

焼結ケーキの強度に及ぼす 基質強度と気孔構造の影響

大山 伸幸*・主代 晃一*・小西 行雄*・井川 勝利*・反町 健一*

Influence of Matrix Strength and Pore Structure on Sinter Cake Strength

Nobuyuki OYAMA, Kouichi NUSHIRO, Yukio KONISHI, Katsutoshi IGAWA and Kenichi SORIMACHI

Synopsis : Theoretical and experimental studies were carried out to understand the effects of matrix strength and pore structure on the tensile strength of the sinter cake.

The matrix strength was described in terms of mass percentage of calcium-ferrite and amorphous silicate. The influence of pore structure on the tensile strength of the sinter cake was determined by the porosity and the pore size distribution. The calculated tensile strength by this model was in good agreement with the observed one.

As a results of the theoretical studies and the survey of the sinter cake in the sinter plant, it follows that the contribution of the pore size distribution on the sinter yield is about 60%. It is effective to control the pore size distribution, in other words, to decrease the pores above 1.0mm for the improvement of the sinter yield at the top of the sintering bed.

Key words : yield; tensile strength; sinter cake; mathematical model; matrix strength; pore structure; porosity; pore size distribution.

1. 緒言

焼結操業において歩留向上は製造コストを低減する上で重要な課題である。歩留や強度に対する研究はこれまでに数多くなされているが、鉬物組織の観点で考察されたものが多い。渡辺¹⁾は焼結鉬の鉬物組織と強度との関係について調査した結果、非晶質珪酸塩の増加が強度の低下をもたらすと述べている。また、井上²⁾はカルシウムフェライト中の Al_2O_3 含有率に着目し、高 Al_2O_3 組成ほど強度が低いことを明らかにしている。これらに対して、最近、笠間³⁾は、新たな試みとして焼結ケーキの気孔形態をX線断層撮影装置で解析し、気孔構造が強度に大きく影響を及ぼすと考察している。このように個別の要因解析に関する研究は多い。例えば、佐藤⁴⁾は焼結鉬のシャッター強度を基質強度と気孔率から予測するモデルを報告しているが、気孔を表わす因子としては気孔率のみを取り扱い、気孔径分布や気孔形状は考慮しておらず、また、基質強度は各構成鉬物の単体強度の加重平均で算出している。

しかし、焼結ケーキの強度を理論的に考察した報告例は少ない。そこで、今回、焼結ケーキの引張強度に関して、基礎実験と実機調査より、材料力学的な観点で基質強度、気孔率および気孔径分布指数からなる評価を試みた。さらに、歩留に対する鉬物組織、気孔率および気孔径分布の影響

を考察した。

2. 実験方法

焼結ケーキに対する高炉から要求される粒度範囲に整粒された成品の割合、すなわち歩留は焼結ケーキの破壊に関するものであり、その破壊形態にはせん断破壊や引張破壊などが考えられるが、今回、歩留と引張強度の間には良好な相関が見られたことより、焼結ケーキの引張強度について検討した。

焼結ケーキの引張強度は、基質強度、気孔構造および亀裂で表現でき、これらに及ぼす影響因子はFig. 1のように考えられる。ここで、気孔構造とは気孔率、気孔径分布および気孔形状を指す。今回は、焼結ケーキの引張強度を支配する因子の中で亀裂を除く基質強度と気孔構造の2つの因子の影響について検討した。

2・1 基質強度の評価方法

焼結鉬をX線回折法と電子線マイクロアナライザーで調査した結果、焼結鉬中の主要鉬物組織はヘマタイト、マグネタイト、4元系カルシウムフェライト⁵⁾(CF)および非晶質珪酸塩(AS)の4成分で大別されることが解った。このため焼結鉬の基質強度を評価する場合、この4成分の鉬物の複合体としての基質強度を評価する必要がある。

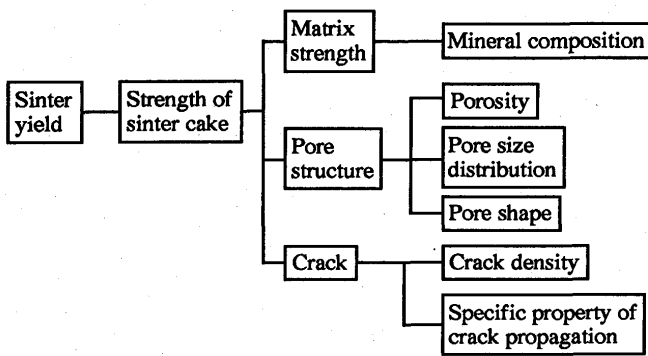


Fig. 1. Concept of sinter yield and strength.

Table 1. Blending ratio of raw materials. (mass%)

	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Hematite sample	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Magnetite sample	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
CF sample	70.9	0.0	15.7	7.4	6.0
AS sample	7.0	0.0	51.7	41.4	0.0

Table 2. Mineral composition in synthetic samples. (mass%)

	Hematite	Calcium-ferrite	Amorphous silicate
CF sample	6.1	88.7	5.2
AS sample	0.5	9.3	90.2

そこで、それぞれの鉱物組織の単独の引張強度を測定した後、これら鉱物組成の割合が異なった複合鉱物を作製し、その引張強度を測定し、これらの結果から焼結鉱の基質強度の評価を行った。

単体鉱物の引張強度測定に供する各試料はTable 1に示す試薬配合により作製した。試薬約15gを秤量後、油圧成型機にて10MPaから60MPaの成形圧で加圧成型し、25mmφ×10mmHの気孔率の異なる円柱状の試料を作製した。これらの試料を10K/minで最高温度まで昇温し、1時間保持後、5 K/minで徐冷した。また、最高到達温度はヘマタイト、マグネタイト試料では1693K、CF試料では1553K、AS試料では1673Kに設定した。ただし、マグネタイト試料のみN₂雰囲気中にて焼成した。試料の鉱物相をX線回折法で同定した結果、ヘマタイト試料とマグネタイト試料は単一相を得ることができた。しかし、CF試料とAS試料では単相を得ることはできなかったため、Table 2に示すCF試料、AS試料の基質強度を各々の単体鉱物の基質強度とみなした。

焼成した試料は直径、長さ、重量を測定して見掛け密度を算出した後、圧縮試験機により宮川らの方法⁶⁾に従って、引張強度を測定した。なお、引張強度σ_tは次式で算出した。

$$\sigma_t = 2P_t / \pi H \cdot D \dots\dots\dots (1)$$

σ_t : 引張強度 [MPa] P_t : 荷重 [N]

D : 試料直径 [mm] H : 試料長さ [mm]

圧縮試験後、JISM8717に準じて試料の真密度を測定し、(2)式に従って試料の気孔率を算出した。

$$P = 1 - \rho_a / \rho_r \dots\dots\dots (2)$$

P : 気孔率 [-] ρ_a : 見掛け密度 [kg/m³]

ρ_r : 真密度 [kg/m³]

複合鉱物中の各鉱物の組成割合は、試薬の配合割合と加熱時の最高到達温度によって変化させた。実験手順および測定方法は単体鉱物の場合と同様である。複合鉱物試料を構成する各鉱物の質量割合の定量はX線回折法を用い、マグネタイトの定量は標準添加法⁷⁾で、ヘマタイト、CFの定量は内部標準法⁸⁾で行った。AS量はこれら合計の残分として求めた。複合鉱物中のカルシウムフェライトは4元系で、X線回折パターンも実機焼結鉱と同一であることを確認した。

2・2 気孔構造の評価方法

水島第2焼結工場の焼結ケーキを用いて気孔構造が引張強度に与える影響を調査した。焼結ケーキは幅方向でパレットサイド部、中間部および中心部を、高さ方向で上層、中層および下層の合計9分割層からサンプルを採取し測定に供した。

引張強度および気孔率の測定試料は採取したサンプルに溶融パラフィンを浸透させた後、一辺50mmの立方体に切断して調製した。サンプル中のパラフィンを473K、2時間加熱して除去した後、秤量して見掛け密度を求めた。その後、単軸圧縮試験を行い、JISM8717に準じて真密度を測定し、(2)式に従って気孔率を算出した。

各9分割層での鉱物組成割合は真密度測定後の試料を用いて基質強度評価時と同様にX線回折法で求め、各層での平均値を算出した。ここで、各9分割層での鉱物組成割合はこの平均値を採用し、鉱物組成割合から算出される各層での基質強度は一定とした。

溝口⁹⁾は、単軸引張破壊条件下での引張強度は単軸圧縮破壊条件下での圧縮強度の1/8になると報告している。焼結ケーキ中の気孔構造の差異によってこの比が変化する可能性は考えられるが、前述の基質強度評価のような円柱サンプルによる圧縮試験が困難なので、焼結ケーキの引張強度は立方体サンプルによる単軸圧縮試験から測定された単軸圧縮強度の1/8とした。

気孔径分布や気孔形状の測定は、強度試験サンプルに隣接する縦と横が50mmのサンプルのマクロ写真から、画像処理装置で解析した。本測定では気孔径として等面積円相当径を用いた。なお、焼結ケーキ中の気孔径は切断箇所によって異なるため、各層20箇所のサンプルの気孔径を測定してその平均値を採用した。気孔径の測定範囲は、縦と横が50mmの焼結ケーキ中の気孔を測定したため最大で10mm、画像処理装置の分解能から最小で0.05mmであった。

2・3 歩留の測定方法

歩留は前節の水島第2焼結工場で採取した50mm以上の焼結ケーキ約30kgを2mの高さから4回落下させたときの10mm以上の残留重量割合と定義した。本試験での歩留は実機操業の歩留とは測定方法が異なるが、両者とも破砕力学的な強度と考えられ、定性的には対応するものとして採用した。

3. 実験結果と考察

3・1 基質強度の評価

3・1・1 単体鉱物の基質強度

焼成後の各試料は気孔を有しており単体固有の基質強度ではないため、Knudsen¹⁰⁾らがセラミック焼結体の引張強度を表わすために提案した(3)式を用いて基質強度、つまり気孔率0%での引張強度 σ_0 を外挿して求めた。

$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot \exp(-c \cdot P) \dots\dots\dots (3)$$

σ_0 : 基質強度 [MPa] P: 気孔率 [-]
 σ_t : 引張強度 [MPa] c: 定数 [-]

(3)式に基づいて気孔率と引張強度の対数値との関係を求め、外挿法で気孔率が0%の引張強度を求め、それを基質強度とした。Fig. 2にCF試料の圧縮試験結果を示す。各々のサンプルについても同様な方法で基質強度を算出した。Table 3に各鉱物の基質強度の算出結果を示す。焼結鉱構成鉱物の中で最も強い鉱物はCFで、その基質強度は最も弱いASの約5倍である。Kissinら¹¹⁾はMonocalcium ferriteがCaFeSiO₄ (vitreous)よりも約8倍圧縮強度が高いと報告し

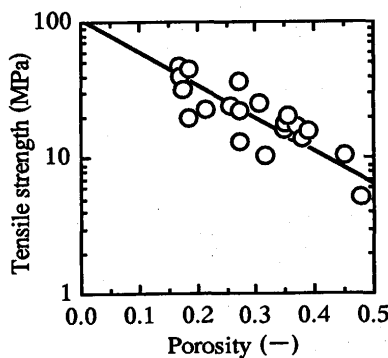


Fig. 2. Relation between tensile strength and porosity of CF sample.

Table 3. Matrix strength of minerals. (MPa)

	This work
Hematite sample	48.6
Magnetite sample	57.6
CF sample	101.5
AS sample	19.1

ており、基質強度とKissinらが測定した圧縮強度とは単純に対応したものではないが、今回の実験結果と傾向はほぼ一致している。

3・1・2 複合鉱物の基質強度

各々の単体鉱物の基質強度から複合鉱物の基質強度を評価する方法を検討した。

Fig. 3に焼結鉱の顕微鏡写真を示す。焼結鉱はCF(灰色)がヘマタイト(白色)を包み込み、その間にAS(黒色)が存在している組織であることが解る。

これより焼結鉱の基質部はCFとASがヘマタイト粒子を相互につなぐボンドの役割を果たし、破壊はボンド部の中で最も基質強度が弱いASを起点として起こるものと考えられ、Fig. 4に示す焼結鉱の基質部における破壊モデルを考えた。

Knudsen¹⁰⁾は気孔を有する試料の強度は構造欠陥とみなせる気孔の割合の指数関数で評価できるとした。これと同様な考え方で複合鉱物のボンド部については、基質強度が著しく低いASを構造欠陥である気孔とみなし、ボンド部におけるASの割合、つまり、AS含有率をCF含有率とAS含有率の和で除した値(Q)の指数関数で表わした。

一方、複合鉱物全体の基質強度は基質部全体に対するボンド部の割合によっても異なることが予想される。ここで、焼結操業においてボンド部の割合と高い相関を示す溶融率の上昇とともに焼結ケーキの強度は向上するが、その効果はある程度で飽和することが知られており、今回、基質強度はCF含有率とAS含有率の和(m)のn次式で示されると考えた。以上の結果から(4)(5)(6)式で複合鉱物の基質強度(σ_0')を表わした。

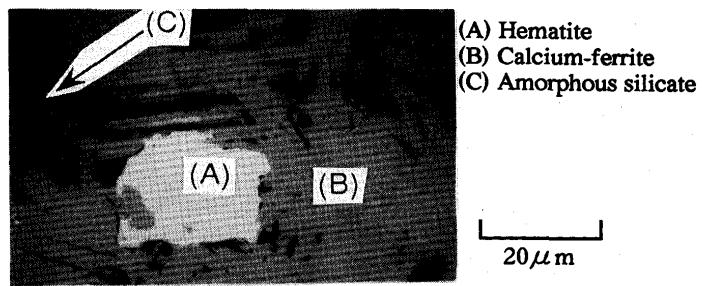


Fig. 3. Microstructure of sinter matrix.

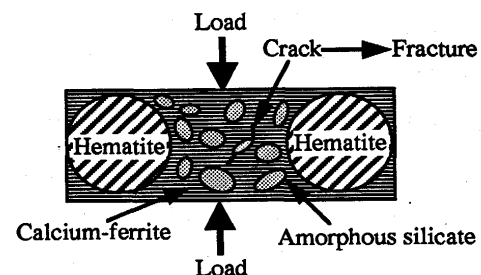


Fig. 4. Fracture model of sinter matrix.

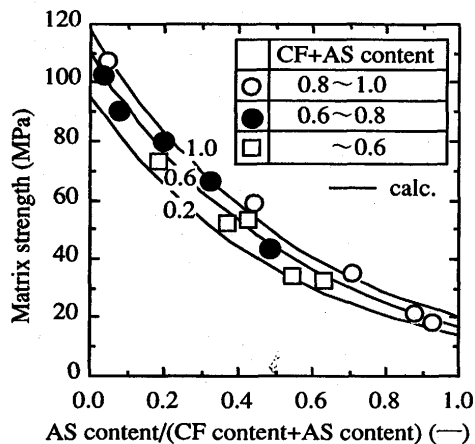


Fig. 5. Comparison between observed tensile strength and calculated one of synthetic sample.

$$\sigma_0' = K_1 \cdot m^{n_1} \exp(-c' \cdot Q) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$m = A + F \quad \dots\dots\dots (5) \quad Q = A / (A + F) \quad \dots\dots\dots (6)$$

A : AS含有率[-] c', n₁ : 定数[-]
 F : CF含有率[-] K₁ : 定数[MPa]

K₁, n₁, c'の各定数項を求めるため、(4)式にFig. 5に示す各複合鋳物の圧縮試験の実測引張強度から求めた基質強度を代入して、重回帰分析を行い、(7)式を得た。この時の重相関係数は0.977であった。

$$\sigma_0' = 116.9m^{0.110} \exp(-1.819Q) \quad \dots\dots\dots (7)$$

(7)式で、A = 0 かつ F = 1 の場合、σ₀'はCFの基質強度を表わし、その値は116.9となり、Table 3のCF試料の基質強度101.5とほぼ一致した。

Fig. 5に(7)式に従ってCF含有率を0.2, 0.6, 1.0として求めた基質強度の計算値と圧縮試験の実測値から求めた値との対応を示した。計算値は実測値と良好な対応を示している。

3・2 気孔構造の評価

気孔構造が引張強度に与える影響を定量化するために先に示した(3)式中のcを評価した。

c値は基質強度と気孔率が同一の試料でも気孔構造によって引張強度が異なることを示しており、気孔構造の関数と考えられる。そこで、今回、c値を気孔構造因子と定義し、定式化を試みた。

稲角ら¹²⁾は、焼結ケーキ中の気孔生成はフラクタル則に従うと報告しており、Feder¹³⁾の手法で気孔径分布、気孔形状を評価している。

Federはフラクタル理論で幾何学的な形状を(8)式で定式化した。

$$\log S = (2/\alpha) \log L + T \quad \dots\dots\dots (8)$$

Table 4. Pore shape index, α, in the sinter Cake.

	Pallet-side	Middle	Center
Top	1.30	1.31	1.33
Middle	1.32	1.29	1.32
Bottom	1.31	1.34	1.30

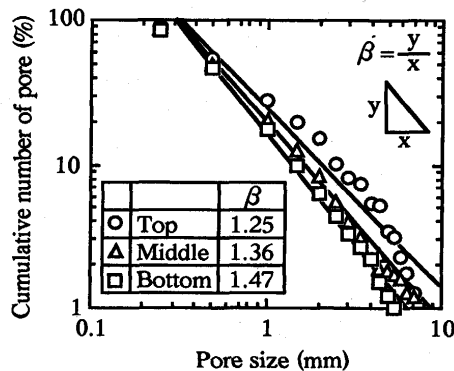


Fig. 6. Pore size distribution of sinter cake in the center of pallet.

Table 5. Pore size distribution index, β, in the sinter cake.

	Pallet-side	Middle	Center
Top	1.10	1.18	1.25
Middle	1.28	1.32	1.36
Bottom	1.25	1.46	1.47

S : 断面積[mm²] L : 周囲長[mm]
 T : 定数[-] α : 気孔形状指数[-]

各測定箇所における気孔の断面積と周囲長を測定し、(8)式を用いて算出した気孔形状指数αの値をTable 4に示す。各測定箇所においてαの値に顕著な差異は認められず、今回の測定範囲内では気孔形状の効果はほぼ一定であると言えるため、引張強度に及ぼす気孔形状の影響は考慮しなかった。

次に気孔径分布の評価についてFig. 6のパレット中心部における例で述べる。横軸に気孔径を、縦軸には測定した気孔径以上の気孔数の割合をとり両対数でプロットして、その傾きを気孔径分布指数β[-]と定義した。図より上層から下層に向かうにしたがって1.0mm以上の気孔の割合が低下し、βの値は増加している。

Table 5に各測定箇所別にβを整理した結果を示す。パレットサイド部から中心部に、上層から下層に向かうにしたがってβの値は増加している。

ここで、(3)式中のcに及ぼすβの影響を調査するためにβの異なるサンプルの引張強度と気孔率を測定した。Fig. 7にβで層別した結果を示す。基質強度σ₀'が一定とすると、図中の直線の傾きは(3)におけるc値に相当し、(9)式で表

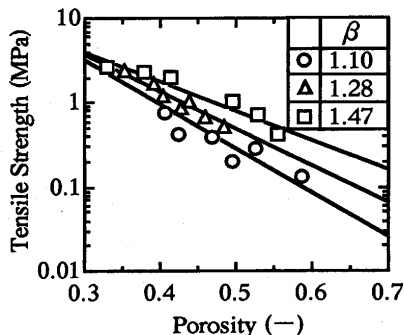


Fig. 7. Relation between tensile strength and porosity of sinter cake.

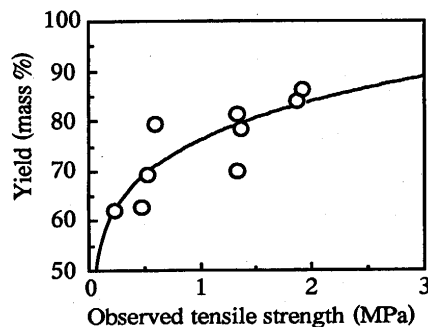


Fig. 9. Relation between observed tensile strength and yield of sinter cake.

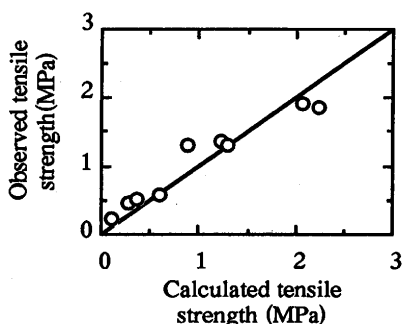


Fig. 8. Comparison between observed tensile strength of sinter cake and calculated one.

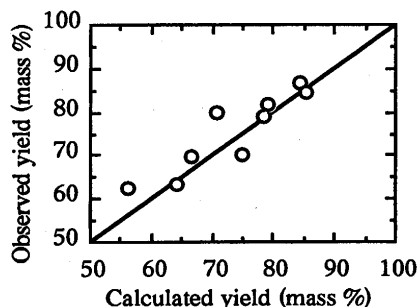


Fig. 10. Comparison between observed yield and calculated one.

わされるようにc値はβによって変化するという結果が得られた。

$$c = 22.7 - 10.1\beta \quad \dots\dots\dots (9)$$

Table 5 に示すβの値を(9)式に代入して算出したc値は7~11であり、Ryshkewitch¹⁴⁾によって報告されたAl₂O₃の焼結体の強度に関するc値の範囲とほぼ一致している。

基質強度、気孔率が一定の場合、気孔径分布の幅が広いもの、つまりβが小さいものほど強度が低くなり、セラミックスの強度に関する報告例¹⁵⁾と同様な結果となっている。(3)(7)(9)式に従って各層の焼結ケーキ中のCF含有率、AS含有率、気孔率および気孔径分布指数の測定値を用いて求めた引張強度の計算値と実機焼結ケーキの圧縮試験における引張強度の実測値との対応をFig. 8 に示す。両者は良好な対応関係にある。

3・3 焼結ケーキの引張強度と歩留との関係

焼結ケーキの引張強度は最終的に(10)式で表わされる。

$$\sigma_t = 116.9m^{0.110} \exp(-1.819Q) \times \exp(-(22.7-10.1\beta)P) \quad \dots\dots\dots (10)$$

Fig. 9 に実機焼結ケーキの引張強度と歩留との関係を示す。引張強度の増加に伴い歩留に対する改善効果が飽和していることから、(11)式のように歩留は引張強度のn次式

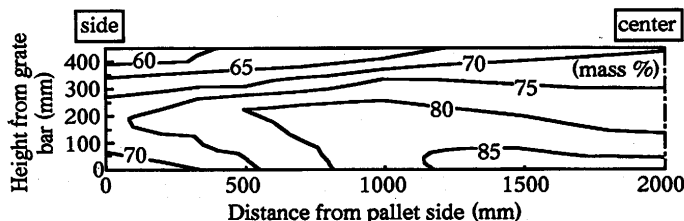


Fig. 11. Distribution of yield of sinter cake at Mizushima No.2 Sinter Plant.

で示した。

$$Y = K_2 \sigma_t^{n_2} \quad \dots\dots\dots (11)$$

Y : 歩留 [mass%] K₂, n₂ : 定数 [-]

σ_t : 焼結ケーキの引張強度 [MPa]

ここで、Fig. 9の結果よりK₂=75.7, n₂=0.139を導出した。

(11)式の信頼性を確認するため、歩留の計算値と実測値との対応を調べた。結果はFig.10に示すように、良好な精度で推定が可能であることを確認できた。

3・4 各影響因子の歩留向上への寄与

実機焼結ケーキの歩留分布をFig.11に示す。上層部は歩留が低く下層に行くにつれて歩留は向上している。

歩留の低い上層について(10)(11)式を用いて各因子の影

Table 6. Contribution of each factor for sinter yield. (-)

	Top	Bottom	Δ Yield (mass%)
Calcium-ferrite	0.306	0.380	1.1 (6.0)
Amorphous silicate	0.298	0.167	2.2 (11.9)
Porosity	0.468	0.419	4.8 (25.9)
β	1.25	1.47	10.4 (56.2)
Calculated yield (mass%)	66.7	85.2	18.5 (100.0)
Observed yield (mass%)	69.6	84.2	14.6

響を感度解析した。Table 6 にパレット中心部の上層部と下層部の歩留の差の原因を因子別に整理した結果を示す。気孔径分布指数(β)の寄与が最も大きく、全体の56.2%を占め、ついで気孔率の25.9%となり、CFやASの構成鉱物の寄与は17.9%と小さかった。したがって、上層部の歩留改善には最も寄与率が高い気孔径分布の制御が有効である、すなわち、上層部の歩留改善には1.0mm以上の比較的粗大な気孔を減らす技術開発が重要と考える。

4. 結言

焼結操業における歩留向上を目的として焼結ケーキの引張強度に及ぼす各因子の影響を定量化した。詳細を以下に示す。

(1) 焼結ケーキの引張強度は基質強度、気孔率および気

孔径分布で評価できる。

(2) 焼結ケーキの基質強度はCFとASの含有率により整理できる。

(3) 焼結ケーキの引張強度推定式を用いてCF含有率、AS含有率、気孔率、気孔径分布指数から求めた計算値は実測値と良く一致した。

(4) 実機焼結ケーキの上層部と下層部の歩留を比較して、その差に及ぼす各影響因子の寄与を調査した結果、気孔径分布の影響が56.2%と最も大きいことが解った。

文 献

- 1) 渡辺正次郎, 大竹康元, 羽田野道春: 鉄と鋼, **50** (1964), 1563.
- 2) 井上勝彦, 林 秀高, 吉岡邦弘, 高橋 佐: 神戸製鋼技報, **34** (1984), 22.
- 3) 笠間俊次, 稲角忠広, 中安 勤: 鉄と鋼, **78** (1992), 1064.
- 4) 佐藤 駿, 川口尊三, 一伊達稔, 吉永真弓: 鉄と鋼, **73** (1987), 964.
- 5) 井上勝彦, 池田 孜: 鉄と鋼, **68** (1982), 21.
- 6) 宮川亜夫, 藤島一郎: 燃料協会誌, **54** (1975), 983.
- 7) 改訂初版X線回折の手引, 理学電機(株)編, (株)R・A・P, (1981), 51.
- 8) F.Matsuno, S.Nishikida and H.Ikesaki: Trans.Iron Steel Inst.Jpn., **24** (1984), 275.
- 9) 溝口孝遠: 学振54委-破壊力学検討WG研究会提出資料, (1990) 7月.
- 10) F.P.Knudsen and T.I.Litvinova: J.Am.Ceram.Soc., **42** (1959), 376.
- 11) D.A.Kissin: STAL', **5** (1960), 318.
- 12) 稲角忠広, 笠間俊次: 鉄と鋼, **78**, (1992), 1061.
- 13) Jens Feder: フラクタル, 啓学出版, (1992), 33.
- 14) E.Ryshkewitch: J.Am.Ceram.Soc., **36** (1953), 65.
- 15) 阿部 弘: セラミック, **17** (1982), 940.