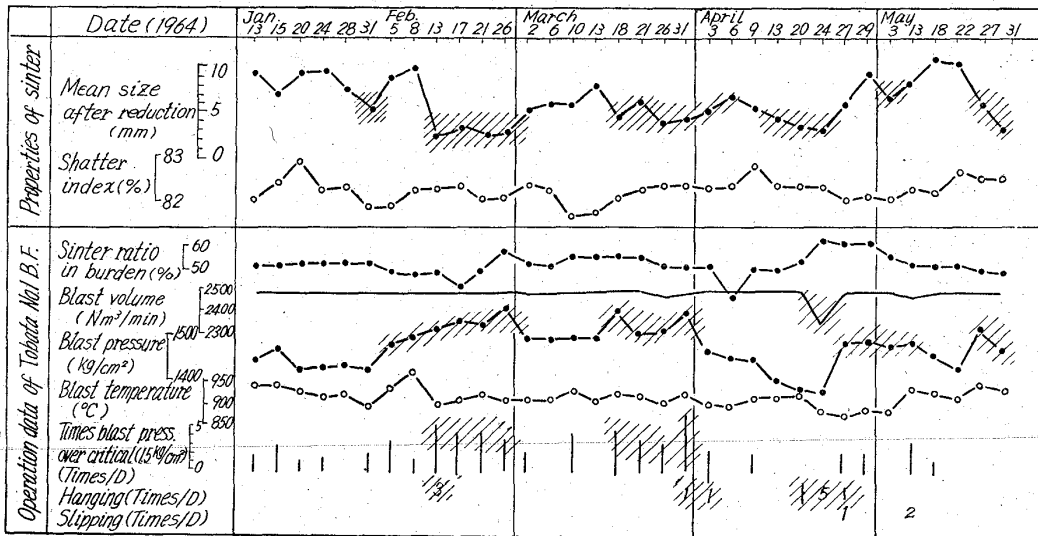
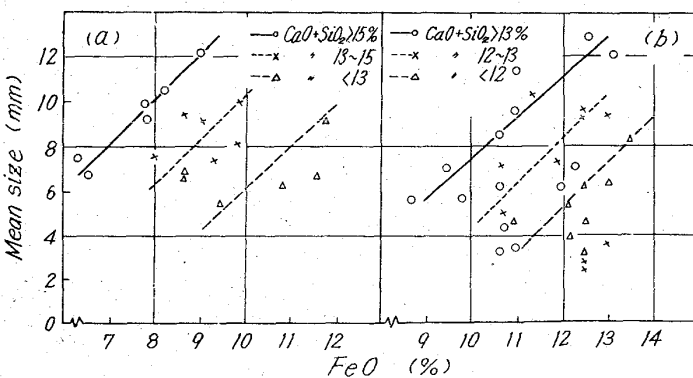


Fig. 1. Relation between properties of sinter and operational data of B. F.



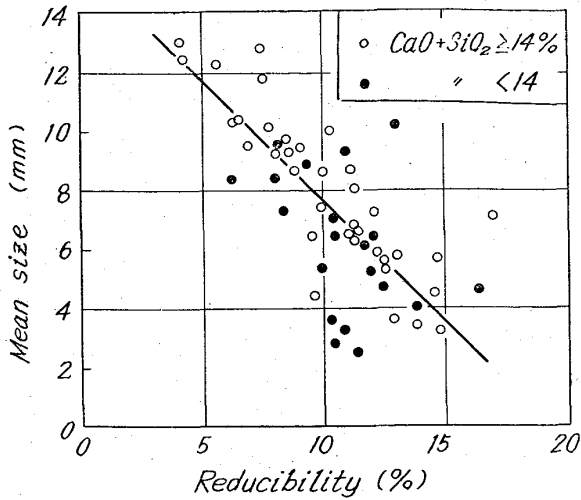
(a) Sinter produced by 90 kg experimental sintering pan.
(b) Sinter produced in Tobata D. L. sintering plant.

Fig. 2. Relation between FeO content in sinter and degradation of sinter.

次に確かめた。Fig. 3 には戸畑 D L 焼結鉄について本実験における還元率と平均粒度との関係を示したものである。この図によれば還元率の低下によつて粉化が減少することが明らかで、しかも、スラグ量が多いものも少ないものも、ほぼ同一直線上にある。このことから、スラグ量の増加による効果は、FeO の上昇と同じく、400°C における被還元性が低下するためと考えることができる。

したがって、この結果からは、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。そこで良還元性をたもち、かつ還元粉化が少ない焼結鉄を開発するために、スラグ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る。Fig. 4(a)(b) は 90 kg 試験鍋焼結鉄について FeO と塩基度と平均粒度および FeO と CaO+SiO₂ と平均粒度の関係を示したものであ

る。平均粒度 7 mm を限界として、それ以上、およびそれ以下の領域はほぼ図のようになり、横軸を塩基度に



(Sinter produced in Tobata D. L. sintering plant)
Fig. 3. Relation between reducibility and degradation of sinter.

した同図(a)よりも $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 量にした同図(b)の方が明確であつた。また戸畑D L焼結鉄について、同様にプロットした結果を Fig. 5(a)(b) に示した。この図によると横軸を塩基度にした場合、その影響はほとんど認められなかつた。焼結工場では焼結鉄中の SiO_2 は原料事情に左右され、一定に保ち得ないので明らかなことはいえず、さらに今後も検討したいと考えているが、现阶段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へている。

Fig. 5(b) はまた、FeO およびスラグ量がどの程度であれば還元粉化の防止を満足させることができるかという点も示している。すなわち、曲線の右上域は平均粒度 7 mm 以上という還元粉化が少ない安全域を示している。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今のところはずきりと決められず、今後の調査によらなければならないが、Fig. 1 によれば還元後の平均粒度が 5 mm 以下で炉況への影響が認められたので、安全を期して限界を 7 mm としても大過ないと考へる。この結果から、戸畑D L焼結鉄に関しては還元後の平均粒度を 7 mm 以上に保つためには、

FeO 12% のとき、 $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 13.5% 以上、FeO 11% のとき、 $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 14.5% 以上、FeO 10% のとき、 $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 15.5% 以上が妥当であると推定された。したがつて、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いと考へる。

上述したように、焼結鉄の還元粉化は被還元性と深い関係があるものと推定されるので、焼結鉄の成分面の影響のみならず、気孔率などの物理的な性状の影響についても考へなければならない。試験鍋焼結鉄については気孔率と被還元性、あるいは還元粉化と若干、関係がみつめられたが、戸畑D L焼結鉄の気孔率は変化がなく、ほぼ一定で、還元粉化との関係が認められなかつた。この点に関しては今後検討したいと考へている。

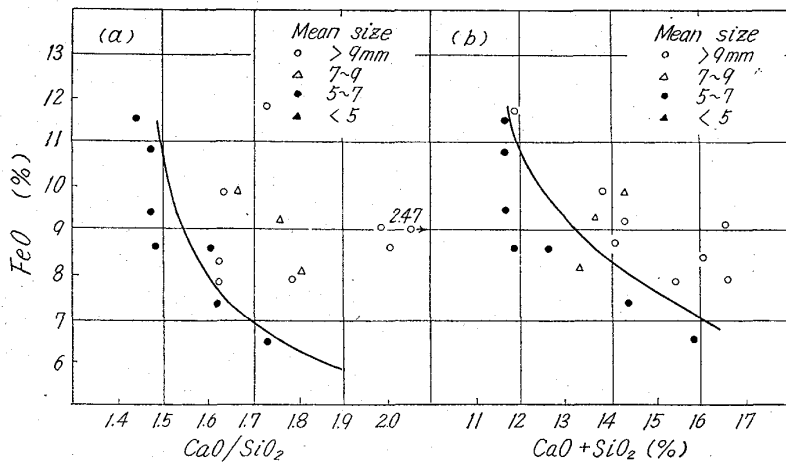
5. 結 言

前報に引続き、焼結鉄の還元粉化につき調査し、次の結論を得た。

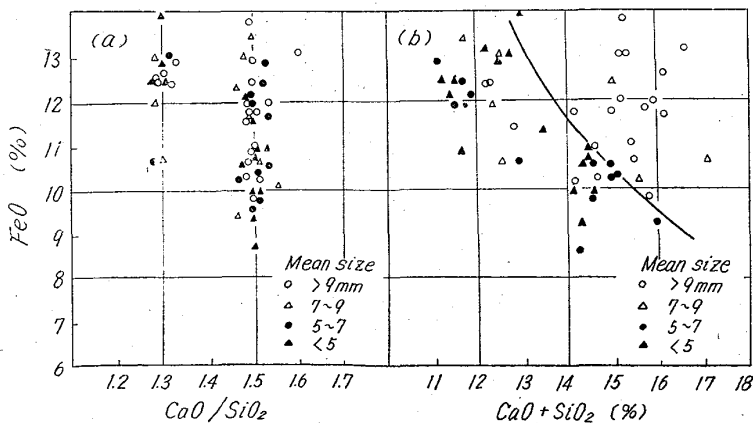
(1) 戸畑第 1, 2 高炉の炉況と焼結鉄の還元粉化との関係につき、約 5 カ月間調査した結果、還元粉化しやすい焼結鉄のときは風圧が高く、棚、スリップが多く、還元後の平均粒度が 5 mm 以下の場合、特に顕著であり、還元粉化が高炉の炉況に大きな支障をもたらすことが明らかとなつた。

(2) 焼結鉄の還元粉化を防止するためには、FeO の上昇、スラグの増加(本報では $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ 量)が有効であることがわかつた。

(3) このいずれの方策も、本実験からは焼結鉄の被還元性を低下せしめる効果によるものと推定された。



(Sinter produced by 90 kg experimental sintering pan)
Fig. 4. Relation between CaO/SiO_2 or $\text{CaO}+\text{SiO}_2$, FeO, and degradation of sinter.



(Sinter produced in Tobata D. L. sintering plant)
Fig. 5. Relation between CaO/SiO_2 or $\text{CaO}+\text{SiO}_2$, FeO, and degradation of sinter.

(4) スラグ量の増加のうち, CaO の添加, すなわち塩基度の上昇については試験鍋焼結鉱では認められたが, 戸畑 D L 焼結鉱については SiO₂ 量が一定でなく, 明確に把握できなかつた. 現段階では CaO+SiO₂ 量の増加を考えた方が妥当であると思われた.

(5) 戸畑 D L 焼結鉱につき, 還元粉化が少ない良質な焼結鉱を得るための適性な FeO および CaO+SiO₂ 量を求めた.

文 献

- 1) 児玉, 斧, 堀尾: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1662

576.623722-31:669.0941

(42) 合成 Hercynite の水素による還元性について

名古屋工業技術試験所

工博 蓑 輪 晋・○山 田 守

On the Reduction of Synthetized Hercynite with Hydrogen.

Dr. Susumu MINOWA and Mamoru YAMADA.

1. 緒 言

筆者らは先に鉄酸化物と α-Al₂O₃ との固相反応によつて生成する Hercynite (FeAl₂O₄) の生成速度について実験を行ない, 溶鋼を取り扱うがごとき温度範囲ではすみやかに生成するものであることを推論¹⁾した. いうまでもなく FeAl₂O₄ の鋼中での挙動は非金属介在物の生因に関連して興味あるところで, 平衡論的な立場からの FeAl₂O₄ の安定性に関する研究²⁾や, 溶鋼中での FeAl₂O₄ の生成, 分解過程³⁾について研究が行なわれている. しかしながら合成して得た FeAl₂O₄ の水素気流中における還元反応に関する報告例はほとんどないのが現状である. そこで筆者らは合成した FeAl₂O₄ の水素による還元速度について Wüstite (FeO) のそれと対比しつつ検討してみた. また水素還元をした FeAl₂O₄ 試料についての X 線回折から FeAl₂O₄ の還元機構についても考察してみた.

2. 実験結果

実験に使用した FeAl₂O₄ は前報¹⁾と同様に Fe, Fe₂O₃, α-Al₂O₃ 粉末で合成した平均粒度 15μ のものである. FeAl₂O₄ の生成条件は Ar 気流中で 1300°C, 5 hr 加熱をした. X 線回折, 化学分析および検鏡によつて得られた物質は全くほとんど FeAl₂O₄ とみなすことができた.

一方 FeO については Fe と Fe₂O₃ 粉末を Ar 気流中で 1100°C, 1 hr 焼成し, 粉碎, 成分調整をしてさらに同じ条件で 0.5 hr 焼成したもので, その平均粒度は 30μ である. X 線回折からは FeO 以外のものは認められなかつた.

水素気流中における還元反応速度の測定は, 感度 0.5 mg/mm の石英スプリングによる熱天秤を使用した. 実験温度は 700~900°C の温度範囲である. 参考のために FeAl₂O₄ 粉末を 2 t/cm² で 1 cm² × 0.4 cm のタブレットに成型したのものについても還元反応速度を測定し

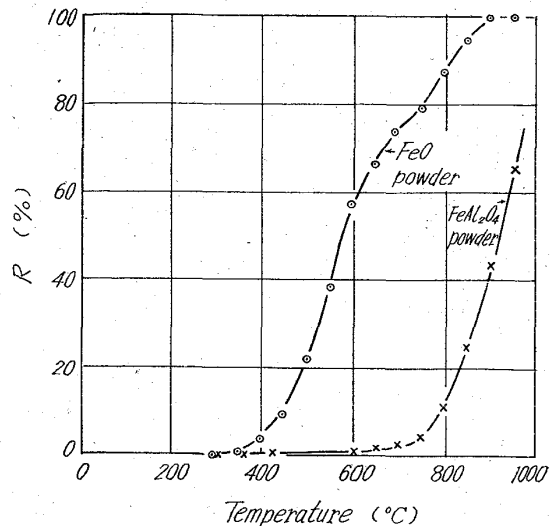


Fig. 1. The relation between reduction ratio and temperature. (heating rate 150°C/hr)

た.

供試材料を装置 (熱天秤) の所定の位置におさめ, 装置全体を真空にし, 所定温度まで昇温速度 500°C/hr で加熱する. 所定温度に達した時に精製した H₂ を装置内に導入して所定の流量で流通させた. 実験終了後はそのまま炉中で冷却し, 一部の試料については X 線回折を行なつた.

3. 結果ならびに検討

3.1 還元反応開始温度

はじめに本実験に使用した FeAl₂O₄ と FeO の水素による還元開始温度を知る必要があると考え, 150°C/hr の昇温速度で粉末状試料について重量変化を調べた. 結果は Fig. 1 に示すとおりで, この FeAl₂O₄ は約 650°C から水素により反応を開始すると考えられる. B. G. LEBEDEV⁴⁾ は FeAl₂O₄ の還元反応開始温度を 890°C であると報告している. ただし彼の場合還元ガスとして CO ガスを用いている. また FeO の反応開始温度は約 350°C からであると考えられる.

よつて以後の実験は FeAl₂O₄ の水素による還元開始温度を考慮し, さらに測定条件を考えに入れて 700~900°C の温度域で行なつた.

3.2 水素流量の影響

鉄酸化物のガスによる還元反応に関する数多くの研究例からも知られるように, 還元速度はガスの流量によつて左右される. 本実験の粉末についても 810°C において McKEWAN の反応速度式⁵⁾から求めた反応速度恒数 *k* と流量との関係を求めてみると Table 1 のごとくなり, FeAl₂O₄ 粉末の還元速度は一般の鉄酸化物におけると

Table 1. The change of constant of FeAl₂O₄ reduction rate with H₂ flow rate (at 810°C).

Flow rate(cc/min)	30	50	100	210
<i>k</i> (g/cm ² ·min)	0.00060	0.00065	0.00079	0.00111