

論文審査の結果の要旨

氏名 濱野 翼

本論文は、鉄鋼中不純物元素のりんを除去する鉄鋼精錬の脱りんプロセスで、効率的に脱りんを行うために使用される CaO 系フラックスについて、固相 CaO の酸化物融体への溶融反応を解析し、固体 CaO を利用してりんを濃縮し、溶融銑鉄から除去するプロセスの反応機構を明らかにした研究であり、7 章からなる。

第 1 章は序論であり、鉄鋼製錬における脱りん反応に関するこれまでの研究について述べ、固液共存 CaO 系フラックスによるりんの除去反応機構を検討することの重要性、本研究を行う背景、目的について述べている。

第 2 章では、 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系フラックスへの固体 CaO の溶解速度を測定した結果を述べている。1523–1673K でフラックスへの CaO の溶解量を測定し、その結果から溶解速度を求めた。固体 CaO の溶解反応は液相内の物質移動により律速され、フラックス中 FeO_x 濃度が高く、 $(\text{mol}\%\text{CaO}) / (\text{mol}\%\text{SiO}_2)$ 比が小さいほど固体 CaO のフラックスへの溶解速度が大きいことを明らかにした。また、 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$ 系フラックスに CaF_2 , CaCl_2 , Al_2O_3 , または B_2O_3 を添加したときの CaO の溶解速度に及ぼす化合物の添加の影響から CaO の溶解機構について考察している。

第 3 章では、第 2 章で明らかにした CaO の溶解速度に及ぼす B_2O_3 の添加効果に着目し、フラックス–溶銑間の平衡りん分配比に及ぼす B_2O_3 の影響を調べた。 MgO 飽和 $\text{FeO}_x\text{-CaO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグと溶鉄間のりんの平衡分配比を 1873K で測定した結果から、フラックス中 SiO_2 を B_2O_3 で置換してもりんの除去挙動には影響しないことを明らかにした。また、 MgO および CaO 二固相飽和 $\text{FeO}_x\text{-CaO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 系フラックスは、脱りん能が非常に大きく、フラックスに CaO の溶解促進のために B_2O_3 を約 10 mass%まで添加しても脱りんが可能であるとの結論を得ている。

第 4 章では、固体 CaO とフラックスの反応により生成する相を調べ、反応機構を明らかにする実験を行った。1573K で固体 CaO と $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系フラックスを接触、反応させ、反応界

面を SEM/EDS により観察、分析を行った。フラックス組成、反応時間を変えることにより、生成相の違いを検討している。固体 CaO とフラックスの界面には CaO-FeO 相の層、CaO-SiO₂-P₂O₅ 相と CaO-FeO 相の混合層が生成することを明らかにした。生成相の SEM/EDS による同定により、りんの濃縮相は 5CaO·SiO₂·P₂O₅、7CaO·2SiO₂·P₂O₅ であるとしている。

第 5 章では、溶銑脱りんプロセスにおける固体 CaO とフラックスの反応により生成する反応層の形成機構を明らかにしている。1573 K で一定の酸素分圧で固体 CaO を FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅ 系 フラックスに浸漬し、反応層の経時変化を SEM/EDS により分析した。固体 CaO とスラグの反応界面には、固体 CaO の隣に層状の CaO-FeO 相が生成し、さらに 2CaO·SiO₂ 相に P₂O₅ を濃縮する相が部分的に観察され、2CaO·SiO₂ 相の周りに高 FeO 濃度の FeO-CaO-SiO₂ 相が生成することを見出している。これらの観察、分析結果と、熱力学量の推算から、(1) 固体 CaO がフラックスに溶出すると CaO 濃度の高い液相領域が形成する (2) そこで 2CaO·SiO₂ 相が生成し、共存液相組成は高 FeO 濃度になる (3) 固体 CaO 側とバルクスラグ側に Fe²⁺ が拡散し、固体 CaO 側に層状に CaO-FeO 相を形成する、という反応相の形成機構を新たに提案している。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章で得られた結果から、固体 CaO を含む固液共存フラックスを用いた溶銑脱りんプロセスを熱力学および反応速度に基づいて考察し、固液共存フラックスを用いた溶銑脱りんプロセスを効率的に行う条件について検討した結果を述べている。

第 7 章では本論文の統括である。

以上のように、本論文では固体 CaO の共存する固液共存フラックス中の溶解反応機構、りん酸塩化合物の生成機構を明らかにし、鉄鋼精錬プロセスにおける溶銑脱りん反応を熱力学および反応速度論に基づいて考察し、精錬プロセスに関する重要な知見を得ており、本研究の成果はマテリアルプロセス工学への寄与が大きい。

なお、本論文第 2 章は堀部将志、伊藤公久、第 3 章は李光強、月橋文孝、第 4 章は伊藤公久、松崎健嗣、月橋文孝、第 5 章は深貝晋也、月橋文孝、第 6 章は深貝晋也、月橋文孝との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析及び検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。