T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	鉄共存と大気雰囲気の中間の酸素分圧下におけるFeOx-CaO-SiO2系スラグのFeO1.33活量とFeイオンの局所構造の関係
Title(English)	
著者(和文)	片平圭貴
Author(English)	Yoshitaka Katahira
出典(和文)	学位:博士（工学）, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10029号, 授与年月日:2015年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 幸,須佐 匡裕,中村 吉男,小林 能直,林 重成
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10029号, Conferred date:2015/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	材料工学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　工学　）
学生氏名： Student's Name	片平　圭貴	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	林　幸　准教授
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

焼結鉱は高炉製銑法における主要な鉄源であり、焼結鉱の被還元性や強度は生産性を左右する大きな要因となる。これまで、高炉操業の環境変化や高品位化のニーズや生産要求に対応するため、焼結鉱の組成や製造中の加熱・冷却速度の制御が試みられてきた。焼結プロセスではコークスの燃焼によって加熱され、内部に融液が生成し、この融液を介して、鉱石粒子同士が結合することで焼結鉱が形成される。そのため、融液の存在は不可欠であるが、焼結鉱中に残存した融液が固化したスラグはガラス質であるため、焼結鉱の被還元性や強度の低下を招く。そのため、生成した融液は焼結鉱の冷却過程において、鉱物相として晶出することが望ましい。焼結鉱中に生成する鉱物相は酸化鉄相や酸化鉄を含んだ化合物であるカルシウムフェライトなどであり、これらを積極的に晶出させるためには融液中の酸化鉄活量が高いことが重要となる。ところで焼結中はコークスの燃焼による酸化鉄分の部分的な還元反応が起こることが知られており、焼結中の酸素分圧は鉄共存から大気雰囲気の中間の酸素分圧であると考えられる。そのため、焼結中の反応を考えるためにはこの中間的な酸素分圧下における酸化鉄活量を知ることが必要である。また、本研究においては、実験に用いた温度・酸素分圧において、安定となる $FeO_{1.33}$ を標準状態とした酸化鉄活量 $a_{FeO1.33}$ を用いた。また、焼結鉱の組成は非常に広範であり、原料環境の制約によって様々に変化するため、特定の組成に対する知見ではなく、理論的な知見が不可欠である。本研究では融液中における Fe イオンの局所構造に着目した。中間的な酸素分圧下において、融液中に含まれる Fe イオンは Fe^{3+}、Fe^{2+} の二つの酸化数を取り、また Fe^{3+}においては酸素６配位８面体構造および酸素４配位４面体構造を取ると考えられている。本研究はこれらの Fe イオンの局所構造と化学的な性質である活量との関係について明らかにした。

まず、対象となる中間酸素分圧下における均一液相領域を明らかにするため、焼結鉱の主な組成である FeO_x-CaO-SiO_2 系スラグの酸化鉄と共存する液相線組成の測定を行った。その結果、本実験での酸素分圧範囲（$PO2=1.0\times10^{-2}$atm-2.5×10^{-6}atm）では液相線組成の変化は少なく、既存の状態図及びマグネタイトーウスタイトの平衡酸素分圧より、本実験以下の酸素分圧で急激に液相線組成が変化することが示唆された。また、主要な脈石成分である Al_2O_3 の影響によって液相線組成は低 FeO_x 側にシフトする結果が得られた。

ここで明らかになった融液組成において酸化鉄活量の測定を行った。スラグ中の $FeO_{1.33}$ 活量は共存するスラグ中の CaO と SiO_2 の比によって、活量が最大となるスラグ組成位置が存在し、この位置は酸素分圧によって変化することが確認された。また、スラグ構造への Al_2O_3 の寄与が分圧によって異なるため、活量への Al_2O_3 の影響は酸素分圧によって異なる挙動を示すことが明らかにした。また、この活量測定において必要となる、Pt 中の Fe の活量係数を実験的に求め、この値を用いた。次に融液中の Fe イオンの価数及び配位数をメスバウアー分光分析により測定した。Fe^{3+}/Fe^{2+}比は酸素分圧が高くなるほど増加するのに対し、Fe^{3+}の配位数の存在比 $Fe^{3+}{}_{(octa)}/Fe^{3+}{}_{(tetra)}$比は C/S 値の変化によるシリケート網目重合度の増減を打ち消すように変化することを明らかにしている。さらに、$Fe^{3+}{}_{(octa)}/Fe^{3+}{}_{(tetra)}$比は、シリケート網目重合度が減少するに従って 0.5～1.0 に漸近することを明らかにしており、

これは、シリケートの電子供与能が増加すると鉄イオンがマグネタイトやカルシウムフェライトの結晶構造に近い錯イオンを形成しやすくなることを示していると考察した。

測定された活量及びFeイオンの局所構造の関係について考察した。活量係数と$Fe^{3+}_{(octa)}/Fe^{3+}_{(tetra)}$比の関係を見ると、比較的低酸素分圧では、$Fe^{3+}_{(octa)}/Fe^{3+}_{(tetra)}$比が0.5～1.0となる時、活量係数が最大になることを見出し、これは鉄イオンがマグネタイトやカルシウムフェライトイオンの結晶構造に近い錯イオンを形成することにより、酸化鉄と母相シリケートとの親和性が減少するためであると考察した。一方、酸素分圧が比較的高酸素分圧では酸素分圧が高いことにより、ヘマタイトの安定領域に近づくため、Fe^{3+}が全て6配位位置の結晶構造である状態が活量係数を高くなるために優位な条件であると考察した。

以上の結果から、焼結鉱製造において強度・被還元性を向上させるための鉱物相晶出に有利な高$FeO_{1.33}$活量の状態にするには、酸素分圧をスラグのC/S値に応じた最適な値に制御し、カルシウムフェライト等が晶出するのに望ましい錯イオンを形成することが重要であると結論した。これを達成する焼結鉱製造プロセスの改善策として焼結機内の雰囲気制御及びコークス賦存状態の制御による局所的な酸素分圧低下を抑制することを提言した。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	材料工学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　工学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	片平　圭貴	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	林　幸　准教授
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

Sintered ore is a major source of iron in blast furnace ironmaking process, the reducible and strength of sintered ore is a major factor affecting the productivity. In sintering process, row materials are heated by combustion of coke and the melt is generated, sinter ore is formed by the binding of the ore particles through the melt. Therefore, the existence of the melt is essential, but it leads to reduction of reducible and strength of sintered ore since melt remained in sintered ore is glassy. It is desirable that the melt is crystallized as the mineral phase. Mineral phase formed during sinter is an iron oxide phase and calcium ferrite, it is important to have high activity of iron oxide in the melt in order to make them positively crystallized. By the way, oxidation iron by combustion of the coke is partially reduced during sintering. Oxygen partial pressure during sintering is between air atmosphere and iron coexisted. In order to consider the reaction during sintering it is necessary to know the iron oxide activity in the intermediate oxygen partial pressure. In addition, since the composition of the sintered ore has very wide range, it is essential to theoretical knowledge. In this study, relationship of local structure of Fe ions and activity of iron oxide in the melt has been revealed.

Homogeneous liquid region in the intermediate oxygen partial pressure of FeO_x-CaO-SiO_2 system slag which is the main composition of the sintered ore is clarified. In this region, local structure of Fe ions and the acitivity of iron oxide are measured. From the relationship of the activity coefficient and Fe^{3+} ions of coordination number of existing ratio, when the iron ions are to form a complex ion close to the crystal structure of magnetite and calcium ferrite, it has become clear that activities of iron oxide have become higher.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).