

固体CaO-溶融スラグ界面におけるP₂O₅含有相の 微視的生成機構

齊藤 礼太*・松浦 宏行*²・中瀬 憲治*²・楊 肖*²・月橋 文孝*²

Microscopic Formation Mechanisms of P₂O₅-containing Phase at the Interface between Solid CaO and Molten Slag

Reita SAITO, Hiroyuki MATSUURA, Kenji NAKASE, Xiao YANG and Fumitaka TSUKIHASHI

Synopsis : It is quite important to reveal the microscopic reaction mechanisms and the role of the solid and liquid phases in the solid CaO coexisting flux in the hot metal dephosphorization process. In the present study, solid CaO piece and FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅ slag with various FeO_x and P₂O₅ contents, and CaO/SiO₂ ratios of the slag were reacted at 1573 and 1673K. The interface between solid CaO and molten slag was observed and analyzed by SEM/EDS. Microscopic reaction mechanisms between solid CaO and molten slag was discussed with changing reaction times, slag compositions and temperatures. The CaO-FeO_x phase adjacent to solid CaO, and the CaO-SiO₂ or CaO-SiO₂-P₂O₅ solid phase coexisting with the FeO_x-CaO-SiO₂ liquid slag next to the CaO-FeO_x phase were observed for all slag compositions, temperatures and reaction times. Phosphorus was condensed as 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ phase more easily in the case of higher CaO/SiO₂ ratio and higher FeO_x content in slag. There was a linear relationship between P₂O₅ content in 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ phase and the distance from CaO-FeO_x phase to 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ phase. The P₂O₅ content increased from CaO-FeO_x boundary toward bulk slag, and P₂O₅ content in the condensed phase near the CaO-FeO_x phase increased with increasing reaction time. This P₂O₅ concentration gradient tended to diminish. These results suggest that the condensation of phosphorus as 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ phase was controlled by P₂O₅ diffusion from bulk slag to reaction interface, not by absorption of P₂O₅ into 2CaO·SiO₂ particle.

Key words : multi phase flux; hot metal dephosphorization; CaO; interface; microscopic reaction mechanism.

1. 緒言

近年、鋼の使用条件が厳しくなり、含有りん濃度の一層の低減が望まれている。日本では、りんは主に溶銑脱りんプロセスで酸化精錬により除去されており、脱りん用フラックスは工業的に安価で、安定供給可能な塩基性酸化物であるCaOが主成分である。脱りんスラグの基本組成はFeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅系であるが、溶銑予備処理は1573K付近の比較的低い温度で行われるために、CaOの溶解度は小さく、実際のスラグは均一な液相ではなく、固体CaOと液相スラグが共存するようなマルチフェーズフラックスとなっている操業が行われている。固体CaOが残存した状態で脱りん反応に有効に寄与しなければ、CaOの脱りん効率が低下するため、現状では多量のCaOを用いており、スラグ発生量の増加の原因となっている。従来は未溶解CaOを減らすために溶剤としてCaF₂が使用されていたが、近年では環境への配慮からCaF₂の使用は厳しく制限されている。

固体CaOと液相スラグの反応についての既往の研究¹⁻⁴⁾では、固体CaO-スラグ界面においてCaO側から順に、層

状のCaO-FeO_x相および2CaO·SiO₂相が生成することが報告されている。また、溶銑温度において2CaO·SiO₂と3CaO·P₂O₅は広い固溶領域があり、さらにシリコカーノタイト(5CaO·SiO₂·P₂O₅)やナーゲルシュミットタイト(7CaO·2SiO₂·P₂O₅)などの化合物が存在し、りんが濃化した相となっている⁵⁾。したがって、スラグ中のP₂O₅を2CaO·SiO₂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が可能となる。

溶融スラグと共存する固相CaOを有効に利用するためには、固体CaOとスラグの微視的な反応機構を理解することがきわめて重要である。これまでに、固体CaOとスラグの反応生成相の形成機構が検討⁶⁻⁹⁾されてきたが、反応へのスラグ組成や温度の影響などに関する理解は不十分である。

また、P₂O₅の2CaO·SiO₂固相への移行は速い¹⁰⁻¹³⁾ということが報告されているが、その速度は定量的に測定されておらず、2CaO·SiO₂固相へのP₂O₅の濃縮挙動についても2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅固溶体として晶出するか、スラグ中に晶出した2CaO·SiO₂中にP₂O₅が拡散して固溶体を形成するか、その機構は十分には明らかになっていない。

平成20年6月26日受付 平成20年8月20日受理 (Received on June 26, 2008; Accepted on Aug. 20, 2008)

* 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 (現:住友金属工業(株)) (Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo, now Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1850 Minato Wakayama 640-8555)

*2 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)

Table 1. Slag compositions.

Slag types	CaO/SiO ₂ (mole ratio)	FeO	CaO SiO ₂			P ₂ O ₅
			(mass%)			
A1	1.0	25.0	31.4	33.6	10.0	
A2	1.0	30.0	29.0	31.0	10.0	
A3	1.0	35.0	26.6	28.4	10.0	
A4	1.0	40.0	24.1	25.9	10.0	
B	1.2	25.0	34.3	30.7	10.0	
C	1.3	25.0	35.6	29.4	10.0	
D	1.5	25.0	37.9	27.1	10.0	
P	1.0	25.0	36.2	38.8	0.0	
Q	1.0	24.8	35.8	38.4	1.0	
R	1.0	24.3	35.1	37.6	3.0	
S	1.0	23.8	34.3	36.9	5.0	
T	1.0	23.0	33.3	35.7	8.0	
U	1.0	22.5	32.6	34.9	10.0	

Table 2. Experimental conditions.

Exp. No.	Slag	Cooling method	Temp. (K)	Reaction time (s)							
				2	5	10	20	30	35	40	100
1	A1	Quenched by Ar flushing	1573			○	○	○			○
2	B			○		○	○	○			
3	C			○	○	○					
4	D			○		○	○	○		○	
5	A2					○	○	○			○
6	A3					○	○	○			○
7	A4					○	○				
8	A1	Quenched by liquid nitrogen	1673	○	○	○	○	○			
9	B			○	○						
10	C			○	○	○					
11	D			○	○	○	○	○			
12	A2			○	○	○	○	○			
13	A3			○	○	○	○	○			
14	A4			○	○	○	○	○			
15	P	Quenched by liquid nitrogen	1573	○		○		○			○
16	Q			○		○		○			○
17	R			○		○		○			○
18	S			○		○		○			○
19	T			○		○		○			○
20	U			○		○		○			○

*Open circles represent conducted experiments.

本研究では、様々な組成のFeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅系スラグと固体CaOを1573, 1673Kで反応させ、反応界面をSEM観察、反応相をEDS分析により定量した。観察結果から、P₂O₅濃縮相の生成挙動を調べ、その生成機構の検討を行った。

2. 実験方法

本研究ではFeO_x濃度、mol%CaO/mol%SiO₂比及びP₂O₅濃度を変化させたFeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅系スラグと固体CaOを固体鉄共存下、1573K及び1673Kで反応させ、反応相をSEM/EDSで分析した。スラグ組成をTable 1、実験条

件をTable 2に示す。スラグ試料A1~A4はmol%CaO/mol%SiO₂=1.0、P₂O₅=10 mass%として、FeO_x濃度を25.0~40.0 mass%と変化させた。スラグ試料B~DではFeO_x=25.0 mass%、P₂O₅=10.0 mass%として、mol%CaO/mol%SiO₂比を1.2~1.5と変化させた。スラグ試料P~UではFeO_x=25.0 mass%、mol%CaO/mol%SiO₂=1.0としたFeO_x-CaO-SiO₂系スラグに、P₂O₅を0~10 mass%加えてスラグ組成を変化させた。

Fig. 1に浸漬実験時の炉内のつぼ断面の概略図を示す。所定のスラグ組成に秤量したスラグ試料約7gをアルミナるつぼ(外径:38mm, 内径:34mm, 高さ:45mm)に入れ、所定温度に昇温した反応管内に挿入した。スラグが

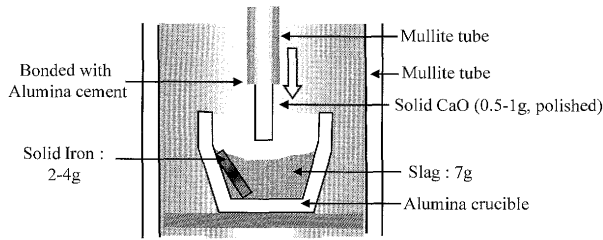


Fig. 1. Cross section of experimental apparatus for solid CaO dipping experiments.

溶解し始めたのを確認した後、高純度 Ar ガスを反応管下部から $700 \text{ cm}^3/\text{min}$ で流しながら 3600 s 間保持した。スラグ試料は試薬特級の CaCO_3 をムライト製のつぼで大気雰囲気下、1173K で 24 h 焼成して作製した CaO、試薬特級の Fe_3O_4 および Fe 粉末を等モル比で混合したのちに鉄のつぼに入れて、1473K で CO-CO_2 雰囲気 ($\text{CO}/\text{CO}_2=1/1$) で 24 h 焼成したのちに Ar 気流下で急冷して作製した FeO_x 、試薬特級の SiO_2 および $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ より作製した。

スラグ溶解後、固体 CaO (密度 $3.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 約 $12 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) をムライト管 (内径 4 mm, 外径 6 mm, 長さ 1000 mm) の先端部にアルミナセメントを用いて接着し、つぼ近傍まで挿入した。120 s 間保持し、熱平衡到達後スラグ内に CaO のみを浸漬した。所定時間反応後、スラグの付着した CaO 試料をすばやく炉外に引き出し、大量の Ar ガスを吹付けて、もしくは液体窒素内に浸漬して急冷した。反応の初期段階を観察するために、反応時間を 2~40 s とした。

スラグが付着した CaO 試料をポリエステル樹脂に埋め込み、CaO-スラグ反応界面を SiC 耐水研磨紙で研磨した。試料表面に 13 nm の Au 膜を蒸着して SEM/EDS 分析試料とした。

3. 実験結果および考察

3.1 反応界面

Fig. 2 に、一例として Exp. No. 10 における実験後の固体 CaO-スラグ (FeO_x : 25 mass%, $\text{mol}\% \text{CaO}/\text{mol}\% \text{SiO}_2=1.3$, P_2O_5 : 10 mass%) の反応界面の SEM 像を浸漬時間ごとに示す。固体 CaO 側から層状の CaO- FeO_x 相、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固相とその周囲に存在する高 FeO_x 濃度の液相との共存相、バルクスラグ相の順に生成相が確認された。実験を行ったすべてのスラグ組成、反応時間および反応温度で同様の生成相が観察された。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り、その分析結果を Table 3, 4, 5 にそれぞれ示す。EDS による元素分析値からスラグ組成を求める際には、Fe, Ca, Si, P, Al のスラグ中での存在形態をそれぞれ FeO, CaO, SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 と仮定した。EDS 分析時のスポット径は約 $2 \mu\text{m}$ である。

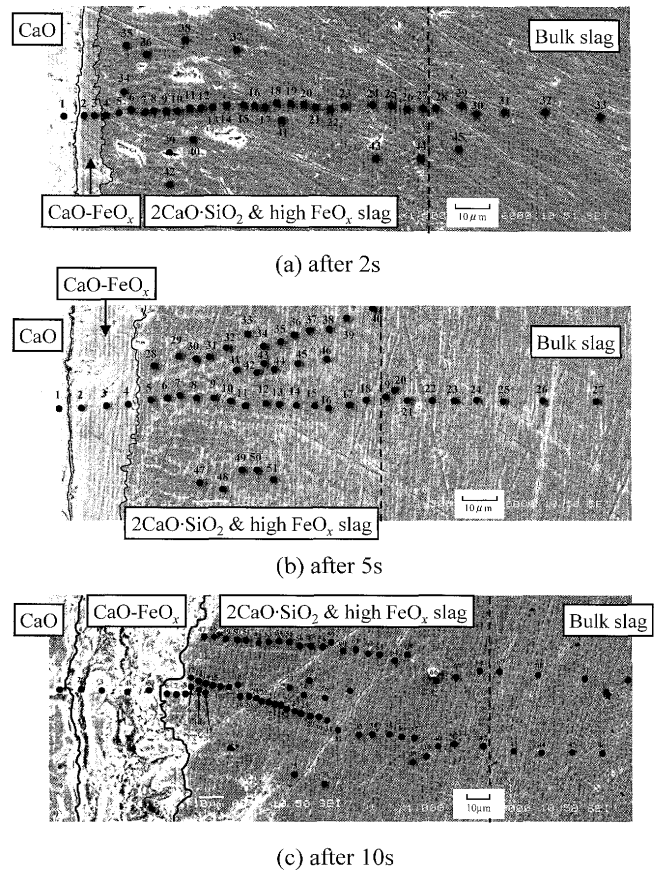


Fig. 2. SEM image of the interface between solid CaO and slag-C reacted at 1673K.

反応時間が短い場合、CaO- FeO_x 相と $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -高 FeO_x 濃度液相スラグ共存相との境界付近では直径 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の粒状 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が観察され、反応時間が長くなるにしたがって粒状 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ はバルクスラグ側に向かって連なり、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -高 FeO_x 濃度液相スラグ共存相の厚さが増した。

CaO- FeO_x 相は、反応時間、温度、及びスラグ組成によらず、おおよそモル比で $\text{CaO}:\text{FeO}_x=1:1$ の組成であった。CaO- FeO_x 系状態図¹⁴⁾によれば、観察された CaO- FeO_x 相は 1573K において 11 mass% の FeO_x が固溶した CaO- FeO_x 固溶体と 28mass%CaO-72mass% FeO_x の液相が平衡する固液共存状態、1673K においては約 10 mass% の FeO_x を固溶する CaO- FeO_x 固溶体と 30mass%CaO-70mass% FeO_x の液相が平衡する固液共存状態であると考えられる。しかし、Fig. 2 に示した SEM 像から CaO- FeO_x 相の固液共存状態は確認できず、均一相のように見える。mol%Ca/mol%Fe=1 において $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物があるが、 $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ は 1318K 以下で安定に存在するため、本実験条件では生成しない。現時点で CaO- FeO_x 相が均一相であるか固液共存相であるかは不明である。また、CaO- FeO_x 相の SiO_2 濃度は一部の測定点を除いて 5 mass% 以下であった。Table 5 の Position 3 および 4 で観測された高濃度 SiO_2 は、他成分の濃度から CaO- FeO_x 相と $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -高 FeO_x 濃度液相スラグ共存相との界

Table 3. Results of EDS analysis for the interface between solid CaO and slag C after 2 s at 1673K (mass%). Positions are shown in Fig. 2(a).

Position	FeO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
1	0.1	99.9	0.0	0.0	0.0
2	38.0	49.4	3.7	0.0	8.9
3	40.1	48.1	3.2	0.0	8.6
4	9.7	60.4	22.1	4.9	2.9
5	6.2	60.2	25.3	5.2	3.1
6	2.3	62.3	27.5	4.6	3.3
7	26.9	50.5	11.6	2.2	8.8
8	7.2	61.1	23.5	6.6	1.6
9	3.2	63.3	24.8	7.3	1.4
10	12.5	55.4	21.6	6.5	4.0
11	1.4	62.9	27.5	7.8	0.4
12	5.2	61.0	25.8	5.8	2.2
13	2.1	60.4	27.2	6.0	4.3
14	8.3	49.9	22.0	1.2	18.6
15	7.9	52.4	21.7	0.0	18.0
16	21.5	40.9	21.1	0.0	16.5
17	3.0	58.4	25.5	10.6	2.5
18	4.6	59.1	25.5	8.3	2.5
19	19.0	46.0	24.3	0.9	9.8
20	6.2	55.3	24.5	10.7	3.3
21	5.3	58.7	22.9	11.3	1.8
22	7.4	54.2	24.5	10.4	3.5
23	10.9	49.9	25.1	9.9	4.2
24	35.0	31.7	23.4	5.4	4.5
25	10.3	47.3	24.7	8.8	8.9
26	10.5	47.5	23.5	12.4	6.1
27	7.7	50.4	22.3	14.1	5.5
28	23.4	34.8	30.3	0.0	11.5
29	22.7	32.1	31.6	2.2	11.4
30	22.7	32.4	30.3	3.4	11.2
31	20.7	35.3	27.6	6.2	10.2
32	21.6	37.3	26.7	5.7	8.7
33	22.0	34.1	27.5	6.5	9.9
34	15.1	59.4	18.3	2.9	4.3
35	30.7	48.9	11.4	0.0	9.0
36	1.2	63.2	27.5	7.2	0.9
37	1.5	62.3	25.7	10.3	0.2
38	2.1	62.3	26.3	8.7	0.6
39	35.3	44.8	8.4	0.0	11.5
40	1.9	60.2	23.9	13.7	0.3
41	6.9	56.0	22.7	10.1	4.3
42	1.4	62.8	27.5	7.6	0.7
43	6.8	52.0	22.8	13.1	5.3
44	10.3	46.8	24.1	12.1	6.7
45	23.0	32.4	31.8	1.8	11.0

Table 4. Results of EDS analysis for the interface between solid CaO and slag C after 5 s at 1673K (mass%). Positions are shown in Fig. 2(b).

Position	FeO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
1	2.2	97.7	0.1	0.0	0.0
2	40.9	45.5	3.9	0.0	9.7
3	39.1	46.2	5.4	0.0	9.3
4	39.6	46.7	5.1	0.0	8.6
5	6.3	57.8	26.6	6.8	2.5
6	1.5	61.2	30.1	5.3	1.9
7	33.4	38.3	13.3	0.0	15.0
8	14.8	52.8	18.8	6.8	6.8
9	1.9	57.8	26.9	11.5	1.9
10	1.2	60.0	25.1	13.7	0.0
11	2.6	60.3	22.9	13.9	0.3
12	3.3	62.2	23.3	9.7	1.5
13	5.8	57.1	23.7	7.8	5.6
14	27.4	35.4	15.6	0.8	20.8
15	17.6	41.7	23.6	1.8	15.3
16	5.5	56.5	23.9	11.0	3.1
17	5.1	53.6	24.8	14.2	2.3
18	9.3	49.7	24.6	10.0	6.4
19	22.8	31.8	28.6	0.0	16.8
20	16.2	43.2	22.7	6.8	11.1
21	21.9	34.4	25.2	1.3	17.2
22	21.5	35.6	26.5	2.6	13.8
23	15.2	40.9	23.9	7.6	12.4
24	19.6	35.3	25.3	7.5	12.3
25	20.7	37.2	24.2	5.1	12.8
26	18.8	36.0	25.8	4.9	14.5
27	16.9	37.6	27.5	5.7	12.3
28	2.1	63.0	27.5	7.0	0.4
29	0.4	62.6	26.0	10.5	0.5
30	5.8	59.6	23.7	6.7	4.2
31	1.3	61.5	26.2	9.8	1.2
32	5.6	56.3	23.2	11.0	3.9
33	14.0	51.6	19.0	2.4	13.0
34	7.7	53.4	28.0	5.7	5.2
35	3.4	58.3	24.1	13.4	0.8
36	6.4	59.8	23.6	7.9	2.3
37	5.9	56.5	27.2	8.2	2.2
38	2.8	57.7	21.4	17.3	0.8
39	12.5	46.6	22.8	7.3	10.8
40	8.4	52.9	23.8	8.6	6.3
41	15.1	50.9	19.8	3.2	11.0
42	2.2	62.6	11.2	23.5	0.5
43	31.0	32.0	13.0	0.0	24.0
44	1.2	60.4	26.3	12.1	0.0
45	4.0	59.9	24.1	10.7	1.3
46	11.1	51.4	24.8	5.1	7.6
47	0.8	60.1	27.5	10.4	1.2
48	11.7	53.9	24.4	2.1	7.9
49	9.8	53.8	23.8	6.4	6.2
50	1.0	62.5	25.2	10.1	1.2
51	4.3	60.8	24.1	7.9	2.9

面に乱れが生じてCaO-FeO_x相に物理的に取り込まれた液相スラグや2CaO·SiO₂相によると推測される。

一方、スラグ中のP₂O₅は2CaO·SiO₂-高FeO_x濃度液相スラグ共存相の中に2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅固溶体や7CaO·2SiO₂·P₂O₅のナーゲルシュミットタイト、5CaO·SiO₂·P₂O₅のシリコカーノタイトとして存在していた。

3・2 CaO-FeO_x相

Table 1に示すA1, B, C, Dの各スラグとCaOを1573K及び1673Kで反応させたときのCaO-FeO_x相の層の厚さと反応時間の平方根の関係をFig. 3に示す。ここで、相の厚さは各試料のSEM像より測定したCaO-FeO_x相の10~30箇所の厚さの平均値である。図中にはHamanoら¹⁵⁾が、CO-CO₂混合ガスを用いて低酸素分圧下で行った実験結果も併記した。本実験に用いたCaOは表面を研磨して使用しているが、完全に平滑な表面を得ることが難しいためにCaO-FeO_x相の厚さは測定位置によってばらついており、また反応時間が比較的短いために誤差が大きくなるため、

一部の条件では相の厚さと反応時間の平方根の関係は直線関係からのばらつきが大きい、全体的には相の厚さは反応時間の平方根におおよそ比例していることから、CaO-FeO_x相の生成は拡散によって律速されている。1573Kにおいて、スラグ中CaO/SiO₂比の増加に伴って相の厚さの増加速度が大きくなった。液相中に2CaO·SiO₂相が形成され、その結果生じた高濃度FeO_x相からの固体CaO側へのFe²⁺の拡散によってCaO-FeO_x相は形成される⁸⁾。CaOの溶解により、スラグ組成が2CaO·SiO₂飽和液相線に達し、2CaO·SiO₂が形成される。CaO/SiO₂比が高いスラグでは2CaO·SiO₂飽和液相線に達した際のFeO濃度がより高いため、この様な結果になったと考えられる。CaO-FeO_x相の生成は2CaO·SiO₂-高FeO_x濃度液相スラグ共存相からのFe²⁺の拡散による流入に律速されている。

Table 5. Results of EDS analysis for the interface between solid CaO and slag C after 10 s at 1673K (mass%). Positions are shown in Fig. 2(c).

Position	FeO	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
1	0.0	99.5	0.0	0.0	0.5
2	44.7	53.8	0.8	0.0	0.7
3	27.5	47.8	17.5	1.7	5.5
4	6.4	61.2	26.0	4.8	1.6
5	35.4	53.4	5.7	1.7	3.8
6	46.5	23.8	12.2	1.4	16.1
7	4.7	64.5	25.5	4.9	0.4
8	52.9	19.2	6.4	0.0	21.5
9	47.2	22.8	8.2	0.0	21.8
10	23.2	42.8	12.0	0.0	22.0
11	43.2	30.1	9.2	0.0	17.5
12	2.2	65.3	24.5	7.7	0.3
13	1.3	62.9	26.1	9.6	0.1
14	0.5	61.3	28.3	9.0	0.9
15	3.2	60.6	26.3	8.5	1.4
16	2.2	61.6	26.9	7.9	1.4
17	43.2	28.8	10.6	0.0	17.4
18	30.6	36.4	14.9	2.3	15.8
19	1.6	60.3	22.6	13.8	1.7
20	0.8	62.6	27.6	7.7	1.3
21	3.8	62.6	23.2	8.9	1.5
22	2.5	61.5	25.3	9.8	0.9
23	2.5	60.8	25.4	10.4	0.9
24	1.4	64.7	23.1	10.6	0.2
25	2.3	62.9	25.8	8.4	0.6
26	2.8	59.1	22.8	14.1	1.2
27	1.8	61.5	24.3	12.4	0.0
28	2.7	60.2	24.2	12.6	0.3
29	3.3	57.4	26.3	12.9	0.1
30	3.0	61.9	28.3	6.4	0.4
31	32.0	28.3	16.8	0.0	22.9
32	6.3	57.8	27.9	5.8	2.2
33	16.7	47.0	22.2	6.4	7.7
34	31.4	31.7	18.7	0.0	18.2
35	5.0	56.3	24.4	13.8	0.5
36	28.3	32.2	24.0	0.0	15.5
37	32.9	29.4	23.2	0.0	14.5
38	2.4	57.1	16.2	23.9	0.4
39	4.4	57.9	19.8	16.1	1.8
40	31.8	28.9	23.6	0.0	15.7
41	9.0	51.9	17.3	19.0	2.8
42	9.5	50.4	18.7	16.6	4.8
43	27.4	29.6	26.7	0.0	16.3
44	9.8	50.3	18.6	16.4	4.9
45	32.7	26.0	26.0	0.0	15.3
46	24.6	34.2	23.3	7.0	10.9
47	2.3	62.6	27.4	7.7	0.0
48	2.0	63.7	23.1	10.2	1.0
49	1.5	62.3	21.0	14.7	0.5
50	0.6	62.1	24.0	13.3	0.0
51	0.4	60.7	26.2	12.7	0.0
52	1.6	61.1	22.3	14.9	0.1
53	1.7	60.8	25.4	12.1	0.0
54	2.1	60.6	23.9	13.2	0.2
55	3.4	60.3	24.6	10.7	1.0
56	2.4	60.0	27.4	9.6	0.6
57	1.6	60.5	21.3	16.4	0.2
58	1.9	62.5	21.4	13.7	0.5
59	22.0	43.5	22.5	0.0	12.0
60	2.7	59.4	22.3	15.4	0.2
61	8.8	56.1	23.3	8.9	2.9
62	15.5	48.8	21.3	8.1	6.3
63	8.6	54.1	24.4	10.6	2.3
64	5.1	59.5	19.1	14.7	1.6
65	6.3	56.5	18.1	16.5	2.6
66	8.5	51.7	21.4	13.3	5.1
67	8.1	56.4	18.6	13.5	3.4
68	31.9	28.2	25.3	0.0	14.6
69	31.3	28.9	25.5	0.0	14.3
70	30.1	31.5	24.2	2.0	12.2
71	29.4	30.0	25.8	1.3	13.5
72	23.5	35.5	25.3	3.9	11.8
73	3.9	57.6	23.6	14.5	0.4
74	27.4	38.5	19.2	0.0	14.9
75	1.9	60.9	24.6	12.3	0.3
76	32.0	31.9	16.6	0.0	19.5
77	32.5	31.0	20.1	0.0	16.4
78	9.6	54.2	24.7	6.0	5.5
79	3.3	59.8	26.2	10.2	0.5

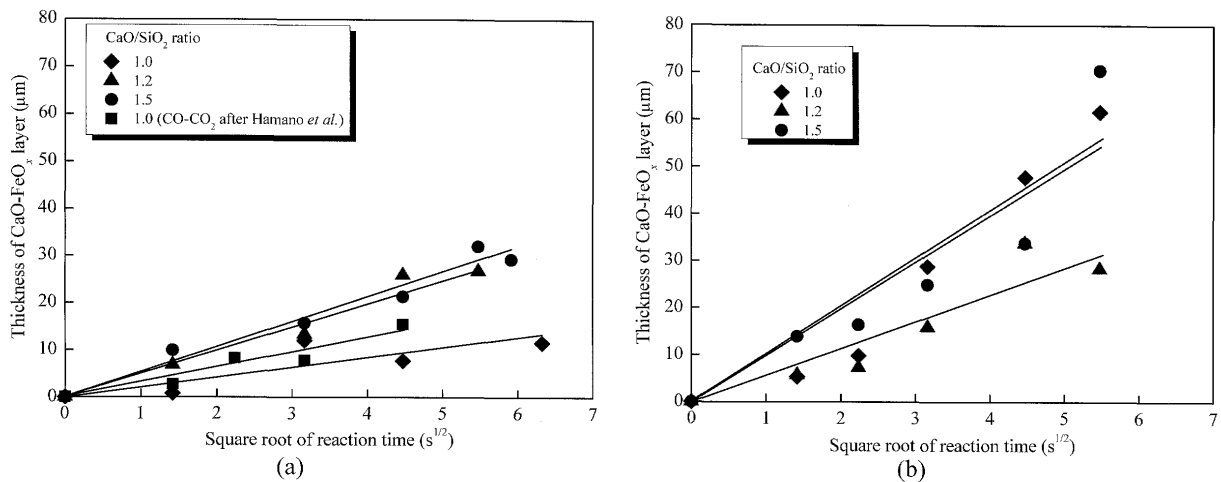


Fig. 3. Relationship between thickness of CaO-FeO_x layer and time after the reaction of CaO with various mol%CaO/mol%SiO₂ ratio slag at (a) 1573K and (b) 1673K.

Hamanoら¹⁵⁾によって測定されたスラグへのCaOの溶解は、スラグ中CaO/SiO₂比が小さいほどその駆動力が大きいため、溶解速度は大きいとしている。今回の実験では、反応時間が2~30sであり、反応の初期段階での反応相の生成挙動を観察しており、CaOの溶解速度の影響よりもFe²⁺拡散速度の影響の方が大きいと考えられる。

3・3 スラグ中FeO_x濃度及びCaO/SiO₂比の影響

Fig. 4, Fig. 5に、スラグ中初期FeO_x濃度25.0~40.0mass%

のスラグと固体CaOを1573K及び1673Kで反応させたときの生成したCaO-SiO₂-P₂O₅相のEDS分析結果を、Al₂O₃及びFeO_xを除いた成分濃度を100mass%としてCaO-SiO₂-P₂O₅状態図上に、スラグ中FeO_x濃度ごとに示した。

スラグ中FeO_x濃度が高いほどP₂O₅がより高濃度になっており、P₂O₅の固相への移動速度は大きい。平衡実験より、2CaO·SiO₂中P₂O₅濃度とスラグ中P₂O₅濃度の比は、2CaO·SiO₂飽和線上のFeO_x濃度の上昇に伴って増大し、

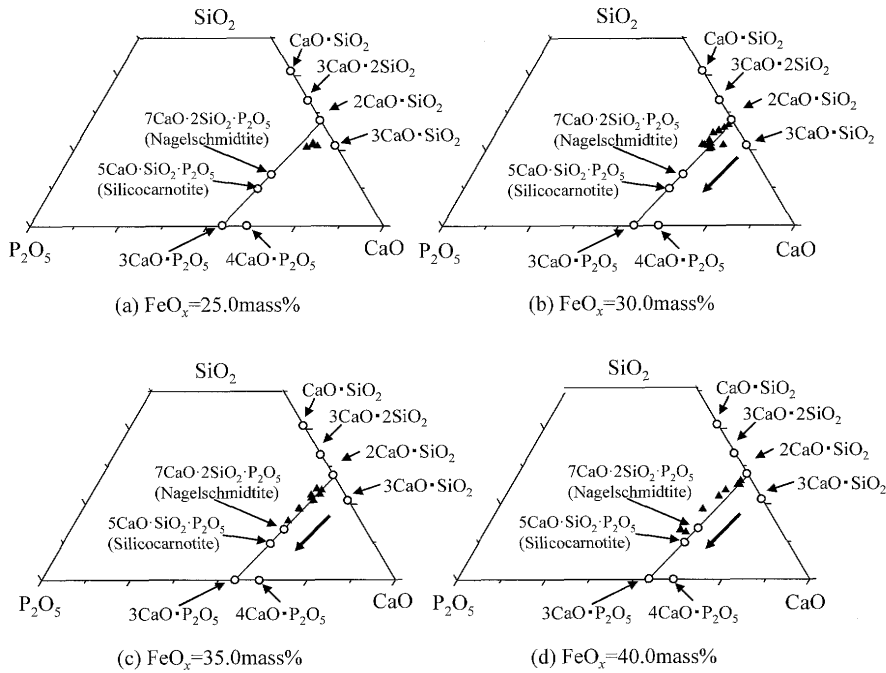


Fig. 4. Composition of 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ phase after reaction between solid CaO and A1-A4 slags at 1573K for 10 s.

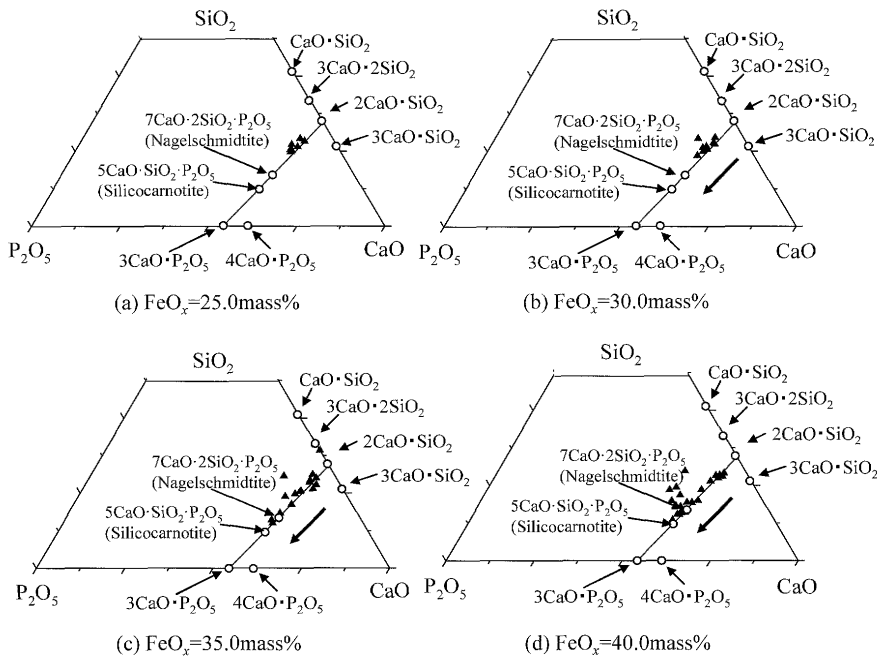


Fig. 5. Composition of 2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅ phase after reaction between solid CaO and A1-A4 slags at 1673K for 10 s.

2CaO·SiO₂飽和液相線のノーズ部で最大になることが報告されている¹⁶⁾。本研究においても2CaO·SiO₂中P₂O₅濃度がFeO_x濃度の上昇に伴って増えており、2CaO·SiO₂とスラグは局所的な平衡にあると考えられる。

2CaO·SiO₂が生成すると、2CaO·SiO₂相と共存する液相スラグの組成は2CaO·SiO₂飽和液相線上を高FeO_x濃度側へ移動し、それによりスラグ中3CaO·P₂O₅の活量が増加する¹⁶⁾ため、2CaO·SiO₂中での3CaO·P₂O₅の生成が促進されると考えられる。P₂O₅は2CaO·SiO₂固相中に3CaO·P₂O₅と

して取り込まれる¹⁰⁾ので、2CaO·SiO₂-高FeO_x濃度液相スラグ共存相の液相組成がより速く高FeO_x濃度側へ移行する高FeO_x濃度のスラグが、P₂O₅が2CaO·SiO₂固相中に高濃度まで早く移動するのに有利であると考えられる。

次にFig. 6, Fig. 7に、様々なmol%CaO/mol%SiO₂比のスラグと固体CaOと反応させた際の生成相のEDS分析結果を、1573K及び1673Kについてそれぞれ示す。スラグ中CaO/SiO₂比が増加するに従い、同じ反応時間でP₂O₅がより高濃度となっている。スラグ中CaOの活量がCaO/SiO₂

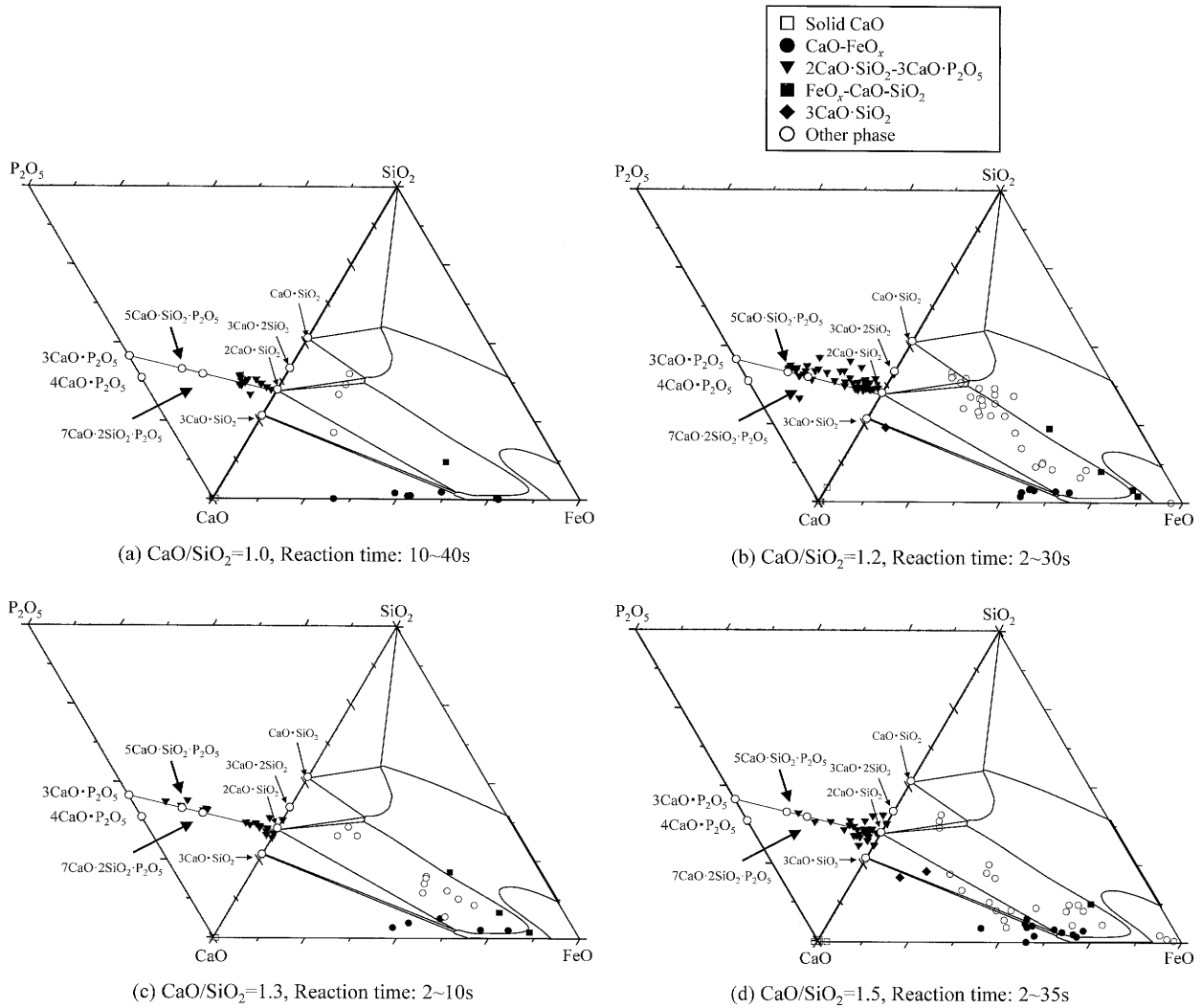


Fig. 6. Results of EDS analysis for positions in samples after the reaction at 1573K; (a) slag A1 for 10 to 40 s, (b) slag B for 2 to 30 s, (c) slag C for 2 to 10 s and (d) slag D for 2 to 35 s.

比の増加と共に増加し、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成が促進されたため、固相への P_2O_5 の移動が促進されたと考えられる。

また CaO/SiO_2 比が高いスラグほど、スラグと固体 CaO が反応したときにスラグ組成がより速く $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和液相線組成に達する。そのため生成した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子がより長時間液相中に存在し、より多くの P_2O_5 を取り込むため、高 CaO/SiO_2 比のスラグで高濃度 P_2O_5 相が観察されたと考えられる。

3.4 スラグ中初期 P_2O_5 濃度の影響

スラグ中の P_2O_5 濃度を变化させた場合でも、固体 CaO とスラグ界面において同様の反応生成相を確認した。

Exp. No. 17~20のEDS分析結果のうち、1573Kでの $\text{CaO}-\text{SiO}_2(-\text{P}_2\text{O}_5)$ 相組成をFig. 8に示す。Fig. 8には $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 擬二元系状態図⁹⁾より1573Kにおける平衡相の存在領域を示した。Exp. No. 15, 16は P_2O_5 が検出されなかったので図示していない。

スラグ中の P_2O_5 濃度が高く反応時間が長いほど、 $2\text{CaO}\cdot$

$\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 中の $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が高濃度になっていた。また、生成相が固溶体領域に一樣に分布していることから、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2(-\text{P}_2\text{O}_5)$ 相は冷却の過程で生じるのではなく、2s以下の反応時間で生成すると考えられる。

3.5 高濃度 P_2O_5 相生成機構

Fig. 2中のEDS分析結果のうち、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体中の P_2O_5 濃度と、 $\text{CaO}-\text{FeO}_x$ 相から $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ までの距離の関係をFig. 9に示す。EDSによる分析点の選択や測定の誤差からばらつきはあるが、 P_2O_5 濃度は固体 CaO 側からバルクスラグ側に向かって増加する。また、反応時間の増加に伴って固体 CaO 側の P_2O_5 濃度が増加し、グラフの傾きが緩やかになっている。

CaO の溶解後に融体中に生成した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相と周囲の液相中 P_2O_5 との反応が早く $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体を形成する。その後バルクスラグ側から拡散してきた P_2O_5 がこれら固溶体中に取り込まれるため、 P_2O_5 の供給源であるバルクスラグ側に存在している $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中の P_2O_5 濃

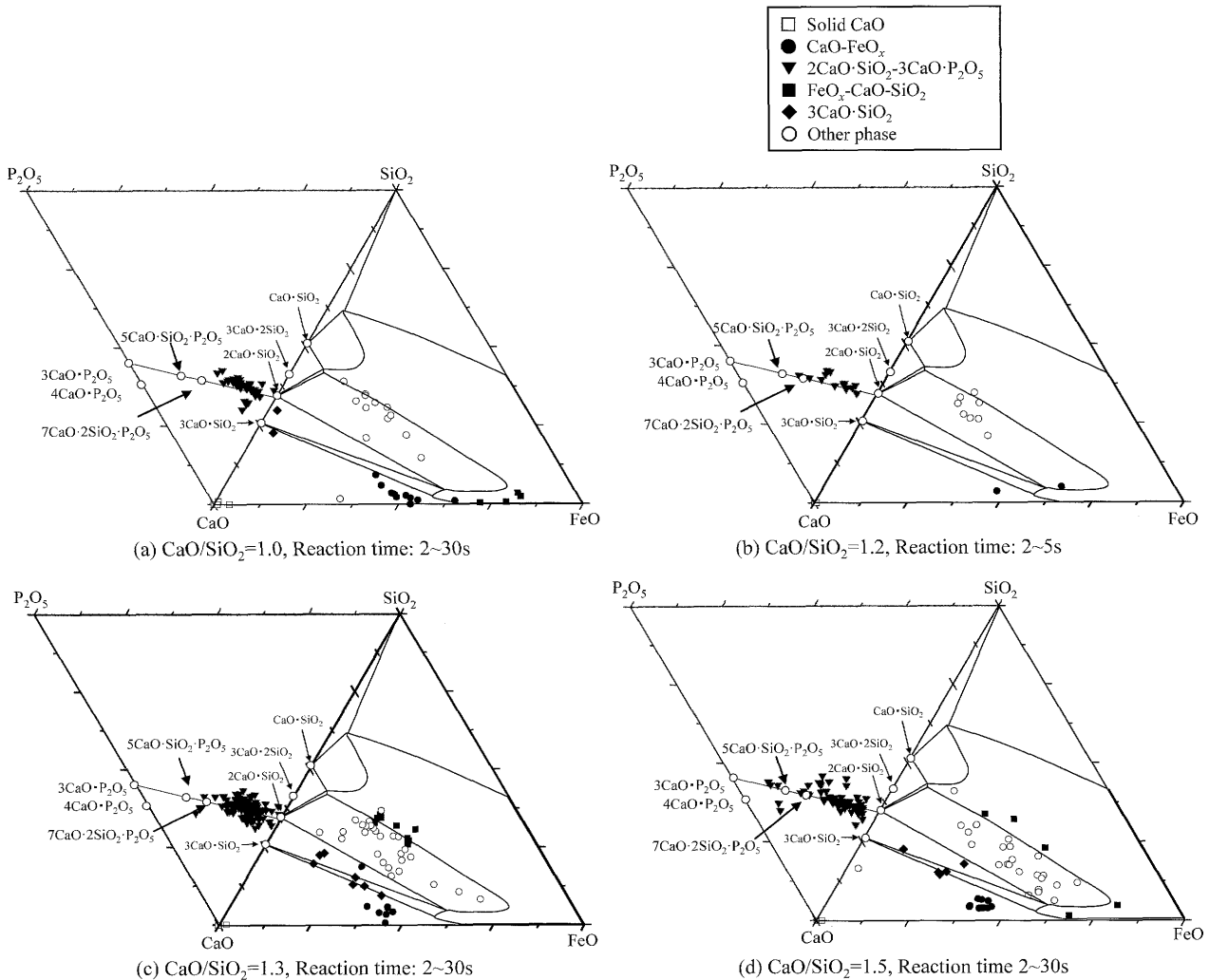


Fig. 7. Results of EDS analysis for positions in samples after the reaction at 1673K; (a) slag A1 for 2 to 30 s, (b) slag B for 2 to 5 s, (c) slag C for 2 to 30 s, and (d) slag D for 2 to 30 s.

度が固体CaO側の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中の P_2O_5 濃度よりも高くなる。この現象により P_2O_5 の濃度勾配が生じると考えられる。

P_2O_5 の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ への移行速度は速い¹⁰⁻¹³⁾ので、 P_2O_5 の固相への濃縮機構は、バルクスラグ側からの P_2O_5 の拡散が律速しており、 P_2O_5 の供給が積極的にりんを固相に濃縮する上で重要であると考えられる。

3・6 反応機構

Inoueら¹²⁾は5s以内で $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ へ P_2O_5 が取り込まれて均一な $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が生成するほど $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相の形成は非常に速いことを述べており、本研究でCaOとスラグの反応によって $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が生成するのか $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体が生成するのかを決定するのは困難である。一方で、Fig. 8で示したように $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体の P_2O_5 濃度は反応時間とともに高くなり、スラグ中に存在する $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体に P_2O_5 が取り込まれる。以上の測定結果より固体CaOとスラグ界面での P_2O_5 含有相の生成機構は以下のように

考えられる。その模式図をFig.10に示した。

1. 固体CaOがスラグに溶解し、液相中に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相もしくは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相が生成して固液共存状態となる。(Fig.10(a))
2. $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$ 相の生成によってCaOおよび SiO_2 が消費され、相対的に FeO_x 濃度が上昇する。このため生じた活量勾配により、 Fe^{2+} がCaO側及びバルクスラグ側の両方に拡散する。CaOと Fe^{2+} が反応して CaO-FeO_x 相を形成する。(Fig.10(b))
3. Ca^{2+} は、 CaO-FeO_x 相形成後も、活量勾配に従ってバルクスラグ側へ拡散する。この過程を繰り返すことで CaO-FeO_x 相は成長し、CaOの溶解が進行する。(Fig.10(c))
4. 液相中の P_2O_5 は、生成した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$ 相との反応が速く、速やかに $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体になる。(Fig.10(d))
5. バルクスラグ側からさらに P_2O_5 が拡散し反応することによって $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相の P_2O_5 濃度は高く

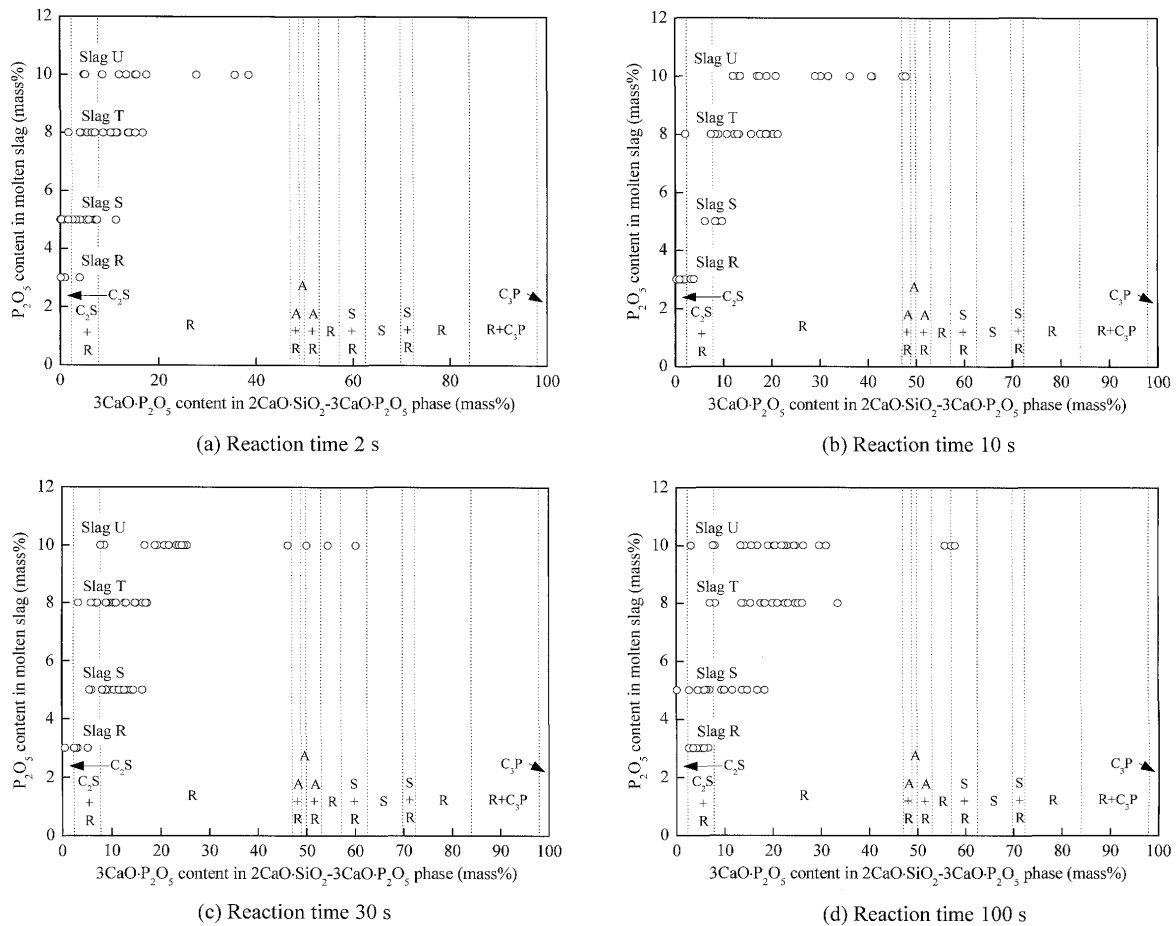


Fig. 8. $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ content in the $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ phase after reaction between solid CaO and molten $\text{FeO}_x-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ slag at 1573K on the reported phase diagram.⁵⁾ $\text{C}_2\text{S}=\alpha'-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{C}_3\text{P}=\alpha-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{A}=7\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{R}=(\alpha-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)-(\alpha-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)$ solid solution, and $\text{S}=\text{solid-solution field}$.

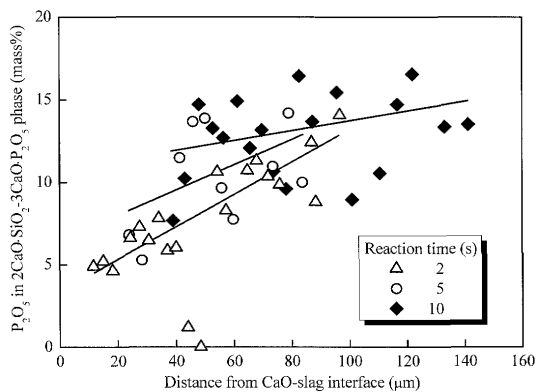


Fig. 9. Relationship between P_2O_5 content in $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ phase and the distance from CaO -slag interface to $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ phase after the reaction between solid CaO and slag-C at 1673K.

なり、固液共存相とバルクスラグ境界に P_2O_5 を高濃度を含む $7\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ のナーゲルシュミッタイトや $5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ のシリコカーノタイトが生成する。(Fig.10(e))

4. 結言

mol%CaO/mol%SiO₂比、FeO_x及びP₂O₅濃度を変化させて、固体CaOとFeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅系スラグを、1573Kおよび1673Kにおいて固体鉄共存下で反応させ、界面をSEM/EDSにより分析し、以下の知見を得た。

固体CaOとスラグの反応界面において、固体CaO側から、層状のCaO-FeO_x相、2CaO·SiO₂-高FeO_x濃度液相スラグ共存相、バルクスラグ相の順に生成相が確認された。スラグ中CaO/SiO₂比及びFeO_x濃度が高いと、P₂O₅の濃縮が早い。スラグ中P₂O₅濃度が高く、反応時間が長くなるほど、高濃度P₂O₅相が生成した。

CaO-FeO_x相の厚さは反応時間の平方根に比例しており、この相の生成はFe²⁺の拡散律速である。また、スラグ中CaO/SiO₂比の増加に伴い相の厚さの増加速度が上昇した。P₂O₅は固液共存相中の2CaO·SiO₂相中に、2CaO·SiO₂-3CaO·P₂O₅固溶体や、5CaO·SiO₂·P₂O₅（シリコカーノタイト）、7CaO·2SiO₂·P₂O₅（ナーゲルシュミッタイト）化合物として存在していた。このCaO-SiO₂-P₂O₅相中のP₂O₅濃度は、固体CaO側からバルクスラグに向かって上昇する

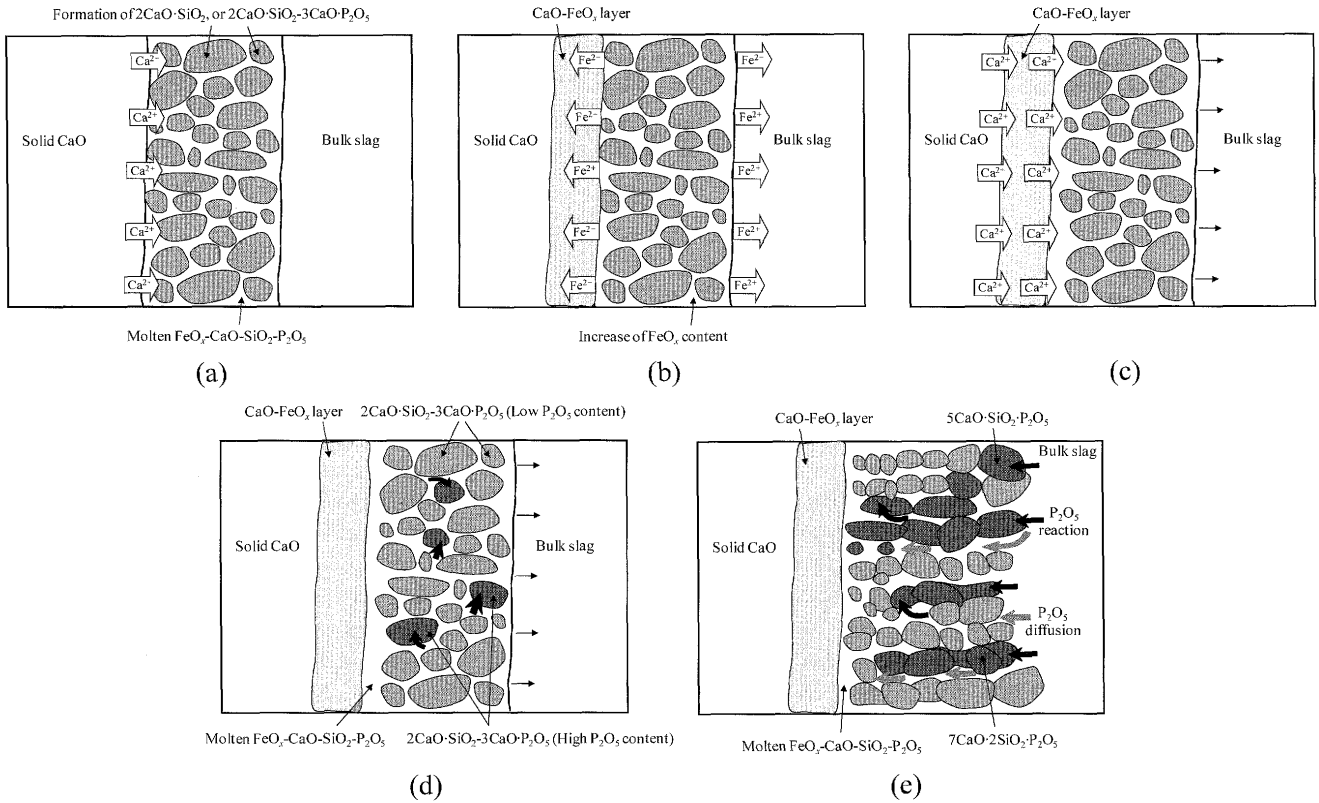


Fig. 10. Formation mechanisms of P₂O₅ containing phase at the interface between solid CaO and molten FeO_x-CaO-SiO₂-P₂O₅ slag.

が、反応時間の経過に伴って固体CaO側のP₂O₅濃度が上昇して濃度勾配が緩やかになることから、P₂O₅濃縮相の生成はバルクスラグ側からのP₂O₅の拡散が律速であると考えられる。

文 献

- 1) W.J.Schlitt and G.W.Healy: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50** (1971), 954.
- 2) H.Ono, T.Masui and H.Mori: *Tetsu-to-Hagané*, **69** (1983), 1763.
- 3) H.Kimura, T.Yanagase, F.Noguchi and Y.Ueda: *J. Jpn. Inst. Met.*, **38** (1974), 226.
- 4) F.Noguchi, Y.Ueda and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, **41** (1977), 883.
- 5) W.Fix, H.Heymann and R.Heinke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 346.
- 6) H.Sunayama, M.Kawahara, T.Kozuka, T.Mitsuo and Y.Mizukami: Proc. of 5th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts '97, Iron and Steel Society, Warrendale, PA, (1996), 613.
- 7) C.A.Natalie and J.W.Evans: *Ironmaking Steelmaking*, **6** (1979), 101.
- 8) T.Hamano, S.Fukagai and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 490.
- 9) 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.
- 10) S.Fukagai, T.Hamano and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 187.
- 11) S.Kitamura, H.Shibata and S.Saito: *CAMP-ISIJ*, **20** (2007), 834.
- 12) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 174.
- 13) R.Inoue and H.Suito: *CAMP-ISIJ*, **18** (2005), 906.
- 14) Verein Deutscher Eisenhüttenleute: *SLAG ATLAS 2nd Edition*, Verlag Stahleisen GmbH, D-Düsseldorf, (1995), 57.
- 15) T.Hamano, M.Horibe and K.Ito: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 263.
- 16) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.