

Fig. 2. Phase diagram;  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ .

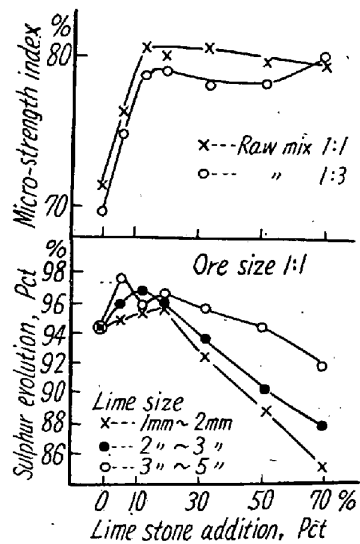


Fig. 3. Effect of limestone addition on sinter quality.

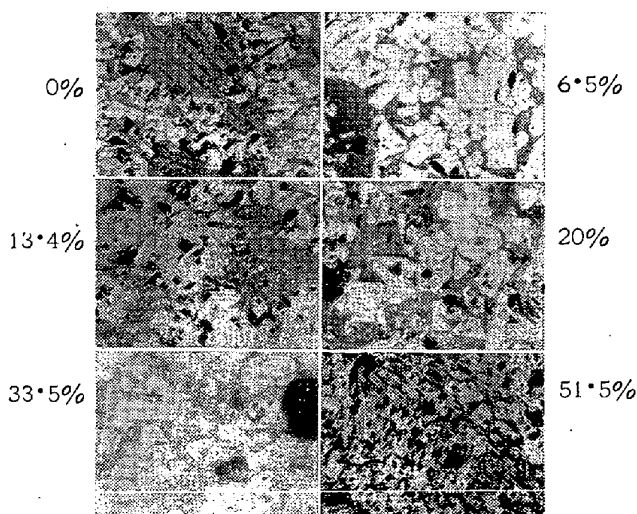


Photo. 1. Sinter's structures obtained with various limestone addition unetched.  $\times 165$  (2/5)

c) 脱硫率: Fig. 3 に見られる脱硫率の傾向は、石灰石添加による通気度向上に伴う  $\text{SO}_2$  発生増加と、 $\text{CaO}$  と  $\text{SO}_2$  より  $\text{CaSO}_4$  を生成する程度にみられる差の影響として理解できる。

(4) 焼結鉱組織の顕微鏡観察

実験で得た全試料について反射法による観察をしたがその代表的なものを Photo. 1 に示した。石灰石の添加のない場合には、マグネタイトの再結晶粒はほぼ自形を呈し、スラグ部分には明らかにフェライトの晶出が認められる。これに石灰石を添加すると、流動性スラグの生成に関連して再結晶粒の形に変化をみせ、 $\text{CaO/SiO}_2$  に対応して結晶粒の拡散結合が現れてくる。 $\text{CaO/SiO}_2$  が 2 以上になると組織は全く異なる様相を呈し、通常の焼結鉱に見られるスラグ部分は消失し、カルシウムフェライトの生成に関連して微細組織になる。このような観察結果は、焼結鉱品質にみられた結果を良く説明するものである。

IV. 結 言

この研究は焼結作業および焼結鉱品質の面から石灰石の影響を明らかにしようとしたものであるが、各項目につき、石灰石量、鉱石および石灰石粒度の影響を知り得た。焼結作業については、石灰石添加にしたがつて通気度はかなり上昇するが、結果として巨視的気孔が過大に増加する恐れがあるので注意する必要がある。品質に関する各特性値について、現場的に使用する範囲の石灰石添加量ではかなり有効であることが認められ、顕微鏡組織的にも全体的様子が把握できた。

(13) 自溶性焼結鉱中の Ca-ferrite について

Ca-ferrite in the Self-Fluxing Sinter.

Shojiro Watanabe, et alius.

住友金属工業, 小倉製鉄所

工〇渡辺正次郎・理 松岡 孝

I. 緒 言

自溶性焼結鉱と普通焼結鉱との本質的な差異は石灰配合の有無にある。従来から指摘されているように普通焼結鉱の主要な bond である  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  はその強度を高めるが還元性を劣化させる。しかし自溶性焼結鉱では  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  の生成はさまたげられるが強度の低下が見られる。この原因として大きな要素となるものは Ca-ferrite の生成であろうと考えられ、また自溶性焼結鉱中の matrix の研究<sup>1)</sup>にもその事実が認められたので、

Ca-ferrite についてその特性を研究した。

## II. 実 験

普通焼結鉱および自溶性焼結鉱を特徴づける  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  と Ca-ferrite を合成して、強度ならびに還元性を測定した他顕微鏡観察を行った。さらに続いて普通・自溶性両焼結鉱についても同様のことを研究した。

### (1) 試料の合成

Ca-ferrite には  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (CF) と  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_2\text{F}$ ) の二種類があり、それぞれの融点は  $1216^\circ\text{C}$  と  $1438^\circ\text{C}$  である。CF- $\text{C}_2\text{F}$  の高温における生成率について久島教授<sup>2)</sup>らは、CaO を過剰に含む場合  $1000^\circ\text{C}$  以上の加熱で  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の反応がおこり、この反応は  $1200^\circ\text{C}$  でおおよそ完了するとのべられている。この事実から  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  の合成には比較的低温で、 $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  では比較的高温で反応させることが望ましくなる。したがって  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を当量比ずつ混合した試料を約  $1200^\circ\text{C}$  および約  $1400^\circ\text{C}$  で加熱熔融して、多少両者の混在は認められたが、それぞれの試料がえられた。

$2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を還元してえた FeO と  $\text{SiO}_2$  とから  $1250^\circ\text{C}$  還元気圏で熔融して合成した。

### (2) 還元性

ここでえられた合成試料と天然鉱石および自溶性焼結鉱の還元試験を行った。すなわち 8~10 mesh の試料 0.5g を  $\text{H}_2$  ガス 80cc/mn 気流中、 $900^\circ\text{C}$  で還元、熱天秤で重量減を測定した。

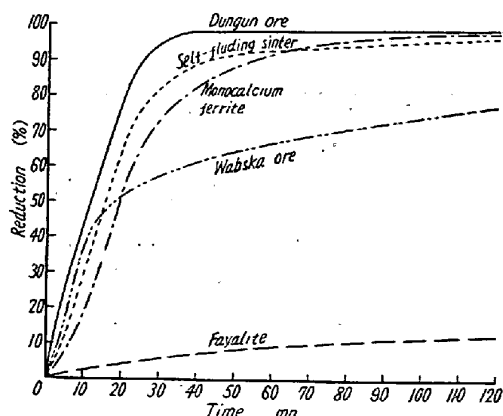
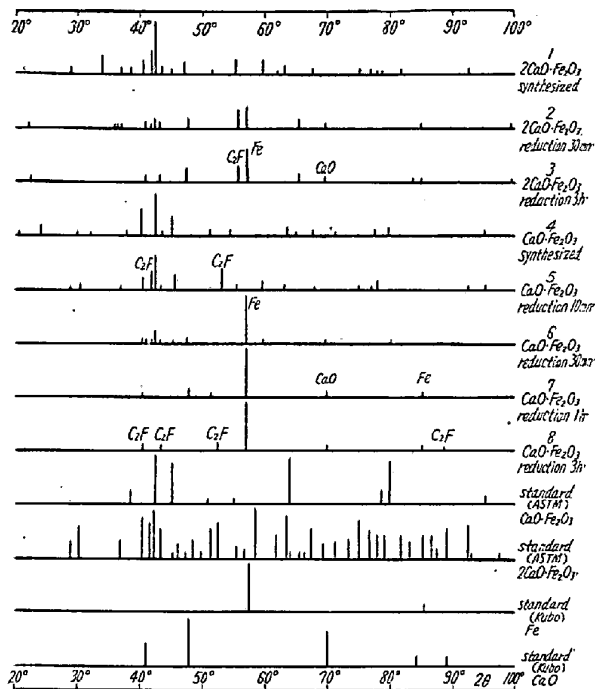


Fig. 1. Reduction by hydrogen at  $900^\circ\text{C}$ .

また CO ガスで上記同様の粒度の試料 3g を  $1000^\circ\text{C}$  200cc/mn の CO ガスで還元、そのときの変化状況を X線回折で調べると、Ca-Ferrite が M.Fe と CaO に分解していく様子が見られる。

C·F の還元時の変化を見ると、C·F の他に  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  線が現われるが、これは再加熱とともに C·F が  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  に



Target: Fe, filter Mn, 30KVp, 10mA, count full scale 200 c/s, Time const. 8 s. slit  $1^\circ$  0.4mm, scanning speed  $1^\circ/\text{mn}$ , chart speed 1 cm/mn

Fig. 2. X-ray diffraction diagram of calcium ferrite under reduction.

変化し C·F より還元性が悪いため最終には  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  形で残るものと思われる。

### (3) 強度

石灰の配合を増すにつれて、焼結鉱の強度の低下が見られると一般にいわれているが、Ca-Fe も影響していると考えられるので、その強度試験を行った。試験方法は、H. E. Blayer のコークスのマイクロストレングス測定法を応用した。すなわち、長さ 300mm の 1" G. P. に 8~10 mesh の試料と 3"/8 の steel ball を 12 個入れて 1 分間 24 回転の割合で 30 分間回転し、試料を 30 mesh で篩分け、+30 mesh の重量/供試重量 (2g)  $\times 100\%$  を以つて強度指数とした。また、前記したような条件で CO 還元を行い、その途中での強度変化を測定した。

Table 1. Strength of synthetic minerals and ores.

| Time of reduction (mn)                  | 0     | 30    | 180   |
|---|-------|-------|-------|
| $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  | 24.0% | 86.0% | 90.5% |
| $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2.5   | 57.5  | 50.0  |
| $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$          | 65.5  | —     | —     |
| Self-fluxing sinter                     | 81.5  | 84.5  | 89.0  |
| Dungun ore                              | 68.5  | 27.5  | 62.5  |
| Wabska ore                              | 79.0  | —     | 58.0  |

自溶性焼結鉱、鉱石あるいは普通焼結鉱の主要な bond である  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  などにくらべ、Ca-Ferrite はいちじるしく強度が低い。しかも  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  では熔融して合成したにもかかわらず  $\text{C}\cdot\text{F}$  のそれよりはるかに低い結果が得られている。しかるに還元されると金属鉄の現われるためか、かなり強度が増してくるに反し、天然鉱石においては逆に低下している。自溶性焼結鉱では還元されてやや強度を増し、試験した試料中で最高の強度を保っている。

#### (4) 顕微鏡観察

合成した  $\text{C}\cdot\text{F}$  は顕微鏡下でレース状の結晶をなしているが、 $\text{C}_2\cdot\text{F}$  は大きな結晶に成長しなかつたためか、はつきりとは結晶状態を認めることができなかつた。 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  の薄片試料は、緑色がかつた黄色で、不透明な部分が走っている。反射光で観察すると灰色をした  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  の地の中に光つた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が点在し、共晶物らしい暗灰色をした縞模様が延びている。

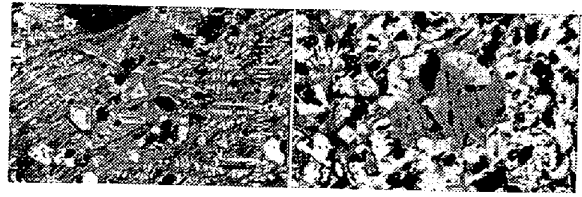
自溶性焼結鉱を反射光で観察すると、細い針状あるいは柱状結晶の群をした Ca-ferrite が見られる。この部分は緑色味を帯び、反射偏光を呈し、HCl で etch されるので  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とも区別が可能である。薄片試料による観察では金属の部分の中にあるいは酸化鉄の間を占めて褐色針状の  $\text{C}_2\cdot\text{F}$ 、深紅色の  $\text{C}\cdot\text{F}$  が発見される。

自溶性焼結鉱ではかなり熔融が激しくなつても  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  はほとんど存在せず、 $\text{C}_2\cdot\text{F}$  が大きな塊状になつて成長する。これに反し普通焼結鉱では添加コークス量に関係なく  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  が観察され、この両者の根本的な相異が認められる。

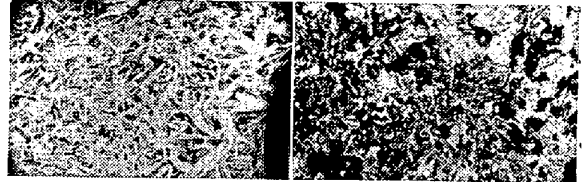
自溶性、および普通焼結鉱の還元前後の状態を検鏡したのが Fig. 3 である。自溶性焼結鉱中の Ca-ferrite は周囲の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の部分とほとんど大した差異がなく還元が進んでいるにもかかわらず普通焼結鉱中の  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  は周囲の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  がほとんど還元しているのに生成時の状態のままの姿を保っている。この写真からも Ca-ferrite と  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  との還元性の良否が、歴然と見分けることが可能であろう。

### III. 考 察

$\text{C}\cdot\text{F}$  と  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  との還元性では、H. Schenck<sup>3)</sup> は  $\text{C}\cdot\text{F}$  の方が良好であることを報告している。X線回折の結果では CO ガス  $1000^\circ\text{C}$ 、3 時間の還元後なお未還元  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  を残すことから  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  より  $\text{C}\cdot\text{F}$  が還元性が勝るといえる。 $\text{C}_2\cdot\text{F}$  の融点は  $\text{C}\cdot\text{F}$  のそれより高いためか  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  の結晶生成は悪く、熔融状態から生成しても非常にも



A. Fayalite contained in normal sinter.



B. Calcium ferrite contained in self-fluxing sinter.

Fig. 3. Microstructure of sinters containing fayalite or calcium ferrite before (left) and after (right) reduction by carbon monoxide at  $1000^\circ\text{C}$ .

ろく、したがってその強度もきわめて低く、 $\text{C}\cdot\text{F}$  よりも悪かつた。

これらの事実から自溶性焼結鉱に生成される Ca-ferrite は  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  より  $\text{C}\cdot\text{F}$  であることが望ましいといえよう。 $\text{C}\cdot\text{F}$ - $\text{C}_2\cdot\text{F}$  の生成率に関してはすでにのべたように高温になる程  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  の生成率の割合が大になるが、これは X線回折図からも考えられることである。したがって自溶性焼結鉱の場合においてもよく熔融すればする程  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  の生成が良くなり、すくなくとも Ca-ferrite だけの点からだけ考えれば、強度を劣化させ、還元性を低下させるように働くものと思われる。

しかし、 $\text{C}_2\cdot\text{F}$  でもその還元性は、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  より勝るものであり、よく熔融した自溶性焼結鉱でも  $\text{C}_2\cdot\text{F}$  の生成が多くなるだけで、 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  を含む普通焼結鉱より還元性は勝るものといえる。

Ca-ferrite の熔製状態の強度は低くても、還元途上において鉱石の場合と逆に強度を増し、自溶性焼結鉱では、還元途上での強度変化がほとんどない。したがって自溶性焼結鉱は、強度、還元性とも、高炉原料としての条件を満足するものであるといえよう。

### IV. 結 言

(1) Ca-ferrite の還元性は  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  にくらべてはるかに勝るものである。

(2) Ca-ferrite の強度は天然鉱石に比べてきわめて悪いが、還元された状態において、鉱石の場合と反対に強度を増す。

Ca-ferrite を主要な構成鉱物として含む自溶性焼結鉱は、還元前後の強度の変化が少く還元性が良好なので高炉原料として、満足すべきものであるといえよう。

### 文 献

- 1) 学振 54 委, 昭和 33 年 7 月, 33 年 12 月資料,

- 自溶性焼結鉱のマトリックスについて
- 2) 久島玄三雄, 天沼 偉: 日本鉱業会誌 73 卷, 昭和 32 年 12 月, p 879
- 3) H. Schenck: Stahl und Eisen, 75 (1955) p. 682

## (14) 自溶性焼結鉱製造について

(自溶性焼結鉱の操業試験 - I)

On the Making of Self-Fluxing Sinter.  
(Experimental operation of self-fluxing sintered ore - I)

Shozo Miyagawa, et alii.

八幡製鉄, 製鉄部 工 辻畑 敬治  
工〇宮川 奨蔵・大坪 茂  
大野 重治・花木 功

### I. 緒 言

昭和 33 年 5 月から, 高炉における石灰焼結操業試験のため当所洞岡 D.L 工場 (1000 t/h×2) で, 石灰石 5~10% 配合の石灰焼結の製造を開始し現在にいたっている。ここにその操業成績の概況を報告する。

### II. 操 業 指 針

原料配合比は普通焼結と同じものを使用する。ただし石灰焼結の場合, 硫酸滓の配合はかなりの悪影響を与えることが考えられるので必要に応じて減量する。

コークス配合比は当所 G. W, A. I. B. 工場の実績から普通焼結なみに配合し, 必要に応じて増量する。

ベッド高さは石灰焼結の場合, 焼結速度の上昇を見込んで 270 mm→310 mm に上げる。

石灰石粒度は過去の実績と諸文献を参照して -3 mm に破碎する。

### III. 操 業 成 績

硫酸滓配合比は 10% 石灰石配合時, 明らかに焼結鉱粒度強度の低下 (-10 mm fraction 15%→25%, S. I 10 mm 75%→65%) が認められたので, 硫酸滓の配合比を 30%→20% に減量した。しかしその後の操業成績の解析によると焼結鉱の質, 量におよぼす硫酸滓の効果はごくわずかで [焼結歩留 (焼結鉱/純原料 + コークス + 返鉱) に対して硫酸滓配合比が 20%~30% 変動しても, その影響度は 10% ならずであった], その効果も硫酸滓配合比が増すと, 焼結鉱の質, 量とも向上する傾向があつたので, その原因について他の要因とともに現在検討している。

返鉱配合比は石灰石配合により低下している。これは石灰焼結の場合普通焼結に比して, その細粒部分 (-5 mm fraction) がかなり減少していることから確認できる。(返鉱中の +5 mm fraction は 25%→40% に増加している)

粉コークス配合比はほとんど変わらなかつた。このことから石灰石配合により鉱石の起反応温度の低下が考えられる。

原料配合比, 配合原料, 石灰石粉の粒度を Table 1 に示した。

石灰焼結の粒度は普通焼結のそれと数的に比較できなかったが (Table 2 の註 (1) 参照) 肉眼観察では明らかに低下していた。しかし前述したように石灰焼結の返鉱中の +5 mm fraction がかなり増加していることから考えて, 石灰焼結は普通焼結に比してよりよく整粒されていることが推察される。これは高炉操業における焼結鉱粒度の低下による損失を十分 pay しているであろう。

強度は焼結鉱粒度がかなり低下しているにもかかわらず余り低下していない。これは現行の強度測定法の不備にもよるが (原試料から -10 mm fraction を除いてそれを供試料としている) 石灰焼結の返鉱粒度の向上等とあわせ考えると, 石灰焼結の (本質的な) 強度は普通焼結に比して余り低くないのではないかと推察される。全体的に見て, 石灰焼結の物理的性質は普通焼結に比してわれわれが懸念していたほど悪くない。むしろ粒度が小さくても, より整粒されていることは高炉内における熱化学的の反応に対してより有効な効果を与えているのではなからうか。

化学的性質は塩基度, 酸化度ともに予想通り増加している。今回測定しなかつたが還元性は, 石灰焼結そのものの還元性の向上はもちろん, 高炉内での実際的な還元性 (粒度構成, macroporosity などの効果も含んだ還元性) もかなり向上しているであろう。

焼結鉱粒度, 強度, 化学分析は Table 2 に示した。

生産量は石灰石 5~10% 配合によりそれぞれ 4~65% 増加していた。しかし鉄分換算生産量は変わらなかつた。コークス原単位は 5% 配合では変わらなかつたが, 10% 配合の時 4.5% 増加し 66 kg/t であつた。

### IV. 結 言

洞岡 D.L 工場における石灰焼結の操業成績は大體普通焼結並であつた。品質も粒度は小さくなつたが, より一層整粒されていた, 強度の低下はほとんどなく, 総合的に判断して石灰焼結はすべての点で優れていた。