

## 論 文

© 1983 ISIJ

# 熔融転炉スラグからの遊離石灰と遊離 マグネシアの生成挙動

新井田有文\*・大河平和男\*<sup>2</sup>・田中 新\*・甲斐 幹\*<sup>3</sup>

## Crystallization of Free Lime and Magnesia from Molten LD-converter Slag

Aribumi NIIDA, Kazuo OKOHIRA, Arata TANAKA, and Tsuyoshi KAI

### Synopsis:

Experiments have been made to study the crystallization process of free lime and magnesia from the molten LD-converter slag saturated with magnesia.

Many types of free lime exist depending on the cooling conditions and the slag basicity. In rapidly cooled slags with a basicity higher than 4, two types of free lime exist, i.e. primary lime solid solution ( $L_{pri}$ ) and lime solid solution ( $L_{per}$ ) as residuum which results from a peritectoid reaction between  $L_{pri}$  and the liquid slag. On the other hand, in slowly cooled slag, three types of free lime exist.

- 1) CaO rich phase ( $L_{wus}$ ) which contains a lot of minute precipitates of white spots of wustite.
- 2) Lime ( $L_{c38}$ ) as a mixture of  $2CaO \cdot SiO_2$  and lime solid solution which are formed by the decomposition of  $3CaO \cdot SiO_2$ .
- 3) Lime ( $L_{res}$ ) which exists in the form of a string along boundaries of  $2CaO \cdot Fe_2O_3$  crystals.

Free magnesia forms a solid solution with FeO or/and MnO in slag and changes into magnesio wustite (MW).

The mechanism of the formation of such various phases is discussed.

## 1. 緒 言

転炉精錬の副産物として生成するスラグは  $CaO-SiO_2-FeO_n$  系が基本で  $MnO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $P_2O_5$  などを副成分として含有している。我が国においては転炉スラグの資源化は製鉄、製鋼工程への回収地金などのリサイクル、セメント原料、肥料などに一部利用されているものの十分活用されていないのが現状である。転炉スラグは大気中で膨張崩壊するので、道路用材などへの利用に關しての技術開発が必要である。

渡<sup>1)</sup>、成田ら<sup>2)</sup>によれば転炉スラグ中に存在する鉱物相は一般にダイカルシウムシリケート (dicalcium silicate)、トリカルシウムシリケート (tricalcium silicate)、ウスタイト (wustite)、カルシウムフェライト (calcium ferrite) および遊離石灰の 5 種類であり、これら鉱物相のうち転炉スラグの膨張崩壊性の原因は遊離石灰および遊離マグネシアの水和反応であるといわれている<sup>2)~4)</sup>。しかしながらこれら不安定鉱物相の生成挙動について系統的な研究は見当たらない。本研究はまず実炉スラグ中に存在する遊離石灰および遊離マグネシアの存在形態を調査し、遊離石灰には未さい化石灰と晶出石灰とがある

ことを明らかにした。次いで実験室的に合成スラグを再溶解し、冷却過程において晶出する鉱物相の挙動から晶出石灰および遊離マグネシアの生成機構を考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

実炉スラグ中の鉱物組織調査用試料は転炉吹き止めスラグから塩基度および  $FeO_n$  含有量の異なる急冷スラグを採取した。またスラグ畑から人頭大の畑徐冷スラグをランダムにサンプリングし供試材とした。

Table 1 に晶出石灰、遊離マグネシアなどの不安定鉱物相の生成挙動の研究に用いた合成スラグの化学成分を示した。合成スラグは畑徐冷スラグを母スラグとして特級試薬を用いて  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $FeO_n$ ,  $MgO$  などの成分を調整した。なお  $CaO$  は  $CaCO_3$  特級試薬を  $1700^\circ C$  に 2 h 焼成して作製し、 $FeO_n$  は  $FeO$  と  $Fe_2O_3$  特級試薬を 1:1 に配合したものをを用いた。母スラグは塩基度の低いスラグを用い、2 mm 以下に破碎して、よく混合して作製した。

スラグ組成 A~D は晶出石灰の生成挙動の研究に用いた。スラグ A は  $CaO$  初晶域、スラグ B はダイカルシ

昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 57 年 1 月 22 日受付 (Received Jan. 22, 1982)

\* 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (Yawata Works, Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 Dr. Ing. (Yawata Works, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)八幡製鉄所 (現:日新製鋼(株)) (Yawata Works, Nippon Steel Corp., Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

Table 1. Chemical composition of test slags.

Slag	CaO	SiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	f·CaO*	CaO/SiO <sub>2</sub>
mother	33.4	15.5	5.2	5.5	21.8	7.6	2.3	1.4	1.4	0.8	2.2
A	45.2	10.0	4.2	11.2	15.9	8.5	0.6	1.2	1.4	5.8	4.5
B	40.4	11.5	5.6	8.5	15.8	14.0	0.7	1.1	1.2	2.4	3.5
C	46.3	0.9	5.7	4.2	16.9	24.2	—	—	—	>10	51.4
D	40.2	4.9	0.2	3.6	9.8	39.1	—	—	—	9.5	8.2
E <sub>1</sub>	38.2	30.0	2.7	11.8	7.8	6.7	1.0	0.9	1.2	0.2	1.2
E <sub>2</sub>	42.7	27.7	2.4	12.1	6.8	6.2	0.8	0.8	1.1	0.3	1.5
E <sub>3</sub>	48.6	19.5	2.8	11.1	6.7	6.6	0.5	1.0	1.1	0.5	2.5
F	44.5	13.8	3.4	10.1	15.8	8.4	1.0	0.8	0.9	0.8	3.2
G	34.2	27.0	2.3	24.3	6.1	5.5	1.3	0.8	0.8	0.2	1.3

\* determined by Tribrom phenol method.

ウムシリケート (以下 C<sub>2</sub>S) 初晶域のスラグ組成である。スラグCは溶融スラグより遊離石灰, C<sub>2</sub>S の晶出した残りの低融点 CaO-FeO-MgO 系のスラグ組成である。スラグDはトリカルシウムシリケート (以下 C<sub>3</sub>S) 初晶域のスラグ組成である。

スラグ組成E~Gは遊離マグネシヤの生成挙動の研究に用いた。スラグEは飽和 MgO の塩基度の上昇による過飽和 MgO の晶出挙動, スラグFは飽和 MgO の温度降下による過飽和 MgO の晶出挙動, そしてスラグGは過飽和に装入した未さい化 MgO のさい化挙動の研究を目的とした。

2.2 溶解およびサンプリング

母スラグに試薬を配合した合成スラグ 500g を高純度マグネシヤるつぼ (MG12) に装入し, 20 kg 高周波溶解炉にて再溶解した。実験に先だち予備実験として2種類の転炉スラグを大気およびアルゴン雰囲気下で再溶解し, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> の変化, マグネシヤるつぼからスラグ中に溶解する MgO 量を調査した。その結果, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> はアルゴン雰囲気下 (O<sub>2</sub> ≤ 3%) ではほぼ一定値に保つことができることがわかった。この結果より母スラグからの再溶解スラグの調整はすべてアルゴン雰囲気下で実施した。また MgO は BARDENHEUER<sup>5)</sup> の求めた飽和溶解度の値とよく一致し, 本実験はすべて MgO 飽和条件下での実験とみなした。

Fig. 1 にスラグA~Gの溶解および冷却パターンを示した。合成スラグの溶解は通常の転炉操業温度で溶解した場合, 特にスラグ A, B は未さい化石灰が残留する。従い, 晶出石灰の晶出径路を明確にするため, 合成スラグが完全に溶解する温度まで昇温させ完全溶解を行った。しかるのち, 冷却させ, 転炉操業温度に近い 1600

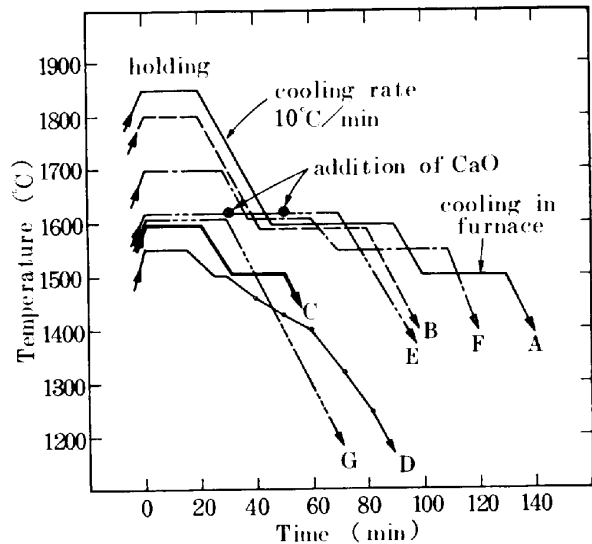


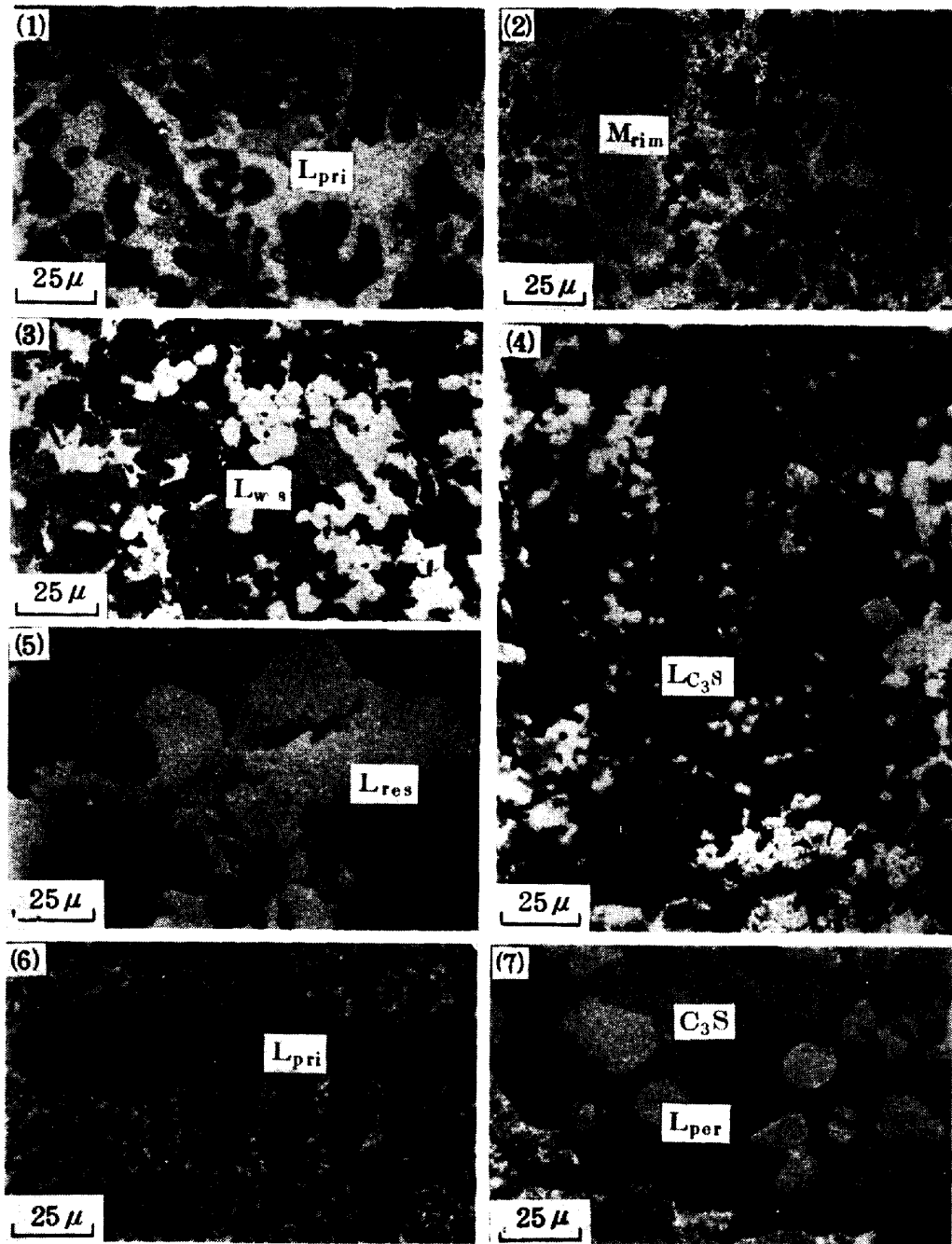
Fig. 1. Cooling pattern of remolten slags.

°C, 取鍋温度に近い 1500°C に保持し晶出して来る晶出鉱物相を調査した。更に, 炉中放冷することにより畑徐冷スラグの冷却条件に近づけた。従い, Table 1 に示した合成スラグの f·CaO 分析値は晶出石灰量と見なしてほぼ間違いないと思われる。測温は 6/30 PR 熱電対を用いた。組織調査用サンプルは溶融スラグからサンプリングした急冷試料と炉中放冷により徐冷したスラグを用いた。急冷試料としては 15 mm φ の鉄棒を溶融スラグ中にすばやく突込み, 瞬時に付着したスラグをサンプリングした。

3. 実験結果

3.1 実炉スラグ中に存在する遊離石灰および遊離マグネシヤ

転炉吹き止めスラグからサンプリングした塩基度およ



(1) :  $L_{pri}$ , (2) :  $M_{rim}$ , (3) :  $L_{wus}$ , (4) :  $L_{C_3S}$ , (5) :  $L_{res}$ , (6) :  $L_{pri}$ , (7) :  $L_{per}$

Photo. 1. Microstructure of free lime and magnesia phase observed in LD-converter slags.

び  $FeO_n$  含有量の異なる急冷試料および畑徐冷スラグ中に存在する遊離石灰および遊離マグネシヤを顕微鏡で調査し、その組成を EPMA 分析により求めた。その結果、不安定鉱物相は遊離石灰が 5 種類、遊離マグネシヤが 2 種類存在することがわかった。実炉スラグに存在する不安定鉱物相の写真を Photo. 1 に、それぞれの鉱物相の EPMA による同定結果を Table 2 に示す。

転炉吹き止めスラグから採取した急冷スラグ中には初晶の石灰固溶体 (以下  $L_{pri}$  : Photo. 1-(1)) と粒子外縁部がウスタイトに富んだ遊離マグネシヤ (以下  $M_{rim}$  :

Photo. 1-(2)) が存在する。また転炉スラグ処理畑よりサンプリングした畑徐冷スラグ中には遊離石灰として、目視でも観察可能な褐色粒子状の未さい化石灰と次の晶出石灰とが存在する。すなわち、粒内に多数の微粒のウスタイトを析出した石灰相 (以下  $L_{wus}$  : Photo. 1-(3))、 $C_3S$  が分解して生成したと考えられる  $C_2S$  と石灰相とが混在した相 (以下  $L_{C_3S}$  : Photo. 1-(4))、ウスタイトやダイカルシウムフェライト (以下  $C_2F$ ) などの結晶粒界にひも状に存在する石灰相 (以下  $L_{res}$  : Photo. 1-(5)) の 3 種類である。また遊離マグネシヤは急冷スラ

グに見られた  $M_{rim}$  は認められず、未さい化のドロマイトのみが観察された。

3.2 晶出石灰の生成挙動

まず転炉吹き止め時に採取した急冷スラグおよび畑徐

Table 2. Analytical results of free lime and magnesia phases in LD-converter slags and synthesized slags determined by EPMA.

Phase	Analysed position	As oxide (%)					
		FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Total
$L_{pri}$	Photo 1-(1)	8.6	6.8	78.0	—	6.0	99.4
$L_{wus}$	1-(3)	9.4	5.1	80.8	—	5.1	98.7
$LC_3S$	1-(4)	4.3	0.7	65.7	23.7	—	94.4
$L_{res}$	1-(5)	22.0	2.7	76.0	—	1.2	102.0
$L_{per}$	1-(7)	7.5	6.9	79.9	—	5.1	99.4
$C_3S$	1-(7)	2.1	1.1	66.0	27.9	0.8	97.9
$M_{rim}$	1-(2)	20.0	13.3	1.3	—	66.0	101.2
$M_{rim}$	2-(1)	8.8	2.9	2.0	—	85.8	99.5
MW	2-(2)	32.3	10.5	2.3	—	50.6	95.7

冷スラグに観察された晶出石灰の生成挙動を再溶解実験により研究した。再溶解したスラグは塩基度が4以上の合成スラグ、3から4の合成スラグおよび2種類の  $CaO-FeO_n$  系スラグである (スラグA~D)。実験結果としてスラグA~Dの冷却曲線と、冷却過程でサンプリングした急冷試料および炉中放冷した徐冷スラグの晶出鉱物相の関係を Fig. 2 に示す。なお図中実線で囲んだ鉱物相は検鏡により確認された鉱物相であり、点線で示したものは徐冷試料の鉱物相からその晶出経路を推定したものである。

スラグAは Table 1 に示したように  $CaO/SiO_2$  が4.5 と高く、この組成のスラグを  $1600^{\circ}C$  に30 min 保持した状態でサンプリングした試料には未さい化の石灰相が多数懸濁しているのが観察された。 $1850^{\circ}C$  に20 min 保持した状態での急冷試料は微細な  $C_2S$ 、マグネシオウスタイト (以下MW) および  $C_2F$  などの結晶の混合で完全に液相であつたものと考えられる。 $1850^{\circ}C$  に20 min 保持した後、 $10^{\circ}C/min$  の速度で冷却し、温度が  $50^{\circ}C$  低下するごとに急冷試料をサンプリングした。その結果、 $1800^{\circ}C$  以上では液相であつたが、 $1750^{\circ}C$

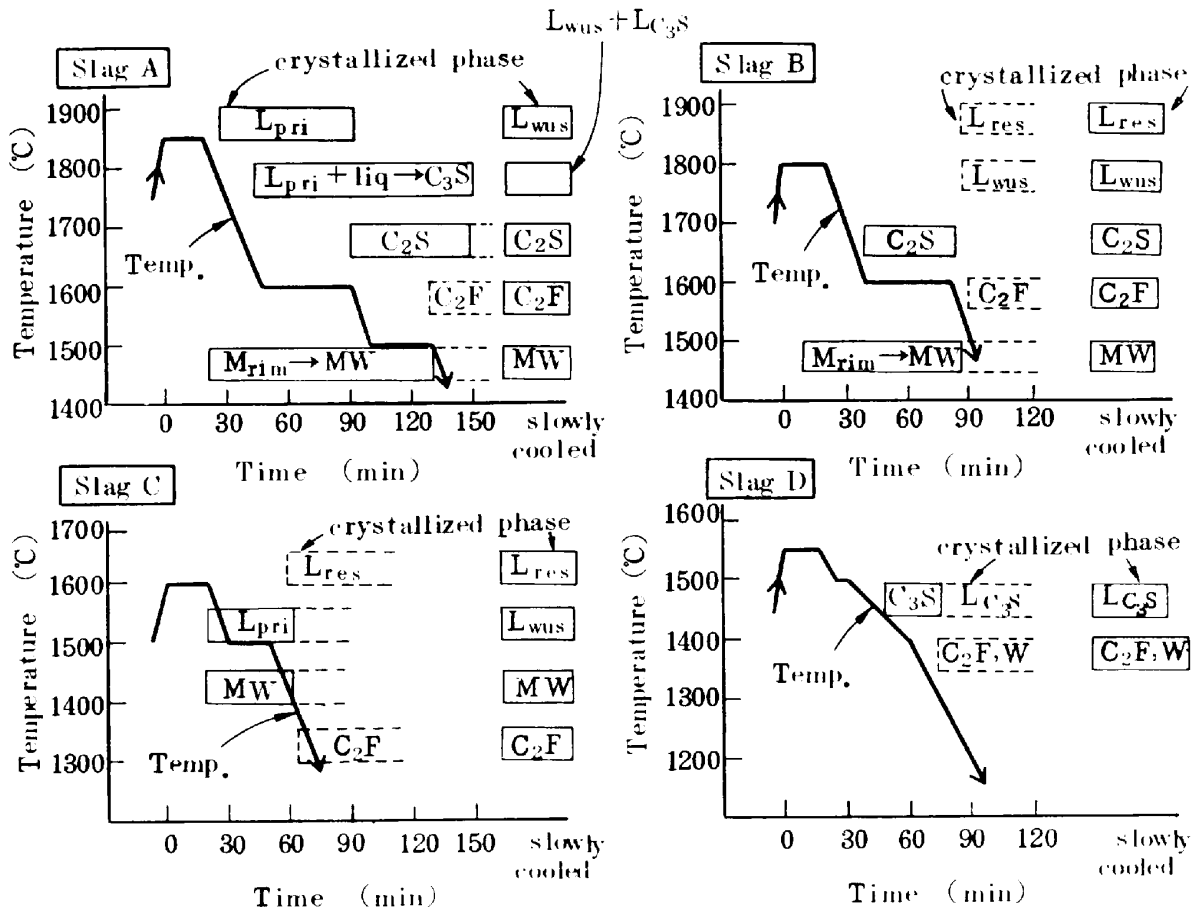
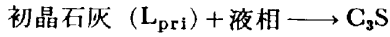


Fig. 2. Schematic diagrams of formation of various crystallized phases.

において過飽和の MgO 相が FeO を固溶して晶出すると同時に Photo. 1-(6) に示したようなデンドライト状の  $L_{pri}$  が初晶として晶出した。この  $L_{pri}$  の特徴は球状あるいはデンドライト状を呈し、少量の FeO, MnO, MgO を含む石灰固溶体で異物を含まない均一相である。

ついで 1600°C まで冷却し、一定時間保持すると、 $L_{pri}$  のほかに Photo. 1-(7) に示したような角柱状の  $C_3S$  にとり囲まれた包晶状晶出石灰相 (以下  $L_{per}$ ) が観察された。これは



の包晶反応により生成したものと考えられる。Table 1 に示したように  $L_{per}$  は石灰相に固溶している FeO, MnO, MgO などの成分が  $L_{pri}$  とほぼ等しく、 $L_{pri}$  の残留したものと考えられる。

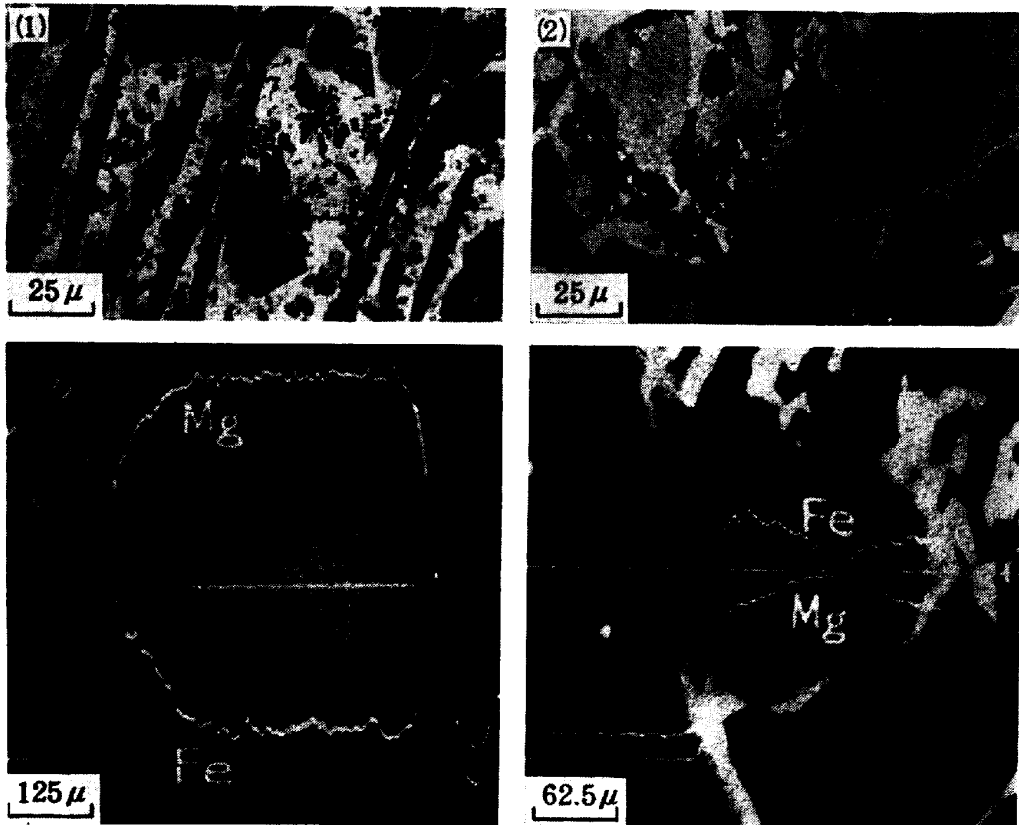
さらに 1500°C まで冷却し、その温度に保持すると MW,  $L_{pri}$ ,  $L_{per}$  のほかに  $C_2S$  の晶出が認められた。1500°C からつぼのまま炉中放冷して徐冷したスラグには  $L_{pri}$  に代わって粒内に多数の微粒のウスタイトを析出した  $L_{wus}$  が観察された。

スラグ B は 1800°C に 20 min 保持し、10°C/min の速度で 1600°C まで冷却した。この間温度が 50°C 低

下すること急冷試料をサンプリングし晶出鉱物相の挙動を調べた。その結果、1700°C ではスラグ A と同様に MgO 相が晶出し、1600°C で  $C_2S$  が晶出した。しかしながら徐冷試料では  $L_{wus}$  が多く晶出しているのが観察された。このスラグ B の組成から晶出する  $L_{wus}$  はスラグ A でみられる球状  $L_{wus}$  に比較して形状が不定形で、かつ白色析出相が石灰相と脈状を呈するのが特徴である。

スラグ C は  $L_{wus}$  や  $L_{res}$  の生成機構を研究する目的の組成である。スラグ A の組成から  $L_{pri}$  の晶出に伴って消費された CaO と、 $C_2S$  の晶出に伴って消費された CaO,  $SiO_2$  さらに MW の晶出に伴って消費される MgO を差し引いた残融液の推定組成を試薬で合成したものである。ただし MW は全体の 1/2 が晶出したと仮定した。1600°C の溶融スラグより採取した急冷試料には球状の  $L_{pri}$  が多数観察された。徐冷試料には  $L_{wus}$  と MW および  $C_2F$  の粒界にひも状に晶出した  $L_{res}$  が認められた。この  $L_{res}$  は金属 Fe を伴って出現するケースが多い。

スラグ D を用いて  $C_3S$  の分解生成物と考えられる  $L_{C_3S}$  の生成挙動を研究した。1550°C に 15 min 保持後、徐々に冷却しながら 5~10 min 間隔でサンプリン



(1) :  $M_{rim}$ , (2) : MW

Photo. 2. Fe and Mg distributions in  $M_{rim}$  and MW observed in the synthesized slag F.

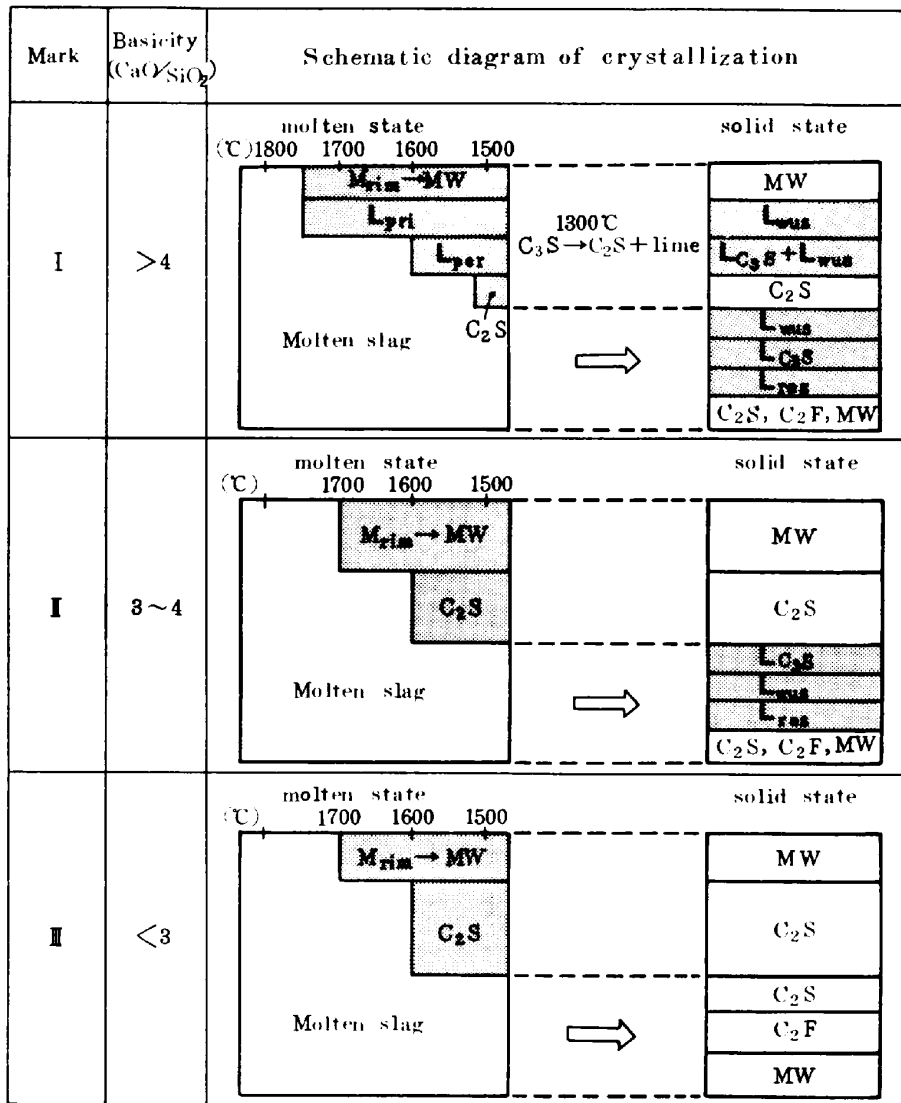


Fig. 3. Schematic diagram of crystallization phases as a function of slag basicity.

グした。その結果、1400°C 付近から角柱状の C<sub>3</sub>S が晶出し始め、温度の降下とともにその晶出量は増加した。温度が 1300°C 以下になると、これら C<sub>3</sub>S はいずれも C<sub>2</sub>S と石灰相に分解し L<sub>C<sub>3</sub>S</sub> に変化しているのが観察された。L<sub>C<sub>3</sub>S</sub> は分解した C<sub>2</sub>S と石灰相が脈状を呈するのが特徴である。C<sub>3</sub>S の形態については MARSON<sup>6)</sup>、AGRELL<sup>9)</sup> によつて菱形あるいは六角形断面で長柱、板状を呈すると報告されており本研究の C<sub>3</sub>S、L<sub>C<sub>3</sub>S</sub> の形と非常によく類似していることがわかる。なお晶出石灰相はいずれも室内放置で水和反応を起こしたが、急冷試料中にみられる C<sub>3</sub>S は室内放置によつて水和反応はほとんどみられず、準安定相と判断される。

### 3.3 遊離マグネシヤの生成挙動

次に遊離マグネシヤの生成挙動を研究した。CaO/SiO<sub>2</sub>-FeO 系スラグの MgO の飽和溶解度は J. CHIPMAN<sup>8)</sup>、

F. BARDENHEUER ら<sup>9)</sup> によつて求められており、CaO/SiO<sub>2</sub> が上昇するとともに飽和溶解度が減少することはよく知られている。本実験の MgO の飽和溶解度は F. BARDENHEUER らの実験結果と比較的よく一致した。

まず母スラグに SiO<sub>2</sub> を配合して CaO/SiO<sub>2</sub> が 1 になるように調整した合成スラグ 500 g を 1600°C に 30 min 保持しマグネシヤをつぼからスラグ中に MgO を飽和溶解度まで溶解させた。その後 CaO を徐々に添加し CaO/SiO<sub>2</sub> を 1.5、2.5 まで上昇させ(スラグ E<sub>1</sub>→E<sub>2</sub>→E<sub>3</sub>) 急冷試料をサンプリングした。添加した石灰の溶解挙動を見るため添加終了後 10s おきに急冷試料をサンプリングして未さい化石灰を調査した。いずれの場合も添加石灰は 1~2 min で完全に溶解した。スラグ E は検鏡結果、スラグ E<sub>1</sub>、E<sub>2</sub> は完全に液相であつたが、スラグ E<sub>3</sub> でデンドライト状の晶出 MgO があらわれた。

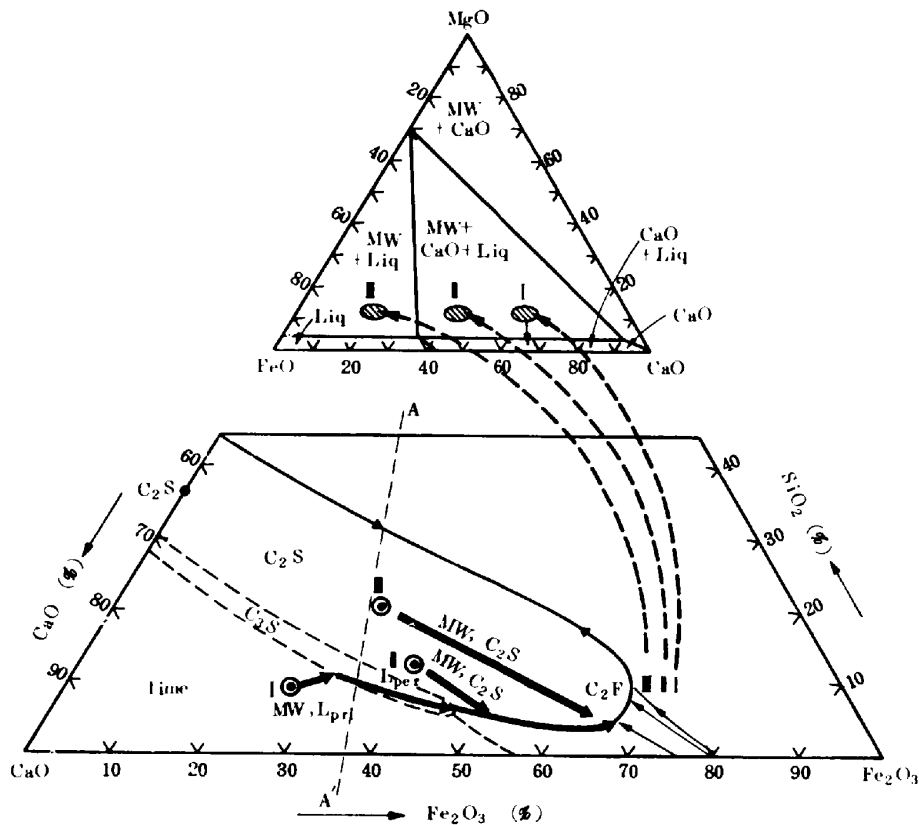


Fig. 4. Crystallization paths of LD converter slag in the ternary system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO-FeO-MgO}$ .

この  $\text{MgO}$  は EPMA の分析によれば少量の  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$  を含んだ  $\text{MgO}$  固溶体である。

スラグ F は  $\text{CaO/SiO}_2$  が 3.0 の合成スラグを  $1700^\circ\text{C}$  で  $\text{MgO}$  を飽和状態まで溶解せしめたのち、温度を  $1600^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$  に冷却させ急冷試料をサンプリングした。検鏡の結果、急冷試料には Photo. 2-(1) に示したような粒子外縁部がウスタイトに富んだ  $\text{MgO}$ 、すなわち目玉状の  $M_{\text{rim}}$  が晶出した。Photo. 2 には EPMA による  $\text{Mg}$  と  $\text{Fe}$  濃度のラインスキャンニングの結果を同時に示したが、 $M_{\text{rim}}$  の目玉状の特徴、 $\text{FeO}$  と  $\text{MgO}$  の濃度差の関係がよく現れている。徐冷試料では Photo. 2-(2) に示したように冷却の過程で  $\text{FeO}$  の固溶度が増加し、目玉状の特徴がうすれて MW に変化して行くことがわかった。

Table 2 に  $M_{\text{rim}}$  と MW の EPMA の分析結果を示したが、 $\text{MgO}$  固溶体中の  $\text{FeO}$  濃度は 8.8% から 32.3% に増加している。

次にスラグ G では  $\text{CaO/SiO}_2$  を 1 として  $\text{MgO}$  の飽和溶解度を約 12% と予想したスラグに、さらに  $\text{MgO}$  を 24% になるよう配合した。そのスラグを  $1600^\circ\text{C}$  に溶解したのち、冷却過程でサンプリングした急冷試料を

検鏡した。その結果、末さい化の  $\text{MgO}$  は時間とともに周囲の熔融スラグと表層部が反応し  $M_{\text{rim}}$  に変化する。さらに徐冷試料では外見上晶出  $\text{MgO}$  と区別がつかなくなると同時に、組成的にも  $\text{FeO}$  を 20~35% 固溶しており完全に MW 化していることがわかった。

転炉吹き止め時のスラグの急冷試料には  $M_{\text{rim}}$  が多数懸濁しているのが観察されたが、本実験および畑徐冷スラグの調査から、これら  $M_{\text{rim}}$  は徐冷スラグにおいてはすべて  $\text{FeO}$  を 20% 以上固溶し安定な MW<sup>(10)</sup> になっているものと考えられる。

## 4. 考 察

### 4.1 鉱物相晶出経路の状態図による考察

通常転炉スラグはスラグ A のように  $\text{CaO/SiO}_2$  が 4 以上で初晶が  $L_{\text{pri}}$  の組成と、スラグ B のように  $\text{CaO/SiO}_2$  が 3~4 で初晶が  $\text{C}_2\text{S}$  の組成が大部分である。本研究においては補足的に  $\text{CaO/SiO}_2$  が 3~1 の領域についても合成スラグを  $1600^\circ\text{C}$  で溶解し、晶出石灰相の挙動を調査した。スラグ組成を上記の 3 つのグループ、すなわち I~III グループに分類し、本研究の結果による各種鉱物相の晶出経路を Fig. 3 に模式的に示し

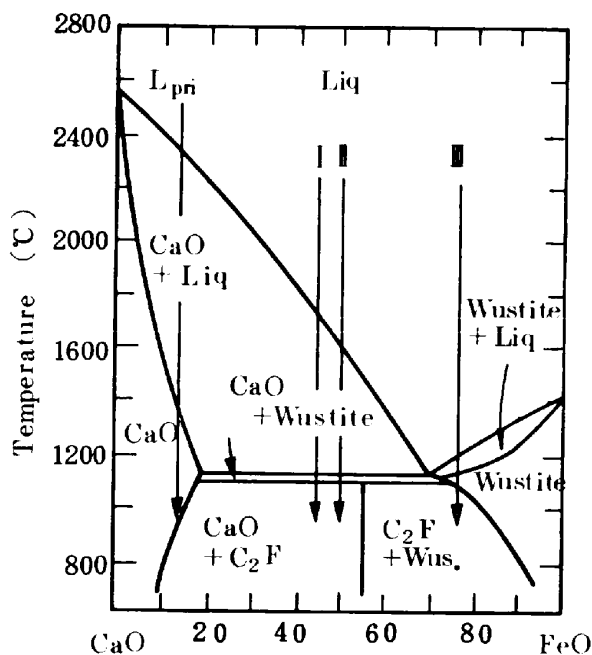


Fig. 5. Crystallization paths of  $L_{wus}$  phase in the binary system CaO-FeO.

た。この図からもわかるように本研究で明らかになったことは  $1500^{\circ}\text{C}$  以下の低融点残留スラグより遊離石灰相の晶出が確認されたことである。このような晶出石灰相は  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  三元系状態図<sup>11)</sup>では十分説明できない。そこで著者らは  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  三元系状態図の他に  $\text{CaO-FeO-MgO}$  および  $\text{CaO-FeO}$  系状態図<sup>12)</sup>を用いて晶出石灰相の晶出経路を考察した。Fig. 4, 5 に関係の状態図を示す。

まず I 群のスラグの晶出経路を考察する。スラグは未さい化石灰を包含するとともに、初晶として  $L_{pri}$  を晶出し、Fig. 4 に示したごとく、溶融スラグと  $L_{pri}$  が A-A' 線と交わる点で包晶反応を起こし、 $L_{pri}$  の周囲に  $\text{C}_2\text{S}$  を形成した  $L_{per}$  が晶出するものと考えられる。さらに温度の低下ともなつて単独の MW,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$  などが晶出する。今スラグ組成の 1 例として 45% CaO, 10%  $\text{SiO}_2$ , 11% MgO, 19% (FeO+MnO), 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を考えた場合、初晶の遊離石灰が 3%,  $\text{SiO}_2$  は全量  $\text{C}_2\text{S}$  に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は全量  $\text{C}_2\text{F}$  に、さらに MgO の 1/2 が MW になつて晶出したと仮定して計算すると、溶融スラグの約 30% が低融点の残湯として残り、その組成は 54% CaO-29% (FeO+MnO)-17% MgO となる。すなわち Fig. 4 の  $\text{CaO-FeO-MgO}$  系状態図の点線 I に示したような組成となり、これより  $L_{wus}$ ,  $L_{res}$ , MW,  $\text{C}_2\text{F}$  などの相を晶出したものと考えれば、低温域から形成される晶出石灰相の晶出は説明できる。また実験結果によれば  $L_{wus}$  の生成は二通りあることがわかったが、この生成原因は、1 つは  $1600^{\circ}\text{C}$  以上の高温域

で晶出した  $L_{pri}$  が Fig. 5 に示したように固溶している FeO が冷却にともなう溶解度の低下により析出したものと考えられ、いま 1 つはスラグ C で確認されたように  $1500^{\circ}\text{C}$  ではまだ融液であつた  $\text{CaO-FeO-MgO}$  系残融液より凝固の末期で晶出する  $L_{pri}$  が Fig. 5 の I の経路で FeO を析出したものであると考察できる。従つて形状的には前者は比較的球状を呈し、後者はスラグ B で観察された  $L_{wus}$  のようにすでに結晶化した他組織の粒界に凝固するため形状は不定形で、かつ白色析出相の面積も多くなつていることが説明できる。

同様に、II 群のスラグからは、初晶として  $\text{C}_2\text{S}$  を晶出後、MW,  $\text{C}_2\text{F}$  などの相を晶出し、残りの  $\text{SiO}_2$  分の少ない  $\text{CaO-FeO-MgO}$  を主体とする低融点残融液、すなわち Fig. 4 の点線 II の経路をたどり  $L_{wus}$ , MW,  $\text{C}_2\text{F}$  が晶出したと考えられる。更に余剰の CaO が  $L_{res}$  として、すでに晶出して結晶の粒界に最終凝固相として晶出するものと考えられる。 $L_{res}$  は金属 Fe を伴っているケースが多いが、この理由はよくわからない。

III 群のスラグからは晶出石灰相の晶出は認められなかつた。これは初晶として  $\text{C}_2\text{S}$  を晶出後、 $\text{C}_2\text{F}$  を晶出し、残りの  $\text{SiO}_2$  分の少ない  $\text{CaO-FeO-MgO}$  を主体とする低融点残融液、すなわち Fig. 4 の点線 III の経路をたどり MW,  $\text{C}_2\text{F}$  を晶出するためと考えられる。ここで晶出する MW は凝固初期に晶出する MW が 50~70% の MgO を含有するのに対し、MgO 含有量が 20~30% と低く、Fig. 5 のウスタイトに対応するものであろう。

#### 4.2 晶出石灰相生成限界におよぼす MgO の影響

本研究に用いた MgO が 8~12% とほぼ飽和していると考えられる実炉スラグ中に存在する遊離石灰相の存在形態を分類し、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  三元系状態図にプロットした。その結果を Fig. 6 に示す。

MgO が 0% の  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  三元系スラグの  $\text{C}_2\text{S}$  と  $\text{C}_3\text{S}$  の共晶線である A-B 線と比較して MgO

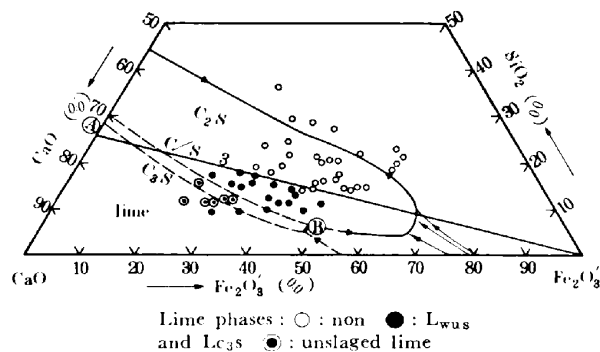


Fig. 6. Relation between composition of LD converter slag saturated with magnesia and lime phases.



8~12% 含むスラグからの晶出石灰相の生成限界 (●点と○点の境界) は明らかに低塩基度側に移行し,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=3$  の線にほぼ一致することがわかった. これは前節での考察が正しかったことを示している.

また G. TRÖMEL ら<sup>13)</sup>が  $\text{MnO}=10\%$ ,  $\text{MgO}=10\%$  入った  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}_n-\text{MnO}-\text{MgO}$  系での  $1600^\circ\text{C}$  の  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{CaO}$  固溶体の晶出限界線を推定しているが, 本実験結果は彼らの導き出した下式に示した限界線に比較的よく一致することがわかった.

$$(\text{CaO} + \text{MnO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 = 4$$

以上  $\text{MgO}$  飽和条件下で遊離石灰の生成する限界が明らかになったので, これらの条件を参考に転炉操作を行えば安定な転炉スラグを作ることが可能と考えられる.

## 5. 結 言

実炉の転炉スラグに存在する遊離石灰, 遊離マグネシヤを調査し, 小型溶解炉にて合成スラグを再溶解してこれら鉱物相の生成挙動を解明した. その結果は次のとおりである.

(1) 遊離石灰は末さい化石灰と晶出石灰の形で存在する.

(2) 晶出石灰は凝固条件および塩基度により以下の形で存在する.

i) 塩基度 4 以上の急冷スラグに存在する石灰相

- ・初晶の  $L_{\text{pri}}$
- ・ $\text{C}_3\text{S}$  に包晶された  $L_{\text{per}}$

ii) 徐冷スラグに存在する石灰相

- ・粒内に多数の微粒ウスタイトを析出した  $L_{\text{wus}}$
- ・ $\text{C}_3\text{S}$  が分解した  $L_{\text{C}_3\text{S}}$
- ・ $\text{MW}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$  などの結晶粒界にひも状に晶出した  $L_{\text{res}}$

このうち  $L_{\text{wus}}$  は初晶の  $L_{\text{pri}}$  が冷却の過程でウスタ

イトを析出したものと, 低融点  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}$  系スラグより晶出した相の 2 種類が存在する. また  $L_{\text{res}}$  は上記低融点スラグの最終凝固の余剰の石灰相である.

(3) 遊離マグネシヤは  $\text{MgO}$  飽和条件下での急冷スラグ中に外縁部がウスタイトに富んだマグネシヤ相  $M_{\text{rim}}$  の形で存在する. しかしながら徐冷スラグにおいては  $M_{\text{rim}}$  はすべて熔融スラグ中の  $\text{FeO}$  を固溶して  $\text{MW}$  に変化する.

(4)  $\text{MgO}$  飽和条件下での遊離石灰の生成限界は  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}_n$  の  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  共晶線より低塩基度側にシフトし,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=3$  あるいは  $(\text{CaO} + \text{MnO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 = 4$  と考えられる.

## 文 献

- 1) 湊 秀雄: 学振協力会報 (1974)
- 2) 成田 貴一, 尾上 俊雄, 高田 仁輔: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 1558
- 3) 水渡 英昭, 横幕 豊一, 林田 由美子, 高橋 愛和: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 2316
- 4) 横幕 豊一, 水渡 英昭, 井上 亮, 高橋 愛和: 鉄と鋼, 63 (1977), S 418
- 5) F. BARDENHEUER, H. von ENDE, and R. SOLECKE: Arch. Eisenhüttenwes., 44 (1973), p. 451
- 6) B. MARSON: JISI, (1944) 2, p. 69
- 7) S. O. AGRELL: JISI, (1945) 2, p. 19
- 8) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 145 (1941), p. 95
- 9) S. O. AGRELL: JISI, (1945) 2, p. 19
- 10) 岡本 晃, 二村 英治, 川村 和郎: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1878
- 11) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1964), p. 228 [The American Ceramic Society]
- 12) E. M. LEVIN and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1969), p. 58, 18 [The American Ceramic Society]
- 13) G. TRÖMEL, N. GROSSKURTH, K. KOCH, and W. D. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., 41 (1970), p. 613