

氏名	おおの こういちろう 大野 光 一 郎		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成18年3月24日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学位論文題目	鉄鉱石 - 石炭混合粉の急速加熱による銑鉄新製造法に関する基礎研究		
指導教員	東北大学教授 日野 光兀		
論文審査委員	主査 東北大学教授 日野 光兀	東北大学教授 長坂 徹也 (環境科学研究科)	東北大学教授 北村 信也 (多元物質科学研究所)
	東北大学教授 葛西 栄輝 (多元物質科学研究所)		

論文内容要旨

第1章 序論

第1章は序論であり、本研究の背景である炭材内装粉鉄鉱石の急速加熱による、粒状銑鉄製造プロセスの必要性について述べ、粒状銑鉄生成機構の解明に関する現在までの知見と問題点を指摘し、本研究の目的を述べている。

近年、新鉄源製造法として注目を集めているものに、鉄鉱石・石炭混合粉を急速加熱し短時間で高品位の粒状銑鉄を得るという新プロセスがある。この鉄鉱石・石炭混合粉の急速加熱によるプロセス中では、昇温に伴い次に述べるような現象が生じていると報告されている。

- ・プロセス前期：鉄鉱石の還元による還元鉄の生成、及び還元反応に寄与しない未反応石炭の残留
- ・プロセス後期：還元鉄 - 残留石炭間の浸炭・溶融による粒状銑鉄生成、及びスラグ融液生成

これらの現象が、急速加熱に伴い僅か数分で生じており、その反応機構は従来考えられてきた製鉄法とは根本的に異なり特異であることから、多くの研究者の興味を集めてきた。特に、プロセス後半の還元鉄の浸炭・溶融メカニズムに関しては、粒状銑鉄の生成に伴って溶融スラグが生成するという反応の複雑さ、急速加熱に伴う急激な温度場変化の評価の難しさから、その研究は未だ緒についたばかりである。

本研究では、このプロセス後期で生じる還元鉄 - 残留石炭間の浸炭・溶融機構解明を目的とした基礎研究として、昇温過程における鉄-固体炭素間の直接接触による浸炭・溶融挙動の考察、及び酸化鉄含有スラグの生成が浸炭反応に与える影響についての検討を行った。

第2章 昇温過程における炭材粉による還元鉄の浸炭溶融現象

第2章では、昇温過程における電解鉄粉-固体黒鉛粉混合物での鉄の浸炭・溶融挙動について述べている。

本章では、還元鉄の浸炭・溶融がどのような過程を経て生じるかについて調査をするために次の実験を行った。

電解鉄粉に黒鉛粉を所定の炭素配合率(2~5%:電解鉄粉重量に対する、混合黒鉛重量の割合)で混合し、直径5mmのタブレット形状に圧粉成型し試料を作成した。実験試料は赤外線イメージ加熱炉を用いて Ar 雰囲気

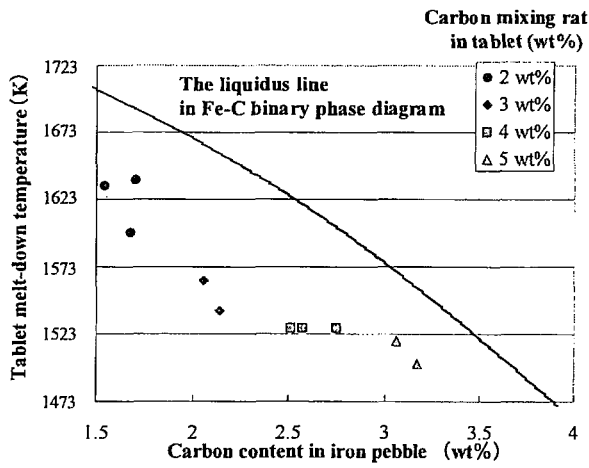


Fig. 1 Relation between carbon content of iron nugget and tablet melt-down temperature with carbon mixing ratio in tablet.

気下 200K/min で急速加熱し、試料の溶け落ち直後に炉の電源を切って急冷した。溶け落ち後得られた粒状銦鉄の炭素濃度は、半導体式赤外吸収法を用いて分析した。

試料の急速加熱に伴う浸炭・熔融挙動の直接観察をレーザー顕微鏡によって行ったところ、その昇温に伴って、Fe-C 融液の生成、生成した Fe-C 融液量の急激な増加、タブレット状試料の溶け落ちに伴う粒状銦鉄への形状変化が観察された。

Fig. 1 には、模擬タブレットの溶け落ちが観察された温度を縦軸に、そのタブレットから得られた粒状銦鉄炭素濃度を横軸にとって整理した結果を示した。図中には実線で Fe-C 二元系状態図中鉄側液相線を示したが、それから若干離れて平行にプロットされる傾向が見られた。この結果から、粒状銦鉄中には固体鉄が一部残留しており、粒状銦鉄の炭素濃度は、タブレットの溶け落ち温度における固体電解鉄と、Fe-C 融液相の C の質量収支によって決定されていると推察された。

ここで、Fe-C 融液相の生成挙動について詳しく検討を行った結果、Fig. 2 に示すように Fe-C 融液の急激な増加現象は、炭素配合率に関係なく 1483K 付近で生じていることが明らかとなった。この現象は急速加熱による伝熱の遅れから、実際には Fe-C 二元系状態図中の共晶温度付近で生じていると推察された。またその温度で急冷した試料でのみ、試料中に黒鉛相が生成していることが確認されており、共晶温度付近の黒鉛相生成現象と、急激な Fe-C 融液の増加現象の間になんらかの相関がある可能性が示唆された。

以上の検討から本章では、昇温過程における電解鉄粉-固体黒鉛粉混合物での鉄の浸炭・熔融挙動は、Fe-C 二元系共晶温度付近で生じる Fe-C 融液相の生成挙動によって支配されるという可能性が示唆された。

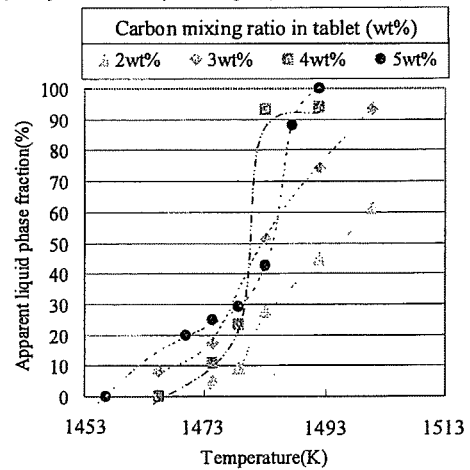


Fig. 2 Relation between temperature and apparent liquid phase fraction of tablet during rapid heating experiment.

第3章 熔融還元に伴うスラグを介した浸炭現象

第 3 章では、酸化鉄含有スラグ生成時の浸炭機構を推察した結果について述べている。

本章では、スラグ融液が還元鉄 - 残留石炭間をつなぐ浸炭パスとして作用する、スラグを介した浸炭機構を仮定し、その存在及び機構の検討を以下のように行った。

Fig. 3 に示すように鉄試料を還元鉄とし、この還元鉄が模擬スラグの融液を介して、残留石炭中の炭素と仮定した黒鉛に接触するようにした実験試料を準備し、Ar 雰囲気とした赤外線イメージ加熱炉

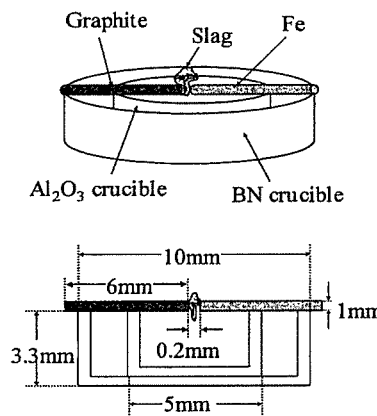


Fig. 3 Schematic sketch of sample set up for "In-situ" observation.

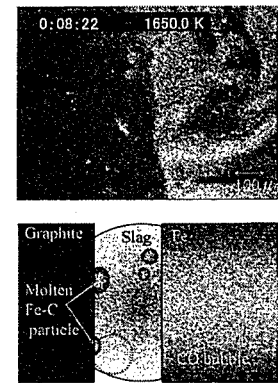


Fig. 4 Image of sample observed using laser microscope and schematic sketch of the sample at 1650K.

内で、加熱速度 200K/min で、目的温度 (1377K) まで昇温し、所定の時間を保持したのち、急冷した。

模擬スラグには、製銦スラグを想定した $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 44.1 : 9.8 : 44.1 : 2$ (wt%) の組成に調整した四元系スラグに、急速加熱による未還元 Fe_2O_3 の存在を想定した、 Fe_2O_3 濃度がそれぞれ 10、20、30、40wt% となるように Fe_2O_3 を添加した 4 種類のスラグを予備熔融しガラス状としたものを準備した。

目的温度での直接観察の結果、炭素-スラグ界面での CO ガスの発生、熔融 Fe-C 合金粒子の出現 (Fig.4)、スラグ中の酸化鉄の熔融還元による濃度勾配によって生じたと考えられるマランゴニ対流、その流れによって炭素表面から鉄表面へ熔融 Fe-C 合金が運ばれる様子など、熔融還元に伴う現象が確認された。それら観

察された諸現象は、スラグ中 Fe_2O_3 濃度が高い試料ほど、激しく顕著に生じる傾向が認められた。

加熱実験後、熔融 Fe-C 合金粒子の炭素濃度を測定した結果、この粒子は本実験温度での Fe-C 二元系状態図上の鉄側液相線炭素濃度に相当する約 2mass%の炭素濃度をもつことがわかり、炭材から鉄への浸炭の担い手として働き、十分に鉄試料を浸炭することが出来る可能性が示唆された。また鉄試料部分の炭素濃度分布測定 (Fig. 5) により、スラグ-鉄界面近傍での炭素濃度上昇が認められ、熔融還元に伴って生じた炭素-鉄非接触状態でのスラグを介した浸炭反応を確認することができた。

これらの結果から、Fig. 6 のようにスラグを介した浸炭機構を推察した。炭材と酸化鉄を含んだ熔融スラグが接触すると、その界面で酸化鉄が還元され還元鉄が生成する。更にその場で、炭材から還元鉄への浸炭・熔融が生じて熔融 Fe-C 合金粒子が生成する。この合金粒子は、還元反応によりスラグ相内に生じた Fe_2O_3 濃度差に起因するマランゴニ対流によって、炭材から還元鉄方向に生じたスラグ流動により還元鉄側へ運ばれる。合金粒子は還元鉄側に到達すると、還元鉄表面に良く濡れて拡がり浸炭する。そしてこの一連のサイクルが繰り返され浸炭される。

以上の結果から本章では、スラグが浸炭熔融現象に果たす役割を明らかにし、スラグを介した浸炭の担い手は、熔融還元に伴って生じる鉄側液相線炭素濃度を有した熔融 Fe-C 合金粒子であるという知見を得た。

第4章 スラグを介した浸炭機構が炭材による鉄の浸炭熔融反応に与える影響

第4章では、第3章で明らかにしたスラグを介した浸炭機構が、残留石炭による還元鉄の浸炭・熔融反応に与える影響を検討した結果について述べている。

スラグを介した浸炭機構で、浸炭反応の担い手であった熔融 Fe-C 合金粒子は、その炭素濃度が Fe-C 二元系状態図上の鉄側液相線炭素濃度に相当すると考えられ、スラグの生成温度を低下させ、熔融還元に伴う熔融 Fe-C 合金粒子の生成温度が低温になるほど、その炭素濃度を増加することが出来ると考えられる。また、熔融 Fe-C 合金粒子の発生量はスラグ中 Fe_2O_3 濃度により決定されるため、スラグを介した浸炭機構の高効率化には低温で Fe_2O_3 を多く含むスラグ融液を生成させることが有効であるといえる。

そこで本研究では、第2章で検討した昇温過程における電解鉄粉-固体黒鉛粉混合物での鉄の浸炭・熔融反応の一部を、第3章のスラグを介した浸炭反応を更に加えることを想定して、次の実験を行った。

電解鉄粉の10%がスラグ中 Fe_2O_3 の熔融還元によって生じる還元鉄に置換されたと仮定し、電解鉄 - Fe_2O_3 含有スラグの配合比を決定し、初期の電解鉄量に対する炭素配合率から算出した黒鉛量に Fe_2O_3 の還元に必要な黒鉛量を加えて配合した。スラグ試料には低温からスラグを生成しかつ高 Fe_2O_3 濃度とするために $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系スラグの1538K共晶組成を基礎スラグとして、それに Fe_2O_3 濃度が60mass%になるように予備熔融したものを使用した。実験試料は第2章と同様の操作を行い、溶け落ち温度の測定及び、粒状銦鉄炭素濃度の測定を行った。

その結果、Fig. 7 に示すように電解鉄 - 黒鉛のみからなる模擬タブレットから得られる粒状銦鉄よりも、

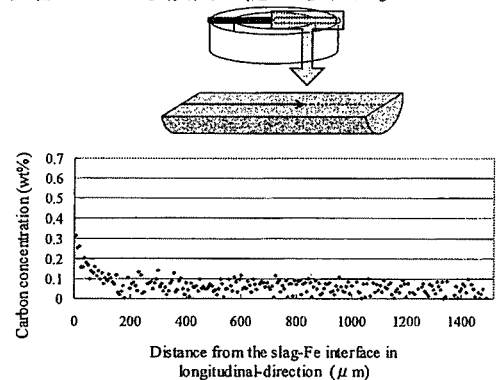


Fig. 5 Line analysis of carbon concentration distribution at longitudinal-direction in iron sample held at 1650K for 5 minutes determined by EPMA, initial Fe_2O_3 concentration 20 wt%.

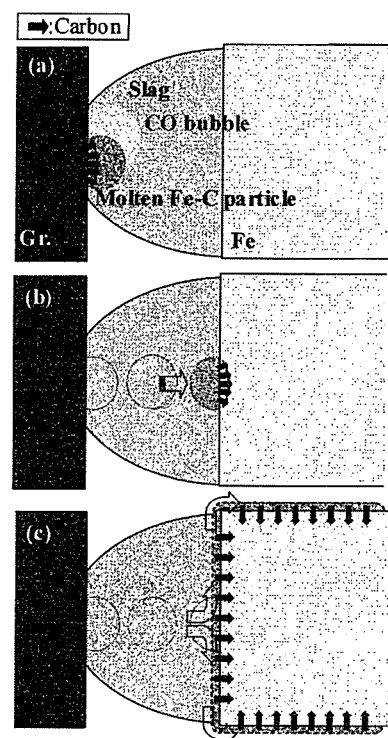


Fig. 6 Schematic sketch of carburization mechanism during the smelting reduction. (a)→(b)→(c)→(a)···

酸化鉄含有スラグを添加した模擬タブレットから得た粒状銑鉄の炭素濃度の方が高くなった。これは電解鉄の一部を、酸化鉄含有スラグに置き換えることで Fe-C 融液相が増加し、タブレットの溶け落ち温度における固体電解鉄粉に対する、Fe-C 融液相生成割合が変化したためだと推察される。

以上の結果から本章では、炭材による鉄の浸炭溶融反応に、スラグを介した浸炭反応を積極的に付加させることは、還元鉄 - 残留石炭間の浸炭溶融反応を有利に進めるといふ知見を得た。

第5章 スラグ融液生成からの反応炉床保護対策

第5章では、炉床耐火物保護の観点から、スラグに対して濡れない炭材粒を炉床上に敷き詰め、炭材粒上で還元後に生成したスラグを保持することで、炉床保護を行う手法の検討を行った結果について述べている。

ここでは、球状の炭材が敷き詰められた層の上に、どれだけの高さのスラグ融液層が保持できるのかを検討した。その検討には粒状炭材球の相当直径 L に対する、スラグ保持高さ H の関係について、スラグ密度 ρ 、表面張力 γ 、接触角 θ の物性値により表現される、次のモデル式を用いた。

$$H = -\frac{2\pi\gamma_L \cos\theta}{\rho g L (\sqrt{3} - \frac{\pi}{2})} - \frac{L}{2}$$

このモデル式に、Fig. 8 に示した組成のスラグと炭材（無煙炭と黒鉛）間の物性値を、静滴法を用いて測定し適応することで、炭材粒上スラグ安定保持の条件の模索を行った。その結果、本実験条件範囲では、スラグの保持高さ H は、炭材の種類、スラグの組成、保持温度などにはほとんど影響を受けず、Fig. 9 に示したように、炭材粒径 L を小さく制御することが重要な要素であるとの知見を得た。

第6章 総括

第6章では、本研究全体の総括を行った結果について述べている。

本研究では以下の結論を得た。粉鉄鉱石・粉石炭の混合物の急速加熱によって粒状銑鉄を得る新製銑プロセスにおいて、スラグ融液生成を低温から生じるような試料配合を行い、鉄鉱石中酸化鉄の還元率を制御することで、酸化鉄含有スラグを低温から生成させることは、混合物内でスラグを介した浸炭反応を有利に進行させるため、最終製品である粒状銑鉄の炭素濃度増加を望むことができる。またこの際、酸化鉄含有スラグから炉床耐火物を保護するために、炉床上には粒径を小さく制御した炭材を敷き詰めることが有効である。

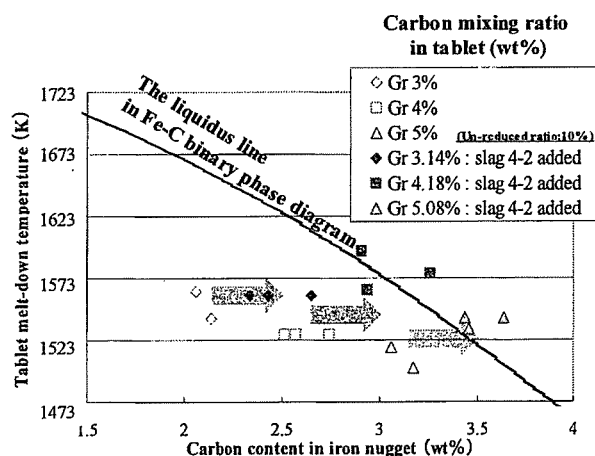


Fig. 7 Effect of addition Fe₂O₃ containing slag addition into tablet of iron and graphite powder mixture on melt-down temperature of the tablet and carbon content in iron nugget.

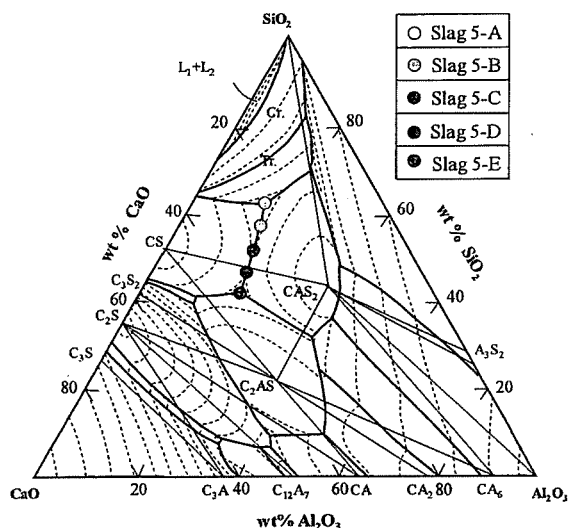


Fig. 8 Experimental slag composition for the sessile drop method.

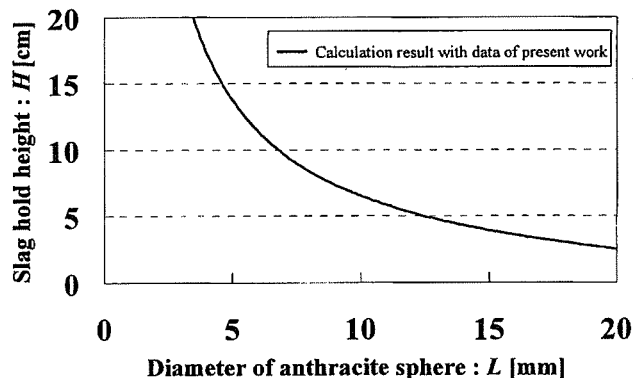


Fig. 9 Relation between H and L in slag hold model calculation using physical property values of Slag 5-E (basicity of 0.92) on anthracite substrate at 1773K.

論文審査結果の要旨

第1章は緒言であり、本研究の背景である炭材内装粉鉄鉱石の急速加熱による、粒状銑鉄製造プロセスの必要性について述べ、粒状銑鉄生成機構の解明に関する現在までの知見と問題点を指摘し、本研究の目的を述べている。本研究では、プロセス後期で生じる還元鉄 - 残留石炭間の浸炭・溶融機構解明を目的とした基礎研究として、昇温過程における鉄-固体炭素間の直接接触による浸炭・溶融挙動の考察、及び酸化鉄含有スラグの生成が浸炭反応に与える影響についての検討を行った。

第2章では、昇温過程における電解鉄粉-固体黒鉛粉混合物での鉄の浸炭・溶融挙動を、試料の昇温過程における溶融挙動のレーザー顕微鏡による直接観察、試料溶融後に得られる粒状銑鉄の炭素濃度分析、及び加熱過程において試料を急冷して得た急冷組織の観察から考察した結果について述べている。観察結果から、鉄の浸炭・溶融挙動は、Fe-C 二元系共晶温度付近で生じる Fe-C 融液相の生成挙動によって支配されるという可能性が示唆された。

第3章では、炭材として用いる石炭中灰分起因のスラグ融液生成の影響を考慮に入れた、鉄の浸炭・溶融挙動の検討を行った。すなわち、酸化鉄含有スラグの生成が浸炭反応に及ぼす影響を、鉄-炭素非接触状態の炭素-酸化鉄含有スラグ-鉄3相共存試料を、Ar 雰囲気の中赤外線イメージ加熱炉内で、加熱速度 200K/min で、目的温度 (1377K) まで昇温し、レーザー顕微鏡を用いて直接観察した。また鉄試料の断面炭素濃度分析から、速度論的考察を行うことで、酸化鉄含有スラグ存在時の浸炭機構を推察した結果について述べている。観察結果によると、炭材と酸化鉄を含んだ溶融スラグが接触すると、その界面で酸化鉄が還元され還元鉄が生成した。更にその場で、炭材から還元鉄への浸炭・溶融が生じて溶融 Fe-C 合金粒子が生成した。この合金粒子は、スラグ相内に生じた Fe_2O_3 濃度差に起因するマランゴニー対流に乗って、炭材から還元鉄方向に流動し、還元鉄側へ運ばれ、合金粒子は還元鉄側に到達すると、還元鉄表面に良く濡れて拡がり浸炭した。そしてこの一連のサイクルが繰り返され浸炭されることが確認された。

第4章では、第3章で明らかにしたスラグを介した浸炭機構が、残留石炭による還元鉄の浸炭による溶融反応に与える影響を検討することを目的として、電解鉄粉、黒鉛粉、酸化鉄含有スラグからなる模擬タブレットの浸炭溶融挙動の直接観察、粒状銑鉄の炭素濃度分析及び組織観察を行った結果について述べている。第3章での観察結果から、スラグ融液相を介した浸炭機構の高効率化には低温で Fe_2O_3 を多く含むスラグ融液を生成させることが有効であったので、本章では、第2章で検討した昇温過程における電解鉄粉-固体黒鉛粉混合物での鉄の浸炭・溶融反応の一部を、スラグ融液相を介した浸炭反応が高効率で生じる条件下で置き換えた実験を行った。その結果、電解鉄 - 黒鉛のみからなる模擬タブレットから得られる粒状銑鉄よりも、酸化鉄含有スラグを添加した模擬タブレットから得た粒状銑鉄の炭素濃度の方が高くなった。これは電解鉄の一部を、酸化鉄含有スラグに置き換えることで Fe-C 融液相が増加したためだと推察された。以上の結果から、炭材による鉄の浸炭溶融反応に、スラグを介した浸炭反応を積極的に付加させることは、還元鉄 - 残留石炭間の浸炭溶融反応を有利に進めることができるという新しい知見を得た。

第5章では、本プロセスで生成し、粒状銑鉄から分離される溶融スラグによる浸食からの炉床耐火物保護の観点から、溶融スラグを炉床敷上に安定保持するための知見を得ることを目的として、溶融スラグの炭材上での保持モデルを検討し、そのモデル計算に必要な、溶融スラグと炭材基板間の接触角、溶融スラグの表面張力及び密度の測定を静滴法により測定した結果について述べている。ここでは現象の複雑さを排すため、球状の炭材が敷き詰められた層の上に、どれだけの高さのスラグ融液層が保持できるのかを検討した。その検討には粒状炭材球の相当直径 L に対する、スラグ保持高さ H の関係について、スラグ密度 ρ 、表面張力 γ 、接触角 θ の物性値により表現される、モデル式を提案した。なおこの式の妥当性は、水モデル実験での確認を行った。モデル式に、本研究で測定した組成のスラグと炭材（無煙炭と黒鉛）間の物

性値を、適応することで、炭材粒上スラグ安定保持の条件を検討した。その結果、本実験条件範囲では、スラグの保持高さ H は、炭材の種類、スラグの組成、保持温度などにはほとんど影響を受けず、炭材粒径 L を小さく制御することが重要であるとの知見を得た。ただし、炭材界面でスラグとの反応が生じるような 1773K 程度の高温操業では、濡れ性が急速によりくなり過ぎ、炭材上へのスラグ保持が困難になると推察された。スラグ中に Fe_2O_3 が存在するとスラグ保持に悪影響を与える可能性も示唆され、その検討は今後の課題である。また、溶銑は熔融スラグよりも保持され難い傾向にあることも判明した。

第 6 章では、本研究全体の総括である。本研究結果から、粉鉄鉱石・粉石炭の混合物の急速加熱によって粒状銑鉄を得る新製銑プロセスにおいて、スラグ融液生成を低温から生じるような試料配合を行い、鉄鉱石中酸化鉄の還元率を制御することで、高塩基性の酸化鉄含有スラグを低温から生成させることは、混合物内でスラグを介した浸炭反応を有利に進行させるため、最終製品である粒状銑鉄の炭素濃度増加を望むことができることを明らかにした。またこの際、酸化鉄含有スラグから炉床耐火物を保護するために、炉床上には粒径を小さく制御した炭材を敷き詰めることが有効であることを明らかにした。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。