

機関番号：82670

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760601

研究課題名 (和文) 鉄鋼の製鉄工程中に生成する多成分カルシウムフェライト相の結晶学的研究

研究課題名 (英文) Crystallographic study of SFCA in the iron ore sinter

研究代表者

紋川 亮 (MONKAWA AKIRA)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・その他の部局等・研究員

研究者番号：10399397

研究成果の概要 (和文)：

近年、鉄鉱石の質が低下に伴い、焼結鉱中の酸化アルミニウム成分が増加し、その影響により焼結鉱の強度及び耐還元粉化性が低下することが問題になっている。焼結鉱の強度は、多成分針状カルシウムフェライト相(SFCA)と他の結晶間の物理化学的強度と密接な関係があると考えられている。そこで、本研究では、物理化学的強度に影響を与えると考えられる SFCA と共存鉱物の結晶方位関係を電子線後方散乱回折(EBSD)法により明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

The quality of iron ore sinter has effects on blast furnace performance. It is well known that the iron ore with higher amount of alumina decreases the strength of sinter. The main phases of the sinter are hematite, magnetite, silica-ferrite of calcium and aluminum (SFCA) and silicates. The strength of sinter is closely related to the boundary structure between SFCA and other minerals. This study adopted EBSD analysis to clarify the crystallographic orientation relationship between constituent minerals (hematite and magnetite) and SFCA.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：結晶学

科研費の分科・細目：金属生産工学

キーワード：カルシウムフェライト、焼結鉱、ヘマタイト、マグネタイト

1. 研究開始当初の背景

近年、世界規模の経済成長により自動車や家電などの需要が急増し、それに伴い鉄鋼不足が続いている。鉄鋼の原料である鉄鉱石は、これまで主に赤鉄鉱(Fe_2O_3 、ヘマタイト)や磁鉄鉱(Fe_3O_4 、マグネタイト)のような良質鉄鉱石が使用されてきた。しかし良質鉄鉱石の産出量が減少してきたため、日本ではアルミナ(Al_2O_3)の含有率の高いアルミナ鉄鉱石の使用量が増えてきている。

製鉄工程の代表的な方法として、酸化鉄を還元して鉄を製造する高炉法(図1)がある。これは焼結鉱、石灰石とコークスを原料にして、溶鉱炉で還元反応により銑鉄を作る方法である。高炉の最上部から焼結鉱とコークスを交互に装入し、その状態をなるべく崩さないように炉内を下降させ、炉下部から熱風を吹き込むことによりコークスから還元ガスを発生させ鉄鉱石を還元して銑鉄を得る。製鉄工程は主に高炉の炉底部分で行われるため、高炉に装入される焼結鉱の強度と通気性の確保は特に重要である。

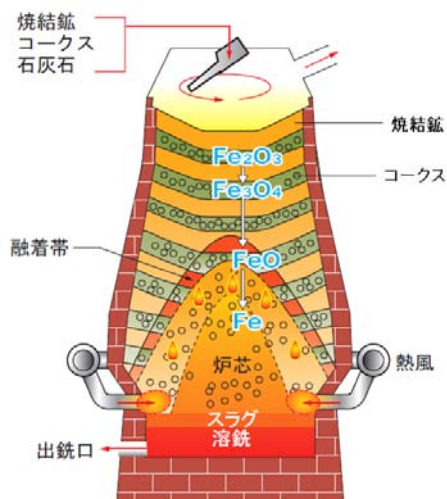


図1 高炉法

図2に代表的な焼結鉱の組織写真とX線CT像を示す。生成する鉱物相は、焼結中の温度、酸素分圧、原料の化学成分によって異なり、原料にシリカ含有量(SiO_2)が多い場合、組織が緻密化し(poreが少なくなりカルシウムフェライト相が増える)焼結鉱強度は増すが被還元性は低下する。一方でシリカ含有量が少ない焼結鉱の主要鉱物はヘマタイトとなるため、被還元性は向上するが強度が劣る。このように、カルシウムフェライト相は焼結鉱の特性を決定する重要な鉱物である。佐々木(1982)は、焼結温度が 1200°C では、シリカ及びアルミナとヘマタイトが反応することで生成した針状カルシウムフェライト相が、ヘマタイトの周囲を取り囲む形で析出していることを報告している。さらに、この焼結

反応は 1300°C を超えるとカルシウムフェライト相が分解して、マグネタイトと柱状カルシウムフェライト相が共存する。高被還元性で還元粉化の少ない焼結鉱の製造のためには、マグネタイトの生成を抑制することとマトリックスを針状カルシウムフェライト組織にすることが重要である。

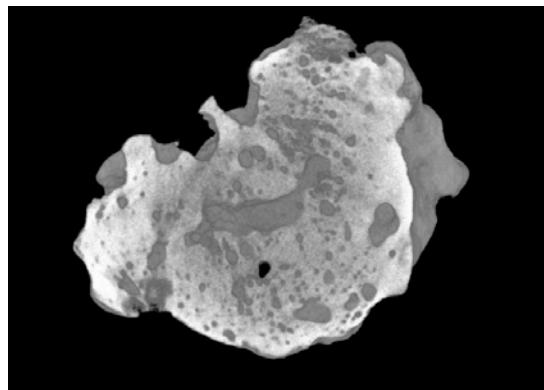
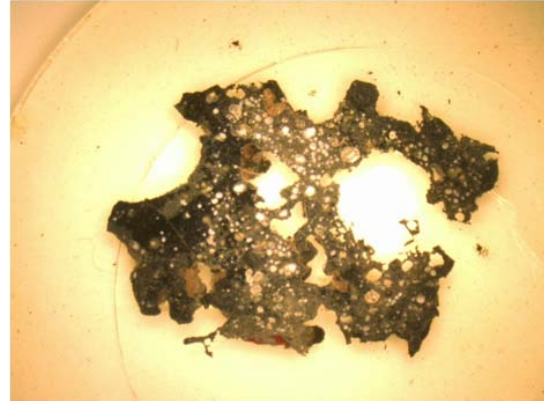


図2 焼結鉱の組織写真(上)、X線CT像(下)

2. 研究の目的

先に述べたマグネタイト生成の抑制と針状カルシウムフェライト組織の形成という特徴を有した焼結鉱を製造するためには、焼結過程の厳密な制御と擬似粒子構造、コークスの賦存状態を理解することが必要である。しかしながら、アルミナ鉄鉱石を多用している場合に、これらの要因が、良質な鉄鉱石の場合と比較して、どのように変化するのかは、よくわかっていない。そこで、本研究は、特に針状カルシウムフェライトの結晶化条件とその結晶学的特徴に注目し、アルミナ鉄鉱石を用いた高被還元性で還元粉化の少ない焼結鉱の製造方法を検討する。具体的には、EBSD法を用いてヘマタイトやマグネタイトとカルシウムフェライト相で構成される多結晶材料の方位パターンを解析し、焼結鉱の強度と被還元性の最適条件を見積もることを目指す。

3. 研究の方法

国内の鉄鋼メーカーから実際に用いられている焼結鉱を提供してもらい、解析に用い

た。焼結鉍を樹脂に包埋し、マイクロカッターを用いて切断し、研磨することにより薄片を作製した。得られた薄片は、最終研磨にコロイダルシリカを用い、EBSD パターンが撮影できるよう平滑化した。

得られた試料は、電子顕微鏡(SEM)観察し、SFCA と共存するヘマタイトとマグネタイトの観察をした。結晶方位解析は、EBSD 法を用いた。EBSD 法は結晶性の試料に SEM 等で電子線を照射した際に、電子線が試料中で反射/回折を受け後方散乱し、菊池パターンと呼ばれる回折像を形成する現象である。菊池パターンは結晶構造によって決まっているので、結晶構造が異なる複数の相で構成されている組織を相別に識別することができる。本研究では、EBSD 測定装置を用いて、SFCA と共存するヘマタイトとマグネタイトの EBSD パターンを解析し、晶帯軸図形マップと結晶構造可視化ソフト VICS-II から、それらの方位関係を明らかにした。

4. 研究成果

4.1 焼結鉍の鉍物組織観察

図 3 に焼結鉍の SEM 写真と電子線マイクロプローブで測定した Ca, Mg, Si の元素マップを示す。これらの観察結果から、焼結鉍は、ヘマタイト、マグネタイト、SFCA、非晶質ケイ酸塩から構成されていることが分かる。Ca, Si の含有量が多い部分は、SFCA であり、Mg 含有量が多い部分は、マグネタイトである。元素マップは、マグネタイトをコアとし、放射状に針状 SFCA が成長していることを示している。以下に、各構成鉍物の結晶学的特徴について述べる。

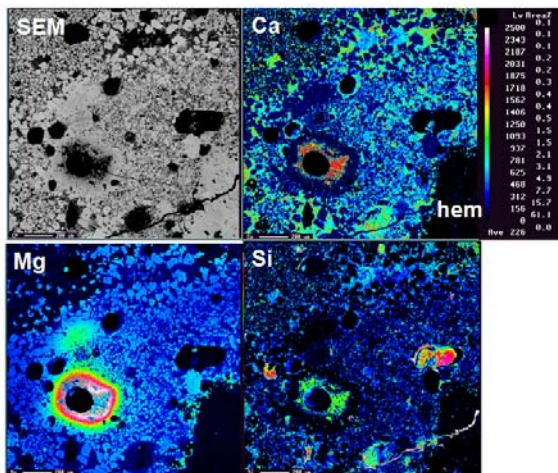


図 3 SEM 写真と Ca, Mg, Si 元素マップ

ヘマタイトは、残存ヘマタイト、骸晶状ヘマタイトの 2 タイプがある。図 4 にそれぞれの SEM 写真を示す。残存ヘマタイトは、原料である鉄鉍石中のヘマタイトが、焼結鉍作製中に溶け残ったものである。骸晶状ヘマタイトは、熔融メルトが冷却する過程で、晶出

したもので、SFCA の分解溶解により生成したと考えられている。特に、骸晶状ヘマタイトは、低温還元粉化の原因といわれている。

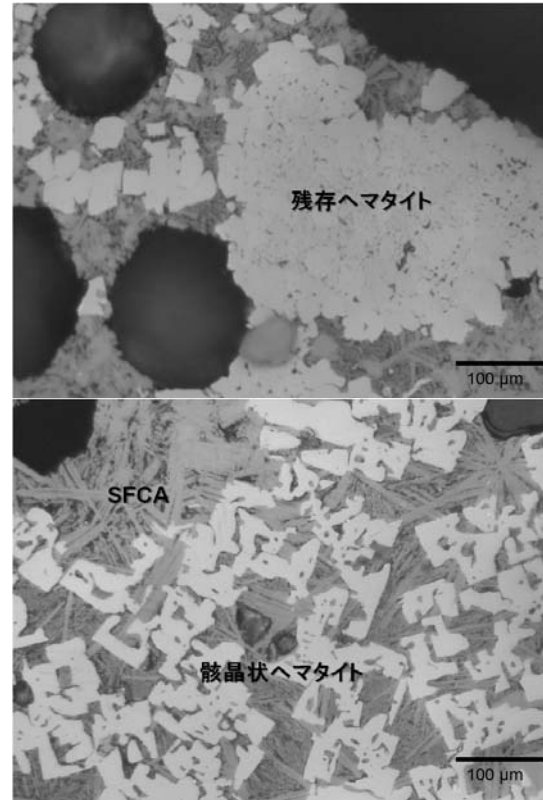


図 4 ヘマタイトの SEM 写真

マグネタイトは、他形状マグネタイトと結晶質マグネタイトの 2 つに分けられる。図 5 にそれぞれの SEM 写真を示す。他形状マグネタイトは、他形状粒状組織であり、境界が明瞭に区別できない。そのリムには、針状に成長する SFCA が観察される。結晶質マグネタイトは巨晶であり、境界が明確に区別できる。また、端部に針状 SFCA は観察されない。これらの特徴から、結晶質マグネタイトは、焼結鉍冷却過程に生じる残存メルトから 2 次的に結晶成長したものと考えられる。

SFCA は、針状 SFCA と柱状 SFCA の 2 つに分けられる。図 6 にそれぞれの SEM 写真を示す。針状 SFCA は、他形状マグネタイトから成長している。これは、焼結鉍中のマグネタイトと Fe-Ca メルトの反応し、急冷過程で晶出したものである。一方、柱状 SFCA は、非晶質ケイ酸塩、骸晶状ヘマタイト、結晶質マグネタイトと共存しており、緩やかな冷却過程で結晶化したと考えられる。

4.2 SFCA とヘマタイト、マグネタイトとの結晶方位関係解析

SFCA は、エニグマタイトグループに属している鉍物であり、組成式は $A_2T_6M_6O_{20}$ で表される。T は 4 面体サイト、M は 8 面体サイトをそれぞれ表している。空間群は、三斜晶形 P-1 であり、格子定数は $a = 9.06610$ 、 $b =$

10.03430、 $c = 10.56700$ 、 $a = 64.0650$ 、 $\beta = 84.2740$ 、 $\gamma = 65.8010$ である。SFCAの結晶学的特長としては、 $M_4T_2O_8$ で表されるスピネルと $Ca_2M_2Si_4O_{12}$ で表される単斜輝石の層状結

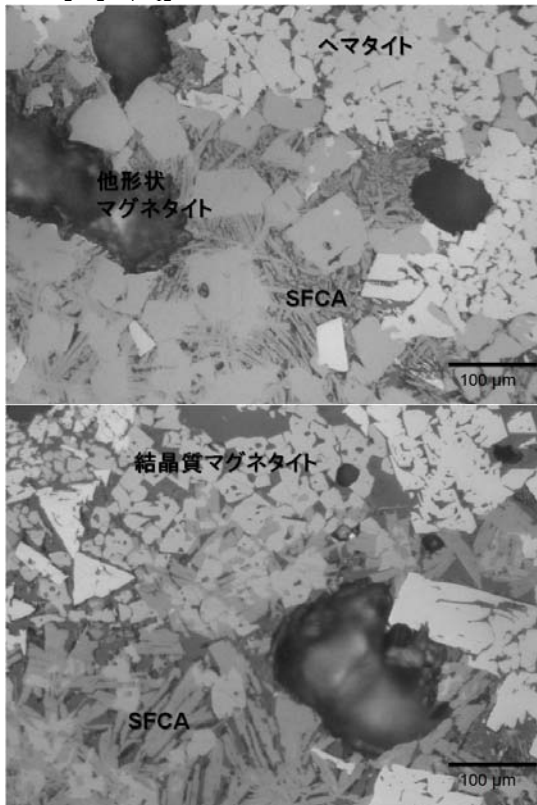


図5 マグネタイトのSEM写真

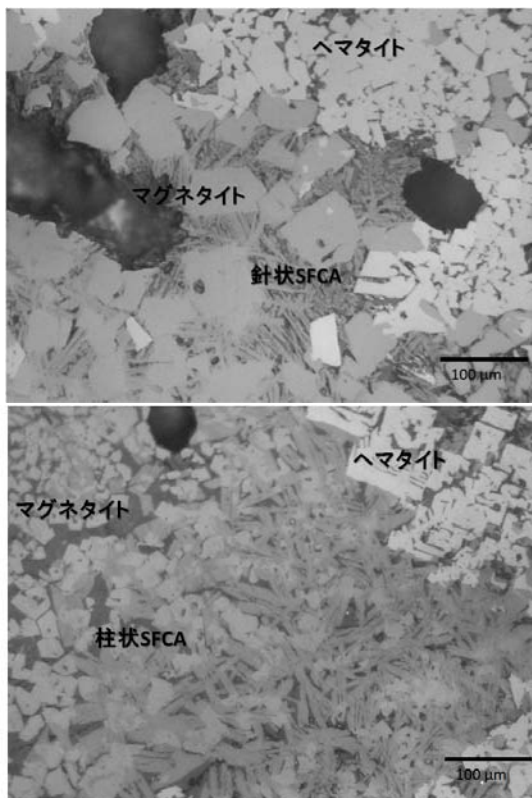


図6 マグネタイトのSEM写真

晶である。図7にSFCAの結晶構造図を示す。本研究では、このような結晶学的特徴を有するSFCAとヘマタイト、マグネタイト間の結晶方位関係を解析した。

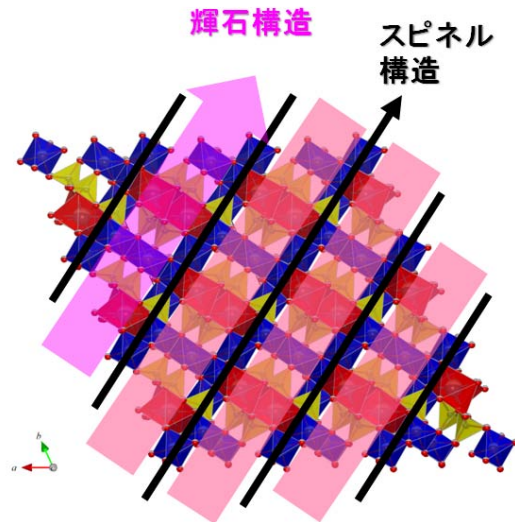


図7 SFCAの結晶構造図

図8にヘマタイトと共存するSFCAのEBSDパターンと晶帯軸図形マップを示す。晶帯軸図形マップは、それぞれの結晶方位を表しており、比較することにより、一致する軸を見つけることができる。SFCAとヘマタイトの晶帯軸図形マップを比較したところ、完全に一致する晶帯軸を見つけることはできなかった。さらに、結晶構造可視化ソフトVICS-IIを用いて両者の配位多面体構造を可視化し、晶帯軸図形マップの結果に基づいて回転させ、両者の方位関係および共有面に関して比較した。図10に結果を示す。比較の結果、晶帯軸図形マップの結果と同様に明確な方位関係を見つけることはできなかった。これらの解析結果から、SFCAとヘマタイトには明確な方位関係がないことが明らかになった。

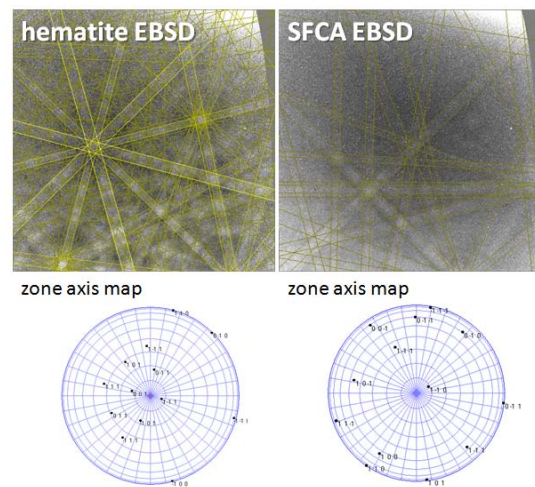


図8 SFCAとヘマタイトのEBSDパターンと晶帯軸図形マップ

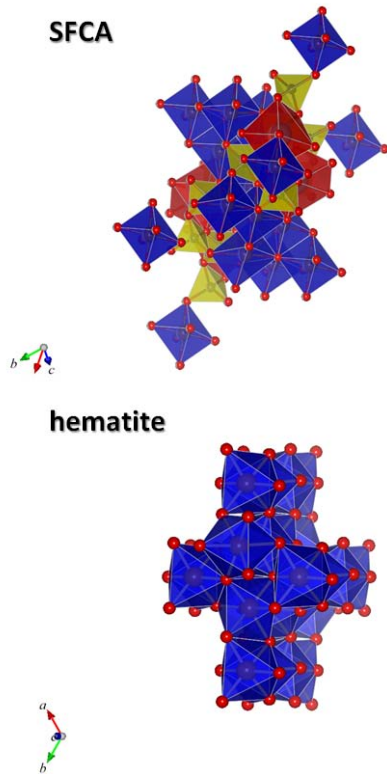


図9 VICS-IIによる方位関係解析

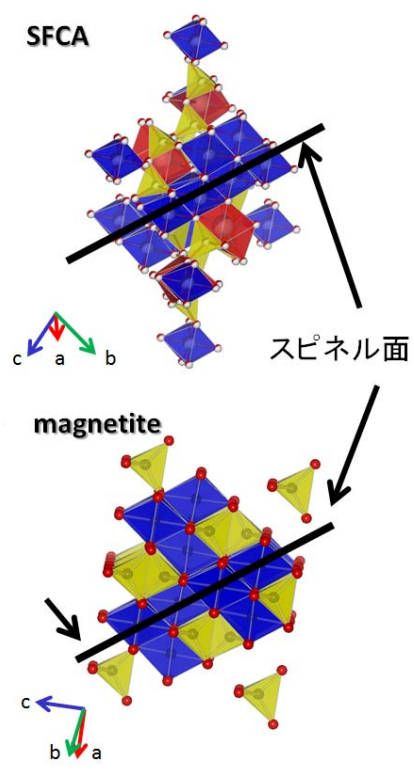


図11 VICS-IIによる方位関係解析

図11にマグネタイトとSFCAのEBSDパターンと晶帯軸図形マップを示す。マグネタイトとSFCAの晶帯軸図形マップを比較したところ、SFCAの(-1 -1 1)とマグネタイト(1 0 1)、SFCAの(-1 -1 0)とマグネタイトの(0 -1 0)が一致し、明確な方位関係が観察された。ヘマタイトの場合と同様に、VICS-IIを用いて、両者の方位関係および共有面に関して比較した。図12にその結果を示す。比較の結果、SFCAのスピネル面とマグネタイトのスピネル面が共有面であることが明らかになった。

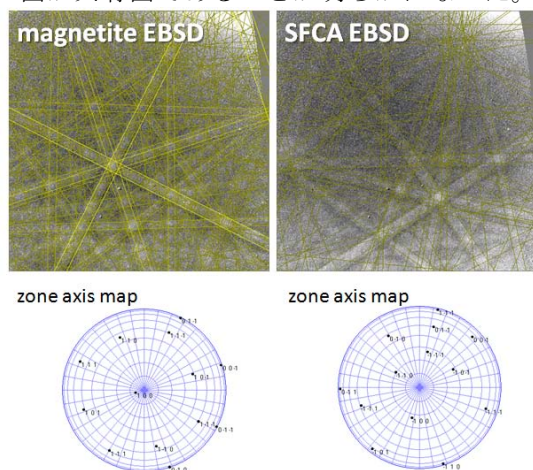


図10 SFCAとマグネタイトのEBSDパターンと晶帯軸図形マップ

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)

[学会発表] (計1件)

発表者名:

紋川 亮、三河内 岳、杉山 和正

発表標題:

Crystallographic Orientation Relationship between SFCA and Hematite.

学会名:

The 20th general meeting of the international mineralogical association.

発表年月日:

2010年8月24日

発表場所:

ハンガリー、ブタペスト

6. 研究組織

(1) 研究代表者

紋川 亮 (MONKAWA AKIRA)

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・その他の部局等・研究員

研究者番号: 10399397