

Fig. 4. Softening curves (load $2\text{kg}/\text{cm}^2$).
S: strength index+10 mm%.

壊現象よりもむしろ表面粉化に関与するところが大きく、クラック発生の原因については今後検討を続ける。

文 献

- 1) 林, 淡野: 品川技報, (1958) 6, p. 26
- 2) 渡辺, 大竹: 鉄と鋼, 50, (1964) p. 1893

(討-2) 焼結鉍の低温における還元粉化について

日本鋼管, 技技研究所

○安達 春雄

On Degradation of Sinter during Chemical Reduction in Low Temperature Range.

Haruo ADACHI.

1. 結 言

焼結鉍は高炉原料の主体をなすものであり、還元過程での粉化は操業上支障をきたす原因ともなるので、極めて重要な問題である。焼結鉍の還元粉化についてはこれまでに種々検討されているが^{1)~2)}、その原因はまだ十分に解明されていない。本報告は焼結鉍を還元する時の温度ならびに時間と粉化の関係、組織ならびに構造とクラック発生との関係を、各塩基度の焼結鉍について実験し、考察したものである。

2. 実験試料と方法

使用した試料は工場の D. L. 式焼結機で製造した塩基度 1.8 の自溶性焼結鉍および 30 kg の試験鍋で製造した各種の塩基度の焼結鉍を用いた。

還元には横型管状電気炉を用い、試料は磁性ボートにのせて反応管内に挿入した。試料は 13 mm 程度の大きさのものを 5~6 個とし、常温より所定温度まで N_2 600 cc/min を流し、30 min 間保持した後 CO 30%, N_2 70% の還元ガスを 600 cc/min で送入した。粉率は N_2 気流中で冷却後、10, 8, 5, 3, 1, 0.5 mm のふるいを用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 温度ならびに時間と粉化の関係

リンダー試験機により常温から 700°C まで 2 hr, 700°C から 1000°C まで 3 hr で昇温した場合と、 900°C まで 1 hr, 900°C から 1000°C まで 4 hr の 2 通りで、塩基度 1.8 の焼結鉍について還元試験を行ない、発生粉率を測定した結果、-1 mm は前者の場合は 29%, 後者では 9% であつた。両者の間に差異が認められたことから、焼結鉍の粉化におよぼす還元温度と保持時間の影響についての実際を行なつた。上記の試料について、 300°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C の各温度で 3 hr の還元を行なつたところ、 300°C および 700°C ではほとんど粉化しないが、その他の温度では Photo. 1 に示すように激しく粉化した。 500°C および 600°C では析出炭素による崩壊現象が大きく影響していることは明らかであるが、比較的影響の少ない 400°C でもかなり粉化が認められた。そこで 400°C での保持時間と粉化率について実験を行なつた。保持時間を 1, 2, 3 hr と変えた場合、時間と平均粒度間には明らかに相関々係があり、短時間でも粉化することがわかつた。また H_2 で還元した場合もクラックが入り、指先で押すと容易に崩壊することを確認した。これによつて、還元粉化の基となるクラックの発生には炭素析出以外の原因があるものと推定された。

このような還元試験を行なつた場合、粉化もせず、クラックも入らない部分があり (Photo. 1 参照)、肉眼観察の結果これは焼結鉍中によく認められる溶融部である

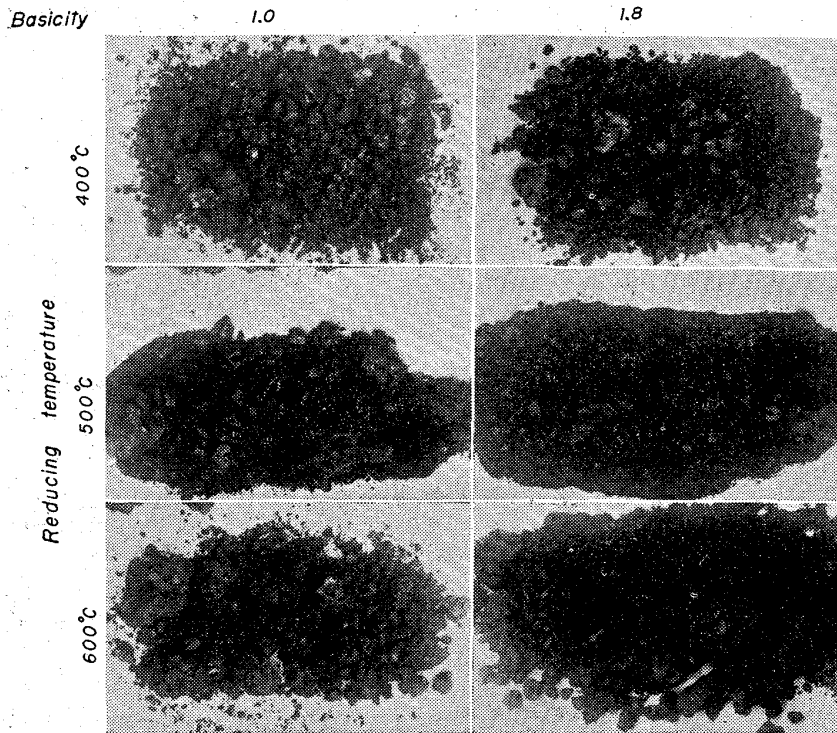


Photo. 1. Degradation of sinters at various temperatures. (Atmosphere: CO 30%, N₂ 70%, reducing time: 180min.)

3.3.1 顕微鏡による組織観察

還元過程で発生するクラックの状態を顕微鏡により観察した。還元前の焼結部の組織は、再酸化ヘマタイトとマグネタイトの粒子のほか、石灰焼結鉱に一般的にみられるものであるが、溶融部には再酸化ヘマタイトは認められず、マグネタイトとその拡散結合部および酸化鉄と石灰が溶融凝固した組織が大部分をしめていた。

試料を 400°C で 30 min 間、CO 30%, N₂ 70% で還元し、N₂ 気流中で冷却後検鏡すると、焼結部にも溶融部にも微細なクラックが全面的に認められた。このマイクロクラックはスラグ部分などにも発生するが、多くはヘマタイトならびにマグネタイトの結晶面に観察された。しかし、粉化現象に直接関係があると思われるマクロクラックは発生しないので、同一試料を 415°C で 15 min 間さらに還元し、再び検鏡した。その時の組織写真を Photo. 2 に示すが、焼結部には粉化の基になると考えられるマクロクラックが、組成とは無関係に発生しているのが認められた。ただし、還元前の組織中に存在する気孔の分布に方向性がある

ことがわかった。

3.2 塩基度と粉化の関係

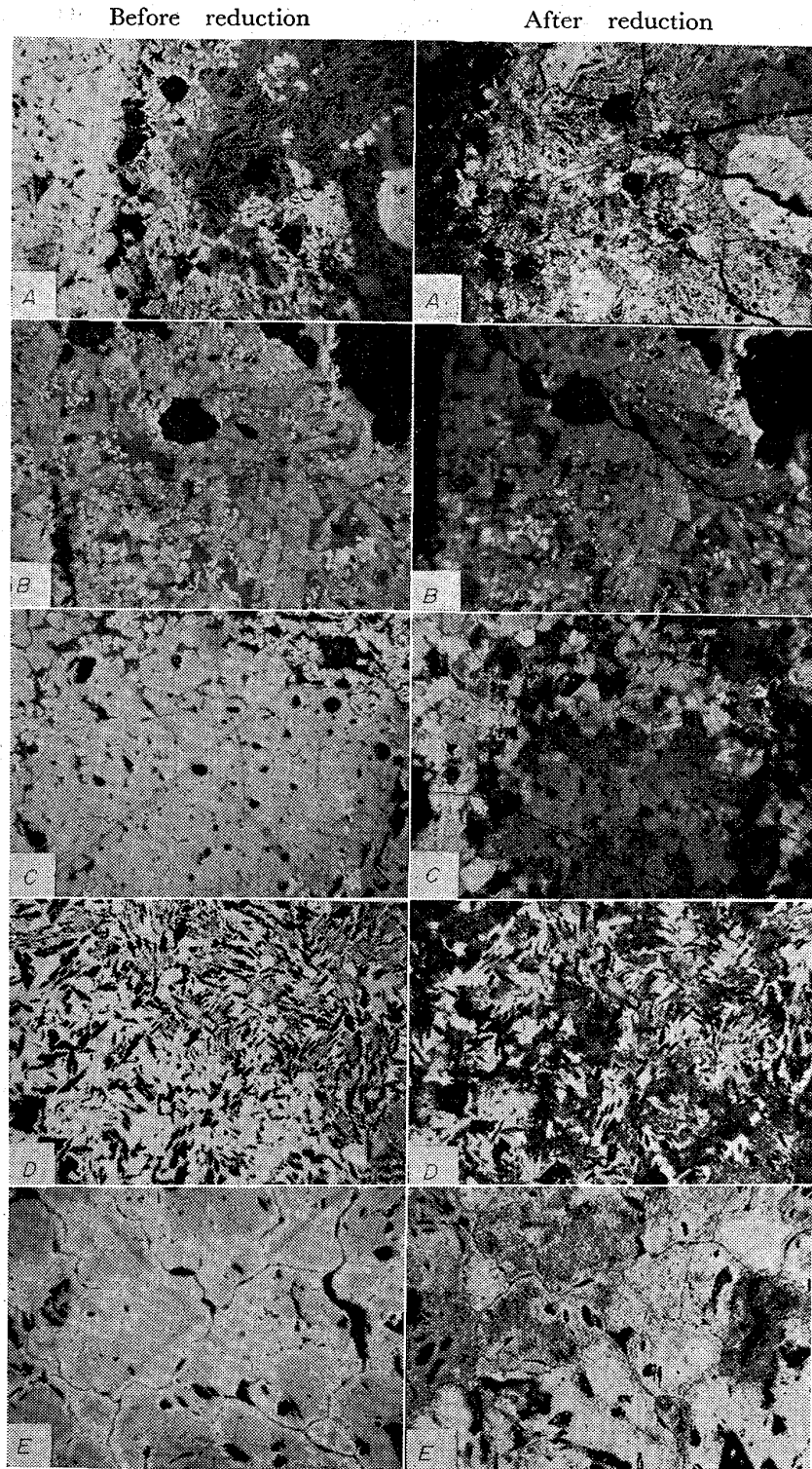
5 種類の塩基度の異なる焼結鉱について 400°C で 3 hr 還元し、塩基度と粉率の関係を、焼結部と溶融部にわけて調査した。試料の化学成分と粉化試料の平均粒度は Table 1 に示すとおりで、塩基度と粉化の間には明確な関連性は認められないが、粉化の激しいのは焼結部であることが判明した。粉化をほとんど起さない溶融部は、焼結部に比べて FeO が多く、Fe₂O₃ はそれとともに少なく、また CaO もかなり多くなっている。すなわち、溶融部は焼結部と組織的にも構造的にも異なっているものと推定された。

3.3 焼結部の組織ならびに構造とクラックの発生

る場合は、これらを連結するようにマクロ・クラックが発生する傾向を認めた。一方、溶融部にはこのようなクラックの発生は全くなく、前述の実験結果とよく一致した。次に、マイクロクラックとマクロクラックの関連性を明らかにする目的で、焼結部の試料について高温顕微鏡を用いて 450°C で CO と H₂ による還元過程の観察を行なった。Photo. 3 に組織写真を示すが、還元を開始すると、マクロクラックが発生する直前にヘマタイトおよびマグネタイトの結晶内に瞬間的にマイクロ・クラックが発生するのが観察された。マクロクラックは、前述の検鏡結果と同様に組成とは無関係に発生し、時間の経過とともに次第に発達することがわかった。以上検鏡の結果から、焼結部と溶融部とは組織的に差異があり、崩

Table 1. Relation between mean size and reducing time at 400°C.

Sample No.	Chemical composition (%)						Mean size (mm)			
	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	CaO/SiO ₂	Reducing time (hr)			
							1	2	3	
Sintered part	1	59.86	12.31	71.91	5.06	5.76	0.88	10.00	5.12	1.92
	2	57.32	10.90	69.86	7.64	5.60	1.36	9.55	2.99	2.13
	3	56.31	9.32	70.17	9.66	5.34	1.81	6.72	3.62	1.78
	4	56.65	8.62	71.43	9.10	4.96	1.83	9.65	2.76	1.71
	5	53.44	7.56	68.01	11.91	5.74	2.07	6.05	2.81	1.42
Fused part	1	59.35	16.71	66.29	6.64	5.98	1.11	—	—	11.98
	2	55.97	53.37	20.72	10.95	6.74	1.62	—	—	9.14
	3	55.80	42.47	32.46	12.53	6.00	2.09	—	—	10.69
	4	54.62	40.98	32.56	13.52	6.10	2.22	—	—	12.13
	5	52.93	33.50	38.45	15.54	5.76	2.70	—	—	12.89



(A), (B), (C).....Sintered part (D), (E).....Fused part $\times 100(3/5)$

Photo. 2. Microstructure of sinters.

壊の基となるマクロクラックは焼結部のみに発生することを確認したが、松下らも認めている自形のマグネタイトの(111)面にそつて無数に発生するミクロクラックとマクロクラックの関係については解明できなかった。

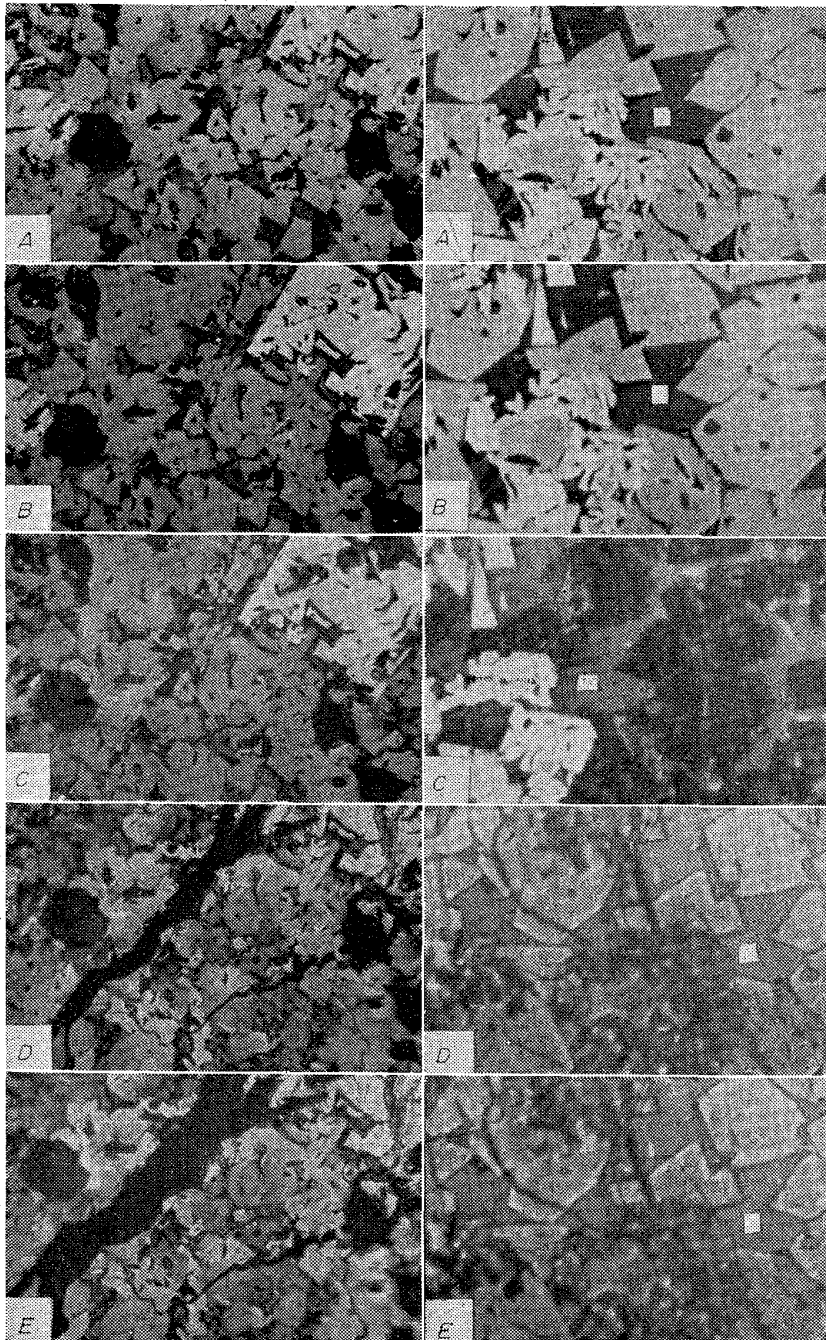
3.3.2 X線回折による解析

焼結部と溶融部では粉化性ならびに組織上に差異が認められたが、これは焼結鉱の組織の大部分を占めている酸化鉄が大きな役割を果しているものと推定されること

から、両者の還元前後の試料についてX線回折により検討を試みた。Fig. 1にX線回折図形および回折条件を示す。この結果、焼結部はヘマタイトの(104)の線が明瞭にあらわれ、還元後も消失していない。一方、溶融部にはこの線に相当するものは全くあらわれていない。マグネタイトの(311)の線はヘマタイトの(110)の線と回折角 45° 付近で重複するが、焼結部ではこの線がブロードし、マグネタイトの(220)の固有線の半価巾も拡が

(Reduction in H₂-atmosphere)

(Reduction in CO-atmosphere)



A) Before reduction, room temperature
 B) Before reduction, at 450°C
 C) 5 min reduction, at 450°C
 D) 15 min reduction, at 450°C
 E) 25 min reduction, at 450°C

×200(3/5)

Photo. 3. Microstructures of sinters during chemical reduction.

り、ブロードしている。この差異は、両者の熱履歴および酸化鉄相の生成時における酸素分圧の相違などの影響によるものと考えられる。回折線のブロードの原因として、結晶粒度が著しく微細な場合、あるいは結晶格子に歪みがあり、格子不整を起している場合があるとされている^{5)~7)}。本実験の場合、検鏡結果では焼結部のマグネタイトならびにヘマタイトの結晶粒度が特に微細であるとは考えられないので、焼結部のマグネタイトは上記のような格子不整があり、歪みによる応力が残留しているも

のと推定される。

以上X線回折の結果から、焼結部と溶融部の間にはヘマタイトの有無およびマグネタイトに構造的な差異のあることがわかった。

焼結部に存在するヘマタイトについては、CO-CO₂, H₂-H₂O 混合ガスを用いて還元処理した場合もクラックが発生することを確認し、クラック発生の一因としてヘマタイトをあげることができるが、マグネタイトは松下ら⁴⁾がのべているように、生成条件によつては著しくその還元反応速度を異にするということから、焼結部の粉化現象はマグネタイトの構造的にも関係があるものと思われる。いづれにしても、還元極めて初期の段階でかなり大きな応力がはたらき、粉化にいたるクラックの発生には酸化鉄が大きな役割りを果していることは明らかである。

4. 結 言

焼結部の低温領域における還元過程での粉化現象について実験を行ない、次のことが判明した。

(1) 焼結部の還元時における粉化は、400°C~600°Cで起こり、保持時間は長いほど粉率が高い。400°C付近の温度で粉化の基となるクラックは発生し、このクラックはH₂気流中でも発生することから炭素析出が粉化の直接の原因とは思えない。

(2) 焼結部の塩基度と粉化の間には相関々係は認められなかつた。焼結部にみられる溶融部と焼結部の間には粉化に差異があり、溶融部には粉化現象が認められなかつた。

(3) 検鏡により、クラックにはミクロのものとマクロのものが認められ、ミクロクラックと粉化現象に直接影響のあるマクロクラックの関係についてはまだ不明である。

(4) X線回折により、焼結部の溶融部と焼結部のマグネタイト結晶の構造に差異があること、ならびに溶融部にはヘマタイトが認められないことがわかつた。これらのことが粉化の原因に関係があるものと推定されるが、この点については今後さらに研究の必要がある。

文 献

- 1) 渡辺, 大竹, 道祖田: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 349
- 2) 児玉, 重見, 斧, 堀尾: 鉄と鋼, 51 (1965) 12, p. 2203
- 3) 石光: 学振 54委-951, (1965) I 報, II 報
- 4) 松下, 徳田: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1344
- 5) ALEXANDER & KLUG: X-Ray Diffraction Procedures, (1954), p. 385, p. 491 [John Wiley &

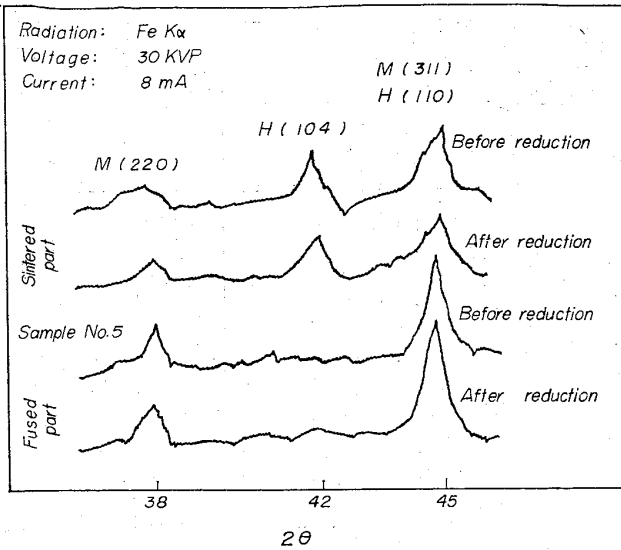


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of iron-oxides in sinters.

Sons Inc.]

- 6) K. A. GROSS & M. S. PATERSONS: Amer. J. Sci., 263 (1965) 3, p. 238
- 7) 岡崎, 武本, 高橋: 窯業協会誌, 73 (1965) 8, p. 186
- 8) 松下, 徳田: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 651

(討-3) 焼結鉄の還元粉化について

富士製鉄, 広畑製鉄所

工博○神原健二郎・藤田 慶喜
沖川 幸生

Size Degradation of Sinter during Reduction.

Dr. Kenjirō KANBARA, Keiki FUJITA and Kōsei OKIKAWA.

1. 緒 言

高炉装入物の還元性状が高炉の生産性と大きな関係があり, 最近この種の研究調査が広く行なわれている^{1)~3)}.

各種焼結鉄の還元性状を調査したところ, ある種の焼結鉄は 500°C 付近の低温域で CO ガスにより著しく粉化することが見出され, この還元粉化性の改善が重要な問題となってきた。

焼結鉄の還元粉化性についてはこれまでに若干の報告⁴⁾⁵⁾があり次第にその原因が明らかになってきたが, まだ不明確の点も多くさらに詳細な研究が期待される。

今回は広畑 DL 工場で製造された焼結鉄を用いて, 還元粉化におよぼす加熱還元条件の影響と還元時の顕微鏡組織を調査したので概要を報告する。

2. 実験方法および結果

学振塊状還元試験装置を用いて, CO ガスによる等温還元 (500°C, 700°C, 900°C), 昇温還元 (昇温速度 900°C/hr, 450°C/hr, 300°C/hr, 還元最高温度 900°C), および最近の大型高炉の炉内温度分布に近似させた条件での還元試験を行ない, 還元過程での焼結鉄の粉化を調べ

た. その際粉化率は還元後の試料を 130 mm φ × 200 mm のシリンダーに装入し 30 rpm で 30 min 回転した後, 3 mm で篩分しその篩下重量%をもって表示した。

次に学振粒状還元試験装置を用いて 900°C, 500°C および CO ガス, H₂ ガスによる還元時の焼結鉄の顕微鏡組織を調べた。

2.1 化学組成の影響

塩基度 (CaO/SiO₂) = 1.2~1.8, FeO = 7.5~13.5% の試料について, 500°C で 180 min 等温還元を行ない還元粉化率を測定した. その結果を Fig. 1, Fig. 2 に示す。

還元粉化におよぼす塩基度の影響は明確ではないが, FeO + CaO + SiO₂ + Al₂O₃ (%) との間には相関がある。

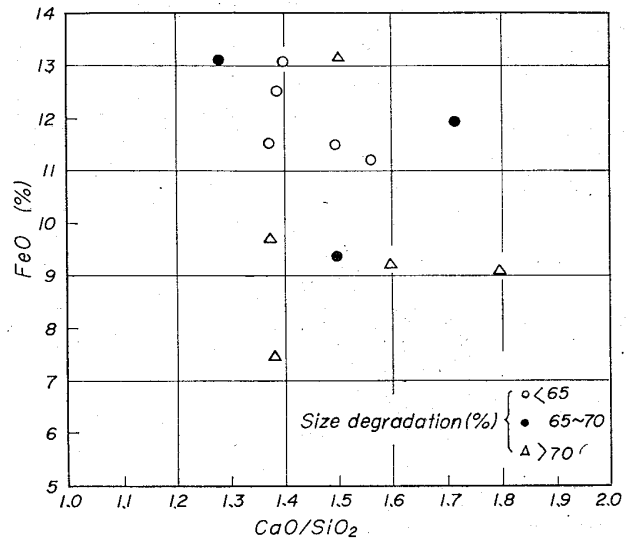


Fig. 1. Size degradation during CO reduction (500°C).

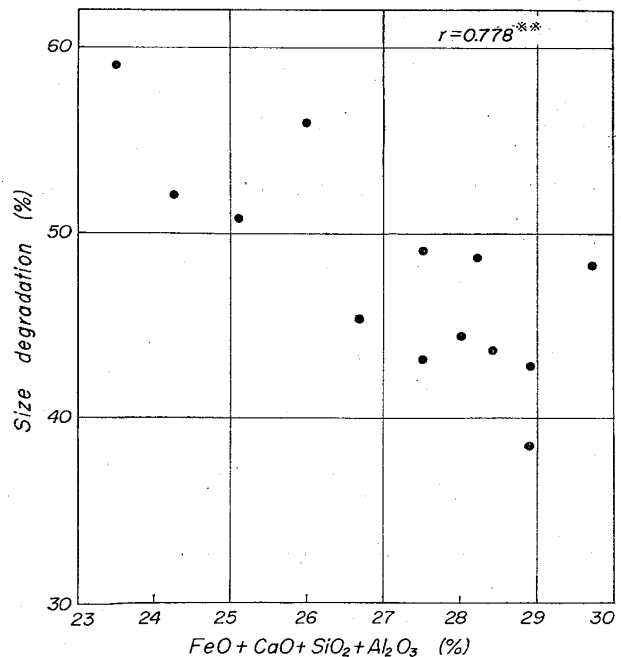


Fig. 2. Chemical composition of sinters and size degradation during CO reduction (500°C).