

843, (1964)

- 4) P. RAMDOHR : Die Erzminerallien und ihre Verwachsungen, (1960), p. 887
- 5) 村岡: 鉱山地質, 12 (1962) 53, p. 180
- 6) H. SCHNEIDERHÖHN : Erzlagerstätten, (1949)
- 7) E. F. FITZHUGH : Econ. Geol., 48 (1953) 6, p. 431

(45) 焼結鉱の還元崩壊について

川崎製鉄, 千葉製鉄所

安藤博文・佐藤範彦・○榎谷暢男

On the Degradation of Sinters during Reduction.

Hirobumi ANDŌ, Norihiko SATŌ and Nobuo TSUCHIYA.

1. 緒 言

焼結鉱の低温域での還元崩壊は各種鉱石中에서도程度が高く装入物としての配合率が増加するにつれて高炉生産

性に与える影響はかなり大きいと推察される。焼結鉱の還元崩壊現象についてはすでに多くの報告があるが、崩壊原因、崩壊を助長する要因などの考察を行なうことは炉況安定化および焼結鉱製造に関して重要な示唆を与えることになる。今回は焼結鉱原料、焼結鉱中組織の種類、含有量および反応性に主点を置き実験、考察を行なった。

2. 実験方法および実験結果

2.1 実験条件と崩壊指数の選定

実験条件と崩壊指数の選定については既報同様だが<sup>1)</sup>、さらに別形の崩壊指数を導入した。詳細は別報<sup>2)</sup>にゆずり実験条件と崩壊指数の表示方法を以下に記す。

2.1.1 実験条件

試料粒径: 10~15 mm; 試料重量: 300g; 還元温度: 600°C; 還元時間: 60 min; 還元ガス組成: 33% CO, 67% N<sub>2</sub>; 還元ガス流量: 20 l/min.

2.1.2 崩壊指数 (I)

崩壊試験後の粒度分析から -1 mm 重量%を用いる。

2.1.3 崩壊指数 (II)

崩壊した鉱石は粒度構成により通気性の点で炉況に対する効果が異なるので通気抵抗指数としての崩壊指数の導入を試みた。

$\Phi = C(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1/3}$ ; ここに、 $D_P = 1/\sum(w_i/d_i)$ ;  $I_P = \sum w_i(d_i - D_P)^2/D_P^3$ ;  $\Phi$ : 通気抵抗指数;  $C$ : 装入物の種類と充填状態によつて決まる定数;  $I_P$ : 粒度構成指数;  $D_P$ : 調和平均径;  $w_i$ : 重量分率;  $d_i$ : 篩目間平均径。

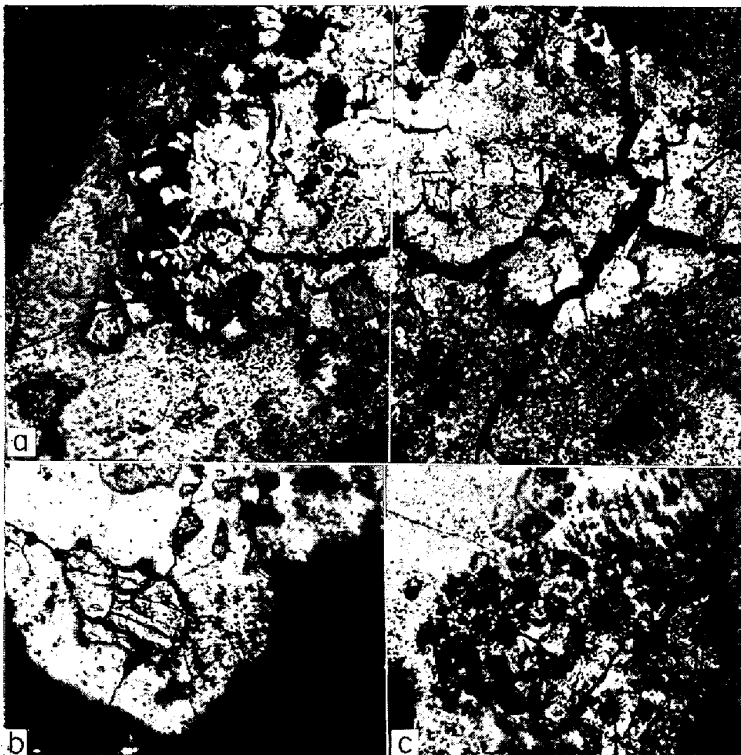
2.2 崩壊程度と原鉱化学成分

まず Table 1 に3種の焼結鉱に関する化学分析値と崩壊試験結果を示す。この3種の焼結鉱の実験に限定すれば FeO, CaO の増加とともに崩壊は減少しているが、X線回折の結果から  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回折線の高さの減少に伴つて崩壊の程度が減少することが確かめられた。

さらにペレットで検討した結果、顕微鏡観察からはクラックが発生している周辺部から中間部にかけて Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の多量の生成が確認され、未還元試料のX線回折では  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回折線のみであったが、崩壊後では Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 回折線も加わることが確認された。以上からすでに報告されているように低温域での崩壊原因となる応力発生は  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の段階と推定されるが、一応低温域還元による焼結鉱中の組織変化を検討した。

2.3 還元による焼結鉱中組織の変化

焼結鉱中には多種の組織があり低温域での反応速度は文献によると大体、次のとおりとされてい



a) ×100 b), c) ×65 (3/5)

Photo. 1. Microstructure of sinters after reduction (600°C).

Table 1. The chemical component of sinters and the degree of degradation.

Sample	Chemical component (%)				Degree of degradation (%)			
	T·Fe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	15~10 mm	10~5 mm	5~1 mm	-1 mm
S-A	55.7	7.1	11.5	4.7	0	18.2	55.9	25.9
S-B	54.5	7.6	12.5	5.5	12.3	24.7	47.5	15.5
S-C	52.6	13.7	18.2	5.1	37.0	33.3	24.0	5.7

Table 2. Raw materials used for sintering in two periods (weight %).

	Mill scale	Pellet fine	Ipoh	Korea (Ryōzan)	India	Chile (Santafe)	Chile (Algarrobo)	Bed
Period A	9.4	7.6	2.1	0.4	0.6	3.1	7.6	40.0
Period B	9.0	7.0	2.5	0	2.5	0	11.0	45.0

	Rompin	Larap	Eagle Mt.	Benson lake	Goa	South Africa (1)	South Africa (2)	Texada
Period A	0.9	8.4	6.1	1.0	7.1	3.9	1.1	0.5
Period B	0	0	0	0	6.0	0	9.0	9.0

る3)~5).

- {  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 > 2$  元系カルシウムフェライト  $> \text{Fe}_3\text{O}_4$ ,
- {  $2$  元系カルシウムフェライト  $> 3$  元系カルシウムフェライト

この点を参考にして焼結鉱中組織を  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と 3 元系カルシウムフェライトに注目して還元による変化を顕微鏡観察した結果が Photo. 1 である. 写真中クラックを生じている部分は還元前は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  であり, その周囲は 3 元系カルシウムフェライトで何の変化も受けていない. さらに実験室的に製造した 2 元系カルシウムフェライトも, また  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  も低温域での崩壊はほとんど認められぬことが確認された. 以上から焼結鉱の還元崩壊は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  によつて影響され, その存在量が粉化程度を左右すると考えられる. したがつて, すでに報告されているように焼結鉱中の  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  % (あるいは  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  %) の増加は free の  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の減少に結びつき  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  % と崩壊程度を表わす指数の間には逆相関関係が成立することが期待されるので, Table 2 に示すように焼結原料の異なる 2 期間を選択し 2 期間共通で崩壊指数 (I) と  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  % との関係を検討したものが Fig. 1 である.

Fig. 1 によるとむしろ正相関関係が成立し, さらに同一の  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  % でも崩壊指数に巾が認められる. また A, B 両期間の  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  % と崩壊指数の平均値をとると, 次のように期待とは逆の結果を得た.

$\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  % A 期間: 28.1%, B 期間: 25.5%  
崩壊指数 (I) A 期間: 12.2%, B 期間: 11.5%

この現象は崩壊誘因となる  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に量のみならず反応性の差も現われた結果と考えられる. しかし  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の反応性が不変ならば,  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  % の増加は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  やカルシウムフェライト類などの増加を意味し, 崩壊性は減少する.

2.4 原料の異なつた焼結鉱による試験

以上の考察から原料の反応性の影響を検討する目的の試験を行なつた. 実験条件と結果を以下に記す.

a) 焼結鉱原料鉱石: 南アフリカ ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), インド ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), チリ (サンタフェ) ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 韓国梁山 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

b) 鉱石, 石灰石, コークスの粒度構成 (重量%)

鉱石	mm 10~5	mm 5~1	mm mesh 1~65	mesh 65~200	mesh -200
粒度構成 A	22	37	20	21	0
粒度構成 B	12	37	20	21	10

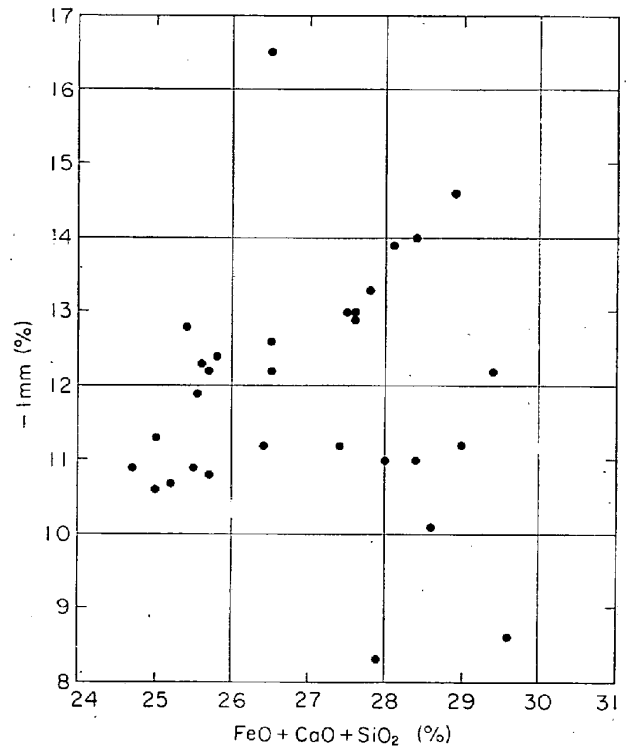


Fig. 1. The relation between  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  (%) and  $-1$  mm (%).

石灰石, コークス

mm	mm mesh	mesh	mesh
3~1	1~65	65~200	-200
32	32	28	8

c) 焼結原料構成

{ 粒度構成 A } { 添加石灰石 7% } { 添加コークス 4% }  
{ 粒度構成 B } { 添加石灰石 15% } { 添加コークス 6.5% }

d) 成品の  $\text{FeO} + \text{CaO} + \text{SiO}_2 (+ \text{Al}_2\text{O}_3)$  % を Table 3 に示す.

e) 崩壊試験結果より  $-1$  mm %,  $D_P$ ,  $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^3$  を Table 4 に一括する.

f) 各鉱石間の通気抵抗指数の比を Table 5 に示す.  
(1) 式中の C が未決定のため比の計算から比較を行なつた.

3. 考 察

Table 4, 5 より崩壊は, インド  $>$  南アフリカ  $>$  チリ  $>$  韓国, の順序となり Table 3 の化学成分から判断する場合と異なつている. さらに X 線回折から  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  量を評価した結果,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  量は, 南アフリカ  $>$  インド  $>$

Table 3. Chemical component of unreduced sinters.

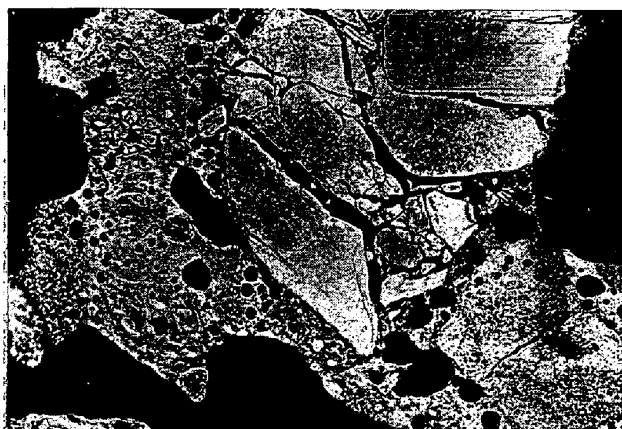
Size distribution of ore	Quantity of added lime stone	Quantity of added coke	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> (+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	Ore as raw material			
				Korea (Ryōzan)	Chile (Santafe)	South Africa	India
A	7%	4%	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41·79 43·97	24·25 25·40	18·67 19·73	19·03 22·93
		6·5%	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	49·06 51·39	33·52 34·06	30·61 31·71	28·83 32·73
	15%	4%	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40·68 43·47	26·97 27·84	18·89 19·78	21·10 24·95
		6·5%	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51·62 53·79	33·52 34·57	27·91 28·87	28·83 32·83
B	7%	4%	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41·55 43·78	25·72 26·53	16·53 17·26	19·82 23·59
		6·5%	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48·35 50·11	36·56 37·22	27·63 28·74	28·62 32·62
	15%	4%	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40·84 42·87	26·64 27·35	18·70 19·71	21·76 22·47
		6·5%	FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> FeO + CaO + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50·68 53·14	32·60 33·26	27·20 28·56	29·15 30·51

Table 4. Results of degradation tests.

Size distribution of ore	Quantity of added lime stone	Quantity of added coke		Ore as raw material			
				Korea (Ryōzan)	Chile (Santafe)	South Africa	India
A	7%	4%	-1 mm % $D_P$ (cm) $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1.3}$	2·9 0·582 2·273	1·6 0·563 2·213	4·2 0·411 3·997	8·6 0·232 10·14
		6·5%	-1 mm % $D_P$ (cm) $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1.3}$	0·8 0·930 0·702	1·0 0·749 1·216	1·5 0·686 1·514	3·6 0·395 4·436
	15%	4%	-1 mm % $D_P$ (cm) $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1.3}$	1·6 0·755 1·232	2·6 0·447 3·620	3·9 0·430 4·290	6·6 0·257 8·269
		6·5%	-1 mm % $D_P$ (cm) $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1.3}$	0·3 0·940 0·681	1·6 0·555 2·276	2·3 0·495 2·868	6·5 0·258 8·052
B	7%	4%	-1 mm % $D_P$ (cm) $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1.3}$	2·2 0·649 1·764	1·7 0·577 2·206	3·8 0·433 3·659	8·0 0·235 9·684
		6·5%	-1 mm % $D_P$ (cm) $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1.3}$	0·9 0·943 0·678	0·8 0·772 1·147	1·3 0·772 1·164	3·1 0·410 4·124
	15%	4%	-1 mm % $D_P$ (cm) $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1.3}$	1·0 0·815 1·013	2·3 0·478 3·112	3·1 0·438 3·954	6·0 0·262 7·771
		6·5%	-1 mm % $D_P$ (cm) $(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1.3}$	1·0 0·890 0·797	0·9 0·622 1·762	1·8 0·542 2·480	6·2 0·272 7·386

Table 5. The comparison between permeability indices.

Size distribution of ore	Quantity of added lime stone	Quantity of added coke	$\frac{\Phi_{Chile}}{\Phi_{Korea}}$	$\frac{\Phi_{Africa}}{\Phi_{Korea}}$	$\frac{\Phi_{India}}{\Phi_{Korea}}$
A	7%	4% 6.5%	1.0 1.7	1.8 2.2	4.5 6.3
	15%	4% 6.5%	2.9 3.3	3.5 4.2	6.7 11.8
B	7%	4% 6.5%	1.3 1.7	2.1 1.7	5.5 6.1
	15%	4% 6.5%	3.1 2.2	3.9 3.1	7.7 9.3

Photo. 2. Cracks in the sinter before reduction.  $\times 10$  (2/3)

チリ>韓国, の順となり $\alpha$ - $Fe_2O_3$ の存在量が崩壊に比例するとすれば, 崩壊の順序はこれと同一になるはずだが実験結果はこれを否定している. Hematite 系のインド, 南アフリカを比較すると化学成分とX線回折から推定する崩壊順序と正反対の結果を得た. この原因は原料からくる Hematite の反応性の差と考えられ, 反応性不良の Hematite 粒子は低温域での崩壊を低下させる効果がある. これは単塊塊鉄石の試験からも裏づけられる. 上記以外に得られた結果は, (1) 同一原料では  $Fe_3O_4$  %の上昇によつて崩壊は減少する. (2) 原料粒度が粗であると崩壊は増大する. これは Photo. 2 に示すように焼結中の苛酷な熱履歴から粗粒子中にクラックが発生し, 還元の際崩壊を助長するためと考えられる. (3) 石灰石添加量の増加に伴い崩壊性増大の傾向が見られた.

この原因は第1に free lime の増加(湿気が多い雰囲気中の放置による細粒化からその増加を確認した)と, 第2にX線回折より $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 回折線の高さの増大が認められ, この $\alpha$ - $Fe_2O_3$ の増加が崩壊を増大させたと考えられる. 従つて同一原料の焼結鉄では $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 量の高いほど崩壊は増大する.

#### 4. 結 言

原料の異なつた焼結鉄の還元試験により次の事実が明

らかとなつた.

(1) 焼結鉄の低温域での還元崩壊は反応性良好な $\alpha$ - $Fe_2O_3$ に起因し, 反応性不良の $\alpha$ - $Fe_2O_3$ は崩壊性を低下させる.

(2) 原料変化および free lime などの点から  $FeO + SiO_2 + CaO (+ Al_2O_3)$  を指数として崩壊との関係を考察する場合の条件は限定される(例えば原料不変といった条件など).

(3) 原料が不変の条件下では  $Fe_3O_4$  含有量の上昇に伴い崩壊性は減少する.

(4) 原料中の粗粒子量増加は成品焼結鉄中の粗粒子中にクラックを発生させ還元崩壊を助長する.

(5) 石灰石添加量の増大は, 石灰石粒度などに留意し, スラグ結合あるいはカルシウムフェライト類が十分発達するように注意しないと, 常温および還元強度を低下させる.

#### 文 献

- 1) 岩村, 佐々木, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1758
- 2) 安藤, 浜田: 鉄と鋼, 52 (1966) 9, p. 1413
- 3) 学振資料: 54 委-585 (1960) (日立金属提出)
- 4) 学振資料: 54 委-729 (1963) (住金中研提出)
- 5) 学振資料: 54 委-766 (1963) (住金中研提出)

#### (46) 焼結鉄の塩基度と荷重軟化性状について

住友金属工業, 小倉製鉄所

工博 桐山静男・加藤 直・〇辻 達也

On the Softening Properties of Lime Sinter with Various Basicity Ratios.

Dr. SIZUO KIRIYAMA, TADASHI KATO and TATSUYA TUZI.

#### 1. 緒 言

焼結鉄の塩基度をどの程度にすれば最も利得があるかということについては, 従来より比較的低塩基度( $CaO/SiO_2=1.2$ 程度)と比較的高塩基度( $CaO/SiO_2=2.0$ 程度)の焼結鉄について検討されており, 常温強度においては  $B$ (塩基度) $=1.2 \sim 1.5$  付近に極小値があることは多くの報告にもみられる通りである. しかしながら実操業においてはあまり明瞭ではないようである.

一つは塩基性焼結鉄が還元粉化を起こすという大きな現象の影にかくれてその優劣の差が目に見えるほど, あるいは酸性焼結鉄と塩基性焼結鉄ほどの優劣の差が大きいためであろう. また, 高温における適当な試験方法がないことも一層両者の差を不可解なものにしていると考えられる.

当所においても一昨年より高塩基焼結鉄について 2, 3の試験を行なつてみたが, やはり実操業との関係が明瞭でなかつた. したがつて今回実験の規模をさらに大きくした荷重軟化試験装置を作製して実験を行なつた結果を報告する.