

## 論 文

# 固体鉄と平衡する $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ 系及び $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ 系スラグの熱力学

 萬 谷 志 郎\*・長 林 烈\*<sup>2</sup>

## Thermodynamics of $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ and $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ Ternary Slags Saturated with Solid Iron

Shiro BAN-YA and Retsu NAGABAYASHI

### Synopsis :

As a fundamental study on the physico-chemical properties of phosphate slags, a measurement has been made on the equilibrium of hydrogen-water vapor gas mixtures with the phosphate slags of  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$  and  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}$  ternary systems contained in solid iron crucible at  $1400^\circ\text{C}$ . From the results obtained, the activity of iron oxide and the ratio of ferrous to ferric iron ( $A=\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) have been determined as a function of slag composition. The activity of iron oxide in these slags markedly deviated to the direction of the composition of  $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  and  $3\text{MgO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$  compound respectively.

In view of ionic theory, the approximate validity of regular solution model for cations were examined to evaluate the thermodynamic properties of these ternary slag containing  $\text{P}_2\text{O}_5$ . It was confirmed that the regular solution model was satisfied within experimental error except for extremely  $\text{FeO}$  rich region. The values of interaction energy concerning  $\text{P}_2\text{O}_5$  are as follows,

$$\begin{aligned}\alpha_{34}(\text{P}^{5+}\sim\text{Ca}^{2+}) &= -50\,900 \pm 400 \text{ cal/mol} \\ \alpha_{35}(\text{P}^{5+}\sim\text{Mg}^{2+}) &= -32\,200 \pm 700 \text{ cal/mol}\end{aligned}$$

## 1. 緒 言

最近極低りん鋼の溶製および生成スラグ量の減少を目標として、炭酸ソーダを始めとする各種フラックスによる溶鉄の予備脱りんが研究<sup>1)~3)</sup>されている。溶鉄の脱りんを有効に行うためには、一定温度では酸素ポテンシャルが高く、生成  $\text{P}_2\text{O}_5$  をより安定にするような熔融スラグを作る必要がある。従来このようなスラグとして、石灰系高酸化性スラグが使用され研究されてきた。しかし、熔融スラグの熱力学的性質が十分にわからないため<sup>4)</sup>、その取り扱いが定性的にまたは実験式的なものに留まり、提出された関係式の適用範囲もおのずとその測定範囲に限られるなどの問題点<sup>5)</sup>があった。

萬谷、渡部<sup>6)</sup>らは  $\text{Fe}_t\text{O}$  と  $\text{P}_2\text{O}_5$  を含む熔融スラグの熱力学的性質を明らかにする事を目的として、その基本系である  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  2 元系スラグにつき、 $\text{Fe}$  (solid, りんつぼ)-(phosphate slag)-( $\text{PH}_2/\text{PH}_2\text{O}$ ) 間の化学平衡を測定し、各成分の活量および  $\text{Fe}^{3+}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  との平衡を

明らかにしたが、本研究はこれに引き続き  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  系および  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$  系につき同様の研究を行つた結果をまとめたものである。

また著者らの一人は、さきに  $\text{Fe}_t\text{O}$  を含む各種製鋼スラグに LUMSDEN<sup>19)</sup> の正規溶液モデルを適用して、スラグ-メタル間の酸素の分配および  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  平衡を広い範囲につき定量的に表示できる事を示した<sup>7)</sup>が、本研究では  $\text{Fe}_t\text{O}$  と  $\text{P}_2\text{O}_5$  を同時に含有する系について同様の検討を行い、極めてその整合性のよいことがわかつたので、これらにより  $\text{P}_2\text{O}_5$  に関する相互作用エネルギーを求めた。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験装置と使用材料

実験装置および方法については前報<sup>8)</sup>で詳しく述べたので、ここではその概要を示す。

実験装置は水素、アルゴンの精製装置、水蒸気予備飽和器と飽和器、アルミナ製反応管 ( $50 \times 42 \times 1\,000 \text{ mm}$ ,

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 3 月 30 日受付 (Received Mar, 30, 1981)

\* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

\*<sup>2</sup> 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

Degusit AL-23) および試料加熱用モリブデン電気抵抗炉の各部よりなっている。一定混合比の  $H_2/H_2O$  混合ガスは、予備飽和器および一定温度に保持した恒温槽内飽和器を通して得られる。予備実験の結果、恒温水槽温度  $70\sim 80^\circ C$ 、水素流量  $300\text{ ml/min}$  以下の範囲では  $\pm 1\%$  の誤差範囲で一定の混合ガスが得られることを確かめた。炉温測定には 2 対の Pt-Pt13%Rh 熱電対を用いた。1 対は炉の側面より反応管中央部に水平に挿入し、これを PID 自動温度制御装置に連結し  $\pm 2^\circ C$  の範囲で一定温度に炉温を保持した。また他方の熱電対は反応管上部より溶解するつぼ近くに挿入して実験温度を測定した。実験温度の測定は精密級  $20\text{ mV}$  直流電位差計 (島津 PD-20) により行つた。

溶解するつぼは純鉄丸棒 ( $C < 0.004\%$ ,  $Si < 0.007\%$ ,  $Mn < 0.01\%$ ) を鍛造、切削加工して作製した円柱状のつぼ ( $15 \times 24 \times 20\text{ mm}$ ) を使用した。1 回の溶解試料は  $3.5\sim 4.0\text{ g}$  で、研究室で作製したウィスタイト、りん酸鉄 ( $3FeO \cdot P_2O_5$ ) および市販の特級試薬の  $CaO$ ,  $MgO$  を適宜に配合して使用した。

## 2.2 実験操作

あらかじめ炉温を実験温度に上げ、反応管内を十分アルゴンで置換する。試料を入れた鉄のつぼはアルミナ製保護のつぼに入れ、反応管下部より装入してモリブデン線にて静かに所定位置まで吊り上げる。その間初めの  $10\text{ min}$  はアルゴンを流し、ついで  $H_2-H_2O-Ar$  (水素流量  $230\sim 240\text{ ml/min}$ , アルゴン  $200\text{ ml/min}$ ) 混合ガスに切り替え、約  $25\text{ min}$  程度で反応管内均熱帯の所定位置に装置する。

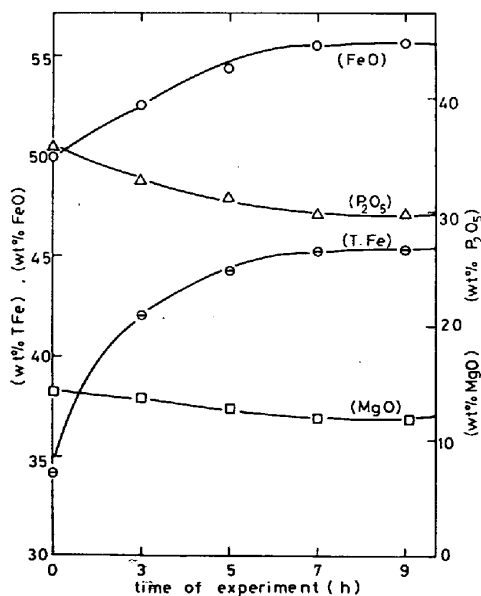


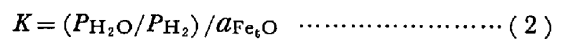
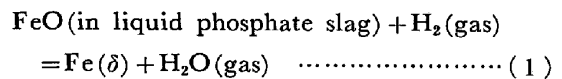
Fig. 1. Approach to equilibrium:  $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.788$ ,  $H_2$  flow rate =  $230\text{ ml/min}$ .

予備実験により平衡到達時間について検討した。その 1 例を Fig. 1 に示す。この結果は約 7 h で平衡に達していると考えられる。したがって、炉温、混合ガス比を一定に保ちながら、試料を約 7 h 保持した。

平衡到達後試料をすみやかに炉下部銅管中に下げる。試料はアルゴン雰囲気中に保たれた水冷式銅管中で急冷される。急冷試料は粉碎後簡単な磁選処理により金属鉄を取り除いた後に化学分析試料とした。化学分析は、 $Fe^{2+}$ 、全鉄および添加酸化物につき行つた。それらの分析結果は、 $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  量に換算して、合計  $100 \pm 2\%$  に大部分のものが入り、再現性は良好であつた。

## 3. 本系の平衡関係

固体鉄と平衡する溶融りん酸塩スラグと  $H_2/H_2O$  混合ガス間の平衡関係は次式で示される。



上式の平衡定数  $K$  の値として、萬谷と渡部により次式が報告されている<sup>6)</sup>。すなわち  $a_{Fe_2O_3} = 1$  のとき

$$\log K = \log(P_{H_2O}/P_{H_2}) = 1588/T - 1.007 \quad \dots\dots\dots (3)$$

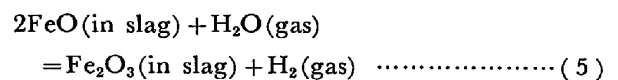
$$\Delta G^\circ = -7265 + 4.607T \quad (1392 \sim 1536^\circ C)$$

(2), (3) 式から固体鉄と平衡する純粋な溶融酸化鉄を基準とする酸化鉄の活量  $a_{Fe_2O_3}$  は次式で与えられる。

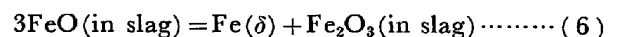
$$\log a_{Fe_2O_3} = \log(P_{H_2O}/P_{H_2}) - 1588/T + 1.007 \quad \dots\dots\dots (4)$$

固体鉄と平衡する溶融酸化鉄は化学量論的な  $FeO$  ではなく  $FeO$  と  $Fe_2O_3$  の混合した均一溶体である。つまり溶融酸化鉄中には常に  $Fe^{3+}$  イオンが存在していて  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  およびスラグ/メタル間には次に示す平衡関係が同時に成立している。

ガス-スラグ間反応



スラグ-メタル間反応



このように本研究のスラグは厳密には  $FeO-Fe_2O_3-CaO-P_2O_5$  系および  $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5-MgO$  系の 4 元系スラグであるが、 $Fe_2O_3$  の含有量は  $8\text{ wt}\%$  以下と少いので  $N_{Fe_2O_3} = N_{FeO} + N_{Fe_2O_3}$  として、 $FeO-P_2O_5-CaO$ ,  $FeO-P_2O_5-MgO$  擬 3 元系としても取り扱うことができる。

なお本論文で  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  は化学量論組成の  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  を表し、 $N_i$  は酸化物のモル分率、 $X_i$  は陽イオ

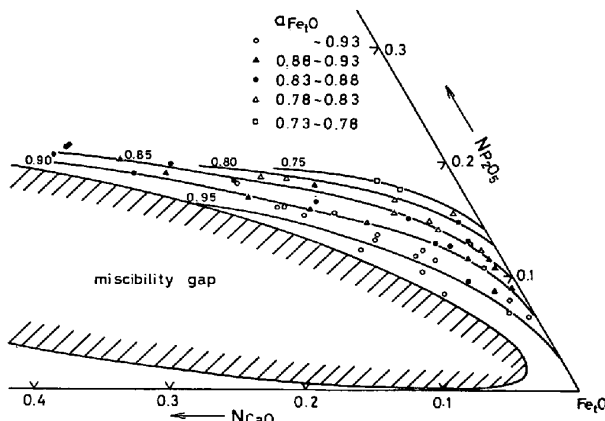


Fig. 2. Activity of iron oxide in  $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  system in contact with solid iron at  $1400^\circ C$ .

ン分率を表すことにする。

### 4. 実験結果

#### 4.1 酸化鉄の活量

##### 4.1.1 $Fe_tO-P_2O_5-CaO$ 系

$Fe_tO-P_2O_5-CaO$  の  $1400^\circ C$  における測定結果を Table 1 に示す。これらの測定結果を基にして、(4)式の関係より  $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  系の酸化鉄の活量  $a_{Fe_tO}$  を求め Fig. 2 に図示した。 $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  系は大きい 2 相分離領域があり<sup>8)</sup>、Fig. 2 で斜線で囲まれた部分はその領域である。 $a_{Fe_tO}=0.70$  以下では固体鉄中へのりん溶解度が大きく、そのため鉄るつぼが溶解するので、実験が困難であった。また図中  $Fe_tO-P_2O_5$  2 元系の値は萬谷、渡部<sup>6)</sup>によった。Fig. 2 の結果によると  $Fe_tO-CaO-P_2O_5$  系の測定点から求めた等活量線は、2 相分離境界線に沿い、りん酸カルシウム組成方向に大きく偏倚している。すなわちりん酸カルシウム組成と  $Fe_tO$  を結ぶ線に  $a_{Fe_tO}$  の活量係数の最大値があることが推測される。このことは、りん酸カルシウムの生成自由エネルギーが大きい負の値で安定な化合物であるのに対して、 $FeO-P_2O_5$ 、 $FeO-CaO$  間には安定な化合物の存在しないこと<sup>8)</sup>、および 2 相分離領域における共役点上の  $a_{Fe_tO}$  の値は等しくなる事により十分推測できることである。

##### 4.1.2 $Fe_tO-P_2O_5-MgO$ 系

$Fe_tO-P_2O_5-MgO$  系についての平衡状態図に関する報告はみあたらないが、OELSEN と MAETZ<sup>9)</sup>らによれば、 $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  系には  $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  系等に見られる様な 2 相分離領域は存在しないと報告されている。したがって、本 3 元系における  $MgO$  側の測定可能範囲は  $MgO$  飽和溶解度線までに限られる。それ故、実験に先立ち  $1400^\circ C$  での本 3 元系における  $MgO$  飽和

Table 1. Experimental results of  $Fe_tO-CaO-P_2O_5$  system at  $1400^\circ C$ .

Sample No	$P_{H_2O}$	Slag Composition (wt%)				$Fe^{3+}$		$a_{Fe_tO}$
	$P_{H_2}$	FeO	$Fe_2O_3$	$P_2O_5$	CaO	$Fe^{2+}$		
CSA-1	0.823	72.27	5.46	18.16	4.59	0.0680	0.940	
CSA-2	0.825	66.82	5.13	21.45	6.93	0.0691	0.942	
GTA-3	0.820	69.65	4.77	20.93	3.73	0.0616	0.937	
GTA-4	0.819	58.84	3.03	27.20	9.58	0.0463	0.936	
CQA-5	0.836	77.83	7.16	13.91	0.92	0.0828	0.955	
CQA-6	0.853	80.19	7.58	11.40	0.42	0.0851	0.974	
GMA-7	0.824	76.80	5.76	19.19	1.30	0.0675	0.941	
GNA-8	0.827	72.90	5.70	20.63	3.37	0.0704	0.945	
GVA-9	0.830	62.99	5.11	26.72	7.25	0.0730	0.948	
GVA-10	0.825	56.34	2.05	30.91	11.01	0.0327	0.942	
CSB-1	0.774	71.04	4.48	20.61	4.39	0.0567	0.884	
CSB-2	0.774	67.28	4.72	23.06	5.97	0.0631	0.884	
CSB-3	0.777	62.06	3.47	26.64	8.73	0.0503	0.888	
CTB-4	0.803	59.81	3.48	27.28	9.47	0.0524	0.917	
CRB-5	0.817	76.33	5.58	15.19	4.15	0.0658	0.933	
CQB-6	0.789	76.31	5.77	18.89	0.67	0.0680	0.901	
CQB-7	0.809	78.20	6.52	15.76	0.52	0.0750	0.924	
CPB-8	0.798	72.01	5.51	20.83	0.82	0.0689	0.912	
CMB-9	0.778	76.01	5.40	20.45	0.74	0.0639	0.889	
GNB-10	0.800	78.32	1.14	20.85	1.80	0.0131	0.914	
CAB-11	0.821	82.96	5.95	12.29	1.44	0.0645	0.938	
CAB-12	0.801	78.54	5.57	15.49	1.45	0.0638	0.915	
CAB-13	0.824	68.06	4.41	24.11	5.71	0.0583	0.941	
CSC-1	0.739	65.27	3.80	25.08	5.72	0.0524	0.844	
CSC-2	0.738	61.18	3.92	27.07	8.11	0.0577	0.843	
CSC-3	0.735	57.49	2.78	28.95	10.80	0.0435	0.840	
CUC-4	0.730	51.09	2.40	32.32	14.10	0.0423	0.834	
CUC-5	0.733	47.28	2.01	34.07	15.90	0.0383	0.837	
CRC-6	0.766	70.76	7.16	21.91	2.26	0.0910	0.875	
CRC-7	0.762	69.58	4.01	21.83	2.85	0.0519	0.870	
CRC-8	0.761	71.85	3.84	22.40	1.23	0.0481	0.869	
CPC-9	0.757	70.85	4.56	21.61	1.15	0.0579	0.865	
COC-10	0.757	70.52	4.03	23.86	1.13	0.0514	0.865	
CMC-11	0.748	68.20	3.92	25.76	3.53	0.0517	0.854	
CAC-12	0.775	60.95	3.34	30.89	7.13	0.0493	0.885	
CAC-13	0.768	76.75	5.32	16.93	2.50	0.0624	0.877	
CVC-14	0.748	49.60	2.30	32.66	15.93	0.0417	0.854	
CTD-1	0.716	61.60	3.56	28.29	7.67	0.0520	0.818	
CTD-2	0.720	51.06	1.86	33.35	13.65	0.0328	0.822	
CTD-3	0.718	56.43	2.39	31.51	11.16	0.0381	0.820	
CUD-4	0.692	44.33	1.64	36.25	18.48	0.0333	0.791	
CUD-5	0.686	43.72	1.93	35.27	19.36	0.0397	0.784	
CUD-6	0.682	38.27	1.08	37.38	22.71	0.0254	0.779	
CVD-7	0.707	44.13	1.15	35.96	18.02	0.0234	0.808	
CQD-8	0.706	69.70	3.95	24.79	2.67	0.0510	0.807	
COD-9	0.707	69.39	3.53	25.98	1.12	0.0458	0.808	
CMD-10	0.707	63.87	2.94	27.44	3.47	0.0414	0.808	
CND-11	0.712	70.82	3.74	24.26	2.39	0.0475	0.813	
CAD-12	0.731	67.42	4.75	24.41	5.62	0.0634	0.835	
CUE-1	0.672	64.97	4.41	26.00	3.98	0.0611	0.768	
CUE-2	0.670	57.02	2.65	30.74	8.11	0.0418	0.765	
CUE-3	0.660	56.10	2.64	31.40	9.44	0.0423	0.754	
CNE-4	0.668	66.74	2.56	30.36	3.08	0.0345	0.763	
CNE-5	0.669	64.66	3.37	31.45	3.90	0.0469	0.764	

溶解度を測定した。測定は、適宜に調合したスラグおよび純鉄を  $MgO$  るつぼ (内径 21 mm) に入れ、アルゴン気流中で  $1400^\circ C$  にて 3 h 保持した。その結果を Table 2 に示す。これらの結果および  $Fe_tO-MgO$  2 元系の  $MgO$  溶解度線として沈、萬谷<sup>21)</sup>らの測定値を用

Table 2. MgO solubility in  $Fe_tO-MgO-P_2O_5$  slags at 1400°C.

Sample No.	Slag composition (wt%)					Slag composition (mol%)			
	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	Total	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO
SLM-1	77.16	9.88	4.22	6.12	97.38	81.52	4.70	2.26	11.52
SLM-2	72.43	6.82	11.54	6.81	97.60	77.48	3.28	6.25	12.98
SLM-3	69.65	6.32	15.18	7.43	98.58	74.56	3.04	8.22	14.18
SLM-4	63.54	7.80	18.63	9.26	99.25	68.34	3.77	10.14	17.75
SLM-5	59.89	6.06	20.96	10.90	97.81	64.64	2.94	11.45	20.97
SLM-6	52.09	7.46	23.80	14.36	97.71	55.96	3.61	12.94	27.49
SLM-7	48.63	3.62	29.13	16.97	98.35	51.00	1.71	15.48	31.75

Table 3. Experimental results of  $Fe_tO-MgO-P_2O_5$  system at 1400°C.

Sample NO	$P_{H_2O}$ $P_{H_2}$	Slag Composition (wt%)					$Fe^{3+}$ $a_{Fe_tO}$	
		FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	
MBA-1	0.838	75.34	5.43	15.59	2.10	0.0683	0.957	
MBA-2	0.838	72.87	6.03	18.23	3.91	0.0784	0.957	
MBA-3	0.833	67.99	5.34	20.93	5.82	0.0744	0.952	
MCA-4	0.846	74.13	5.94	14.70	4.58	0.0759	0.966	
MCA-5	0.838	69.06	5.01	19.58	5.49	0.0687	0.957	
MCA-6	0.837	69.52	5.35	18.17	7.27	0.0729	0.956	
MBB-1	0.779	75.92	5.46	19.97	1.37	0.0681	0.890	
MBB-2	0.787	70.85	5.51	19.54	3.46	0.0737	0.899	
MBB-3	0.785	71.38	5.22	19.63	3.08	0.0693	0.897	
MCB-4	0.786	67.98	4.18	21.29	5.58	0.0582	0.898	
MCB-5	0.789	62.06	3.70	26.25	8.04	0.0565	0.901	
MCB-6	0.810	63.65	4.08	22.80	9.25	0.0607	0.925	
MEB-7	0.789	55.65	3.02	29.03	11.76	0.0514	0.901	
MRC-1	0.747	70.93	4.41	22.15	1.96	0.0589	0.853	
MRC-2	0.758	71.74	3.89	21.98	1.38	0.0514	0.866	
MRC-3	0.740	66.46	4.58	21.69	4.72	0.0653	0.845	
MBC-4	0.742	60.49	3.96	27.96	8.05	0.0620	0.848	
MBC-5	0.747	58.45	3.92	27.74	10.43	0.0635	0.853	
MCC-6	0.775	54.66	3.09	30.19	11.51	0.0536	0.885	
MCC-7	0.757	54.03	2.71	30.47	12.91	0.0475	0.865	
MCC-8	0.749	50.00	3.21	32.56	15.08	0.0608	0.856	
MBD-1	0.701	70.81	3.36	23.25	2.32	0.0449	0.801	
MBD-2	0.705	69.15	3.66	23.62	3.59	0.0501	0.805	
MBD-3	0.706	63.09	3.35	26.37	6.03	0.0503	0.807	
MDD-4	0.702	56.55	3.21	30.70	9.23	0.0538	0.802	
MDD-5	0.695	50.65	2.29	33.87	13.09	0.0428	0.794	
MDD-6	0.688	49.89	1.98	32.97	15.24	0.0376	0.786	
MFD-7	0.711	69.70	3.68	25.38	1.20	0.0500	0.812	
MFD-8	0.709	61.21	3.15	29.29	6.40	0.0487	0.810	
MFD-9	0.708	59.48	3.11	30.16	8.34	0.0495	0.809	
MDE-1	0.648	62.62	2.37	30.31	2.74	0.0359	0.740	
MDE-2	0.670	58.74	2.45	30.87	7.70	0.0395	0.765	
MDE-3	0.664	54.80	1.98	33.22	10.45	0.0342	0.759	
MFE-4	0.663	58.46	3.23	31.17	7.32	0.0523	0.757	
MFE-5	0.667	46.86	4.01	35.35	14.54	0.0811	0.762	

い、 $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  3 元系 スラグの 1400°C での MgO 溶解度線を求め、Fig. 3 中に + 印で示した。これより本系の MgO 溶解度はスラグ中  $P_2O_5$  の増加に伴い増加することがわかる。

これらの結果にもとづき MgO 溶解度と、鉄るつぼが溶解するまでの組成範囲について  $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  系の測定を行った。 $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  系の 1400°C における実験結果を Table 3 に示す。(4)式により求めた

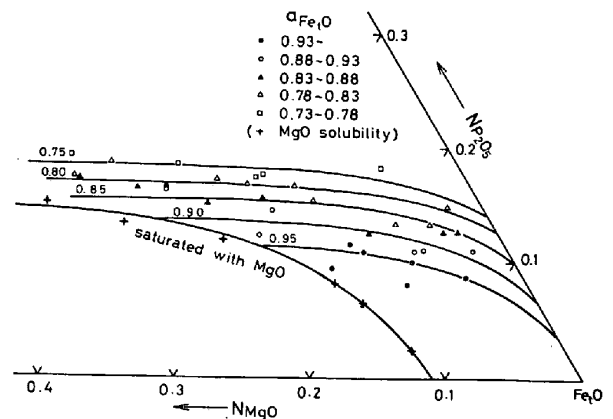


Fig. 3. Activity of iron oxide in  $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  system in contact with solid iron at 1400°C.

固体鉄と平衡する酸化鉄の活量  $a_{Fe_tO}$  の値を  $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  3 元系図中に示したものが Fig. 3 である。Fig. 3 の等活量線から、 $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  系についても  $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  系と同様の傾向がみられ、りん酸マグネシウム組成に向かって大きく偏倚していることが分かる。しかしその偏倚は  $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  系に比較して小さくなっている。

#### 4.2 $Fe^{3+}$ と $Fe^{2+}$ との間の平衡

##### 4.2.1 $Fe_tO-P_2O_5-CaO$ 系

既述のように、本研究のスラグは厳密には  $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5-CaO$  4 元系および  $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5-MgO$  4 元系スラグであり、 $FeO$  と  $Fe_2O_3$  の間には (5) 式、(6) 式で示した平衡関係がある。この場合、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の値は溶解温度、雰囲気酸素ポテンシャルおよび共存酸化物の種類により変化する<sup>10)~12)</sup>。 $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  系における  $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$  と  $N_{Fe_tO}$  の関係を塩基度  $N_{CaO}/N_{P_2O_5}$  の値によつて整理した結果を Fig. 4 に示す。測定値に若干のばらつきはあるが、 $N_{Fe_tO}$  一定では塩基度の増加により  $A$  の値も増加している。また一定塩基度では  $N_{Fe_tO}$  減少に伴い  $A$  の値は減少している。これは本研究の塩基度範囲では、 $FeO$  が相対的に塩基として働くため  $Fe_tO$  の減少により  $a_{O^{2-}}$  が減少することによると考えられる。また Fig. 4 における  $N_{Fe_tO} \rightarrow 1.0$

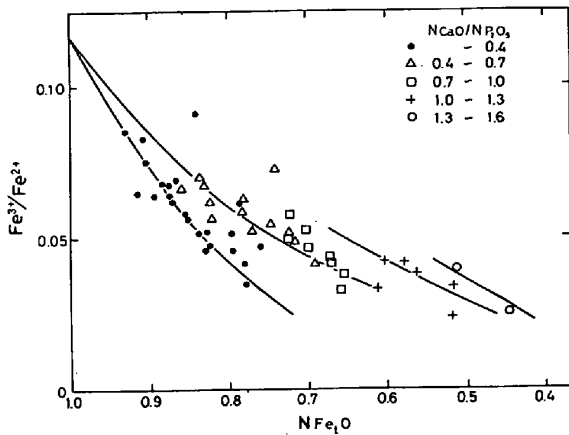


Fig. 4. The ratio of  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  for  $N_{Fe_2O}$  at various  $N_{CaO}/N_{P_2O_5}$  in  $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  slags at  $1400^\circ C$ .

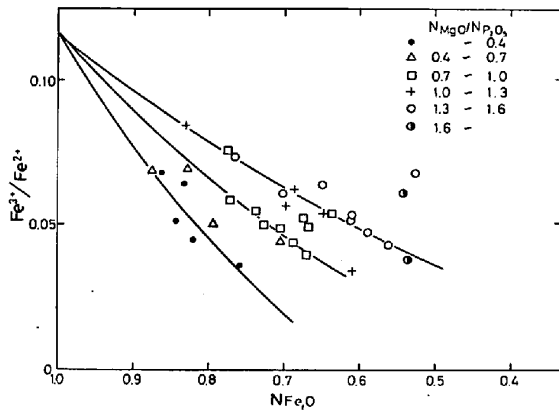


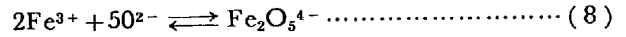
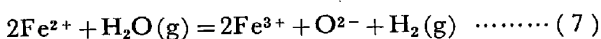
Fig. 5. The ratio of  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  for  $N_{Fe_2O}$  at various  $N_{MgO}/N_{P_2O_5}$  in  $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  slags at  $1400^\circ C$ .

への延長すなわち純粋な熔融酸化鉄中における  $A$  の値は  $A=0.12$  (11.7 wt%  $Fe_2O_3$ ) となり, BOWEN と SCHAIRER<sup>13)</sup> による値 (11.6 wt%  $Fe_2O_3$ ) および萬谷<sup>6)7)</sup> による 2 元系での値と極めてよく一致している。

4.2.2  $Fe_tO-P_2O_5-MgO$  系

$Fe_tO-P_2O_5-MgO$  系スラグ中の  $A=Fe^{3+}/Fe^{2+}$  と  $N_{Fe_2O}$  の関係を Fig. 5 に示す。本図においても若干のばらつきがみられるが,  $Fe_tO-P_2O_5-CaO$  系と同様の傾向があり,  $A$  の値は塩基度の増加により増加し,  $N_{Fe_2O}$  減少により減少している。

スラグ相中の  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  間の平衡は (5) 式および (6) 式で示されるが, 3 価の鉄の一部はスラグ中で錯イオンを形成している。鉄の錯イオンの形態としては種々のものが提案されているが, CHIPMAN と CHANG<sup>14)</sup> らによる  $Fe_2O_5^{4-}$  イオンを仮定すれば, 3 価の鉄イオンと  $Fe_2O_5^{4-}$  イオンの間には (7) 式, (8) 式の平衡が成立している。



一般に塩基性酸化物を添加すれば  $Fe_2O_5^{4-}$  イオンが安定になるため, 分析値としての  $Fe^{3+}$  の含有量が高くなり  $A$  の値は増大するが, 酸性酸化物では逆の理由から  $A$  の値は減少する。また本実験のような低塩基度組成では,  $Fe_tO$  の増加によつて  $a_{O^{2-}}$  が増加するので  $A$  の値は増加する。

5. 考 察

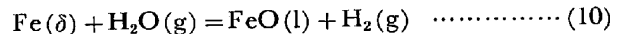
熔融スラグがイオン性溶体であるという考え方から, これまで種々のモデルが提案されてきた。脱りん平衡については HERASYMENKO と SPEIGHT<sup>15)</sup>, FLOOD ら<sup>16)</sup>, および HEALY<sup>17)</sup> によるモデルが提案され広く利用されているが, これらは錯陰イオンとして  $SiO_4^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$  などを固定して考え, またりん酸の活量を各成分の完全な関数として表示していないので, その提出された関係式はその測定範囲に限られている問題点がある。著者らの 1 人はさきに,  $Fe_tO$  を含むスラグに正規溶液モデルを適用して, スラグ-メタル間の酸素の分配平衡や  $Fe^{3+}$  と  $Fe^{2+}$  との平衡を広い組成範囲につき定量的に表示できることを示し<sup>7)</sup>, また  $Fe_tO-P_2O_5$  2 元系について整合性のあることを報告した<sup>6)</sup>。したがつて本研究でも,  $Fe_tO-CaO-P_2O_5$  系,  $Fe_tO-MgO-P_2O_5$  系への適用性について検討してみた。

多元系正規溶液における成分  $i$  の活量係数  $\gamma_i$  は次式によつて示される<sup>18)</sup>。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで  $X_i$  は成分  $i$  の陽イオン分率,  $\alpha_{ij}$  は  $i, j$  間の相互作用エネルギー (cal), 成分の順は  $i, j, k, \dots$  である。

$H_2/H_2O$  混合ガスによる固体鉄の酸化還元反応は次式で示される。



$$RT \ln K = RT \ln (P_{H_2}/P_{H_2O}) + RT \ln X_{FeO} + RT \ln \gamma_{FeO} \quad \dots\dots\dots (11)$$

これに上記のモデルを適用すると 4 元系スラグに対して (12) 式を得る。

$$RT \ln \gamma_{FeO} = \alpha_{12} X_2^2 + \alpha_{13} X_3^2 + \alpha_{14} X_4^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) X_2 X_3 + (\alpha_{12} + \alpha_{14} - \alpha_{24}) X_2 X_4 + (\alpha_{13} + \alpha_{14} - \alpha_{34}) X_3 X_4 \quad \dots\dots\dots (12)$$

LUMSDEN によつて次式が報告されている<sup>19)</sup>。

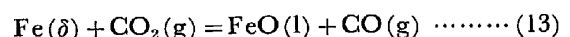


Table 4. Interaction energies between cations.

ion~ion	Interaction energy, $\alpha_{ij}$ (cal)	
	BAN-YA et al.	Other investigators
Fe <sup>2+</sup> ~Fe <sup>3+</sup>		- 4 460(Lumsden, 1961 <sup>19)</sup> )
Fe <sup>2+</sup> ~Si <sup>4+</sup>	-10 000(7)	-10 000(Lumsden, 1961)
Fe <sup>2+</sup> ~P <sup>5+</sup>	- 7 500(6)	
Fe <sup>2+</sup> ~Ca <sup>2+</sup>	-12 000(7)	
Fe <sup>2+</sup> ~Mg <sup>2+</sup>	+ 3 070(21)	
Fe <sup>2+</sup> ~Ti <sup>4+</sup>	- 9 000(7)	-10 000(Smith and Bell, 1970 <sup>22)</sup> )
Fe <sup>3+</sup> ~Si <sup>4+</sup>	+ 7 800(7)	+ 3 200(Lumsden, 1961)
Fe <sup>3+</sup> ~P <sup>5+</sup>	+ 3 500(6)	
Fe <sup>3+</sup> ~Ca <sup>2+</sup>	-2 740(7)	
Fe <sup>3+</sup> ~Mg <sup>2+</sup>	- 5 620(21)	
Fe <sup>3+</sup> ~Ti <sup>4+</sup>	+ 300(7)	
Si <sup>4+</sup> ~Ca <sup>2+</sup>	-65 000(7)	
Si <sup>4+</sup> ~Mg <sup>2+</sup>	-30 500(21)	
Ca <sup>2+</sup> ~Mg <sup>2+</sup>	+ 4 500(21)	
P <sup>5+</sup> ~Ca <sup>2+</sup>	-50 900(Present work)	
P <sup>5+</sup> ~Mg <sup>2+</sup>	-32 200(Present work)	

$$\Delta G^0 = 11\,970 - 9.32T \dots\dots\dots (14)$$

これと熱力学的数値<sup>6)21)</sup>を組み合わせることにより (10)式の標準自由エネルギー  $\Delta G^0$  は次式で示される.

$$\Delta G^0 = 5\,248 - 2.93T \dots\dots\dots (15)$$

5.1 FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO 系 (①-②-③-④ 成分系)

正規溶液モデルでは本系の成分として陽イオン1個当たりの成分つまり FeO, FeO<sub>1.5</sub>, PO<sub>2.5</sub>, CaO を考える. これらの陽イオン分率を  $X_{FeO}$ ,  $X_{FeO_{1.5}}$ ,  $X_{PO_{2.5}}$ ,  $X_{CaO}$  とする. またこれまで得られた相互作用エネルギー $\alpha_{ij}$ の値を Table 4 に示した. (11), (12)式を組み合わせ  $\alpha_{ij}$  の値を代入し未知数を左辺に既知項を右辺に移して整理すると次式を得る.

$$\begin{aligned} \alpha_{34}X_{PO_{2.5}}X_{CaO} &= -4\,460X_{FeO}^2 - 7\,500X_{PO_{2.5}}^2 \\ &\quad - 12\,000X_{CaO}^2 \\ &\quad - 15\,460X_{FeO_{1.5}}X_{PO_{2.5}} \\ &\quad + 10\,940X_{FeO_{1.5}}X_{CaO} \\ &\quad - 19\,500X_{PO_{2.5}}X_{CaO} \\ &\quad - 4.575T \log (P_{H_2O}/P_{H_2}) \\ &\quad + 4.575T \log X_{FeO} + \Delta G^0 \\ &= YA \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

(16)式の右辺は測定値から計算できる. これを YA と置く. この溶液が正規溶液の関係を満たしていれば YA 対  $X_{PO_{2.5}}X_{CaO}$  の関係は原点を通る直線となるはずである. Fig. 6 にこの関係を示す. FeO の高い領域では直線関係より幾分偏倚しているが,  $X_{PO_{2.5}}X_{CaO} > 0.04$  の領域では良い直線関係を示している. このことから上記の範囲で正規溶液のモデルが適用できることがわかる. Fig. 6 の勾配から  $\alpha_{34}$  の値として次式が得られた.

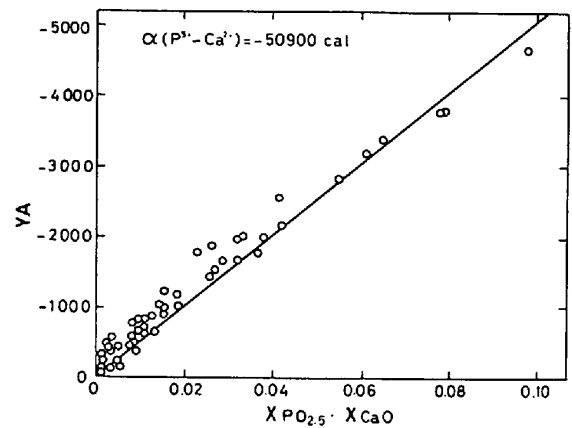


Fig. 6. Relation between YA and  $X_{PO_{2.5}} \cdot X_{CaO}$  in FeO-FeO<sub>1.5</sub>-PO<sub>2.5</sub>-CaO system in contact with iron.

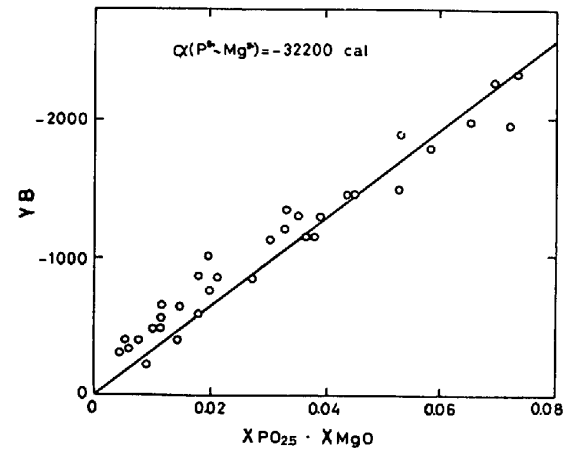


Fig. 7. Relation between YB and  $X_{PO_{2.5}} \cdot X_{MgO}$  in FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PO<sub>2.5</sub>-MgO system in contact with iron.

$$\alpha_{34}(P^{5+} \sim Ca^{2+}) = -50\,900 \pm 400 \text{ cal} \dots\dots (17)$$

$$(X_{PO_{2.5}}X_{CaO} > 0.04)$$

5.2 FeO-FeO<sub>1.5</sub>-PO<sub>2.5</sub>-MgO 系 (①-②-③-⑤ 系)

本系でも同様に (11), (12)式を組み合わせることにより次式が得られた.

$$\begin{aligned} \alpha_{35}X_{PO_{2.5}}X_{MgO} &= -4\,460X_{MgO}^2 - 7\,500X_{PO_{2.5}}^2 + 3\,070X_{MgO}^2 \\ &\quad - 1\,5460X_{FeO_{1.5}}X_{PO_{2.5}} \\ &\quad + 4\,220X_{FeO_{1.5}}X_{MgO} \\ &\quad - 4\,430X_{PO_{2.5}}X_{MgO} \\ &\quad - 4.575T \log (P_{HO_2}/P_{H_2}) \\ &\quad + 4.575T \log X_{FeO} + \Delta G^0 \\ &= YB \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

YB 対  $X_{PO_{2.5}}X_{MgO}$  の関係を図示したものが Fig. 7 である. 本系でも  $X_{PO_{2.5}}X_{MgO} > 0.04$  の範囲で良い直線性を示し, 正規溶液の関係を満たしていることが分かる. 直線の傾きから次式が得られた.

$$\alpha_{35}(P^{5+} \sim Mg^{2+}) = -32\,200 \pm 700 \text{ cal} \dots\dots (19)$$

$$(X_{PO_{2.5}}X_{MgO} > 0.04)$$

Table 5. Correlation between Interaction Energies and Free Energies of compounds.

	$\alpha_{34}(\text{P}^{5+}\sim\text{Ca}^{2+})$	$\alpha_{35}(\text{P}^{5+}\sim\text{Mg}^{2+})$	Ratio
Interaction Energy (cal)	-50 900	-32 200	$\frac{\alpha_{35}}{\alpha_{34}} = 0.63$
	$3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$	$3\text{MgO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$	
$\Delta G_{1073\text{K}}^0$ (kcal/mol)	-141.5	-84.2	$\frac{\Delta G_{3\text{MgO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5}^0}{\Delta G_{3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5}^0} = 0.60$

5.3 相互作用エネルギーの検討と等活量線の計算

相互作用エネルギー  $\alpha_{ij}$  は  $i-j$  間の引力あるいは斥力の強さを表す値である。本研究の結果、 $\text{P}^{5+}\sim\text{Ca}^{2+}$  間、 $\text{P}^{5+}\sim\text{Mg}^{2+}$  間には強い引力が作用していると考えられる。この相互作用エネルギーと固体りん酸化合物の生成自由エネルギー<sup>20)</sup>を比較したのが Table 5 である。相互作用エネルギーの比と生成自由エネルギーの比は極めて良く一致している。

正規溶液では生成熱は相互作用エネルギーの関数で示される。また、液体と固体ではエントロピ項の変化は非常に小さいことから前記の比がほぼ等しくなることが推測できる。このことから今回得られた相互作用エネルギーの値は妥当であると言える。

Table 4 に示した相互作用エネルギーの値を用いて、(9)式から各成分の活量係数を計算できる。本研究のスラグは4元系で、正4面体内に等活量面を表すことになるがここでは主要成分である  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{CaO}$  系および  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{MgO}$  系の3元系について各成分の等活量線を描いてみた。

$\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{CaO}$  系について各成分の活量係数は次式で示される。

$$\begin{cases} RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = -7500X_{\text{PO}_{2.5}}^2 - 12000X_{\text{CaO}}^2 \\ \quad + 31400X_{\text{PO}_{2.5}}X_{\text{CaO}} \\ RT \ln \gamma_{\text{PO}_{2.5}} = -7500X_{\text{FeO}}^2 - 50900X_{\text{CaO}}^2 \dots (22) \\ \quad - 45900X_{\text{FeO}}X_{\text{CaO}} \\ RT \ln \gamma_{\text{CaO}} = -12000X_{\text{FeO}}^2 - 50900X_{\text{PO}_{2.5}}^2 \\ \quad - 54900X_{\text{FeO}}X_{\text{PO}_{2.5}} \end{cases}$$

(22)式により計算した  $1400^\circ\text{C}$  における各成分の等活量線図を Fig. 8 に示す。

$\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{MgO}$  系についても同様に次式で各成分の活量係数が表される。

$$\begin{cases} RT \ln \gamma_{\text{FeO}} = -7500X_{\text{PO}_{2.5}}^2 + 3070X_{\text{MgO}}^2 \\ \quad + 27770X_{\text{PO}_{2.5}}X_{\text{MgO}} \\ RT \ln \gamma_{\text{PO}_{2.5}} = -7500X_{\text{FeO}}^2 - 32200X_{\text{MgO}}^2 \dots (23) \\ \quad - 41270X_{\text{FeO}}X_{\text{MgO}} \\ RT \ln \gamma_{\text{MgO}} = 3070X_{\text{FeO}}^2 - 32200X_{\text{PO}_{2.5}}^2 \\ \quad - 20130X_{\text{FeO}}X_{\text{PO}_{2.5}} \end{cases}$$

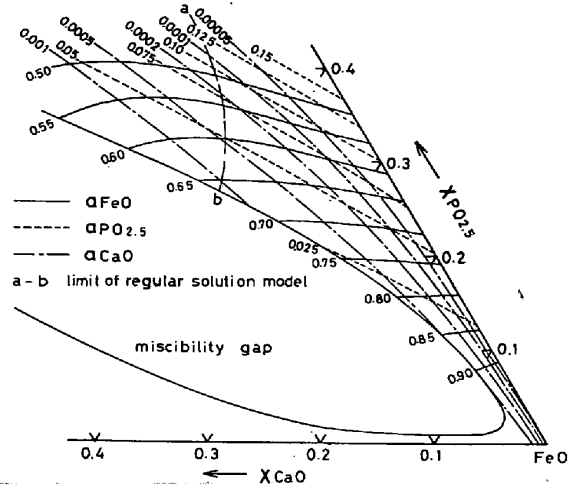


Fig. 8. Iso-activity curves of  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{CaO}$  system by regular solution model at  $1400^\circ\text{C}$ .

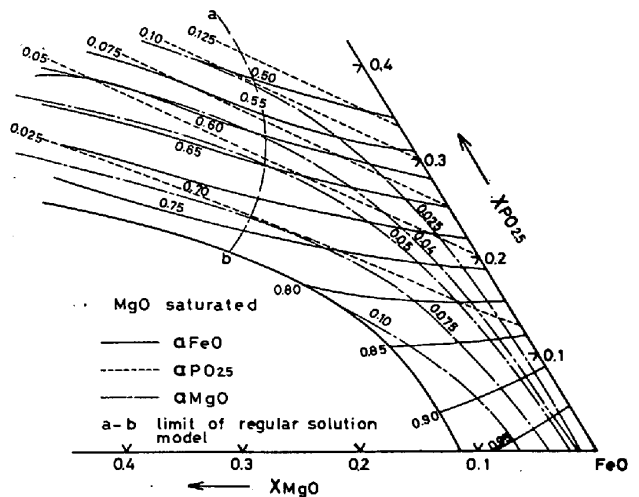


Fig. 9. Iso-activity curves of  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{MgO}$  system by regular solution model at  $1400^\circ\text{C}$ .

$1400^\circ\text{C}$  における  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{MgO}$  系の各成分の等活量線を Fig. 9 に示す。なお、(22)式、(23)式における活量の基準はそれぞれの純粋な液体がとられている。また前述したように正規溶液の成立する範囲内 ( $X_{\text{PO}_{2.5}} > 0.04$ ,  $X_{\text{PO}_{2.5}}X_{\text{MgO}} > 0.04$ ) で Fig. 8 と Fig. 9 は成立するが、 $\text{FeO}$  の高い範囲にも拡張して図示した。

Fig. 8 と Fig. 9 におけるりん酸の活量  $a_{\text{PO}_{2.5}}$  の値を比較すると、 $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{MgO}$  系と  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-\text{CaO}$  系ではかなり相違し、従来脱りん反応に及ぼす  $\text{MgO}$  と  $\text{CaO}$  の影響を等価として取り扱うことには問題のあることがわかる。これらの点を明らかにするため  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-0.25\text{MgO}$  および  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}-0.25\text{CaO}$  系における  $a_{\text{PO}_{2.5}}$  の値を  $X_{\text{PO}_{2.5}}$  の関数として Fig. 10 に図示した。なお図中には比較のため萬谷、渡部<sup>6)</sup>による  $\text{FeO}-\text{PO}_{2.5}$  2元系の結果も図示した。これより  $a_{\text{PO}_{2.5}}$  の値はいずれの系でも HENRY の法則より正偏倚し、同一

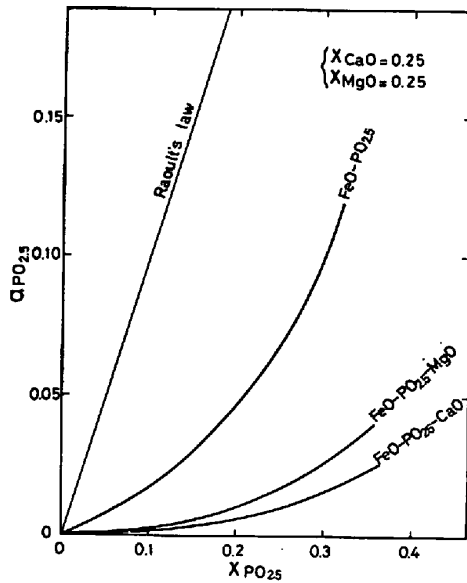


Fig. 10. Comparison of  $PO_{2.5}$  activity in  $FeO-PO_{2.5}-0.25MgO$  and  $FeO-PO_{2.5}-0.25CaO$  slags at  $1400^{\circ}C$ .

$X_{PO_{2.5}}$  濃度では  $a_{PO_{2.5}}$  の値は  $FeO$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  の順で小さくなっている。また  $CaO$  を含む系の  $a_{PO_{2.5}}$  の値は  $MgO$  を含む系の約半分である。これより  $CaO$  の添加はスラグ中りん酸を著しく安定にし、 $MgO$  と  $CaO$  を等価として取り扱うことには問題のあることは明らかである。

## 6. 結 言

固体鉄と平衡する溶融  $Fe_2O_3-P_2O_5-CaO$  系および  $Fe_2O_3-P_2O_5-MgO$  系スラグと  $H_2/H_2O$  混合ガス間の平衡関係を  $1400^{\circ}C$  で測定して以下の結果を得た。

(1)  $Fe_2O_3-P_2O_5-CaO$  系および  $Fe_2O_3-P_2O_5-MgO$  系の2つの擬3元系スラグにおける酸化鉄の活量  $a_{Fe_2O_3}$  を求め、等活量線図を Fig. 2, Fig. 3 に示した。

(2) 固体鉄と平衡している時の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の値を求め、これを Fig. 4, Fig. 5 に示した。塩基度一定では  $N_{Fe_2O_3}$  減少に伴って  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の値は減少し、一定  $N_{Fe_2O_3}$  では塩基度増加により  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  の値は増加する。また  $CaO$  と  $MgO$  の  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  に与える影響は、 $MgO$  の方が小さい。

(3) 測定結果に正規溶液モデルを適用し、これらの系でも十分整合性のある事を確めた。これより相互作用エネルギーとして次の値が得られた。

$$\alpha_{34}(P^{5+} \sim Ca^{2+}) = -50900 \pm 400 \text{ cal} \\ (X_{PO_{2.5}} X_{CaO} > 0.04)$$

$$\alpha_{35}(P^{5+} \sim Mg^{2+}) = -32200 \pm 700 \text{ cal} \\ (X_{PO_{2.5}} X_{MgO} > 0.04)$$

さらに  $FeO-PO_{2.5}-CaO$  系および  $FeO-PO_{2.5}-MgO$  系の  $1400^{\circ}C$  における各成分の等活量線図を計算し図示した。

(4) 正規溶液モデルから  $PO_{2.5}$  の活量に与える  $CaO$  と  $MgO$  の効果の違いを求め Fig. 10 に図示した。

本研究を行うにあたり御協力下さいました齋藤求工学士、本学助手丸山信俊工学士、同技官手嶋周吉氏、小倉勝広氏、村上善悦氏および有益な御助言をいただきました韓国科学技術研究所、沈載東博士に深く感謝します。

## 文 献

- 1) 森谷尚玄, 藤井正信: 鉄と鋼, 63 (1977), S 622
- 2) 山本里見, 梶岡博幸: 鉄と鋼, 65 (1979), S 210
- 3) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 4) Electric Furnace Steelmaking, II (1963) [AIME, Interscience Publishers]
- 5) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645
- 6) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1808
- 7) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
- 8) E. M. LEVIN, H. F. McMURDIE, and F. P. HALL: "Phase diagrams for ceramists", Am. Ceram. Soc., (1964)
- 9) W. OELSEN and H. MAETZ: Arch. Eisenhüttenw., 19 (1948), p. 112
- 10) H. LARSON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 197 (1953), p. 1089
- 11) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: JISI, 186 (1957), p. 329
- 12) E. T. TURKDOGAN and P. M. BILLS: JISI, 187 (1958), p. 141
- 13) N. L. BOWEN and J. F. SCHAIRER: Amer. J. Sci., 24 (1932), p. 177
- 14) J. CHIPMAN and L. C. CHANG: Trans. AIME, 185 (1949), p. 191
- 15) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, 166 (1950), p. 169, p. 289
- 16) H. FLOOD, T. FØRLAND, and K. GRJOTHEIM: JISI, 171 (1952), p. 64
- 17) G. W. HEALY: JISI, 208 (1970), p. 664
- 18) 萬谷志郎: 第 42 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編), (1976), p. 67
- 19) J. LUMSDEN: "Physical Chemistry of Process Metallurgy" part I, (1961)
- 20) BODSWORTH and BELL: "Physical Chemistry of Iron and steel Manufacture" second edition, (1972)
- 21) 沈 載 東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 79, p. 89
- 22) I. C. SMITH and H. B. BELL: Trans. Inst. Min. Met., C23 (1970)