

Fig. 4. Relation between permeability during sintering and lime stone addition.

石灰石添加量の増加とともに通気度の差が点火後 10 min 後ではつきり表れている。コークス量 5% の場合は焼結中に過熔融が生じ、W・Luyken<sup>4)</sup> などの唱える粥状の層の発生により通気度曲線に凹凸が生じている。焼結完了時近くの通気度曲線の傾斜は、コークス量 4% (Fig. 3) を標準としてコークス量 3% の場合は大となりコークス量 5% では小となり、この空気流量の変化に相応して前項の焼結層温度曲線の最高焼結層温度を中心としての加熱温度上昇曲線と冷却温度下降曲線の対称あるいは非対称が生じたものと考えられる。すなわち、焼結層における熱移動の現象が通気度変化に影響されるものであり、詳しい通気度曲線の検討は今後の問題である。

Fig. 4 より、点火前通気度の大小がその後の通気度に影響しており点火前通気度の重要性がわかる。本実験では焼結過程における通気度は、コークス量が 5% の場合、大きな低下が認められるが、いずれのコークス量でも石灰石添加量の増加とともに増大している。

(3) 焼結層温度と強度、被還元性および鉱物組織

焼結過程へのコークス量および石灰石添加量の影響を焼結層温度にて示すと Fig. 2 のごとくであり、これを別報の強度、被還元性および鉱物組織の検討結果<sup>5)</sup> より考えるに、焼結温度は焼結原料の配合組成に応じて最適温度範囲があり、このために必要なコークス量および空気流量の調整が必要であると考えられる。コークス量を過剰に増加した場合、それに応じて石灰石添加量の増加はコークス量の悪影響を減少せしめるのであるが、現在主として使用されている塩基度 1.20 前後の焼結鉱にては焼結原料の配合組成に応じたコークス量の調整が、品質および生産性の改善のための第一の必要条件である。このことは使用した実験試料にてはコークス量 4% で石灰石添加量の増加とともに強度の上昇が得られたが、コークス量 3% および 5% では強度低下の塩基度範囲があったことより指摘されよう。

III. 結 言

30kg 焼結鍋による高塩基度焼結鉱製造試験にてその焼結過程における焼結層温度曲線、焼結層通気度曲線および焼結層温度と石灰石添加量の関係について検討し次の結論を得た。

(a) 石灰石添加量の増加とともに平均焼結層温度が

低下し、特にその上層部の温度低下の大であるが、flame front の巾が厚くなり熱量の有効利用により良好な焼結性を保持し得るものであり、適正コークス量 4% では焼結温度曲線がラップ磁鉄鉱型となる。

(b) 焼結過程における通気度は、コークス量 5% の場合、大きな低下が認められるが、いずれのコークス量でも石灰石添加量の増加とともに増大している。

(c) 焼結層温度と組織、強度および被還元性の関係より焼結原料の配合組成に応じて適正焼結温度があり、コークス量および空気流量の調整により、品質および生産性の改善が得られる。

文 献

- 1) 高山, 林, 前川: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1266~1268
- 2) 下川, 渡辺, 大竹: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 332~333
- 3) 下川, 渡辺, 大竹: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1268~1270
- 4) W. LUYKEN & L. KRAEBER: Mit K-W-I für Eisen forschung, 13 (1931), p. 247~260
- 5) 渡辺, 大竹, 羽田野: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1563~1566

622,341-185:539.24:539.4:542,941

(3) 焼結鉱の鉱物組織と強度および被還元性の関係について No. 64165

(高塩基度焼結鉱に関する研究—Ⅲ)

住友金属工業, 中央技術研究所 PP1563~1566  
工博 渡辺正次郎・大竹康元・羽田野道春

Effect of Mineralogical Composition on the Strength and Reducibility of Sinter with Various Basicity.

(Studies of high basicity sinter—Ⅲ)

Dr. Shojiro WATANABE, Yasumoto ÔTAKE and Michiharu HATANO.

I. 結 言

焼結鉱の鉱物組織<sup>1)</sup>については、これまでその組織成分の判定に多くの努力がなされてきた。しかしながら焼結鉱の強度および被還元性などの性状と組織との関係<sup>2)</sup>を考察する場合には鉱物組織成分の分布状態および量比を明白にする必要がある。

本報告は焼結鉱の鉱物組成の生成条件をコークス量ならびに石灰石添加量(塩基度)との関係<sup>3)~5)</sup>について調査したもので特に鉱物組織と強度および被還元性の関連性を考察した。

II. 実験試料および実験方法

使用した実験試料は 30kg 焼結鍋による試験焼結鉱であり、コークス量は 3, 4, 5% の 3 水準, 石灰石添加量は 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30% の 7 水準(塩基度 0.4~2.4 の範囲)である<sup>6)</sup>。

鉱物組織の判定には、反射および透過顕微鏡を用い、

赤鉄鉱, 磁鉄鉱, カルシウム・フェライト(Ca-F), メリライト (鉄ゲーレンナイト  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{III}\cdot\text{SiAlO}_7$ ), ライムオリビン ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) の主要鉱物組織の観察を行なった。反射法では通常の組織観察の外に, リニャーアナリシス法 (400 倍で測定) により赤鉄鉱, 磁鉄鉱, Ca-F, スラグの量比 (面積比) を求めるとともに, HF アルコール溶液 (HF, 1:  $\text{H}_2\text{O}$  4: アルコール 5) の常温 60sec のエッチにより二元系および三元系の Ca-F をまた HCl (1:1), 70 °C, 90sec のエッチにより  $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$  の判定を行なった。透過法では薄片試料にて結晶質, 非晶質, メリライトおよびライムオリビンの量比を顕微鏡の一定視野中に占める面積比により求めた。

なおX線試験により焼結鉱中の磁鉄鉱の格子常数を (311) 面によつて求め,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  固溶体ならびに  $(\text{Ca}\cdot\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$  の生成を検討した。

III. 実験結果および考察

(1) 反射法による観察

Photo. 1 に示すごとく明りような組織成分の分布状態の変化が認められる。すなわちコークス量の増加とともに各組織成分は溶融状態となり, 自形構造をとらない傾向が見られる。特に低塩基度のもので磁鉄鉱粒子の成長がコークス量 5% で大である。Photo. 1 の G4 の組織を除いては, コークス量 4% のものが, 他のものよりも比較的各組織成分の粒子が均一に分布されているようである。Photo. 1 の各組織成分の量比 (面積比) を示したものが Fig. 1 であり, いずれのコークス量でも石灰石

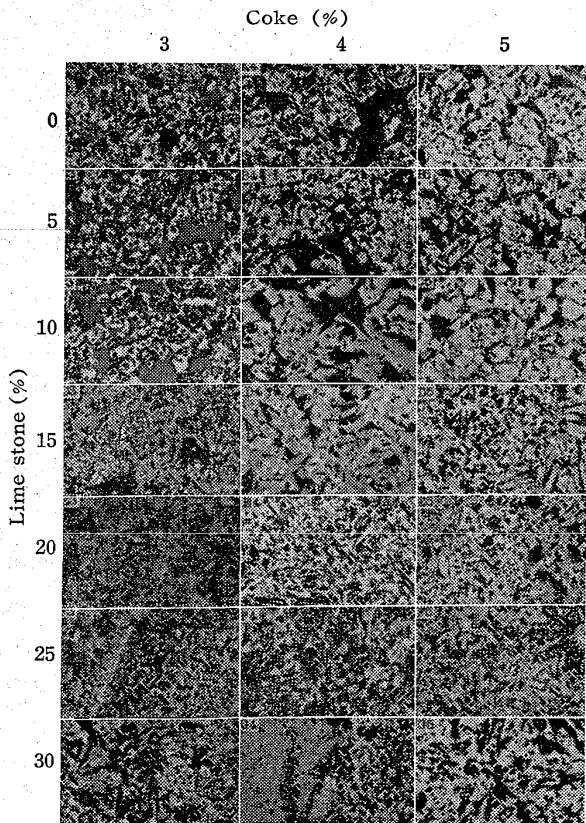


Photo. 1. Typical structure of sinter with various coke and lime stones. No etch.  $\times 100$  (1/2)

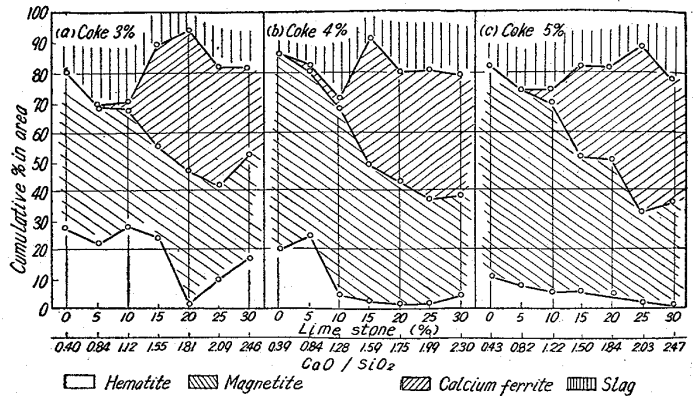


Fig. 1. Mineralogical phase analysis of sinter with different amounts of limestone and coke as function of limestone addition.

添加量の増加とともにカルシウムフェライトの増加, スラグ成分の増加→減少→増加の傾向が認められる。コークス量 3% の石灰石添加量 25% および 30% で赤鉄鉱の増加は, 焼結層温度の低下による一次赤鉄鉱の残留のためである。Ca-F の生成は石灰石添加量 5% (塩基度 0.82) より認められるようであり, また磁鉄鉱, 赤鉄鉱は石灰石添加量の増加とともに低下し, スラグ成分はコークス量により異なるが, 石灰石添加量の増加とともに最小となるところがあり, その時 Ca-F 成分が最大となる。これは焼結過程における温度の因子 (焼結温度および溶融時間) に影響されるものであろう。

(2) 透過法による観察

前項にて石灰石添加量に伴なうスラグ量の変化が示され, スラグ成分を一応結晶質と非晶質とに区別しその量比を相対的に定量した。結晶質と非晶質の相対比は 1:2 から 1:1 の範囲にあり, 合計量すなわちスラグ量の石灰石添加量に対する変化は Fig. 1 の結果と全く同じ傾向を示し反射法および透過法の観察は同一の結論を与えている (Fig. 2)。

結晶質の珪酸塩は主としてメリライトとライムオリビンであるがそれらの量比は Fig. 2 のごとくである。石灰石添加量の少ない場合はメリライト, 多い場合にはライムオリビンが一般的であり, ライムオリビンの生成は石灰石添加量 15% 以上で始まり, これが Fig. 1 の Ca-F の増加と対応している。このことは Philips & Muan の  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系三元状態図<sup>8)</sup> に焼結鉱の化学成分をプロットすれば明らかなように石灰石添加量の増加とともに, 鉱物の共生関係が石英+輝石+赤鉄鉱→メリライト+輝石+赤鉄鉱→ライムオリビン+Ca-F+赤鉄鉱→遊離石灰+ライムオリビン+Ca-F と変化している。すなわち石灰石添加量 15% 以上からライムオリビンが析出しそれが Ca-F と共存している状態図的考察と実際の顕微鏡観察結果とが一致している。

(3) カルシウムフェライトおよびカルシフェラス・マグネタイト

Ca-F の種類に関してはすでに多くの検討がなされている。本報告ではそれらの詳しい区別をせずに Ca-F として統括して判定した。しかしながら被還元性によらず二元系および三元系 Ca-F の影響<sup>9)</sup> が考えられるの

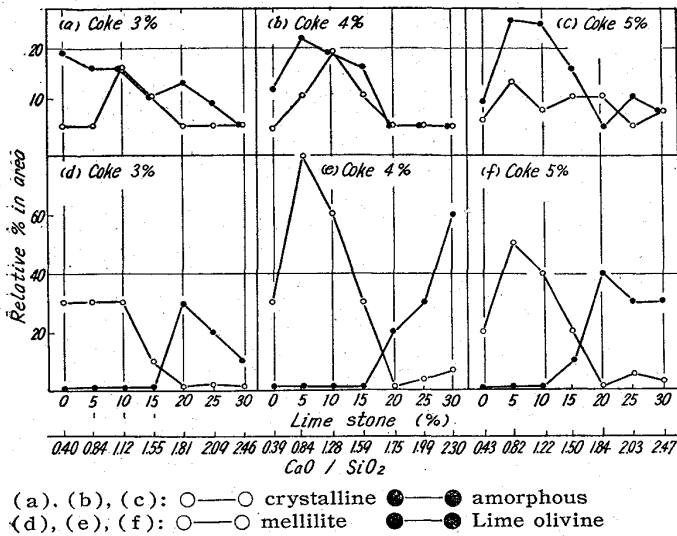


Fig. 2. Relative area ratio of crystalline/amorphous and mellilite/lime olivine in the thin section of sinters. Maximum amount of a constituent in all thin section observed is defined as 100%.

で、反射法により HF アルコール溶液のエッチにより判定しその相対比を求めると、石灰石添加量の増加とともに二元系 Ca-F の量が減少し、しだいに二元系と三元系 Ca-F の相対比が 1:1 となる。またコークス量が少ない試料の低塩基度ではその相対比が 3:1 であつた。

(Ca, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> については、これまでの報告<sup>10)</sup>と一致して格子常数の増加 (Fig. 3) ならびに反射法の HF アルコール溶液のエッチにより Ca-F 付近に存在する磁鉄鉱に互に約 60°C の角度をもつて交わる黒色線対が示された。(Fig. 3) 組織観察では Fig. 3 の格子常数が 8.38 Å より石灰石添加量 10% 以上のものですべてこの黒色線対が認められコークス量 5% の石灰石添加量 15% および 20% ではさらに多く認められ、X 線試験と組織観察結果とがよく一致した。

(4) 鉱物組成と強度および被還元性

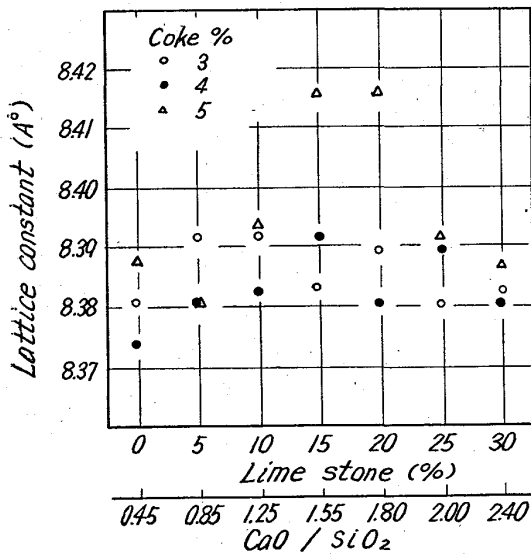


Fig. 3. Lattice constant [(311) plane] of sinter as function of limestone addition.

組織と強度の関係については全体的に見れば、強度の増加とカルシウムフェライト量の増加とは明白な相関性を有し、低塩基度 (0.43~1.22) の場合には強度が次第に低下しているが、これはスラグ量の増大 (メリライト量の増加) と関連があるものと考えられる。また Photo. 1 の C-3, C-4, C-5 の比較より C-3 と C-5 は大小の成分粒子が分布しているのに対して、C-4 は比較的等しい大きな粒子で均一に結合されているのがコークス量 4% で石灰石添加量に対して強度値の低下の認められない原因と推定される。

Fig. 2 (a), (b), (c) は薄片試料の透過法による観察結果で石灰石添加量 15% (塩基度 1.55) を境界としてメリライトとライムオリビンの量的変化が一見、高塩基度焼結鉱の塩基度 1.22~1.50 の間での強度の低下と関連があるように見えるが、これらの組織成分の絶対量は少量であり直接結合因子として作用するとは考えられない。すなわちスラグ成分としてはその結晶質と非晶質の量比が強度変化と関係があるようである。

Fig. 2 (c), (d), (e) で石灰石添加量 15% (塩基度 1.55) まではスラグ成分としてはその結晶質と非晶質の量比が強度に関係し、非晶質の増加が強度の低下をもたらすとすると Fig. 2 (e) のコークス量 5%、石灰石添加量 15% (塩基度 1.55) での強度の低下があり、Fig. 2 (d) のコークス量 4% 石灰石添加量 15% の場合に強度の低下がないことが説明される。石灰石添加量 15% 以上では熱量の不足がないかぎり Ca-F がライムオリビンとの共存にて強度上昇の作用をなすものと考えられる。

鉱物組織と被還元性の関係<sup>11)</sup>については磁鉄鉱と Ca-F が検討されなければならないが、磁鉄鉱の挙動に関しては、石灰石添加量の増加とともに (Ca·Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が生ずること、あるいは α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相になるよりも低い一定の酸素ポテンシャルで酸化して生じる Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系鉱物の生成により焼結鉱の被還元性が向上すると考える。

低塩基度では三元系に対する二元系の割合が多くても全体として Ca-F が少なく、したがって被還元性もそれほど向上しない。高塩基度では二元系と三元系の割合がほぼ等しくなるがその絶対量が大きくなつていたので、三元系が二元系にその被還元性が劣るとしても、Ca-F 全体として還元性が良好である。このことが石灰石添加量とともに焼結鉱の被還元性が低下しない理由である。

IV. 結 言

コークス量および石灰石量の異なる試験焼結鉱の鉱物組織の観察結果より、組織成分の分布および量的関係を明らかにし、カルシウムフェライトは石灰石添加量 5% (塩基度 0.85) より認められ、さらに石灰石添加量の増加とともに増大する。スラグ成分中のメリライトとライムオリビンは石灰石添加量 15% (塩基度 1.55%) を境界として減少および増加の傾向を示す。焼結鉱組織成分の結合状態に対してこれらの絶対量は小であり、石灰石添加量 15% (塩基度 1.55) まではスラグ成分の結晶質と非晶質の量比が各組織成分の形状および分布状態と

もに強度変化に大きく影響し、塩基度 1.55 以上ではカルシウムフェライトがライムオリビンとの共存にて強度上昇の作用をなすと考えた。

また二元系および三元系カルシウムフェライトの量比関係およびカルシウムフェライトの生成より焼結鉱の塩基度増加とともにその被還元性が向上することを説明した。

### 文 献

- 1) S. WATANABE: Agglomeration, (1961) p.
- 2) 富士鉄中研: 学振 54 委, 731 (1963)
- 3) W. KNEPPER et al: Agglomeration, (1961), p. 781~807
- 4) O. NYQUIST: Ibid, p. 808~864
- 5) V. P. KOSOVA et al: Stal in English, (1963), p. 420~427
- 6) 大竹: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1559~1561
- 7) 住金中研: 学振 54 委, 827 (1964)
- 8) B. PHILLIPS et al: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), p. 413~423
- 9) 住金中研: 学振 54 委, 729 (1963)
- 10) 吉永, 辻: 鉄と鋼, 50(1964) 11, p. 1664~1666

### (4) 高塩基度焼結試験結果

住友金属工業, 小倉製鉄所 PP1566~1567  
 古賀 強・○坂本大造・田中義之  
 辻 達也・平原弘章

### Study of High Basicity Sinter with a Small Sintering Apparatus.

Tsuyoshi KOGA, Daizo SAKAMOTO,  
 Yoshiyuki TANAKA, Tatsuya TSUZI  
 and Hiroaki HIRAHARA.

#### I. 緒 言

当所高炉のごとく装入物中の自溶性装入物の割合が少ない場合、焼結鉱の塩基度を高めて高炉での石灰石装入を減少して ore/coke の増加による出鉄量の増加、コークス比の低下を図ることは有利と考えられる。この観点から焼結鉱塩基度を 0.9~2.0 の間変化させて生産性、品質におよぼす影響を試験鍋を使用して調査したのでその結果について報告する。

#### II. 試 験 方 法

Table 1. Blending ratio of raw materials. (Test I, High SiO<sub>2</sub>).

S. F. Larap (%)	S. F. Sibugey (%)	India (%)	Srimedan (%)	Rompin (%)	Pyrite cinder (%)	Scale (%)	Magnetite (%)
11.1	5.5	15.4	11.8	13.9	24.4	14.5	3.4

Table 2. Blending ratio of raw materials. (Test I, Low SiO<sub>2</sub>).

S. F. Sibugey (%)	Ipoh (%)	Goa M (%)	India (%)	Pyrite cinder (%)	Scale (%)
10.5	17.4	10.5	28.3	20.7	12.6

石灰石を添加した場合、原料中の SiO<sub>2</sub> の量の多少によつて塩基度は同一でも焼結諸条件におよぼす影響が異なつてくるのが考えられるので、日常の操業条件の範囲内で SiO<sub>2</sub> 量を変化させた 2 種類の原料配合について試験した。原料配合を Table 1 (試験 I, SiO<sub>2</sub> 多) および Table 2 (試験 II, SiO<sub>2</sub> 少) に示す。石灰石は試験 I では 7.5, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0%, 試験 II では 6.4, 11.0, 15.6% 添加した。コークスは 4, 5, 6% の 3 水準、返鉄は 30% である。

各原料は粒度構成が一定になるように篩分の上、配合した。

試験には 15 kg 鍋 (上面 210 mm φ, 下面 200 mm φ, 高さ 310 mm) を使用し、装入層厚は 300 mm, 負圧 1000 mm Aq. で試験した。還元試験は試験 II については学振法にしたがつたが試験 I は次の条件で行なつた。

試 料: 3~4 mesh, 50 g  
 還 元 ガ ス: CO conc. 1000cc/min  
 還元温度および時間: 850°C × 1hr  
 反 応 管: 28 φ 石英管, 堅型

### III. 試 験 結 果

試験結果を Fig. 1 に示す。この結果からおよそ次のことが判明した。

#### 1. 焼 結 時 間

点火前風速は石灰石粒度の影響によりその配合を増すにしたがつて低下する。

焼結時間は原料配合およびコークス配合がいずれの場合も塩基度の増加とともに減少する傾向を、また排ガス温度は逆に上昇する傾向を示した。このことは主として石灰石添加により、その熱分解に伴う多数の気孔の生成によつて焼結過程での通気性が向上することとともに slag 化が容易になることによるものと思われる。

#### 2. 強 度

落下強度は試験 II のコークス 4% の場合若干問題が残るが他はいずれも塩基度 1.4 付近に最小点があり、それ以上塩基度が増すとともに増加する。このことから石灰石添加に伴う落下強度特性は塩基度に左右されるものごとくである。

潰裂強度は塩基度の増加につれて直線的に増加する傾向がみられ、コークス配合割合の影響はみられなかつた。したがつて落下強度と潰裂強度とは明らかに異なつた傾向を示している。