

験した結果、析出カーボンによる破壊応力は  $1.7 \text{ t/cm}^2$  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 ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) 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, 榎谷, 原田: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1756
- 2) 岩村, 佐々木, 長井, 安藤, 梅垣, 榎谷: 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. GOLDBRING: 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 Reduction.

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一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、 $\text{SiO}_2$  の低下 (約 0.5%)、コークス配合量の低下 (約 0.2%)、焼結鉱中の  $\text{FeO}$  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  $\phi$ 、下端 50 mm  $\phi$ 、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 の粒度に調製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  $20 \pm 1 \text{ mm}$  に調製し、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。

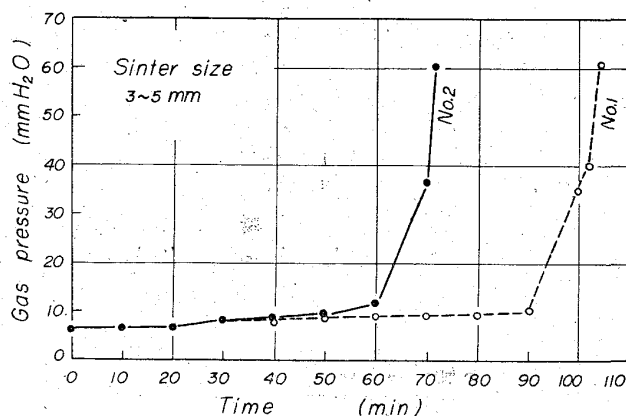


Fig. 1. Change of gas pressure during reduction at 400°C.

Table 1. Degradation test with Gakushin's reducing apparatus (400°C×3 hr).

Sample No.		1		2	
Repeat of test		1st	2nd	1st	2nd
Chemical composition of sinter	T. Fe (%)	58.93	76.1	59.38	7.1
	FeO (%)	12.76	15.9	10.70	36.3
Size distribution after reduction(%)	>12 mm	91.2	76.1	0	7.1
	12~6 mm	6.9	15.9	17.7	36.3
	<6 mm	1.9	8.0	82.3	56.6
Mean size after reduction (mm)		18.06	15.77	3.33	5.76
Deposited carbon (g/sample 20 g)		0.63	24.3	14.68	3.94

Table 2. Results of degradation test.

Sample No.	1	2
Mean size before reduction (mm)	13	13
Mean size after reduction (mm)	6.32	2.40
Reducing temperature (°C)	400	400
Reducing time (hr)	3	3

No. 2 試料が No. 1 に比較してカーボン析出量はたしかに多いことを確認した。しかし、それと同時に No. 2 試料が非常に小さく破砕していることがわかった。この現象より考えると、No. 2 焼結鉱使用による通気抵抗の上昇は、カーボン析出だけではなく破砕が大きく影響している。ただ、ここで問題になるのはこの試験装置は充填塔の高さが 100 mm で比較的試料の量が多いため、CO 分解の発熱により局部的に温度分布が不均一になることである。これを電気炉の電流のコントロールでは十分に防止できず、したがって一定温度の保持がむずかしい。

そこで、次に横型の小型試験装置を使用して実験を進めた。装置は内径 24 mm  $\phi$  の石英反応管を有する電気炉で均熱部に試料を入れた磁製ボートを挿入して加熱した。

実験条件は次の通りである。

ガス成分 CO 30%, N<sub>2</sub> 70%  
 ガス流量 1 l/min  
 試料粒度 13 $\pm$ 1 mm  
 試料数 5 コ (約 20 g)

この装置を使用して試験した結果は Table 2 に示した。

No. 2 試料の破砕の傾向は前と同じで、この時は温度も一定に保持できた。以上で No. 2 試料が No. 1 試料に比較して落下強度に差がなくても低温度の還元過程に差のあることがわかった。

破砕の生ずる範囲は 400~600°C である。破砕しやすいさを比較する数値としては 400°C で 3 hr 還元した後の粒度を採用することが検出能力の点でもっともすぐれていた。それで以後の試験はすべてこの検出方法を採用す

ることとした。

2.2 原料中の FeO と焼結過程中に生成する FeO が還元粉化性におよぼす影響

原料中に最初からあつた FeO と焼結過程中に生成した FeO が還元粉化性におよぼす影響を知るために、赤鉄鉱、磁鉄鉱のそれぞれを多量に使用して 250 kg 試験鍋で製造した焼結鉱について試験した。その結果は Fig. 2 に示した。

図に示したごとく、FeO の多い磁鉄鉱を主原料としたものも、FeO の少ない赤鉄鉱を主原料としたものも、ともに FeO が多くなるほど破砕しにくい。また焼結鉱中の FeO は同じでも磁鉄鉱系のほうが破砕しにくい。すなわち、原料中に入っている FeO の方が焼結過程でできる FeO より効果は大きい。

2.3 焼結鉱の FeO, CaO+SiO<sub>2</sub>, CaO/SiO<sub>2</sub> と還元粉化との関係

焼結原料には篩下インドを 20%, マテイ, テキサダ

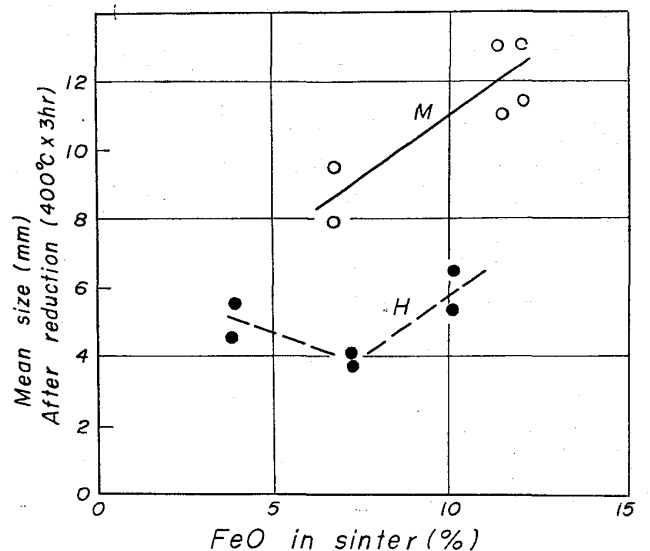
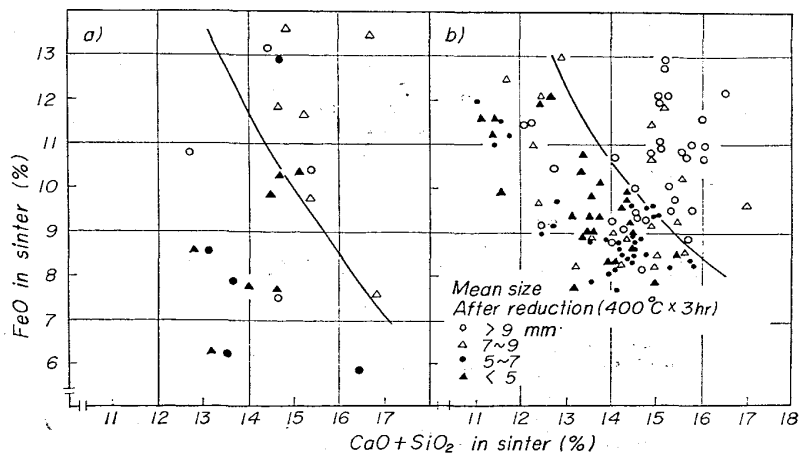


Fig. 2. Relation between FeO content in sinter and degradation.



a) 250kg experimental sintering pan.  
 b) Commercial DL sintering plant at Tobata Works.

Fig. 3. Relation between CaO+SiO<sub>2</sub>, FeO in sinter and degradation.

(磁) 80% の割合で配合し、これに水滓を 2~8% 加えて、また粉コークスの配合を若干変えて当室の試験鍋で焼鉄し、FeO, CaO+SiO<sub>2</sub> 間の関係を Fig. 3(a) にあげた。

高炉の操業実績と粉化との関係をもてみると、還元後の平均粒度は 7 mm 以上あればさしつかえないようである。それで 7 mm 以上の粒度になる条件を求めると Fig. 3(a) の直線より上の部分となる。

この関係を戸畑 DL 工場製の焼結鉄について検討すると Fig. 3(b) のようになる。傾向は試験鍋の場合と同じである。

以上の CaO+SiO<sub>2</sub> は主として水滓の添加量で調節した。これを水滓を添加しないで鉄石の種類と添加石灰の量で調節した試験も実施した。その結果、傾向は Fig. 3(a) (b) と同じであつた。

次に焼結鉄中の CaO/SiO<sub>2</sub> と FeO と還元粉化性と

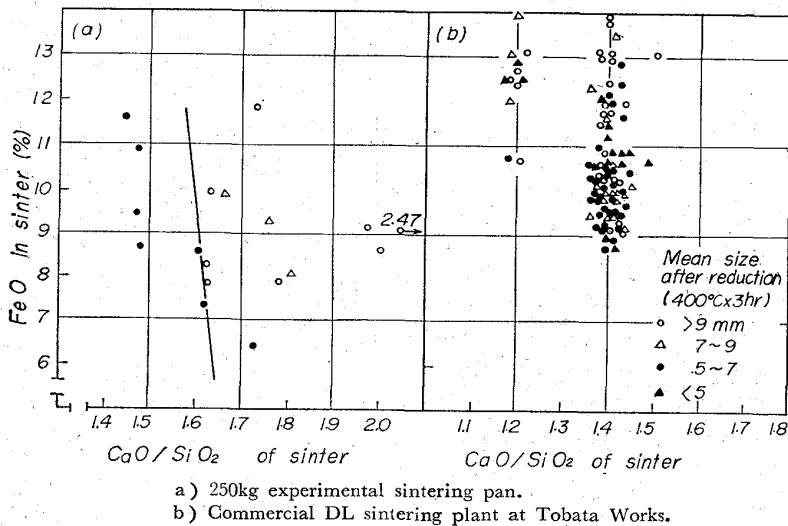


Fig. 4. Relation between CaO/SiO<sub>2</sub>, FeO in sinter and degradation.

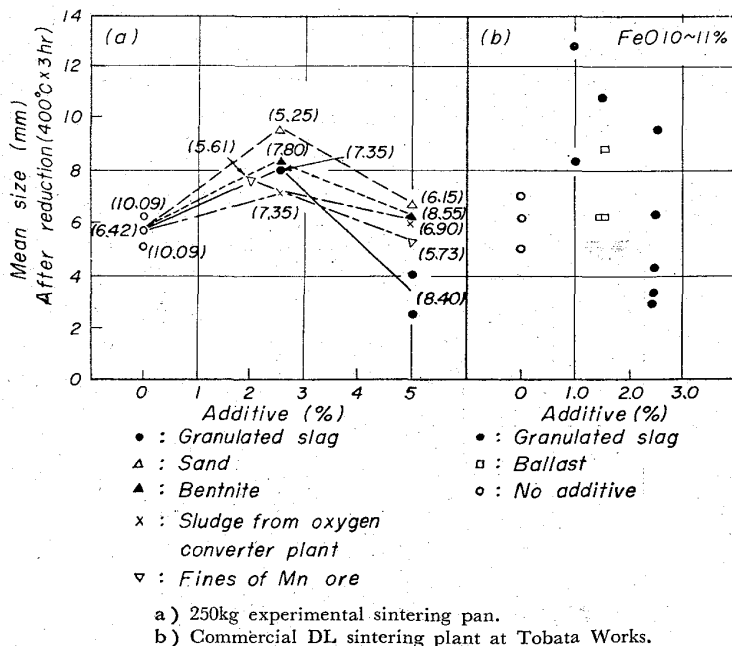


Fig. 5. Effect of additive on degradation of sinter.

の関係は Fig. 4 (a), (b) に示した。試験鍋の場合は CaO/SiO<sub>2</sub> があまり低いとよくないようであるが、戸畑 DL ではあまり CaO/SiO<sub>2</sub> の影響はみとめられない。

2.4 添加剤が還元粉化性におよぼす影響

CaO+SiO<sub>2</sub> 量、すなわちスラグ生成量が還元粉化に大きく影響することがわかつた。そこで添加剤について検討してみた。添加剤としては水滓、川砂、転炉スラッジ、ベントナイト、Mn 鉄をそれぞれ 2.5%, 5% 添加し、還元粉化性を測定した。250 kg 試験鍋を使用して試験した結果は Fig. 5 (a) に示した。いずれの添加剤も傾向的には大差なく、2.5% 添加がよく、それ以上 5% 添加すると逆に不良となる。すなわち添加量には適正值が存在する。戸畑 DL 工場でも水滓、バラス、砂を混じて試験した。水滓、バラスの影響は Fig. 5 (b) に示した。これを見ると添加量にはやはり適正值があり、その量は 1% 前後のようである。ただ、この場合には砂が非常に悪影響をもたらす、この点試験鍋と異なつた。この原因は明白でないが、溶解難さなどが影響しているのではあるまいか。

2.5 落下強度と還元粉化との関係

焼結鉄の常温強度を示す指数として一般に使用されている落下強度と、還元粉化との関係を前記試験に使用した戸畑 DL 焼結鉄について調べた。

その結果、両者の間にはほとんど関係がない。現在使用されている程度の強度を有する焼結鉄では落下強度から還元粉化性を推定することは困難である。

3. 考 察

還元粉化がいかなる機構で起きるかということは、これまであまり研究されていない。八木ら<sup>1)</sup>の研究によれば、450°C で還元した試料の組織は結晶粒間の割れが非常に多いことが認められている。原因追求の 1 手段として CO による還元粉化の著しい前記 No. 2 試料を、400°C, 500°C において H<sub>2</sub> 90%, N<sub>2</sub> 10% のガスで 7 hr 還元してみた。その結果、還元率はそれぞれ 16%, 34% と還元され、試料にある程度のクラックは入るが粉化するまでにはいたらない。すなわち、H<sub>2</sub> の粉化に対する影響は CO よりずつと小さい、次に CO 30%, N<sub>2</sub> 70% で 400°C で還元した前記各試料について還元率と粉化との関係を調べた。その結果は Fig. 6 (a), (b) に示した。

CO の場合は H<sub>2</sub> とは状況が異なり、試料は粉化し、かつ、いずれも還元率が大きいほど粉化は大きくその関係は直線的である。

また、図中各点を CaO+SiO<sub>2</sub> 量で層別したが、この図から明らかなようにスラグ量の増加と FeO の上昇によつて還元粉化を防止しているにもかかわらず無差別に同一の傾向を示す。このことから、これらの粉化防止対策はいずれも 400°C における被還元性を低下せしめることにより、その目的を達成すると推定される。

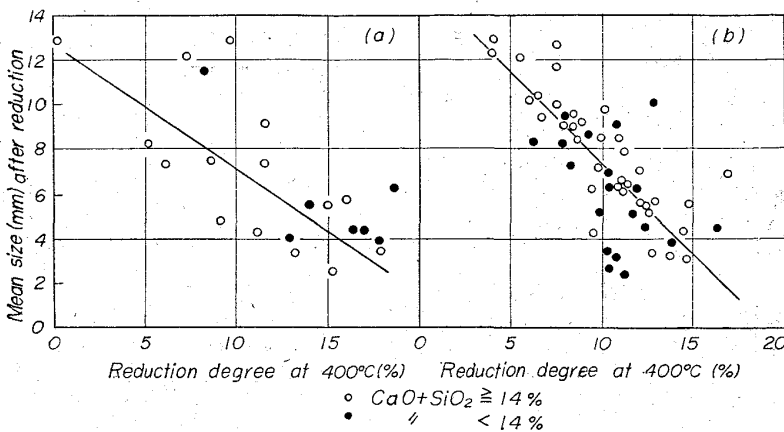


Fig. 6. Relation between reduction degree at 400°C and degradation of sinter.  
 a) 250kg experimental sintering pan.  
 b) Commercial DL sintering plant at Tobata Works.

4. 結 言

- (1) 焼結鉱は 400~600°C の範囲で CO ガスによつて還元すると崩壊しやすい。
- (2) 還元後の平均粒度を 7 mm 以上にするには FeO およびスラグ量に限界線が存在する。その値はおよそ次の通りである。

FeO 12%	CaO+SiO <sub>2</sub> 13.5%
" 11"	" 14.5"
" 10"	" 15.5"

- (3) 還元粉化におよぼす塩基度の影響はスラグ量に比較して小さい。
- (4) 還元粉化と被還元性は密接な関係があり、FeO の上昇、CaO+SiO<sub>2</sub> の増加により還元粉化が防止できるのは低温 (400~600°C) における被還元性を低下するためであると思われる。

文 献

1) 八木, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 271

(討-5) 焼結鉱の還元時における粉化機構について

八幡製鉄, 技術研究所

工博○小菅 高・工博 石光章利  
菅原 欣一・佐藤 勝彦

Mechanism of Degradation of Sinter in the Course of Reduction.

Dr. Takashi KOSUGE, Dr. Akitoshi ISHIMITSU,  
Kin-ichi SUGAHARA and Katsuhiko SATOH.

1. 結 言

焼結鉱を還元する際、ある種のものには低温域において著しい粉化現象を示し、溶鉱炉操業の障害となるおそれのあることが指摘されている。この現象に関しては従来から種々の検討が重ねられ<sup>1)~5)</sup>、化学性状との関係についてはかなりの点まで解明されてきているが、機構については現在までのところ明確にはされていない。著しい

粉化現象を起こす焼結鉱も常温では特異な点が認められず、したがつてこのような還元粉化機構を解明することは、常温性状と熱間性状との関連を明らかにする上にも重要であり、さらに焼結鉱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。本報ではこのような観点から CO ガスによる還元時に焼結鉱中に現われる組織変化を観察し、粉化に到るクラックの挙動を調査するとともに、この粉化を引き起こす鉱物相を検討して、還元粉化に対する考察を行なつた。

2. 実験装置および方法

2.1 還元時の組織変化

還元は管状電気炉を使用して行なつた。還元条件は次の通りである。

還元ガス組成	30% CO-70% N <sub>2</sub>
還元ガス流量	500 cc/min
還元温度	表面層観察 400°C 内部観察 400°C, 500°C, 700°C, 800°C

表面層の観察を行なう場合は、試料を 30 min 還元したのち、N<sub>2</sub> ガス中で常温まで冷却し、炉外に取り出して検鏡する。その後、さらに炉内で N<sub>2</sub> ガスを通しながら 400°C まで昇温した後、還元を行なうという方法を取つた。内部組織観察の場合は、還元終了後 N<sub>2</sub> ガスで常温まで冷却し、樹脂に埋込んでから研磨した。

2.2 熱処理の影響

試料の熱処理を行なうためには高温を必要とするのでタンマン炉を用いた。処理条件は次の通りである。

最高処理温度	1400°C, 1000°C
炉外取出温度	1000°C, 700°C, 500°C 常温
冷却雰囲気	N <sub>2</sub> , Air

以上の各条件で処理した焼結鉱の還元粉化性を次のような試験で検討した。この場合にも管状電気炉を使用した。

還元温度	400°C
還元ガス成分	30% CO-70% N <sub>2</sub>
還元ガス流量	500 cc/min
還元時間	180 min
試料粒度	13±1 mm
試料量	3 g

還元粉化性は試験後試料の平均粒度で表示することとした。試料はいずれの場合も戸畑 DL 焼結工場昭和 38 年 12 月製造の焼結鉱を使用した。

3. 実験結果

3.1 還元時の組織変化

3.1.1 表面層組織

実験結果を Photo. 1 に示す。これは石灰焼結鉱に特有なカルシウム・フェライトが豊富に現われ、酸化鉄鉱物粒子を結合させている部分である。その他にスラグも散在している、このような組織は従来から研究の対象となり、特にライムを固溶したカルシフェラス・マグネタイトは通常のマグネタイトに比して還元速度が早くなることが報告されている。本実験においても 30 min 還元の場合に表面がおかされ、明らかに還元を受けた様子の