

© 1982 ISIJ

見掛け粘度測定による焼結鉱の軟化性状に関する基礎的検討

論文

岩 永 祐 治*

Fundamental Study on the Softening Properties of Sinter by Measuring the Apparent Softening Viscosity

Yuji IWANAGA

Synopsis :

Isothermal softening tests of pre-reduced sinters under a constant load were carried out in order to clarify their softening properties in terms of softening viscosity.

(1) Softening viscosity decreases with decrease in sinter size and shows a minimum at a certain pre-reduction degree.

(2) Softening viscosity of slag phase is smallest in the mineral phases which compose the sinter. It is suggested that formation of slag phase having high softening viscosity improves softening properties of sinter.

(3) Softening properties are improved by controlling gangue minerals, especially by increase in CaO/SiO₂ ratio.

(4) Shrinkage degrees during reduction process under simulated conditions of temperatures and gas compositions in a real blast furnace are in good agreement with the values obtained by integrating the shrinkage rate based on the softening viscosity with respect to the shrinking time.

1. 緒 言

高炉下部高温帯における装入物の軟化融着挙動は、炉内の通気性および熱的状態を支配する重要な役割を有している。したがつて適切な装入物の品質評価をおこなうためには、軟化融着挙動を的確に把握することが必要である。

最近各方面で荷重軟化試験が実施され、軟化性状の評価ならびに軟化性状改善策を探索する手段として活用されている^{1)~6)}。この試験法は高炉内に近似させた温度、ガス組成および荷重条件下で収縮率、圧損を測定することにより相対的な性状評価をおこなうものである。しかしながらこの結果は、試験条件（原料の種類、還元ガス組成、温度など）に左右されることが多く、普遍的な評価を与えるものとは言い難い。軟化現象についての統一した解釈を導くためには、軟化特性を支配する個々の要因とそれらの影響度を明らかにすることが必要である。

そこで軟化現象を定量的に記述することを目的として、焼結鉱の等温荷重軟化試験をおこなつた。そして得られた結果に基づいて、軟化性状改善の方策について検討した。

2. 等温荷重軟化試験

鉱石類の軟化特性を支配する個々の要因とそれらの影響度を物質固有の粘性から把握する試みが報告されている⁶⁾⁷⁾。これらは試薬による合成試料などの粉末加圧成型物を試料としているが、本実験では所定の還元率に予備還元した焼結鉱について温度、荷重一定の条件下で収縮率の変化を測定した。

2.1 実験方法

実験は Fig. 1 の装置を用いて、次の手順でおこなつた。ステンレス製の反応管内に層高が一定（100 mm）となるように試料を充填し、N₂ 気流（5 Nl/min）中、0.5 kg/cm² の荷重下で所定温度まで昇温する。実験時間は 60 min とし、この間の収縮率の変化を測定した。

実験には Table 1 に基礎性状を示す焼結鉱 A を用い、粒度は高炉装入前平均粒度に合せて 10~15 mm を基準とした。予備還元は JIS 還元法（還元温度：900°C, CO/N₂ : 30/70, ガス流量：15 Nl/min）に準じておこない、還元時間を変えることによつて還元率に差をつけた。

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 2 月 4 日受付 (Received Feb. 4, 1982)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所波崎研究センター (Hasaki Research Center, Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 16 Oaza-Sunayama Hasakimachi Kashima-gun 314-02)

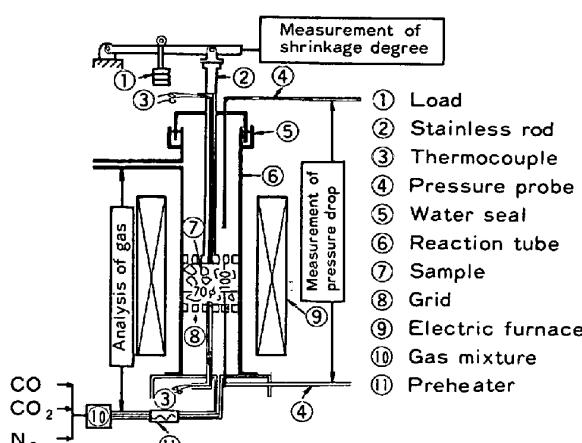


Fig. 1. Experimental apparatus for the softening test.

Table 1. Characteristics of sample.

Sample	Chemical composition (%)						RDI (-3 mm%)	
	T. Fe	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO		
Sinter A	56.3	5.6	9.6	6.5	1.7	1.7	0.4	25.7

2.2 実験結果

収縮曲線の一例を Fig. 2 に示す。図中に示したように、所定温度で所定荷重をかけるまでの間に収縮（以後初期収縮率といふ）が進行する。昇温速度により初期収縮率を変化させたところ、初期収縮率は所定荷重負荷後の収縮速度に影響しないことが確認された。そこで所定荷重を負荷した時点を 0 min として、その後の変形曲線に注目して解析をおこなつた。

所定荷重負荷後はいずれの場合も収縮率は時間に対してほぼ直線的に変化しているとみなせるので、勾配より収縮速度を求めた^{6,7)}。荷重との関係を Fig. 3 に示す。良好な直線関係が得られ、両者の関係は(1)式で表される。比例定数 η を軟化粘度⁶⁾と定義する。

$$W = \eta \cdot (d\gamma/dt) \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ここで、 W ：荷重 (dyn/cm²) γ ：収縮率 (cm/cm)
 t ：時間 (s) η ：軟化粘度 (dyn·s/cm²)

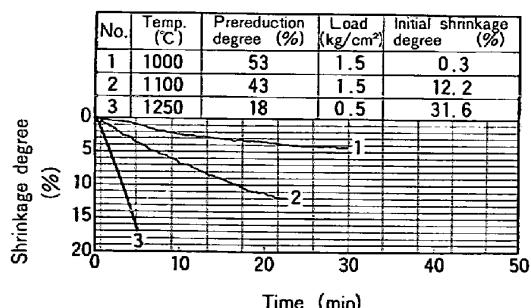


Fig. 2. Shrinkage curves by using sinter A.

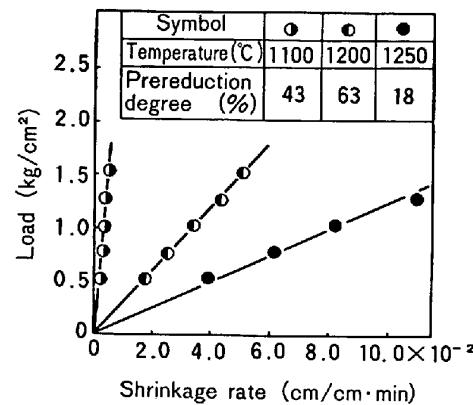


Fig. 3. Relation between the load and the shrinkage rate by using sinter A.

2.2.1 軟化粘度におよぼす予備還元率の影響

Fig. 3 の直線の勾配から算出した軟化粘度と予備還元率との関係を Fig. 4 に示す。低還元率領域においては、還元率の高くなるほど軟化粘度は低下する。これに對して、高還元率領域では逆に還元率の高い方が軟化しにくくなる傾向が認められ、軟化粘度が最低になる還元率が存在している。井上ら⁸⁾もドロマイド添加ペレットについて同様な関係が存在することを報告している。この理由については 3.2 で説明する。

2.2.2 軟化粘度におよぼす粒子径の影響

試料粒度を 5~8, 8~10, 10~15, 15~20 mm に変化させて粒子径の影響を調べた。結果を Fig. 5 に示す。粒子径が小さくなるほど粒子間の接触が増大し層全体の収縮速度が増大するため、軟化粘度は小さくなる傾向が認められる。この結果は還元粉化の抑制が軟化性状改善に有効であることを示唆している。

このように本実験法で測定される収縮速度は、物質固

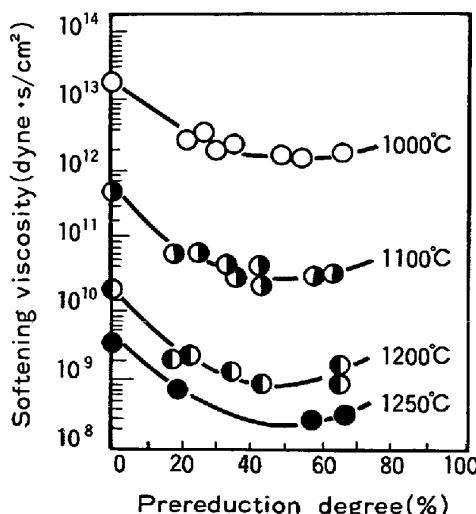


Fig. 4. Effect of prereduction degree on the softening viscosity by using sinter A.

3.1.2 鉱物相単体の見掛け軟化粘度

軟化現象を定量的に取り扱うため、焼結鉱をX線回折で検出された鉱物相の合成体とみなす。そして各鉱物相に粘弾性体におけるケルビン模型¹¹⁾を適用し、Fig. 7に示すようにこれらを並列に結合することによりモデル化する。

粘弾性に関するレオロジー式より、鉱物相*i*が受ける荷重を*W*とすると(9)式が成り立つ。

$$W_i = \eta_i \cdot (d\gamma/dt) + G_i \cdot \gamma \quad \dots \dots \dots (9)$$

ここで、*G_i*は鉱物相*i*の弾性抵抗(dyn/cm²)である。本実験の場合には、弾性に基づく変位が測定値に含まれるほど大きくはなく無視できるので、粘性抵抗のみを要因とした(10)式を適用する。

$$W_i = \eta_i \cdot (d\gamma/dt) \quad \dots \dots \dots (10)$$

全荷重は各鉱物相が受ける荷重の総和に等しく、

$$W = \sum_i W_i \quad \dots \dots \dots (11)$$

(11)式を(10)式に代入すると、

$$W = (d\gamma/dt) \cdot \sum_i \eta_i \quad \dots \dots \dots (12)$$

一方等温荷重軟化試験結果からは、前記(1)式が成り立つので(1)、(12)式より

$$\eta = \sum_i \eta_i \quad \dots \dots \dots (13)$$

を得る。ただし、

$$\eta_i = \eta_i^0 \cdot X_i \quad \dots \dots \dots (14)$$

η_i^0 : 鉱物相*i*の見掛け軟化粘度(dyn·s/cm²)と仮定する。

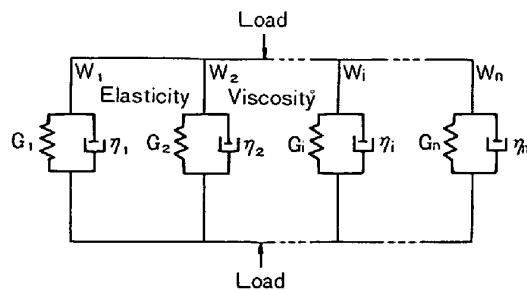


Fig. 7. The generalized model of softening behavior.

Table 2. Amount of mineral phases in sinter A of various reduction degree and its softening viscosity at 1100°C.

Reduction degree (%)	Amount of each mineral phase (%)						Softening viscosity of sinter A (dyn·s/cm ²)
	Metallic Fe	Wustite	Hematite	Magnetite	Calcium-ferrite	Slag	
0	0	0	0.45	0.17	0.19	0.19	3.41×10^{11}
0.25	0.04	0.56	0.09	0.04	0.05	0.22	8.48×10^{10}
0.34	0.09	0.63	0.03	0.01	0.02	0.22	4.09×10^{10}
0.45	0.15	0.62	0	0	0	0.23	2.92×10^{10}
0.56	0.22	0.54	0	0	0	0.24	3.89×10^{10}
0.64	0.30	0.45	0	0	0	0.25	5.07×10^{10}

Table 3. Comparison of softening viscosities of each mineral phase by experimental results and calculated one at 1100°C.

Kind of mineral phase	Estimated values	Experimental values	
		Present work	by other works
Metallic Fe	1.5×10^{11}	4.6×10^{11}	3.4×10^{11} ⑥)
Hematite	6.1×10^{11}	9.1×10^{11}	3.6×10^{11} ④)
Magnetite	3.9×10^{11}	6.7×10^{11}	7.8×10^{11} ⑤)
Wustite	1.2×10^{10}	2.8×10^{10}	3.4×10^{11} ⑥)
Calcium-ferrite	8.1×10^9		
Slag	6.2×10^8		

低くなる傾向が認められる。スラグ相の見掛け軟化粘度は他の鉱物相に比較して著しく小さく、温度依存性の強いのが特徴的である。

3・1・3 スラグ相の見掛け軟化粘度と脈石組成の関係

焼結鉱の軟化性状は鉱物組織と密接な関係があり、とくにスラグ相の軟化抵抗の大小とその存在量の影響が大きく、スラグ相の軟化抵抗の増大により軟化性状の改善が期待できる。そこで試験鍋で製造した CaO/SiO_2 、 MgO および FeO の異なる予備還元をおこなわない焼結鉱を試料として実施した等温荷重軟化試験結果を用いて、軟化抵抗と脈石組成の関係を検討した。実験装置お

よび方法は 2・1 で述べたとおりである。

供試焼結鉱の X 線回折による定量分析結果を Fig. 8 に示す。 CaO/SiO_2 、 MgO および FeO の変化により鉱物相の存在割合に差が認められる。

$\text{MgO} 1.3\%$ の場合、 CaO/SiO_2 の上昇によりカルシウムフェライトの存在量が増加し、それにともなってマグネタイトおよびヘマタイトが減少している。この傾向は FeO のレベルが変化しても同様であるが、とくに FeO が 18% の時にヘマタイトの減少が顕著である。

MgO 添加の鉱物組織におよぼす影響は CaO/SiO_2 の高低により異なる。 CaO/SiO_2 が 1.6 の場合、 MgO が 1.5% 程度までは MgO の増加によりマグネタイトの減少が認められる。さらに MgO を増加させると各鉱物相の存在割合はほとんど変化せず一定値を示す。これに対して CaO/SiO_2 が 2.0 と高い場合には、カルシウムフェライトの存在量に変化が現れ、 MgO の増加とともに減少する傾向を示す。顕微鏡ならびに EPMA 観察によれば^{3) 12)}、Mg の大部分はマグネタイト中に含有されておりマグネシオフェライトの生成が予想される。X 線回折ではマグネシオフェライトの定量が困難である

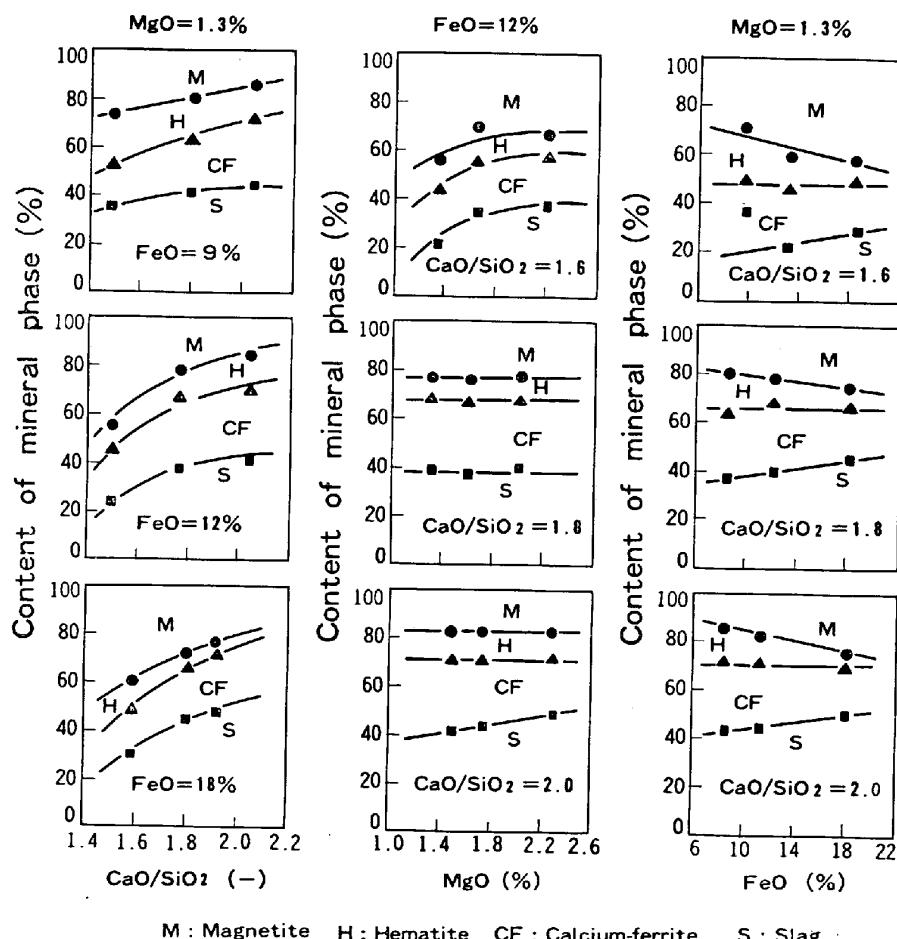


Fig. 8. Change in existing amounts of each mineral phase in the various sinters.

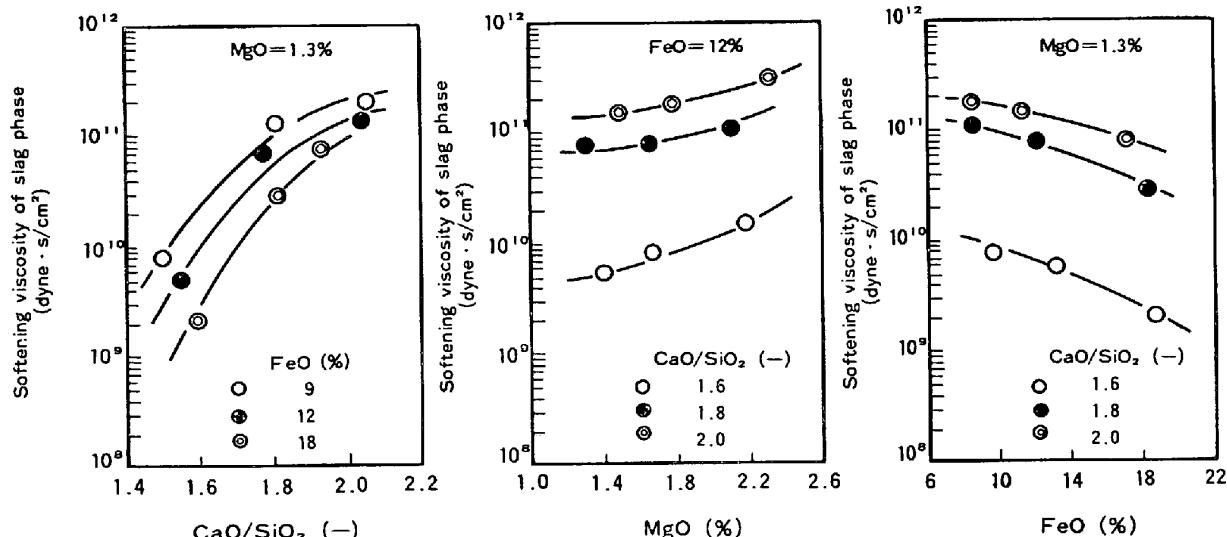


Fig. 9. Effect of gangue composition on the softening viscosity of slag at 1000°C.

ために、Fig. 8 ではスラグ相に含めて表示されている。MgO の増加とともにマグネシオフェライト生成量の増大により、相対的にカルシウムフェライトの存在量が減少したものと考えられる。

FeO の増加にともないマグネタイトの増加、ヘマタイトの減少が認められ、したがつて両者の和は変化が少なくほぼ一定の値を示す。カルシウムフェライトはわずかながら低下する傾向を示す。

Fig. 8 に示した鉱物相の存在割合を考慮して、スラグ相の見掛け軟化粘度を推算する。まず(19)～(21)式よりマグネタイト、ヘマタイトおよびカルシウムフェライトの見掛け軟化粘度を計算する。総括的な見掛け軟化粘度としては、Fig. 8 に示した焼結鉱を試料とした等温荷重軟化試験結果を採用し、これらの数値を(13)式に代入することにより、残りのスラグ相の見掛け軟化粘度を算出する。Fig. 9 はこのようにして脈石組成を変更した種々の焼結鉱についてスラグ相の見掛け軟化粘度を求め、脈石組成との関係を示したものである。

CaO/SiO₂ の上昇にともないスラグ相の見掛け軟化粘度は顕著に増加する。その増加率は CaO/SiO₂ の上昇とともに漸減するのが特徴的である。

MgO 添加量の増加にともないスラグ相の見掛け軟化粘度は上昇する。Fig. 8 におけるカルシウムフェライトの減少に対応しているものと考えられる。鉱物相単体の昇温荷重軟化試験結果によると、マグネシオフェライトの軟化性状はカルシウムフェライトの軟化性状に比べて良好である⁴⁾。マグネシオフェライトの定量をはじめとしてさらに基礎的な検討が必要であるが、耐軟化性の向上はマグネシオフェライトの生成によるものと推定される。

FeO の影響は CaO/SiO₂ レベルが変化しても一様で、FeO の上昇にともないスラグ相の見掛け軟化粘度は低下する。

今後、種々の焼結鉱について Fig. 6 のような還元過程における鉱物相の量的変化が正確に把握されるならば、鉱物相を介して還元率と軟化性状の関連が明確にされるものと考えられる。

3.2 軟化粘度が還元率との関係で極小値を示す理由

Fig. 4 に示したように、低還元率領域と高還元率領域では見掛け軟化粘度の還元率依存性の傾向が異なっている。これは鉱物相の種類による見掛け軟化粘度のレベル差に起因するものと推察される。

還元初期には、軟化抵抗の大きいヘマタイト、マグネタイトの減少により全体の軟化抵抗が低下する。還元が進行して 50% 以上の還元率に達すると、軟化抵抗の大きいヘマタイト、マグネタイトが消滅し、ウスタイトの還元が顕著となつてその存在量がしだいに低下する。逆に金属鉄の占める割合が増加するが、金属鉄の軟化抵抗はウスタイトおよびスラグの軟化抵抗よりも大きく、その量が増すにつれて軟化抵抗が回復するものと解釈される。

3.3 等温荷重軟化試験結果の適用性の検討

焼結鉱は高炉内で炉下部に降下するにしたがい還元が進み、高温域に至ると軟化が始まる。等温荷重軟化試験結果より導いた見掛け軟化粘度は荷重、温度一定の条件下での実験に基づいており、高炉内のように温度と還元率が同時に変化する場合にも適用できるかどうかについては論議のあるところである。

そこで焼結鉱 A を試料として

a) 昇温荷重軟化試験による収縮率の測定

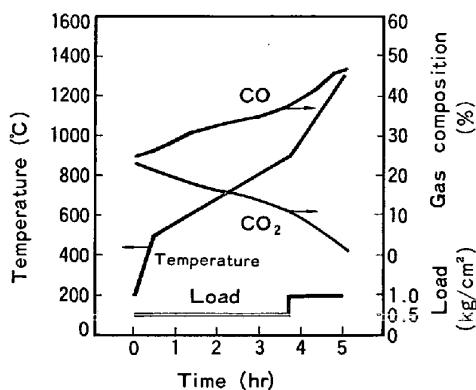


Fig. 10. Experimental conditions for the softening test.

b) 等温荷重軟化試験結果を用いた収縮率の計算をおこない、両者を比較することにより等温荷重軟化試験結果の適用性を検討した。前者の実験は Fig. 1 の装置を用いて Fig. 10 の条件下でおこなつた。後者の計算収縮率は以下に述べる方法で算出した。まず試料充填層の入口および出口のガス組成の実測値を用いて、(22) 式から還元率を算出する。

$$f_s = \frac{\int_0^t \frac{Q}{2240} (X_{CO}^{in} - X_{CO}^{out}) dt}{C_0} \quad \dots \dots \dots \quad (22)$$

ここで、 C_0 ：初期試料中の酸素量 (mol)

X_{CO}^{in} , X_{CO}^{out} ：入口ガス および 出口ガス中に含まれる CO ガス濃度 (%)

Q ：還元ガス流量 (Nl/s)

である。つぎにこのような還元率のもとでの各鉱物相の存在割合を(3)～(8)式より、また各鉱物相の見掛け軟化粘度を(16)～(21)式より推算する。このようにして得られた各鉱物相の存在割合および見掛け軟化粘度に対して、(13)および(14)式を適用して総括的な見掛け軟化粘度を求め、(23)式にしたがつて収縮率を計算する。

$$\gamma_{cal} = \int_0^t \frac{W}{\eta} dt \quad \dots \dots \dots \quad (23)$$

ここで、 γ_{cal} は計算収縮率 (-) である。

以上のようにして求めた計算収縮率の推移を実験値と比較して Fig. 11 に示す。実炉に近似させた条件下で昇温還元した場合の収縮率は、等温荷重軟化試験結果を用いて時間積分した結果とよく一致しており、収縮率の推定あるいはそれらの比較に等温荷重軟化試験結果を適用しうることが示唆されたものと考えられる。

なお、高温度になるほど計算値と実験値の差が大きくなる傾向が認められる。これは還元過程でスラグ組成が変化しており、還元率と鉱物相組成割合の関係が高温度になるほど Fig. 6 に示した関係から偏倚することによ

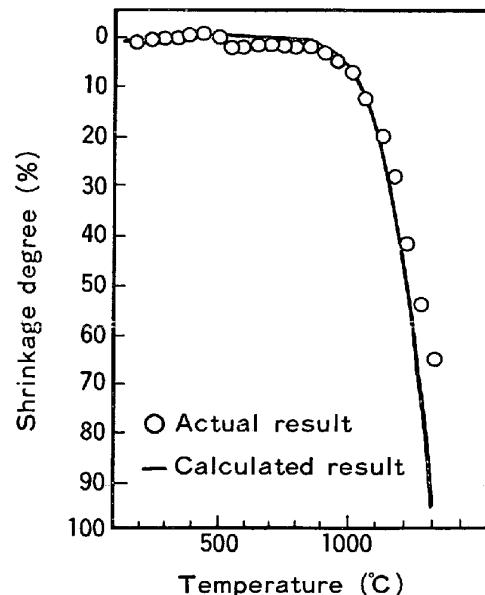


Fig. 11. Comparison of calculated and actual shrinkage degree.

るものと考えられる。

4. 結 言

焼結鉱の軟化挙動を明確にするために、等温荷重軟化試験を実施した。軟化挙動を軟化粘度と関連づけ、焼結鉱を各鉱物組織の合成体として取り扱うことにより実験結果を解析し、軟化性状改善の方策について検討した。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 焼結鉱の軟化粘度は還元率および粒子径に関係し、粒子径の低下とともに軟化粘度は減少するが、還元率の場合には極小値を持つ変化を示す。還元初期には、軟化抵抗の大きいヘマタイト、マグнетライトの減少および軟化抵抗の小さいウスタイトの増加により耐軟化性は低下する。これに対して還元がかなり進行した段階では、金属鉄の生成が促進されこの軟化抵抗がウスタイトおよびスラグのそれよりも相対的に大きいために、金属鉄の量が増すにしたがつて逆に回復するものと考えられる。

(2) 焼結鉱を構成する鉱物組織のうち、スラグ相の見掛け軟化粘度が最も低い。見掛け軟化粘度の高いスラグ相の形成は軟化性状の改善をもたらすものと推察される。

(3) 原料成分調整により軟化性状の改善が期待でき、とくに CaO/SiO_2 の上昇が効果的である。

(4) 等温荷重軟化試験結果を用いた収縮率の計算値は昇温荷重軟化試験における実験値と良好な一致を示した。

最後に、本研究を遂行するにあたり、終始御指導を賜

りました住友金属工業(株)中央技術研究所長西岡邦夫博士、赤松経一波崎研究センター所長、および有益なる助言をいただきました同研究所次長羽田野道春博士、宮崎富夫主任研究員、下田輝久主任研究員ならびに鍋焼結鉱の製造に協力いただいた小倉製鉄所関係者各位に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) 斧 勝也, 肥田行博, 重見彰利, 児玉惟孝: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 777
- 2) 佐藤勝彦, 沢村靖昌, 神原健二郎, 古井建夫: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1673
- 3) 土屋 脩, 杉山 健, 小野田 守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1830
- 4) 土屋 脩, 杉山 健, 小野田 守, 藤田勇雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1840
- 5) 山岡洋次郎, 堀田裕久, 梶川脩二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1850
- 6) 深水勝義, 鳴村謙郎, 宮崎伸吉: 鉄と鋼, 59 (1973), S 34
- 7) 中村正和, 関 義明, 近藤真一: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1456
- 8) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, 67 (1981), S 706
- 9) L. ALEXANDER and H. P. KLUNG: Anal. Chem., 20 (1948), p. 86
- 10) H. P. KLUNG and L. ALEXANDER: X-ray diffraction procedure (1954) [John Wiley and Sons]
- 11) D. R. BLAND: The theory of linear viscoelasticity (1960) [Pergamon Press]
- 12) 中沢孝夫, 佐々木 権, 近藤真一: 鉄と鋼, 56 (1970), S 249