

# 討 4 焼結鉱品質造り込みの基本要因

新日本製鐵(株) 基礎研究所 ○肥田行博, 佐々木 稔, 下村泰人  
 名古屋製鉄所 春名淳介  
 室蘭製鉄所 相馬英明

## 1. 結 言

焼結鉱の品質は現在, 冷間強度, 被還元性, 耐還元粉化性の3つが重要と考えられて管理されているが, それらを同時に向上させる技術は確立されていない。他方, 焼結での省エネルギーが進んで, 未溶融の残留元鉱は焼結鉱中の40%前後を占めるようになり, 品質におよぼす影響は無視できなくなっている。ここでは, 焼結反応の進行を擬似粒子中の核側と付着粉部に分け, 品質造り込みの基本となる要因について最近の研究成果を総括して述べたい。

## 2. 擬似粒子中核粒子の鉱物特性と焼結鉱の品質, 生産性の関係

### 2.1 焼結用粉鉱石の鉱物特性にもとづく評価

#### (1) 残留元鉱としての被還元性

鉄鉱石のJIS還元率は, Fig. 1のごとく加熱処理後の気孔割合と直線的な関係がある。高炉内における残留元鉱の還元はこの気孔割合が大きいほど進んでおり<sup>1)</sup> 残留元鉱としての被還元性を事前に評価できる。

#### (2) 焼結層の通気性確保に重要な溶解性

焼結用粉鉱石は Table 1 に示すように加熱処理後のヘマタイトの再結晶状態から4グループに分類して, 溶解性の評価を行なうことができる<sup>1)</sup>。また, グループ別に気孔割合, 脈石の形態が異なっており, それらからも溶解性の判定は可能である。実際に, Photo.1のごとく粗粒鉱石とスラグを反応させ, 未溶融部と溶融部の面積率から溶解率を求めると, その値は Fig.2のように結晶水あるいは加熱後の気孔が多いほど大きくなり<sup>2)</sup> Table 1 の評価と一致した。なお, 焼結鉱溶解率は反応直前気孔率と直線関係にあるとの報告例もある<sup>3)</sup>。

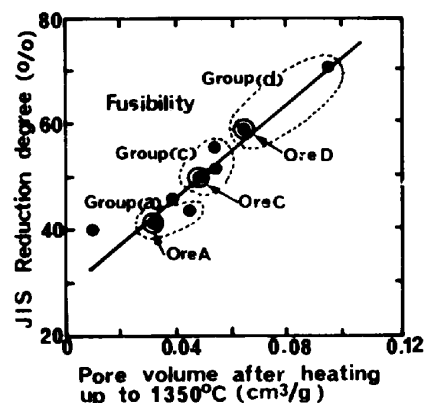


Fig.1 Characterization of iron ores.

Table 1 Classification and evaluation of iron ores according to the recrystallization degree of hematite grains after heating.

Group	Change in the shape of hematite grains during heating up to 1350°C	Pore volume after heating	Gangue minerals	Degree of fusibility
(a) (3) <sup>1)</sup>	Large grains and no change	0.034 cm <sup>3</sup> /g <sup>2)</sup>	Quartz	Very small
(b) (2)	Small change	0.037	Clay	Small
(c) (5)	Change into small plate-shaped particles with agglomerate to some lumps of 10-20μ	0.051	Clay	Large
(d) (5)	Recrystallization in the form of very small spheres of 1-2 μ	0.071	Clay (***)	Excessively large

\* Number of ore kind \*\* Mean value of each group \*\*\* Much goethite

#### (3) 溶融部の気孔構造

Photo.1 から核粒子が融液と同化した部分の気孔構造を知ることができる。グループ(a)の緻密な鉱石は同化部分も気孔の少ないものとなるがとくにグループ(d)の鉱石では写真のごとく大きな気孔を有する多孔質体となる。冷間強度向上対策の1つとして<sup>4)</sup> この種の核粒子鉱石の同化を抑制することが重要となる。

## 2.2 擬似粒子中核粒子の鉱物特性と品質, 生産性の関係

鉱物特性値の異なる代表的な鉱石として, 前掲 Fig.1 に示すように3

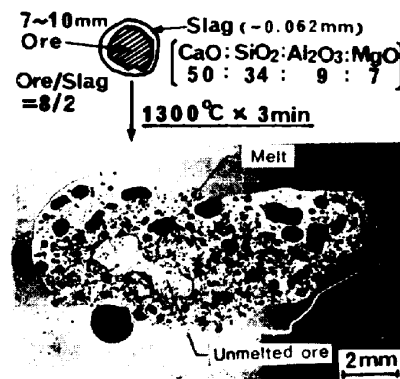


Photo.1 Microstructure of Ore D after the melting test

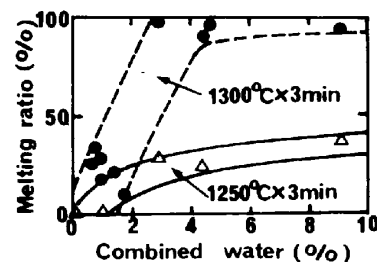


Fig.2 Relation between melting ratio and combined water.

銘柄を選んだ。鉱石 A, C, D は Table 1 の熔融性の分類ではそれぞれグループ(a) (難熔融), (c) (易熔融), (d) (過熔融) に入り, 熔融しやすいものほど気孔割合は大きい。焼結実験は, 核粒子の特性の影響が明確になるように 2~5 mm の鉄鉱石に 0.5 mm 以下の微粉原料を付着させた擬似粒子を用いた。<sup>1)</sup> SiO<sub>2</sub> は 5.7%, 塩基度は 1.48, 原料中 FeO およびコークス配合量は 3.5% である。結果は一括して Fig.3 に示す。

残留元鉄面積率は核粒子鉄石銘柄で大きく違っており, Table 1 の熔融性の分類によく対応している (Fig.3-(a))。

熔融部の気孔は〔核/粉〕比とともに増加しているが, 核粒子によっても大きな差があり, 熔融性の大きな鉱石ほど多くなる (図中(b))。

熔融しやすい核粒子では歩留と焼結速度が低下して, 生産性は図中(c)のように小さくなる。歩留の減少は気孔増加と融液量増大による層内温度の低下に起因し, 焼結速度の低下は焼結反応帯の通気性悪化によるものである。<sup>1)</sup> 付着粉の特性の影響は小さい。

被還元性は核粒子の気孔割合が大きいほど向上する (図中(d))。〔核/粉〕比の低下に伴って還元率が大きくなるのは, Photo.2 に示すように熔融部がカルシウムフェライトを主体とする組織になっており, しかも気孔が増えたことが原因である。

以上のごとく, 残留元鉄のみならず熔融部の気孔割合も, 元の核粒子の気孔割合によく対応しているので, JIS 還元率は Fig.4 のごとく推定気孔割合(ε)で整理することができる。<sup>5)</sup> これについては各種の原料配合で確認する必要があるが, 今日の低温焼結法では一般性があると考えられる。

3. 原料の化学組成および焼結ヒートパターンと鉱物相の生成

3.1 針状カルシウムフェライト (CF と略記) の生成

針状 CF は高炉内での被還元性がきわめて優れており, 造り込みの目標とすべき鉱物の一つであるが,<sup>5)</sup> これについての研究は緒についたばかりである。<sup>7),8)</sup> ここでは, 焼結反応を加熱と冷却の過程に分け, 針状 CF の生成におよぼす CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (A/S), およびヒートパターンの影響について実験した結果を述べる。

(1) 加熱過程における針状 CF の生成

(a) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%SiO<sub>2</sub> 系試薬焼成実験

4×4.5 mm φ のタブレット (気孔率 30%) を大気中で 20℃/s の速度で加熱し, 所定温度に時間を変えて保持した後, 急冷 (1900℃/s) した。顕微鏡組織の 1 例を Photo.3 に示す。CF, ヘマタイト(H)お

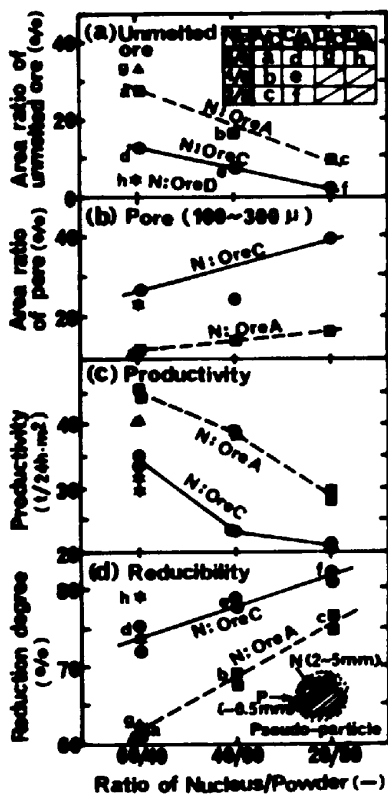


Fig.3 Effect of ore property on quality and productivity of sinter (pot test).

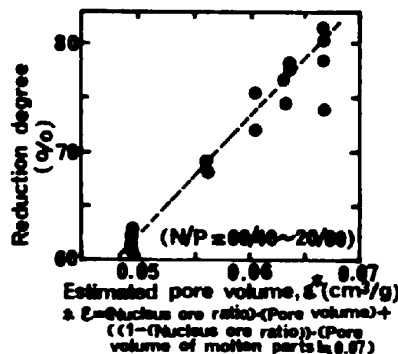


Fig.4 Relation between estimated pore volume and reduction degree of sinter.



(a) Nucleus particle; Ore A  
(b) Nucleus particle; Ore C  
N: Unmelted nucleus ore  
H: Hematite, CF: Calcium ferrite

Photo.2 Microstructure of sinter.

よび気孔(p)の量と形状から、保持時間とともに融液量が増して焼結反応が進んでいることがわかる。また、鉱物相中のCFの面積率をFig.5に示す。CFの生成はC/S, A/Sが大きいほど進行するのが明瞭であるが、CF生成量と時間的变化は1250℃と1300℃で大きな違いがある。これは、CFの分解、熔融に由来すると考えられる。<sup>9)</sup>

(b) 鉄鉱石-石灰石-珪石系タブレット焼成実験

鉱石Aと鉱石Cを用い、原料を0.5mm以下に粉碎して上記と同じ方法で実験した。結果をPhoto.4に示す。CFの生成は鉱石銘柄によって大きく異なっている。これはCFを安定化するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分<sup>9)</sup>の違いによるところが大きいと推察される。このように鉱石の特性に応じて最適の焼成温度を選ぶ必要があると考えられる。

(2) 冷却過程での針状CFの生成

A/S=0.2の試薬タブレットを完全熔融した後、20℃/minで冷却した場合の組成と鉱物組織の関係をTable 2に示す。表中の太い枠で囲った部分が針状CFの生成域である。これは初晶としてCFが晶出する組成に当たる。このような融液を20℃/min程度の遅い速度で冷却すると、針状CFが生成する。

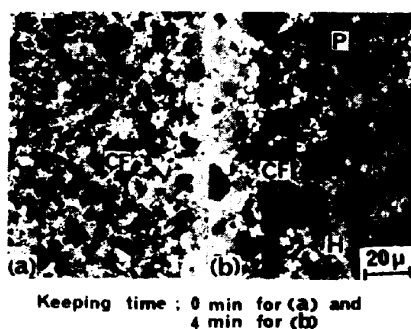


Photo. 3 Microstructure of reagent tablet heated up to 1250°C. (CaO/SiO<sub>2</sub>:2.5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>:0.5)

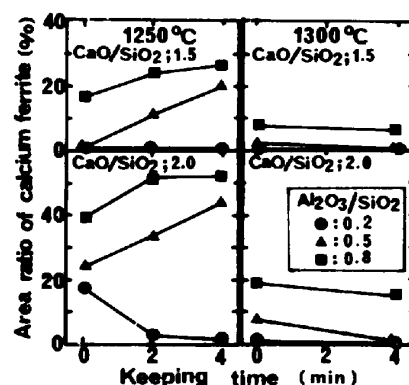


Fig.5 Formation of calcium ferrite during heating (reagent tablet test).

以上、加熱あるいは冷却のいずれの過程のCFでも実機で造り込むことは可能と考えられるが、残された課題は各CF相部の強度、被還元性などの性状の評価である。使用鉱石の特性、層内ヒートパターン、CF相部の性状などを総合的に勘案し、どの過程のCFを生成させるか、目標を定めることがまず必要である。

3.2 鉱石中の粒界破断による斑状の1次ヘマタイトの生成

ヘマタイトは焼結鉱中で最も還元されやすい鉱物である。数100µ以下の小粒とし、その周囲に気孔を確保できれば、焼結鉱の被還元性の向上は可能である。その試みがすでに実機で実施されている<sup>10)</sup>。前掲Photo.2にそのヘマタイトの例を示したが、

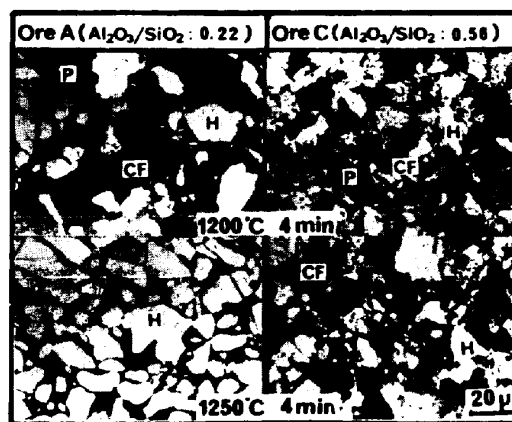


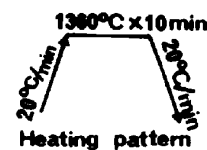
Photo. 4 Formation of calcium ferrite in the tablet of iron ore - lime stone mixture. (SiO<sub>2</sub>: 5.7%, CaO/SiO<sub>2</sub>: 1.5)

結晶の形状とスラグ相中での分散状態が鉱石銘柄で異なる。ヘマタイトの結晶粒が小さくて脈石が粘土系の鉱石では、スラグで包まれやすく、またPhoto.2-(b)のごとくスラグを内包した菱形の大結晶に成長する。被還元性の良好な斑状ヘマタイトを生成させるためにも、鉱石特性を研究することが必要である。

Table 2 Chemical composition of melt for formation of acicular calcium ferrite during cooling (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>: 0.2).

C/S	1.7	2.1	2.5	2.9
75%	H1+H2+E+G	H2+E	H2+E	H2+E
70	H1 H2+E+G	H2+E	H2+E	C1(25)+C2
65	H2+E+G	E+C1(5)+C2	C1(95)+C2	C1(70)+C2
60	H2+E+G	C1(35)+C2+E+G	C1(10)+C2+E	E+S
55	C2+E+G	C2+E+G	E+S	E+S

C/S: CaO/SiO<sub>2</sub> H1: Primary hematite H2: Secondary hematite  
 E: Mixture of fine calcium ferrite and glassy silicate (Eutectic structure)  
 G: Glassy silicate S: Crystal silicate  
 C1: Acicular calcium ferrite C2: Columnar calcium ferrite  
 Number within parentheses: Area ratio of acicular calcium ferrite (‰)



3.3 粗大2次ヘマタイトの生成

FeOの異なる焼結鉱の還元粉化試験結果<sup>11)</sup>を還元Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量(ΔF)で整理して、Fig.6に示した。RDIは粗大2次ヘマタイトと強い相関が認められ、RDIの改善にはその生成抑制が重要である。最近X線回折によるヘマタイトの定量結果をもとに、“すべてのヘマタイトはRDIに一樣に関係する”<sup>12)</sup>と報告されているが、本結果からはそのようには言い難い(図中の(c))。

粗大2次ヘマタイトの生成には、従来のマグネタイトの“転移”<sup>14)</sup>のほか、融液中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>濃度の過飽和に起因するものがある。<sup>15)</sup>①ヘマタイト(マグネタイトやCFでなく)が初晶として析出するような融液が冷却される、②融液中にSiO<sub>2</sub>分が同化してその塩基度が低下するなどの場合に、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分の過飽和状態が生じる。

Fig.7は①の場合についての検討結果の1例である。<sup>15)</sup>C/S=2.5のCFを試薬合成し、1360℃まで加熱して溶融したのちに冷却した。ヘマタイトはA/Sが低いほど晶出しやすく、とくにその値が0.2以下、冷却速度が200℃/min以下の条件で粗大化することがわかった。上記②の代表例は、CF系融液とシリケート系融液の境界部に生成する粗大なヘマタイトである。<sup>16)</sup>実機の焼結鉱でも粗大2次ヘマタイト周囲のA/SはFig.7のごとく比較的小さく(C/S≒約18)、CFと粗大2次ヘマタイトの生成は相反する関係にあるといえる。

上記の粗大2次ヘマタイト生成部が粉化しやすいことを確認するために、1次および粗大2次ヘマタイトを共存させた試薬タブレットの還元粉化試験を行なった。Photo.5に7min後の亀裂の発生状況を示すが、大きな亀裂は粗大2次ヘマタイト部に見られる。

実際の焼結過程でもSiO<sub>2</sub>の偏析、CFの溶融は起こるので、この種のヘマタイトの生成は充分考えられ、注意する必要がある。

4. 結 言

省エネルギーが進んだ今日、焼結鉱品質を向上するにはいま一度焼結基礎反応に立ち帰る必要がある。これまでの研究により、鉱石の物性に基づく配合、焼結過程での融体の組成変化の制御などによって品質を大きく改善できる見通しを得た。すでに実機で成果を上げているものもある。品質造り込みの基本要因は今後さらに明確にされるものと考えられる。

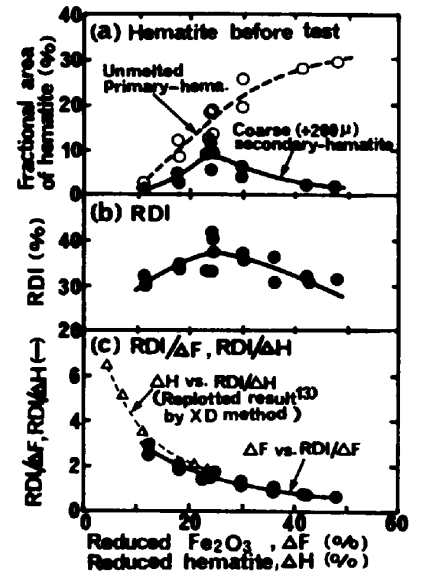


Fig.6 Result of reduction degradation test of sinter with different FeO content.

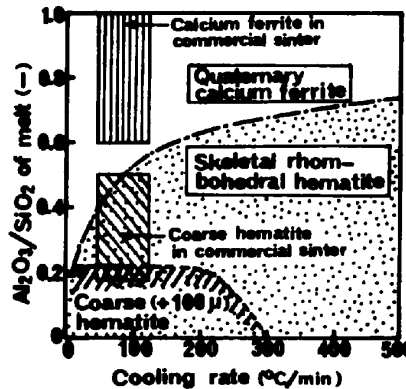
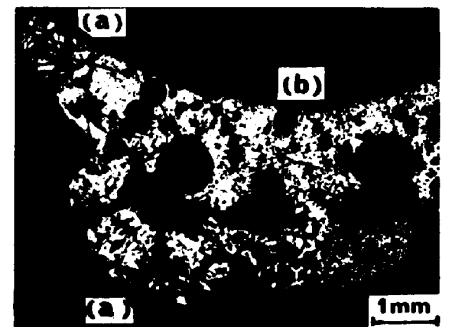


Fig.7 Condition of coarse hematite formation from melt during cooling (reagent tablet test).



(a): Coarse secondary hematite (b): Primary hematite

Photo.5 Cracks in the coarse hematite parts in sintered reagent tablet after reduction degradation test.

文 献：〔14)を除き鉄と銅、記号数字は巻数〕 1)肥田、伊藤ら；68, P. 2166 2)松岡、相馬ら；82-S724  
 3)吉永、-伊達ら；81-S688 4)佐藤、川口ら；82-S732 5)肥田、伊藤ら；82-S718 6)佐々木、肥田；68, P. 563 7)葛西、小林ら；82-S53 8)林、井上ら；82-S738 9)池田、井上ら；67, P. 726  
 10)戸田、磯崎ら；82-S809 11)蟹沢、和島ら；81-S48 12)井上、林ら；82-S89 13)井上、林ら；82-S737  
 14)稲角；鉱物工学(1976)P. 204 15)春名、宮本ら；82-S735 15)松野；64, P. 1491