

## 資源の高度利用・環境保全のためのプロセス研究

Process Engineering Research for Advanced Resource Utilization  
and Environmental Conservation



教授 葛西 栄輝  
Professor  
Eiki Kasai



准教授 村上 太一  
Associate Professor  
Taichi Murakami



助教 丸岡 大佑  
Assistant Professor  
Daisuke Maruoka

本研究室では、社会的インパクトが大きい基幹素材の製造やリサイクルプロセスに対して、高効率化と低環境負荷化を同時達成可能な革新的技術原理の探索を目的としている。特に高温反応が関与する製鉄プロセス (Fig.1) において、基礎から実機レベルに至る幅広いテーマについて研究を推進している。例えば、高炉製鉄に適した原料予備処理法の検討や、製鉄プロセスからの CO<sub>2</sub> 排出削減、バイオマスの有効利用等の研究を行っている。さらに、多孔質鉄粉の酸化還元反応や自己治癒セラミックス等に関する研究開発も行っている。

The laboratory aims to develop innovative technological principles leading to simultaneous achievements of higher process efficiency and lower environmental load in the manufacturing and recycling processes of base materials, which will give significant impacts on our future society. The laboratory investigates a wide range of research from fundamental to practical levels of the ironmaking process (Fig.1), for example, the preparation of high-quality burdens of the blast furnace, reduction of CO<sub>2</sub> emissions, and utilization of biomass. Further, the research and development of the oxidation/reduction reaction of porous iron powder and self-healing ceramics are performed.

### 高水素条件に適した鉄鉱石塊成鉱の製造技術開発

製鉄工程では、鉄鉱石から溶鉄 (溶融鉄 - 炭素合金) を製造する際に多量のークスが使用されているため、二酸化炭素排出量の大幅な削減が求められている。それを可能とする技術の一つとして、鉄鉱石還元材としての水素利用が検討されている。水素は石炭乾留時に副次的に生成されるため、製鉄所内のエネルギーフローを調整することにより、還元材としての利用が可能である。一方、水素の総括還元反応は吸熱となるため、還元時の原料低温化が懸念される。したがって、高水素濃度において低温で高い還元性を有する原料が求められる。我が国では主に粉鉄鉱石を塊成化した原料 (焼結鉱) を高炉に装入している。焼結鉱中の主な鉱物相はヘマタイト、マグネタイト、スラグおよび人工鉱物であるカルシウムフェライト (CFs) からなる。CFs は形態や化学組成により針状及び柱状に大別され、さらに共存する組織によっても分類が可能であると考えられる。また水素による還元性も各鉱物相で異なると予想される。そこで本年は、高水素濃度下の焼結鉱の還元挙動と焼結鉱中の鉱物相の関係について検討した。

Fig.2 に焼結鉱の断面組織写真を示す。鉄鉱石の残留した1次ヘマタイト (1H) と共存する針状 CF (1H-ACF) やマグネタイト (M) と共存する M-FCF 相などが観察された。Fig.3 に 1000°C まで還元した焼結鉱中の各 CF の還元性 (金属化率) を示す。金属化率は各鉱物

### Development of the Production Technology of Iron Ore Agglomerates Suitable for High Hydrogen Conditions

Significant reduction of carbon dioxide emissions has been required of the iron and steel industry, as a large amount of coke made through the carbonization of coal has been used to produce hot metal (liquid iron-carbon alloy) from iron ore in the ironmaking process. Use of hydrogen as a reducing agent is a promising way to decrease the amount of carbon dioxide emissions. Hydrogen is available in the integrated steelmaking plant because it is a by-product of the coke-making process. On the other hand, it will lead to the decrease in temperature of raw materials because the reduction of iron ores by hydrogen is an endothermic reaction. Therefore, a higher reducibility of the iron ore burden at lower temperature is required in a high hydrogen condition. The main iron burdens of Japanese BF are iron ore agglomerates (iron ore sinter). It is known that the main mineral phases of sinter are hematite, magnetite, slag, and calcium ferrites (CFs) which is an artificial mineral. CFs can be sorted as acicular and columnar by shape and chemical composition, and CFs can be further classified by the coexisting structure. Moreover, the reducibility of CFs by hydrogen is considered different. In this study, the effects of mineral phases on the reduction behaviors of the sinter for high concentration hydrogen reduction are being investigated.

Fig.2 shows cross-sectional images of the sinters. In the right figure, primary hematite (1H), which means original iron ore, and acicular

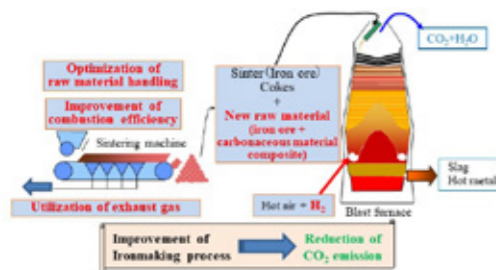


Fig.1 Strategy to reduce CO<sub>2</sub> emissions from the ironmaking processes.

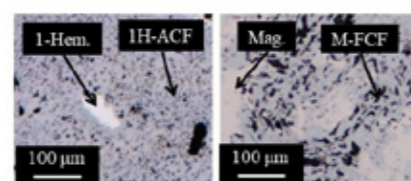


Fig.2 Cross sectional images of the sinter.

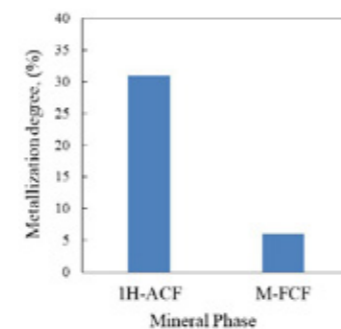


Fig.3 Metallization degree of calcium ferrite phases reduced up to 1000°C.

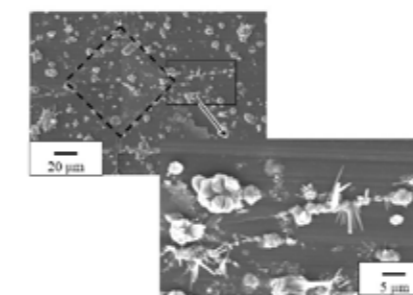


Fig.4 SEM images of sample surface of heat treated at 900°C for 1 h in air

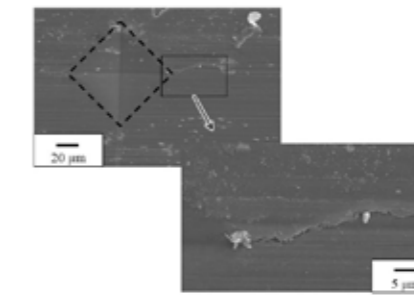


Fig.5 SEM images of sample surface of heat treated at 900°C for 1 h in Ar-3% H<sub>2</sub>

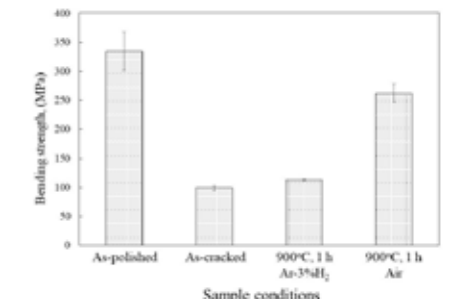


Fig.6 Bending strength of each sample

相が金属鉄まで還元された割合に相当する。同じ針状組織においても、1H-ACF は M-FCF より高い金属化率を示しており、1H-ACF は M-FCF より水素還元に適した鉱物相であるといえる。本研究において、水素利用製鉄に適した鉱物相を明らかにした。

### 金属鉄粒子の高温酸化反応を利用した自己治癒セラミックスの開発

構造用セラミックスは高い高温強度、耐摩耗性を有する材料であるが、材料表面のき裂の存在により強度信頼性が著しく低い。そこで、セラミックス基複合材料において、分散材の酸化によりき裂を消滅 (治癒) させる自己治癒セラミックスが提案されている。分散材は SiC や Ni が提案されているが、1000°C、1 h 程度の大気中熱処理が必要である。そこで本研究では Fe 粒子に着目した。Fe は Ni より卑な金属であり、比較的容易に酸化される。より低温で自己治癒が発現可能であれば、自動車のディスクブレーキへの応用等が期待される。そこで本年は Fe 粒子を分散させたセラミック複合材料の強度回復挙動について検討した。

Fig.4 および Fig.5 に 900°C、1 h で大気中および Ar-3% H<sub>2</sub> 雰囲気中で熱処理した試料の表面 SEM 像を示す。破線部はき裂導入に用いたビッカース圧痕に相当する。大気中熱処理した試料のき裂は大部分が酸化物で覆われており、その酸化物は X 線回折の結果によりヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) であると考えられる。一方、還元性雰囲気である Ar-3% H<sub>2</sub> 中で熱処理した試料は酸化物の生成は認められない。Fig.6 に各試料の曲げ強度を示す。平滑材 (As-polished) に対して、き裂を導入した予き裂材 (As-cracked) は曲げ強度が低下している。Ar-3% H<sub>2</sub> 雰囲気中で熱処理した試料の曲げ強度は As-cracked とほとんど同じ値である。一方、大気中熱処理した試料は As-polished の 78% まで強度が回復している。結果として比較的低温の 900°C で強度回復が可能であることを明らかにした。

calcium ferrite (1H-ACF) are observed. In the left figure, magnetite (M) and fine calcium ferrite (M-FCF) are observed. Figure 3 shows the comparison of reducibility (metallization degree) of CF phase in the sinter reduced up to 1000 °C. The metallization degree corresponds to the rate at which each mineral phase is reduced to a metallic iron. 1H-ACF shows higher metallization degree than M-FCF, and it indicated that 1H-ACF is the mineral phase more suitable for hydrogen reduction than M-FCF. In this study, the mineral phase suitable for the hydrogen ironmaking process was clarified.

### Development of Self-healing Ceramics utilizing High Temperature Oxidation of Fe Particles

Structural ceramics show significant high-temperature strength and wear resistance. However, their strength reliability is quite low due to the presence of surface cracks. Therefore, self-healing ceramics that heal cracks through the oxidation of the dispersoids have been proposed in ceramic-based composite materials. SiC and Ni have been proposed as dispersoids, however heat treatment at 1000 °C for 1 h is required. This study focused on utilization of Fe particles. Fe is more easily oxidized than Ni. If self-healing can occur at lower temperatures, it is expected to be applied to automobile disc brakes. In this year, strength recovery will be investigated on a ceramic matrix composite dispersed with Fe particles.

Fig.4 and 5 show the SEM images of the sample surface heat-treated at 900 °C for 1 h in the air and Ar-3% H<sub>2</sub> atmosphere. The broken line corresponds with the Vickers indentation used for crack introduction. Most of the cracks of the sample heat-treated in the air are covered with oxides, which is considered hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) through X-ray diffraction. On the other hand, no oxide formation is observed in the case of Ar-3% H<sub>2</sub>, which is a reducing atmosphere. Fig.6 shows the bending strength of each sample. Compared to the smooth sample (As-polished), the pre-cracked sample (As-cracked) has a lower bending strength. The strength of the sample heat-treated at an Ar-3% H<sub>2</sub> atmosphere is comparable to those of the As-cracked ones. On the other hand, the strength of the sample heat-treated in the air is recovered up to 78% of the As-polished ones. As a result, it is clarified that the mechanical strength can be recovered at a relatively low temperature of 900 °C.