



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

焼結鉱中に含まれる多成分カルシウムフェライトの還元挙動の高温その場観察とその結晶学的考察*

In situ Observation of Reduction Behavior of Multicomponent Calcium Ferrites Including in Iron Ore Sinter and Its Crystallographic Consideration

村尾玲子 日本製鉄(株)
先端技術研究所
室長
Reiko Murao

1 はじめに

本記事で紹介する論文「XRDおよびXAFSによる多成分カルシウムフェライトの還元挙動のその場観察」¹⁾で着目している多成分カルシウムフェライトとは、高炉原料である焼結鉱に含まれるCa, Fe, Al, Siなどの複合酸化物である。焼結鉱の基本組織は、鉄鉱石粒子、融着層、空孔、亀裂から構成されている²⁾。融着層は融液から析出した擬二元系カルシウムフェライト(CaO-Fe₂O₃)、多成分カルシウムフェライト(silico-ferrites of calcium and aluminum: SFCA)、CaO-SiO₂系ガラス(スラグ成分)およびこれらの固溶体などの複数相が含まれている。最終生成物である焼結鉱の微細組織は、焼結プロセスにおける加熱および冷却過程での様々な反応、およびそれに伴う相生成に強く影響される^{3,4)}。融着層である多成分カルシウムフェライトは複数の結晶構造があり、焼結鉱中の固相の約3割を占めることから⁵⁾、これらの種類や量、微細組織が焼結鉱特性(強度、被還元性、還元粉化など)に大きく寄与すると考えられる。詳細は後述するが、多成分カルシウムフェライトの結晶構造が明らかになったのは比較的最近(1989年以降)である。Fe₂O₃-FeO-CaO系のカルシウムフェライトは酸素分圧に対する平衡状態が良く調べられているが、Al, Siを含む多成分カルシウムフェライトは擬二元系とは結晶構造の特徴が大きく異なるため高温物性が異なると考えられてきたが、その詳細はよくわかっていなかった。

そこで筆者らの研究グループは、専門とするX線・放射光を用いた様々な構造解析法を活用して、高温でのその場観察

技術を開発し、非平衡不均一な反応である製鉄プロセスの素反応の解明に取り組むこととした。これまでに焼結素反応解析の一環としてカルシウムフェライトの生成過程および還元反応の解析を行ってきた。カルシウムフェライトの生成過程の解析では、Fe₂O₃-CaO融液からのカルシウムフェライト晶出過程を高温X線回折(XRD)、高温レーザー顕微鏡で観察し、連続冷却変態曲線(CCT)図の作成を行った⁶⁾。この手法を多成分系に展開したいと考えたが、基準となる平衡状態の熱力学計算に必要な多成分カルシウムフェライトの熱力学モデルがなかったため、結晶構造上の特徴を考慮したモデルの作成を行った⁷⁾。

焼結鉱の被還元性は被還元性試験(JIS-RI)(JIS M8713:2017)で評価されるのが一般的である。この評価法はN₂-30vol% CO雰囲気、900℃で180分間等温還元するバルク体の評価方法であり、各相単相のintrinsicな(トポロジーや周辺組織の影響を含まない物質固有の化学反応による)還元速度だけでなく、焼結鉱組織内の気孔や各相の形状・分布が形成するミクロ組織の寄与を含む。一方で、焼結鉱中に含まれる各相のintrinsicな還元挙動も解明する必要がある。我々の研究グループはまず初めに、線吸収分光法(XAS)を用いFe₂O₃と擬二元系のCaFe₂O₄の還元反応解析を行った⁸⁾。本研究¹⁾ではさらに、多成分カルシウムフェライトの結晶構造と組成が還元挙動に及ぼす影響を明らかにするため、900℃におけるAl₂O₃の固溶量の異なる種々の多成分カルシウムフェライト相の高温還元挙動の*in situ*観察を行い、還元過程の解析を行った。特にアプローチ法として特徴的なのは、相補的な手

* [今回の対象論文]

村尾玲子(日本製鉄), 木村正雄:「XRDおよびXAFSによる多成分カルシウムフェライトの還元挙動のその場観察」, 鉄と鋼, Vol.107 (2021), No.6, pp.517-526 (2023年俵論文賞表彰)

法を用いて総合的な反応理解を目指した点である。中間生成物は高温X線回折 (XRD) 測定により同定し、FeおよびCaの価数・配位数の高温還元反応中の変化をXAS法の代表的手法であるXAFS (X-ray absorption fine structure) 法をその場観察に応用した *in situ* XAFS により観察することにより、結晶構造と元素の化学状態の両方から反応速度を求めた。さらに、高温XRD, XAFSに加えて、僅かな反応の開始・終了を判別可能な熱分析の結果を総合して、反応過程の考察を行った。

2 多成分カルシウムフェライトの結晶構造

焼結鉱に含まれる代表的な多成分カルシウムフェライトとして、SiO₂, Al₂O₃を含むSFCA相やSFCA-I相が知られ

ている。SFCA, SFCA-IはAenigmatite (エニグマタイト) グループの鉱物相と関連のある構造を取り、M_{14+6n}O_{20+8n} (n=0, 1) とそれぞれ表せる。SFCA相はA₂M₆T₆O₂₀, SFCA-I相はA₃BM₈T₈O₂₈ (A=Ca²⁺; B=Ca²⁺; Fe²⁺, M (八面体席)=Fe³⁺; T (四面体席)=Fe³⁺, Al³⁺, Si⁴⁺) である。これらの相の結晶構造はFig.1⁷⁾に示すように、スピネル (S) とパイロキシン (P) の積層構造からなり、その周期がSFCAの場合は-S-P-S-P-で、SFCA-I相は-S-S-P-S-S-Pである。これらの相は連続固溶体で、電価バランスを保つために2 (Fe³⁺, Al³⁺) = (Ca²⁺, Fe²⁺) + Si⁴⁺の置換メカニズムが成り立っており、幅広い固溶領域を持つことが知られている。さらに積層構造が-S-S-P-S-P-のSFCA-II相 (n=0.5) や-S-S-S-P-のSFCA-III (M_{14+6n}O_{20+8n} (n=2)) の存在が単結晶構造解析により報告されている^{5,6)}。Table1に単結晶構造解析により結晶構造が

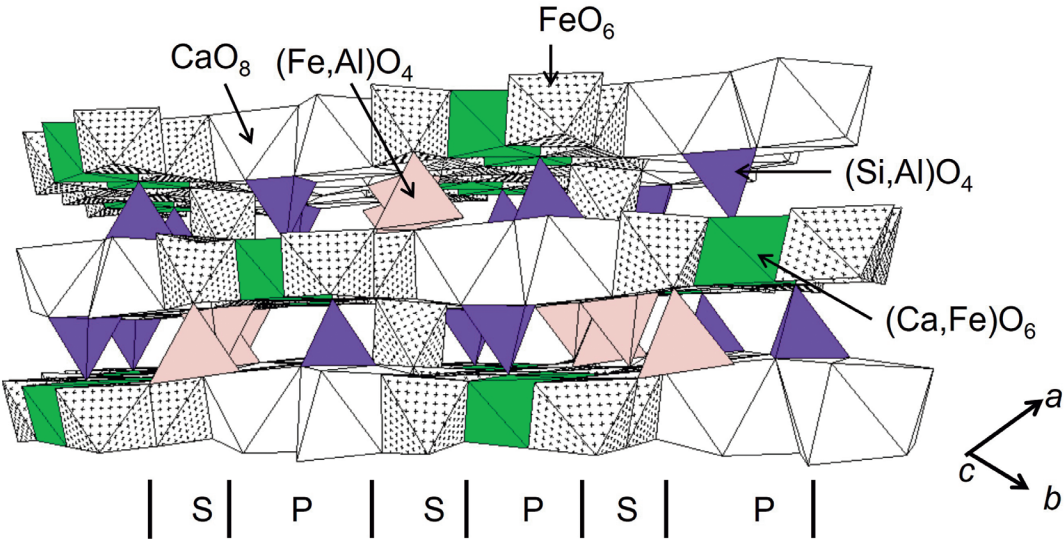


Fig.1 Crystal structure of SFCA, indicating layered structure of spinel (S) and pyroxene (P) modules⁴⁾. (Online version in color.)

Table1 Reported crystal structure type of SFCA series.

Phase	N	Formula	Crystal system	Module	References
SFCA	0	Ca ₂ (Ca,Fe,Al) ₆ (Fe,Al,Si) ₆ O ₂₀	triclinic	SP	Hamilton <i>et al.</i> , (1989) ¹⁰⁾
SFCAM	0	Ca ₂ (Ca,Fe,Al,Mg) ₆ (Fe,Al,Si) ₆ O ₂₀	triclinic	SP	Sugiyama <i>et al.</i> , (2005) ¹¹⁾
SFCA-II	(0.5)	Ca _{5.1} Al _{9.3} Fe ³⁺ _{18.7} Fe ²⁺ _{0.9} O ₄₈	triclinic	SPSSP	W.G.Mumme, (2003) ¹²⁾
SFCA-I	1	(Ca,Fe) ₄ (Fe,Al) ₁₆ O ₂₈	triclinic	SSP	W.G.Mumme <i>et al.</i> , (1998) ¹³⁾
SFCA-III	2	Ca _{2.99} Mg _{2.67} Fe ³⁺ _{14.58} Fe ²⁺ _{0.77}	monoclinic	SSSP	V. Kahlenberg <i>et al.</i> , (2019) ¹⁴⁾
		Al _{4.56} Si _{0.43} O ₃₆	triclinic		

Table2 Analytical methods for high-temperature reduction.

	Time resolution	Accuracy	Analysis items	Specification
EXAFS (quick-XAFS)	20~50sec	~5%	Local structure of specific elements Valence state, coordination environments	◎Amorphous ×Mixtures
XRD	<30sec	~2%	Crystal structure	×Amorphous ◎Mixtures
TG-DTA	1sec	~0.1%	Oxide desorption Reaction temperature	

解明されている相の一覧を示す。本研究開始当初はSFCA-Ⅲの構造は報告されておらず解析対象にしていなかったが、焼結鉍に含まれている可能性がある。SFCAの結晶構造、結晶形態、生成過程についての詳細はNicolらにより詳しくレビューされている⁹⁾。

3 高温その場観察技術

X線回折法 (XRD)、X線吸収分光法 (XAS) を始めとするX線を用いた構造解析手法は、試料の状態によらず構造情報を得ることが可能なため、固-液-気相反応で進行する製鉄工程の高温反応過程の解析に適している。

Table2に示すように、XAS法では結晶、非晶質を問わず特定元素周囲の価数、配位数を解析可能であり、結晶性が悪い場合のキャラクタリゼーションや速度論的な議論はXAFSスペクトルの解析が有効である。X線を分光するための二結晶分光器を連続的に角度掃引してエネルギーをスキャンを行うQuick-XAFS法¹⁵⁾は1つのスペクトルを数十秒オーダーのサイクルで得ることが可能で、金属鉄まで完全に還元するのに数十分要する多成分カルシウムフェライトの還元反応の解析に適している。本研究ではQuick-XAFS法と、試料を加熱還元するためのフローガスタイプの反応セル¹⁶⁾を組み合わせで測定を行った。このフローガスセルは触媒の酸化還元反応を解析するために開発されたもので、試料粉末をBNと混合して圧粉整形したペレットに反応ガスを流しながら900℃まで加熱し、X線を透過することができる。還元反応の生成物は混合物である。混合物のXAFSスペクトルは含まれる相のスペクトルの重ね合わせであり、吸光度は含まれる相のモル濃度と吸光度の積の総和になる。複数成分の重ね合わせとなるXAFSスペクトルから個々の成分のスペクトルを抽出し構造解析を行うことは難しい。一方、XRDは結晶相であれば、混合物中の複数相の同定ができる。

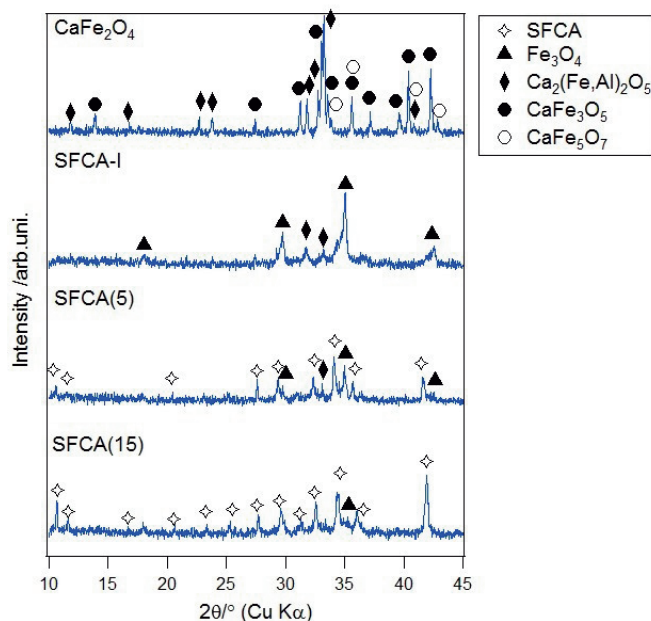


Fig.2 *In situ* XRD patterns of CaFe_2O_4 , SFCA-I, SFCA (5) and SFCA (15) at 900 °C, reduced for three minutes. (Online version in color.)

カルシウムフェライトの還元過程で生成する中間生成物は高温XRDによるその場観察で相同定した。XRD測定は、一次元半導体検出器を用い耐蝕赤外加熱炉で高温還元しながら行った。一次元半導体検出器は、従来のシンチレーションカウンターと比較すると、感度が2桁高く、短時間で回折パターンを得ることが出来る。本研究では40°/minの掃引速度で2θ/θスキャンによりXRD測定を行った。

Fig.2¹⁾は CaFe_2O_4 , SFCA-I, SFCA (5), SFCA (15)の900℃、 N_2 -1% H_2 雰囲気での還元開始3分後のXRDパターンである。 CaFe_2O_4 の還元過程での中間生成相は CaFe_3O_5 , CaFe_5O_7 , および $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ と同定できた。SFCA-I相の還元過程では、中間生成物として Fe_3O_4 , $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_5$ が確認でき、 Fe_3O_4

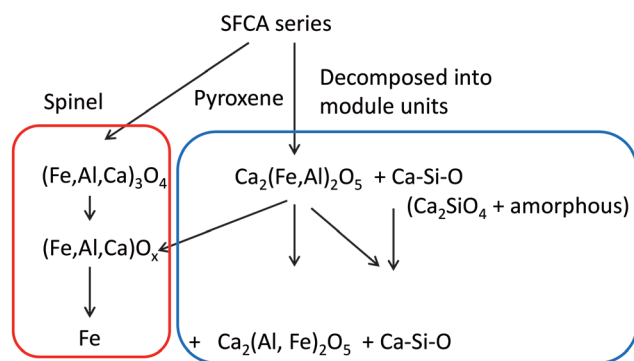


Fig.3 Schematic illustration of reduction route of SFCA. (Online version in color.)

は FeOx を経て金属鉄まで還元した。還元開始後3分で、 Al_2O_3 を5 mass%固溶するSFCA (5) の回折線はほぼ消失し、 Fe_3O_4 、 FeO 、 $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$ の回折線が観測された。一方、 Al_2O_3 を15 mass%含むSFCA (15) は出発のSFCA構造由来の回折ピークが多く残り、SFCA (5) と比較し、難還元であることが見て取れる。

このように、*in situ* XAFS、高温XRDさらに熱分析を組み合わせることで高炉内反応における還元過程の詳細な定性・定量解析を行うことに成功した。

4 結晶学的な視点からの考察

杉山らは、SFCA-I相およびSFCA相を酸素分圧 $1 \times 10^{-9.1} \text{ Pa}$ で48時間還元した結果、生成物がそれぞれ $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 、および $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ であったことを報告し、結晶構造の特徴と調和的であると述べているが¹⁷⁾、これは平衡状態での知見であり、反応初期にどのような構造変化が起きているかは動的に観察して確認する必要があった。本研究の高温XRDで還元開始後3分に Fe_3O_4 が観測されたことから、SFCA-IおよびSFCA相の還元反応は、Fig.3¹⁾の模式図に示すように各相の結晶構造中のSpinel-Pyroxene積層構造の分解反応から始まり、続いてSpinel中のFeが速やかに金属鉄まで還元されると考察された。また、Siを含まないSFCA-I相の場合は $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$ が生成し緩やかに還元し、Siを含むSFCA相の場合は難還元の $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$ と Ca-Si-O に分離することを明らかにした。

このように、SFCA相のような複雑な結晶構造の複合酸化物の場合、還元挙動解析では結晶構造上の特徴も考慮して考察することにより、その素反応の理解が容易になる。

5 今後の展望

本研究では、多成分カルシウムフェライト粉末を用い、焼結鉱を構成する相の反応性を調べるために、相補的な手法を併用したアプローチ法を行い反応に関する詳細な情報を得ることに成功した。今後は、実際の焼結鉱への展開のために、微細組織や気孔が被還元性に及ぼす影響と合わせた研究を進めていきたいと考えている。日本鉄鋼協会I型研究会「高品質焼結鉱の鉱物組織マルチスケール評価」(2021.3~2024.2)では、実焼結鉱中に含まれる多成分カルシウムフェライトに着目し、これまで難しかった $10 \mu\text{m}$ オーダーの単結晶粒の結晶構造解析や高分解能X線CT観察による3次元組織解析、状態図による結晶構造・組成の妥当性の検証や、これらが被還元性に与える影響の解明に取り組んでおり、結晶構造、微細組織と被還元性の関係の総合的な解明が期待される。

本研究では 900°C 、水素還元での解析を行ったが、実際の高炉内反応は $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系ガス中での還元であり、さらに反応初期~末期で温度、酸素分圧が変化する。その中間の酸素分圧ではSFCAと比較しSFCA-Iの方が低温で還元開始すると報告されており¹⁵⁾、高炉内反応を予測するには焼結鉱中に含まれる各相の還元反応温度、雰囲気依存性の詳細を調べる必要がある。本研究では、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設Photon Factory (PF) で高温XAFS実験を行った。実験開始当時は、実験を行う都度、シリンダーキャビネットや排ガス除害装置、加熱セル一式を持込、実験ハッチ内外に配管を敷設していたため、事前準備に非常に時間を要し、COガスを使った実験は安全上困難であった。現在はPF BL-9Cに自動ガス供給システムが整備され、COガスを用いた実験も可能になり、実プロセスに近い雰囲気での実験が以前より容易に出来るようになっており、今後の研究に活用していきたい。

さらに近年、反応に伴い材料中で結晶構造や元素の化学状態が不均一に変化していく過程をX線顕微鏡で観察することが可能になっている。例えば、焼結鉱の還元反応に伴う鉄の化学状態の変化を2D・3Dイメージングすることが可能である^{18,19)}。こうしたX線顕微鏡での測定では、多次元のビッグデータが得られ、人間の手作業での解析は困難になるため情報科学や応用数学を活用した解析も進んでいる。上述した焼結鉱の還元反応に伴う化学状態の不均一性の「かたち」の変化をパーシステントホモロジーにより定量化した後に機械学習を行い、材料科学的な知見を使わずに、クラックの発生の起点 (trigger sites) となるかたち (化学状態の不均一組織) を特定することが可能になっている²⁰⁾。こうした応用数学を応用した材料研究は今後ますます盛んになると考えられ、例えば、2022年より学術変革領域研究「データ記述科学の創出

と諸分野への横断的展開」が採択されて様々な応用が検討されている。

一方で、近年はカーボンニュートラル製鉄を目指し、水素富化高炉や水素を使った直接還元プロセスの開発が行われており、プロセス、還元ガス種、および原料性状の変化に伴い、新たな高温反応解析のニーズが生じてくると考えられる。本研究での素反応解析のアプローチ方法や知見を新たなプロセスの開発に役立てたい。

最後に、本研究を進めるにあたり多大なるご支援をいただいた日鉄テクノロジー株式会社 野網健悟氏、根本侑氏、日本製鉄株式会社 高山透氏、高エネルギー加速器研究機構 君島堅一准教授、丹羽尉博助教、仁谷浩明助教、阿部仁准教授、上村洋平博士（現 European XFEL）、結晶学についてご議論いただいた東北大学 杉山和正教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 村尾玲子, 木村正雄 : 鉄と鋼, 107 (2021), 517. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2020-077>
- 2) 稲角忠弘 : 焼結鉍, 資源少国日本の挑戦記録, 日本鉄鋼協会, 東京, (2000), 213.
- 3) A.Yazawa, Y.Takeda and Y.Waseda : Can. Metall. Q., 20 (1981), 129. <https://doi.org/10.1179/cmqr.1981.20.2.129>
- 4) F.Matsuno and T.Harada : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 21 (1981), 318. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.1966.21.318>
- 5) 高山透, 村尾玲子, 木村正雄 : 鉄と鋼, 103 (2017), 397. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2016-069>
- 6) M.Kimura and R.Murao : ISIJ Int., 53 (2013), 2047.
- 7) R.Murao, T.Harano, M.Kimura and I.-H.Jung : ISIJ Int., 58 (2018), 259. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-459>
- 8) M.Kimura, Y.Uemura, T.Takayama, R.Murao, K.Asakura and M.Nomura : J. Phys. : Conf. Ser., 430 (2013), 012074. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/430/1/012074>
- 9) S.Nicol, J.Chen, M.I.Pownceby and N.A.S.Webster : ISIJ Int., 58 (2018), 2157. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-203>
- 10) J.D.G.Hamilton, B.F.Hoskins, W.G.Mumme, W.E.Borbidge and M.A.Montague : N. Jb. Miner. Abh., 161 (1989), 1.
- 11) K.Sugiyama, A.Monkawa and T.Sugiyama : ISIJ Int., 45 (2005), 560. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.560>
- 12) W.G.Mumme : N. Jb. Miner. Abh., 178 (2003), 307. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2003/0178-0307>
- 13) W.G.Mumme, J.M.F.Clout and R.W.Gable : N. Jb. Miner. Abh., 173 (1998), 93. <https://doi.org/10.1127/njma/173/1998/93>
- 14) V.Kahlenberg, H.Krüger and V.S.Goettgens : Acta Cryst. B, 75 (2019), 1126. <https://doi.org/doi:10.1107/S2052520619014380>
- 15) K.K.Bando, Y.Koike, T.Kawai, G.Tateno, S.T.Oyama, Y.Inada, M.Nomura and K.Asakura : J. Phys. Chem. C, 115 (2011), 7466. <https://doi.org/10.1021/jp111657z>
- 16) M.Kimura, K.Uemura, T.Nagai, Y.Niwa, Y.Inada and M.Nomura : J. Phys. : Conf. Ser., 190 (2009), 012163. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012163>
- 17) 杉山和正, 扇嘉史 : 材料とプロセス, 20 (2007), 17.
- 18) M.Kimura, R.Murao, N.Ohta, K.Noami, Y.Uemura, Y.Niwa, K.Kimijima, Y.Takeichi and H.Nitani : J. Phys. : Conf. Ser., 712 (2016), 012077.
- 19) Y.Niwa, Y.Takeichi, T.Watanabe and M.Kimura : AIP Conf. Proc., 2054 (2019), 050003. <https://doi.org/10.1063/1.5084621>
- 20) M.Kimura, I.Obayashi, Y.Takeichi, R.Murao and Y.Hiraoka : Sci. Rep., 8 (2018), 3553. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21867-z>

(2023年4月12日受付)