

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007~2008

課題番号：19760522

研究課題名（和文）非平衡状態下でのカルシウムフェライト融体の
物性と構造に関する研究研究課題名（英文）Study on Physical Property and Structure of Calcium Ferrite Melts
under Non-equilibrium State

研究代表者

助永壮平 (Sukenaga Sohei)

九州大学大学院工学研究院・助教

研究者番号：20432859

研究成果の概要：

焼結鉍の焼成過程における生成融液であるカルシウムフェライト(CF:CaO-Fe₂O₃)系融体を一定温度(1673, 1773 または 1873K, 大気中)で熔融し、粘度の時間依存性を測定した。いずれの温度で熔融した場合もカルシウムフェライト系融体の粘度は、時間とともに低下した。また、CFに5wt%のSiO₂またはAl₂O₃を添加した融体においても同様の現象が確認された。カルシウムフェライト系融体と同様にFe₂O₃を含有する40mol%CaO-40mol%SiO₂-20mol%Fe₂O₃融体の構造と粘度の時間変化の関係から、カルシウムフェライト系融体の時間経過に伴う粘度低下は、融体中のFe³⁺の配位数変化によるものと推測された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	0	1,500,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,600,000	330,000	2,930,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：カルシウムフェライト，高温融体物性，粘度，焼結鉍

1. 研究開始当初の背景

近年、良質な赤鉄鉍資源の枯渇に伴い、褐鉄鉍等の低品位な鉄鉍石の利用が拡大している。一方で、二酸化炭素排出量削減の観点から、鉄鋼精錬プロセスでは高炉における還元剤比の低減が求められている。そのため、劣質な鉍石を焼結することにより冷間強度および被還元性に優れた原料(焼結鉍)に変換する技術が望まれている。焼結鉍は、鉄鉍石・石灰石・粉コークスを混合・造粒した擬

似粒子を1200~1400°Cで焼成して製造されており、焼結鉍の品質の指標である被還元性や強度は焼結鉍の鉍物組織や物理構造に左右される。焼結鉍の焼成工程では、CaO、Fe₂O₃を主成分としAl₂O₃、SiO₂およびMgO等の脈石成分を含むカルシウムフェライト系融体が生成し、カルシウムフェライト系融体の流動を介して鉍物組織や物理構造の変化が起きることが知られている。焼結鉍の焼結プロセスを微視的に考えると(a)カルシウムフェ

ライト系融体が生成→(b)鉱石表面への濡れ広がり→(c)鉱石中に浸透・鉱石が融体中に溶解→(d)各種結晶相の晶出という各段階を経ることにより組織・構造が形成されている。ここで、焼結鉱の組織・構造形成への影響の大きいカルシウムフェライト系融体の鉱石中への浸透現象を解釈する場合は、カルシウムフェライト系融体の物理的性質(粘度・表面張力)を把握しておく必要が有る。しかしながら、カルシウムフェライト系融体については、測定困難から物性値測定例は限られており^{1,2)}、しかもカルシウムフェライト系融体の粘度については、測定者間の測定較差が大きい²⁾ことが知られている。加えて、カルシウムフェライト系融体を一定温度で熔融した場合、融体の粘度が時間とともに低下すること³⁾が報告されているものの、この現象の要因は明らかになっていないため、カルシウムフェライト系融体の物性値が関与する現象解釈を複雑にしている。以上の理由から、焼結プロセスの最適化のために不可欠な信頼性の高いカルシウムフェライト系融体の物性値データが望まれているのが現状である。

2. 研究の目的

上述の背景から本研究では、カルシウムフェライト系融体の流動性を支配する物性値である粘度に注目した。カルシウムフェライト系融体の粘度の時間依存性を考慮し、融体を一定温度で熔融した場合の粘度変化を測定し、融体構造の観点から粘度変化のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1)粘度測定用試料

CaO・Fe₂O₃(以下、CF と呼称)を基本組成とし、Al₂O₃またはSiO₂を5wt%添加(CaO+Fe₂O₃と置換)したカルシウムフェライト系スラグおよび40CaO-40SiO₂-20Fe₂O₃(mol%)スラグを粘度測定対象とした。

①カルシウムフェライト系スラグ

特級試薬のCaCO₃、Fe₂O₃、Al₂O₃およびSiO₂を所定の組成に秤量し、十分混合した。混合粉末を1773Kにおいて30min 熔融(Pt ルツボ、大気中)した後、銅板上に急冷し、粉碎した粉末を粘度測定用試料として用いた。

②40CaO-40SiO₂-20Fe₂O₃(mol%)スラグ

特級試薬のCaCO₃、Fe₂O₃およびSiO₂を所定の組成に秤量し、十分混合した。混合粉末を1773Kにおいて120min 熔融(Pt ルツボ、大気中)した後、銅板上に急冷し、粉碎した粉末を粘度測定用試料として用いた。

(2)粘度測定手順

融体の粘度測定には、外筒回転式粘度測定装置を用いた。装置の詳細については、文献³⁾で報告している。図1に粘度測定の温度プロファイルを示す。大気中において(a)1873K、(b)1773Kまたは(c)1673Kまで昇温し(昇温速度：3.1K/min)、各温度に到達した時刻を0minとして、各種スラグを一定温度で熔融し、粘度の時間依存性を測定した。また、図中の温度プロファイル(d)では、1673Kまで昇温(昇温速度：3.1K/min)し、25K間隔で降温しながら融体の粘度を測定した。なお、各温度での保持時間は10minであった。

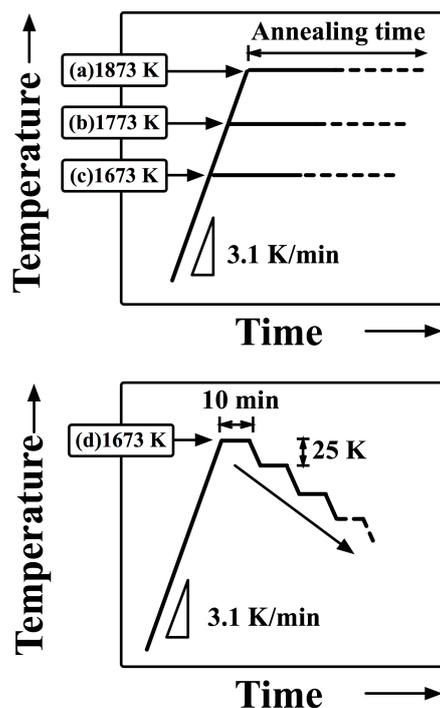


図1 粘度測定の温度プロファイル

4. 研究成果

(1)CF系融体の粘度の時間依存性

図2に各温度(1673, 1773または1873K)で熔融した場合のCF融体の粘度の時間依存性を一例として示す。図よりいずれの温度においても、時間とともに粘度が低下することがわかる。また、粘度が安定するまでに要した時間は、1873Kおよび1773Kでは120min程度、1673Kでは240min程度であった。

図3に1773KにおけるCF系融体の粘度の時間依存性を示す。図より、CFに5wt%のSiO₂またはAl₂O₃を添加した場合も、粘

度は溶融時間とともに低下することがわかる。粘度が安定するまでに要した時間は、 SiO_2 や Al_2O_3 を添加しても大きく変化せず、120min 程度であった。また、CF 融体に 5wt% の SiO_2 または Al_2O_3 を添加することにより、粘度が上昇した。これは、網目形成酸化物として挙動する SiO_2 や Al_2O_3 の添加により流動ユニットが大きくなったためと考えられる。

一般的に、高温融体を一定温度で溶融した場合、容器(ルツボ)内の融体の温度が均一化するまでに要する時間は、数十 min であると報告されている⁴⁾。一方、本研究では融体の粘度が安定するまでに 120~240min 要していることから、CF 系融体の粘度の時間依存性は、融体の温度変化によるとは考えがたい。また、融体中の酸化鉄(FeO および Fe_2O_3)は、塩基度や温度、気相中の酸素分圧によって $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 間の redox 平衡がシフトすることが知られており⁵⁾、 $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ 比の変化が粘度に影響する可能性がある。しかしながら、CF 系融体は高塩基性であるため、CF 融体が大気中の酸素と平衡した場合、鉄の総量に対する FeO の割合は、1823K においても 10%以内であることが報告⁶⁾されており、本研究においても CF 系融体中の酸化鉄はその大半が Fe_2O_3 として存在すると思われる。加えて、気相中の酸素分圧を低下させ $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系融体中の $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ を変化させた場合、 FeO 濃度が高い系の方が、粘性が高いことが報告⁷⁾されている。以上のことから CF 系融体の溶融時間経過に伴う粘度低下は、 $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ 比の変化によるものではないと考えられ、以下では Fe_2O_3 の両性酸化物としての挙動に注目し考察を行う。

融体中の Fe_2O_3 は系の塩基度が高い場合は酸素 4 配位構造 $\text{Fe}^{3+}(4)$ をとり、 SiO_2 と同様に網目形成酸化物として挙動し、粘度を増加させる。逆に、系の塩基度が低い場合は酸素 6 配位構造 $\text{Fe}^{3+}(6)$ をとり粘度を減少させることが広く知られている⁸⁾。CF 系融体においても、粘度測定中に $\text{Fe}^{3+}(4)/\text{Fe}^{3+}(6)$ 比が変化したため、粘度が時間依存性を示した可能性がある。

本研究では、CF 系融体の構造を凍結したガラス試料を作製することが困難であったため、CF 系融体と同様に酸化鉄を含有しており、溶融時間と構造変化との関係が報告⁵⁾されている $40\text{CaO-40SiO}_2\text{-20Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ 融体を大気中 1773K で溶融し、粘度の時間依存性を測定した。

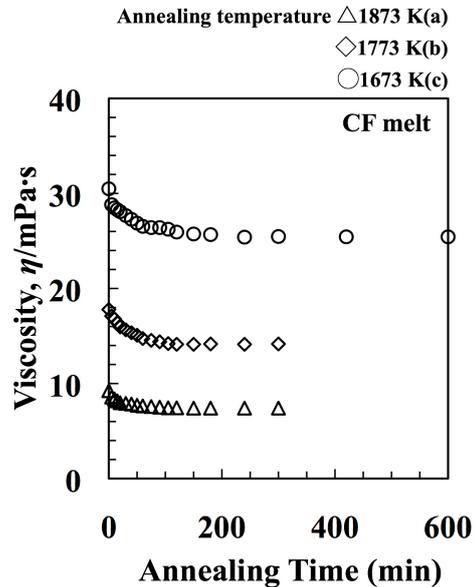


図2 CF融体の粘度の時間依存性

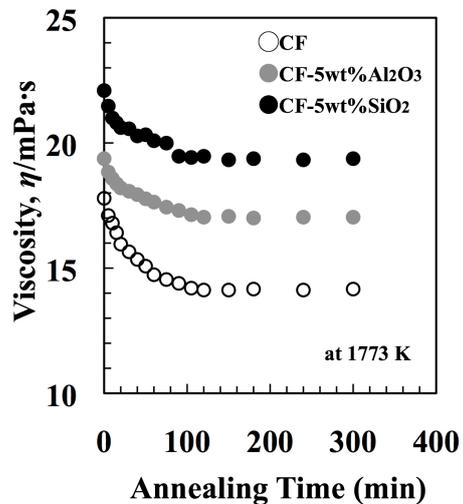


図3 1773KにおけるCF系融体の粘度の時間依存性

(2) $40\text{CaO-40SiO}_2\text{-20Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ 融体の粘度の時間依存性

図 4 に、1773K における $40\text{CaO-40SiO}_2\text{-20Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ 融体の粘度の時間依存性を永田ら⁵⁾の報告した構造解析結果とともに示す。粘度測定用試料は、永田らと同じ溶融温度、溶融時間および雰囲気(大気中)にて予備溶製を施した。図より $40\text{CaO-40SiO}_2\text{-20Fe}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ 融体の粘度は、CF 系溶融と同様に時間とともに低下することがわかった。また、融体中の Fe^{2+} の存在割合の時間依存性は小さいことがわかる。これは、予備溶製温度と実験温度が等しいため、予備溶製時に融体中の $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$ 比が平衡値付近に到達していたためと考えら

れる。一方で、融体中の $\text{Fe}^{3+}(4)$ の存在割合は時間とともに低下し、逆に $\text{Fe}^{3+}(6)$ の割合は時間経過とともに上昇していることがわかる。また、融体中の $\text{Fe}^{3+}(4)/\text{Fe}^{3+}(6)$ 比は、粘性が安定した 120min 以降はおおよそ一定の値を示していた。

以上の結果から、CF 系融体の溶融時間の経過に伴う粘度の低下は、粘度を低下させる $\text{Fe}^{3+}(6)$ の存在割合が上昇したためであると考えられる。以下では、各温度において CF 系融体の粘度が安定した後の粘度と温度の関係について報告する。

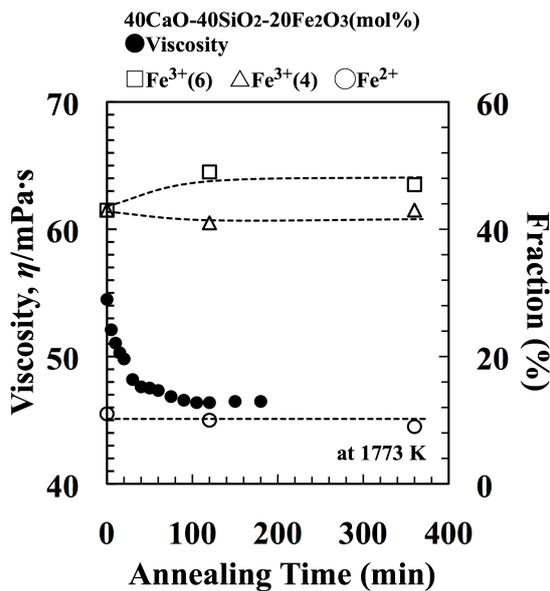


図4 1773Kにおける40CaO-40SiO₂-20Fe₂O₃ (mol%)融体の粘度および鉄イオンの価数、酸素配位数の時間依存性

(3)CF 系融体の粘度の温度依存性

図5にCF融体の粘度の温度依存性を角田ら¹⁾の測定値とともに示す。図より、温度プロファイル(a)~(c)において溶融した後の対数粘度と温度の逆数の関係は、直線で整理することができた。一方で、図より角田らの報告したCF融体の粘度データと比較して、粘度の温度依存性が大きいことが明らかになった。角田らの粘度測定時の温度プロファイルは不明であるが、本研究のように各温度で等温保持した測定ではなく、連続的に降温させながらの測定である可能性が高い。そこで、本研究では、図1(d)に示した温度プロファイルで、CF融体の粘度測定を行った。その結果、粘度測定値は図5に示した通り角田らの報告した値とほぼ一致した。このことは、各温で融体の構造

緩和が終了しない状態で粘度測定を行った場合、各温度で十分に融体の構造を緩和させた場合に比較して粘度の温度依存性が小さくなることを示している。よって、CF系融体の粘度は粘度測定を行う際の温度プロファイルに大きく影響されることになり、CF系融体の粘度測定を行う場合には、対象とするプロセスの温度プロファイルに沿った測定を行うことが望まれる。

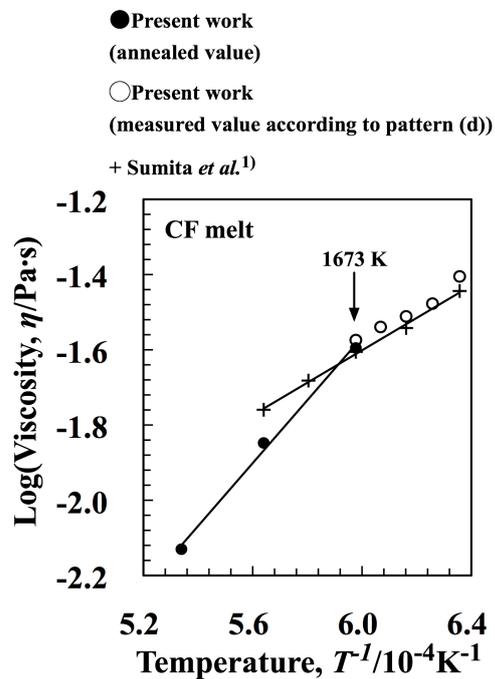


図5 CF融体の粘度の温度依存性

(4)まとめ

CF系融体を一定温度で溶融し、粘度の時間依存性を測定した結果、融体の粘度は時間とともに低下することが明らかになった。40CaO-40SiO₂-20Fe₂O₃(mol%)融体を溶融した場合の粘度と構造の関係から、カルシウムフェライト系融体の溶融時間に伴う粘度低下は、 Fe^{3+} の酸素配位数の変化によるものであることがわかった。従来からカルシウムフェライト系融体の粘度測定値は測定者によって大きくことなることが報告されていたが、粘度測定の際の温度プロファイルの相違が要因の1つであることが本研究により明らかになった。これは、今後カルシウムフェライトのように酸化鉄濃度の高い融体の物性値を議論する上で重要な知見であり、工業的にも学術的にもインパクトは大きいと考えられる。一方で、现阶段では、カルシウムフェライトの構造緩和メカニズム

ムや構造緩和の律速段階については明らかにはできていないため、今後、高温 *In-situ* でカルシウムフェライト系融体の構造変化過程を観測する手法の開発が望まれる。

参考文献

1. S. Sumita, T. Mimori, K. Morinaga and T. Yanagase : *J. Japan Inst. Metals*, 44(1980), 94.
2. S. Machida, K. Nushiro, K. Ichikawa, H. Noda and H. Sakai : *ISIJ Int.*, 45(2005), 513.
3. N. Saito, N. Hori, K. Nakashima and K. Mori : *Metall. Mater. Trans.*, 34B(2003), 509.
4. F.-Z. Ji, D. Sichen and S. Seetharaman: *Metall. Mater. Trans. B*, 28B(1997), 827.
5. K. Nagata and M. Hayashi: *J. Non-Crystalline Solids*, 282(2001), 1.
6. H. Larson and J. Chipman: *J. Metals*, 5(1953), 1089.
7. K. Seki and F. Oeters: *Trans. ISIJ*, 24(1984), 445.
8. 飯田孝道, 喜多善史, 上田満, 森克巳, 中島邦彦: 溶融スラグ・ガラスの粘性, アグネ技術センター, 東京, (2003), 25.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

1) Shinji YOSHIMURA, Keiko KUROSAWA, Sohei SUKENAGA, Noritaka SAITO and Kunihiko NAKASHIMA, “Penetration behavior of calcium ferrite melts into hematite substrate”, *ISIJ International*, Vol.49, pp.687-692., 2009, 査読有り

〔学会発表〕(計2件)

1) 権田義明, 助永壮平, 齊藤敬高, 中島邦彦”, カルシウムフェライト系融体の粘度測定”, 日本鉄鋼協会第156回秋季講演大会, 2008年9月23日

2) 助永壮平, 権田義明, 吉村慎二, 齊藤敬高, 中島邦彦”, カルシウムフェライト系融体の物性値測定”, 資源・素材 2008(仙台), 2008年10月9日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

助永壮平 (Sukenaga Sohei)

九州大学大学院・工学研究院・助教

研究者番号：20432859