産業界で活躍する結晶学 (1)

鉄鋼プロセスの素反応解析で活躍する結晶学

新日鐵住金(株) 先端技術研究所 木村正雄

Masao KIMURA: Crystallography Playing Important Roles for Revealing Reaction Mechanism in Iron and Steel Making Processes

Crystal structures of materials tell us what kinds of reactions have occurred in the same way as microstructures of metal show the reactions. Various kinds of chemical and physical reactions as well as metallurgical ones are involved in the iron and steel making process, where crystallography plays important roles for revealing their reaction mechanisms. Two examples are shown: corrosion and sintering. *In situ* observation of reactions at the liquid/metal interface successfully showed the mechanism of atmospheric corrosion, resulting in development of the new-type weathering steel. *In situ* observation of reactions in the CaO-Fe₂O₃ system at high temperatures revealed its reaction mechanism, providing crucial and fundamental information on the sintering accompanying solidification, precipitation, and formation of calcium ferrites from the molten oxide.

1. 鉄鋼プロセスで結晶学？

子供の頃に針金を焼き入れして遊んだ経験のある人は容易にわかるように、鉄鋼材料の機械的特性を制御する一番の方法が熱処理である。同じ成分をもつ鋼を異なる速度で冷却すると、構成する相の種類は同じ (Fe (bcc and/or fcc) と微量の Fe₃C (D0₁₁ 構造) であるが、両相の結晶粒サイズや分布が大きく変化し (図 1)、強度が倍以上異なる。それゆえ、鉄鋼 (金属) 材料屋での議論の出発点は“組織 (microstructure)”である。鉄鋼会社に入社したての頃、「その材料のツラ (=組織のこと) を見たか？」と常に聞かれ、化学出身の私はおおいに戸惑ったことを思い出す。

という訳で、なぜ鉄鋼材料と結晶学？と思われる方が多いかもしれないが、実は関係が大ありなのである。図 2 に製鉄プロセスの概要とキーとなる反応を示した。上述したように鉄鋼材料の機械的特性を決める加工熱処理プロセスでは“組織 (microstructure)”制御が重要である。しかし、原料の鉄鉱石、石灰石、コークス (石炭を乾留したもの) を 1200 °C 以上の高温で処理して焼結鉱を作り、部分的には 1800 °C の高温になる大型の反応炉である高炉にてその焼結鉱を還元して溶銑を作る製鉄プロセスでは、酸化物や石炭が高温でさまざまな反応 (焼結, 乾留, 還元) を経験する。当然、その結晶構造は複雑に変化するわけであり、その反応を理解し制御するためには結晶学的な研究アプローチが不可欠になる。また製品となった鉄鋼材料が

図 1 鋼を異なる速度で冷却した後の組織。
(Microstructures annealed with different rates of cooling.) : (a) 100 °C/s, (b) 1 °C/s⁵⁾

さまざまな環境で用いられるときの反応—例えば腐食—を理解するためにも、反応に伴う構造変化が重要になる。

「組織 (microstructure)」が加工熱処理を反映し重要なものと同様に、“結晶構造 (crystal structure)”は材料が経験してきた反応の履歴であり、その解析は反応理解の第一歩である。」そんな信念のもとに、結晶学的視点からさまざまな反応の研究を長年行ってきた。そんな例を 2 つトピックス的に紹介する。

2. 鉄鋼表面／水溶液の界面反応観察

固液界面観察といっても、LB 膜や単結晶蒸着膜の界面と較べれば、腐食や表面処理後の鋼板表面は、凹凸、第三相、結晶粒界など、さまざまな不均一が桁違いに大きなサイズ・量で存在する。それゆえ、*in situ* 観察するにも多くの工夫が必要であるが、放射光を中心としてさまざまな手

図2 製鉄プロセスの概要とキーとなる反応. (Outline of the iron and steel making process and key reactions in each process.)

図3 従来および開発した耐候性鋼の大気腐食に伴う結晶構造 ($\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ network) の変化. (Evolution of $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ network structures during atmospheric corrosion in conventional and newly-developed weathering steel.)

法を用いて、苦勞して観察を進めてみると、表面の結晶構造のわずかな違いがマクロ特性に大きく関係していることが明確になり、その知見が材料設計の大きなヒントとなる。(詳しくは拙稿「鉄が濡れるとどうなるか?—液体/金属界面の反応観察—」¹⁾やreview²⁾およびそこでの参考文献である原著論文を参照ください。)

腐食反応の生成物—さび—を上手に活用すると、めっきなどの表面改質なしでも、腐食の進行速度を実用上問題にならないレベルまで下げることができる。これが耐候性鋼と呼ばれる『さびをもってさびを制する鋼』である。

腐食の現象の理解の王道である電気化学的アプローチだけでは、この耐食メカニズムが解明できなかった。そこで、結晶学的視点、具体的には、鉄鋼表面/水溶液の界面反応の *in situ* 観察を行う手法を開発し、さびの $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ Network 構造という概念から、耐食性向上のメカニズム—特に添加元素の影響—を明らかにすることができた(図3)。²⁾ これは、屋外にて100年以上メンテナンスフリーで使用可能な鋼材(Ni-Cr-X系)の開発にもつながった(財新技術開発財団 市村産業賞 献賞 2000年、ものづくり大賞 2010年)。さらに、こうした耐食メカニズムの解

明は、実時間の実験で確認できない長期の材料信頼性について、科学的知見から妥当性を検証するという重要な意味がある。つまり、結晶学的視点が、橋梁といったインフラ構造物の長期にわたる耐食性を支えることにつながったのである。

3. 高温（～1500℃）でのCaO-Fe₂O₃の焼結反応観察

鉄鋼製造過程において高炉の原料となる焼結鉱は、Fe₂O₃, CaCO₃, コークスなどを原料とする焼結プロセスにより製造される。この焼結プロセスでは、コークスの燃焼により原料が1200℃以上の高温に数分間程度加熱された後、コークスの燃焼が終了し冷却するまでの短時間（～数分間）に反応が進行する。この過程で進行すると考えられる主な反応は、(1) 昇温中にFe₂O₃, CaCO₃, Si-Al-Oなどの酸化物が互いに反応してFe-Ca(-Si-Al)-O系の複合酸化物(Calcium Ferrite)が形成、(2) 高温でFe-Ca(-Si-Al)-O系の融液およびFe₃O₄が生成、(3) 冷却過程で融液から二次ヘマタイトおよび複数のCalcium Ferrite相が析出・生成であり、³⁾ これらの反応が数分間に次々と（マクロ的には）熱力学的非平衡条件下で進行するのが、製鉄プロセスでの焼結反応である。その結果、二次ヘマタイトおよび原料のヘマタイト粒子が複数のCalcium Ferrite相により融着した焼結鉱が形成される。

実際の焼結プロセスは、約1 m^D × 数m^W × 1 m^Hのパレットと呼ばれる箱（反応容器）を数十個以上並べて移動させながら連続的に製造され、1つの製造ラインで一日10000 ton以上の焼結鉱が製造される。用いられる原料である鉄鉱石は言うまでもなく鉱山から採取した天然も

の(?)であり、その成分・結晶粒サイズ・脈石成分などもある分布をもっている。こうした原料からある一定の幅の特性をもった焼結鉱を、相当のマスケールで製造していく。こうした大きなプロセスの中で、熱力学的非平衡条件下で進行する焼結反応の詳細なメカニズムを解明し、その効率を0.1%でも向上させることができたなら—そのインパクトは経済的なものだけでなく、天然資源を有効活用するという点で大きいことは容易に理解いただけるであろう。さらに、原燃料（鉄鉱石、石炭）の劣質化に対応した新プロセスを開発していくためにも、焼結の素反応解析は不可欠である。

そのためにさまざまな研究アプローチが行われている。その1つとして、放射光や実験室系X線源と二次元検出器を用いたQuick XRD法とレーザー顕微鏡を組み合わせ、1500℃までの高温・ガス雰囲気中で、結晶構造と組織の変化を捉える試みを行っている。⁴⁾ 観察の結果、(1) 図4に示すように複雑な構造相変態を示すこと、(2) 昇降温の速度によりその転移温度が熱力学的平衡条件から大きくずれること（overheating, overcooling）、(3) 高温酸化物融体から析出する固体酸化物の形態は、それを構成する結晶構造のタイプや冷却速度によって大きく変化すること、が明らかになりつつある。

まさに、「結晶構造」は材料が経験してきた反応の履歴であり、その解析を行うことにより素反応を理解することができる。こうしたアプローチを用いて、製造条件が変わったとき、用いる原料が変化したとき、焼結の素反応がどのように変化するかを定量的に解明し、プロセスにフィードバックしていくためにさらに研究を進めている。また、多成分酸化物系が熱力学的非平衡条件で昇降温した

図4 CaO-Fe₂O₃系試料を熱力学的非平衡条件下で加熱および冷却した際の結晶構造の変化：C₂F = 2CaO · Fe₂O₃, CF = CaO · Fe₂O₃, CF₂ = CaO · 2Fe₂O₃, SFCA = CaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃. (Change of crystal structures in the CaO-Fe₂O₃ system during heating and cooling under non-equilibrium condition: C₂F = 2CaO · Fe₂O₃, CF = CaO · Fe₂O₃, CF₂ = CaO · 2Fe₂O₃, SFCA = CaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃)

際の反応メカニズムを解明していくことは、地質・鉱物学分野や新たな材料創造プロセス分野などに関係しており、結晶学の観点からも面白いネタをたくさん秘めていると期待して取り組んでいる。

4. 材料／プロセス研究者としての基礎体力と結晶学

日本にとって“モノづくり”，“教育および人材育成”が重要である，との指摘は常に（江戸時代以前から？）言われている．それに必要な要素の1つとして，「研究を行う基礎体力」があると考ええる．単にたくさんの情報をもっているだけではなく，自分で咀嚼した上で知識とし，多くの先人の知識体系を理解し，（できればそれらに捉われることなく忘れた上で）自分で考えることのできる能力—それが，「研究を行う基礎体力」ではないだろうか．そうした観点で，結晶学は，実際の材料／プロセス研究を行う上で，有形無形さまざまな形で非常に多くのことを教えてくれ，判断の拠り所になることが多い学問の1つである．わずかな原子の並びが変わることが大規模橋梁の100年以上の耐久性につながったり，数tonの焼結鉄の特性が変わる，—そう考えると結晶学は産業界で活躍する exciting な学問である—ということを，実感していただけたら幸いである．

文 献

- 1) 木村正雄：放射光 **16**, 12 (2003).
- 2) M. Kimura, T. Mizoguchi, H. Kihira and M. Kaneko: Various scale Analyses to Create Functioning Corrosion Products, in: Y. Waseda, S. Suzuki (Eds.), Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Springer, p.245 (2006).
- 3) 稲角忠弘, 焼結鉄：一資源少国日本の挑戦記録一, 日本鉄鋼協会, 東京 (2000).
- 4) M. Kimura and R. Murao: ISIJ International in print (2013).
- 5) 新日本製鉄(株)編著：鉄の薄板厚板がわかる本, 日本実業出版社 (2009).

プロフィール

木村正雄 Masao KIMURA
 新日鐵住金(株) 先端技術研究所
 Advanced Technology Research
 Laboratories, Nippon Steel & Sumitomo
 Metal Co.
 〒293-8511 富津市新富20-1
 20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511,
 Japan
 TEL. 0439-80-3130, FAX. 0439-80-2746
 最終学歴：京都大学 工学研究科 工業
 化学専攻
 専門分野：放射光・X線を利用した材
 料研究, 材料科学, 結晶化学
 現在の研究テーマ：酸化物の高温反応
 観察（焼結, 触媒）
 趣味：山を歩くこと 走ること