Enrichment of Phosphorus from Iron Ore to Dicalcium-silicate Phase by Partial Reduction

Nobuhiro MARUOKA^{1)*} and Hironari KUBO²⁾

1) Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

2) Faculty of Engineering, Fukuoka Institute of Technology

Abstract: It is necessary to develop an innovative iron-making technology for low-grade iron ore containing a high concentration of P. In this study, we propose a new process for enriching phosphorus in the C_2S phase by mixing high-P iron ore, CaO , and graphite in appropriate proportions and partially reducing it. In this study, high-P iron ore adjusted to various basicities and reducing agent ratios was heated at 1573 K in Ar atmosphere, and the obtained sample was analyzed by EPMA. The results showed that in the reduced sample obtained under the conditions of $C/S = 2.0$ and Target $Fe_tO = 60\%$, more than 95% of P was distributed to the C_2S phase, and the P content in metallic iron was sufficiently low.

Keywords: ironmaking; low grade ore; dicalcium silicate; phosphorous; separation.

Received on Aug. 4, 2020 ; Accepted on Dec. 15, 2020 ; J-STAGE Advance published on Jan. 21, 2021

* Corresponding author. E-mail : nobuhiro.maruoka.d4@tohoku.ac.jp, Address : Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai Miyagi 980-8577

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

今後の資源・環境問題解決に資する鉄鉱石処理プロセス

部分還元処理による鉄鉱石中リンの ダイカルシウムシリケート相への濃化

丸岡 伸洋^{1)*}・久保 裕也²⁾

Enrichment of Phosphorus from Iron Ore to Dicalcium-silicate Phase by Partial Reduction

Nobuhiro MARUOKA and Hironari KUBO

1. 緒言

現行の一貫製鉄法は、高炉で鉄鉱石を炭素還元し、次の製鋼工程で不純物を除去する分業体制である。高炉の炉床近傍は炭素飽和であるため酸素ポテンシャルが低く、PやSiなどの不純物元素までもが還元される。特にPはほぼ全量が還元されて溶鉄に移行し、製鋼工程で再酸化することでスラグとして除去されている。近年の鉄鋼原料の低品位化、特に鉄鉱石中のリン(P)濃度の増加¹⁾、および鉄鋼製品の高品質化に伴う溶鋼中P濃度の極低化要求の高まりから製鋼工程の負荷増大が懸念されており²⁾、劣質原料対応型製鉄法の開発は急務の課題である。劣質原料対応型製鉄法に関する取り組みはこれまでに数多くなされており、そ

の1つの手法として著者らは鉄鉱石の予備還元処理により、高炉装入前の原料からPを現行製鋼工程温度より低温で除去するプロセスを提案している³⁻⁵⁾。高炉原料の各温度、酸素分圧下における還元平衡組成を計算熱力学ソフトFactSage 6.4を用いて試算した結果をFig.1に示す。平衡相は①未還元の酸化物領域、②液相金属鉄領域、③固相金属鉄領域、④PおよびMnが還元し液相鉄に移行する領域、⑤PおよびMnが還元し固相鉄に移行する領域、⑥PおよびMnに加えSiまでもが還元し液相鉄に移行する領域に分かれる。図中の丸印は1843 K、酸素分圧 10^{-16} atmの条件を示しており、これは現行の高炉炉床近傍の炭素飽和環境に相当する。この条件下では、鉄鉱石中のP、Mnはほぼ全量、Siは一部還元され溶鉄中に不純物として存在することが分かる。一方、領域②、③の温度、酸素分圧に制御すれば、不純物を還元させずに高純度の鉄を得る「直接製鋼プロセス」が実現する可能性がある。一般に脱Pに有利な条件は、低温、高酸素分圧、高塩基度(CaO/SiO₂、C/Sと略)であるため、著者らはより低温である領域③に着目した。

著者らはこれまでに固体鉄片をP含有溶融酸化物に20時間以上浸漬させて平衡到達させた固体鉄-溶融酸化物間のPの分配を測定しており、C/S≒1.2の高炉スラグ相当の低塩基度溶融酸化物でも鉄が固体で存在する1623 K環境下では酸素分圧が 10^{-13} atm以上の場合には酸化物相側にPが分配し、固体鉄中のP濃度は十分低いことを明らかにした⁴⁾。一方、溶融酸化物を還元して固体鉄を生成させた場合は、固体鉄中のP濃度は低いものの、Pが分配した酸化物相を包含し、相互分離が困難であることが明らかになった⁵⁾。また、Park and Jungは高アルミナ鉄鉱石が1673-1773 Kの温度域で溶融還元する際のアイアンナゲットとCaO-Al₂O₃系スラグ間のP分配を測定し、CaO-Al₂O₃系の高塩基

Fig. 1. Stability diagram calculated by FactSage 6.4. (Online version in color.)

2020年8月4日受付 2020年12月15日受理 早期公開2021年1月21日 (Aug. 4, 2020; Accepted on Dec. 15, 2020; J-STAGE Advance published on Jan. 21, 2021)

1) 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

2) 福岡工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Fukuoka Institute of Technology)

* Corresponding author. E-mail: nobuhiro.maruoka.d4@tohoku.ac.jp, Address: Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai Miyagi 980-8577

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

度酸化物でもPの鉄への分配を抑制できるが、酸化物相の分離が必要であることを報告している⁶⁾。

上述のように鉄が固体で存在する温度域かつ高酸素分圧環境下では、Pの還元を抑制し、酸化物相に分配することが可能である。一方、現行の製鋼プロセスでは高塩基度スラグ ($C/S > 2.0$) を用いて、高効率、高速脱P作業を実現している⁷⁻¹⁰⁾。塩基度が高いスラグほど熔融スラグ中にダイカルシウムシリケート相 ($2CaO-SiO_2$, 以降 C_2S と略) が固相として共存し、リン酸カルシウム相 ($3CaO-P_2O_5$, 以降 C_3P と略) との固溶体 (C_2S-C_3P 固溶体, 以降 $C_2S-C_3P_{ss}$ と略) としてPが濃化することが知られており、マルチフェーズフラックスとして積極的な利用が進められている¹¹⁻¹⁶⁾。

$C_2S-C_3P_{ss}$ 相は水に可溶であることが知られており、Teratokoら¹⁷⁾、Numataら¹⁸⁾、Iwamara¹⁹⁾ はスラグからのPの希酸浸出の可能性を報告している。また、Kuboらは $C_2S-C_3P_{ss}$ 含有スラグを電気パルス破碎することで単相粒子化した後、強磁場によりPの濃縮物として選別するプロセスを提案している²⁰⁻²²⁾。したがって、鉄鉱石中のPも C_2S 相に濃化できれば、浸出処理、磁気分離処理などによって容易に選択抽出が期待できる。しかしながら鉄鉱石を出発原料として C_2S を積極的に生成する条件についてはほとんど調査されていない。そこで本研究では、鉄鉱石の塩基度および炭材の配合比を調整し、1573 Kで還元した際に生成する各種鉱物相を調査し、Pが選択的に C_2S 相に濃化する条件を実験的に検討することを目的とした。

2. 実験方法

実験装置図をFig.2に示す。外径 ϕ 60 mm, 内径 ϕ 52 mmのムライト製炉心管および複層管型シリコニット発熱体を搭載した縦型管状電気抵抗炉を用いた。粉鉱石 (Pを0.1 mass%, Al_2O_3 を1.7 mass%含有するGoethite系粉鉱石)、グラファイト (特級粉末試薬) およびCaO粉末を所定量秤量し、瑪瑙乳鉢で混合した。CaOは $CaCO_3$ (特級粉末試薬) を大気雰囲気下、1273 Kで熱分解して作製した。配合条件

Fig. 2. Schematic of the experimental apparatus.

をTable 1に、加熱処理後の目標組成をプロットした $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ 系状態図をFig.3に示す。鉄鉱石の組成はFig.3の◎に位置しており、 C_2S を生成させるためには、Fig.3中に網掛けで示した C_2S 飽和領域に位置するよう調整する必要がある。まず、粉鉱石に含まれる SiO_2 を基準に、塩基度 (C/S) が1.0または2.0になる量のCaOを添加した。 $C/S = 1.0$ の試料は C_2S 飽和領域外、 $C/S = 2.0$ の試料は C_2S 飽和領域内に位置する条件である。原料に含まれる酸化鉄を全量還元すると、高炉同様にPが還元されFe中に混入することが予想されるため、一部をスラグとして残すことが肝要である。Goethite ($FeOOH$) の還元反応が式 (1) に従い進行すると仮定した場合に、加熱処理後試料中の Fe_2O_3 濃度 (残存量) が5-60 mass%になる量のグラファイトを添加した。

混合試料を鉄るつぼに入れ、Ar気流中、1573 Kで1 h加熱後、炉から取り出し、るつぼ外側を水中急冷して部分還元試料を作製した。急冷後、試料を冷間樹脂に埋め込み、切断・乾式研磨し、Electron probe microanalysis (EPMA) で構成鉱物相を調査した。生成した金属鉄中のPは低濃度であることが予想されるため、標準試料を用いた検量線法を採用することで分析精度を向上させた。標準試料はP

Table 1. Experimental conditions.

Sample No.	Target		Charged /g		
	C/S [-]	Fe_2O_3 [mass%]	Iron ore	CaO	Graphite
1-60	1.0	60.0	20.0	1.22	2.59
1-40	1.0	40.0	20.0	1.22	3.19
1-20	1.0	20.0	20.0	1.22	3.50
1-10	1.0	10.0	20.0	1.22	3.60
1-5	1.0	5.0	20.0	1.22	3.64
2-60	2.0	60.0	20.0	2.47	2.12
2-40	2.0	40.0	20.0	2.47	2.98
2-20	2.0	20.0	20.0	2.47	3.42
2-10	2.0	10.0	20.0	2.47	3.56
2-5	2.0	5.0	20.0	2.47	3.62

Fig. 3. Ternary phase diagram of $CaO-SiO_2-Fe_2O_3$ system²⁷⁾ with the target composition of the oxide phase.

を0.01, 0.1, 0.5, 1.0 mass%含有する金属鉄試料をそれぞれアーク溶解炉で溶製後、2重収束型ICP-MSでP濃度を定量したものを用いた。C/S=2.0の試料に関しては、EPMA組成像を各試料15視野以上取得し、各相の面積率を算出した。

3. 実験結果および考察

3・1 部分還元試料の鉱物相

部分還元処理後の試料断面のEPMA組成像の一例をFig.4に示す。代表的な組成像を掲載しており、同図に出現しない鉱物相も存在していた。全試料で還元が進行し、金属鉄相が生成していることを確認した。Goethite中のFeの主形態であるFeOOHは熱分解され、鉄鉱石中の不純物であるAl, Si, Pや添加したCaと反応することで各種鉱物相を形成した。C/S=1.0の試料は、全域に渡り平滑な連続面が観察され、実験温度において酸化物相は液相で存在していたと推察できる。一方、C/S=2.0の試料は、空隙（黒色部）が観察され、一部の液相酸化物が金属鉄相および酸化物固相を結合した組織を持つことがわかる。目標Fe₂O₃濃度が60%の場合は、C/S=1.0および2.0共にFe₂O₃相、CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃相 (CAFと略)、CaO-MgO-SiO₂-Fe₂O₃相 (CMSFと略) などのFe₂O₃を含有する鉱物相が観察された。一方、目標Fe₂O₃

=40%以下の場合はFe₂O₃を主とする相は観察されず、CaO-Al₂O₃-SiO₂相 (CASと略) 等で構成されていた。C₂S固溶体相はC/S=2.0では確認されたが、C/S=1.0では確認されなかった。

EPMAで確認された金属鉄以外の酸化物相を状態図上にプロットして考察する。本実験の試料は、CaO, SiO₂, Fe₂O₃を主成分に、Al₂O₃やP₂O₅も含む複雑な多成分系であるが、簡単のため1573 KにおけるSiO₂-CaO-Fe₂O₃系等温断面図²³⁾上に分析値を投影した。目標Fe₂O₃=5%および60%のC/S=1.0および2.0の結果を抜粋してFig.5に示す。組成点の近傍の数値はAl₂O₃濃度を表す。

C/S=1.0, 目標Fe₂O₃=60%の条件 (□ in Fig.5) では、Fe₂O₃固溶体を含めた五相が確認された。この状態図は広い均一液相領域 (L) によって左右に分断されているため、平衡状態であればFe₂O₃固溶体と左側の相は共存できない。Fe₂O₃固溶体以外の四相は、Fe₂O₃濃度が異なるが概ねC/S=1.0の線近傍に位置する。また、Fig.4のEPMA像によると、金属鉄の周囲にFe₂O₃固溶体が柱状に接触する箇所が多く存在する。したがって、Fe₂O₃固溶体以外の四相を液相とみなせば、均一液相からFe成分がFe₂O₃固溶体、金属鉄として還元・析出する過渡状態にあったと推察できる。さらに還元が進行したC/S=1.0, 目標Fe₂O₃=5%の条件 (■ in Fig.5) では、一相のみが確認された。状態図では、CS, C₃S₂, Lの三相、さらにAl₂O₃まで考慮するとGehlenite (2CaO · Al₂O₃ · SiO₂) やAnorthite (CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂) も共存し得る複雑な領域に位置している。測定値から計算すると、CSと2CaO · Al₂O₃ · SiO₂が4:1の割合で混合した場合と概ね一致する。EPMAでは一相とみなしたが、均一液相からFe成分が抜けたことによって高融点化し、SiO₂-CaO-Al₂O₃系の酸化物が残留した状態と推察できる。

C/S=2.0, 目標Fe₂O₃=60%の条件 (△ in Fig.5) では、Fe₂O₃固溶体、C₂S固溶体、中央部の合計三相が塩基度2.0の線に沿って確認された。この条件においても平衡状態では

Fig. 4. COMP image of samples after reduction at 1573 K. (Online version in color.)

Fig. 5. Comparison of oxide phase measured by EPMA by using SiO₂-CaO-Fe₂O₃ system phase diagram at 1573 K²³⁾. (Online version in color.)

共存し得ない均一液相領域の左右の相が生成した。Fig.3に示したように、配合時の目標組成は C_2S 固溶体と Fe_2O_3 濃度が高い液相の二相共存領域に位置する。 SiO_2 - CaO - Fe_2O_3 系状態図の液相線は、酸素分圧や Al_2O_3 濃度によって変化する。例えばYajimaら²⁴⁾は $P_{O_2} = 1.8 \times 10^{-3}$ Paにおける SiO_2 - CaO - Fe_2O_3 -5.0 mass% Al_2O_3 の液相線を計測し、Fig.5中の点線のように Al_2O_3 添加により液相線は左側にシフトすることを報告している。 Al_2O_3 の濃度が5.0 mass%を超える状態図の報告はないが、液相線はさらに左側にシフトすることが予想される。このサンプルの場合、高温状態では液相で存在していた相から冷却時に Fe_2O_3 固溶体が晶出することで Al_2O_3 が滞留し、高 Al_2O_3 濃度の鉱物相が観察されたと推察できる。さらに還元が進行した $C/S = 2.0$ 、目標 $Fe_2O_3 = 5\%$ の条件(▲ in Fig.5)では、平衡状態で共存し得ない多数の相が確認された。EPMAの測定領域によって確認される組成も大きく異なり、試料全体の組織が不均一であったが、固液共存状態からFe成分が還元して抜けながらカルシウムシリケート系酸化物が非平衡相として残留する傾向が示唆された。

3・2 Fe_2O_3 濃度とP濃度の関係

酸化物相中 Fe_2O_3 濃度と目標 Fe_2O_3 の関係を図6およびFig.7に示す。 Fe_2O_3 は主に Fe_2O_3 固溶体相およびその他の相に存在したが、 C_2S 固溶体相およびCAS相(その他の相に含まれる成分の1つ)にも0-10%程度存在した。 Fe_2O_3 固溶

体相は目標 Fe_2O_3 濃度が60 mass%の試料のみで存在し、還元が進行すると消失し、40 mass%以下の試料では Fe_2O_3 を含有する低融点の液相を形成した。さらに還元が進行すると Al_2O_3 や CaO を主成分とする高融点の固相に変化したと推察できる。

次に、各試料の金属鉄相、 C_2S 固溶体相、およびその他の相に含まれるP濃度と目標 Fe_2O_3 濃度の関係をFig.8およびFig.9に示す。Fig.4に示したとおり $C/S = 1.0$ の場合は C_2S 固溶体相は観察されず、 $C/S = 2.0$ の場合は C_2S 固溶体相が観察された。 $C/S = 1.0$ 、 2.0 共に目標 Fe_2O_3 濃度が高いほど金属鉄中のP濃度は低く、酸化物相中のP濃度が高くなる傾向を示した。これは試料中の酸素分圧が Fe/Fe_2O_3 平衡に支配されるため、目標 Fe_2O_3 濃度が高い条件ほど酸素分圧が高く、酸化物相の脱P能が高いことを示している。目標 Fe_2O_3 濃度が $C/S = 1.0$ の場合は20%以上、 $C/S = 2.0$ の場合は40%以上で金属鉄中にPはほとんど分配しないことが明らかになった。これは製鋼脱Pプロセスにおけるマルチフェーズフラックスの研究結果^{11,12)}と一致する。目標 Fe_2O_3 濃度が40%の試料では、 $C/S = 1.0$ の金属鉄相中にはPは検出されないのに対し、 $C/S = 2.0$ の金属鉄相中には0.2%以下と低値ではあるがPが存在しており、高塩基度ほどPは酸化物相に分配される一般的な傾向に反する結果を示した。これはFig.6およびFig.7に示したように酸化物相中の Fe_2O_3 濃度が $C/S = 2.0$ の方が低くなっているためで、塩基度

Fig. 6. Comparison of Fe_2O_3 content in oxide phases at $C/S = 1.0$.

Fig. 8. Comparison of P content in each phase at $C/S = 1.0$.

Fig. 7. Comparison of Fe_2O_3 content in oxide phases at $C/S = 2.0$.

Fig. 9. Comparison of P content in each phase at $C/S = 2.0$.

だけでなく Fe_2O_3 濃度の管理も重要であることを示唆している。

金属鉄-溶融酸化物間の脱P反応は一般的に酸素分圧や溶融酸化物中 Fe_2O_3 濃度に依存する。C/S = 1.0における金属鉄-溶融酸化物のP分配と Fe_2O_3 濃度の関係を Fig.10 に示す。Pの分配比 L_p は次式で定義した。

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} = 0.44 \frac{(\%P_2O_5)}{[\%P]} \quad (2)$$

ここで、(%)M および [%M] はそれぞれ溶融酸化物中、および金属鉄中のM濃度を示す。本研究で得られた L_p は従来研究と同様に Fe_2O_3 濃度増加に伴い増加する傾向を示した。Maruoka ら⁴⁾、および Im ら²⁵⁾ の平衡分配比 (C/S = 1.0 前後) 報告値をあわせて示す。全 Fe_2O_3 領域にわたり C/S = 1.0 における平衡値と近い値を示した。また、傾きが同等であることから、還元過程におけるP分配は比較文献同様に次式に従うと推察できる。

次に、 C_2S 共存系のP分配と Fe_2O_3 濃度の関係を Fig.11 に示す。溶融酸化物中および金属鉄中のP濃度は C_2S 共存の場合は著しく小さいため、次式で定義する C_2S -液相間P分配比 $L_{p,ss}$ ¹¹⁾ で評価した。

Fig. 10. Comparison of phosphorous distribution ratio with equilibrium value^{4,24)}.

Fig. 11. Influence of Fe_2O_3 content in liquid oxide phase on the distribution ratio of phosphorous between C_2S and liquid oxide phases compared with results reported by Pahlevani *et al.*¹¹⁾.

$$L_{p,ss} = \frac{(\%P_2O_5)_{C_2S}}{(\%P_2O_5)_{Liq-oxide}} \quad (4)$$

ここで、 $(\%P_2O_5)_{C_2S}$ および $(\%P_2O_5)_{Liq-Oxide}$ は、 C_2S および溶融酸化物中の P_2O_5 濃度を示す。溶融酸化物中 Fe_2O_3 濃度の増加にともない $L_{p,ss}$ は増加する傾向を示した。Pahlevani ら¹¹⁾ の報告している 1573 K における C_2S 飽和の Fe_2O_3 系製鋼スラグ中の平衡 $L_{p,ss}$ を同図に示す。平衡 $L_{p,ss}$ と比較し、部分還元処理で得た $L_{p,ss}$ は大きな値を示した。本研究で用いた P は鉄鉱石由来、つまり実験初期段階では酸化物として存在する。この P が金属鉄相に移動するためには、還元反応および酸化物相から金属鉄相への物質移動を伴う。C/S = 1.0 の場合は、Fig.10 に示したとおり、金属鉄-溶融酸化物間の分配比は平衡値と同程度の値を示しており、酸化鉄の還元反応に合わせて P の還元、分配は迅速に進行するため平衡値と近い値を示したと推察できる。一方、C/S = 2.0 の場合は、試料混合組成は、 C_2S 飽和領域に位置しており、添加した CaO と部分還元処理初期に反応して溶融酸化物相が生成し、更に過剰な CaO との接触および Fe_2O_3 の還元に伴い C_2S 相が生成する。溶融酸化物中の P_2O_5 は C_2S 相が生成する時に C_2S - C_3P_{ss} として迅速に固定化される^{15,26)} ことが知られており、本実験でも同様の現象が起こったと推察できる。本研究では1時間の還元処理を実施しており、長時間保持により Pahlevani らの報告している平衡値¹¹⁾ に近くと予想できる。つまり短時間の非平衡還元処理により、平衡論で求まる P 分配よりも大きな分配比が得られる可能性を示した。したがって、 C_2S 共存系の場合は、液相中 Fe_2O_3 濃度を 10% 程度まで還元しても C_2S に効率的に P を分配できることが判明した。

3.3 Pの存在比

C/S = 2.0 の試料中の金属鉄相、 Fe_2O_3 固溶体相、 C_2S 固溶体相、およびその他の相 (主成分: CaO - SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3) の面積率を Fig.12 に示す。目標 Fe_2O_3 が小さいほど金属鉄相の割合が増加し、酸化物相の割合は大きく減少した。 C_2S 飽和系 (C/S = 2.0) の各種鉱物相の面積率および分析値から算出した P の存在比率を Fig.13 に示す。目標 Fe_2O_3 濃度が 20% 以下の条件では、80-95% の P が金属鉄中に存在することが明らかになった。一方、目標 Fe_2O_3 が 40% 以上の場合は金属鉄中の P は少なく、70% 以上の P が C_2S 中に存在することが明らかになった。特に目標 Fe_2O_3 が 60% の場合は 95% 以上の P が C_2S に分配することがわかる。緒言で述べたとおり、著者らが提案する鉄鉱石の部分還元処理プロセスでは、 C_2S 相を次工程で分離するため、 C_2S 相に P を効率よく分配させることが重要で、本成果はその可能性を強く支持するものである。Si の存在比率を同様の手法で算出した結果を Fig.14 に示す。 C_2S の Si は鉄鉱石中の Si 由来で、処理後試料中の Si は C_2S 相、またはその他の低融点相に存在することが分かる。 C_2S の析出割合が高い条件では、Si の C_2S

Fig. 12. Area fraction of each phase at C/S = 2.0.

Fig. 13. P distribution as a function of target Fe₂O₃ content. Fig. 14. Si distribution as a function of target Fe₂O₃ content.

相への濃化割合が高く、C₂S相分離により鉱石中のPだけでなくSiも低減できる可能性を示唆した。

4. 結言

鉄鋼原料の高P化に対応するため、鉄鉱石中のPをダイカルシウムシリケート (C₂S) 相に濃化し、分離するプロセスを提案した。CaOおよびグラファイトを添加した鉄鉱石を1573 Kにおいて部分還元処理した試料の構成相を実験的に検討し、以下の知見を得た。

- (1) 還元の進行に伴い、Pは金属鉄相に分配するが、酸化物相中Fe₂O₃濃度が10%以上の条件では、還元が抑制され酸化物相に留まる。
- (2) C/S = 1.0の場合、C₂S相は生成せず、Pはその他の酸化

物相に分配する。一方、C/S = 2.0の場合、Pが固溶するC₂S相が生成し、Pは平衡値以上に酸化物相に分配する。
(3) C/S = 2.0, 目標Fe₂O₃ = 60%の条件で、95%以上のPはC₂S相に分配する。

謝辞

本研究の一部は「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラム、科研費 (課題番号 JP 20K05591) および東北大学多元研プロジェクトの助成を受けたものです。また、有益な助言を頂いた日本鉄鋼協会 サステナブルシステム部会「エコメタラジーフォーラム」のメンバー並びに東北大学多元物質科学研究所塾上洋教授、および研究支援頂いた伊藤昭久氏、早坂未穂氏に感謝致します。

文 献

- 1) Y.Kashiwaya and M.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), 302 (in Japanese).
- 2) N.Maruoka: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **21**(2016), 45 (in Japanese).
- 3) N.Maruoka, S.Ono, H.Shibata and S.-y.Kitamura: *Bull. Adv. Mater. Process. Build., IMRAM, Tohoku Univ.*, **66**(2010), 15 (in Japanese).
- 4) N.Maruoka, S.Ono, H.Shibata and S.-y.Kitamura: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 1709.
- 5) N.Maruoka, S.Narumi and S.-y.Kitamura: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 419.
- 6) J.-O.Park and S.-M.Jung: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 1625.
- 7) Y.Ogawa and N.Maruoka: *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), 434 (in Japanese).
- 8) F.Pahlevani, S.-y.Kitamura, H.Shibata and N.Maruoka: *Steel Res Int.*, **81**(2010), 617.
- 9) S.-y.Kitamura, K.-i.Naito and G.Okuyama: *Miner. Process. Extr. Metall.*, **128**(2018), 34.
- 10) B.K.Rout, G.Brooks, M.A.Rhamdhani, Z.Li, F.N.H.Schrama and J.Sun: *Metall. Mater. Trans. B*, **49**(2018), 537.
- 11) F.Pahlevani, S.-y.Kitamura, H.Shibata and N.Maruoka: *ISIJ Int.*, **50**(2010), 822.
- 12) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 174.
- 13) X.Gao, H.Matsuura, M.Miyata and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 1381.
- 14) F.Tsukihashi: *Tetsu-to-Hagané*, **95**(2009), 187 (in Japanese).
- 15) S.-y.Kitamura, S.Saito, K.Utagawa, H.Shibata and D.G.C.Robertson: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 1838.
- 16) K.I.Shimauchi, S.-y.Kitamura and H.Shibata: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 505.
- 17) T.Teratoko, N.Maruoka, H.Shibata and S.-y.Kitamura: *High Temp. Mater. Process.*, **31**(2012), 329.
- 18) M.Numata, N.Maruoka, S.J.Kim and S.-y.Kitamura: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 1983.
- 19) T.Iwama, C.-m.Du, S.Koizumi, X.Gao, S.Ueda and S.-y.Kitamura: *ISIJ Int.*, **60**(2020), 400.
- 20) H.Kubo, N.Maruoka and Y.Sato: *ISIJ Int.*, **59**(2019), 697.
- 21) H.Kubo, K.Matsubae-Yokoyama and T.Nagasaka: *ISIJ Int.*, **50**(2010), 59.
- 22) K.Matsubae-Yokoyama, H.Kubo and T.Nagasaka: *ISIJ Int.*, **50**(2010), 65.
- 23) ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Database, Vol. Ver.4.4. ACerS, Westerville, (2019), 586.
- 24) K.Yajima, H.Matsuura and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **50**(2010), 191.
- 25) J.Im, K.Morita and N.Sano: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 517.
- 26) P.K.Son and Y.Kashiwaya: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 1165.
- 27) Slag Atlas 2nd Ed., Verlag Stahleisen, Düsseldorf, (1995).