

© 1985 ISIJ

固体鉄と平衡する $Fe_tO-P_2O_5-Na_2O$ 系 並びに $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 系 スラグ中の Fe_tO の活量と Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡

論 文

萬谷 志郎*・日野 光兀*・竹添 英孝*²

Activity of Fe_tO and Fe^{3+}/Fe^{2+} Equilibrium in $Fe_tO-P_2O_5-Na_2O$ and $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ Slags in Equilibrium with Solid Iron

Shiro BAN-YA, Mitsutaka HINO and Hidetaka TAKEZOE

Synopsis :

The chemical equilibria of gas-slag reactions have been studied to clarify the effect of Na_2O on the thermodynamic properties of slags under hot metal treatment. The slags studied are $Fe_tO-P_2O_5-Na_2O$ and $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ systems equilibrated with H_2O/H_2 gas mixture at 1200°C by using solid iron crucible. The influence of slag composition on the activity of iron oxide and the Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio has been determined.

It has been clarified that the addition of Na_2O to oxidizing slags is more effective for dephosphorization from liquid iron than that of CaO or MgO because Na_2O in $Fe_tO-P_2O_5$ and $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2$ systems makes the activity of iron oxide increase more than the extents in case of CaO or MgO .

It has been confirmed that the results can be expressed in terms of LUMSDEN's regular solution model over wide range of composition in the system of $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$, where $a_{Fe_tO} < 0.6$ and $X_{SiO_2}/X_{PO_{2.5}} > 0.25$.

1. 緒 言

溶銑予備処理用フラックスとして、 Na_2O は同時脱りん、脱硫剤として注目を集めている。しかし Na_2O を含むスラグの熱力学資料は非常に少なく^{1)~8)}、その取扱いは定性的な研究にとどまっている。

前報⁹⁾では Na_2O による脱りん反応に関する基礎資料を得るため、 Na_2O 系スラグ中の酸化鉄の活量と Fe^{3+}/Fe^{2+} 比に及ぼす Na_2O の影響を明らかにすべく、第1に 1610°C での Fe_tO-Na_2O 2元系スラグと $P_{CO_2} = 1$ atm との平衡関係を、第2に 1400°C で $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ 3元系スラグと固体鉄及び H_2O/H_2 混合ガス間の平衡関係を測定した。

本研究では、前報に引き続き同じ目的で、1200°C で $Fe_tO-P_2O_5-Na_2O$ 3元系スラグ並びに $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 4元系スラグと固体鉄及び H_2O/H_2 混合ガス間の平衡関係を測定した。これより Na_2O はスラグ中の酸化鉄の活量を大幅に増大させ、酸化性スラグによる溶銑の脱りん反応に非常に有効であることが判明した。

スラグのイオン説の見地から、LUMSDEN により提唱

された正則溶液モデル¹⁰⁾を適用したところ、鉄と平衡する $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 系スラグは、 $a_{Fe_tO} < 0.6$ 並びに $X_{SiO_2}/X_{PO_{2.5}} > 0.25$ の溶融組成域で、モデルに良く整合した。

なお $Fe_tO-P_2O_5-Na_2O$ 系、並びに $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 系スラグは Na_2O による溶銑の予備脱りん反応の基礎系であるが、現在まで両系に関する熱力学的数値の実測値はない。

2. 実験方法

実験装置及び方法は既報⁸⁾⁹⁾¹¹⁾¹²⁾で詳細に述べたので、本報では実験の概略のみ記述する。

10種類のマスター・スラグを実験室で作成し、これらを適宜配合した試料 4.0 g を純鉄るつぼ中に装入し、一定比の H_2O/H_2 混合ガス中にて 1200°C で十分化学平衡に達せしめ、その後下部冷却部で急冷凝固する。なお予備実験により、平衡到達には約 6 h で十分であることを確認した。

急冷試料は粉碎後簡単な磁選処理を行い分析に供した。分析値は各成分合計して 100 ± 1 wt% の範囲にあ

昭和 57 年 4 月・昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表

昭和 60 年 5 月 23 日受付 (Received May 23, 1985)

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

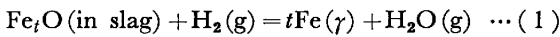
*² 東北大学大学院 (現：(株)神戸製鋼所) (Graduate School, Tohoku University, Now Kobe Steel, Ltd.)

り、分析値の再現性は良好であつた。

なお本論文中、 N_i は酸化物 i のモル分率、 X_i は陽イオン i の陽イオン分率を表すことにする。

3. 本系の平衡関係

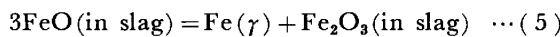
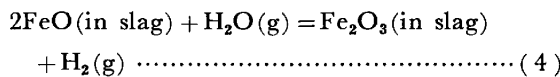
本実験での基本反応式は(1)式で示されるので、固体鉄と平衡する純溶融酸化鉄を基準状態とする酸化鉄の活量は、平衡定数と H_2O/H_2 混合ガス比とから、(3)式を用いて算出できる。



$$\Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_1 = -7525 + 4.767T^{11}) \dots (2)$$

$$K_1 = P_{H_2O} / (P_{H_2} \cdot a_{Fe_2O(l)}) \dots (3)$$

ところで鉄と平衡する溶融酸化鉄は化学量論組成の FeO ではなく、 FeO と Fe_2O_3 の均一混合溶体であるので、ガス-スラグ-メタル間には次の平衡関係が同時に成立している。



従つて本系は厳密にはそれぞれ $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5-Na_2O$ 4 元系並びに $FeO-Fe_2O_3-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 5 元系スラグであるが、 Fe_2O_3 の含有量が 4.8 wt% 以下と非常に小さいので、酸化鉄濃度は $N_{Fe_2O} = N_{FeO} + N_{Fe_2O_3}$ として、 $Fe_2O-P_2O_5-Na_2O$ 擬 3 元系並びに $Fe_2O-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 擬 4 元系として取り扱う。

本報告では酸化鉄の活量は二つの異なつた基準状態を基にして算出している。 $a_{Fe_2O(l)}$ で示す酸化鉄の活量の基準状態は純鉄と平衡する非化学量論組成の純溶融酸化鉄であり、 $a_{FeO(R.S.)}$ で示す酸化鉄の活量の基準状態は、正則溶液の関係が成立すると仮定した、仮想的な化学量論組成の溶融 FeO である。

なお本論文ではエネルギー単位として cal を使用した。

4. 実験結果

4.1 スラグ中の酸化鉄の活量

4.1.1 $Fe_2O-P_2O_5-Na_2O$ 系

1200°C で固体鉄と平衡する $Fe_2O-P_2O_5-Na_2O$ 系スラグ中の $a_{Fe_2O(l)}$ の測定結果を Table 1 と Fig. 1 に示した。Fig. 1 中 $Fe_2O-P_2O_5$ 2 元系での a_{Fe_2O} の値は萬谷ら¹¹⁾による実測値である。本系スラグには広範囲の 2 液相分離領域がある。OELSEN ら¹³⁾により実測された境界線を同図中に示したが、線上の点 C_1 は共役する 2 液相を結ぶ線の臨界点である。本系スラグでの Fe_2O の等活量線は 2 液相分離境界線に沿い、 $3Na_2O \cdot P_2O_5$ 組

Table 1. Experimental results of $Fe_2O-P_2O_5-Na_2O$ system at 1200°C.

Run No.	P_{H_2O} P_{H_2}	Slag composition (wt%)				Fe^{3+}	
		FeO	Fe_2O_3	P_2O_5	Na_2O	Fe^{2+}	a_{Fe_2O}
1	0.758	65.54	3.13	30.84	0.69	0.043	0.638
2	0.758	64.18	3.02	31.89	1.16	0.042	0.638
3	0.760	63.20	3.57	32.31	1.87	0.051	0.640
4	0.763	58.44	1.45	35.33	5.40	0.022	0.642
5	0.766	52.16	0.99	37.24	9.50	0.017	0.645
6	0.763	46.68	1.26	38.21	13.99	0.024	0.643
7	0.762	43.76	0.87	36.34	13.94	0.018	0.650
8	0.755	40.69	1.16	39.37	17.80	0.026	0.636
13	0.423	36.67	1.20	40.86	21.20	0.029	0.356
14	0.421	38.68	1.70	40.67	20.62	0.039	0.355
15	0.420	39.63	1.41	40.51	18.43	0.032	0.354
16	0.419	43.88	1.32	40.34	14.78	0.029	0.352
17	0.418	48.28	1.70	37.92	11.26	0.032	0.352
18	0.417	53.10	1.26	38.08	7.72	0.021	0.351
19	0.417	54.76	1.62	38.17	6.42	0.027	0.351
20	0.416	57.08	0.66	37.49	4.62	0.010	0.351
21	0.421	60.14	0.48	35.42	2.47	0.007	0.350
22	0.420	61.79	0.73	36.41	1.17	0.011	0.359
23	0.419	61.80	1.25	36.00	0.86	0.018	0.353
25	0.887	63.47	3.94	26.15	4.40	0.056	0.747
26	0.883	66.55	4.44	27.85	11.34	0.060	0.743
28	0.297	48.68	2.04	39.84	11.09	0.038	0.250
29	0.297	33.00	0.96	40.79	24.38	0.026	0.250
38	0.769	60.11	2.90	33.50	4.10	0.043	0.649
39	0.766	53.62	1.64	36.25	9.08	0.028	0.644
41	0.757	40.14	1.95	39.19	19.71	0.044	0.638
47	0.663	63.30	3.41	32.46	1.23	0.049	0.560
48	0.733	62.04	4.03	31.98	2.06	0.059	0.618
50	0.664	50.86	1.46	37.72	10.92	0.026	0.559
51	0.663	43.26	1.27	38.74	17.68	0.026	0.558
52	0.659	38.39	0.85	39.58	22.18	0.020	0.555
54	0.835	53.09	2.74	35.21	9.64	0.046	0.703
55	0.525	62.45	2.38	34.81	1.26	0.035	0.442
56	0.524	60.63	2.35	34.35	2.33	0.035	0.441
57	0.524	56.80	0.80	36.63	5.55	0.013	0.441
58	0.527	51.12	1.49	38.02	9.93	0.026	0.444
59	0.528	48.25	1.46	38.10	12.36	0.027	0.444
60	0.529	42.54	1.44	39.45	16.57	0.031	0.445
61	0.531	34.25	2.13	39.73	24.27	0.056	0.447
62	0.836	64.18	4.15	29.60	2.06	0.058	0.704
63	0.836	57.92	3.31	34.03	5.61	0.051	0.704
64	0.832	66.12	4.74	28.30	0.56	0.064	0.700

成の方向に、理想挙動から正に大きく偏倚している。これは Na_2O と P_2O_5 からの複合酸化物の生成の自由エネルギー変化が $3Na_2O \cdot P_2O_5$ の組成で負で大きな値を持つものに対し、 Fe_2O と P_2O_5 、 Fe_2O と Na_2O 間にはより安定な化合物が存在しないこと、及び 2 相分離領域における共役点上の a_{Fe_2O} の値は等しくなることより、十分推測できることである。

本系スラグでは、 $a_{Fe_2O} < 0.25$ の組成域では固体鉄中へのりんの溶解度が大きく、鉄るつぽが溶解し実験不可能であつた。また $a_{Fe_2O} > 0.75$ の組成域では鉄るつぽからのスラグのはい出し現象が認められ、やはり実測できなかった。なお本系スラグ中の H_2O 濃度は分析の結果 0.1 wt% 以下であつた。

萬谷ら¹¹⁾は $Fe_2O-P_2O_5$ 2 元系での a_{Fe_2O} を 1200°C~1450°C で測定した結果、 a_{Fe_2O} の温度依存性は非常に小さく、 $a_{Fe_2O} = RT \ln \gamma_{Fe_2O} / (1 - N_{Fe_2O})^2$ は温度に依存せず組成のみの関数であることを報告している。それゆえ、この仮定が正しいとして $Fe_2O-P_2O_5$ 2 元系スラグ中の a_{Fe_2O} に及ぼす Na_2O の添加の影響を 1200°C での本測定結果を基に、1400°C で算出し、同温度での MgO と CaO の添加の影響の実測値¹⁴⁾と比較し、添加酸化物濃度を 10 mol% 一定として、Fig. 2 に示し

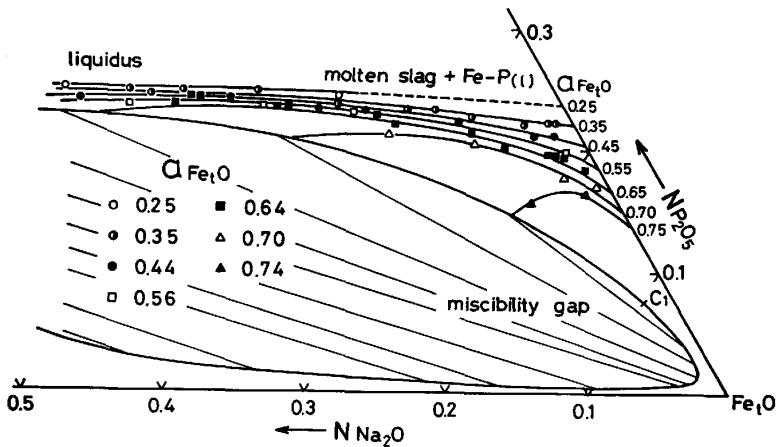


Fig. 1. Iso-activity curves of Fe_tO in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ slags equilibrated with solid iron at 1200°C .

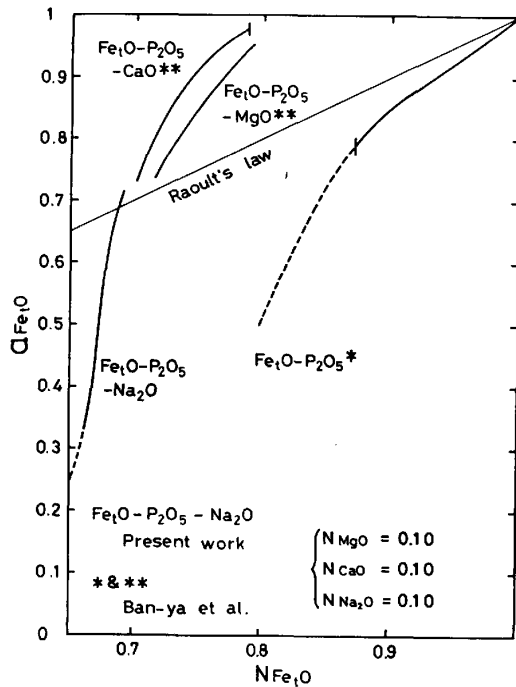


Fig. 2. Comparison of Fe_tO activity in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-0.1N_{\text{MgO}}$, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-0.1N_{\text{CaO}}$ and $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-0.1N_{\text{Na}_2\text{O}}$ slags equilibrated with solid iron at 1400°C .

た。一定の $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ で比較すると、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を増大させる程度は MgO , CaO , Na_2O の順に大きくなることわかる。

4.1.2 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系

1200°C で固体鉄並びに $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガスと平衡する本系スラグの測定結果を Table 2 に示す。本系で得られた 0.45 と 0.55 の Fe_tO の等活量線を、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ 系状態図上に投影し、Fig. 3 に示した。図中の両等活量線とも $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ 系スラグへの SiO_2 添加量の増加により、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ 辺へほぼ平行移動している。

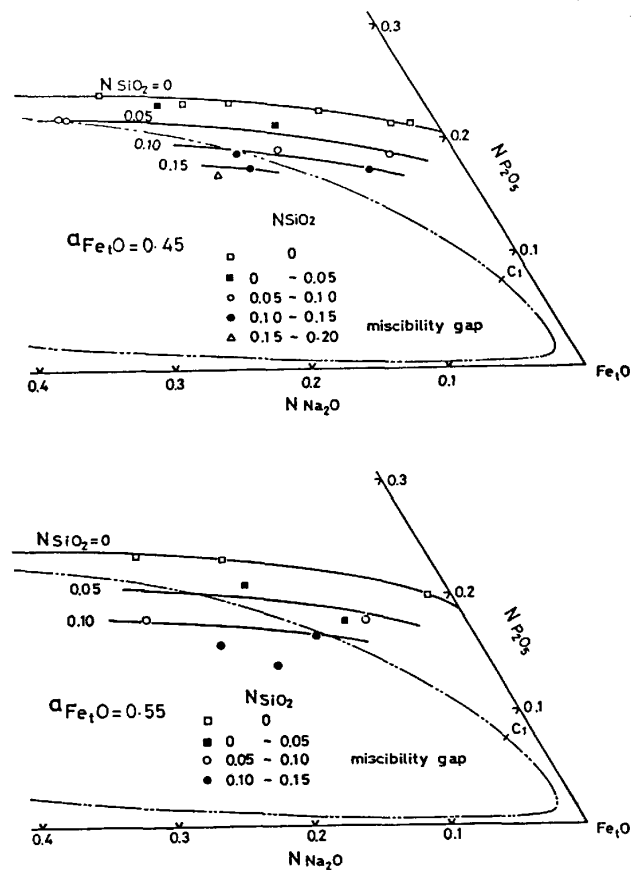


Fig. 3. Variation of iso-activity curves of $a_{\text{Fe}_t\text{O}} = 0.45$ and $a_{\text{Fe}_t\text{O}} = 0.55$ with addition of SiO_2 to $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ slags equilibrated with solid iron at 1200°C .

OELSEN ら¹⁵⁾ の報告によれば、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ 系と同様に 2 液相分離領域を有する $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$ 系スラグは SiO_2 を添加すると 2 液相分離領域は狭くなる。従つて $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系でも同様の傾向が期待されるので、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ 系スラグへの SiO_2 添加による Fe_tO の等活量線の変化は 2 液相分離領域

Table 2. Experimental results of $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ system at $1200^\circ C$.

Run No.	P_{H_2O} P_{H_2}	Slag composition (wt%)					Fe^{3+} a_{Fe_tO}	
		FeO	Fe_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Na_2O	Fe^{3+}	a_{Fe_tO}
1	0.539	45.42	2.06	37.12	2.61	13.56	0.041	0.454
2	0.533	53.18	2.03	33.77	2.66	8.13	0.034	0.448
3	0.531	59.26	2.88	28.86	6.20	3.26	0.044	0.447
4	0.533	54.00	1.96	30.37	5.27	8.75	0.033	0.448
5	0.532	57.54	2.68	26.47	7.75	4.62	0.042	0.448
6	0.535	49.38	3.02	28.80	9.11	10.66	0.055	0.451
7	0.529	46.71	2.33	24.52	13.15	11.49	0.045	0.445
8	0.532	49.17	1.51	26.27	11.11	11.52	0.028	0.448
9	0.653	60.39	2.82	29.09	2.51	6.11	0.042	0.550
10	0.655	50.48	3.01	32.88	2.65	10.22	0.054	0.552
11	0.657	57.53	4.62	27.89	5.08	4.99	0.072	0.553
12	0.654	46.92	2.65	29.11	5.45	16.34	0.051	0.550
14	0.654	54.83	3.06	25.43	7.35	7.83	0.050	0.550
15	0.657	50.03	2.21	24.18	10.45	12.71	0.040	0.553
16	0.655	54.46	3.57	21.84	10.53	10.70	0.059	0.551
21	0.534	39.47	2.25	35.02	3.87	18.93	0.051	0.450
22	0.533	40.91	1.12	34.94	4.10	18.66	0.025	0.449

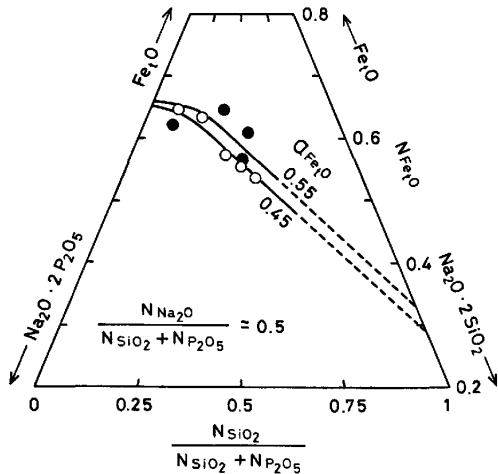


Fig. 4. Iso-activity curves of Fe_tO in $Fe_tO-Na_2O \cdot 2P_2O_5-Na_2O \cdot 2SiO_2$ slags equilibrated with solid iron at $1200^\circ C$.

の変化から説明できると考えられる。

本系は擬4元系であり、等 a_{Fe_tO} は面となり表示が極めて困難である。そこで一例として、 $Fe_tO-Na_2O \cdot 2P_2O_5-Na_2O \cdot 2SiO_2$ 面における等 a_{Fe_tO} 線図を Fig. 4 に示した。Fig. 4 で、 $Fe_tO-Na_2O \cdot 2SiO_2$ 系での a_{Fe_tO} は前報の値⁹⁾を用いた。Fig. 4 から、 $N_{SiO_2} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5}) \leq 0.25$ の範囲では、 a_{Fe_tO} は N_{Fe_tO} 一定の時 $Fe_tO-Na_2O \cdot 2P_2O_5$ 系とほぼ同一値である。しかし $N_{SiO_2} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5}) \geq 0.25$ では、同一 a_{Fe_tO} を得るための N_{Fe_tO} は、 P_2O_5 の SiO_2 への置換率に対し、直線的に減少している。従つて同一 N_{Fe_tO} では、 P_2O_5 を SiO_2 に置換するほど a_{Fe_tO} が急増することがわかる。

4.2 スラグ中の Fe^{2+} と Fe^{3+} との間の平衡

酸化物の添加による Fe^{3+}/Fe^{2+} 比の増大は Fe^{3+} 単独イオンから Fe^{3+} を含む錯イオンの生成により説明できるので、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比はスラグの塩基度を反映しているものと考えられる。

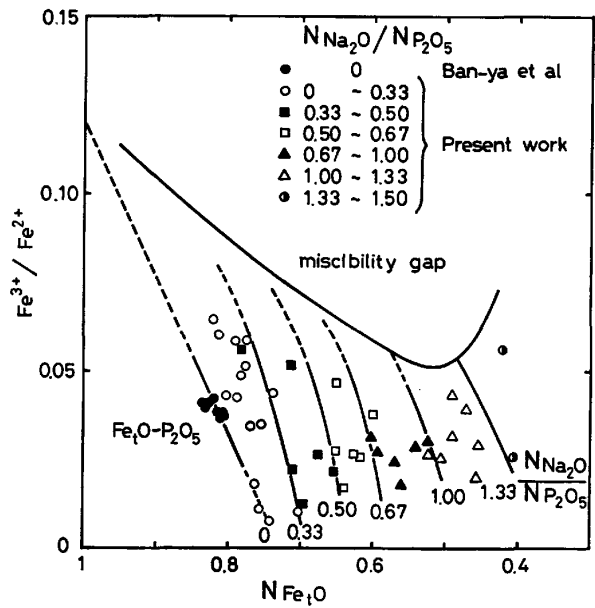


Fig. 5. The ratio of Fe^{3+}/Fe^{2+} in $Fe_tO-P_2O_5-Na_2O$ slags equilibrated with solid iron at $1200^\circ C$.

4.2.1 $Fe_tO-P_2O_5-Na_2O$ 系

$1200^\circ C$ で固体鉄と平衡する本系スラグ中での Fe^{3+}/Fe^{2+} 比と組成分析値を Table 1 に示す。本系での Fe^{3+}/Fe^{2+} 比と N_{Fe_tO} の関係を、 $N_{Na_2O}/N_{P_2O_5}$ をパラメーターとして整理した結果を Fig. 5 に示す。一定の N_{Fe_tO} で比較すると $N_{Na_2O}/N_{P_2O_5}$ が増加すると Fe^{3+}/Fe^{2+} が増大し、一定の $N_{Na_2O}/N_{P_2O_5}$ で比較すると N_{Fe_tO} が増大すると Fe^{3+}/Fe^{2+} はやはり増大する。従つて本系では Na_2O と Fe_tO は共に塩基として働いている。

4.2.2 $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 系

本系での測定結果を Table 2 に示す。本系は擬4元系であり、等 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比は面となり表示が極めて困難であるので、Fig. 4 と同様に、 $Fe_tO-Na_2O \cdot 2P_2O_5-Na_2O \cdot 2SiO_2$ 面における Fe^{3+}/Fe^{2+} 比と N_{Fe_tO} との関係を、 $N_{SiO_2} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ をパラメーターとして、Fig. 6 に示した。Fig. 6 で $Fe_tO-Na_2O \cdot 2SiO_2$ 擬2元系での結果は前報⁹⁾によつた。Fig. 6 から、一定の N_{Fe_tO} では $N_{SiO_2} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ が増加すると Fe^{3+}/Fe^{2+} が増大し、一定の $N_{SiO_2} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ では N_{Fe_tO} が増大すると Fe^{3+}/Fe^{2+} が増大することがわかる。従つて P_2O_5 は SiO_2 より強酸として働き、 Fe_tO は塩基として働いている。

5. 考 察

著者は既報で製鋼スラグ^{11)12)14)16)~23)} や溶銑予備処理用 Na_2O 系スラグ $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ 系⁸⁾⁹⁾ の熱力学的性質を LUMSDEN が提唱した正則溶液モデル¹⁰⁾ で記述で

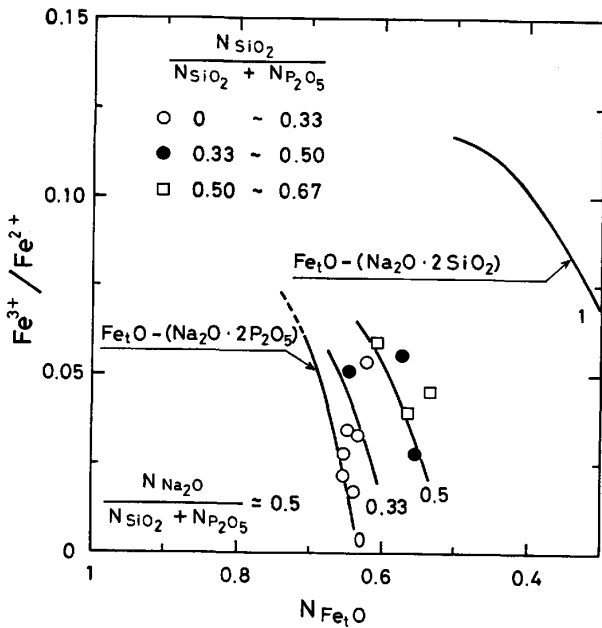


Fig. 6. The ratio of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ slags equilibrated with solid iron at 1200°C .

きることを示した。従つて本報では前報⁹⁾に引き続き、溶銑脱りん反応への本モデルの適用を試みるため、その整合性を検討した。

多元系正則溶液中での成分 i の活量係数は次式で表される¹⁰⁾²⁴⁾²⁵⁾。

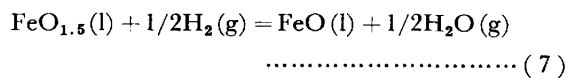
$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \quad (6)$$

ここで α_{ij} は (i イオン)-O-(j イオン) 間の相互作用エネルギーである。

5.1 正則溶液モデルの整合性

5.1.1 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ 系

正則溶液モデルでは化学反応を陽イオン1個当たりで表すので、本系は $\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}-\text{PO}_{2.5}-\text{NaO}_{0.5}$ (1-2-3-5) 4元系とみなされる。一定の $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガス比下での本系スラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡に本モデルを適用すると、反応式は(7)式で、その平衡定数は(9)式で示される。



$$\Delta G_7^\circ = -RT \ln K_7 = 317 - 5.77T^{(10)26)27)} \quad (8)$$

$$RT \ln K_7 = RT \ln (\gamma_{\text{FeO}}/\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}) + RT \ln (X_{\text{FeO}}/X_{\text{FeO}_{1.5}}) + 0.5RT \ln (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) \quad (9)$$

(9)式に既知の α_{ij} 値^{8)~12)}を代入し整理すると、 1200°C で次式を得る。

$$(\alpha_{15} - \alpha_{25}) X_{\text{NaO}_{0.5}}/X_{\text{PO}_{2.5}}$$

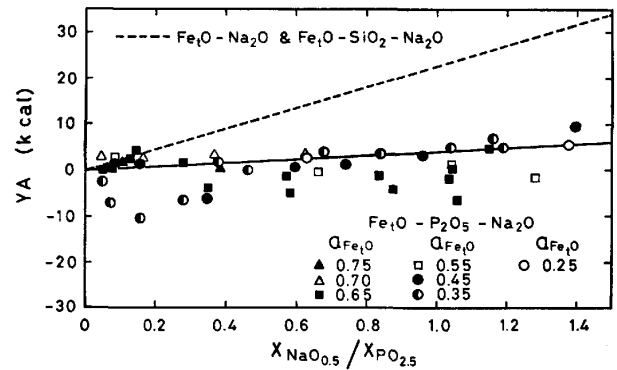


Fig. 7. Relation between YA and $X_{\text{NaO}_{0.5}}/X_{\text{PO}_{2.5}}$ in $\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}-\text{PO}_{2.5}-\text{NaO}_{0.5}$ slags equilibrated with solid iron at 1200°C .

$$\begin{aligned} &= [8190 - 6740 \log (X_{\text{FeO}}/X_{\text{FeO}_{1.5}}) \\ &\quad - 3370 \log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) \\ &\quad - 4460 (X_{\text{FeO}} - X_{\text{FeO}_{1.5}})]/X_{\text{PO}_{2.5}} + 11000 \\ &\equiv YA \quad \dots\dots\dots (10) \end{aligned}$$

(10)式の左辺は未知項であり、右辺は測定値から算出できる既知項である。もし本系が正則溶液ならば、(10)式の関係から算出できる YA と $X_{\text{NaO}_{0.5}}/X_{\text{PO}_{2.5}}$ の関係は原点を通る直線で示されるはずである。本系での結果を Fig. 7 に示した。数点の測定点を除くと、 YA と $X_{\text{NaO}_{0.5}}/X_{\text{PO}_{2.5}}$ との間にはおおよそ原点を通る直線関係は存在するが、その勾配は Fig. 7 中に点線で示した、前報⁹⁾での $\text{Fe}_t\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系スラグの場合とは異なっている。これはナトリウムりん酸塩中での鉄とナトリウムのイオン間の相互作用エネルギーが Na_2O を含むフェライトや鉄珪酸塩中での場合と異なっていることを意味し、りん酸塩中での酸素イオンの格子構造がフェライトや珪酸塩の場合と異なっているためと考えられる。

5.1.2 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系

(1) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡

一定の $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガス比下での $\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}-\text{PO}_{2.5}-\text{SiO}_2-\text{NaO}_{0.5}$ (1-2-3-4-5) 5元系スラグ中の(7)~(9)式で示す $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡反応へ正則溶液モデルを適用すると、 1200°C で次式が得られる^{8)~12)16)26)27)}。

$$\begin{aligned} &(\alpha_{15} - \alpha_{25}) X_{\text{SiO}_2}/X_{\text{PO}_{2.5}} \\ &= [11000 X_{\text{PO}_{2.5}} + 17800 X_{\text{SiO}_2} - 4460 (X_{\text{FeO}} \\ &\quad - X_{\text{FeO}_{1.5}}) - 6740 \log (X_{\text{FeO}}/X_{\text{FeO}_{1.5}}) \\ &\quad - 3370 \log (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) + 8190] X_{\text{SiO}_2} \\ &\quad / (X_{\text{PO}_{2.5}} \cdot X_{\text{NaO}_{0.5}}) \\ &\equiv YB \quad \dots\dots\dots (11) \end{aligned}$$

本系での実験結果について(11)式の関係を図8に示した。Fig. 8で原点を通る直線の勾配として求まる

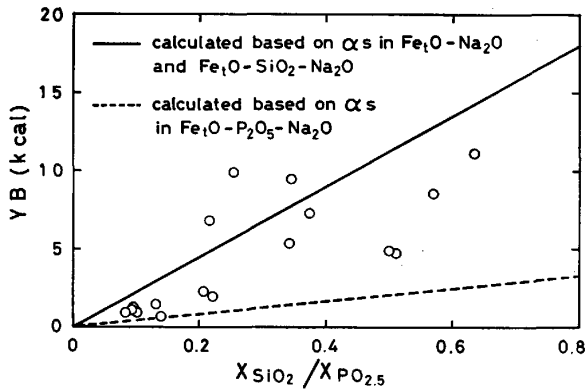


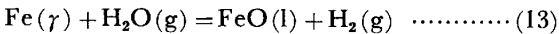
Fig. 8. Relation between YB and $X_{SiO_2}/X_{PO_{2.5}}$ in $FeO-FeO_{1.5}-PO_{2.5}-SiO_2-NaO_{0.5}$ slags equilibrated with solid iron at $1200^\circ C$.

($\alpha_{15} - \alpha_{25}$) の値は本系の場合、 $X_{SiO_2}/X_{PO_{2.5}} \leq 0.25$ では、図中点線で示した $Fe_tO-P_2O_5-Na_2O$ 系の場合とほぼ同じ値となり、 $X_{SiO_2}/X_{PO_{2.5}} > 0.25$ では、前報⁹⁾で Na_2O-Fe_tO 系、 $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ 系の場合得られた、実線で示した値とほぼ等しくなった。従つて Fig. 4 の結果も踏まえて考察すると、 $X_{SiO_2}/X_{PO_{2.5}} > 0.25$ の範囲では $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 系スラグは正則溶液モデルに良く整合し、Fig. 8 より Fe と Na のイオン間の相互作用エネルギーとして、 Fe_tO-Na_2O 系、 $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ 系と同一の次の値を得た。

$$\alpha_{15} - \alpha_{25} = 22\,500 \text{ cal} \dots\dots\dots (12)$$

(2) Fe^{2+}/Fe 平衡

鉄るつぽと平衡している本系スラグと H_2O/H_2 間の平衡反応は次式で示される。



$$\Delta G_{13}^\circ = -RT \ln K_{13} = 5\,485 - 3.06 T^{(10)26} \sim 28) \dots (14)$$

$$RT \ln K_{13} = RT \ln \gamma_{FeO} + RT \ln X_{FeO} - RT \ln (P_{H_2O}/P_{H_2}) \dots\dots\dots (15)$$

(12) 式の関係を用いると、 $1200^\circ C$ で次式が得られる⁹⁾ ~12)。

$$\begin{aligned} &\alpha_{34} + \alpha_{35} (X_{NaO_{0.5}}/X_{SiO_2}) \\ &= [-4\,460 X_{FeO_{1.5}}^2 - 7\,500 X_{PO_{2.5}}^2 - 10\,000 X_{SiO_2}^2 \\ &\quad + 4\,600 X_{NaO_{0.5}}^2 - 15\,460 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} \\ &\quad - 22\,260 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} + 18\,040 X_{FeO_{1.5}} X_{NaO_{0.5}} \\ &\quad - 17\,500 X_{PO_{2.5}} X_{SiO_2} - 2\,900 X_{PO_{2.5}} X_{NaO_{0.5}} \\ &\quad + 21\,200 X_{SiO_2} X_{NaO_{0.5}} + 978 + 6\,740 \{ \log X_{FeO} \\ &\quad - \log (P_{H_2O}/P_{H_2}) \}] / (X_{PO_{2.5}} \cdot X_{SiO_2}) \\ &\equiv YC \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

本系での実験結果を Fig. 9 に示した。図中の各測定値には、Fig. 8 から明確になつた、silicophosphate 中での Fe と Na のイオン間の相互作用エネルギー値のばらつきを考慮しても

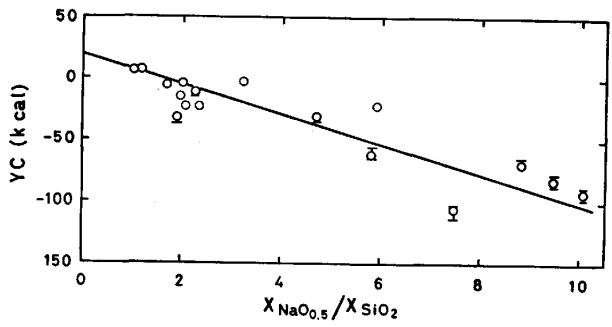


Fig. 9. Relation between YC and $X_{NaO_{0.5}}/X_{SiO_2}$ in $FeO-FeO_{1.5}-PO_{2.5}-SiO_2-NaO_{0.5}$ slags equilibrated with solid iron at $1200^\circ C$.

Fig. 9 で YC と $X_{NaO_{0.5}}/X_{SiO_2}$ との間には良い直線関係が成立しており、 YC 切片と勾配から次の値を得た。

$$\alpha_{34} (P^{5+} - Si^{4+}) = +20\,000 \text{ cal} \dots\dots\dots (17)$$

$$\alpha_{35} (P^{5+} - Na^+) = -12\,000 \text{ cal} \dots\dots\dots (18)$$

5.2 正則溶液モデルによる活量計算

既報及び本研究で得た α_{ij} を用いて、 $FeO-FeO_{1.5}-PO_{2.5}-SiO_2-NaO_{0.5}$ 5 元系スラグ中での各成分の活量係数は、極端な高 FeO 濃度領域、 SiO_2 飽和組成近傍、 $X_{SiO_2}/X_{PO_{2.5}} \leq 0.25$ の組成域を除けば、次式で示される。

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{FeO} = &-4\,460 X_{FeO_{1.5}}^2 - 7\,500 X_{PO_{2.5}}^2 \\ &- 10\,000 X_{SiO_2}^2 + 4\,600 X_{NaO_{0.5}}^2 - 15\,460 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} \\ &- 22\,260 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} + 18\,040 X_{FeO_{1.5}} X_{NaO_{0.5}} \\ &- 37\,500 X_{PO_{2.5}} X_{SiO_2} + 9\,100 X_{PO_{2.5}} X_{NaO_{0.5}} \\ &+ 21\,200 X_{SiO_2} X_{NaO_{0.5}} \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{FeO_{1.5}} = &+3\,500 X_{PO_{2.5}}^2 + 7\,800 X_{SiO_2}^2 \\ &- 17\,900 X_{NaO_{0.5}}^2 - 4\,460 X_{FeO}^2 - 8\,700 X_{PO_{2.5}} X_{SiO_2} \\ &- 2\,400 X_{PO_{2.5}} X_{NaO_{0.5}} + 6\,540 X_{PO_{2.5}} X_{FeO} \\ &+ 16\,500 X_{SiO_2} X_{NaO_{0.5}} + 13\,340 X_{SiO_2} X_{FeO} \\ &- 26\,960 X_{NaO_{0.5}} X_{FeO} \dots\dots\dots (20) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{PO_{2.5}} = &+20\,000 X_{SiO_2}^2 - 12\,000 X_{NaO_{0.5}}^2 \\ &- 7\,500 X_{FeO}^2 + 3\,500 X_{FeO_{1.5}}^2 + 34\,600 X_{SiO_2} X_{NaO_{0.5}} \\ &+ 22\,500 X_{SiO_2} X_{FeO} + 15\,700 X_{SiO_2} X_{FeO_{1.5}} \\ &- 24\,100 X_{NaO_{0.5}} X_{FeO} + 9\,400 X_{NaO_{0.5}} X_{FeO_{1.5}} \\ &+ 460 X_{FeO} X_{FeO_{1.5}} \dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{SiO_2} = &-26\,600 X_{NaO_{0.5}}^2 - 10\,000 X_{FeO}^2 \\ &+ 7\,800 X_{FeO_{1.5}}^2 + 20\,000 X_{PO_{2.5}}^2 \\ &- 41\,200 X_{NaO_{0.5}} X_{FeO} - 900 X_{NaO_{0.5}} X_{FeO_{1.5}} \\ &+ 5\,400 X_{NaO_{0.5}} X_{PO_{2.5}} + 2\,260 X_{FeO} X_{FeO_{1.5}} \\ &+ 17\,500 X_{FeO} X_{PO_{2.5}} + 24\,300 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} \dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{NaO_{0.5}} = &+4\,600 X_{FeO}^2 - 17\,900 X_{FeO_{1.5}}^2 \\ &- 12\,000 X_{PO_{2.5}}^2 - 26\,600 X_{SiO_2}^2 - 8\,840 X_{FeO} X_{FeO_{1.5}} \\ &+ 100 X_{FeO} X_{PO_{2.5}} \\ &- 12\,000 X_{FeO} X_{SiO_2} - 33\,400 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} \end{aligned}$$

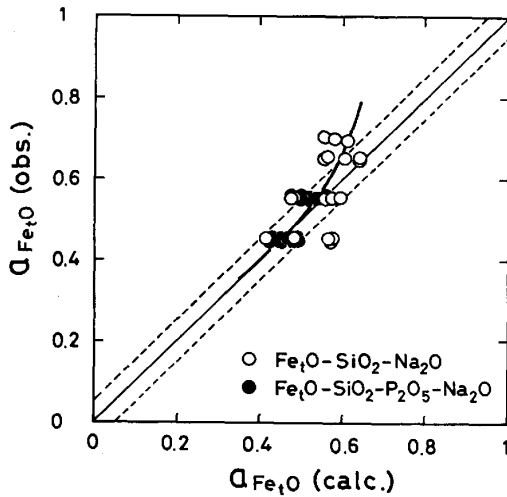


Fig. 10. Comparison of calculated a_{Fe_tO} (1) with the measured one in $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ and $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ slags equilibrated with solid iron.

$$-52\,300X_{FeO_{1.5}}X_{SiO_2} - 58\,600X_{PO_{2.5}}X_{SiO_2} \dots\dots (23)$$

ここで(19)~(23)式における各活量の基準状態は正則溶液の関係が満足されていると仮定した仮想的な液体が採られている。しかし一般には、考慮している温度で安定な状態の純物質を各活量の基準状態としている。従つてこれらの異なつた基準状態の活量値間の変換が必要であり、その詳細は既報⁹⁾²¹⁾に記述してある。

一例を挙げると、鉄と平衡するスラグ中の非化学量論組成の $Fe_tO(l)$ と正則溶液モデルから算出する化学量論組成の $FeO(R. S.)$ との間の活量の変換式は次式で与えられている。

$$RT \ln a_{Fe_tO}(l) = RT \ln X_{FeO} + RT \ln \gamma_{FeO} - 2\,040 + 1.707T \text{ cal} \dots\dots (24)$$

(19)式と(24)式を用い、 $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 系での $a_{Fe_tO}(l)$ を、Table 2 に示したスラグ組成から算出し、実測値と比較して Fig. 10 に示した。同図中には前報⁹⁾で述べた $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ 系における計算値と実測値の比較も同時に示した。Fig. 10 から $a_{Fe_tO} \leq 0.6$ で両系とも両者は良く一致しているのが認められる。

5.3 正則溶液モデルによる Fe^{3+}/Fe^{2+} 比の算出

固体鉄と平衡する $Fe_tO-P_2O_5-SiO_2-Na_2O$ 系スラグ中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡は、(7)式で示され、前述のように多元系正則溶液の関係を満足するので、(19)、(20)式を利用し、(9)式を満足するように Fe^{3+}/Fe^{2+} 比を求めれば、スラグ組成から Fe_tO 中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 比が算出できる。そこで本系スラグが $1\,200^\circ C$ で固体鉄と H_2O/H_2 混合ガスと平衡する時の Fe^{3+}/Fe^{2+} 比を正則溶液関係が成立する組織域でのみ算出し、 $N_{Fe_2O_3}$ に換算した値と実測値とを比較したところ、前報⁹⁾での Fe_tO-Na_2O 系、 $Fe_tO-SiO_2-Na_2O$ 系での場合と同様に、計

算値と実測値は $N_{Fe_2O_3} < 0.01$ の誤差範囲で良く一致していた。

5.4 相互作用エネルギー値の検討

正則溶液モデルに基づいて求めた相互作用エネルギー値 α_{ij} は各陽イオンをそれぞれ含む単純酸化物から複合酸化物を生成する際の混合熱 ΔHM と(25)式の対応関係がある。

$$\Delta HM = \sum_i \sum_j \alpha_{ij} X_i X_j \dots\dots (25)$$

しかし単純酸化物や複合酸化物の多くは、非常に高融点を有するか不安定で熱分解する性質を有し、酸化物の ΔHM の正確な資料は極めて少ない。一般に酸化物の融解熱は固体複合酸化物の混合熱 $\Delta HM(s)$ に比べ極めて小さく、かつ複合酸化物の混合熱の温度係数も非常に小さいので、2元系の場合、(26)式の関係が近似的に成立する。

$$\Delta HM(s) = \alpha_{ij} X_i X_j \dots\dots (26)$$

$\Delta HM(s)$ の値として $25^\circ C$ での値を採用し、過去著者が測定した α_{ij} との(26)式の関係を示したのが Fig. 11 である。Fig. 11 より $|\Delta H_{298}^m(s)| \leq 10 \text{ kcal}$ を満足する酸化物間ではほぼ(26)式の関係を満足しており、製鋼スラグについてはほぼ全組成域を正則溶液として取り扱えるものと推察できる。一方本系のような溶鉄予備処理用スラグにおいては、組成域に制限を設けて正則溶液の関

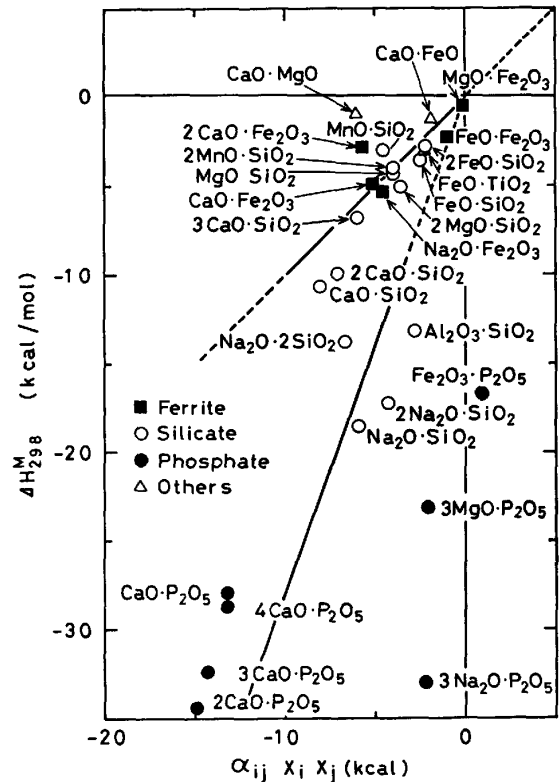


Fig. 11. Correlation between interaction energies and heats of mixing of complex oxides at $25^\circ C$.

係を適用すれば良いと考えられる。

6. 結 言

Na_2O による溶銑脱りん反応に関する基礎資料を得る目的で、 1200°C で固体鉄るつぼを用い $\text{Fe}_7\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}$ 系並びに $\text{Fe}_7\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系スラグと $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 混合ガス間の平衡を測定した。これらの測定より、スラグ中の酸化鉄活量と $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比に及ぼす組成の影響を定量化した。

イオン説の立場からスラグ中の陽イオンに対する正則溶液モデルを適用したところ、 FeO と SiO_2 の高濃度域並びに $X_{\text{SiO}_2}/X_{\text{PO}_{2.5}} \leq 0.25$ の組成域を除き、実験誤差範囲内で $\text{Fe}_7\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ 系スラグはモデルに十分整合した。実験結果から P^{5+} と Na^+ , Si^{4+} 両イオン間の相互作用エネルギー値を決定した。

終わりに当たり、実験に協力された牧野浩工学士（現日本冶金工業）に感謝致します。

文 献

- 1) 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 378
- 2) 荒戸利昭, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 66 (1980), S 901
- 3) 刈 越生, 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 70 (1984), S 200
- 4) S. YAMAGUCHI, A. IMAI and K. S. GOTO: Scand. J. Metallurgy, 11 (1982), p. 263; 日本金属学会誌, 47 (1983), p. 736
- 5) 山口 周, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 48 (1984), p. 43
- 6) K. S. GOTO, S. YAMAGUCHI and K. NAGATA: Proc. Int. Sympo. on Metallurgical Slags and Fluxes, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 467
- 7) F. TSUKIHASHI, A. WERME, F. MATSUMOTO, A. KASAHARA, M. YUKINOBU, T. HYODO, S. SHIOMI and N. SANO: 同上, p. 89
- 8) S. BAN-YA, M. HINO and H. TAKEZOE: 同上, p. 395; Trans. ISIJ, 25 (1985) 11, p. 1122
- 9) 萬谷志郎, 日野光兀, 竹添英孝: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1765
- 10) J. LUMSDEN: Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part I (1961), p. 165

- [Interscience Publisher, N. Y.]
- 11) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
 - 12) S. BAN-YA, A. CHIBA and A. HIKOSAKA: Proc. Australia/Japan Extractive Metall. Sympo., 1980 [Aus. I. M. M.] Victoria (1980), p. 457
 - 13) W. OELSEN and H. WIEMER: Mitt. Kais. - Wilh. - Inst. Eisenforsch., 24 (1942), p. 167
 - 14) 萬谷志郎, 長林 烈: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 261
 - 15) W. OELSEN and H. MAETZ: Arch. Eisenhüttenwes., 19 (1948), p. 111
 - 16) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1484
 - 17) 沈 載 東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1735
 - 18) 沈 載 東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1745
 - 19) 萬谷志郎: 大韓金属学会誌, 20 (1982), p. 51
 - 20) S. BAN-YA and J. -D. SHIM: Can. Met. Quart., 23 (1983), p. 319
 - 21) 萬谷志郎, 日野光兀, 湯下憲吉: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 853
 - 22) S. BAN-YA and J. -D. SHIM: The Ninth Japan-USSR Joint Sympo. on Phys. Chem. of Metall. Process, Moscow (1983), p. 29
 - 23) S. BAN-YA, T. WATANABE and R. NAGABAYASHI: Japan-United States Seminar (Advances in the Science of Iron- and Steelmaking), JSPS, Kyoto (1983), p. 27
 - 24) 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
 - 25) 萬谷志郎: シンポジウム予稿・熔融酸化物の物理化学 (1983 年 4 月 18 日), p. 4 [日本金属学会]
 - 26) K. K. KELLEY: Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XIII-Bureau of Mines Bull. 584 (1960) [U. S. Govern., Washington, D. C.]
 - 27) D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY and R. H. SCHUMM: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Tech. Note 270-3 (1968) [U. S. Govern., Washington, D. C.]
 - 28) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. I (1960) [Addison Wesley Pub. Co., Ltd.]