

CaO–Al₂O₃–Fe_tO–P₂O₅ スラグの相平衡と 溶鉄間とのりん分配平衡

渡邊 径*・三木 貴博*²・佐々木 康*³・日野 光兀*²

Phase Relation of CaO–Al₂O₃–Fe_tO–P₂O₅ Slag and Phosphorus Distribution between This Slag and Liquid Iron

Kei WATANABE, Takahiro MIKI, Yasushi SASAKI and Mitsutaka HINO

Synopsis : Amount of steelmaking slag emission is increasing due to strong demand for high quality steel. Development of slag and process that can remove impurity at high efficiency is required to decrease slag discharge volume. Phosphorus is a typical impurity in steel and it can be removed by slag with high CaO and Fe_tO activity. CaO–Fe_tO–P₂O₅ system has two liquid phase region that has CaO and Fe_tO high activity. It was confirmed that CaO–MgO–Fe_tO–P₂O₅ two liquid phase slag can remove phosphorus at high efficient in the previous work. The phase relation and ability of phosphorus removal by CaO–Al₂O₃–Fe_tO–P₂O₅ system was investigated in the present work.

Key words: CaO–Al₂O₃–Fe_tO–P₂O₅ system; two liquid phase; slag; phosphorus; phase relation.

1. 緒言

りんは鋼の冷間脆性を引き起こす有害元素であるため、鉄鋼製錬工程では高純度鋼を溶製する際、その濃度は10 ppm以下に抑えることが望ましいとされている。りん等の不純物元素を、溶銑及び溶鋼から取り除く際に大量の製鋼スラグが排出され、その量は日本において平成18年度で1,387万トン¹⁾に上っている。多段の複雑な精錬工程による高純度鋼生産のニーズの増大により、近年、その排出量は増加傾向にある。高炉スラグはセメントや路盤材等への利用が積極的に進められている。しかし、製鋼スラグについては、大半は道路建設など土木工事関連に再利用されているが、比重が大きく、水と反応した際に膨張する性質を持つため、まだ十分再利用されているとはいえない。このため、少量のスラグで効率良く溶銑及び溶鋼から不純物を取り除くことができるプロセス及びスラグ開発が求められている。

脱りんスラグの基本系は、りんの酸化剤であるFe_tO、脱りん生成物であるP₂O₅、およびP₂O₅の安定剤であるCaOから構成されるCaO–Fe_tO–P₂O₅系であり、Fig. 1²⁾に示すようにこの系には製鋼温度付近で2液相領域が存在することが知られている。この2液相領域では、Fe_tOに組成に近い液相(L₁)とCaOに富む液相(L₂)が共存するため、CaO–Fe_tO–P₂O₅系2液相分離スラグは、高Fe_tO活量、高CaO活量の非常に脱りに適したスラグであるといえる。

実操業において二液相スラグを溶鋼の脱りに用いるた

めには、耐火炉材の溶出等によるスラグの汚染を考慮しておく必要がある。すなわち、純粋なCaO–Fe_tO–P₂O₅系スラグを実操業の溶鋼の脱りに利用することは不可能であり、二液相スラグに耐火物成分が混入する場合においても、脱りに有利な二液相スラグが存在する必要がある。

実際の製鋼工程では耐火物としてMgO系またはAl₂O₃系が用いられており、MgO系耐火物を使用する場合、その保護を目的にスラグにはMgOが添加されるため、脱りんスラグは(Mg, Fe)O飽和であるCaO–MgO–Fe_tO–P₂O₅四元系スラグであると考えるのが妥当である。Tamuraら^{3,4)}により、CaO–MgO–Fe_tO–P₂O₅四元系スラグにおいて1873Kで二液相領域が存在することが確認され、この二液相スラグと溶鉄間のりん分配比を測定したところ、最大で1000を越える結果が得られた。耐火物にAl₂O₃を用いた場合、ス

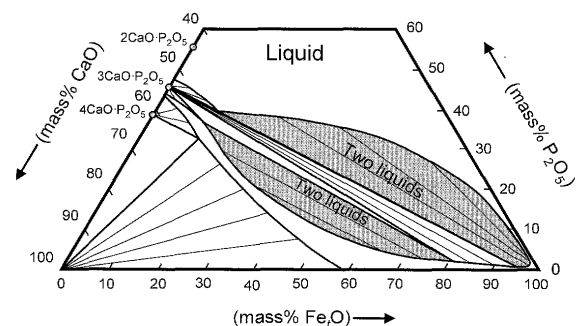


Fig. 1. Isothermal section of the system CaO–Fe_tO–P₂O₅ system at 1873K.²⁾

平成20年6月30日受付 平成20年8月26日受理 (Received on June 30, 2008; Accepted on Aug. 26, 2008)

* 東北大学大学院生 (現:住友金属工業) (Graduate student, Tohoku University, now at Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*² 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

*³ 東北大学大学院工学研究科 (現: POSTECH) (Graduate School of Engineering, Tohoku University, now at POSTECH)

Table 1. Experimental results.

sample No.	Concentration / mass%													Metal
	Initial mixed composition of slag				Slag phase in equilibrium									
					Liquid 1				Liquid 2					
	CaO	FeO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	P	
1	12.6	37.8	12.6	37.0	Did not melt.									
2	13.8	41.4	14.8	25.6	Did not melt.									
3	15.1	44.4	14.8	25.6	Did not melt.									
4	17.9	24.0	14.4	43.7	Did not melt.									
5	18.0	23.0	17.2	41.8	Did not melt.									
6	14.7	42.1	19.0	24.3	Did not melt.									
7	29.2	39.1	30.7	1.00	0.89	0.78	5.83	92.5	0.92	46.5	46.3	6.33	2.26	
8	25.8	34.9	10.7	28.6	49.1	7.27	17.2	26.4					2.03	
9	27.0	22.1	28.7	22.1	Did not melt.									
10	30.6	24.9	15.6	28.9	51.6	6.98	15.3	26.1					2.43	
11	6.00	35.4	18.6	40.0	47.1	8.00	15.7	29.1					1.70	
12	4.95	79.9	14.1	1.00	2.02	1.22	0.52	96.2	0.91	42.2	19.6	37.3	2.58	
13	19.7	89.4	19.8	1.11	3.11	2.12	2.29	92.5	0.66	46.5	41.5	11.4	1.44	
14	18.0	54.3	26.7	1.10	1.11	0.86	0.86	97.2	0.78	47.2	42.4	9.59	2.81	
15	25.2	46.9	26.7	1.23	3.79	1.29	4.58	90.4	0.67	47.3	43.9	8.14	2.04	

ラグ系はCaO–Al₂O₃–Fe₂O₃–P₂O₅四元系となる。本研究では、この四元系ラグの二液相分離領域の存在の有無の確認と、相平衡関係の解明を行うと同時に、本ラグの脱りん能を評価することを目的とした。

2. 実験方法

電解鉄約4gとスラグ約10gを1回の溶解に使用した。スラグは、3CaO·P₂O₅, CaHPO₄·2H₂O, (NH₄)₂HPO₄, Al₂O₃の特級試薬および実験室で作製したFe₂O₃, CaOを適宜配合し、実験に使用した。実験に用いたFe₂O₃は、酸化第二鉄の特級試薬と電解鉄粉をモル比 Fe₂O₃/Fe=1の割合で混合し、それを鉄坩堝中に装入し、Ar気流中1473Kにて6h加熱後、急冷粉碎し、磁選処理をして得た。また、CaOは特級試薬の炭酸カルシウムを白金坩堝に入れ、空気中で1473Kにて3h保持し、十分にCO₂を解離させた後、徐冷して作製した。溶解用坩堝にはアルミナ坩堝（外径21mm，内径17mm，高さ70mm）を用い、実験時には保護坩堝にアルミナ坩堝を用いた。

アルミナ坩堝に、所定組成に配合したスラグと電解鉄を装入し、精製したAr雰囲気下で1873Kに保持した抵抗炉内に設置した。平衡に十分到達することを予め確認した8時間保持し、その後、試料を坩堝ごと炉外へと取り出し急冷した。

スラグ相の組成分析はSEM-EDSによって行った。試料を樹脂埋包し、半分に切断した後、断面をエメリー研磨紙で乾式研磨した。さらに、ダイヤモンドペーストとアル

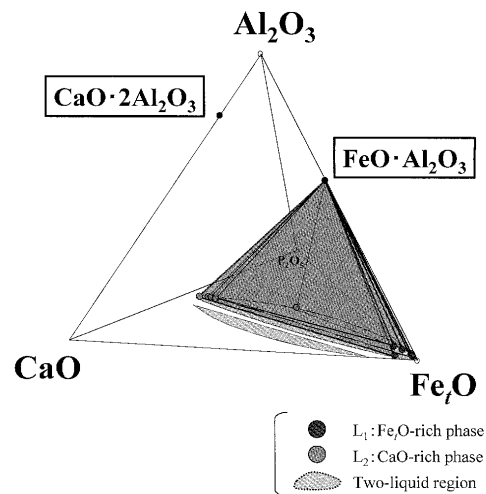


Fig. 2. Phase relation among FeO·Al₂O₃ and two liquids in CaO–Al₂O₃–Fe₂O₃–P₂O₅ system at 1873K.

コール系潤滑剤を用いたバフ研磨を行い、オスミウム蒸着を施し試料表面の伝導性を高めた後、SEM-EDS分析に供した。メタル相中のりん濃度は、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて定量した。

3. 実験結果および考察

Table 1にスラグの初期組成と、実験後のスラグ組成および鉄中のりん濃度を示す。二液相分離したスラグの相平衡関係をFig. 2に示す。CaO–Al₂O₃–Fe₂O₃–P₂O₅四元系スラグにおいても二液相分離領域の存在を確認することができ

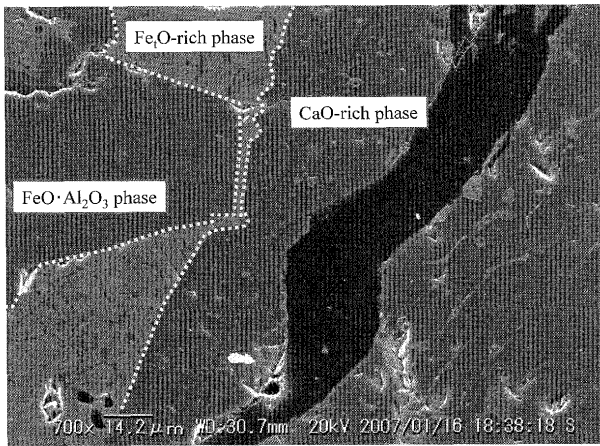


Fig. 3. Image of the interface among FeO·Al₂O₃ phase and two-liquid slag.

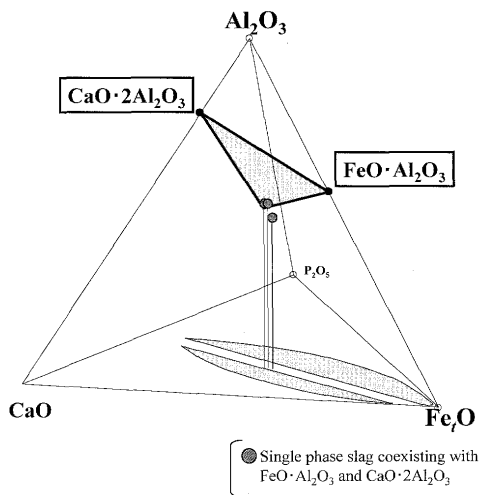


Fig. 4. Phase relation among FeO·Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃ and uniform liquid slag in CaO-Al₂O₃-Fe₇O-P₂O₅ system at 1873K.

た。また、二液相分離スラッグはFeO·Al₂O₃相と平衡していることが確かめられた。Fig. 3に二液相分離をしていたスラッグの断面のSEM観察写真を示す。この観察写真より、スラッグはFe₂O濃度の高い相(L₁)とCaO濃度の高い相(L₂)にスラッグが二液相分離していることが確認できた。本系二液相スラッグの場合、Table 1に示したように、Fig. 2に示す四元系状態図手前に位置する二液相スラッグほどCaOの濃度が高く、また、二液相共役線上ではL₂に近づくほどスラッグ中のP₂O₅濃度が高くなる。

高塩基性側における実験では二液相分離はせず、Fig. 4に示すように均一相スラッグとCaO·2Al₂O₃相とFeO·Al₂O₃相が平衡していることがわかった。Fig. 5に溶融しなかったスラッグの配合組成と、2つの固相と平衡していた均一スラッグ相の組成を四元系状態図中にプロットし、CaO·2Al₂O₃固相域、FeO·Al₂O₃固相域と均一液相の境界を推定した。

CaO-Fe₇O-P₂O₅三元系にAl₂O₃を加えた4元系スラッグで

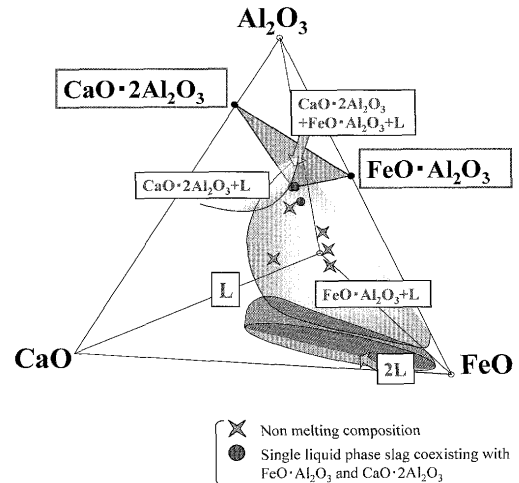


Fig. 5. Estimation of solid region in CaO-Al₂O₃-Fe₇O-P₂O₅ system at 1873K.

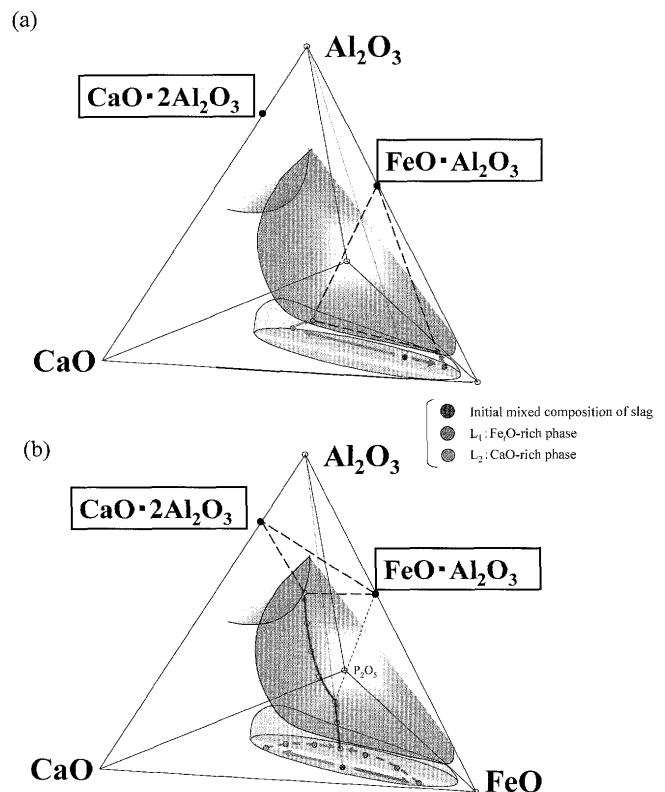


Fig. 6. Estimation of phase relation among FeO·Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃ and two liquid region in CaO-Al₂O₃-Fe₇O-P₂O₅ system at 1873K.

は二液相分離領域はAl₂O₃の方向に向かってドーム状に張り出していると考えられる。Fig. 6に模式的な状態図を示した。Fig. 6(a)に示すように、張り出しの度合いは小さいと予想されるので、Al₂O₃がスラッグに多量に溶け込んでいった場合、スラッグ組成が二液相分離領域を突き抜け、単相領域に入る。単相となったスラッグにさらにAl₂O₃が溶け込んで行き、FeO·Al₂O₃飽和面とぶつかり、その後さらにスラッグ組成が変化し、最終的にFeO·Al₂O₃, CaO·2Al₂O₃両

相共存となったと考えられる。これにより、高塩基側での実験では、スラグ中に Al_2O_3 が多量に溶け込み単相スラグとなり、やがて $FeO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 両相飽和スラグ組成となり、その3相が共存する結果となったと推察された。

低塩基側での実験ではスラグは二液相分離し、 $FeO \cdot Al_2O_3$ 飽和となった。スラグ中に Al_2O_3 が溶け込まない理由として、Fig. 6(b)に示すように低塩基性側では二液相分離領域と $FeO \cdot Al_2O_3$ 飽和面が接していることが考えられる。そのためスラグの組成が単相領域に入る前に二相分離したスラグが $FeO \cdot Al_2O_3$ 飽和となりこれ以上 Al_2O_3 が溶け込まなくなると思われる。つまり、 Al_2O_3 増焼を用いてスラグを二液相分離させるには二液相分離領域と $FeO \cdot Al_2O_3$ 飽和面が接している領域の組成を用いなければならない、その領域は非常に狭いと考えられる。

鉄中のりん濃度とスラグ中のりん濃度の関係をFig. 7に示す。横軸にスラグ中の P_2O_5 の濃度、縦軸にスラグと平衡する鉄中のりん濃度をとり、図中に等りん分配比($L_p = \text{mass}\%P / [\text{mass}\%P]$)線を引いた。Fig. 7では、グラフの右下に行くほど、溶鋼中のりん濃度が低く、スラグ中の P_2O_5 濃度が高くなるので、りん分配比 L_p の値は大きくなる。本実験試料のりん分配比 L_p を計算したところ、均一相スラグに比べ、二液相分離スラグで高い L_p を得ることができたが、その値は最大で10強であった。Fig. 8に四元系状態図中の二液相に分離したスラグ組成を Al_2O_3 から $CaO-Fe_2O_3-P_2O_5$ 三元系状態図に投影したものを示す。二液相分離したスラグは低塩基性側であるため、 CaO 富化相(L_2)が比較的 CaO 濃度の低い組成であったことが、低 L_p 値となった原因として挙げられる。脱りん能の高いスラグを得るためには CaO 濃度の高い高塩基度側で二液相分離させる必要があるが、 Al_2O_3 耐火材を用いた場合、高塩基側での二液相分離の実現は非常に難しいことが実験的に裏付けられた。

よって、 $CaO-Fe_2O_3-P_2O_5$ 二液相スラグを用いて効果的に脱りんを行うには、 Al_2O_3 耐火材を内張りした製鉄炉ではなく、 MgO 系耐火材を内張りした製鉄炉^{3,4)}使用しなければならないことが明らかとなった。

4. 結言

アルミナ増焼を用い1873Kにおいて、 $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$ 四元系スラグ-溶鉄間の平衡実験を行い、以下の結果を得た。

$CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$ 四元系の基本的な相平衡関係を明

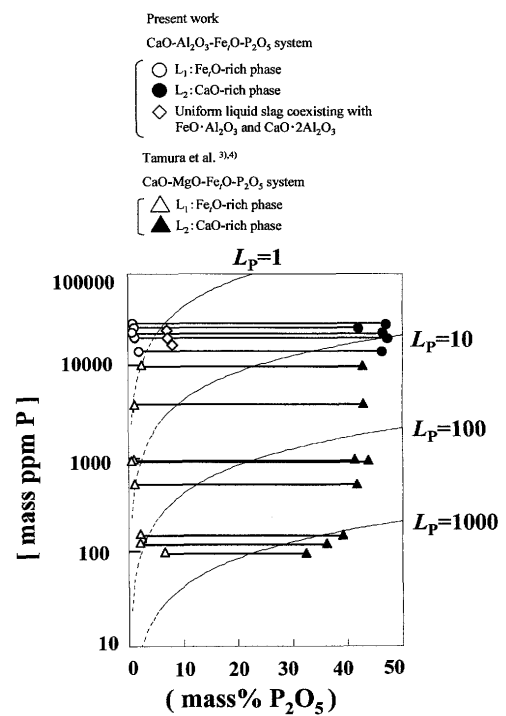


Fig. 7. Phosphorus distribution ratios among two-liquid $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$ slags or $CaO-MgO-Fe_2O_3-P_2O_5$ slags and liquid iron at 1873K.

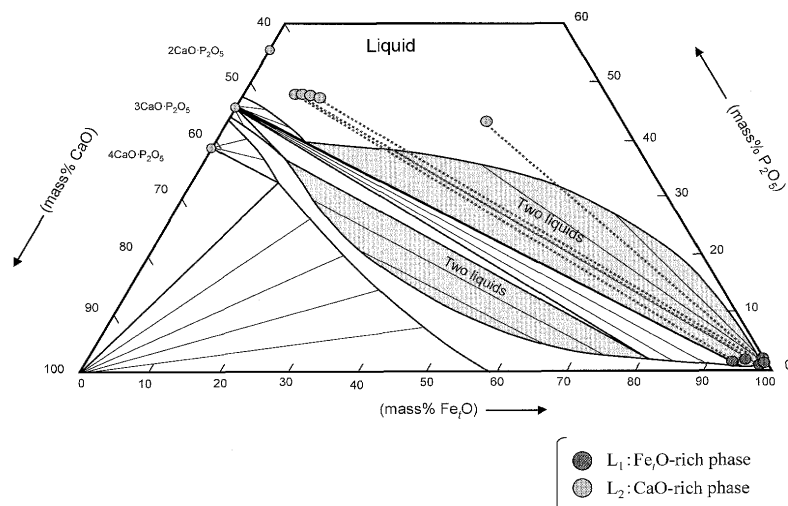


Fig. 8. Projection of two-liquid region in $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-P_2O_5$ system onto $CaO-Fe_2O_3-P_2O_5$ ternary system at 1873K.

らかにした。また、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-P₂O₅ 四元系スラグにおいて、比較的塩基度の低い領域では二液相分離領域が存在し、そのスラグはFeO·Al₂O₃と共存することが確認できた。しかし、比較的塩基度の高い領域では、坩堝材のAl₂O₃がスラグ中に溶解してスラグは単一相となり、最終的にCaO·2Al₂O₃とFeO·Al₂O₃の両相と共存するようになることがわかった。CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-P₂O₅ 四元系では、二液相分離スラグはFeO·Al₂O₃相と低塩基性側でのみ共存していることが推測できた。

耐火炉材としてAl₂O₃を用いた場合、二液相分離する領域は非常に狭くなり、特に高塩基性側で、スラグは二液相分離しないことがわかった。りん分配比を高くするために

は高塩基性側におけるスラグの二液相分離の存在が重要である。よって、実操業において耐火炉材としてAl₂O₃を用いた場合、二液相分離スラグを利用して脱りんすることは難しいと考えられ、耐火炉材としてはMgOを採用しなければならないことが明確となった。

文 献

- 1) Nippon slag association HP: <http://slg.jp/tokei/japan/index.html>.
- 2) A.Muan and E.F.Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steel-making, Addison-Wesley, Massachusetts, (1965), 122.
- 3) T.Tamura, T.Nagasaka and M.Hino: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 476.
- 4) T.Tamura and M.Hino: Proceedings of AISTech 2005, AIST, (2005), CD-ROM.