

溶銑脱りんスラグにおける $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相の生成に関するモデル実験

上 正之*・寺澤 昌洋*²・松本 篤*³・伊藤 公久*⁴

The Model Experiment on the Formation of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ Phase in the Dephosphorization Slag

Masayuki KAMI, Masahiro TERASAWA, Atsushi MATSUMOTO and Kimihisa ITO

Synopsis : The formation of the $\text{Ca}_2\text{SiO}_4-\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ phase in a hot metal dephosphorization slag was investigated. The reaction of a P_2O_5 -containing slag with a solid porous CaO was observed at 1673K by using a hot thermo-couple method. A CaO-FeO layer was formed near the interface, and next to it a solid solution of $\text{Ca}_2\text{SiO}_4-\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ containing FeO was observed. The results could be explained in terms of the model proposed by Hamano *et al.* The Fe-P-Si alloy was reacted with dicalcium ferrite at 1673K, and the samples were analyzed by XMA. The phosphorus concentrated phases were observed near the slag-metal interface. Their compositions could be approximated as $2(\text{CaO}+\text{FeO})\cdot\text{SiO}_2-3(\text{CaO}+\text{FeO})\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ and their FeO concentration decreased as the progress of the reaction.

Key words: dephosphorization; dicalcium ferrite; dicalcium silicate; multi-phase flux; tricalcium phosphate; slag.

1. 緒言

近年 CaF_2 を用いない脱りんスラグの使用が進む中で、固相を活用したマルチフェーズスラグが注目されている。CaO系スラグにおいては、ダイカルシウムシリケート ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 以下 C_2S と略記) とトリカルシウムフェosphate ($3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, 以下 C_3P と略記) が広い組成範囲で固溶体や化合物を形成する¹⁾ことが知られており、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相 (以下 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相と略記) と $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ間の P_2O_5 の平衡分配比は、スラグ中 FeO 濃度の増大に伴って大きく上昇することが報告されている²⁾。したがって、脱りんスラグ中にりん濃度の高い $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相を形成させることができれば、効率的な脱りんが可能になるとともに、高濃度のりんを含むスラグを新たなりん資源として活用することも可能である。このためには、実際の溶銑脱りん温度におけるスラグ中で、 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相が生成するメカニズムを知る必要がある。 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ スラグ中へ CaO が溶解する際には、 C_2S 相や $\text{CaO}-\text{FeO}$ 相が生成することが報告されている³⁾が、近年濱野ら⁴⁾は、 $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ中に緻密質の固体 CaO を浸漬して反応させ、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、 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相生成のメカニズムを提案した。しかし、 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相の生成メカニズムについての知見は数少ないのが現

状である。また、実際のプロセスでは、緻密質ではなく多孔質の CaO が用いられるため、CaO の性状を変化させた研究がさらに必要であると思われる。そこで本研究では、第一の実験として、ホットサーモカップル法を用い、焼成により作成した多孔質固体 CaO を 1673K で溶融スラグに接触させ、CaO-スラグ間の反応を直接観察した。得られた試料の SEM/EDX 分析を行い、反応メカニズムについて考察を加えた。

一方、Q-BOP による溶銑脱りんの報告⁵⁾を解析すると、りんが濃縮した浮上中粒子の組成は、 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相に近似できることが分かる。これは、底吹き羽口近傍で生成した $\text{CaO}-\text{FeO}$ 融体が溶銑と反応することによって、 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相が生成すること、すなわち、脱りん反応時に直接 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相が得られる可能性を示唆している。そこで本研究では第二の実験として、ダイカルシウムフェライト ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, 以下 C_2F と略記) を、Fe-Si-P 合金と 1673K で反応させ、反応界面を分析することにより、 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相生成の可能性と反応メカニズムについて考察した。

2. 実験装置および方法

2.1 スラグと CaO の反応に伴う $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ 相の生成

ホットサーモカップル装置には、真鍮製の円筒形リアクター (直径 50 mm, 容積 98 cm^3) 内に直径 0.5 mm の Pt-

平成 20 年 7 月 7 日受付 平成 20 年 7 月 31 日受理 (Received on July 7, 2008; Accepted on July 31, 2008)

* 早稲田大学大学院生 (現: (株) リコー) (Graduate Student, Waseda University, now Ricoh Company, Ltd., 8-13-1 Ginza Chuo-ku Tokyo)

* 2 早稲田大学大学院生 (現: 東洋インキ製造 (株)) (Graduate Student, Waseda University, now TOYO INK MFG. Co., Ltd.)

* 3 早稲田大学大学院生 (現: 住友金属工業 (株)) (Graduate Student, Waseda University, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 4 早稲田大学基礎理工学部応用数理学科 (Department of Applied Mathematics, School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University)

6%Rh/Pt-30%Rh熱電対をフィラメントとして設置したものをを用いた。リアクターの上面には遮光ガラスを設置し、実体顕微鏡およびCCDカメラを用いて、反応のその場観察を行った。

CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅系スラグには、特級試薬を所定組成に混合し鉄るつぼ中1673Kで予備溶解した後粉碎したものを使用した。また、Ca(OH)₂粉末に澱粉水溶液(10mass%)を添加・成型した圧粉体を1150°Cで焼成してCaO多孔体を作成し、これを1mm×1mm×10mmの棒状に切り出し、反应用CaO試料として使用した。

1673Kでスラグを溶融させた後、スラグの直近で予熱した棒状CaOをスラグと接触させて反応を開始させ、反応の状況を観察・記録した。所定時間経過後に試料を急冷し、SEM/EDX分析に供した。

2.2 ダイカルシウムフェライトとFe-P-Si合金の反応

特級試薬CaOとFe₂O₃を秤量混合し、タブレット状に圧粉成型した試料を、1463Kで40h焼成してカルシウムフェライトを作成した。さらにこの焼成試料を粉碎し、CaOを混合して同様に成型の後、20h焼成してダイカルシウムフェライトを得た。またメタル試料は、所定組成になるように市販特級試薬のFe₃P, FeSi, 電解鉄を秤量、混合した後、アルミナるつぼ中で溶解して作成した。予備実験において、溶銑組成のメタルを用いた場合にはCOガスが発生して界面の観察が困難となることが分かったので、Fe-P-Si状態図⁶⁾より1673Kの液相領域を調べ、メタルの組成をFe-5mass%P-5mass%Siと決定した。

アルミナるつぼ中に、作成したCFまたはC₂F成型体を設置し、その上にメタル試料を乗せ、Arガス雰囲気中、1673Kの炉内で反応させた。所定時間経過後、炉外に取り出し、Arガスを吹付けて急冷した。予備実験において試料を均熱帯直上で保持したところ、所定温度に到達する前に反応が進行してしまったため、試料を徐々に炉内に装入し、炉内に設置した後に反応が開始されるように工夫した。このため、試料を炉内に設置してから炉外に取り出すまでの時間を反応時間とした。なお、試料下部に設置した熱電対の示す温度は、試料設置後20~30sで所定温度に達したことから、初期の反応は非等温下で進行していることがわかる。実験終了後の試料は、スラゲ-メタルの反応界面が観察できるように切断し、SEMおよびEDXで観察と分析を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 スラグとCaOの反応に伴うC₂S-C₃P相の生成

ホットサーモカップルによる観察像の一例をFig. 1に示す。スラグ組成は全ての実験で、CaO: 32.5mass%, FeO: 30.0mass%, SiO₂: 32.5mass%, P₂O₅: 5.0mass%とした。反応初期にはCaOのごく先端のみであった反応界面が徐々に

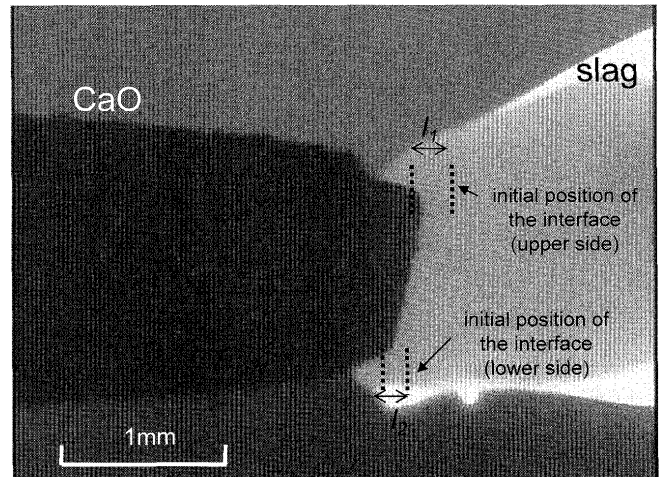


Fig. 1. Reaction of CaO and CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅ slag at 1673K (reaction time=600 s).

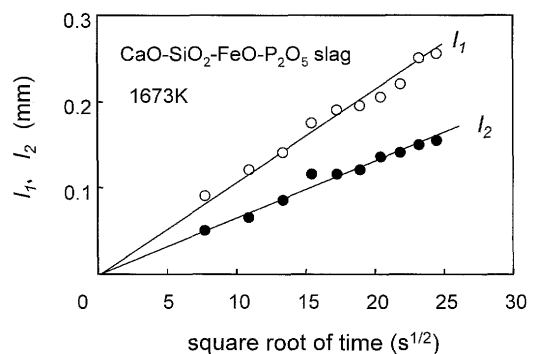


Fig. 2. Relation between the displacement of the interface and reaction time.

広がり、CaO側へ移動していく様子が観察されたが、図中 l_1 および l_2 は、CaO-スラグ界面の初期位置からの移動距離を示している。試料の上部における値を l_1 、下部の値を l_2 とした。

Fig. 2は、 l_1 , l_2 と時間の平方根との関係を示したものである。いずれも良い直線関係が認められる。もし、界面の移動が、CaOの毛細管へのスラグの浸透によって支配されているのであれば、浸透距離(L)は、(1)式⁷⁾によって与えられる。

$$L = (r\sigma t / 2\eta)^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここで r は固体CaOの毛細管半径(m)、 σ はスラグの表面張力(N m⁻¹)、 η は粘度(Pa·s)、 t は浸透時間(s)である。李ら⁸⁾によれば、溶融CaO-FeO-SiO₂スラグの浸透距離は初期の60sで、 $r=1\mu\text{m}$ では5~20mm、 $r=10\mu\text{m}$ では20~80mm程度になる。しかし本実験で測定された値は0.1mm以下であり、(1)式から予測される値に比べて著しく小さい。これは、スラグとCaOとの反応によって生成した相がCaO毛細管中のスラグの浸透を阻害したためであると考えられる。界面の移動距離が時間の平方根に比例していることから、拡散の関与した物質移動が現象を支配しているものと

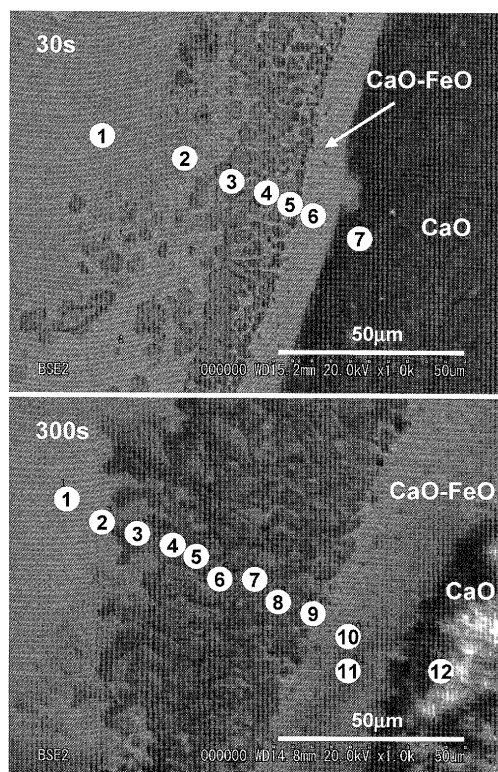


Fig. 3. SEM images for solid CaO and CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅ slag interface (reaction time=30 s and 300 s).

思われるが、詳細な律速段階の解明にはさらなる調査が必要である。

Fig. 3は、反応時間30 sおよび300 sにおける試料のCaO-スラグ界面のSEM写真である。写真中の数字は、点分析を行った場所を表しており、Table 1に示した組成分析結果の番号に対応している。分析結果とSEM像からCaO(7)とスラグとの間に、CaO-FeO相(5, 6)が生成している。その外側には、FeO濃度が低くCaO濃度が高いFeO-CaO-SiO₂相(3, 4)、さらにmass%CaO/mass%SiO₂がおおよそ2のFeO-CaO-SiO₂相(1, 2)が生成している。スラグの初期mass%CaO/mass%SiO₂が1であるので、反応によってCaO濃度が上昇し、C₂S飽和の組成となっていることがわかる。なお、いずれの相でもP₂O₅はスラグ中の初期濃度よりも低くなっている。反応時間が300 sのSEM像では、CaO-FeO相(10, 11)の厚みは約3倍に増加している。その外側に、C₂S-C₃P相(2, 3, 4, 6, 9)および、FeOとP₂O₅の濃度が比較的高い相(5, 7, 8)が生成されていることが確認できる。

一連の観察結果は、濱野ら⁴⁾の提唱したメカニズムを用いて次のように説明される。すなわち、①CaOのスラグへの溶解、②C₂S相の生成とFeO濃度の増大、③Fe²⁺の拡散、④CaO-FeO相の生成、⑤CaO、P₂O₅の拡散とC₂S-C₃P相の生成、の順に反応が進行する。固体CaO側に拡散したFe²⁺によって生成したCaO-FeO相の厚みと反応時間との関係をFig. 4に示した。厚みは時間の平方根に比例して

Table 1. Chemical composition of the slag reacted with solid lime at 1673K (reaction time=30 s and 300 s).

	Position	CaO	FeO	P ₂ O ₅	SiO ₂
30s	1	40.8	33.0	1.4	24.8
	2	33.6	49.7	0.7	16.0
	3	71.4	5.0	3.5	20.0
	4	76.7	4.5	2.8	16.0
	5	39.7	50.5	1.1	8.7
	6	38.8	59.3	0.2	1.8
	7	95.4	4.0	0.2	0.3
300s	1	38.1	22.4	4.2	35.4
	2	54.0	4.6	13.5	27.8
	3	58.1	1.2	11.5	29.2
	4	58.3	0.9	12.9	27.9
	5	49.9	18.6	10.1	21.5
	6	60.0	0.2	8.9	30.9
	7	47.6	26.4	6.6	19.4
	8	52.0	15.1	8.6	24.4
	9	58.3	1.6	10.3	29.8
	10	41.6	51.0	1.9	5.4
	11	39.1	57.5	0.1	3.3
	12	94.8	1.9	1.7	1.5

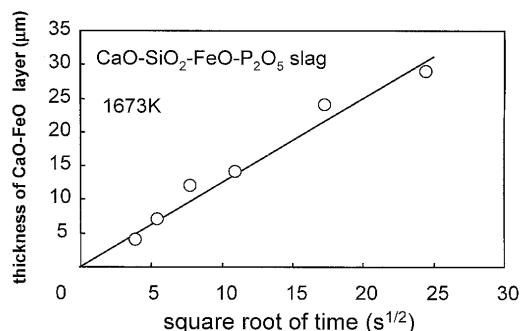


Fig. 4. Relation between the thickness of CaO-FeO layer and reaction time.

おり、CaO-FeO相の成長は相中のFe²⁺の拡散によって支配されていることを裏付けている。

3・2 ダイカルシウムフェライトとFe-P-Si合金の反応に伴うC₂S-C₃P相の生成

溶鉄温度を考慮して、実験はすべて1673Kで行った。この温度では、C₂FはFeOに富む融液とCaOとに分かれ、固相と液相とが共存したマルチフェーズフラックスとなつて、メタルと反応すると考えられる。

Fig. 5は、反応時間(τ) 120 sの試料のスラグ-メタル界面近傍のSEM写真であり、aは低倍率、bは高倍率の観察結果である。写真中の数字は点分析を行った場所を表しており、Table 2に示した組成分析結果の番号に対応している。EDXによって得られた各元素の存在比を用い、各成分が酸化物として存在していると仮定して、mass%で組成を表示した。なお、酸化鉄はすべてFeOであると仮定した。またSEM画像より、各分析位置の界面からの距離を求めた。初期のダイカルシウムフェライトの組成とは明らかに異なった組成となっている領域はメタルとの反応に関与した

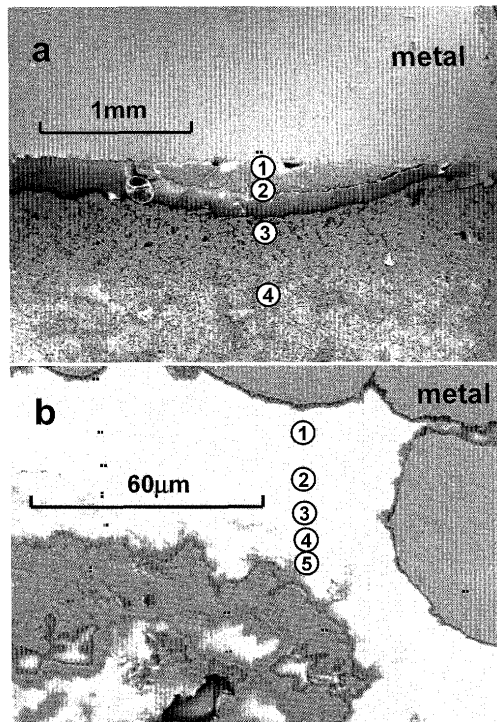


Fig. 5. SEM images for the Fe-Si-P alloy and the slag formed in the vicinity of the interface. ($\tau=120$ s).

Table 2. Chemical composition of the slag reacted with Fe-Si-P alloy ($\tau=120$ s).

Position	CaO	FeO	SiO ₂	P ₂ O ₅	L (μm)	
a	1	24.7	37.6	14.2	23.5	44
	2	24.4	74.0	1.6	0.0	209
	3	39.5	59.1	1.4	0.0	226
	4	44.1	55.9	0.0	0.0	730
b	1	11.6	47.9	18.6	21.9	5.6
	2	44.3	10.7	0.0	45.0	16
	3	38.0	18.7	3.8	39.5	28
	4	45.7	8.7	1.3	44.3	35
	5	42.7	12.3	5.6	39.3	41

ものと考え、これを反応領域と呼ぶこととする。

写真aでは、界面直下の部分のみが高いP₂O₅濃度となっており、反応領域の厚みは200 μm 程度と推定される。界面から100 μm 以内の領域を拡大した写真bでは、いずれの分析点でもP₂O₅が濃縮しており、CaO-FeO-P₂O₅を主成分とする相も観察された。

Fig. 6は、反応時間120sの試料について、写真a, bの中間程度の倍率を用い、界面を原点にしてC₂F側の法線方向に組成分析を行った結果を図示したものである。同一試料を用いているが、Fig. 5に示した結果とは別の倍率での測定であるため、図中のプロットとTable 2の分析値とは異なるものである。界面からの距離が200 μm を超えると、ダイカルシウムフェライト組成となることから、厚さ200 μm 程度の反応領域が形成されていることが確認された。

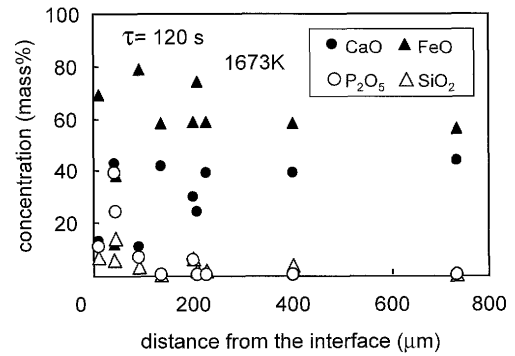


Fig. 6. The concentration profiles for the slag in the vicinity of the interface ($\tau=120$ s).

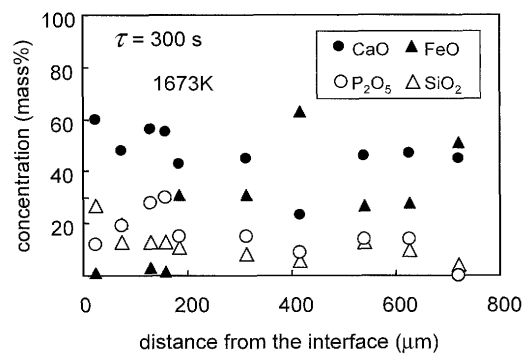


Fig. 7. The concentration profiles for the slag in the vicinity of the interface ($\tau=300$ s).

Fig. 7は反応時間300sにおける試料の各成分濃度の分布を示したものである。反応領域が700 μm 程度まで広がっていると同時に、反応時間120sでの反応領域である200 μm 以内には、FeOをほとんど含まないC₂S-C₃P相の生成が確認された。

以上の観察結果から、反応初期ではP₂O₅濃度の高い相には高濃度のFeOが含まれているが、時間の経過に伴ってFeO濃度が減少し、C₂S-C₃P相に変化することが推定できる。ここで便宜上、反応領域内で観察された相のうちでX_{P₂O₅}>0.1、すなわち約20 mass% P₂O₅以上を含む相をりん濃縮相と呼ぶこととする。

Fig. 8は、FeOをCaOと等価な塩基性酸化物と考え、SiO₂と2:1の化合物を作った余剰の塩基が、P₂O₅とどのような比で存在するかを、反応領域内の各相について示したものである。原点を通る直線の傾きが、求める比の値に相当する。X_{P₂O₅}>0.1のりん濃縮相では、そのほとんどが、3:1の比で存在することがわかる。FeOをCaOと等価と考えて図の縦軸にX_{FeO}の項を加えない限り、このような明確な関係は得られない。すなわち、本系でのりん濃縮相を議論するには、2CaO \cdot SiO₂-3CaO \cdot P₂O₅固溶体ではなく、2(CaO+FeO) \cdot SiO₂-3(CaO+FeO) \cdot P₂O₅固溶体について考察する必要がある。なお、図X_{P₂O₅}<0.1でのプロットの多くは、反応領域内のりん濃度の低い相のデータであり、反応途中のカルシウムフェライトや溶融スラグであると考えら

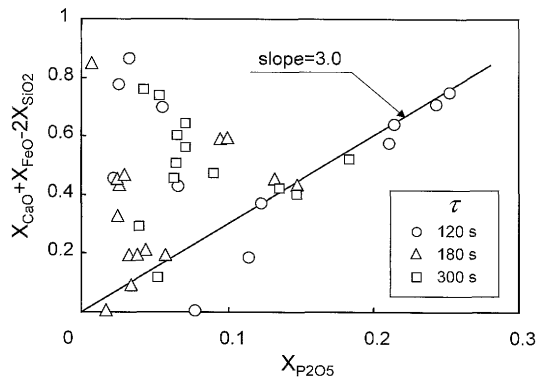


Fig. 8. Relation between $X_{\text{CaO}} + X_{\text{FeO}} - 2X_{\text{SiO}_2}$ and $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ for the phosphate concentrated phases.

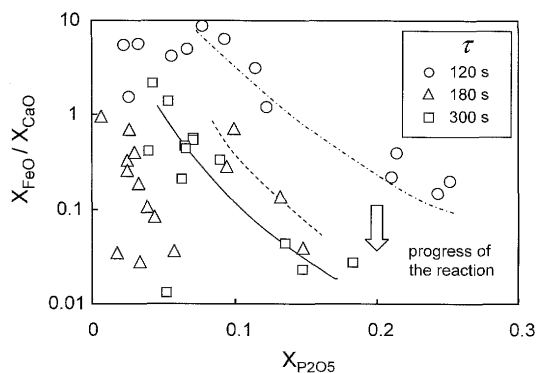


Fig. 9. Relation between $X_{\text{CaO}}/X_{\text{FeO}}$ and $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ for the phosphate concentrated phases.

れる。しかし、CaO-SiO₂-FeO-P₂O₅ 四元系の状態図に関する情報が十分ではないので、これらのプロットの組成比に関する考察はできなかった。

Fig. 9は、Fig. 8で示した各プロットのCaOとFeOのモル比とP₂O₅濃度との関係を示したものである。時間の経過とともに、 $X_{\text{P}_2\text{O}_5} > 0.1$ の領域ではFeOが減少し、C₂S-C₃P相に変化していくことが分かる。また、 $X_{\text{P}_2\text{O}_5} < 0.1$ の領域では、時間の経過とともにFeOが減少していく傾向は見取れるものの、状態図に関する情報が不足しているため、明確なメカニズムについては議論できなかった。これらの変

化を定量的に記述するためには、CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅ 四元系の相平衡および熱力学データの広範囲にわたる測定が必要不可欠である。

4. 結言

1673Kにおいて多孔質固体CaOを熔融スラグ中に接触させ、ホットサーモカップル法を用いて反応のその場観察を行い、以下の結果を得た。

(1) スラグ-CaO界面の移動距離は時間の平方根に比例した。界面の移動はスラグの毛細管内への浸透ではなく、拡散による物質移動によって律速されている。

(2) 反応の経過に伴って、CaO-FeO相とC₂S-C₃P相の生成が確認された。

(3) 観察結果を濱野らの提案したモデルによって説明することができた。

ダイカルシウムフェライトとFe-Si-P合金を1673Kで反応させ、以下の結果を得た。

(4) 反応初期ではP₂O₅濃度の高い相には高濃度のFeOが含まれているが、時間の経過に伴ってFeO濃度が減少し、C₂S-C₃P相に変化する。

(5) りん濃縮相の組成は、 $2(\text{CaO} + \text{FeO}) \cdot \text{SiO}_2 - 3(\text{CaO} + \text{FeO}) \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ で表される。

文 献

- 1) VDEh: Slag Atlas, Verlag Stahleisen GmbH, (1995), 139.
- 2) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.
- 3) H.Sunayama, M.Kawahara, T.Kozuka, T.Mitsuno and Y.Mizukami: Proceedings of the 5th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The Iron and Steel Society, Warrendale PA, (1997), 613.
- 4) T.Hamano, S.Fukagai and F.Tsukihashi: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 649.
- 5) O.Haida, S.Takeuchi, T.Nozaqi, T.Emi and F.Sudo: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 1744.
- 6) P.Villars, A.Prince and H.Okamoto: Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams, ASM International, 10, (1995), 711.
- 7) K.C.Mills and B.J.Keene: *Int. Mat. Rev.*, **32** (1987), 1.
- 8) J.Lee, T.Tanaka and M.Ueda: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 653.