

Fe_tO-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅) 系りん酸塩スラグと溶鉄間の酸素分配平衡

長林 烈*・日野 光元*²・萬谷 志郎*²

Distribution of Oxygen between Liquid Iron and Fe_tO-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅) Phosphate Slags

Retsu NAGABAYASHI, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis :

Equilibrium phosphorus distribution between slags and liquid iron has been studied at the temperature range from 1 300 to 1 680°C in order to examine the approximate validity of the regular solution model for phosphate slags. The slag systems studied were of Fe_tO-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) ternary and of Fe_tO-P₂O₅-CaO-M_xO_y (M_xO_y = MgO, SiO₂) quaternary.

In continuation of our previous paper concerning the solubility of the crucible materials and ferric-ferrous equilibrium, the present paper shows the results of oxygen distribution between slags and metal. As the results, it was confirmed that the regular solution model was satisfied for all the experimental results, and the interaction energies concerning phosphate ion, $\alpha_{Ca^{2+}-P^{5+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}-P^{5+}}$ and $\alpha_{Si^{4+}-P^{5+}}$ were determined. The iron oxide activity and oxygen content in metal could be estimated within the accuracy of $\pm 10\%$ by the model.

Key words : steelmaking ; slag ; physical chemistry ; oxygen distribution ; phosphate slag ; iron oxide activity ; modelling ; regular solution model ; quadratic formalism.

1. 緒 言

塩基性製鋼法における溶鋼の脱りん平衡を、スラグの正則溶液モデルにより、温度及びスラグ組成の関数として定量的に表示することを目標に、Fe_tO-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) 3 元系及び Fe_tO-P₂O₅-CaO-M_xO_y (M_xO_y = MgO, SiO₂) 4 元系スラグと溶鉄間のりんと酸素の分配平衡を 1 300~1 680°C の温度範囲で測定した。これらの結果のうち使用耐火材料のスラグへの溶解度と Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡については既に前報¹⁾に示したので、本報では酸素の分配平衡を中心に述べる。

製鋼過程における脱りん反応は酸化反応であるから、脱りん反応を論ずるには、りん酸塩スラグの酸化力、すなわちスラグ-メタル間の酸素分配平衡について十分な理解が必要である。また製鋼スラグの各成分の活量算出に関する著者らの前報²⁾にも見られるように、正則溶液モデルの整合性を検討するには、酸素の分配平衡に関する資料が最も完備している。従つて本報告では酸素の分配平衡を中心にりん酸塩スラグへのモデルの整合性を明らかにすると同時に、脱りん反応に関係する陽イオン間相互作用エネルギー値 $\alpha_{Ca^{2+}-P^{5+}}$, $\alpha_{Mg^{2+}-P^{5+}}$ 及び

$\alpha_{Si^{4+}-P^{5+}}$ を決定した。

これらの結果を基にして、これまで報告されてきた他者の報告との整合性も検討した。従来の報告値として利用した、りん酸塩スラグと溶鉄間の酸素分配に関する研究は、Fe_tO-CaO_{sat}-P₂O₅ 系スラグについての FISCHER ら³⁾, TRÖMEL ら⁴⁾⁵⁾, PETER ら⁶⁾, KNÜPPEL ら⁷⁾⁸⁾ の研究、Fe_tO-MgO_{sat}-P₂O₅ 系についての TRÖMEL らの研究⁹⁾ 及び Fe_tO-SiO_{2 sat}-P₂O₅ 系についての TRÖMEL らの研究⁹⁾ である。

2. 実験方法

本報告は前報¹⁾で報告した鉄りん酸塩系スラグへのるつば成分の溶解度とスラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡実験で、同時に測定した酸素、りん並びに硫黄の分配平衡の結果の中の酸素の分配について検討したもので、実験方法は前報で詳述したので、本報告ではその要点のみを記述する。

すなわち本実験では、CaO, MgO または SiO₂ るつば中に所定組成の合成スラグとりんを含有する鉄試料を装入し、Ar 雰囲気下、電気抵抗炉で一定温度に加熱溶解した。平衡到達後、試料を急冷し、スラグ相の各成分と

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)

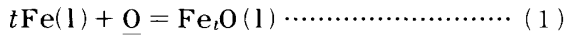
* 東北大学工学部 (現: 日新製鋼(株)) 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Now Nisshin Steel Co., Ltd.)

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

鉄相中の溶解成分を化学分析した。なお実験温度は 1300~1680°C である。

3. 本系の平衡関係

酸化鉄を含むスラグ-溶鉄間の酸素分配平衡は学振の推奨値として(1)~(3)式で示されている。



$$K_1 = a_{\text{Fe}_t\text{O}} / (a_{\text{Fe}}^t \cdot a_{\text{O}}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln K_1 = -28130 + 11.91 T \text{ cal}^{10} \dots\dots\dots (3)$$

ここで酸化鉄の活量基準状態は溶鉄と平衡する純溶融酸化鉄であり、その濃度単位はモル分率で、本論文では $N_{\text{Fe}_t\text{O}} = N_{\text{Fe}_t\text{O}} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ として計算している。また鉄の活量基準は純溶鉄で、濃度単位はモル分率である。酸素の活量だけは無限希薄溶液を標準状態とする Henry 基準の活量で、濃度単位は wt% である。

本論文では実用上の観点から、活量の代わりに濃度を採用し、(4)式で酸素分配比を定義し結果を整理した。

$$L_{\text{O}} \equiv N_{\text{Fe}_t\text{O}} / [\text{wt}\% \text{O}] = K_1 \cdot a_{\text{Fe}}^t \cdot f_{\text{O}} / \gamma_{\text{Fe}_t\text{O}} \dots\dots (4)$$

(4)式から本研究で取り扱ったスラグ-溶鉄系では $a_{\text{Fe}}^t \equiv 1, f_{\text{O}} \equiv 1$ とみなせるので、温度一定の時、 L_{O} は $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ に反比例する。本論文では $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ のスラグ組成と温度への依存性を整理して示した。

$\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を求めるには正確に $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を実測する必要がある。そこで本論文では、(1)~(3)式を用いずに、これらを導出する基礎となつた TAYLOR らによる溶鉄中の飽和酸素濃度の実測値¹⁰⁾を用いて、溶鉄中の P 濃度が 1 wt% 以下の場合、 $a_{\text{Fe}}^t \equiv 1$ とみなせるので、(5)式により $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を算出した。

$$a_{\text{Fe}_t\text{O}} = a_{\text{O}} / a_{\text{O}, \text{sat}} \dots\dots\dots (5)$$

ここで a_{O} は次式を用いて算出した。

$$\log f_{\text{O}} = (-1750 / T + 0.76)[\text{wt}\% \text{O}]^{10} + 0.006[\text{wt}\% \text{P}]^{11} \dots\dots\dots (6)$$

また $a_{\text{O}, \text{sat}}$ は純溶融酸化鉄と平衡する溶鉄中の酸素活量で(7)、(8)式で計算できる。

$$\log f_{\text{O}, \text{sat}} = (-1750 / T + 0.76)[\text{wt}\% \text{O}]_{\text{sat}}^{10} \dots\dots\dots (7)$$

$$\log [\text{wt}\% \text{O}]_{\text{sat}} = -6320 / T + 2.734^{10} \dots\dots (8)$$

一方、溶鉄中のりん濃度が 1 wt% 以上の時は $a_{\text{Fe}}^t \neq 1$ なので、CHIPMAN が提案した侵入型モデル¹²⁾¹³⁾を用いて a_{Fe} を算出し、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を求めた。すなわち侵入型モデルでは a_{Fe} は次式で示される。

$$RT \ln a_{\text{Fe}} = RT \left\{ -\frac{1}{2} \theta_{\text{P}}^0 Y_{\text{P}}^2 - \frac{1}{2} \theta_{\text{O}}^0 Y_{\text{O}}^2 - \theta_{\text{P}}^0 Y_{\text{P}} Y_{\text{O}} + \ln(1 - Y_{\text{P}} - Y_{\text{O}}) \right\} \dots\dots (9)$$

ここで Y はモル比を表し次式で表される。

$$Y_{\text{P}} = X_{\text{P}} / (1 - X_{\text{P}} - X_{\text{O}}) \dots\dots\dots (10)$$

$$Y_{\text{O}} = X_{\text{O}} / (1 - X_{\text{P}} - X_{\text{O}}) \dots\dots\dots (11)$$

X は溶質の原子分率である。また θ は侵入型モデルで

の相互作用係数で、本系に関連する値は萬谷ら¹⁴⁾により次のように与えられている。

$$\theta_{\text{P}}^0 = 2.26 (0 < Y_{\text{P}} < 0.33) \dots\dots\dots (12)$$

$$\theta_{\text{P}}^0 = 18.3 (0.33 < Y_{\text{P}} < 0.5) \dots\dots\dots (13)$$

$$\theta_{\text{O}}^0 = -115300 / T + 48.79 \dots\dots\dots (14)$$

$$\theta_{\text{P}}^0 = 2.01 \dots\dots\dots (15)$$

従つて高りん溶鉄の場合、(9)式で a_{Fe} を算出し、(1)~(3)式から次の(16)式で $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ を算出した。

$$a_{\text{Fe}_t\text{O}} = a_{\text{O}} \cdot a_{\text{Fe}}^t / a_{\text{O}, \text{sat}} \dots\dots\dots (16)$$

本研究では (Mg, Fe)O 飽和 Fe_tO -MgO- P_2O_5 系及び SiO_2 飽和 Fe_tO - SiO_2 - P_2O_5 系スラグ-溶鉄間の分配実験の場合、溶鉄中のりん濃度が 1 wt% 以上となつたので、 $a_{\text{Fe}_t\text{O}}$ は(16)式を用いて算出した。ただし(16)式中の t については、前報¹⁾に示したように両系スラグの場合とも $N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ は低く、 t は最小でも 0.96 程度であつたので、 $t=1$ として計算した。

4. 実験結果

本研究ではるつば成分で飽和した鉄りん酸塩系スラグを測定対象としており、各スラグ系-溶鉄間の酸素分配平衡に関する測定結果も前報の Tables 中に詳細に記述している。従つて以下には、測定した各スラグ系について酸素の分配比 L_{O} と $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$ のスラグ組成依存性について示す。

4.1 各種鉄りん酸塩系スラグ-溶鉄間の酸素分配比

4.1.1 CaO 飽和 Fe_tO -CaO- P_2O_5 系スラグと溶鉄間の酸素分配比

1600°C での CaO 飽和 Fe_tO -CaO- P_2O_5 系スラグ-溶鉄間の酸素分配比 L_{O} と $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ の関係について本研究と諸家の結果をまとめて Fig. 1 に示す。CaO 飽和線上下の L_{O} は $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$ 増加に伴いほぼ直線的に増加している。 $N_{\text{Fe}_t\text{O}} \leq 0.4$ では本研究結果は FISCHER ら³⁾、TRÖMEL ら⁴⁾⁵⁾、PETER ら⁶⁾、KNÜPPEL ら⁷⁾⁸⁾の結果と良く一致している。 $N_{\text{Fe}_t\text{O}} > 0.4$ では諸家の測定値間にばらつきがあるが FISCHER ら³⁾による L_{O} は他者の結果に比べやや低値を示している。

FISCHER ら¹⁵⁾は Fe_tO -CaO_{sat} 2 元系における L_{O} の温度依存性を測定し次式にまとめた。

$$\log L_{\text{O}} = 5014 / T - 1.930 \dots\dots\dots (17)$$

上式で 1600°C での L_{O} を算出すると 5.6 となり、本研究結果を 2 元系に外挿した $L_{\text{O}} \approx 8$ に比べやや低値である。これは彼らのスラグ分析値の総和が約 95 wt% であること、 SiO_2 が約 3 wt% 含まれていることに起因していると考えられる。

なお、本研究では 1550, 1650°C での測定も行つたが、両温度での結果は 1600°C での結果とほぼ等しく、酸素分配比への温度の影響は小さい。

4.1.2 (Mg, Fe)O 飽和 Fe_tO -MgO- P_2O_5 系スラグ-溶鉄間の酸素分配比

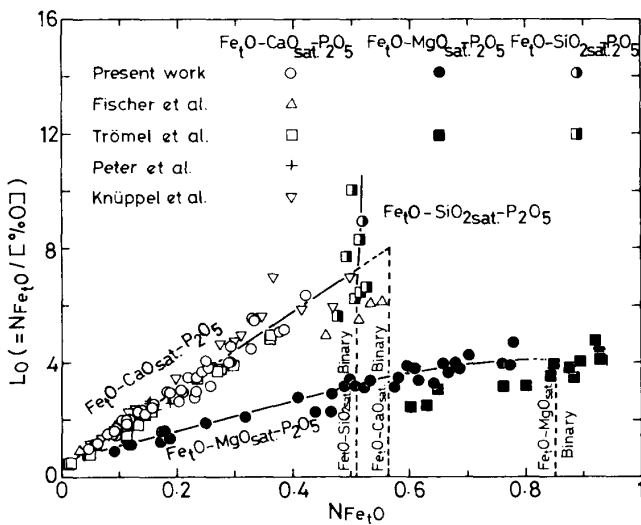


Fig. 1. Relation between oxygen distribution ratio and N_{FeO} in CaO-saturated Fe_2O_3 -CaO- P_2O_5 , (Mg,Fe)O-saturated Fe_2O_3 -MgO- P_2O_5 and SiO_2 -saturated Fe_2O_3 -($SiO_2 + P_2O_5$) slags equilibrated with liquid iron at 1600°C.

本研究での 1600°C における (Mg, Fe)O 飽和 Fe_2O_3 -MgO- P_2O_5 系スラグ-溶鉄間の酸素分配比 L_0 の測定値と N_{FeO} の関係を、 Fe_2O_3 -CaO_{sat.}- P_2O_5 系スラグの場合と比較して、Fig. 1 に同時に示す。Fig. 1 より本系での L_0 も N_{FeO} の増加に伴いほぼ直線的に増加するが、 Fe_2O_3 -CaO_{sat.}- P_2O_5 系スラグの場合に比べ同一 N_{FeO} では約 1/2 の L_0 値を示している。Fig. 1 中には本系に関する TRÖMEL ら⁹⁾の結果も示したが、彼らの結果は、高 Fe_2O_3 濃度域でのみ実測されているが、本研究結果に比べて L_0 は同一 N_{FeO} に対し若干低値を示している。

沈ら¹⁶⁾は Fe_2O_3 -MgO_{sat.} 2 元系での L_0 を測定して次式を得た。

$$\log L_0 = 6680 / T - 2.985 \quad \dots\dots\dots (18)$$

(18)式から 1600°C で L_0 は 3.8 となる。本研究結果を 2 元系に外挿すると $L_0 \approx 4.1$ となり沈らの結果と実験誤差範囲内で一致する。

本 3 元系についても 1550, 1650°C でも測定を行ったが温度の影響は極めて少なかった。

4.1.3 SiO_2 飽和 Fe_2O_3 -($SiO_2 + P_2O_5$) 系スラグと溶鉄間の酸素分配比

本研究で得た 1600°C における SiO_2 飽和 Fe_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5 系スラグに関する L_0 の測定値と N_{FeO} の関係を、CaO 飽和系と (Mg, Fe)O 飽和系での L_0 と比較して、Fig. 1 中に示した。鉄中のりんが高濃度になると、急冷時におけるき裂の発生などにより、健全な酸素分析試料を採取することが困難であつた。従つて本系では 1600°C の場合 1 点しか測定結果が得られなかつた。比較のために同温度で本系について、低 P_2O_5 濃度

域で酸素分配を実測した TRÖMEL ら⁹⁾の結果も Fig. 1 中に示したが、彼らの結果は本研究結果の周囲に大きくばらつている。

FISCHER ら¹⁵⁾は Fe_2O_3 - SiO_2 sat. 2 元系について L_0 を測定し次式を得た。

$$\log L_0 = 4906 / T - 1.877 \quad \dots\dots\dots (19)$$

(19)式で 1400, 1500, 1600°C での各 L_0 を算出するとそれぞれ 11.4, 7.8, 5.5 となり、図示はしていないが、本研究結果を Fe_2O_3 - SiO_2 sat. 2 元系へ外挿して得る $L_0 \approx 14, 10, 7$ と実験誤差範囲内で大略一致している。

4.1.4 2CaO· SiO_2 飽和 Fe_2O_3 -CaO-($SiO_2 + P_2O_5$) 系スラグと溶鉄間の酸素分配比

1600°C で得た 2CaO· SiO_2 飽和 Fe_2O_3 -CaO-($SiO_2 + P_2O_5$) 系スラグと溶鉄間の酸素分配比 L_0 と N_{FeO} の関係を、 $N_{CaO} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ 比をパラメーターとして、Fig. 2 に示す。 L_0 は $N_{CaO} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ 比一定では N_{FeO} の増加に伴い増加し、 N_{FeO} 一定では $N_{CaO} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ 比が増加すると増加している。本系については SCHÜRMANN らの報告¹⁷⁾があるが、測定結果のデータが示されていないため本研究結果と比較できなかった。

4.1.5 (Mg, Fe)O 飽和 Fe_2O_3 -(CaO+MgO)- P_2O_5 系スラグと溶鉄間の酸素分配比

本研究では、(Mg, Fe)O 飽和面上の内 CaO 濃度 24~55 wt%, MgO 濃度 2~15 wt%, Fe_2O_3 濃度 1~33 wt%, P_2O_5 濃度 25~49 wt% の範囲について、1600°C で実験を行った。本系の (Mg, Fe)O 飽和 Fe_2O_3 -(CaO+MgO)- P_2O_5 系スラグと溶鉄間の酸素分配比 L_0 と N_{FeO} の関係を、 $(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{P_2O_5}$ 比をパラメーターとして、Fig. 3 に示す。Fig. 3 中には上述した CaO 飽和 Fe_2O_3 -CaO- P_2O_5 系と (Mg, Fe)O 飽和 Fe_2O_3 -MgO- P_2O_5 系スラグと溶鉄間の酸素分配比の結果も同時に示した。Fig. 3 から、 L_0 は $(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{P_2O_5}$ 比一定では N_{FeO} の増加に伴いほぼ直線的に増加していることがわかる。一方、一定 N_{FeO} で比較すると、(Mg, Fe)O 飽和 Fe_2O_3 -MgO- P_2O_5 系に CaO を添加し、 $(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{P_2O_5}$ 比が 3 まで増加すると L_0 は減少するが、更に CaO を添加して $(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{P_2O_5}$ 比が増加すると L_0 は逆に増加し、CaO 飽和 Fe_2O_3 -CaO- P_2O_5 系での L_0 に急速に接近する。

4.2 溶鉄と平衡する各種鉄りん酸塩系スラグ中の酸化鉄の活量係数

4.2.1 溶鉄と平衡する CaO 飽和 Fe_2O_3 -CaO- P_2O_5 系スラグ

本系スラグについて、1600°C で得られた γ_{FeO} の本研究結果を N_{FeO} に対して Fig. 4 に図示し、同図で諸家の結果³⁾⁻⁸⁾と比較した。全測定結果が良く一致しており、 N_{FeO} が 0.01 から 0.1 に増加すると γ_{FeO} は 12 から 3 に激減し、 $N_{FeO} > 0.1$ では N_{FeO} の増加に伴い γ_{FeO} は緩やかに減少している。1550, 1650°C での測定

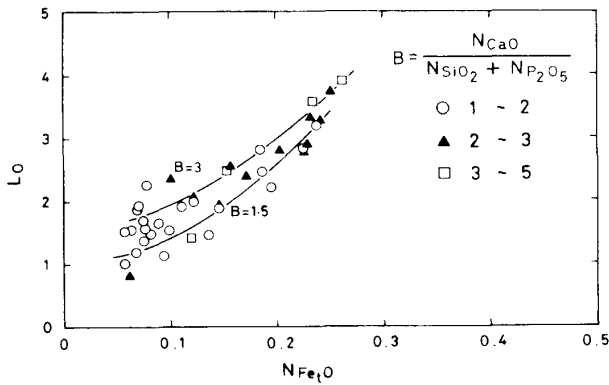


Fig. 2. Relation between oxygen distribution ratio and N_{FeO} in $2CaO \cdot SiO_2$ -saturated FeO - CaO - $(SiO_2 + P_2O_5)$ slag equilibrated with liquid iron at $1600^\circ C$.

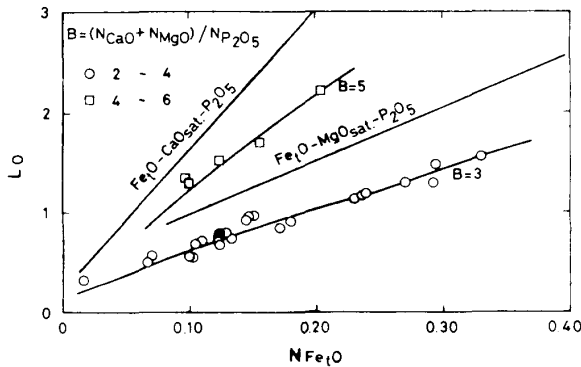


Fig. 3. Relation between oxygen distribution ratio and N_{FeO} in $(Mg, Fe)O$ -saturated FeO - $(CaO + MgO)$ - P_2O_5 slag equilibrated with liquid iron at $1600^\circ C$.

結果は $1600^\circ C$ の結果とほぼ同一で、本系での γ_{FeO} に及ぼす温度の影響は小さい。

4.2.2 溶鉄と平衡する $(Mg, Fe)O$ 飽和 FeO - MgO - P_2O_5 系スラグ

$1600^\circ C$ で本系スラグについて本研究で得られた、 N_{FeO} による γ_{FeO} の変化を FeO - CaO_{sat} - P_2O_5 系スラグでの結果と比較して Fig. 4 に示す。本系での γ_{FeO} は同一 N_{FeO} に対し、 CaO 飽和系スラグの場合の約2倍となる。従つて本系では CaO 飽和系に比べ FeO は不安定に存在することを意味し、その結果 Fig. 1 に示したように本系での L_O は CaO 飽和系に比べ同一 N_{FeO} で当然小さくなる。本系についての TRÖMEL ら⁹⁾の結果を比較して、Fig. 4 中に示す。TRÖMEL らによる γ_{FeO} の測定結果は同一 N_{FeO} に対して本結果よりやや高値を示している。本3元系での γ_{FeO} は N_{FeO} が 0.1 から 0.4 まで増加すると 6 から 2 まで急激に減少するが、 $N_{FeO} > 0.4$ では N_{FeO} が増加すると γ_{FeO} は緩やかに減少する。しかし本測定範囲内では $\gamma_{FeO} > 1$ で、

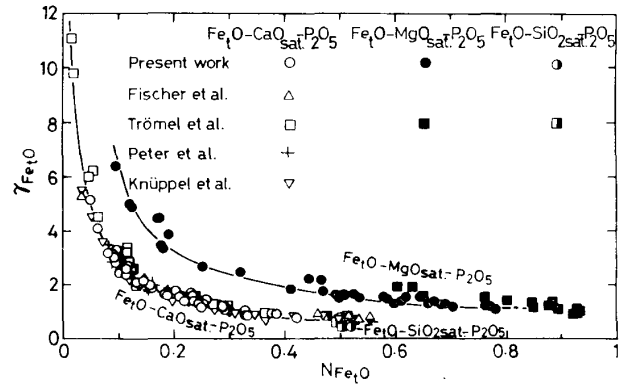


Fig. 4. Relation between activity coefficient of FeO and N_{FeO} in CaO -saturated FeO - CaO - P_2O_5 , $(Mg, Fe)O$ -saturated FeO - MgO - P_2O_5 and SiO_2 -saturated FeO - $(SiO_2 + P_2O_5)$ slags equilibrated with liquid iron at $1600^\circ C$.

α_{FeO} はすべて RAULT の法則より正に偏倚している。本系でも $1550, 1650^\circ C$ での γ_{FeO} の測定結果は $1600^\circ C$ での結果とほぼ一致した。

4.2.3 溶鉄と平衡する SiO_2 飽和 FeO - $(SiO_2 + P_2O_5)$ 系スラグ

本系における $1600^\circ C$ での γ_{FeO} と N_{FeO} の関係を、上述の CaO 飽和系、 $(Mg, Fe)O$ 飽和系スラグでの結果と比較して、Fig. 4 中に示したが、本系での γ_{FeO} は L_O の項で述べた理由から $N_{FeO} \approx 0.5$ 付近一点でしか得られていないが、同一の $N_{FeO} \approx 0.5$ では $(Mg, Fe)O$ 飽和系、 CaO 飽和系、 SiO_2 飽和系の順で γ_{FeO} は小さくなった。その結果、Fig. 1 に見られるように L_O は同一 N_{FeO} で比較すると $(Mg, Fe)O$ 飽和系、 CaO 飽和系、 SiO_2 飽和系の順で大きくなっている。図示していないが、本系において同一温度では P_2O_5 を SiO_2 で置換するほど γ_{FeO} は大きくなった。その結果 $N_{SiO_2} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ 比が大きくなるほど L_O は小さくなった。これは本スラグ組成域では鉄りん酸塩の方が鉄珪酸塩より安定であることを意味している。

4.2.4 溶鉄と平衡する $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和 FeO - CaO - $(SiO_2 + P_2O_5)$ 系スラグ

$1600^\circ C$ で本系スラグについて得られた γ_{FeO} と N_{FeO} の関係を、 $N_{CaO} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ 比をパラメーターとして、Fig. 5 に示す。本系スラグでは γ_{FeO} は一定 N_{FeO} では $N_{CaO} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ 比が 1 から 3 に増加すると減少し、 $N_{CaO} / (N_{SiO_2} + N_{P_2O_5})$ 比一定では N_{FeO} の増加により減少している。

4.2.5 溶鉄と平衡する $(Mg, Fe)O$ 飽和 FeO - $(CaO + MgO)$ - P_2O_5 系スラグ

$1600^\circ C$ で得た本系スラグ中の γ_{FeO} と N_{FeO} の関係を、 $(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{P_2O_5}$ をパラメーターとして、Fig. 6 に示す。同図には同温度で、 CaO 飽和 FeO -

CaO-P₂O₅ 系, (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-MgO-P₂O₅ 系スラグについて本研究で得た γ_{Fe_2O} と N_{Fe_2O} との関係も比較のため示した. 本系での γ_{Fe_2O} は $(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{P_2O_5}$ 比一定では N_{Fe_2O} の増加により減少し, その傾向は CaO 飽和 Fe₂O-CaO-P₂O₅ 系や (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-MgO-P₂O₅ 系での結果と相似である. また N_{Fe_2O} 一定では, (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O-MgO-P₂O₅ 系に CaO を添加し, $(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{P_2O_5}$ 比を 3 まで増加すると γ_{Fe_2O} は増加するが, 更に $(N_{CaO} + N_{MgO}) / N_{P_2O_5}$ 比を 5 まで増加すると逆に γ_{Fe_2O} は減少し, CaO 飽和 Fe₂O-CaO-P₂O₅ 系での γ_{Fe_2O} の測定結果に漸近する. これは a_{Fe_2O} が 3(Ca, Mg)O·P₂O₅ 組成に向かつて著しく正に偏倚しているためと考えられる. この鉄りん酸塩における傾向は Fe₂O-(CaO+MgO)-SiO₂ 系の鉄珪酸塩系スラグにおける a_{Fe_2O} を実測した沈ら¹⁶⁾の結果と全く類似している. また Fig. 6 より γ_{Fe_2O} に及ぼす CaO と MgO 添加の影響を比較すると, N_{Fe_2O} 一定では CaO に対する MgO の割合が増加すると γ_{Fe_2O} は著しく増加している. これは以下に示す FISCHER らの報告¹⁸⁾, 並びに鉄珪酸塩における報告²⁾とも完全に一致している. すなわち FISCHER らはドロマイト飽和 Fe₂O-(CaO+MgO) 系スラグの a_{Fe_2O} を 1530~1680°C で測定し, BISHOP ら¹⁹⁾による Fe₂O-CaO 2 元系スラグでの a_{Fe_2O} の実測値と比較したところ, Fe₂O-CaO 系に MgO を 4~8 mol% 添加すると a_{Fe_2O} が増加することを報告している.

5. 考 察

以上の実験結果で示したように L_0 並びに γ_{Fe_2O} は温度にはさほど依存しないが, スラグ組成に大きく依存している. これを定量的に取り扱うために, 著者らがこれまで鉄珪酸塩系スラグについて^{2)16)20)~24)}整合性を確認した正則溶液モデル²⁵⁾²⁶⁾を, 既報¹⁾²⁷⁾²⁸⁾では鉄りん酸塩系スラグ中の Fe³⁺/Fe²⁺ 平衡に適用したところ良く整合したので, 本報では鉄りん酸塩系スラグ-溶鉄間の酸素分配に適用を試みる.

5.1 相互作用エネルギー値の検討

スラグ-溶鉄間の酸素分配平衡は一般には(1)~(3)式で表されるが, 正則溶液モデルでは化学反応を陽イオン 1 個当たりで表現するので(20), (21)式ようになる.

$$\begin{aligned}
 FeO(1) &= Fe(1) + O \dots\dots\dots (20) \\
 \Delta G_{20}^0 &= -RT \ln K_{20} = -RT \ln (a_{Fe} \cdot a_O / a_{FeO}) \\
 &= -RT (\ln a_{Fe} + \ln a_O - \ln X_{FeO}) \\
 &+ RT \ln \gamma_{FeO} = 30615 - 13.86 T \text{ cal}^{16)} \\
 &\dots\dots\dots (21)
 \end{aligned}$$

ところで正則溶液モデルではスラグ成分 i の活量係数 γ_i は(22)式で示される.

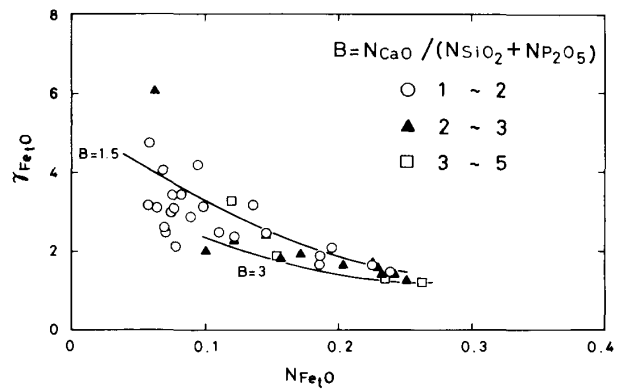


Fig. 5. Relation between activity coefficient of Fe₂O and N_{Fe_2O} in 2CaO·SiO₂-saturated Fe₂O-CaO-(SiO₂+P₂O₅) slag equilibrated with liquid iron at 1600°C.

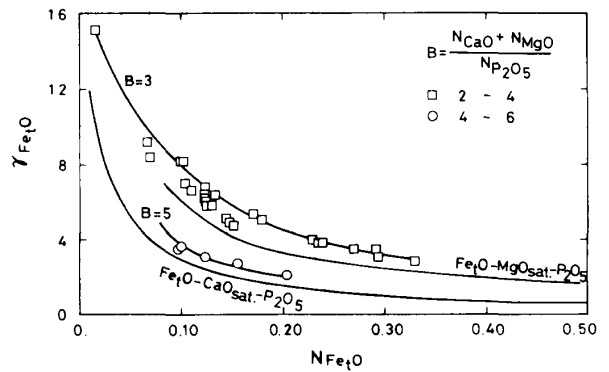


Fig. 6. Relation between activity coefficient of Fe₂O and N_{Fe_2O} in (Mg,Fe) O-saturated Fe₂O-(CaO+MgO)-P₂O₅ slag equilibrated with liquid iron at 1600°C.

$$\begin{aligned}
 RT \ln \gamma_i &= \sum_j a_{ij} X_j^2 \\
 &+ \sum_j \sum_k (a_{ij} + a_{ik} - a_{jk}) X_j X_k \dots\dots (22)
 \end{aligned}$$

ここで, X_i は陽イオン分率, a_{ij} は O²⁻ イオン格子の間隙に配置している 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. また各成分の活量基準は正則溶液の仮定から推定された仮想的な化学量論組成の純液体にとられている. 従つて温度, 溶鉄中の共存元素の濃度, スラグ組成, 並びに a_{ij} がわかれば, (20)~(22)式から正則溶液モデルを用いて酸素分配平衡を定式化できることになる.

著者らは前報²⁾で鉄珪酸塩系スラグについて既報¹⁶⁾²⁰⁾で求めた a_{ij} を再検討し新値を提出したところ, 広組成域スラグ-溶鉄間の酸素分配平衡を定式化できた. そこで本報では鉄りん酸塩系スラグについて既報²⁷⁾²⁸⁾で提出した a_{ij} を再検討したところ, P⁵⁺ イオンが関与しない a_{ij} 値は前報²⁾と一致し, $a_{Fe^{2+}-P^{5+}}$, $a_{Fe^{3+}-P^{5+}}$ も既報²⁶⁾での値と完全に一致したが, $a_{Ca^{2+}-P^{5+}}$ と

$\alpha_{Mg^{2+},P^{5+}}$ は再検討が必要であった。また $\alpha_{Si^{4+},P^{5+}}$ についても再検討した。

5.1.1 $\alpha_{Ca^{2+},P^{5+}}$ の検討

本研究で取り扱った CaO 飽和 (FeO + FeO_{1.5})-CaO-PO_{2.5} 系スラグ-溶鉄間の、(20)式で示した酸素分配平衡について正則溶液モデルを適用した。(22)式を(21)式に代入し、既知の α_{ij} を用いて整理すると(23)式を得る。

$$\begin{aligned} \alpha_{Ca^{2+},P^{5+}} X_{CaO} / X_{PO_{2.5}} = & \{-4460 X_{FeO_{1.5}}^2 \\ & - 7500 X_{PO_{2.5}}^2 - 7500 X_{CaO}^2 - 15460 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} \\ & + 10940 X_{FeO_{1.5}} X_{CaO} - 15000 X_{CaO} X_{PO_{2.5}} \\ & - RT \ln(a_O / X_{FeO}) - 30615 + 13.86 T\} \\ & / X_{PO_{2.5}} \text{ cal} \equiv YA \quad \dots\dots\dots (23) \end{aligned}$$

(23)式で右辺は実験条件と分析値から計算できる既知項で左辺は未知項である。本系で正則溶液の関係が成立していれば YA と $X_{CaO} / X_{PO_{2.5}}$ の間には直線関係が成立する。この関係を図示したのが Fig. 7 である。Fig. 7 には本系の酸素分配平衡を測定し、 L_O が本研究結果と良く一致した TRÖMEL ら⁴⁾⁵⁾、PETER ら⁶⁾、KNÜPPEL ら⁷⁾⁸⁾ の結果のうち、続報²⁹⁾で示すように本系でのりん分配比 $L'_P(= \%P) / [\%P]$ については他者の測定値よりかなりの低値を示した PETER らの結果を除いた、TRÖMEL ら、KNÜPPEL らの測定値について、同様の計算を行った結果も図示した。また著者が以前行つた H₂O-H₂ 混合ガスと固体鉄飽和 FeO-FeO_{1.5}-CaO-PO_{2.5} 系スラグ間の平衡実験²⁸⁾の測定値についての同様の考察結果も Fig. 7 中に示した。Fig. 7 より $X_{CaO} / X_{PO_{2.5}} \leq 5$ の組成域では数点を除けば、YA と $X_{CaO} / X_{PO_{2.5}}$ の間には原点を通る良い直線関係が成立しており、本系はモデルに良く整合していることがわかる。直線の勾配から次の値を得た。

$$\alpha_{Ca^{2+},P^{5+}} = -60000 \text{ cal} \quad \dots\dots\dots (24)$$

Fig. 7 において、 $X_{CaO} / X_{PO_{2.5}} > 5$ では測定点が直線から偏倚しているが、この組成域はほぼ Fe₂O-CaO 2元系溶液とみなされ、陽イオンの酸素配位数が珪酸塩やりん酸塩と異なり、著者がこれまで珪酸塩で整合性を認めてきた正則溶液近似の関係を満足していないためと考えられる²⁾。

5.1.2 $\alpha_{Mg^{2+},P^{5+}}$ の検討

(Mg, Fe)O 飽和 (FeO + FeO_{1.5})-(CaO + MgO)-PO_{2.5} 系スラグ-溶鉄間の酸素分配平衡について同様に正則溶液モデルを適用すると、最終的に(25)式を得る。

$$\begin{aligned} \alpha_{Ca^{2+},P^{5+}} X_{CaO} / X_{MgO} + \alpha_{Mg^{2+},P^{5+}} = & \{-4460 X_{FeO_{1.5}}^2 - 7500 X_{PO_{2.5}}^2 - 7500 X_{CaO}^2 \\ & + 8000 X_{MgO}^2 - 15460 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} \\ & + 10940 X_{FeO_{1.5}} X_{CaO} + 4240 X_{FeO_{1.5}} X_{MgO} \\ & - 15000 X_{PO_{2.5}} X_{CaO} + 500 X_{PO_{2.5}} X_{MgO} \\ & + 24500 X_{CaO} X_{MgO} + RT \ln X_{FeO} - RT \ln a_{Fe} \\ & - RT \ln a_O - 30615 + 13.86 T\} \\ & / (X_{PO_{2.5}} \cdot X_{MgO}) \text{ cal} \equiv YB \quad \dots\dots\dots (25) \end{aligned}$$

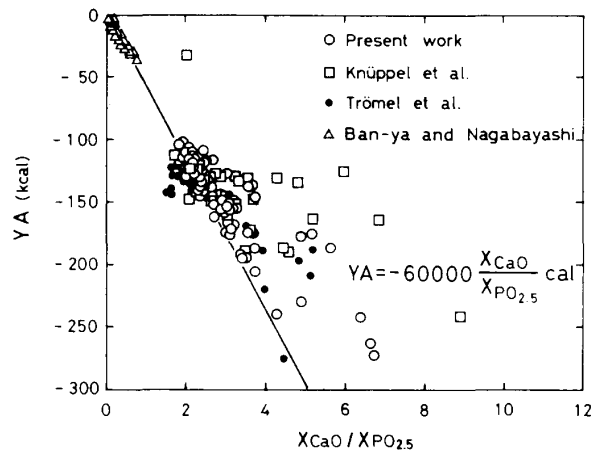


Fig. 7. Relation between YA and $X_{CaO} / X_{PO_{2.5}}$ in (FeO + FeO_{1.5})-CaO-PO_{2.5} slag equilibrated with iron.

この関係を図示したのが Fig. 8 である。Fig. 8 より YB と X_{CaO} / X_{MgO} の間には良い直線関係が成立しており、直線の勾配と切片から次の値を得る。

$$\alpha_{Ca^{2+},P^{5+}} = -60000 \text{ cal} \quad \dots\dots\dots (24)'$$

$$\alpha_{Mg^{2+},P^{5+}} = -9000 \text{ cal} \quad \dots\dots\dots (26)$$

(24)'式の $\alpha_{Ca^{2+},P^{5+}}$ は前述の CaO 飽和系での測定から得られた(24)式で示す値と同じである。従つてりん酸塩系スラグでも珪酸塩系スラグと同様にスラグ組成が異なつても同一相互作用エネルギー値を使用できる。

5.1.3 $\alpha_{Si^{4+},P^{5+}}$ の検討

(FeO + FeO_{1.5})-CaO-(SiO₂ + PO_{2.5}) 系スラグと溶鉄間の酸素分配平衡に正則溶液モデルを適用すると(27)式を得る。

$$\begin{aligned} \alpha_{Si^{4+},P^{5+}} = & \{-4460 X_{FeO_{1.5}}^2 - 10000 X_{SiO_2}^2 \\ & - 7500 X_{PO_{2.5}}^2 - 7500 X_{CaO}^2 \\ & - 22260 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} - 15460 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} \\ & - 17500 X_{SiO_2} X_{PO_{2.5}} - 45000 X_{PO_{2.5}} X_{CaO} \\ & - RT \ln a_{Fe} - RT \ln a_O + RT \ln X_{FeO} \\ & - 30615 + 13.86 T\} / (X_{SiO_2} \cdot X_{PO_{2.5}}) \text{ cal} \\ & \dots\dots\dots (27) \end{aligned}$$

SiO₂ 飽和 (FeO + FeO_{1.5})-(SiO₂ + PO_{2.5}) 系スラグでの本実験結果について(27)式から算出した $\alpha_{Si^{4+},P^{5+}}$ を $X_{SiO_2} / (X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}})$ に対して図示したのが Fig. 9 である。 $\alpha_{Si^{4+},P^{5+}}$ 値はスラグ組成に依存せずほぼ一定値を示している。

また 2CaO·SiO₂ 飽和 (FeO + FeO_{1.5})-CaO-(SiO₂ + PO_{2.5}) 系スラグについても同様の処理を行い、Fig. 9 中に結果を同時に示した。本系でも $\alpha_{Si^{4+},P^{5+}}$ は、PO_{2.5} の極微量の分析を行う必要のある $X_{SiO_2} / (X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}}) > 0.9$ では大きくばらついているが、この組成域を除けば SiO₂ 飽和系とほぼ同一の値を示した。Fig. 9 に示した両系の結果から $\alpha_{Si^{4+},P^{5+}}$ として次の値を得

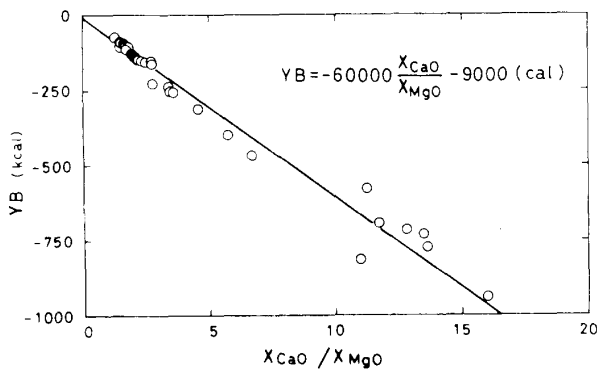


Fig. 8. Relation between YB and X_{CaO}/X_{MgO} in $(FeO + FeO_{1.5})-(CaO + MgO)-PO_{2.5}$ slag equilibrated with liquid iron and solid $(Mg, Fe)O$.

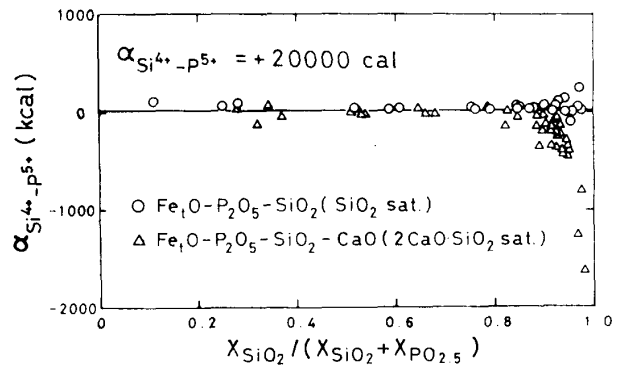


Fig. 9. Relation between $\alpha_{Si^{4+}-P^{5+}}$ and $X_{SiO_2}/(X_{SiO_2} + X_{PO_{2.5}})$ in SiO_2 -saturated $(FeO + FeO_{1.5})-(SiO_2 + PO_{2.5})$ and $2CaO \cdot SiO_2$ -saturated $(FeO + FeO_{1.5})-CaO-(SiO_2 + PO_{2.5})$ slags equilibrated with liquid iron.

た。

$$\alpha_{Si^{4+}-P^{5+}} = 20\,000 \text{ cal} \quad \dots\dots\dots (28)$$

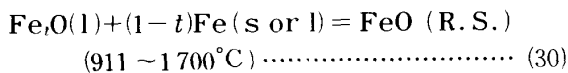
この値は著者らが既報²³⁾のソーダ系スラグで求めた値と一致している。

5.2 正則溶液モデルによる鉄りん酸塩系スラグ中の酸化鉄活量の算出

既報^{21,26)}及び本報で求めた α_{ij} 値を用いれば(22)式により γ_{FeO} は算出可能である。本研究で対象とした $Fe_2O_3-(CaO+MgO)-(SiO_2+P_2O_5)$ 系スラグでは(29)式となる。

$$RT \ln \gamma_{FeO} (R.S.) = -4\,460 X_{FeO_{1.5}}^2 - 7\,500 X_{PO_{2.5}}^2 - 10\,000 X_{SiO_2}^2 - 7\,500 X_{CaO}^2 + 8\,000 X_{MgO}^2 - 15\,460 X_{FeO_{1.5}} X_{PO_{2.5}} + 10\,940 X_{FeO_{1.5}} X_{CaO} + 4\,240 X_{FeO_{1.5}} X_{MgO} - 22\,260 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} + 45\,000 X_{PO_{2.5}} X_{CaO} + 9\,500 X_{PO_{2.5}} X_{MgO} - 37\,500 X_{PO_{2.5}} X_{SiO_2} + 24\,500 X_{CaO} X_{MgO} + 14\,500 X_{CaO} X_{SiO_2} + 14\,000 X_{MgO} X_{SiO_2} \text{ cal} \quad \dots\dots\dots (29)$$

しかし本モデルから算出される a_{FeO} は常用の非化学量論組成 Fe_2O_3 の活量値とは異なるので、実測値の a_{FeO} と比較する場合、両活量基準の変換が必要である。これに対し著者らは次式を提出している^{21,23)}。



$$RT \ln a_{FeO}(l) = RT \ln a_{FeO}(R.S.) - 2\,040 + 1.707 T \text{ cal} \quad \dots\dots\dots (31)$$

$$\log \gamma_{FeO}(l) = \log \gamma_{FeO}(R.S.) + \log \left(\frac{X_{FeO}}{N_{FeO}} \right) - 446/T + 0.373 \quad \dots\dots\dots (32)$$

(32)式中の $\gamma_{FeO}(R.S.)$ を(29)式を用いて正則溶液モデルで算出し、(32)式から本研究で対象とした5種の鉄りん酸塩系スラグについて γ_{FeO} を算出し、測定結果と比較して Fig. 10 に示した。また本報で引用した諸家の測定結果^{4)5)7)~9)}と鉄珪酸塩に P_2O_5 を添加した多元系製鋼スラグと溶鉄間で酸素分配平衡を測定した WINKLER

ら³⁰⁾、水渡ら³¹⁾の結果について同様にモデルで算出した γ_{FeO} とその実測値を比較して同図中に示した。いずれの測定においても実験誤差を考慮すれば両者は良く一致しているとみなすことができる。

6. 結 言

CaO 飽和 $Fe_2O_3-CaO-P_2O_5$ 系、 $(Mg, Fe)O$ 飽和 $Fe_2O_3-MgO-P_2O_5$ 系、 SiO_2 飽和 $Fe_2O_3-(SiO_2 + P_2O_5)$ 系、 $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和 $Fe_2O_3-CaO-(SiO_2 + P_2O_5)$ 系及び $(Mg, Fe)O$ 飽和 $Fe_2O_3-(CaO+MgO)-P_2O_5$ 系の各種鉄りん酸塩系スラグと溶鉄間の酸素分配平衡を $1\,300 \sim 1\,680^\circ C$ の温度範囲で測定した。その結果、酸素の分配比と酸化鉄の活量は温度にはそれほど依存しないが、スラグ組成に大きく依存していることがわかった。

本結果に鉄珪酸塩系の製鋼スラグで整合性が認められた正則溶液モデルを適用したところ、本モデルは鉄りん酸塩系スラグに対しても十分整合性のあることが確認された。本測定結果より P^{5+} にかかわる次の相互作用エネルギーを得た。

$$\alpha_{Ca^{2+}-P^{5+}} = -60\,000 \text{ cal}$$

$$\alpha_{Mg^{2+}-P^{5+}} = -9\,000 \text{ cal}$$

$$\alpha_{Si^{4+}-P^{5+}} = +20\,000 \text{ cal}$$

またこれらの値と、著者が既報で鉄珪酸塩系スラグで求めた相互作用エネルギー値を用いて、溶鉄と平衡する鉄りん酸塩系スラグ中の酸化鉄の活量を算出したところ、実測値と良く一致した。

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

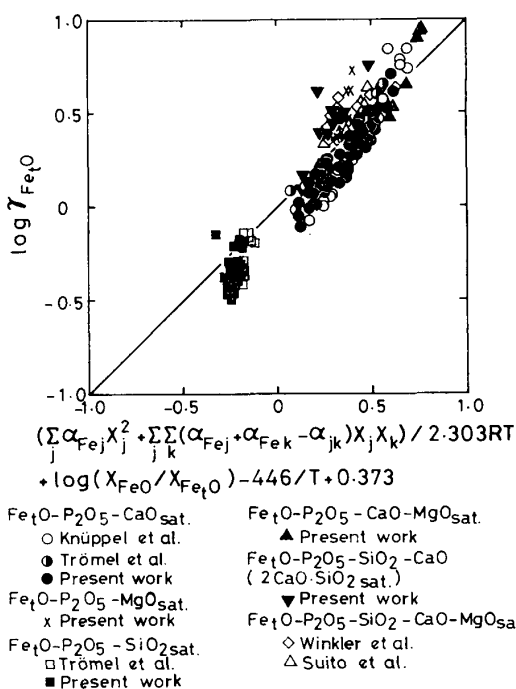


Fig. 10. Comparison between measured and calculated $\log \gamma_{FeO}$ in iron phosphate slags.

文 献

- 1) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 1585
- 2) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 476
- 3) W. A. FISCHER and H. vom ENDE: Stahl Eisen, 72 (1952), p. 1398
- 4) G. TRÖMEL and H. W. FRITZE: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 461
- 5) G. TRÖMEL and W. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., 33 (1962), p. 745
- 6) O. PETER, W. vor dem ESCHÉ and W. OELSEN: Arch. Eisenhüttenwes., 27 (1956), p. 219
- 7) H. KNÜPPEL, F. OETERS and H. GRUB: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 253
- 8) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Stahl Eisen, 81 (1961), p. 1437
- 9) G. TRÖMEL and K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenwes., 34 (1963), p. 101
- 10) 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補), 学振19委-No. 10588 (日本学術振興会製鋼第19委員会編) (昭和59年11月)

- 11) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 49 (1968), p. 753
- 12) J. CHIPMAN: Metall. Trans., 3 (1972), p. 879
- 13) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 1199
- 14) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 269
- 15) W. A. FISCHER and H. vom ENDE: Arch. Eisenhüttenwes., 23 (1952), p. 21
- 16) 沈 載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 1735, 1745, 萬谷志郎: 大韓金属学会誌, 20 (1982), p. 51, S. BAN-YA and J.-D. SHIM: Can. Metall. Quart., 23 (1983), p. 319, The Ninth Japan-USSR Joint Sympo. on Phys. Chem. of Metall. Process, Moscow (1983), p. 29
- 17) E. SCHÜRMAN, F. BARDENHEUER and S. DÖHLER: Arch. Eisenhüttenwes., 50 (1979), p. 423, 499
- 18) W. A. FISCHER and H. SPITZER: Arch. Eisenhüttenwes., 29 (1958), p. 611
- 19) H. L. BISHOP, N. J. GRANT and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, 212 (1958), p. 185
- 20) S. BAN-YA, A. CHIBA and A. HIKOSAKA: Proc. Australia/Japan Extractive Metall. Sympo. 1980, Victoria (1980), p. 457 [Aus. I. M. M.], 鉄と鋼, 66 (1980), p. 1584
- 21) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 853
- 22) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1765
- 23) 萬谷志郎, 日野光元, 竹添英孝: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1903, Proc. Int. Sympo. on Metall. Slags and Fluxes, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, Lake Tahoe (1984), p. 395 [TMS of AIME], Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 25 (1985), p. 1122
- 24) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉, 江尻 満: 学振19委-No. 10748, 反応-636 (昭和61年10月)
- 25) J. LUMSDEN: Phys. Chem. of Process Metall. Part I, ed. by G. R. St. PIERRE, Metall. Soc. Conf., Vol. 17 (1961), p. 165 [Interscience, N. Y.]
- 26) 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]
- 27) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1809
- 28) 萬谷志郎, 長林 烈: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 261, S. BAN-YA, T. WATANABE and R. NAGABAYASHI: Japan-United States Seminar (Advances in the Science of Iron- and Steelmaking) (1983), p. 27 [JSPS]
- 29) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 74 (1988) 9 投稿中
- 30) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 167 (1946), p. 111
- 31) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 2645