

石灰飽和 Fe<sub>t</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> 系スラグと  
溶鉄間のりん分配平衡原 茂太\*・床並 徹二\*<sup>2</sup>・荻野 和己\*Equilibrium Phosphorus Distribution between CaO-saturated  
Fe<sub>t</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> Slags and Liquid Iron

Shigeta HARA, Tetsuji TOKONAMI and Kazumi OGINO

## Synopsis :

Equilibrium phosphorus distribution between Fe<sub>t</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> slags and liquid iron has been studied at 1600°C under a CaO-saturated condition. The results are summarized as follows,

(1) Increase of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content in CaO-saturated Fe<sub>t</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slags contributes to an increase of the activity coefficient of iron oxide,  $\gamma_{Fe_2O_3}$  and also a slight increase of the ratio (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>), but decreases the activity coefficient,  $\gamma_{P_2O_5}$ .

(2) For slags containing approximately 10 mass% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, an addition of CaF<sub>2</sub> contributes to a decrease of the  $\gamma_{P_2O_5}$  as follows,

$$\log \gamma_{P_2O_5} = 2.52 N_{Fe_2O_3} - 1.32 N_{CaF_2} - 19.4$$

The addition of CaF<sub>2</sub> also increases the  $\gamma_{Fe_2O_3}$  and the ratio (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>). It suggests that CaF<sub>2</sub> in molten slags behaves as a basic component.

(3) For slags having 10 mass% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, most suitable slags for the dephosphorization are those containing 40-50 mass% CaF<sub>2</sub>.

**Key words :** CaO-saturated slags; dephosphorization; molten iron; effect of CaF<sub>2</sub>; activity coefficient of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

## 1. 緒 言

鉄鋼精錬において鋼中のりんを除去することは古くから重要な課題のひとつであり、これまで多数の人々によって研究されてきた。近年、鋼の用途が多岐にわたるようになるにつれ機械的特性に優れた高品位鋼の生産が要求されており、鋼中のりん含有量を極低濃度にまで低下させることは今後も重要な課題である。したがって、溶銑予備処理時の脱りんと並んで、溶鋼からの脱りんに関する研究の必要性は今後のプロセスの構成上増大するものと考えられる。

ホタル石 (CaF<sub>2</sub>) は鉄鋼精錬では古くからスラグ成分として使用され、その精錬作用に対する効果は、基礎研究や現場操業においても認められてきた。脱りん反応に対する CaF<sub>2</sub> 添加の効果は、すでに WINKLER と CHIPMAN<sup>1)</sup>、TURKDOGAN と PEASON<sup>2)3)</sup>、HERASYMENKO と SPEIGHT<sup>4)</sup>、YOUNG と FLORIDIS<sup>5)</sup>、KOR<sup>6)</sup>、水渡ら<sup>7)</sup>、伊藤と佐野<sup>8)</sup>、村

木ら<sup>9)</sup>など多くの研究者により調べられたが、CaF<sub>2</sub> の精錬特性に対する寄与は必ずしも明確ではない。溶鋼温度、CaO 飽和条件下での溶鉄-溶融スラグ間のりん分配平衡に対する CaF<sub>2</sub> の影響についての研究は必ずしも多くなく、SHIROTA ら<sup>10)</sup>や WRAMPPELMAYER ら<sup>11)</sup>の報告を見るにすぎない。この場合、実験条件下で溶鉄と溶融スラグの両方の浸食に耐えるるつばの選択が重要となる。前報<sup>12)</sup>で報告したように、最近優れた石灰るつばが商業的に供給されるようになった。本研究は、この高焼成石灰るつばを用いて、溶鉄と Fe<sub>t</sub>O-CaO<sub>sat.</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> 4 元系スラグ間のりんの分配に関する実験を行い、りんの分配平衡に対する CaF<sub>2</sub> 添加の寄与について調べた。

## 2. 実 験 方 法

用いた石灰るつば及び実験方法は溶鉄と溶融スラグ間の酸素分配に関する研究<sup>12)</sup>と同様である。ここでは、その概略及び相違点について述べる。脱りん実験に用い

平成 3 年 8 月 5 日受付 (Received Aug. 5, 1991)

\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

\*<sup>2</sup> 大阪大学大学院 (現:(株)神戸製鋼所) (Graduate School, Osaka University, Now Kobe Steel, Ltd.)

たメタル試料は、電解鉄に Fe-P 合金を加え、真空溶解により作製した Fe-0.03 mass% P 合金である。復りん実験には電解鉄をそのまま用いた。スラグ試料は前報と同様に、前もって試薬を配合し鉄るつばで溶製した 70 mass% Fe<sub>2</sub>O-30 mass% CaO スラグと、試薬特級の CaCO<sub>3</sub> を 1000°C、大気中で加熱分解して作製した CaO、試薬特級の CaF<sub>2</sub> 及び 3 CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を混合して用いた。実験温度は 1600°C、保持時間は 30~60 min とした。

分析用の試料は平衡達成後、Ar 雰囲気下で炉冷し、作成した。メタル中のりん分析は日本工業規格 (G1214-1963)<sup>13)</sup> の吸光光度法、スラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の分析は 1-アミノ 2-ナフトール 4-スルホン酸還元-モリブデン青法<sup>14)</sup>を用いた。他の成分分析は前報<sup>12)</sup>と同じである。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 溶鉄と Fe<sub>2</sub>O-CaO<sub>sat</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系スラグ間の平衡

1600°C において、溶鉄と Fe<sub>2</sub>O-CaO<sub>sat</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3 元系スラグとの平衡により得られた試料の分析結果を Table 1 に示す。得られた 1600°C で溶鉄と平衡する Fe<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系融体の CaO の飽和溶解度曲線を Fig. 1 に示す。ここで、スラグ中の二価と三価の鉄は区別せず、Fe<sub>2</sub>O mass% = FeO mass% + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mass% とした。本結果は、従来の報告<sup>15)16)</sup>と同様に、(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度が増すと CaO の飽和溶解度は増大するが、焼成石灰るつばを用いて求められた長林ら<sup>15)</sup>の飽和溶解度よりも幾分低く、CaO 単結晶を用いて得られた値<sup>16)</sup>に近い。Fig. 2 には (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度の変化による鉄中の酸素濃度の変化を示す。鉄中の酸素濃度は (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の増加と共に減少するが、(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 約 15 mass% 以上ではほぼ一定値となることが分かった。

いま、反応(1)を仮定するとその平衡定数 K の温度依存性は式(3)により与えられる<sup>17)</sup>。

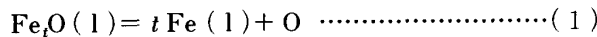


Table 1. Experimental results for the FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO<sub>sat</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system.

Run. No.	Slag composition (mass%)				[O] (mass%)	[P] (mass%)
	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
4	46.33	15.78	33.61	4.27	0.0889	0.0086
5	37.61	25.43	32.79	4.18	0.0816	0.0081
7	7.98	23.05	45.17	23.80	0.0692	0.0069
8	6.60	29.06	41.70	22.64	0.0727	0.0087
9	12.95	20.06	45.28	21.72	0.0628	0.0061
10	6.41	32.91	42.04	18.64	0.0776	0.0090
12	30.31	19.37	39.78	10.54	0.0717	0.0068
P-1	30.49	16.82	39.48	13.21	0.0685	0.0072
P-2	22.97	16.88	42.21	17.94	0.0554	0.0084
P-4	27.87	3.56	48.06	20.51	0.0663	0.0094
P-5	28.68	6.51	46.29	18.53	0.0673	0.0094
P-6	26.84	10.53	45.01	17.61	0.0644	0.0058
P-7	39.00	9.43	39.46	12.11	0.0697	0.0068
P-15	40.64	14.14	35.56	9.66	0.0731	0.0092
P-17	26.16	16.92	42.08	14.85	0.0647	0.0105
P-19	25.57	15.03	41.87	17.53	0.0565	0.0057
P-20	23.12	7.80	46.80	22.28	0.0605	0.0096
P-23	63.44	5.63	27.30	3.64	0.0792	0.0043
P-24	59.17	10.57	25.11	5.15	0.0758	0.0076
P-25	50.62	9.98	34.07	5.33	0.0711	0.0052

Run. 4~P-2 : Dephosphorization for 30 min at 1600°C  
 Run. P-4 ~ P-7, P-23 ~ P-25 : Dephosphorization for 60 min at 1600°C  
 Run. P-15, P-17, P-19, P-20 : Phosphorization for 60 min at 1600°C

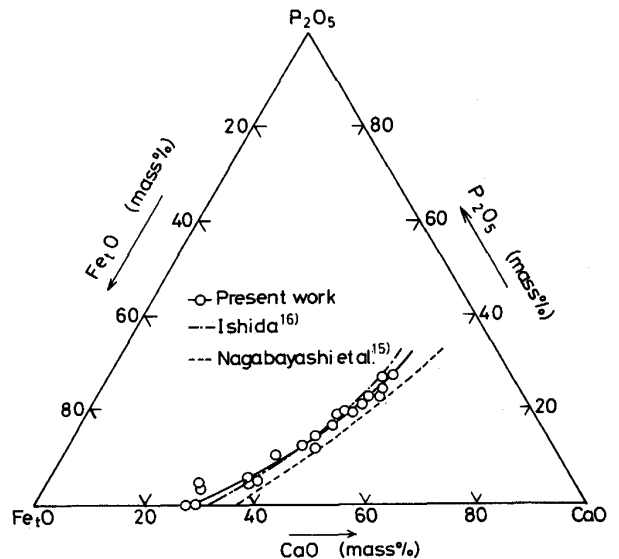


Fig. 1. The solubility curve of lime in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Fe<sub>2</sub>O slugs equilibrated with iron at 1600°C.

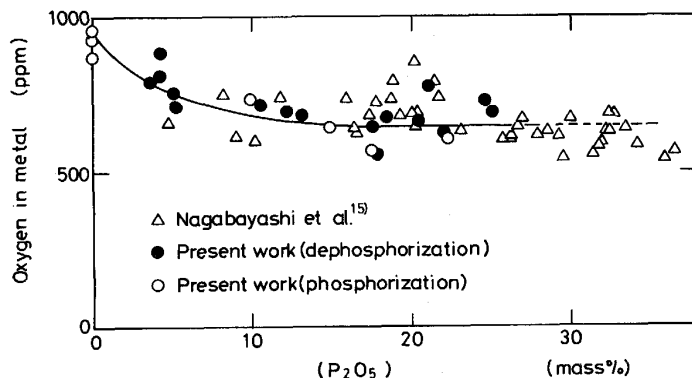


Fig. 2. Oxygen content in liquid iron equilibrated with Fe<sub>2</sub>O-CaO<sub>sat</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slag at 1600°C.

$$K = \frac{a_O}{a_{Fe_1O}} \dots\dots\dots (2)$$

$$\log K = -6150/T + 2.604 \dots\dots\dots (3)$$

TAYLER と CHIPMAN<sup>18)</sup> によれば, 熔融純酸化鉄と平衡する溶鉄への酸素の飽和溶解度は式(4)となる.

$$\log [\%O]_{sat.} = -4320/T + 2.734 \dots\dots\dots (4)$$

(1793~1973 K)

坂尾ら<sup>19)</sup>によると溶鉄中の酸化鉄の活量係数は(5)式で与えられる.

$$\log f_O = (-1750/T + 0.76)[\%O] \dots\dots\dots (5)$$

式(3), (4), (5)を利用してスラグと平衡するメタル中の酸素濃度から, 溶鉄と平衡する純酸化鉄を基準としたスラグ中の酸化鉄の活量を算出した. ここで,  $N_{Fe_1O}$  は ( $N_{FeO} + N_{Fe_2O_3}$ ) としている. スラグ中の酸化鉄の活量係数  $\gamma_{Fe_1O}$  と (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) との関係を Fig. 3 に示す. 長林ら<sup>20)</sup>はその測定とこれまでの研究を総括し, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 高濃度域においては  $N_{Fe_1O}$  の増加 ( $N_{P_2O_5}$  の減少) と共に

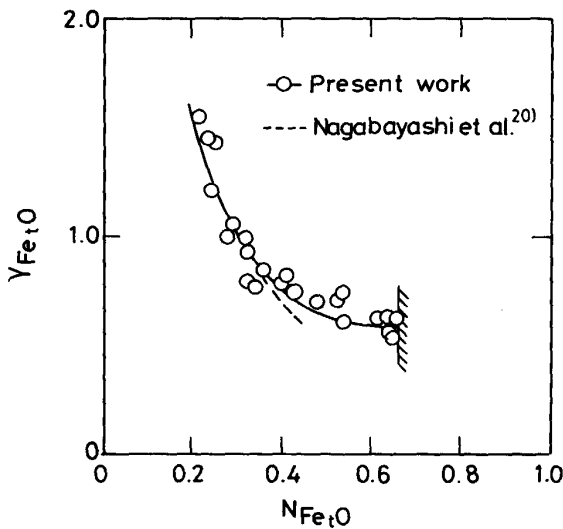


Fig. 3. Activity coefficient of iron oxide,  $\gamma_{Fe_1O}$ , in  $Fe_1O-CaO_{sat.}-P_2O_5$  slags at 1600°C.

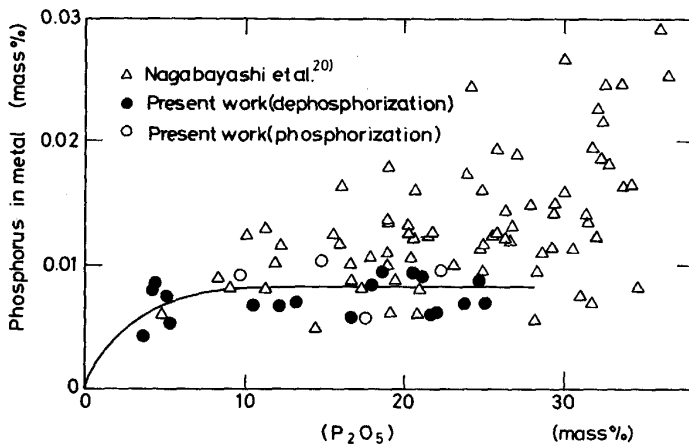
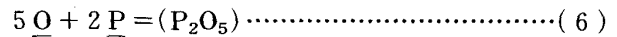


Fig. 4. Phosphorus content in liquid iron equilibrated with  $Fe_1O-CaO_{sat.}-P_2O_5$  slag at 1600°C.

$\gamma_{Fe_1O}$  は急激に減少する傾向を認めた. 本結果も, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 高濃度域においては, 同様の傾向を示すが, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 低濃度域ではその変化は緩やかになり一定値に近づく傾向を持っていることが分かった.

一方, 溶鉄中のりんの平衡濃度は Fig. 4 の実線で示すように (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の増加に対してそれほど大きな変化は示さず, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度が約 10 mass% 以上ではほぼ一定値に近づく. 本測定結果は, 長林ら<sup>20)</sup>の報告値に比べて幾分小さく, 特に, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度が約 10 mass% 以上ではその相違は顕著となるが, その理由は明確ではない.

式(6)により脱りん反応を表現すると, その平衡定数  $K$  は式(7)および(8)により記述される.



$$K = \frac{a_{P_2O_5}}{a_O^5 a_P^2} = \frac{\gamma_{P_2O_5} N_{P_2O_5}}{f_O^5 [\%O]^5 f_P^2 [\%P]^2} \dots\dots\dots (7)$$

$$\log K = \log \gamma_{P_2O_5} + \log N_{P_2O_5} - 5 \log f_O - 5 \log [\%O] - 2 \log f_P - 2 \log [\%P] \dots\dots (8)$$

TURKDOGAN<sup>3)</sup>は式(6)の平衡定数として次式を与えた.

$$\log K_P = 36850/T - 29.07 \dots\dots\dots (9)$$

相互作用係数,  $e_O^O = -0.17^{19)}$ ,  $e_O^P = 0.07^{21)}$ ,  $e_P^P = 0.054^{22)}$ ,  $e_P^O = 0.13^{21)}$  を用い, 式(8), (9)と実験によって得られたメタル中の  $\underline{P}$ ,  $\underline{O}$  および (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の分析値を用いて  $\log \gamma_{P_2O_5}$  を計算した. Fig. 5 にはその (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度による変化を示す.  $\log \gamma_{P_2O_5}$  は, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度が増すとほぼ直線的に減少した. 破線は Fig. 2 と Fig. 4 の実線から求めた  $\log \gamma_{P_2O_5}$  の変化を示す. (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度の増加により  $\log \gamma_{P_2O_5}$  が減少するのは, Fig. 1 に示したように, (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 濃度の増加にともなう CaO の溶解度の増加から説明できると思われる.

(Fe<sub>1</sub>O) 濃度の変化によるスラグと溶鉄間のりんの分配比の変化を Fig. 6 に示す. 本結果は CaO 単結晶るつばを用いて復りん実験から得られた値<sup>16)</sup>と焼成石灰る

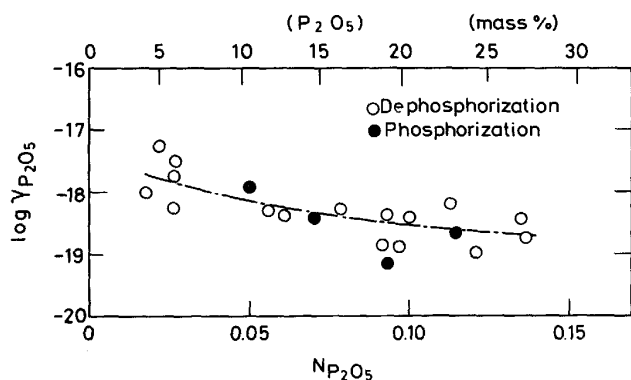


Fig. 5. Activity coefficient of phosphorus oxide,  $\log \gamma_{P_2O_5}$ , in  $Fe_1O-CaO_{sat}-P_2O_5$  slags at  $1600^\circ C$  as a function of  $N_{P_2O_5}$ .

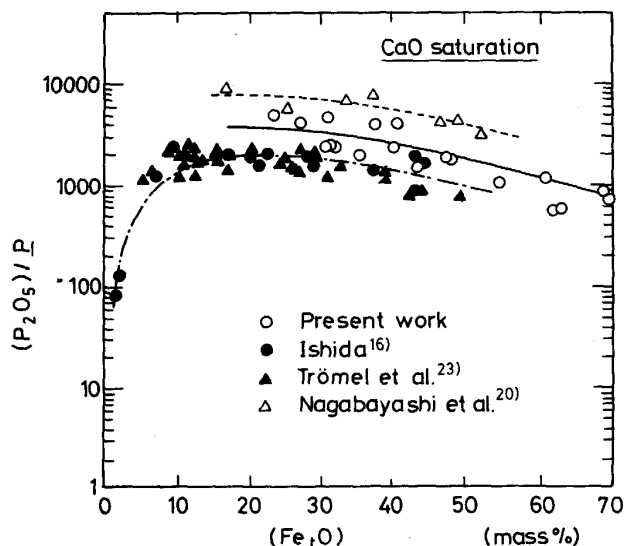


Fig. 6. Relation between  $(P_2O_5)/P$  and  $Fe_1O$  (mass%) in CaO-saturated slag at  $1600^\circ C$ .

つばを用いた脱りん実験から得られた TROMEL ら<sup>23)</sup>及び長林ら<sup>20)</sup>の値の中間に位置している。これらの結果から CaO 飽和スラグでは  $(Fe_1O)$  濃度が減少 ( $(P_2O_5)$  の増加) すると  $\gamma_{P_2O_5}$  は減少し、 $\gamma_{Fe_1O}$  が増加することからスラグの溶鉄中のりんに対する酸化力は  $(Fe_1O)$  濃度の減少に見合うほどは低下せず、結果としてりんの分配比はむしろ増加する傾向を示すと考えられる。

### 3.2 溶鉄と $Fe_1O-CaO_{sat}-P_2O_5-CaF_2$ 系スラグ間の平衡

溶鉄と  $Fe_1O-CaO_{sat}-P_2O_5-CaF_2$  4 元系スラグ間の  $1600^\circ C$  での平衡実験の結果を Table 2 に一括して示す。スラグ組成は CaO 飽和条件下で  $(P_2O_5)$  濃度が約 10 mass% で一定となるように定めた。Fig. 7 にはこの系で  $(CaF_2)$  濃度を変えた場合の溶鉄中の酸素濃度の変化を示す。 $(CaF_2)$  濃度が約 30 mass% 以上では溶鋼中の酸素濃度の低下の傾向が大きくなることが認められ

Table 2. Experimental results for the  $FeO-Fe_2O_3-CaO_{sat}-P_2O_5-CaF_2$  system.

Run. No.	Slag composition (mass%)					[O] (mass%)	[P] (mass%)
	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
PF-1	33.09	3.33	32.95	10.22	20.40	0.0626	0.0035
PF-3	27.58	8.40	16.68	9.24	35.10	0.0600	0.0038
PF-4	40.30	3.44	31.33	10.29	14.34	0.0696	0.0039
PF-6	17.51	4.83	20.08	8.22	49.36	0.0475	0.0034
PF-7	40.16	5.87	34.19	9.33	10.45	0.0677	0.0053
PF-8	22.94	3.84	19.40	7.15	46.68	0.0513	0.0044
PF-9	39.69	4.08	33.70	9.29	13.23	0.0729	0.0059
PF-10	39.40	5.47	28.38	7.97	18.78	0.0727	0.0066
PF-11	28.82	7.24	21.78	9.06	33.10	0.0640	0.0065

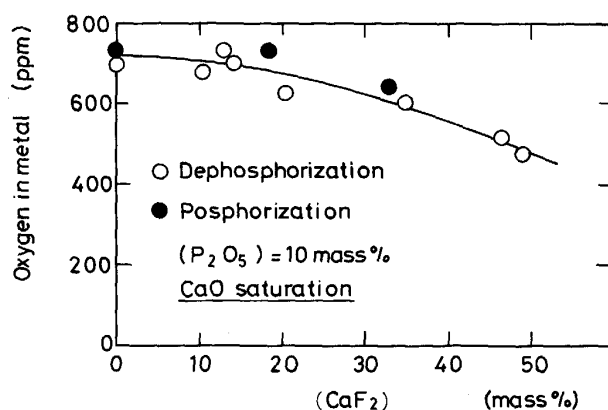


Fig. 7. Effect of  $CaF_2$  content in CaO-saturated  $Fe_1O-CaO-CaF_2$  slags containing 10 mass%  $P_2O_5$  on oxygen content in liquid iron at  $1600^\circ C$ .

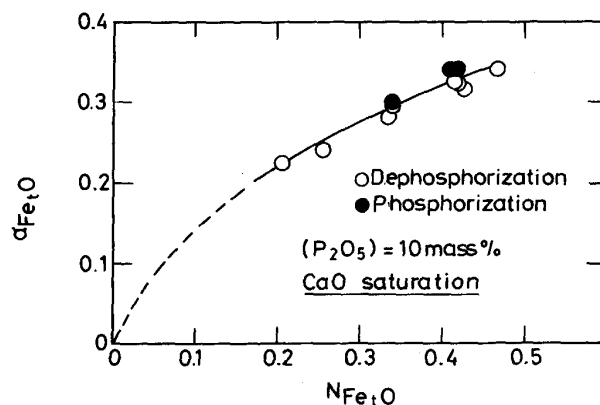


Fig. 8. Change of  $a_{Fe_1O}$  in  $Fe_1O-CaO_{sat}-10 \text{ mass\% } P_2O_5-CaF_2$  slag with  $N_{Fe_1O}$ .

る。メタル中の酸素濃度から  $a_{Fe_1O}$  を計算し、 $N_{Fe_1O}$  の関数として Fig. 8 に示す。 $N_{Fe_1O}$  の減少と共に  $a_{Fe_1O}$  は減少するが、その変化は  $N_{Fe_1O}$  の低濃度域ではその減少に見合うよりも少なく、Fig. 9 のように  $N_{Fe_1O}$  濃度の減少 ( $N_{CaF_2}$  の増加) につれて  $\gamma_{Fe_1O}$  は幾分増加する。 $(CaF_2)$  濃度の増加は Fig. 10 のように、メタル中のりん濃度を減少させる傾向が認められたが、りん濃度の変化は必ずしも  $(CaF_2)$  濃度のみに依存するとは考えにく

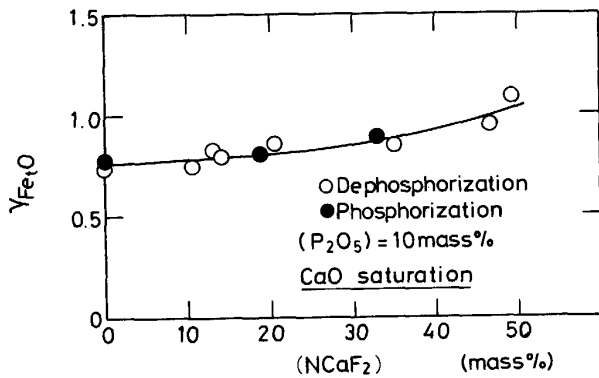


Fig. 9. Activity coefficient of Fe<sub>2</sub>O,  $\gamma_{Fe_2O}$ , in Fe<sub>2</sub>O-CaO<sub>sat.</sub>-10 mass% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> slags as a function of  $N_{CaF_2}$ .

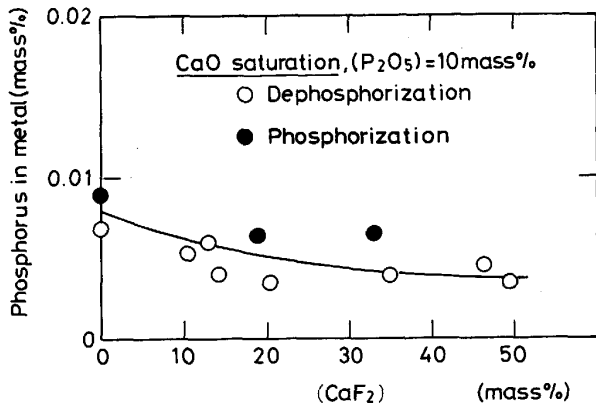


Fig. 10. Phosphorus content in molten iron equilibrated with Fe<sub>2</sub>O-CaO<sub>sat.</sub>-10 mass% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> slags at 1600°C.

い。そこで、(CaF<sub>2</sub>)を含まないCaO飽和スラグの実験結果を用い、式(6)により計算される $\gamma_{P_2O_5}$ の $N_{Fe_2O}$ による変化を調べた。この場合、 $\log \gamma_{P_2O_5}$ はFig. 11に示すように、 $N_{Fe_2O}$ のほぼ一次関数(式(10))として表すことができる。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = 2.52 N_{Fe_2O} - 19.4 \dots \dots \dots (10)$$

Fe<sub>2</sub>O-CaO<sub>sat.</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> 4元系スラグについても同様な方法により $\log \gamma_{P_2O_5}$ を算出し、 $\log \gamma_{P_2O_5} - 2.52 N_{Fe_2O}$ の値の変化を $N_{CaF_2}$ の関数としてFig. 12に描いた。

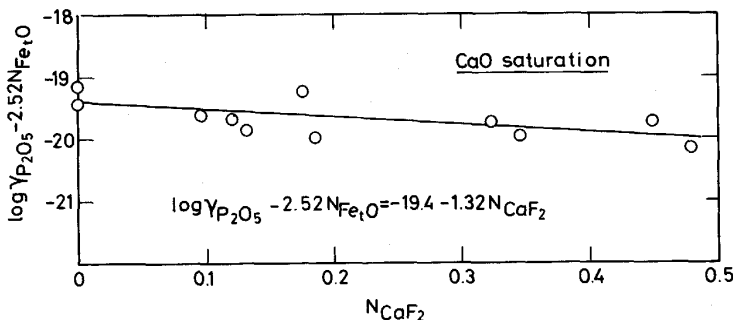


Fig. 12. Relation between  $N_{CaF_2}$  and  $\log \gamma_{P_2O_5}$  in Fe<sub>2</sub>O-CaO<sub>sat.</sub>-10 mass% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> slags at 1600°C.

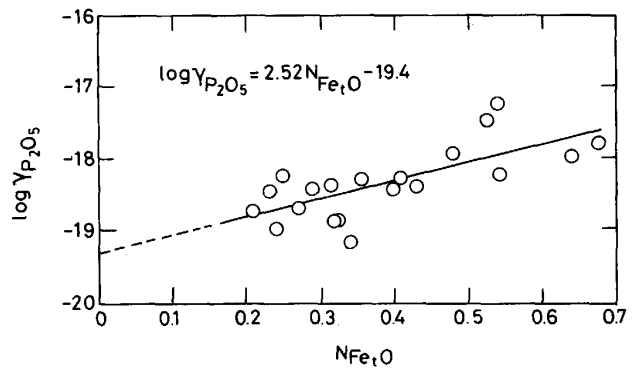


Fig. 11. Relation between  $N_{Fe_2O}$  and  $\log \gamma_{P_2O_5}$  in Fe<sub>2</sub>O-CaO<sub>sat.</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> slags at 1600°C.

CaF<sub>2</sub>を含むCaO飽和スラグについても、 $\log \gamma_{P_2O_5}$ は第一近似として式(11)により表現できることがわかった。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = 2.52 N_{Fe_2O} - 1.32 N_{CaF_2} - 19.4 \dots (11)$$

この式は、10 mass% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を含むCaO飽和スラグと溶鉄間のりん分配に対しては、 $N_{Fe_2O}$ が低いほど、また $N_{CaF_2}$ が高いほど、 $\gamma_{P_2O_5}$ が低く保持できることを示している。TURKDOGANとPEARSON<sup>3)</sup>は、CaO未飽和スラグの $\gamma_{P_2O_5}$ について、次の関係を与えた。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12 (22 N_{CaO} + 15 N_{MgO} + 13 N_{MnO} + 12 N_{Fe_2O} - 1.32 N_{SiO_2}) - 42000/T + 23.5 \dots \dots \dots (11')$$

他方、水渡ら<sup>7)</sup>は4 mass%以下の(CaF<sub>2</sub>)を含むMgO飽和のCaO-CaF<sub>2</sub>-MgO-Fe<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系スラグの $\gamma_{P_2O_5}$ に対して(11'')式を得ている。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.01 (23 N_{CaO} + 21 N_{CaF_2} + 17 N_{MgO} + 8 N_{Fe_2O}) - 26300/T + 11.24 \dots \dots \dots (11'')$$

したがって、式(11)における、 $N_{Fe_2O}$ の増加による $\gamma_{P_2O_5}$ の増加は、 $N_{Fe_2O}$ の増加によるCaOの飽和溶解度の低下(Fig. 1参照)から説明される。一方、水渡らの式(11'')を(CaF<sub>2</sub>)濃度の高いCaO飽和スラグに拡張できるとすれば、CaF<sub>2</sub>の $\gamma_{P_2O_5}$ に与える効果はほぼCaOと等価である。ところで、本研究で用いたCaO飽

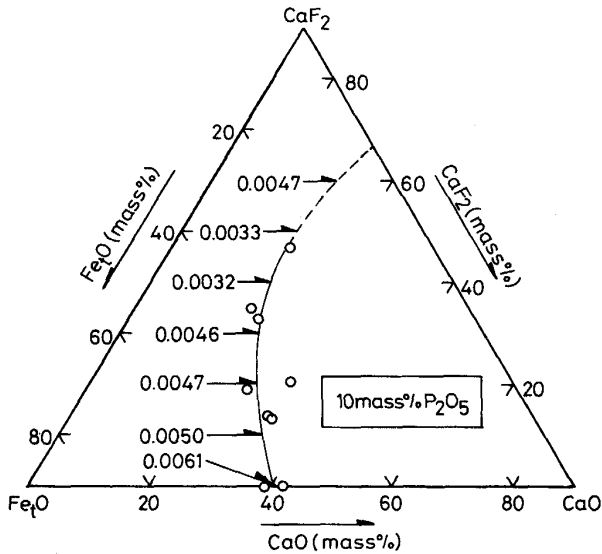


Fig. 13. Calculated phosphorus content in molten iron equilibrated with  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}_{\text{sat}}-10 \text{ mass\% } \text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$  slags at  $1600^\circ\text{C}$ .

和スラグ系では Fig. 13 に示すように、 $\text{CaF}_2$  の添加は融体中の  $\text{CaO}$  飽和溶解度を減少させることから、式(11')に従って、( $\text{CaF}_2$ ) の高濃度までの拡張を試みた。水渡らによる  $N_{\text{CaF}_2}$  の係数  $21 \pm 9$  に対して 19 を与えると式(11')は( $\text{CaF}_2$ ) を 50 mass% まで含む  $\text{CaO}$  飽和スラグ系にも拡張できることが分かった。この結果は、( $\text{CaF}_2$ ) は ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) に対し塩基性成分として作用することを示唆しており、常温では安定な化合物、フルオロアパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) の存在<sup>24)</sup>が知られることから、融体中においても ( $\text{CaF}_2$ ) の添加が  $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  の低下に寄与するとした Kor<sup>6)</sup> の考え方を支持している。

Fig. 13 には ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) を 10 mass% 含む時の  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{CaF}_2$  系融体中の  $1600^\circ\text{C}$  での  $\text{CaO}$  飽和溶解度を示す。Fig. 7 の溶鉄中の酸素濃度と式(8), (9), (11)を組み合わせて、10 mass% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) を含む  $\text{CaO}$  飽和スラグと平衡する溶鉄中のりん濃度を計算し Fig. 13 に示す。10 mass% ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) を含む  $\text{CaO}$  飽和スラグでは ( $\text{CaF}_2$ ) 濃度が約 40~50 mass% に脱りんにも最も有効なスラグ組成が存在することが分かる。

### 3.3 $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}_{\text{sat}}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$ 系スラグ中での $\text{CaF}_2$ の光学的塩基度

理論的光学塩基度 ( $\Lambda$ ) は Lewis の酸塩基の概念や  $\text{O}^{2-}$  の活量の概念に極めて類似しており、スラグの熱力学的研究に有効に適用できると言われる<sup>25)26)</sup>。しかし、 $\Lambda$  の値は酸化物についてのみ定義されており、ふっ化物を含むスラグでは、その取扱いが問題となる。盛<sup>27)</sup>はスラグの脱りん能力の検討において、2個の  $\text{F}^-$  イオンが1個の  $\text{O}^{2-}$  イオンと等価 ( $\Lambda_{\text{CaF}_2} = 1.0$ ) であ

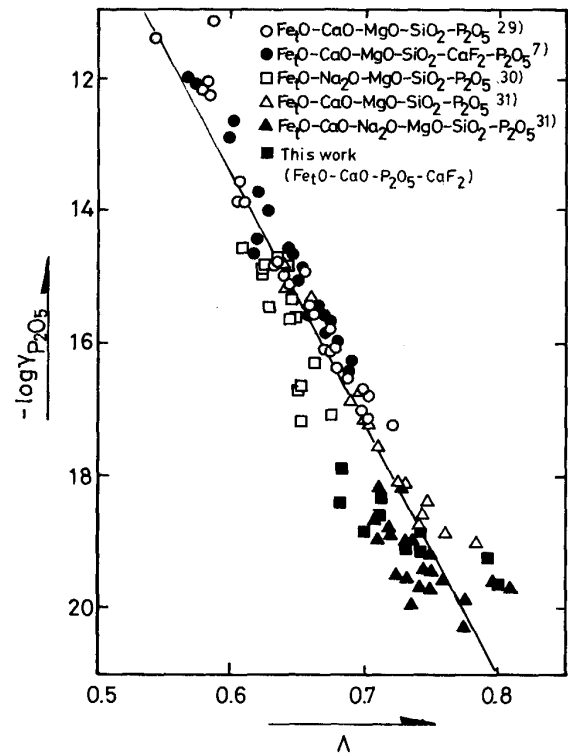


Fig. 14. Relation between  $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  and optical basicity,  $\Lambda$ .

ると仮定して  $\Lambda$  を求めた。中村ら<sup>28)</sup>は光学的塩基度の測定に基づいて平均電子密度と  $\Lambda$  との関係を通し、 $\Lambda_{\text{CaF}_2} = 0.67$  を与えている。そこで本系で得られた  $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  の値を用いて、さまざまな  $\Lambda_{\text{CaF}_2}$  の値を与えて、その整合性を調べた。その結果、 $\text{CaF}_2$  を含まない、もしくはその含有量の低いスラグについての  $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  の報告値<sup>7)29)~31)</sup>と ( $\text{CaF}_2$ ) の高い本結果を通じての最も良い整合性は、Fig. 14 に示すように、盛により与えられた<sup>27)</sup>  $\Lambda_{\text{CaF}_2} = 1.0$  とした場合に得られ、( $\text{CaF}_2$ ) は高濃度域においても光学的塩基度からも ( $\text{CaO}$ ) と等価として取り扱えるものと考えられる。

### 3.4 溶鉄と平衡するスラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比

溶鉄と平衡する  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}_{\text{sat}}-\text{P}_2\text{O}_5$  系スラグで  $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$  を変えた場合の ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) 比の変化を Fig. 15 に示す。長林ら<sup>13)</sup>結果と同様に  $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$  が増加すると ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) 比は緩やかに減少しており、 $\text{CaO}$  飽和のような強塩基スラグでは  $\text{Fe}_t\text{O}$  は酸として作用するとして彼らの指摘を裏付けている。( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 濃度を 10 mass% で一定とし ( $\text{CaF}_2$ ) 濃度を変えた場合の ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) 比の変化を Fig. 16 に示す。( $\text{CaF}_2$ ) の低濃度域では明確ではないが、高濃度域ではその比が顕著に増加する。これは既述のように、スラグへの ( $\text{CaF}_2$ ) の添加が  $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  を下げることや ( $\text{CaF}_2$ ) の光学的塩基度がほぼ ( $\text{CaO}$ ) と

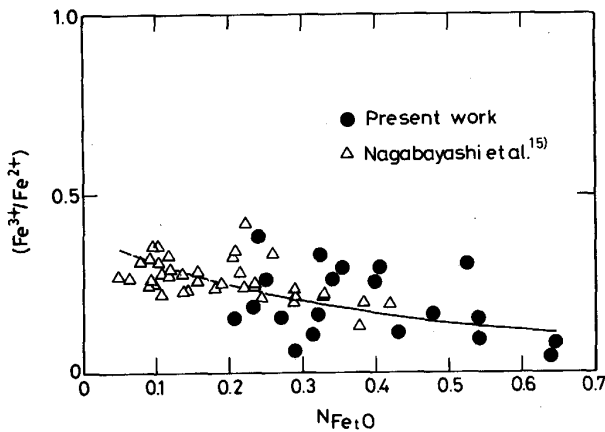


Fig. 15. Relation between  $\log (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  and  $N_{\text{Fe}_t\text{O}}$  in  $\text{CaO}$ -saturated  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  slags at  $1600^\circ\text{C}$ .

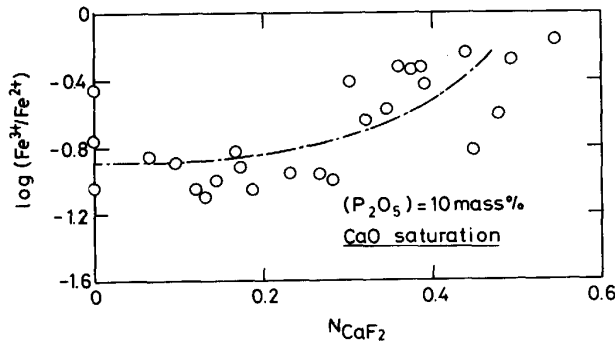


Fig. 16. Relation between  $\log (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  and  $N_{\text{CaF}_2}$  in  $\text{CaO}$ -saturated  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$  slags at  $1600^\circ\text{C}$

等価であることも対応しており、 $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  比の変化からも  $\text{CaO}$  飽和スラグへの  $(\text{CaF}_2)$  の添加は融体の塩基度を高める効果があることを示唆している。

#### 4. 結 言

焼成石灰るつぼを用いて溶鉄と  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}_{\text{sat}}-\text{P}_2\text{O}_5$  系スラグとの平衡実験を  $1600^\circ\text{C}$  で行った。結果を以下に示す。

(1)  $(\text{P}_2\text{O}_5)$  濃度が増加するにつれて  $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$  は増加し、 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  は低下する。

(2)  $(\text{P}_2\text{O}_5)$  濃度が増加すると  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  比はわずかに増加する。

さらに、 $10 \text{ mass\% P}_2\text{O}_5$  を含む  $\text{CaO}$  飽和の  $\text{Fe}_t\text{O}-\text{CaO}_{\text{sat}}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$  4 元系スラグと溶鉄との  $1600^\circ\text{C}$  での平衡実験から次の結果を得た。

(4)  $(\text{CaF}_2)$  濃度が増加すると、 $\gamma_{\text{Fe}_t\text{O}}$  は増加し、 $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  は低下する。

(5)  $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  のスラグ組成によると変化は次式で表され

る。

$$\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = 2.52 N_{\text{Fe}_t\text{O}} - 1.32 N_{\text{CaF}_2} - 19.4$$

したがって、 $\text{CaO}$  飽和スラグ中に  $(\text{CaF}_2)$  を添加することは  $(\text{Fe}_t\text{O})$  濃度の低下と  $(\text{CaF}_2)$  濃度の増加の両面から  $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$  の低下に寄与し、スラグの脱りん能力を高められている。

(6)  $(\text{CaF}_2)$  の増加はスラグ中の  $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  比の増加に伴われており、この点からも  $(\text{CaF}_2)$  のは塩基として作用は示唆される。

#### 文 献

- 1) T. B. WINKLER and J. CHIPMAN: Trans. AIME, **167** (1946), p. 111
- 2) E. T. TURKDOGAN and J. PEASON: JISI, **173** (1953), p. 217
- 3) E. T. TURKDOGAN and J. PEASON: JISI, **176** (1954), p. 59
- 4) P. HERASYMENKO and G. E. SPEIGHT: JISI, **166** (1950), p. 169
- 5) J. H. YOUNG, Jr. and T. P. FLORIDIS: Trans. AIME, **239** (1967), p. 1863
- 6) G. J. W. KOR: Metall. Trans. B, **8** (1977), p. 107
- 7) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 1541
- 8) 伊藤久久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1747
- 9) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693
- 10) Y. SHIROTA, K. KATOHI, K. KLEIN, H. J. ENGELL and D. JANKE: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **25** (1985), p. 1132
- 11) J. C. WRAMPPELMERYER, S. DIMITROV and D. JANKE: Steel Res., **61** (1990), p. 1
- 12) 原 茂太, 床並徹二, 荻野和己: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 551
- 13) 日本工業規格 (JIS) G1214 (1963)
- 14) 鉄鋼化学分析全書第 8 巻 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (1963), p. 294 [日刊工業新聞社]
- 15) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1577
- 16) 原 茂太, 石田哲夫, 荻野和己: 鉄鋼基礎共同研究会融体精錬反応部会最終報告書 (1984)
- 17) 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) (1984)
- 18) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **154** (1943), p. 228
- 19) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **23** (1959), p. 667
- 20) 長林 烈, 日野光元, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1585
- 21) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, **49** (1963), p. 753
- 22) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野信司: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 269
- 23) G. TROMEL, W. FIX and H. W. FRITZE: Arch. Eisenhüttenwes., **32** (1961), p. 353
- 24) B. D. WAGMAN, W. H. EVANS, V. B. PARKER, R. H. SCHUMM, I. HALOW, S. M. BAILEY, K. L. CHURNE and R. L. NUTTALL: The NBS Table of Chemical Thermodynamic Properties, J. Phys. Chem. Ref. Data, **11** (1982), Supplement No. 2
- 25) 横川敏雄夫: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 26
- 26) 徳田昌則: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1699
- 27) 盛 利貞: 日本金属学会会報, **23** (1984), p. 354
- 28) 中村 崇, 植田安昭, J. M. TOGURI: 日本金属学会誌, **50** (1986), p. 456
- 29) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2645
- 30) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1591
- 31) 碓井 務, 山田健三, 麦田幹雄, 宮下秀雄, 半明正之, 田口喜代美: 鉄と鋼, **67** (1981), S 943