

討 1 塊成鉄の高温還元挙動と浸炭溶融現象

北海道大学工学部

近藤真一 石井邦宜

1. 緒 言

近年、高炉解体調査によって、1000℃以上の炉下部高温域での装入物状況が目視されるようになり、還元・軟化・融着・浸炭・溶け落ちなど高温諸性状の重要性が見直されてその解明に多くの努力がかけられている。還元から溶け落ちに至る性状の推移は、漸く明らかとなり、主な支配要因は還元率とスラグ成分の性質であることが共通認識となってきた。しかし、因果関係の大筋は別として、高温還元、軟化融着、浸炭溶解など個々の現象はまだ十分に解明されたとは云えない。本報ではいくつかの塊成鉄について、昇温荷重還元軟化溶融試験を実施して得た結果のうち、高温還元と浸炭溶融現象を取り上げ、現在までの知見と、若干の補足実験を通して検討した事項について述べ討論資料とする。

2. 高温還元挙動の分類

荷重下昇温還元速度をガス分析によって求めた。Fig. 1は塩基性ペレットを還元ガス組成一定 ($N_2/CO = 70/30$) のもとで還元したときの還元速度の温度(経時)変化を示す。気固反応の最大還元速度を経て、還元停滞から溶融還元に至る過程がみられる。これをより明らかにするため、次の解析を行なう。本実験で得られた結果は、一定温度における試験とは異なり、温度依存項が刻々変化するため混合律速プロットなどの常法は採用できない。ここでは粗い近似として、一つの球形粒子がウスタイトまで均一に還元されたとして、ウスタイト→金属鉄の一界面未反応核モデルに化学反応律速を仮定(プロットする。

$$\dot{n} = 4\pi r^2 k (P_{CO} - P_{CO_2}/K)/RT \quad (1)$$

\dot{n} (酸素除去速度, mol/sec) と温度の測定値から計算される速度定数をプロットしたのが Fig. 2 である。速度定数の温度依存性から、高温還元挙動はほぼ三つの領域に分けることができる。第一段階は定数が温度によってゆるやかに上昇する部分で、試験条件によらず、ほぼ同一の曲線上に一致する。第二段階は温度とともに急激に小さくなる、いわゆる還元停滞域である。さらに第三段階は第一段階が終了して速度定数が急上昇する領域である。このような分類は、試験条件はもとより、焼結鉄、ペレットの区別なく成立する。接線法によって各段階への移行温度を求め、未還元率に対してプロットする。

Fig. 3は塩基性ペレット ($CaO/SiO_2 = 1.4$) を種々の条件で試験して求めた。第一段階→第二段階の遷移は還元率90%程度まではほぼ一定温度で生

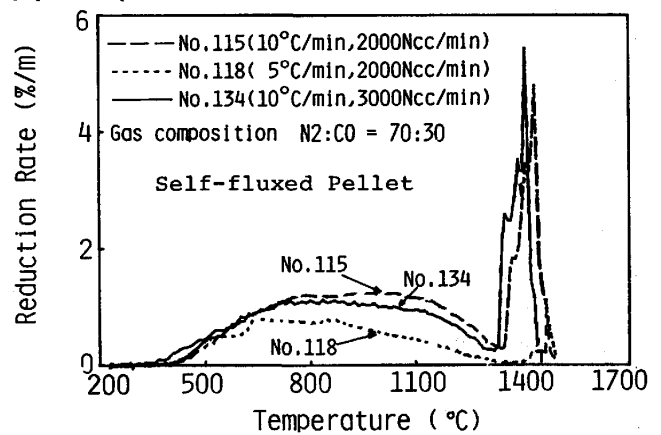


Fig.1 Change of Reduction Rate Obtained by Reduction Test under Load.

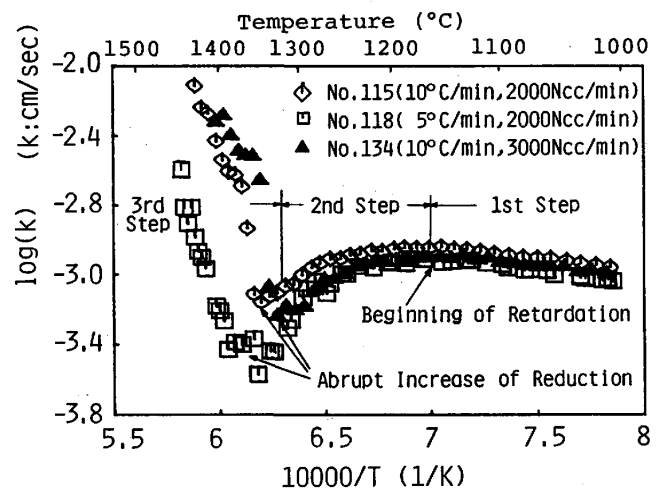


Fig.2 Temperature Dependence of Chemical Reaction Rate Constants.

ずる。図の塩基性ペレットでは約1145°C, 塩基度1.5の焼結鉱で約1175°Cである。中継試料のウスタイトコアなどにはメリライト系の融液組織が観察され、この温度がこれら試料スラグの固相線温度に対応することを示すものと思われる。²⁾ 90%以上の高還元率で遷移温度が上昇する理由はウスタイト粒子ばかりでなく、スラグ中のFeOも還元され、固相線温度が上昇したものと解釈される。なお、1150°C前後の収縮率は約10%であってこの影響は少ないものと思われる。α=段階からα+段階への移行温度はFig. 3の試料で1320°C以上、塩基度1.5の焼結鉱は1295°C以上で、到達還元率の影響が大きい。ウスタイト粒のスラグへの溶解は約1265°Cで活発となり、粒子内の融液量はFeO濃度とともに増加する。還元速度の急上昇はX線透視観察からも溶解FeOスラグと固体炭素との反応が主体であることがわかっている。³⁾ 1265°Cと遷移温度との差は、スラグの流動性、鉄ツェルや気孔の融液保持能力の差によって生ずる。焼結鉱では擬似粒子結合間隙などの大気孔が多い、スラグ粘度が小さく流動性に富む、還元鉄は小粒子毎に成長して網目の大きなツェルとなる、などのためスラグ流出の抵抗が小さく、ペレットに比べ低温でα+段階へ移行するものと推測される。さらに昇温すると、いずれの試料、条件でも1400~1430°Cで一度還元速度が再上昇する。この温度で溶解ウスタイトが流出するためである。

3. 還元機構

初期融液生成までのα-段階では、大略化学反応律速型の速度式が成立するものと思われるので、正確な温度依存性をもとめるため、積分型のプロットを行なう。速度定数をアレニウス型で与え、温度は直線昇温を仮定して、 $T = a + bt$ (t: 時間) とする。(1)式を積分して次式を得る。

$$([O]_0 - [O])^{1/3} = A \log(T/T_i) \exp(-E/RT) \quad (2)$$

[O]₀は初期被還元酸素量, [O]は除去酸素量, T_iは昇温開始温度, Aはk₀, P_{CO}などを含む定数である。1/3 log([O]₀ - [O]) - log log(T_i/T)のアレニウスプロットはよい直線性を示し、かつ塩基度1.4~1.5の焼結鉱の還元速度定数の温度依存性は約5 kcal/molであることがわかった。この値はこれまで末反応核混合律速モデルで得られているウスタイトの化学反応速度定数の活性化エネルギー20~30 kcal/molの約1/5と小さい。COの吸着を含む過程が律速段階の可能性もあり、今後の研究課題である。

α=段階の速度定数の減少は融液生成と密接に関係している。Fig. 4は昇温をステップ状にし、定温と昇温還元を繰り返したときの結果である。α-段階では定温、昇温とは無関係に温度で決まる一定の速度定数を示す。しかし、α+段階では定温に保つとますます速度定数が小さくなる。すなわち、ウスタイト粒子を取り巻いているスラグ中に発生した融液はガスの流通路を塞ぎ、反応を遅らせる。またこの融液は付着仕事が大きいため、ウスタイト粒子表面を濡らして覆い、気固反応から気液

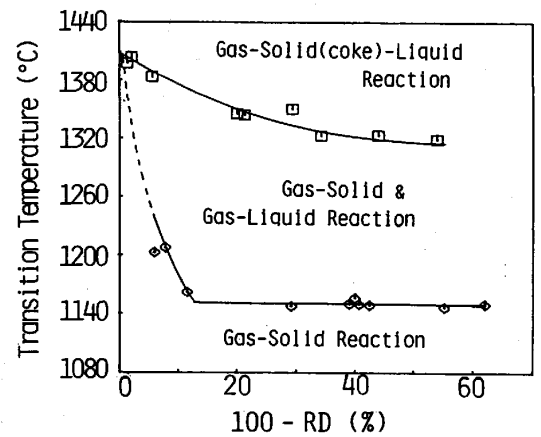


Fig.3 Relationship between Transition Temperatures of each Reduction Step and % Reduction.

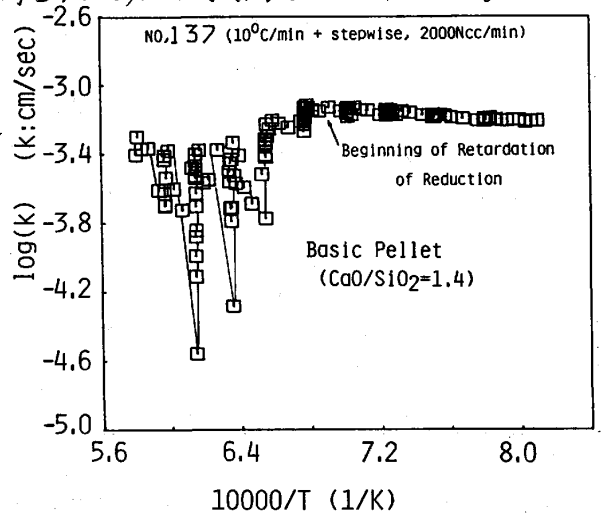


Fig.4 Reduction Rate Constants of Reduction Test under Stepwise Heating.

反応による還元へと移行する。定温では新しい融液の供給がないため、見掛け上速度定数は小さくなる。
 1265°C付近で始まるウスタイトのスラグへの溶解に伴って増大する融液量が粒子内部で保持されなくなると第Ⅲ段階へ移行する。融液中FeOの還元はガス、固体炭素、溶鉄中炭素によって行なわれる。焼結鉱ではガス還元が、ペレットでは溶鉄中炭素による還元が無視できない。これらを含めて還元速度は未還元炭素および反応界面積に比例すると見て大略取り扱える。

$$\dot{n} = A k ([O]_0 - [O]) \quad (3)$$

反応界面積として、トポケミカルに進行する球近似の反応界面積を用いると、種々のデータをうまく統合できる。なお、焼結鉱は早期から第Ⅲ段階に移行し、1400°C付近まで一度還元が停滞、ウスタイトが溶融して再び速度が大きくなる。この前段の反応はガスによる融体の還元が主体で、ペレットではあまり見られない。緻密な網目の鉄核で覆われ、融液が流出しにくく、その突出が急激であるペレットにくらべ、焼結鉱では生成融液が大気孔内表面を濡らしつつ流れ、ガスの流通と反応表面積を確保できる特長を持つ。これが試験条件により高温性状が左右されにくい一因となっている。ウスタイトの溶融以上では、焼結鉱、ペレットともほぼ同じ速度定数を示す。見掛けの活性化エネルギーは160Kcal/mol程度で、界面化学反応過程のほか、ウスタイトの溶融エネルギーも含まれているものと考えられる。

4. 浸炭溶融機構

一般に焼結鉱の浸炭溶融温度は高く、ペレットは低い。低還元率で第Ⅲ段階に入れば、ペレットではメタル溶融が同時進行することもある。このため溶鉄中炭素による還元も併発して、泡立ち、沸騰、圧損の極端な増大を招く。溶け落ち直前の中断試料のC分析では、ヨークスや黒鉛ルツボと接している部分を除けば、鉄中炭素濃度は大部分が0.3%以下である。COガスからのガス浸炭-溶け落ち機構は、炉内のCO/CO₂を100~1000と見積ると熱力学的に困難であるうえ、速度論的にも固相内拡散が律速過程と考えられるため、ペレットなどの低温での速い溶け落ち現象を説明できない。これらを説明するため、Fig. 5に示すような装置を用いて、黒鉛錐の鉄焼結体への貫入試験を行なった⁴⁾。鉄試料は鉄粉と種々のスラグを混合圧粉したのち、焼結して作製した。

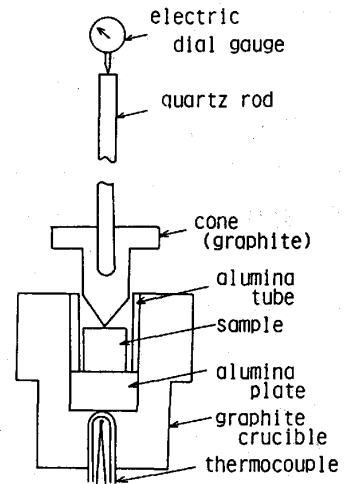


Fig.5 Apparatus for Penetration Test.

Fig. 6はメリライト系スラグ(CaO 40, SiO₂ 40, Al₂O₃ 15, MgO 5)を添加したもので、ペレットに擬してある。毎分10°Cで昇温すると純鉄は鉄-炭素共融点に近い1150°C付近から黒鉛錐の貫入が始まり溶け落ちる。FeOを15%添加しても、貫入曲線の勾配が還元のためゆるやかになるだけで同じで

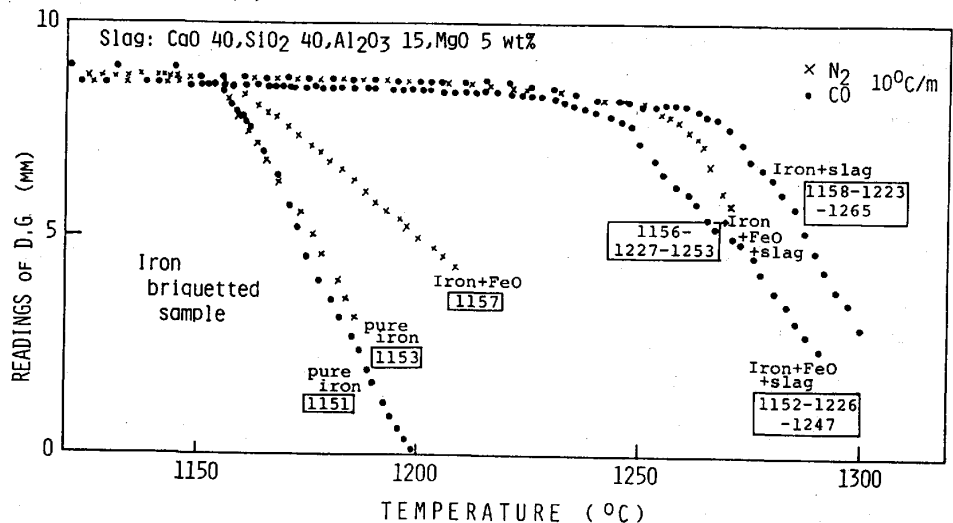


Fig.6 Penetration Curves of Iron Sintors Containing Silicate Slag.

ある。しかし、スラグ添加の場合、Fe-Cの共融温度、Fe₃Cの融点近傍(1227℃)でそれらを示す貫入速度の増加がみられるが浸炭は進行せずFeOをともに添加した場合で1250℃、単独添加で1265℃で急激な貫入、溶け落ちに至る。この温度はこれらスラグの軟化流動温度に相当する。実験後の黒鉛錠一試料鉄界面をみると、スラグが界面張力と浮力によってメタルから排出されて黒鉛との間に入り、メタル融液の流出を妨げている。スラグが軟化すれば圧下力を支えることができないうので融液の排出が行なわれて、黒鉛は新たな面と接触し、浸炭は連続的に進行する。この場合の浸炭機構は、Fe₃Cの生成反応およびFe₃Cと鉄との共融反応の組合せと考えられる。

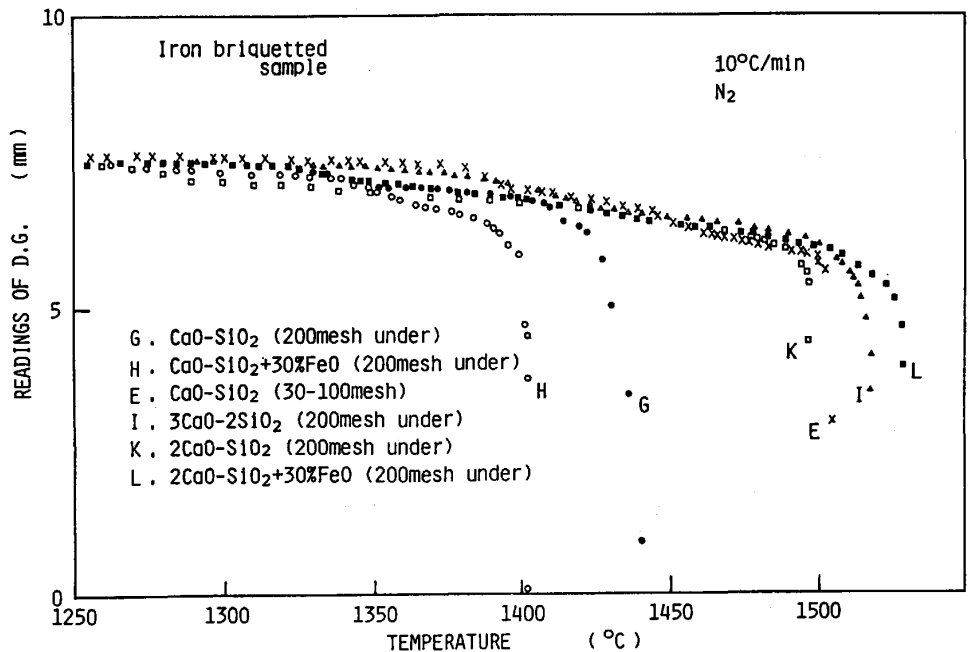


Fig.7 Penetration Curves of Iron Sinters Containing CaO-SiO₂ Slags.

Fig. 7はCaO-SiO₂の三種の化合物を混合添加したときの結果で、焼結鉄を模した場合である。浸炭溶融開始温度はさらに上昇して1400℃以上となる。なかでも融点の高い2CaO·SiO₂を混合したときは1500℃以上の溶け落ち温度となった。高融点で変形抵抗の大きいスラグが地鉄との間に凝集して圧下力を支えるからで、このため融液は排出されず浸炭は拡散律速へと移行する。黒鉛と接した多孔質スラグの細かいチャンネルを通して浸炭が進み、全体の炭素濃度加って鉄-炭素の流動開始温度に到達したとき、急激な貫入が開始する。すなわちメタル主導型の溶け落ちとなる。この先に達する以前にスラグの軟化が始まれば、メリライトスラグと同じスラグ主導型溶け落ちとなる。FeO添加の効果はスラグの塩基度によって変化する。CaO/SiO₂=1の場合、30% FeOの添加で融点(1220℃)まで低下する。低塩基度スラグ中のFeOは活量小さいのと、低温度で速度定数が小さいため、還元されにくく、スラグ中に留まっているうちに軟化して溶け落ちる。一方高塩基度のスラグではFeOの溶解によって一時的に融点も低下しても、すみやかに還元されてもとのドライな状態に復帰する。このときFeOは還元によって地鉄から炭素を吸収する働きをするため、溶け落ちを遅らせる効果をもつ。これがFig. 7のHとLの相違である。焼結鉄の溶け落ち温度が高い理由は、第Ⅲ段階前段で還元生成物として大気孔内に推積した高融点スラグが、炭素源コークスとの接触を妨げるからだと考えられる。

Fig. 7はCaO-SiO₂の三種の化合物を混合添加したときの結果で、焼結鉄を模した場合である。浸炭溶融開始温度はさらに上昇して1400℃以上となる。なかでも融点の高い2CaO·SiO₂を混合したときは1500℃以上の溶け落ち温度となった。高融点で変形抵抗の大きいスラグが地鉄との間に凝集して圧下力を支えるからで、このため融液は排出されず浸炭は拡散律速へと移行する。黒鉛と接した多孔質スラグの細かいチャンネルを通して浸炭が進み、全体の炭素濃度加って鉄-炭素の流動開始温度に到達したとき、急激な貫入が開始する。すなわちメタル主導型の溶け落ちとなる。この先に達する以前にスラグの軟化が始まれば、メリライトスラグと同じスラグ主導型溶け落ちとなる。FeO添加の効果はスラグの塩基度によって変化する。CaO/SiO₂=1の場合、30% FeOの添加で融点(1220℃)まで低下する。低塩基度スラグ中のFeOは活量小さいのと、低温度で速度定数が小さいため、還元されにくく、スラグ中に留まっているうちに軟化して溶け落ちる。一方高塩基度のスラグではFeOの溶解によって一時的に融点も低下しても、すみやかに還元されてもとのドライな状態に復帰する。このときFeOは還元によって地鉄から炭素を吸収する働きをするため、溶け落ちを遅らせる効果をもつ。これがFig. 7のHとLの相違である。焼結鉄の溶け落ち温度が高い理由は、第Ⅲ段階前段で還元生成物として大気孔内に推積した高融点スラグが、炭素源コークスとの接触を妨げるからだと考えられる。

5. 結言

塊成鉄の諸性状を決定する主要因子は被還元性とスラグの性質であるが、それを十分引き出すためには良い粒子構造が必要である。酸化鉄、スラグ成分に加えて、気孔構造を主眼とした研究、さらには個々の構成鉄物の特性をまず粒子単位で定量的に総合する手法の開発が望まれる。

6. 参考文献

1) 柏谷ら; 鉄と鋼, 68 (1982), 5834 2) 西田ら; 学振 54 委-1575 (1981)
 3) 吉井ら; 学振 54 委-1370 (1976) 4) 石井ら; 高炉内反応部会最終報告書 (1982), 250