

# 討 論 会 講 演 論 文\*

## 焼結鉍の還元時 (特に低温域) における挙動

### (討-1) 還元過程における焼結鉍の強度と組織の関係

住友金属工業, 中央技術研究所

工博○渡辺正次郎・理博 吉永 真弓

Relation between Strength of Sinter and Its Microstructure during Reduction.

Dr. Shojiro WATANABE and  
Dr. Mayumi YOSHINAGA.

#### 1. 緒 言

焼結鉍強度が還元時, 特に低温域において著しい低下を示すことに関してはすでに多くの検討例がある. 強度低下の著しい温度が  $400^{\circ}\text{C}$ ~ $600^{\circ}\text{C}$  であり,  $\text{CO}$  ガス還元の場合の炭素析出が最も活発な温度域と一致しているため, 析出炭素の影響を考慮する必要も生じ, 還元強度低下の原因についてはいまだ定説がない. したがって今回はマイクロ組織におけるカーボンの状態に特に留意しつつ, 主として還元後焼結鉍の顕微鏡下観察により強度に与える影響を検討したので得られた結果を報告する.

#### 2. 試 料

検討に用いた試料は現場製造の焼結鉍であり, 化学成分は, T. Fe 59.28, FeO 10.78,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  72.77, CaO 6.49,  $\text{SiO}_2$  5.77 である.

#### 3. ミクロ強度と組織

微視的単位における還元組織はマイクロ強度に最も大きい影響をおよぼすはずであり, また焼結鉍の還元時崩壊粉化現象はかなりの細粉化を伴うので, まず粒状試料について還元をおこない各温度におけるマイクロ強度と組織の関係, 特に還元ガスが異なる場合における影響を検討した. 還元実験は, 堅型電気炉および  $32\text{ mm } \phi$  石英反応管を使用し, 還元ガスは  $\text{H}_2$  100% (300 cc/min),  $\text{CO}$  100% (500 cc/min), 還元時間は  $\text{H}_2$  で 30 min,  $\text{CO}$  で 60 min, でおこなった. 試料は 10 g (8~10 mesh) である. 還元後試料についてコークス用マイクロ強度試験機による強度測定をおこなった. 管径 25 mm, 管の長さ 300 mm, 使用鋼球の直径は 8 mm で 12 個, 回転数 25 rpm 800 回転, 試料重量は 2 g である. 試験後強度指数は +20 mesh とし試験 2 回の平均をとった. 得られた強度と還元温度の関係を Fig. 1 に示した. 各プロットにおける数字は還元率を示す.  $\text{H}_2$  還元の場合,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $700^{\circ}\text{C}$  の値は還元時間 30 min, その他は 60 min の場合の値である.  $\text{CO}$  還元の  $500^{\circ}\text{C}$ ~ $600^{\circ}\text{C}$  においては試料少量の上炭素析出がはなはだしいので還元率の測定を行なっていないが, 後述する塊状還元試験結果から見て, 一応 Fig. 1 に示した  $\text{H}_2$  と  $\text{CO}$  の各温度における還元率は比較的一致した値を示していると考えられる.  $\text{N}_2$  中で 60 min 加熱後の強度値も比較のために示

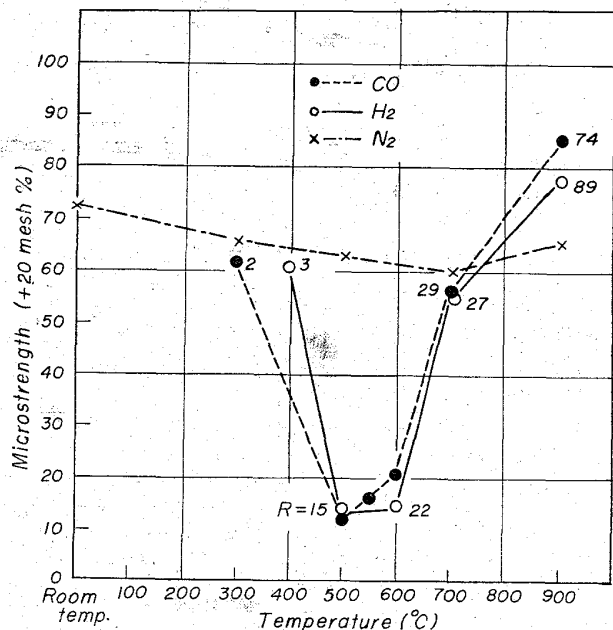


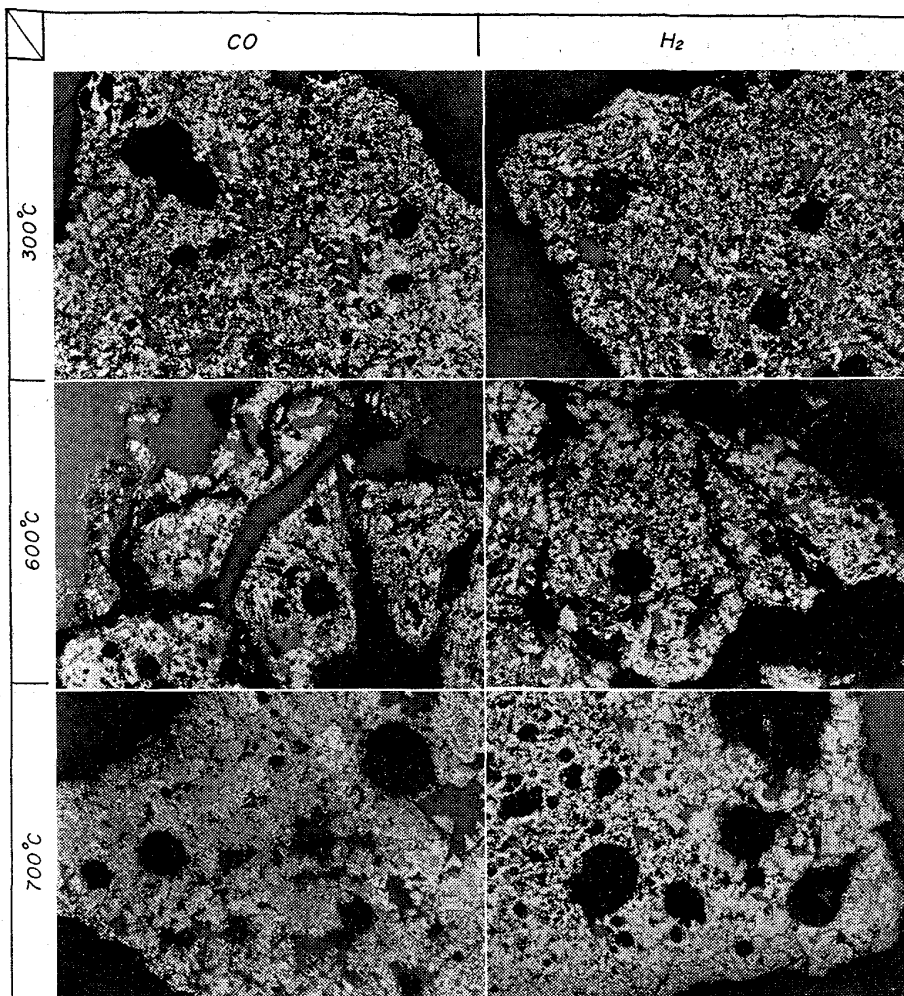
Fig. 1. Microstrength of sinters in various stage of reduction. R: % reduction.

した. ミクロ強度と還元温度の関係は  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  で全く同一傾向を示し, 強度は  $500^{\circ}\text{C}$ ~ $600^{\circ}\text{C}$  で極端に低下する. Fig. 1 の各プロットに相当する還元後試料のマイクロ組織を Photo. 1 に示す. 石灰焼結鉍組織は鉍物相から見れば次のごとく大別できる.

- (1) Hematite-Magnetite (主として Feed 中の酸化鉄鉍物の大粒が残存する場合)
- (2) Hematite-Magnetite-Amorphous slag-Melilite (半溶融もしくは溶融組織)
- (3) Hematite-Magnetite-Calcium ferrite (CaO rich part の組織)

本試料は塩基度 1.1 であり, (3) の鉍物組合せを示す部分は一般に少ないので Photo. 1 の組織写真は比較を容易にするためにすべて, (2) の鉍物組合せの部分について示したものである.  $300^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$  の場合は還元前焼結鉍組織とほとんど差異がないが,  $600^{\circ}\text{C}$  ではヘマタイト→マグネタイト化が目立っており, ヘマタイトは消失するが, 多くは粒中心部にわずかに残存する. 粒周辺部においては Wüstite が認められ結晶単位で topochemical に金属鉄化を開始している. 一般にヘマタイト相の消失した粒では Photo. 1 に示すごとく多数のクラックの発生が認められる. ただ  $\text{CO}$  還元の場合が  $\text{H}_2$  に比してクラックの発生が多く, また析出炭素が粒の周辺部に沿ってしばしば多量に認められる. 鏡下観察からはカーボンの沈積がクラックの奥深くまで達している場合は認められない.  $700^{\circ}\text{C}$  還元における組織は還元がかなり進行

\* 討論会講演論文原稿受付日: 昭和40年11月15日

Photo. 1. Microstructure of reduced sinters.  $\times 100$  (1/2)

しているため金属鉄が粒周辺部に多く分布するが、中心部にはなおヘマタイトが相当量残存する場合が多く、600°Cの場合に比し急速還元のおこなわれたとき組織を示す。これらの粒においてはクラックはほとんど見られない。ただ中心部にヘマタイトを残さない粒においては600°Cの場合と同様かなりのクラック発生が見られるが、このような粒は一般的に少ない。CO還元の場合の炭素析出もわずかである。900°Cにおいては金属鉄量がきわめて多くなり、しかもMetallic sinteringが認められる。したがって強度は還元前試料の場合よりもむしろ高い値を示す。以上のごとき組織観察から500°C~600°Cでの強度の著しい低下は、 $Fe_3O_4$  stageにおけるクラックの発生に原因があると考えられる。CO還元の場合がクラックは多いがマイクロ強度試験ではクラック以外の部分からの破壊もかなりあるものと考えられ、CO還元H<sub>2</sub>還元ともに強度は似た値を示している。H<sub>2</sub>、COの場合の強度差は後述の塊状還元試験後強度で明瞭な差が見出される。

#### 4. 顕微鏡下における析出炭素

CO還元後試料表面に付着したカーボンのみをエポック樹脂に埋込み、検鏡をおこなって特性を把握した後、還元後焼結鉍マイクロ組織におけるカーボンの観察をおこなった。カーボンは常に焼結鉍粒表面に付着し、表

面近くでクラック中を埋める場合はあつてもクラックに沿つて奥深くまで分布する場合は見出されない。カーボン中には常に微粒のMetallic Feが散点し、炭素析出に触媒として働いていることが推定される。試料表面のカーボンはWüstite結晶粒間、還元前マグネタイトの{111}に沿うマイクロクラック等に侵入しているが、500°Cにおける還元においても極めて表面近くの部分に限られている。Photo. 2 (a)は試料表面よりカーボンが内部に侵入する状況を示したものでCO 100%、500°Cにおける60 min還元後のものである。Photo. 2 (b)はこのカーボンを電子顕微鏡で観察したものである。高炉使用レンガ中に見出される析出カーボン<sup>1)</sup>と同様明瞭な糸状成長が認められる。したがって炭素析出は試料表面を粉化させることはあつても、クラックに沿つて内部まで侵入し試料そのものを崩壊させるほどの力とはなつていないと考えられる。

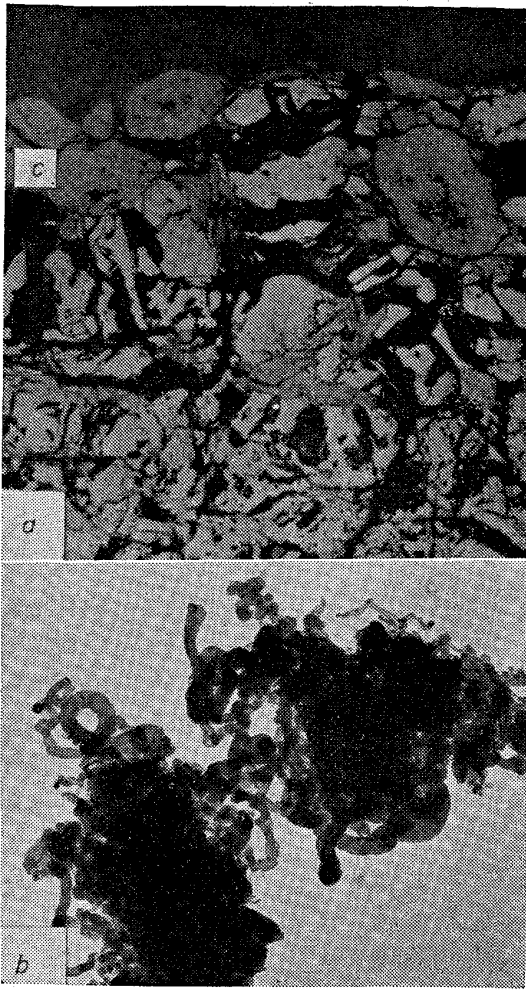
#### 5. 塊状還元による崩壊現象

塊状試料について還元時の崩壊現象を検討するため学振法塊状還元装置を使用し、試料300g (18~20mm)で還元実験をおこなった。還元ガス組成はH<sub>2</sub> 100%、

CO 100%、およびCO/CO<sub>2</sub>=1.0, 1.5, 2.0, 4.0とし、流量はおおの5 l/minとした。還元時間は60 minであるが、H<sub>2</sub>還元の場合600, 700°Cは30 min、CO/CO<sub>2</sub>を変化させた場合は120 min、還元温度は400, 500, 550, 600, 700°C (CO/CO<sub>2</sub>変化実験は500°Cのみ)とした。還元後試料の+5 mm(+1 mm)%を示したのがFig. 2および3である。H<sub>2</sub>還元以外の場合については還元後試料中の金属鉄および析出カーボン量をTable 1に示した。Fig. 2より明らかなごとく、H<sub>2</sub>還元、CO還元ともに500°C付近で崩壊が認められるが、CO還元の場合が特に著しい。この結果から見ると一見炭素析出が崩壊に大きな影響をおよぼしているごとくであるがFig. 3より明らかなごとく、CO/CO<sub>2</sub>を変化させてもほとんど+5 mm%は変化せず、さらに還元鉍で測つた学振法回転強度+5 mm%は同一の値を示している。これらの事実と鏡下特性を総合すれば炭素析出は崩壊にはほとんど関与せず、試料表面の粉化をもたらす原因となつている。鏡下で認められるクラックは500°Cの場合が最も著しいが、H<sub>2</sub>の場合よりCO還元後の試料においてクラックが多く、崩壊の原因はクラックの発生によると考えられる。

#### 6. 荷重軟化試験

試験鍋で製造した種々の強度の焼結鉍について荷重 2



a) Microstructure showing deposition of carbon (c) in the margin of sinter specimen. (x200)  
 b) Electron micrograph of deposited carbon. (x20,000) (9/10)

Photo. 2. Deposited carbon in reduced sinter.

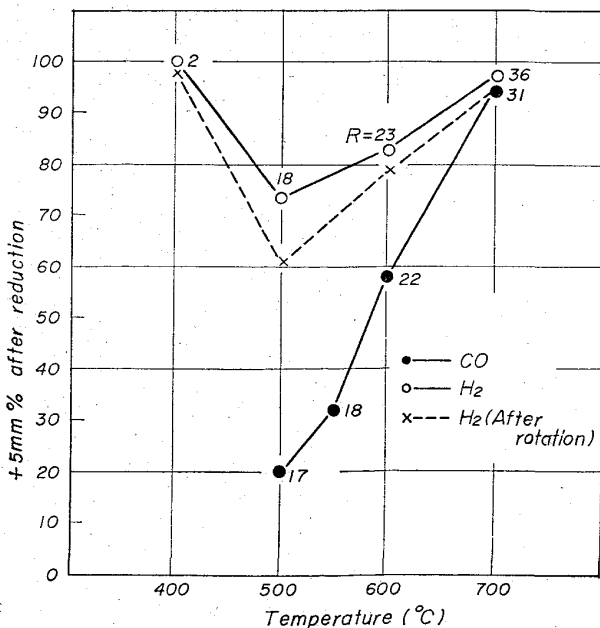


Fig. 2. +5 mm% after reduction. R: % reduction.

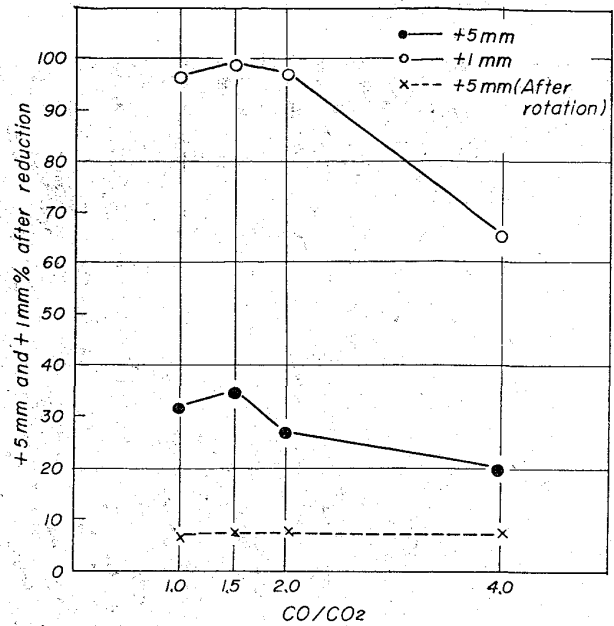


Fig. 3. Degradation of sinters reduced at 500°C for 2hr with gases of different ratio of CO to CO<sub>2</sub>.

Table 1. Metallic iron and deposited carbon contents after reduction.

Reducing gas	Reducing temp. (°C)	M. Fe (%)	C (%)
CO 100%	500	5.11	6.27
CO 100%	550	5.40	9.26
CO 100%	600	7.01	7.45
CO 100%	700	15.23	3.95
CO/CO <sub>2</sub> =1.0	500	0.14	0.04
CO/CO <sub>2</sub> =1.5	500	0.07	0.06
CO/CO <sub>2</sub> =2.0	500	0.36	0.90
CO/CO <sub>2</sub> =4.0	500	2.01	8.10

kg/cm<sup>2</sup> で還元試験をおこなった。装置<sup>2)</sup>はすでに報告したものを使用し、試料は 10~15 mm 粒度 500 g である。常温より 300°C までは N<sub>2</sub> 10 l/min, 300°C より 1200°C までは還元ガス (CO 30%+N<sub>2</sub> 70%, 15 l/min) を使用した。反応管内径は 50 mm, 試料層高は平均 180 mm である。試験結果を Fig. 4 に示した。各曲線に付記した数字は試験前試料の回転強度+10mm% である。強度の低い焼結鉄ほど低温域における崩壊が著しいことが明らかである。このことからすでに述べた 500°C 付近における焼結鉄の還元強度低下現象は成品焼結鉄強度によって大きく左右されることがわかる。

7. 結 言

以上の検討結果からは、焼結鉄の低温域における還元強度は 500°C~600°C で著しく低下し最低値をとるが、ミクロ組織観察結果からは Magnetite stage における多数のクラック発生がこの強度低下の原因となっているものと考えられる。H<sub>2</sub>還元と CO 還元の場合では、後者でクラック発生量が多く、還元後崩壊量にもこれと矛盾しない結果が得られたが、CO 還元の場合炭素析出は崩