

技術論文

AE法による鉄鉱石塊成鉱の低温還元過程に発生するき裂の *in-situ* 評価および還元粉化挙動の解析

In-situ Evaluation for Crack Generation Behavior of Iron Ore Agglomeration during Low Temperature Reduction by Applying Acoustic Emission Method and Analysis of Reduction Disintegration Behavior

水谷 守利* 西村 恒久 折本 隆 樋口 謙一
 Moritoshi MIZUTANI Tsunehisa NISHIMURA Takashi ORIMOTO Kenichi HIGUCHI

抄 録

高炉の主要原料である焼結鉱やペレットなどの鉄鉱石塊成鉱は還元過程でその粒子内にき裂が生成し、発生した粉が高炉の生産性を悪化させ、特に高水素条件において顕著である。還元過程のき裂の生成および伝搬挙動を直接観察するため、AE (Acoustic Emission) 法を用いた *in-situ* 評価手法を開発した。還元初期、後期、冷却の各段階におけるき裂の形成挙動に対する鉄鉱石塊成鉱の性状、還元ガス組成の影響を解析することが可能であり、実際に、焼結鉱の性状解析等に活用している。

Abstract

Iron ore agglomerates such as sinter and pellet, which are the main raw materials of blast furnaces. Crack generation in their particles during reduction caused the generation powder and degradation of blast furnace productivity. The objective of this paper is the development of *in-situ* evaluation for crack generation and propagation by applying Acoustic Emission (AE) method. It is possible to analyze the influence of the properties of iron ore agglomerates and reducing gas composition on the crack generation behavior in each stage of reduction and cooling. This method is actually applied to analyses of properties of iron ore sinter.

1. 緒 言

高炉は固体粒子とガスの向流移動層型反応装置であり、生産量と送風量には密接な関係がある。高炉の送風量を増加、および安定化させるためには、炉内送風ガスの通気性を高める必要がある。図1に高炉の通気性と鉄鉱石塊成鉱の特性の関係を示す。高炉の通気性は高炉上部の塊状帯と下部の融着帯に分けられる。高炉の装入物である焼結鉱、ペレット、塊鉱およびコークスは搬送過程の衝撃影響のほか、炉内反応に伴う強度低下により粉化すると塊状帯の通気性を悪化させる。後者に関しては、550℃程度の炉上部で発生する焼結鉱の還元粉化や750℃程度での塊鉱石の熱割れ、1200℃以上で顕著になるコークスの熱間粉化が知られている。

焼結鉱の強度の低下や還元粉化指数 (RDI: Reduction Disintegration Index) の増加は、装入物粒径と炉内充填層空隙率の低下をもたらし、通気抵抗の増加を引き起こす^{1,2)}。

また、0.5mm以下の粉量が増加すると通気抵抗が増大し、ガス流による浮力が大きくなるため、装入物の棚吊や吹き抜け等の降下異常が発生することが知られている³⁾。一般的には高炉操業の安定化のため、棚吊や吹き抜け等の操業

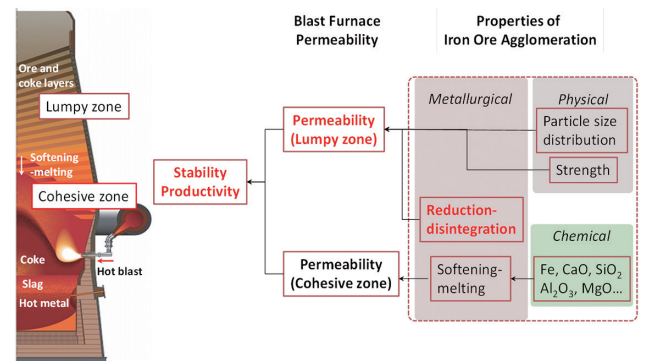


図1 高炉の通気性と鉄鉱石塊成鉱の特性の関係
 Relation between iron ore agglomeration and blast furnace permeability

* プロセス研究所 製鉄研究部 主任研究員 博士(環境科学) 千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511

変動が起こる前に送風量を低下する必要がある。そのため、RDI の上昇に伴う炉内粉量の増大は生産性低下の原因となる。

還元粉化とは、鉄鉱石塊成鉱である焼結鉱やペレットがヘマタイトからマグネタイトへ還元される過程で、その粒子内にき裂が生成し、高炉内で粉が発生する現象である^{4,12)}。一方、JIS や ISO で規定されるオフラインの還元粉化挙動の評価試験では、一定の温度とガス組成（例えば 550℃、30%CO-70%N₂）で試料を還元し、室温まで冷却した試料の冷間強度試験後に篩分けを実施し、試料全質量中の 3.15mm の篩目を通過した質量割合である還元粉化指数 RDI を操業管理の指標としている。図 2 に実高炉とオフラインの還元粉化挙動の差異を示す。オフライン試験では、還元反応に伴う反応劣化に加えて、実炉では生じない冷却過程の熱応力によるき裂生成が想定され、実炉の粉化挙動との乖離が想定される。実際に、還元後試料の冷却条件を変化させると粉化挙動に影響を及ぼし、冷却速度が大きい程、粉化量が増大することが知られている⁹⁾。

上記の観点から、熱間で還元中に衝撃または荷重を負荷した試験方法¹³⁻¹⁵⁾が提案されているものの、いずれの方法もまた、還元または冷却のいずれの過程でき裂が生成しているか評価することができない。また、シンクロトロン X 線 CT の透過画像やレーザー顕微鏡による酸化鉄の還元とき裂生成挙動のその場観察技術も報告されている^{16,17)}。しかしながら、前者の手法では 100μm 以下の気孔やき裂を観察することが困難であり、後者の手法では試料内部のき裂を評価することができない。

最近、材料中のき裂や欠陥の実験室レベルの解析に Acoustic Emission (AE) 法が適用されている¹⁸⁻²⁵⁾。AE 法はき裂生成や欠陥をリアルタイムで検出できる非破壊検査技術であり、主にガスホルダー等の構造物のき裂生成の監視といった設備診断技術として普及されている。しかしながら、焼結鉱やペレット等の鉄鉱石塊成鉱のき裂形成に AE

法を適用した事例は報告されていなかった。そこで、本研究では AE 法により還元過程のき裂形成挙動を解析し、還元過程のき裂生成挙動を評価した。また、得られた知見に基づき、還元粉化挙動の *in-situ* 評価手法を提案する。

2. 実験方法

2.1 実験装置

試験装置の模式図を図 3 に示す。本試験装置は、一般的な還元用電気炉に加えて、AE センサー、AE 測定システムと解析用 PC を有している。AE センサーと測定システムには、それぞれ Vallen Systeme GmbH 社の VS150-RIC と AMSY-6 を用いた^{23,24)}。通常、AE センサーは測定対象に直接接触させる必要がある²¹⁾。しかしながら、センサー内の圧電素子（例えば、ジルコン酸チタン酸鉛：PZT）のキュリー点は 350℃ 程度であり、キュリー点以上の温度帯ではセンサーの機能が失われてしまうため、高炉内のような高温環境下において直接測定することができない。そこで、炉内で発生した AE を伝搬する導波棒を用いる間接的な測定方法を採用した²²⁾。還元粉化挙動を評価したい試料設置箇所には 8mm 径 × 1000mm 長の導波棒を挿入することで、還元時の試料の AE を連続的に検出可能になる。導波棒の材質としては、樹脂やアルミナが提案されているが、本試験では、800℃ 以上の高温環境下での測定に実績のあるアルミナ（(株)TECHNO CERAM 社製 純度 99.7%）を採用した。

2.2 AE 波の解析方法

AE とはき裂の発生や進展などに伴って発生する弾性波であり、AE センサーを用いることで、図 4 a) に示す AE 波形が検出される。AE 検出の定義として、振幅閾値を 40 dB (77.5V)、リセット時間 (Rearm Time) を 400μs、離散時間を 200μs として設定した。さらに、AE 波形を高速フーリエ変換 (FFT: Fast Fourier Transform) することで、図 4 b)

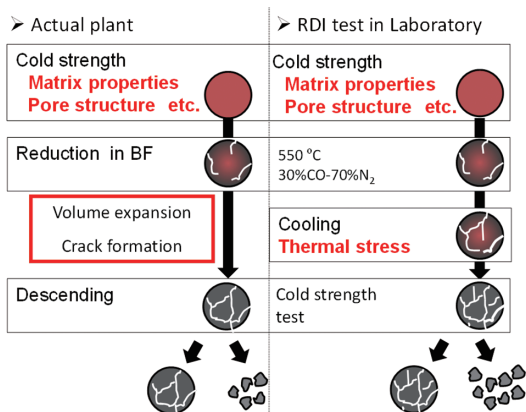


図 2 実高炉と RDI 試験における還元粉化現象の因子
Factors related to the reduction disintegration phenomenon and different behaviors between actual and off-line test (RDI) conditions

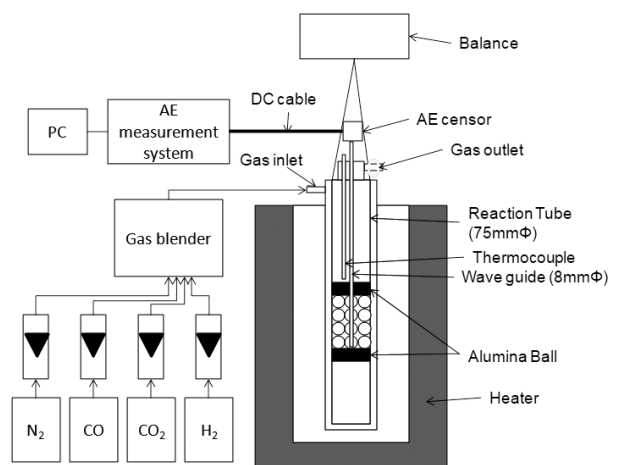


図 3 AE 法による鉄鉱石塊成鉱の低温還元過程に発生するき裂の *in-situ* 評価装置の模式図
Schematic of the apparatus used for the reduction experiments with AE measurement system

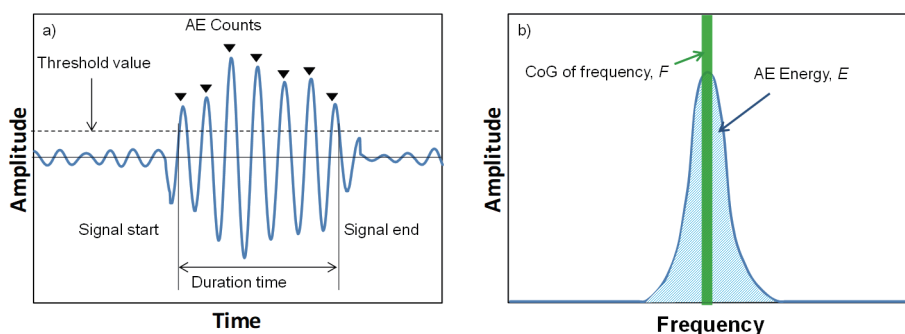


図4 AE 特性パラメーターの一例 a) AE 波形, b) AE スペクトル
Examples of AE characteristic parameter in an AE hit: a) AE waveform and b) AE frequency spectrum

表1 試料の化学成分
Chemical compositions of samples

Sample	Total Fe (mass%)	FeO (mass%)	SiO ₂ (mass%)	Al ₂ O ₃ (mass%)	CaO (mass%)	MgO (mass%)	C/S (-)
Sinter A	57.62	8.74	5.41	1.60	10.39	1.01	1.92
Sinter B	58.01	6.08	5.23	1.82	9.36	0.93	1.96
Pellet A	63.88	1.62	6.43	0.38	0.48	0.66	0.07
Pellet B	63.39	0.57	3.45	0.39	1.10	1.15	0.32
Pellet C	65.93	0.66	2.36	0.54	2.62	0.01	1.11

の周波数スペクトルが得られる。ウィンドウ関数はハミングを、平均化方法は二乗平均平方根 (RMS) をそれぞれ採用した。AE の評価指標として、例えばカウント数 C, 持続時間 td, 振幅 A, AE エネルギー E および重心周波数 CoG (Center of Gravity) of frequency F などの AE 特性を記録した。AE の振幅やエネルギーはき裂の面積と相関関係があること、き裂が発生する材質やき裂の形式 (引張き裂, せん断き裂) によって AE の重心周波数が異なることが知られている¹⁹⁾。

2.3 試料と実験条件

還元時に発生する AE を測定するため、ISO4696-2 試験等の酸化鉄塊成化物の還元と AE 測定を組み合わせた実験を実施した。試料は表1に示す化学組成の焼結鉱と、ペレットおよび塊鉱を 10.0~15.0mm に整粒し、実験に供した。本研究では、500±1g の粒子充填固定層の還元過程を対象とする AE 発生挙動の評価試験を実施した。また、導棒棒と試料の接触性が AE の検出精度に影響を及ぼすと考え、試料をランダムに選択し、かさ密度が一定となるように還元炉に装入した。具体的には、焼結鉱は 1750kg/m³, ペレットは 2000kg/m³ にそれぞれ設定した。

試料は N₂ 雰囲気中で 450, 550, 650℃ の各温度まで昇温した後に、CO-CO₂-H₂-N₂ 混合ガス 15.0NL/min に切り替え、30min 還元し、N₂ ガス 15NL/min で 373K まで冷却した。比較として、還元ガスに切り替えず N₂ 雰囲気中で 30min 維持した条件下での AE を測定した。また、試験中のガス組成と重量変化から還元率を算出した。

還元試験後の試料は、130mm のタンブルドラム (リフター

付き円筒容器) を用いて、30rpm で 30 分間、回転強度試験を行った。回転後、3mm メッシュで篩分けし、3.0mm 以上の試料の重量を測定し、式 (1) より還元粉化指数 RDI を導出した。

$$RDI = (1 - W1/W0) \times 100 \quad (1)$$

RDI は還元粉化指数 (mass%), W0 は試料の還元後、回転試験前の重量 (g), W1 は 3.0mm メッシュの篩に残った測定試料の重量 (g) を示す。

また、還元試験後の試料を断面研磨し、光学顕微鏡によりき裂の形態や大きさ、発生個所を定性的に観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 還元過程に発生する AE 特性と発生挙動

図5に試験中に測定した AE エネルギーと AE カウントの推移図を示す。N₂ 昇温条件では、AE は 100 カウント以下であり、そのエネルギーは低かった。これは、測定環境のノイズを検出していないことを示唆している。一方、CO 還元時において N₂ 昇温試験の 100 倍以上の AE エネルギーを検出し、さらに N₂ 昇温時には検出されなかった冷却過程にも AE を検出した。

図6に還元過程および冷却過程の AE の周波数スペクトルの一例を示す。CO 還元過程では、90kHz 以上の周波数の AE が発生した。これに対して、N₂ 冷却過程では、60kHz 以下の特異的な周波数を検出するなど、各段階で発生する AE の周波数帯が異なることが明らかとなった。還元過程と冷却過程で AE の周波数帯が異なった理由として、き裂の生成モードが異なることが原因と推定される。大津らは平均周波数と RA 値 (Rise time) と最大振幅の比を用

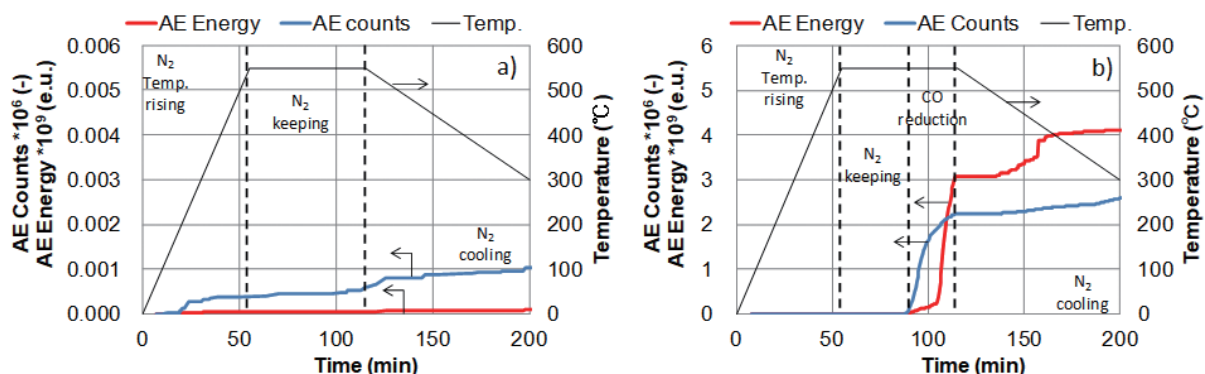


図5 AEエネルギーおよびAEカウントの推移図
Trends in AE counts and AE energy during reduction disintegration tests: a) N₂ keeping and b) CO reduction

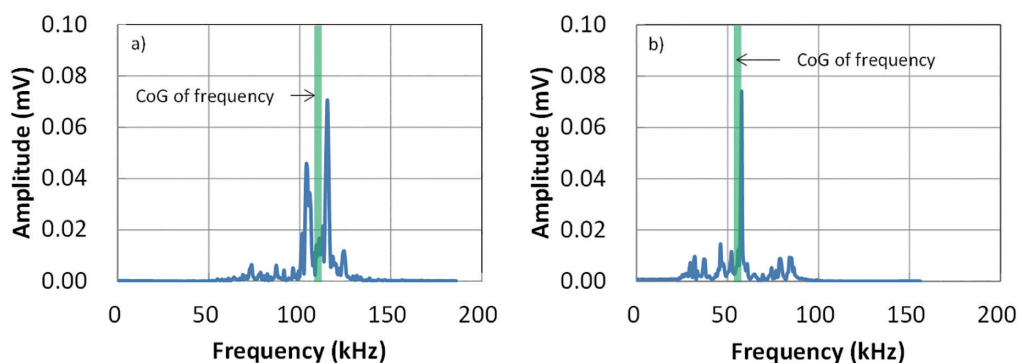


図6 還元過程および冷却過程のAEの周波数スペクトルの一例
Examples of AE waveform generated a) during CO reduction and b) during N₂ cooling after reduction

いて、破壊モードを分類しており、引張破壊型き裂は高周波数、せん断破壊型き裂は低周波数になることを報告している¹⁹⁾。これは、還元過程の体積膨張により引張破壊型き裂が、冷却過程の体積収縮によりせん断破壊型き裂がそれぞれ生成していることを示唆している。

試験中に発生したAEの重心周波数の一例を図7に示す。①昇温時に65-95kHz、②還元時に95kHz以上、③冷却時に65kHz以下のAEを検出した。①はN₂雰囲気でも検出されたことから、熱膨張により試料と導波棒が摩擦したことで発生した弾性波と推定され、還元粉化には寄与しないものと推定される。②はN₂雰囲気では検出されなかったことから、還元時に発生するき裂と推定される。③は冷却過程の熱応力により発生したき裂と考えられる。また、CO還元では、還元初期に暖色系のプロットである高エネルギーのAEを検出したが、H₂還元では還元後期に高エネルギーのAEを検出した。これは、H₂還元はCO還元よりもき裂が生成しやすいことを示唆している。

3.2 還元に伴い形成したき裂の観察

COガス還元条件およびH₂ガス還元条件における焼結鉄およびペレットの組織観察写真の一例を図8に示す。図中のR.D.は実験後の還元率を表す。いずれの試験条件においても、還元後の試料にはき裂の生成が認められるが、

ペレットに比べて焼結鉄に生成したき裂は直線状のき裂が多く、そのサイズも大きい。また、還元条件によらず焼結鉄は試料全体から不均一に還元反応が進行する反応様式を示すものの、COガス還元と比べて、H₂ガス還元時にき裂の生成が多い傾向がある。一方、ペレットの還元の場合、反応様式およびき裂生成挙動はガス組成によって変化した。COガス還元では、還元反応が未反応核に進行する傾向にあり、き裂は同心円状に生成する。一方、H₂ガス還元の反応様式は均一になる傾向にあり、き裂も試料表面から中心部にかけて大小さまざまな放射状のき裂が多く観察された。これらの観察結果はAE発生挙動から類推されるき裂発生挙動と矛盾せず、AE測定により、低温還元反応に伴うき裂発生メカニズムが類推できることを示唆する。

還元前後の焼結鉄に存在するシリケートスラグ(SS)およびカルシウムフェライト(CF)相の観察結果例を図9に示す。還元後のSS相およびCF相には多くのき裂が認められるが、ヘマタイトにはき裂がほとんど生成していないことが分かる。これは、ヘマタイトからマグネタイトへの還元過程で起こる体積膨張により、周辺組織であるSS相およびCF相にき裂が生成したことによると推定される。一方、き裂の形状や発生量に着目するとSS相には直線状のき裂が多数発生しているのに対し、CF相に形成したき裂は円弧状であるが、その発生量は少ない。

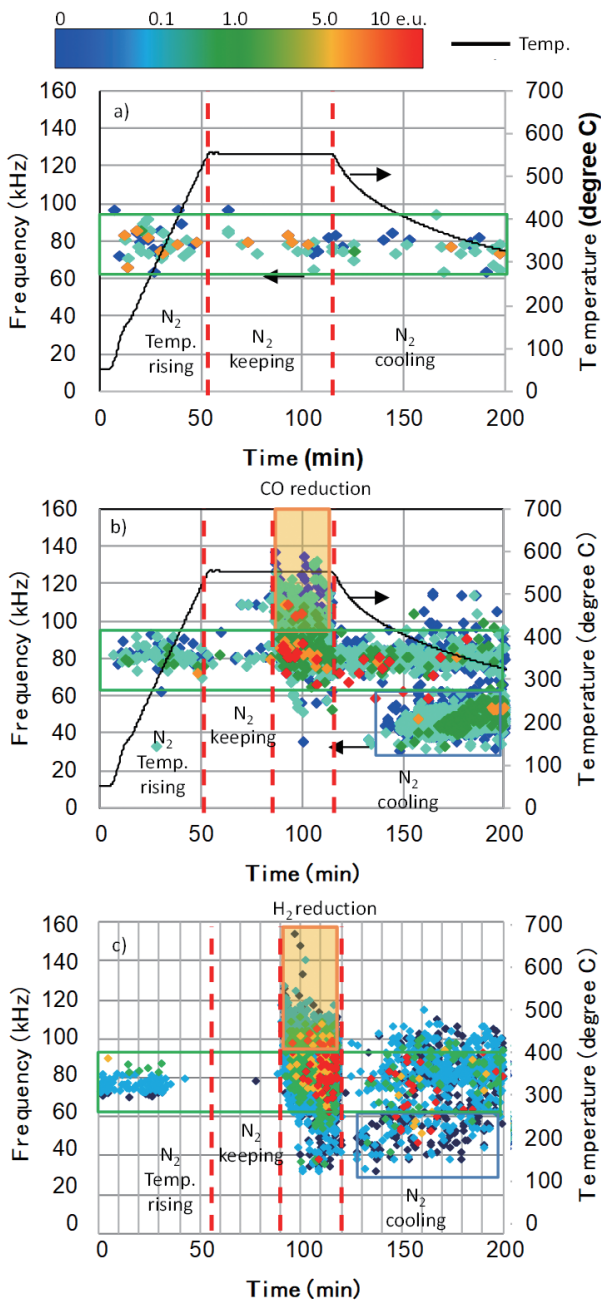


図7 焼結鉱 A から発生した AE の重心周波数の一例
Examples of CoG of frequency of AE of sinter A
a) N₂ keeping, b) During CO reduction, c) During H₂ reduction

3.3 AE エネルギーと還元粉化挙動の関係

本研究で行った充填層還元時の AE 測定試験では、ノイズ相当の摩擦 AE と焼結鉱やペレットの還元過程に発生する AE を完全に分離して評価することは困難である。そこで、簡易的に AE を周波数に応じて以下のように分類した。まず、65-95kHz を①試料と導波棒の摩擦に伴うものとして解析対象から除外し、還元粉化に影響するき裂生成に起因すると推定される“②還元過程において発生した反応劣化に起因すると考えられる AE”と“③冷却過程に発生した熱応力起因の AE”に分離した。図 10 に②および③の AE エネルギーの総和と還元粉化指数 RDI の関係を示す。AE エ

ネルギーと RDI には相関関係が認められることより、上記のような簡易的な処理によっても AE による還元粉化挙動の評価が可能であることを確認した。

図 11 に“②還元過程において発生した反応劣化に起因すると考えられる AE”と“③冷却過程に発生した熱応力起因の AE”，それぞれに起因する AE エネルギーの関係を示す。③は冷却過程に発生する AE であり、実験室試験特有の現象で、実炉の粉化と関係しないものと考えられる。しかしながら、そのエネルギーは実炉の粉化に対応すると推定される②に比較して高い。特に、焼結鉱はペレットに比較して③の寄与が高い。これらの結果は、還元後に冷却して強度を測定する従来の還元粉化の管理指標では、実炉における焼結鉱の還元粉化挙動が精度よく評価できないことを示唆する。

4. 結 言

AE 法と低温還元試験を組み合わせた還元粉化 *in-situ* 評価装置を開発し、酸化鉄塊成化物の低温還元過程に発生する AE を測定することで、き裂の形成と進展挙動について検討した。アルミナ製の導波棒を用いることで、還元過程で発生する AE を間接的に精度よく検出できることを示した。一方、還元過程だけでなく、冷却過程においても AE が多数発生する。このことは、従来の還元粉化評価指標である RDI では、冷却工程が無い実炉内の還元粉化挙動を正確に表現できないことを意味する。

さらに、得られた AE 波形から解析される AE の周波数およびエネルギーにより鉄鉱石塊成鉱の性状や還元ガス条件が低温還元粉化挙動に及ぼす影響を解釈できた。ヘマタイトが主要な構成鉱物相である酸化鉄ペレットに比べて、焼結鉱はカルシウムフェライトやシリケートスラグにき裂が多く生成しており、還元過程で発生する AE の周波数も低い傾向にあった。また、還元に伴う体積膨張および冷却過程の熱応力に起因する AE エネルギーの総和と RDI に相関が認められ、反応様式が均一に進行しやすい H₂ ガス還元時に生成するき裂生成量が大きいことが認められた。

謝 辞

東北大学大学院環境科学研究科 葛西栄輝教授には格別なご指導を頂きまして、厚く御礼申し上げます。日鉄テクノロジー(株)の工藤大輔氏を始めとするプロセス試験係諸氏の方々に実験のサポート頂きましたことを感謝致します。

参考文献

- 1) Nogami, H. et al.: Tetsu-to-Hagané. 100, 119 (2014)
- 2) Lu, L. et al.: Quality Requirements of Iron Ore for Production. Iron Ore. 1st Ed, Cambridge, Woodhead Publishing, 2015, 482p
- 3) Sasaki, M. et al.: Tetsu-to-Hagané. 68, 563 (1982)
- 4) Sawamoto, N. et al.: Tetsu-to-Hagané. 70, 512 (1984)

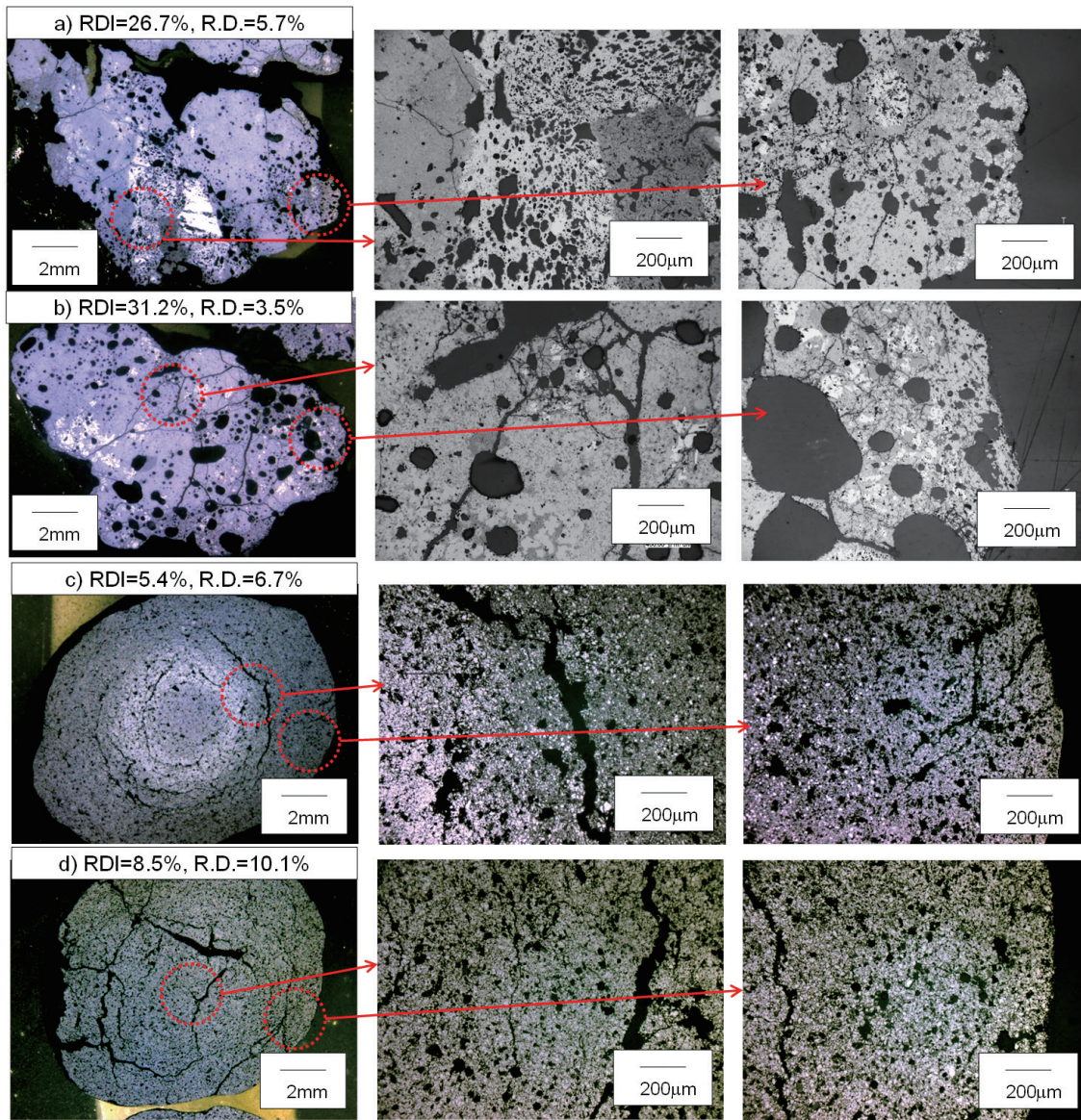


図 8 CO ガス還元条件および H₂ ガス還元条件における焼結鉱およびペレットの組織観察写真の一例

Microstructure of sinter A and pellet A reduced at 823 K for 1.8 ks

a) Sinter A, 30%CO-70%N₂, b) Sinter A, 30%H₂-70%N₂, c) Pellet A, 30%CO-70%N₂, d) Pellet A, 30%H₂-70%N₂

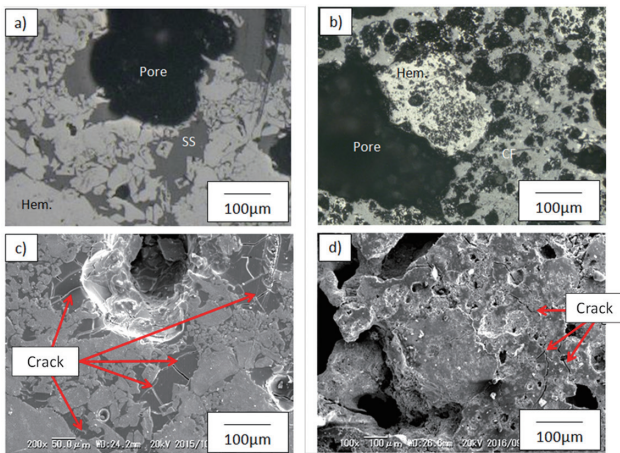


図 9 還元前後の焼結鉱の表面組織

Surface texture of iron ore sinter before and after reduction
 a) Hematite + SS before reduction, b) Hematite + CF before reduction, c) Hematite + SS after reduction, d) Hematite + CF after reduction

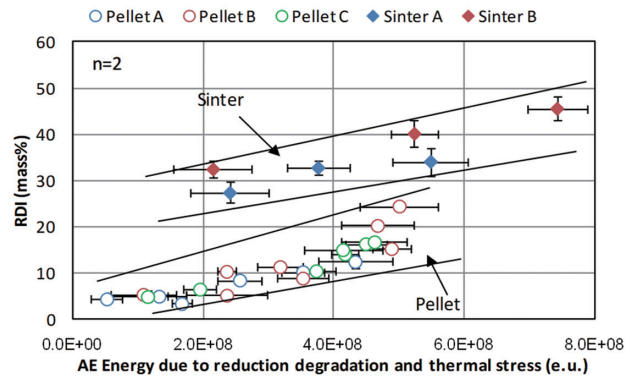


図 10 AE エネルギーと RDI の関係

Relation between the AE energy and reduction disintegration index (RDI)

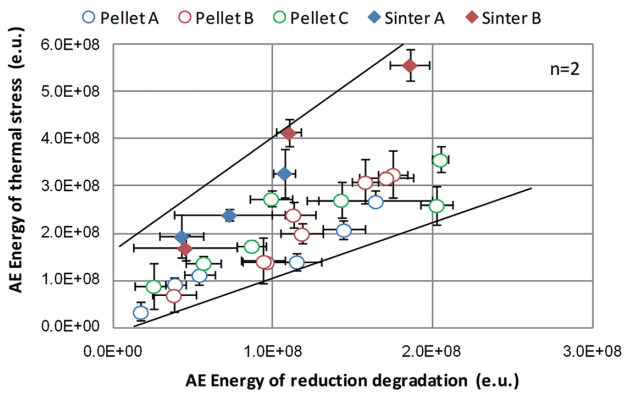


図 11 還元粉化に起因する AE エネルギーと冷却過程に発生した熱応力起因の AE エネルギー
Relation between the AE energy of reduction degradation and thermal stress

5) Inazumi, T. et al.: Tetsu-to-Hagané. 68, 2207 (1982)
 6) Shigaki, I. et al.: Tetsu-to-Hagané. 68, 1513 (1982)
 7) Taguchi, N. et al.: Tetsu-to-Hagané. 69, 1409 (1983)
 8) Haruna, J. et al.: Tetsu-to-Hagané. 69, S742 (1983)
 9) Iwanaga, Y. et al.: Tetsu-to-Hagané. 77, 2115 (1991)

10) Murakami, T. et al.: ISIJ Int. 52, 1447 (2012)
 11) Murakami, T. et al.: ISIJ Int. 55, 1181 (2015)
 12) Murakami, T. et al.: ISIJ Int. 55, 1197 (2015)
 13) Linder, R.: JISI. 189, 233 (1958)
 14) Jomoto, Y. et al.: Tetsu-to-Hagané. 57, 1606 (1971)
 15) Machida, S. et al.: CAMP-ISIJ. 26, 201 (2013)
 16) Kim, J.R. et al.: ISSTech 2003 Conference. p.175
 17) Kashiwaya, Y. et al.: ISIJ Int. 47, 226 (2007)
 18) Enoki, M. et al.: Journal of the Japan Institute of Metals. 58, 418 (1994)
 19) Ohtsu, M.: Research in Nondestructive Evaluation. 6, 169 (1995)
 20) Ito, K. et al.: Materials Transactions. 53, 671 (2012)
 21) Nakamura, H.: Journal of The Japanese Society for Non-Destructive Inspection. 62, 267 (2013)
 22) Briche, G. et al.: Journal of the European Ceramic Society. 28, 2835 (2008)
 23) Nakamura, H.: IIC REVIEW. 56, 28 (2016)
 24) Nakamura, H.: IIC REVIEW. 57, 3 (2016)
 25) Farnam, Y. et al.: Cement and Concrete Composites. 60, 135 (2015)



水谷守利 Moritoshi MIZUTANI
 プロセス研究所 製鉄研究部
 主任研究員 博士(環境科学)
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



折本 隆 Takashi ORIMOTO
 プロセス研究所 製鉄研究部
 上席主幹研究員



西村恒久 Tsunehisa NISHIMURA
 プロセス研究所 製鉄研究部
 主幹研究員 博士(工学)



樋口謙一 Kenichi HIGUCHI
 プロセス研究所 製鉄研究部
 上席主幹研究員 博士(工学)