

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。

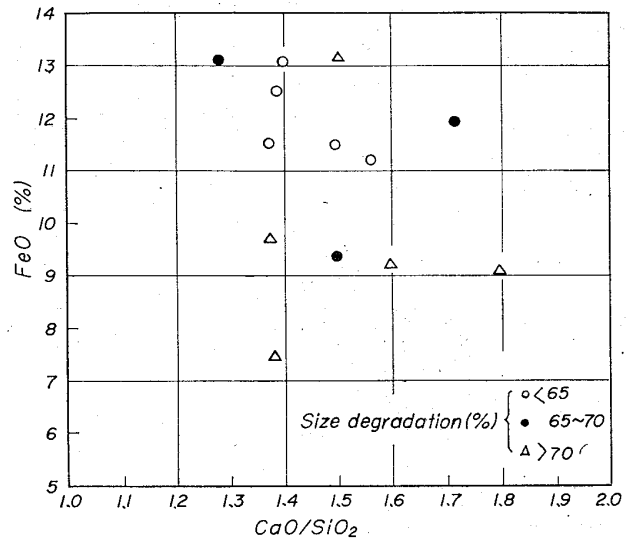


Fig. 1. Size degradation during CO reduction (500°C).

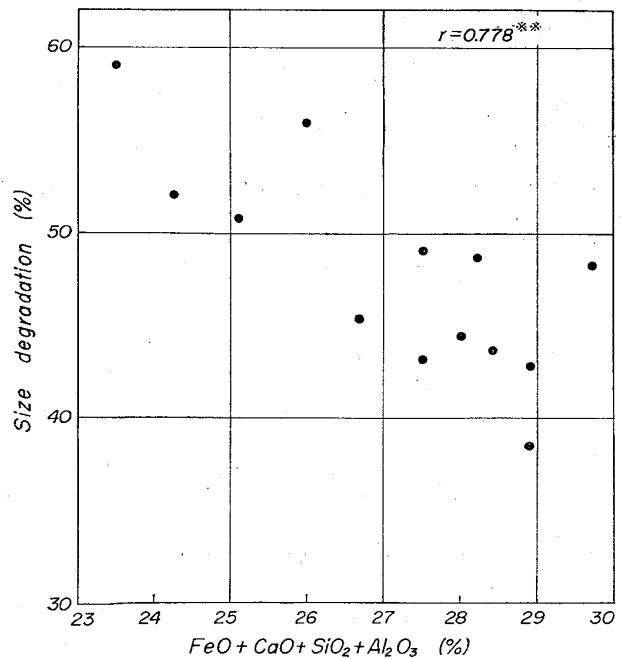


Fig. 2. Chemical composition of sinters and size degradation during CO reduction (500°C).

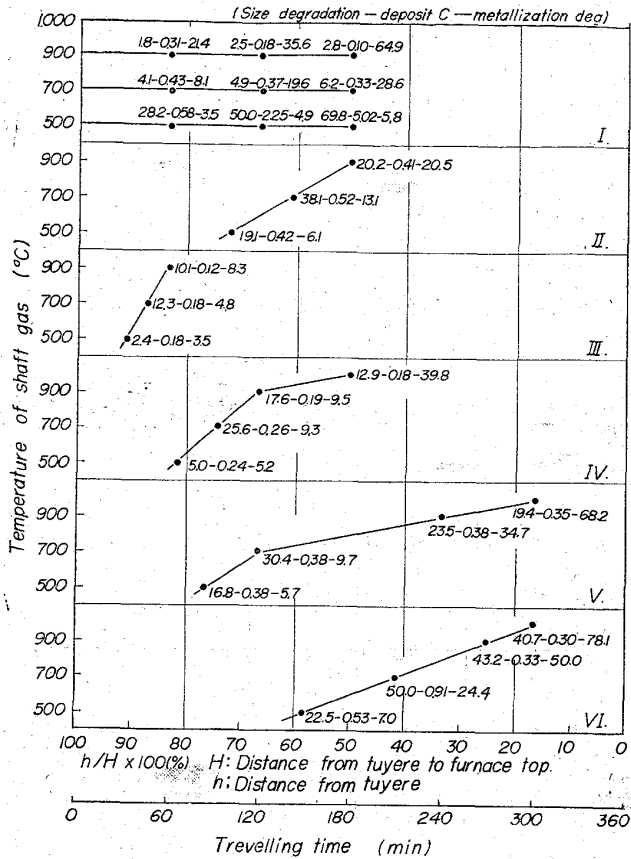


Fig. 3. Size degradation under various reducing conditions.

2.2 加熱還元条件の影響

炉内装入物が高炉内でうける加熱還元条件は複雑であるが、還元粉化におよぼす温度、時間の影響を詳細に調べる目的で、等温還元 (Fig. 3-I), 昇温還元 (Fig. 3-II, III) を行ない、さらに最近の大型高炉に関する測定結果⁹⁾ から、鉍石装入後羽口レベルまで 6 hr で下降するものとして、Fig. 3-IV, V, VI で示されるような加熱カーブを選択して実験を行なった。なお供試料の化学組成は $CaO/SiO_2=1.49$, $FeO=9.34\%$ である。

Fig. 3 に示した第 1 数字は還元粉化率%, 第 2 数字は析出炭素量%, 第 3 数字はメタリゼーション (Mt. Fe/T. Fe \times 100) を示す。

等温還元では 500°C において最も還元粉化が著しく 3 hr で約 70% の粉化率を示したが、その時の還元は析出炭素によりガスと鉍石との十分な接触が行なわれずメタリゼーションで約 6% にすぎなかつた。700°C, 900°C と還元温度が高くなるにつれてメタリゼーションは進行し、還元粉化率は減少している。

昇温還元では 700°C で実験を終了したものが大きな還元粉化率を示した。しかし還元温度がさらに高くメタリゼーションが進行するにつれて還元粉化率は急激に減少してくる。したがって高炉のごとき装入物の下降と還元ガスの上昇による昇温還元の行なわれる状態では、小規模な粉化による強度劣下は以後の還元進行によつて回復することが予想される。昇温還元での炭素析出域 (本実験では 400~600°C) にさらされた時間と還元粉

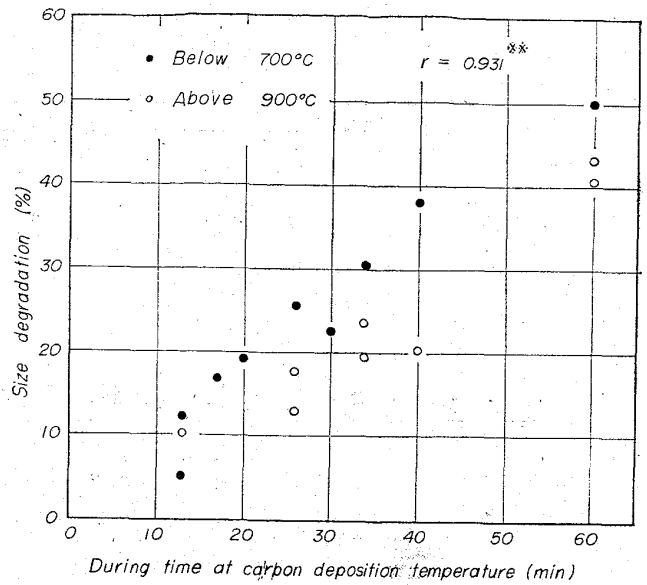


Fig. 4. Size degradation and during time at carbon deposition temperature.

化率との関係をプロットすると Fig. 4 が得られ、炭素析出域で長時間還元されたものほど粉化がはげしく、900°C 以上になると強度が回復することがわかる。

3. 顕微鏡観察および考察

焼結鉍は製造時に生じた単純なクラックの他に、還元によつて新たに生じた大小のクラックが鏡下に観察される。このクラックは H_2 ガス還元の際、あるいは高温での CO ガス還元の際にもみられるがいずれも還元初期に生ずる。その代表的組織を Photo. 1 に示す。

カルシウムフェライトの多い部分 (Photo. 1-a, g) は比較的クラックが生じにくい、Photo. 1-a'のごとく組織内に空孔を生じてそれを中心にクラックが発達している例もある。

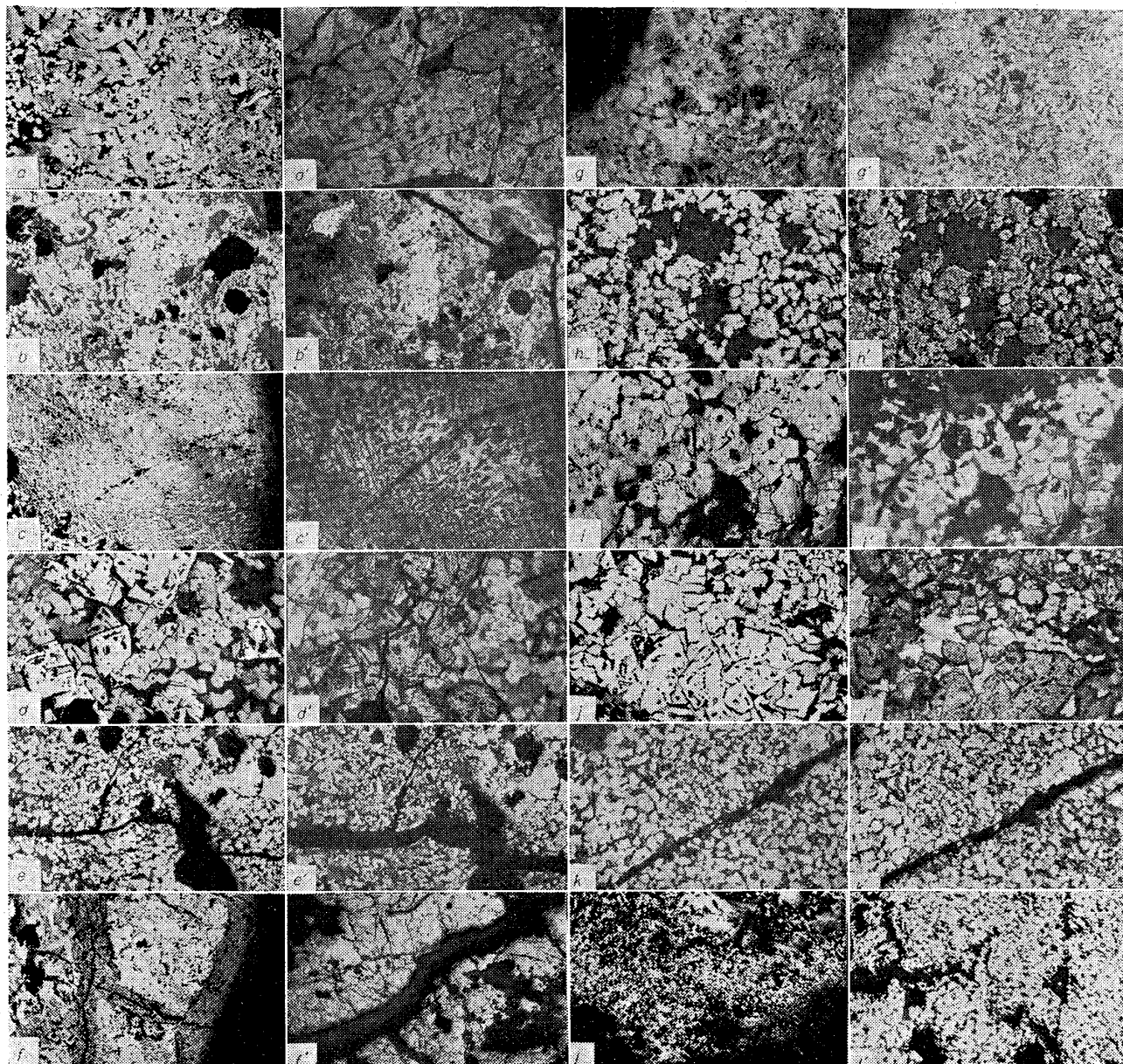
スラグ結合部分 (Photo. 1-b, h) でのクラックの発達是不規則であるが、大気孔を中心にマグネタイト組織内に存在するヘマタイト fragment の劈開を通つて発達している。

マグネタイトとヘマタイトの intergrowth もしくは interstitial 組織 (Photo. 1-c, i) では還元されやすいヘマタイトの Elongation にクラックが発達しマグネタイト化しており、ヘマタイト連晶内の $\{0001\}$ trace の弱線⁹⁾ の存在が推定される。

Rhombohedral 自形ヘマタイト粒子は Harbord et al.⁹⁾ がのべているような melt から結晶時に生じたシリケートの thin film や小気孔がみられる (Photo. 1-d, j)。還元されるとこれらヘマタイト内部の不均一構造から生ずるクラックの他に、カルシウムフェライトや他形マグネタイトなどの matrix 部分に生じたクラックが粒内に伝播したものがみられる (Photo. 1-d', j')。

これらの組織内に生じたクラックはいずれも CO ガスによる析出炭素量が増大する以前に生じており、Paragenetical にはクラック形成のほうが炭素析出より先行している。

焼結鉍製造時、主として冷却時に生じたと思われるクラック (Photo. 1-e, k) は還元進行とともに拡大、複



a), g) Aggregate of calcium ferrite. b), h) Aggregate of slag and magnetite with fragments of hematite.
 c), i) Intergrowth or interstitial texture of hematite. d), j) Rhombohedral crystals of hematite.
 e), k) Primary crack. a') b') c') d') e') 500°C, 10min, CO reduction. g') h') i') j') k') 500°C
 20min, H₂ reduction. f) 500°C, 120min, CO reduction. f') 500°C, 180min, CO reduction.
 e) 900°C, 180min, CO reduction. e') 1000°C, 120min, CO reduction.

Photo. 1. Appearance of crack on microstructure of sinter during reduction. $\times 100(3/7)$

雑になり周囲をマグネタイト化，ヴィスタイト化して (Photo. 1-e', k', f'), 500°C で 180 min 還元されるとクラックから崩壊しはじめる (Photo. 1-f').

しかし H₂ ガス還元や高温での CO ガス還元によりメタリゼーションがかなり進行した場合には，逆に一たん生じたクラックや気孔も，再焼結組織の出現により消滅してくる (Photo. 1-l').

GRUNER¹⁰⁾ の計算によればヘマタイトからマグネタイトへ還元される際の理論容積減少率は 4.9% であるが，上述したごとく焼結鉄還元の際には，クラックや気孔の形成，脈石鉱物の膨張，変態などにより Void space が生じ見掛上の体積は膨張している。

Brill-EDWARDS et ali.¹¹⁾ が polycrystalline ヘマタイト

を H₂ ガス還元した際の測定結果によると見掛の体積膨張率はヘマタイト→マグネタイト還元の場合，525°C で 25.6%，825°C で 16.2%，1072°C で 25.4% であり，ヘマタイト→ヴィスタイト還元の場合，825°C で 18.0%，975°C で 23.9%，1075°C で 27.1% であり，還元の際のクラックの形成は 700°C 以下ではマグネタイト粒内に，700°C 以上ではヘマタイト粒内に生じやすく，その fracture stress は 1.7~2.9 kg/cm² と報告している。松下ら¹²⁾ はマグネタイト単結晶の還元時のクラックについて研究し，マグネタイト {111} 面内のクラックの生成を明らかにし，相変態による歪応力の集中を推定している。また BAUKLOH¹³⁾ は石英，銅，ステンレス毛細管中に Fe₂O₃ を入れ，500°C での炭素析出について実

験した結果、析出カーボンによる破壊応力は 1.7 t/cm^2 と報告している。これら低温域での還元の際に生じた析出炭素を調べてみるとわずかに黒鉛化しており、その終端部が Whisker になつているものもある。

以上の実験結果から、焼結鉱の CO ガスによる低温域での還元粉化は主として炭素析出作用によるものであり、還元初期に生ずるクラックや気孔はその粉化を助長しているものと思われる。

4. 結 言

焼結鉱の還元粉化について調査し次の結論を得た。

(1) 焼結鉱塩基度 (CaO/SiO_2) の影響は明確ではなく、成品焼結鉱の $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (%) の低いものほど CO ガスによる還元粉化がはげしい。

(2) 焼結鉱は還元初期にクラックを生ずる。その際 idiomorphic 組織ではマグネタイトやヘマタイトの晶劈と関係があるが、allotriomorphic 組織や matrix 部分では明確でない。

(3) 昇温還元における還元粉化率は炭素析出域での還元時間が長いものほど大きい。

(4) CO ガスによる還元粉化は低温域ではげしいが、金属鉄の生成量が増すにつれて、一旦発生したクラックは消滅して粉化率は減少する。

(5) CO ガスによる還元粉化は主として炭素析出作用によるものであり、還元初期に生ずるクラックや気孔は粉化作用を助長している。

文 献

- 1) 安藤, 樋谷, 原田: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1756
- 2) 岩村, 佐々木, 長井, 安藤, 梅垣, 樋谷: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1758
- 3) 光井, 浅井, 和才: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1577
- 4) 児玉, 重見, 斧, 堀尾: 鉄と鋼, 51 (1965) 12, p. 2203
- 5) 八幡製鉄: 学振 54 委員会 65 会議資料, No. 951 (1965)
- 6) L. BOGDANDY & R. WARTIMANN: Arch.Eisenhüttenw., 36 (1965) 3, p. 223
- 7) M. HANSEN: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 3, p. 152
- 8) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 584
- 9) N. H. HARBORD & D. C. GOLDBERG: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1965) 4, p. 356
- 10) J. W. GRUNER: Economic Geology, (1926) 21, p. 375
- 11) H. BRILL-EDWARDS, B. L. DANIELL & R. L. SAMUEL: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1965) 4, p. 361
- 12) 松下, 他: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1344
- 13) R. BAUKLOH: Stall u. Eisen, 27 (1956) 2, p. 95

(討-4) 焼結鉱の成分と還元粉化との関係

八幡製鉄, 技術研究所

工博○小菅 高・工博 児玉惟孝・堀尾竹弘
Influence of Chemical Composition upon the Degradation of Sinter in the Course of Reducton.

Dr. Takashi KOSUGE, Dr. Koretaka KODAMA and Takehiro HORIO.

1. 緒 言

当社戸畑工場で、昭和 38 年 12 月にいずれの高炉も全般的に装入物下降の異常をきたし、風圧が上昇し、圧力制限回数の増加、炉頂温度の上昇をみた。その際、同年 11 月に使用した原料と 12 月に使用した原料を比較したところ、焼結鉱以外の原料には大きな差は認められなかった。焼結鉱は原料配合がかなり異なり、 SiO_2 の低下 (約 0.5%)、コークス配合量の低下 (約 0.2%)、焼結鉱中の FeO の低下 (約 2%) がみられた。しかし、焼結鉱のシャッター強度は差がなかった。それで、この原因について検討することとした。

2. 試験結果

2.1 試験方法

焼結鉱の強度に差はないので炉内反応に他の因子が影響しているのではないかと考え、まずカーボン析出反応におよぼす影響を比較した。

試験装置は上端 30 mm ϕ 、下端 50 mm ϕ 、高さ 503 mm のスタック状の円筒管の中央部の均熱帯に高さ 100 mm の試料層を設けた電気加熱炉を用いた。この装置に 5~3 mm の粒度に調整された試料を装入し、 400°C に保ち、下端より 5 l/min の割合でガスを通しつつ、ガス圧の変化を測定した。その結果を Fig. 1 に示した。

図の No. 1 は 11 月、No. 2 は 12 月の試料である。図にみるごとく、No. 2 は No. 1 に比較して圧力の上昇が早い。すなわち、カーボンが析出しやすい。この現象をさらに確かめるために学振還元装置を使用して試料の粒度を $20 \pm 1 \text{ mm}$ に調整し、 400°C で 3hr 還元し、カーボン析出反応について検討した。その結果は Table 1 に示した。

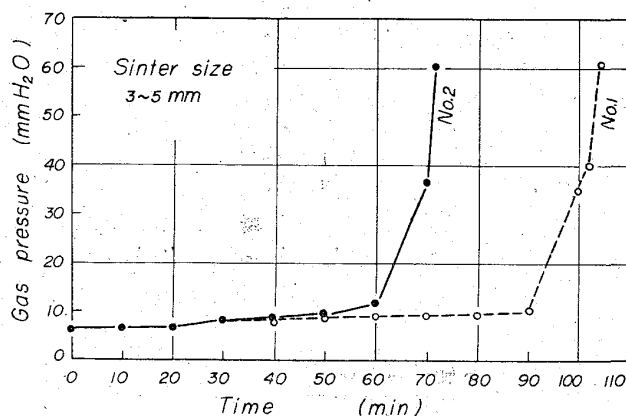


Fig. 1. Change of gas pressure during reduction at 400°C .