

固体CaOとFeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅系スラグ間の 1573Kにおける反応機構

濱野 翼*・深貝 晋也*・月橋 文孝*

Reaction Mechanism between Solid CaO and FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅ Slag at 1573K

Tasuku HAMANO, Shinya FUKAGAI and Fumitaka TSUKIHASHI

Synopsis : Solid CaO and FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅ slag were reacted for 2 to 2400 s at 1573K. The interface of CaO and slag was observed and analyzed by SEM/EDS. The CaO-FeO layer was formed beside solid CaO. The thickness of the CaO-FeO layer increased with time. Next to the CaO-FeO layer, 2CaO·SiO₂ phase was formed in the melt and high content of FeO was included in the liquid. The activities of FeO and CaO for each phase were evaluated and reaction mechanism between solid CaO and FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅ slag was discussed. The activity of FeO for 2CaO·SiO₂ saturated melt is larger than that for the CaO-FeO layer, therefore, Fe²⁺ diffuses from slag phase to solid CaO. Then the CaO-FeO layer is formed beside solid CaO. The pass of the slag composition change accompanied by CaO dissolution are represented in the phase diagram for the FeO_x-CaO-(SiO₂+P₂O₅) pseudo ternary system.

Key words : CaO; dissolution; hot-metal; dephosphorization; FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅ system; multi-phase flux.

1. 緒言

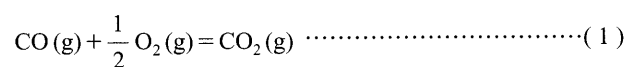
低りん鋼への需要が高まり、この20年間に、溶銑脱りんプロセスの開発が積極的に進められ、溶銑脱りに有効な塩基性のCaO系フラックスが多く用いられてきた。CaO系の製鋼スラグの基本組成はFeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅系であるが、実際のスラグは溶銑処理温度において固液共存状態となっていることが知られている。溶銑脱りん反応に関しては、これまでに多くの研究がなされてきたが、その多くはスラグを均一液相として取り扱っており、スラグ中に存在するCaOや2CaO·SiO₂などの固相が脱りに及ぼす影響を考慮していなかった。近年、環境に対する配慮から、製鋼スラグ発生量を低減し、CaOの利用効率を向上することが求められている。そのため、固体CaOのスラグへの溶解反応機構を明らかにすることが非常に重要である。溶銑処理温度においては、カルシウムシリケートとカルシウムフォスフェートが安定な固溶体や中間化合物を形成することがよく知られている。そこで、この性質を利用して、スラグ中のりん酸をカルシウムシリケート相に濃化することができれば、固液共存状態のフラックスによる効果的な溶銑脱りんプロセス（マルチフェーズフラックス精錬）が可能となる。固体CaOと溶融スラグとの反応に関しては、これまでもいくつかの研究¹⁻¹³⁾が報告されているが、そ

の反応機構は十分に明らかにされていない。

そこで、本研究では、固体CaOと溶融FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅系スラグを1573Kで反応させ、反応界面をSEM観察し、反応相をEDS分析により定量した。観察結果から、マルチフェーズフラックスにおけるりん酸の微視的反応挙動を調べ、反応相の組成と成分活量から固体CaOと溶融スラグ間の反応機構について検討した。

2. 実験方法

縦型電気炉に、ムライト製反応管（外径：70 mm、内径：63 mm、長さ：1000 mm）を設置した。スラグ試料は電解鉄粉と特級Fe₃O₄により合成したウスタイト(Fe₂O₃)、特級CaCO₃を焼成して作成したCaO、特級のSiO₂とCa₃(PO₄)₂を所定の組成に秤量、混合して使用した。固体CaO試料は緻密質の高純度CaOるつぼ（純度：99.9%、密度：3.3×10³ kg/m³）から約3 gを切り出し、表面を研磨して使用した。酸素分圧はシリカゲル、ソーダライムで精製したCO-CO₂混合ガスにより制御した。ガス混合器によりCO₂/CO比を1/100とし、(1)式の反応により1573Kで酸素分圧を1.8×10⁻⁹ Paとした。



原著論文：ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 4, pp. 490-495

平成18年6月21日受付 平成18年8月12日受理 (Received on June 21, 2006; Accepted on Aug. 12, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 46, 2006, No. 4, pp. 490-495)

* 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha Kashiwa 277-8561)

$$\Delta G^\circ = -281000 + 85.2T \text{ J/mol}^{14)} \dots\dots\dots (2)$$

所定の組成に秤量混合したスラグ試料10gをアルミナるつぼ(外径: 38 mm, 内径: 34 mm, 高さ: 45 mm)に装入し, 1573Kに制御した反応管内に設置する。反応管上部からCO-CO₂混合ガス(CO/CO₂=100/1)を350 cm³/minで流し, 1800s保持する。その後, CO-CO₂混合ガスを止め, 反応管下部より高純度アルゴンガスを流しながら, 固体CaO試料3gをスラグ中に浸漬し, 所定時間反応させる。反応時間が30s未満の場合は, 固体CaO試料をムライト管(外径: 6 mm, 内径: 4 mm, 長さ: 1000 mm)の先端にアルミナセメントで接着し, 試料のみをスラグに浸漬した。実験時間経過後, CaO試料をすばやく炉外に取り出し, アルゴンガスを吹き付けて急冷した。スラグ試料が付着したCaO試料をポリエステル系樹脂に埋め込み, SiC製研磨紙で表面を研磨した。試料のCaOとスラグの界面付近をSEM観察し, 反応相の組成をEDS分析した。また, スラグ試料が採取可能な場合は, 粉碎後に磁選を行って金属鉄を除去した後に, 化学分析を行った。CaおよびAlはICP発光分光分析により, SiO₂は重量法により分析した。全鉄量は塩化不斉(II)還元, 二クロム酸カリウム溶液滴定法により分析し, 二クロム酸カリウム溶液滴定法により分析したFe²⁺量を全鉄量から差し引いてFe³⁺量を求めた。りん分析にはモリブドリン酸青吸光度法を用いた。

3. 結果と考察

実際の溶銑脱りんプロセスでは酸化鉄を含むスラグと炭素飽和溶鉄が反応するため, 系の酸素分圧は変化し, また非常に低い。本研究では酸素分圧をCO-CO₂混合ガスを用いて制御したため, 実験毎の初期スラグ組成を一定にする必要がある。スラグのFe³⁺/Fe²⁺比は酸素分圧により変化するため, 実験時間を変化させてスラグの組成変化を調べる予備実験を行った。初期スラグの組成は, 25.3mass%FeO_x-30.8mass%CaO-33.1mass%SiO₂-10.8mass%P₂O₅系である。この組成のスラグ試料7gをアルミナるつぼに装入し, 1573K, 酸素分圧1.8×10⁻⁹ Paで0~14400s保持した。所定時間経過後, 試料をるつぼごと取り出してアルゴンガスで急冷し, 粉碎, 磁選を行った後に化学分析を行った。スラグの分析結果をTable 1に示す。スラグ中の酸化鉄濃度は実験時間の経過とともに低下し, Fe³⁺/Fe²⁺比は小さくなった。本実験で使用したウスタイトは, 固体鉄共存の条件で合成したため, 実験前のスラグの平衡酸素分圧は実験中の酸素分圧に比べ高い。そのため, 還元反応により酸化鉄濃度が低下したものと考えられる。スラグのFe³⁺/Fe²⁺比と実験時間との関係をFig. 1に示す。Fe³⁺/Fe²⁺比は実験時間の経過に伴い小さくなり, 1800s以降はほぼ一定値となった。そのため, 本研究ではスラグを所定の酸素分圧下で1800s予備溶解してから実験を行った。

Table 1. Results of pre-melt slag analysis (mass%).

Sample	Experimental time (s)	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ³⁺ /Fe ²⁺
PR-1	0	20.0	6.06	30.9	31.8	10.6	0.628	0.272
PR-2	900	16.7	5.82	32.6	31.7	11.6	1.65	0.313
PR-3	1800	22.0	2.21	31.2	30.4	10.9	3.28	0.0901
PR-4	3600	24.7	1.30	29.3	28.8	10.3	5.57	0.0476
PR-5	14400	19.7	1.83	31.2	30.1	10.3	6.91	0.0835

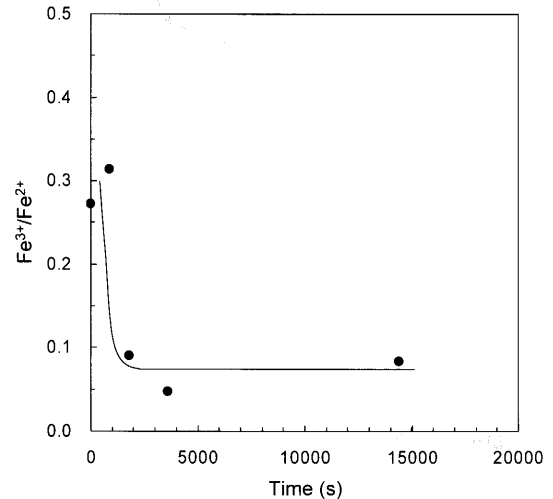


Fig. 1. Relationship between Fe³⁺/Fe²⁺ ratio and experimental time.

固体CaOと溶融FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅系スラグをアルミナるつぼを用いて1573Kで2~2400s反応させた。試料名はCS-2, CS-10, CS-20, CS-30, CS-300, CS-600, CS-1200, CS-2400であり, 各試料名の数字は反応時間(s)を示す。Fig. 2(a)~(h)に各実験時間の試料の固体CaO-スラグ界面のSEM像を示す。Fig. 2の各図中の番号はEDSにより組成分析を行った位置である。試料CS-2~CS-30の分析結果をTable 2に, 試料CS-300~CS-2400の結果をTable 3にそれぞれ示す。ここで, 分析結果は各成分がすべて酸化物で存在すると仮定して計算した結果であり, 実験中の酸素分圧が低いことから, 酸化鉄はすべてFeOで存在すると仮定した。

Fig. 2のいずれの結果においても, 反応相は固体CaO相のとなりにCaO-FeO相, そのとなりにCaO-SiO₂またはCaO-SiO₂-P₂O₅相とFeO-CaO-SiO₂相との混合層が観察された。CaO-FeO相であるFig. 2 (a) 2, 3, (b) 5~11, (c) 3~5, (d) 1~7, (e) 2, 3, (f) 1, 2, (g) 1~3, (h) 2, 3は, 5 mass%以下のSiO₂を含み, CaO/FeO比がほぼ1の組成が多く観察された。これより, CaO-FeO相に2CaO·Fe₂O₃相が形成された可能性があるが, CaO-FeO二元系状態図¹⁵⁾によれば, 1573KでCaO/FeO比が1の組成では2CaO·Fe₂O₃は存在せず, 28mass%CaO-72mass%FeOの液相とCaO-10 mass%FeOの固溶体の共存相である。そのため, 反応中のCaO-FeO相は固液共存状態であると考えられる。

Fig. 2 (a) 4, 5, 7~9, (b) 12, 13, (c) 6, 7, (d) 8, 10~12, (e) 4, 6, 7, (f) 3~6, (g) 4, 6, (h) 4~6はP₂O₅を1~10 mass%含む

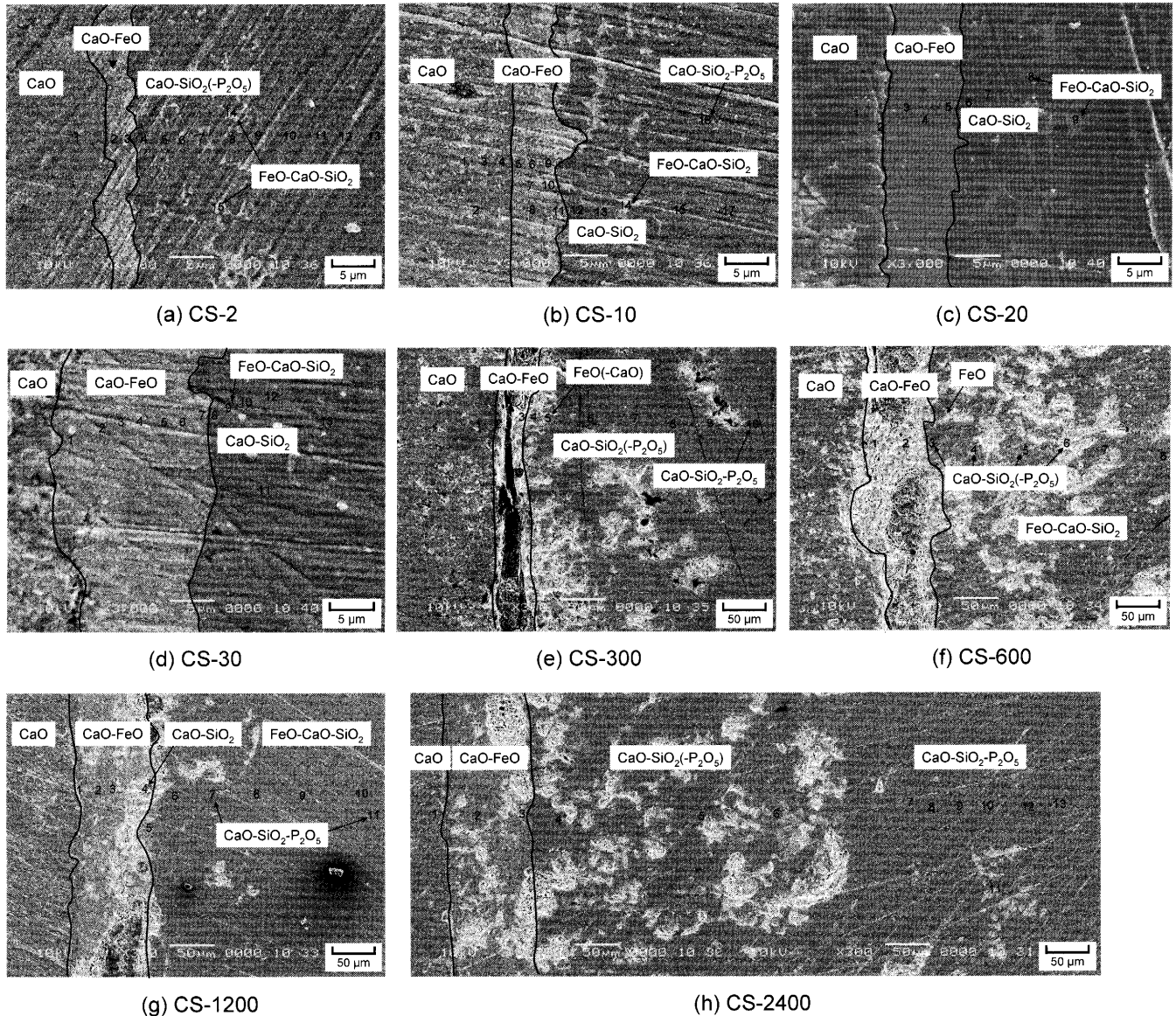


Fig. 2. SEM images for solid CaO and FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅ slag interface.

2CaO·SiO₂相である。また、Fig. 2 (b) 16, (e) 10, (g) 7, 11, (h) 7, 9~12は、P₂O₅を15~25mass%の高濃度を含むCaO-SiO₂-P₂O₅相である。これらのCaO-SiO₂-P₂O₅相は5CaO·SiO₂·P₂O₅または7CaO·2SiO₂·P₂O₅の組成に近く、バルクスラッグのP₂O₅よりも大きい。

Fig. 2 (a) 14, 15, (b) 14, (c) 8, 9はFeOを含みCaO/SiO₂比が2のFeO-CaO-SiO₂相であり、2CaO·SiO₂相に囲まれて存在している。Fig. 3に実験時間30sまでのEDSによる組成分析結果をFeO-CaO-(SiO₂+P₂O₅)擬三元系状態図に示す。図中には1573Kで金属鉄共存の条件で測定したFeO-CaO-SiO₂三元系の液相線を併せて示す。組成分析結果は固体CaO相、CaO-FeO相、2CaO·SiO₂相、高FeO濃度のFeO-CaO-SiO₂相、2CaO·SiO₂飽和相とその他に分類できる。CaO-FeO相は、試料CS-2の分析点[3]でFeO濃度が高く、試料CS-10の分析点[5]でCaO濃度が他に比べて高い結果が得られたが、それ以外のほとんどの結果では、

CaO/FeO比は約1であった。Fig. 3より、2CaO·SiO₂相の傍に観測されたFeO-CaO-SiO₂相の組成は、2CaO·SiO₂飽和の固液共存領域にあることがわかる。また、2CaO·SiO₂相の傍に存在するFeOが高濃度のFeO-CaO-SiO₂相は2CaO·SiO₂飽和の液相線付近の組成である。これより、CaOのスラグへの溶解により、固体CaOの周囲のスラグ中のCaO濃度が増大し、スラグが2CaO·SiO₂飽和組成に変化すると考えられる。2CaO·SiO₂相が生成すると、スラグ中のCaO, SiO₂濃度が低下し、液相のCaO濃度がさらに増加するため、液相組成は液相線に沿って高FeO濃度組成に変化すると考えられる。

Fig. 2に示すように、時間の経過に伴いCaO-FeO相の厚さは増加した。すべての試料について各SEM像のCaO-FeO相の厚さ*l*_{CaO-FeO}を10箇所測定した結果をTable 4に示す。Fig. 4に厚さの平均値と時間の平方根の関係を示す。CaO-FeO相の厚さと実験時間の平方根との間には直

Table 2. Results of EDS analysis for samples CS-2 to CS-30 (mass%).

Sample	Position	FeO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
CS-2	1	0.81	99.2	0.00	0.00	0.04
	2	46.7	49.4	0.21	0.00	3.76
	3	79.4	16.5	1.52	0.00	2.53
	4	1.16	62.6	29.2	6.09	0.94
	5	2.39	61.8	30.3	4.72	0.74
	6	47.9	33.9	17.2	0.00	0.93
	7	2.81	63.5	32.2	1.24	0.30
	8	4.08	57.8	25.9	10.3	1.89
	9	2.22	53.0	36.0	4.31	4.46
	10	8.46	42.1	43.1	0.00	6.37
	11	6.51	44.8	30.1	16.1	2.45
	12	13.5	37.4	42.0	2.32	4.80
	13	13.5	38.3	39.8	4.23	4.17
	14	45.6	34.7	19.1	0.00	0.63
	15	89.6	5.75	3.34	0.00	1.29
CS-10	1	0.00	99.7	0.00	0.00	0.29
	2	0.97	98.9	0.00	0.00	0.14
	3	2.56	97.3	0.00	0.00	0.16
	4	3.25	96.2	0.00	0.00	0.50
	5	11.1	87.5	0.00	0.00	1.41
	6	41.1	52.7	1.54	0.00	4.68
	7	33.2	53.2	2.40	0.00	11.2
	8	44.0	49.6	1.49	0.00	4.94
	9	17.8	56.6	15.7	0.00	9.91
	10	36.1	47.8	2.66	0.00	13.5
	11	61.5	33.8	1.21	0.00	3.45
	12	3.41	61.4	32.9	1.77	0.50
	13	1.57	62.7	34.6	1.17	0.00
	14	80.5	10.6	5.61	0.00	3.25
	15	7.76	42.2	40.6	0.00	9.43
	16	3.34	49.9	17.4	27.9	1.45
	17	7.72	44.2	36.1	6.05	5.93
CS-20	1	0.00	100	0.00	0.00	0.00
	2	5.75	94.1	0.00	0.00	0.13
	3	49.2	47.3	1.44	0.00	2.10
	4	47.0	47.6	2.14	0.00	3.33
	5	50.6	43.6	2.60	0.00	3.29
	6	12.5	54.7	30.5	1.49	0.80
	7	7.64	59.6	28.8	3.41	0.56
	8	72.2	15.5	8.79	0.00	3.48
	9	19.4	51.3	24.5	3.95	0.80
CS-30	1	42.7	51.6	2.93	0.00	2.76
	2	43.4	50.3	3.84	0.00	2.45
	3	45.3	48.2	3.95	0.00	2.62
	4	43.9	49.5	3.86	0.00	2.71
	5	44.4	47.2	5.31	0.00	3.09
	6	44.7	48.9	3.33	0.00	3.09
	7	58.0	34.6	5.30	0.00	2.03
	8	2.21	62.1	33.5	1.73	0.40
	9	21.3	50.3	25.5	2.33	0.55
	10	2.15	63.5	31.4	2.95	0.00
	11	1.79	61.0	32.2	4.87	0.21
	12	1.22	63.5	32.3	2.74	0.17
	13	10.8	46.5	36.0	0.19	6.49

線関係があり, CaO-FeO相の成長は, バルクスラグ側からのFe²⁺の固体CaO相への拡散による影響が大きいことが推察される。

CaO-FeO相の生成機構を明らかにするために, CaO-FeO相, 2CaO·SiO₂飽和相, バルクスラグ相の各反応相におけるFeOとCaOの活量を見積もった。CaO-FeO二元系の1573Kにおける各成分の活量はTakeda *et al.*¹⁶⁾により測定されている。本研究で観察されたCaO-FeO相の組成は, 多くの場合, 固液共存組成であることから, FeOとCaOの活量はこの組成と共存する液相組成(28mass%CaO-72mass%FeO at 1573K)の値であり, それぞれの活量はFeOが0.48, CaOが0.84¹⁶⁾である。一方, FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅-Al₂O₃系については成分活量の実測値は報告されていないため, 2CaO·SiO₂飽和スラグとバルクスラグのFeOと

Table 3. Results of EDS analysis for samples CS-300 to CS-2400 (mass%).

Sample	Position	FeO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
CS-300	1	2.21	97.8	0.00	0.00	0.04
	2	57.4	42.3	0.10	0.00	0.21
	3	52.3	43.5	3.76	0.00	0.40
	4	4.63	63.4	31.1	0.71	0.23
	5	96.9	2.74	0.00	0.00	0.31
	6	0.28	65.4	31.3	2.99	0.09
	7	0.64	64.2	31.6	3.49	0.16
	8	7.87	43.8	44.1	0.00	4.25
	9	10.8	44.0	42.1	0.00	3.11
	10	1.80	57.7	14.5	25.6	0.41
CS-600	1	50.8	48.0	1.05	0.00	0.21
	2	51.0	48.2	0.37	0.00	0.43
	3	2.95	64.6	30.1	2.18	0.12
	4	8.27	63.6	26.9	0.97	0.28
	5	0.80	65.6	32.6	0.93	0.04
	6	1.56	60.7	31.8	5.92	0.02
	7	12.3	40.8	44.7	0.00	2.22
	8	1.63	71.4	26.9	0.00	0.00
CS-1200	1	23.7	76.2	0.00	0.00	0.09
	2	51.7	46.5	1.17	0.00	0.59
	3	49.2	48.6	1.28	0.00	0.87
	4	7.87	64.0	27.7	0.00	0.38
	5	53.3	46.4	0.00	0.00	0.26
	6	2.60	63.5	27.1	6.63	0.15
	7	1.12	56.4	14.7	27.6	0.18
	8	21.8	29.2	47.6	0.00	1.41
	9	24.4	28.4	46.0	0.00	1.26
	10	16.7	40.8	30.1	11.6	0.66
	11	8.70	48.3	24.4	18.3	0.25
CS-2400	1	6.94	92.8	0.00	0.00	0.21
	2	51.0	47.0	0.72	0.00	1.27
	3	38.5	56.9	3.42	0.00	1.19
	4	3.45	63.4	30.1	2.94	0.05
	5	1.32	62.8	27.8	7.84	0.22
	6	3.21	62.0	29.7	5.10	0.00
	7	3.17	57.4	17.8	21.5	0.12
	8	12.1	39.0	41.1	0.00	7.83
	9	2.72	56.5	15.6	25.2	0.00
	10	3.61	55.8	16.1	24.3	0.23
	11	3.93	57.9	22.8	15.0	0.35
	12	4.89	54.8	20.5	19.1	0.76
	13	19.4	34.4	43.9	0.00	2.34

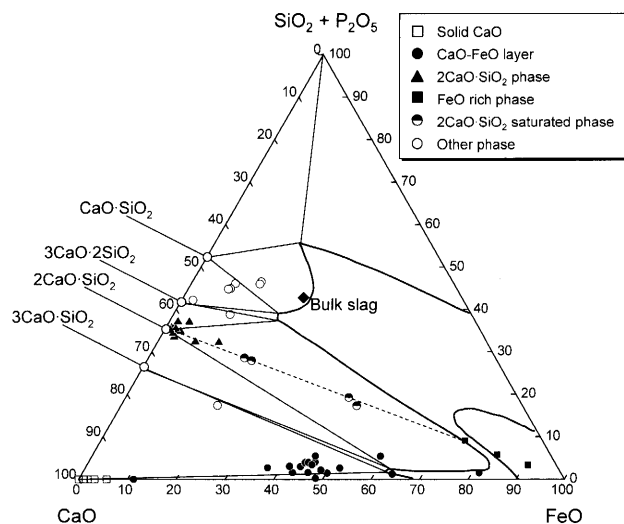


Fig. 3. Results of EDS analysis for sample CS-2, CS-10, CS-20 and CS-30 for the FeO-CaO-(SiO₂+P₂O₅) system.

CaOの活量は正則溶液モデル¹⁷⁾を用いて計算した。成分*i*の活量係数γ_{*i*}は正則溶液モデルを用いて式(3)により表される。

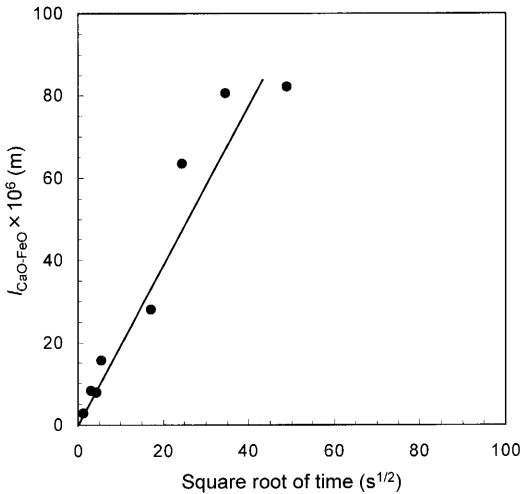


Fig. 4. Relationship between thickness of the CaO-FeO layer and reaction time.

Table 4. Thickness of CaO-FeO layer.

Sample	Thickness of CaO-FeO layer ×10 ⁶ (m)										Average×10 ⁶ (m)
	2.2	2.9	2.7	2.7	3.2	3.1	2.1	2.5	3.2	2.8	
CS-2	2.2	2.9	2.7	2.7	3.2	3.1	2.1	2.5	3.2	2.8	2.7
CS-10	8.4	8.7	7.7	7.0	9.0	7.3	8.7	9.7	8.3	8.3	8.3
CS-20	7.0	7.7	8.3	8.3	8.7	8.7	8.0	7.7	7.3	7.0	7.9
CS-30	16.0	16.3	17.0	17.7	17.7	16.3	14.7	13.3	12.7	13.7	15.5
CS-300	39.1	44.9	37.1	32.4	33.2	33.2	3.9	7.0	4.7	43.0	27.9
CS-600	66.4	66.4	78.1	70.3	69.5	78.1	50.8	50.8	46.9	56.6	63.4
CS-1200	85.9	84.0	78.1	76.2	64.5	84.0	78.1	84.4	84.0	85.9	80.5
CS-2400	82.0	84.0	80.1	84.0	85.9	82.0	82.0	83.2	80.1	78.1	82.1

Table 5. Evaluation of activities of FeO and CaO.

Sample	Phase	Activity of FeO	Activity of CaO
—	CaO-FeO	0.48	0.84
PR-3	Bulk slag	0.27	0.0020
CS-20, position 8	2CaO·SiO ₂ saturated slag	0.85	0.0049

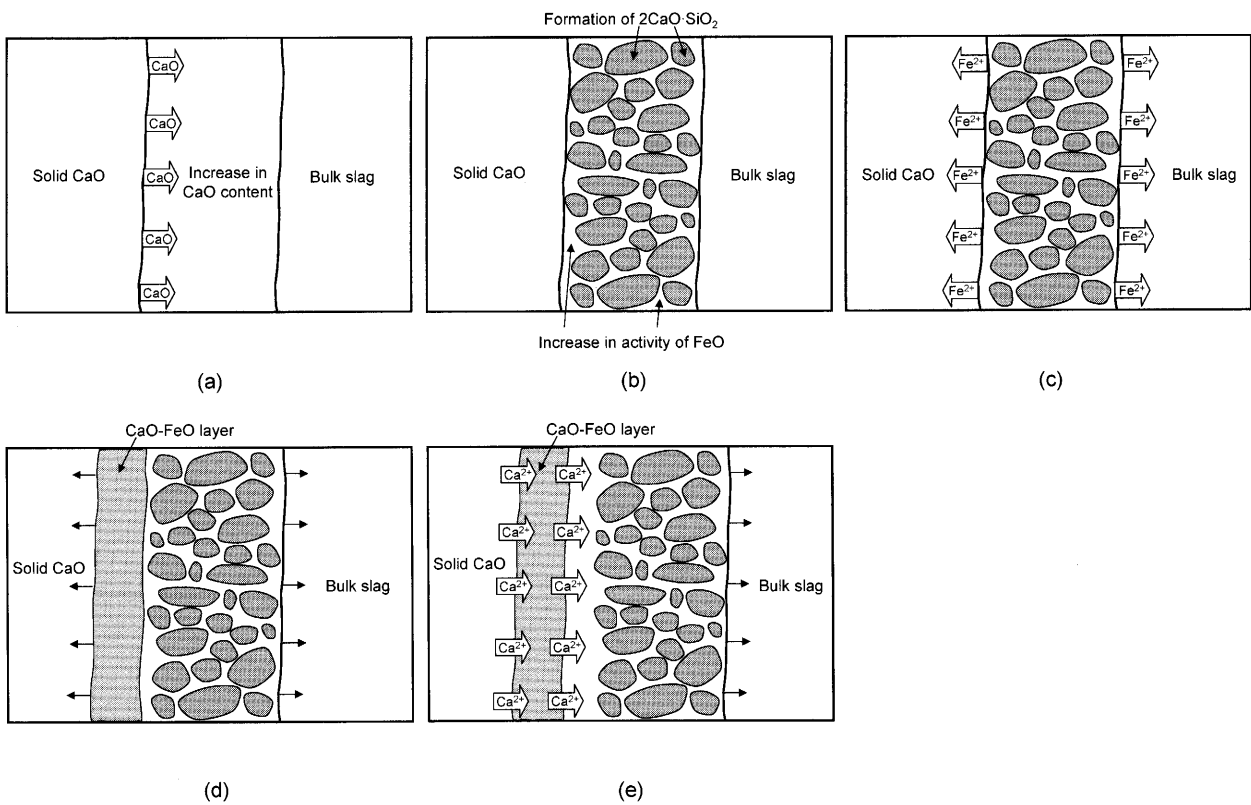


Fig. 5. Schematics of reaction mechanisms.

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (a_{ij} + a_{ik} - a_{jk}) X_j X_k \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 α_{ij} は成分*i*と*j*間の相互作用エネルギー、 X_j は成分*j*のモル分率を示す。

Fig. 3より、試料CS-20の分析点[8]は2CaO·SiO₂飽和の液相線上の点であるため、2CaO·SiO₂飽和スラグのFeOとCaOの活量はこの組成を用いて計算した。また、バルクスラグの場合はTable 1に示す予備溶解スラグの分析結果PR-3を用いてFeOとCaOの活量を計算した。各相のFeOと

CaOの活量を見積もった結果をTable 5に示す。2CaO·SiO₂飽和スラグのFeOの活量は、CaO-FeO相とバルクスラグの各相における値よりも大きい。そのため、Fe²⁺は2CaO·SiO₂飽和相からCaO-FeO相とバルクスラグの両方に拡散すると考えられる。また、CaO-FeO相のCaOの活量は、2CaO·SiO₂飽和のFeO-CaO-SiO₂相とバルクスラグのそれぞれの相の値に比べ非常に大きいため、固体CaOからバルクスラグ側にCaO-FeO相を通してCa²⁺の拡散が起こると考えられる。これより、CaO-FeO相はFe²⁺がスラグ側から固体CaO側に拡散することにより生成し、

CaO-FeO相と $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和相間のFeOの活量勾配により Fe^{2+} が連続的に拡散して成長する機構が推測される。ここで、もしCaO-FeO相が固体CaOのとなりに形成されても、固体CaOからバルクスラグにCaOの活量勾配があるため、 Ca^{2+} の拡散は連続的に起こり、CaOの溶解が進行して、CaO-FeO相、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和相のそれぞれが成長すると考えられる。

以上のことから、以下のように固体CaOと溶融 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグの1573Kにおける反応機構が考えられる。

(1) 固体CaOがスラグに溶解し、CaOの近傍に濃度の高い領域ができる(Fig. 5(a)).

(2) 液相中に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相が生成し、CaOと SiO_2 の濃度が低下するためFeOの活量が増大する(Fig. 5(b)).

(3) FeOの活量勾配に従い、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和相から固体CaO側、バルクスラグ側の両方に Fe^{2+} が拡散する(Fig. 5(c)).

(4) 固体CaO側に拡散した Fe^{2+} がCaOと反応してCaO-FeO相が生成する(Fig. 5(d)).

(5) 固体CaOからCaO-FeO相を通してバルクスラグに Ca^{2+} が連続的に拡散する(Fig. 5(e)).

4. 結言

固体CaOと $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系スラグを1573K、 1.8×10^{-9} Paで反応させ、界面をSEM観察し、反応相の組成をEDS分析した。反応によって生成する相は固体CaO

側から順にCaO-FeO相、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相とFeO-CaO-SiO₂相の混合相、バルクスラグ相であった。各反応相の組成より見積ったFeO、CaOの活量より、CaOとスラグの反応機構を提案した。りん酸を高濃度で含む相は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相に部分的に観察された。

文 献

- 1) W.J.Schlitt and G.W.Healy: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50** (1971), 954.
- 2) V.R. Scheel and F.Oeters: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **42** (1971), 769.
- 3) V.L.Hachtel, W.Fix and G.Trömel: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **43** (1972), 361.
- 4) T.Onoye, T.Ishii, K.Uemura and K.Narita: The 4th Japan-USSR joint Symp. on Phys. Chem. of Metall. Proc., ISIJ, Tokyo, (1973), 100.
- 5) H.Kimura, T.Yanagase, F.Noguchi and Y.Ueda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **38** (1974), 226.
- 6) F.Oeters and R.Scheel: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **45** (1974), 575.
- 7) M.Matsushima, S.Yadomaru, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 182.
- 8) F.Noguchi, Y.Ueda and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, **41** (1977), 883.
- 9) C.A.Natalie and J.W.Evans: *Ironmaking Steelmaking*, (1979), 101.
- 10) H.Ono, T.Masui and H.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1763.
- 11) M.H.Chiang, G.I.Yang, H.Y.Chang, T.F.Lee and R.DasGupta: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** (1988), 1222.
- 12) H.Sunayama, M.Kawahara, T.Kozuka, T.Mitsuno and Y.Mizukami: Proc. of Molten Slags, Fluxes and Salts'97 Conf., Warrendale, PA, (1997), 613.
- 13) P.Koopmans, A.van Belzen and B.Snoeijer: Proc. of Molten Slags, Fluxes and Salts 2000 Int. Conf. CD-ROM, RIT, Stockholm, (2000), 095.pdf.
- 14) E.T.Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5.
- 15) Verein Deutscher Eisenhüttenleute: *Slag Atlas*, 2nd ed., Verlag Stahleisen GmbH, D-Düsseldorf, (1995), 57.
- 16) Y.Takeda and A.Yazawa: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **96** (1980), 901.
- 17) S.Ban-ya: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 2.