

脱リンスラグの凝固初期段階における結晶化とリン分配

ファン カンスン*・柏谷 悦章*²

Phosphorous Partition in Dephosphorization Slag Occurring with Crystallization at Initial Stage of Solidification

Khanh Son PHAM and Yoshiaki KASHIWAYA

Synopsis : Basicity and the amount of Fe_2O_3 were investigated for their effects on the crystallization behavior of the simulated dephosphorizing slags. Twelve kinds of slags were prepared ($C/S=1.0\text{--}2.5$, $\text{Fe}_2\text{O}_3=10\text{--}20\%$, $\text{P}_2\text{O}_5=5\%$). In the present experiment, the Hot Thermocouple Technique was used to melt and quench the samples. After quenching, the microstructure of the slag and the distributions of elements were examined by SEM and EDS analysis.

The diameter of the crystal which precipitated in the sample increased with increasing basicity (C/S) and decreasing Fe_2O_3 content. In addition, glassy regions were observed in the two samples whose Fe_2O_3 content was 20% and whose basicity was 1.0 or 1.5. The samples (10% Fe_2O_3 , 5% P_2O_5), whose basicity was 1.0 (sample-1) precipitated as a monocalcium silicate ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$); the sample (10% Fe_2O_3 , 5% P_2O_5) whose basicity was 1.5 (sample-4) precipitated as a dicalcium silicate ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). In higher Fe_2O_3 (15–20%) slags, the crystals of the solid solution between $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ and $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($(\text{C}_3\text{P}\text{--}\text{C}_2\text{S})\text{ss}$) were observed. When the amount of CaO increased from $C/S=1.5$ to $C/S=2.5$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ appeared with phosphorous content, but phosphorous was not found in $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

Key words : phosphorous partition; dephosphorization; crystallization; hot thermocouple.

1. 緒言

現在、鋼の高純度化・高機能化による高級鋼の生産は日本の鉄鋼産業において重要な割合を占めている。その中で重要なプロセスである脱リンプロセスは、反応効率を上げるためにこれまで過剰な CaO を投入する事によって行われてきた。

CaO が投入されると、 SiO_2 と反応し、ダイカルシウムシリケート ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) を生成する。スラグが凝固する際に、スラグ中の P_2O_5 の大部分がダイカルシウムシリケート中に固溶し、安定化される。このプロセスでは多くの場合、比較的高温であるが、平均組成から考えると融点以下であるため、未滓化の CaO (free CaO) が存在する。そのために、大量のスラグを生成し、スラグの再利用を妨げている。一方、 CaF_2 を融剤として使用する場合には環境に悪影響を与えるため問題となっている。このようなことから、 CaF_2 を使用しない有効な添加剤の開発や CaO の反応効率の高い脱リン技術が必要となっている¹⁻⁸⁾。

一方、 CaO がスラグ中に溶解する過程は、非常に複雑である。これは、 CaO の濃度が上昇するにしたがって融点が上がらるためであり、いくつかの結晶相が連続的に晶出するからである。

本研究では、ホットサーモカップル法 (Hot Thermocouple Technique: HTT) を用いて、これらの複雑な現象の一つを抽出してシミュレートすることを目的としている。人工の脱リンスラグ (de-P slag) が用意され、HTT を用いて溶解・急冷し、凝固初期の結晶化挙動に対する塩基度と Fe_2O_3 含有量の影響を調査した。

2. 実験

2.1 試料

試料は、試薬の CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 および P_2O_5 を用い、それぞれ目的の量を混合して用いた。全部で12種類の試料を用意し、その化学組成を Table 1 に示した。全ての試料の P_2O_5 は、5%一定とし、塩基度を1.0~2.5の範囲で変化させ、さらに Fe_2O_3 を10、15 および20%の三段階に変化させた。

これらの試料の組成を、 P_2O_5 を除外した $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{Fe}_2\text{O}_3$ 三元系状態図にプロットし Fig. 1 に示した。試料1~3 (sample-1~3) の初期組成は、モノカルシウムシリケート (CS : $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) の初晶領域に存在し、sample-4~12 はダイカルシウムシリケート (C_2S : $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) の初晶領域に存在する。(Fig. 1)⁹⁾

原著論文: ISIJ Int., Vol. 48 (2008), No. 9, pp. 1165–1174

平成20年8月19日受付 平成20年12月5日受理 (Received on Aug. 30, 2008; Accepted on Dec. 5, 2008; originally published in ISIJ Int., Vol. 48, No. 9, pp. 1165–1174)

* 北海道大学大学院工学研究科修士課程 (現: 三菱重工 (株)) (Student in Graduate School of Engineering, Hokkaido University, now Sumitomo Metal Co. Ltd., Kitaku Kita 13-jo Nishi 3-chome Sapporo, 060-8628)

* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

Table 1. Compositions of slags.

Sample No.	CaO/SiO ₂	Fe ₂ O ₃ (mass%)	P ₂ O ₅ (mass%)
1	1	10%	5%
2	1	15%	5%
3	1	20%	5%
4	1.5	10%	5%
5	1.5	15%	5%
6	1.5	20%	5%
7	2	10%	5%
8	2	15%	5%
9	2	20%	5%
10	2.5	10%	5%
11	2.5	15%	5%
12	2.5	20%	5%

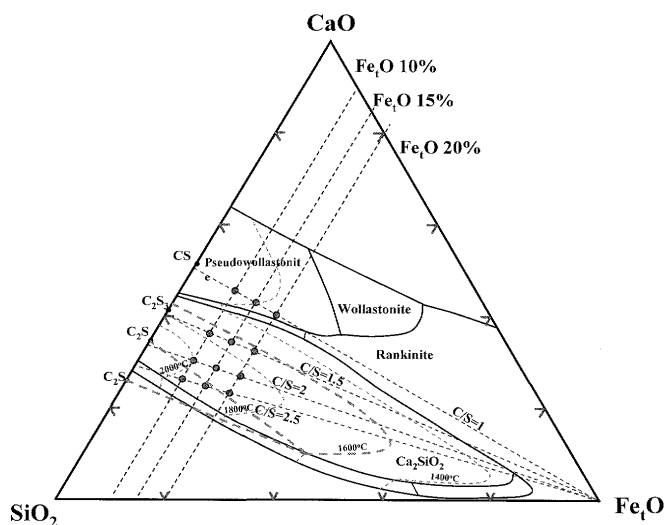


Fig. 1. Phase diagram of CaO-SiO₂-Fe₂O₃ system and compositions of samples used in this study.⁹⁾

2.2 実験装置

Fig. 2は、ホットサーモカップル駆動装置とその場観察・録画用のビデオ装置を備えた実験装置の概略を示している。試料の直径は、約3mmと小さいものであるが、熱電対に接した部分から加熱されるため試料の内部と表面で比較的大きな温度勾配が生じる。そのため反応管内に小さな電気炉を設置し、その中に熱電対の先端を配置することで試料内の温度勾配を最小にしている。

本装置は、カーネギーメロン大学(Carnegie Mellon University^{10,11)})において柏谷らが開発したものを基に、急冷機能を追加して新しく開発したものである。急冷装置は、ホットサーモカップルへの電源供給と小型電気炉の電源を切断すると同時に、適量の圧縮空気を電磁バルブを通して電気炉に噴射し、電気炉の熱イナーシアを最小にすることで行った。これらの急冷動作は全てコンピュータで制御し、タイミングを1/1000秒オーダーで制御して最大の冷却速度が得られるようにした。これらの改良の結果、最初の2s間で、400K/sの冷却速度を得ることが出来た(Fig. 3)。ホットサーモカップル用の熱電対は、B-type (0.5mmφ, Pt-30%Rh, 6%Rh)で、試料を溶解保持するための先端形状は、試料の温度分布に影響するので実験間で同じになるよ

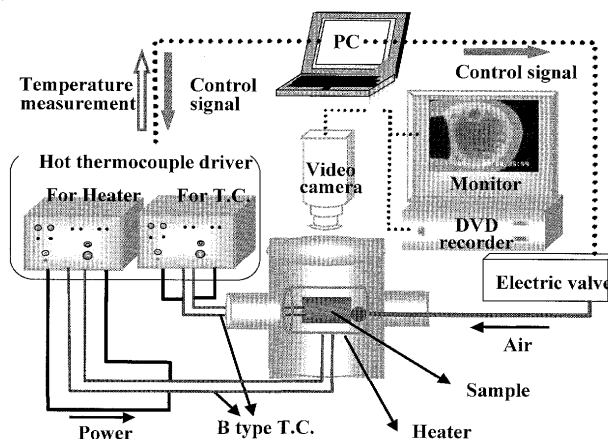


Fig. 2. Schematics of experimental apparatus.

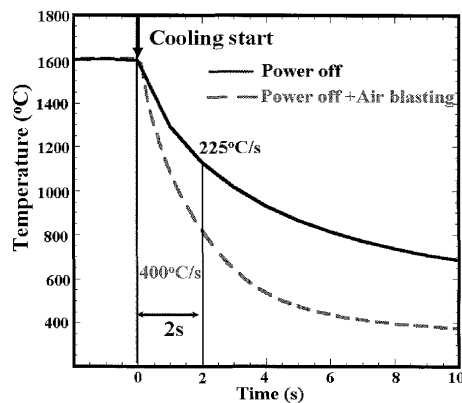


Fig. 3. Effect of air blasting on the cooling rate.

うに加工した(内側の間隔2mm)。

粉末試料熱電対に付ける場合、予め約900°Cに加熱しておき試料を先端に保持する。さらに、熱電対を1600°C(Fig. 4(a), 4(b))まで昇温することによって、試料は、最高温度に達する前に瞬間的に溶ける。実際には、Sample-1~6の塩基度の低い試料は完全に溶ける(Fig. 4(2))。しかし、高塩基度のSample-7~12は融点が高いので、たとえば、CaO+2SiO₂=2CaO·SiO₂の反応により、固相が存在しているはずであり、この状態は外見上完全液相に見えるが、実際上はFig. 4(3)で示されるような固液共存状態であると考えられる。

本実験では、成分間の反応は融液発生と同時に起き、析出する結晶は非常に小さいので、肉眼では試料の溶解と凝固開始を区別するのが難しい。詳細な議論は、3.3節において行う。

本報告では、試料が“溶けた”視覚的に認識されたと同時に、急冷を開始した。急冷操作は、上述のように熱電対と小型電気炉の加熱電源を切断するタイミングに合わせて、空気を吹付けることによって行った。このようにして得られた、冷却速度400K/sでの凝固初期段階の脱リンスラグ中の結晶化挙動を、SEMおよびEDSによって観察・分析した。

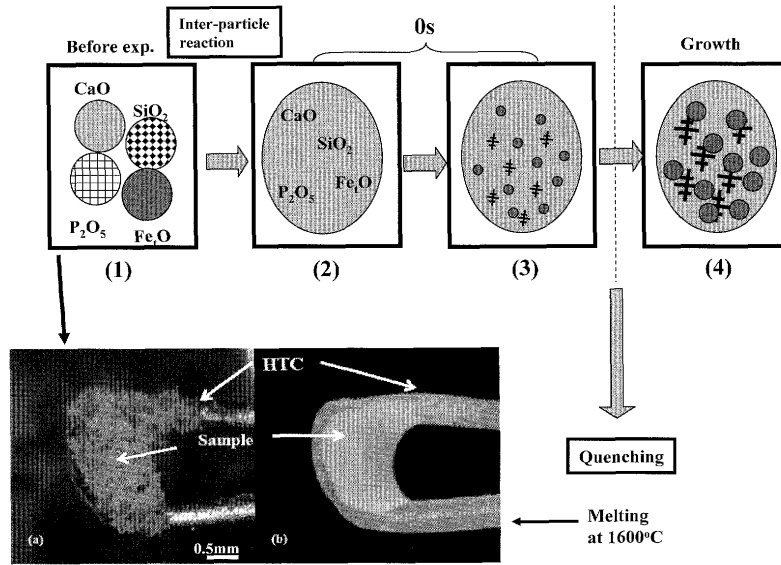


Fig. 4. Illustration of the melting of sample powder consisted of the mixture of reagent oxides and the image of melting by HTC.

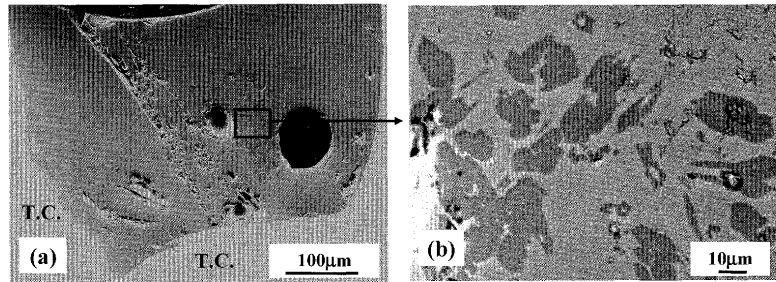


Fig. 5. SEM image of quenched slag (Sample-1: C/S=1.0, 10 mass% Fe₂O₃, 5 mass% P₂O₅).

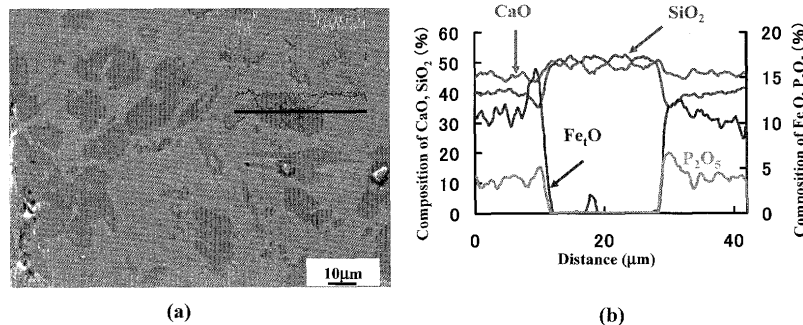


Fig. 6. SEM image and line scan of quenched slag (Sample-1: C/S=1.0, 10 mass% Fe₂O₃, 5 mass% P₂O₅).

2・3 定量分析

本研究では、EDSによって定量分析を行った。このときEDSの分析精度は、予めEPMAの結果と比較することで確かめ補正して用いた。その詳細は、Appendixに示した。

3. 結果と考察

3・1 スラグの結晶化挙動

(1) Sample-1~3 (C/S=1.0, 10~20% Fe₂O₃, 5% P₂O₅)

Fig. 5と6は、sample-1 (C/S=1, 10% Fe₂O₃)の結果を示している。試料を溶解したとき、しばしば試料中には気泡が

残留し、そのため急冷試料中には、大小の気孔が観察されることがある。非晶質相 (glassy phase) は熱電対近傍の領域に存在し、結晶相は主に試料の中心部に観察される。同様の現象は他の試料でも観察される。もし、HTCの先端の溶接形状が同じなら熱電対の冷却能 (冷却時、熱電対における伝熱を通じた熱放出) は、異なる実験間で同じはずである。しかしながら、sample-1の場合、溶接点に小さなギャップが観察され (Fig. 5(a))、これが冷却時の伝熱に影響を与えているものと考えられる。その結果、結晶領域の場所は他の試料と若干異なる。しかし、析出結晶の形態そのものはこの条件に特有のもので、長さ10~20 µmで

2~10 μmの針状をしている。

Fig. 6(b)は、析出した結晶(Fig. 6(a))の線分析の結果である。Fe₂O₃とP₂O₅の濃度は液相中で高く、一方CaOとSiO₂は結晶中で高い。CaOとSiO₂の濃度は、45~55%の範囲で、ほとんど同じであるので、モノカルシウムシリケート(CS)であるものと考えられる。P₂O₅の濃度分布は、リンがほとんど液相中に存在し結晶中には存在していないことを示している。

Sample-2は、Sample-1と同様の傾向を示した、しかしSample-3 (20% Fe₂O₃)は結晶化を示さなかった。これらの詳細な理由は、3・2節および3・3節で示した。

(2) Sample-4~6 (C/S=1.5, 10~20% Fe₂O₃, 5% P₂O₅)

Fig. 7は、Sample-4 (C/S=1.5, 10% Fe₂O₃)の結果を示している。熱電対近傍の領域は、非晶質であり、結晶は試料の中心に観察された。デンドライト組織が、非晶質領域と結晶領域の間に観察された。一見、これらのデンドライトは結晶から成長しているように見えるが、これらは粒状結晶の前段階のものと室温までの急冷時に液相から成長したものの2つに分けられる。

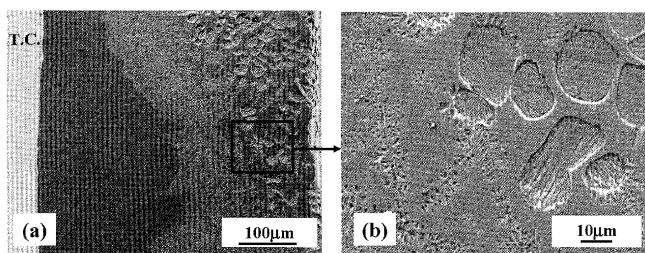


Fig. 7. SEM image of quenched slag (Sample-4: C/S=1.5, 10 mass% Fe₂O₃, 5 mass% P₂O₅).

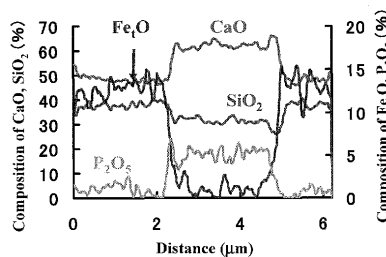
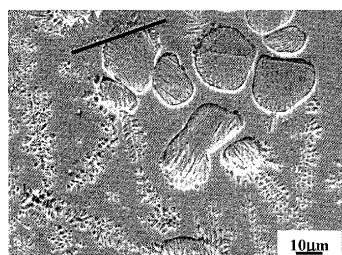


Fig. 8. SEM image and line scan of quenched slag (Sample-4: C/S=1.5, 10 mass% Fe₂O₃, 5 mass% P₂O₅).

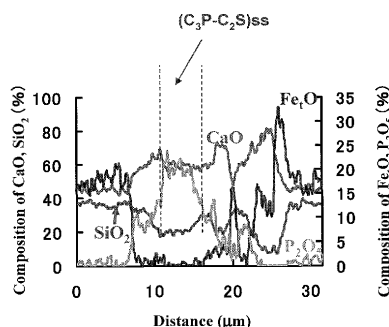
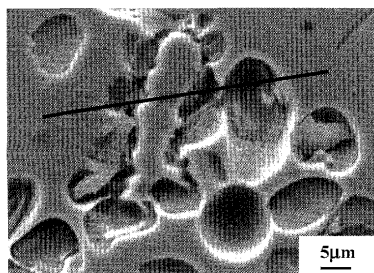


Fig. 9. SEM image and line scan of quenched slag (Sample-5: C/S=1.5, 15 mass% Fe₂O₃, 5 mass% P₂O₅).

Fig. 8は、Sample-4のEDS分析の結果である。CaOとP₂O₅の濃度は結晶中で高く、Fe₂O₃の濃度は液相中で高い。結晶中におけるCaOの濃度はSiO₂の濃度の2倍となっており、これらの結晶はダイカルシウムシリケート(C₂S)であると考えられる。結晶中のP₂O₅は、C₂Sが析出するときに同時に取り込まれるものと考えられる。

Fig. 9はSample-5 (C/S=1.5, 15% Fe₂O₃)のEDS分析結果である。不規則な形状の結晶が丸い結晶群の中心に観察される。EDS分析の結果から、結晶中のCaOとP₂O₅の濃度は非常に高く59.2% CaOおよび20.2% P₂O₅ (20% SiO₂, 0.3% Fe₂O₃)である。結晶は、C₂SとC₃Pの固溶体8CaO-2.5SiO₂-P₂O₅ (C₃P-2.5C₂S)であると考えられる。このように、ダイカルシウムシリケートが析出するとき、リンは凝固の極く初期段階でCaOと反応し固溶体を形成するものと考えられる。

Sample-6 (20% Fe₂O₃)は、結晶化しなかった。詳細は後述する。

(3) Sample-7~9 (C/S=2.0, 10~20% Fe₂O₃, 5% P₂O₅)

Fig.10は、Sample-7 (C/S=2, 10% Fe₂O₃)の結果を示している。Sample-5に比較して結晶の大きさは、大きく、液相領域は狭い。結晶の大きさは約22 μm。

結晶とその間の液相の線分析の結果から、ほとんどのFe₂O₃は液相中存在し、SiO₂の濃度差は結晶と液相の間で小さい。CaO, P₂O₅の濃度は結晶中で高く、CaOはSiO₂の2倍の濃度であるのでダイカルシウムシリケート(C₂S)である。この試料でもリンはC₂Sが析出するときに同時に取り込まれるものと思われる。

Fig.11は、Sample-9 (C/S=2.0, 20% Fe₂O₃)の結果を示して

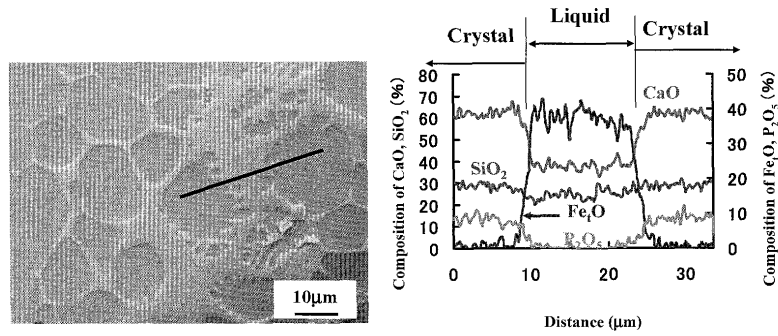


Fig. 10. SEM image and line scan of quenched slag (Sample-7, C/S=2.0, 10 mass% Fe₂O₃, 5 mass% P₂O₅).

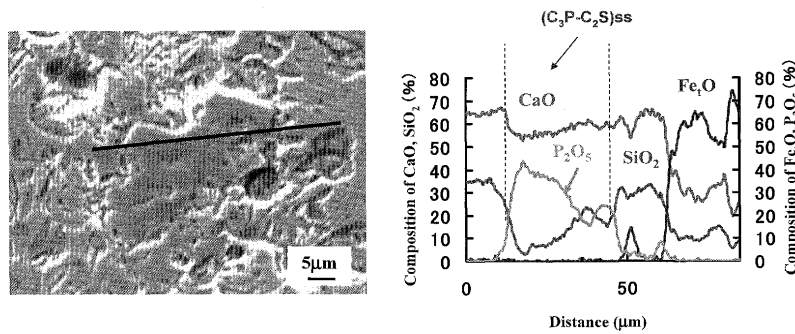


Fig. 11. SEM image and line scan of quenched slag (Sample-9: C/S=2.0, 20 mass% Fe₂O₃, 5 mass% P₂O₅).

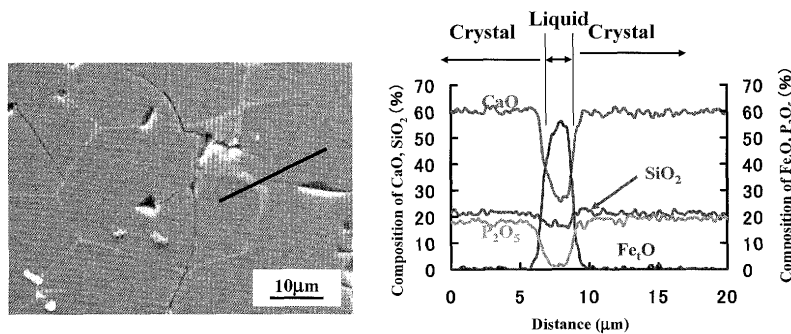


Fig. 12. SEM image and line scan of quenched slag (Sample-10: C/S=2.5, 10 mass% Fe₂O₃, 5 mass% P₂O₅).

いる。丸い結晶群の中心に不規則な形状の結晶が観察される。EDS分析の結果、結晶中のCaOとP₂O₅の濃度は非常に高く(55.4% CaO, 7.2% SiO₂, 37.3% P₂O₅, 0.1% FeO)、上述と同種の固溶体(C₃P-0.5C₂S)であることがわかった。

(4) Sample-10~12 (C/S=2.5, 10~20% Fe₂O₃, 5% P₂O₅)

Sample-10 (C/S=2.5, 10%FeO)の試料では、結晶はさらに大きく液相領域はさらに狭くなっている(Fig.12)。EDSの結果より結晶の塩基度は、2.6であり、その中のP₂O₅の濃度は、非常に高く17.6%である。一方、液相中のP₂O₅の濃度は、1.6%と非常に低い。この試料の融液の粘性は低くこれが結晶成長を促進する一因となっているものと考えられる。

Fig.13は、Sample-12 (C/S=2.5, 20% Fe₂O₃)の結果を示している。同様に丸い結晶群の中心に不規則な形状の結晶が存在しているのが分かる。この結晶のEDSの分析では、

58.0% CaO, 18.7% SiO₂, 22.7% P₂O₅, 0.6% FeOであり、CaOとP₂O₅の濃度が非常に高く、その組成は7CaO-2SiO₂-P₂O₅ (C₃P-2C₂S)に近い。固溶体内の別の場所ではその組成は4.6CaO-0.8SiO₂-P₂O₅ (C₃P-0.8C₂S)であり、この固溶体は安定な状態ではない(平衡状態ではない)ことがわかる(Fig.13(b))。

3・2 結晶の粒径と塩基度、Fe₂O₃濃度との関係

結晶の粒径はSEM観察の結果から求められた。得られた塩基度、Fe₂O₃濃度と結晶粒径の関係は、Fig.14に示されている。結晶の直径は、塩基度が上昇するにしたがって増加し、Fe₂O₃濃度が増加するにしたがって減少する。塩基度の増加は、CaO濃度の上昇を意味するので、より大きな結晶が析出するものと考えられる。高Fe₂O₃濃度の場合、液相の濃度が増加し結晶粒径は減少する。

Fig.14において、非晶質と固溶体(C₂S-C₃P)の領域も

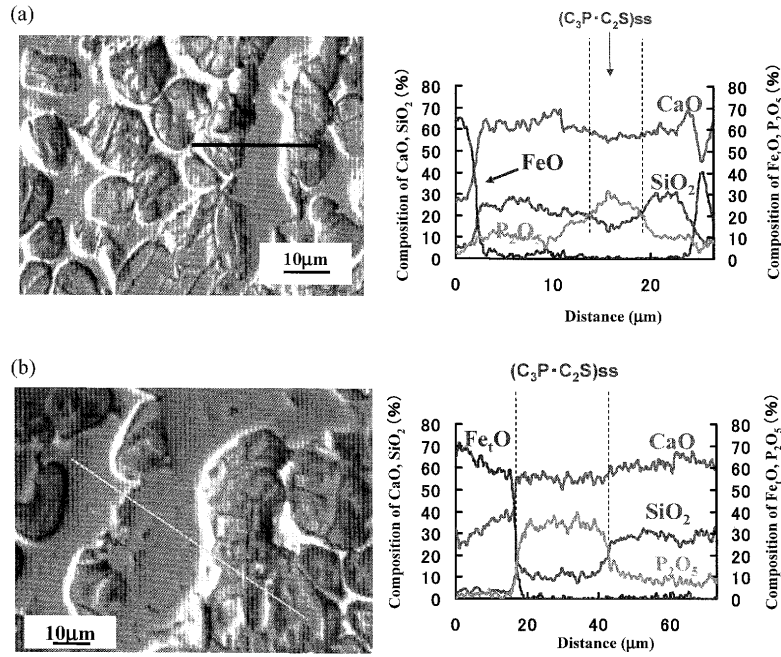


Fig. 13. (a). SEM image and line scan of quenched slag (Sample-12: C/S=2.5, 20 mass% Fe_2O_3 , 5 mass% P_2O_5). and (b). SEM image and line scan of quenched slag (Other place in Sample-12: C/S=2.5, 20 mass% Fe_2O_3 , 5 mass% P_2O_5).

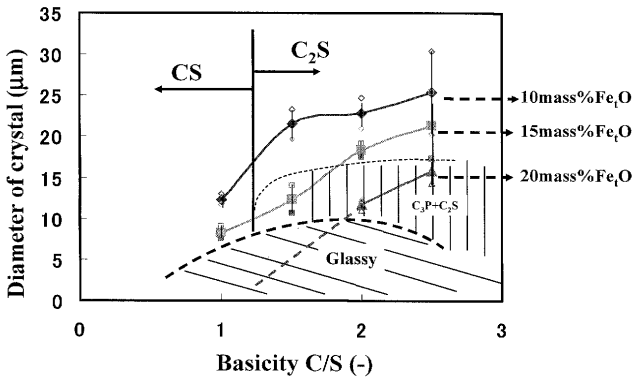


Fig. 14. Relationship between basicity of slag and diameter of crystal.

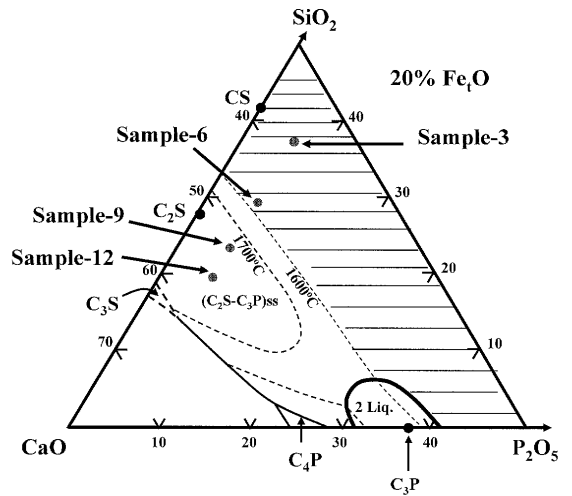


Fig. 15. Phase diagram of $CaO-SiO_2-Fe_2O_3-P_2O_5$ system (Fe_2O_3 20%).¹²⁾

それぞれ示されている。20% Fe_2O_3 の試料で、塩基度 (C/S) が 2.0 以下の場合、結晶は観察されない (非晶質領域: sample-3 and sample-6)。四元系状態図 ($CaO-SiO_2-P_2O_5-(20\%Fe_2O_3)$) から、sample-3 と sample-6 の融点は、 $1600^\circ C$ 以下である (Fig.15)¹²⁾。急冷前にこれらの試料は完全に溶けていると考えられるので、急速な冷却速度 ($400K/s$) の条件では、非晶質になるものと考えられる。

高塩基度、高 Fe_2O_3 濃度の試料では、 C_2S と C_3P の間の固溶体の領域に存在することが分かる。本実験では、その固溶体は常に C_2S の結晶群の中心に存在していた。

これらの結晶は凝固極く初期の非常に早い段階に析出したものと考えられる。高 Fe_2O_3 濃度の融液において粘性が低い場合、高いリン濃度の C_2S 結晶は容易に集合し接触することが出来、結晶間の反応により、固溶体 (C_2S-C_3P) が早い段階に生成したものと考えられる。

3・3 溶融の初期段階における (非平衡状態の) 相分離

凝固初期段階の液相と結晶の組成を、 $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ 三元系状態図にプロットした (Fig.16 and Fig.17)。

Fig.16(a) は、塩基度 1.0 の Sample-1~Sample-3 の値を示している。試料の初期組成は、CS の初晶領域に存在する。Sample-1 (10% Fe_2O_3) の場合、CS の点と初期組成の点を結んだ延長線上にある液相の融点は $1400^\circ C$ である。Sample-2 (15% Fe_2O_3) の液相は、Rankinite の領域にあり、融点は約 $1250^\circ C$ である。

上述のように、20% Fe_2O_3 スラッグ (sample-3) は、融点が低く、急冷した場合は非晶質である。

塩基度 C/S が 1.5 (Sample-4~Sample-6) に上昇すると、析

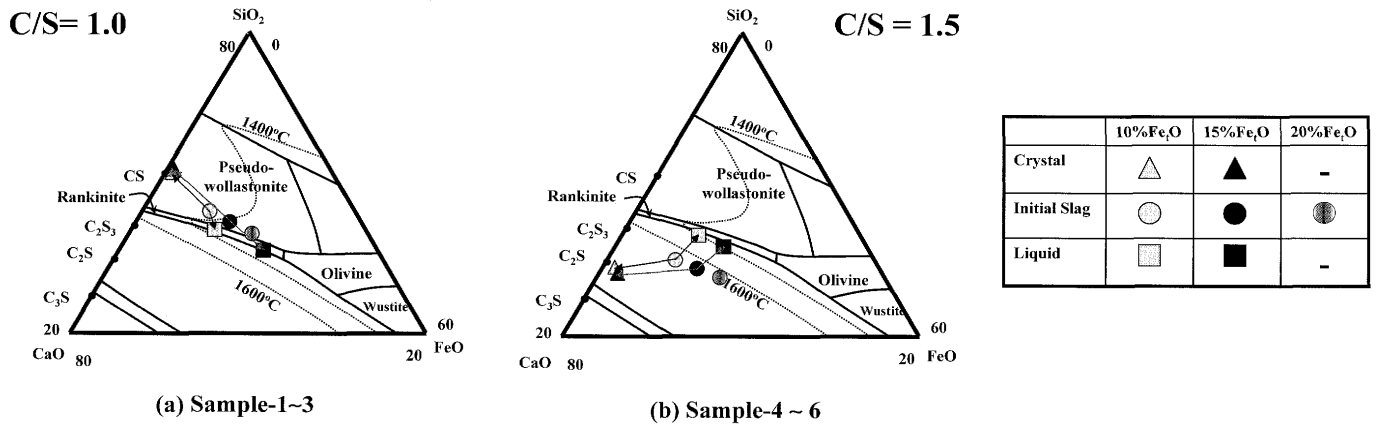


Fig. 16. Position of liquid and crystals precipitated from each samples.

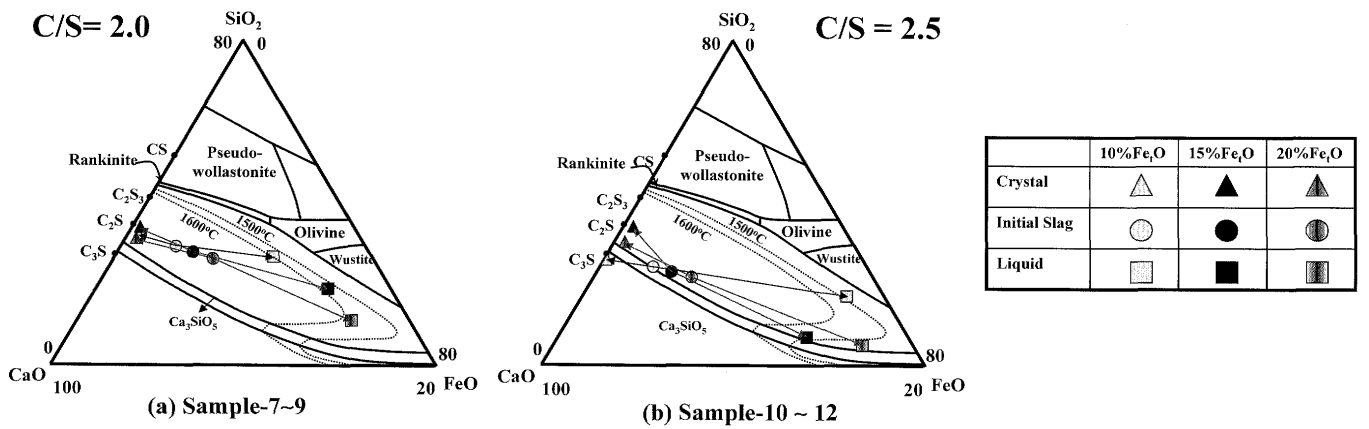


Fig. 17. Position of liquid and crystals precipitated from each samples.

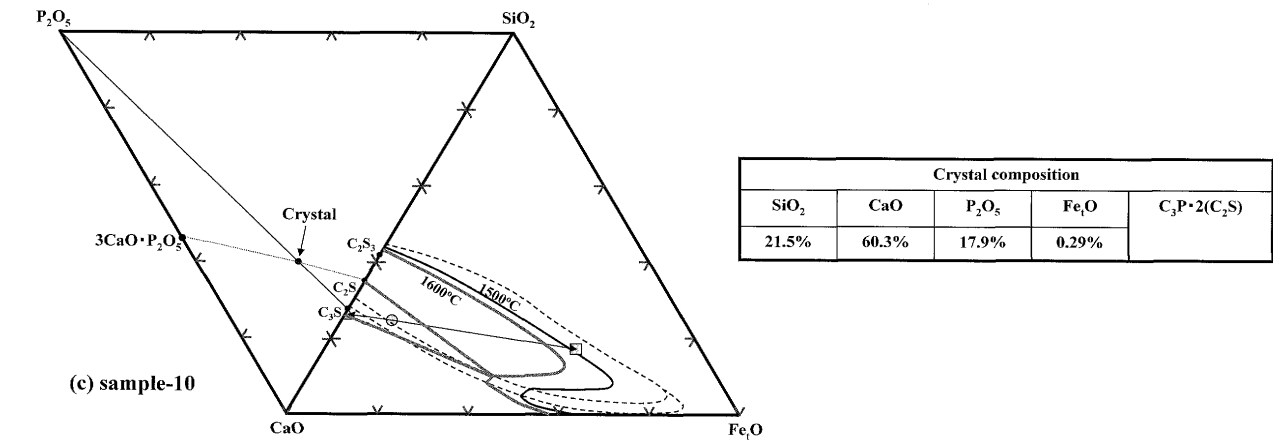


Fig. 17. Position of liquid and crystals precipitated from each samples.

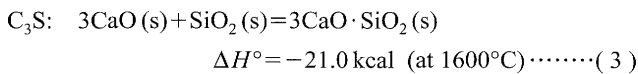
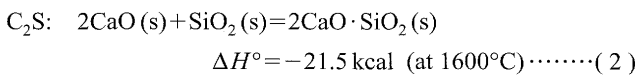
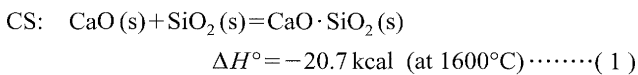
出する結晶の組成はC₂Sの近傍に存在する。液相の組成は、1400°Cの位置にあり、Sample-1~2のそれと近い位置にある (Fig.16(b))。Sample-4 (10% Fe₂O₃)と Sample-5 (15% Fe₂O₃)の液相組成の位置は、C₂Sの組成点と初期組成を結んだ延長線上には無い。これは、この段階ではまだ平衡に達していないことを意味しているものと考えられる。C₂Sの析出速度は非常に速い。結晶の間に取り残されたFe₂O₃のバルクへの拡散は遅く、これが結晶の周りのFe₂O₃の濃度が低いことに原因しているものと思われる。

Fig.17(a)には、C₂Sの領域の1500°Cと1600°Cの液相線

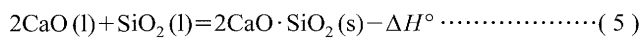
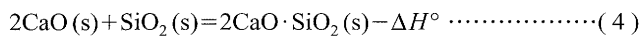
と Sample-7~8 (C/S=2.0)の液相の組成を示している。塩基度が2.0のとき、試料の初期組成から推定される融点は、1600°C以上である。熱電対の温度は、その融点より低い。試料は、混合試料中の成分間の反応熱により一瞬溶かすことができる。(この溶融状態は、実質的には完全液体ではない。なぜなら、反応熱の発生は同時に固相(たとえば、C₂Sの析出)を必要とするので、固液共存相と言える。20% Fe₂O₃の試料は、融点が低いので完全に溶融することができる。そのため、C₂Sと初期組成点と液相の組成は直線上に存在する。

Sample-10 (C/S=2.5, 10% Fe₂O)の場合、析出結晶はC₃Sの組成に近い、一方、他の2つの組成(15% Fe₂O and 20% Fe₂O)のスラグは、C₂Sに近い(Fig.17(b))。これら、Sample-10~12の平均組成の融点は1900°C以上である。実際に、予備溶融したスラグは溶かすことが出来なかったが、混合しただけの試料は、1600°Cに昇温する途中で、瞬間的に溶融するよう見える。上述したように、これは成分間の反応熱によるものと思われる。CS, C₂S および C₃Sの反応のエンタルピーは約21 kcalである ((1)式~(3)式)。

反応式は以下のようにかける。



これらの反応熱によって、混合した試料は、たとえ実験温度が1600°Cであったとしても溶かすことができなかったと考えられる。そして、CS, C₂S および C₃Sの生成のため、溶融された試料は完全液体ではなく、固液共存相であると言える。たとえば、もし生成する結晶がC₂S (2CaO·SiO₂)だけであると仮定すると、以下の反応式が瞬間的に生起していると考えられ、これは溶融と凝固開始が同時であることを意味している。(5)式を仮定し、初期温度1600°CのSample-7とSample-10に対して、断熱状態で反応熱が試料温度の上昇に使用されたとすると、それぞれ、1978°Cと1940°Cとなる。



Sample-11とSample-12の場合、液相の組成は、低い温度領

域へ偏倚している。

Sample-10は、初期組成点とC₃Pと生成した液相の間で直線上にあり、平衡関係が成り立っているように見えるが、実際的には結晶中のP₂O₅は相対的に高く、約18%である。Sample-10において析出した結晶は、C₂SとC₃Pの間の固溶体((C₂S-C₃P)_{SS})であると考えられる(Fig.17(c))。

丸い形状のC₂Sの中心に析出した固溶体それ自身は、均一なものではない。Fig.18は固溶体の内部で2箇所の線分析を平均した結果である(Table 2)。両方ともFe₂Oの濃度は非常に低いが、P₂O₅とSiO₂の濃度は、かなり異なっている。固溶体の組成は、それぞれC₃P-0.5C₂SとC₃P-1.3C₂Sである。

3.4 スラグ中結晶と液相間のリン分配と塩基度、Fe₂Oの関係

スラグ中結晶と液相のP₂O₅を用いて、L_p (= (P₂O₅)_{crystal} / (P₂O₅)_{liquid})を計算することが出来る。Fig.19は、L_pと塩基度

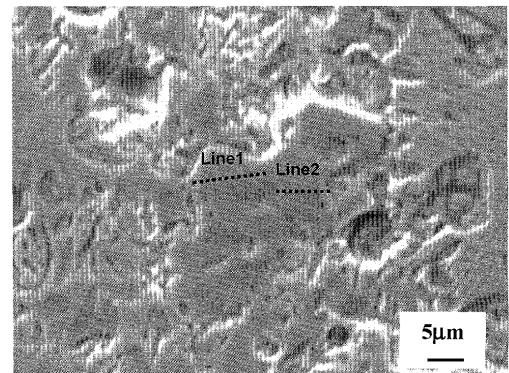


Fig. 18. Results of EDS analysis in the solid solution (Sample-9: C/S=2.0, 20 mass% Fe₂O, 5 mass% P₂O₅).

Table 2. Average compositions in the line scan (mass%).

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Fe ₂ O	Solid solution
Line 1	55.4	7.1	37.2	0.1	C ₃ P-0.5C ₂ S
Line 2	58.3	14.6	26.9	0.2	C ₃ P-1.3C ₂ S

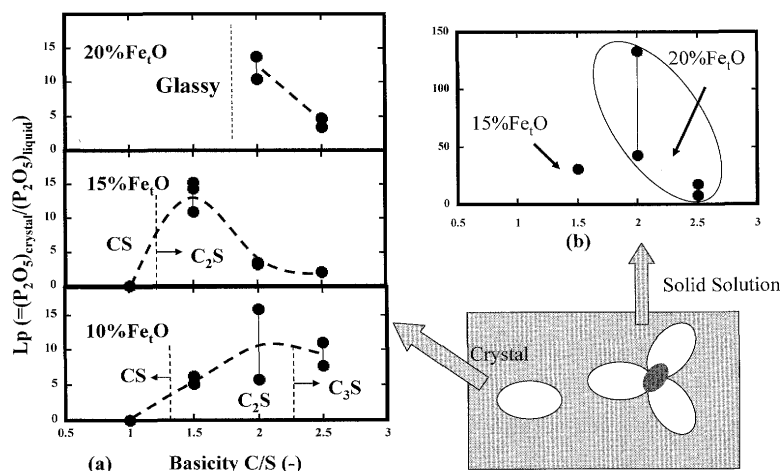


Fig. 19. Relationship between basicity of slag and phosphorous distribution between crystal and liquid.

の関係を示している。

C/S=1の場合、 P_2O_5 は、結晶中には存在しないので、 $L_p=0$ である。Fig.19(a)と(b)は、 L_p の塩基度と Fe_2O_3 の濃度による変化を、それぞれ単一の結晶と固溶体に対してを示している。

10% Fe_2O_3 の場合、 L_p の値は塩基度C/Sととも増加し、C/S=2.0で最大値を示す。一方、15% Fe_2O_3 の場合、その傾向は同じであるが、最大値はC/S=1.5の所にある。20% Fe_2O_3 では、C/Sが1.5以下の場合、非晶質であるため、最大値は、C/S=2.0のところにあるが、冷却速度が低下して結晶が析出すれば、その最大値は、もっと低いC/S=1.5のところにあるものと予想される。

Fig.19(b)に示されるように、固溶体が析出するとその L_p は非常に高くなる。 L_p の最大値は、C/S=2.0のところ、50~140の範囲である。この結果は、高 FeO スラグを含んだ現在の実操業を指示している。

4. 結言

ホットサーモカップル法を用いて、人工の脱リンスラグを溶融し急冷した。結晶化挙動は、SEMおよびEDSによって調べられた。得られた結果は、以下のようである。

(1) 融点の低い試料は熱電対上で完全に溶融出来、急冷すると非晶質になる。一方、高融点の試料は、CS、 C_2S および C_3S などの反応熱によって溶融可能であり、この場合溶融とともに結晶化が進行する。

(2) 結晶の直径は、塩基度または Fe_2O_3 の濃度の増加とともに増加する。

(3) 結晶と液相の間のリン分配 L_p ($= (P_2O_5)_{cry} / (P_2O_5)_{liq}$) は、10% Fe_2O_3 の場合、C/Sが1.5のとき $L_p=5$ であり、C/S=2.0のとき最大値を示し $L_p=5\sim 15$ となる。一方、15% Fe_2O_3 の試料の L_p はC/S=1.5のとき最大となり、20% Fe_2O_3 のときは、C/S=2.0のときである。

(4) 固溶体 C_2S-C_3P が析出するとき、 L_p は急激に上昇し、50~140に達する(20% Fe_2O_3 , C/S=2.0)。

本研究は、日本鉄鋼協会の「マルチフェーズフラックスによる新精錬反応研究会」において行われたものである。著者らは、主査 月橋文孝 東京大学教授をはじめ、幹事および委員の方々の有益な御議論・御意見を戴いたことに心から感謝します。また、鉄鋼協会からの貴重な研究費の補助を戴いたことに記して感謝致します。

文 献

- 1) T.Hamano, M.Horibe and K.Ito: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 263.
- 2) T.Hamano, H.Tamai and K.Ito: *CAM-ISIJ*, **14** (2001), 121.
- 3) M.Matsushima, S.Yadomaru, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **62** (1976), 182.
- 4) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.
- 5) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 174.
- 6) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 180.

- 7) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 188.
- 8) T.Hamano, S.Fukagai and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 490.
- 9) E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie: *Phase Diagrams of Ceramists*, Vol. 1, The American Ceramic Society, (1964), 204.
- 10) Y.Kashiwaya, C.E.Cicutti, A.W.Cramb and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 348.
- 11) Y.Kashiwaya, C.E.Cicutti and A.W.Cramb: *ISIJ Int.*, **38** (1998), 357.
- 12) R.S.Roth, T.Negas and L.P.Cook: *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 4, The American Ceramic Society, (1981), 209.

付録

本研究で、定量分析は、EDS分析によって行われた。試料は、主に金蒸着を施して測定されたが、いくつかの試料は炭素蒸着で行われた。EDSの分析の定量性はそれほど高くないので、結果はEPMA分析によって補正された。 P_2O_5 、CaO および SiO_2 の濃度のEDSとEPMAの値は、Fig. A1, A2およびA3に比較されている。EPMAの分析は、炭素蒸着で行われた。

EDSとEPMAの違いは、元素によって変化する。EDSによるリンの分析結果は、炭素蒸着および金蒸着の両方においてEPMAより高くなっている。リンの特性X線 $K\alpha$ は2.014 keV (3.226×10^{-16} J)であり、それは金の $M\alpha$ (2.121 keV (3.398×10^{-16} J))と近い値である。そのため金蒸

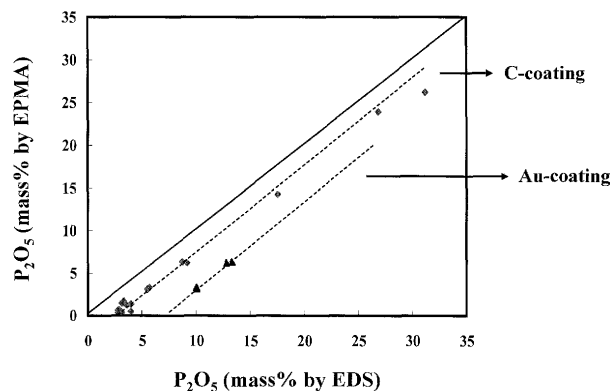


Fig. A1. Comparison of the P_2O_5 concentration measured by EPMA and EDS.

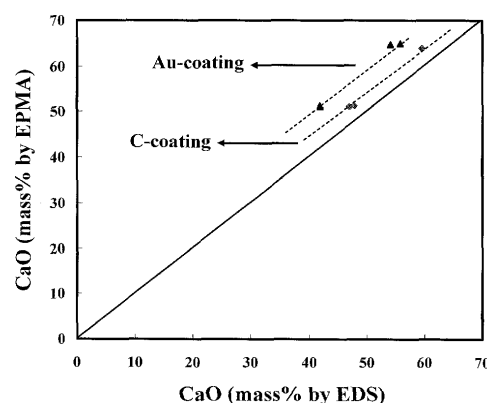


Fig. A2. Comparison of the CaO concentration measured by EPMA and EDS.

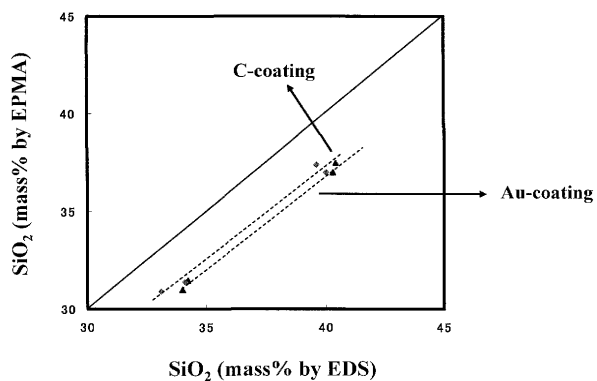


Fig. A3. Comparison of the SiO₂ concentration measured by EPMA and EDS.

着のリン分析結果は常に高い値になる (Fig. A1)。一方、EDSによるCaOの濃度はFig. A2に示されるように低い値である。また、SiO₂の濃度は、Fig. A3に示されるようにいくぶん高い値である。しかしながら、直線性は、双方において良く、またその勾配もほぼ同じとっていい。本研究では、EDSのデータを直線回帰し、EPMAによって補正して用いた。