

## 論 文

### 自溶性焼結鉍に関する研究\*

三本木 貢 治\*\*・西 田 信 直\*\*\*

#### STUDIES OF THE SELF-FLUXING SINTER

*Koji Sanbongi and Nobunao Nishida*

##### Synopsis:

Using Zungun ore as raw material, the specific effect of additives on the sintering processes and sinter properties were studied with a small Greenawalt-type sintering machine.

Additives to the sinter mixture were lime, limestone, calcium hydrate and open hearth slag. The results obtained were as follows.

(1) The beneficial effect of lime, limestone and calcium hydrate increased to a limit of 4% and finer additives were more effective.

(2) For using these additives, it was understood that the moderate moisture was given the sufficient strength.

(3) By using the open hearth slag, the strength of the sinter were very increased.

(4) By using these additives except the open hearth slag, the reducibility of the sinter were increased.

(5) From observation of mineral constituents by a microscope, it was found that composition and nature of matrix in the sinter had influenced the strength and reducibility of the sinter.

#### I. 緒 言

近年の富鉍欠乏に伴う粉鉍量の増加と共に、焼結鉍の高炉使用割合は増加の一途を辿り、焼結作業の能率の向上と、高炉操業に適した良質の焼結鉍を製造することは、ますます重要な問題となつてきた。

著者等も、先に試験用焼結機を用いて、ヅンゲン鉍、砂鉄、釜石粉、硫酸滓を単味焼結し、水分量、コークス量、戻り量と、焼結条件、化学組成、強度、被還元性、顕微鏡組織等との相互関係を検討し、焼結の最適条件を求めたり。

ところで、最近イギリスおよびスウェーデンにおいては焼結混合物に石灰含有物を添加して焼結する自溶性焼結鉍の製造が盛んに行われているが、かくすると低い負圧で焼結が可能となり、焼結時間も短縮されるので効率は上昇し、その上焼結鉍の被還元性ならびに強度の向上がみられるといわれている<sup>2)</sup>。

著者等も、ヅンゲン鉍に石灰含有物を添加して、その焼結状態と焼結鉍の性質について試験を行つた。

#### II. 試 験 設 備

住友機械新居浜工場製の Table 1 に示すごとき仕様

の Greenawalt 式焼結機の焼結鍋に鉄製の内枠をほどこして、一装入約 20~30 kg として使用した。

#### III. 試 験 方 法

##### 1. 原 料

鉍石原料としては、ヅンゲン鉍の -5mm に砂砕したものを使用した。コークスは市販のものを -3mm に破砕して用いた。添加剤としては、生石灰 (-3mm, -1mm), 石灰石 (-3mm, -1mm), 消石灰, 平炉滓 (-1mm) を使用した。原料の化学組成ならびに粒度組成を Table 2 に示した。

##### 2. 通風抵抗の測定

ヅンゲン鉍に生石灰を (-1mm) 2% 添加した混合原料に、水分量を種々変化させて加えたものを焼結鍋に装入しバルブを開閉してその時の負圧を測定した。かくして求めた負圧と水分量の関係を、バルブが一定の開き具合の時について図示すると、Fig. 1 の如き関係が得られる。この図には、先の試験<sup>1)</sup>で行つた、生石灰を添加しない場合の添加水分による負圧の変化を併記してお

\* 1957 年 10 月日本鉄鋼協会講演大会にて発表

\*\* 東北大学選鉍製錬研究所, 工博

\*\*\* 東北大学選鉍製錬研究所

Table 1. Sintering equipment.

Capacity of the sintering machine	One charge	about 80 kg
Size of sintering pans	Upper level Lower level Depth	520 mm × 420 mm 478 mm × 280 mm 300 mm
Capacity of B lower	Air volume Suction Temperature of suction-air Revolution number Blower of the above capacity was set a series.	9m <sup>3</sup> /mn 600 mm W. G. 150°C 3,700 rev/mn

Table 2. Chemical composition and size analysis of raw materials.

## a) Chemical composition

	Tot. Fe%	FeO%	SiO <sub>2</sub> %	CaO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
Dungun ore	50.95	0.98	4.89	trace	8.15
O. H. slag A	35.74	12.28	—	15.85	—
O. H. slag B	32.55	20.18	—	13.90	—

## b) Size analysis

	+10mesh	+30mesh	+60mesh	+100mesh	-100mesh
Dungun ore	37.5	32.5	18.0	9.5	2.5
Coke	16.5	43.0	23.5	14.0	3.0

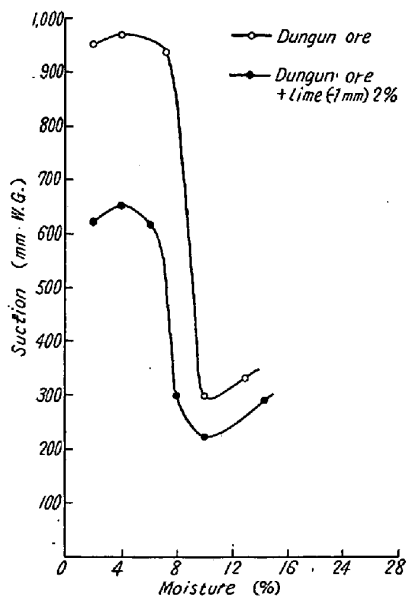


Fig. 1. Variation of suction with moisture content.

いたが、この両曲線から、生石灰を添加すれば通風抵抗の減少が見られるので、比較的低い負圧で焼結し得ることが想像される。

## 3. 試験計画および方法

コークス 6%, 水分 8% 戻り 30% の混合原料に生

石灰、石灰石、消石灰を 2, 4, 6, 8% 添加して焼結試験を行った。

平炉滓添加に際しては、水分量を 10, 12% 平炉滓添加量を 8, 10, 12, 14% と変化させて焼結した。

通風抵抗の測定により Fig. 1 の如き結果が得られ、低い負圧で焼結し得ることがわかったので、種々の初期負圧で焼結試験を行ったところ、点火時の負圧 300 mm 点火終了後バルブを調節して負圧を 500 mm に上げて焼結すると、比較的良好な結果が得られたので、以下かかる条件で試験を行い、焼結中の排気温度および負圧を 30 sec 毎に測定した。

なお、床敷の厚さは 25 mm, 装入層の厚さは 215 mm 点火時間は常に 1mn として試験を行った。

焼き上がった焼結鉱は、落下強度、被還元性、化学分析、顕微鏡組織などの検査を行った。

## IV. 試験結果と考察

Fig. 2 に石灰含有物を添加しない時と、生石灰 (-1 mm) 2% を添加した時とで、焼結中の負圧および排気温度の変化の状態がいかに相異なるかを示した。これはコークス 6%, 水分 8%, 戻り 30% の焼結混合物と、

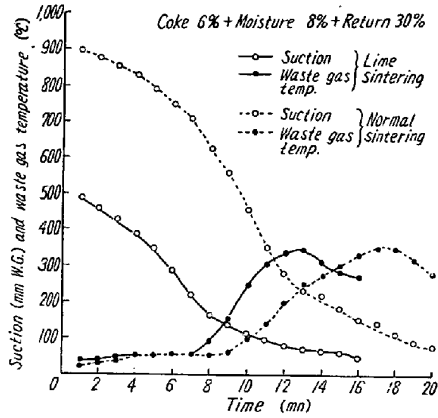


Fig. 2. Variation of suction and waste gas temperature with sintering time.

それに生石灰 (-1 mm) 2% を添加した混合物とついて示したものである。この図からも明らかなごとく、石灰添加によつて低い負圧で焼結ができ、その上焼結時間もかなり短縮され、排気温度が鋭い山形をなしていることから焼結帯の中が狭いことも推察出来る。

コークス 6%, 水分 8%, 戻り 30% の焼結混合原料に生石灰, 石灰石, 消石灰を種々添加した場合の焼結時間, 強度, 被還元性の変化を Fig. 3, 4, 5 に示した。図中の◎は先の試験<sup>1)</sup>で行つた初期負圧 900 mm による結果, ●は今回の試験で行つた初期負圧 500 mm にて得られた結果である。

Fig. 3 の焼結時間の変化において, 生石灰添加の時は 4%, 石灰石添加の時は 6% 添加すると焼結時間は最短となり, 以後は添加量の増加に従つて焼結時間も増加の傾向を示している。また消石灰添加の場合, 添加量の増加に従つて焼結時間は減少しているが, 6% 以上添加した場合には, やはり焼結時間は増加するものと考えられる。

この現象について一応の考察を行つてみると, まづ生石灰を配合した混合原料に水分を加えると, 生石灰は,  $0.26 \text{ kg H}_2\text{O} / 1 \text{ kg CaO}^{2)}$  の割合で水分を消費しつゝ消石灰を生ずる。この出来た消石灰は吸湿性のためさらに水分を吸収する。かかるゆえ, 多量の生石灰を混合原料に加えると, 多量の水分が生石灰によつて消費され, 通気に影響をもつ水分が混合原料の最適値からずれて不足となり, 通気を悪くするので, 焼結時間の遅れが生ずるものと考えられる。一方石灰石を多く添加した場合, 焼結反応の進行に伴つて起る石灰石の解離反応によつて多量の熱が消費され, この解離反応が完了するまで焼結温度の上昇が遅れることにより, 焼結時間が長くなる。このことは, Voice, Wild<sup>4)</sup> 等が大理石単味の焼結で, すでに確かめている事実である。

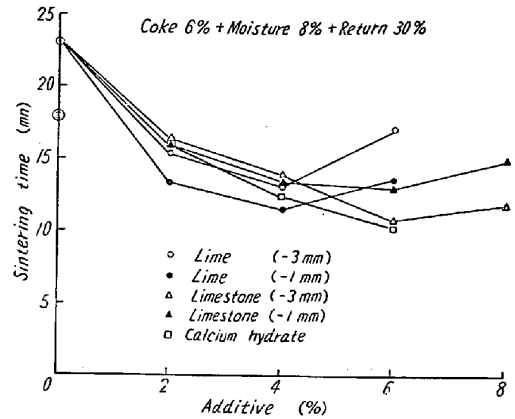


Fig. 3. Variation of sintering time with the additive content.

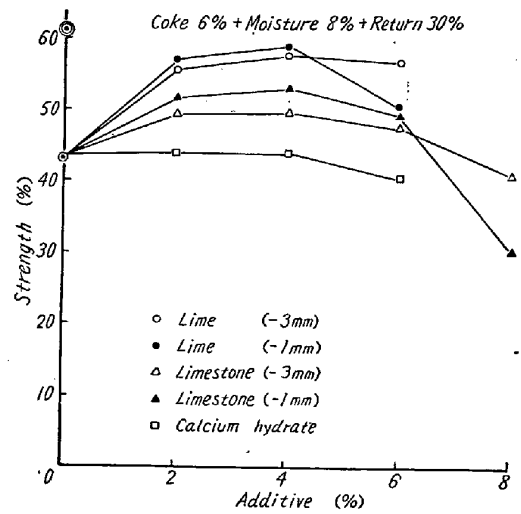


Fig. 4. Variation of strength with the additive content.

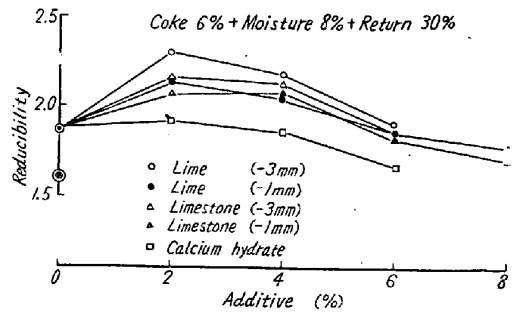


Fig. 5. Variation of reducibility with the additive content.

Fig. 3 に示した焼結時間で焼き上つた焼結鉄の落下強度の試験結果を Fig. 4 に示した。500 mm の初期負圧で焼結した場合は, 石灰含有物の添加によつてかなりの強度の向上が見られたが, 初期負圧 900 mm で焼結した場合と比較すると強度は全般的に低下している。これは通風量を測定していないので詳細は不明であるが, 石灰含有物添加による焼結時間の短縮と, 通風抵抗の減少によつて, 焼結に必要な温度と時間が不足したために

強度が低下したと考えられる。またどの添加剤の場合も添加量 4% で強度最高となり、添加量が増加すると強度は低下の傾向を示している。これも前述の焼結時間の場合と同様の原因によつて、添加剤によつて水分または熱量が消費されるので、十分な焼結作業が行われず、焼結温度の低下などが原因となつて起る現象である。

Fig. 3 に示した焼結時間で焼けた焼結鉱の還元試験の結果を Fig. 5 に示した。生石灰、石灰石、消石灰の添加によつて被還元性はいずれもかなり向上している。これは通風抵抗の減少によつて、通気量が増加し、冷却中に再酸化されて hematite を生ずるためである。しかし添加量が 4% を超えると被還元性はいちじるしく低下している。これは多量の石灰分の添加によつて通気が妨げられ、生成する鉄酸化物はほとんど magnetite となり、さらにこれが matrix に包まれて還元ガスとの接触を阻げられるためと考えられる。

以上 Fig 3, 4, 5 の結果を取まとめてみると、生石灰、石灰石、消石灰の 3 種類の添加剤は、いずれも 4% 以下の比較的少量を添加した方が効果的であつた。また生石灰、石灰石の場合、-3mm, -1mm の 2 種類の粒度の物を添加したが、その結果 -1mm の粒度の物、すなわち粒度の細かい物の方が良好な焼結鉱が得られた。3 種類の添加剤は、生石灰、石灰石、消石灰の順に添加による効果が少なくなつていくことがわかつた。

上述の試験において、生石灰を多く加えた時、焼結時間が長くなり、強度、被還元性が低下するのは、添加した生石灰が水分を消費して、十分な焼結作業が行われなくなるものと思われるそこで水分を極端に多くして、12, 15% も添加し、熱量の点を考慮してコークスを 7% 添加した混合原料に、生石灰 (-1mm) を 2, 4, 6% 添加して焼結した時の焼結時間ならびに強度の変化を、Fig. 6 (a) (b) に示した。この図からわかるごとく、4, 6% の生石灰の添加でも焼結時間にはいちじるしい差違が認められず、強度はかえつて向上している。この事実から水分量の調節に留意すれば、石灰含有物添加によつて充分満足すべき結果がえられることがわかつた。

つぎにコークス 6% 添加した混合原料に、水分を 10, 12% 加え、平炉滓 A, B (-1mm) を、8, 10, 12% と添加して焼結試験をおこない、焼結時間、強度、被還元性の平炉滓添加量による変化を示したのが、Fig. 7, 8, 9 である。Fig. 7 からわかるごとく、平炉滓を添加すると焼結時間は明らかに短縮されるが、平炉滓の添加量による変化は、筆者等のおこなつた範囲内では、他の添加剤の場合ほどいちじるしくなかつた。これは Table 1

の化学組成からも明らかなごとく、いずれの平炉滓も CaO 含量が低かつたためと考えられる。一方 Fig. 8, 9 の結果より、平炉滓の添加量が増加すれば、落下強度は向上し、被還元性が低下していることがわかる。これは平炉滓が低温で熔融して鉄酸化物の粒を包み、凝固に際し強い slag bond を生成するためである。

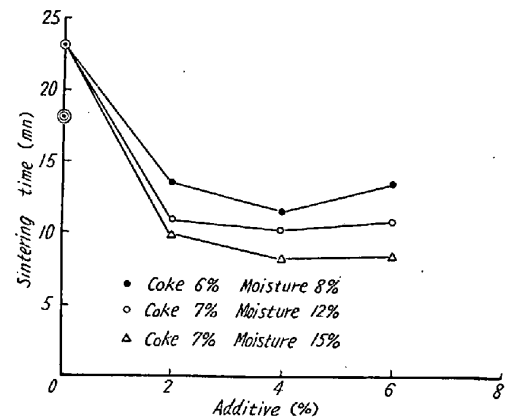


Fig. 6 (a). Variation of sintering time with the additive and the moisture content.

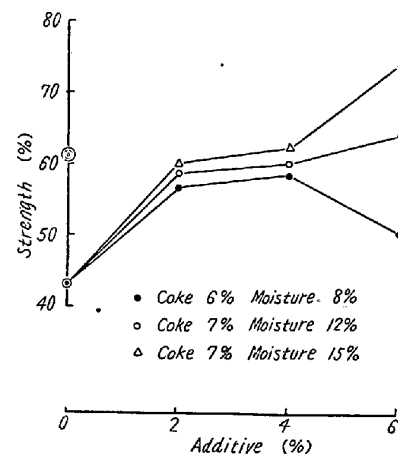


Fig. 6 (b). Variation of strength with the additive and the moisture content.

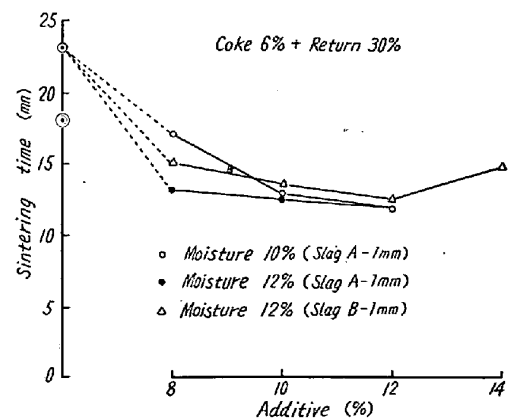


Fig. 7. Variation of sintering time with the content of the open hearth slag.

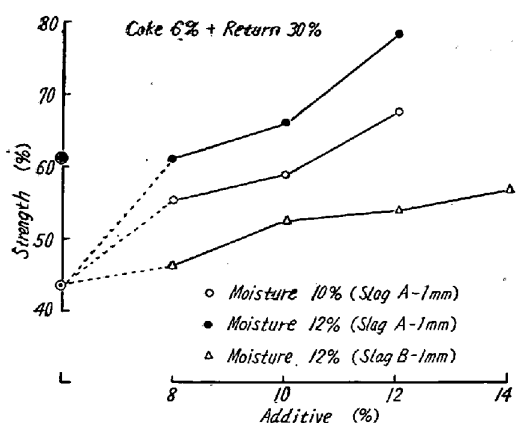


Fig. 8. Variation of strength with the content of the open hearth slag.

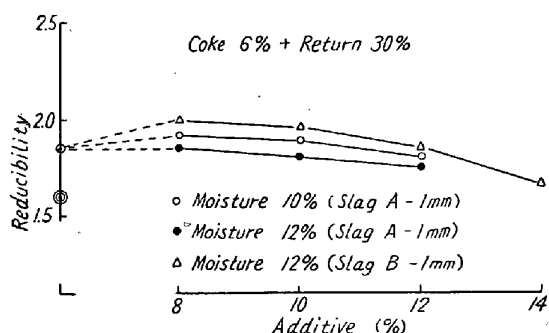


Fig. 9. Variation of reducibility with the content of the open hearth slag.

### V. 鉱物組成の観察と考察

焼結した全試料につき、反射面による顕微鏡組織の観察をおこなった。Photo. 1 (a), (b), (c), (d) はその2, 3 の例を示したものである。添加割の添加量が少い時は Photo. 1 (a) のごとく、検鏡面に多量の hematite が見られた。しかしこの hematite も気孔の周辺付近に多くみられ、焼結中に生じた magnetite が、冷却中、通過空気によつて再酸化されて生じたものである。matrix も、結晶相互を結合するほど大きく生成されておらず、magnetite の結晶もあまり大きくなっていない。ところが、添加剤の量が多くなると、Photo. 1(b), (c) のごとく、hematite はほとんどなくなつてわずかに magnetite の結晶面にだけ存在するか、完全に消失している。そして magnetite は大きく生長し、matrix も増加し結晶相互を結合するような slag pool もところどころに見られた。以上の3枚の写真からも、石灰含有物の添加量を増加すると、Cohen<sup>5)</sup>の述べたように、赤鉄鉱の焼結では、単にコークスを増加させたのと同様

の働きがあることが明らかとなつた。

一方平炉滓を添加した場合、添加量が増加すると、Photo 1 (d) のごとく、matrix が増加して、magnetite の結晶が完全に slag に包まれているものも認められた。

さらにX線ガイガーフレックスによつて検査をおこなつたがどの試料にも hematite が存在することがわかつた。また添加剤の種類によつて、同じ添加量でも、存在する hematite と magnetite の比が異なるように見られたが、これにガイガーフレックスによる定量をさらに検討しなければ明確な判断は下せない。

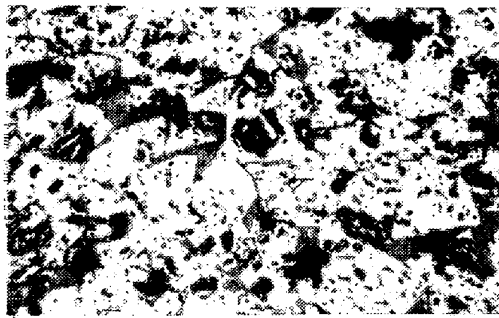
以上の鉱物組成の観察に基づき、上述の試験結果の1, 2について鉱物学的検討を加えてみた。

Fig. 4, 5 の結果から、石灰含有物の添加量の増加につれて、強度、被還元性共に減少の傾向を示すことがわかつた。焼結の通常概念として、強度の高いものは被還元性が低いのが普通である。鉱物組成の検査結果では、添加量の増加と共に magnetite が多くなり、matrix も増加している。かゝる鉱物組成を有する焼結鉄は、強度が高く、被還元性が悪いのが普通である。

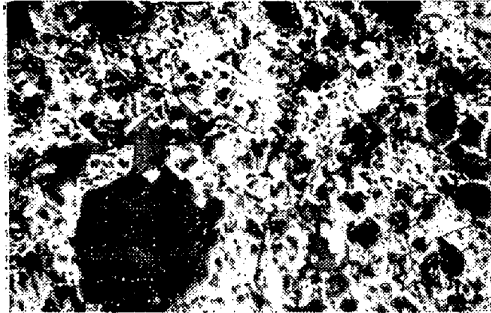
Kramer<sup>6)</sup>は石灰添加による鉱物組成の変化について論じ、CaO/SiO<sub>2</sub> の変化によつてその最終生成物が変わり、matrix の主成分である olivine 相の組成も異り、また CaO と SiO<sub>2</sub> とが反応して出来る Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> と鉄酸化物の結合が非常に脆く弱いものもあり、その上 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は β→γ の変態を起して、出来た焼結鉄を粉化するといつている。また Rudolphy, Boquist, Carney<sup>7)</sup> 等が種々の添加剤を加えて行つた焼結試験結果によると、焼結鉄中に形成される結合には、酸化鉄結合、酸化鉄が熔け込んだガラス質による結合、珪酸質のガラスによる結合があり、酸化鉄粒の大きさと結合の型と組成が、強度および被還元性と密接な関係のあることを明らかにした。高橋氏<sup>8)</sup>も焼結鉄中に生ずる matrix の性質が、被還元性に大きな影響をおよぼすと強調している。

Fig. 4, 5 の結果も、この matrix を構成する鉱物の性質によつて生じたもので、matrix が脆いとか、matrix 自身の被還元性が低いとか、ガスの透過性の良否に原因すると考えられる。

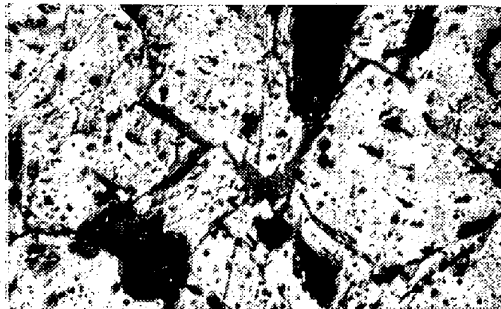
一方平炉滓を添加した場合は、平炉滓中の CaO がすでに SiO<sub>2</sub> と反応していて、かなりの量の酸化鉄が含まれている上、融点が低くなるので反応しやすく緻密な matrix を作るため、添加量の増加と共に強度も増加し、焼結によつて生成した酸化鉄の結晶は Photo. 1(d) のご



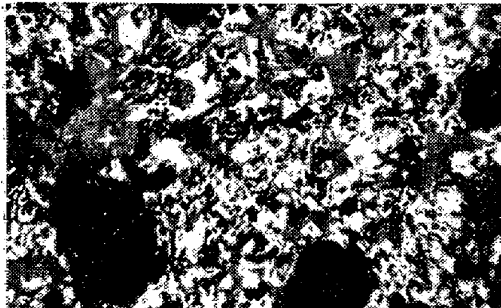
(a) Lime(-1 mm)2% ×400 (1/2)



(b) Lime(-1 mm)6% ×400 (1/2)



(c) Slag A(-1 mm)6% ×400 (1/2)



(d) Slag A(-1 mm)8% ×400 (1/2)

Photo. 1. The microstructure of the sinter.  
white : hematite pale-gray : magnetite  
dark gray : matrix dark : pores

とく完全に slag に包まれるので還元性がいちじるしく低下すると説明出来る。

## VI. 結 言

Greenawalt 式小型焼結機によつて、ツングステンに石灰含有物を添加して焼結試験をおこなつた。結果はつぎ

の通りである、

(1) 生石灰、石灰石、消石灰の添加に際しては、4%以下の比較的少量を添加した方が効果的であり、添加剤の粒度は細かい方が良好であつた。

(2) 使用した石灰含有物の添加に際し、適当な水分を与えれば十分な強度の得られることがわかつた。

(3) 平炉滓の添加によつて強度はいちじるしく向上した、

(4) 平炉滓以外の添加剤の添加によつて被還元性は向上した。

(5) 顕微鏡による鉱物組成の観察から、焼結鉱中に生ずる matrix の構成鉱物および性質が、焼結鉱の強度および被還元性に大きな影響をおよぼすことがわかつた。

最後に本研究実施に際し原料の寄贈を受けた富士製鉄株式会社広畑製鉄所、釜石製鉄所ならびに研究実施に当り協力を頂いた選鉱製錬研究所岡田講師に深甚の謝意を表する。(昭和 33 年 3 月寄稿)

## 文 献

- 1) 三本木, 西田: 選研彙, **12**(1956), No. 1, 31
- 2) K. Klintzinger, : Stahl u. Eisen. **63**(1943), 453  
H. Wittenberg und K. Meyer: : Stahl u. Eisen **63** (1943), 840  
H. Hessle: Jerkontrets Ann., 129 (1945), 381, Stahl u. Eisen, **71** (1951), 669  
H. Bovs: Stahl u. Eisen, **70** (1950) 1108  
佐々木, 藤原: 製鉄研究, No.205(1953), 312  
P. K. Gledhill, G. C. Carter and C. E. Eley: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), 277
- 3) H. Kosmider, E. Bertram und H. Schenck: Stahl u. Eisen, **76** (1956), 858
- 4) E. W. Voice and R. Wild: J. Iron Steel Inst., **183** (1956), 404
- 5) E. Cohen: J. Iron Steel Inst. **175** (1953), 160
- 6) H. M. Kramer: Mining Eng., **5** (1953), 1114
- 7) E. D. Rudolphy, C. W. Boguist and D. J. Carney: J. Metals, **7** (1955), 1178
- 8) 高橋: 選研彙, **7** (1951), 195