

図 2. Effect of raw material on relation between shatter index and strength after 550°C reducing test.

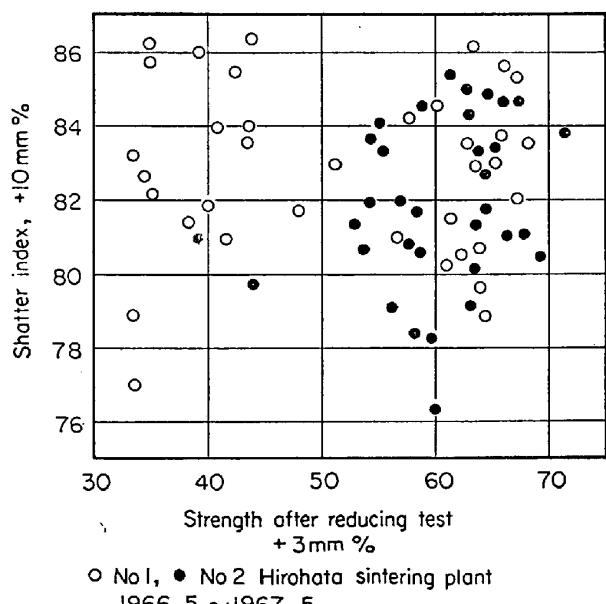


図 3. Relation between strength after 550°C reducing test and shatter index.

よくないのに還元粉化性は非常にすぐれています。また逆に常温強度が高い場合、増産するので熱履歴が不十分となり、還元粉化性が悪いといった例もしばしばあります。広畑焼結工場における S. 41年5月~42年5月の1年間にわたる調査でも図3のように常温強度と還元粉化性の相関は認められなかつた。

(2) 方法(2)では1回の試験に要する時間は約80minであり、1日4~5回の測定が可能なので、現場管理的な使用目的にも一応合致すると考えている。代用値としては、原料の種類と配合比にあまり変動がない場合およびスラグ成分が多量に含まれている場合などでは化学組成だけである程度代用できると思われる。

講演：ペレットおよび焼結鉱の荷重還元過程における性状の変化について*

神戸中研 国井和扶・前川昌大
平野成彬・桑野恵二

【質問】八幡東研 近藤 真一

(1) ペレット-Bおよび-Cの荷重還元性状の差違について

供試ペレット-Bおよび-Cの特性値のちがいで眼につくのは、塩基度(BがCよりやや高い)およびスラグ成分量(Cのほうがかなり多い)の2点で、その結果スラグボンドの発達したCのほうが圧潰強度は高くなっていると思われる。荷重還元時にCのほうがより大きな収縮およびガス圧力損失を示す理由として、スラグ量の差が考えられるが、この現象は崩壊粉化に起因するのか、それとも塑性変形によるのか、どう考えておられるか。

また荷重還元性状にスラグ量あるいは成分が大きく影響するとすれば、スラグ結合ペレットにおけるスラグの限界量、成分につきご意見をうかがいたい。

(2) 粉化収縮について

800~900°C付近での収縮は装入物の粉化に起因するとされているが、焼結鉱の還元粉化はもとと初期の還元段階で起こるとされており、この場合の粉化の機構とは異なるものと思われる。本実験結果でもウスタイト領域において強度が著しく低下することが指摘されているが、私どもの成形試料を用いた実験でもウスタイトまで還元した段階で負荷すると、クラックがはいりやすい傾向を認めている。強度劣化の原因についてどうお考えか。

この強度劣化の機構について検討することはきわめて重要であり、またウスタイト領域における熱間強度の測定方法を確立することは鉄鉱石類の高温還元性状をあらわす指標を得るために必要なことと考えている。

(3) 塑性変形について

塑性変形は金属鉄に基づくとされているが、この実験のように昇温速度が遅い場合にはFeの効果との効果とを分離することは困難ではないかと思う。私どもの実験で、ウスタイトまで還元したものはマグネタイト段階のものに比べ、1100°Cで塑性変形速度が約10倍となり見かけ粘度が一桁下がる結果を得ており、ウスタイト段階でも塑性変形はかなり顕著であると考える。

(4) 還元試料の鉱物組成について

ペレットの $\text{CaO}\cdot\text{FeO}$ が還元されて $\text{CaO}\cdot2\text{FeO}$ になるとのことであるが、J. O. Edström¹⁾吉井²⁾らによれば、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ は還元過程で CaO の富化した相として $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ を析出しながら $\rightarrow \text{CWF} \rightarrow \text{CW}_3\text{F}$ とFeの富化した方向に還元が進み、 CaO を固溶するウスタイトを経てFeとなり、一方還元過程で析出した $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ は最後に一段階でFeと $\text{CaO}(\text{FeO})$ をわずかに固溶になるとされている。このペレットの場合は $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ に接して酸化鉄が存在するので、 CaO の富化した相としての $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ の析出ではなく酸化鉄との固体反応をしながら、上記のFeの富化の方向の反応が進行する

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表
鉄と鋼: 54 (1968) 3, S 283~286

と考えられる。

ウスタイトの格子定数は結合酸素量、換言すれば雰囲気の酸素ポテンシャルにより変化するため、格子定数により CaO 固溶量を一義的に定めることはできないと EDSTRÖM らも指摘しており、また 1000°C で Fe と平衡するウスタイト中の CaO の溶解度は約 6 mol% であるとしている。いずれにしても $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$ は生成しないのではないかと考える。

焼結鉱について、カルシウムフェライトはどのような変化過程をたどつて還元が進行するかご教示いただきたい。

文 献

- 1) J. D. EDSTRÖM: *Jernkontorets Annaler*, 142 (1958), p. 401~466
- 2) 吉井, 高沢: 日本鉄鋼協会第74回講演大会(1967)【回答】

(1) 正常なペレット(B)と異常なペレット(C)(D)の荷重還元試験結果の著しい相違点は充填層のガス圧力損失値であり、ペレット(B)では 1100°C で約 10 mmAq であるのに対して、ペレット(C)(D)では 350~1000 mmAq であった。試験後の各ペレットの性状をみると、写真 1(a)(b)(c)に示すごとく、(B)は崩壊粉化のみで 1100°C においても軟化融着はほとんど認められない。他方(C)(D)は崩壊粉化のみでなく、著しく軟化融着しており、通気性の低下を示している。著しい融着現象の原因是ペレットのスラグ成分の溶融点およびスラグ量であると考える。すなわち上記 3 種のペレットの CaO , Al_2O_3 , SiO_2 3 成分を RANKIN の $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の溶融点を示すダイヤグラム上にプロットした図 4 から明らかなるごとく、最も融着の激しい(D)のスラグの m.p. は約 1300°C (共晶点 1155°C に近い) であり、(C)は約 1370°C (共晶点 1310°C に近い) であり、また融着していない(B)は約 1500°C であった。

以上のごとくスラグ結合ペレットにおいてはスラグの

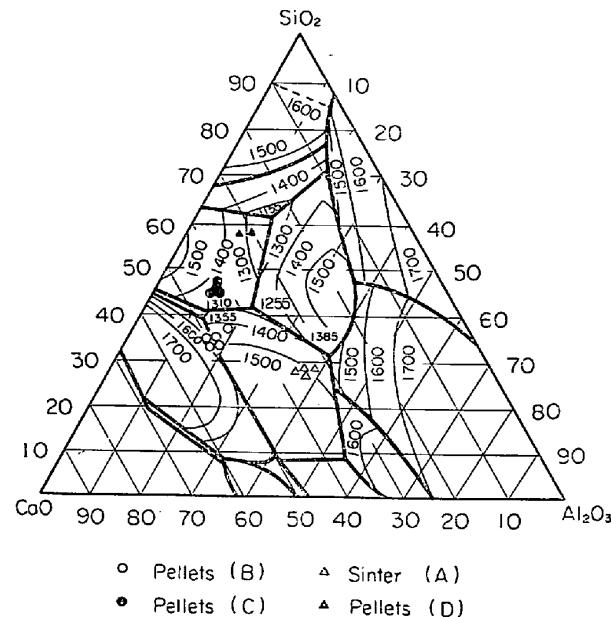


図 4 Slag composition of several pellets and sinter plotted in Rankin's diagram.

溶融点は荷重還元性状に重要な影響を及ぼすものと考えられるので、ペレット製造時にはスラグ組成を考慮する必要がある。スラグ量に関しては、その溶融点と関連して考慮すべきであろう。

(2) 焼結鉱の荷重還元実験において、昇温速度が小さい場合(例 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)には $400\sim700^{\circ}\text{C}$ の間で還元粉化による充填層の急激な収縮が生ずるが、本実験のように昇温速度を 800°C まで $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ と大きくした場合には還元粉化温度を比較的短い時間で過ぎるので $400\sim700^{\circ}\text{C}$ での粉化は生じない。本実験で認められた $800\sim950^{\circ}\text{C}$ で生ずる粉化は還元粉化ではなくウスタイト生成に伴う焼結鉱の強度低下によるもので、接触点において荷重を支えることができず崩壊することによつ

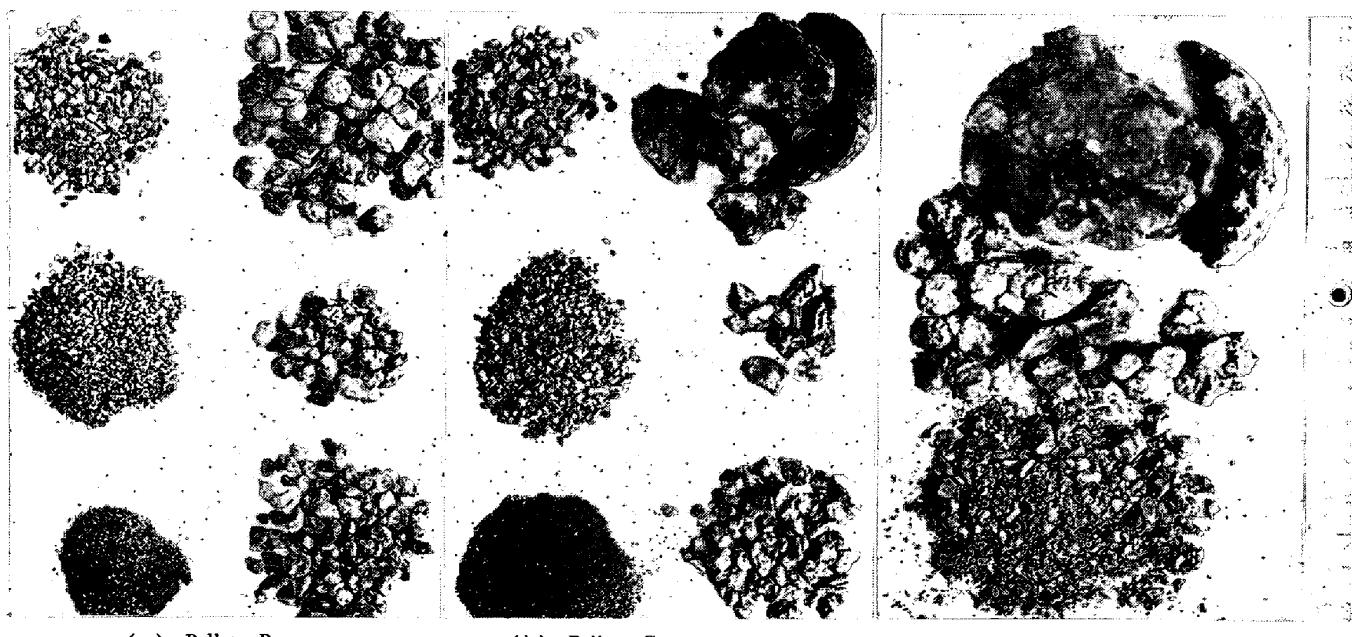
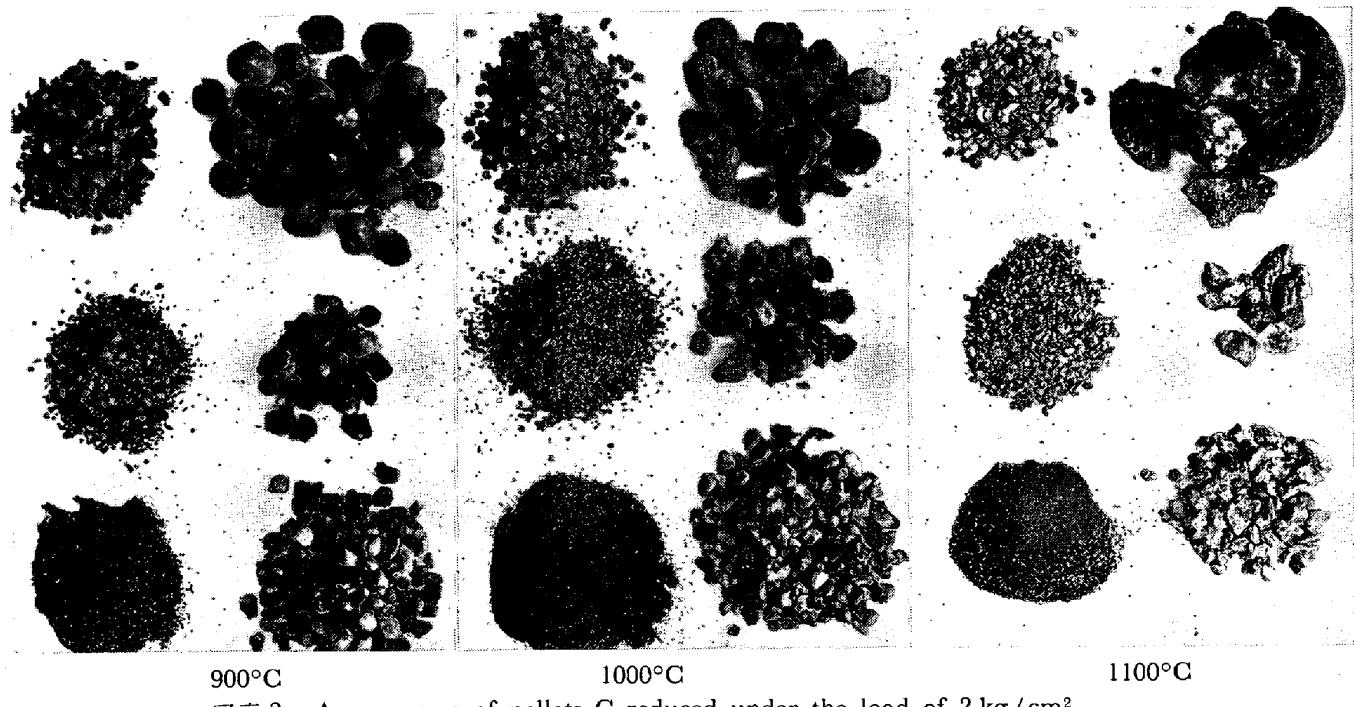


写真 1 Appearances of several pellets reduced until 1100°C under the load of $2\text{ kg}/\text{cm}^2$.

写真2 Appearances of pellets C reduced under the load of $2 \text{ kg}/\text{cm}^2$.

て生ずるものと考えられる。

(3) ペレットの荷重還元過程における変形はペレット内に存在する気孔壁を構成している金属鉄のみでなく FeO , スラグ組成のそのときの温度に相応する可塑性により気孔壁が融着していくことによると考えられる。本実験の範囲ではいずれの成分が塑性変形に最も大きい影響をおよぼしているかは明確でない。本実験では 1100°C においては金属鉄は約70%, FeO は15%となつており、 $1000^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ での塑性変形は気孔の多い金属鉄およびスラグ組成の影響が大きいと考える。

(4) 800°C まで荷重還元した自溶性ペレット(B)を溶解処理せず粉末X線回折を行なつたところ、面間隔 $d = 2.578\text{\AA}, 2.238\text{\AA}, 1.583\text{\AA}, 1.351\text{\AA}$ の回折線を得た。ASTMカードには $\text{CaO}\cdot2\text{FeO}$ のデータとして $d = 2.594\text{\AA}, 2.243\text{\AA}, 1.589\text{\AA}, 1.354\text{\AA}$ が示されている。 $\text{CaO}\cdot2\text{FeO}$ の生成機構については詳細は不明である。

【質問】富士本社 理博 池野輝夫

(1) 図1(a)*で、ペレットは 950°C 、焼結鉱は 800°C で収縮を開始し、それぞれ同一温度でガス圧が上昇しているが、これらの温度、圧力上昇、収縮曲線の再現性はどのようなものであるか説明していただきたい。

(2) 図1(b)*で、ガス圧の異常上昇はスウェーリングと荷重軟化の両者による影響と考えられるが、この図ではスウェーリングと荷重軟化がほとんど同時に発生したように見られるが、両者の関係についてご説明いただきたい。

(3) この実験結果より、高炉に使用する場合、収縮率、ガス圧上昇はどれくらいまでなら許容できると考えられるか。

【回答】

(1) 焼結鉱ペレット共に試料の粒度をそろえて試験すればよい再現性が得られる。

(2) ペレットB, C, Dについて $900^\circ\text{C} \times 1\text{hr}$, $\text{Co } 30\% + 70\% \text{ N}_2$ の条件下でふくれ指数を測定した。その結果ペレットBは11.0%, Cは11.2%, Dは31.1%であつた。しかし実際の荷重還元試験では 1100°C まで加熱されるので、 900°C でのふくれ指数のみでは判断できず、 1100°C までのスウェーリングを調べる必要がある。ところで棚吊りを起こしたペレットCを荷重還元過程の $900^\circ\text{C}, 1000^\circ\text{C}, 1100^\circ\text{C}$ でとり出して外観を調べると写真2のごとくであつた。写真2によると 1000°C でかなり粉化、破壊しているが、これはスウェーリングのあと粉化したのかは不明である。ペレットの形状を保つている試料についてみると、スウェーリングの程度は著しくはない。

ガス圧力損失の異常上昇の原因としては、スウェーリング軟化融着、粉化などが考えられるが、今回の実験ではおもに 1100°C における軟化融着によるものと考えられる。

(3) ペレット配合率約60%の高炉(内容積 1845m^3)におけるスリップ回数とそのときに使用したペレットの荷重還元試験におけるガス圧力上昇との関係を調べた結果を考慮すると、 1100°C のガス圧力損失 1200mmAq までは許容されると考えられる。ただし、熱割れ鉄鉱石を配合する場合は許容値は小さくなる。(図5)

【質問】住金中研 吉永 真弓

(1) 自溶性ペレットの還元組織として $\text{CaO}\cdot2\text{FeO}$ の存在を認めていたが、その同定の基礎データをご教示願いたい。またEDSTROMによると $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ はその還元過程において、まず三元系のカルシウム、フェライトと $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ とに分解するとされているが、これらの存在は認められなかつたか。

(2) 荷重還元試験結果の現場操業への適用に関し、高炉で棚吊りを起こした試料のガス圧上昇がのべられているが逆に本試験でガス圧が上昇したような原料に対しても

* 鉄と鋼: 54 (1968) 3, S 284

装入前にどのような操作を取られているのか。

【回答】

(1) $\text{CaO} \cdot 2\text{FeO}$ は ASTM カードにより同定した。
(Ca -iron oxide) 三元系カルシウムフェライト, $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は認められなかつた。

(2) ペレットの荷重還元時の 1100°C におけるガス圧力損失値と高炉におけるスリップ回数との関係を調べた結果、同時に装入する鉄鉱石の粉化性を考慮すると、相関性が認められた(図5)。 1100°C で 200 mmAq 以上のガス圧力損失を生ずる原料は多量配合した場合、棚吊りスリップの原因となると考えられる。

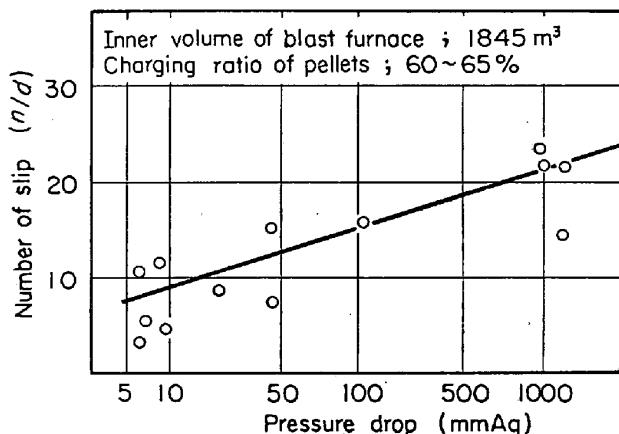


図5. Relationships between pressure drop and number of slip per day in the blast furnace.

講演：小型シャフト炉における焼結鉱、ペレットの高温性状*

工博 中谷 文忠・工博 渡辺正次郎
住友中研 理博 吉永 真弓・中村 文夫

【意見】 神鋼中研 国井 和扶

ペレットの高温性状に関する最も重要な問題の1つは高炉で棚吊りを起こすような異常なペレットと正常なペレットの諸性質の相違点を知ることである。今回、正常ならびに異常ペレットについて荷重還元過程における性状の変化を調べた。実験結果を図1, 図2(以上前刷論文**) および図4に示す。これらの実験結果から次の事柄が明らかにされた。

(1) 強度：まず還元前の圧潰強度は正常ペレットは 170 kg/p 、異常ペレットは $200 \sim 270 \text{ kg/p}$ であり、後者のほうが高く、焼成上の問題は特にないと考えられる。次に還元後の圧潰強度は、正常ペレットでは最低 20 kg/p 、異常ペレットでは最低 40 kg/p であり、また還元後の回転強度については、正常ペレットは 800°C で低下するが、異常ペレットは各温度で、98%以上を保っている。

(2) ふくれ指数：正常ペレットは 11.0% 、異常ペレットCは 11.2% 、異常ペレットDは 31.1% であつた。

この結果によると、高炉で棚吊りを起こしたペレットCの異常性の原因は膨張以外にあると考えられる。

(3) ガス圧力損失：正常ペレットの場合は、 1100°C において約 10 mmAq であつたのに対して、異常ペレットの場合は $350 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ $mm \text{Aq}$ であつた。

(4) ペレットの溶着性：正常なペレットの場合は 1100°C においても溶着の程度は小さいが、異常ペレットの場合は 1100°C 以下の温度で著しく溶着し、個々のペレットの形状をとどめていない。

以上の事柄からペレットの棚吊り現象に関する最も重要な因子の1つはペレットの 1100°C 以下における著しい溶着であると考えられる。この著しい溶着は強度、膨張性のみからは説明されない。

そこでペレットのスラグ組成を RANKIN の $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系の溶融点のダイヤグラム上にプロットし同図から溶融終了温度を求め、この温度と圧力損失との関係を調べたところ、相関性が認められた。(図7)

したがつて、ペレット焼成上の問題もなく、またある種ペレットのごとき膨張が認められない場合は、スラグ組成の溶融点が、比較的低い温度でのガス圧力損失の上昇に対して重要な影響を及ぼしていると考えられる。

【質問1】

小型シャフト炉に⑩ペレットを使用した場合、操業上いかなる支障が生じたか、具体的に示してほしい。

【質問2】 正常ペレットおよび異常ペレットの高温での性状の変化を小型シャフト炉で調査された結果、棚吊りを起こさせる最も大きい因子は何か。

【質問3】 各レベルにおける装入物の金属鉄、 FeO ならびに気孔率などの変化を示してほしい。

【回答】

(1) ⑩ペレット装入後 $1 \text{ hr } 40 \text{ min}$ で実験を中止したので、特に具体的な支障は認められていない。しかし焼結鉱、⑩ペレットの場合にくらべて炉内温度の低下傾向および風圧レベルの上昇が認められた。

(2) 焼結鉱でもペレットでもしばしば装入物降下が不調になることがある。しかし棚吊りが単なるブリッヂングかはわからなかつた。ただ和歌山製鉄所で⑩ペレット、⑪ペレットの装入試験をおこなつた結果、⑪で棚吊りが頻発した。図8に示すように⑪ペレット使用により棚吊りが増加しているが、このときの⑪ペレットと⑩ペレットの性状は表2～4に示すようにふくれ指数が⑪ペレットで若干高いほか著しい差異は認め難い。両ペレットのスラグ成分を $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系ダイヤグラム上にプロットしたのが図2である。両ペレットとともにスラグの融点は 1400°C 以上である。図10は⑪ $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系ダイヤグラム上に両ペレットのスラグ成分をプロットしたものであるが MgO を考慮した場合には⑩ペレットと⑪ペレットでは明りような融点の差が認められ、⑪ペレットではスラグの融点は $1300^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ となる。しかし神鋼の示したペレットの場合 MgO を考慮していないので、融点の比較から直ちに⑪ペレット使用による棚吊りの原因を論することはできない。しかし MgO を考慮した場合⑪ペレットが⑩ペレットに比し格段に融点の低いスラグ成分を含んでいることは注目すべき点であろう。

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表

** 鉄と鋼: 54 (1968) 3, S 287~285

** 鉄と鋼: 54 (1968) 3, S 284~285