



入門講座

平衡状態図の活用 - 8

状態図を用いた鉄鋼プロセスにおける 酸化物挙動の理解

Understanding the Behavior of Oxides during Steelmaking Process
by Phase Diagram

三木貴博
Takahiro Miki

東北大学
大学院工学研究科
准教授

1 はじめに

鉄鋼プロセスにおいてスラグ、耐火物、介在物などの酸化物を有効に活用し、制御することは大変重要であることは言うまでもない。平衡状態図は酸化物の挙動を理解するための便利なツールであり、是非とも有効に活用していただきたい。今回の入門講座「平衡状態図の活用」シリーズの他に、「材料技術者・研究者のための状態図」シリーズ¹⁻⁴⁾があり、2元系、3元系状態図を理解するための優れた解説がなされているので、状態図の基礎についてはこちらを是非参考にさせていただきたい。本講座では、ケーススタディとして各鉄鋼プロセスにおける酸化物の挙動について説明し、状態図がどのように関係しているのかの一例を紹介したい。

2 高炉における製鉄原料と脈石成分間の反応

製鉄プロセスでは、高炉を用いて効率的に製鉄原料を還元して鉄を生産している。高炉では、炉頂から原料を装入し、高炉内部では原料が徐々に加熱・還元され、最終的には鉄鉄とCaO-Al₂O₃-SiO₂を主成分とした高炉スラグが得られる。高炉プロセスでは、安定に操業するため、高炉内の通気性の確保が重要であり、通気性に大きく影響を及ぼすのがスラグである。製鉄原料としては、焼結鉱、塊鉱石、ペレット等があり、これらを組み合わせて高炉原料をして利用している。これら原料からスラグがどのように生成するのかを理解することが大変重要である。

焼結鉱は、粉鉄鉱石に石灰を添加し、焼き固めたものであることから、CaOと酸化鉄が反応して生成したカルシウム

フェライトが多く存在している。一方で、製鉄原料には様々な脈石成分が含まれており、SiO₂はその代表例である。高炉内でカルシウムフェライトとSiO₂が反応し、迅速に熔融スラグとなることが操業上望ましいが、この際の挙動をFig.1のCaO-FeO-SiO₂三元系状態図⁵⁾を用いて考えることとする。

このCaO-FeO-SiO₂三元系には低融点領域が2か所ある。一つは中央右側のOlivine初晶域にある。もう一つは分かりづらいが、CaO-FeO二元系の底辺付近のFeOが70mass%強の領域にある。カルシウムフェライトが存在する場合は、高炉内で加熱された場合は後者の液相が最初に出現する。そのため、カルシウムフェライトとSiO₂が反応する場合はFig.1

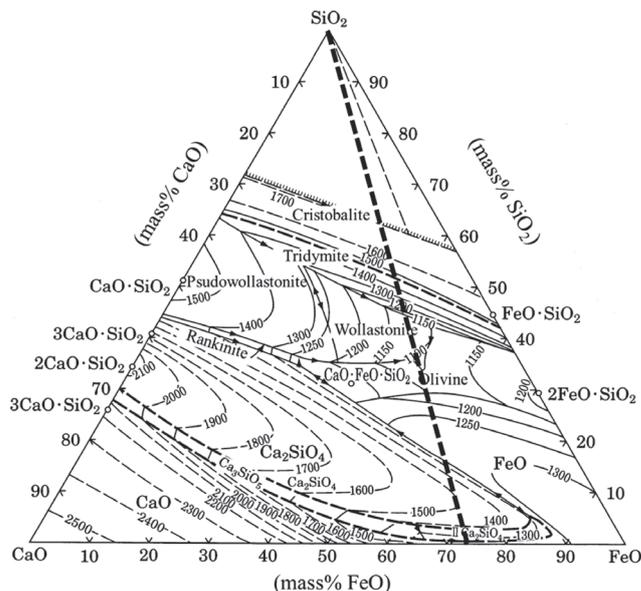


Fig.1 Phase diagram of CaO-FeO-SiO₂ system⁵⁾.

の太い点線の2相が反応することになる。カルシウムフェライトからCaO-FeO融液が生成され、この融液がSiO₂と反応する。この反応を模擬したサンプルのSEM像をFig.2⁶⁾に示す。固体SiO₂と液体CaO-FeOの間に、2CaO・SiO₂が生成していることが分かる。状態図から、CaO-FeO融液にSiO₂が少し溶解しただけで、2CaO・SiO₂初晶域にぶつかり、2CaO・SiO₂が生成する。脈石SiO₂が極少量であればCaO-FeO融液に溶解するが、その他の場合は脈石SiO₂の周りに高融点の2CaO・SiO₂が生成し、スラグの溶融を妨げてしまい、高炉内の通気性に悪影響を及ぼす可能性がある。このような状況を防ぐために、適切な原料選択が重要である。本講座では取り上げないが、脈石のAl₂O₃分や副原料中のMgO分が、高炉内のスラグ生成挙動に影響を及ぼし、これらの影響も状態図を用いて理解することが可能である。

炉吹錬中の溶鋼、スラグ成分の変化を示す⁷⁾。メタル中の炭素濃度は連続的に減少し、ケイ素は吹錬の初期に除去されている。スラグ組成を見ると、CaO濃度は連続的に増加し、SiO₂は緩やかに減少し、FeO濃度は減少した後、後期に再び増加する。また、MnO濃度は前半はほぼ一定でその後減少し、P₂O₅濃度は前半徐々に増加し、後半は徐々に減少してい

3 転炉におけるスラグ組成変化

一貫製鉄プロセスでは、転炉において酸素ジェットを用い、溶銑中の炭素を酸化して除去する。その際、転炉スラグが生成し、操作中その組成は刻々と変化する。Fig.3に転

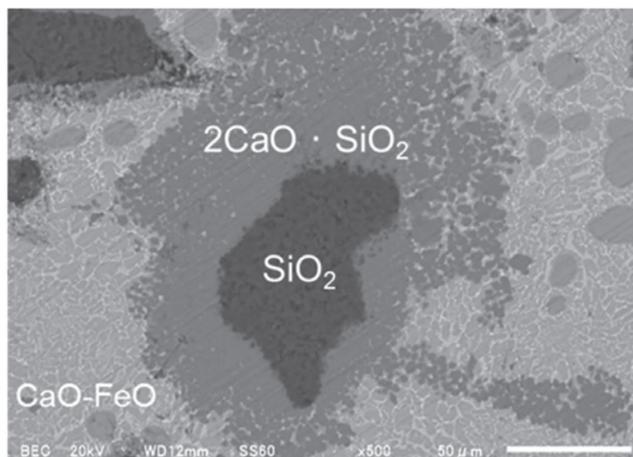


Fig.2 SEM image of sample for CaO + FeO + SiO₂ mixture heated at 1373 K under Ar⁶⁾.

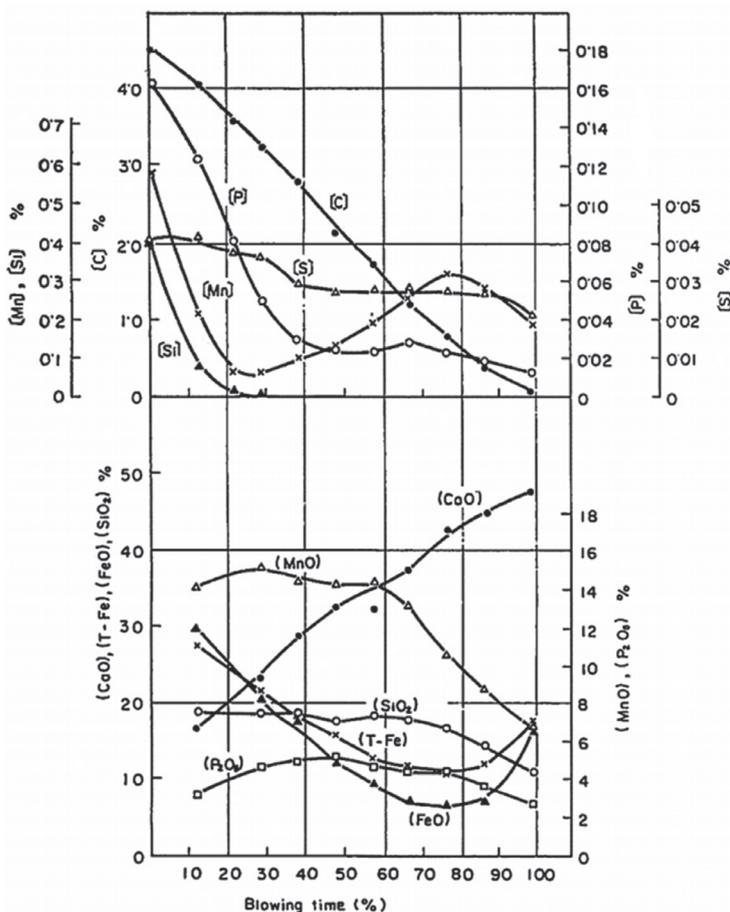


Fig.3 Behaviors of components of metal and slag during oxygen blowing⁷⁾.

る。転炉スラグはCaO-FeO-SiO₂の3元系で表せると仮定し、Fig.4に1873KにおけるCaO-FeO-SiO₂系状態図に転炉吹煉中の転炉スラグの組成変化を示す。多元系スラグを単純な3元系に近似しているため、誤差があることをご理解いただきたい。初期の転炉スラグ組成は、Olivine初晶域の低融点領域にあり、溶銑から酸化除去されたSiO₂と石灰のCaO、鉄が酸化して生成したFeOが反応して生成している。その後、時間の経過とともに、SiO₂の濃度は一定のまま、スラグ組成は2CaO・SiO₂初晶域内に変化し、スラグは固体の2CaO・SiO₂と液相スラグの二相共存状態となる。その後、2CaO・SiO₂初晶域を通過し、最終的にはCaO初晶域に達する。転炉操作中の温度は一定ではないが、1873Kで一定であったと仮定し、転炉操作中 (Fig.4の1-8の各点) の相分率の変化をFig.5に示す。操業初期では液相率は高いものの、スラグ組成が2CaO・SiO₂初晶域に入ると液相率は急激に低下し、20%程度まで減少し、そののち徐々に増加する。共存する固体は2CaO・SiO₂、3CaO・SiO₂、CaOと変化する。また、スラグ液相の塩

基度 (mass % CaO/mass % SiO₂) はFig.4の通り、時間とともに上昇する。転炉操業では、石灰の滓化が重要な課題であり、CaOが液体スラグに溶融する際、界面で生成する2CaO・SiO₂の影響を小さくするのが、製鋼プロセス効率化のカギである。

4 耐火物と酸化鉄の反応

製鋼プロセスにおいて、耐火物は高温のメタル、スラグを安全に保持するため、非常に重要であり、品質、コストへの影響も大きい。本講座では、スラグと耐火物間の反応を考える。耐火物が溶損する原因としては、スラグ中の酸化鉄の影響が大きいため、酸化鉄と各種酸化物の状態図を用いて考察する。

各酸化物とFeOの2元系状態図⁸⁾を用いて1873Kで液体FeO中に各酸化物がどの程度溶解するのかを調べた。高融点酸化物が熱力学的には安定であるが、液体FeOへの溶解量に関係があるのかを認めたのがFig.6である。大まかな傾向としては、酸化物の融点が高い方が液体FeOへの溶解量が低いが、SrOは高融点であるにもかかわらず1873KではFeOに72mass%も溶解し、明確な関係性は見られない。

酸化物は塩基性酸化物、酸性酸化物、中性酸化物に大別され、鉄鋼プロセスでのそれぞれの代表的な酸化物はCaO、SiO₂、Al₂O₃であり、それぞれ溶融スラグ中では以下のようにイオン化している。

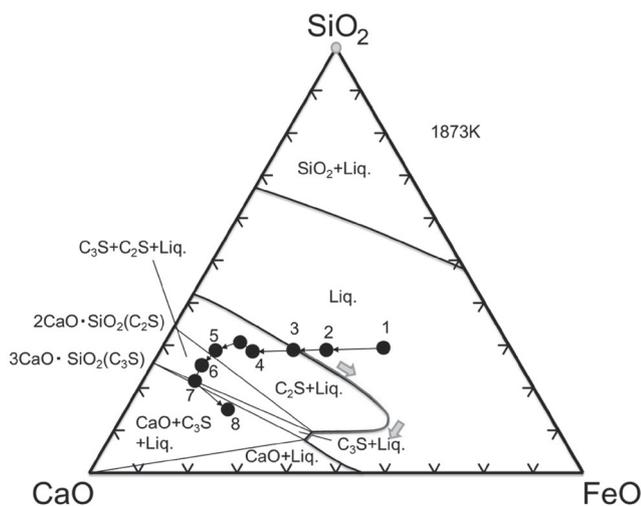
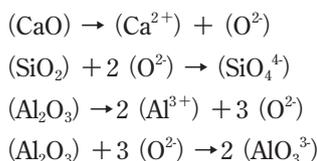


Fig.4 Change of slag composition during oxygen blowing.

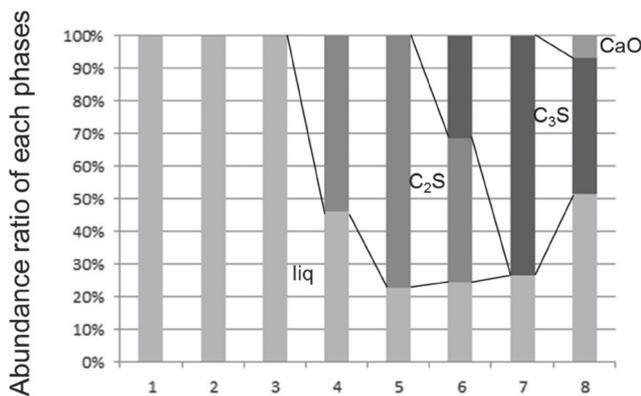


Fig.5 Change of abundance ratio of each phases in slag at points 1-8 shown in Fig.4.

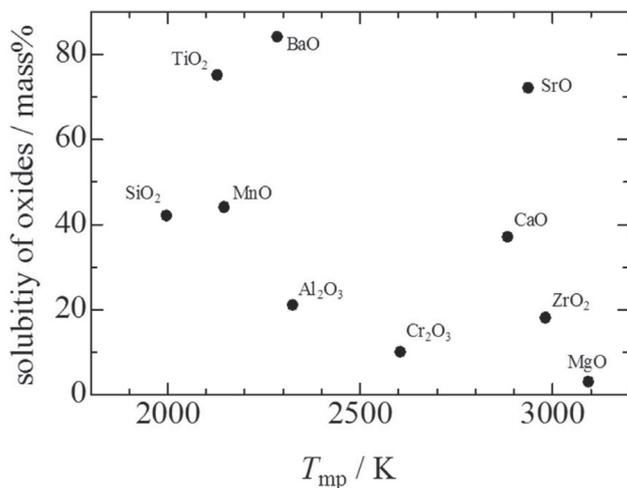


Fig.6 Relationship between solubility of oxides in liquid FeO at 1873K and melting point of oxides.

塩基性酸化物は O^{2-} イオンを供給し、逆に酸性酸化物は O^{2-} イオンを受け取る。そのため、塩基性酸化物と酸性酸化物の間には強い親和力があり反応しやすく、前述の $2CaO \cdot SiO_2$ は、 CaO を2モル、 SiO_2 を1モルで O^{2-} イオンを過不足なく授受するため非常に安定である。塩基性酸化物と酸性酸化物は磁石のN極、S極のように引きつけ合い、塩基性酸化物同士、酸性酸化物同士は反発しあう。中性酸化物は状況によって、 O^{2-} イオンを供給することも、受け取ることもできる。酸化物の性質が大きく異なるほど親和力が強く、性質に近いほど斥力が働く。このことから、溶損せずに FeO を保持できる酸化物は FeO に近い性質の酸化物であることになる。

酸化物の塩基性を表す方法の一つとして、光学的塩基

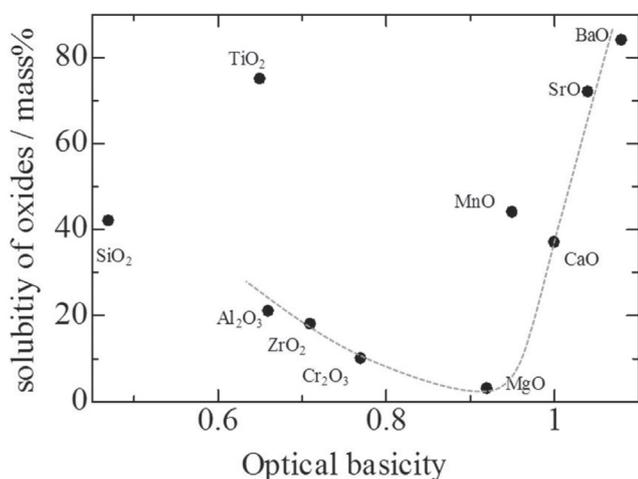


Fig.7 Relationship between solubility of oxides in liquid FeO at 1873K and optical basicity of oxides.

度^{9,10}が提案されている。各酸化物の光学的塩基度と液体 FeO 中への1873Kの溶解度をFig.7に示す。 FeO の光学的塩基度は0.94であるが、この値付近で FeO への酸化物の溶解度は小さく、0.94から離れるほど酸化物の溶解度は大きくなる。このことから、液体 FeO への各酸化物の溶解挙動は各種酸化物の性質に大きく影響していることが分かる。例えば1873Kでの液体 FeO の溶解度は、光学的塩基度0.92の MgO では3mass%、光学的塩基度0.77の Cr_2O_3 では10mass%であり、 MgO や Cr_2O_3 はスラグを用いる場合の耐火物として適していることがわかる。このように、酸化物間の反応性については、状態図から知ることができる。作業を変更した際、新しいプロセスを行う際、どのようなことが起こりそうかを、状態図からある程度予測することができるので、是非活用していただきたい。

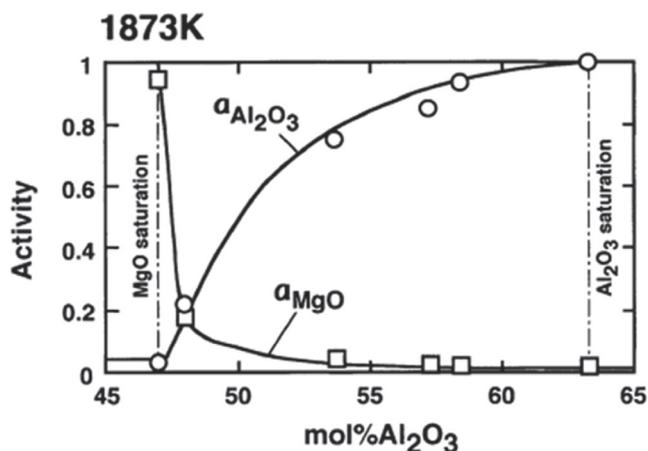


Fig.9 Activities of MgO and Al_2O_3 in the spinel solid solution at 1873K⁽¹¹⁾.

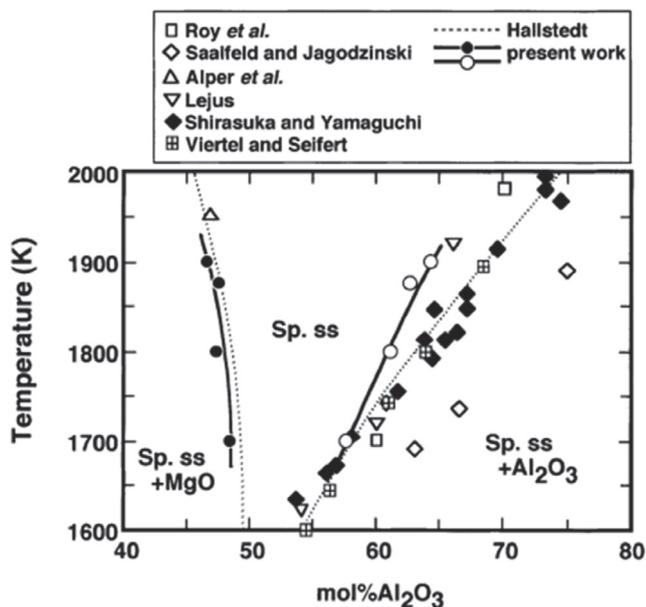


Fig.8 Phase boundaries of spinel with MgO and Al_2O_3 ⁽¹¹⁾.

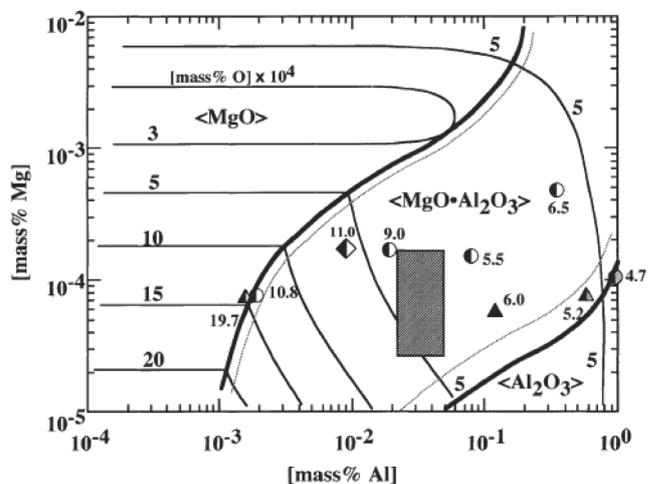


Fig.10 Phase stability diagram of MgO , $MgO-Al_2O_3$ and Al_2O_3 inclusion formation at 1873 K⁽¹¹⁾.

5 酸化物系非金属介在物の制御

非金属介在物は鉄鋼製品の品質に大きく影響することから、その制御は極めて重要である。一貫製鉄プロセスでは、転炉で酸化精錬した後、溶鋼中の過剰な溶存酸素をMn、Si、Al等の脱酸材を用いて除去する。生成した酸化物を浮上分離して極力除去するものの、一部は残存し酸化物系非金属介在物となるため、その組成制御は非常に重要である。

強脱酸を行う際にはAlを一般的に用いるが、Alがスラグあるいは耐火物のMgOを還元して、溶鋼中にMgが溶解する。溶鋼中Mg濃度が低く、Al濃度が高い場合は Al_2O_3 が溶鋼と平衡し、溶鋼中Al濃度が低く、Mg濃度が高い場合はMgOが溶鋼と平衡する。しかし中間領域では、MgOと Al_2O_3 の中間化合物である $MgO \cdot Al_2O_3$ が平衡する。

まず、 $MgO \cdot Al_2O_3$ 部分を拡大したMgO- Al_2O_3 の状態図をFig.8¹¹⁾に示す。状態図からわかるように、 $MgO \cdot Al_2O_3$ は組成幅を有していることが分かり、MgO・ Al_2O_3 の組成が変わると、MgOや Al_2O_3 の成分活量もFig.9¹¹⁾のように変化する。これらの情報を用いて計算した、1873Kでの溶鋼中のMg、Al濃度と平衡酸化物の関係を表す相安定図をFig.10¹¹⁾に示す。例えば、Mg濃度が1ppm (10-4mass%) のとき、Al濃度が0.002-0.9mass%の広い濃度範囲で生成する非金属介在物が $MgO \cdot Al_2O_3$ であることがわかる。目的の介在物に制御するために必要なMg、Alの濃度条件が明確になり、操業上の大きな指針となっている。溶鋼中のわずかな成分濃度変化により、生成する酸化物が変化し、その裏側には、酸化物と金属間の熱力学的平衡が存在し、酸化物の状態図が影響している。

6 最後に

状態図はとても便利なツールであり、本講座を通して、様々な見方、使い方がありそうだと感じていただければと思う。状態図の中には多くの情報が詰め込まれており、それぞれの状態図にはバックボーンが存在する。本講座がきっかけとなり、状態図に多く触れ、慣れて、情報をうまく使いこなせるようになっていただければと思う。

参考文献

- 1) 田中敏宏, 長坂徹也: ふえらむ, 10 (2005), 674.
- 2) 長坂徹也, 田中敏宏: ふえらむ, 10 (2005), 810.
- 3) 長坂徹也, 田中敏宏: ふえらむ, 10 (2005), 855.
- 4) 田中敏宏, 長坂徹也: ふえらむ, 11 (2006), 15.
- 5) A. Muan and E.F. Osborn: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., Reading, Mass, (1965)
- 6) T. Miki and Y. Fujita: ISIJ Int., 55 (2015), 1206.
- 7) 二上愛, 松田一敏, 小谷野敬之, 安居孝司: 鉄と鋼, 52 (1966), 1491.
- 8) Slag Atlas. 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995)
- 9) 中村崇, 植田安昭, J.M. Toguri: 日本金属学会誌, 50 (1986), 456.
- 10) A. Leboutellier and P. Courtine: J. Solid State Chem., 137 (1998), 94.
- 11) K. Fujii, T. Nagasaka and M. Hino: ISIJ Int., 40 (2000), 1059.

(2019年2月27日受付)