

高脱リン化を目指した熔融スラグ中 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 晶出相の構造設計

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 准教授 鈴木 賢紀

1. 緒言

我が国の鉄鋼製造プロセスではリン (P) を微量に含む鉄鉱石を原料としており、銑鉄中リン成分除去のために、溶銑脱リン処理が行われている。溶銑脱リン処理においては、溶銑中リンは酸化されて P_2O_5 となり、熔融スラグへ分配される。熔融スラグ中にはダイカルシウムシリケート ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 化合物が析出し、スラグ中の P 成分はリン酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) の形態で $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物と固溶体を形成する。したがって、熔融スラグ中のダイカルシウムシリケート化合物はリン成分の固定源となることから、脱リン能を高めるために極めて重要な化合物である。ただし、ダイカルシウムシリケート化合物に対するリン固溶度は母相の結晶構造に大きく依存する。

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物は、 Ca^{2+} と SiO_4^{4-} 四面体が周期的に並んで結晶構造を形成し、純物質では常温～1123K で斜方晶の γ 相、1123K～1698K で斜方晶の α' 相、1698K～2423K の高温で六方晶の α 相がそれぞれ安定相となる^{1,2)}。一方、この $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物へは様々な種類の異種元素が Ca または Si との置換によって固溶し得ることが過去にも数多く報告されており³⁻¹¹⁾、それら異種元素の固溶度についても研究がされている。その中でも特に、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ から成る固溶体の相平衡関係については、Nurse¹²⁾, Fix¹³⁾ らが報告した $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系の状態図によると、1673K 以上の高温では液相からの初晶として α 相が存在し、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ が全組成範囲にわたって α 相の固溶体を形成する。

一方、溶銑脱リン処理によって生成する熔融スラグは SiO_2 , CaO , FeO_x , P_2O_5 を主成分とする多成分系の酸化物である。これまでは、熔融スラグ中には α 相のダイカルシウムシリケート化合物が存在し、リン成分を高濃度に固溶するという前提の下で、脱リン反応に関する多くの研究が行われてきたが、多成分系の熔融スラグから α 相のダイカルシウムシリケート化合物が晶出することを直接確かめた研究はこれまでなかった。

研究者らはこれまで、大型放射光施設 (SPring-8) における高輝度かつ高エネルギーな X 線を利用し、スラグ試料を無容器で浮遊・熔融させ、X 線を熔融スラグへ照射して回折図を高速に取得する方法によって、熔融スラグから晶出する化合物の結晶構造の高温その場同定、およびその変態挙動を追跡する研究を行ってきた^{14,15)}。その結果、 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{FeO}_x - \text{P}_2\text{O}_5$ 系の熔融スラグからは初晶として α 相の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物が析出するが、その結晶構造は純物質¹⁶⁾よりも格子定数が縮小した状態であり、Fe 成分が固溶している可能性を見出した。また、1673 K において α 相が晶出した後、別の結晶構造である α' 相へ変態する場合もあることを見出した。従来では、熔融スラグ中に析出する $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物へは P のみが固溶し、Fe 成分は固溶しないとみなされてきたが、実際には上記の

通り、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 析出結晶へは P だけでなく Fe 成分も同時に固溶する。この際、 Fe^{2+} イオンが α 相結晶中の Ca^{2+} に置換する固溶形態が考えられるが、 Fe^{2+} は Ca^{2+} よりもイオン半径が小さい¹⁷⁾ ために、 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の置換固溶によって結晶構造が歪み、そのことが α 相結晶に対する P 成分の固溶度や、高温における α 相固溶体の相安定性へ影響を与える可能性が考えられる。

溶銑脱リン処理における脱リン能向上のためには、熔融スラグ中で α 相のダイカルシウムシリケート化合物を安定に生成させ、高い P 固溶度を実現させる必要がある。そのためには、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物への Fe 固溶形態が結晶構造の安定性ならびに P 成分の固溶度に及ぼす影響を明らかにし、同時に他の結晶構造よりも高い P 固溶度を持つ、 α 相結晶の相安定性を高めるための指針を探索する必要がある。

本研究では、高脱リン化を目指した熔融スラグ中 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 析出結晶の構造設計を目的として、(i) Fe を固溶した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物結晶の構造と P 固溶度の検討、(ii) 多成分系 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の構造設計および固溶体作製の試み、について研究を行った。具体的には、第一原理計算によって、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶構造へ Fe 等の異種元素を置換固溶させた際の構造安定性を検討した。また、熔融スラグ中から数種類の異種元素を同時に含む α 相固溶体結晶の作製を試み、構造設計した多成分系 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が実際に得られるか検証した。

2. Fe を固溶した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物結晶の構造と P 固溶度の検討

本節では、まず第一原理計算を用いて、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶構造へ Fe 原子を置換固溶させた構造モデルを作成し、構造最適化計算を実行することによって、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物結晶に対する Fe 成分の固溶形態の推定、ならびに結晶形成エネルギーを用いて Fe 固溶に対する母相結晶の構造安定性の評価を行った。ここで、結晶形成エネルギーとは系内の原子が、無限遠の空間から配置されて結晶構造を形成する際のエネルギー変化と定義する。次に、Fe が固溶した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物に対する P 成分の固溶し易さを第一原理計算によって検討するとともに、熔融スラグから Fe, P 成分を固溶した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶の作製を試み、実際に生成した α 相結晶における P 固溶度の調査を行った。

$\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶構造については、 Ca^{2+} イオンと SiO_4^{4-} 錯イオンが周期的に並んだ、対称性の高い六方晶の構造が Mumme らにより報告されている¹⁶⁾。図 1 には本研究で参照した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶構造を示す。結晶中の Ca 位置は大別して、c 軸方向に沿って

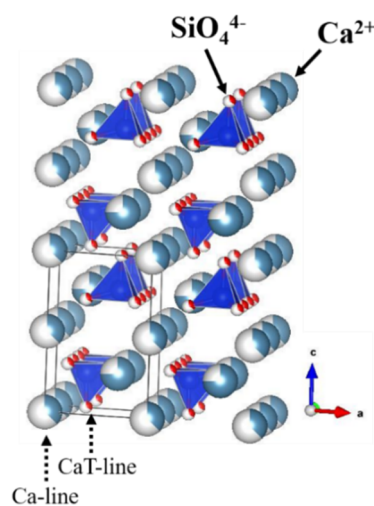


図 1 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶構造モデル (Mumme *et al.*¹⁵⁾)
(黒枠内は単位格子を表す)

Ca^{2+} のみ並んだ列 (Ca-line) と Ca^{2+} イオン、 SiO_4^{4-} 正四面体が交互に並んだ列 (CaT-line) の2種類に分類される。そこで、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の単位格子を拡張したスーパーセルを作成し、Ca-line または CaT-line 上の Ca^{2+} を一部または全て Fe^{2+} イオンへ置換することによって、Fe を固溶した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の初期構造モデルを作成した。本研究で作成した初期構造モデルを図2に示す。同図には各モデルに対する Fe 置換度を、全ての Ca 位置のうち Fe 原子が占める比率 ($(\text{Fe 原子数})/(\text{Ca 原子数} + \text{Fe 原子数})$) によって求め併記した。次に、これらの初期構造モデルに対して格子定数を等方的に変化させながら第一原理計算による構造最適化計算を実行し、結晶形成エネルギーが極小となる格子定数を決定した。計算ソフトウェアには VASP 5.3.3 を使用し、電子密度は密度勾配近似 (GGA)、基底関数は平面波とし、交換相関汎関数は Perdew-Burke-Ernzerhof 型とした。計算で扱う価電子は、O では6電子 (2s2p)、Si では4電子 (3s3p)、Ca では10電子 (3s3p4s)、Fe では16電子 (3s3p4s3d) とした。結晶形成エネルギーを求める際のカットオフエネルギー値は $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 単体も含めて同一の値 (450 eV) とした。

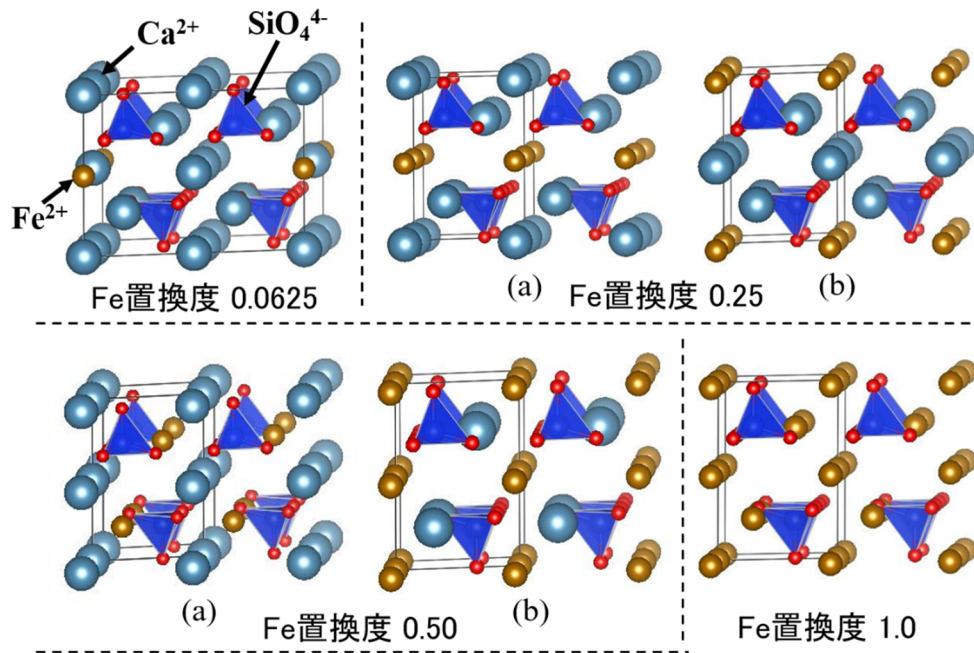


図2 Fe 置換固溶した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶構造モデル
(Fe 置換度 = $(\text{Fe 原子数})/(\text{Ca 原子数} + \text{Fe 原子数})$)

計算結果について、図3には横軸に格子定数比 (構造モデルの格子定数 a と $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の格子定数 a_0 の比)、縦軸に1原子あたりの結晶形成エネルギーを取って、図2に示した各構造モデルについて構造最適化後の結晶形成エネルギーを図示した結果を示す。 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 単体および、Fe 置換度が 0.0625, 0.25 の構造モデルについては概ね、結晶形成エネルギーがある格子定数比にて極小値を取り、結晶の形成が最も安定な格子サイズ

を見出すことができた。一方、Fe 置換度が 0.50 以上の構造モデルについては、格子定数が小さい程結晶形成エネルギーが単調に減少する傾向を示し、極小値を明確に見出すことができなかった。また、格子定数を 0.9 よりもさらに小さくして構造最適化計算を実行すると、2 原子間の距離が結晶中のイオン半径¹⁶⁾よりも近づいてしまい、本来存在しないはずの結合対を形成してしまう結果となった。そこで、Fe 置換度が 0.50 以上の構造モデルについては元の結晶構造と同等の原子配置が維持されている範囲で結晶形成エネルギーが最小となる際の格子定数をもって、その最安定状態と判断した。

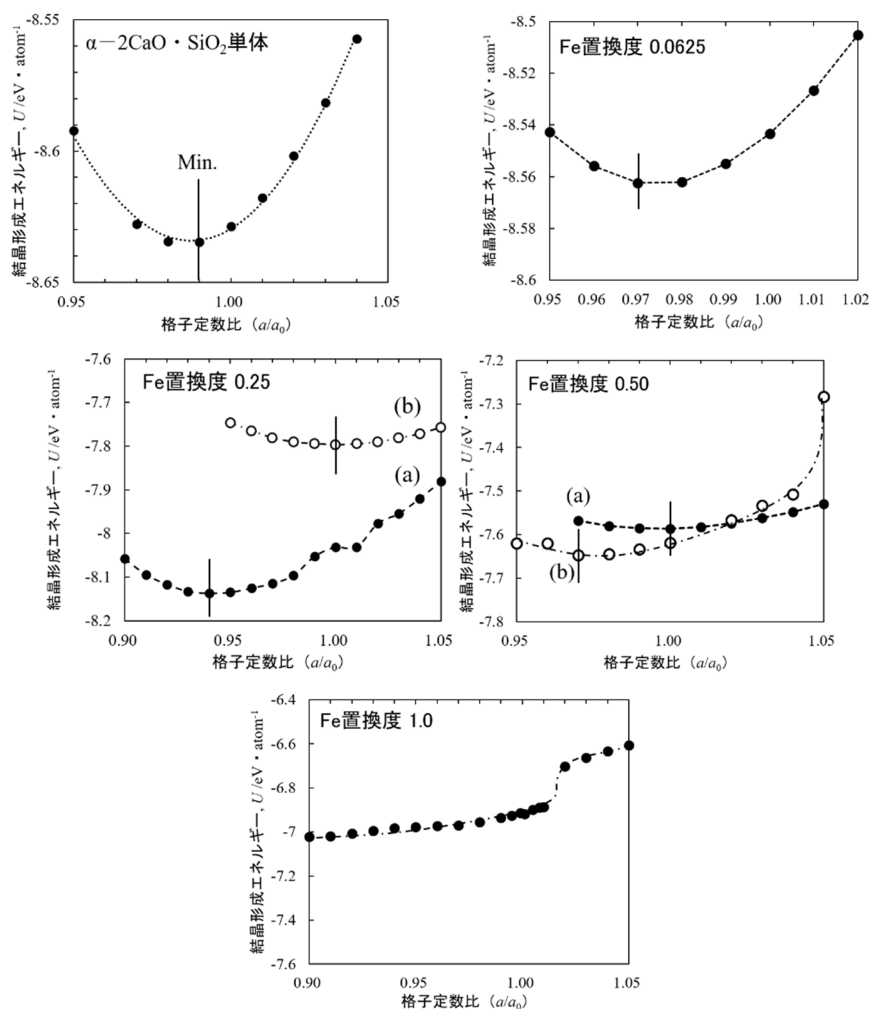


図3 Fe 置換固溶した α -2CaO · SiO₂ 構造モデルに対する、構造最適化後の結晶形成エネルギー（1 原子あたり）と格子定数比の関係

次に、 α -2CaO · SiO₂ 単体および、Fe 置換度を 1.0 とした場合の構造モデル（ α 相結晶中の Ca 原子を全て Fe 原子に置き換えた構造の 2FeO · SiO₂）に対する結晶形成エネルギーの値を用いて、各 Fe 置換度に対する固溶体生成の自由エネルギー変化（1673 K）を近似的に求めることにより、 α -2CaO · SiO₂ に対する Fe 固溶し易さの評価を試みた。ここ

で、固溶体生成の自由エネルギー変化は以下のようにして算出した。まず、下記(2.1)式の固溶体形成反応を仮想的に考え、各構造に対する結晶形成エネルギーの差分を取ることで、固溶体形成反応に対するエネルギー変化 ΔU を計算した。Fe 置換度を x とすると

$$(1-x) \cdot (\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\alpha)) + x \cdot (\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\alpha)) = \text{Ca}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{SiO}_4(\alpha) \quad \cdot \cdot \cdot (2.1)$$

$$\Delta U = U_{\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{SiO}_4} - (1-x) \cdot U_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4} - x \cdot U_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \quad \cdot \cdot \cdot (2.2)$$

$U_{\text{Ca}_{2(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{SiO}_4}$, $U_{\text{Ca}_2\text{SiO}_4}$, $U_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ は各構造に対する 0K での結晶形成エネルギーを表す。次に、固溶体形成に伴う自由エネルギー変化 ΔG を(2.3)式のように表し、混合のエントロピー変化 ΔS は Fe 置換サイト (Ca 位置) についてのランダム配置を仮定して(2.4)式のように求めた。

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S, \quad \cdot \cdot \cdot (2.3)$$

$$\Delta S = -R\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} \quad \cdot \cdot \cdot (2.4)$$

本来は固溶体形成に伴うエンタルピー変化は温度によって異なる値を取るが、ここでは温度によらず 0 K で評価したエネルギー変化に等しいと仮定した。

以上の方法によって算出した固溶体形成に対する混合自由エネルギー変化を、Fe 置換度に対して図示した結果を図 4 に示す。同図より、Fe 置換度が 0.0625 の場合には混合自由エネルギー変化は負の値を示すが、Fe 置換度が 0.25 以上では正の値を示した。したがって電子論的観点からは、 $\alpha\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に対する Fe 成分の置換固溶は不利であると推測される。

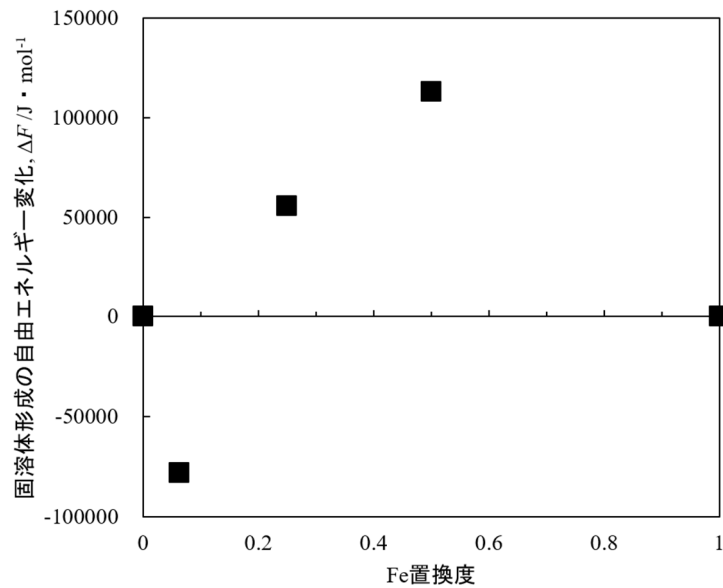


図4 Fe成分を含む α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体の形成に対する混合自由エネルギー変化とFe置換度の関係（温度は1673 K）

以上の計算結果から、 α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に対するFe成分の固溶限は、Ca位置を Fe^{2+} で置換する場合、Fe置換度にして高々0.1程度（1673 K）と見積もられた。これは、過去に報告されている、純鉄と平衡共存する SiO_2 -CaO- FeO_x 系状態図¹⁸⁾における、 α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相へのFe固溶度の大きさとほぼ対応する。

一方で、いずれのFe置換形態に対しても、結晶形成エネルギーが最も低いすなわち最安定となる際の格子定数は元の α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶よりも数%縮小することが示唆された。このような格子サイズが縮んだ α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に対して、P成分の固溶が安定に生じ得るか、別途検証する必要がある。

次に、Fe成分が微量に置換固溶した α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に対する、P成分の固溶し易さを第一原理計算および実験の両方によって検討した。以下、詳細について述べる。

第一原理計算によるFe固溶 α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶へのP固溶度の評価にあたっては、Mummeら¹⁶⁾が報告した α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の単位格子を $4 \times 4 \times 1$ 倍に拡張したスーパーセルを作成し、Ca-lineの位置にあるCa原子1個をFe原子へ置換することによって、Feが微量に固溶した α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の初期構造モデルを作成した。この場合、全てのCa位置に占めるFe置換度は、 $1/64 \approx 0.016$ となる。次にP成分の固溶形態について、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の結晶中へはリン酸錯イオン(PO_4^{3-})の形態で SiO_4^{4-} 錯イオンと置換する形態が過去に報告されている^{6,7)}。ただし、 SiO_4^{4-} 錯イオンと PO_4^{3-} 錯イオンでは負電荷の価数が異なるので、電気的中性を保つために、 PO_4^{3-} 2個につき1個の Ca^{2+} 位置が空孔となる必要がある。例えば、Saafeldらは α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶にP成分が置換固溶する際、P原子へ置換されたSi位置から最近接のCa位置に空孔が形成され易いことを示している⁶⁾。

そこで、本研究では上記の Fe 固溶 $\alpha\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の初期構造モデルに含まれる Si 原子のうち隣接する 2 個を P 原子に置換し、それらの最近接の Ca 位置を空孔とすることによって、Fe および P を同時に固溶した $\alpha\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の初期構造モデルを作成した。ただし、Fe 原子と P 原子の結晶中での相対的な位置関係が、結晶構造の安定性にも影響を及ぼす可能性があると考え、P 原子の置換位置が異なる 3 種類の初期構造モデルを扱った。本研究で作成した、Fe および P 成分を含む $\alpha\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の初期構造モデルを図 5 に示す。これらの初期構造モデルにおいて、全ての Si 位置に対して P 原子が占める比率（P 置換度）は、 $1/16=0.0625$ となる。

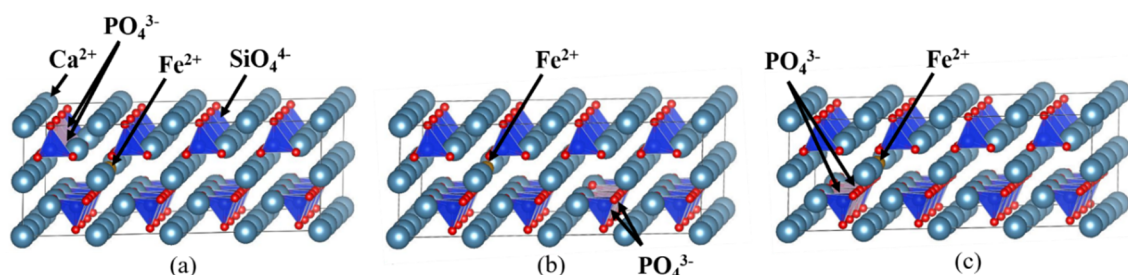


図 5 P 置換位置の異なる Fe, P 固溶 $\alpha\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の初期構造モデル

図 5 に示した 3 種類の初期構造モデルに対して、格子定数を等方的に変化させ、第一原理計算によって構造最適化を行い、結晶形成エネルギーが最小となる格子サイズの決定を行った。計算条件は先述したものと同様である。P に対する価電子は 5 電子（ $2s2p$ ）とした。

計算結果について、図 6 には最適化後の構造モデルに対する 1 原子あたりの結晶形成エネルギーと格子定数比（各構造モデルの格子定数 a と、 $\alpha\text{-2CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 単体の格子定数 a_0 の比）の関係を示す。同図中の (a), (b), (c) の記号はそれぞれ、図 5 に示す 3 種類の初期構造モデルに対応している。図 6 より、いずれの場合にも格子定数を小さくした場合に結晶形成エネルギーが負に大きくなる傾向を示し、格子定数が縮小した状態が、結晶を安定に形成し易い傾向が示唆された。また、(a), (b) の構造モデルについては格子定数比が 0.98 の場合、(c) の構造モデルについては格子定数比が 0.97 の場合にてそれぞれ、結晶形成エネルギーが最小となる傾向が認められた。なお、図 6 に示す範囲外の格子定数比の条件でも構造最適化計算を実行したが、計算が収束には至らなかったため結果からは除外した。

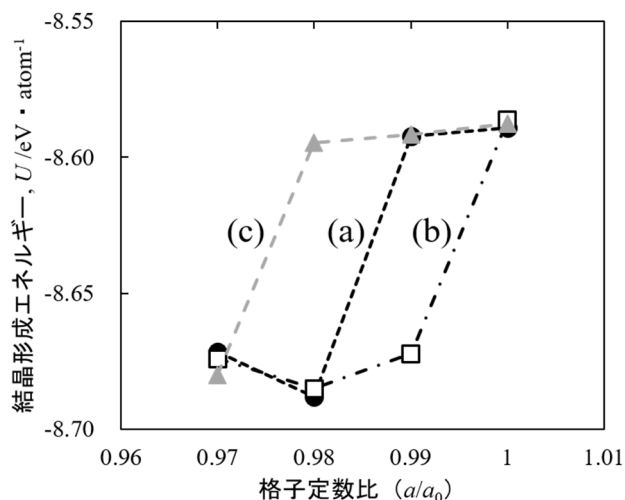


図6 Fe, P 置換固溶した α -2CaO · SiO₂ 構造モデルに対する、構造最適化後の結晶形成エネルギー（1 原子あたり）と格子定数比の関係

ここで、図 5 に示す 3 種類の初期構造モデルに対して、構造最適化後の結晶形成エネルギーが最小となる格子定数において得られた構造モデルを図 7 に示す。いずれの構造モデル

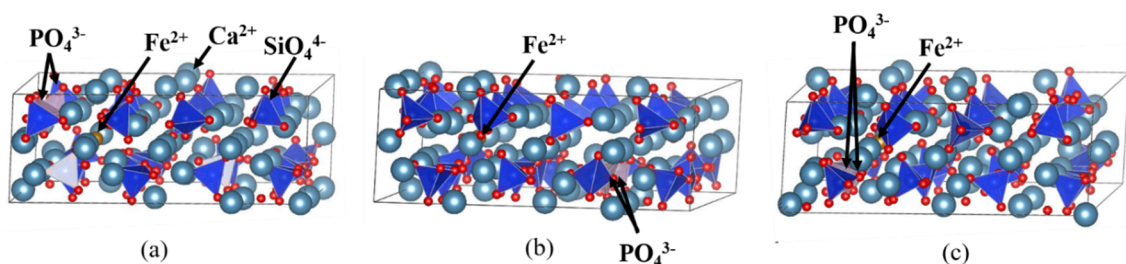


図 7 第一原理計算による構造最適化後の Fe, P 固溶 α -2CaO · SiO₂ 結晶の構造モデル

ルについても、SiO₄⁴⁻と PO₄³⁻錯イオン、および Ca と Fe 原子が、それぞれの初期位置の近傍で不規則に乱れた配置を示すことがわかった。ただし、SiO₄⁴⁻と PO₄³⁻錯イオンはどちらも、正四面体型の配位構造を維持したまま、元の配置から不規則に回転していた。このような不規則に乱れた原子配置を取る傾向は、 α -2CaO · SiO₂ 結晶へ Fe や P の一方のみを微量に置換固溶した場合にも生じたため、 α -2CaO · SiO₂ 母相の結晶構造に特有の性質と考えられる。 α -2CaO · SiO₂ 母相へ異種元素を置換固溶すると、初期の原子配置では電荷分布が不均衡となるため、これを緩和するために原子配置の変位や回転が不規則に生じたと考えられる。すなわち、 α -2CaO · SiO₂ 母相へ異種元素を置換固溶すると、結晶中の SiO₄⁴⁻正四面体および Ca²⁺イオンの配置が不規則に乱れることによって、固溶体結晶の形成が安定となる可能性がある。

次に、構造最適化後の結晶形成エネルギーが最も低い（固溶体結晶の形成が最も安定となる）格子定数条件について、 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶へ Fe, P 成分を同時に固溶する場合の、固溶体結晶形成の混合自由エネルギー変化 ΔF を算出することによって、Fe 成分を含む $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶への P 固溶し易さの評価を試みた。ここで、固溶体結晶の形成に伴うエネルギー変化 ΔU は以下の手順によって算出した。

$$\frac{59}{64}(\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8(\alpha)) + \frac{1}{64}(\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{O}_8(\alpha)) + \frac{4}{64}(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8(\alpha)) = \frac{4}{64}\text{Ca}_{62}\text{Fe}_1\text{Si}_{30}\text{P}_2\text{O}_{128}(\alpha) \quad \dots (2.5)$$

$$\Delta U = \frac{4}{64}U_{\text{Ca}_{62}\text{Fe}_1\text{Si}_{30}\text{P}_2\text{O}_{128}} - \frac{59}{64} \cdot U_{\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8} - \frac{1}{64} \cdot U_{\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{O}_8} - \frac{4}{64} \cdot U_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8} \quad \dots (2.6)$$

ここで、 $U_{\text{Ca}_{62}\text{Fe}_1\text{Si}_{30}\text{P}_2\text{O}_{128}}$ は Fe, P が同時に置換固溶した $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶、 $U_{\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8}$ は $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 単体、 $U_{\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{O}_8}$ は $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の Ca 位置を全て Fe 原子に置き換えて初期構造を作り構造最適化した結晶、 $U_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8}$ は $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の Si 位置を全て P 原子に置き換え、最近接の Ca 位置に空孔を導入することによって初期構造を作り構造最適化した結晶の 0K における結晶形成エネルギーをそれぞれ表す。次に、混合自由エネルギー変化 ΔF を(2.3)式のように表し、固溶体結晶中での混合エントロピー変化 ΔS を求めるにあたり、 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の Ca 位置においては Ca, Fe 原子および空孔が、また Si 位置においては Si および P 原子が、それぞれランダム配置されるものと仮定した。また温度は 1673 K とした。

図 7 に示す(a), (b), (c)の 3 種類の構造モデルを対象として、Fe および P の固溶に対する混合自由エネルギー変化を近似的に求めた結果を、表 1 に示す。いずれの構造モデルを Fe, P 固溶体結晶として扱った場合にも、混合自由エネルギー変化は負に大きな値を示すことが示唆された。また、構造モデルの違いによる混合自由エネルギー変化の差は有意に認められなかった。したがって、 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶へ Fe 成分が微量に固溶した場合にも、P の固溶形態には関わりなく、P 成分の固溶は安定に起こり得ると推測される。

表 1 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ への Fe, P 固溶に対する固溶体結晶形成の混合自由エネルギー変化（結晶中の Ca 位置への Fe 置換度 0.016、Si 位置への P 置換度 0.0625 の場合）

	構造モデル（図7）		
	(a)	(b)	(c)
固溶体形成の自由エネルギー変化, $\Delta F/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1673K)	-129037	-125077	-118199

一方、以上の第一原理計算による検討では $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶相のみを対象として構

造の安定性を議論したが、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が溶融スラグ中に形成される場合は、系内には同結晶だけでなく液相やその他の化合物相も存在し、各相へ成分の分配がなされる。そのような他相との共存状態においても Fe, P 成分が同時に固溶した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶が生成し得るか、また結晶中の P 固溶度がどの程度まで許容されるか、別の観点から調査する必要がある。

以下では、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ を混合し溶融させたスラグからの析出によって、Fe, P 固溶 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶の作製を試み、Fe, P 固溶 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体の形成の可能性を実験的に検討した。

まず、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の混合比を決定するために、研究者らが過去に取得した、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}_x\text{-P}_2\text{O}_5$ 系溶融スラグ (CaO/SiO_2 重量比を 1.5 に固定) 中から高温で晶出した $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物の X 線回折図¹⁵⁾を参照し、回折ピークを生じる 2θ 値から算出した格子定数を基に、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 析出化合物へ固溶したと考えられる Fe 成分の濃度を見積もった。その結果、スラグ全体の FeO_x 濃度にかかわらず、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 析出化合物へ固溶した Fe 成分の濃度は、Fe 置換度に換算して 0.1 程度と見積もられた。

次に、以上の結果に基づいて、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ をモル比 9 : 1 で混合し、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ を種々のモル比で混合する方法によって、表 2 に示す 3 種類のスラグ組成を設計した。表 2 においては、左側には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の混合モル比を、右側には酸化物成分に換算した場合の重量組成を、それぞれ示している。スラグ試料 A, B, C は順に、 P_2O_5 をそれぞれ 0, 5, 10 mass% 含むように組成を設計した。

表 2 Fe, P 固溶 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶作製のために設計したスラグ試料の組成

	スラグ組成比						
	mol%			mass%			
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	SiO_2	CaO	FeO	P_2O_5
A	90	10	0	34	58	8	0
B	84.1	9.4	6.5	31	57	7	5
C	77.8	8.7	13.5	27	57	6	10

実験手順は次の通りである。まず、特級試薬の炭酸カルシウム (CaCO_3) 粉末を空气中、1223K で 12 h 以上加熱し、 CO_2 を脱離させ CaO 粉末とした後、モル比が 2 : 1 となるよう特級試薬の二酸化ケイ素 (SiO_2) 粉末と十分混合し、プレス機にて圧粉成型した。これを白金製の坩堝に入れて空气中、1873K で 12h 加熱し、その後炉冷することによって、 γ 相の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 試料を作製した。次に、特級試薬の電解鉄粉 (Fe) と三酸化四鉄 (Fe_3O_4) 粉末をモル比 1 : 1 で混合し、純鉄製の坩堝に入れて Ar 雰囲気、1223 K で 12 h 保持する

ことによって Wustite (FeO) 化合物を作製した。この Wustite 試料を粉碎し、モル比が 2 : 1 となるよう特級試薬の二酸化ケイ素 (SiO_2) 粉末と十分混合し、圧粉成型した。これを純鉄製の坩堝に入れて Ar 雰囲気、1373 K で 12 h 保持することによって、Fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) 試料を作製した。次に、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 試料と $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 試料および、予め加熱脱水させた特級試薬のリン酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) 粉末を所定の比率となるよう十分混合し、さらに混合試料に対して 1 mass% の比率で電解鉄粉を混合した。これはスラグ試料を熔融させる際、純鉄とスラグ中の FeO が平衡共存する酸素ポテンシャルに制御し、酸化鉄の価数を主に 2 価 (FeO) とするためである。混合粉末を圧粉成型した後、2 mm 角の大きさに裁断した。裁断後の試料を、図 8 に示すガスジェット浮遊・レーザー加熱装置 (SPRING-8 内) のノズル上に設置し、チャンバー内を真空排気後、高純度 Ar ガスで満たし、チャンバー内で試料を下方からの Ar ガスジェット流によって浮遊させながら、上方より炭酸ガスレーザー (Synrad 社製 Firestar t-100, 出力 100 W, レーザー直径 2.2 mm, 波長 10.6 μm) を照射して 2273 K 以上に昇温し、スラグ試料を熔融させた。スラグ試料の温度はチャンバー外部に設置された放射温度計によって計測した。熔融スラグ試料に対する温度プロファイルの一例を図 9 に示す。次に、熔融スラグ試料を浮遊させたまま、炭酸ガスレーザーの出力を徐々に下げることによって熔融スラグ試料を冷却し (冷却速度は -3 K/min のオーダー)、熔融スラグ中に化合物を晶出させた。いずれのスラグ試料でもおよそ 1873 K 付近で晶出が起こり、温度プロファイル上には析出反応に伴う急峻な発熱ピークが明瞭に観測された (図 9 中の (a))。化合物の晶出を確認後、スラグ試料を浮遊させたまま 1673 K にて数分間保持し、その後炭酸ガスレーザーの出力を切り試料を急冷した (図 9 中の (b)、冷却速度は -1000 K/min のオーダー)。冷却後のスラグ試料を採取し、相同定のために粉末 X 線回折 (XRD) を行い (Rigaku 社製 SmartLabSE を使用、X 線源は $\text{CuK}\alpha$ 、管電

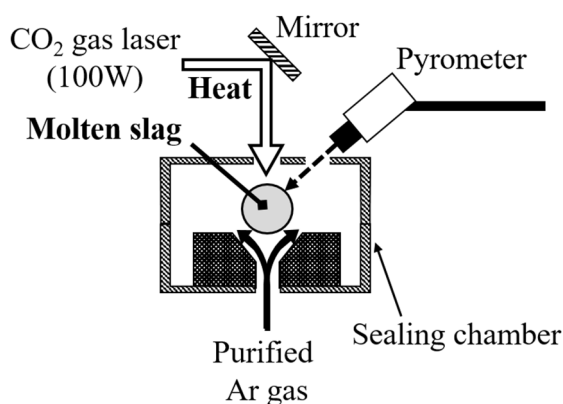


図 8 ガスジェット浮遊・レーザー加熱装置の模式図

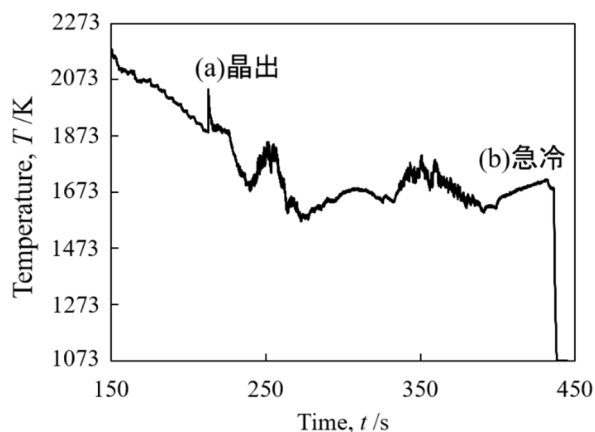


図 9 熔融スラグ試料に対して計測した温度プロファイル (スラグ B の場合)

粉末 X 線回折 (XRD) を行い (Rigaku 社製 SmartLabSE を使用、X 線源は $\text{CuK}\alpha$ 、管電

圧 40 kV、20 mA)、また走査型電子顕微鏡 (SEM、JEOL 社製 JSM-5600、加速電圧 15 kV) にて組織観察、およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) による元素分析を行った。

実験結果について、図 10 には冷却後のスラグ試料 A, B, C に対する外観写真を示す。



図 10 冷却後のスラグ試料 A, B, C の外観写真 (試料名は表 2 中の表記と対応)

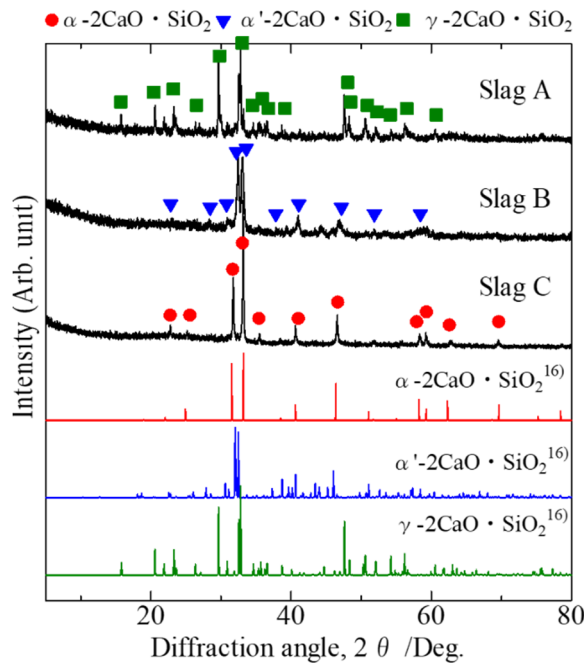


図 11 冷却後のスラグ試料 A, B, C に対する X 線回折プロファイル

また図 11 には各試料に対する XRD 分析の結果を示す。リファレンスとの比較から、スラグ A には γ 相、スラグ B には α' 相、スラグ C には α 相の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物がそれぞれ同定された。ただし、観測された回折ピークのうち幾つかは、リファレンスよりもやや高角度側に変位していた。したがって、スラグ中に晶出した化合物の格子定数は、純物質の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物よりも縮小していることがわかった。ここで、スラグ試料中の組成、特に P 濃度の違いによって化合物相が異なるが、これは研究者らが過去に行った、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系の融体から $\alpha - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物を晶出させた後に試料を急冷した際の現象¹⁴⁾と同様の傾向であった。すなわち $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系の場合は、融体から初晶として析出する化合物は P 濃度にかかわらず α 相であるが、試料を急冷する

際、P 濃度が低い組成については、低温で安定な γ 相または α' 相へ、高速に相変態する。一方、P 濃度が高い組成については、試料を急冷しても相変態は生じず、 α 相が保持される。本研究で扱ったスラグ試料において FeO 添加濃度は低いため、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系と類似した相変態挙動が生じたものと推察される。したがって、熔融スラグの組成にかかわらず、高温では $\alpha - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物が析出していたと考えられる。

図 12～14 には、冷却後のスラグ試料 A, B, C に対する断面組織ならびに EDX 点分析の結果をそれぞれ示す。スラグ A について、試料全体に対する成分分析の結果、試料中の Fe 濃度は仕込みよりもやや少なく、Si 濃度が相対的にやや高い組成比であった。

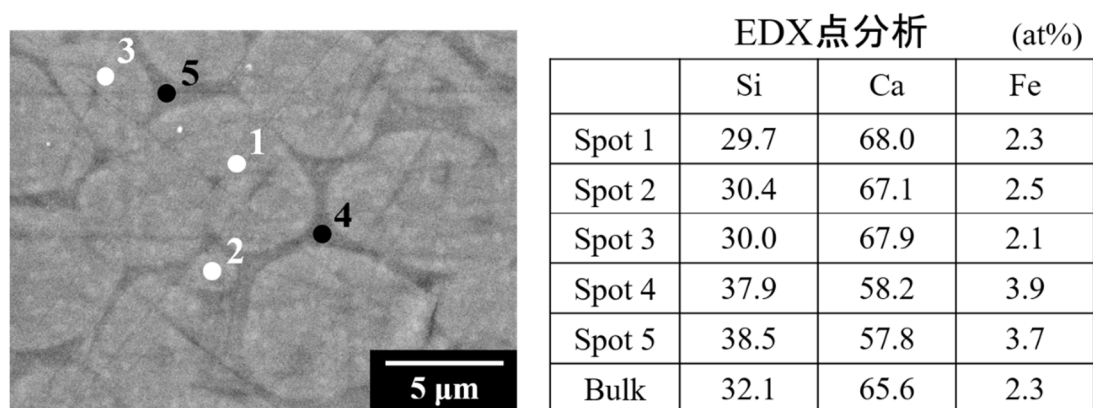


図 12 スラグ A に対する断面組織写真および EDX 点分析の結果

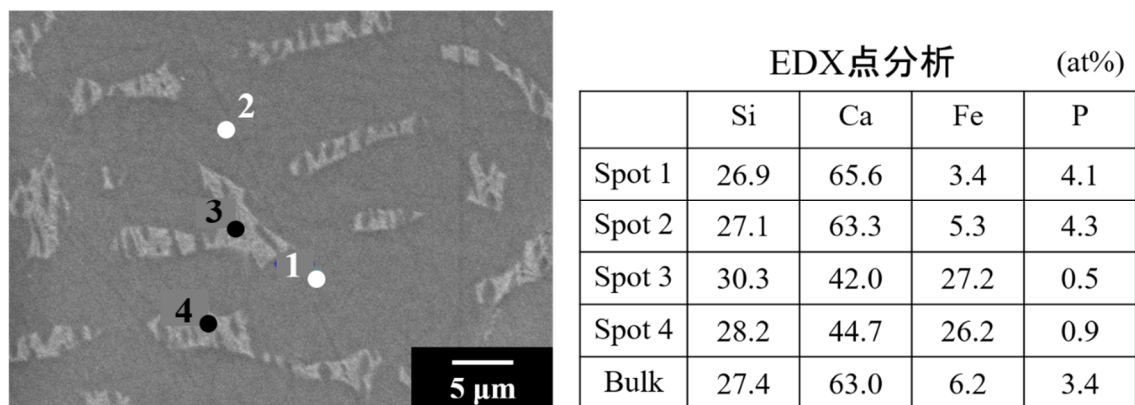


図 13 スラグ B に対する断面組織写真および EDX 点分析の結果

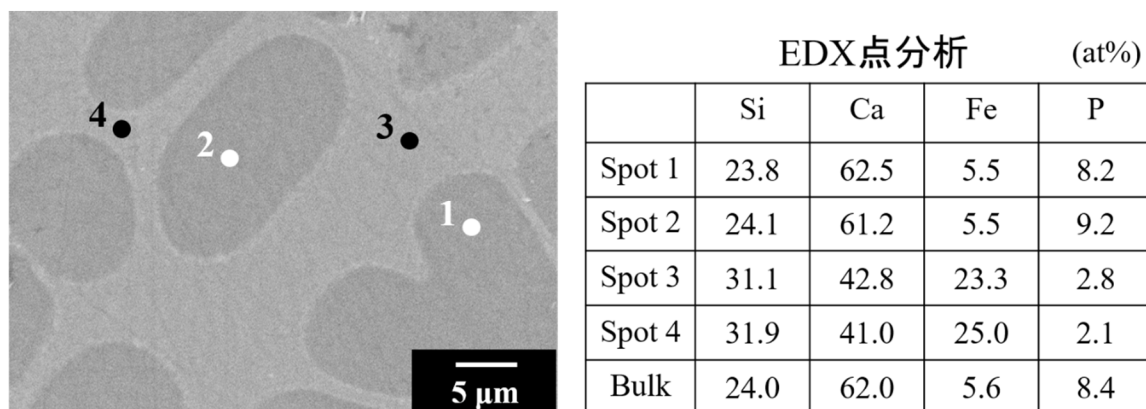


図 14 スラグ C に対する断面組織写真および EDX 点分析の結果

したがって、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ として供給した Fe 成分の一部が、高温の熔融状態で金属鉄へ還元され、銅製のノズルへ固溶する等の理由により、スラグ試料から損失した可能性が考えられる。また、試料内部には直径数 μm の結晶粒が多数存在しており、結晶粒同士の隙間にはコントラストの暗い第 2 相が存在していた。これらの組織に対する EDX 点分析の結果、結晶粒は $(\text{Ca} + \text{Fe})/\text{Si}$ のモル比が概ね 2 であることから $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物と推定された (Spot 1~3)。一方、結晶粒の隙間にある第 2 相では $(\text{Ca} + \text{Fe})/\text{Si}$ のモル比が 2 よりも小さく、Si 濃度が相対的に高い傾向であった (Spot 4, 5)。また、この第 2 相には $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物の結晶粒よりも Fe 濃度が高い傾向であった。 $\text{SiO}_2\text{--CaO--FeO}_x$ 系状態図¹⁸⁾を参照すると、第 2 相の組成比では熔融温度が 1873 K よりも十分低いことから、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物の晶出が生じた時点では第 2 相は液相であったと推察される。したがって、P 成分が含まれないスラグ A においても、Fe 成分は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物へは固溶され難く、液相へ排出され易い傾向にあることが示唆された。

P_2O_5 を 5 mass% 含むスラグ B については、コントラストの暗いマトリックス相の間に、コントラストの明るい不定形な海綿状の組織が点在していた (図 13)。EDX 点分析の結果から、マトリックス相、海綿状組織ともに、 $(\text{Ca} + \text{Fe})/(\text{Si} + \text{P})$ のモル比は概ね 2 であるが、マトリックス相では P 濃度が高く (Spot 1, 2)、海綿状組織では Fe 濃度が極端に高い傾向にあった (Spot 3, 4)。マトリックス相は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{--}3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系に近い組成を持つことから、高温では $\alpha\text{--}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物として存在していたと考えられる。一方、海綿状組織に含まれる組成比について熔融温度は 1773 K 以下であることから、高温で α 相の析出が生じた時点では液相であったと推察される。したがって、スラグ B の熔融相からは α 相の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物が晶出し、P 成分を高濃度に固溶するが、Fe 成分は $\alpha\text{--}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物へ固溶し難く、一部が液相中に残留したと考えられる。

P_2O_5 を 10 mass% 含むスラグ C については、試料のほぼ全体にわたって組成が一様であったが、側面の一部領域にのみ、液相と結晶粒が混在した微細組織が観察された (図 14)。

EDX 点分析の結果、コントラストの暗い粒状の組織は P 濃度が高い一方で (Spot 1, 2)、コントラストの明るい周囲部分には Fe 成分が濃縮されていた (Spot 3, 4)。また、試料のその他の領域では、ほぼ全体にわたって粒状組織と同等の組成比を有していた。したがって、熔融状態のスラグ試料から α 相の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物が晶出し、P および Fe 成分を固溶しながら、試料全体へ一気に成長したと考えられる。しかしながら、P 成分に比べて Fe 成分は $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物相へ固溶し難いので、液相中に残留し易く、僅かに残った液相へ Fe 成分が濃縮されたと推察される。

以上の実験結果を小括すると、次のように纏められる。各スラグ試料を浮遊した状態で、熔融状態から徐冷すると、1873 K 付近で $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物が晶出する。晶出物の結晶構造はスラグ組成にかかわらず、 α 相と考えられる。晶出温度は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 系における液相線温度よりも数百 K 低く、スラグ試料は過冷却された状態であったと考えられる。固相が晶出してから固相-液相間で平衡状態に到達するには通常、長い時間を要するので、冷却後のスラグ試料の組織形態は概ね液相中から固相が晶出した直後の状態を維持していると考えられる。熔融スラグ中で $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶が晶出後、一気に成長するが、P 成分は結晶中に固溶し易い。一方、Fe 成分は結晶中へは固溶し難く、液相中に残留し易い。

また、本実験の範囲では、熔融スラグ中に晶出する $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物相には Fe 成分が、Fe 置換度 ($\text{Fe}/(\text{Ca}+\text{Fe})$ モル比) として 0.05 程度固溶するが、その場合も P 成分は α 相中に P 置換度 ($\text{P}/(\text{Si}+\text{P})$ モル比) として 0.25 まで固溶できることがわかった。この組成比を SiO_2 , CaO , FeO , P_2O_5 の重量組成比に換算すると、熔融スラグ中より晶出する $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶には、Fe 成分が FeO として 5 mass% 程度含まれるが、P 成分は P_2O_5 として 10 mass% までは固溶できると結論できる。

3. 多成分系 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の構造設計および固溶体作製の試み

前章での研究から、熔融スラグより晶出する $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶には Fe 成分が微量に固溶し得るが、P 成分は P_2O_5 として 10 mass% 程度までは固溶できることが示された。しかし、溶銑脱リン処理における脱リン能を向上させるために、P 成分を安定して高濃度に固溶できる $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶の生成が求められる。そこで本章では、 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶の原子構造を制御し、P 成分の固溶をさらに安定化させるような添加成分について第一原理計算および実験による検討を行った。すなわち、Fe, P に加えて新たな異種元素を同時に固溶した多成分系 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の構造設計および固溶体結晶の作製を試みた。

$\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に対する添加成分として、本研究では Ba に注目した。Ba 元素は熔融スラグおよび結晶中では Ba^{2+} の状態を取り、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶中では Ca 位置への置換によって固溶すると考えられる。 $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶には予め Fe 成分が固溶しているとすると、 Fe^{2+} は Ca^{2+} よりもイオン半径が小さいために、Ca 位置への Fe 置換固溶によっ

て結晶格子が縮小し、構造中に歪みが導入されるために、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶構造の安定性を損なう可能性が考えられる。一方、 Ba^{2+} は Ca^{2+} よりもイオン半径が大きいために、 Fe^{2+} とともに Ca 位置へ置換固溶させることによって、結晶格子の歪みを解消し、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶構造の安定性を高めることができると予想される。

初めに、第一原理計算を用いて Ba, Fe および P 成分をそれぞれ微量に置換固溶させた $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶構造の安定性に対する検討を行った。Mumme ら¹⁶⁾による $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の単位格子を $4 \times 4 \times 1$ 倍に拡張したスーパーセルを作成し、Ca-line 位置にある Ca 原子のうち 1 個を Fe 原子に、別の 1 個を Ba 原子に置換した。また、Si 位置のうち隣接する 2 個を P 原子に置換し、それらの最近接にある Ca 位置を空孔とすることによって、Ba, Fe および P 成分を同時に含む $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の初期構造モデルを作成した。ただし、Ba 原子は Fe 原子の近傍に配置することとし、Ba, P 原子の配置が異なる 2 種類の初期構造モデル(a), (b)を作成した (図 15)。これらの初期構造モデルにおいて、全 Ca 位置に対する Ba および Fe 原子の置換度は、いずれも $1/64 \div 0.016$ であり、また全 Si 位置に対する P 原子の置換度は、 $1/16 = 0.0625$ である。また、Fe 原子と P 原子の配置は、図 7 に示す Fe, P 固溶 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の初期構造モデル(a), (b)と同等である。

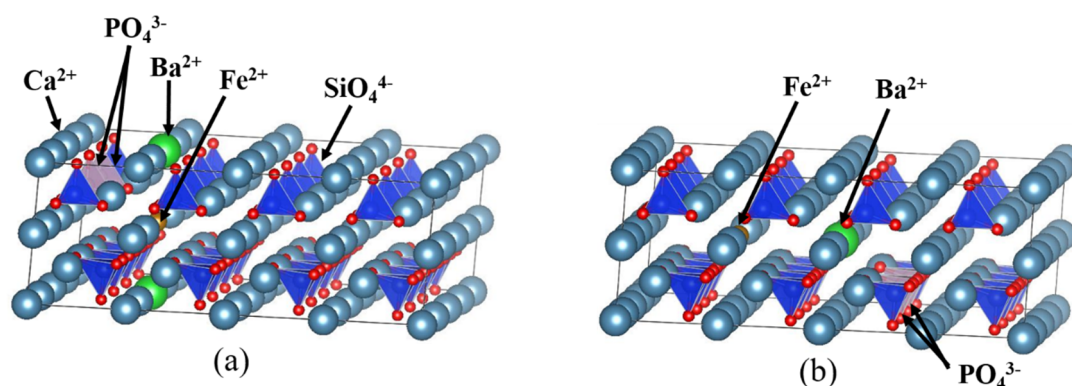


図 15 Ba, P 置換位置の異なる Ba, Fe, P 固溶 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の初期構造モデル

次に、作成した初期構造モデルに対して、格子定数を等方的に変化させながら、第一原理計算による構造最適化計算を行い、最適化後の結晶形成エネルギーが最も低くなる際の格子定数の決定を行った。計算条件は前節に示したものと同様である。また、Ba に対する価電子は、10 電子 ($5s5p6s$) とした。

計算結果について、図 16 には構造最適化後の 1 原子あたりの結晶形成エネルギーと格子定数比 (構造モデルの格子定数 a と $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 単体の格子定数 a_0 の比) の関係を示す。同図より、(a), (b)いずれの場合も格子定数が小さい程、結晶形成エネルギーが負に大きくなる傾向を示した。したがって、Ba 成分を微量添加した場合も、 $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶の格子サイズが小さい方が、結晶構造が安定に形成され易い傾向であった。また、いずれの構造モデルに対しても、格子定数比が 0.97 の場合に結晶形成エネルギーが最小値

を示した。なお、同図の範囲外の格子定数比でも構造最適化計算を実行したが、計算が収束には至らなかったため結果からは除外した。

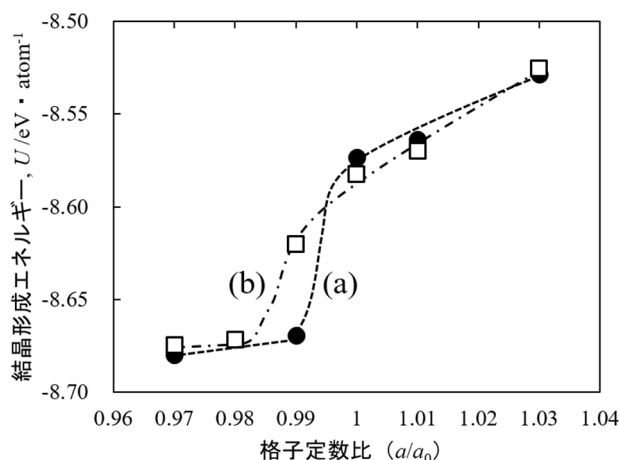


図 16 Ba, Fe, P 固溶 α -2CaO · SiO₂ 結晶に対する構造最適化後の結晶形成エネルギーと格子定数比の関係

図 17 には、構造最適化後の結晶形成エネルギーが最小値を示す場合の格子定数比における、最適化後の構造モデルを示す。Fe, P 固溶 α -2CaO · SiO₂ 結晶の構造モデルと同様に、結晶中の Ba²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺ イオンの配置と SiO₄⁴⁻, PO₄³⁻ 錯イオンの向きが不規則に乱れた構造を示した。異種元素である Ba, Fe, P 成分の固溶によって電荷分布の不均衡が生じ、これを緩和しようとして周囲の原子配置が不規則に乱れた状態と推察される。

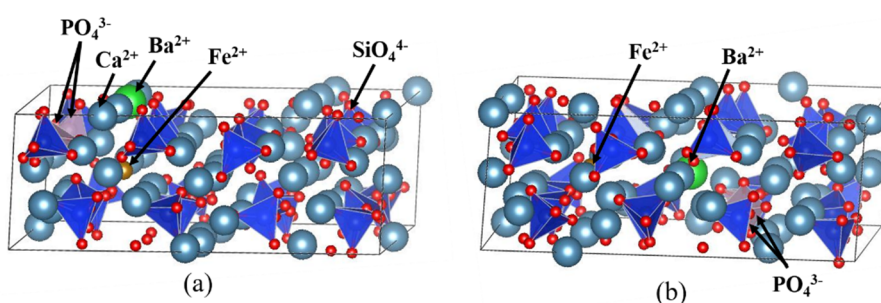


図 17 Ba, Fe, P 固溶 α -2CaO · SiO₂ 結晶に対する最適化後の構造モデル

次に、構造最適化後の結晶形成エネルギーが最も低い（固溶体結晶の形成が最も安定となる）格子定数条件について、Ba, Fe, P 成分を同時に固溶した α -2CaO · SiO₂ 結晶の形成に対する混合自由エネルギー変化 ΔF を算出することによって、固溶体結晶の形成し易さの評価を試みた。ここで、固溶体結晶の形成に伴うエネルギー変化 ΔU は、(3.1) 式で示す固溶体生成反応を考え、(3.2) 式によって算出した。

$$\frac{58}{64}(\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8(\alpha)) + \frac{1}{64}(\text{Ba}_4\text{Si}_2\text{O}_8(\alpha)) + \frac{1}{64}(\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{O}_8(\alpha)) + \frac{4}{64}(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8(\alpha)) =$$

$$\frac{4}{64}\text{Ca}_{61}\text{Ba}_1\text{Fe}_1\text{Si}_{30}\text{P}_2\text{O}_{128}(\alpha) \cdots (3.1)$$

$$\Delta U = \frac{4}{64}U_{\text{Ca}_{61}\text{Ba}_1\text{Fe}_1\text{Si}_{30}\text{P}_2\text{O}_{128}}$$

$$- \frac{58}{64} \cdot U_{\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8} - \frac{1}{64} \cdot U_{\text{Ba}_4\text{Si}_2\text{O}_8} - \frac{1}{64} \cdot U_{\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{O}_8} - \frac{4}{64} \cdot U_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8} \cdots (3.2)$$

ここで、 $U_{\text{Ca}_{61}\text{Ba}_1\text{Fe}_1\text{Si}_{30}\text{P}_2\text{O}_{128}}$ は Ba, Fe, P が同時に置換固溶した α -2CaO・SiO₂ 結晶、 $U_{\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8}$ は α -2CaO・SiO₂ 単体、 $U_{\text{Ba}_4\text{Si}_2\text{O}_8}$, $U_{\text{Fe}_4\text{Si}_2\text{O}_8}$ は α -2CaO・SiO₂ 結晶の Ca 位置を全て Ba または Fe 原子に置き換えて初期構造を作り構造最適化した結晶、 $U_{\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8}$ は α -2CaO・SiO₂ 結晶の Si 位置を全て P 原子に置き換え、最近接の Ca 位置に空孔を導入することによって初期構造を作り構造最適化した結晶の 0 K における結晶形成エネルギーをそれぞれ表す。次に、混合自由エネルギー変化 ΔF を(2.3)式によって表し、固溶体結晶中の混合エントロピー変化 ΔS を求めるために、 α -2CaO・SiO₂ 結晶の Ca 位置においては Ca, Ba, Fe 原子および空孔が、Si 位置においては Si および P 原子が、それぞれランダム配置されるものと仮定した。また温度は 1673 K とした。

以上の方法によって、Ba, Fe, P 固溶 α -2CaO・SiO₂ 結晶の形成に伴う混合自由エネルギー変化を算出した結果を表 3 に示す。2 種類の構造モデル(a), (b)のいずれについても、固溶体形成の自由エネルギー変化は負に大きな値を示し、かつ表 1 に示す、Fe, P 固溶 α -2CaO・SiO₂ 結晶の形成に対する混合自由エネルギー変化よりもさらに負に大きな値であった。

表 3 Ba, Fe, P を固溶した α -2CaO・SiO₂ 結晶の形成に対する
混合自由エネルギー変化

	構造モデル (図17)	
	(a)	(b)
固溶体形成の自由エネルギー変化, $\Delta F/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1673K)	-138720	-131585

以上の第一原理計算に基づく検討から、Ba 成分を微量固溶させることによって、P 成分を含む α -2CaO・SiO₂ 固溶体結晶の形成がさらに安定になる可能性が示唆された。ただし、以上で扱った Ba 置換度の範囲では、Fe 成分の固溶によって生じる、結晶の格子サイ

ズ縮小が Ba 添加によって解消される傾向は認められなかった。結晶の格子サイズ縮小を解消するためには、 α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶に対する Ba 置換度を $1/64$ (≈ 0.016) よりもさらに大きくする必要があると考えられる。

次に、上記の第一原理計算によって構造設計した、Ba, Fe, P 成分を同時に含む α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶が熔融スラグから晶出するか、について実験による検討を行った。BaO を含むスラグを用いた溶銑からの脱リンは過去にも高い塩基性の観点から提案されているが¹⁹⁾、熔融スラグから晶出するダイカルシウムシリケート化合物中への Ba 成分の固溶に着目したスラグ組成の提案は過去になされていない。そこで、本研究では予め Ba 成分が固溶した $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物を作製し、これを $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ および $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 化合物と混合した試料を熔融させ、次いで熔融スラグから結晶を析出させる方法によって、Ba, Fe, P 成分を同時に含む α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶の作製を試みた。

スラグ組成について、本章では前章で扱ったスラグ C ($77.8(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) - 8.6(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) - 13.5 \text{ mol}\%(3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$) を元組成とし、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の一部を $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ に置換したスラグ D を設計した。スラグ D の組成を表 4 に示す。

表 4 Ba, Fe, P 固溶 α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶作製のために設計したスラグ組成

	スラグ組成比								
	mol%				mass%				
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	SiO_2	CaO	BaO	FeO	P_2O_5
D	73.9	3.9	8.7	13.5	25.8	52.5	5.9	6.2	9.5

実験手順は次の通りである。まず、Ba 成分を固溶した $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物を作製するために、予め CaCO_3 粉末から CO_2 脱離させて得た CaO 粉末と特級試薬の二酸化ケイ素 (SiO_2)、炭酸バリウム (BaCO_3) を、 $95(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) - 5 \text{ mol}\%(2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2)$ の組成比に一致するよう混合し、圧粉成型した。これを白金製の坩堝に入れて、Ar 雰囲気下、1723 K で 11 h 保持した後炉冷することによって、固溶体試料を作製した。作製後の試料に対して粉末 X 線回折 (XRD) による相同定を行い、 γ 相の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物固溶体が単一相の状態を得られていることを確認した。ここで、回折ピーク位置は純物質の γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ よりも低角度側に分布していたことから、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物へ Ba 成分が固溶したと判断した。次に、上記で作製した Ba 固溶 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物と、前章の手順に倣い作製した $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物、ならびに予め加熱脱水した $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 化合物の粉末を所定の比率に一致するよう混合し、さらに重量比 1 mass% の電解鉄粉を加え混合した。混合試料を圧粉し成型体とした後、2 mm 角の大きさに裁断し、図 8 に示すガスジェット浮遊・レーザー加熱装置へ設置後、真空排気し Ar ガス置換したチャンバー内で試料をガス浮遊させつつレーザー加熱によって熔融させた。次に、熔融スラグ試料を浮遊させたまま、炭

酸ガスレーザーの出力を徐々に下げて徐冷し、結晶相を晶出させた。この際、およそ 1873 K 付近で析出反応に伴う急峻な発熱ピークが観測された。スラグ試料を 1673 K にて数分間保持した後、炭酸ガスレーザーの出力を切って急冷した。冷却後のスラグ試料に対して、XRD による相同定、SEM による断面組織観察および EDX 元素分析を行った。

実験結果について、図 18 には冷却後のスラグ D の外観写真を示す。得られた試料は僅かに白みがかかった透明であり、ほぼ単結晶の試料が得られたと推察された。

図 19 にはスラグ D に対する XRD 分析の結果を示す。同図より、 α 相および α' 相の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に対応する回折ピークが観測された。 α 相に対応する回折ピークはリファレンスよりも僅かに高角度に移動したものと低角度に移動したものが混在していた。一方、 α' 相に対応する回折ピークはリファレンスのピーク位置と概ね一致していた。



スラグ D

図 18 冷却後の
スラグ試料 D の外観写真

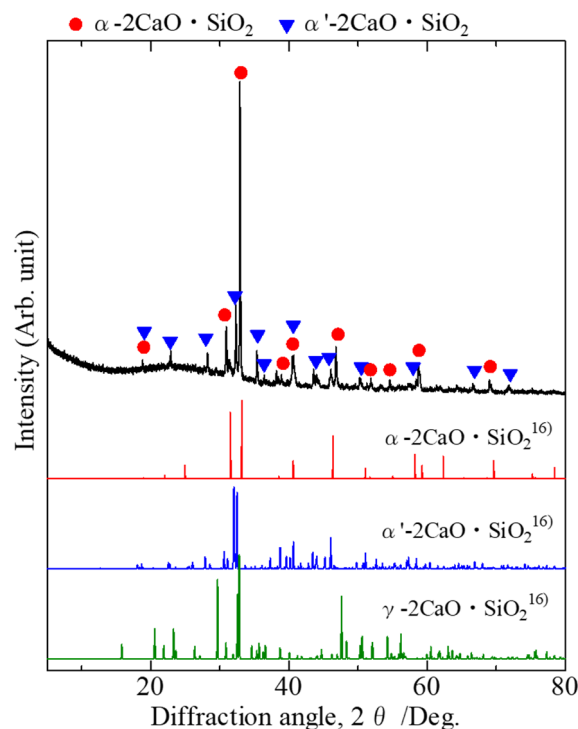


図 19 冷却後のスラグ D に対する X 線回折プロファイル

このスラグ D について断面組織観察を行った結果、試料全体にわたって特段の微細組織は認められず、また組成も試料全体で概ね均一であった (図 20)。EDX 元素分析の結果、Si, P 濃度に比べて Ca 濃度が高く、また添加成分である Ba 成分はほとんど検出されなかった。BaO は 1673 K 以上の高温で蒸発し易いことから、スラグ試料を熔融させる過程で

揮発した可能性が考えられる。また、検出された Fe 成分の濃度も微小であった。したがって、P 成分と微量の Fe 成分が α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相へ固溶し、結晶の格子定数を僅かに変化させたものと考えられる。

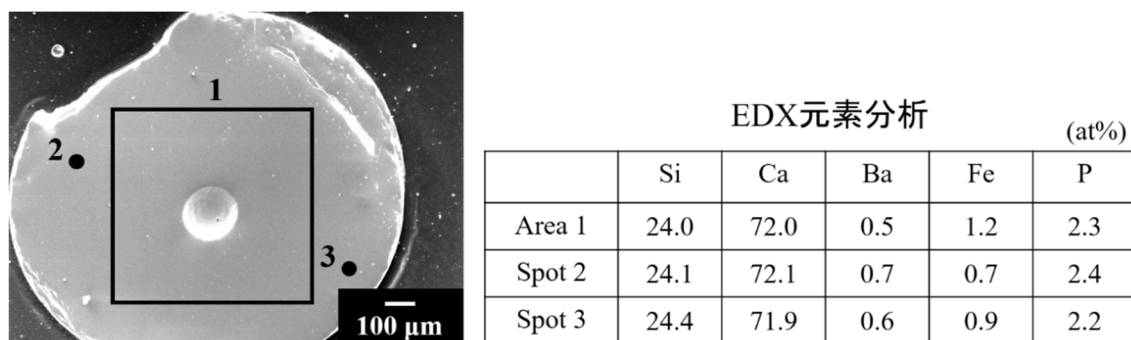


図 20 スラグ D に対する断面写真および EDX 元素分析の結果

以上の実験から、熔融スラグからの結晶析出によって Ba, Fe, P 成分を同時に含む α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶の作製を試みたが、スラグ中には Ba 成分がほとんど含まれず、結果として Ba 成分を十分に含む固溶体結晶の形成には至らなかった。また、冷却後のスラグ試料には α 相および α' 相の $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物が同定されたが、熔融スラグからはまず α 相が晶出した後、冷却過程で一部が α' 相へ変態し、 $\alpha + \alpha'$ の 2 相共存状態を形成したと考えられる。スラグの熔融過程における BaO の揮発損失を考慮し、Ba 濃度を予め高く設定することによって、熔融スラグから Ba, Fe, P 成分を含む α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶が得られるか検証することが、今後の課題である。

4. まとめ

本研究では、溶銑脱リンプロセスにおける高脱リン化のために、熔融スラグ中に晶出するダイカルシウムシリケート ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 化合物の結晶構造と P 固溶度の関係に注目し、(1) α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物へ Fe 成分が固溶した場合の P 固溶度に及ぼす影響、ならびに(2) P 成分を高濃度に固溶できる α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物結晶の形成を安定とする方法について、固溶体結晶へ導入する新たな添加元素を考え、第一原理計算による構造設計、ならびに熔融スラグから固溶体結晶を晶出させる実験によって検討した。得られた知見は以下の通りである。

- α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物の結晶構造へ、Fe 成分は固溶し難いが、一方 P 成分は固溶し易い。 α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物中に Fe 成分が固溶すると、格子定数の縮小が生じるが、Fe 成分が微量に固溶している場合にも、同化合物への P 成分の固溶は可能である。
- 第一原理計算による検討の結果、 α - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 化合物の結晶構造へ、異種元素である Fe, P 成分を微量に固溶させた場合、固溶原子の近傍の原子配置が不規則

に乱れることによって、結晶中の電荷分布の不均衡が緩和され、 α 相の結晶構造の形成が安定となる可能性があることがわかった。

- 熔融スラグ中から Fe, P 成分を含む $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶の析出が生じるか検討した結果、晶出した $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶へは P 成分が固溶し易いが、一方 Fe 成分は固溶し難く、液相中に残留し易いことがわかった。具体的には、熔融スラグ中から晶出する $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶には Fe 成分が FeO として 5 mass% 程度固溶するが、P 成分は P_2O_5 として 10 mass% までは同時に固溶できることがわかった。
- Fe 成分が固溶している場合にも $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 結晶構造の形成を安定化させるための添加元素として Ba に注目した。第一原理計算による検討の結果、Fe 成分のみ固溶する場合よりも、Fe, Ba 成分が同時に微量固溶する場合の方が、P 成分も含む固溶体結晶の形成が安定に起こり易いことが示唆された。ただし、熔融スラグから BaO は揮発損失し易いため、Ba, Fe, P 成分を同時に含む $\alpha-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 固溶体結晶の作製は困難であった。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団 2019 年度技術研究助成の支援により行われました。また、本研究における理論計算は、自然科学研究機構 計算科学研究センターの施設利用により行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) I. Nettleship, K. G. Slavick, Y. J. Kim, W. M. Kriven: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), 2400-2406.
- 2) Y. J. Kim, I. Nettleship, W. M. Kriven: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), 2407-2419.
- 3) P. Fierens, J. Tirlocq: *Cem. Conc. Res.*, **13** (1983), 267-276.
- 4) F. Xiuji, L. Shizong: *Cem. Conc. Res.*, **16** (1986), 587-601.
- 5) C. J. Chan, W. M. Kriven, J. F. Young: *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), 1621-1627.
- 6) H. Saalfeld, K. H. Klaska: *Z. Kristallogr.*, **155** (1981), 65-73.
- 7) K. Fukuda, I. Maki, S. Ito, T. Miyake: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105** (1997), 117-121.
- 8) M. Y. Benarchid, A. Diouri, A. Boukhari, J. Aride, I. Elhadiri: *Mater. Chem. Phys.*, **94** (2005), 190-194.
- 9) D. V. Lapatin, V. M. Chizhikova: *Steel Trans.*, **37** (2007), 191-195.
- 10) Y. L. Chen, P. H. Shih, L. C. Chiang, Y. K. Chang, H. C. Liu, J. E. Chang: *J. Hazard. Mat.*, **170** (2009), 443-448.
- 11) M. Suzuki, N. Umesaki, T. Okajima, T. Tanaka: *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** (2016), 3151-3158.

- 12) R. W. Nurse, J. H. Welch, W. Gutt: *J. Chem. Soc.*, (1959), 1077-1083.
- 13) W. Fix, H. Heymann, R. Heinke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 346-347.
- 14) M. Suzuki, S. Nakano, H. Serizawa, N. Umesaki: *ISIJ Int.*, **60** (2020), 1127-1134.
- 15) M. Suzuki, H. Serizawa, N. Umesaki: *ISIJ Int.*, **60** (2020), 2765-2772.
- 16) W. Mumme, L. M. D. Cranswick, B. C. Chakoumakos: *N. Jb. Miner. Abh.*, **170** (1996), 171-188.
- 17) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976), 751-767.
- 18) A. Muan, E. F. Osborn: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1965), 113.
- 19) S. Nakamura, F. Tsukihashi, N. Sano: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 53-58.