

CaO-SiO₂-Fe₂O₃系スラグにおけるP₂O₅の ダイカルシウムシリケートと液相スラグ間の固液分配

島内 謙一*・北村 信也*²・柴田 浩幸*²

Distribution of P₂O₅ between Solid Dicalcium Silicate and Liquid Phases in CaO-SiO₂-Fe₂O₃ System

Ken-ichi SHIMAUCHI, Shin-ya KITAMURA and Hiroyuki SHIBATA

Synopsis : In most cases, the slag used in hot metal dephosphorization exists in a solid-liquid coexisting state, containing dicalcium silicate as the solid phase. It is known that dicalcium silicate (C₂S) and tricalcium phosphate (C₃P) form a solid solution with a wide range of composition. A large distribution ratio of P₂O₅ between a solid solution and liquid slag phases has also been reported. To clarify the maximum concentration of P₂O₅ in this solid solution phase, the measurement of the distribution ratio of P₂O₅ in slag containing a high concentration of P₂O₅ is performed in this research, and the influence of MgO and MnO on the distribution ratio is investigated. CaO-SiO₂-Fe₂O₃ slag containing a maximum of 18% P₂O₅ is melted at 1873K and cooled to 1673K at a cooling rate of 10K/min. During cooling, the solid solution of dicalcium silicate and tricalcium phosphate precipitates from the liquid slag. A good relation is found between the distribution ratio of P₂O₅ and (T.Fe); this relation is independent of slag composition and P₂O₅ content. The concentration of P₂O₅ in the solid solution is strongly influenced by the mixing ratio of P₂O₅ and the slag composition. It is clarified that if the slag composition is controlled adequately, the concentration of P₂O₅ in the C₂S-C₃P solid solution can be increased up to 100% of C₃P. The change in the distribution ratio with the addition of MgO and MnO is not large.

Key words : hot metal treatment; slag; dephosphorization; solid solution; precipitation

1. 緒言

溶銑脱磷プロセスは我が国で独自に発達した技術であり、コスト改善だけでなくスラグ発生量の低減や高純度鋼の溶製に寄与するため現在でも多くの操業改善がなされている。溶銑脱磷は、かつては脱珪溶銑に対するフラックスインジェクションが主流であり、塩基度が極めて高いスラグを発生させていたが、環境問題から蛍石の使用が制限されたため、低塩基度でT.Feを高めたスラグによる処理が増えてきている。溶銑脱磷スラグはCaO-SiO₂-FeO-P₂O₅系が基本であるが、上記の結果、多くの作業所では2CaO·SiO₂ (C₂Sと略す) 飽和域で操業が行われている。このC₂Sと脱磷生成物である3CaO·P₂O₅ (C₃Pと略す) は広い組成範囲で固溶体を形成することが知られており¹⁾、さらに、溶融スラグとC₂S中の平衡磷分配を測定した例によれば高い分配比でC₂S-C₃P固溶体にP₂O₅が濃縮されると報告されている^{2,3)}。これを受けて、脱磷反応効率を向上させてスラグ発生量を低減させるには、スラグ中のP₂O₅をC₂S-C₃P固溶体に移動させ、液相スラグ中の濃度を低く保つ事の重要性が指摘されている⁴⁾。

一方、スラグに含まれるP₂O₅を磷資源として利用しよ

うとする試みが報告されている⁵⁾。磷は作物育成に不可欠の元素であるが、高品位の磷鉱石は世界的に枯渇傾向にある上に偏在しているため、これに置き換わる磷源として製鋼スラグを利用しようとするものである。この場合にも、C₂S-C₃P固溶体にP₂O₅が濃縮される現象を利用し、例えば、微粉砕後に磁気分離をする事で固溶体を回収する試みが報告されている。

いずれの目的においても、C₂S-C₃P固溶体と液相スラグとの間のP₂O₅の固液分配が重要となるが、伊藤ら²⁾はP₂O₅を3%、8%添加したCaO-SiO₂-FeO-P₂O₅系とCaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅系スラグについての固液分配比を測定した。その結果、(1)式で表した分配比(L_P)の対数は液相中のT.Feと比例関係にある事を見出し、また、その関係は、FeOとFe₂O₃とによる差はなかったとしている。

$$L_P = \frac{(\%P_2O_5)_S}{(\%P_2O_5)_L} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、下添のSはC₂S-C₃P固溶体を、Lは液相を示す。

Inoueら³⁾も、1873KでCaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅系スラグを予備溶融後1673Kまで150K/minで冷却し、任意時間保持した後水冷する方法等、様々な方法でC₂S-C₃P固溶体と液

平成20年6月3日受付 平成20年8月5日受理 (Received on June 3, 2008; Accepted on Aug. 9, 2008)

* 東北大学大学院工学研究科 (現:住友電気工業(株)) (Graduate Student, Tohoku University, now Sumitomo Electric Industries, Ltd., 4-5-33 Kitahama Chuo-ku Osaka 541-0041)

* 2 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

相スラグとの間のP₂O₅の固液分配を測定している。InoueらはL_pをスラグ液相中の(%SiO₂)+(P₂O₅)で整理しているが、伊藤らが得た固液分配比と非常に近い値を得ており、さらに、いずれの方法においても、わずか10s程度で平衡値に達するとしている。

しかしながらこれらの実験条件では(C₂S-C₃P)固溶体中のP₂O₅は20%程度までにすぎず、スラグ中のP₂O₅を(C₂S-C₃P)固溶体へ最大限濃縮するためには、よりP₂O₅濃度が高いスラグでの分配比を測定する必要がある、さらに、スラグに含まれるMgO, MnOの分配比に与える影響も評価する必要がある。そこで、本研究では、P₂O₅を最大で18%まで含有させたスラグでの固液分配比を測定し(C₂S-C₃P)固溶体へ濃縮できるP₂O₅の限界を調査するとともに、固液分配比に対するMgO, MnOの影響を明らかにした。

2. 実験方法

スラグを合成するために、SiO₂, Fe₂O₃, CaCO₃, 3[3CaO·P₂O₅]·Ca(OH)₂の試薬を用いた。まずCaCO₃をAl₂O₃またはMgOのつぼ内、大気下にて1273K, 60 min以上加熱して脱炭酸を行いCaOを得た。次に、試薬を所定の配合組成で秤量した。配合組成をTable 1に示すが、CaO-SiO₂-Fe₂O₃の三元系、及び、それにMgO, MnOを10mass%添加した組成をベースとし、それらにP₂O₅を6%, 12%, 18%になるよう加えた。CaO-SiO₂-Fe₂O₃の三元系に換算した組成に応じて、Fig. 1に示すようにA, B, Cと名付けた。尚、Fig. 1における曲線は1673Kにおける各固相の飽和領域を示す。具体的な、CaO, SiO₂, Fe₂O₃の配合比は、1673KではC₂S飽和領域内にあり、1873Kで完全液相になる組成になるように試行錯誤で定めた。尚、1873Kから急冷した試料をEPMAで定量分析した結果は、ほぼ配合組成と一致していた。

秤量した試料はφ5 mm×5 mmの白金製容器に詰め、これを底に白金のつぼとの固着を防ぐためにAl₂O₃粉末を敷いたAl₂O₃のつぼに入れ電気抵抗炉に装入した。試料は1873Kまで10K/minで昇温し60~120 min保持した後1673Kまで10K/minで冷却し、その温度で0から60 min保持し、その後、炉を開放し坩堝ごと取り出しディフュージョンポンプ用オイルで急冷した。熱履歴をFig. 2に示す。

急冷された試料を樹脂に埋め込み試料垂直方向に切断した後、切断面を研磨し、試料内部の各相の組成をEPMAで定量分析した。尚、本実験では、P₂O₅の固液分配比とT.Feの関係は、FeOとFe₂O₃とで差が無いという伊藤らの結果¹⁾を参考にFe₂O₃を酸化鉄として用い、実験雰囲気は大気下とした。

EPMAでの観察結果からC₂S-C₃P固溶体とスラグ液相間の燐分配比L_pとスラグ液相の平均組成の算出方法は以下のようにした。

Table 1. Slag composition (mass%).

	Composition based on the mixing ratio (mass%)					
	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅
A-1	11.3	30.7	52.6			5.9
A-2	10.6	28.7	49.8			11.9
A-3	10.0	26.7	47.0			17.9
B-1	21.5	44.0	29.0			5.6
B-2	19.0	39.9	29.1			12.0
B-3	17.7	37.1	27.1			18.0
C-1	31.7	50.1	12.9			5.9
C-2	25.7	49.2	13.1			12.0
C-3	23.9	45.8	12.2			18.0
A-1(10MgO)	9.9	27.6	46.5	10.0		6.0
B-1(10MgO)	20.9	37.4	25.8	10.0		6.0
B-3(10MgO)	15.1	33.0	23.8	10.0		18.0
C-1(10MgO)	28.9	43.8	11.3	10.0		6.0
C-3(10MgO)	19.2	42.0	10.7	10.0		18.0
A-1(10MnO)	9.9	27.4	46.8		9.9	5.9
B-1(10MnO)	22.6	35.6	25.8		10.0	6.0
B-3(10MnO)	17.2	31.1	23.5		9.7	18.5
C-1(10MnO)	28.7	44.2	11.2		10.0	6.0
C-3(10MnO)	20.5	40.7	10.7		10.0	18.0

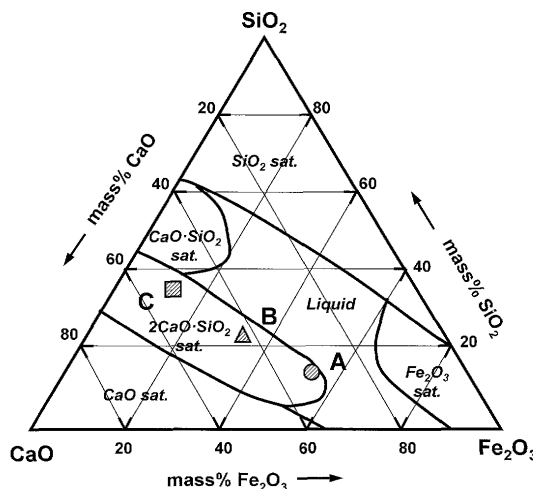


Fig. 1. Investigated slag composition in CaO-SiO₂-Fe₂O₃ ternary phase diagram.

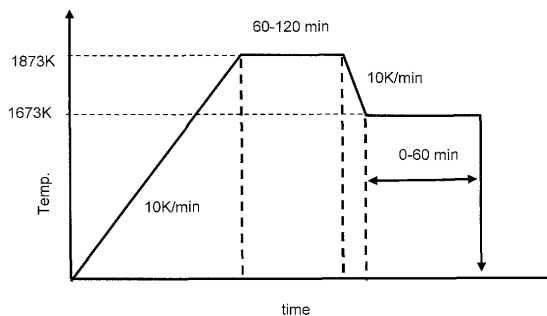


Fig. 2. Experimental condition to precipitate C₂S-C₃P solid solution.

C₂S-C₃P固溶体は10 μm以上の直径を有するのでEPMAで分析する事が可能である。また、急冷により液相組成がガラス化した場合には液相組成もEPMAで分析する事が可能である。このようにしてL_pを求める方法をMethod-aとする。

試料によっては急冷しても液相領域がいくつかの相に分

Table 2. Composition of liquid and solid phases in slag (mass%).

Sample name	Phase	Composition (mass%)						Areal fraction	L _p	method	
		SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅				
A-1	C ₂ S-C ₃ P	11.0	57.3	0.9			30.8	0.27	16.2	b	
	liquid phase	8.8	26.8	62.1			1.9	0.73			
A-2	C ₂ S-C ₃ P	4.4	54.2	1.3			40.2	0.26	21.8	b	
	liquid phase	14.2	20.2	63.7			1.8	0.74			
A-3	C ₂ S-C ₃ P	0.4	52.4	1.8			45.4	0.36	3.6	b	
	Hematite	0.0	0.3	99.6			0.0	0.18			
	liquid phase	22.4	28.7	36.1			12.8	0.46			
B-1	C ₂ S-C ₃ P	24.8	60.2	1.5			13.6	—	4.3	a	
	liquid phase	20.5	38.2	38.2			3.2	—			
B-2	C ₂ S-C ₃ P	10.4	56.2	1.3			32.1	0.36	5.5	b	
	liquid phase	21.9	34.4	38.1			5.5	0.64			
B-3	C ₂ S-C ₃ P	3.8	53.6	1.3			41.3	0.32	4.6	b	
	liquid phase	25.6	33.6	31.8			9.0	0.68			
C-1	C ₂ S-C ₃ P	26.9	60.9	1.6			10.6	0.18	2.2	a	
	liquid phase	34.0	46.6	14.5			4.8	0.82			
C-2	C ₂ S-C ₃ P	18.7	59.3	1.3			20.6	—	2.7	a	
	liquid phase	29.7	44.1	18.7			7.5	—			
C-3	C ₂ S-C ₃ P	8.1	53.1	1.0			37.8	0.32	2.9	b	
	liquid phase	29.8	41.1	15.9			13.2	0.68			
A-1(10MgO)	C ₂ S-C ₃ P	22.5	58.3	1.6	1.2		16.4	0.22	4.5	c	
	magnesio wuistite	0.2	2.5	78.2	18.8			0.2			0.13
	liquid phase	7.6	22.3	55.2	11.2		3.7	0.65			
B-1(10MgO)	C ₂ S-C ₃ P	24.6	56.0	0.8	4.1		14.6	0.07	3.9	b	
	liquid phase	19.1	30.5	34.9	11.7		3.7	0.93			
B-3(10MgO)	C ₂ S-C ₃ P	9.7	51.7	0.6	3.7		34.3	0.30	2.3	b	
	liquid phase	15.2	29.4	28.8	12.0		14.6	0.70			
C-1(10MgO)	C ₂ S-C ₃ P	28.0	56.3	0.8	5.0		10.0	0.27	2.0	c	
	liquid phase	28.5	38.7	16.5	11.2		5.0	0.73			
C-3(10MgO)	C ₂ S-C ₃ P	14.5	53.1	0.6	4.4		27.5	0.43	2.6	b	
	liquid phase	21.4	31.8	22.1	14.2		10.6	0.57			
A-1(10MnO)	C ₂ S-C ₃ P	10.9	53.8	1.0		1.3	33.0	0.13	9.0	a	
	liquid phase	10.8	25.8	49.0		10.8	3.7	0.87			
B-1(10MnO)	C ₂ S-C ₃ P	21.6	55.9	1.1		3.4	17.9	0.28	5.2	b	
	liquid phase	20.5	32.6	32.1		11.5	3.4	0.73			
B-3(10MnO)	C ₂ S-C ₃ P	3.6	52.4	1.1		3.4	39.5	—	2.5	a	
	liquid phase	17.3	30.8	26.9		9.5	15.5	—			
C-1(10MnO)	C ₂ S-C ₃ P	26.3	56.7	1.3		5.0	10.7	0.33	2.9	a	
	liquid phase	31.5	39.9	15.3		9.7	3.6	0.67			
C-3(10MnO)	C ₂ S-C ₃ P	10.1	53.5	0.7		4.0	31.6	0.36	3.5	a	
	liquid phase	27.3	34.0	16.6		13.0	9.0	0.64			

離している場合がある。分離した相が比較的大きく、各相組成がEPMAで分析できる場合には、各相の組成と、画像解析ソフトにより求めた各相の面積比より、(2)式を用いてスラグ液相の組成を算出した。このようにしてL_pを求める方法をMethod-bとする。

$$(\%P_2O_5)_L = \sum_x [(\%P_2O_5)_x \times A_x] \dots\dots\dots (2)$$

ここで、A_xは液相領域にある各相の面積率で(%P₂O₅)_xは各相中の燐酸濃度である。

試料中各相のコントラストの違いが少なく、写真の色による相の分類ができない場合は、(3)式で示したP₂O₅のマスバランスが成り立つと仮定して、それを変形させた(4)式から液相の平均濃度を算出した。このようにしてL_pを求める方法をMethod-cとする。

$$(\%P_2O_5)_T = (\%P_2O_5)_L \times A_L + [(\%P_2O_5)_S \times A_S] \dots\dots\dots (3)$$

$$(\%P_2O_5)_L = \frac{(\%P_2O_5)_T - [(\%P_2O_5)_S \times A_S]}{A_L} \dots\dots\dots (4)$$

ここで、下添のTはスラグ全体の濃度である。

3. 実験結果

各組成の試料を1873Kから急冷した場合と、同じ試料を1673Kまで冷却し60min保持後に急冷した場合を比較すると、すべて1873Kでは均質なガラス相単相であるのが1673Kまで冷却する事で微細な固相が晶出している事を確認した。晶出した固相と液相の組成をTable 2に示すが、固相はほとんどの場合、C₂S-C₃P固溶体のみである事がわかる。ここでTable 2には液相組成の求め方と各相の面積率を示す。尚、Method-aの場合はEPMAの分析結果でL_pを求められるため各相の面積率を測定しなかった場合もある。

Fig. 3は、A-1(6% P₂O₅)において、1673Kでの保持時間の影響を示したものであるが、固相と液相の組成は保持時間によってほとんど変化しない事がわかる。これは、1873Kから1673Kへの冷却過程での固溶体の晶出挙動には、ほぼ平衡関係が成り立ち、C₂SよりもC₂S-C₃P固溶体として晶出する方が安定である事を意味すると考えられる。

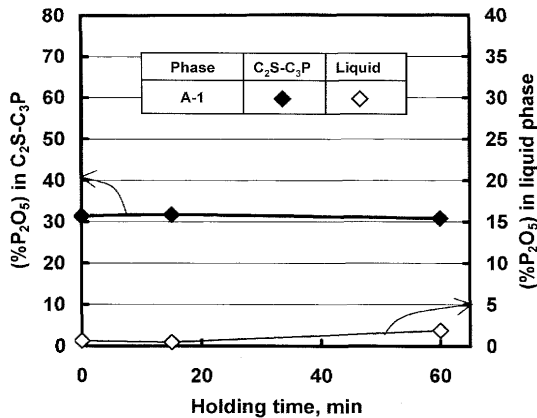


Fig. 3. The change in concentration of P₂O₅ in solid solution and liquid phases with the holding time.

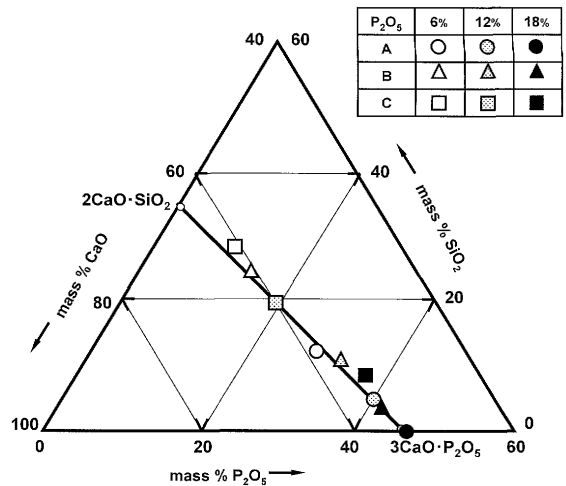


Fig. 5. Composition of solid solution phase for each slag with various P₂O₅ content in CaO-SiO₂-Fe₂O₃ ternary phase diagram.

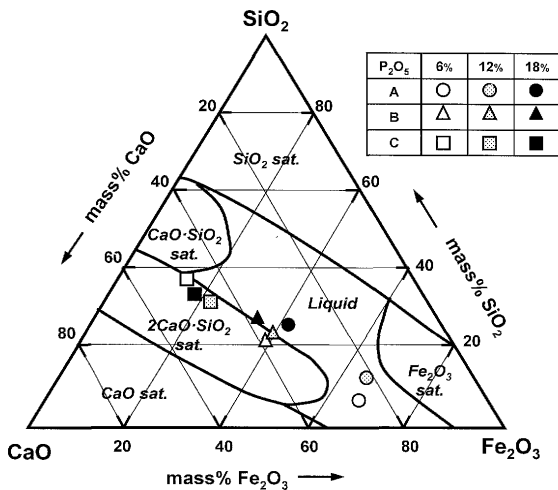


Fig. 4. Composition of liquid slag phase for each slag with various P₂O₅ content in CaO-SiO₂-P₂O₅ ternary phase diagram.

CaO-SiO₂-Fe₂O₃の3元系にP₂O₅を添加した場合の結果を、液相についてはCaO-SiO₂-Fe₂O₃系で、固溶体についてはCaO-SiO₂-P₂O₅系で整理してFig. 4, 5に示す。Fig. 4より、P₂O₅配合比が高い場合も含めて液相組成はほぼCaO-SiO₂-Fe₂O₃ 3元系における1673KでのC₂S飽和液相組成に近く、P₂O₅の濃度によって液相線は大きくは変化しない事がわかる。また、Fig. 5より固溶体組成はC₂SとC₃Pを結ぶ直線上に位置することがわかる。Table 2からもわかるように、CaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅の4元系では固溶体中にはFe₂O₃は1%程度しか固溶せず、ほぼ純粋なC₂S-C₃P固溶体となっている。

一方、固溶体中のP₂O₅の濃度は、Fig. 6に示すように、P₂O₅配合比が大きいほど増加するが、スラグ組成もA>B>Cの順番に濃度を増加させている。また、スラグAで18%のP₂O₅を配合した場合には晶出する固相は、図中に点線で示した純粋なC₃Pに近い値となっており、スラグ組成を制御すればC₂S-C₃P固溶体中のC₃Pを100%にまで濃化できる事が明らかになった。Fig. 7は(1)式で定義し

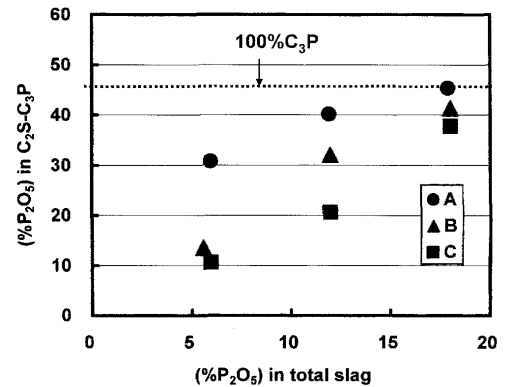


Fig. 6. Influence of slag composition on P₂O₅ content in solid solution.

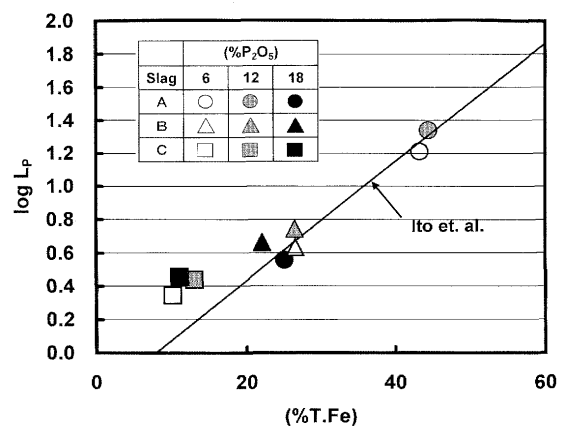


Fig. 7. Relationship of P₂O₅ distribution ratio between solid solution to liquid phase with (T.Fe) content.

たP₂O₅の固液分配比を整理したものであるが、スラグ組成やP₂O₅の濃度に依らず(T.Fe)と良い相関が見られ、伊藤らの結果¹⁾とも極めて近い値が得られた。Fig. 6で見られたスラグ組成による差異は、(T.Fe)がA>B>Cの順に増加し固液分配比が大きくなったためと解釈できる。

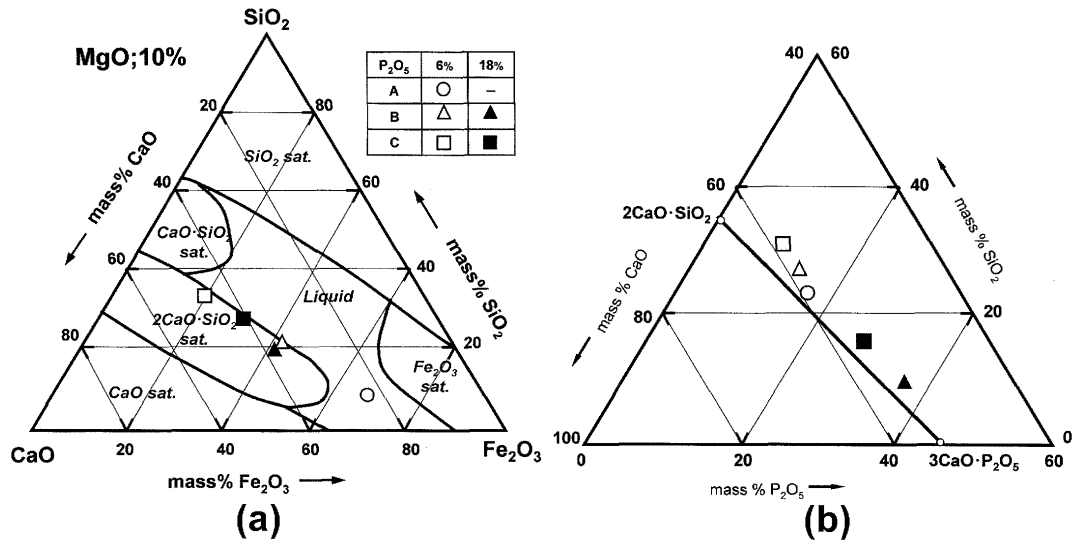


Fig. 8. Composition of liquid phases in CaO-SiO₂-Fe₂O₃ ternary phase diagram (a) and solid solution phases in CaO-SiO₂-P₂O₅ ternary phase diagram (b) of the MgO added slag.

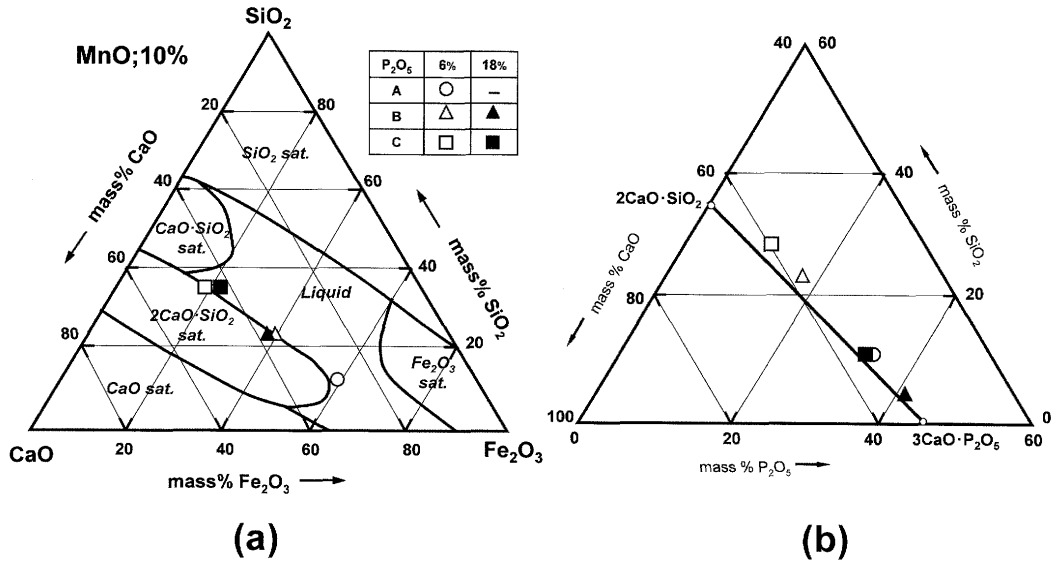


Fig. 9. Composition of liquid phases in CaO-SiO₂-Fe₂O₃ ternary phase diagram (a) and solid solution phases in CaO-SiO₂-P₂O₅ ternary phase diagram (b) of the MnO added slag.

次に、上記スラグに10 mass%のMgO, MnOをそれぞれ添加した場合について示す。

MgOを添加した場合の、液相、及び、固溶体の組成をFig. 8に、MnOを添加した場合の、液相、及び、固溶体の組成をFig. 9に示す。MgO, MnO添加時の液相組成はCaO-SiO₂-Fe₂O₃ 3元系におけるC₂S飽和液相とほぼ同じであり、Fig. 4と比較しても添加の有無により差は見られない。一方、Table 2からもわかるように固溶体中にはMgO, MnOは数パーセント含有されている。その結果、CaO-SiO₂-P₂O₅の3元系に換算した固溶体組成は、MgOやMnOを添加した場合にはC₂SとC₃Pを結ぶ線上からのズレが見られる。

Fig.10に固溶体中のP₂O₅の濃度に対する影響を示すが、MgO, MnOの添加はやや低下させている。Fig.11に固液分配比に対する影響を示すが、MgO, MnOの添加は明確な影

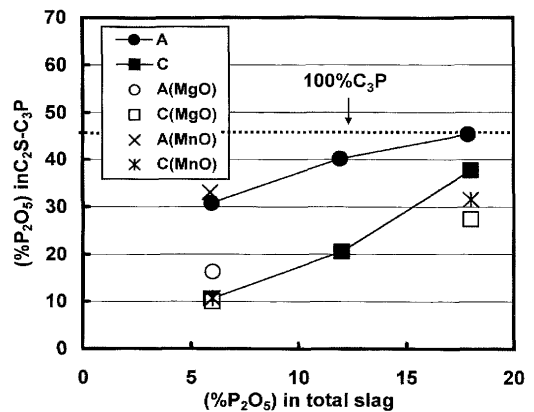


Fig. 10. Influence of the MgO and MnO addition on the P₂O₅ content in solid solution.

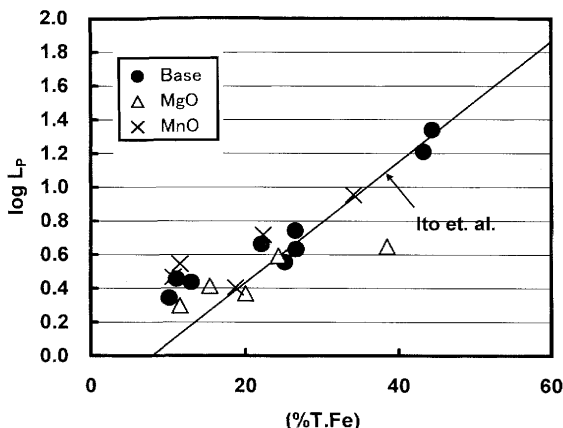


Fig. 11. Influence of the MgO and MnO addition on the P₂O₅ distribution ratio between liquid and solid solution phases.

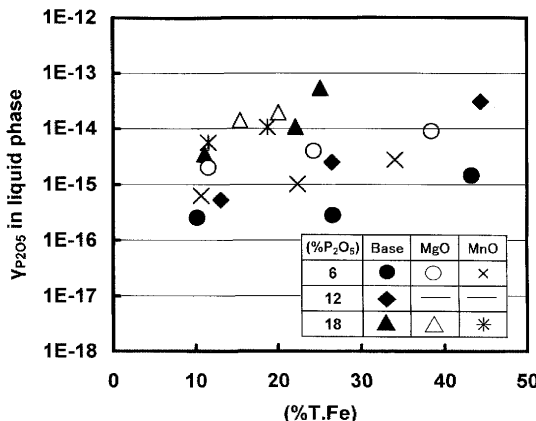


Fig. 12. Relation between (T.Fe) content with the activity coefficient of P₂O₅ in liquid slag phase, calculated by the regular solution model.

響は見られなかった。

4. 考察

液相スラグと晶出した(C₂S-C₃P)固溶体が平衡関係にあるとすれば、両相中でのP₂O₅の活量は等しい。従って、測定された固液分配係数は(5)式のように、両相中でのP₂O₅の活量係数の比に比例する。ここでaは活量、γは活量係数、kは質量パーセントとモル分率の換算係数であり、下添えのP₂O₅(Liq), P₂O₅(SS)はそれぞれ、液相中、固溶体中におけるP₂O₅の活量、活量係数である事を示す。

$$L_p = \frac{(\%P_2O_5)_S}{(\%P_2O_5)_L} = k \frac{a_{P_2O_5(SS)} \times \gamma_{P_2O_5(Liq)}}{a_{P_2O_5(Liq)} \times \gamma_{P_2O_5(SS)}} = k \frac{\gamma_{P_2O_5(Liq)}}{\gamma_{P_2O_5(SS)}} \dots (5)$$

まず、液相スラグ中のP₂O₅の活量をスラグ中の鉄はすべて3価である(酸化鉄をすべてFe₂O₃とみなす)と仮定し萬谷らによって報告されている正則溶液モデル⁶⁾で試算した。(6)式はCaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅-MgO系スラグ中のPO_{2.5}の活量係数の計算式、(7)式はCaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅-MnO系スラグ中のPO_{2.5}の活量係数の計算式であり、Xはモル分率を示す。また(8)式は、PO_{2.5}とP₂O₅の活量変換式を示す。尚、下添の(R.S),(L)は活量基準を示し、それぞれ、正則溶液モデルが成り立つとした仮定した純PO_{2.5}液体基準、純P₂O₅液体基準を表す。

$$RT \ln \gamma_{PO_{2.5}(R.S.)} = +14640X_{FeO_{1.5}}^2 - 251040X_{CaO}^2 - 37660X_{MgO}^2 + 83680X_{SiO_2}^2 - 140590X_{FeO_{1.5}} \cdot X_{CaO} - 20090X_{FeO_{1.5}} \cdot X_{MgO} + 65680X_{FeO_{1.5}} \cdot X_{SiO_2} - 188280X_{CaO} \cdot X_{MgO} - 33470X_{CaO} \cdot X_{SiO_2} + 112960X_{MgO} \cdot X_{SiO_2} \quad (J) \dots (6)$$

$$RT \ln \gamma_{PO_{2.5}(R.S.)} = +14640X_{FeO_{1.5}}^2 - 251040X_{CaO}^2 - 84940X_{MnO}^2 + 83680X_{SiO_2}^2 - 140590X_{FeO_{1.5}} \cdot X_{CaO} - 13820X_{FeO_{1.5}} \cdot X_{MnO} + 65680X_{FeO_{1.5}} \cdot X_{SiO_2} - 243930X_{CaO} \cdot X_{MnO} - 33470X_{CaO} \cdot X_{SiO_2} + 74050X_{MgO} \cdot X_{SiO_2} \quad (J) \dots (7)$$

$$RT \ln a_{P_2O_5(L)} = 2RT \ln a_{PO_{2.5}(R.S.)} + 52720 - 230.706T \quad (J/mol) \dots (8)$$

上記の正則溶液モデルから求めた液相スラグ中のP₂O₅の活量係数と(T.Fe)との関係をFig.12に示すが、P₂O₅の配合量が同じであれば(T.Fe)の増加により塩基性成分であるCaOの濃度が希釈されるため活量係数が大きくなる傾向が見られる。また、P₂O₅の配合量が多いほど活量係数が大きくなるが、これもCaOの濃度が希釈されるためであろう。さらに、P₂O₅の活量係数はMgO添加により増加する傾向が見られ、MnO添加でもやや増加する傾向にある。伊藤らはP₂O₅の固液分配比が(T.Fe)と相関を持つ理由として、固溶体中のP₂O₅の活量係数が一定であれば、(T.Fe)が高いほど液相中P₂O₅の活量係数が増加するためであると推定している¹⁾。Fig.12を見ると、上記のようにP₂O₅の配合量やMgOやMnO添加による影響も大きく、液相中P₂O₅の活量係数は(T.Fe)のみと相関を持つ訳では無い。この結果とFig.11の結果を比較すると固溶体中のP₂O₅の活量が一定では無いと考えられる。

前記のように液相スラグと晶出した(C₂S-C₃P)固溶体が平衡関係にあるため両相中でのP₂O₅の活量は等しいとすると、正則溶液モデルで得られた純粋な液体P₂O₅基準の液相中のP₂O₅の活量を用い(9)式から純粋な液体P₂O₅基準の(C₂S-C₃P)固溶体中のP₂O₅の活量が求められる。

$$a_{P_2O_5(SS)} = a_{P_2O_5(Liq)} \dots (9)$$

このようにして得られた、(C₂S-C₃P)固溶体中のP₂O₅の活量係数をFig.13に示すが、固溶体中のP₂O₅の濃度に依存し、固溶体中のP₂O₅が増加するにつれて活量係数も大きくなる傾向が認められる。つまり、P₂O₅の配合量を増加すると液相中のP₂O₅の活量係数が増加するとともに、固溶体中のP₂O₅の濃度も上がるため活量係数も増加し、結果的に固液分配比はFig. 7のように(T.Fe)で単純に整理できたと解釈できる。さらに、P₂O₅の活量係数はMgO添加で

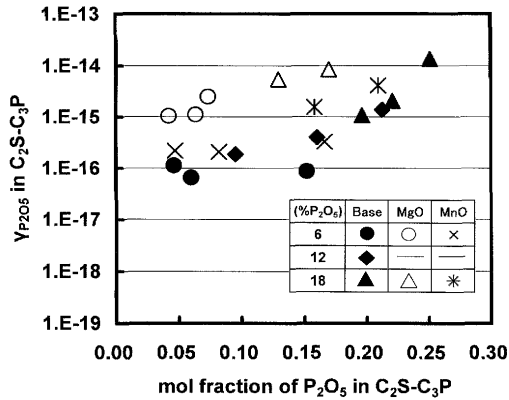


Fig. 13. Influence of P₂O₅ content on the activity coefficient of P₂O₅ in solid solution.

増加し、MnO添加でやや増加する傾向が認められる。MnO, MgOを添加したスラグ中の(C₂S-C₃P)固溶体にはMnO, MgOが固溶しているため、これらの成分が活量係数に影響を及ぼす可能性は充分にあり、固溶体中のP₂O₅の活量係数を上げる効果はMgOの方がMnOよりも大きいと考えられる。これより、MgO, MnOとも固溶体中のP₂O₅の活量係数も液相中のP₂O₅の活量係数も増加させ、その影響度はいずれに対してもMgOの方が大きく、結果としてFig.11で示したようにMgOやMnOはP₂O₅の固液分配比に大きな変化を与えなかったと解釈できる。

5. 結言

最大で18%のP₂O₅を含むCaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅系スラグと、それに10%MgOまたは10%MnOを加えたスラグに対して、1873Kから1673Kに冷却する際に晶出する(C₂S-C₃P)固溶体と液相スラグ間のP₂O₅の固液分配比を調査した。その結果、以下の事項が明らかになった。

(1) 固相と液相の組成は保持時間によってほとんど変化せず、冷却過程での固溶体の晶出挙動はほぼ平衡関係が成り立つ。

(2) CaO-SiO₂-Fe₂O₃-P₂O₅系スラグにおけるP₂O₅の固液分配比は、スラグ組成やP₂O₅の濃度に依らず(T.Fe)と良い相関があり、また、固溶体中のP₂O₅の濃度はP₂O₅配合比やスラグ組成の影響を受け、スラグ組成を制御すればC₂S-C₃P固溶体中のC₃Pを100%にまで濃化できる。

(3) P₂O₅の固液分配比のMgO, MnO添加による変化は小さい。

本研究の一部は(社)日本鉄鋼協会の鉄鋼研究振興助成、及び、(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金からの資金援助によって行われました。ここに深く感謝いたします。

文 献

- 1) W.Fix, H.Heymann and R.Heinke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 346.
- 2) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.
- 3) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 174.
- 4) S.Kitamura, H.Shibata and N.Maruoka: *Steel Res.*, **79** (2008), 586.
- 5) K.Yokoyama, H.Kubo, K.Mori, H.Okada, S.Takeuchi and T.Nagasaka: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 683.
- 6) S.Ban-ya: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 2.