

討 3

高炉内をシミュレートした条件下での焼結鉄の軟化溶融挙動

新日本製鐵(株) 第三技研 岡本 晃, 内藤誠章, 斧 勝也, 林 洋一
大 分 井上義弘

1. 緒 言

溶融を伴わない鉄鉱石類のガス還元挙動については、多数の報告があり、その還元機構はかなり良く解明されている。しかし軟化、溶融を伴う高温での還元挙動については、気孔構造変化、初期融液生成状況も含め、未解明の部分が多い。ここでは高炉内反応シミュレーター (BIS)¹⁾ を用いて、低温域で実高炉と同様の還元履歴を受けた焼結鉄の高温域における還元、軟化、溶融挙動を調査した。

2. 実 験

実験装置として用いたBISの概略図をFig. 1に示す。実験は溶融滴下まで連続して行う実験と途中の還元挙動などを調査するため1000~1400°Cで中断してN₂冷却した実験を併用した。この中断試料の調査項目は組織観察、気孔構造変化およびスラグ、メタルの定量分析である。気孔構造の調査は水銀圧入式ポロシメーター、スラグの定量分析はSEM、メタル中炭素量の定量は化学分析によった。

またX線透視によって炉内の状況を目視観察できる小型の高温荷重軟化試験装置を用いて、BIS上部炉で予備還元した焼結鉄の高温域における軟化、溶融、滴下挙動を調べた。

試料は実機焼結鉄でその化学分析値をTable 1に示すが、CaO/SiO₂=1.7の通常のものである。

BIS実験条件のうち温度パターンは1000°Cに熱保存帯を有するパターンを用い、1000°C以上は5~10°C/minで昇温した。上部炉降下速度、上部炉導入還元ガス量および成分は既報²⁾の通りである。

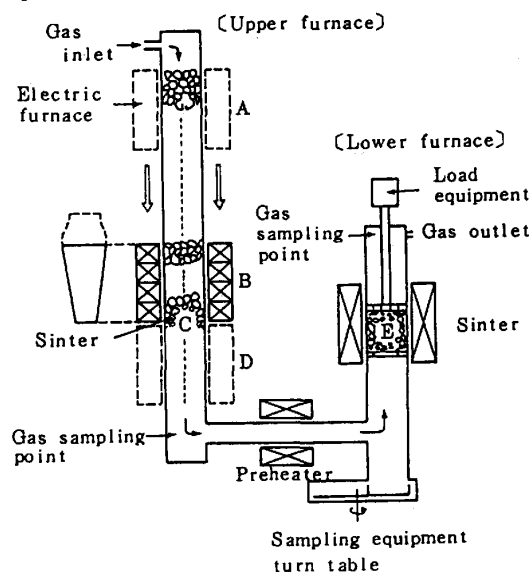


Fig. 1 Schematic layout of BIS

3. 実験結果および考察

3.1 焼結鉄の高温還元挙動

Fig. 2にBIS実験結果の一例を示すが、1000°Cの熱保存帯領域ではFeO-Fe平衡に支配された化学保存帯が生成しており、1000°C下端での還元率は約35%である。熱保存帯を過ぎると急速に還元が進行する。収縮の生じ始める温度(1100°C近傍)以上の高温領域についてはFig. 3に示すように主として以下の5つの領域に分類される。

- ①軟化収縮の生じ始める領域(1100~1150°C)。
- ②収縮の進行が顕著で①の領域に比べ、還元速度が低下する領域(1150~1250°C)。
- ③圧損が上昇し、ピークに達する領域(1250~1350°C)。この領域では直接還元反応が活発化する。

Table 1. Chemical analysis of sinter (wt.%)

T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
57.1	5.69	9.56	5.56	1.98	1.27	1.71

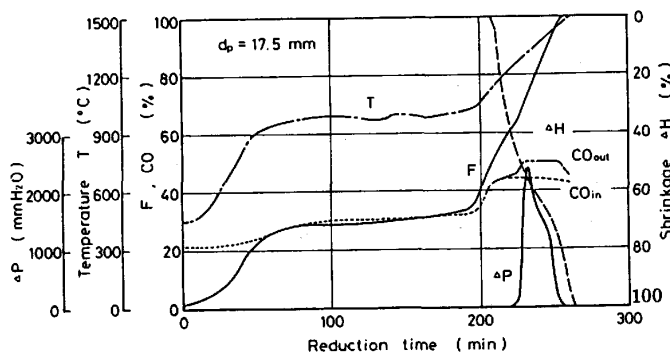


Fig. 2 An example of the reduction test by BIS

るため②の領域で低下していた還元速度は再び増大する。収縮速度は②の領域に比べて低下する。

④圧損がピークから急激に低下する領域(1350°C~滴下温度)。この領域では再び収縮速度が増す。③に引き続き直接還元反応は活発で還元速度の減少はあまりみられない。

⑤滴下領域。この領域では直接還元反応は継続して行われているが、滴下が進行するため収縮が速くなり、圧損値は低い。

高温領域におけるX線透過観察結果を模式的にFig. 4に示す。1000°C時点では焼結鉱間隙がみられるが、この間隙は1180°C付近より見えなくなる。これは焼結鉱の軟化収縮に伴うものであり、この時点ではまだ融液は焼結鉱間隙を埋めるに至っていない。圧損の上昇し始める1230°C中断試料の観察によると、融液が焼結鉱間に浸み出し始めた様相を呈している。さらに圧損が急上昇する1320°Cで中断した試料はかなりの融液が焼結鉱間に浸出した跡がみられる。顕微鏡観察でもPhoto. 1に示すように融液の浸み出しが観察される。X線観察によると圧損がほぼピークを示す1320°C以上になると、試料上部から融液粒子が分離し、上下に運動している様子が観察される。また融液粒子が結合し、試料上部に融液の塊を形成する部分も存在する。さらに1400~1420°C付近になると試料下部の融体が一部流動しているのが観察された。滴下の生じ始める温度は1460°C付近であり、滴下速度は非常に速い。

以上の結果から焼結鉱の高温還元挙動を考察すると以下のようなになる。1100°C付近より軟化収縮が生じ始めるが(Fig. 3の①領域)、焼結鉱内に生成した融液が内部気孔を閉塞し始め、焼結鉱表面から間隙へ浸出するに及んで収縮速度は増加し、還元速度は減少する(②の領域)。そして融液が焼結鉱粒子間隙をほぼ埋めつくすのに伴って収縮速度は低下し、圧損は急上昇する。充填層上部の融体はコークス間隙に吹き上げられる。この融体の上部流出などによって収縮は徐々に進行する。またコークスとFeO含有融液との接触面積が増大するので還元速度は増加する(③の領域)。その後メタルが溶融し始め、メタルスラグの分離凝集が生じ、滴下に至る(④の領域)。

3.2 高温域における焼結鉱の溶融機構

1000~1400°C中断試料において観察される各相の分析結果を、FeO-CaO-SiO₂三元状態図にプロットしたものをFig. 5に示す。カルシウムフェライトは還元によりFeOとCaO・FeOを生成するとされているが³⁾⁴⁾、還元組織の観察によるとこれらの共存組織とみられる部分から1140~1200°Cにおいて徐々に融液化していく様

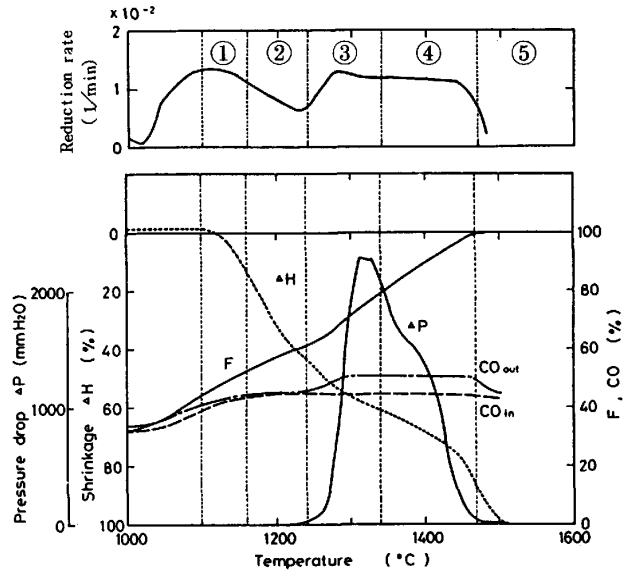


Fig. 3 Reduction behavior of sinter in high temperature region

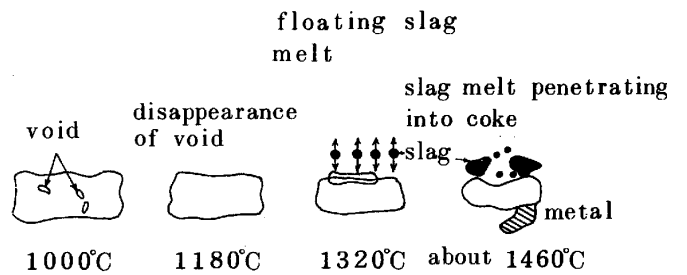


Fig. 4 X-ray observation of softening and melting process of sinter

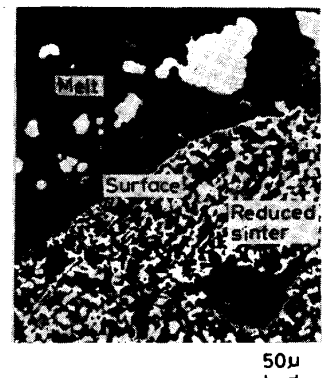


Photo. 1 Melt penetrated out of the surface of reduced sinter

子が観察された (Photo. 2)。初期融液とみられるこの融液相は $\text{FeO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系であり、 Al_2O_3 は少ない場合と多い場合がある。 FeO-CaO-SiO_2 状態図にプロットすると Fig. 5 の A 領域の組成となるこの相は B 領域のスラグと FeO が同化した融液と考えられる。

1230°C 中断試料には焼結鉱表面に流出した融液が一部に観察される。1320°C 中断試料では粒子内の融液と流出融液ともにさらに増加し、溶融 FeO から直接還元によって生成した Fe-FeO 共存組織や流出融液中の FeO が鉄に還元され、表面近傍の還元鉄に付着した組織もみられた。このように 1320°C では既にな

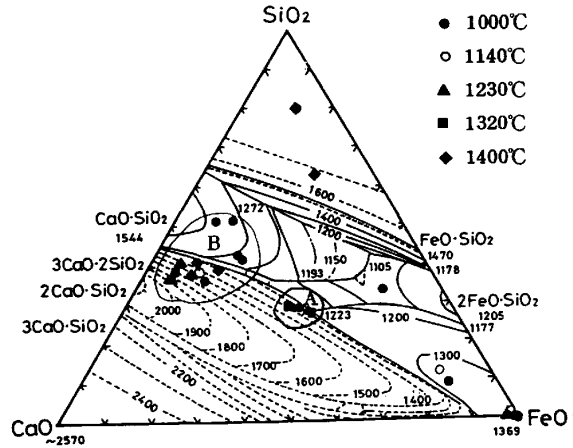


Fig. 5 Chemical composition of mineral phases observed in reduced sinter

りの融液が生成しているが、この融液は焼結鉱粒子間隙を埋めて充填層の圧損を上昇させるとともに、一部は Fig. 4 の X 線観察によってみられるように、滴下するのではなく、上部へ吹き上げられる。

中断試料中にみられる FeO 相の分析によるとほとんどの FeO は SiO_2 と CaO を 1~2 wt % 含んでいる。1230°C 中断試料には粗大化した FeO が存在していることから 1200~1300°C において FeO の部分的な溶融が生じていると思われる。したがって還元の進行が遅く FeO が多く残存しておれば融液量が増大し、高い圧損を示すものと思われる。1200~1300°C における還元率が約 60% と低い場合には 2000 mmH_2O を越す圧損となるが、この還元率が約 80% と高い場合には圧損は数 100 mmH_2O へと低下する。

還元鉄中の炭素量の分析結果を Fe-C 状態図にプロットして Fig. 6 に示すが、コークスと接触した部分の還元鉄は 1400°C において 1.6 wt % の炭素を固溶しており、状態図上では溶融状態となっている。組織観察によってみられるグラファイトを析出した鉄がこれに相当するものと思われる。またコークスに接触していない部分でも 0.2~0.8 wt % 程度の炭素を固溶していることから、一部溶けたメタルも存在している。

メタルおよびスラグの滴下が始まるのは 1460°C 付近からであるが、滴下の状況は Fig. 7 に示すようにほとんどの場合メタル先行型の滴下である。また X 線観察によると最初に滴下するメタルは 10mm 近い大きな粒子である。前述したように 1320°C において既になんかの量のスラグ融液が生成しており、またメタルも 1400°C において一部溶融しているにもかかわらず滴下しないのは、融体の凝集が不十分なためと考えられ、約 1460°C に至ってはじめて滴下しうる大きさにまで凝集するものと考えられる。ただし本実験ではすべて融着充填層の下部から強制的に還元ガスを流しており、

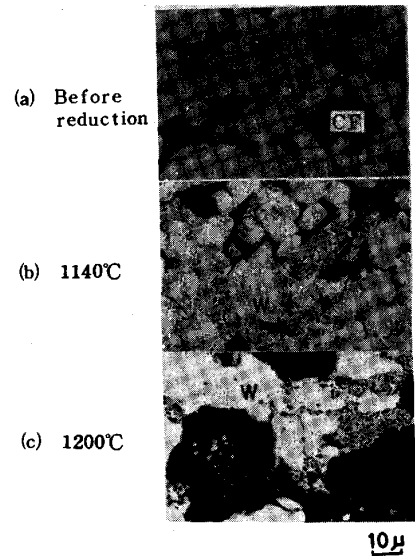


Photo. 2 Formation of initial melt

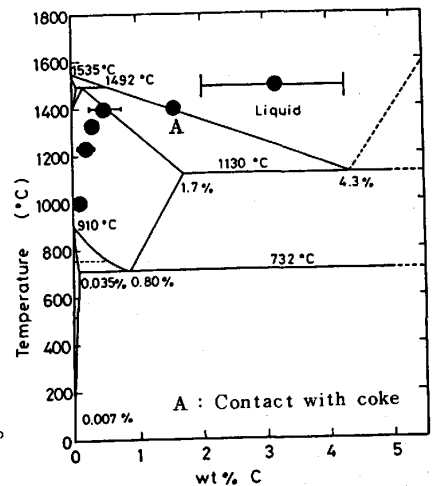


Fig. 6 Carbon content of reduced iron

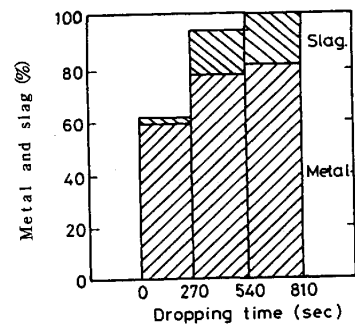


Fig. 7 Dropping behavior of molten metal and slag

主としてコークススリットをガスが流れるとされている実炉の融着帯での滴下状況は若干これと異なるものと推測される。

3.3 高温域における焼結鉄の還元機構

Fig.2に示すように熱保存帯温度から直接還元が活発化する温度つまり1000~1200°Cにおける還元率の増加量は約30%である。1000°C以下の還元がFe-FeO平衡に制約されることを考慮すると焼結鉄の還元に対する1000~1200°C領域の還元の重要性が認識される。

1000~1200°Cの間接還元に対して重要な意味を持つ気孔径分布を1000~1320°C中断試料について測定した結果をFig.8に示す。未還元時に比べ1000°Cにおいては0.1~10μm程度の気孔が著しく増加するが、融液の生成がみられる1230°Cになると、この気孔は再び消滅している。これは融液がこの気孔を塞いだためであり、このため還元反応に寄与する表面積は融液の生成とともに急激に減少する。1320°Cでは0.1~10μmの気孔に加えて10~100μmの気孔量も減少を示す。3.1節で述べた1100~1200°Cにおける還元速度の低下はこの気孔構造の変化によって説明され、1000~1200°C領域の還元に対する初期融液生成の影響の大きいことがわかる。

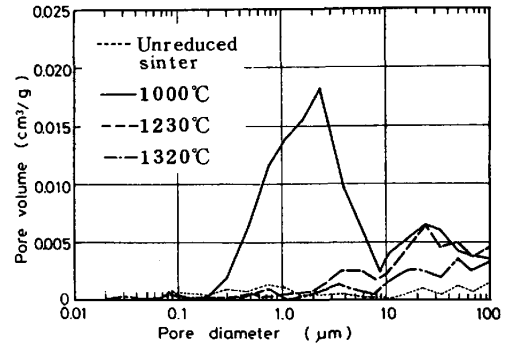


Fig.8 Change of open-pore size distribution of sinter during reduction

1000°Cから昇温し始める時点でのFeO-Fe還元組織はほとんどFeO中に鉄核の存在する組織と多孔質鉄である。そのため還元反応は融液の生成し始める1100~1200°CまではFeOのガス還元によって急速に進行する。その後融液による気孔閉塞が起り、粒内へのガス拡散が困難となるため還元速度は低下する。この状態はFeOを含む融液が粒子表面近傍に流出し、コークスと接触するまで継続する。融液がコークスと接触し始めると直接還元が生じ始め、またFeO融液が多くなるに伴いその反応は活発化し、還元速度は再び増大する。この現象はX線観察でみられた融液の焼結鉄粒子間隙への流出過程の際に圧損が上昇し始め、それに対応してCOガス生成が増加することからも明らかである。

4. 結 言

高炉内反応をシミュレートできる高炉内反応シミュレーター(BIS)を用いて、実炉条件下での焼結鉄の高温における還元、軟化、熔融挙動を調査し、概略その挙動を把握した。焼結鉄の還元において高温での間接還元は重要な役割を担っているが、この領域の還元に対して初期融液の生成が大きな影響を及ぼしており、初期融液生成に対する諸要因の影響の解明が今後の課題である。

文 献

- 1) 岡本, 内藤, 斧, 井上 : 鉄と鋼, 69(1983), S86
- 2) 岡本, 内藤, 斧, 井上 : 鉄と鋼, 69(1983), S87
- 3) J.O. Edström : Jerkont. Ann. 142(1958), p.401
- 4) 田口, 大友, 田阪 : 鉄と鋼, 69(1983), p.1409