

焼成鉱の高温還元性状の微視的機構

論 文

井上 勝彦*・池田 孜*・上仲 俊行**2

Microscopical Investigation of the High Temperature Reduction Properties of Processed Iron Ores

Katsuhiko INOUE, Tsutomu IKEDA, and Toshiyuki UENAKA

Synopsis :

The high temperature reduction properties of processed iron ores in packed beds were investigated as a function of applied load and reduction transition. The microstructures of cohesive packed beds quenched during the reduction test were also studied quantitatively by the use of an electron microprobe.

The results obtained are summarized as follows ;

(1) At a given temperature, the softening viscosity of dolomite-fluxed pellets was found to have minimum value at a certain reduction degree, which tends to increase as the temperature decreases. This behavior may be explained due to the competition of the increase of porosity and the sintering of metallic iron formed by reduction.

(2) The permeability resistance of the packed bed during reduction under load was found to be estimated accurately based on Uchida's model even after the irrigation by liquid flowed-out from wustite core.

(3) The melting-down of cohesive bed was found to start from the formation of Fe-C liquid at the surface of iron largely grown during reduction of molten wustite with solid carbon. The fact that the surface carbon concentration of the coagulated iron increases with the reduction of the FeO content in the coexisting silicate melts shows the possibility that melting-down phenomena would be controlled by the reaction equilibrium among them.

1. 緒 言

高炉の解体調査¹⁾により融着層の存在が確認され、その位置、形状が炉況や高炉成績に深く関係することが指摘されるようになり、それを制御すべく原料性状、装入分布制御、送風技術および計測に関する研究が広範に展開されている。融着層の形成に直接関連して重要な装入物の昇温還元による性状の変化すなわち軟化収縮、融着、充填層の圧力損失および溶け落ち、滴下などの諸現象を高炉にシミュレートした条件下で評価できる大型荷重軟化試験装置の設置が製鉄各社で相つぎ、融着機構の解明、装入物の生産管理、高温還元性状の改善に活発に利用されている²⁾。

化学組成、鉱物組成、気孔構造などを制御することにより焼成鉱の還元性状の改善を試みる時、各性状が微視的にどのような機構から成り立っているかを理解することは不可欠であり、還元過程をX線透視したり^{3)~5)}、還元途中で中断した試料の鉱物組織^{6)~9)}を調査することにより昇温荷重還元過程を理解しようとの試みもなされて

いる。

ここではドロマイトペレットおよび焼結鉱について比較的小型の荷重還元装置を用いて、軟化収縮、圧損上昇、溶け落ち現象などマクロな充填層としての還元挙動を荷重、還元率推移、ガス組成、試料容器材質など試験条件を広範囲に変化させて調査した結果を報告する。さらに還元試験を中断し、水急冷法により高温状態を凍結した融着試料層について空隙率の測定およびEPMAによる鉱物組織の定量などミクロな調査を行い、上記各還元性状の微視的機構を解析した結果についても報告する。

2. 実験装置および実験方法

43 mm 内径の黒鉛試料容器に収められた約 100 g の焼成鉱充填層の軟化収縮、圧力損失を最高 1600°C まで連続測定する装置を製作した。間接、直接還元速度は赤外線分析計で測定した排ガス中の CO、CO₂ 濃度から炭素、酸素、窒素の物質収支により求めた。装置の仕様と試験条件を Table 1 に示す。標準試験条件を基準に

昭和 56 年 11 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 7 日受付 (Received Dec. 7, 1981)

* (株)神戸製鋼所浅田研究所 理博 (Asada Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 53-3 Aza-Maruyama Gomo Nada-ku Kobe 657)

**2 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 1. Specification of apparatus for reduction test under load and the standard experimental condition.

	Specification	Standard experimental condition
Maximum temperature	1 600°C	up to melting-down
Heating rate	15°/min max.	10°/min(<1 000°C)
Holding duration at 1 000°C*	120 min max.	5°/min(>1 000°C)
Flow rate of reducing gas	20 cm/s	0 min
Composition of reducing gas	CO/CO ₂ -N ₂	8.3 cm/s
Applied load	2 kg/cm ² max.	CO/N ₂ (30/70)
Sample chamber	graphite, alumina(43φ)	1 kg/cm ³
Substance sandwiching sample layer	coke, alumina ball	graphite
		none

*TRXX represents holding for XX min at 1 000°C hereafter.

Table 2. Chemical compositions of processed iron ores for reduction test under load.

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	T.Fe	FeO	CaO/SiO ₂
Dolomite-fluxed pellet	1.77	1.59	3.90	5.39	0.43	0.14	60.71	0.57	1.38
Lime-fluxed sinter	0.50	1.72	5.70	10.50		0.57	56.3	6.50	1.84

荷重, 1 000°C における保持時間, るつぼ材質, 還元ガス組成について大幅に変化させて試験を行った。試料は加古川製鉄所製造のドロマイトペレット及び焼結鉄の2種であり, その化学組成を Table 2 に示す。

各温度で還元を中断し, 試料容器ごと水浸急冷して得た融着試料層についてパラフィン法により粒子見掛け密度を測定し, かさ密度から層の空隙率を求めた。さらに急冷試料の研磨断面について EPMA (Hitachi X-560) によりマクロおよびミクロ組織の観察, 構成相の定量分析を行った。けい酸塩, 酸化物系鉄物の定量分析はカーボン蒸着後エネルギー分散方式¹⁰⁾により行った。金属鉄中炭素濃度は Al または Fe 蒸着試料について鉛ステアレート結晶による角度分散方式 X線分光器を用い, 20 μ 角の電子ビーム走査により検量線法を用いて測定した。測定精度は ±0.05% 程度であった。

一部の化学組成について CO-CO₂ 系混合ガスにより P_{O₂} を制御した雰囲気中で Pt 箔容器を用いた急冷凍結法により高温における平衡相関係の確認を行った。相の存在量は各相の EPMA による化学組成と試料全体の化学分析値から物質収支により求めた¹⁰⁾。

3. 実験結果と考察

3.1 昇温荷重還元による融着試料層のマクロおよびミクロ組織変化

ペレットの標準条件における試験結果によると 400°C

から還元が始まり, 900°C までは間接還元速度は単調に増加し, ガス還元は加速度的に進行する。900°C 以上で黒鉛容器のソリューションロス反応が活発となるが, 全還元速度は低下しはじめ, 1 200°C 以上ではほとんど還元は進行せずいわゆる還元停滞現象を呈する。1 300°C を超えたところで急速な直接還元速度の増加を伴って層の圧力損失が急上昇する。還元の進行, 温度の上昇とともに若干の膨張から収縮に転じた層の収縮率の変化は同時に緩慢となる。1 400°C 近くで再び収縮速度は増加し, 溶け落ちが始まると同時に圧損は低下し, 熔融還元による直接還元速度は急速に増大する。これら一連の還元過程はペレットにおいて試験条件を変化した時も, また焼結鉄試料の場合も特性値, 特性温度が異なるだけで

基本的には同じであった。

ペレットの還元過程に対応するマクロおよびミクロ組織を Fig. 1 に示す。各相の組成の定量結果は関連する性状の項で後述するとして, ここでは定性的な組織変化のみを示す。1 270°C まではペレット粒子のガス還元はトポケミカルに進行し, 金属鉄殻 (shell) とウスタイト核 (wustite core) の2層構造を呈する。shell 部はメルヴィナイト, メリライトとけい酸塩ガラスに分相したスラグ相を微細に分散した金属鉄ネットワーク組織からなる。core 部は 1 200°C 以下では不定形のウスタイト粒や SiO₂, Al₂O₃ 成分を固溶した多成分系カルシウムフェライト相を起源とする微細なスラグ系析出物を内包したウスタイト粒をダイカルシウムシリケートを含むけい酸塩ガラス相がとりかこむ組織を呈するが, 1 200°C 付近で系の固相線温度を超え, 球状ウスタイト+C₂S+融液からさらにウスタイト+融液の相関係へと昇温とともに変化する。1 270°C を超えると shell 部表面や大気孔内部は core 部から流出したウスタイト系融液に覆われるようになる。1 300°C を超えると流出は活発となり, 充填層の空隙率を低下させるのみならず, さらに層外にも流出し始め, 黒鉛との接触により熔融還元が始まる。このためガス還元で生成した微細な組織の shell 部と黒鉛の間に低 FeO スラグを分離した 500 μ 程度の規模の金属鉄の凝集が認められるようになる。1 400°C に至るとこの凝集鉄の黒鉛と接している側には, Fe-C

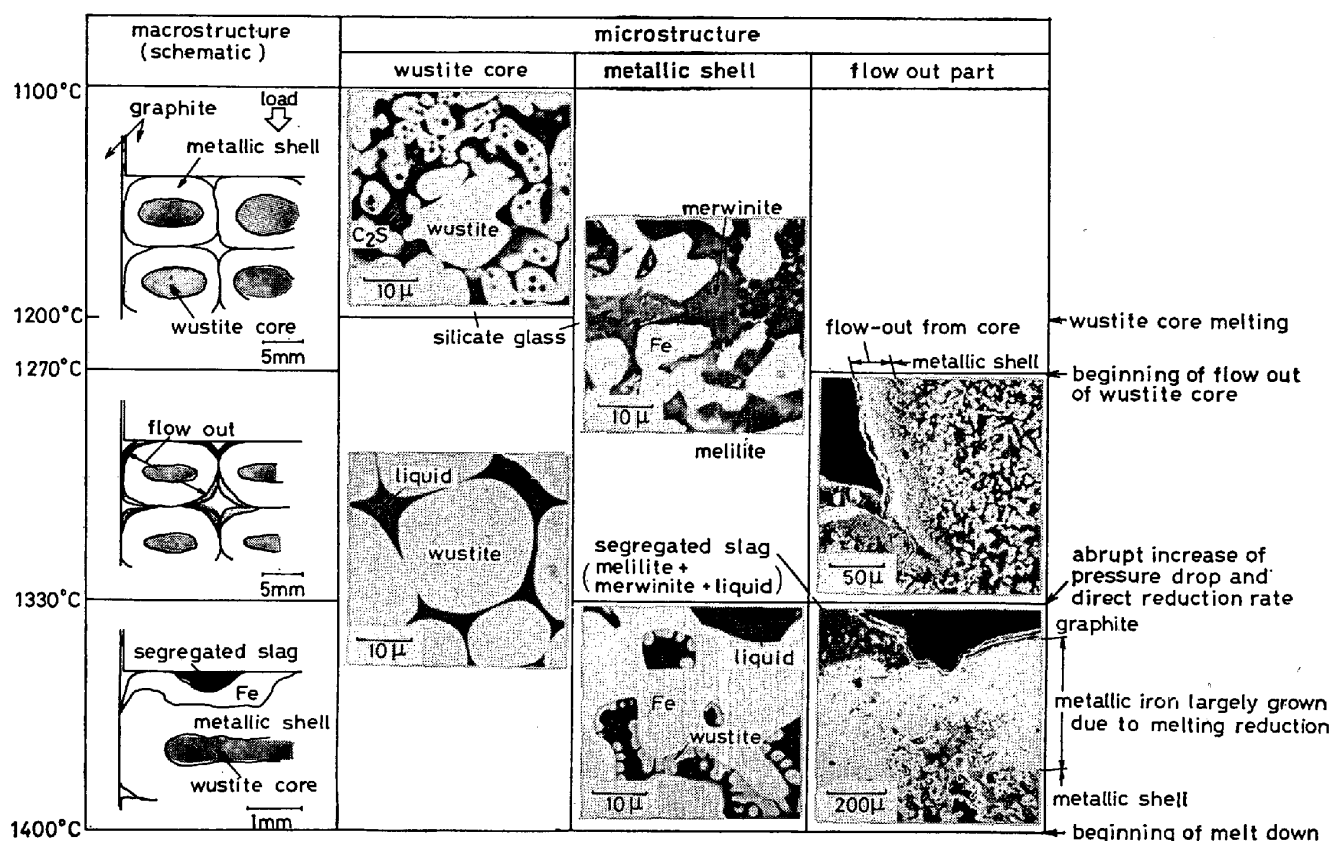


Fig. 1. Macro and microstructures of quenched bed of dolomite-fluxed pellets during reduction under load.

系融液の発生が観測される。

3.2 軟化収縮

ドロマイトペレットの荷重, 1000°C における保持時間を変化した試験結果を Fig. 2 に示す。収縮は荷重 W が小さいほど, また 1000°C における保持時間が長く, 高還元率になるほど減少する。

収縮率 r ($=1-l/l_0$, l : 層高) と軟化粘度¹¹⁾¹²⁾ η は (1) 式で関係づけられる。

$$r = \int_0^t W / \eta dt \dots \dots \dots (1)$$

Fig. 3 に還元履歴を変化した昇温還元時の初期収縮曲線から計算した各温度でのドロマイトペレットの η の還元率依存性を示す。この場合, 収縮率は ± 0.05 の範囲に限定し, 還元率はその温度での昇温還元率とした。高温では η を極小とする還元率が存在し, その還元率は低温ほど高還元率側に移行する特徴を示す。この η が低下する理由は, 還元による低級鉄酸化物や金属鉄の生成により気孔率が増大することによると考えられる。さらに軟化粘度の極端に小さな融液が発生している高温ではその存在量, 存在形態の影響も重要となる。

液相焼結理論によれば液相の存在形態は固相-液相, 固相-固相の界面エネルギーの大小で決まるとされてい

る。鉄酸化物粒子は系の酸素分圧によらず必ずけい酸塩融液 (またはガラス) を介在して結合することになるのに対して金属鉄還元段階では逆に焼結に際してスラグ相は孤立化し, 金属鉄は連続したネットワークを形成するようになるため, 軟化しにくくなるものと考えられる。

すなわち Fig. 3 にみられる 1100°C 以上における高還元率での η の増加は還元生成物である金属鉄の連続化に起因すると考えられ, 移動度の大きい高温ではその効果が低還元率 (低金属鉄量) から現れるため, より低還元率で η が極小を示すものと考えられる。

解体調査および垂直ゾンデによる高炉装入物の還元率推移^{14)~16)}を Fig. 3 にあわせて示す。炉壁側, 中心部と半径方向によつて推移が異なり, 還元率に幅があるが 1100°C までは還元率が低い方が, 逆に 1200°C 以上では還元率が高い方が耐収縮性が良いことがわかり, 高温における被還元性の重要性を指摘することができる。ドロマイトペレットのウスタイト核は 1200°C で固相線温度を超えており, すでに融液が発生している。前報¹⁷⁾で報告したように融液発生過程と軟化収縮は密接に関係しており, 固相線温度の上昇に有効な MgO, CaO/SiO₂ の増加および発生融液量を減少させる T. Fe の増加など化学組成面により耐収縮性の改善が可能となると考え

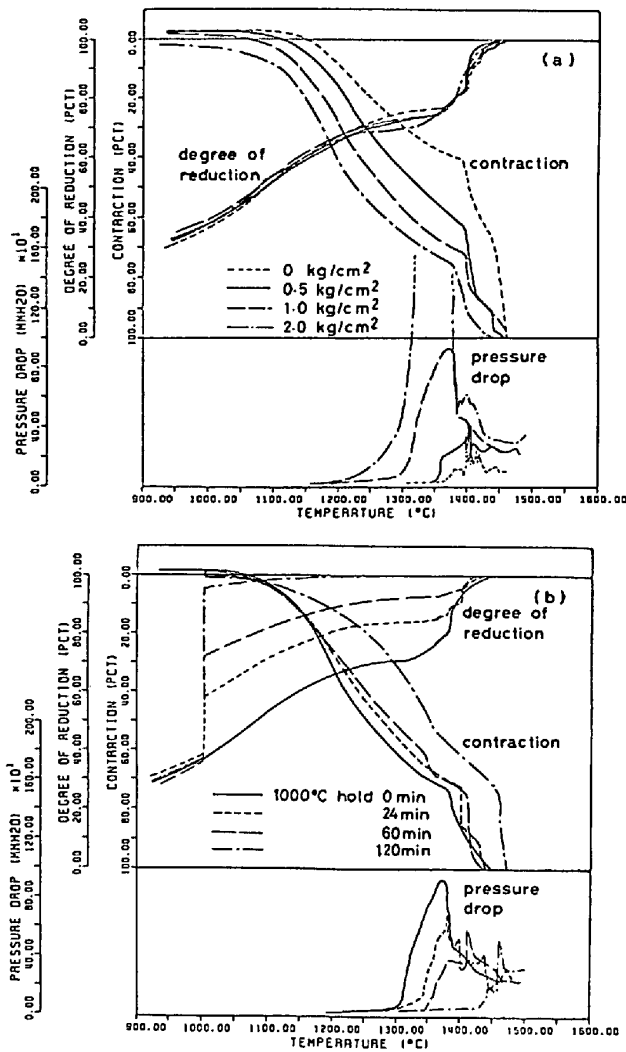


Fig. 2. The results of reduction tests under load of dolomite-fluxed pellets, where (a) the applied load and (b) the holding time at 1000°C were varied extensively.

られる。

3.3 圧損上昇

融着層の通気抵抗は高炉内ガス流れに影響し、融着帯の形状を決める重要な性状であり、多くの検討がなされている¹²⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。斧ら¹⁸⁾は層の収縮に対して通気抵抗指数が指数関数的に変化すると考えることにより、児玉らの塊状帯通気抵抗の実験式²⁰⁾が融着層にも適用できることを示した。

$$\Delta P/l = KG^{1.7} \rho_g^{-1} \mu^{0.3} \dots\dots\dots (2)$$

$$K = K_0 10^{2.6 \cdot \gamma} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $\Delta P/l$ は圧力損失、 K_0 、 K は収縮前後の通気抵抗指数、 G 、 ρ_g 、 μ はガスの質量速度、密度、粘性を表す。

杉山ら¹⁹⁾は、乱流領域における Ergun 式も慣性項の定数を収縮率の関数とすることにより融着層に適用でき

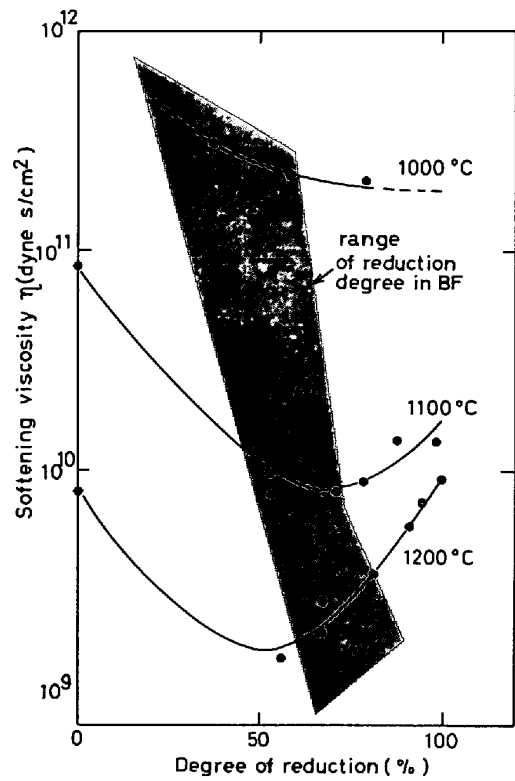


Fig. 3. Effect of reduction degree on the softening viscosity of dolomite-fluxed pellets during reduction under load.

ることを、また羽田野ら¹²⁾は整流項と乱流項に実験データをあてはめることによりやはり実用的に Ergun 式を適用しうることを主張している。しかしながらこれらの検討はすべて室温にとりだした融着層に基づくものであり、高温状態に適用するにはさらに融液の存在の影響も考慮する必要がある。

Fig. 4 にみられるように収縮の影響のみでは説明できない圧損上昇が観測されるが、この時必ず直接還元速度の急上昇を伴っており、溶融還元と圧損急上昇の関連は多くの指摘^{3)~5)}のように明らかである。これは溶融還元対象物である FeO 系融液の流出⁵⁾⁶⁾²¹⁾²²⁾が層の充填構造を変化させることによると考えることができる。

FeO 系融液の流出源である ウスタイト核における融液発生過程を Fig. 4(a) に示す。平衡実験では約 1200°C で発生した約 16% の融液 (FeO 濃度~20%) は 1300°C 近くからウスタイトを溶解し FeO 濃度の上昇を伴って単調に増加しはじめ、約 1420°C の液相線温度で系はすべて融液となるが、中断試料では core 部の融液量は温度によつてほとんど変化しないことが観測された。Fig. 5 (a) に示されるように初晶ウスタイトの MgO 固溶度は中断試料においても平衡値とほぼ一致することから、冷却速度が遅いため結晶化が進行し

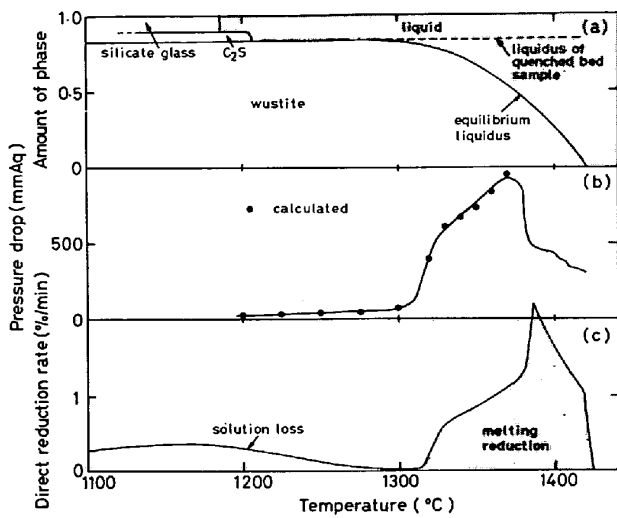


Fig. 4. Liquid developing procedure at the wustite core of dolomite-fluxed pellets (a) and the temperature dependence of (b) pressure drop and (c) direct reduction rate during reduction under load.

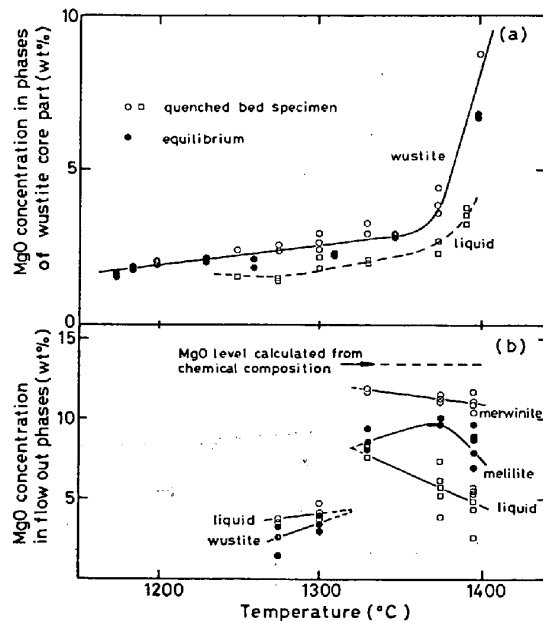


Fig. 5. Temperature dependence of MgO concentration in phases that appear in dolomite-fluxed pellets during reduction under load, (a) wustite and coexisting silicate melt, (b) flowed-out phases and reduction products with solid carbon.

た可能性は否定される。充填層の空隙へのウスタイト系融液の流出組織が認められた 1270°C 近くの温度で平衡と中断の融液量の差がはじまること、および差が顕著となる温度で圧損、直接還元速度が急増することを考えあわせると、昇温による core における FeO 濃度の高い反応性に富んだ融液の増加分が荷重により shell 部を通過し、充填層の空隙に流出するため、中断試料の

core 部の融液量は増加しないものと理解できる。

中断試料でウスタイト中 MgO 濃度のみならず融液中の MgO 濃度も高温で増加する (Fig. 5(a)) ことは流出過程で MgO 成分が core 部に濃縮することを意味している。温度によらず MgO のほぼ 90% がウスタイトに分配されることを考えると MgO の結晶分化作用すなわち懸濁ウスタイト結晶をとりこして融液が優先的に流出する現象がおこっていると考えられる。MgO 成分の増加は液相線温度を上昇させるため¹⁷⁾、昇温荷重還元下での core における融液の増加分は初期化学組成での平衡液相線から予測される量よりも常に少なく、またその差は流出の進行と共に拡大する。実際の流出速度は高 MgO 側の平衡液相線のデータを整備することにより、昇温速度、ウスタイト核の量すなわち還元率から定量的に見積ることも可能となると考えられる。

Fig. 6 (a) に圧損急上昇後、溶け落ちまでの温度範囲の圧損と直接還元速度の関係を示す。両者は、正相関にあるが、絶対値は荷重により大きく異なっているが同一荷重では焼結鉄とペレットの差、還元履歴による差は比較的小さいことが確認されている。この温度域ではガス還元はみかけ上ほとんどなく直接還元速度は黒鉛容器内面での熔融還元速度とみなすことができ、さらに充填層外への FeO 系融液の流出速度に関係すると考えられるので気液向流充填層において同一液流量でも乾燥充填層の空隙率 ϵ_d の小さな高荷重ほど灌液後も高圧損にな

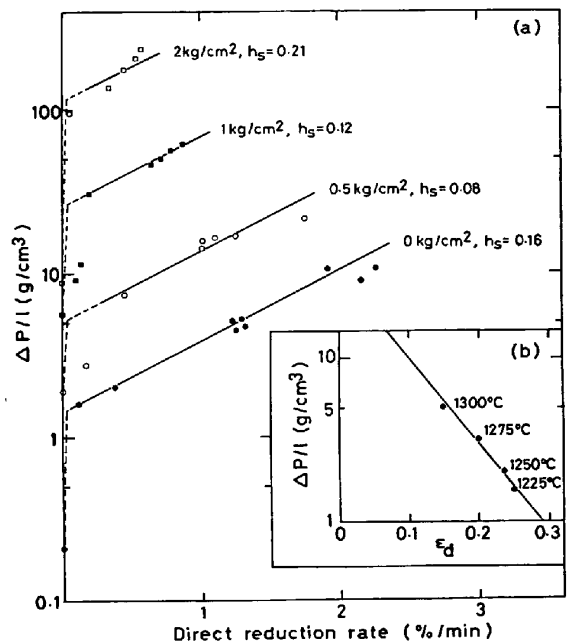


Fig. 6. (a) Effect of direct reduction rate on the pressure drop through cohesive bed irrigated by molten wustite flowed out from core and (b) the variation of pressure drop with void fraction of cohesive bed before irrigation.

ると定性的に理解できる。

内田ら²³⁾は灌液充填層の通気抵抗 $(\Delta P/l)_w$ について、
 $(\Delta P/l)_w \propto (\Delta P/l)_d \cdot \exp(\epsilon_w) \dots\dots\dots (4)$

(添字 d, w は乾燥, 灌液状態を表す)

を提唱し, 灌水時空隙率 ϵ_w に対して指数関数的に変化することを見出した。FeO 系融液の流出以前では Fig. 6(b) に示すようにペレットの標準条件の荷重還元試験の高温での圧損値は中断融着層試料の ϵ_d に対して指数関数的に変化する。また標準条件の還元履歴では Fig. 7 に示すように ϵ_d と層収縮率 γ は直線関係にあるので $\partial \log(\Delta P/l) / \partial \gamma = 2.63$ となり斧らの結果¹⁸⁾と非常によく一致し, 乾燥融着層の圧損式として(3)式の有効性をうらづけている。

core からの流出融液はある臨界量 (h_s : 静的ホールドアップ) までは層内空隙に保持されるがそれ以上では層外に流出し, 固体炭素による熔融還元で直ちに消費されるという状況を考え, 動的ホールドアップ h_d は液流速, すなわち熔融還元速度 $\partial R / \partial t$ に比例すると仮定すると ϵ_w は,

$$\begin{aligned} \epsilon_w &= \epsilon_d - (h_s + h_d) \\ &= \epsilon_d - h_s - k \cdot \partial R / \partial t \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

と表せる。 ϵ_d を Fig. 7 に示される圧損急上昇直前の実測値に固定し, k, h_s をパラメータに Fig. 6(a) のデータを解析したところ, $h_s = 0.08 \sim 0.16$, $k = 0.082 (\% / \text{min})^{-1}$ で荷重 $0 \sim 1 \text{ kg/cm}^2$ の範囲で灌液後の融着層の圧力損失をも統一的に精度よく表現できることが明らかとなった。Fig. 4 (b) に標準条件における圧損の計算値の実測値との比較を示すが, 低収縮の領域から溶け落ち直前まで広い温度範囲で良い一致を示している。

高炉融着層の通気抵抗も未還元鉱石からの FeO 系融

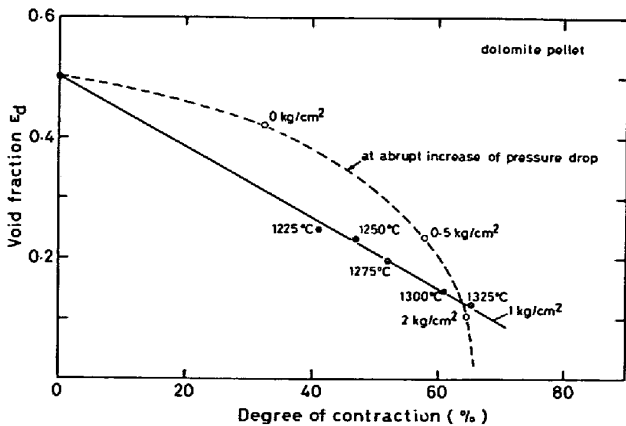


Fig. 7. Variation of void fraction of the packed bed of dolomite-fluxed pellets with degree of contraction during reduction under load at various applied loads.

液の層空隙への供給とコークススリットとの界面での熔融還元による消費のバランスで決まると考えられるが, 定量的な議論には FeO 系融液の物性に関するより深い知識が不可欠になるであろう。

Fig. 8 に圧損急上昇温度, 溶け落ち温度, 最大圧損値の熔融還元率依存性を示す。熔融還元率の低下とともに各特性温度は単調に上昇し, 最大圧損値は単調に低下する。これはガス還元が進むことにより流出融液の絶対量が減少し流出の障壁となる shell 部が肥大することによると考えられる。一方, 本実験に使用した焼結鉱はペレットに比してスラグ成分が多く, MgO が低いため圧損急上昇温度は低く, 高 CaO/SiO₂ 組成を反映して高溶け落ち温度を示し, 高炉融着層の半径方向の長さに関係すると考えられる両特性温度の差は非常に大きい特徴を示す。最大圧損値は FeO 系融液のホールドアップ, 物性のみならず熔融還元によるフォーミング (Foaming), 還元生成物 (金属鉄および低 FeO スラグ) の存在状態, 物性にも影響され複雑であるが, 流出融液量よりも

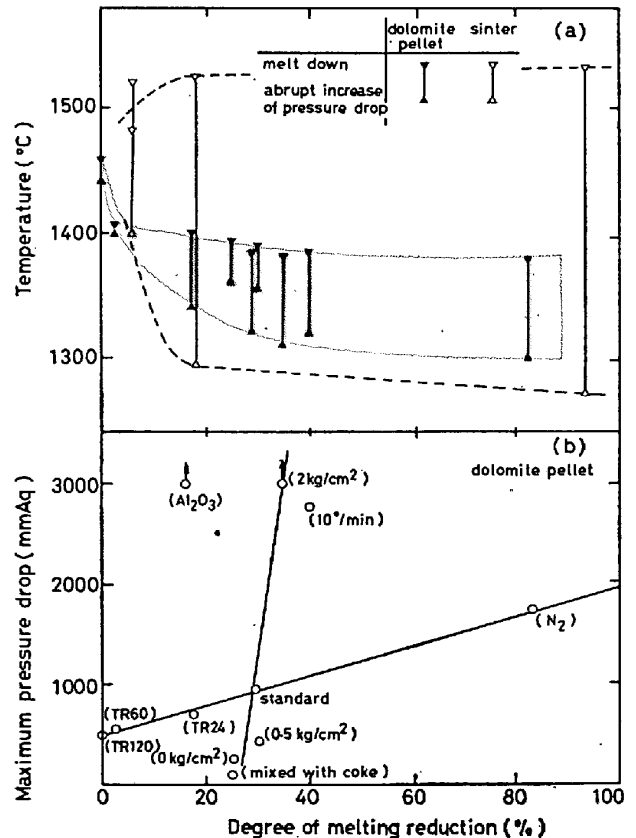


Fig. 8. Effect of direct reduction degree due to reaction of molten wustite with solid carbon on (a) the temperatures of melt-down and abrupt increase of pressure drop and (b) maximum pressure drop. The remarks in parenthesis show the experimental conditions different from standard one (Table 1).

荷重により変化する乾燥時空隙率の影響を強くうけている。

コークス粒と混合した場合、圧損はほとんど上昇しない。これは軟化しないコークス粒が層の空隙を確保すること、流出融液はホールドアップとならず直ちに熔融還元されることによる。逆に試料層をアルミナのつぼ、ボールで囲み炭素源から隔離した場合、流出融液が消費されないため、非常に高い圧損を示す。前者は高炉の炉壁部、中心部における混合層、後者は鉄石層の層高方向の中心部におけるガス流れを理解するのに有用である。

3.4 溶け落ち

鉄石層の溶け落ち高炉内で融着帯と滴下帯を分け、炉況に影響を与える重要な性状である。還元で生成した金属鉄にコークスなどから浸炭するため、Fe-C系融液が生成し溶け落ち、滴下に至るとの定性的な理解²³⁾²⁴⁾²⁵⁾が一般に行われているものの微視的機構についてはいまだ説明されていない。

Fig. 9 に中断試料の凝集鉄部の炭素濃度を EPMA で実測した結果を Fe-C 系平衡状態図と共に示す。ペレットの場合、約 1300°C から浸炭をはじめ、炭素源と接する凝集鉄部の表面炭素濃度は温度とともに急速に上昇し、1400°C 近くで γ Fe 固溶限を超える。この温度からの急冷試料の組織において Fe-C 系融液の発生が確認された。この温度は充填層の収縮が急速になる温度に対応し、この還元段階で耐軟化性を担っている金属鉄部に Fe-C 系融液が発生することが、溶け落ち滴下の原因であることを明示している。

浸炭は熔融還元により ~500 μ 規模に凝集した金属鉄のうち炭素と接した部分付近に限定されていて、凝集鉄でも低 FeO スラグに覆われて、炭素源と接触していない部分や shell 部のネットワーク状金属鉄には浸炭は

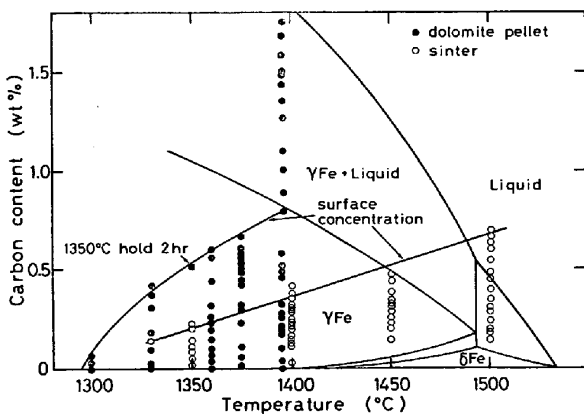


Fig. 9. Temperature dependence of carbon concentration in metallic iron formed by the reduction of molten wustite with solid carbon.

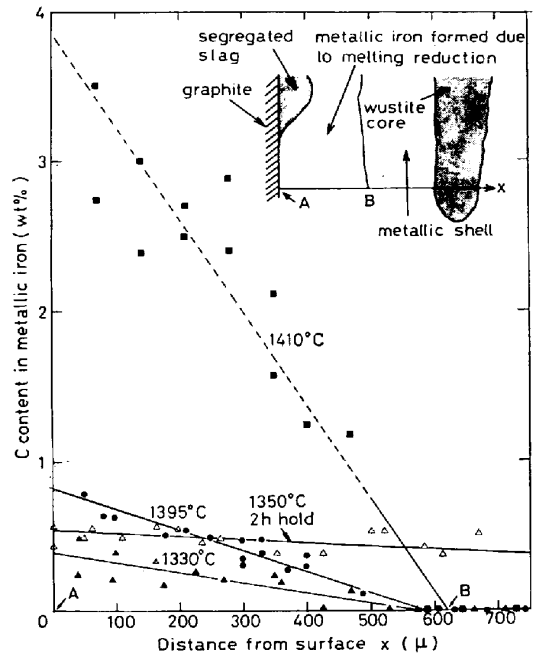


Fig. 10. Carbon concentration profile in the metallic iron formed by reduction of flowed-out molten wustite with solid carbon measured by means of electron microprobe.

認められない。このため凝集鉄中には Fig. 10 に示されるように炭素濃度の勾配がみられる。この勾配はほぼ直線的で、みかけ上定常的な炭素流束が凝集鉄を横断し、shell 部スラグ中 FeO の還元消費されているように見える。事実、Fig. 11(a) にみられるように凝集鉄と接する shell 部のけい酸塩融液の FeO 濃度は shell 部 core 側に比して低下している。shell 部は背後に炭素に対して容量の大きな吸いこみであるウスタイト核をひかえており、ほとんどの shell 部金属鉄中炭素濃度は溶け落ちまで零である。しかしながら標準条件で 1350°C まで昇温還元し、この温度で 2h 保持した試料では炭素濃度勾配は小さくなくなり、浸炭は凝集部のみならず、ウスタイト結晶および FeO を約 18 wt% 含むけい酸塩融液と共存する shell 部金属鉄にも及んでいる。

ここで注目すべきは表面炭素濃度は保持時間によらずほぼ一定であることであり (Fig. 9)、これは内部での FeO による炭素の消費でなく、炭素源と凝集鉄界面の環境が表面炭素濃度を律していることを示唆する。Fig. 11(b) に金属鉄と共存するスラグ系相中の FeO 濃度の温度変化を示す。熔融還元後の流出スラグは溶け落ちまで固液共存状態であり、ペレットの場合、メリライトとメルヴィナイト (焼成鉄の場合ダイカルシウムシリケートとゲーレンナイト) の結晶相と少量のけい酸塩融液からなる。これらの相の MgO 濃度は化学分析値から予想される値よりも低く (Fig. 5 (b)), 3.3 で述べた流出に

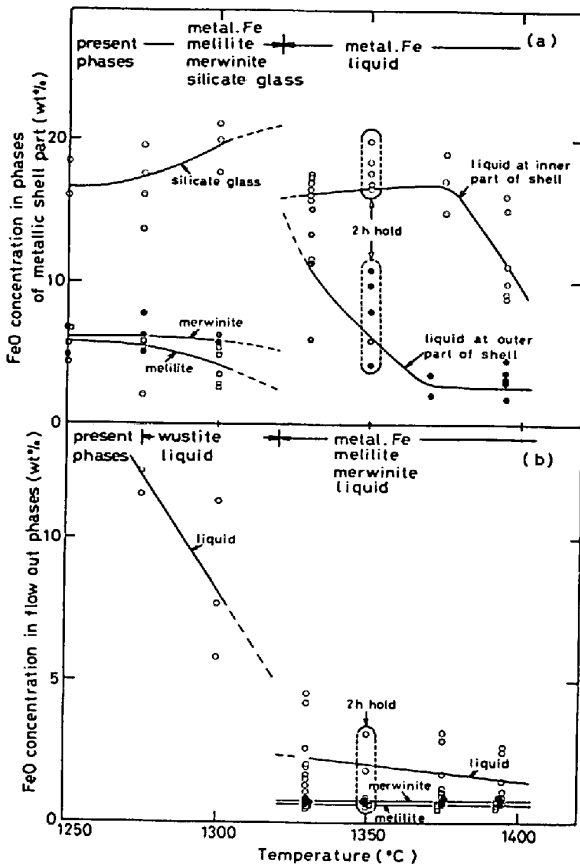
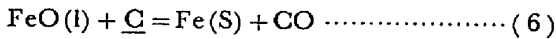


Fig. 11. Temperature dependence of FeO concentration in phases, (a) of metallic shell and (b) of flowed-out phases.

伴う MgO の結晶分化をうらづけている。黒鉛と接し、ともすれば高くなりがちの表面炭素濃度を緩衝する作用をもつと考えられるけい酸塩融液中 FeO 濃度はばらつきは大きいが平均的には温度とともに単調に低下する。

国分ら²⁶⁾は滴下スラグ中 FeO と溶鉄中炭素濃度の実測結果に基づき、融着帯で次式の反応平衡が成立していると仮定することにより



滴下現象を平衡論的に解釈できる可能性を指摘した。しかしながら滴下に先だつ金属鉄への浸炭機構については明らかにされていない。Fig. 12 に凝集鉄炭素表面濃度と共存するけい酸塩ガラス中 FeO 濃度の関係を示す。ペレット、焼結鉱共に熔融還元による液中 FeO 濃度の低下が浸炭を進行させる傾向にあり、(6)式と調和的である。(6)式の標準自由エネルギー変化 ΔG° は

$$\Delta G^\circ = 25\,790 + 0.3T \ln T - 32.32T^{27)} \dots\dots\dots (7)$$

質量作用の法則より、

$$a_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{C}} / a_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{CO}} = \exp(\Delta G^\circ / RT) \dots\dots\dots (8)$$

が成立する。 $a_{\text{Fe}} = 1$, $P_{\text{CO}} = 0.3 \text{ atm}$, γ_{Fe} 中 C の活量 a_{C} を T. ELLIS らの結果²⁸⁾, (N_{C} : 鉄中炭素のモル分率)

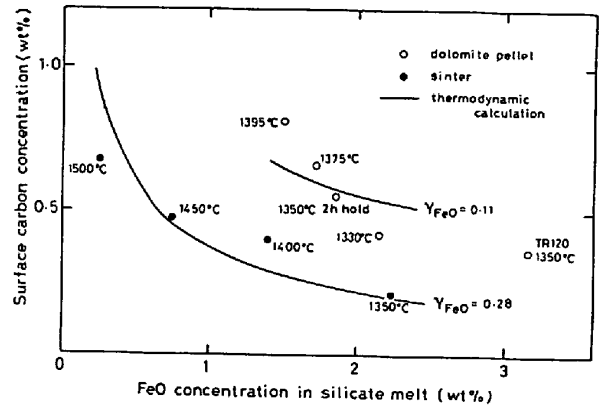


Fig. 12. Relation of surface carbon concentration of metallic iron and FeO concentration in the co-existing silicate melts, both formed by reduction of flowed-out molten wustite with solid carbon. Solid lines show the results of thermodynamic calculation based on the reaction equilibrium, $\text{FeO}(l) + \underline{\text{C}} = \text{Fe}(s) + \text{CO}$.

$$\log a_{\text{C}} = \log\left(\frac{N_{\text{C}}}{1 - 5N_{\text{C}}}\right) + \frac{2080}{T} - 0.639 \dots\dots\dots (9)$$

を高温に外挿した値を用い、けい酸塩融液中 FeO の活量係数 γ_{FeO} を仮定し、計算した結果も Fig. 12 に示す。けい酸塩融液中 FeO 濃度の wt% から mol% への変換には Table 3 に示される典型的な化学組成を用いた。実験結果をうまく説明する γ_{FeO} はペレットの場合 0.11, 焼結鉱の場合 0.28 であった。Table 3 に示されるように融液には TiO_2 , Al_2O_3 を多く含んでおり、該当する組成での FeO の活量の実測はないので、これらの値の妥当性を直接検証することはできない。TURKDOGAN²⁹⁾らの $\text{MgO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MnO-FeO}$ 系の FeO 活量のデータを該当 FeO 領域に外挿して考える時、 γ_{FeO} は $(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{SiO}_2$ の低下とともに単調に低下するが、 $\gamma_{\text{FeO}} < 1$ となるのは $(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{SiO}_2$ モル比が 1.2 以下である。Table 3 に示される液組成の $(\text{MgO} + \text{CaO}) / \text{SiO}_2$ モル比からは γ_{FeO} はもつと大きく見積もられるが、他の成分特に TiO_2 , Al_2O_3 成分を酸性酸化物と考えると上記の小さな γ_{FeO} もありえない値ではないと考えられる。結局溶け落ち、滴下に先行する浸炭は基本的には流出 FeO 系融液の熔融還元生成物である凝集鉄中炭素とけい酸塩融液中 FeO の反応平衡により律されていると推察される。高 FeO 領域における熔融還元速度は塩基度が大きいほど速くなるが³⁰⁾, FeO の反応界面への移動が律速となる低 FeO 領域でしかも低温で固相率の高いこの場合の FeO 還元速度の化学組成依存性はまだ明らかでない。融液中 FeO 濃度は 1400°C ではペレットと焼結鉱はほぼ同一水準にあるが、焼結鉱において浸炭が遅れるのは $\text{CaO} / \text{SiO}_2$ が高

Table 3. Chemical compositions (measured by EPMA) of slag phases coexisting with coagulated metallic iron in cohesive bed quenched from temperatures just below melting-down.

		Mineral composition* (wt%)	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	TiO ₂	MnO	FeO
Dolomite-fluxed pellet (1375°C)	Melilite	74.4	9.92	13.53	36.80	40.57	0.23		0.54
	Merwinite	10.2	11.30	0.98	34.56	49.13	0.28		0.78
	Silicate glass	15.4	5.69	2.94	19.54	39.06	24.66	1.41	1.72
Chemical composition at induration stage			1.77	1.59	3.90	5.39	0.43	0.14	
Lime-fluxed sinter (1500°C)	C ₂ S	66.8	2.13	0.77	34.41	61.36	0.43	0.43	0.38
	Silicate glass	33.2	4.97	25.19	22.69	38.56	4.78	1.23	0.26
	Chemical composition at induration stage			0.50	1.72	5.70	10.56		0.57

*calculated based upon material balance, where change in chemical composition due to crystallization differentiation were not taking into consideration.

く、 γ_{FeO} が大きいことおよび FeO の活量が同じでも (6) 式の平衡定数は高温で小さくなることによると推定される。

熔融還元生成物は懸濁結晶相とけい酸塩融液からなる不均一系であるため、微量成分であるアルカリ、TiO₂、MnO、S なども液への濃縮により γ_{FeO} を介して浸炭に強く影響する可能性を持つ。同様に高炉における炭素源であるコークスからの灰分の混入の効果も考慮する必要がある。

Fig. 8 (a) にみられるように熔融還元率の増加につれ、溶け落ち温度は若干低下する傾向にある。熔融還元量の増加はけい酸塩融液中 FeO を上昇させると考えられ、したがって上記の平衡論では浸炭を遅らせ、溶け落ち温度を上昇すると予想され、実験結果と矛盾する。これは熔融還元量の増加は当然、凝集鉄を粗大化し、スラグとの分離を促進するため、炭素源との接触が多くなり、局部的に (6) 式の平衡が成立しなくなり、Fe-C 系融液が低温で生成するためと考えることができる。

一方、Fig. 12 に示されるように 1000°C×2h 保持し、十分ガス還元した後、高温域に突入した場合には溶け落ち温度は 1450°C と不連続に高くなり、別の溶け落ち機構の存在を示唆する。ガス還元が進行したこの試料には、ウスタイト核はほとんど存在せず、したがって流出による熔融還元も非常に少なく、ガス還元で生成した微細な金属鉄+けい酸塩化合物の均一組織を呈している。この場合、浸炭源は CO ガスと考えられるが、Fig. 12 に示すように γ_{Fe} 中炭素濃度とけい酸塩融液中の FeO 濃度は熔融還元による場合のほぼ延長にあり、この場合もやはりガス還元による液中 FeO 濃度の低下が平衡すると γ_{Fe} 中の炭素濃度を増加させ、最終的に溶け落ちに至るものと考えられる。CO ガスによるけい酸塩融液中 FeO の還元は熔融還元に比して遅いと考えられるので、両者が競合する場合、凝集鉄における Fe-C 系融液発生が優先すると推察される。

高炉下部においては相当量の FeO が熔融還元されていると考えられ、解体高炉においても鉄石層とコークススリット界面での金属鉄の凝集や低 FeO スラグと共存する金属鉄つらの存在が確認されている³¹⁾。高炉においても、上述の非平衡は若干あるものの基本的には熔融還元生成物間の反応平衡が溶け落ち挙動を律し、融着帯内面形状を決めているのではないかと考えられる。

4. 結 言

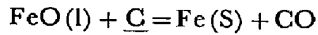
供試焼成鉄約 100 g の比較的小型の昇温荷重還元装置により、ドロマイトペレットおよび焼結鉄の軟化収縮、圧力損失、溶け落ちなどの高温還元性状の荷重、還元履歴依存性を調査した。一方、還元中断融着試料層について空隙率の測定ならびに EPMA により各鉄物相の存在状態、元素の分配状況などの調査を行うことにより、上記のマクロな鉄石充填層としての還元性状の微視的機構の解明を試みた。その結果、次の知見を得た。

(1) ドロマイトペレットの軟化粘度は等温ではある還元率で極小を示し、その還元率は低温ほど高還元率側に移行する。これは還元の進行による気孔率の増加と生成金属鉄の焼結による強化との競合による。

(2) 軟化収縮による融着層の圧力損失は空隙率、収縮率に対して指数関数的に変化することが確認された。またその係数は斧らの値¹⁸⁾と良い一致を示す。FeO 系融液の流出により灌液した融着層の圧力損失も 8~21% の静的ホールドアップを仮定することおよび固体炭素による熔融還元速度が融着層外に流出する FeO 系融液流量、さらに動的ホールドアップに比例すると仮定することにより、内田らの灌液充填層圧力損失式²³⁾が精度よく適用できることが明らかとなった。また圧損急上昇温度、最大圧損値の熔融還元率に対する変化もウスタイト核における融液発生過程と関連して理解することができる。

(3) 熔融還元により生成した凝集鉄は炭素との接触

部からガス還元により生成した金属鉄 shell 部にかけてほぼ直線的な濃度勾配をもつて浸炭している。その表面濃度は昇温とともに増加し、 γFe の炭素固溶限を超え、Fe-C 系融液が発生することが溶け落ちの原因であることを明らかにした。その表面炭素濃度は共存する溶融還元で分離したスラグ融液中の FeO と逆相関にあり、



なる反応平衡においてドロマイトペレットおよび焼結鉄について融液中 FeO の活量係数を各 0.11, 0.28 と仮定することにより、溶け落ち現象を説明できる可能性を示した。

文 献

- 1) 総合報告として, 福島 勤, 下田輝久: 高炉内現象とその解析 (1979), p. 5 [日本鉄鋼協会]
- 2) 総合報告として, 大森康男, 石井邦宣: 高炉内現象とその解析 (1979), p. 81 [日本鉄鋼協会]
- 3) 吉井周雄, 石井邦宣, 佐藤修治, 佐竹久俊: 学振 59委-1370 (1976)
- 4) 成田貴一, 前川昌大, 金山宏志, 山口英明, 江上明: 鉄と鋼, 63 (1977), S 482
- 5) 森 克巳, 日高良一, 川合保治: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1287
- 6) 成田貴一, 前川昌大, 志垣一郎, 関 義和: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1623
- 7) 下村泰人, 九島行正, 沖川幸生, 有野俊介: 鉄と鋼, 64 (1978), S 539
- 8) 福安憲司, 石井邦宣, 吉井周雄: 鉄と鋼, 64 (1978), S 544
- 9) 山岡洋次郎, 堀田裕久: 鉄と鋼, 66 (1980), S 41
- 10) 井上勝彦, 中塚敏郎: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 514
- 11) 中村正和, 関 義明, 近藤真一: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1456
- 12) 羽田野道春, 宮崎富夫, 下田輝久, 岩永祐治, 桐野輝雄: 鉄と鋼, 66 (1980), S 699
- 13) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 726
- 14) 下村泰人, 西川 潔, 有野俊介, 片山 力, 肥田行博, 磯野 正: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 547
- 15) 成田貴一, 佐藤 忠, 前川昌大, 富貴原璋, 金山宏志, 笹原茂樹: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1975
- 16) 梶川脩二, 脇元一政, 新谷一憲, 石井孝治: 鉄と鋼, 66 (1980), S 38
- 17) 井上勝彦, 池田 孜, 上仲俊行, 金本 勝: 鉄と鋼, 67 (1981), S 39
- 18) 斧 勝也, 肥田行博, 重見彰利, 児玉惟孝: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 777
- 19) 杉山 喬, 佐藤裕二, 中村正和, 原 行明: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1908
- 20) 児玉惟孝, 堀尾竹弘, 肥田行博: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 295
- 21) 成田貴一, 前川昌大, 北村雅司, 金山宏志: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 368
- 22) 成田貴一, 前川昌大: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1443
- 23) 内田俊一, 藤田重文: 工業化学雑誌, 39 (1936), p. 876
- 24) 斧 勝也, 山口一良, 重見彰利, 西田信直, 神原健二郎: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 505
- 25) 月橋文孝, 天辰正義, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), S 543
- 26) 国分春生, 佐々木晃: 鉄と鋼, 67 (1981), S 703
- 27) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermo-chemistry (1979) [Pergamon Press]
- 28) T. ELLIS, I. M. DAVIDSON, and C. BODSWORTH: JISI, July (1963), p. 582
- 29) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, Mar. (1953), p. 217
- 30) 佐々木康, 相馬胤和: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 376
- 31) 佐々木稔, 斧 勝也, 鈴木 明, 奥野嘉雄, 吉沢謙一, 中村 隆: 鉄と鋼, 62 (1976), p. 559