

1673Kにおける固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — FeO_x — CaO — SiO_2 — P_2O_5 スラグ界面でのりんの挙動

楊 肖*・松浦 宏行*・月橋 文孝*

Formation Behavior of Phosphorous Compounds at the Interface between Solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and FeO_x — CaO — SiO_2 — P_2O_5 Slag at 1673K

Xiao YANG, Hiroyuki MATSUURA and Fumitaka TSUKIHASHI

Synopsis : The role of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ phase on the formation of P_2O_5 condensed phase should be clarified to elucidate the microscopic dephosphorization mechanisms and to improve the hot metal dephosphorization efficiency by using CaO-based FeO_x — CaO — SiO_2 — P_2O_5 multi phase flux. In the present study, solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ piece was reacted with molten FeO_x — CaO — SiO_2 — P_2O_5 slag for 1 to 60 s at 1673K, and the reaction interface between solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and molten FeO_x — CaO — SiO_2 — P_2O_5 slag was observed and analyzed by SEM and EDS.

The dissolution of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ into the molten slag and the penetration of molten slag into solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ simultaneously occurred. The $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ was formed from solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and P_2O_5 in the slag. On the other hand, during the penetration of slag, the P_2O_5 in the slag reacted with $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ to form $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ phase. The P_2O_5 content of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ — $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ phase existing in solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ region was lower than that observed at the $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ saturated liquid phase region because of the lower P_2O_5 content of penetrating slag than that of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ saturated liquid slag. The $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ saturated liquid slag region and the region where P_2O_5 condensed phase was observed at the interface expanded with time.

Key words: multi phase flux; hot metal dephosphorization; dicalcium silicate; P_2O_5 ; interface; reaction mechanism.

1. 緒言

溶銑脱りんプロセスでは、高いフォスフェイトキャパシティーを有する塩基性スラグが有効であり、通常CaOを主成分とするフラックスが用いられている。高融点のCaOは完全には溶解せず固体CaOとしてスラグ中に残存している。そのため、CaOの脱りん反応効率は低く、スラグ発生量の増加やスラグリサイクル等の諸問題を引き起こす原因となっている。従来、CaO系フラックスの溶解を促進するために CaF_2 が添加されていたが、使用後のスラグから溶出するフッ素が環境汚染を引き起こし生態系に有害であるため、環境調和型プロセス構築の観点から CaF_2 の使用は制限されている。近年はさらなる製鋼スラグ排出量の削減が求められており、そのためにスラグ中に存在する固体CaOをさらに有効に活用する必要がある。

溶融スラグへの固体CaOの溶解挙動に関してこれまでに多くの研究が報告されている。Schlittら¹⁾は FeO_x — CaO — SiO_2 スラグ中の FeO_x 濃度の増加によってCaO溶解速度が著しく大きくなることを報告している。また、溶解速度は CaF_2 、 CaCl_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 などの添加剤²⁾やCaO粒子径³⁾によって変化する。さらに、CaO粒子が溶解するときその

界面で層状に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相が形成することが明らかになっており⁴⁻⁶⁾、その $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の層に生じたクラックを通して溶融スラグがCaO表面に浸透することでCaOの溶解が進行すると考えられる。したがって、溶銑脱りんプロセスにおけるCaOの有効活用を促進するためにはCaO溶解や脱りん挙動におよぼすCaO表面の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の影響を明らかにする必要がある。

前報⁶⁾では、1573K及び1673Kで固体CaOと FeO_x — CaO — SiO_2 — P_2O_5 スラグを反応させ、その反応界面において形成された $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の一部に P_2O_5 が濃化した相が観察された。著者らは固体CaOと溶融スラグ間の反応による生成相の形成機構について熱力学的に明らかにした⁴⁾が、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相中での P_2O_5 含有相の形成機構は未だ不明な点が多く、その理解は十分でない。以前より、製鋼スラグ中で P_2O_5 は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相に濃化していることが多く報告されている^{7,8)}。伊藤ら⁹⁾および広沢ら¹⁰⁾は溶銑処理温度において $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と FeO_x — CaO — SiO_2 — P_2O_5 スラグ間のりんの平衡分配を測定した。Inoueら⁸⁾は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和スラグから $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子への P_2O_5 の物質移動は早く、均一な CaO — SiO_2 — P_2O_5 固相が5s以内に形成することを報告している。著者ら¹¹⁾の前報の研究においても、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和お

および未飽和の FeO_x - CaO - SiO_2 - P_2O_5 スラグと $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を反応させた場合に P_2O_5 が $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中に濃化して、 CaO - SiO_2 - P_2O_5 固相やシリコカーノタイト($5\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{P}_2\text{O}_5$)が生成することを明らかにした。

固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と熔融スラグ中 P_2O_5 との反応機構を明らかにすることは、マルチフェーズフラックスを活用した脱りんプロセスにおける $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の役割を定量化するために重要である。本研究では、界面における P_2O_5 の微視的挙動を明らかにするため、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を1673Kで熔融 FeO_x - CaO - SiO_2 - P_2O_5 スラグと反応させ、SEM/EDSで反応界面を観察、および界面で観察される各相の組成を分析した。観察結果より、 P_2O_5 の濃化挙動を調査して生成機構を検討した。実際の脱りんプロセスにおいて層状に形成される $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相と脱りん能力との関係および層状 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相の形成によるCaO溶解速度の減少の影響などの脱りん反応プロセスを総合的に検討するための基礎研究の一つとして本研究を行った。

2. 実験方法

本研究では1673Kにおいて FeO_x - CaO - SiO_2 - P_2O_5 系スラグと固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を固体鉄共存下で反応させ、反応界面をSEM/EDSで分析した。本研究では $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ界面での P_2O_5 挙動を調査するため、スラグ組成として $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和に近い組成を選択した。脱りんプロセスにおける P_2O_5 濃縮挙動を理解するためには、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ界面反応におよぼすスラグの塩基度や FeO 濃度の影響を明らかにする必要がある、これらの影響については今後の検討課題である。

Fig. 1に浸漬実験時のるつぼ断面および固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 試料の概略を示す。20.0mass% FeO_x -38.4% CaO -31.6% SiO_2 -10.0% P_2O_5 のスラグ組成になるように秤量・混合したスラグ試料約10gを、約3gの電解鉄とともにアルミナるつぼ(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 cm^3/min で導入して3600s間保持した。スラグ試料は試薬特級の CaCO_3 をムライト製るつぼで大気雰囲気下、1173Kで24h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るつぼに入れて、1473Kで CO - CO_2 雰囲気($\text{CO}/\text{CO}_2=1/1$)で24h焼成したのちにAr気流下で急冷して作製した Fe_7O 、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 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (直径10mm, 厚さ1mm, 0.5~1g)をムライト管(内径4mm, 外径6mm, 長さ1000mm)の先端部にアルミナセメントを用いて接着し、るつぼ近傍まで挿入した。120s間保持し、熱平衡到達後スラグ内に $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ のみを浸漬した。1~60sの反応時間

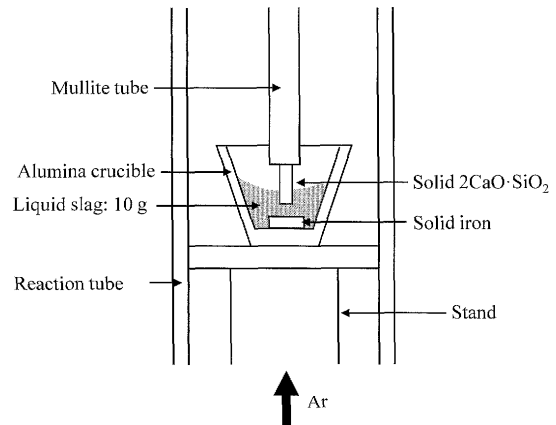


Fig. 1. Schematic drawing of experimental apparatus.

経過後、スラグの付着した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 試料をすばやく炉外に引き抜いて取り出し、液体窒素内に浸漬して急冷した。固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 試料は以下の方法により作製した。試薬特級の CaCO_3 をムライト製るつぼで大気雰囲気下、1173Kで24h焼成して作製した CaO と試薬特級の SiO_2 をモル比で2:1になるように秤量・混合した粉末を作製し、さらに試料の粉化を防ぐために約1mass%の $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ を混合した。混合した粉末試料を大気雰囲気下、白金るつぼで24h焼成し、作製した粉末試料を再度よく混合して直径10mmの金型に入れて50MPaで圧粉成型し、厚さ約1mmのペレットを作製した。ペレットを再び大気雰囲気下、白金るつぼで24h焼成し、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 試料とした。

スラグが付着した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 試料をポリエステル樹脂に埋め込み、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ反応界面をSiC耐水研磨紙で研磨した。試料表面に13nm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 固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -熔融スラグ間の反応界面

固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と熔融スラグを1673Kで1~60s間反応させた試料の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ反応界面のSEM像をFig. 2(a)~(d)に示す。各図中の点はEDSにより組成分析を行った位置であるが、全分析点を示すとSEM像を見ることが出来ないため、その一部を示している。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。後述するようにEDSで周囲に比べて高濃度の P_2O_5 が観測された場所を図中に○印で示した。

各々のSEM像では、左側に浸漬した固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 試料、右側にバルクスラグがあるが、いずれの実験においても反応界面が明瞭に観察されなかった。実験に使用した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 試料は多孔質体となっており、そのために実験中にスラグが試料内部に向かって浸透して、反応界面が不

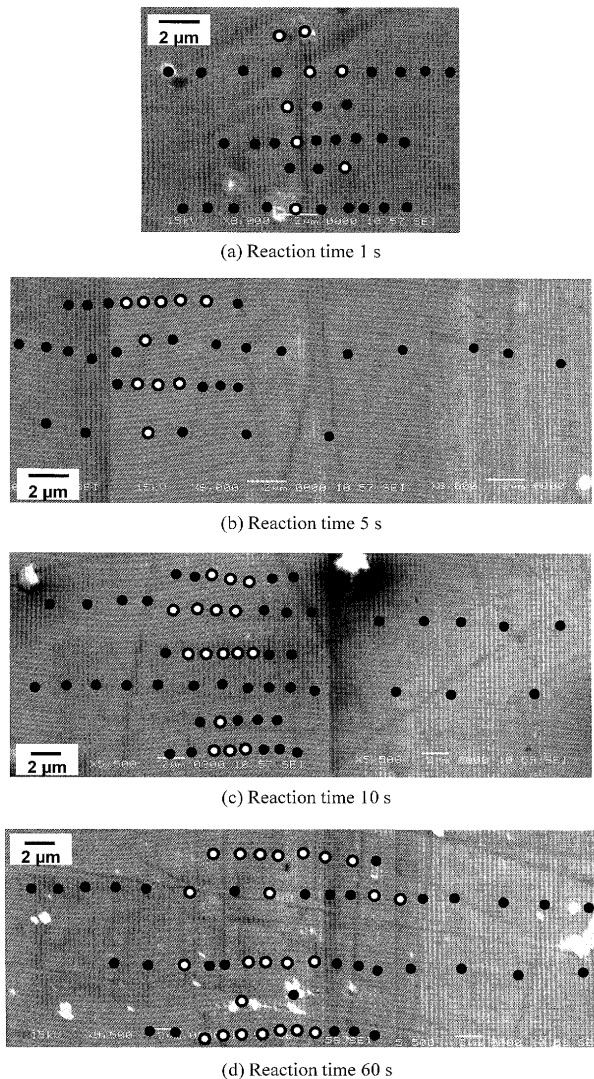


Fig. 2. Interface between solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and molten $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ slag at 1673K.

明確になったと考えられる。

3.2 反応界面の生成相

1673KでCaOと溶融スラグの反応を測定した際に、アルミナをつぼとFeをつぼを用いて比較を行った。CaO-スラグ界面に生成する相の形成や P_2O_5 濃縮におよぼすスラグ中の Al_2O_3 の影響がほとんど見られなかったことから、本研究においても $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ界面での P_2O_5 挙動におよぼすスラグ中 Al_2O_3 の影響は限定的であると考えられた。以上をふまえ、Fig. 2の各点におけるEDS分析結果をFig. 3の $\text{FeO-CaO-(SiO}_2+\text{P}_2\text{O}_5)$ 擬三元系状態図上に示した。図中の曲線はそれぞれ1673Kにおいて固体鉄と平衡する FeO-CaO-SiO_2 スラグの液相線¹²⁾を示している。反応時間の明らかな影響は見られず、分析された相はすべてバルクスラグ組成と $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を結んだ線 (Fig. 3の破線) 上にある。EDSによる分析結果のうち、CaOと SiO_2 のモル比が約2:1で、FeO濃度が5mass%より低く、Fig. 3中で $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 組成近傍の点は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 相であり、一方で、

状態図上の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和液相線近傍にある分析点は、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が飽和した液相スラグであると考えられる。観察された他の分析箇所の組成はFig. 3の状態図において固相 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と液相スラグが共存する領域にあり、液相スラグと微細 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 固相が混合した固液共存部である。これらの相が観察されたことより、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ペレットの浸漬によって、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の液相スラグへの溶解と液相スラグの固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 中への浸透が同時に生じていると考えられる。

3.3 P_2O_5 濃化挙動

固液共存領域において観察された相の一部は周囲の領域に比べて P_2O_5 をより高濃度で含んでいた。これまでに、スラグから $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 粒子へ P_2O_5 が取り込まれて、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体を形成¹³⁾することが報告されており、本研究において観察された高濃度に P_2O_5 を含んだ点は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体と $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和液相スラグとの混合相と考えられる。これらの点は他の分析点と区別するために○印でFig. 2中に示した。これらのSEM像における○印の分布より、 P_2O_5 が高濃度に含まれる相は層状に形成せず、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ とバルクスラグとの界面において不均一に他の相と共存して分布している。

高濃度に P_2O_5 を含有した相の組成を $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 三元系に規格化した組成をFig. 4に示す。観察された組成は時間経過とともに $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系の組成に近づいている。前報^{4,6)}でCaOとスラグを反応させた際に、スラグ中の P_2O_5 は初期に生成した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固相に $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ として濃縮されることを明らかにした。したがって、本研究においても同様に、初期に生成した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相は周囲にあるスラグ中の P_2O_5 を $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ としてさらに取り込み、反応初期における固液共存状態から時間経過によって $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固相が成長したと考えられる。その結果、高濃度 P_2O_5 含有相の組成は、反応初期の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系より高 SiO_2 側の組成から $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系に近づく。また、CaOとスラグを反応させた実験^{4,6)}において観察された $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相の組成は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 二元系に極めて近く、分析誤差の影響は小さいと考えられる。

3.4 反応界面での酸化物成分の分布

反応界面における $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 溶解、液相スラグの浸透および P_2O_5 濃化相の生成挙動を検討するため、EDSで分析した各点での各酸化物の反応時間ごとの組成を位置に対してFig. 5~Fig. 8に示す。各点の位置はFig. 2に示したSEM像の左端を基準として、そこからの距離である。いずれの反応時間においても、CaO濃度は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ からバルクスラグに向かって減少し、一方でFeO濃度は増加する。 SiO_2 濃度は位置によらずにほぼ一定である。さらに、CaOとFeO濃度に勾配が見られる付近では P_2O_5 濃度が高く、その

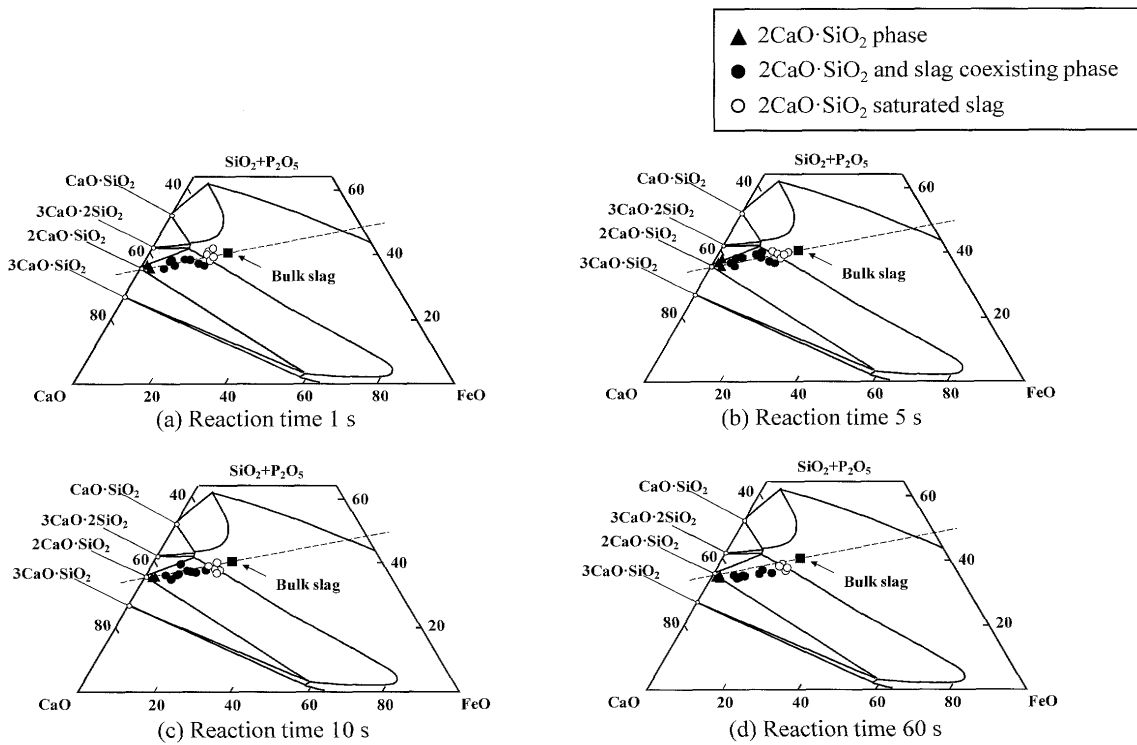


Fig. 3. Results of EDS analysis on the $\text{FeO-CaO-(SiO}_2\text{+P}_2\text{O}_5)$ pseudo ternary system at 1673K.

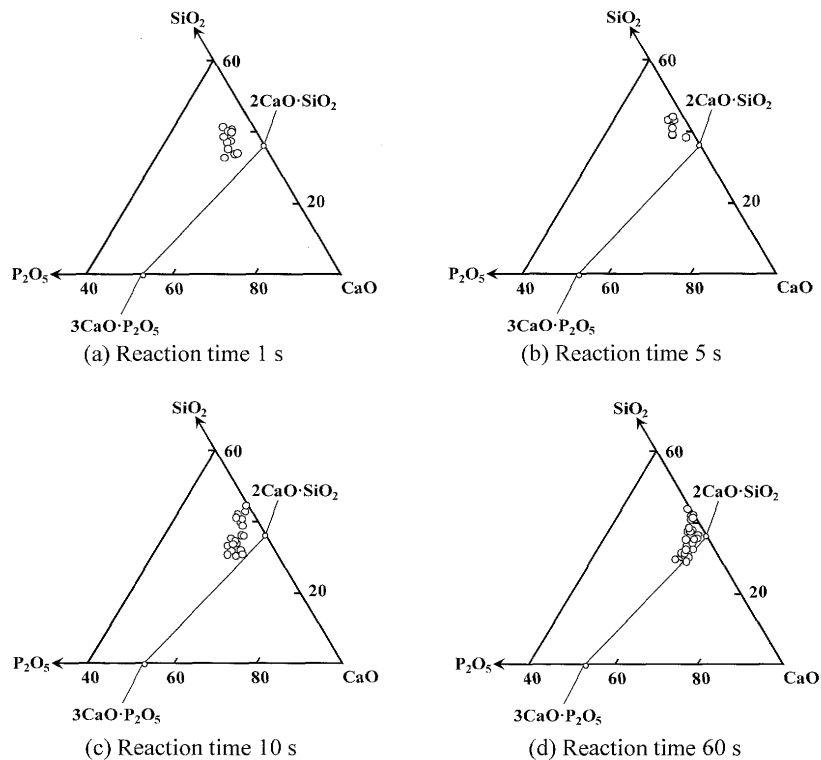


Fig. 4. Composition of P_2O_5 rich phase on the $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ternary system at 1673K.

両端では濃度が相対的に低いことからこの部分で P_2O_5 が濃化していると考えられる。Fig. 3の $\text{FeO-CaO-(SiO}_2\text{+P}_2\text{O}_5)$ 擬三元系状態図において、固液共存領域にあり、かつ P_2O_5 が濃化している点の酸化物組成をFig. 5~Fig. 8に白印で示す。CaO, FeO勾配が存在する領域に高濃度 P_2O_5 含

有相が見られる。この相は前述したように $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{--}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固相と $\text{FeO}_x\text{--CaO--SiO}_2$ 液相が混在した状態であると考えられる。

Fig. 5~Fig. 8に示した各酸化物の濃度において、特にFeO濃度にはっきりとした傾向があり、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 側は低

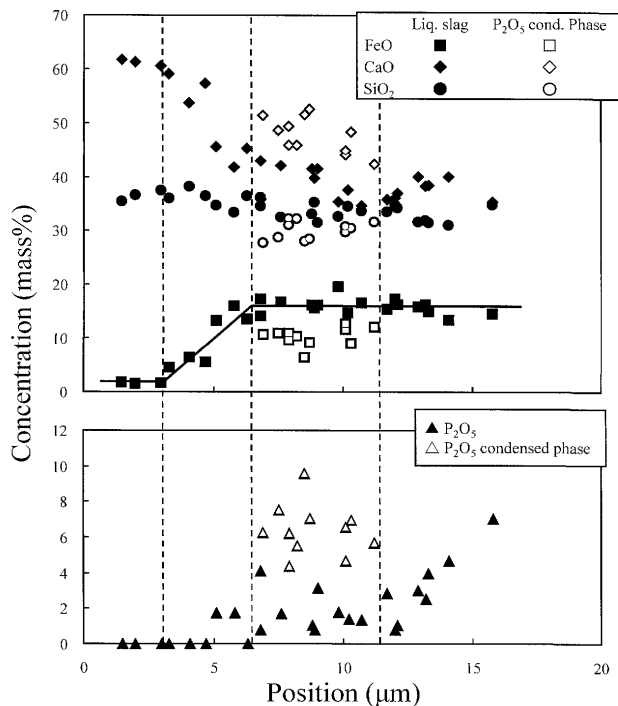


Fig. 5. Concentration of oxides at the interface as a function of position after 1 s of reaction at 1673K.

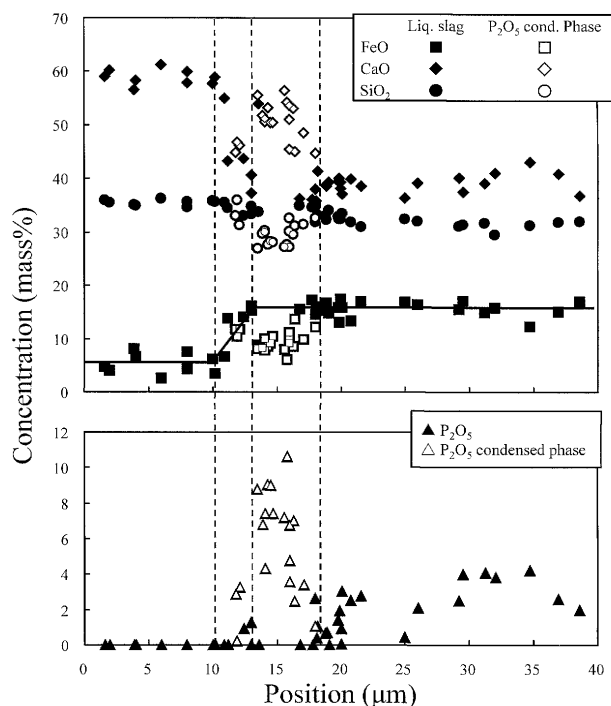


Fig. 7. Concentration of oxides at the interface as a function of position after 10 s of reaction at 1673K.

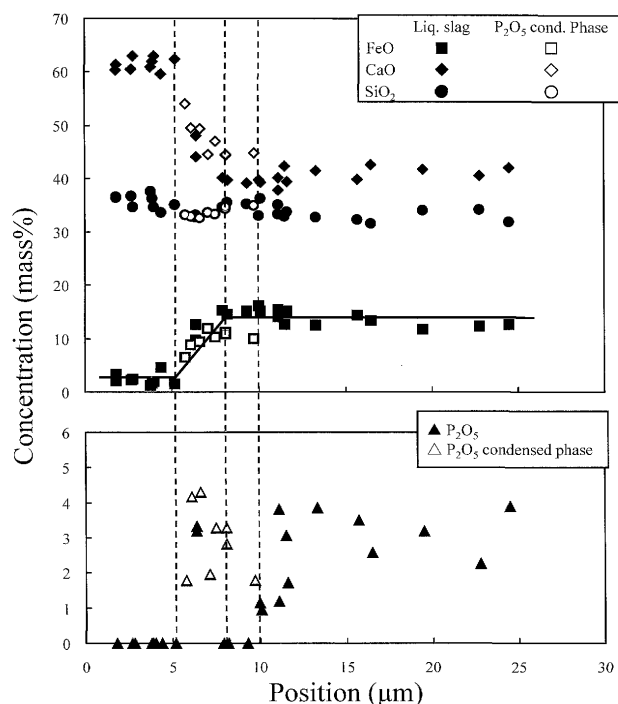


Fig. 6. Concentration of oxides at the interface as a function of position after 5 s of reaction at 1673K.

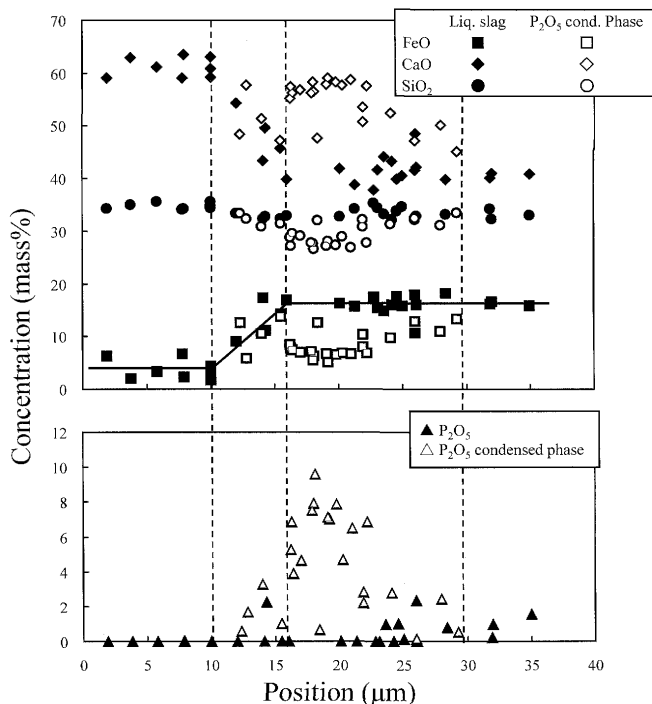


Fig. 8. Concentration of oxides at the interface as a function of position after 60 s of reaction at 1673K.

濃度で、次にFeO濃度の増加領域があり、再び一定になる。そこで、FeO濃度の分布を直線近似してFig. 5~Fig. 8に表し、その傾向が変化する位置を破線で示した。さらに、FeO濃度一定の領域で高濃度P₂O₅含有相が観察される範囲を破線で示した。図中の左側の領域はFeO濃度が低いことから2CaO·SiO₂相、その右側のFeO濃度の増加する領域は

液相スラグが浸透している2CaO·SiO₂相であると考えられる。したがって、この液相スラグ浸透相の右端付近に固体2CaO·SiO₂と液相スラグの境界が位置している。高濃度P₂O₅含有相は固相-液相境界近傍に多く観察される。一部は固体2CaO·SiO₂内でも観察されており、浸透したスラグに含まれるP₂O₅が2CaO·SiO₂と反応して生成した2CaO·

SiO_2 - $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 固相であるが、浸透スラグ中の P_2O_5 濃度が低いために P_2O_5 含有相中の P_2O_5 濃度も低いと考えられる。 P_2O_5 含有相は約 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ の領域で観察され、反応時間が経過するにつれてその存在領域は広がっている。

Fig. 9に固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -液相スラグ界面からバルクスラグ側への距離とスラグの $\text{mass}\%\text{CaO}/(\text{mass}\%\text{SiO}_2 + \text{mass}\%\text{P}_2\text{O}_5)$ 比を反応時間ごとに示した。また、図中には純粋な固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、1673Kにおいて本実験組成のスラグが $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で飽和した場合のスラグ、およびバルクスラグについてそれぞれの $\text{mass}\%\text{CaO}/(\text{mass}\%\text{SiO}_2 + \text{mass}\%\text{P}_2\text{O}_5)$ 比を破線で示しており、その値はそれぞれ1.87, 1.16, 0.92である。 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和スラグ領域は固液

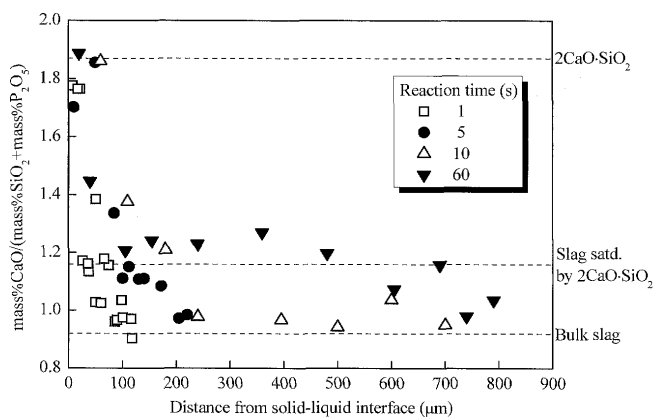


Fig. 9. Variation of $\text{mass}\%\text{CaO}/(\text{mass}\%\text{SiO}_2 + \text{mass}\%\text{P}_2\text{O}_5)$ ratio with distance at the interface between solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and molten slag after 1 to 60 s of reaction at 1673K.

境界からの P_2O_5 含有相の存在領域に比べて非常に大きく広がっており、このことから P_2O_5 含有相はスラグに含まれる CaO 、 SiO_2 および P_2O_5 から析出して生成したのではなく、浸漬してスラグと接触した固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ とスラグ中 P_2O_5 の反応によって生成したと考えられる。

固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ はスラグ中に溶解するため、固体-液体界面は徐々に固体側に移動する。しかし、スラグと $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ との反応により生成した $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相はスラグ中に安定に存在するために、Fig. 5~Fig. 8に示すように固液界面近傍で液相側に分布し、その存在領域は時間経過によって広がっていくと考えられる。

3.5 固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - FeO_x - CaO - SiO_2 - P_2O_5 スラグ界面での微視的反応機構

以上の測定結果より、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と FeO_x - CaO - SiO_2 - P_2O_5 スラグ界面での微視的反応機構は以下のように考えられる(Fig.10)。

1. $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と FeO_x - CaO - SiO_2 - P_2O_5 スラグの接触により、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ のスラグへの溶解とスラグの $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 内への浸透が同時に生じる(Fig.10(a))。
2. 固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 近傍の液相スラグは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ で飽和し、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -液相スラグ界面近傍で固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ とスラグに含まれる P_2O_5 から $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相を形成する。また、一部のスラグは固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 内に浸透し、スラグ中の P_2O_5 と反応して $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相を形成する(Fig.10(b))。
3. 固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の溶解によって、固液界面は移動するが、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ - $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相はスラグ中で安定に存在

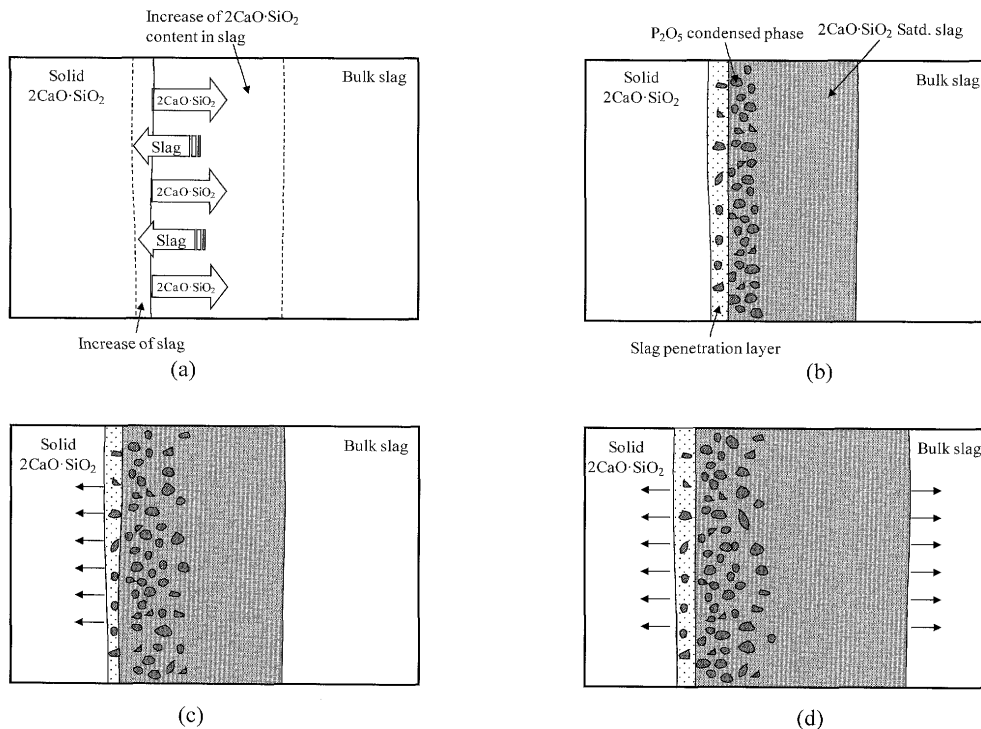


Fig. 10. Microscopic formation mechanism of P_2O_5 condensed phase at the interface between solid $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ and molten slag.

し、固体-液体界面近傍に存在する (Fig.10(c))。

4. 液相スラグ側の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和領域は時間経過によって広がり、 P_2O_5 含有相も固液界面近傍に広く存在する (Fig.10(d))。

4. 結言

1673Kでの固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と溶融 $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ スラグの反応界面での生成相を SEM/EDS で分析し、以下の知見を得た。

固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ はスラグに溶解し、固体近傍のスラグは $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和組成になると同時に、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が多孔質であるために溶融スラグが反応界面より浸透する。固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -スラグ界面ではスラグ中 P_2O_5 と $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が反応して $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相を形成する。一方、固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ に浸透したスラグ中の P_2O_5 は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と反応して、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相を形成するが、浸透スラグ中の P_2O_5 濃度が低いため P_2O_5 含有相の P_2O_5 濃度は低い。液相スラグへの固体 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の溶解によって固液

界面は固体側に移動するが、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-3CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 相は液相スラグ中で安定であるために固液界面近傍に存在する。時間とともに液相スラグ側の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和領域および P_2O_5 含有相の存在領域は固液界面近傍で広がる。

文 献

- 1) W.J.Schlitt and G.W.Healy: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50** (1971), 954.
- 2) T.Hamano, M.Horibe and K.Ito: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 263.
- 3) J.Yang, M.Kuwabara, T.Asano, A.Chuma and J.Du: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 1401.
- 4) T.Hamano, S.Fukagai and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 490.
- 5) S.Amini, M.Brungs and O.Ostrovski: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 32.
- 6) R.Saito, H.Matsuura, K.Nakase, X.Yang and F.Tsukihashi: *Tetsu-to-Hagané*, **95** (2009), 258.
- 7) H.Suito, Y.Hayashida and Y.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 1252.
- 8) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 174.
- 9) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 342.
- 10) S.Hirosawa, K.Mori and T.Nagasaka: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004), 868.
- 11) S.Fukagai, T.Hamano and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **47** (2007), 187.
- 12) E.F.Osborn and A.Muan: *Phase Equilibrium Diagrams of Oxide Systems*, the American Ceramic Society and the Edward Orton Jr., (1960), Columbus, Plate 7.
- 13) W.Fix, H. and R.Heinke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 346.