

界面層制御による固体酸化物の溶融スラグへの高速溶解

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 教授 北村信也
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 助教 丸岡伸洋

1. 緒言

溶融スラグに対する固体酸化物の溶解速度は、炉の寿命を支配する主な要因である耐火物の溶損、製鋼過程での精錬反応を促進するために添加されるフラックスによる造滓、非金属介在物のスラグへの吸収などに関連する反応であり、製鋼プロセスの重要な研究のひとつである。中でも、製鋼プロセスではスラグを用いて精錬が行われており、固体酸化物の溶解速度はスラグ-メタル間の反応に影響を与えるため、溶解機構の解明は精錬時間の短縮など実作業面にとって重要な問題である。特に、溶銑脱磷は 1600K 程度の比較的低い温度で高速処理を行うため、効率的に脱磷するには添加した生石灰をすばやくスラグに溶解させる必要がある。さらに、未溶解の生石灰は、スラグを路盤材に利用する場合に水和膨張するため、土木材料としてのスラグの価値を著しく下げることになる。また、炉体保護・断熱のため数々の耐火物を使用されているが、耐火物は酸化物の焼結体であるため、使用量削減は歩留・原単位や生産性向上だけでなく環境・エネルギー問題にも直結する大きな課題である。製鋼炉ではマグネシア系耐火物が広く利用されており、耐火物の損傷の原因としてスラグ中への溶解による化学的な要因と、熱衝撃などの物理的な要因が考えられるが、特にスラグ中への溶解による化学的な要因が重要視されている。また近年、溶解特性の改善を目的に使用される耐火物も単一成分のものから複合耐火物へ移行しているが、これらの溶解現象を解明するためには、個々の固体酸化物のスラグ中への溶解特性に関する基礎的な知見が要求されている。また、耐火物溶損の抑制は炉材原単位だけでなく、耐火物製造時に消費される膨大なエネルギーの削減により CO₂ 発生低減にも貢献し、また、良質耐火物原料が中国からの輸入に依存しているため、資源セキュリティの点からも重要度が増しつつある。

こういった精錬剤溶解も耐火物溶損も固体酸化物の溶融スラグへの溶解反応である。つまり、転炉精錬においては、耐火物、生石灰や鉄鉱石に代表される精錬剤、ドロマイトや煉瓦屑のような炉体保護剤、スラグ発生量を低減するためのリサイクルスラグといった固体酸化物と溶融スラグとの間の溶解反応が極めて重要な意味を持っている。

従来、固体酸化物の溶解速度は、焼結体を溶融スラグ中で回転させ、その半径減少速度を測定することで評価されていた。

松島ら¹⁾馬越ら²⁾⁻³⁾は CaO、MgO、ドロマイト焼結体の円柱試料を用いて、Fig.1 に示す固体酸化物試料を溶融スラグ中に浸漬・回転させ半径減少速度を測定する方法で、それらの溶解速度を測定している。固体酸化物の溶解速度はスラグ側境界層中における物質移動に支配されているという結果が報告されているが、特に、固体 CaO が SiO₂ 含有スラグに溶解する際は、CaO の周りに 2CaO・SiO₂ 相が生成し以後

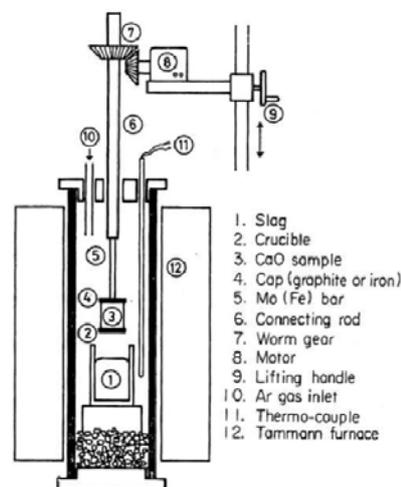


Fig.1 浸漬回転試験方法¹⁾

の CaO の溶解を妨げることが知られている。¹⁾また固体 MgO が FeO を含むスラグに溶解する場合にも、MgO の周りに (Fe,Mg)O 固溶体相が生成し、以後の溶解を妨げるとされている。²⁾2CaO・SiO₂ 相や (Fe,Mg)O 固溶体相の生成状況は、スラグの組成や温度に関係する。また、固体酸化物の性状も溶解速度に影響を及ぼし、多孔質で脆い固体酸化物の方がスラグの浸透が容易であり、それに伴い溶解も高速化することという報告もある。¹⁾

これらの実験は、実験上の制約から緻密な焼結体を用いているが、工業的に用いられている生石灰は石灰石を焼成して製造するため多孔質であり、さらに、若干の未分解 CO₂ も含まれている上に、その気孔径や CO₂ 残留量は焼成方法で様々に変化している。また、ドロマイトは焼成度により生ドロマイト、軽焼ドロマイト、重焼ドロマイトに大別され、それぞれで気孔径や CO₂ 残留量は大きく異なる。一方、耐火物は様々な材料の複成型体であり、特に転炉で用いられる MgO-C 煉瓦はスラグに濡れない炭素を含むため焼結 MgO とはスラグとの反応性は大きく異なる。

これに対して、当研究室では、スラグへ固体酸化物を添加し、スラグ組成変化から、その溶解速度を評価する方法を確立し、界面生成層の重要性を明らかにした⁴⁾。Fig.2 は MgO 焼結体を 2 種類のスラグに溶解させた結果であるが、界面に FeO-MgO 固溶体が生成する CaO-SiO₂-FeO 系スラグに比べると、界面生成層が無い MgO-SiO₂-B₂O₃ 系スラグの方が、はるかに溶解速度が大きく、界面生成層の重要性が見て取れる。

そこで、本研究は転炉精錬における固体酸化物の溶融スラグへの溶解において重要である界面生成層を制御することを目的として行った。これにより、生石灰の高速溶解による高速精錬や、耐火物保護材の高速溶解による耐火物寿命の大幅延長を可能とすることが期待できる。

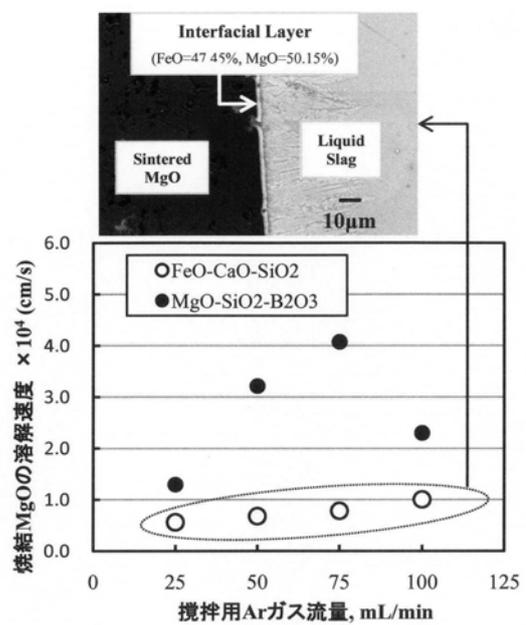


Fig.2 界面層による溶解速度の低下

2. 実験方法

実験装置の概要を Fig.3 に示す。装置は主として縦型環状シリコニット炉、ガスボンベ、マスフロコントローラーで構成されている。縦型環状シリコニット炉は 9.7kw の複螺旋型シリコニットヒーター (シリコニット DSP30) に内径 42mm のセラミック型炉心管 (材質 ; HB, OD φ 50mm, ID φ 42mm × L850mm) を組み合わせた電気抵抗炉で、R 型熱電対で测温し、PID 制御で最大 1673K まで加熱を行う。

実験は Ar-H₂ 雰囲気、1673K の電気炉内で溶融させたスラグに、固体酸化物を浸漬させ、一定時間経過毎にスラグを採取しスラグの成分を分析

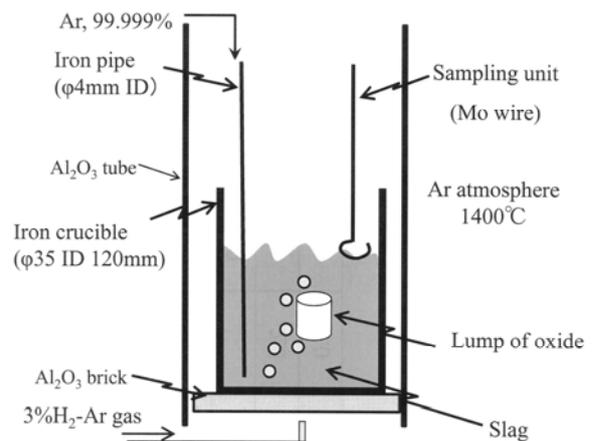


Fig.3 実験装置の概要

した。まず、スラグの濃度が目的の組成になるよう粉末試薬をそれぞれ秤量、混合した後、鉄製るつぼ (ID ϕ 35mm, OD ϕ 40mm \times 120mm) に装入する。次いで、Ar ガスで置換された 1673K の電気炉内に、実験用スラグが 80g または 100g 入っている鉄製るつぼを装入し、50 分程度保持しスラグを溶解させた後、鉄製パイプ (ID ϕ 4mm, OD ϕ 6mm) をスラグ中に挿入し Ar ガスを 50ml/min 流す。10 分程度、攪拌してスラグが均一になった後、攪拌用に流していた Ar ガスを実験条件の流量に変え、ステンレス製のトンクを用いて固体酸化物試料を熔融スラグ直上で 2 分程予熱し、スラグ中に試料を添加する。この時点を実験開始とし、一定時間経過毎に Mo 棒をスラグ中に浸漬し Mo 棒に付着したスラグを水中急冷して採取する。採取したスラグは乳鉢で微粉碎後ガラスビードを作成し XRF で成分分析を行った。温度は 1673K 一定で、攪拌ガス流量は 25、50、75、100mL/min で変化させた。

本研究では、固体酸化物として CaO を選択し、CaO 焼結体、冶金用生石灰、脱炭滓、及び、界面生成相を作成した。以下に、それらの作成方法を示す。

CaO 焼結体は、CaCO₃ (試薬特級) を焼成して作成した CaO 粉末を使用した。3.5g の粉末を ϕ 19 mm のダイスに入れ、油圧プレスで荷重 (150kgf/cm²) を 2 分間かけ、円柱状試料を作成した。次に大気下で 1000°C に保持した炉に円柱状試料を入れ、1600°C に昇温し 48 時間保持して焼結をした。焼結後の CaO 試料は ϕ 14.0mm、高さ 7.7mm であり、かさ密度は 2.9~3.0(g/cm³)、気孔率は約 12% であった。

冶金用生石灰試料 (以降生石灰と称する。) は、吉澤石灰工業殿より実際に転炉精錬で用いているものを提供していただき使用した。石灰石を 1100°C~1200°C で 2~3 時間ロータリーキルンで焼成することで得られたものであり、CO₂ が 2% 程度残留している。本研究ではこの生石灰を用いた実験の他に、生石灰を大気下 1273K で 24 時間予備加熱し、ガス成分を除去した試料 (以降、焼成生石灰と称する。) を用いた実験を行った。生石灰および焼成生石灰試料は形が複雑であるため、円柱状に近い形状のものを実験用試料とした。また試料が円柱形状であると仮定し、直径や高さを 6~8 点計測した平均値は ϕ 10~12mm、高さは 20~24mm であった。試料の形を直方体に整形し 5 個の試料のかさ密度を計算したところ 1.7~1.9(g/cm³)、気孔率は約 48% であった。また予備加熱による密度の変化はなかった。試料の重量は焼結体 CaO と同程度になるよう、3.5g 程度に揃えた。

脱炭滓を模した Table 1 に示すスラグ組成の試料を作成した。合計が 60g になるよう粉末試薬 Fe₂O₃、電解鉄、SiO₂、MnO、Al₂O₃ (試薬特級)、MgO、CaCO₃ から作成した CaO をそれぞれ秤量・混合した後、マグネシア製坩堝 (100ml) に入れた。そして Ar 雰囲気、1273K の電気炉内に入れ、3 時間かけ 1873K まで昇温後に 1 時間保持した。その後るつぼを水中急冷し急冷スラグを得た。得られた急冷スラグを、EPMA を用いて観察したが液相と固相が共存している様子が観察された。合成スラグの形は複雑で、形を揃えることが困難であったため、溶解速度の検討は試料の形が ϕ 17mm の球であると仮定して行った。かさ密度は 3.8(g/cm³) で合成スラグひとつあたりの重量は 10g 程度に揃えた。

Table 1 実験用に作成した脱炭滓の組成 (mass%)

	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	MnO	Al ₂ O ₃
Decarburization slag	43	10	29	4	8	6

生石灰が通常の製鋼スラグ中で溶解する場合には周囲に 2CaO \cdot SiO₂ 相が生成するため、その界面生成相組成の固体酸化物試料を作成した。しかし、純粋な 2CaO \cdot SiO₂ 相は焼結後の冷却時に α 相から γ 相への相変態が生じ、その時の大きな体積膨張で粉化することが知られている。これを回

避するには、 α 相と密度差が小さい β 相へ変態させて安定化させる方法があり、安定化させる酸化物として B_2O_3 や P_2O_5 が知られている。そこで、CaO、 SiO_2 と B_2O_3 (和光純薬製 試薬特級)、 $3CaO \cdot P_2O_5$ (β 型 規格一級)を用いて、Table2 に示す 4 つの方法で $2CaO \cdot SiO_2$ 焼結体を作成した。

• C_2S_A : CaO と SiO_2 をモル比で 2:1 に混合した粉末に 1mass%の B_2O_3 粉末を加えて混合後、ダイスに入れ、油圧プレスで荷重を 2 分間かけ、円柱状試料を作成し、大気下で 1273K に保持した炉に円柱状試料を入れ、1873K に昇温し 48 時間保持して焼結をした。焼結後の試料は ϕ 12.7mm、高さ 14.7mm であり、かさ密度は $1.86(g/cm^3)$ であった。

• C_2S_B : CaO と SiO_2 をモル比で 2:1 に混合した粉末をダイスに入れ、油圧プレスで荷重を 2 分間かけ、円柱状試料を作成し、大気下で 1273K に保持した炉に円柱状試料を入れ、1873K に昇温し 48 時間保持して焼結をした。この試料は冷却する事で粉化するため、その粉末に 1mass%の B_2O_3 粉末を加えて混合後、再びダイスに入れ、油圧プレスで荷重をかけ円柱状試料を作成し、1873K で 48 時間保持して焼結をした。焼結後の試料は ϕ 11.7mm、高さ 11.7mm であり、かさ密度は $2.65(g/cm^3)$ であった。

• C_2S_C : C_2S_B と同じ手順で作成したが、1mass%の B_2O_3 粉末を加えた後の焼結時間を 1 週間にした。焼結後の試料は ϕ 11.5mm、高さ 12.8mm であり、かさ密度は $2.61(g/cm^3)$ であった。

• C_2S_D : C_2S_B と同じ手順で作成したが、安定剤として 1mass%の $3CaO \cdot P_2O_5$ を加えた。焼結時間は 48 時間で、焼結後の試料は ϕ 11.5mm、高さ 12.5mm であり、かさ密度は $2.78(g/cm^3)$ であった。

Table 2 界面生成相試料の作成方法

	Raw materials for sintering	Sintering time	Density g/cm^3
C_2S_A	CaO - SiO_2 - B_2O_3	48hr	1.86
C_2S_B	$2CaO \cdot SiO_2$ - B_2O_3	48hr	2.65
C_2S_C	$2CaO \cdot SiO_2$ - B_2O_3	1week	2.61
C_2S_D	$2CaO \cdot SiO_2$ - $2CaO \cdot P_2O_5$	48hr	2.78

固体酸化物を浸漬させる溶融スラグ試料は、FeO-CaO- SiO_2 系スラグと、FeO-CaO- B_2O_3 系スラグの2種類を用いた。ここで、FeO-CaO- SiO_2 系スラグは製鋼スラグと同じ酸化物から成り立つものである。実験中に溶融スラグに CaO が溶解して CaO の濃度が上昇した場合でも溶解の駆動力が十分に高く保たれるように、界面に生成する $2CaO \cdot SiO_2$ との濃度差が大きい 40%FeO-20%CaO-40% SiO_2 という組成にした。また、FeO-CaO- B_2O_3 系スラグは SiO_2 を含まないため、CaO の界面に $2CaO \cdot SiO_2$ 相が生成しないという理由で用い、低融点を保つように、30%FeO-45%CaO-25% B_2O_3 という組成にした。スラグは粉末試薬 Fe_2O_3 、電解鉄、 SiO_2 、 Al_2O_3 、MgO、CaO、 B_2O_3 (和光純薬製 試薬特級)を用いて作製した。

3. 実験結果

3.1 CaO 焼結体の FeO-CaO- SiO_2 系、及び、FeO-CaO- B_2O_3 系スラグへの溶解

CaO 焼結体を FeO-CaO- SiO_2 系スラグに溶解させた時の、スラグ中 CaO 濃度の変化を Fig.4 に示す。縦軸は実験前の CaO 濃度と各時点で分析された CaO 濃度の差を表している。このように、CaO 焼結体の溶解に伴い CaO 濃度は直線的に増加しており、その勾配は攪拌ガス流量に依存している。

CaO 濃度変化は添加した粒子サイズに依存するため、このような結果から、固体酸化物が円柱形状であると仮定して、実験時間中の円柱径の平均減少速度 (dr/dt) を計算した。その結果を Fig.5 に示すが、いずれの系でも攪拌ガス流量の増加に伴い半径減少速度も増加するが、FeO-CaO-SiO₂ 系に比べて FeO-CaO-B₂O₃ 系の方が 4~5 倍程度大きく、またガス流量依存性も強く現れている。

界面の写真の代表例を Fig.6、Fig.7 に示すが、FeO-CaO-SiO₂ 系では 2CaO·SiO₂ 相が生成しているのに対して FeO-CaO-B₂O₃ 系では界面相が存在してなく、CaO 焼結体が直接スラグと接していることがわかる。また、FeO-CaO-SiO₂ 系では CaO 焼結体の内部にはスラグは見られず 2CaO·SiO₂ 相がスラグの浸潤を妨害しているが、FeO-CaO-B₂O₃ 系では、CaO 焼結体の内部に液相スラグが浸潤し、焼結体を細かな粒に分断している様子が見られる。

溶解速度がスラグ系によって変わる要因の一つとして、溶解の駆動力の違いが考えられる。つまり、溶解が液相スラグ中での CaO の物質移動速度に律速されるとすると、溶解速度は次式で書くことができる。

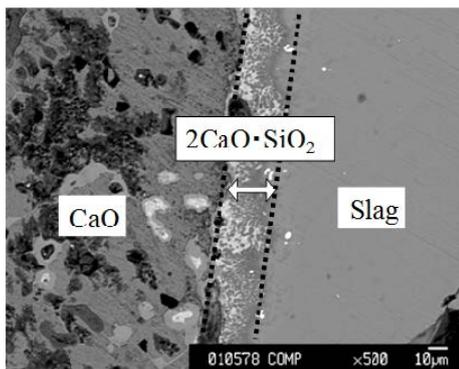


Fig.6 CaO 焼結体と FeO-CaO-SiO₂ 系スラグとの界面

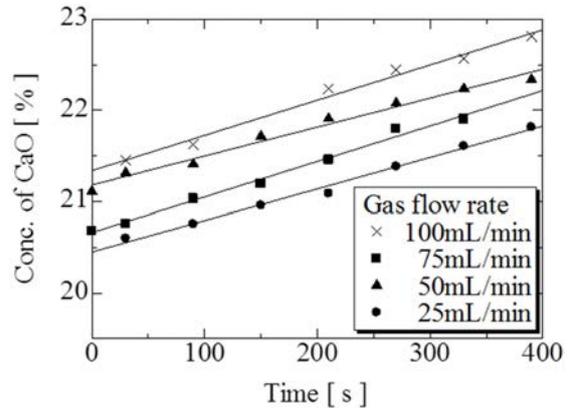


Fig.4 CaO 焼結体を CaO-SiO₂-FeO 系スラグへ溶解させた時の CaO 濃度の変化

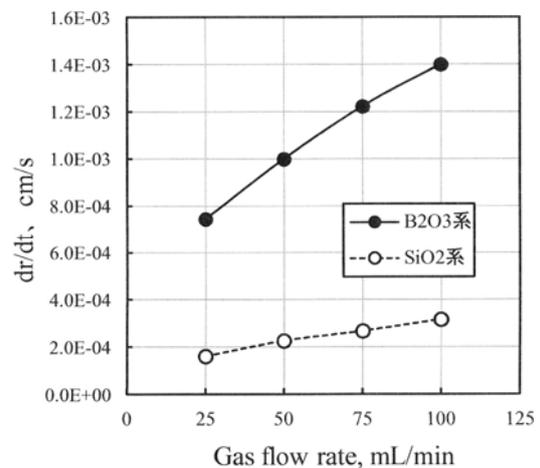


Fig.5 半径減少速度とガス流量の関係に対するスラグ組成の影響

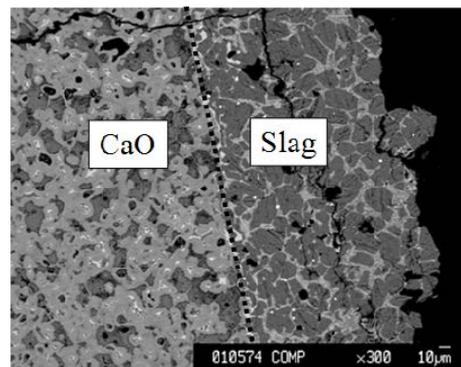


Fig.7 CaO 焼結体と FeO-CaO-B₂O₃ 系スラグとの界面

$$-dr/dt = \{k_{CaO} / (100\rho_{Lime})\} \times \{(\%CaO)_i \rho_i - (\%CaO)_s \rho_s\} \quad (1)$$

ここで、 k_{CaO} は CaO の物質移動係数、 $(\%CaO)_i$ 、 ρ_i はスラグ中 CaO 濃度、密度であり、下添の i, s , Lime は界面、スラグ、固体 CaO を示す。界面の CaO 濃度はスラグへの飽和溶解度であり、スラグ組

成により異なる値である。FeO-CaO-SiO₂ 系と FeO-CaO-B₂O₃ 系との、CaO の飽和溶解度を状態図で計算し、それを用いて(1)式の k_{CaO} を評価した。その結果を Fig.8 に示すが、やはり FeO-CaO-SiO₂ 系に比べて FeO-CaO-B₂O₃ 系の方が大きな値であった。液体スラグ内の物質移動が律速段階であるならば、Fig.8 でこのような大きな差が出る事は考えられず、このことは、CaO の溶解に対しては、界面相の生成は大きな阻害要因になっている事を示すものである。

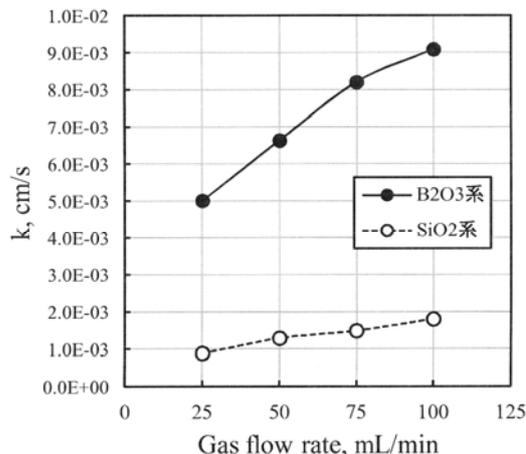


Fig.8 物質移動係数とガス流量の関係に対するスラグ組成の影響

3.2 界面生成相の FeO-CaO-SiO₂ 系スラグへの溶解速度

上記のように CaO の溶解では界面相の生成が大きな影響を持つため、界面相自体の溶解速度を測定した。その結果を Fig.9, Fig.10 に示す。Fig.9 は半径減少速度、Fig.10 は(1)式で物質移動係数に換算した結果であるが、これより、界面生成相の溶解速度は●印で示した CaO 焼結体の溶解速度よりも大きく、また同じ組成であっても C₂S_A~C₂S_D で大きく異なることがわかる。界面生成相焼結体は均一相であるため固相内の拡散を考慮する必要はなく、溶解はスラグ側の物質移動で律速されるため、一般的にはこのような大きな差が生じる事は考えにくい。

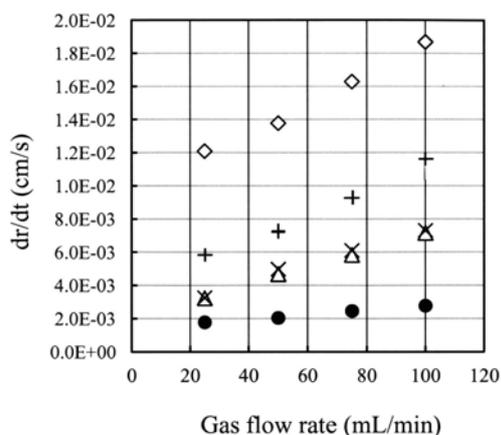


Fig.9 半径減少速度とガス流量の関係の固溶体作成方法の影響

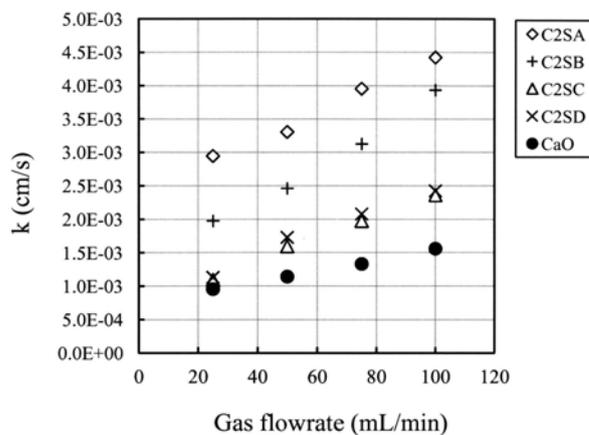


Fig.10 物質移動係数とガス流量の関係の固溶体作成方法の影響

Fig.11 は C₂S_B の、実験前の光学顕微鏡写真であるが、焼結体は組成的には均一であるが単結晶ではないために、多くのポロシティや粒界が存在している。また、Fig.12 は 50mL/min のガス流量で攪拌しているスラグに 1min.浸漬した後の組織と EPMA での分析結果であるが、熔融スラグは焼結体表面(分析点 5, 6)だけでなく内部(分析点 4)にも存在しているため、粒界や亀裂を伝って浸透していると考えられる。つまり、界面

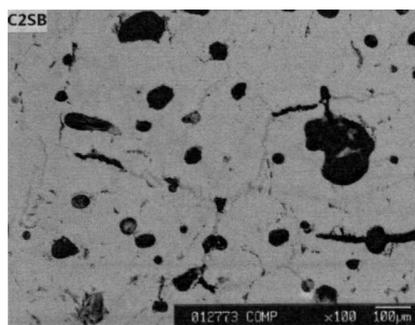
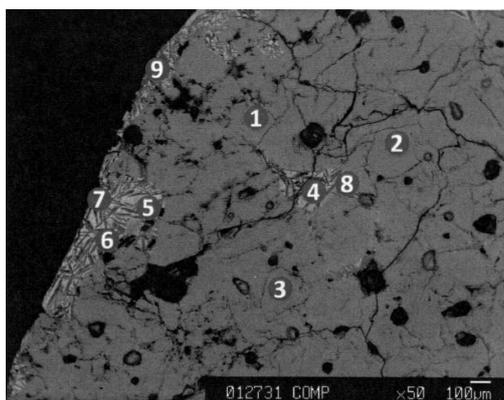


Fig.11 C₂S_B 試料の実験前の組織写真

生成相焼結体の溶解は表面からだけでなく、スラグが浸透した内部からも起こっており、実効界面積の差が Fig.9 や 10 のような差を生じさせているものと考えられる。



分析点	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CaO	63.39	63.59	63.87	33.74	30.92	36.30	46.71	46.84	46.84
SiO ₂	32.69	32.80	32.44	26.57	15.97	18.52	49.43	49.68	49.68
FeO	0.032	0.137	0.070	33.69	44.49	36.19	0.825	0.501	0.732

Fig.12 C₂S_B 試料のスラグ浸漬後の組織写真と EPMA 分析結果

Fig.13 は溶解速度を密度との関係で整理したものである。図中には CaO 焼結体の溶解速度を界面生成相密度が β-C₂S の真密度である 3.28g/cm³ と仮定してプロットしてあるが、良い相関関係が見られる。つまり、2CaO・SiO₂ 相の溶解は内部に浸潤したスラグにより促進され、密度が大きく緻密であるほど浸潤がしにくいため溶解速度が低下している事がわかる。また、生石灰の溶解は表面に生成した 2CaO・SiO₂ 相の溶解速度で律速されており、実際の生石灰表面に生成される相は非常に緻密であると推定できる。2CaO・SiO₂ 相自体はスラグに溶解することができる(溶解度以下であれば)ため、生石灰を高速で溶解するには、この界面生成相を小さな粒子に分断してスラグへ懸濁させることが重要である。

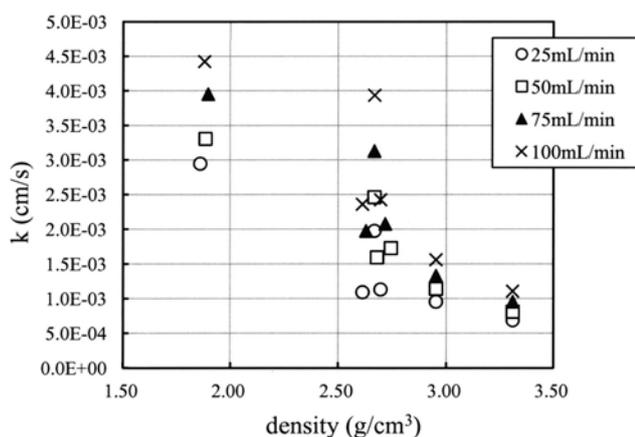


Fig.13 物質移動係数と固溶体密度の関係

3.3 冶金用生石灰、脱炭滓の FeO-CaO- SiO₂ 系スラグへの溶解速度

前節で、生石灰の溶解は表面に生成した緻密な 2CaO・SiO₂ 相の溶解速度で律速されている事を示す結果が得られたため、その溶解を促進させるには、界面生成相の溶解を早くする必要がある。界面相を破壊するシーズは Fig.14 のように、①生石灰内部からのガス発生と、②生石灰内低融点相の優先溶解の2つが考えられる。具体的には、内部からのガス発生のシーズとしては、生石灰は元々の原料は炭酸塩であるから、それを焼成する際に適正濃度の CO₂ を残留させることが、また、低融点相の優先溶解は、少量の酸化鉄や珪酸を加えることで低融点相を共存させることが考えられる。

そこで、このシーズの有効性を確認する実験を行った。具体的には、吉澤石灰殿より入手した冶金用生石灰(CO₂が2%程度残留)と、それを実験室で焼成しCO₂を完全に除去したものの差を測定する事で内部からのガス発生の効果を確認した。また、脱炭滓組成の固体酸化物を用いて低融点相の優先溶解効果を確認した。

Fig.15、Fig.16 に、その結果を示す。

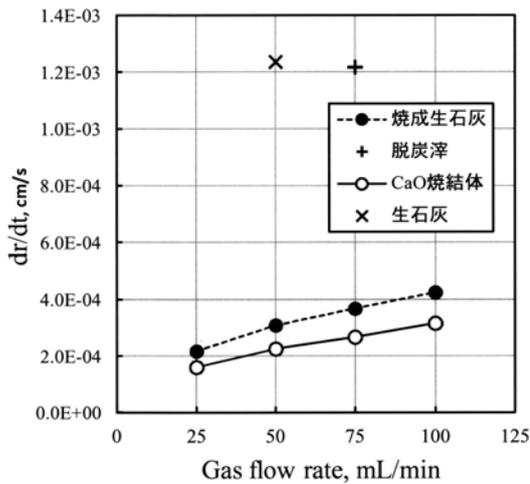


Fig.15 半径減少速度とガス流量の関係での生石灰や脱炭滓の位置づけ

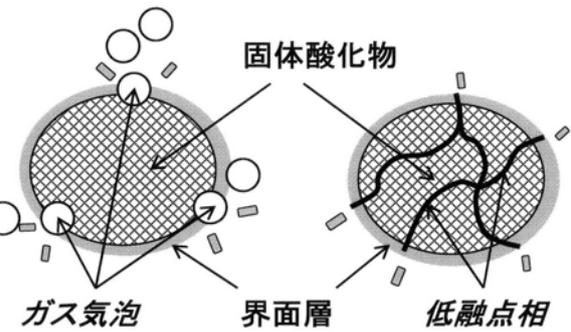


Fig.14 界面層を破壊するシーズ

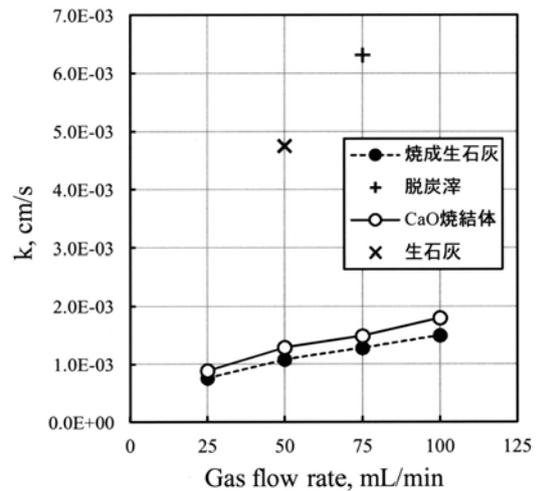


Fig.16 物質移動係数ガス流量の関係での生石灰や脱炭滓の位置づけ

これより、CO₂が2%程度残留している冶金用生石灰や、低融点相を有する脱炭滓は、溶解速度が非常に速い事がわかる。特に、冶金用生石灰を用いた場合には、スラグがフォーミングする現象が観察されたため、内部からのガス発生が確かに起こっていると思われる。添加した生石灰は3.5g程度のため発生するCO₂ガスは約35mLであり、実験時間中にガスが均一速度で発生したと仮定すると、攪拌ガス流量よりもかなり小さな値でしかない。従って、CO₂を含んだ冶金用生石灰の溶解速度が速かった理由は、ガス発生により物質移動が促進されただけではなく、内部からの発生ガスが

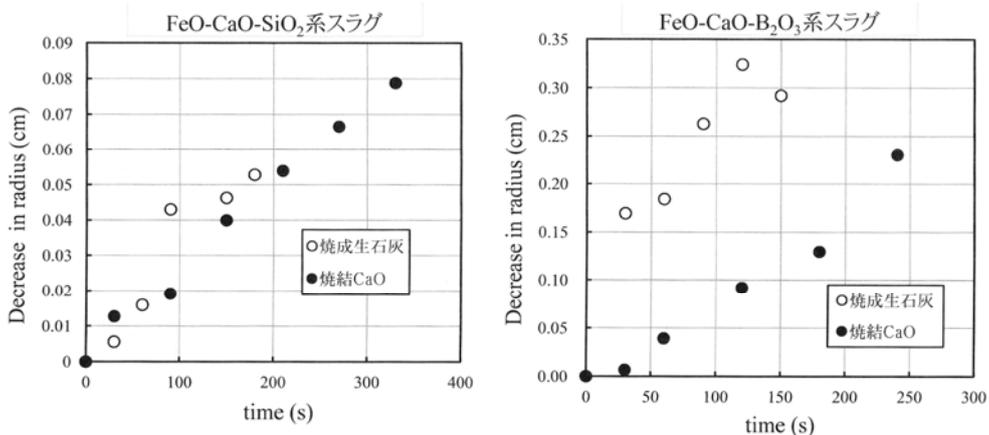


Fig.17 生石灰と焼結CaOの溶解速度差に及ぼすスラグ組成の影響

界面生成相を破壊した効果が大きいと推定される。

ところで、冶金用生石灰を実験室で焼成し CO_2 を完全に除去したものの溶解速度は、焼結 CaO と大きな差が無かった。冶金用生石灰は、かさ密度が $1.7\sim 1.9(\text{g}/\text{cm}^3)$ で気孔率は約48%であったのに対して、焼結 CaO は、かさ密度が $2.9\sim 3.0(\text{g}/\text{cm}^3)$ で気孔率が約12%と、かなり緻密なものである。これは、本実験のスラグ系において CaO が溶解する際には CaO 表面に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相が生成する。そしてこの相により CaO とスラグの接触が妨げられるため、 CaO の密度が溶解速度に反映されにくい状態になったものと考えられる。Fig.17は溶解速度を CaO 表面に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相が生成されない $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系と比較したものであるが、 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系では密度差の影響が無いのに比べて、 $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系では明確にかさ密度が小さい冶金用生石灰の方が、溶解速度が大きくなっている。これからも、 CaO 表面生成される $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相の影響が確認できる。

Fig.18は脱炭滓をスラグに浸漬した場合の界面を観察した結果である。脱炭滓は固溶体相(点2,3)とバルク相(点1)から成り立っており、界面では低融点のバルク相がスラグに溶解して固溶体相(点4,5)が分離している様子が見られる。つまり低融点相を共存させる事で、界面生成相が分断される可能性がわかる。実際に生石灰そのものに低融点相を共存させることはできないが、焼結鉍のようにカルシウムフェライト相を共存させたり、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の焼結材を製造したりすれば同様の効果が期待される。

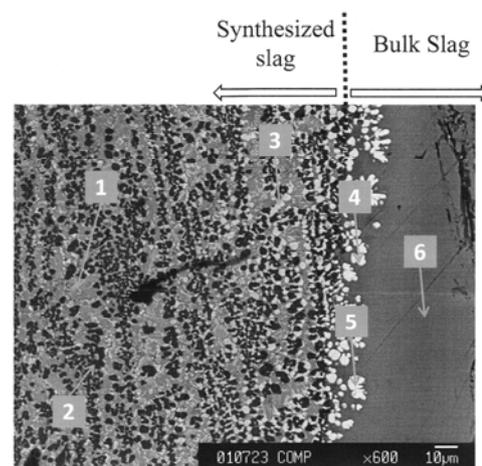


Fig.18 脱炭滓をスラグへ浸漬させた時の界面組織

4. 結論

転炉精錬においては、耐火物、生石灰や鉄鉍石に代表される精錬剤、ドロマイトや煉瓦屑のような炉体保護剤、スラグ発生量を低減するためのリサイクルスラグといった固体酸化物と熔融スラグとの間の溶解反応が極めて重要な意味を持っている。固体 CaO が SiO_2 含有スラグに溶解する際は、 CaO の周りに $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相が生成し、固体 MgO が FeO を含むスラグに溶解する場合は、 MgO の周りに $(\text{Fe},\text{Mg})\text{O}$ 固溶体相が生成し、以後の溶解を妨げるとされている。本研究では固体酸化物として生石灰を取り上げ、その高速溶解を図るため、界面相の溶解速度に対する影響について研究を行った。まず、界面生成層の影響を把握するために、 CaO 焼結体の $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系、及び、界面相が生成されない $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグへの溶解速度を測定した。その結果、 CaO の溶解に対しては、界面相の生成は大きな阻害要因になっている事が確認された。次いで、界面相自体の溶解速度を把握するため、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 焼結体の $\text{FeO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系スラグへの溶解速度を測定した。その結果、界面生成相の溶解速度は CaO 焼結体よりも大きく、また密度によって大きく異なることがわかった。最後に、界面相を破壊するシーズとして、生石灰内部からのガス発生と、生石灰内低融点相の優先溶解を取り上げ、それを確認するため CO_2 ガスを発生する冶金用生石灰と、内部に低融点相を持つ脱炭滓の溶解速度を測定した。その結果、両者とも非常に高速に溶解することがわかった。

引用文献

- 1) 松島ら:鉄と鋼、62(1976)、812

- 2) 馬越ら:鉄と鋼、67(1981)、1726
- 3) M.Umakoshi et. al.: Trans. ISIJ,24(1984),532
- 4) N. Maruoka et. al.:*Proceedings of the 12th Unified International Technical Conference on Refractories*, Kyoto, Japan, (2011.10), CD-ROM

謝辞

本研究は公益財団法人JFE21世紀財団の研究助成によるものであり、感謝の意を表する。