

## 論 文

UDC 669.184.28 : 543 : 548

## 転炉滓の鉱物学的基礎研究\*

水渡 英昭\*\*・林田由美子\*\*\*・高橋 愛和\*\*\*\*

## Mineralogical Study of LD Converter Slags

Hideaki SUTO, Yumiko HAYASHIDA, and Yoshikazu TAKAHASHI

## Synopsis:

Mineralogical study of LD converter slags was carried out by means of microscopic, EPMA and X-ray examinations and three crystalline phases, namely (i) dicalcium silicate (ii) dicalcium ferrite (iii) spinel phase or 'FeO' solid solution were identified. Phosphorus was found to exist only in the solid solution of  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . The rapidly and slowly cooled synthetic slags of  $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{FeO}_x$  system containing 5wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  were also studied by the same method. The slag compositions with different primary phase area chosen in order to observe the phosphorus-enriched phase. The results of the  $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Fe}_2\text{O}_3$  system indicate that silico-carnotite [ $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ] was formed and it changed to the fluorapatite [ $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ] when 5 wt% of  $\text{CaF}_2$  was added. On the other hand, in the system  $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{'FeO'}$ , silico-carnotite was formed only in the  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  primary phase area.

## 1. 結 言

銑鉄 t 当たり約 300 kg 発生する高炉滓はその有効利用法の開発が進み、現在では土木、建築用として骨材、路盤材、セメント製造原材その他に大部分有効利用されている。一方、粗鋼 t 当たり約 130 kg 発生する転炉滓の成分は  $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{FeO}_x$  系を主体として、 $\text{MnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  などから成り立っている。転炉滓から鉄源として地金を回収した後、これを土木用骨材等に利用する際には風化崩解の問題があるため高炉滓に比して有効利用法の確立が遅れている。また転炉滓中には  $\text{CaO}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$  などの有効成分を含んでいるので、諸外国では高炉ヘリターンして再利用しているが、国内で発生する転炉滓中の燐濃度 (約 2%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) が高いために溶銑中の燐濃度の上昇をもたらす結果、高炉へのリターンは積極的に行なわれていないのが現状である。

沢村ら<sup>1)</sup>、湊<sup>2)</sup>の鋼滓の鉱物学的研究によると、dicalcium silicate, dicalcium ferrite などの鉱物が観察されている。一方、3.89wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  を含む転炉滓中の燐化合物に関する坂田<sup>3)</sup>の研究によると燐分は fluorapatite [ $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ] に含まれると報告されているが  $\text{CaF}_2$  が

存在しない場合の燐化合物については言及していない。

燐濃度の高いトーマススラグ中の燐化合物については従来、多くの研究報告がなされている。KÖRBER と TRÖMEL<sup>4)</sup>は silico-carnotite [ $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ] 化合物として、また NAGELSCHMIDT<sup>5)</sup>は [ $7\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ ] 化合物として存在することを報告している。BRANDIJR と OVERKOTT<sup>6)</sup>の観察によると silico-phosphate および iron oxide apatite の形で、さらに RUDNEVA と KAZANSKIY<sup>7)</sup>によると hilgenstockite [ $\text{CaO}\cdot\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] の形で燐分は含まれていると報告している。

本研究では転炉滓の脱燐に関する基礎的研究の一環として、冷却速度および酸素分圧 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比) を変化させた転炉滓および合成滓 ( $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{FeO}_x$ ) 試料の鉱物組織学的研究を燐を中心に顕微鏡、EPMA 観察、X線粉末法によつて行なつた。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

転炉滓試料としては吹錬終点 (1653°C) に転炉を倒炉してスプーンにより溶融スラグを汲み出しそのまま放冷した急冷試料 (No. 1) と吹錬終点 (1626°C) に転

\* 昭和 51 年 10 月 12 日受付 (Received Oct. 12, 1976)

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

\*\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of converter slag. No. 1 and No. 2 denote rapidly and slowly cooled slag, respectively after sampling by spoon.

	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	M.Fe	F
No. 1	12.78	12.48	46.7	16.2	5.5	2.42	2.60	0.74	0.08	1.11	0.50
No. 2	15.11	7.19	48.5	16.9	6.1	2.60	2.89	1.08	0.03	1.19	0.68

Table 2. Chemical composition of synthetic slag.

CaO-SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system (wt%)					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaF <sub>2</sub>
1-p	24.7	—	70.3	5.0	—
2-p	23.4	5.0	66.6	5.0	—
5-p	28.5	12.4	54.2	5.0	—
5-pF	27.1	11.8	51.5	4.7	5.0
6-p	26.6	25.7	42.8	5.0	—
6-pF	25.3	24.4	40.7	4.7	5.0
7-p	38.0	33.2	23.8	5.0	—

CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO system (wt%)					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaF <sub>2</sub>
11-p	19.0	—	76.0	5.0	—
12-p	14.7	20.9	59.4	5.0	—
13-p	19.0	30.4	45.6	5.0	—
14-p	20.9	39.0	35.2	5.0	—
15-p	32.8	42.3	20.0	5.0	—
16-p	17.1	6.2	71.7	5.0	—

炉を倒炉スプーンにより熔融スラグを汲み出し周囲を石綿で覆ったアルミナるつぼに鑄込みその上部をモミガラの灰で被覆し放冷した徐冷試料 (No. 2) をそれぞれ用いた。それらの化学組成を Table 1 に示す。

転炉滓中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は 2.42~2.60% であるが、本研究で用いた合成滓試料は CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3元系および CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 3元系の初晶の異なる組成を状態図<sup>8)</sup>から選びそれに 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の試薬で添加して作製した。その組成を Table 2 に、選んだ組成を Fig. 1-(I), (II) の状態図上に記す。ただし、Table 2 に与えた wt% の値は配合割合を示す。前者の試料作製は所定量の特級試薬を混合器で十分混合して加圧成形した後、白金るつぼに入れ融点直上 50~100°C で空气中で溶解した。その後、銅板に急冷または炉冷 (約 60°C/1h) した。後者の試料作製は純鉄るつぼを用いてアルゴン気流中で溶解を行った後、銅板に急冷または炉冷 (約 60°C/1h) した試料を用いた。白金るつぼを用いて作製した試料 (全溶解量約 20 g) の溶解後の組成は秤量した組成と変わらないとみなすことができる。純鉄るつぼを用いた試料作製 (全溶解量約 15 g) では鉄飽和の 'FeO' と各試薬を混合器で十分混合後加圧成形して溶

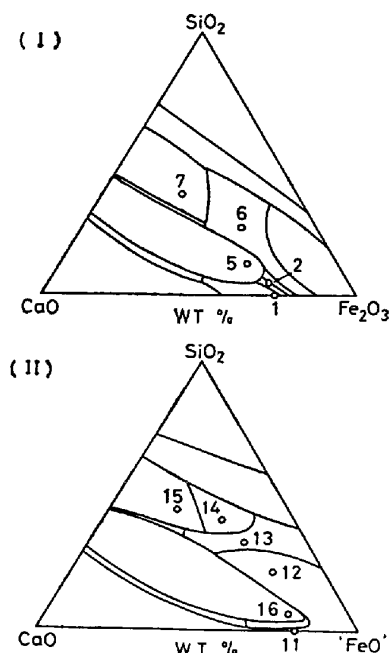


Fig. 1. Phase diagram of CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system [ I ] and CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO system [ II ] showing primary phase areas. 1. dicalcium ferrite 2. monocalcium ferrite 5. dicalcium silicate 6. hematite 7. pseudowollastonite 11. wüstite 12. wüstite 13. olivine 14. wollastonite 15. pseudowollastonite 16. dicalcium silicate.

解した。その後短時間で急冷あるいは炉冷 (約 1000°C から炉外に取り出した。) した。溶解後の純鉄るつぼを切断して、るつぼ壁の溶解状況を観察したが、ほとんど溶損していなかつたので、'FeO' 増加による組成変化は本実験ではなかつたとみなした。

### 2.2 方法

急冷、徐冷試料について顕微鏡、E PMA 観察および X線粉末回折線による鉱物組成の同定を行った。E PMA による半定量分析のためにつぎの標準試料を本実験では用いた。ただし、カッコ内が標準試料を示す。

Fe(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CaO(CaSiO<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub>(CaSiO<sub>3</sub>), P(FeP), MnO(Mn), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), MgO(MgO) および F(CaF<sub>2</sub>)。本研究の半定量分析では、原子番号、蛍光および吸収補正を行わずに、求める元素の重量パーセント

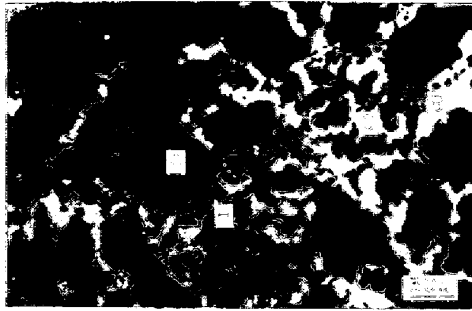


Photo. 1. Rapidly cooled converter slag. A. dicalcium silicate, B. dicalcium ferrite, C. spinel phase or 'FeO' solid solution H. hole.

Table 3. Analytical result of slowly cooled converter slag analysed by EPMA. (wt%)

	A	B	C
Total Fe			48.2
as FeO	0.8		8.0
as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		42.6	59.0
CaO	64.1	49.7	13.0
SiO <sub>2</sub>	27.7	2.0	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	2.5	0
MgO	0.1	0.1	4.0
MnO	0.1	1.8	19.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.6	0.2	0.2
Total	97.5	98.9	103.6

Table 4. Analytical result of rapidly cooled converter slag analysed by EPMA. (wt%)

	A	B	C
Total Fe			47.6
as FeO	1.7		18.6
as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		46.3	47.4
CaO	65.6	49.2	15.7
SiO <sub>2</sub>	30.6	1.0	0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	3.1	0
MgO	0.1	0.2	4.3
MnO	0.1	0.7	12.6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.0	0.5	0.2
Total	102.2	101.0	99.0

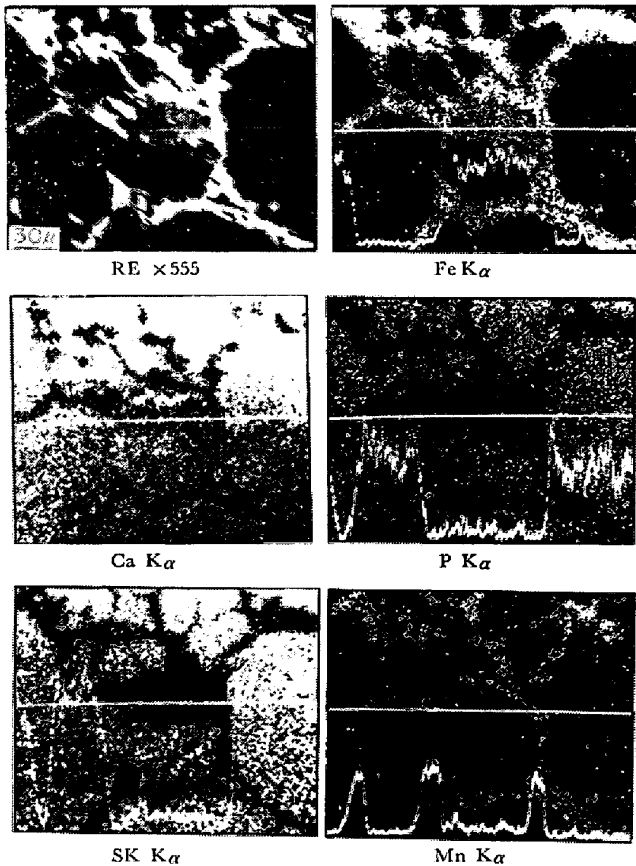


Photo. 2. Characteristic X-ray image (by EPMA) of the typical rapidly cooled converter slag.

が既知の上記標準試料の  $K_{\alpha}$  線の強度と試料中のその元素の  $K_{\alpha}$  線の強度を比較することにより重量パーセントを求めた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 転炉滓

Photo. 1 に急冷転炉滓試料(No. 1)の顕微鏡写真を示す。急冷、徐冷滓試料共に金属鉄以外に3相が存在していることが観察された。徐冷滓試料(No. 2)は急冷滓試

験と比べると暗色部 [A] の dicalcium silicate 相は大きく成長していた。明色部 [C] は暗色部 [A] について量的に多く存在していた。Photo. 2 に急冷試料の EPMA 観察による Fe, Si, Ca, Mn, P の特性 X 線 ( $K_{\alpha}$ ) 像を示す。徐冷、急冷試料の各相について求めた半定量分析の結果を Table 3 および Table 4 に示す。Table 3, 4 に示す EPMA 分析値より暗色部の相は dicalcium silicate と同定した。Table 3, 4 の [B] の分析値は dicalcium ferrite の重量パーセント (58.7% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 41.3% CaO) と比較すると異つてゐるが, monocalcium ferrite (74.0% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 26.0% CaO) の重量パーセントとは大きく異つてゐる。この原因を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> が含有しているためと考へて、中間色部の [B] 相を dicalcium ferrite と同定した。しかし、明色部の鉱物組成については明らかではないが、スピネル相として計算すると急冷試料の場合その化合物は (Ca<sub>0.34</sub> Mg<sub>0.13</sub> Mn<sub>0.22</sub> Fe<sub>0.31</sub>)O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となる。一方、湊<sup>2)</sup>は EPMA の分析結果から FeO に MgO と MnO が固溶した結晶を報告している。本研究結果から、明色部の [C] 相がスピネル相か FeO 固溶体かは明らかではない。また燐は約 4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> まで dicalcium silicate 相に固溶していることが明らかになったが、他の 2 相にはごく少量しか

Table 5. Comparison of the data of X-ray power measurements for converter slag and standard minerals.

Concentrate		Tail		$\alpha$ -Fe		$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$		$\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$		$\alpha'$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	
$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$	$d$ (Å)	$I/I_0$
2.870	13	2.868	22			2.803	70	2.793	88		
2.753	40	2.753	68					2.748	100	2.747	100
2.717	48					2.713	70	2.717	97		
2.681	42	2.700	73			2.685	100	2.610	85	2.690	75
2.548	26	2.517	37*								
		2.372	20*								
2.206	22	2.292	17*								
2.160	22	2.183	64					2.189	66	2.186	50
		2.063	17*								
2.022	66			2.03	100						
1.937	25	1.928	28			1.950	70				
1.553	16	1.547	32*								
1.492	14			1.43	20						
1.166	18			1.17	30						

\* Spinel phase or 'FeO' solid solution

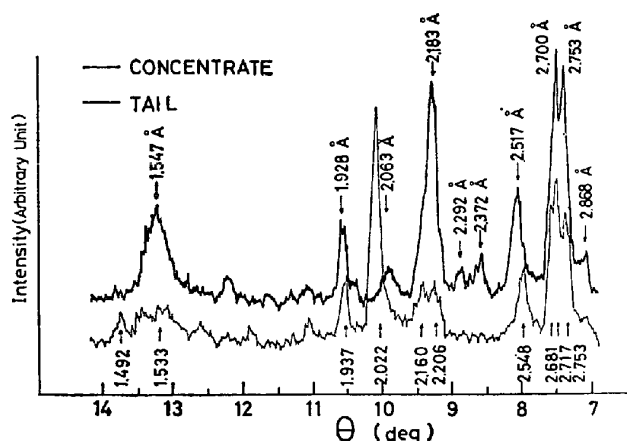


Fig. 2. X-ray diffraction diagram of the rapidly cooled converter slag.

固溶していないことが判明した。MgO は [C] 相に約 4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は dicalcium ferrite 相に約 3% 入っていることがわかった。

鉄分を回収する目的で現場では転炉滓を粉砕後、磁選を行なっている。本研究では転炉滓を 100 mesh 以下に粉砕後磁選して得た精鉱と尾鉱について X線粉末回折を行ない、それらに含まれる P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度について検討を行った。急冷試料の精鉱、尾鉱中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は 2.10wt% および 2.76wt% であった。また徐冷試料の精鉱、尾鉱中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度は 1.24 wt% および 2.80 wt% で満足すべき結果は得られなかった。この場合の急冷試験の X線粉末回折の結果を Fig. 2 および Table 5 に示す。

また徐冷試料についても同様な結果を得た。このことから粉砕が不十分なために、精鉱中に dicalcium silicate が  $\alpha$ -Fe とともに混入したと思われる。dicalcium silicate として沢村ら<sup>1)</sup>は  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>[Larnite] または

$\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> [Bredigite] をそれぞれ同定しているが、本研究の X線粉末回折の結果からは Table 5 および Fig. 2 に示すごとく  $\alpha'$  型か  $\beta$  型かの同定は困難であった。しかし、GLASSER<sup>2)</sup>は dicalcium silicate に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が固溶することにより  $\alpha' \rightarrow \beta$  変態の温度がかなり下がるために  $\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> が室温まで安定であると述べている。本研究から dicalcium silicate 相に燐分が含まれていることが明らかにされたがこの結果は坂田<sup>3)</sup>の CaF<sub>2</sub> 存在下で fluorapatite [Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] あるいは、は燐酸スラグで見出された silico-carnotite や iron oxide apatite の燐化合物として存在する結果と異なっている。この原因が単に転炉滓中の燐濃度および CaF<sub>2</sub> 濃度によっているのかを調べるために、初晶の異なる組成をもつ合成滓を用いて燐の存在する鉱物組成と化学組成との関係について、冷却速度、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 比を変化させて検討を行なった。次にその実験結果について述べる。

### 3.2 合成滓

#### 3.2.1 CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系

Table 2 に示した試料 [1-p] は完全には溶解しなかった。そこで溶解方法を変えて、まず CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融体を作り Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> のタブレットを上部より添加し攪拌を行なった。温度は 1550°C に保持したが均一な融体を得ることはできなかった。この溶けなかった部分を E PMA の半定量分析を行なった結果 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が生成されていた。また、calcium ferrite 相中には燐分はほとんど含まれていないことがわかった。鉱物組成としては 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のほかに 5CaO·SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 各相が急冷、徐冷滓共に存在していることが顕微鏡観察、X線回折により確かめられた。

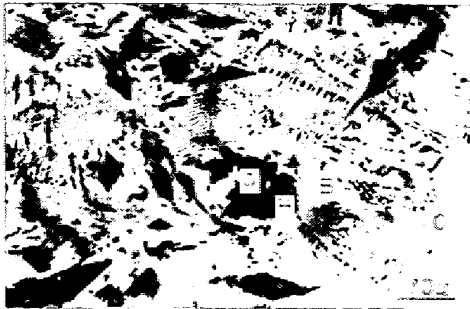


Photo. 3. Slowly cooled synthetic slag (2-p). A. silico-carnotite, B. mixture of dicalcium silicate (dark) and monocalcium ferrite (grey), C. fematite, H. hole.

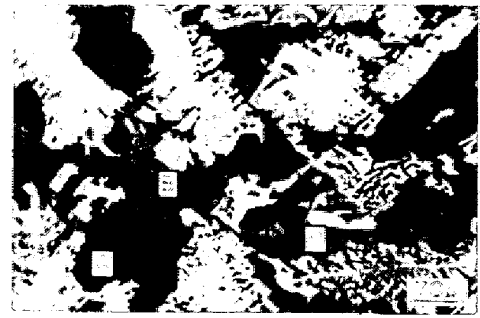


Photo. 4. Slowly cooled synthetic slag (5-p). A. silico-carnotite, B. dicalcium silicate, C. mixture of fematite (white) and dicalcium silicate (dark), H. hole.

Table 6. Analytical result of silico-carnotite phase in synthetic slag analysed by EPMA. (wt%)

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
2-p	1.7	58.6	10.9	23.1	94.3
5-p	0.9	54.7	11.6	24.7	91.9
6-p	4.4	55.6	10.7	27.5	98.2
7-p	4.4	56.3	12.0	21.1	93.8
5CaO·SiO <sub>2</sub> ·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		58.1	12.5	29.4	



Photo. 5. Slowly cooled synthetic slag (6-p). A. silico-carnotite, B. mixture of pseudowollastonite and fematite, C. fematite.

試料 [1-p] の組成に 5%SiO<sub>2</sub> を添加した試料 [2-p] は試料 [1-p] よりも均一に溶解したが完全には均一融体を得ることができなかつた。溶解しなかつた相は試料 [1-p] と同じく 3CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と同定することができた。急冷、徐冷滓共燐は 5CaO·SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の組成をもつ silico-carnotite 相として存在することが EPMA の半定量分析により明らかにされた。その徐冷滓の顕微鏡写真を Photo. 3 に示す。[A] は silico-carnotite 相でその EPMA の半定量分析値を Table 6 に示す。[B] dicalcium silicate と monocalcium ferrite の共晶組織をもつマトリックスで P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は dicalcium silicate 相中に 0.7% 含まれていることが EPMA の半定量分析の結果わかつた。[C] は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相である。X線粉末法回折の結果からもこれらの相の存在は認められた。

試料 [5-p] の組成は初晶として dicalcium silicate 相を晶出する組成である。これは実際の転炉滓の場合と同じであるが転炉滓の組成と比べて Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が高いので、晶出する dicalcium silicate 相の量はかなり少ない。5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含む試料 [5-p] と含まない試料を徐冷した時、5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含まない試料は完全に粉化 (dusting) した。しかし急冷試料の時はその後の試料処理過程においてもずっとこの粉化は見られなかつた。この現象は "dusting" と呼ばれるもので dicalcium silicate の α' (or β) → γ 変態による体積膨張の結果である。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などが dicalcium

silicate に固溶するとこの α' (or β) → γ 変態が抑制され、特に P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> については 0.5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 固溶してもこの粉化 (dusting) が抑制されるとの報告がある<sup>10)11)</sup>。急冷試料は一部ガラス化していたが、急冷、徐冷試料共、燐分は silico-carnotite 相に含まれることがわかつた。試料 [5-p] の徐冷滓の顕微鏡写真を Photo. 4 に示す。[A] は silico-carnotite 相で Table 6 に EPMA の半定量分析値を与える。[A] は silico-carnotite 相で Table 6 に EPMA の半定量分析値を与える。[B] は dicalcium silicate 相で P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 0.4~1.8% 含まれていた。[C] は 2CaO·SiO<sub>2</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の共晶組織である。X線粉末法回折の結果、2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各相がみとめられた。

試料 [6-p] の初晶は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。燐は試料 [2-p] [5-p] と同様に急冷、徐冷滓共に 5CaO·SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の組成をもつ silico-carnotite 相に含まれていた。Photo. 5 に徐冷滓の顕微鏡写真を示す。[A] が silico-carnotite 相で [C] が Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相である。[B] は CaSiO<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の共晶組織のマトリックスである。

α-CaSiO<sub>3</sub> を初晶とする試料 [7-p] の急冷組織は完全にガラス化していた。しかし徐冷滓試料では Table 6 に示すごとく燐は silico-carnotite 相に含まれていた。

以上のように 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を含む急冷、徐冷合成滓では

磷分は主として silico-carnotite 相に含まれていることが明らかになった。SCHNEIDERHÖHN<sup>12)</sup>はトーマス・スラグの鉱物組成として  $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  および  $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  相を観察し、このスラグに  $\text{SiO}_2$  を加えると、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  相は存在しなくなりさらに 1.5%  $\text{CaF}_2$  を添加することにより、 $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  相は  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  と  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  に分けられると報告している。実際の転炉滓試料にも約 0.5%  $\text{CaF}_2$  を含んでいるので、この  $\text{CaF}_2$  が燐化合物にどのような影響を与えるかを調べるため、silico-carnotite 相が存在した試料 [5-p]、[6-p] に  $\text{CaF}_2$  を 5% 添加した試料 [5-pF]、[6-pF] について実験を行なった。徐冷滓試料 [5-pF] の顕微鏡写真を Photo. 6 に示す。急冷、徐冷滓試料 [5-p] で見られた silico-carnotite 相は  $\text{CaF}_2$  添加によつてなくなり、その代り、fluorapatite 相 [ $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ ] が形成された。[A] は fluorapatite 相、[B] は dicalcium silicate 相、[D] は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  相であることが EPMA の半定量分析の結果明らかにされた。[C] は  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の共晶組織を示すマトリックスである。fluorapatite 相の分析結果を Table 7 に示す。表中の全 wt% の合計が 100% になっていないのは  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  中の磷濃度を  $\text{P}_2\text{O}_5\%$  として求めたためである。同様の観察結果が試料 [6-pF] についても得られた。

3.2.2 CaO-SiO<sub>2</sub>-'FeO' 系

この系の状態図は BOWEN ら<sup>13)</sup>により研究されており、その結晶化の経過について詳細に説明されている。



Photo. 6. Slowly cooled synthetic slag (5-pF).  
 A. fluorapatite, B. dicalcium silicate,  
 C. mixture of dicalcium silicate (dark)  
 and fematite).

Table 7. Analytical result of fluorapatite phase in synthetic slag analysed by EPMA. (wt%)

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Total
5-pF	0.6	56.9	2.8	27.1	2.6	90.0
6-pF	0.6	54.8	3.0	26.1	2.4	86.9
Ca <sub>5</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		55.5		28.1	3.8	

Table 8. Analytical result of synthetic slag analysed by EPMA. (wt%)

		CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
12-p	G	15.3	24.6	48.2	2.5	90.6
	D	24.5	29.0	25.7	4.4	83.6
13-p	G	13.8	22.9	53.2	0.9	90.8
	D	33.9	19.6	28.6	9.2	91.3
15-p	G	31.7	29.8	32.4	3.7	97.6
	D	36.0	42.2	13.1	1.2	92.5
16-p	G	30.7	30.0	29.2	0.9	90.8
	D	57.8	11.6	2.5	20.4	92.3

G : Grey, D : Dark grey.

CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系と異なる点は試料 [13]、[14] における初晶領域で晶出する相が固溶体であることである。試料 [15] の場合でも初晶は  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (pseudo-wollastonite) であるが結晶析出の進行につれて、この  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  は消え、 $\beta\text{-CaSiO}_3$  (wollastonite) の固溶体が生じる。試料 [12] に関しても、初晶の FeO が晶出した後、固溶体が生じる。試料 [11-p] は試料 [1-p] と同様に完全には均一な融体とならなかった。試料 [12] は初晶として 'FeO' が晶出する組成である。急冷、徐冷試料とも 'FeO' 相以外に暗色部と明色部から成る細かい組織を示した。Table 8 にその EPMA の半定量分析値の結果を示す。しかし、CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系で見られた silico-carnotite 相の燐化合物は観察されなかった。試料 [13]、[14]、[15] の組成はそれぞれ、Ca-Fe olivin、 $\beta\text{-CaSiO}_3$  および  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  を初晶とする領域にある。5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  を含む試料 [13-p]、[14-p]、[15-p] の急冷滓および試料 [14-p] の徐冷滓はいずれもガラス化した。CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系と比較して、CaO-SiO<sub>2</sub>-'FeO' 系の方がガラス化しやすい傾向にあることが本実験からわかったがその理由は明らかでない。徐冷滓試料 [13-p]、[14-p] では CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系で見出された silico-carnotite 相は存在しなかった。一例として、試料 [13-p] の顕微鏡写真を Photo. 7 に示す。写真より明らかなごとく暗色部 [A] と明色部 [B] の細かい組織から成り立っており、CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系で見られた大きく成長した初晶の鉱物組織は本系では観察されなかった。そして磷分は Table 8 に与えるごとく固溶体中に含まれていた。一方、試料 [16-p] の初晶は試料 [5-p] と同じく  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  である。その徐冷滓の顕微鏡写真を Photo. 8 に示す。この組成では silico-carnotite 相 [A] が晶出した。その EPMA の半定量分析値を Table 8 に与える。[B] は dicalcium silicate と 'FeO' からなる共晶組織である。[C] は 'FeO' 相である。NURSE<sup>14)</sup> らによ



Photo. 7. Slowly cooled synthetic slag (13-p). compositions of A (dark) and B (grey) are given in Table 8.

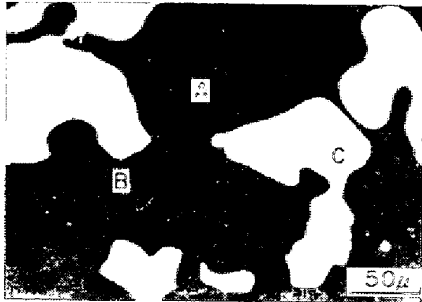


Photo. 8. Slowly cooled synthetic slag (16-p). A. silico-carnotite, B. mixture of dicalcium silicate and wustite, C. wustite.

つて求められている silico-carnotite 相の X線粉末回折の結果と本研究の X線粉末回折の結果とを比較すると試料 [5-p], [16-p] については silico-carnotite 相の同定が可能であった。しかしそれら以外の試料 [2], [6], [7] については、最大強度を与える指数に対応する位置での強度はバックグラウンドよりもいくぶん高めの値が観測されたが指数付けはできなかつた。この理由は silico-carnotite 相が量的にわずかなためであると思われる。

以上のように CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系と CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系を比較すると試料 [5-p] と [16-p] の dicalcium silicate を初晶にもつ組成では、silico-carnotite 相に燐分が含まれることが明らかになった。しかし CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系においてはその他の多くの組成においても silico-carnotite 相が認められたのに対し、CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系においては [16-p] 以外の組成では徐冷しても燐化合物は認められず暗色部と明色部からなる細かい組織の中に燐分は数%含まれていた。silico-carnotite 相が晶出してこない理由が固溶体の形成と関係しているのかについては今後検討すべき点であると思われる。また、Table 2 において酸化鉄の値および Table 3, 4, 6, 7, 8, 9 の EPMA の半定量値より求めた酸化鉄の値を Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および FeO として表示してあるが CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系の液相線上の

Table 9. Analytical result of remelted converter slag analysed by EPMA. A, B, and C represent dark, grey and white grains respectively in microphotograph of remelted converter slag.

	(wt%)		
	A	B	C
Total Fe as FeO	1.3		50.5
as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		43.0	25.8
CaO	61.4	46.0	43.5
SiO <sub>2</sub>	27.6	0.3	3.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.9	0
MgO	0.2	0.9	0.9
MnO	0.5	0.4	4.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5	4.1	12.1
Total	3.5	0.2	0.2
	95.4	94.9	90.5

Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 比については、PHILLIPS と MUAN<sup>15)</sup> によつて、また ALLEN と SHOW<sup>16)</sup> および BOWEN ら<sup>13)</sup> によつてそれぞれ求められている。

上記した合成滓の実験結果によると、初晶が dicalcium silicate の場合、燐分は silico-carnotite 相に含まれていることがわかつた。しかし、CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO 系合成滓のその他の組成では、silico-carnotite 相は晶出してこなかつた。実際の転炉滓試料は Table 1 に与えるように FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の成分より成り立っている。そこで、転炉滓試料を空气中で再溶解することにより FeO を酸化させて、Table 3, 4 に与えた [A], [B], [C] 相がどのように変化するかを調べた。転炉滓試料 (No. 1) を白金するつぼで空气中 1600°C で溶解後徐冷を行なつた試料の鉱物組成について観察を行なつた。Table 9 に EPMA の半定量分析値の結果を示す。急冷、徐冷試料 (No. 1, No. 2) の鉱物組成と比べると FeO が酸化されて dicalcium ferrite 相の量 [B] が多くなつた。したがつて、[C] 相中の CaO 濃度は Table 3, 4 に与えた No. 1, No. 2 の試料と比べると低い値を示した。

#### 4. 結 言

Dicalcium silicate 相に燐分がどの位含有するかについては、従来研究されている Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 系状態図から知ることができるとは研究者によつてその値は異なっている。BARRETT と McCAUGHEY<sup>17)</sup> によると P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は約 10% 含まれることを確かめているが TRÖMEL<sup>18)</sup> および ZERFOSS と DAVIS<sup>10)</sup> の結果からはそれぞれ約 3% および 1.0~1.5% であると報告している。NURSE ら<sup>14)</sup> および FIX ら<sup>19)</sup> の高温顕微鏡および高温 X線回折から求めた Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系状態図の研究によると、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

の固溶度はかなり存在することが解る。合成滓組成を実際の転炉滓組成の範囲に選ぶことすなわち CaO 濃度を増加させることは実験条件の制約のためにできなかつた。しかし、転炉滓中の燐分が燐化合物に含まれずに、dicalcium silicate 相中に含まれて存在する理由は、転炉滓では結晶化した鉱物組成中の dicalcium silicate 相の量が多くしたがつて dicalcium silicate 中の  $P_2O_5$  の濃度が低いためであると本研究から結論づけられる。晶出した dicalcium silicate 相中に  $P_2O_5$  が固溶した後 silico-carnotite 相が析出するのなら、Fix ら<sup>19)</sup>の求めた  $Ca_2SiO_4-Ca_3P_2O_8$  系状態図から判断すると、dicalcium silicate 相中に  $P_2O_5$  はもつと固溶すべきである。しかし実際は僅かしか固溶していなかつたことから考えると、融体から silico-carnotite 相が晶出したものと思われる。

本研究の転炉滓試料はスプーンにより熔融スラグを汲み出したが、未滓化 CaO を多く含む転炉滓試料の鉱物組成は本研究結果と異なるものと思われる<sup>20)</sup>。

以下に得られた結果を要約すると、

(1) 急冷、徐冷転炉滓試料について顕微鏡、EPM A 観察、X線粉末法により鉱物組成の同定を行なつた結果、dicalcium silicate, dicalcium ferrite およびスピネル又は FeO 固溶体の 3 相の存在を確認した。燐は dicalcium silicate 相中にまた MgO はスピネル相中に  $Al_2O_3$  は dicalcium ferrite 相中にそれぞれ含まれることが明らかになつた。

(2) CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系合成滓に 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加した急冷、徐冷滓試料について鉱物組成の同定を行なつた結果、silico-carnotite 相 [5CaO·SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] に燐分が含まれることがわかつた。この合成滓に 5% CaF<sub>2</sub> を添加すると silico-carnotite 相は fluorapatite 相 [Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] に変化した。

(3) CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO' 系合成滓に 5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を添加した試料については dicalcium silicate が初晶として晶出する組成の場合にのみ silico-carnotite 相がみとめら

れた。

本研究を遂行するにあたり有益な御教示、御援助頂いた新日本製鉄株式会社堺製鉄所の満尾利晴博士に感謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) 沢村義道, 田中信也, 中江保男: 九州鉱山学会誌 36(1968), p. 187
- 2) 湊 秀雄: 学振第 111 委員会報告 (1972)
- 3) 坂田武彦: 鉄と鋼, 53(1967), p. 94
- 4) F. KÖRBER and G. TRÖMEL: Arch. Eisenhüttenw., 7(1933/34), p. 7
- 5) G. NAGELSCHMIDT: J. Chem. Soc., (London) (1937), p. 865
- 6) H. H. BRANDIJR and E. OVERKOTT: Arch. Eisenhüttenw., 37(1966), p. 21
- 7) A. V. RUDNENVA and V. V. KAZANSKIY: Russ. Met (Metally) 1 (1966), p. 10
- 8) A. MUAN and E. F. OSBORN: "Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking" Addison-Wesley Pub. Co. INC. (1965)
- 9) F. P. GLASSER: "Phase Diagrams" volume II ed by A. M. ALPER p. 147 Academic Press (1970)
- 10) S. ZERFOSS and H. M. DAVIS: J. Am. Ceram. Soc., 26(1943), p. 302
- 11) E. S. NEWMANN and L. S. WELLS: J. Res. Natel. Bureau of Standards., 36(1946), p. 137
- 12) H. SCHNEIDERHÖHN: Mitt. Kais-Wilh.-Inst. Eisenforschg., 10(1928), p. 213, 13(1931), p. 109
- 13) N. L. BOWEN, J. F. SCHAIRER and E. POSNJAK: Amer. J. Science., (5th series) 26(1933), p. 193
- 14) R. W. NURSE, J. H. WELCH and W. GUTT: J. Chem. Soc., 220(1959), p. 1077
- 15) B. PHILLIPS and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., 49(1959), p. 413
- 16) W. C. ALLEN and R. B. SHOW: J. Am. Ceram. Soc., 38(1955), p. 264
- 17) R. L. BARRETT and W. J. MCCAUGHEY: Amer. Mineralogist., 27(1942), p. 680
- 18) G. TRÖMEL: Stahl u. Eisen, 63 (1943), p. 21
- 19) W. FIX, H. HEYMANN, and R. HEINKE: J. Am. Ceram. Soc., 52(1969), p. 346
- 20) 成田貴一, 尾上俊雄, 高田仁輔: 鉄と鋼, 62 (1976), S 541