



## 私の論文

／ 今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

# 焼結反応での連続冷却変態図 (CCT diagram) という考え方と放射光による不均一反応のその場 (*in situ*) 観察

The New Concept of “CCT Diagram for Sintering” and *in situ* Observation of Heterogeneous Reactions

木村正雄  
Masao Kimura

高エネルギー加速器研究機構・  
物質構造科学研究所  
教授

## 1 はじめに

本稿では第25回澤村論文賞に選んで頂いた拙著「“Continuous cooling transformation (CCT)” concept for iron ore sintering using *in situ* quick X-ray diffraction and confocal laser microscope」<sup>1)</sup>について背景等を紹介したい。同受賞論文に関して、新企画として始まった「私の論文」の執筆依頼を会報委員会より受け、新たな企画立案の大変さと重要性を常々感じている身としては、即引き受けてしまった。しかしいざ書き始めてしてみると意外(?)に大変で、詳細に書き出すとreview記事になってしまいそうなところを抑えて、会報委員会からの依頼である「受賞論文の研究のきっかけ(モチベーション)、読みどころ、行間を埋める解説、裏話などの紹介」になるよう心がけて紹介してみたい。

観察を行うと共に、明らかになった現象を“焼結反応での連続冷却変態図 (CCT diagram)”という考え方で理解することを提案させて頂いた。

私事で恐縮であるが、当時私は企業内において“解析・計測の技術を高度化しプロセスや材料の開発に資する”ことをミッションとした部署に属していた。自分が専門とするX線や放射光を用いた観察技術を活用して焼結反応のメカニズム解明を行うにはどのような切り口で攻めれば、プロセスの理解に役立ち、かつ学問的にも面白い取組ができるかと関係者と議論しながら検討を進めた。その結果、「高温での酸化物融体を含む不均一系反応の観察技術の開発研究」と、それを用いた「焼結反応の理解を深めるための研究」、の2つの側面で行うことを決め、研究に着手した。そこでこれら2つの側面から論文の背景と今後の展開について述べたい。

## 2 当該論文の概要

当該論文は、放射光でのX線回折とレーザー顕微鏡を用いて、実プロセスに近い環境で進行する焼結反応を実時間(リアルタイム)で明らかにすることを目的として取り組んだ研究をまとめたものである。焼結反応の進行を明らかにする情報として、(a) 結晶構造、および、(b) 微細組織、に着目し、これら両方の変化をその場 (*in situ*) 観察する手法を開発し

## 3 焼結反応の理解を深めるという視点からの意味と今後の展開

焼結鉄製造プロセスでは、鉄鉱石、石灰石フラックスおよびコークス粉を混合・造粒して得られる擬似粒子をコークス粉の燃焼反応により加熱し、コークス粉の周辺(およそ $10^2\text{m}$ の領域)の領域を1450-1600K (CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の共晶温度: 1478Kよりも高温)の温度に数分間保持して焼結鉄を得てい

### \* [今回の対象論文]

木村正雄, 村尾玲子: “Continuous Cooling Transformation (CCT)” Concept for Iron Ore Sintering Using In Situ Quick X-ray Diffraction and Confocal Laser Microscope」ISIJ International, Vol.53 (2013), No.12, pp.2047-2055 (第25回澤村論文賞受賞)

る。そのプロセス中で重要となる液相焼結反応とは、融液の生成と構成物質の相互拡散、それに続く液相焼結によって鉄鉱石粒子同士の結合が進行するものである。Fig.1は、総説文献<sup>2,6)</sup>を基に作成した液相焼結反応のモデル図<sup>1)</sup>である。こうした焼結反応の結果得られた焼結鉱の基本組織は、鉄鉱石粒子、その表層部分が反応して形成された融着層、気孔から構成されている。

こうした焼結反応の特徴を考慮して反応生成物の焼結鉱の特性を決める主な因子を整理した例を Table1 に示す。因子Aの平衡状態での熱的安定相については、純物質の合成による研究や平衡状態図計算により情報を得る事ができる。また、因子Cについては、実際に種々の原料や条件にて作製した擬似粒子を用いて焼結鉱を作製することができ多くの研究がなされている。この2つの因子を結びつけてプロセス設計に効率的に反映していくには、平衡状態からのずれ (因子B) が重要である。

そこで、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaCO}_3$  の粉末を異なる比率で混合することにより、擬似粒子の表層の附着層を模擬し、異なる昇降温速度で加熱した際の組織と変化を動的かつその場観察した。その結果、冷却速度が生成する組織や相構成に大きく影響することが判明した。酸化物融液からの降温中、冷却速度が小さい場合 ( $-8.3 \times 10^{-1} \text{ K/s}$ ) には、結晶の異方性を反映した凝固析出が進行する。一方、冷却速度が大きい場合 ( $-3.3 \text{ K/s}$ ) には、凝固析出や相変態の開始温度が平衡状態のそれよりも低くなる現象 (過冷却) が確認され、変態前後の自由エネルギーの差が小さい程、過冷却の度合は大きくなることが定量的に明らかになった。

こうした情報を整理してプロセス設計に展開するために、“焼結反応での連続冷却変態図 (CCT diagram)” という考え方で理解することを提案した。鋼の CCT diagram と同様に、焼結反応でも CCT diagram を用いることにより、冷却過程で生じる凝固析出や相変態の挙動を定量的に理解でき、最終

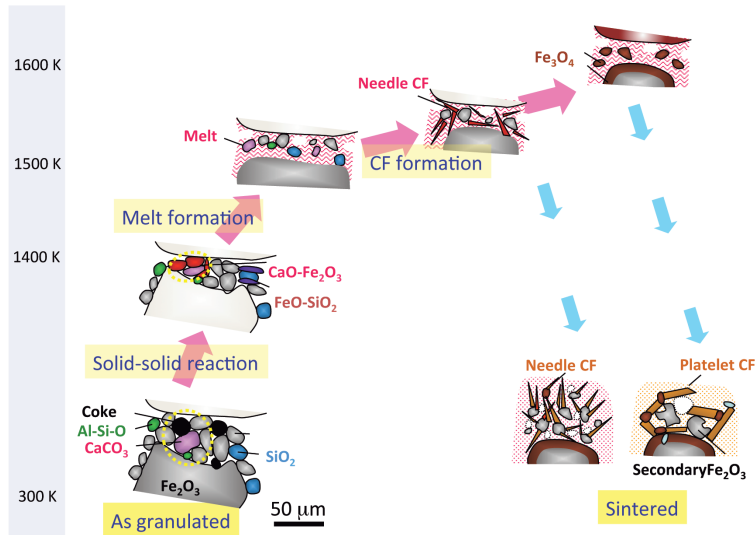


Fig.1 Schematic diagram of the sintering reaction on heating and cooling<sup>1)</sup>.

Table1 Determining factors in iron-ore sintering reaction

| Factors as the homogeneous system                                       |                                                                                                                                          | Factors as pseudo-particles                                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [A: thermal equilibrium]<br>・ chemical compositions<br>・ gas atmosphere | [B: deviation from equilibrium]<br>・ heterogeneity in chemical compositions by diffusion<br>・ rapid increase and decrease in temperature | [C-1: structure of each pseudo-particle]<br>・ grain size, morphology, and chemical composition of components: core and attached grains<br>・ morphology of core and attached grains |
|                                                                         |                                                                                                                                          | [C-2: pseudo-particle aggregate]<br>・ morphology and size-distribution of pseudo-particles<br>・ features in adhesion of pseudo-particles                                           |
|                                                                         |                                                                                                                                          | [C-3: heating and cooling patterns]<br>・ burning behavior of cokes<br>・ flow of gas and heat                                                                                       |

生成物である焼結鉍の相構成や組織を制御する指針を得る事が期待できる。本論文では単純な $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ の擬二元系での実験であったが、 $\text{SiO}_2$ や $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加した多成分系での実験を行うことにより、実プロセスの課題である原料成分の影響を定量的に理解する一助になると考える。また、本論文では粒径が数 $\mu\text{m}$ 以下の微細な均一粒子を用いたが、粒径分布がある粒子、大きな粒子、形態がいびつな粒子、等を用いた実験を行うことにより、粒子形状の影響 (例えば、拡散の度合い) が考慮された CCT diagram を得ることができる。大きな粒子を用いて急速に昇降温させた場合には、たとえ液相が生成したとしても試料中の化学組成にムラ (不均一) が残存する可能性があり、生成される焼結鉍の組織への影響を検討する基本情報のひとつとなる。

組成やガス雰囲気での焼結反応の CCT diagram が様々なデータベースが揃ってくれば、計算科学と組み合わせることにより、大きなサイズの焼結鉍プロセスのモデル設計への展開も可能と考える。例えば、ある擬似粒子を初期モデルとして入力し、コークスの燃焼パターンから局所の昇降温のパターンを計算し、CCT diagram から形成される構成相を予測すれば、造粒物の不均一性を考慮して焼結鉍の組織や構成相をシミュレーションすることができる (Fig.2)。

## 4 不均一系反応の観察技術という視点からの意味と今後の展開

本論文では数行の記載であるが実際には様々な試行錯誤の末の結果である——実験屋ならだれもが経験することである。高温での酸化物融体を含む不均一系反応の観察を行う方法として、本論文では、レーザー顕微鏡と迅速X線回折法 (Q-XRD) を用いたが、様々な苦勞があった。その一つが試

料の保持即ちサンプルホルダーの工夫である。試料とサンプルホルダーの反応を最小限にすること (反応があると組成が変化する)、酸化物融体とホルダーが適度な濡れ性であること (融体表面が平らで無いと観察が困難になる)、が要求される。様々な酸化物や金属を材料として、様々な形状のサンプルホルダーを試作した。その結果、白金製の特殊な箱形ホルダーに落ち着いた。

高温反応でのX線回折の測定を行う際に課題となるのが、結晶粒が優先配向することである。特に、酸化物融体からの固相析出の際には優先配向が顕著になる。もちろんこれは本質的な現象であるが、Debye ring が不連続となるため、0次元の scintillation detector や、直線もしくは湾曲型の1次元検出器では回折スポットを見逃してしまう可能性が大きくなる。そこで本論文では二次元検出器を用いた光学系で測定を実施した。論文に記したようにその効果は絶大であり、不連続の Debye ring を短時間で測定でき、結晶構造の変化を実プロセスに近い条件で動的に観察することができた。

上述したように焼結反応の本質は空間的に不均一な状況で反応が進行すること (Fig.1) である。本論文では、空間的不均一をレーザー顕微鏡での組織観察で、平均的な構造を迅速X線回折法 (Q-XRD) で行い、両者を組み合わせて焼結反応を明らかにした。空間的に不均一な状況で反応が進行する例は、焼結反応以外にも、材料の劣化や腐食、電池での電気化学反応、触媒の劣化反応、等非常に多い。空間的に不均一な状況で反応が進行するこうした様々な反応を観察することのニーズは大きく、それに対応する様々な解析技術が開発されている。特に、材料の結晶構造や化学状態の不均一性を二次元でできれば三次元でマッピングする手法が放射光や電子顕微鏡を用いて展開されている。その一つとして著者らが現在取り組んでいる試みを紹介したい。

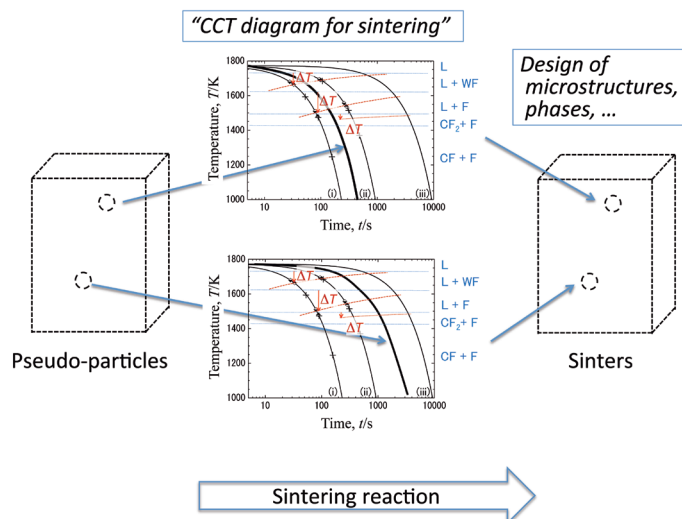


Fig.2 Simulation of microstructures of sinters using "the CCT diagram for sintering".

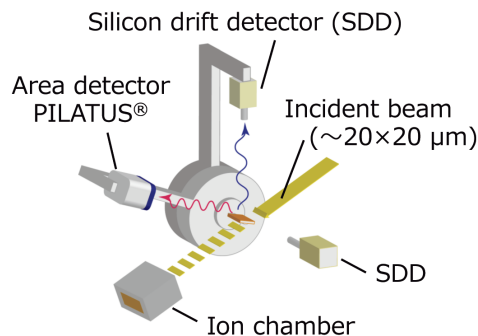


Fig.3 Outline of the system at BL-15A1, PF, KEK<sup>8)</sup>. Simultaneous measurements of XRD, XAFS and XF are available.

放射光からの微小ビーム (約30 μm) を試料に照射し、そこからのX線回折と蛍光を同時に測定するシステムを高エネ研の放射光施設Photon factoryのBL-15A1に構築した (Fig.3)。試料をスキャンさせて測定を行うことにより、cmオーダの大きな試料について、結晶構造と化学構造の変化の二次元マッピングを行うことができる。還元途中の焼結鉄の測定例をFig.4に示す。焼結鉄の還元が試料全体に均一・同時ではなく不均一に進行することが明瞭に観察できている<sup>7)</sup>。局部的に還元が進行すると、体積変化により応力が高まり亀裂が発生するが確認されており、焼結鉄の還元粉化挙動の解明につなげたいと考えている。

この手法は試料表面の二次元マッピングであったが、現在これを三次元に拡張した手法 (X線顕微鏡: XAFS-CT) の研究にも取り組んでいる。X線顕微鏡による材料研究は世界的に様々な研究が取り組まれており<sup>8)</sup>、電池や触媒等のエネルギー関連、環境関連、生体関連、等の分野で特に盛んである。我々もX線顕微鏡を用いた構造材料の研究を、国プロSIP・革新的構造材料に参画して進めている<sup>9)</sup>。2016年度には高エネ研の放射光施設 PF-ARのAR-NW2Aに専用のX線顕微鏡を設置予定であり、50nm以下の分解能で化学状態を三次元マッピングすることを目指している。

## 5 おわりに

「高温での酸化物融体を含む不均一系反応の観察技術の開発研究」と、それを用いた「焼結反応の理解を深めるための研究」、の二側面から、当該論文の背景について紹介させて頂いた。本研究を通じて、焼結プロセスの奥深さと面白さを再認識することができた。最新の計測手法を用いて研究に取り組んだが、本質的なことは諸先輩方が既に研究しプロセスとして実現されている大きな知恵の蓄積の範囲内のことばかりであった。

今後は、三次元での化学状態のマッピングと、得られた

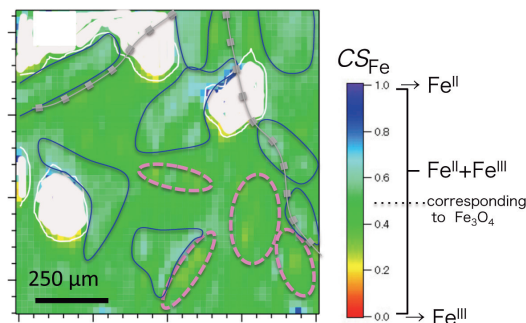


Fig.4 Chemical state mapping of Fe, where the  $CS_{Fe}$  value is shown by a color-scale<sup>8)</sup>. Gray lines with dots show the position of cracks observed by X-CT.

(ビッグ) データの応用数学的解釈を進めていき、そうした知恵の蓄積に小さな積み重ねをできることを夢見て研究を続けて行きたい。

当該論文は共著者の村尾玲子博士と一緒に進めた研究をまとめたものです。当該論文の研究を進めるにあたり新日鐵住金 (株) の多くの方々にご協力を頂いたことを改めて感謝申し上げます。特に、岡崎潤博士、藤岡裕二博士、齋藤公児博士、林俊一博士、には、製鉄プロセスのイロハから本研究の遂行・議論にいたるまで多大なご指導とご支援を頂いたこと感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) M.Kimura and R.Murao : ISIJ Int., 53 (2013), 2047.
- 2) T.Mukherjee and J.A.Whiteman : Ironmaking and Steelmaking, 12 (1985), 151.
- 3) 肥田行博, 岡崎潤, 伊藤薫, 佐々木稔 : 鉄と鋼, 73 (1987), 1893.
- 4) G.O.Egundebi and J.A.Whiteman : Ironmaking and Steelmaking, 16 (1989), 379.
- 5) 稲角忠弘 : 叢書 鉄鋼技術の流れ 第二シリーズ 1 焼結鉄 - 資源少国日本の挑戦の記録 -, 6.3章, 日本鉄鋼協会, (2000)
- 6) S.-J.L.Kang : SINTERING Densification, Grain Growth & Microstructure, Elsevier, Oxford, (2005)
- 7) M.Kimura, R.Murao, N.Ohta, K.Noami, Y.Uemura, Y.Niwa, K.Kimijima and Y.Takeichi : J Phys. Conf. Ser. in print, (2016)
- 8) For example, <http://www.xrm2014.com/>
- 9) <http://pfxfafs.kek.jp/mc-group/research/sip>

(2016年4月14日受付)