

論文

自溶性焼結鉱に関する研究*

石光章利**・古井健夫**・若山昌三**

Study of Self-Fluxing Sinter.

Akitoshi Ishimitsu, Takeo Furui and Shōzō Wakayama

Synopsis:

A series of tests on the nature of self-fluxing sinter was carried out using a small sintering pan. In one case limestone was added to Larap ore (rich in magnetite) to make a basiscity, CaO/SiO_2 having a planned value at a constant coke ratio (ordinary basiscity: 0.5, 0.9, 1.3; high basiscity: 2, 3, 4). In another case coke rates in raw mixture were changed from 1.2 to 8.7 per cent by different limestone additions. Subsidiary tests, dealing with small fired-compacts of the same materials, were performed successfully to explain some of the effects of sintering temperature and atmosphere.

The addition of limestone had a good effect on permeability in sintering, and decreased the time required considerably. A brief survey of the expected degree of remaining free-lime, which was involved in hydration, was given. A considerable increase was found in the microstrength of sinter by the addition of limestone. The reducibility of sinter was decreased gradually as the lime was increased. The principal factor involved was an increase in the quantity of slag. Evidence was obtained which indicated some of the conditions necessary for sulphur evolution to occur in sintering. The results suggested that it should be possible to increase the desulphurization ratio to some extent. Also the microscopic study of sinter structure was widely carried out.

I. 緒言

近年、石灰石を焼結原料中に配合して製造した焼結鉱が、自溶性焼結鉱としてかなり使用されるようになり、製銑作業におけるその特質は、多々研究されているが、種々の要因が交絡してあらわす効果について検討し、操業能率の向上を期待するには、自溶性焼結鉱の本質を知ることが必要となる。

この研究は、焼結原料中に石灰石を配合して焼結するときの効果について、焼結作業および焼結鉱の性状の両面から検討したもので、磁鉄鉱質のララップ鉱石を用い、石灰石およびコークス配合割合を変えたときの影響につき、顕微鏡組織の観察結果ともあわせて報告する。

II. 原料

使用したララップ鉱石の化学成分は Table 1 に示している。この鉱石について、石灰石配合割合だけの影響を調べるときは、コークス配合割合を一定にし、鉱石粒度を二段 (5~2 mm 50%, 2 mm > 50%: 5~2 mm 25%,

2 mm > 75%) に変化させた。なお補助試験に使用した成型コンパクトは、200 mesh 以下に粉碎した原料によりつくった。

Table 1. Chemical compositions of Larap ore.

Fe	SiO_2	CaO	Al_2O_3	S
54.52%	9.99%	1.29%	1.54%	3.27%

石灰石の有効 CaO は 55% で、粒度を 1~2 mm, 2~3 mm および 3~5 mm に揃え、鉱石に対して石灰石を 7%, 13%, 20%, 34%, 52%, 70% と配合したが、これは CaO/SiO_2 が 0.5, 0.9 および 1.3 となるようにし、さらに帰納的考察をするため、2, 3 および 4 を目標としたものである。粉コークスは、固定炭素が 86% のものを 1 mm ~ 28 mesh に碎き、配合割合を 1.2% ~ 8.7% で 1.5% 間隔で変えた。

* 昭和34年4月本会講演大会にて発表

** 八幡製鉄株式会社、八幡製鉄所、技術研究所

III. 実験方法

(1) 実験装置

焼結は小型試験焼結鍋によつておこなつたが、これは上部の径が 104 mm, 下部の径が 82 mm および高さが 200 mm の円錐台状の内容を有する。装置には風速計、温度計および圧力計が付属しており、焼結時の変化を記録した。補助試験としておこなつた成型コンパクトの焼成には、横型管状電気炉を使用した。

(2) 焼結時の通気度測定

焼結時における通過風量、風函温度および負圧を測定して通気度を求めたが、その算出は次式¹⁾による。

$$P = \frac{F}{A} \left(\frac{h}{S} \right)^{0.6}$$

P: 通気度(BPU), F: sq.ft 当りの風量(cu.ft/mn)
A: 炉床面積(sq.ft), h: 焼結ベッドの高さ(in), S: 風函負圧(in Aq)

(3) 焼結鉱の性質の判定

i) 焼結鉱中遊離石灰の定量: 焼結作用は短時間のうちに完了するので、焼結原料中に配合した石灰石の分解で生ずる CaO が酸化鉄および珪酸その他と完全に結びつくとは限らない。石灰石の配合割合が多い場合など特にこのことがいえる。Clark²⁾が CaO の成型コンパクトについて認めていたが、焼結による収縮が小さいほど、hydration による重量増加がいちじるしく、時間に対しては直線的に上昇する。焼結による収縮が大きい場合でも、長時間放置するとかなりの hydration を惹起する。遊離の CaO はこのように焼結鉱の性質に影響をもつて定量分析をしている。

ii) 焼結鉱強度の測定: 焼結鉱の強度測定には落下強度を求める方法などが現場的に用いられているが、この場合には多量の試料が必要で、小型試験焼結鍋を使用するときには適用に無理がある。そこでこの研究では microstrength を採用した。前法は macro の強度を示すために、操業上参考になる程度が大きいと思われるが、気孔の影響などが直接に関係して來るので sampling による誤差が入つて来る。microstrength の場合も、焼結鉱の微視的な結合の強さを良く表わすと考えられ、系統的研究には特性値として優れているとおもうが、macro の強度と直接関連づけることが難しい。

microstrength 測定方法は鋼管(25 mm ϕ × 300 mm)に試料と鋼球(8 mm ϕ) 12コを入れ、定速度で回転させるもので、条件は試料粒度: 2 mm~0.9 mm, 試料重量: 4 g, 回転数: 400 (25 r.p.m) である。強度指数としては 20 mesh 節上をとつた。

iii) 焼結鉱被還元性の測定: 還元試験は模型炉を使用し水素によりおこなつた。試料は粒度 2 mm~0.9 mm のものを 5 g とり、300 cc/mn の水素を通して 900°C で 30 分間還元した。

iv) 残留硫黄の分析: 鉱石中に含まれる硫黄は富鉱の価値を減殺するもので、その含有量はできるだけ少ないことが望まれる。焼結時における脱硫に対しては、石灰石配合の影響が予想されるので、焼結鉱の残留硫黄を分析し脱硫率を求めた。

(4) 焼結鉱組織の顕微鏡観察

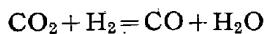
焼結中に起る流動機構に関しては一般的な一致というものではなく、可能な機構としては粘性流動、転位の移動に関係した塑性流動および格子欠陥の移動に関係した拡散がある。その結果としての組織は本質的に 3 つの型の物質から成り、(1) 原鉱石の鉱物成分が焼結中に変化せずに残るもの、(2) 元の鉱物成分が再結晶によってその形を変えたものと、(3) 焼結中に溶融し分解してできる二次的成分がこれで、これらの割合は焼結時の熱的履歴によつて変化する。焼結時における bonding および再結晶は相互に作用する現象で、同時に起る、結晶粒の成長、変態およびその他の現象は焼結それ自身ではないが、結晶粒の成長のごときは、焼結によつて惹起され安定な状態となるために大粒となるもので、焼結現象として分類される。このような組織は焼結鉱の性質に關係するもので、その究明は重要である。

(5) 成型コンパクトについての試験

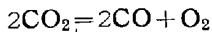
焼結鉱の性質に関して考察する補足的な手段として、成型コンパクトを焼成し諸種の性質を調べた。成型は硬鋼モールドでおこない、1.54 t/cm² の圧力で直径 12.6 mm 高さが約 18 mm の試料をつくつた。原料はラップ鉱石を 200 mesh 以下に碎き、CaO/SiO₂ が 1.1 および 3.5 になるように石灰石を加えた。この試験で主に考慮したのは焼結雰囲気の調整にある。これは酸化物の焼結の場合これが物質の移動に影響をもつて重要である。固体に関する熱力学から、結晶格子中の空格子点の数が温度とともに指数函数的に上昇することが予想されるが、充分高い温度になると酸化物の酸素あるいはガス相中に存在する還元性ガスとの間に平衡が保たれねばならず、ガス相と結晶格子面との間の化学的平衡に關係したプロセスと、結果として起る格子欠陥の拡散による動きとを認めるようになる。酸素は酸素分圧減少の下において結晶表面から発散しうるし、水素あるいは遊離炭素との反応により OH⁻ イオンあるいは CO に変りうる。

この試験で酸素分圧を調整するのに使用した方法³⁾は

0.21 atm は空気を通過させ、低い酸素分圧は CO_2 と H_2 を混合して得た。 CO_2 と H_2 とは加熱すると水性ガス反応を起す。



温度を上昇させた場合の混合物中の酸素分圧は次式を組合せることによって得られる。



平衡恒数、すなわち

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}} \quad \text{および} \quad K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2 \times P_{\text{O}_2}}{P_{\text{CO}_2}^2}$$

はそれぞれ $K_1 = 1.68, 2.08, 2.49$ および 2.905 ($1000^\circ\text{C}, 1100^\circ\text{C}, 1200^\circ\text{C}$ および 1300°C のとき) $K_2 = 1.23 \times 10^{-14}, 3.98 \times 10^{-13}, 1.122 \times 10^{-11}$ および 2.06×10^{-10} ($1000^\circ\text{C}, 1100^\circ\text{C}, 1200^\circ\text{C}$ および 1300°C のとき) である。

IV. 実験結果とその考察

(1) 焼結時の通気度

Fig. 1 は石灰石配合割合を変えた場合の通気度変化を示している。この図は鉱石粒度が $5\sim2\text{ mm}$ 25%, $2\text{ mm} > 75\%$ で石灰石粒度が $1\sim2\text{ mm}$ の場合であるが、他の条件のときにも同じような傾向が見られる。すなわち石灰石は焼結時に分解し、高い内部圧のために自発的気孔を多く生じて通気度の向上させるものと考える。この図からも推察しうるが、焼結時間は短縮され少量の石灰石を配合してもかなりの効果が見られる。

通気度変化に対しては鉱石および石灰石の粒度の影響が認められたが、石灰石については焼結中に生成する気孔に関連して適当な範囲のあることが知られ、実験した範囲では $2\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ のものが最も良い効果を示し、

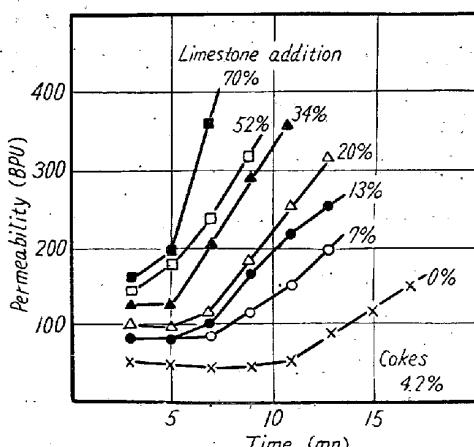


Fig. 1. Good effect of limestone addition on permeability.

(Size: ore $5\sim2\text{ mm}$ 25%, $2\text{ mm} > 75\%$)

粒度の大きい場合には効果の劣ることが知られた。

焼結作業面から見た石灰石の効果は通気度変化から推察できるが、これだけからでは莫然としているので、現場的規模に拡張したときの焼結時間を比較している。焼結時間の推定には途中の計算で種々の factor を仮定してあるので、焼結時間の絶対値は省略しているが、比較的の数値として求めたのが Table 2 である。なおコークス配合割合は 4.2% と一定にしている。

Table 2. Comparative value of sintering time.

Limestone	% 0	% 7	% 13	% 20	% 34	% 52	% 70
Raw mixture							
Limestone $1\sim2\text{ mm}$ Ore ($5\sim2\text{ mm}$ 25%, $2\text{ mm} > 75\%$)	100	85	81	73	66	58	52
Limestone $2\sim3\text{ mm}$ Ore ($5\sim2\text{ mm}$ 50%, $2\text{ mm} > 50\%$)	100	71	71	67	67	64	58

コークス配合割合を変えたときの通気度変化も調べたが、各石灰石配合割合の場合について焼結条件に適正なコークス配合割合のあることが知られ、過少なコークス量では焼結の進行がおくれ、過多になると過熱により連続せる気孔の閉塞が起つて隔離した気孔の系となり、通気度を低下させている。Table 3 は焼結時間を比較的に示したもので、表中の数値は石灰石 0%，コークス配合割合が 4.2% のときを基準としたものである。

Table 3. Comparative value of sintering time.

Cokes	% 1.2	% 2.7	% 4.2	% 5.7
Limestone				
0%	170	135	100	109
7% ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.5$)	122	99	84	804
20% ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.3$)	97	78	73	86
52% ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3$)	77	63	64	57

* Size: ore $5\sim2\text{ mm}$ 50%, $2\text{ mm} > 50\%$
limestone $1\sim2\text{ mm}$

(2) 焼結鉱の性質

i) 焼結鉱中の遊離石灰: 焼結時に石灰石の分解によつて生ずる CaO のうちで、遊離の形で存在するものの割合は Fig. 2 に示している。石灰石配合割合に対し遊離の CaO が変化する傾向は明らかで、一般に石灰石粒度が大きいほどこれが多いことが認められるが、遊離 CaO は hydration による崩壊を導びくものである。

から、その量は重要である。コークス配合割合についてみると、コークス量不足のときに遊離 CaO が大きいことが認められたが、このように石灰石を配合して焼結するときには、熱量が過少にならぬように注意を要する。なお遊離 CaO について焼結時間が影響をもつことは明らかで、成型コンパクトを長い時間焼成した後ではほとんど存在しない。

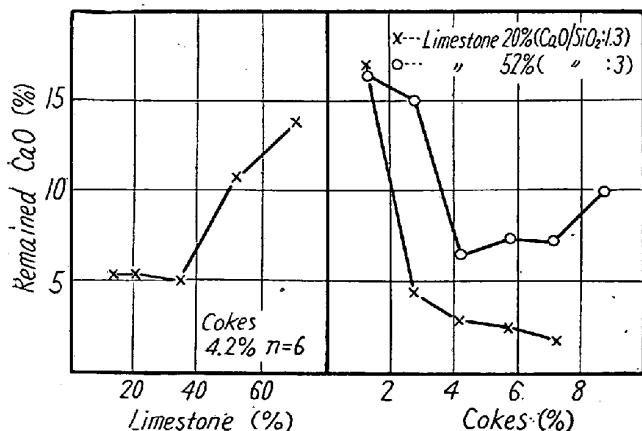


Fig. 2. Ratio of free CaO to the CaO decomposed from limestone.

- (a) Plots of remained CaO against limestone percentage at the constant coke rate (4.2%)
- (b) Plots of remained CaO against coke rate at different limestone additions.

ii) 焼結鉱強度: Fig. 3 には microstrength の変化を示した。石灰石配合によって microstrength が急に上昇し、 CaO/SiO_2 が 0.9 程度に達すると曲線は水平になる傾向を示す。これは石灰石の配合によって低融点の液相が生じて粒の結合が促進され、さらにはマグネタイトの再結晶が進み、石灰石が多くなるとカルシウムフェライトによる結合が加わって高い強度が保持されるものと考えられる。コークス配合割合を増していくた場合には microstrength は明らかに上昇を示す。

MgO を成型し焼成した場合、 MgO に予かじめ共晶を添加するときには焼結速度の加速が認められると Clark³⁾ が述べている。このような現象が液相生成の温度以下でも起ることから、この挙動に対する充分な説明はされていないが、一度共晶の溶融が起つたならば液体の流動が毛管力の作用の下で起り、固体粒の間にレンズを作つて固体を溶解させ、引き続き液相を通しての拡散によつて焼結をいちじるしく加速し結晶粒の成長を促すものだろうといわれている。石灰石配合による microstrength の上昇は、状態図的にみて低融点液相を生ずることによる、結合速度の加速によるものと考える。

強度に対し石灰石配合が影響をもつことについては、焼結温度および雰囲気が要因となるものと考え、焼成コ

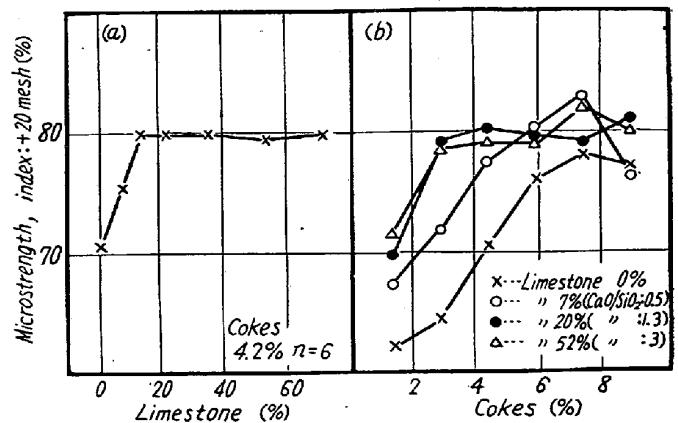


Fig. 3. Effect of limestone addition on microstrength of sinters at various coke rates.

- (a) Plots of microstrength against limestone percentage at the constant coke rate (4.2%)
- (b) Plots of microstrength against coke rate at different limestone additions.

ンパクトについて耐圧試験をおこなつた。Fig. 4 には耐圧強度を示している。1100°C 以下では、石灰石の分解によつて生ずる連続的気孔に関連して耐圧強度が低く、焼成雰囲気中の酸素分圧の減少とともに強度が弱くなる傾向を有するが、1200°C 以上になると液相が生じ（顕微鏡観察によつて確かめうる）、石灰石の効果および焼成雰囲気の影響が現れてくる。一般に、焼結が行われる温度は、この範囲を越えて高いと考えられるので、石灰石配合は液相を生じ易くすることで強度に影響を与える。

iii) 焼結鉱の被還元性: 還元率の算出は、還元前後の鉄分分析から鉄に結合した酸素の減少率をもとめ、つぎのような百分率で表示した。

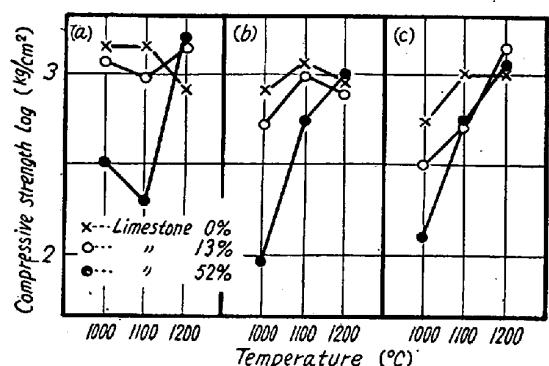


Fig. 4. Logarithmic plots of compressive strength against temperature for compacts of ore at different limestone additions.

P_{O_2} varied with temperature as follows:

- (a) 0.21 atm
- (b) 3.89×10^{-13} , 1.23×10^{-11} and 3.41×10^{-9} atm at 1000°C, 1100°C and 1200°C respectively
(mixing ratio $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 6$)
- (c) 7.32×10^{-15} , 1.91×10^{-13} and 4.51×10^{-11} atm at 1000°C, 1100°C and 1200°C respectively
(mixing ratio $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1$)

$$R = [(A - B)/A] \times 100$$

R: 還元率%, A および B はそれぞれ還元前および還元後の単位鉄分当たり結合酸素量

いま未還元率を α ($= 1 - R/100$) とすると、還元時間との間に次式のような関係が瀬川⁴⁾により導かれている。 $t/(1 - \sqrt[3]{\alpha}) = T$

ここで t は未還元率 α のときの還元時間で、T は完全に還元されたときの理論還元時間である。この式を用い、還元試験で得られた未還元率の値から、理論還元時間が求められる。

Fig. 5 は理論還元時間を示している。石灰石の配合は被還元性を劣化させ、少量の添加では僅かであるが、多量に加えるとかなりの低下を招く。石灰石粒度の影響もみられ、少量の石灰石配合では小さい石灰石ほど理論還元時間が短かく、配合割合が多くなるとこの傾向が逆になる様子がうかがえる。これは小粒の石灰石が反応しやすく、少量の添加でフェアライトの生成が阻止されるためと考える。FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系で、平衡を保つガス相中の酸素分圧が高ければフェアライトは生成しないものではあるが、前系に CaO が加わると状態図的にみてフェアライト生成が阻止される。石灰石配合割合が多い場合には石灰石粒度の効果が逆になるが、石灰石粒度が小さいと CaO の活量大きく、遊離の酸化鉄を減少させるものと思われる。このようなことは、製鋼時におけるスラグ反応に関し、珪酸のある割合のときに、ある程度まで CaO を増すことは、CaO が SiO₂ を捉えることによって遊離の酸化鉄を増す傾向があるが、それ以上 CaO を増すと酸化鉄と結びつき、遊離の酸化鉄を減少させるという現象と関連したもののように考えられる。コークス配合割合を増すと焼結時の酸素分圧を減少させ、被還元性が幾分劣化する。

iv) 脱硫率: 鉄鉱石中の硫黄は硫化物および硫酸塩の形で存在する。石灰石配合をおこなわない場合には、還元性雰囲気で硫酸塩の分解が起り易く、焼結鉱中に硫酸塩硫黄は一般に僅かである。硫化物の形で存在する硫黄は、空气中で加熱することにより SO₂ に燃えるが、石灰石が配合されたときに硫酸カルシウムが形成されると、かなりの高温でも硫黄を失わない。

Fig. 6 は脱硫率に対する石灰石配合の影響を示したもので、CaO/SiO₂ が 1・3 の程度までは幾分上昇し、その後は連続した低下をみせている。少量の石灰石配合では焼結時の通気度向上により脱硫率が幾分良好となり、また一般に石灰石粒度が大きいほど CaO の活量小さく脱硫率を低下させる傾向の少いことが認められている。

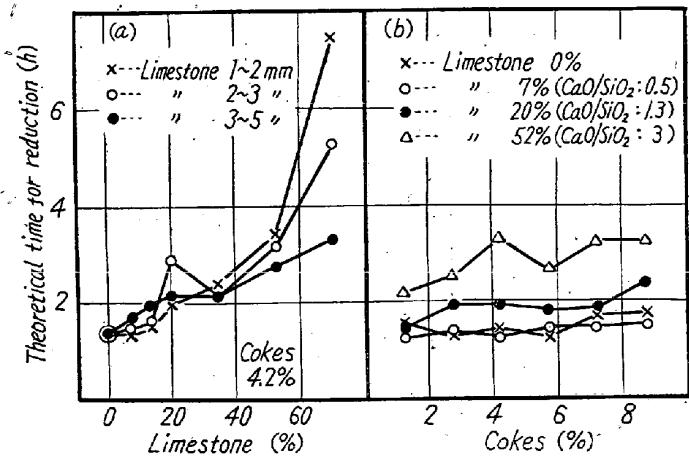


Fig. 5. Effect of limestone addition on reducibility of sinters at various coke rates.
(a) Plots of theoretical time for reduction against limestone percentage at the different sizes.
(b) Plots of theoretical time for reduction against coke rate at different limestone additions.

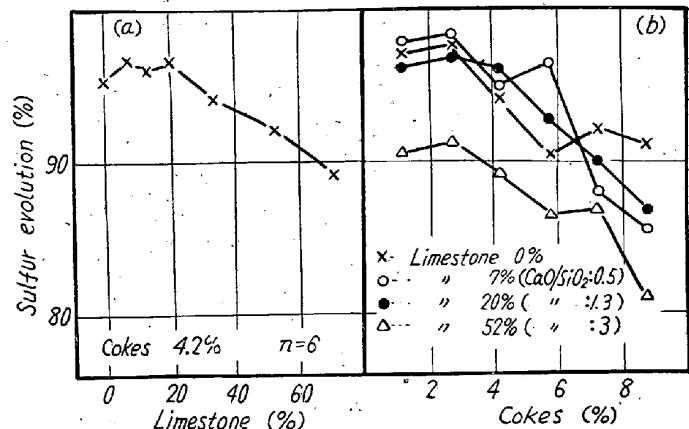


Fig. 6. Effect of limestone addition on desulfurization in sintering.
(a) Plots of sulfur evolution value against limestone percentage at the constant coke rate (4.2%).
(b) Plots of sulfur evolution value against coke rate at different limestone additions.

石灰石配合の多い場合は、CaO により硫黄がスラグ中に吸収され脱硫率が低下する。これは溶鉱炉製錬時の脱硫を考えるとき、塩基度を大きくすると脱硫が良くおこなわれるということと、類似した事象と考える。すなわち溶鉱炉で、スラグ中に硫黄が吸収されることは脱硫率を向上させることになるが、焼結鉱中のスラグ部分に硫黄が含まれることは当然硫黄の残留となり、脱硫率を低下させる。コークス配合割合の影響をみると、過少の配合では熱量不足により顕微鏡組織にも硫化鉄の残存が明らかであり、コークス過多の場合の脱硫率低下は、焼結雰囲気の酸素分圧低下が一因をなしている。これは補助的試験の結果からでも明らかで、Fig. 7 には成型コンパクトを焼成した後の脱硫率を示している。なおこの場合の原鉱中に含まれている硫黄は 0・640% である。

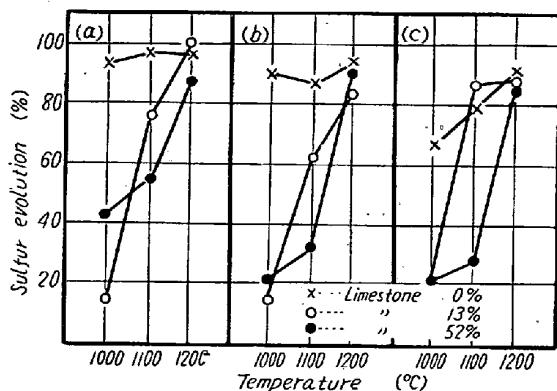


Fig. 7. Plots of sulfur evolution value against temperature for compacts of ore at different limestone additions.

P_{O_2} varied with temperature as follows:

- (a) 0.21 atm
- (b) 3.89×10^{-13} , 1.23×10^{-11} and 3.41×10^{-9} atm at 1000°C, 1100°C and 1200°C respectively
(mixing ratio $CO_2/H_2=6$)
- (c) 7.32×10^{-15} , 1.91×10^{-13} and 4.51×10^{-11} atm at 1000°C, 1100°C and 1200°C respectively
(mixing ratio $CO_2/H_2=1$)

石灰石を配合しない場合には特に明らかであるが、焼成時の酸素分圧の低下と共に脱硫率が低下することが一般に認められ、石灰石を配合すると CaO によって硫黄が吸収され、低い温度では脱硫率の低下がいるじるしい。なお焼結の場合には時間が大きな要因となるので複雑になるが、石灰石配合は本質的には脱硫率を低下させるものであるといいうる。

(3) 烧結鉱組織の顕微鏡観察

焼結鉱の組織は一般に不均質なものであるが、ある程

度までは状態図的な考察を推進できるものと考える。

Table 4 は石灰石配合割合のあるものについて顕微鏡組織を模式図として示したものであるが、これは組織の一般的な項目についてみたものである。

石灰石配合による経緯を Fig. 8 の $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ 系状態図⁵⁾中に示すと、石灰石を配合しない場合には低融点共晶の生成が少い領域にあり、そのためにコークス不足のときはマグネタイトの再結晶が不完全である。一方 CaO および Al_2O_3 が少いことから、Fig. 9 に示す $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ ⁶⁾ 系状態図について考えると、フェアライトの生成する領域にあるが、原鉱の組成から考えて液相温度は割合に高い。

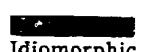
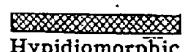
また上記の系においては、酸素分圧が低下するとともに液相温度が下るので、コークス量増加とともにフェアライトの生成がいちじるしくなり、マグネタイトの再結晶が促進され自形の結晶に成長することが説明される。石灰石を配合せず 1300°C で酸素分圧が 7.1×10^{-9} atm の下で焼成した成型コンパクトについては、マグネタイトとフェアライトのみの組織が観察されている。

石灰石を配合して CaO/SiO_2 が 0.5 になると Fig. 8 からみて低融点共晶を生成する領域に入り、スラグの生成が良好となつてマグネタイトの再結晶が進み、自形の結晶粒がみられるようになる。 CaO/SiO_2 が 1.3 程度になると $CaO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ 系についても考えねばならない。 $MgO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ 系については Muan⁷⁾によつて研究されているが、これにより類推すると、原鉱の組成からみてカルシウムフェライトとライ

Table 4. Schematic diagram of micrographic structures.

Limestone	Mineral	Cokes	% 1·2	% 2·7	% 4·2	% 5·7	% 7·2	% 8·7
0%	Recrystallized magnetite	---	---	---	---	---	---	---
	Fayalite	---	---	---	---	---	---	---
7% ($CaO/SiO_2=0.5$)	Recrystallized magnetite	---	---	---	---	---	---	---
	Secondary magnetite	---	---	---	---	---	---	---
	Lime olivine	---	---	---	---	---	---	---
20% ($CaO/SiO_2=1.3$)	Recrystallized magnetite	---	---	---	---	---	---	---
	Secondary magnetite	---	---	---	---	---	---	---
	Lime olivine	---	---	---	---	---	---	---
	Calcium ferrite	---	---	---	---	---	---	---
52% ($CaO/SiO_2=3$)	Magnetite	---	---	---	---	---	---	---
	Calcium ferrite	---	---	---	---	---	---	---

*) Explanation of recrystallized magnetite.



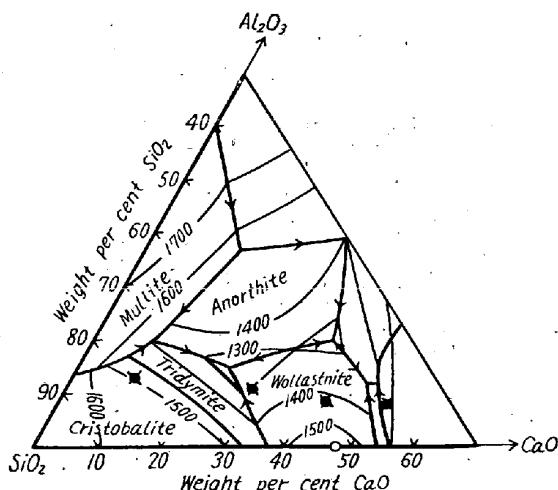


Fig. 8. Phase equilibrium diagram is presented for the part of system $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$. Light lines are liquidus isotherms and heavy lines are boundary curves, with arrows pointing in the directions of falling temperatures.

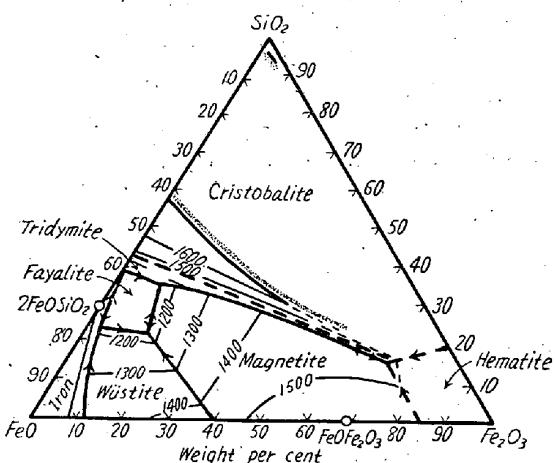


Fig. 9. Phase equilibrium diagram is presented for the system $\text{FeO}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Light lines are liquidus isotherms and heavy lines are boundary curves, with arrows pointing in the directions of falling temperatures.

ムオリビンの生成が考えられる。また状態図⁹⁾でのオリビンの領域が、酸素分圧の低下とともに $\text{FeO}\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 線に向つて拡張することは、コークス量少くて焼結時ガス相の酸素分圧が高い時にカルシウムフェライアを生成し、コークス量多くし酸素分圧の低いときにライムオリビンの生成をみるということを良く説明するものとおもわれる。

石灰石をこれ以上配合して CaO/SiO_2 が通常の現場的な範囲を越えて "3" にまでなると、カルシウムフェライアイトが全体的に晶出してこれによる結合が大きくみられるようになる。今までにみられた再結晶マグネタイ

トは消失し、状態図的に考えてカルシウムヴュスタイトともいべき微細につながつた組織を呈するものと考える。

V. 結 言

磁鐵鉱系のララップ鉱石を原料として焼結する場合の石灰石配合の効果について実験し、つきのことを知った。

1. 焼結作業については、石灰石の分解によって生ずる連続的気孔により、焼結時の通気度はかなり増加し、焼結時間が短縮される。これは変化させたコークス配合割合の全域にわたつて認められたことであるが、もつとも適正なコークス配合割合についても知ることを得た。

2. 石灰石配合によつて新たに生ずる問題である遊離石灰について言及したが、コークス量が過少にならぬようすれば、現場的石灰石配合割合の下での遊離石灰は僅かである。

3. 石灰石配合によつてスラグの生成が良好となり、結合速度が加速されて microstrength は上昇する。

4. 被還元性は、少量の石灰石配合の場合には影響が少いが、配合割合が多くなると、焼結鉱中のスラグ部分が増加し、また還元しにくい化合物の生成と相俟つて被還元が劣化する。

5. 現場的使用程度の石灰石配合では、通気度向上によつて脱硫率が幾分上昇し、多量に石灰石が配合されると分解困難なる硫黄化合物の生成が多くなつて、脱硫率を低下させる。

6. 補助試験として成型コンパクトの焼成をおこない、焼成雰囲気および焼成温度との関連において、焼結鉱の性質に説明を補足し、顕微鏡観察によつて組織の変化を把握できた。(昭和 34 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) E. W. Voice: Jour. of Iron & Steel Inst., 175 (1953) 97
- 2) P. W. Clark: Trans. Brit. Ceram. Soc., 52 (1953) 1
- 3) L. S. Darken: Jour. Amer. Chemical Soc., 67 (1945) 1398
- 4) 濑川: 鉄と鋼, 42 (1956) 222
- 5) 沢村: 理論鉄冶金学
- 6) A. Muan: Jour. of Metals. 7 (1955) 965
- 7) A. Muan: Jour. Amer. Ceram. Soc., 39 (1956) 121