

## EPMA 無作為全面分析に基づいた焼結鉍の組成と組織の解析

## 学位論文内容の要旨

近年、良質鉄鉍石の枯渇と原料コスト低減のため、焼結鉍の原料に品位の低い鉄鉍石を使用せざるを得なくなってきた。それにより、鉄鉍石の脈石中のアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )含有量やリン含有量の増加及びその高結晶水化が問題視されるようになってきている。これまでの研究からは、焼結鉍中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が高くなると高炉操業に様々な悪影響の及ぶことが報告されている。しかし、その因果関係の詳細、特に熔融還元温度域での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の挙動について具体的な機構は不明で、明確な結論を出すには至っていない。

本研究では、焼結鉍の鉍物相分布を定量的に明らかにする手段として、EPMA 無作為全面分析法を適用し、これに基づき、焼結鉍の還元特性及び高温性状と鉍物相組織の対応関係について明らかにした。本論文は全七章で構成されている。

第一章は序論であり、製鉄原料技術研究の歴史について紹介し、本研究の目的を述べた。

第二章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の異なる2種類の焼結鉍を用い、高炉を模擬した条件で昇温還元実験を行い、焼結鉍中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が還元挙動および高温性状に与える影響について検討した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の高い焼結鉍の昇温還元の結果、現行焼結鉍( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度の低い焼結鉍)と比較して、以下の差違が明らかになった。(1)比較的低温から急激な軟化収縮傾向を示す。(2)圧力損失が急上昇し始める温度が低い。また、S値(圧損-時間曲線を積分した値)も大きい。(3)、熔融還元の開始温度が低く、熔融還元の温度幅が広い。

第三章では、高アルミナ鉍石を多配合した焼結鉍に無作為全面分析法を適用し、アルミナ含有量の変化に伴う焼結鉍組織の変化について検討を行った。

焼結鉍の性質(高温性状及び被還元性など)は構成鉍物相の組織と密接な関係があり、焼結鉍の性質を設計制御するにはその組織を明白に把握理解することが重要となる。焼結鉍の鉍物組織観察は焼結鉍の特性評価手段の一つとしてその重要性が認識されているが、実機焼結鉍の組織を簡単に定量化する方法は確立していない。

EPMA で焼結鉍の組織を定量化する場合、時間と経費の節約から注目した組織主体の分析になり、組織全体の客観的な情報が得られにくい場合がある。特に成分量の微量な変化に対応した組織変化などを抽出する場合には、誇張されたりあるいは過小評価したりして実体が見落とされる懸念がある。これを回避する一つの手法として無作為全面分析が用いられた。その結果、(1) 焼結原料中のアルミナ成分の増加に従いカルシウムフェライト量が増加し、酸化鉄、スラグ量が減少する、(2) 高アルミナ焼

結鉱の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は低アルミナ焼結鉱と比べていずれの組織でも高濃度であるが、特に  $40\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 60\%$  のカルシウムフェライト中で高濃度となっている、(3)  $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  の存在組織がそれぞれ異なることから、焼結鉱の熔融凝固組織が形成される際の  $\text{CaO}$  と  $\text{MgO}$  の働きは異なる、などが明らかになった。

第四章では、2種類の低  $\text{SiO}_2$  焼結鉱を用いて、EPMA 全面分析を適用し、その組成解析を行った結果について述べた。近年、エネルギーやスラグを低減するため、低  $\text{SiO}_2$  焼結鉱の使用も進められつつある。低  $\text{SiO}_2$  焼結鉱の使用は、直接的に、スラグ発生量、高炉燃料比の低減及び高 PCI 操業の安定化をもたらす。しかし、焼結原料中の  $\text{SiO}_2$  の低減に伴い、従来と異なる焼結過程が生じ、焼結鉱の組織特性が変化することが考えられるが、低  $\text{SiO}_2$  焼結鉱の組成解析はまだ十分なされていない。本解析の結果、焼結鉱中のシリカ成分の低減に伴い、焼結鉱の鉱物構成は従来と異なり、酸化鉄が増加し、カルシウムフェライトが減少する。しかも、カルシウムフェライト中の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度が高いものが多くの割合を占める、など、焼結鉱性状として好ましい性状が得られることが始めて明らかにされた。

第五章では、焼結鉱の主要鉱物相である多元系カルシウムフェライト (SFCA) 相の組成を解明するため、無作為全面分析法を適用した結果について述べた。

焼結鉱の組織はスラグ、多元系カルシウムフェライト (SFCA) 相と酸化鉄によって構成されるが、特に SFCA 相の特性は焼結鉱全体の性質に大きな影響を与えるため、組成や結晶構造について多くの研究が行われてきた。しかしこれまでの研究は、主に単結晶を対象とした解析であり、SFCA 相の組成、結晶構造、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  は研究者によって異なっており、その詳細はいまだ明確にはなっていない。本解析の結果、焼結鉱中の SFCA 相は特殊な結晶構造を持つ aenigmatite 相であり、擬三元系  $(\text{CaO}+\text{MgO})\text{-SiO}_2\text{-}(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$  プットにおいて、 $\text{C}_4\text{S}_3\text{-C(A,F)}_3$ 、 $\text{CS-C(A,F)}_6$  及び  $\text{S-C(A,F)}_3$  によって囲まれる領域に存在することが明らかとなった。

第六章では、昇温還元過程でスラグが焼結鉱粒子から流出する温度近傍の、 $1300^\circ\text{C}$  で昇温を中断し、還元途中のスラグ生成に及ぼすアルミナの影響について検討した。

前述したように、焼結鉱中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は焼結鉱の組織、還元挙動及び高温性状に大きな影響を与える。焼結鉱組織と焼結鉱の高温性状との関連を解明するためには、高温の還元過程におけるアルミナの成分移動について検討する必要がある。その結果、(1) シェル部のスラグにアルミナ濃度が高く、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  より、 $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  の量が多く、コア部ではスラグ成分が  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  に近い、(2) 流出スラグはカルシウムフェライト由来のものである、(3) 高アルミナ焼結鉱ではカルシウムフェライトの割合が多く、さらにそのアルミナ濃度も高いため、より低温度で多量の低融点融液が生成する、などが明らかとなった。またこれにより、昇温還元過程で高アルミナ焼結鉱の高い圧力損失が説明された。

第7章では本研究の総括を行った。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	石井邦宜
副査	教授	工藤昌行
副査	教授	大貫惣明
副査	教授	成田敏夫
副査	助教授	柏谷悦章

## 学位論文題名

### EPMA 無作為全面分析に基づいた焼結鉍の組成と組織の解析

近年、良質鉄鉍石の枯渇と原料コスト低減のため、焼結鉍原料にアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )濃度の高い鉍石を使うようになってきた。焼結鉍中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が高くなると高炉操業に様々な悪影響のことが報告されているが、なお、その原因は不明である。本研究では焼結鉍の性状を左右する組成と組織を定量的に明らかにする手段として、EPMA 無作為全面分析法を開発した。さらに、これを用いて高温性状と鉍物相組織の対応関係について明らかにした。本論文は全七章で構成されている。

第一章は序論であり、製鉄原料技術研究の歴史について紹介し、本研究の目的を述べた。

第二章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量の異なる2種類の焼結鉍を用い、高炉を模擬した条件で昇温還元実験を行い、高温性状に与える  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の影響について検討した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が高い場合、①比較的低温から急激な軟化収縮を示す、②圧力損失が急上昇し始める温度が低い、③溶融還元の開始温度が低く、溶融還元の温度幅が広い、などのことを明らかにした。そして、これらが炉下部圧力損失や装入物分布の降下不良を通じて炉況不安定を招く原因であることを明らかにした。

第三章では、焼結鉍の組織解析に EPMA 無作為全面分析法を適用した結果について述べた。1試料あたり全面積の10%程度の面積に正方メッシュを敷設し、400以上の点について EPMA 定量分析を行って統計処理を行えば化学分析に相当する分析値がえられることを明らかにした。これに基づき、①焼結鉍組織のスラグ、カルシウムフェライト、酸化鉄の3つの組織は  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  比と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度の一義的關係から判別できる、②CaO は  $\text{SiO}_2$  に比例して増加するが、同じ塩基性成分である MgO は  $\text{SiO}_2$  と反比例の關係にある、③ $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が増加するとカルシウムフェライト量が増加し、酸化鉄とスラグの量が減少する、④ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の50%以上がカルシウムフェライトに濃縮している、などの事実を明らかにした。

第四章では、2種類の低シリカ( $\text{SiO}_2$ )焼結鉍に EPMA 無作為全面分析を適用し組成解析を行った結果について述べた。その結果、焼結鉍中  $\text{SiO}_2$  成分の低減に伴い、①焼結鉍中の酸化鉄が増加し、カルシウムフェライトが減少する、②カルシウムフェライトの  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  濃度が高くなる、など、焼結鉍組織が著しく改善されることを明らかにした。

第五章では、カルシウムフェライトの鉱物相とその組成範囲を解析した結果について述べた。6成分の定量値からなる測定データ群について、まず、MgO 濃度で層別して2群にわけ、高濃度側の一群をさらに SiO<sub>2</sub> 濃度と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度で判別して MgO 含有酸化鉄とスピネルスラグを分離する。MgO 低濃度側の測定値群は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度によって層別してヘマタイト・マグネタイト、カルシウムフェライト、スラグに分別する。こうして全ての測定値を、スラグ相3相、酸化鉄3相、カルシウムフェライトの7相の単相測定値およびそれらの境界部分の測定値の合計 12 種類に自動分別することに成功した。また、こうして得た焼結鉱中のカルシウムフェライトは鉱物学上 aenigmatite 相であることを明らかにした。

第六章では、昇温還元過程で生成流出する溶融スラグの起源を明らかにするため、1300°C 中斷試料を EPMA 無作為全面分析で解析した結果について述べた。試料シェル部はスラグが過半を占め、その組成は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を多く含むメリライト相で融点が低い。一方、コア部はウスタイトが多く、その間隙を埋めるスラグは高融点のダイカルシウムシリケートであった。以上より、流出スラグは Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が高いカルシウムフェライト由来のものであり、高アルミナ焼結鉱ではカルシウムフェライトの割合が多く、且つ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度も高いため、より低温度で多量のスラグ融液が生成する、ことを明らかにした。

第7章では本研究の総括を行った。

これを要するに、著者は、複雑物質の組織と組成を解析する手段として EPMA 無作為全面分析法に基づく新手法を開発し、鉄焼結鉱に適用して組成解析に成功したものであり、材料プロセス工学の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。