

# シンターケーキ構造形成に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の影響

川口 卓也\*・笠間 俊次\*・稲角 忠弘\*<sup>2</sup>

## Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content on Sinter Cake Structure

Takuya KAWAGUCHI, Shunji KASAMA and Tadahiro INAZUMI

### Synopsis :

It has been known empirically that increasing the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in raw material makes the yield, productivity, and sinter quality worse in the sintering process. To solve the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> problem, a study was made on the nature of sintering by assuming it to be a series of reactions in the sintering bed, such as the formation of stem pores and integration of solid bonds to form a sintercake structure.

It was found that the adverse effects of increased Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in raw material for sintering are ascribable to the change in sintercake structure. It is that the bonding of solid particles and the integration of stem pores were checked. The changes are caused by the deterioration of the fluidity of the melt. When a flux to increase fluidity was added to a high-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> raw material having low melt fluidity, the yield improved due to improvement of the sintercake structure.

**Key words :** sintering; iron ore; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; X-ray computerized tomography; sintercake; fluidity; calcium ferrite; flux.

## 1. 緒 言

焼結原料中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が増加すると歩留、生産率、焼結鉱品質が悪化することは従来から経験的にはよく知られている<sup>1)</sup>。しかし、従来の知見は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度 2% 前後の小さな濃度変化に対するものが多く、濃度の大きな変化に対して傾向を明らかにした例はない。また、焼結に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の影響の原因解析については鉱物組織の変化などミクロな観点からの解明は行われてきたが<sup>2)~4)</sup>、マクロな構造変化という観点からのシンターケーキ構造変化については明らかになっていない。そこ

で、焼結に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の影響について広い濃度範囲にわたって、新たにシンターケーキ構造変化というマクロな構造変化の観点より解析を行った。

## 2. シンターケーキ構造に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の影響

### 2.1 試験方法

#### 2.1.1 原料配合

歩留、焼結鉱品質およびシンターケーキ構造解析を検討する際に供したベース原料の配合を Table 1 の A に示す (以下この配合を“ベース”原料 A と称する)。

Table 1. Raw mixture of pot test.

	Australian ore	Brazilian ore		Others ore	Limestone	Quick lime		Serpentine
A	19.8%	21.0%		25.3%	10.2%	2.0%		1.0%
B	14.0%	47.0%		5.5%	7.5%	3.0%		3.0%
	Siliceous stone	Return	Total	Coke	SiO <sub>2</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Moisture
A	0.7%	20.0%	100%	4.5%	5.3%	1.8	1.15%	6.5%
B	0%	20.0%	100%	5.0%	5.2%	1.72	1.25%	7.5%

平成 3 年 11 月 7 日受付 平成 4 年 4 月 10 日受理 (Received on Nov. 7, 1991; Accepted on Apr. 10, 1992)

\* 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 工博 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加は原料中のブラジル系鋳石を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試薬に振り替えることによって行った。

### 2.1.2 試験鍋

2.1.1 で示した原料を直径 300 mm の試験鍋に装入し焼成を行った。主な焼成条件を Table 2 の (a) に示す。焼成、破碎後の成品焼結鋳 (+5 mm) に対して、気孔率測定、SAMF による顕微鏡鋳物組織の定量分析<sup>5)</sup>、品質試験などを行った。また、焼成後のシンターケーキを常温まで冷却後空気流速 0.5 m/s の一定条件下で流すのに必要な負圧を測定し、シンターケーキの通気性を検討した。

### 2.1.3 X 線 CT (Computerized Tomography) によるシンターケーキ解析

2.1.2 で示したものと同一条件で焼成したシンターケーキの垂直断面を鉄鋼用 X 線断層撮影装置<sup>6)</sup>で撮影した。得られた断層像より、X 線の透過度 (CT 値) に基づく固体部の密度分布と +5 mm 気孔 (貫通気孔) の

Table 2. Experimental condition of pot test.

	(a) Large size pot test	(b) Small size pot test
Pot size	300 mmφ × 500 mmH	90 mmφ × 450 mmH
Bed height	500 mm	400 mm
Suction pressure	9.8 kPa (1000 mmH <sub>2</sub> O)	9.8 kPa (1000 mmH <sub>2</sub> O)
Measurement method of product yield	Screening 5 mm after five drops from a height of 2 m with JIS shatter apparatus	Screening 5 mm after 100 rev. degradation with 510 mmφ tumbler

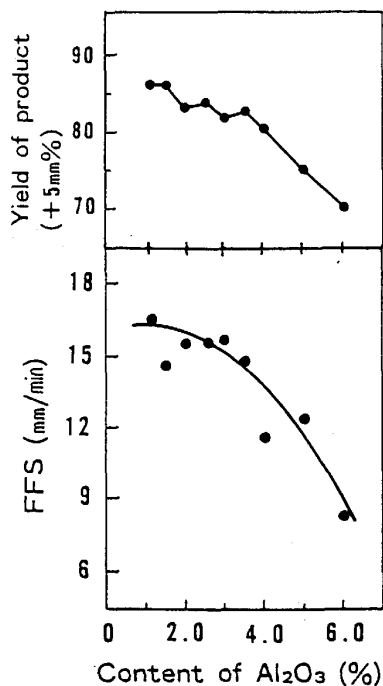


Fig. 1. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on yield and FFS.

分岐形態および固体部分の合体状況を定量化した<sup>7)</sup>。

## 2.2 試験結果

### 2.2.1 歩留および焼結速度

鍋試験により得られた歩留、焼結速度の結果を Fig. 1 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加にしたがい歩留、焼結速度が低下し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が広い濃度範囲にわたって直線的に悪影響を及ぼすことがわかる。ただし、焼結速度の低下には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分増加が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試薬によるため造粒性悪化による原料通気性悪化の影響を含んでいる (Table 3)。また、鍋焼成中の排ガス中 NO<sub>x</sub> 濃度を Fig. 2 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加にしたがって NO<sub>x</sub> 濃度は大きく増加している。排ガス総風量はほぼ一定であったことから NO<sub>x</sub> 転換率が增大している。

### 2.2.2 焼結鋳品質に及ぼす影響

成品焼結鋳の SI, RI, RDI 試験の結果を Fig. 3 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加にしたがい、SI の低下、RDI の増加と焼結鋳強度は悪化するが、逆に RI は向上する。

次に、成品焼結鋳中の顕微鏡鋳物組織に関して解析した。各 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における焼結鋳物組成の結果を Fig. 4 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加にしたがいカルシウムフェライト量が増加し、スラグ量、マグネタイト量が減少することがわかる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分が 6% になると Fig. 4 (a) に示す様な組織以外に (b) に示すようなカルシウムフェライトとスラグのみの組織が数多くみられる。ただ、コー

Table 3. Granulation index<sup>8)</sup> and M. S of raw mix (reagent add to BASE-A).

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
GI* (%)	90.1	88.5	84.4	80.2	78.8	79.1
M. S (mm)	3.06	2.98	2.92	2.82	2.72	2.72

\*; GI = {(-0.25 mm in true particle) - (-0.25 mm in psued particle)} / {-0.25 mm in true particle} × 100

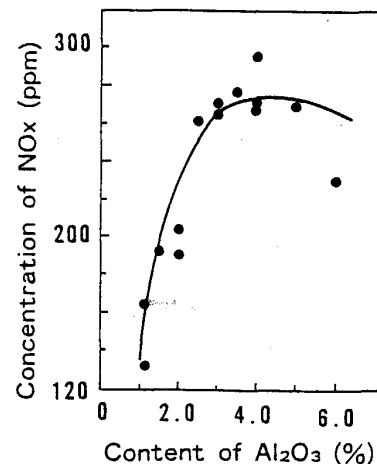


Fig. 2. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on NO<sub>x</sub>.

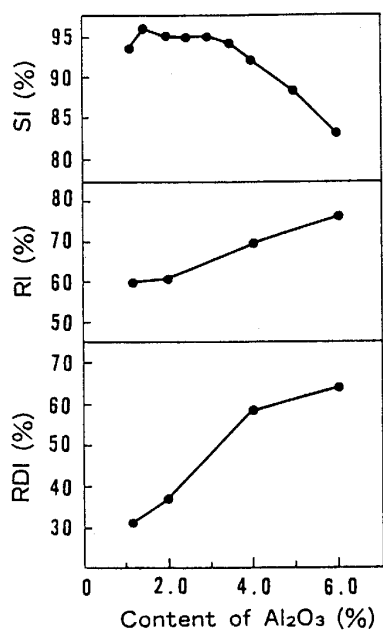


Fig. 3. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on sinter quality.

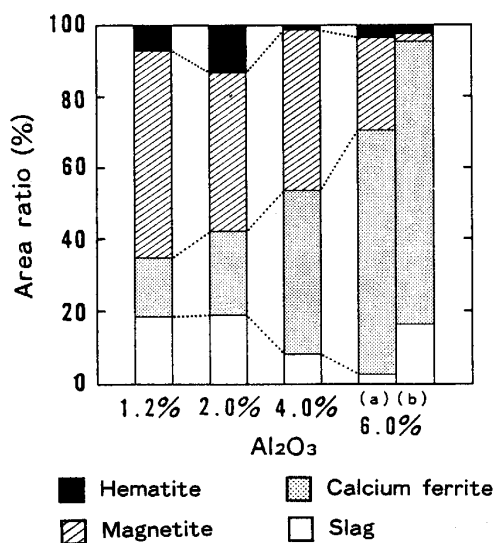


Fig. 4. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on mineral constitution of sinter.

クス配合量が若干多いため実機の焼結鉱に比べてマグネタイトの量がやや多くなっている。EPMA 分析による原料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量と鉱物中に固溶する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量との関係を Fig. 5 に示す。原料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加にしたがいヘマタイト、カルシウムフェライトおよびスラグ中に固溶する Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量も増加する。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の分配はカルシウムフェライトに一番多く固溶し、以下スラグ、ヘマタイトの順に固溶量は減っていく。

2.2.3 シンターケーキ構造に及ぼす影響

焼結体 X 線 CT 解析法を用いた固体部分の密度分布(緻密化度)を Fig. 6 に、固体部分の合体(塊成化)状

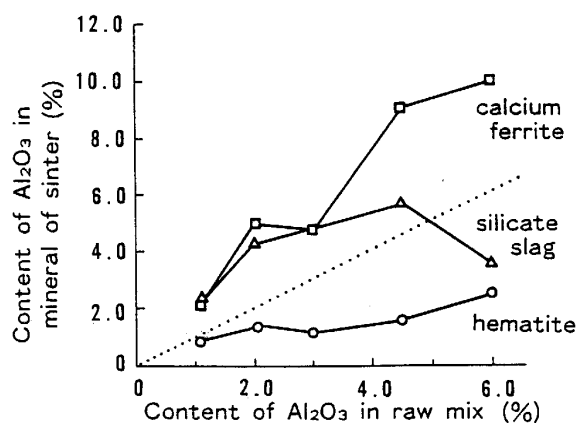


Fig. 5. Distribution of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in sinter mineral.

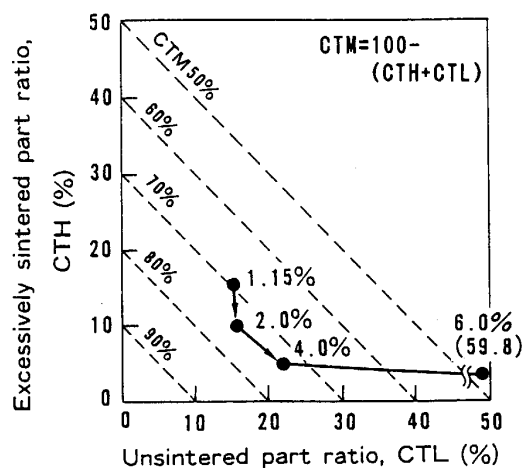


Fig. 6. Changes of sintercake structure with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

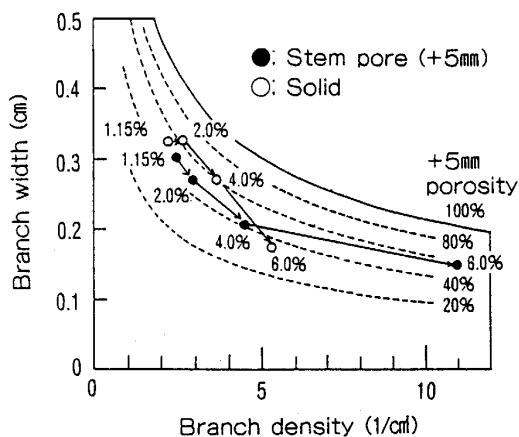


Fig. 7. Changes of pore and solid structure in sintercake with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content.

況および +5 mm 貫通気孔の統合状況を Fig. 7 に示す。固体構造に関しては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加にしたがい未焼結部 (CTL) の増加と過剰焼結部 (CTH) の減少が同時に進行する。固体粒子の合体状況は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増

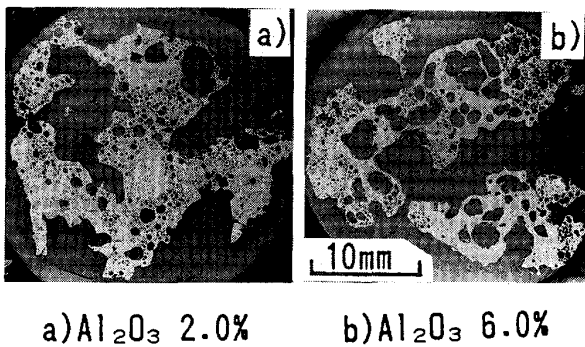
Table 4. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on permeability of sinter cake.

	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 1.25%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 4.0%
$\Delta P$ (kPa)	1.08	3.14

Air flow 0.5 m/s constant at room temp.

Table 5. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on total porosity with PAC method<sup>9)</sup>.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ %	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
Total porosity (%)	45.7	45.8	46.1	50.0	48.7	55.0

Photo. 1. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on macroscopic shape of sinter.

加にしたがい固体ボンドの幅(太さ)が減少し、単位面積あたりの本数が増加する。また、+5mmの貫通気孔の統合状況に関しては  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の増加にしたがい気孔の幅(太さ)が減少し、単位面積あたりの本数が増加し、気孔の統合が阻害された状態になる。その結果、Table 4 に示すようにシンターケーキの貫通気孔構造は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の増加によって通気抵抗の大きな構造へと変化する。

#### 2.2.4 成品焼結鉍形状に及ぼす影響

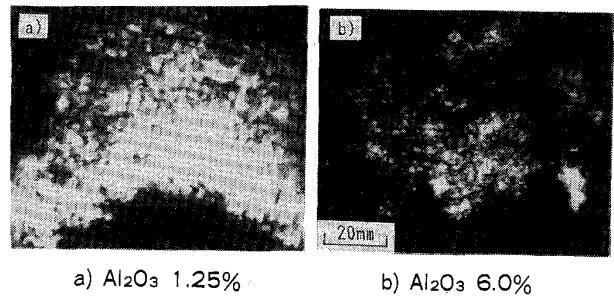
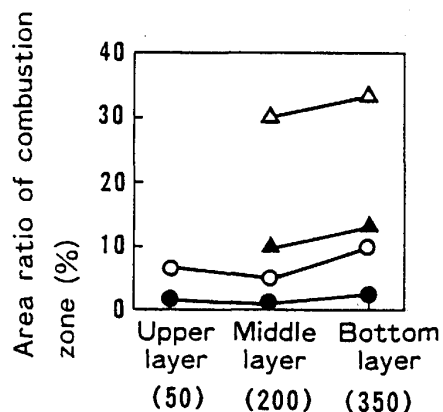
シンターケーキ破碎後の成品焼結鉍断面を Photo. 1 に、焼結鉍表面を樹脂フィルムによって覆う PAC 法<sup>9)</sup> によって粗大気孔および表面よりの入り江を含む全気孔率の変化を Table 5 に示す。焼結鉍断面を見ると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  2% のものに比べて 6% のものは粗大気孔が多く、固体部分が細いことが特徴である。焼結鉍の全気孔率は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の増加にしたがい増加し Photo. 1 の結果を裏付けている。

### 3. 燃焼溶融帯形状に及ぼす $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の影響

#### 3.1 試験方法

##### 3.1.1 原料配合

燃焼溶融帯形状を検討する際に供したベース原料の原

Photo. 2. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on combustion zone (middle layer).

( ) ; Distance of combustion zone center from surface layer (mm).

Analysis field: 100 x 90 (mm)

- △  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.25% (white heat + red heat)
- ▲  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.25% (red heat)
- △  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6.0% (white heat + red heat)
- ▲  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6.0% (red heat)

Fig. 8. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on area of combustion zone.

料配合を Table 1 の B に示す(以下この配合を“ベース原料 B”と称する)。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の増加はブラジル系鉍石の微粉部分(-0.25mm)のみを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  試薬に振り替えることによって行い、原料通気性がほぼ一定となるように生石灰添加を 3% に増加した。

#### 3.1.2 燃焼溶融帯形状の解析

3.1.1 で示した原料を直径 90 mm  $\phi$  の透明な石英ガラス製鍋を用いて焼成した。主な焼成条件を Table 2 の (b) に示す。焼結過程における燃焼溶融帯を鍋外側より工業用白黒ビデオカメラで撮影し<sup>10)</sup>、画像処理解析装置(NEXUS 6000 シリーズ)で解析した。

#### 3.2 試験結果

ガラス鍋外側より観察した燃焼溶融帯を Photo. 2 に示す。燃焼溶融帯の中で温度が高く非常に輝度の高い部分(輝度 256 階調のうち、255~230 階調のものを白熱

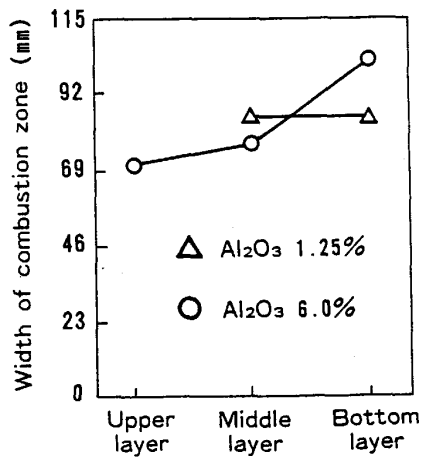


Fig. 9. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on width of combustion zone.

部と称す) およびそれに比べて輝度の低い部分 (輝度 229~80 階調のものを赤熱部と称す) の面積割合を Fig. 8 に、層高方向の熔融帯幅 (燃烧熔融帯の上端と下端の距離) を Fig. 9 に示す (ベース原料の上層はデータなし)。ベース原料 B と比べて、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料の方が全層にわたって燃烧熔融部分の面積が小さく、分散している。燃烧熔融帯幅は、上層から中層まではベースに比べて高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料の方が小さいが、下層になると高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料の方が熔融帯全体の広がりが大きくなり、下層ほど燃烧熔融帯が乱れた状態になっていることがわかる。

#### 4. 融液流動に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の影響

##### 4.1 試験方法

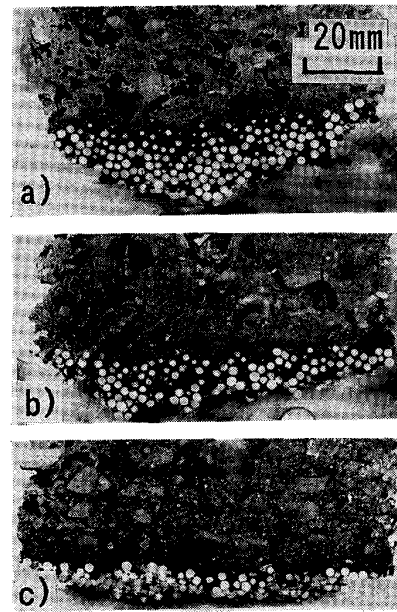
直径 90 mm φ の小型試験鍋に、下層 100 mm に 2 mm φ のジルコニアボール<sup>†</sup> を充填し、その上層 300 mm に焼結原料 (原料配合は 3・1・1 と同様) を装入した後、負圧 9.8 kPa 一定で焼成した。焼成後、融液が流動後固化した部分であるジルコニアボール領域を解析した。

##### 4.2 試験結果

焼成後のシンターケーキの層高方向下部断面写真を Photo. 3 に示す。融液が流動したところまで、充填していたジルコニアボールがトラップされて固定される。Photo. 3 に示すシンターケーキ断面で、融液流動によってジルコニアボールがトラップされた長さを流動距離として、流動距離に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の成分の影響を Fig. 10 に示す。原料中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分量が増加するにしたがって融液の流動が小さくなっていることがわかった。

ジルコニアボールにトラップされた融液の凝固組織を

<sup>†</sup> 熱伝導度、嵩密度、粒径が鉬石と同程度で、融液の流動を定量化するために装入



a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.25%  
b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.0%  
c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6.0%

Photo. 3. Changes of melt fluidity with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (Transverse section).

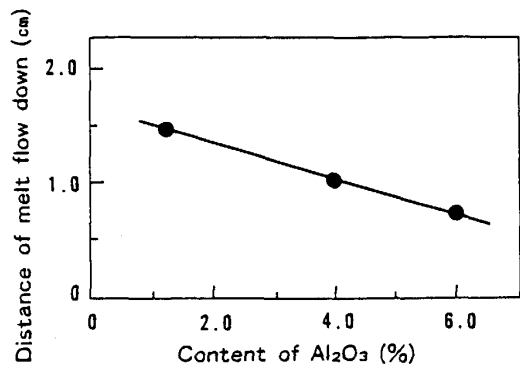


Fig. 10. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on distance of melt fluidity.

Photo. 4 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.25% の融液組織は、カルシウムフェライトとシリケートの共晶状組織とヘマトイトが見られる。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.0% のものは共晶状組織はみられず、板状に大きく発達したカルシウムフェライト中にスラグが点在する組織が観察される。凝固した融液組織の化学分析を SEM-EDS (エネルギー分散分光型分析装置) によって行った結果を Fig. 11 に示す。低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料の流動融液の組成は、鉄分をヘマトイトとして放出した以外の部分は低融点のカルシウムフェライト系の共晶点組成相当の融液が流動している。CaO/SiO<sub>2</sub> は流動部分によらずほとんど変化しないが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度は流動した先端に行くにしたがって低くなる。それに対

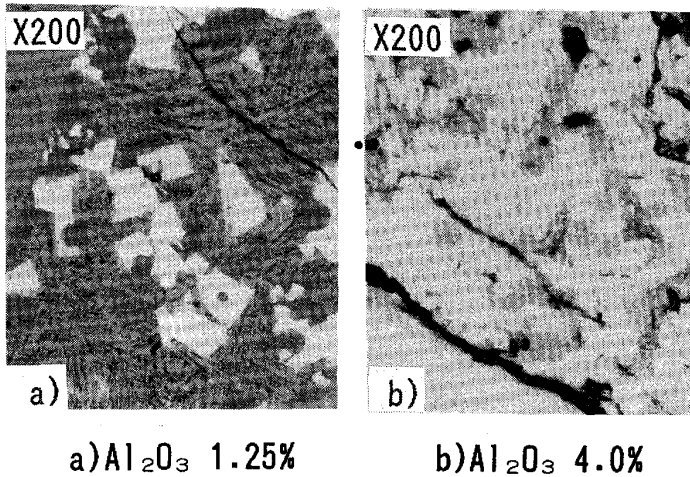


Photo. 4. Microscopic figure of melt done zone.

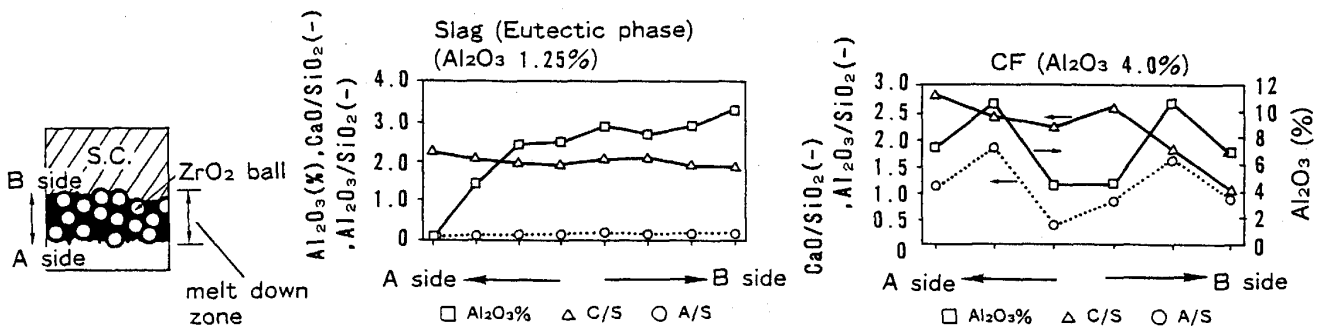


Fig. 11. Chemical composition of melt down materials.

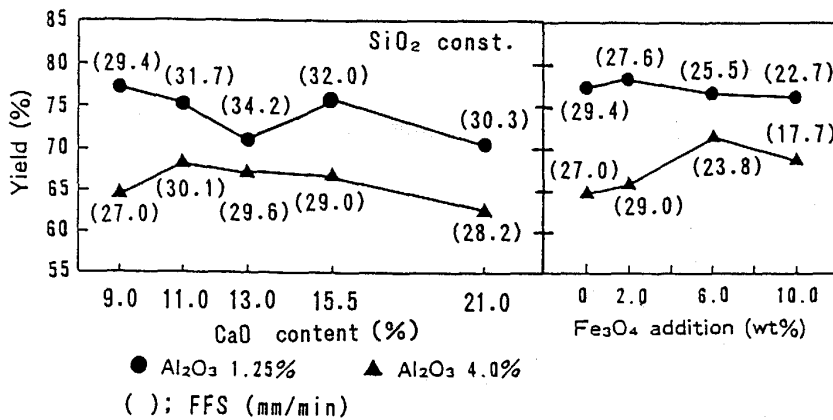


Fig. 12. Effect of CaO, FeO content on yield and FFS.

し高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料のものは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の分布には明確な傾向がみられないが、カルシウムフェライト中の CaO/SiO<sub>2</sub> は先端に行くにしたがい増加する。

### 5. 融液流動性が歩留に及ぼす影響

#### 5.1 試験方法

ベース原料 B に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試薬を添加して原料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分を 4% に調整し、粘性及び表面張力などを下げる<sup>11)</sup>ことによって融液流動性を高める添加物を加えた。添加物は CaO, FeO, CaF<sub>2</sub>, BaO 成分を CaO は石灰

石, CaF<sub>2</sub> は試薬と蛍石 (1-3 mm), FeO は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 試薬, BaO は BaCO<sub>3</sub> 試薬を用いて添加した。ただし, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 添加時は投入熱量が同じになるようにコークスを減量した (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 1% あたりコークス 0.016%)。主な焼成条件を Table 2 の (b) に示す。

#### 5.2 試験結果

ベース原料 B および高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料に CaO (SiO<sub>2</sub> 一定) および Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を添加することによる歩留の変化を Fig. 12 に示す。高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料では歩留は CaO 濃度 11% 付近に緩やかなピークがあるが、それに対して焼

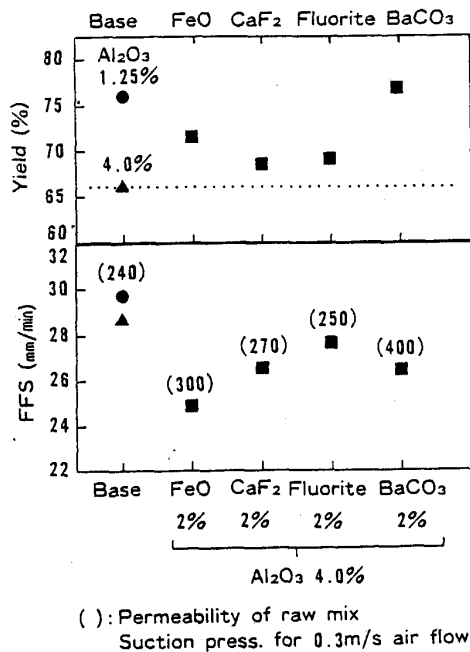


Fig. 13. Effect of flux addition on yield and FFS.

結速度は遅くなるため、CaO を 15.6% まで増加しても生産率はほとんど変化しない。FeO 分の添加にしたがい、高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料のものは FeO 2% 添加までは歩留は向上するが、焼結速度は FeO の添加にしたがい低下するため、生産率はほぼ一定である。

CaO、FeO 以外の融液流動性を高める添加物として、CaF<sub>2</sub>、BaCO<sub>3</sub> をそれぞれ外枠で 2% ずつ高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 原料に混合して焼成した歩留、焼結速度を Fig. 13 に示す。歩留は、添加物によって向上がみられ、特に BaCO<sub>3</sub> は約 10% も向上し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.25% の歩留と同程度まで回復する。焼結速度はすべて低下しているが、焼結速度低下による歩留向上効果 (FFS 1 mm/min あたり歩留 0.5% 程度) 以上に歩留が改善している。添加物が試薬であるため微粉が増加し原料通気性が悪化した影響が大きいと思われる。そのため、粒状の螢石 (1-3 mm) 添加では CaF<sub>2</sub> 試薬に比べて焼結速度が回復している。

## 6. 考 察

### 6.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分によるシンターケーキ構造変化と歩留、焼結速度、品質との関係について

#### 6.1.1 焼結速度に及ぼす影響

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加によって原料通気悪化以上に<sup>8)</sup>焼結速度が低下する原因は通気の問題とコークス燃焼挙動の問題の 2 つが考えられる。まず、通気に関しては、燃焼溶融帯がばらついて乱れた構造へと変化して通気抵抗の大きな高温領域が広がるために通気圧損が高く、通気の阻害された状態になったためと思われる。さらに、影響

は若干小さいものの、反応終了後に形成されたシンターケーキ内の貫通気孔構造は気孔も細く通気抵抗が大きいために安定した空気の供給ができないことも原因であると考えられる。焼結層内でのコークスの燃焼機構は明確ではないが、流動する融液は燃焼コークス近傍ではコークスより発生する気体によって迂回される様子を筆者らは観察している。融液の流動性が大きい (距離的、粘性的) ということはコークスが融液に包まれて燃焼する割合が小さくなると思われる。詳細検討については今後の課題である。いずれにせよ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分増加により、コークス近傍の空気流速が下がり、かつコークスの活発な燃焼が阻害されることにより、NO<sub>x</sub> 生成量の増加につながる<sup>12)</sup>と考えられる。

#### 6.1.2 強度および RDI に及ぼす影響

今回の解析によれば原料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加により、貫通気孔が十分に発達しないため、十分な通気が確保されず、NO<sub>x</sub> 転換率増大に示される様にコークス燃焼が悪化すると考えられる。その結果、未焼結部 (焼けむら) が増大する。その上、シンターケーキの固体ボンドが細くなり (固体粒子の合体低下) 破碎の衝撃に対する強度が低下し、粉化する割合が多く<sup>13)</sup>歩留が低下したと考えられる。

同様に、成品焼結鉱の強度である SI も、焼結鉱中の固体部分が細くなることによって衝撃に対する機械的強度が低下したと考えられる。

RDI の悪化は一般にふたつの要因がある。一つは亀裂の発生原因であるヘマタイトの量および質で<sup>14)15)</sup>、他方は結合組織の強度である<sup>16)17)</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加によって起因となるヘマタイトの量は減少するにも関わらず RDI は悪化するため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の悪影響に関しては結合組織の強度に強く依存していると思われる。その場合、SI と同様に基質 (カルシウムフェライトを多く含む組織) の強度もさることながら固体部分の形状変化による機械強度も大きく影響すると思われる。なぜなら、仮にヘマタイトの還元膨張によって発生する亀裂の大きさが一定でも、固体部分が細い高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結鉱は粉化する割合が多くなるからである。

RI は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加によって向上している。これは、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の増加にしたがい被還元性の悪いマグネタイト組織が減少し、マグネタイトより被還元性の良いカルシウムフェライトが増加している効果と思われる。ただ、今回の試験は若干コークス添加量が多い場合の結果であり、今後さらなる検討が必要である。

#### 6.2 シンターケーキ形成に及ぼす Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の影響

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分増加による融液流動性の低下はシンター

ケーキの形成に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

焼結層内において鉱石粒子は溶解を開始するまでベッドの中でほとんど移動せず、溶解開始にしたがって鉱石粒子の移動および合体が起こり粒子の再配列がなされる。融液が流動すると、その流動部分は貫通気孔の元になる空隙となり、残存核粒子は融液の流動の影響を受けながら垂直及び水平方向に移動しながら合体していく。融液の流動が大きいと貫通気孔の生成を容易にするほか、燃焼溶融帯における燃焼溶融の不均一(時間的、三次元的位置)を調整していくのではないかと考えられる。呉ら<sup>18)</sup>による擬似粒子単位のモデル実験でも流動性が強度に効くとしているが、融液の流動は単に粒子の合体のみならず三次元的に貫通気孔の生成に影響を及ぼすと考えられる。融液の流動性は融液量、粘性および表面張力などに依存する。その内どの物性値に  $Al_2O_3$  成分が最も大きく影響を与えるかは今後の検討課題であるが、融液の凝固組織などから、高温における固相のカルシウムフェライトの存在が大きな鍵を握っていると考えられる。カルシウムフェライトの生成機構には様々な説があるが、肥田ら<sup>19)</sup>によると針状カルシウムフェライトは固-液反応により生成し、鉱石表面に融液を保持することも重要であるとしている。融液の流動性低下は鉱石表面との接触時間が増大し、カルシウムフェライトの生成を促進することになると思われる。さらに、井上<sup>3)</sup>、Loo<sup>20)</sup>らによると  $Al_2O_3$  成分の増加によりカルシウムフェライトの分解溶融温度が上昇し、融液が減少するとしている。いずれにしても、カルシウムフェライトの生成量そのものよりも、 $Al_2O_3$  成分増加による難溶性の固相のカルシウムフェライト生成によって固体粒子の合体および貫通気孔の生成に必要な流動性融液が不足することが重要であることを今回の結果は示している。このことによって、高歩留、高強度を得ることのできるシンターケーキが形成されないと考えられる。焼結反応一般に、融液の流動性は従来言われてきたような焼結原料との反応性や溶解性(例えばカルシウムフェライト生成量)に間接的に影響を及ぼしながら、原料粒子の再配列による緻密化そのものおよび貫通気孔の生成に大きく影響する重要因子であるといえる。一方、融液が極端に流動しすぎると上層部では上部から融液が供給されないことから残った固体部分は細くて脆い構造になり、下層部分では融液過剰による貫通気孔の閉塞などが起こり、融液流動には適正範囲が存在することも考えられる。その適正範囲などについては今後の検討課題である。

## 7. 結 言

原料中  $Al_2O_3$  成分が増加した場合において、シンターケーキ構造変化というマクロな観点より検討し、以下のことが確認された。

シンターケーキは貫通気孔の統合および固体粒子の合体が阻害された構造へと変化し、それを破砕した成品焼結鉱も同様に固体部分の脆い構造になる。歩留、強度および低温還元粉化の悪化はミクロな鉱物組織の影響のみならず、これらのマクロな構造変化(固体および気孔構造)の影響も大きいと考えられる。これらマクロな構造変化の根本原因は、 $Al_2O_3$  成分の増加によって難溶性カルシウムフェライトが生成し、燃焼溶融帯での融液の下層方向への流動が低下し、コークス燃焼状況や貫通気孔の形成状況など燃焼溶融帯の構造が変化することになる。改善策として、高  $Al_2O_3$  原料に融液流動性を高める添加物を考えてやると、歩留の向上ができた。

## 文 献

- 1) 例えば、安藤 遼, 長岡清四郎, 山岡洋次郎: 鉄と鋼, **58** (1972), S48
- 2) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: 鉄と鋼, **59** (1973), p. 1209
- 3) 井上勝彦, 林 秀高, 西田 功, 吉岡邦宏: 鉄と鋼, **69** (1983), A17
- 4) 志垣一郎, 沢田峰男, 吉岡邦宏, 高橋 佐: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1880
- 5) 肥田行博, 佐々木稔, 宮崎武士, 伊藤 薫: 鉄と鋼, **72** (1986), S829
- 6) 田口 勇, 田中幸基: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1629
- 7) S. Kasama, T. Inazumi and K. Sato: Proc. the 6th Int. Iron and Steel Congress, Nagoya (1990)2, p. 118
- 8) 佐藤勝彦: 浮選, **28** (1981), p. 99
- 9) 須賀田正泰, 笠間俊次, 稲角忠弘, 佐藤勝彦, 芳賀良一: 学振 54 委 No. 1882 (平成元年7月)
- 10) 奥野嘉雄, 川口卓也, 稲角忠弘: 学振 54 委 No. 1938 (平成3年7月)
- 11) 溶鉄・溶滓の物性値便覧(鉄鋼基礎共同研究会溶鉄・溶滓部会編) (1972)
- 12) 肥田行博, 佐々木稔, 伊藤 薫: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1801
- 13) F. Cappel: Proc. 5th Int. Sympos. on Agglomeration, Brighton (1989)
- 14) 稲角忠弘, 品田功一, 川辺正行: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2207
- 15) 菅原欣一, 清水 亮, 川辺正彦: 鉄と鋼, **57** (1971), S385
- 16) 松野二三郎, 錦田俊一, 池崎寿志: 鉄と鋼, **69** (1983), S119
- 17) 井上勝彦, 林 秀高: 鉄と鋼, **68** (1982), S89
- 18) 呉 勝利, 葛西栄輝, 大森康男: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 62
- 19) 肥田行博, 岡崎 潤, 伊藤 薫, 佐々木稔: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1893
- 20) C. E. Loo, R. P. Williams and L. T. Matthews: Proc. the 6th Int. Iron and Steel Congress, Nagoya (1990) 2, p. 31