

© 1988 ISIJ

 論 文
 文 献

 $Fe_2O_3-(CaO+MgO)-(SiO_2+P_2O_5)$ 系りん酸塩
 スラグと溶鉄間のりん分配平衡
長林 烈*・日野 光元*²・萬谷 志郎*²
 Distribution of Phosphorus between Liquid Iron and $Fe_2O_3-(CaO+MgO)-$
 $(SiO_2+P_2O_5)$ Phosphate Slags

Retsu NAGABAYASHI, Mitsutaka HINO and Shiro BAN-YA

Synopsis:

Equilibrium phosphorus distribution between slag and liquid iron has been studied at the temperature range from 1300°C to 1680°C in order to know the effect of additives on the phosphorus equilibrium and the approximate validity of the regular solution model for the phosphate slag. The slag systems studied were of $Fe_2O_3-P_2O_5-M_xO_y$ ($M_xO_y = CaO, MgO, SiO_2$) ternary and of $Fe_2O_3-P_2O_5-CaO-M_xO_y$ ($M_xO_y = MgO, SiO_2$) quaternary.

In the wake of our previous two papers concerning the same experiments, the present paper deals with the results of phosphorus distribution between slag and metal. As the results, it was confirmed that the regular solution model was satisfied for all the experimental results including present work and the previous studies by other investigators, except for composition extremely rich in iron oxide. The phosphorus content in metal and the activity of phosphorus pent-oxide in slag can be estimated within the accuracy of $\pm 10\%$ by the model.

Key words: steelmaking; slag; physical chemistry; phosphorus distribution; phosphate slag; activity; activity of phosphorus pent-oxide; modelling; regular solution model; quadratic formalism.

1. 緒 言

最近の高純度鋼に対する強い要求から、製鋼過程における脱りん反応平衡値に対して最近再び注目が集められている。従来より脱りん反応を定量的に表示するため多くのスラグモデルが提案^{3)~14)}され成功を収めているが、その多くは適用可能範囲の限られた実験式であるといえることができる。また FLOOD と GRJOTHEIM⁶⁾, TURKDOGAN と PEARSON⁷⁾, 及び HEALY⁹⁾ のモデル式は脱りん反応をよく表示するものとして、たびたび引用されているが、同一モデルにより、脱りん反応と同時に進行している酸素分配を十分説明できない内部矛盾がある。著者らは先に製鋼スラグ-溶鉄間の酸素の分配平衡に正則溶液モデル¹⁵⁾を利用して定量的表示の可能なことを示したが¹⁶⁾、本研究はこれに続き脱りん反応に本モデルを応用する可能性を研究した結果である。

その目的のためには、各種りん酸塩スラグへのモデルの整合性、及びスラグ中 Fe_2O_3 や P_2O_5 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。従って本研究では 1300-1680°C の温度範囲で、CaO 飽和

$Fe_2O_3-P_2O_5-CaO$ 系、(Mg, Fe)O 飽和 $Fe_2O_3-P_2O_5-MgO$ 系、 SiO_2 飽和 $Fe_2O_3-(P_2O_5+SiO_2)$ 系、 $2CaO \cdot SiO_2$ 飽和 $Fe_2O_3-(P_2O_5+SiO_2)-CaO$ 系及び (Mg, Fe)O 飽和 $Fe_2O_3-P_2O_5-(CaO+MgO)$ 系スラグと溶鉄間のりん及び酸素の分配平衡を測定した¹⁾²⁾。これらの測定結果のうち本報告では最終目的であるりん分配に関する結果を報告する。

また本研究で得られたモデル式の従来の研究結果への適合性についても十分の検討を行った。これに使用した従来の報告値は CaO 飽和スラグ系に関する FISCHER¹⁷⁾, PETER¹⁸⁾, KNÜPPEL¹⁹⁾, TRÖMEL²⁰⁾ の測定値、(Mg, Fe)O 飽和スラグ系に関する WINKLER³⁾, TRÖMEL²¹⁾, 水渡¹⁰⁾ の測定値、 SiO_2 飽和スラグ系に関する TRÖMEL²¹⁾ の測定値、 $2(Ca, Mg)O \cdot SiO_2$ 飽和スラグ系に関する BALAJIVA⁴⁾ の測定値と、浮揚溶解法でりん分配を測定した SHIROTA¹⁴⁾ の測定値である。Fig. 1 に本研究で取り扱ったスラグ組成域を上記の諸家が対象とした組成域と比較して、 $Fe_2O_3-(CaO+MgO+MnO)-(SiO_2+P_2O_5+Al_2O_3)$ 擬三元系状態図上に示したが、本研究のスラグ組成域は諸家のスラグ全

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)

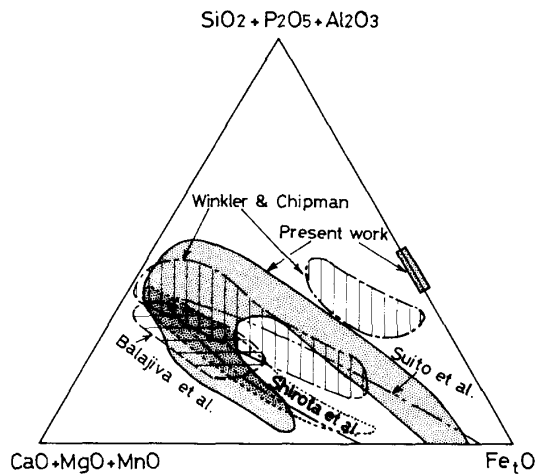


Fig. 1. Slag composition studied by several investigators including present work (by weight percentage).

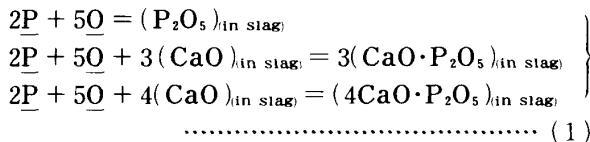
組成域をほぼ網羅していることがわかる。

2. 実験方法

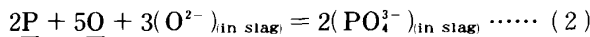
実験方法は著者の別報¹⁾に既述したので概略を記す。本研究で使用したるつばはそれぞれ目的により CaO, MgO, 及び SiO₂ なるつばである。これらのるつば中に純鉄試料約 15 g と実験室で作成した目的組成の人造スラグ約 10 g を装入し、電気抵抗炉にて実験温度に保持した反応管内へ導入し、Ar 気流(100 ml/min)中で溶解する。反応終了後は試料全体を外部に引き出し急冷し、メタルとスラグの分析試料を取る。化学分析はメタルについては O, P, S, スラグについては Fe²⁺, 全鉄及び共存酸化物組成を決定する。

3. りん分配平衡式

製鋼過程で溶鉄中のりんは(P⁵⁺)まで酸化されてスラグ中に分配されるので、スラグの分子説では、脱りん反応生成物として(P₂O₅)や(3CaO·P₂O₅)、または(4CaO·P₂O₅)を考え、りん分配式として、例えば(1)式を提示している。



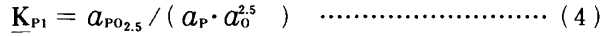
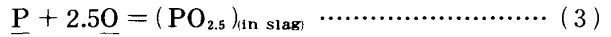
しかし熔融スラグはイオン性溶液であり、スラグ中のりんはりん原子 1 個を含みりん酸陰イオン(PO₄³⁻)を最小単位とした重合錯陰イオンとして存在していることは良く知られている。従つてスラグのイオン説ではりん分配平衡式を(2)式で表現している。



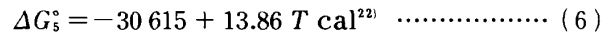
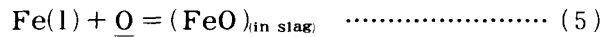
しかしたとえイオン説に従つても、理論的にスラグ中のイオンの活量や活量係数を決定することは困難であり、

仮定を設定しない限り、(2)式の平衡定数を定式化することは不可能である。

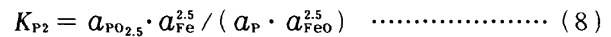
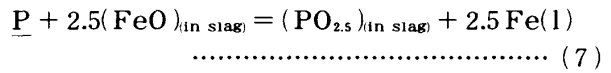
そこで本研究ではイオン説の立場から脱りん反応を定式化するために、反応生成物としてりん原子 1 個を含む(PO_{2.5})を仮定して、りん分配平衡式を(3)式で表した。



この考えは後述するスラグの正則溶液モデルでも有用である。系が平衡状態の時、スラグ-溶鉄間の酸素分配も当然平衡なので、同時に次の平衡式も成立している。



従つて(3)式と(5)式を組み合わせれば、りん分配式は次式でも表現できる。



(3), (7)式のいずれの表現法からも、濃度を wt% で表示した、見掛けのりん分配比 L'_P は次式で定義できる。

$$\begin{aligned} L'_P &= (\%P) / [\%P] = 0.44 (\% \text{PO}_{2.5}) / [\%P] \\ &= 0.44 (\% \text{P}_2\text{O}_5) / [\%P] \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

本研究では正則溶液モデル¹⁵⁾を用いて、製鋼過程でのりん分配の平衡関係を定式化することを試みた。多元系正則溶液での 1 成分の活量係数は次式で示される。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j^2 + \sum_j \sum_k (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) X_j X_k \dots\dots\dots (10)$$

X_j はスラグ中 j 成分の陽イオン分率で、α_{ij} は(陽イオン i)-O-(陽イオン j)間の相互作用エネルギーである。

(10)式は 2 乗形式であるため、スラグ中濃度が 5% 以下の少量成分は無視しても十分な精度で RT ln γ_i を計算できる。またりん酸塩スラグが正に正則溶液でない場合でも、(10)式の関係が近似的に成立している時には、これを活量係数の近似式として使用できる。これは金属溶液における DAREN の 2 乗形式²³⁾と同じである。

4. 実験結果

本研究はるつば成分で飽和した鉄りん酸塩系スラグと溶鉄間の平衡について報告したものであるが、その結果は前報¹⁾の Table 中に記述している。本報では測定した各スラグ系についてのりん分配比 L'_P についてのみ記す。りん分配比は(3), (7)式から明らかなように温度、系の酸素ポテンシャルとスラグ組成の関数である。

4.1 CaO 飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO 系スラグと溶鉄間のりん分配比

Fig. 2 に 1600°C で得た本測定結果を、同系について測定した他者の結果^{17)~20)}と比較して示した。本測定結果は PETER ら¹⁸⁾の結果を除けば諸家の結果と一致

している。本系では $1550^{\circ}\sim 1680^{\circ}\text{C}$ におけるりん分配比を測定したが、各温度とも L'_P が (wt% Fe_2O_3) = 10~20 で最大値を示した。これは低 Fe_2O_3 濃度域では Fe_2O_3 濃度の増加により系の酸素ポテンシャルが増加し L'_P が増大するが、高 Fe_2O_3 濃度域では Fe_2O_3 に置換されて CaO 濃度が減少するため L'_P が低下するのが原因と考えられる。 L'_P の最大値は 1550°C で $L'_P \approx 2000$ 、 1600°C で $L'_P \approx 1000$ 、 1650°C で $L'_P \approx 600$ で、低温ほど L'_P は大きな値を示し脱りんに有利であることがわかった。

4.2 (Mg, Fe)O 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ 系スラグと溶鉄間のりん分配比

(Mg, Fe)O 飽和線上で本実験から得られた $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ 系スラグ溶鉄間の平衡りん分配比の 1600°C での測定値を、同温度での CaO 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ 系の結果と比較して、Fig. 2 に示した。本系でも Fe_2O_3 濃度が 10 から 85 wt% に増加する時、 L'_P は徐々に減少している。複雑になるため同図中には示していないが、本系でも CaO 飽和系と同様に低温ほど L'_P は大きな値を示した。得られた L'_P の最大値は 1550°C で $L'_P \approx 12$ 、 1600°C で $L'_P \approx 10$ 、 1650°C で $L'_P \approx 7$ であり、 CaO 飽和線上での $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ 系スラグで得られた L'_P の最大値に比べ約 1/100 程度である。本結果は Fig. 2 中に示した、同系について 1600°C で測定した TRÖMEL ら²¹⁾ の L'_P 値と比較すると、 Fe_2O_3 の高濃度域でやや低値であるが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 70$ wt% では測定誤差内で一致している。

4.3 SiO_2 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系スラグと溶鉄間のりん分配比

前報²⁾ で述べたように $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系スラグでは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、健全な分析試料を採取することが困難であった。従って本系では 1600°C の場合 1 点しか測定結果が得られなかった。その結果を CaO 飽和系、(Mg,

Fe)O 飽和系と比較して Fig. 2 に示した。比較のために同温度で本系について、低 P_2O_5 濃度域で測定した TRÖMEL らの結果²¹⁾ も同図中に示したが、彼らの結果は大きくばらついている。本系でも L'_P は低温ほど高値を示し、 1400°C での最大値は $L'_P \approx 1$ であった。

Fig. 2 中には更に $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 2 元系についての過去の測定値^{24)~27)} も点線で示した。Fig. 2 からりん分配比を増加させる酸化物の能力は $\text{CaO} \gg \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ であることがわかる。

4.4 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系スラグと溶鉄間のりん分配比

1600°C での実験で得られた $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 飽和面上の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系スラグと溶鉄間のりん分配比とスラグ中 Fe_2O_3 濃度との関係を、 V ratio (wt% $\text{CaO}/\text{wt}\% \text{SiO}_2$) をパラメーターとして、Fig. 3 に示した。同図中には同温度での CaO 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ 系、 SiO_2 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系についての本測定結果、並びに V ratio = 2.8 の $2(\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 飽和多元系製鋼スラグについての BALAJIVA ら⁴⁾ の結果も比較のため示した。本系の L'_P は、 V ratio 一定では Fe_2O_3 が 20 wt% まで増加すると急激に増加し、その後 Fe_2O_3 濃度の増加に伴い徐々に減少し、 CaO 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ 系での Fe_2O_3 濃度依存性と相似の挙動を示す。 L'_P の最大値を示す Fe_2O_3 濃度は V ratio の減少に伴い高 Fe_2O_3 濃度側に移行し、その最大値も減少し、 SiO_2 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系での値に漸近する。BALAJIVA らの値は本結果に比べ低値を示しているが、BALAJIVA らのスラグ系の主成分は本実験と同じであるが、その他に Al_2O_3 、 MnO 、 MgO が含有されていることに起因していると考えられる。

4.5 (Mg, Fe)O 飽和 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO}$ 系スラグと溶鉄間のりん分配比

1600°C での実験で得られた (Mg, Fe)O 飽和面上の $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO}$ 系スラグと溶鉄間のりん分配比とスラグ中 Fe_2O_3 濃度との関係を、wt% $\text{CaO}/\text{wt}\%$

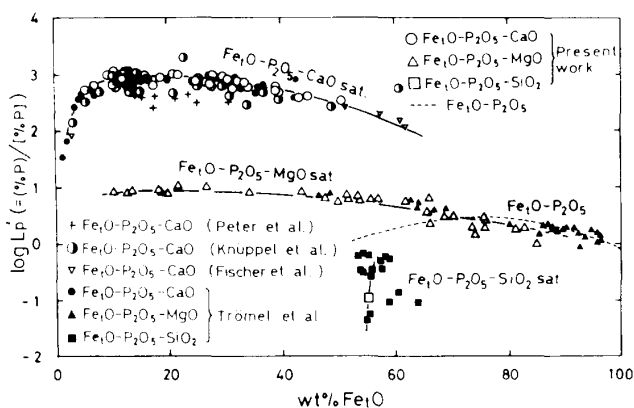


Fig. 2. Phosphorus distribution ratio between liquid iron and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{SiO}_2$) slags saturated with solid M_xO_y at 1600°C .

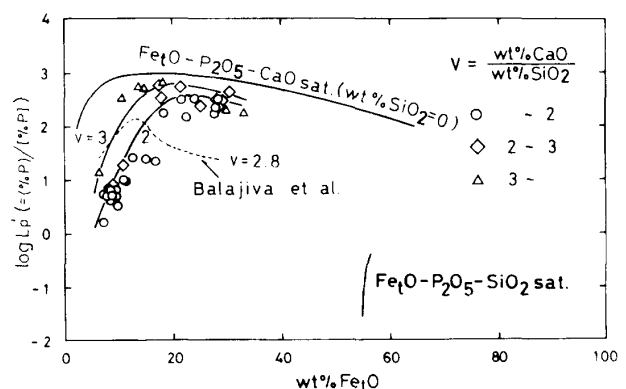


Fig. 3. Relation between $\log L'_P$ and wt% Fe_2O_3 in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ slags equilibrated with liquid iron and solid $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ at 1600°C .

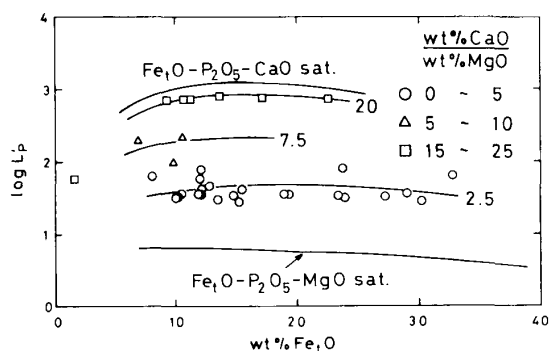


Fig. 4. Phosphorus distribution ratio between liquid iron and Fe₂O₃-P₂O₅-CaO-MgO slags saturated with solid (Mg,Fe)O at 1600°C.

MgO 比をパラメーターとして、Fig. 4 に示した。同図中には比較のため 1600°C において本実験で得られた CaO 飽和 Fe₂O₃-P₂O₅-CaO 系、並びに (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O₃-P₂O₅-MgO 系での L'_p の Fe₂O 濃度依存性も示した。本系での L'_p は wt% CaO/wt% MgO 比が増大すると CaO 飽和 Fe₂O₃-P₂O₅-CaO 系の、wt% CaO/wt% MgO 比が減少すると (Mg, Fe)O 飽和 Fe₂O₃-P₂O₅-MgO 系の L'_p にそれぞれ漸近した。Fig. 2, 4 の結果より、従来一般に取り扱われているようにりん分配に及ぼす CaO と MgO の影響は等価である、ということが明瞭となった。

5. 考 察

以上の実験結果で示したように L'_p は温度と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、従来広く使用されている Phosphate capacity²⁸⁾ と、著者らがこれまで鉄珪酸塩系^{16)22)29)~31)}、並びに鉄りん酸塩系¹⁾²⁾³²⁾³³⁾ で整合性を認めた正則溶液モデルを用いて、鉄りん酸塩系スラグ-溶鉄間のりん分配平衡の定式化を試みる。

5.1 Phosphate Capacity

RICHARDSON による Sulphide capacity の提案³⁴⁾ 以来、同概念を脱りん反応にも応用して WAGNER は(11)式に示すスラグの Phosphate capacity²⁸⁾ を定義し、現在広く使用されている。

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\text{wt}\% PO_4^{3-})}{(P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4})} = K_{PO_4^{3-}} \cdot (a_{O^{2-}})^{3/2} / f_{PO_4^{3-}} \dots (11)$$

ここで K_{PO₄³⁻} は(12)式の平衡定数である。

$$1/2 P_2(g) + 5/4 O_2(g) + 3/2 (O^{2-}) = (PO_4^{3-}) \dots (12)$$

$$K_{PO_4^{3-}} = (a_{PO_4^{3-}}) / \{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4} \cdot (a_{O^{2-}})^{3/2}\} \dots (13)$$

(11)式に従い M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) 飽和 Fe₂O₃-P₂O₅-M_xO_y 系の 3 種の 3 元系スラグについての本研究と諸家^{17)~21)} の 1600°C での実験値から Phosphate capacity を算出し、りん酸濃度 X_{PO_{2.5}} との関係を示した。

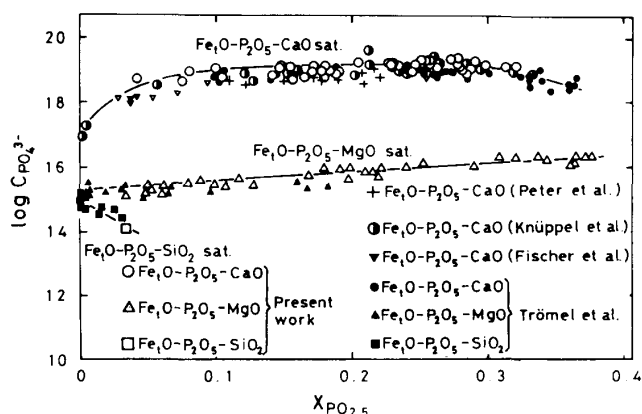


Fig. 5. Phosphate capacity C_{PO₄³⁻} in Fe₂O₃-P₂O₅-M_xO_y (M_xO_y = CaO, MgO, SiO₂) slags in contact with liquid iron and solid M_xO_y at 1600°C.

Fig. 5 に示した。この時 P₂ と P_{O₂} の計算には次式を用いた。

$$1/2 P_2(g) = \underline{P} \dots (14)$$

$$\Delta G_{14}^\circ = -37690 + 1.29 T \text{ cal}^{35)} \dots (15)$$

$$1/2 O_2(g) = \underline{O} \dots (16)$$

$$\Delta G_{16}^\circ = -27776 - 0.96 T \text{ cal}^{35)} \dots (17)$$

また相互作用助係数としては e_O⁰ = -1750/T + 0.76³⁵⁾, e_O^P = 0.006³⁶⁾, e_P^O = 0.022³⁷⁾, e_P^P = 0.007³⁶⁾ を用いた。Fig. 5 から同一系であつても Phosphate capacity は P₂O₅ の濃度により 10~10² オーダーで変化することがわかる。C_{PO₄³⁻} は(11)式から明らかなように厳密には定温で a_{O²⁻} のみではなく f_{PO₄³⁻} の関数でもあり、スラグ中の溶解 P₂O₅ 濃度は 50 wt% にまで達しているので、f_{PO₄³⁻} はスラグ組成に依存せず一定であると仮定することは困難である。

Sulphide capacity では、スラグ中への硫黄溶解度は高高 2% と低く、硫黄活量は HENRY の法則に従う。従つて Sulphide capacity はスラグ中硫黄量とは無関係で、スラグ中 a_{O²⁻} と良く対応する。しかし Phosphate capacity では P₂O₅ が数 10% まで溶解し、Fig. 5 から、また著者らの Fe₂O₃-P₂O₅ 2 元系での成分活量の測定結果³²⁾ から明らかなようにスラグ中りん酸活量は HENRY の法則に従わない。従つて Phosphate capacity は概念は Sulphide capacity と同じであるが、内容はかなり相違し、Phosphate capacity はスラグ中塩基性酸化物濃度のみでなく P₂O₅ 量も同時に記述しなければ実際の比較は意味がない。更に著者らの製鋼スラグ-溶鉄間の硫黄分配に関する研究³⁸⁾ によると、スラグ中で S²⁻ イオンを安定にする各種酸化物の順は CaO > FeO > MgO >> SiO₂ であり、本研究で得られた脱りんの場合と比較して MgO と FeO の順が入れ代わる。この理由はスラグの Capacity 中に含まれる活量係数の項が酸化物の種類によつて変化すること、換言すれば陰イオンと陽

イオン間の相互作用力が両者のイオン種により異なることを意味し、Capacity が塩基度と対応するという WAGNER の提案は厳密には正しくないことを示している。

5.2 正則溶液モデルによる脱りん平衡式の定式化

本論文では正則溶液モデルの脱りん平衡への適用を試みる。本モデルでは反応物質を陽イオン1個当たりで表示するため、脱りん反応式は(3)式で示される。

$$\begin{aligned} \underline{P} + 2.5\underline{O} &= (\text{PO}_{2.5})_{(\text{in slag})} \dots\dots\dots (3) \\ RT \ln K_{P1} &= RT \ln \{ X_{\text{PO}_{2.5}} / (a_P \cdot a_{\text{O}}^{2.5}) \} \\ &+ RT \ln \gamma_{\text{PO}_{2.5}} \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

既報²⁾¹⁶⁾²⁹⁾³²⁾で求めた相互作用エネルギー値を用いて(10)式により、製鋼スラグの基本系である Fe₂O-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅)系の $\gamma_{\text{PO}_{2.5}}$ を本モデルで算出すれば次式となる。

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_{\text{PO}_{2.5}} &= -7500 X_{\text{FeO}}^2 + 3500 X_{\text{FeO}_{1.5}}^2 - 60000 X_{\text{CaO}}^2 \\ &- 9000 X_{\text{MgO}}^2 + 20000 X_{\text{SiO}_2}^2 + 460 X_{\text{FeO}} X_{\text{FeO}_{1.5}} \\ &- 60000 X_{\text{FeO}} X_{\text{CaO}} - 24500 X_{\text{FeO}} X_{\text{MgO}} \\ &+ 22500 X_{\text{FeO}} X_{\text{SiO}_2} - 33600 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{CaO}} \\ &- 4800 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{MgO}} + 15700 X_{\text{FeO}_{1.5}} X_{\text{SiO}_2} \\ &- 45000 X_{\text{CaO}} X_{\text{MgO}} - 8000 X_{\text{CaO}} X_{\text{SiO}_2} \\ &+ 27000 X_{\text{MgO}} X_{\text{SiO}_2} \text{ cal} \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

ここで、PO_{2.5}の活量基準は正則溶液モデルが成立すると仮定した純 PO_{2.5}液体にとられており、 \underline{O} と \underline{P} の活量基準は溶鉄中の1wt%溶液である。また(19)式が成立する範囲は前報²⁾で明確にしたように、大略 $N_{\text{Fe}_2\text{O}} < 0.5$, $N_{\text{P}_2\text{O}_5} < 0.2$, $N_{\text{MgO}} < 0.1$ の範囲であり、製鋼スラグの大部分を占めている。(18), (19)式から、CaO飽和 Fe₂O-P₂O₅-CaO系における1600°Cの log K_{P1}の値を本実験並びにりん分配比が本実験と良く一致した KNÜPPEL ら¹⁹⁾, TRÖMEL ら²⁰⁾の結果について算出し、スラグ組成 $(X_{\text{CaO}} + X_{\text{FeO}}) / X_{\text{PO}_{2.5}}$ に対して Fig. 6 に図示した。Fig. 6 で log K_{P1} は広いスラグ組成域で実験誤差範囲内で一定値を示している。本研究で対象とした他のスラグ系についても1600°Cで同一の log K_{P1} が得ら

れた。

そこで本実験で対象とした全スラグ系につき log K_{P1} を同一手法により算出し、その温度依存性を Fig. 7 に示した。Fig. 7 には諸家³⁾¹⁰⁾¹⁹⁾⁻²¹⁾³⁹⁾により報告されたりん分配の実測値について、同一手法により再計算し、同時に図示している。これらの多くの異なつた研究者により多種のスラグ系について得られた結果が互いに極めて良く一致している。Fig. 7 から脱りん反応の平衡定数として次式を得た。

$$\begin{aligned} \underline{P} + 2.5\underline{O} &= (\text{PO}_{2.5})_{(\text{in slag})} \dots\dots\dots (3) \\ \log K_{P1} &= \log \{ (X_{\text{PO}_{2.5}}) / (a_P \cdot a_{\text{O}}^{2.5}) \} + \log \gamma_{\text{PO}_{2.5}} \\ &= 17060 / T - 8.510 (\sigma = 0.4) \dots\dots\dots (20) \\ \Delta G_{P1}^\circ &= -78040 + 38.93 T (\sigma = 3300) \text{ cal} \\ &\dots\dots\dots (21) \end{aligned}$$

この結果から(5), (6)式と(3), (20), (21)式を組み合わせれば、スラグ中の酸化鉄と溶鉄中のりんととの平衡関係が次式のように求まる。

$$\begin{aligned} \underline{P} + 2.5(\text{FeO})_{(\text{in slag})} &= (\text{PO}_{2.5})_{(\text{in slag})} \\ &+ 2.5 \text{Fe(l)} \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

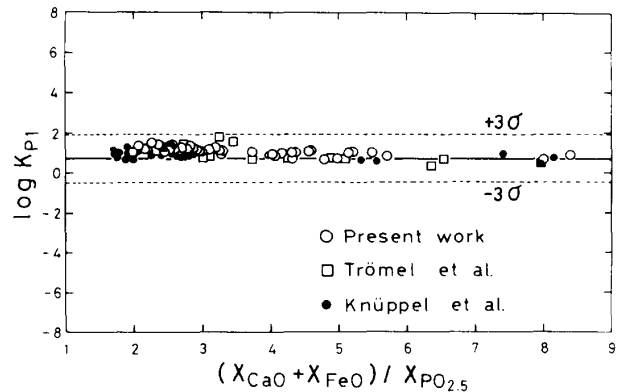


Fig. 6. Relation between log K_{P1} and $(X_{\text{CaO}} + X_{\text{FeO}}) / X_{\text{PO}_{2.5}}$ in FeO-FeO_{1.5}-PO_{2.5}-CaO slags equilibrated with liquid iron and solid CaO at 1600°C.

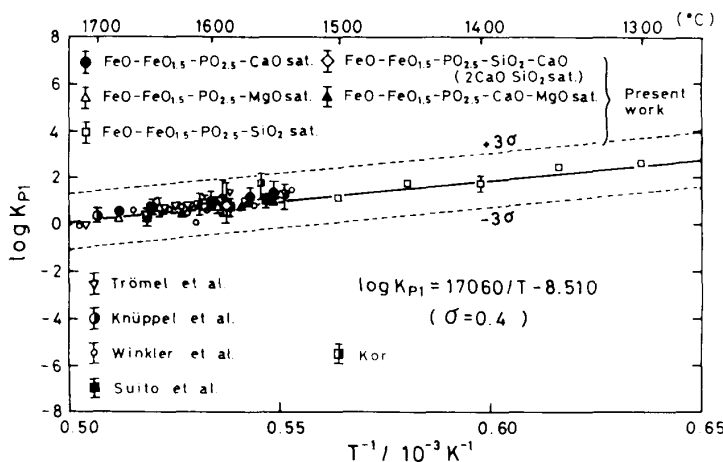


Fig. 7. Temperature dependence of log K_{P1}.

$$\log K_{P_2} = \log \left\{ \frac{a_{P_{2O_5}} \cdot a_{Fe}^{2.5}}{a_P \cdot X_{FeO}^{2.5}} \right\} - 2.5 \log \gamma_{FeO} = 328 / T - 0.936 \quad (\sigma = 0.4) \quad \dots (22)$$

$$\Delta G_{P_2}^\circ = -1500 + 4.28 T \quad (\sigma = 3300) \text{ cal} \quad \dots (23)$$

ここで、既報²⁾¹⁶⁾²⁹⁾³²⁾の結果より、前述の Fe_lO-(CaO+MgO)-(SiO₂+P₂O₅) 系では γ_{FeO} は次式で示される。

$$RT \ln \gamma_{FeO} = -4460 X_{FeO_{1.5}}^2 - 7500 X_{CaO}^2 + 8000 X_{MgO}^2 - 10000 X_{SiO_2}^2 - 7500 X_{P_{2O_5}}^2 + 10940 X_{FeO_{1.5}} X_{CaO} + 4240 X_{FeO_{1.5}} X_{MgO} - 22260 X_{FeO_{1.5}} X_{SiO_2} - 15460 X_{FeO_{1.5}} X_{P_{2O_5}} + 24500 X_{CaO} X_{MgO} + 14500 X_{CaO} X_{SiO_2} + 45000 X_{CaO} X_{P_{2O_5}} + 14000 X_{MgO} X_{SiO_2} + 9500 X_{MgO} X_{P_{2O_5}} - 37500 X_{SiO_2} X_{P_{2O_5}} \text{ cal} \quad \dots (24)$$

BALAJIVA ら⁴⁾は実験で溶鉄中の平衡酸素濃度を分析していないので、彼らの実験値が(23)式に一致するか否かを調査すれば本モデルの有効性を確かめることができる。1585°CでのBALAJIVAらの分析値を用いて、(19)、(24)式で $\gamma_{P_{2O_5}}$ と γ_{FeO} を算出し、(22)式から(5)式の平衡定数 K_{P_2} を算出し、スラグ組成 $(X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO}) / (X_{SiO_2} + X_{P_{2O_5}})$ に対して Fig. 8 に図示した。Fig. 8 に示すように $\log K_{P_2}$ の計算値は(22)式で算出した $\log K_{P_2}(1585^\circ\text{C}) = -0.76$ の近傍に実験誤差範囲内で分散している。従つてBALAJIVAらのデータにより、りん分配に関する本モデルの整合性と(22)式の精度が確認できた。そこで(22)式に示す $\log K_{P_2}$ の温度依存性を Fig. 9 に示し、本研究と諸家^{3)4)10)14)19)~21)39)}の測定結果について、(19)、(24)式を用いて $\log K_{P_2}$ を算出し、同図中にプロットして比較した。Fig. 9 にプロットした $\log K_{P_2}$ 値は Fig. 7 にプロットした $\log K_{P_1}$ 値に比較すると偏差はやや大きい、実験誤差の範囲で(22)式で示す $\log K_{P_2}$ の温度依存式の周囲に存在している。Fig. 7, 9 からわかるように(20)~(23)式は1300~1750°Cで有効である。

以上、本実験で求めた $\Delta G_{P_1}^\circ$ 並びに $\Delta G_{P_2}^\circ$ を用いることにより、正則溶液モデルを適用し、スラグ組成と温度を与えればりん分配比を予測することが可能となる。その折に(20)~(23)式中の $\gamma_{P_{2O_5}}$ と γ_{FeO} としては(19)、(24)式を、 \underline{O} と \underline{P} に関する相互作用値は前述の値を、また a_{Fe} は侵入型モデル⁴⁰⁾を用いて(25)式で計算する。

$$\log a_{Fe} = -1.13 Y_P^2 - \frac{1}{2} (-115300 / T + 48.79) Y_P^2 - 2.01 Y_O Y_P + \ln(1 - Y_P - Y_O)^{37)} \quad \dots (25)$$

ここで Y はモル比を表す。従つてスラグ組成と温度を与えれば、(20)、(22)式とも溶鉄中りと酸素を未知数とする2元対数方程式が得られ、この二つの方程式を満足する[%P]から L'_P を数値計算できる。過去報告された諸家の実験^{3)4)10)14)19)~21)}並びに本結果について L'_P の実験値とモデルによる計算値を比較して Fig. 10 に示

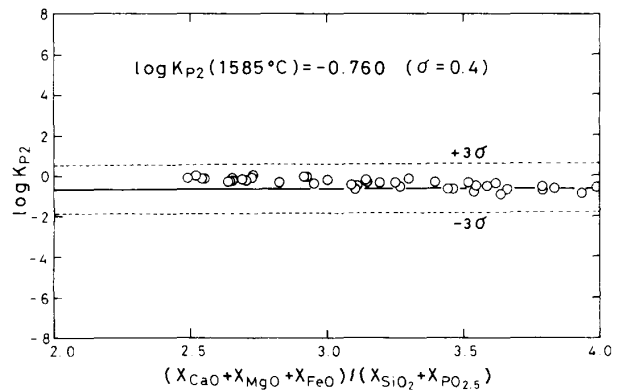


Fig. 8. Relation between $\log K_{P_2}$ and slag basicity in FeO-FeO_{1.5}-PO_{2.5}-SiO₂-CaO-MgO slags equilibrated with liquid iron and solid (Mg,Fe)O at 1585°C (after BALAJIVA *et al.*).

した。Fig. 10 より本モデルでりん分配を定量的に推算可能であることが確認された。

ところで、通常スラグ中のりん酸の活量は $a_{P_{2O_5}}$ で表示され、本論文中で使用した $a_{PO_{2.5}}$ とは異なる。従つて次式に示す既報³⁰⁾³¹⁾で報告したスラグ中の a_{FeO} と a_{Fe_lO} との間の変換と同様に、

$$Fe_lO(l) + (1-t)Fe(s \text{ or } l) = FeO(l, R.S.) \quad \dots (26)$$

$$RT \ln a_{Fe_lO}(l) = RT \ln a_{FeO}(l, R.S.) - 2040 + 1.707 T \text{ cal} \quad \dots (27)$$

仮想的液体 PO_{2.5} と慣用の液体 P₂O₅ の活量間の変換式が必要である。TURKDOGAN ら⁷⁾は溶鉄中の \underline{P} と \underline{O} から P₂O₅(l)が生成する標準自由エネルギーとして次式を提出している。

$$2\underline{P}(1\%) + 5\underline{O}(1\%) = P_2O_5(\text{pure liq.}) \quad \dots (28)$$

$$\Delta G_{28}^\circ = -168600 + 133.0 T \text{ cal} \quad \dots (29)$$

従つて(21)式と(29)式を組み合わせればりん酸の活量に関する変換式として次式を得る。

$$P_2O_5(l) = 2PO_{2.5}(l, R.S.) \quad \dots (30)$$

$$RT \ln a_{P_2O_5}(l) = 2 RT \ln a_{PO_{2.5}}(l, R.S.) + 12600 - 55.14 T \text{ cal} \quad \dots (31)$$

一方溶鉄とスラグ間の酸素分配平衡は次式で示される。

$$Fe_lO(l) = tFe(l) + \underline{O} \quad \dots (32)$$

$$\Delta G_{32}^\circ = 28130 - 11.916 T \text{ cal}^{35)} \quad \dots (33)$$

従つて(29)、(33)式を組み合わせれば慣用の活量値を用いた、スラグによるりんの酸化反応式として次式を得る。

$$2\underline{P}(1\%) + 5Fe_lO(l) = 5tFe(l) + P_2O_5(l) \quad \dots (34)$$

$$\Delta G_{34}^\circ = -27950 + 73.42 T \text{ cal} \quad \dots (35)$$

(29)、(35)式を用いて過去諸家^{3)4)10)14)19)~21)}により測定された実験値並びに本結果から直接 $\gamma_{P_{2O_5}}(l)$ を求め、(31)式を用いてモデルから算出した計算値と比較して Fig. 11 に示した。同図中で大部分の実験値は実験誤差範囲内で計算値と測定値は良く一致している。

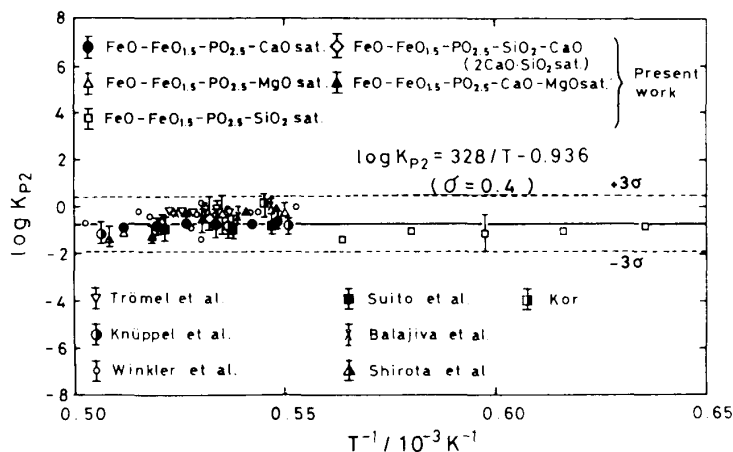


Fig. 9. Temperature dependence of $\log K_{P_2}$.

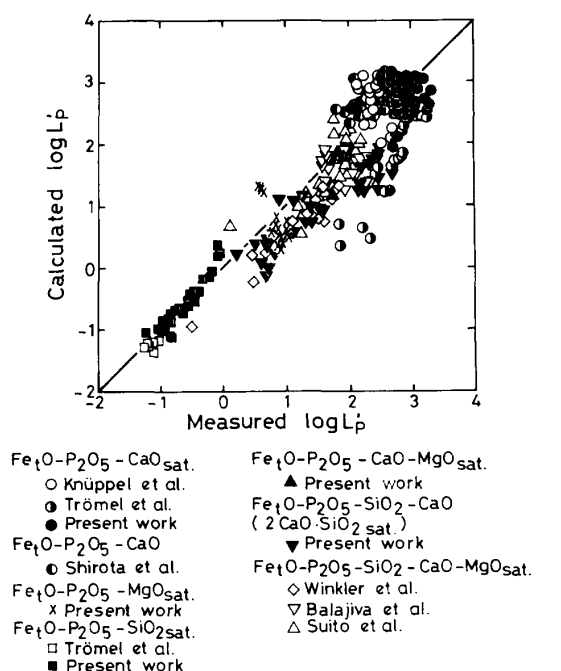


Fig. 10. Relation between calculated and measured phosphorus distribution ratio.

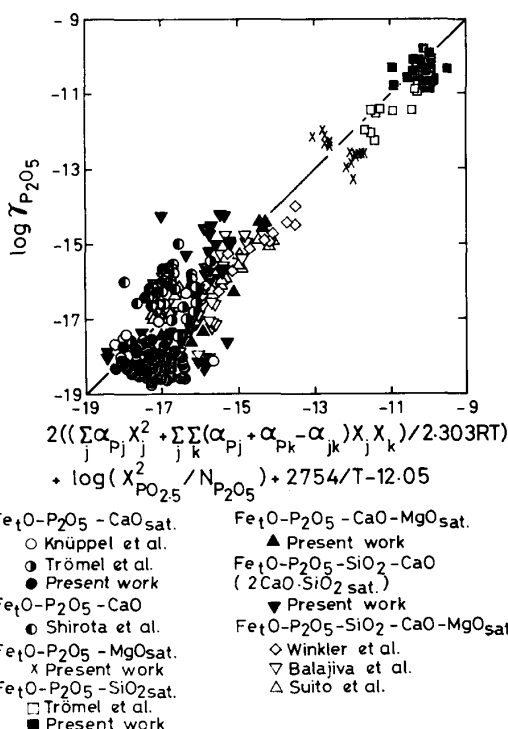


Fig. 11. Comparison between measured and calculated $\log \gamma_{P_2O_5}$.

FLOOD ら⁶⁾, TURKDOGAN ら⁷⁾によるスラグモデルは塩基性スラグ-溶鉄間のりん分配を推算することには成功しているが、酸素分配の予測には成功しなかつた。しかし既報²⁾¹⁶⁾と本論文に示したように、本モデルを適用すれば、塩基性から酸性スラグの広組成域に渡つて、鉄珪酸塩系と同様に、鉄りん酸塩系スラグ中でも $\pm 10\%$ の誤差で、各スラグ成分の活量はもちろん、スラグと平衡している溶鉄中の酸素とりんの濃度、並びにスラグ-溶鉄間の酸素とりんの分配比を推算することが可能である。

6. 結 言

スラグへ正則溶液モデルを適用することを研究するために、 $Fe_1O-(CaO+MgO)-(SiO_2+P_2O_5)$ 系りん酸塩スラグと溶鉄間のりん分配平衡を測定した。その結果正則

溶液モデルは塩基性から酸性の広いスラグ組成域で十分整合性があることを確認し、 $\pm 10\%$ の精度でスラグと平衡する溶鉄中のりんと酸素濃度を推算可能であることが判明した。

終わりに当たり、本実験の遂行に御協力下さつた飛田昌孝(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。

文 献

- 1) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 1577

- 2) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1585
- 3) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **167** (1946), p. 111
- 4) 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. 536, P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **158** (1948), p. 494
- 5) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: J. Iron Steel Inst., **166** (1950), p. 178
- 6) H. FLOOD and K. GRJOTHEIM: J. Iron Steel Inst., **171** (1952), p. 69
- 7) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), p. 398
- 8) R. SCIMER: Steel and Coal, **184** (1962), p. 505, p. 559
- 9) G. W. HEALY: J. Iron Steel Inst., **208** (1970), p. 664
- 10) 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, H. SUIITO, R. INOUE and M. TAKADA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **21** (1981), p. 250, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22** (1982), p. 705
- 11) 甲斐 幹, 大河平和男, 平居正純, 村上昌三, 佐藤宜雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1946
- 12) D. R. GASKELL: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22** (1982), p. 997
- 13) D. GUO: Arch. Eisenhüttenwes., **55** (1984), p. 183
- 14) Y. SHIROTA, K. KATOHIKI, K. KLEIN, H.-J. ENGELL and D. JANKE: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 1132
- 15) J. LUMSDEN: Phys. Chem. of Process Metall. Part I, ed. by G. R. St. PIERRE, Metall. Soc. Conf., **7** (1961), p. 165 [Interscience N. Y.]
- 16) 萬谷志郎, 日野光元: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 476
- 17) W. A. FISCHER and H. ENDE: Stahl Eisen, **72** (1952), p. 1398
- 18) O. PETER, W. ESCHÉ and E. OELSEN: Arch. Eisenhüttenwes., **27** (1956), p. 219
- 19) H. KNÜPPEL, F. OETERS and H. GRUB: Arch. Eisenhüttenwes., **30** (1959), p. 253
- 20) G. TRÖMEL and H. W. FRITZE: 同上, p. 461, G. TRÖMEL and E. FIX: Arch. Eisenhüttenwes., **33** (1962), p. 745
- 21) G. TRÖMEL and K. SCHWERDTFEGER: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), p. 101
- 22) 沈載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 1745, Can. Metall. Quart., **23** (1983), p. 319, The Ninth Japan-USSR Joint Sympo. on Phy. Chem. of Metall. Process, Moscow (1983), p. 29
- 23) L. S. DARKEN: Trans. Metall. Soc. AIME, **239** (1967), p. 80, p. 90
- 24) C. H. HERTY: Trans. AIME, **73** (1926), p. 1107, Stahl Eisen, **46** (1926), p. 1597
- 25) H. O. SAMSON-HIMMELSTJERNA: Arch. Eisenhüttenwes., **6** (1932/33), p. 471, Stahl Eisen, **53** (1933), p. 512
- 26) E. MAURER and W. BISCHOF: Arch. Eisenhüttenwes., **6** (1933), p. 415, J. Iron Steel Inst., **132**(1932), p. 13
- 27) H. SCHACKMANN and W. KRINGS: Z. anorg. allge. chem., **213** (1933), p. 161
- 28) C. WAGNER: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 405
- 29) S. BAN-YA, A. CHIBA and A. HIKOSAKA: Proc. Australia/Japan Extractive Metall. Sympo. 1980 (1980), p. 457 [Aus. I. M. M., Victoria], 鉄と鋼, **66** (1980), p. 1484
- 30) 萬谷志郎, 日野光元, 湯下憲吉: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 853
- 31) S. BAN-YA, M. HINO and H. TAKEZOE: Proc. Int. Sympo. on Metall. Slags and Fluxes, ed. by H. A. FINE and D. R. GASKELL, TMS of AIME, Lake Tahoe (1984), p. 395, 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1765, p. 1903, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 1122
- 32) 萬谷志郎, 渡部忠男: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1809
- 33) 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), JSPS (1983), p. 27
- 34) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. Roy. Soc., **A 223** (1954), p. 40
- 35) 製鋼反応の推奨平衡値 (改訂増補) (日本学術振興会製鋼第19委員会編) 学振19委-No. 10588 (昭和59年11月)
- 36) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, **49** (1963), p. 753
- 37) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 269
- 38) 沈載東, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 251
- 39) G. J. W. KOR: Metall. Trans. B, **8** (1977), p. 107
- 40) J. CHIPMAN: Metall. Trans., **3** (1972), p. 879, S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **245** (1969), p. 1199