

焼結鉄製造における塊状化, 緻密化過程の解析

© 1992 ISIJ

論 文

稲角 忠弘*・笠間 俊次*²

Agglomeration and Densification Processes during Iron Ore Sintering

Tadahiro INAZUMI and Shunji KASAMA

Synopsis:

Agglomeration and densification processes during sintering reaction have been analyzed through the use of X-ray tomography. Agglomeration and densification degrees were quantified by calculating the X-ray transparency of 0.25×0.25 mm pixels. Evaluation of sintered part in the bed whether the part is weakly, appropriately or excessively bonded and clustering degree are possible with the technique. When excess fuel is used for sintering reaction, uneven sintering phenomenon occurs, resulting larger and denser lump of sintered parts and unsintered parts generated simultaneously. It is recognized to be possible to describe agglomeration and densification processes by the percolation model of fractal theory.

Key words: sintering; agglomeration; densification; fractal; percolation; sinter cake; yield; product size; strength; uneven sintering.

1. 緒 言

焼結プロセスの基本は, 粉体同士が部分的に鉄物反応を起こし, かつ部分的に溶融することによって多孔体に塊状化する操作である. 形状変化を起こさせつつ, 並行して同時に材質の変化を進めるのが反応の特徴である. 材質の変化については従来から鉄物組織解析が広範になされてきているが, 粉体から焼結体になっていく過程としての塊状化および緻密化(高密度増加)のメカニズムについては解析技術の難しさからほとんど手についていないのが現状である. 今回, 新たに開発した鉄鋼用 X 線断層撮影装置¹⁾を用いてこれらの解析を行った.

2. 鉄鉱石焼結体の塊状化, 緻密化度解析法の開発

シンターケーキは壊してしまうと元の姿は再現し難く, また限られた断層情報から総合的な構造イメージを頭で組み立てることも難しい. 複雑な形状をした多孔性焼結体構造の解析には, 非破壊での内部構造の可視化とそのキャラクタライゼーションが重要と考えられる. 先

に新日鉄と東芝とで共同開発²⁾した鉄鋼材料解析用高透過性・高分解能の CT¹⁾を利用し, 焼結原料, シンターケーキ, 焼結鉄の断層像から得られる形状情報と高密度データの解析から, 焼結過程での塊状化, 緻密化の過程の定量化を試みた. 使用 X 線の管電圧は医療用 140 kV の 3 倍の 420 kV で, γ 線に近い硬 X 線を使用した. これにより含鉄試料のような難透過性材料でも測定でき, また透過 X 線量も多いので X 線ビームが絞れ, 分解能が医療用より一桁小さい 0.25 mm で測定できた. 測定用試料は, 焼結鉄が脆いので溶融パラフィンを浸透させた後固化しダイヤモンドカッターで切断して調製した. 測定試料の最大許容寸法は 62 mm $\phi \times 90$ mm H で, 今回の解析では通常 40 mm 立方体試料で測定した.

得られた CT 画像の画素構成単位は 0.25 mm $W \times 0.25$ mm $L \times 0.5$ mm H で画素単位の X 線透過能が 512 階調の定量値として得られる. これを CT 値と呼び(1)式で定義した.

$$CT \text{ 値} = k_1 + k_2(\mu_i - \mu_{st})/\mu_{st} \dots\dots\dots(1)$$

k_1, k_2 : 装置定数

μ_i : 測定画素の X 線吸収係数

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 工博 (Process Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

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

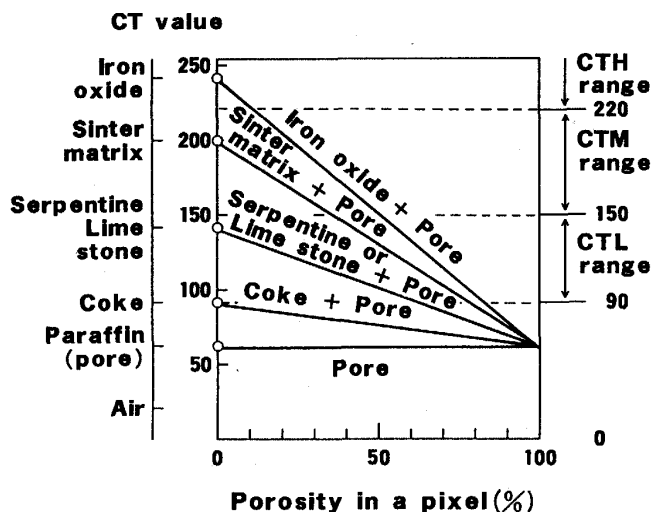


Fig. 1. Relationship between solid structure in sinter cake and CT value.

μ_{st} : 基準物質 (CTS821¹⁾では空気)

対象物質の CT 値の測定結果を Fig. 1 に示す。酸化鉄(鉄鉱石中および焼結鉱中のヘマタイト、マグネタイト)の CT 値が一番高く、次に焼結鉱生成鉱物(カルシウムフェライト、ライムオリピンなどの含鉄スラグを総称して以下この言葉で表現する)、酸化鉄以外の原材料物質(石灰石、石英、蛇紋岩、粘土等の鉄鉱石中の脈石)、コークス、気孔の順になっている。互いに CT 値の差が十分に大きく、CT 値でこれらの物質間の識別を行うことは原理的に可能である。Fig. 1 から鉄鉱石中酸化鉄および返鉱以外の原料は全て CT 値が 150 を上限としてそれより低いことがわかる。焼結反応は酸化鉄および返鉱と石灰石、脈石、蛇紋岩類とが反応して後者が消滅していく過程であるので、式(4)に示す CT 値 150 以下の画像上の固体部の面積比率(以下 CTL)は未焼結反応の残留状態を示す指標になると考えられる。ただし、実際の焼結体では画素が有限であるので画素内が複合物質で形成されたり、微細気孔が含まれている場合があって CT 値の実際の意味は単純ではない。鉱石中酸化鉄、返鉱中焼結鉱生成鉱物も画素よりも小さくなると CT 値が低下し、Fig. 1 のように画素 0.25 mm の半分の気孔率 50% 相当の粒径 0.125 mm 以下では CTL になり上記同様に CTL と計数されるが原料状態での内訳は通常わかっているので案分して酸化鉄由来の CTL 値を知ることは可能である。いずれにしても鉄鉱石、返鉱も微粉状態であれば未焼結と判定してよく、これらと粒度を問わない酸化鉄以外の原材料をあわせたトータルの CTL 値が未焼結量の指標とできる。窒素冷却での焼結中断鍋実験による CTL の変化を示したのが、Fig. 2 で

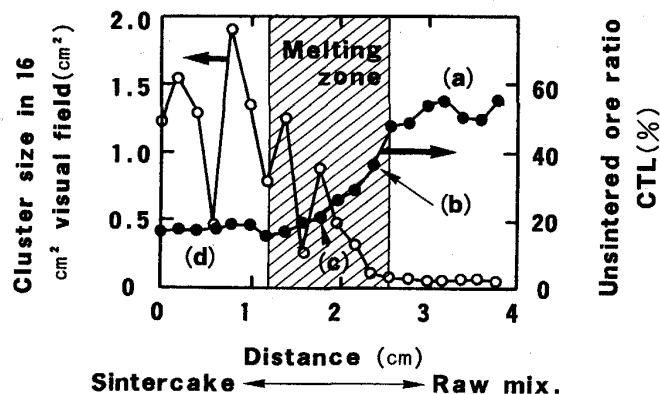


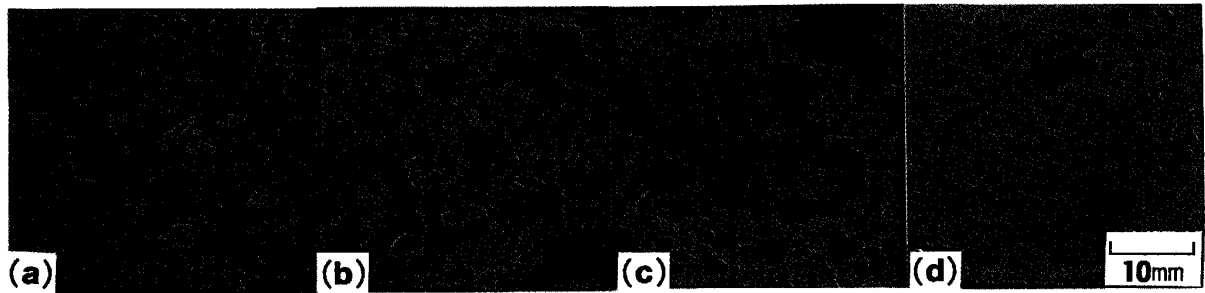
Fig. 2. Changes of solid structure from raw mix. zone to sintercake zone (Quench test).

Table 1. Experimental conditions.

Raw mixture	Blend of seven kinds of ores, Limestone and serpentine (SiO_2 : 5.5%, Basicity: 1.8, Moisture: 5.5%)
Pot size	0.3 m dia. \times 0.5 mH
Suction pressure	12.7 kPa (1300 mmAq)
Coke ratio	3, 4, 5, 6 and 7%
Measurement method of product yield	Screening after five drops from a height of 2 m with JIS shatter test apparatus.

ある。原料、焼結条件を Table 1 に示す。焼結反応の進行とともに CTL は減少することが確認できた。また焼結過程に対応する CT 画像写真(Photo. 1)の変化(CTL を青で表示)でも減少過程が明瞭である。

一方、CT 値 150 以上の領域でも CT 値のレベルで酸化鉄と焼結鉱生成鉱物の判別が可能である。Fig. 1 の両者の CT 値の中間値でしきるとはほぼ酸化鉄だけで構成される元鉱石または酸化鉄結晶が 250 μm 以上に成長した鉱物組織と通常の焼結鉱組織との分別が可能と考えられる。すなわち顕微鏡組織との対応では通常の熱レベルの焼結鉱では元鉱石を除けば一般に数十 μm の酸化鉄と焼結鉱生成鉱物との混在組織か、または焼結鉱生成鉱物だけで構成され、CT 値は中間値 220 以下になる。緻密な酸化鉄の元鉱石とか焼結反応で巨大に成長した酸化鉄は酸化鉄本来の CT 値 240 で中間値以上になる。CT 値 220 以上の前者の画像を赤で表示し、後者のそれを緑で表示した。Photo. 1 の原料状態で見える緑、赤は核粒子となる酸化鉄、返鉱の粗粒である。なおこの赤は緻密なブラジル系の鉱石などで褐鉄鉱、返鉱は緑にみえる。焼結過程が進むにしたがって全体に緑が増し、少し遅れて赤が増加する傾向が見られる。CTM は適正に焼結ができた量を示すことになり、また最初の原料中の元鉱石由来の CTH 量を測定しその変化をフォローしておけば、焼結体のなかで巨大に酸化鉄結晶が成長した部



(a) Raw mixture (b) Initial stage of sintering (c) Middle stage of sintering (d) Ultimate stage of sintering

Collors	
Red	: Over-sintered portion
Green	: Properly-sintered portion
Blue	: Unsintered portion
Black	: Pore

Photo. 1. Experimental result of the CT value change with the progression of sintering reaction.

Travel direction of sintering strand →

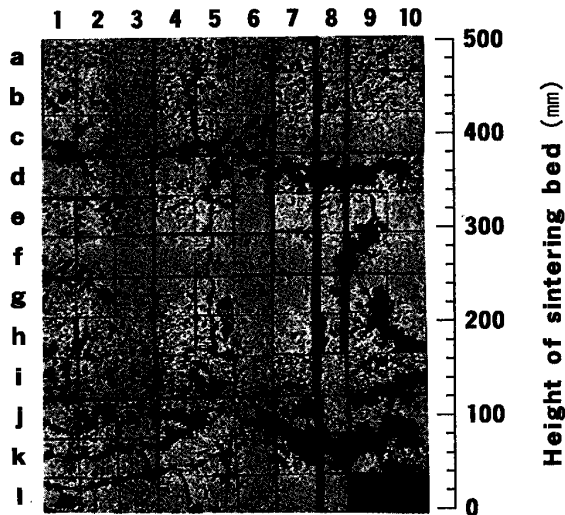


Photo. 2. CT image of longitudinal section through sinter cake of Wakamatsu sintering machine.

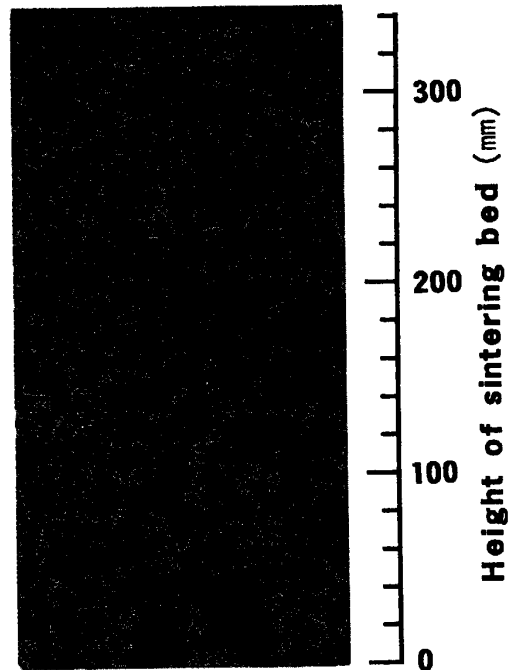


Photo. 3. CT image of longitudinal section through sinter cake.

分の量を知ることができる。これらの結果を総合すると、CT 値は上述のように密度指標であり、焼結反応での緻密化の過程が CTL, CTM, CTH で定量化できることを示している。

以上の検討の結果とさらに、画像処理上に生じる CT 値の著しく異なる気孔と固体の境界にあらわれる見掛けの CTL の計数誤差を圧倒的に界面の多い CTL に分配修正をして、CTL, CTM, CTH の比率と気孔率を以下の通りに算出することにした³⁾。

$$CTH = 100 \times H/S \dots\dots\dots(2)$$

$$CTM = 100 \times M/S \dots\dots\dots(3)$$

$$CTL = 100 \times (L - 0.5E)/S \dots\dots\dots(4)$$

$$P = 100 \times (V + 0.5E)/(H + M + L + V) \dots\dots(5)$$

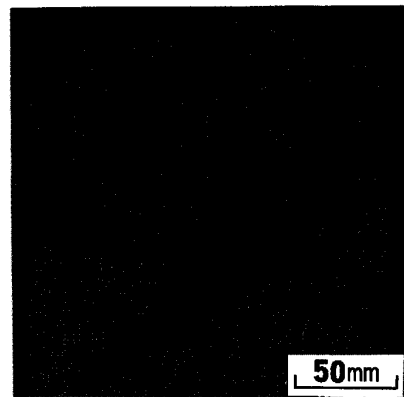


Photo. 4. Example of uneven sintering in sinter cake.

$$S = H + M + L - 0.5E \dots\dots\dots(6)$$

H: CT 値が 220 以上の画素数

M: CT 値が 219 以下 150 以上の画素数

L: CT 値が 149 以下 90 以上の画素数

V: CT 値が 90 以下の画素数

E: 固体と気孔の境界の画素数

一方、焼結反応は緻密化の変化と同時に粉体が塊状化していく過程である。CT 像を固体と気孔に 2 値化処理して得られた 2 次元断層像から画素が互いにつながっているものを塊とみなすと、見掛け上いくつかの固体が島状に独立して見える。個々の粒の面積を画素数で測定し塊状化の程度を示す指標とした。焼結中断鍋実験試料で解析した結果を Fig. 2 に示す。焼結反応での塊状化の進行過程が明瞭である。当然のことだが緻密化と塊状化は並行して進んでいる。

3. シンターケーキ内の塊状化、緻密化の状態

次に焼結反応が完了した焼結体であるシンターケーキ構造を上記の焼結状態の判定方法を利用して解析した。試料は若松焼結工場の実機実験で Table 2 に示すように原料の細粒化で歩留が低下した時のシンターケーキである。操業状態が実験で悪化した時の試料を選んだのは焼結体が全体に均一に焼成されているかどうかのムラ焼け状態の解析が実際のシンターケーキで可能かどうかをみるためである。焼結ベッドの縦断面の CT 像を Photo. 2 に示す。写真では従来から下方空気吸引式焼結プロセス特有の問題とされている表層脆弱層が確認できる。表層には CTL が多く写真からその広がり範囲が定量化可能である。対比のため標準的な焼結状態のシンターケーキの CT 縦断面像を Photo. 3 に示す。下方ほど熱が蓄積され焼結が進む DL プロセスの特徴が明確である。表層から下層に行くに従って緑が増し赤が多く緻密化が増し、また塊状化も進んでいる。これらの傾向はどのシンターケーキにおいても共通して観察される。

若松実験試料の特徴は焼結ベッドの高さ方向の中間部の溶融が進みすぎた結果巨大な塊状化が進み、気孔が閉

Table 2. Operation data of Wakamatsu sintering machine.

Date	Feb. 25, 1986
Production rate	1.12 t/hr/m ²
Yield*	74.9%
Height of bed	61 cm
Coke ratio	3.47%
Shatter index	91.9
RDI	32.3%

* Yield = 100 · (kg-sinter) / (kg-sinter cake)

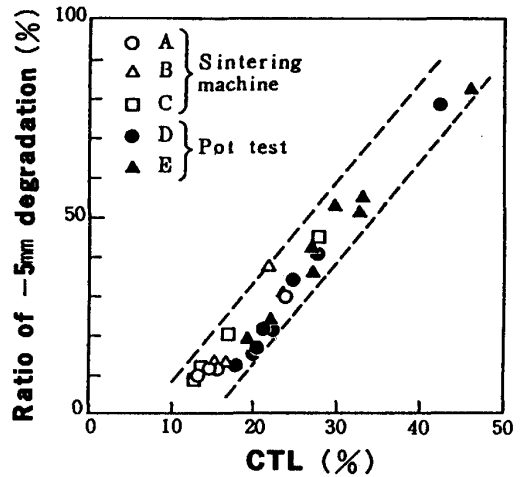


Fig. 3. Relationship between ratio of unsintered portions (CTL) and ratio of -5 mm particles.

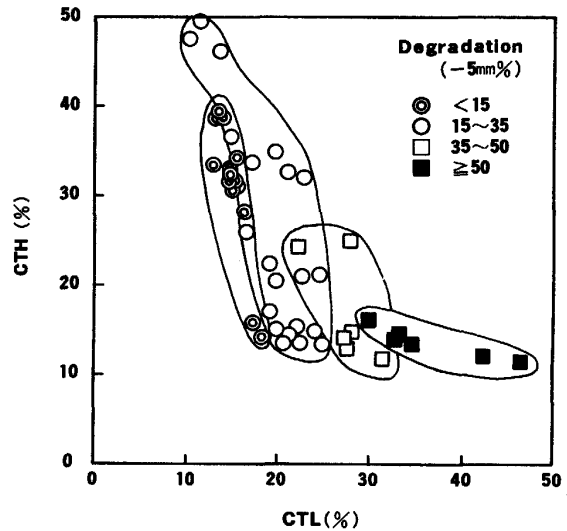


Fig. 4. Relationship between solid structure and degradation index (-5 mm% after 100 revolutions by 550 mmφ drum).

塞し、通風が阻害されて、その下部の焼成が進まず未焼成構造になっている点である。2 段装入で中間部に微粉が偏析し過ぎたことが原因と考えられる。

以上の結果より、実際のシンターケーキは不均一で、先に焼結中断実験で観察した未焼結から進行過程にあるもの、適正に焼結されているところ、焼結が過剰に進行したところと非常に多様な構造をしているといえる。

なお、これら未焼結部分の率 CTL と粉化率との間には明確な相関がある (Fig. 3)。歩留向上には CTL を解消することは絶対的に必要であり、問題は表層部に限らないことをこの結果は示している。さらに総合的に緻密化度と歩留の関係を解析したのが Fig. 4 である。全体に CTL を低下させるほど歩留が向上しているが、CTH が高い領域は必ずしも最高値を示さない。過剰焼

結により焼結体がガラス化し脆弱になったためと考えられる (Fig. 8(e)). さらに CTH が多くなると同時に焼結ベッドのマクロな構成ではその直下は未焼結部が発生する. したがって CTH そのもの以外の2次波及的な影響も総合しておく必要がある. これらの影響を総合すると最適な緻密化度の領域は Fig. 4 の歩留の等高線のようにならず Fig. 5 のように過剰の焼結を抑制した中間領域になる.

4. コークス配合率と塊状化、緻密化の関係

シンターケーキは見かけ上、ひとつながりの焼結体であるが、構造的にみると塊状化、緻密化の程度に差があり単調ではない. そこで焼結反応の駆動要因であるコークス配合率を変化させて塊状化、緻密化がどのような法則で変化するかを検討した. 実験条件は Table 1 で示したものと同じでコークス配合率を3% から7% まで1% ずつ5水準に変更した. コークス配合率は成品の粒

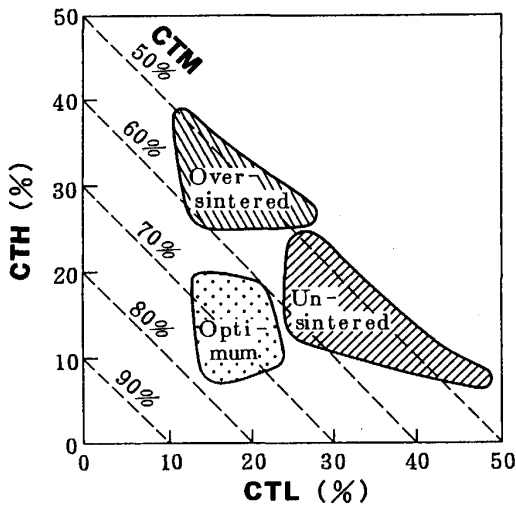


Fig. 5. Classification of solid part by CT value.

度構成、歩留、強度に強い影響を与える (Fig. 6).

これらの結果とシンターケーキ構造との関係を以下に解析した. 塊状化の大きさ (2次元断層像のひとつながりの固体の大きさ以下クラスターと呼ぶ) の分布を示したのが Fig. 7 である. クラスターサイズは画素数で示した. 横軸を画素数で示した粒子の面積をとり、縦軸に横軸に示したクラスターサイズに対応したサイズ以上のクラスター数をとり、両対数でプロットした. この手法はフラクタルの解析でよく使う粗視化の手法である⁴⁾⁵⁾. なお、図ではグラフの重なりを避けるため座標の横軸はコークスの配合率1% 増す毎に目盛りを2ずつ右へずらしてある.

コークス配合率の変化とともにクラスターの大きさ分布のパターンはコークス配合率が少ない場合は上に凸状の曲線になり、コークス配合率が増加するにつれて直線になり、さらにコークスが多くなると下に凸の折れ線に変化する. すなわちコークスが少ない場合は塊状化の単位は小さい側に片寄っており、コークスが多くなるにつれ粒は大小全体に指数分布的に存在するようになり、小クラスターの数が最少になる. コークスがさらに多くなると大きいものと小さいものが同時に多くなり中間程度に塊状化したものは比較的少なくなり不均一度が大きくなることを示している.

さらに、クラスターの平均的な個数と平均的な大きさを求めたのが Fig. 8(a) である. 図ではコークスの配合率の増加と固体部のブランチ密度 (固体の塊状単位の数) ブランチ幅 (固体の壁厚) の変化を示す. ここでは実際の篩い粒度と強い関係があると考えられるフィル径に相当するものをブランチ法で求めた. ブランチ法は通気構造解析⁶⁾ に用いたブランチ概念を固体部に拡張適用したものである. コークスを増すにつれ固体ボンダが発達し、成品粒度が全体に大きくなっていく. しかし6,7% に

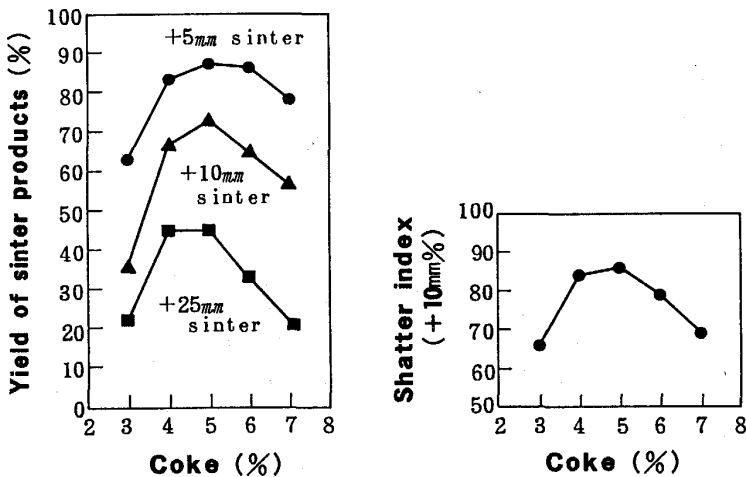


Fig. 6. Effect of coke consumption on product yield and sinter strength.

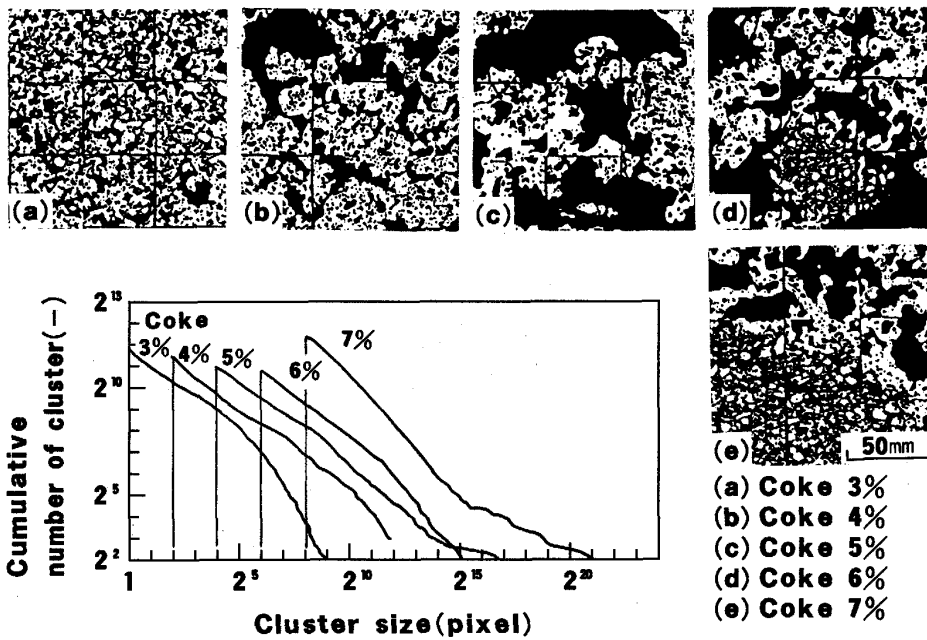


Fig. 7. Relationship between cluster size distribution of sinter cake and coke consumption. Fig. (a)~(e) show CT images of sinter cake.

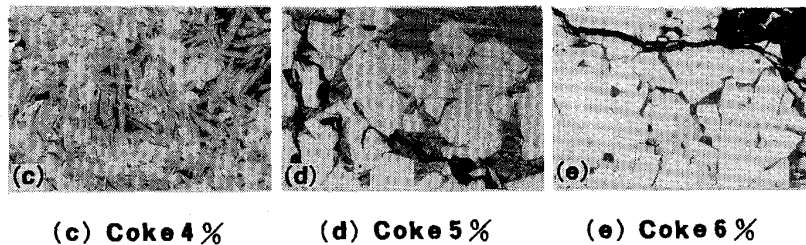
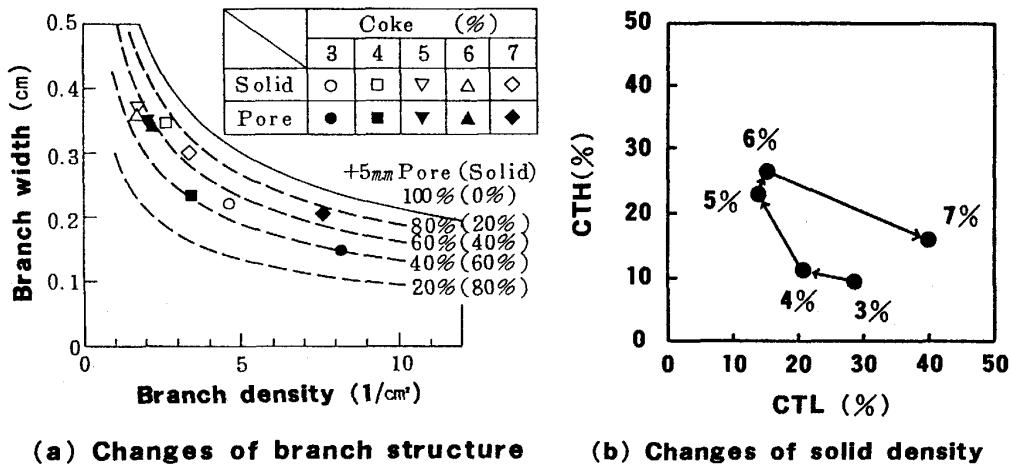


Fig. 8. Effect of coke consumption on sinter cake structure.

なるまで過剰にコークスを増すと一部大きな塊が得られるが同時に小さい塊の発生も多くなり平均すると逆に小さくなることを示している。

一方緻密化では、コークス配合量が増加するにつれて固体の緻密化が進み CTL が減少し CTM が増加する

(Fig. 8(b)). この変化につれて歩留、強度が向上する。ところがさらにコークス配合率を増し一定レベル以上になると逆に成品の粒度、強度が低下する。コークスが過剰になりマトリックスがガラス化し脆弱化するなどの質的变化が起こったためと考えられる (Fig. 8(c)(d)(e)).

同時に、過剰のコークス配合では不均一焼成になりボンドの小さい未焼結部分 CT が発生しているためである。Photo. 4 に未焼結部 CTL と過剰焼結部 CTH の共存した不均一焼結構造を示す。この場合は若松実験試料にみられた微粉の増加による固体の過溶解による不均一焼成とは異なり、未焼結部分の周りには通気構造が一見確保されているように見える。

以上コークス配合率の変化にともなう塊状化と緻密化度の変化としては、コークス配合率 6% 以下ではコークスが多いほど平均的に塊状化、緻密化が進むが、6% を超すと塊の大小、緻密化の高低の 2 極化が進む方向に変化するという点で同じ傾向の動きをしており、共にコークス配合率の増減の影響が変わる臨界点があるという結果が得られた。すなわち塊状化と緻密化度は加熱源であるコークスの量の増加とともに平行的に進むが、加熱の臨界点があり、それを超すとクラスターは巨大化するとともに、緻密化も増大し、これが焼結ベッド内の通気を乱して不均一にしムラ焼けを発生させ、同時に未焼結粉を発生させると考えられる。

実際の粒度、強度の変化では低コークスと過剰コークスでは見掛け上同じように低下するが、その意味は上述の変化が反映されたものであり本質的に異なる現象といえる。

5. 考 察

焼結の目的は焼結ベッド全体にムラなく均一に焼結し、その原料にとって最適の焼結をし、結果として最大の歩留、強度をだすことにある。鉄鋼用 X 線断層撮影装置を用い、その画像解析から焼結反応における塊状化、緻密化の変化の過程を解析した結果、そのような焼結目的を達成するためには、緻密化、塊状化に最適範囲が存在し、焼結不足は論外だが、焼結を過度に進めることも良くないことが構造的に把握できた。また従来感性的で経験的にしか判定する方法のなかった焼結状態を焼結体の画像解析から科学的に評価でき、定量的な議論が可能になったと思われる。今後管理技術等にも応用していけるのではないかと考えている。

なお本論文では固体部の変化を中心に解析したが、気孔構造の変化は固体と裏腹の関係で起こっている傾向がみられる⁷⁾。ボンドが発達し塊状化、緻密化が進むにつれて気孔の成長統合が進む関係が見られる。また気孔形成においても臨界点があって気孔が過剰に肥大成長し、本数が極端に少なくなるのと塊状化、緻密化度が過大になると軌を一にしている傾向が見られる。臨界点を伴う現象は焼結反応全体を支配している法則と考えられる

が、この点は今後詳細な検討を行う予定である。

Fig. 7 のクラスターの大きさ分布のパターンの変化は物理学で扱われるパーコレーション問題⁴⁾でボンドの割合を次第に大きくするときの変化と同じであり、焼結がボンドの形成にほかならないことを表している。パーコレーション（浸透）現象は、開放気孔質の媒体の中に液体が浸透していく現象で、これをモデル化する研究が森林火災⁹⁾から、絶縁体の放電現象¹⁰⁾などさまざまな転移現象の解析に応用されている。格子点のメッシュを与えておき、各格子点同士がボンディングする確率が異なった場合の全格子点に形成されるボンディングのパターン（パーコレーション全体像）がどうなるかの法則を見いだすモデルである⁵⁾¹¹⁾。

パーコレーション問題でクラスターの大きさ分布が両対数グラフで直線になるのはパーコレーションの臨界点に相当する。パーコレーション理論によれば、臨界点ではボンドで繋がったクラスターすなわち焼結体が端から端まで少なくとも一つは繋がりになる。この時クラスターの大きさの分布は次式であらわされる。

$$N \propto S^{-d} \dots\dots\dots (7)$$

S: クラスターのサイズ

N: クラスターサイズ S 以上のクラスターの数

d: フラクタル次元

またこの式の d は図の直線の傾きで、クラスターの構造のフラクタル次元となっている。このフラクタル次元によって形状の複雑さの程度が定量化でき焼結体の性質が評価できる。臨界点以下では全体に繋がるクラスターはできず、大きなクラスターができ難いので、Fig. 7 のコークス量 3%、4% のときのようにクラスターサイズの小さい部分は直線にのるが大きい部分では直線から外れて急激に落ちるパターンを示す。臨界点以上になると、クラスターはさらに肥大化し、大きなクラスターほど加速度的に大きく成長するので極めて大きいクラスターと小さいクラスター群に 2 極化する。そのために中間的な大きさのクラスターが少なくなって、Fig. 7 の 7% の場合のようにクラスターサイズの大きな側に直線から外れた緩やかな傾斜ができるパターンとなる。

ボンディングの確率というのは焼結反応の場合は融液の作用で結合が進むので融液生成量がコークスに比例すると考えれば上記現象の一応の理解はできる。結論として焼結反応で粒子が塊成化、緻密化していく過程の基本はフラクタル則にのっとった変化と考えられる。

実際の焼結反応ではコークスの燃焼条件はコークス量のみならず、コークスをとりまく融液の状態、空気が供給される通気孔構造などが影響するが、これらの条件を

いれ込めばパーコレーション理論に基づいた実際の塊成化、緻密化のモデルが可能になるとと思われる。今後の課題としたい。

6. 結 論

①X線断層撮影装置を用い焼結反応における塊状化、緻密化の過程の定量化の技術を確立した。本技術を用いれば焼結ベッド内の位置別に焼結不足、適正焼結、過剰焼結の識別および定量化が可能である。

②焼結不足は歩留、強度が低い、過剰焼結も適正焼結よりも低い。これらの原因は焼結反応で粉が塊状化し、緻密化していく過程と対応しており、加熱レベルが低い状態では焼結が進むほど良くなるが、過熱しすぎると緻密な大塊が形成し同時に未焼結構造も派生しいわゆる不均一焼成になる。

③焼結反応で粒子が塊成化、緻密化していく過程の基本はフラクタルというパーコレーションモデルで説明できる。

フラクタルの研究でご指導をいただいた神戸大学理学部地球科学科伊東啓介教授、高安秀樹助教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 田口 勇, 中村滋男: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1685
- 2) 田口 勇, 田中幸基: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1629
- 3) T. Inazumi, S. Kasama, K. Sato, M. Sasaki and T. Tanaka: Proc. the 5th International Symposium on Agglomeration at Brighton, Sep. (1989), p. 59
- 4) 高安秀樹: フラクタル (1987), p. 36 [朝倉書店]
- 5) Dietrich Stauffer: Introduction to Percolation Theory (1987), p. 50 [Taylor & Francis Ltd., London]
- 6) 笠間俊次, 稲角忠弘, 佐藤勝彦, 中安 勤: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1059
- 7) S. Kasama, T. Inazumi and K. Sato: Proc. the 6th International Iron and Steel Congress, Nagoya, 2 (1990), p. 118
- 8) 笠間俊次, 稲角忠弘, 佐藤勝彦: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 76
- 9) 堀 素夫: 別冊数理学「形・フラクタル」(1986年4月), p. 63
- 10) 沢田康次: 別冊数理学「形・フラクタル」(1986年4月), p. 106
- 11) 高安秀樹編著, 田崎晴明: フラクタル科学 (1987), p. 146 [朝倉書店]