

Fe_tO-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅) 系りん 酸塩スラグへの CaO, MgO, SiO₂, 2CaO·SiO₂ の溶解度と Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡

長林 烈*・日野 光元*²・萬谷 志郎*²

Solubilities of CaO, MgO, SiO₂ and 2CaO·SiO₂, and Ferric-Ferrous Equilibrium in Fe_tO-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅) Phosphate Slags

Retsu NAGABAYASHI, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis :

Equilibrium phosphorus distribution between slag and liquid iron has been studied at a temperature range from 1300 to 1680°C. The slag systems studied were of Fe_tO-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y=CaO, MgO, SiO₂) saturated with M_xO_y crucible, and of Fe_tO-P₂O₅-CaO-M_xO_y (M_xO_y=MgO, SiO₂) saturated with M_xO_y crucible to clarify the effect of the added oxides on the phosphorus equilibrium and the approximate validity of the regular solution model for the phosphate slags.

Among the results obtained, this paper shows the results concerning the solubility of the crucible materials to the phosphate slags studied and ferric-ferrous ratio in equilibrium. It was confirmed that the mole fraction of ferric oxide in the phosphate slags could be estimated by an assumption of the regular solution model within an error of ±0.015.

Key words : steelmaking ; slag ; phase diagram ; solubility of CaO ; solubility of MgO ; solubility of SiO₂ ; solubility of 2CaO·SiO₂ ; phosphate slag ; ferric-ferrous equilibrium ; regular solution model.

1. 緒 言

塩基性製鋼法における溶鋼の脱りん平衡については多くの実験室的な研究がなされ、その結果を定量的に表示するため、多くのスラグモデルが提案されてきた。そのあるものは脱りん平衡式の定量的な表示法として一応成功しているが、同一スラグモデルを異なる研究者の結果または異なるスラグ組成範囲に応用した場合、必ずしも十分でないのが現状である。その理由は提案されたスラグモデルが現実の多元系スラグ中のりん酸塩活量を正しく評価していないことに帰因する。

本研究は著者らの前報¹⁾に引き続き、スラグの正則溶液モデルにより脱りん平衡式を定量的に表示することの可能性について研究することを目的としている。そのためには各種りん酸塩スラグへのモデルの近似的整合性と、スラグ中りん酸の活量に及ぼす共存酸化物の影響を明らかにする必要がある。本研究はこのような考え方に基づき、1300~1680°Cの温度範囲で、CaO飽和におけるFe_tO-P₂O₅-CaO系、(Mg, Fe)O飽和における

Fe_tO-P₂O₅-MgO系、SiO₂飽和におけるFe_tO-P₂O₅-SiO₂系、2CaO·SiO₂飽和におけるFe_tO-P₂O₅-CaO-SiO₂系、(Mg, Fe)O飽和におけるFe_tO-P₂O₅-CaO-MgO系の各種スラグと溶鉄間の酸素及びりんの分配平衡について研究した。その結果はかなり莫大となることより、本報告では各種スラグへの使用つば耐火材の溶解度とFe³⁺/Fe²⁺平衡に関する事項をまとめた。その結果は、実用的には耐火物の溶損や造滓剤の滓化、学問的にはりん酸塩を含む酸化物系状態図に關係する重要な基礎データとなる。

従来これらに関する報告として、Fe_tO-P₂O₅系スラグへのCaOの溶解度についてはFISCHERとvom ENDE²⁾、PETER, vor dem ESCHÉとOELSEN³⁾、KNÜPPEL, OETERSとGRUB⁴⁾、KNÜPPELとOETERS⁵⁾、TRÖMELとFRITZE⁶⁾及びTRÖMELとFIX⁷⁾の測定値があるが十分に一致していない。また同2元系スラグへのMgOとSiO₂の溶解度についてはTRÖMELとSCHWERTFEGER⁸⁾による測定があるが、実験範囲が狭く、測定点も少ない。2CaO·SiO₂の溶解度についてはDREWESとOLLETTE⁹⁾、TRÖMEL, FIXと

昭和60年4月・10月本会講演大会にて発表 昭和62年7月22日受付 (Received July 22, 1987)

* 東北大学工学部 (現:日新製鋼(株)) 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

*² 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

Koch¹⁰⁾ 及び Schürmann, Bardenheuer と Döhler¹¹⁾ の報告があるが広組成域にわたった実測値はないのが現状である。

本研究では、各種るつぼ中に一定組成のスラグと溶鉄を装入し、Ar 雰囲気下、実験温度で加熱溶解する。平衡到達後、るつぼごと冷却し、スラグの全組成分析及び鉄中 O, P, S の分析を行う。これによりスラグの CaO, MgO, SiO₂ 並びに 2CaO·SiO₂ 溶解度、Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡、系の P₂O₅、及びスラグ-メタル間の O, P, S の分配平衡などを同時に測定した。

2. 実験方法

実験装置及び方法は、沈と萬谷¹²⁾ によるスラグ-溶鉄間の酸素分配平衡測定と大略同じで、同報に詳細に記したので、本報では前報との相違点と概要のみを記述する。

2.1 溶解用るつぼ

本研究で使用したるつぼは MgO, CaO 及び SiO₂ の 3 種である。MgO るつぼは市販の純 MgO るつぼ (18×14×70 mm) を使用した。

CaO るつぼは最近市販品もあるが、焼成度が低いものは気孔率が高く、溶解中に Fe₂O を吸収し短時間で軟化溶解して全くスラグを保持できなかつた。CaO-Fe₂O 系状態図¹³⁾ によると、1600°C では CaO 中に Fe₂O が約 10% 固溶する。それ故に本実験では次の方法により CaO るつぼを自製し使用した。すなわち市販電融カルシア粉末に自製の Fe₂O を約 10% 混合し 1300°C で 2 h 仮焼後粉砕する。次に粘結剤としてアマニ油+灯油(無水, 1+1) 混合油を添加し、ハンドプレスにて圧縮成形し型抜きして、1300°C で 2 h 乾燥硬化後、C₂H₂-O₂ ガス炉にて 1700°C で 4 h 焼成する。このようにして自作した CaO るつぼは本研究のような Fe₂O を含有するスラグ-溶鉄間反応の測定では 1 h 程度は使用に十分堪えた。本るつぼの寸法は 17×14×40 mm で、これを MgO 保護るつぼに装入し使用した。

2 CaO·SiO₂ 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ 系の研究は CaO るつぼにより行つたが、本研究の範囲では 2CaO·SiO₂ 相が CaO るつぼ表面に生成し、2CaO·SiO₂ 飽和スラグとなることを実測により確かめた。

Fe₂O-P₂O₅-SiO_{2 sat.} 系スラグに用いた SiO₂ るつぼは不透明石英管をるつぼ型 (18×14×70 mm) に加工したもので、実験では更に SiO₂ 保護るつぼ中に装入して使用した。

2.2 実験操作

溶解用るつぼに純鉄、鉄-りん合金を合計 15~25 g、及び合成スラグ 8~10 g 装入し、これを溶解用るつぼ内に設置して反応管内上部に Mo 線で吊す。反応管内を Ar で十分置換した後、るつぼを徐々に降下し所定の実験温度に保持している均熱部の支持台に設置し、十分平衡に達せしめる。平衡到達後、試料をるつぼごと Mo

線で吊り上げ、炉外で鉄が凝固するまでは水中急冷し、次いで直ちに冷却箱に移し、He 気流中で室温まで冷却する。

るつぼとして CaO を使用する場合、るつぼを均熱部に降下する過程で低融点のスラグが融解して CaO るつぼと急激に反応するのを防止するために次の工夫をした。すなわち鉄試料をるつぼ型 (12.5×9.5×40 mm) に加工し、内部に鉄-りん合金とスラグ試料を充填し、CaO るつぼ内に装入した。この際スラグ量が不足してスラグが溶鉄の表面を完全に覆えない場合には、更に上部よりスラグ試料を繰り返し補填して溶鉄表面を完全に覆うようにした。

なお溶解用スラグ試料としては、各スラグ系でるつぼ成分が予想される溶解度から 10~15% 低濃度組成となるようにマスタースラグを適宜配合して実験に供した。

予備実験で平衡到達時間を検討した結果、溶解中スラグ-溶鉄間の O, P, S 分配反応、るつぼ成分の溶解反応のうちで、るつぼ成分の溶解が最も遅い反応であつた。その結果から、Fe₂O-P₂O₅-CaO_{sat.} 系と Fe₂O-P₂O₅-2CaO·SiO_{2 sat.} 系では溶鉄がスラグで完全に覆われたのを確認してから 10~15 min で両相の全成分が既に一定組成に達することがわかり、これらの系では 20 min 以上一定温度に保持した。また Fe₂O-P₂O₅-MgO_{sat.} 系と Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO_{sat.} 系では 4 h、Fe₂O-P₂O₅-SiO_{2 sat.} 系では 1 h るつぼを均熱部に保持すると各るつぼ成分含有量が一定値に達したことから、本研究では測定系により平衡時間を 20 min~4 h とした。

2.3 化学分析

反応終了後の急冷試料は、るつぼ成分が混入しないように注意深く、スラグ相と鉄相に分離した。鉄中の酸素は Ar 送気電量法及び真空溶融法、りんはモリブデン青吸光光度法 (JIS G 8216)、硫黄は電量滴定法 (クーロマチック S) により定量分析した。スラグ試料はめのう乳鉢で粉砕後、簡単な磁選処理をし、110°C で約 1 h 乾燥して分析に供した。Fe²⁺、全鉄分析はジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬とする重クロム酸カリウム滴定法 (JIS G 8313, G 8212)、SiO₂ は重量法 (JIS G 8214)、P₂O₅ はモリブデン青吸光光度法、CaO 及び MgO は原子吸光分析法 (JIS G 8204)、硫黄は電量滴定法で行つた。

3. 実験結果及び考察

実験結果を整理し、Fe₂O-P₂O₅-CaO_{sat.} 系を Table 1 に、Fe₂O-P₂O₅-MgO_{sat.} 系を Table 2 に、Fe₂O-P₂O₅-SiO_{2 sat.} 系を Table 3 に、Fe₂O-P₂O₅-SiO₂-CaO (2CaO·SiO_{2 sat.}) 系を Table 4 に、Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO_{sat.} 系を Table 5 にそれぞれ示す。

溶融ウスタイトは Fe-O 平衡状態図からもわかるように、化学量論的な FeO(Fe:O=1:1) ではなく、

本系に関しては TRÖMEL ら⁸⁾ の測定があり, Fig. 2 中に 1600°C での彼らの結果を比較のため示す. TRÖMEL による溶解度は本結果に比べやや MgO 濃度が低い, 彼らの実験時間が 15~120 min と本実験の 4 h に比較して短く, 十分平衡に達し得たか疑問である.

3.1.3 溶鉄と平衡する Fe₂O-P₂O₅-SiO₂ 系スラグへの SiO₂ 溶解度

1400, 1500, 1600°C で溶鉄と平衡する Fe₂O-P₂O₅-SiO₂ 系スラグへの SiO₂ 溶解度の測定結果を Fig. 3 に示す. 各温度での SiO₂ 溶解度はほぼ等 Fe₂O 濃度線に並行である. Fig. 3 中に TRÖMEL ら⁸⁾ の測定結果を比較して点線で示すが, P₂O₅ 濃度の増加に伴い SiO₂ 溶解度は本実験値より小さくなる.

本測定値を Fe₂O-SiO₂ 2 元系へ外挿すると, BÖWEN ら¹⁶⁾, KÖRBER ら¹⁷⁾, SCHENCK ら¹⁸⁾ の SiO₂ 溶解度測定値と良く一致する.

3.1.4 溶鉄と平衡する Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ 系スラグへの 2CaO·SiO₂ 溶解度

高りん鉄の吹錬終点時の製鋼スラグ中には P₂O₅ を 20 wt% 程度も含有する, Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ 凝 4 元系スラグが生成される. 既報の状態図集¹⁹⁾ によると, CaO るつば使用時の本研究における Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ 系スラグの液相面はその大部分が 2CaO·SiO₂ 析出面である. Fig. 4 に本実験で得られた, 1600°C で溶鉄並びに固体 2CaO·SiO₂ と平衡する Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ 系スラグ中の CaO 濃度と (wt% Fe₂O)/(wt% SiO₂) 比の関係を P₂O₅ 濃度をパラメーターとして示す. P₂O₅ 濃度が一定の場合, (wt% Fe₂O)/(wt% SiO₂) 比の増加に伴い CaO 濃度はやや減少するが, 2CaO·SiO₂ 飽和スラグ中の CaO 濃度は P₂O₅ 濃度が 0~25 wt% の範囲で変化しても大略 45 wt% と一定

値を示すことがわかる. 本系スラグへの 2CaO·SiO₂ 溶解度に関しては, DREWES ら⁹⁾, TRÖMEL ら¹⁰⁾, SCHÜRMANN ら¹¹⁾ の報告があるが, これらは本測定結果とほぼ一致している.

3.1.5 溶鉄と平衡する Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO 系スラグへの MgO 溶解度

Fe₂O-SiO₂-CaO-MgO 系スラグへの MgO 溶解度は FETTERS ら²⁰⁾, TRÖMEL ら²¹⁾, 沈¹²⁾ により測定されているが, Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO 系スラグへの MgO 溶解度は TRÖMEL ら²²⁾ の各 3 元系からの推定値があるだけである.

本実験では, 1600°C で溶鉄と平衡する Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO 系スラグへの MgO 溶解度を測定した. 正確には前述の Fe₂O-P₂O₅-MgO 系の場合と同様に, 本系も (Mg, Fe)O 飽和スラグである. Fig. 5 に (Mg, Fe)O 飽和面での本系スラグへの MgO 溶解度の測定結果を (wt% CaO)/(wt% P₂O₅) 比に対して示す. 本測定

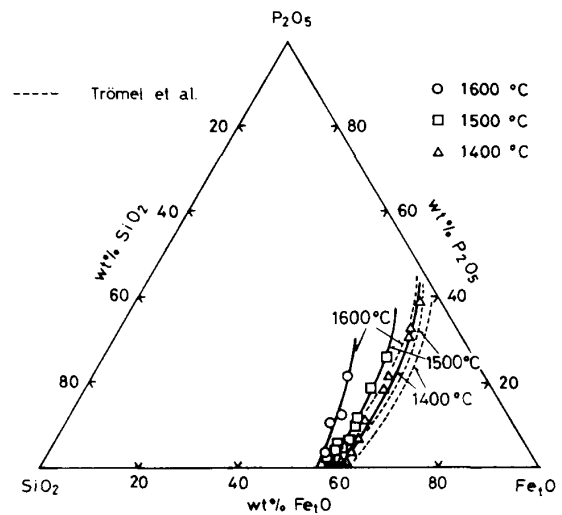


Fig. 3. Solubility of SiO₂ in Fe₂O-P₂O₅-SiO₂ slag in equilibrium with liquid iron.

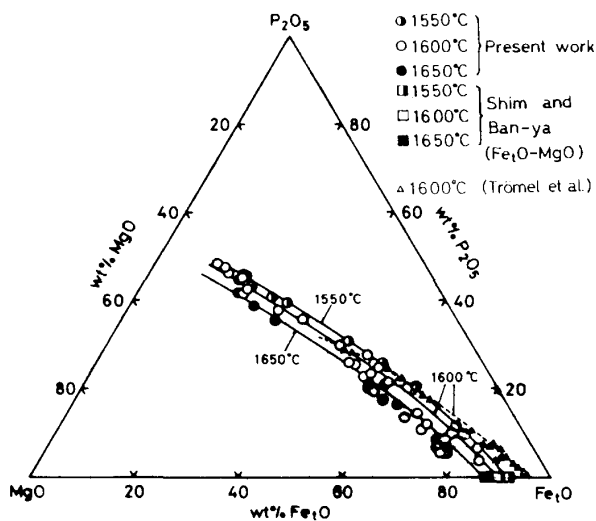


Fig. 2. Solubility of MgO in Fe₂O-P₂O₅-MgO slag in equilibrium with liquid iron.

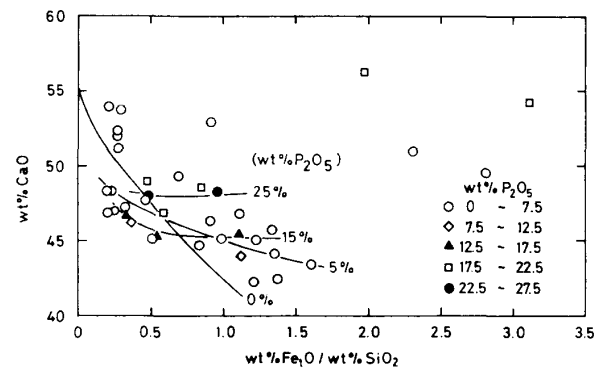
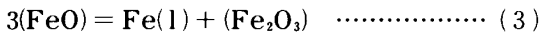
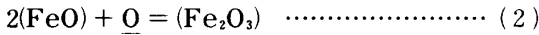


Fig. 4. Solubility of 2CaO·SiO₂ in Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ slag in equilibrium with liquid iron at 1600°C.

範囲では Fe_2O 濃度にかかわらず、 MgO 溶解度は (wt% CaO)/(wt% P_2O_5) 比の増加に伴い減少するが、比が 1.2 以上では約 3 wt% と一定値となる。この傾向は沈ら¹²⁾により測定された Fe_2O - SiO_2 - CaO - MgO 系スラグへの MgO 溶解度の挙動に類似している。

3.2 スラグ中での Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡

既述のように溶鉄と平衡する溶融酸化鉄は化学量論的組成の FeO ではなく FeO と Fe_2O_3 の混合融体であり、3 者間には次の平衡関係が成立する。



(2), (3) 式の見掛けの平衡定数は溶解温度、雰囲気酸素ポテンシャル及び共存酸化物の種類と量により変化する。以下に本実験で得られた、溶鉄並びに各種るつば成分と平衡する鉄-りん酸塩系スラグ中の $\Lambda = X_{Fe^{3+}}/X_{Fe^{2+}}$ 値と Fe_2O_3 量の測定結果について述べる。ここで X は陽イオン分率である。

3.2.1 溶鉄と平衡する CaO 飽和 Fe_2O - P_2O_5 - CaO 系スラグ中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡

Table 1 に示した測定結果中の一例として、 $1600^\circ C$ で溶鉄と平衡する CaO 飽和 Fe_2O - P_2O_5 - CaO 系スラグ中の Λ 値と Fe_2O 濃度との関係を Fig. 6 に示す。本系では $N_{CaO}/N_{P_2O_5}$ が 3.5~22 と、スラグが高塩基性であるため、 Fe_2O は相対的に酸として作用している。従って Fe_2O 濃度の増加に伴い、 Λ 値は減少している。 $1550, 1650^\circ C$ での測定結果も $1600^\circ C$ の結果と大略同一の値を示し、温度による差はほとんど認められなかった。また繁雑になりすぎるので他者の結果との比較は Fig. 6 中に図示していないが、本測定結果と比較すると、KNÜPPEL ら⁴⁾⁵⁾の結果は Λ 値のばらつきは大きいがほぼ一致し、TRÖMEL ら⁶⁾⁷⁾の結果は同一 Fe_2O 濃度で Λ 値が約 0.1 高い値を示している。

3.2.2 溶鉄と平衡する (Mg, Fe)O 飽和 Fe_2O - P_2O_5 - MgO 系スラグ中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡

Table 2 中の結果の一例として、 $1600^\circ C$ で溶鉄と平衡する (Mg, Fe)O 飽和 Fe_2O - P_2O_5 - MgO 系スラグ中の Λ 値と N_{Fe_2O} の関係を、上述の CaO 飽和系と比較して、

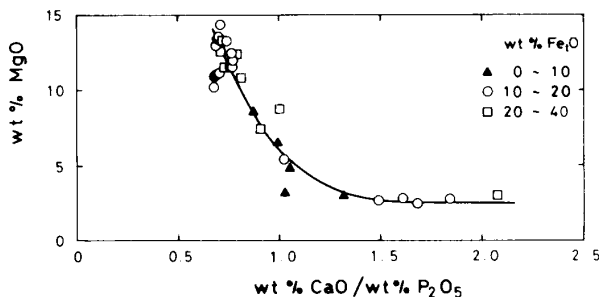


Fig. 5. Solubility of MgO in Fe_2O - P_2O_5 - CaO - MgO slag in equilibrium with liquid iron at $1600^\circ C$.

Fig. 6 に示す。Fig. 6 より本系では、 $N_{Fe_2O} < 0.4$ ではばらついている 2, 3 点を除くと Λ 値は 0.0025 とほぼ一定値を示し、 $N_{Fe_2O} > 0.4$ では N_{Fe_2O} の増加に伴い Λ 値は増加し、 Fe_2O - MgO 2 元系スラグ ($N_{Fe_2O} = 0.85$) に外挿すると $\Lambda = 0.08$ となり、沈ら¹²⁾による測定値と一致する。本系においても $1550, 1650^\circ C$ の結果は $1600^\circ C$ の結果とほぼ同一の値を示し、温度による影響は認められなかった。 MgO は比較的弱い塩基であるため、 $N_{Fe_2O} > 0.4$ では上述の Fe_2O - P_2O_5 - CaO_{sat} 系と異なり、 Fe_2O が相対的に塩基として働くが、 $N_{Fe_2O} < 0.4$ では MgO 量が増加し、 Fe_2O の塩基としての作用が相対的に小さくなることを Fig. 6 は反映しているものと考えられる。本系に関する TRÖMEL ら⁸⁾の結果は Λ 値のばらつきは大きいが本結果と良く一致している。

3.2.3 溶鉄と平衡する SiO_2 飽和 Fe_2O - P_2O_5 - SiO_2 系スラグ中の Fe^{3+}/Fe^{2+} 平衡

溶鉄と平衡する SiO_2 飽和 Fe_2O - P_2O_5 - SiO_2 系スラグ中の Λ 値と N_{Fe_2O} の関係につき、Table 3 に示した $1400^\circ C$ での測定結果を一例に取り上げ、上述の 2 系と比較して Fig. 6 に示す。本系での Λ 値は N_{Fe_2O} の増加に伴い減少する。 $1500, 1600^\circ C$ での結果も $1400^\circ C$ での結果とほぼ同一の値を示し、本系でも温度の影響は極めて小さい。本 3 元系の結果を SiO_2 飽和 Fe_2O - SiO_2 2 元系 ($N_{Fe_2O} = 0.56$) に外挿すると $\Lambda = 0.008$ となり、固体鉄と平衡する、 SiO_2 飽和系での SCHUHMANN ら²³⁾による測定値、 Fe_2O - SiO_2 2 元系での BODSWORTH²⁴⁾、萬谷ら²⁵⁾の測定値を SiO_2 飽和に外挿した値と良く一致した。本系ではスラグは SiO_2 飽和系であり、この時は N_{Fe_2O} の増加は $N_{SiO_2}/(N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ の減少に対応する、すなわち $N_{P_2O_5}$ の増加に相当する。萬谷ら²⁵⁾によると Λ 値を減少させる酸性酸化物の効果の大きさは $P_2O_5 > SiO_2$ の順である。それ故 N_{Fe_2O} が増加すると、 $N_{P_2O_5}$ が増加し、 Λ 値が減少する。本系に関しては TRÖMEL ら⁸⁾の測定結果があるが、 Fe_2O - SiO_2 2 元系に

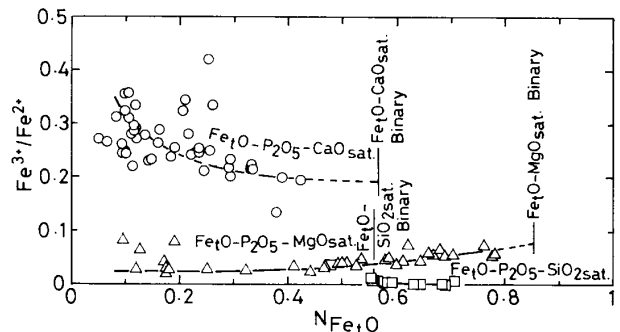


Fig. 6. Effect of Fe_2O on the ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} in CaO -saturated Fe_2O - P_2O_5 - CaO , in (Mg,Fe)O-saturated Fe_2O - P_2O_5 - MgO slags equilibrated with liquid iron at $1600^\circ C$, and in SiO_2 -saturated Fe_2O - P_2O_5 - SiO_2 slag equilibrated with liquid iron at $1400^\circ C$.

近づく組成域で Λ 値が本結果の数倍となり、2元系への外挿値は上述の3者の測定値と全く一致していない。

3.2.4 溶鉄と平衡する 2CaO·SiO₂ 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ 系スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡

Table 4 に示した 1600°C で溶鉄と平衡する 2CaO·SiO₂ 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ 系スラグ中の Λ 値と N_{Fe_2O} の関係を、 $N_{CaO}/(N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ をパラメーターとして Fig. 7 に示す。Fig. 7 より一定 N_{Fe_2O} では塩基度 $N_{CaO}/(N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ の増加に伴い Λ 値が増加している。また塩基度が 1~3 の範囲では N_{Fe_2O} の増加に伴い Λ 値はやや増加するが、塩基度が 3 以上では N_{Fe_2O} の増加に伴い Λ 値は減少している。これから Fe₂O は低塩基度域では塩基として働き、高塩基度域では酸として作用していることがわかり、珪酸塩における沈ら¹²⁾の結果と一致している。

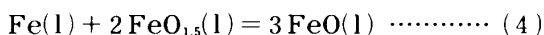
3.2.5 溶鉄と平衡する (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO 系スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡

Table 5 に示した 1600°C で溶鉄と平衡する (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO 系スラグ中の Λ 値と N_{Fe_2O} の関係を、塩基度 $(N_{CaO} + N_{MgO})/N_{P_2O_5}$ をパラメーターとして、Fig. 8 に示す。Fig. 8 には比較のために本実験で得られた (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-P₂O₅-MgO 系と、CaO 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO 系での Λ 値の測定結果も同時に示した。Fig. 8 より、一定 N_{Fe_2O} では塩基度の増加に伴い Λ 値が増加しているが、より詳細に考察すると MgO の CaO への置換率が増加するほど Λ 値が増加している。従って MgO は CaO と等価の塩基ではなく、かなりの弱塩基であることがわかる。また本測定範囲では、一定塩基度で N_{Fe_2O} の増加に伴い Λ 値は減少し、Fe₂O は酸として働いている。

3.3 スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡への正則溶液モデルの適用

著者らは既報²⁶⁾で酸化鉄を含む製鋼珪酸塩スラグの基本系 Fe₂O-CaO-SiO₂ 系に正則溶液モデル²⁷⁾を適用し、スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡の定式化、平衡 P_{O_2} 値の算出に成功している。そこで本論文ではりん酸塩系スラグについて正則溶液モデルの整合性を検討した。

溶鉄と平衡する場合、正則溶液モデルでは反応式は陽イオン 1 個当たりの式で書き表すので、Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡は (4)、(5) 式となる。



$$\Delta G_i^\circ = 2229 - 12.44 T \text{ cal}^{28)} \dots\dots\dots (5)$$

正則溶液モデルでは (6) 式によりスラグ各成分の活量係数は算出される²⁹⁾。

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

ここで X_i は陽イオン分率、 α_{ij} は O²⁻ イオン格子の間に配置している i 陽イオン- j 陽イオン間の相互作用エネルギー値である。各成分の活量基準は正則溶液の仮

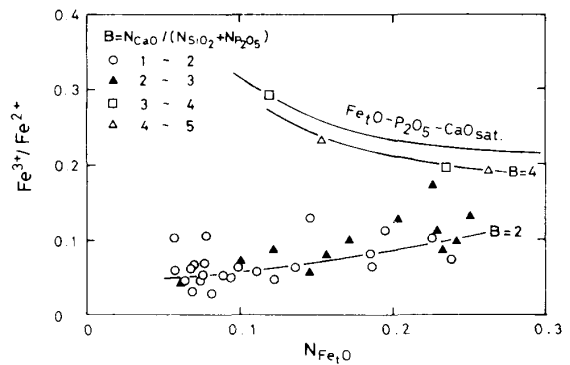


Fig. 7. Effect of Fe₂O and CaO/(SiO₂ + P₂O₅) on the ratio Fe³⁺/Fe²⁺ in Fe₂O-P₂O₅-CaO-SiO₂ slag equilibrated with liquid iron and solid 2CaO·SiO₂ at 1600°C.

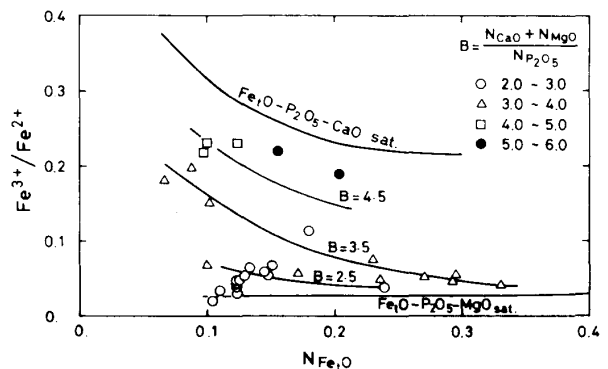


Fig. 8. Effect of Fe₂O and (CaO + MgO)/P₂O₅ on the ratio Fe³⁺/Fe²⁺ in Fe₂O-P₂O₅-CaO-MgO slag equilibrated with liquid iron and solid (Mg,Fe)O at 1600°C.

定から推定された仮想的化学量論組成の純液体がとられている。従ってこれまで著者らが求めた α_{ij} 値¹⁾を用いて (6) 式から γ_{FeO} 、 $\gamma_{FeO_{1.5}}$ を算出し、(4)、(5) 式に代入すれば、スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 比を正則溶液モデルから数値計算できる。

本実験結果と、同様に溶鉄とりん酸塩系スラグ間のりん分配を測定した諸家の結果^{4)~8),30)~33)}について、モデルで算出した Fe³⁺/Fe²⁺ 比から $N_{Fe_2O_3}$ を算出し、実験値と比較して Fig. 9 に示す。レビテーション法で実験を行った SHIROTA ら³³⁾の結果では計算値が実測値よりやや低値を示したが、本実験を初め他者の結果では数点を除き、両者は ± 0.015 の範囲で一致している。

4. 結 言

CaO, MgO, SiO₂ の各種るつばを用い、溶鉄と平衡する Fe₂O-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) 擬 3 元系及び Fe₂O-P₂O₅-CaO-M_xO_y (M_xO_y = MgO, SiO₂) 擬 4 元系スラグへのるつば成分の溶解度と Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡を 1300~1680°C の範囲で測定した。

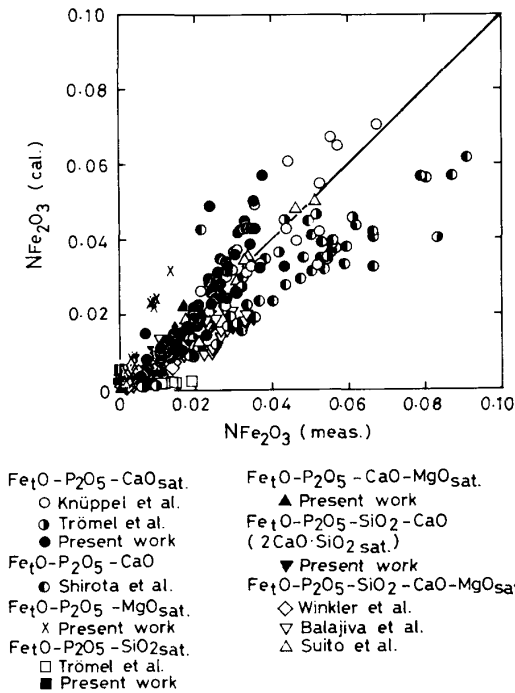


Fig. 9. Relation between calculated and measured Fe_2O_3 content in iron phosphate slags.

正則溶液モデルをスラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡に適用したところ、スラグ中の $N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ の計算値と実測値は良く一致した。

終わりに当たり、本実験の遂行に御協力下さいました飛田昌孝(現:日本発条)、山口博儀(現:日本発条)、種茂俊哉(現:日新製鋼)、恵輝之(現:日本ユニバック)各工学士及び向田雅一工学修士(現:東北大学大学院)に感謝致します。

文 献

- 1) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 476
- 2) W. A. FISCHER and H. vom ENDO: Stahl Eisen, **72** (1952), p. 1398
- 3) O. PETER, W. vor dem ESCHÉ and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenwes., **27** (1956), p. 219
- 4) H. KNÜPPEL, F. OETERS and H. GRUB: Arch. Eisenhüttenwes., **30** (1959), p. 253
- 5) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Stahl Eisen, **81** (1961), p. 1437
- 6) G. TRÖMEL and H. W. FRITZE: Arch. Eisenhüttenwes., **30** (1959), p. 461
- 7) G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., **33** (1962), p. 745
- 8) G. TRÖMEL and K. SCHWERTDFEGER: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), p. 101
- 9) E. -J. DREWES and M. OLLETTE: Arch. Eisenhüttenwes., **38** (1967), p. 163
- 10) G. TRÖMEL, W. FIX and K. KOCH: 同上, p. 177
- 11) E. SCHÜRMANN, F. BARDENHEUER and S. DÖHLER: Arch. Eisenhüttenwes., **50** (1979), p. 423, 499
- 12) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1735, 1745
- 13) R. E. JOHNSON and A. MUAN: J. Am. Ceram. Soc., **48** (1965), p. 360
- 14) W. OELSEN and H. MAETZ: Arch. Eisenhüttenwes., **19** (1948), p. 111
- 15) G. TRÖMEL, W. FIX and U. BONGNERS: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1968), p. 813
- 16) N. L. BÖWEN and J. F. SCHAIRER: Am. J. Sci., 5th Ser., **24** (1932), p. 200
- 17) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt. K. -Wilh. -Inst. Eisenforsch., **15** (1933), p. 271, Stahl Eisen, **54** (1934), p. 297
- 18) R. SCHENCK and G. WIESENER: Arch. Eisenhüttenwes., **27** (1956), p. 1
- 19) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. MCMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists 3rd Ed. (1974) [The Am. Cer. Soc.]
- 20) K. L. FETTERS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **145** (1941), p. 95
- 21) G. TRÖMEL, K. KOCH, W. FIX and N. GROBKURTH: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p. 969
- 22) G. TRÖMEL, W. FIX and K. KAUP: Arch. Eisenhüttenwes., **38** (1967), p. 595
- 23) R. SCHUHMAN, Jr. and P. J. ENSIO: Trans. AIME, **191** (1951), p. 401
- 24) C. BODSWORTH: J. Iron Steel Inst., **175** (1959), p. 13
- 25) 萬谷志郎, 千葉 明, 彦坂明秀: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1484
- 26) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, **70** (1984), A161
- 27) J. LUMSDEN: Phys. Chem. of Process Metall. Part I, ed. by G. R. St PIERRE, Metall. Soc. Conf., Vol. 7 (1961), p. 165 [Interscience, New York]
- 28) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 853
- 29) 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, シンポジウム予稿・溶融酸化物の物理化学(1983年4月), p. 4 [日本金属学会]
- 30) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **167** (1946), p. 111
- 31) K. BALAJIVA, A. G. QUARREL and P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **153** (1946), p. 115, K. BALAJIVA and P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **155** (1947), p. 563, P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **158** (1948), p. 494
- 32) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2645, 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1541
- 33) Y. SHIROTA, K. KLEIN H. -J. ENGELL and D. JANKE: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 1132