

● 昭和 63 年度石原・浅田研究助成金による研究報告

多孔質体および充填層の構造解析による
物理的性質評価法の検討

葛西 栄輝 (東北大学選鉱製錬研究所)

1. 緒言

焼結鉱、コークスなど多孔質脆性体の物理的性質は、粒子内気孔や空隙の構造に大きく影響を受ける。また、焼結層の高温帯あるいは高炉融着帯においては充填粒子の熔融に伴って層構造が時間と共に変化することから、層比表面積、空隙率など充填層内の伝熱、反応、通気性に大きな影響を与える構造パラメーターが変動する。したがって、多孔質脆性体の性質や固・液混合充填層プロセスの制御のためにはそれぞれの気孔・空隙構造を定量的に評価することが第一ステップとなる。本研究では、充填層内から多孔質体へ至る構造変化のさまざまな段階を保持していると考えられる鉄鉱石焼結ケーキに着目し、主に画像解析装置を用いた空隙構造解析を行った。また、同一ケーキの通気性や強度などを測定し、これらと構造パラメーターとの関係について検討した。さらに、複雑な焼結ケーキ中の空隙の 3 次元構造について基本的な特徴の把握を試みた。

2. 実験方法

焼結ケーキの空隙構造に影響を与える焼成条件はいくつか挙げられるが、本実験では、原料中コークス配合量を変化させた焼結試験機による焼成を行った。ケーキの中心部を一辺約 100 mm の立方体に切り出し、通気性測定試験、水中置換法による空隙率測定などを行った。その後、これら立方体試料を水平および垂直方向に切断し、得られた一連の断面について画像解析を行った。さらに、これら試料と同一ケーキから得た焼結鉱粒子について冷間回転強度を調査した。

3. 結果および考察

3.1 ケーキ通気性と空隙構造パラメーターの関係

焼成時ガス流通方向と同じ方向に対する圧力損失（以下圧損）を種々の N_2 ガス流速で測定した。コークス配合量の増加に伴う同一ガス流速での圧損低下が認められた。測定結果を修正した Ergun の式 (Eq. 1) で整理した結果を Fig. 1 に示す。

$$\Delta P / (\Delta L \rho u_0^2) = 0.292(a_s/\varepsilon^3) + 4.17(a_s^2/\varepsilon^3) \{ \mu / (\rho u_0) \} \quad (1)$$

(1) 式の右辺第 1 項は乱流抵抗、第 2 項は層流抵抗に関連している。Fig. 1 よりいずれのコークス配合量によって得られたケーキもほぼ直線関係を満足しており、 a_s (ケーキ比表面積)、 ε (空隙率) のような構造パラメ

ターを適切に見積もることができれば、Ergun の式の適用が可能であると考えられる。ここで、Fig. 1 において $\mu / (\rho u_0) = 0$ の切片を α 、傾きを β とすると、それぞれ $0.292(a_s/\varepsilon^3)$ 、 $4.17(a_s^2/\varepsilon^3)$ となり、測定結果を基に上記構造パラメーターを求めることができる。これを画像解析や水中置換法によって得られた値と比較すると、 ε については約 1/2 倍程度であることがわかった。画像解析において、 a_s の値は測定倍率に大きく依存するが、0.9 mm 以下の凹凸が無視するような倍率での測定の場合に通気試験結果からの計算値と一致した。このことはケーキの構造が、一般的な充填層構造とは異なっていることを示唆している。ケーキ中の空隙構造を詳しく観察するため、硬化性シリコンゴムの空隙構造レプリカを作製した。直径 30 mm 以上の大きな空隙はほぼ水平方向に発達しており、その直下には表面の比較的滑らかな緻密な塊の存在が認められた。大空隙間をつなぐ流路は空隙の大きさに比較して細く、数も多くないなどの特徴が明らかになった。大空隙が水平方向に発達する傾向があるにもかかわらず、通気性には Fig. 2 に示すような逆の異方性があるため、通気は大空隙そのものの構造よりも上記の細い流路により支配されているものと考えられる。

3.2 焼結鉱粒子の強度と空隙構造の関係

従来、多孔質脆性体強度は気孔率とマトリックス強度の関数として説明されてきた。しかし、脆性体の強度は典型的な構造敏感特性であり、焼結ケーキなどサイズ、形状において広範囲な分布を持つ物体に対し空隙構造を空隙率のみで代表させることは難しいと考えられる。

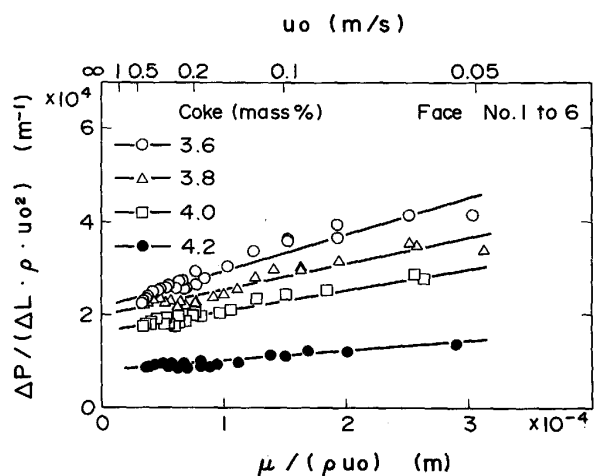


Fig. 1. Relationship between $\Delta P / (\Delta L \rho u_0^2)$ and $(\mu / (\rho u_0))$ obtained for the gas flow through sinter cakes.

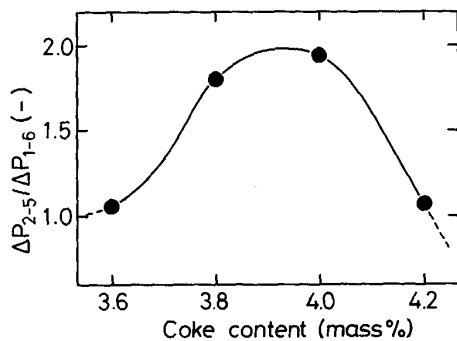


Fig. 2. Proportion of pressure drop in the horizontal direction, ΔP_{2-5} , to that in the vertical one, ΔP_{1-6} .

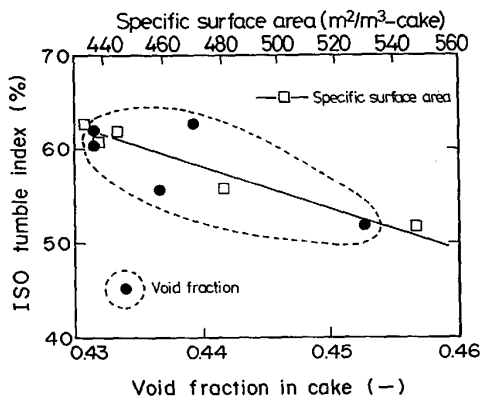


Fig. 3. Relationship between strength of sinter and structural parameters of voids in sinter cake.

Fig. 3 に、ケーキ中の空隙率と冷間回転強度の関係を示す。両者には負の相関が認められるがあまり明確ではない。空隙率および形状の複雑さを平均化して表すパラメーターと位置付けられる比表面積（ケーキ体積基準）と強度の関係を Fig. 3 に併せて示す。この場合はより良好な対応が認められた。

4. 結言

多孔質脆性体の重要な特性である通気性、強度と空隙構造の関係を焼結ケーキを対象として基礎的に検討した。いずれの特性も空隙の量のみでは評価できず、空隙構造の複雑さを定量評価する必要性が認められた。ケーキ断面の空隙画像解析結果と上記特性の関係について検討した結果、比表面積がその一つのパラメーターとして妥当であることが確認された。

記 号

L : 充填層の高さ (m)
 ΔP : 層の圧力損失 (Pa)
 u_0 : ガスの空塔流速 (m/s)
 μ : ガスの粘度 (kg/ms)
 ρ : ガスの密度 (kg/m³)

各種スラグの脱窒能

井上 亮 (東北大学選鉱製錬研究所)

1. 緒言

金属中の窒素は機械的性質を劣化させることが知られており、製品中の窒素濃度は極微量であることが要求されている。しかし、従来の真空処理、Ar ガス吹込み等の技術では、極低濃度域までの脱窒は期待できない。

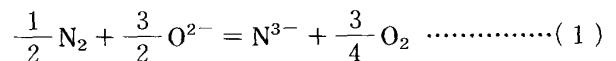
本研究ではフラックスによる脱窒のための基礎的データを得ることを目的として、 H_2O 分圧を制御した H_2-N_2 混合ガスとスラグ融体を平衡させることにより、各種スラグのもつ Nitride capacity のスラグ組成、温度依存性を求めた。

2. 実験方法

あらかじめ Al_2O_3 るつばまたは Pt るつば中で溶解した $CaO-Al_2O_3$ 系、 $CaO-SiO_2$ 系、 $BaO-Al_2O_3$ 系スラグ (1~2 g) を CaO 、 Al_2O_3 または Mo るつば中で 1723~1923 K、12 h 以上溶解した。ガスはサーマルマスフローコントローラーにより所定の混合比および流量に調節した H_2-N_2 混合ガスを $Mg(ClO_4)_2$ および P_2O_5 で脱水し、そのまま、または、278 K の恒温槽中の硫酸水溶液中を通した後、スラグ面に吹き付けた。ガス中の酸素分圧は反応管下部の約 1073 K の部分に設置したジルコニア固体電解質により測定した。固体電解質の標準極には、 $Mo-MoO_2$ 混合粉末を焼結後粉碎し粒度調整したものを用いた。試料中の窒素は水蒸気蒸留-イオンクロマトグラフィ¹⁾により定量した。

3. 実験結果および考察

窒素に関するスラグ-ガス間反応は(1)式で表され、その平衡定数 K_1 を用いて、Nitride capacity $C_{N^{3-}}$ は(2)式で定義される。



$$C_{N^{3-}} = (\text{mass\% N}) \frac{P_{O_2}^{3/4}}{P_{N_2}^{1/2}} = K_1 \frac{a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{N^{3-}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、(mass% N) はスラグ中の窒素の質量パーセント、 $a_{O^{2-}}$ および $f_{N^{3-}}$ は、それぞれ、スラグ中酸素イオンの活量および窒化物イオンの活量係数である。(2)式より、 $C_{N^{3-}}$ 値は温度とスラグ組成のみの関数であることがわかる。

1723~1923 K における $CaO-Al_2O_3$ 系スラグの $C_{N^{3-}}$ 値を Fig. 1 に示す。1873 K 以上では CaO るつばによる長時間の実験はできなかったため、 Mo るつばを用いて CaO/Al_2O_3 (重量比) = 1.3 のスラグについて $C_{N^{3-}}$ 値を求めた。同図中に、Fe-Al 合金と $CaO-Al_2O_3$ 系ス