

ピソライト鉱石多配合焼結における 融液流動現象のホットステージX線CTによる解析

主代 晃一*・大山 伸幸*・井川 勝利*・反町 健一*・植竹 徹司*2

Analysis of Flow Behavior of Fluid during Sintering Process with
Large Amounts of Pisolitic Ore by Hot Stage X-ray CT Scanner

Kouichi NUSHIRO, Nobuyuki OYAMA, Katsutoshi IGAWA, Ken-ichi SORIMACHI and Tetsuji UETAKE

Synopsis : The relationship between a flow behavior of fluid during sintering process, and the pore structure and agglomeration degree of the sinter cake with the change of pisolitic ore ratio were investigated. A new experimental method employing hot stage X-ray computerized tomography has successfully made it possible to observe the cross section of sinter cake during sintering. The pore structure and the agglomeration of the sinter cake were evaluated quantitatively by the pore network analysis, cluster analysis and fluid displacement analysis developed in this work. The index of fluid displacement was defined as the area of the images which change from solid regions to pore ones or change reversely within a unit time. The growth rate of the branch width increased with the increase in the index of fluid displacement. The mean size of the cluster was strongly correlative with the branch width. Increase of pisolitic ore ratio reduced the fluid displacement, hence the development of pore and agglomeration was suppressed. The addition of the mill-scale improved the fluidity and accelerated the agglomeration of sinter cake.

Key words : sintering ; X-ray computerized tomography ; fluid displacement ; pore structure ; agglomeration ; pisolite ore ; mill-scale.

1. 緒言

高炉-転炉法を主体とする日本の鉄鋼業において、鉄鉱石をめぐる資源環境の変化と世界動向は常に注意を払うべき重要な項目である。近年、我が国鉄鋼業を支えてきた豪州産鉄鉱石にも状況の変化が見られ、コスト削減のニーズも加わってピソライト鉱石の使用量が増加している。しかし、結晶水を多量に含有するピソライト鉱石はその使用上で多くの問題を指摘されている。

そこで、ピソライト鉱石の使用量拡大に伴う焼結鉱の歩留、生産性の低下^{1,2)}を防止するため、ピソライト鉱石の融液の生成とその流動性に関する研究が数多く行われている³⁻⁸⁾。タブレット試験の結果からは、高粘性の反応帯の存在により流動性が低下する知見⁴⁾が得られ、ピソライト鉱石の同化が極めて早いため、融液が急増してベッドの空隙を閉塞すると推察⁵⁾されている。また焼結鍋やアルミナ充填層での滴下実験からは、ピソライト鉱石配合時の融液移動距離の低下⁷⁾や、低アルミナ低粘性融液の滴下による局所的な通気性の悪化⁸⁾が指摘されている。

一方これらの研究に関連し、シンターケーキの気孔構造が焼結強度と通気性に影響を及ぼし⁹⁻¹¹⁾、この気孔構造

は融液の流動により大きく影響を受ける^{12,13)}という報告もなされており、融液の流動による気孔構造変化が焼結鉱の特性を決定する上で重要であると考えられる。しかし従来の報告は融液の評価、あるいは気孔構造の評価に止まっており、両者の関係は定性的に言及されているに過ぎない。

さらに焼結ベッドのように原料組成・粒度・充填構造や熱レベルにベッド内で広範囲の分布が存在する状態では、融液流動と気孔構造変化にも分布が生じると考えられるため、それらを別々に評価した場合には、両者が正確に対応しない可能性が指摘される。このため、両者を同時に測定することが不可欠であるが、従来は有効な実験手法がないことから、融液の流動とシンターケーキ気孔構造変化の関係は必ずしも定量化されるまでに至っていない。

そこで本報告では、ピソライト鉱石配合時の焼結特性を把握するのに最も重要と考えられる、ピソライト鉱石特有の融液流動と気孔構造変化を明確化することを目的として、これらの同時測定を可能にするべくX線CT装置内に試験鍋を設置し、焼結過程の熱間状態でのオンライン観察を行い、融液の流動性とシンターケーキの気孔構造変化の関係の定量化を行った。

平成9年1月21日受付 平成9年4月11日受理 (Received on Jan. 21, 1997; Accepted on Apr. 11, 1997)

* 川崎製鉄(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasakidori Mizushima Kurashiki 712)

* 2 川鉄情報システム(株) (Kawasaki Steel System R&D Corp.)

2. 実験装置及び実験方法

Fig. 1 に実験装置を示す。焼結過程での垂直方向での断層像の変化を調べるため撮影時間の短い、管球・検出器回転方式のX線CTを採用した。本装置はX線管電圧130kV、管電流200mAで、1断面画像の撮影時間は2.8秒である。また水を0、空気を-1000と定義したCT値で測定対象断面のCT像を表示した。気孔と固体とのしきい値は稲角ら¹⁰⁾と同

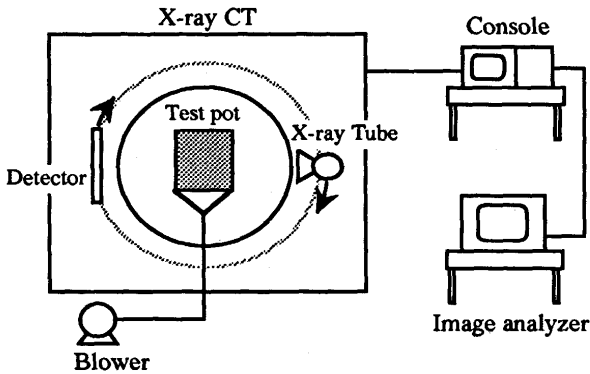


Fig. 1. Schematic diagram of hot stage X-ray CT scanner for sintering test.

様に求め、本装置ではCT値200とした。

解析精度の評価は、鍋試験で得られた100mmφのシンターケーキのCT像と埋め込み研磨後の同一断面写真を比較することで行った。1mm以上の気孔および固体については概ね良い一致を示したが、それ未満については検出出来ないものもあったため、気孔および固体の分解能は1mmとした。

得られたCT画像を画像解析装置に転送し、そこで塊状化解析¹⁰⁾、気孔分岐形態のネットワーク解析¹¹⁾および融液流動解析を実施した。塊状化解析に当っては、焼結部分のCT値を1200以上とし、このCT値以上の画素の連続した一つながりの集団を焼結鉱の塊(クラスター)と定義して、その面積と個数を測定した。

ネットワーク解析では200以下のCT値の部分気孔として画像を2値化し、笠間らの方法¹²⁾に従って、気孔を細線化により線画像とし、細線化前の画像の気孔面積を線画像の線分全長で除して、気孔の平均的な太さを表わすブランチ幅を求めた。また線画像の分岐数より、単位面積当りの気孔の分岐の本数を表わすブランチ密度を求めた。

また融液流動解析に関しては、Fig. 2 に示すように時間差を有する2つのCT画像をCT値200で気孔と固体部に2

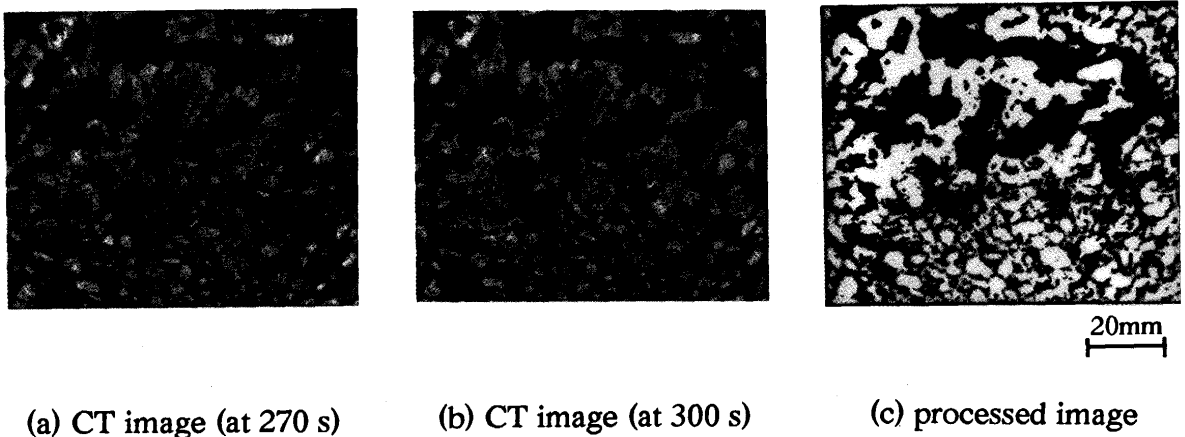


Fig. 2. CT images and processed image for analysis of flow behavior of fluid during sintering.

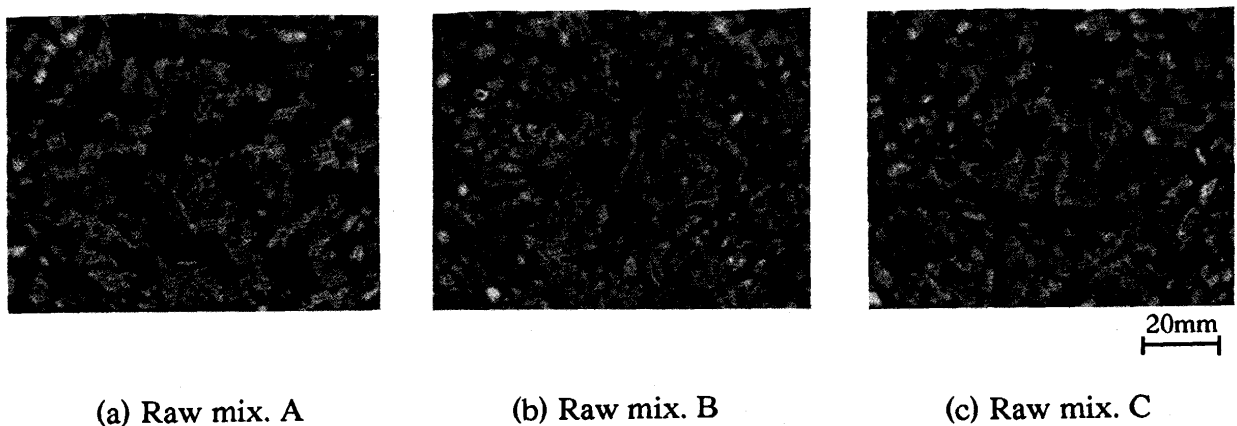


Fig. 3. CT images of sinter cake with blending of pisolite ore and mill-scale.

Table 1. Chemical composition of raw materials (mass%).

Material	C.W.	T.Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Mixture A	1.15	61.99	3.67	3.65	1.65	2.95	0.55
Ore Y	8.05	59.12	0.09	4.82	1.10	0.03	0.05
Mill-scale	0.20	73.96	15.20	0.23	0.06	0.86	0.10

Table 2. Raw mixture for sinter test.

Raw mixture	A	B	C
Mixture A	100	60	55
Ore Y	-	40	37
mill-scale	-	-	8
SiO ₂ (mass%)	5.0	5.0	5.0
Basicity	1.8	1.8	1.8
Coke ratio(mass%)	4.0	4.25	3.98

値化し、2つの画像の差分を求めた。融液流動による変化と考えられる、固体から気孔へ変化した部分(面積 S_1)を赤色、気孔から固体へ変化した部分(面積 S_2)を緑色でそれぞれ表わし、両部分の面積の和を撮影時間差(t)で割った、時間当りの面積変化量を融液流動指数(index of fluid displacement)と定義した。

$$\text{index of fluid displacement} = (S_1 + S_2) / t \quad \dots\dots(1)$$

ここで本画像解析の2値化処理では液相と固相の識別が出来ないため、流動部分が固液共存相の可能性もあるが、本論文では融液流動にともなう気孔構造変化を定量化するという観点から流動部分を融液流動指数と定義した。

実験に用いた試験鍋の、鍋側壁、皿皿およびウィンドボックスはカーボン製で、X線透過量の制約から内径を100mm、高さを100mmとし、内面には耐火物を塗布した。焼結原料は鍋一杯に装入し、このときの原料装入量は約1.2kgであった。撮像面は鍋の中心軸付近の垂直断面であり、CT画像の解析領域は90mm×90mm程度とし、上下面および側壁近傍は除いた。

実験に使用した主原料をTable 1に示す。ピソライト鉱石はY鉱石を使用し、ピソライト鉱石を含まない当社の標準的な原料(原料A)と、原料AをY鉱石で40%振り替えた原料(原料B)、および融液の流動性を改善する¹⁴⁾目的でミルスケールを原料Bに8%配合した原料(原料C)を用い、いずれも配合原料中のSiO₂を5.0%、塩基度を1.8となるように石灰石と珪石の配合量を調整した。コークス量は原料Aで4%、原料BではY鉱石の結晶水の分解熱量を補正し4.25%、原料Cでは更にミルスケールの酸化熱分のコークス量を下げ3.98%とした。(Table 2)

焼結に際しては、吸引負圧は1.5kPa一定とし、焼結終了後は、排ガス温度が最高値を示した時点とした。また焼結鍋高さ50mmの位置に熱電対を挿入し、ベッド内の温度を測定した。

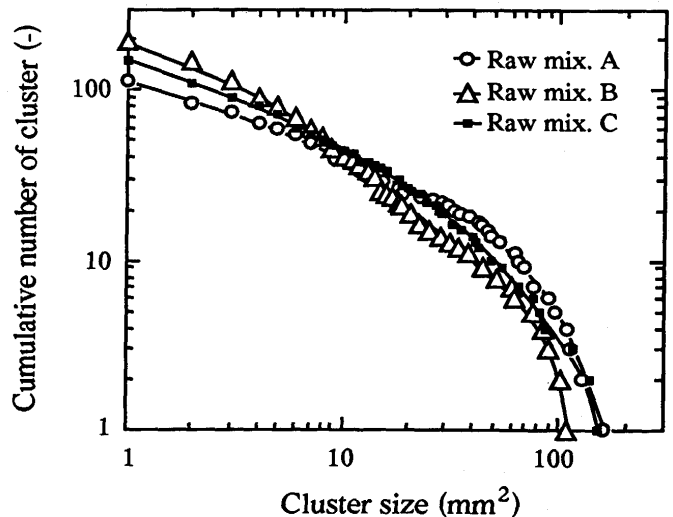


Fig. 4. Cluster size distribution of sinter cake with addition of pisolite ore and mill-scale.

3. 実験結果

Fig. 3に原料A, B, Cの焼結終了後のシンターケーキのX線CT画像を示す。ピソライト鉱石を40%配合した原料Bのシンターケーキでは、気孔および固体の合体が原料Aに比べ少ないが、ミルスケールを配合した原料Cでは原料Bに比べ気孔および固体の合体が進行していることが観察された。

Fig. 4に固体のクラスター分布を示す。原料Aに比較し、原料Bの焼結ケーキでは10mm²程度を境に小さなクラスターが多く、大きいクラスターが少ないケーキ構造となっており、このことから原料Bでは焼結時の粒子の塊状化が抑制されたと考えられる。一方原料Cのクラスター分布はAとBの中間に位置しており、ピソライト鉱石を多配合した場合でもミルスケールを配合することにより塊状化が促進されたものと思われる。

Fig. 5に原料Aの焼結過程でのCT像の変化を示す。本装置により原料の焼結による気孔構造の変化や塊状化の様子が観察出来た。そこでこのCT像の画像解析を行い、気孔構造変化、融液流動性、塊状化の定量化を行った。

Fig. 6に焼結過程でのブランチ幅の時間変化を示す。ブランチ幅は焼結開始とともに増加し始め、焼結終了前に飽和した。原料Bでは、ブランチ幅の増加が遅く、最終的なブランチ幅は原料Aに比べ約20%小さくなっており、気孔の合体が抑制されたと考えられる。一方、原料Cでは約8%の減少に止まった。

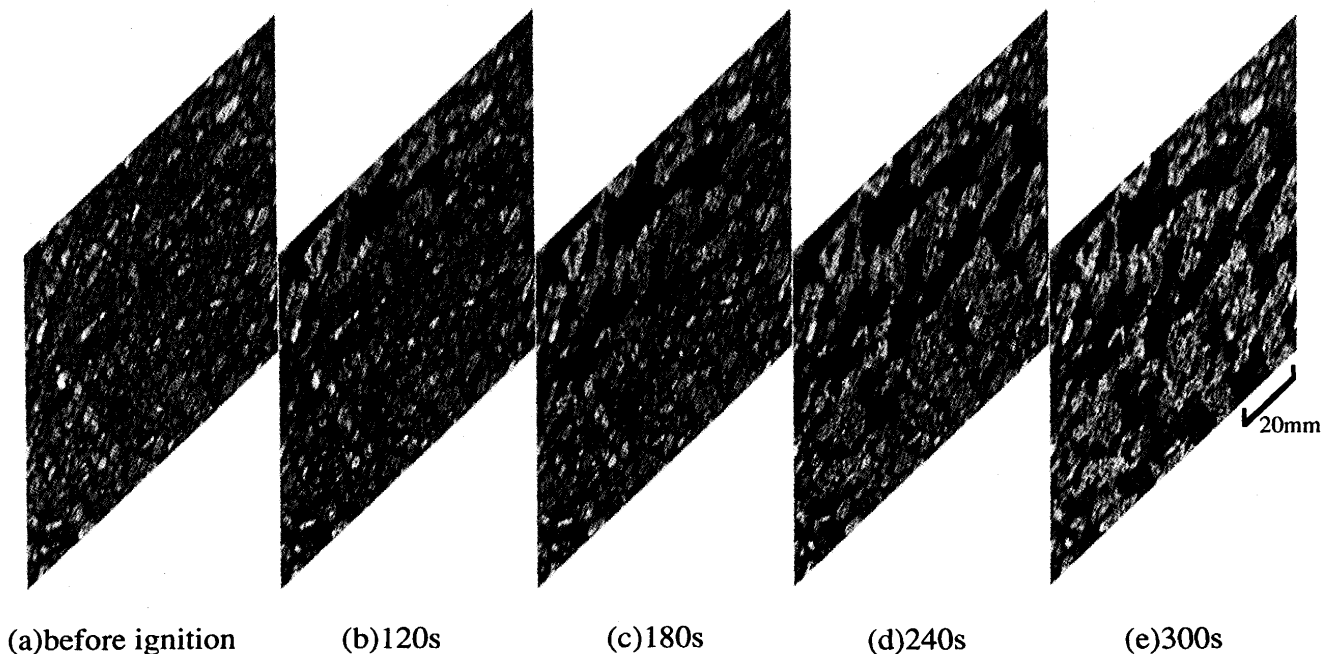


Fig. 5. Changes of CT images of sinter cake structure during sintering (raw mix. A).

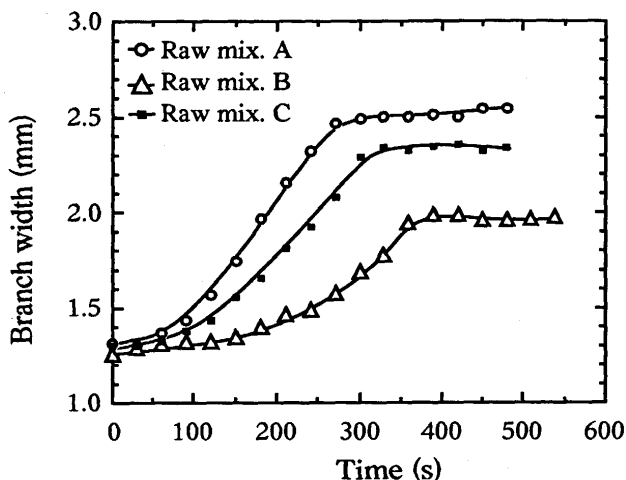


Fig. 6. Changes of branch width of sinter cake with blending of pisolite ore and mill-scale during sintering.

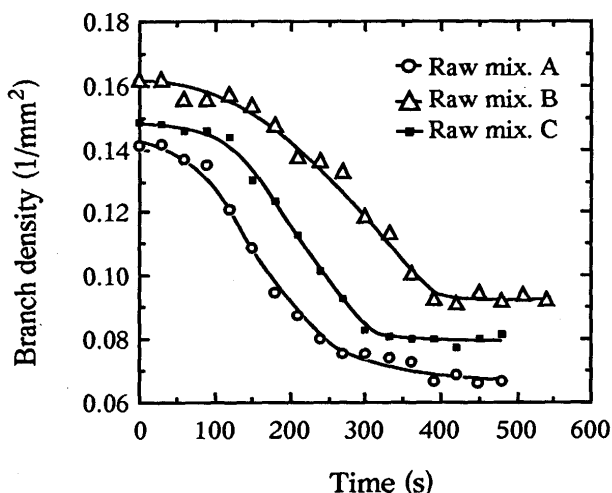


Fig. 7. Changes of branch density of sinter cake with blending of pisolite ore and mill-scale during sintering.

Fig. 7 にブランチ密度の時間変化を示す。ブランチ密度はブランチ幅とは逆に、時間経過に従い減少するが、当初より原料B, C, Aの順に大きく、このまま推移した。これらの変化は気孔の合体に伴い気孔が太くなり分岐本数が減少することに対応しているものと考えられた。

Fig. 8 に融液流動指数の時間変化を示す。焼結が比較的安定して進行していると考えられる 150~250 秒間に注目すると、原料Bは原料Aに比べ、融液流動指数は概ね 40%程度低下したのに対し、原料Cでは 20%程度の低下であった。

Fig. 9 に高さ 50mm位置の温度変化を示す。原料によらず点火開始後 240秒付近で最高温度 1370°C程度となり、焼結中の温度レベルはほぼ同様であった。240秒後の融液流動指数は原料A, B, Cでそれぞれ 55, 31, 47mm²/sであり、

これが最高温度 1370°C程度のベッド内温度レベルでの各原料の融液流動性の相対値と考えられる。

4. 考察

融液の流動性は焼結原料の反応性や溶解性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および気孔の生成に大きな影響を及ぼすと考えられる¹²⁾。しかしながらこれらの関係は実験的な検証が難しく、従来は推察されていたに過ぎない。今回、融液流動性と気孔構造変化の熱間同時測定を可能としたことにより、改めて両者の関係の明確化が期待できる。

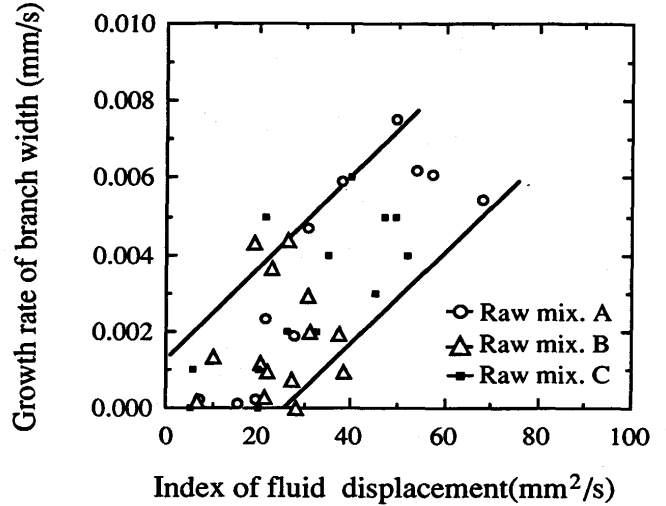
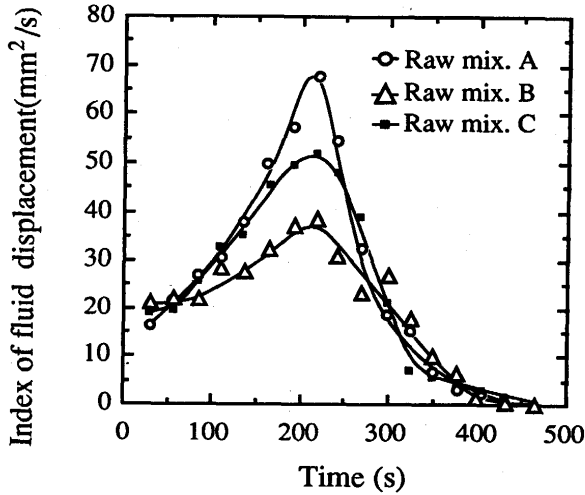


Fig. 8. Changes of index of fluid displacement with addition of pisolite ore and mill-scale during sintering.

Fig. 10. Relationship between index of fluid displacement and growth rate of branch width during sintering.

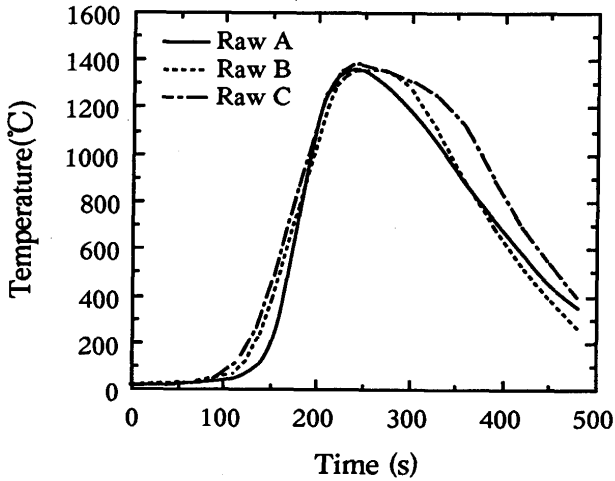


Fig. 9. Changes in bed temperature with time after ignition.

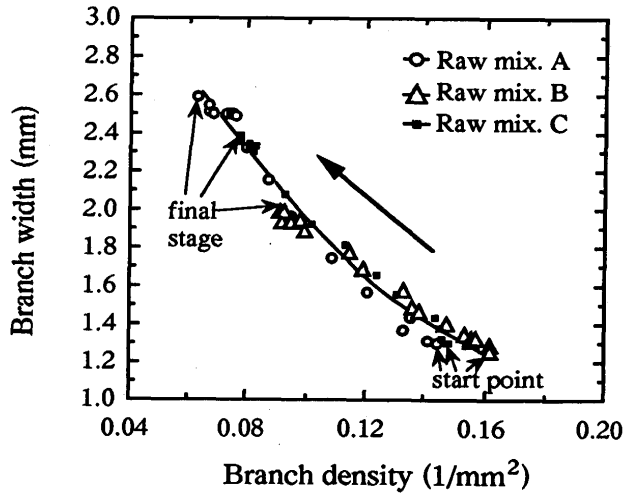


Fig. 11. Changes of pore structure in sinter cake through sintering.

そこで気孔構造変化に及ぼす融液の流動性の影響を調べるため、今回の焼結実験で得られた融液流動指数とブランチ幅増加速度の関係を求めた。その結果をFig. 10に示す。ここでブランチ幅増加速度はブランチ幅の変化量を撮影時間間隔で割った値である。融液流動指数が大きくなるとブランチ幅増加速度も大きくなる傾向が明らかである。すなわち融液の流動性が増大すると気孔合体が促進されて、ブランチ幅が大きくなるものと考えられる。またピソライト鉱石を多配合した原料Bでは融液流動指数は比較的低い状態にあり、このためブランチ幅の増加が遅くなったものと考えられる。またミルスケールを配合した原料Cは融液流動指数が原料Bに比べ大きくなっており、融液の流動性が改善され気孔の合体が促進されたと考えられる。

ここで焼結中の気孔構造変化について着目してみる。Fig. 11に焼結開始から終了までのブランチ密度とブランチ幅の関係を示す。ブランチ密度とブランチ幅のプロット

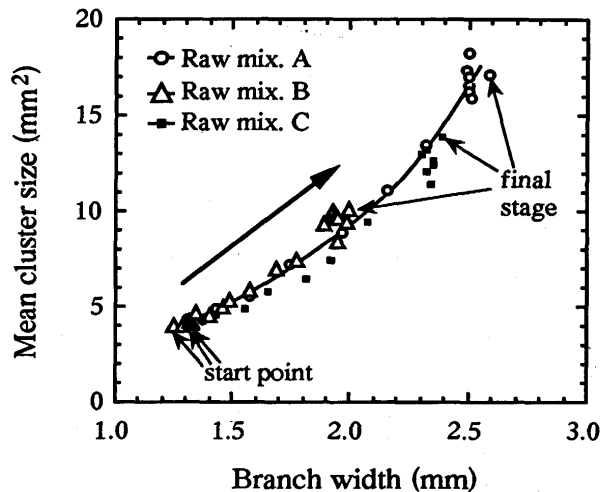


Fig. 12. Relationship between branch width and mean cluster size through sintering.

は原料条件によらず同一曲線上に位置しており、焼結開始点から終了点までの変化は気孔の細かい枝が合体して太い幹に変化していくことに相当する。このことより、融液の流動性の大小により、最終ブランチ幅の大きさに差が生じていると考えられる。

次に気孔構造変化と塊状化の関係について調査した。焼結開始から終了までの平均クラスターサイズとブランチ幅の関係をFig. 12に示す。ここで平均クラスターサイズはクラスター面積の個数平均値とした。平均クラスターサイズとブランチ幅のプロットも原料条件によらず同一曲線上に位置しており、気孔構造変化と塊状化には密接な関係が認められる。このことより、融液流動に伴い、気孔合体による気孔構造変化と同時に、塊状化も進行し、その程度も融液の流動性に依存していると考えられる。

以上のことより、ピソライト鉱石多配合時に強度が低下するという一般的現象は、気孔構造解析および塊状化解析の結果によれば、融液の流動性の低下に帰着するものと考えられる。

5. 結言

X線CT装置内でピソライト鉱石を用いた場合の焼結鍋実験を実施し、融液流動性とシンターケーキ構造変化の関係を熱間状態でオンライン観察した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 融液流動指数の増加に伴いブランチ幅増加速度が大きくなることが明らかになり、融液の流動によって気孔の合体が生じて、ブランチ幅が大きくなるとともに平均クラスターサイズの増大すなわち塊状化が促進されることが確

認された。

(2) ピソライト鉱石を多配合した場合には、融液の流動性が低下し、気孔成長および塊状化が遅滞する。これに対し、ミルスケールを添加した場合は、流動性は改善され、気孔成長および塊状化の遅滞が緩和されると考えられる。

(3) 標準的な原料にピソライト鉱石を40%配合した場合には融液流動指数は約40%低下し、シンターケーキ気孔構造におけるブランチ幅の増加が遅く、最終的なブランチ幅は約20%小さくなった。これに対し、ミルスケールを配合した場合には、ブランチ幅および融液流動指数の低下はそれぞれ8%および20%に改善した。

文 献

- 1) 松尾 匡, 矢場田武, 大鈴克二, 星野剛一, 河本紀一郎, 野田 俊: 材料とプロセス, 6 (1993), 64.
- 2) A. Kanagarajah, L. Jelenich, J. Murray and M. F. Hutchens: Sixth International Symposium on agglomeration, (1993), 255.
- 3) C. E. Loo: Trans. Instn Min. Metall., 100 (1991), C127.
- 4) 葛西栄輝, 呉 勝利, 大森康男: 鉄と鋼, 77 (1991), 56.
- 5) 肥田行博, 岡崎 潤, 伊藤 薫, 平川俊一: 鉄と鋼, 78 (1992), 1013.
- 6) 大友崇穂, 田口 昇, 葛西栄輝, 大森康男, 川口尊三: 鉄と鋼, 79 (1993), 1145.
- 7) 大山伸幸, 主代晃一, 小西行雄, 井川勝利, 反町健一: 材料とプロセス, 8 (1995), 845.
- 8) 松村俊秀, 森岡耕一, 清水正賢, 野田 俊, 松尾 匡: 鉄と鋼, 82 (1996), 23.
- 9) 佐藤 駿, 川口尊三, 一伊達稔, 吉永真弓: 鉄と鋼, 73 (1987), 964.
- 10) 稲角忠弘, 笠間俊次: 鉄と鋼, 78 (1992), 1061.
- 11) 笠間俊次, 稲角忠弘, 中安 勤: 鉄と鋼, 78 (1992), 1069.
- 12) 川口卓也, 笠間俊次, 稲角忠弘: 鉄と鋼, 78 (1992), 1053.
- 13) 中野正則, 稲角忠弘, 笠間俊次, 金田裕恵, 貞岡久里, 高安秀樹: 鉄と鋼, 82 (1996), 111.
- 14) 滝平憲治, 藤井紀文, 大山伸幸: 材料とプロセス, 7 (1994), 133.