

# CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O系およびCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O系固液共存不均一スラグの熱力学

長谷川 将克\*・岩瀬 正則\*

Thermochemistry of Heterogeneous CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O and CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O Slags

Masakatsu HASEGAWA and Masanori IWASE

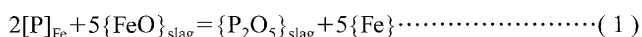
**Synopsis :** In steelmaking processes, because of environmental requirements and health considerations, there is a strong incentive to reduce slag volume. The key to meet this requirement is the better understanding of phosphorus removal, which relies on the knowledge of the thermodynamic properties of slags and fluxes used for dephosphorization. In this study, the liquidus compositions of the four-phase assemblages in the quaternary systems of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O and CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O were determined by employing electron probe microanalysis. Measurements were also made on the Fe<sub>x</sub>O activities by employing an electrochemical technique involving stabilized zirconia electrolyte.

**Key words:** heterogeneous slag; phosphorus removal; slag volume; fluorspar.

## 1. 緒言

近年、日本国内における製鋼スラグの生成原単位は約120 kg/t-steelである。このうち、脱炭に使用した転炉スラグは、CaO消費量の低減や鉄歩留まりの向上を目的に、高炉・焼結原料や溶銑予備処理用フラックスとして再利用されている。一方、脱リンスラグはリンを含有しCaO濃度が高いため、その再利用が大幅に制限されている。また、スラグ粘度の低下を目的にCaF<sub>2</sub>が添加される場合もあるが、フッ素は2001年に環境基準値(0.8 mg/L)が制定され、スラグからの溶出量が厳しく制限されている。したがって製鋼プロセスでは、脱リンスラグ発生量の低減とCaF<sub>2</sub>使用量の削減が求められており、これにはCaF<sub>2</sub>を含有しないスラグによる高効率な脱リンプロセスを実現することが不可欠である。

溶鉄からの脱リン反応は基本的に酸化反応であり、式(1)で表わせる。



$$\log K(I) = \log \left\{ \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{h_{\text{P}}^2 a_{\text{FeO}}^5} \right\} = -17.7 + 8490/(T/\text{K}) \dots \dots \dots (2)$$

ここで、[P]<sub>Fe</sub>は溶鉄中のリン、{FeO}<sub>slag</sub>と{P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>}<sub>slag</sub>はスラグ中のFeOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、{Fe}は液体鉄を表す。以下、Kubaschewski-Alcock notation<sup>2)</sup>を用いる。脱リン反応(1)を効率よく進行させる条件は、高塩基度(低P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量)、高酸素ポテンシャル(高FeO活量)、低温である。

Fig. 1(a)は、均一液体スラグを用いて脱リンを行った場

合のFeO活量とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量の変化を模式的に表した図である。脱リン反応が進行するとともに、スラグ中のFeO濃度の低下によりFeO活量は低下し、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度の上昇によりP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量は上昇する。したがって、溶鉄中のリン濃度をさらに低下させるためには、FeOを添加してFeO活量を上昇させる、あるいはCaOを添加してP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量を低下させることが必要となる。このような添加はスラグ発生量の増加

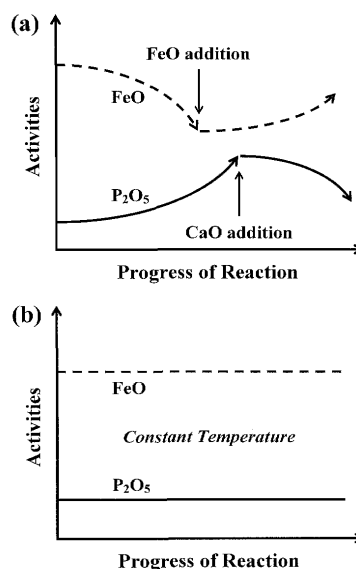


Fig. 1. A schematic illustration showing the variations of the activities of FeO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> within slag phase during the removal of phosphorous from molten iron. (a) With homogeneous liquid slags; (b) with heterogeneous slags of unit freedom degree.

Table 1. Abbreviations of compounds.

Abbreviation	Compound
$C_4P$	$\langle 4CaO \cdot P_2O_5 \rangle = \langle Ca_4P_2O_9 \rangle$ , Tetra-calcium phosphate
$C_3P$	$\langle 3CaO \cdot P_2O_5 \rangle = \langle Ca_3P_2O_8 \rangle$ , Tri-calcium phosphate
$C_3S$	$\langle 3CaO \cdot SiO_2 \rangle = \langle Ca_3SiO_5 \rangle$ , Tri-calcium silicate
$C_2S$	$\langle 2CaO \cdot SiO_2 \rangle = \langle Ca_2SiO_4 \rangle$ , Di-calcium silicate
$C_5PS$	$\langle 5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2 \rangle = \langle Ca_5P_2SiO_{12} \rangle$
$C_7PS_2$	$\langle 7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2 \rangle = \langle Ca_7P_2Si_2O_{16} \rangle$
$\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$	solid solutions between $\langle Ca_2SiO_4 \rangle$ and $\langle Ca_3P_2O_8 \rangle$
$Apt$	$\langle 9CaO \cdot 3P_2O_5 \cdot CaF_2 \rangle = \langle Ca_{10}P_6O_{24}F_2 \rangle$ , Apatite

に直結する。

これに対し、スラグの共存相を調整して熱力学的自由度が1となるようにした固液共存スラグを用いて脱リンを行った場合には、Fig. 1(b)に模式的に示すように、FeO活量、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量とともに、脱リン反応が進行してFeOバルク濃度が低下、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>バルク濃度が上昇しても、一定値に保たれる。つまり、初期スラグが持つ高い脱リン能は脱リン反応が進行しても低下しないのでCaOやFeOの添加は不要となり、スラグ発生量の低減につながると考えられる。

凝縮相についてのGibbsの相律に依れば、熱力学的自由度が1となるのは、3成分系では3相共存、4成分系では4相共存である。

以上の考察に基づき、本研究ではまずCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系およびCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存領域における相平衡を検討し、その4相共存域におけるFe<sub>x</sub>O活量を測定したので報告する。なお、本論文では複合酸化物をTable 1に示すように略号で表記する。

## 2. 実験方法

### 2.1 相平衡の決定

CaCO<sub>3</sub>、C<sub>3</sub>P、SiO<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>はナカライテスク(株)製の試薬を用いた。CaCO<sub>3</sub>を1173Kで加熱分解し、CaOを得た。また、C<sub>4</sub>P、C<sub>5</sub>PS、C<sub>2</sub>S、C<sub>3</sub>S、 $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$ 、Aptは、それぞれ所定量のCaO、C<sub>3</sub>P、SiO<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>を秤量、混合し、ペレット状に圧縮成型後1623Kに48時間保持して合成した。

CaO頂点近傍のCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> 3元系<sup>3,4)</sup>およびCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> 3元系<sup>5-8)</sup>の1573Kにおける等温断面図をそれぞれFig. 2、Fig. 3に示す。CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>系ではFig. 2中のpoint 1~4、CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>系ではFig. 3中のpoint 5、6にバルク組成がなるよう、上記の試薬および合成した複合酸化物を混合した。この混合物に、少量の酸化鉄と金属鉄を加えて試料とした。試料はPt箔に包み、清浄アルゴンガス気流中で1473Kまたは1573Kに12~48時間保持した。試料を液体窒素で急冷し、粉末X線回折によって固相を同定し、液相組成はEPMAによって決定した。

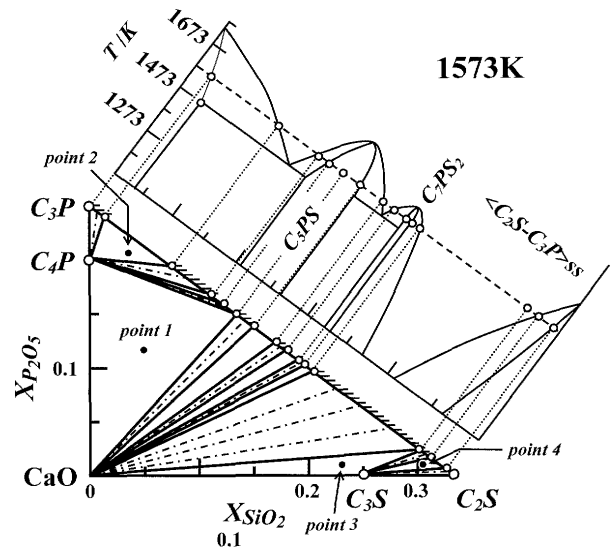


Fig. 2. Iso-thermal section of phase diagram of the pseudo ternary system  $Ca_3P_2O_8$ -CaO- $Ca_2SiO_4$  at 1573K, including phase diagram of the pseudo binary system  $Ca_3P_2O_8$ - $Ca_2SiO_4$ .

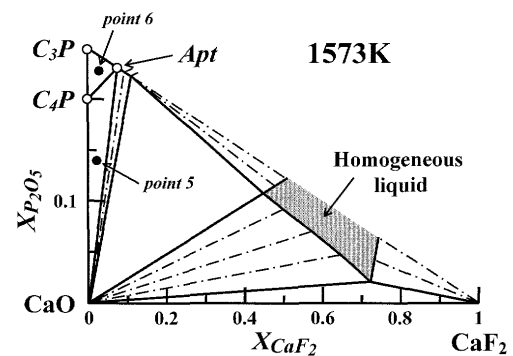


Fig. 3. Iso-thermal section of the ternary system CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> at 1573K.

### 2.2 Fe<sub>x</sub>O活量の測定

実験装置と方法の詳細は既に報告したが<sup>9)</sup>、概略は以下のようなものである。純鉄をつぼ中に3~6gの酸化物試料(ただしFeOを除く)と35gの純Agを装入した。酸化物試料の初期組成は、CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>系についてはFig. 2中のpoint 1~4、CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>系についてはFig. 3中のpoint 5、6に示すようである。

純鉄をつぼをSiC抵抗炉内、清浄アルゴンガス雰囲気中で実験温度まで加熱した。昇温中、アルゴンガスにわずかに残存する酸素によって鉄をつぼが酸化され、ごく少量のCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の液相あるいはCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の液相が生成し、3つの固相とこの液相の4相共存となる。アルゴンガスはシリカゲル、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を通して脱水し、823Kに保持したMgチップによって酸素を除去した。

酸素センサーは一端閉じジルコニア管とMo+MoO<sub>2</sub>基準極から構成されている。Mo:MoO<sub>2</sub>の混合比は4:1(重量比)であり、直径3mmのMo棒を基準極のリードとした。

スラグ側電極のリードには、液体Agと純鉄をつばに溶接したFe棒を用いた。

起電力測定には、内部インピーダンス2MΩのチャートレコーダー（精度±0.1mV）および入力抵抗100MΩのデジタルボルトメーター（精度±0.01mV）を用いた。测温にはPt-PtRh13熱電対を用い、PID温調器により±1Kに制御した。

起電力Eは次式で与えられる<sup>10)</sup>。

$$E = (RT/F) \ln[(P_{O_2}(\text{ref.})^{1/4} + P_e^{1/4}) / (P_{O_2}^{1/4} + P_e^{1/4})] + E_t \dots \dots \dots (3)$$

ここでR；ガス定数，T；温度，F；Faraday定数， $E_t$ ；Mo(+)とFe(-)間の熱起電力<sup>11)</sup>である。また， $P_e$ はMgO安定化ZrO<sub>2</sub>の電子伝導パラメーターであり，次の文献値を用いた。

$$\log(P_e/\text{atm}) = 20.40 - 6.45 \times 10^4 / (T/K)^{12} \dots \dots \dots (4)$$

基準極Mo+MoO<sub>2</sub>の平衡酸素分圧 $P_{O_2}(\text{ref.})$ は著者らの既報値を用いた。

$$\log(P_{O_2}(\text{ref.})/\text{atm}) = 8.84 - 3.01 \times 10^4 / (T/K)^{13} \dots \dots \dots (5)$$

純粋固体(Fe)と共存する非化学量論組成の純粋液体{Fe<sub>x</sub>O}を標準状態としたFe<sub>x</sub>Oの活量は次式で算出できる。

$$a_{\text{Fe}_x\text{O}} = (P_{O_2}/P_{O_2}^\circ)^{1/2} \dots \dots \dots (6)$$

$P_{O_2}^\circ$ は純粋固体(Fe)と純粋液体{Fe<sub>x</sub>O}との平衡酸素分圧であり，次式で与えられる。

$$\log(P_{O_2}^\circ/\text{atm}) = 4.39 - 2.35 \times 10^4 / (T/K)^9 \dots \dots \dots (7)$$

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 4元系の相平衡と液相組成

##### 3・1・1 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存

Fig. 4, Fig. 5に1473Kおよび1573Kにおける4相共存平衡を模式的に示した。各温度における相境界組成の正確な値についてはMatsu-sue *et al.*<sup>4)</sup>を参照されたい。なおこの図では、煩雑さを避けるため、C<sub>2</sub>SおよびC<sub>3</sub>P頂点近傍の固溶体は無視してある。Fig. 4のL(1), L(2), L(3+4)は四面体CaO-C<sub>3</sub>P-C<sub>2</sub>S-Fe<sub>x</sub>O内部に位置し，それぞれ次の液相を表す。

L(1): CaO+C<sub>4</sub>P+C<sub>5</sub>PSと共存するCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の液相

L(2): C<sub>4</sub>P+C<sub>3</sub>P+C<sub>5</sub>PSと共存するCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の液相

L(3+4): CaO+C<sub>2</sub>S+<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P><sub>ss</sub>と共存するCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の液相

1523K以上の温度ではC<sub>2</sub>SはCaOと反応してC<sub>3</sub>Sを生成するので，これに対応し，1573KにおいてはFig. 5に示す

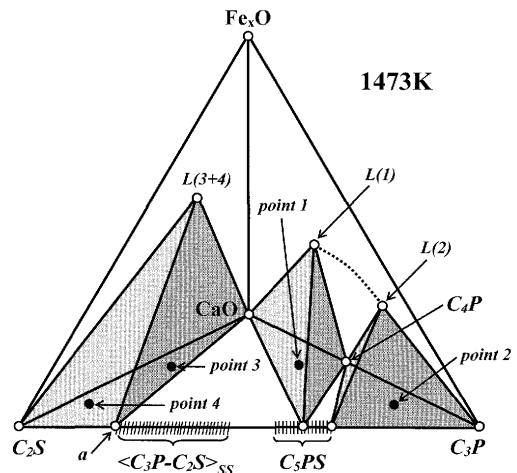


Fig. 4. Schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron showing the phase relations in the pseudo quaternary system Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-CaO-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>x</sub>O at 1473K.

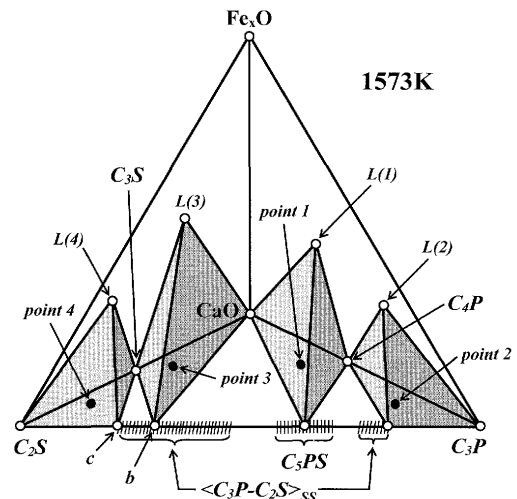


Fig. 5. Schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron showing the phase relations in the pseudo quaternary system Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-CaO-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>x</sub>O at 1573K.

ようにL(3)とL(4)は，それぞれCaO+C<sub>3</sub>S+<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P><sub>ss</sub>あるいはC<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S+<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P><sub>ss</sub>と共存する液相を表す。温度が1473Kから1573Kへ変化すると，1523Kにおいて四面体CaO-C<sub>2</sub>S-a-L(3+4)は四面体CaO-C<sub>3</sub>S-b-L(3)と四面体C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S-c-L(4)に分離することを意味している。

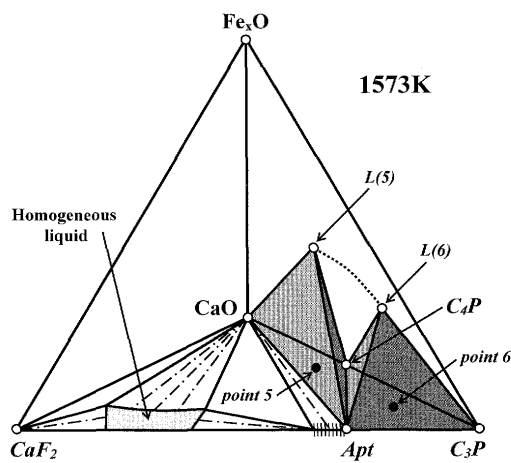
EPMAによって決定した1473KでのL(1), L(2)の組成および1573KでのL(3), L(4)の組成をTable 2に示す。本研究で対象とした4相共存の液相はCaOとFe<sub>x</sub>Oが主成分であり，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，SiO<sub>2</sub>がほとんど含まれていないことが分かった。これは，スラグに取り込まれたリンは，液相ではなく，主に<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P><sub>ss</sub>に存在することを示唆している。

##### 3・1・2 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存

Fig. 6に1573Kにおける4相共存平衡を模式的に示した。各温度における相境界組成の正確な値についてはFushitani *et al.*<sup>14)</sup>を参照されたい。L(5), L(6)は四面体CaO-C<sub>3</sub>P-

Table 2. Compositions of quaternary liquids within the four-phase assemblages.

Point	T/K	X <sub>CaO</sub>	X <sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></sub>	X <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	X <sub>CaF<sub>2</sub></sub>	X <sub>Fe<sub>x</sub>O</sub>	Solid phases coexisting with quaternary liquid
CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>x</sub> O system							
L(1)	1473	0.359	0.001	0.001	-	0.639	CaO + C <sub>4</sub> P + C <sub>3</sub> PS
L(2)	1473	0.335	0.001	0.001	-	0.663	C <sub>4</sub> P + C <sub>3</sub> P + C <sub>3</sub> PS
L(3)	1573	0.499	0.005	0.022	-	0.474	CaO + C <sub>3</sub> S + <C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P> <sub>ss</sub>
L(4)	1573	0.448	0.013	0.063	-	0.476	C <sub>3</sub> S + C <sub>2</sub> S + <C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P> <sub>ss</sub>
CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaF <sub>2</sub> -Fe <sub>x</sub> O system							
L(5)	1573	0.386	0.002	-	0.001	0.612	CaO + C <sub>4</sub> P + Apt
L(6)	1573	0.362	0.001	-	0.001	0.637	C <sub>4</sub> P + C <sub>3</sub> P + Apt

Fig. 6. Schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron showing the phase relations in the pseudo quaternary system Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-CaO-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O at 1573K.

CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O内部に位置し、それぞれ次の液相点を表す。

L(5): CaO+C<sub>4</sub>P+Aptと共存するCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の液相

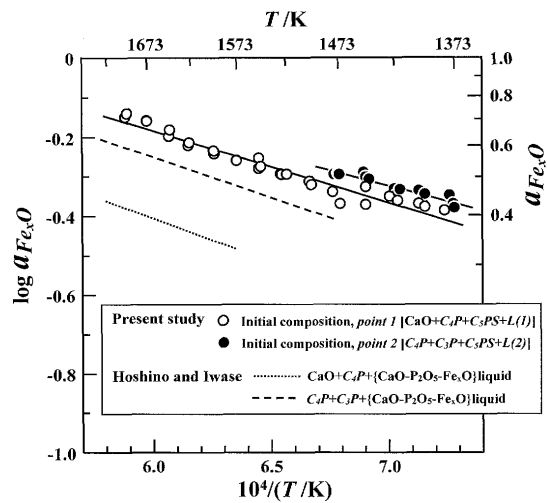
L(6): C<sub>4</sub>P+C<sub>3</sub>P+Aptと共存するCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の液相

1573Kで求めたL(5), L(6)の組成をTable 2に示す。液相の主成分はCaOとFe<sub>x</sub>Oであり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度とSiO<sub>2</sub>濃度は無視できる程度であることが分かった。

### 3・2 Fe<sub>x</sub>O活量の測定

#### 3・2・1 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存

初期バルク組成point 1, 2におけるFe<sub>x</sub>O活量の測定値と温度Tとの関係をFig. 7に示す。log a<sub>Fe<sub>x</sub>O</sub>と1/Tの間には良好な直線関係が得られた。また、point 3, 4における結果をFig. 8に示す。point 3, 4では1523Kで屈曲が観察され、1523K以下ではpoint 3と4で測定したFe<sub>x</sub>O活量と1/Tの関係は一本の直線で表された。これは1523KでC<sub>3</sub>SがCaOとC<sub>2</sub>Sに分解し、[CaO+C<sub>3</sub>S+(C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P)<sub>ss</sub>+L(3)] 4相共存と[C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S+(C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P)<sub>ss</sub>+L(4)] 4相共存は1523K以下で[CaO+C<sub>2</sub>S+(C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P)<sub>ss</sub>+L(3+4)] 4相共存に統合されるこ

Fig. 7. Relation between the Fe<sub>x</sub>O activity and temperature with initial compositions of points 1 and 2.Table 3. Relation between the Fe<sub>x</sub>O activity and temperature within the four-phase assemblages.

Four-phase assemblage	Temperature range	log a <sub>Fe<sub>x</sub>O</sub> = A + B/(T/K)	
		A	B
CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>x</sub> O system			
CaO + C <sub>4</sub> P + C <sub>3</sub> PS + L(1)	1376K - 1699K	0.90 ± 0.05	-1,810 ± 80
C <sub>4</sub> P + C <sub>3</sub> P + C <sub>3</sub> PS + L(2)	1373K - 1473K	0.76 ± 0.11	-1,550 ± 150
CaO + C <sub>3</sub> S + <C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P> <sub>ss</sub> + L(3)	1523K - 1624K	-1.57 ± 0.32	1,960 ± 500
C <sub>3</sub> S + C <sub>2</sub> S + <C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P> <sub>ss</sub> + L(4)	1523K - 1624K	-0.77 ± 0.17	720 ± 300
CaO + C <sub>2</sub> S + <C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P> <sub>ss</sub> + L(3+4)	1447K - 1523K	1.36 ± 0.20	-2,520 ± 300
CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaF <sub>2</sub> -Fe <sub>x</sub> O system			
CaO + C <sub>4</sub> P + Apt + L(5)	1523K - 1673K	1.20 ± 0.27	-2,270 ± 430
C <sub>4</sub> P + C <sub>3</sub> P + Apt + L(6)	1523K - 1673K	1.09 ± 0.10	-2,050 ± 160

と矛盾しない。最小二乗法による回帰直線をTable 3にまとめた。

CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存と、CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-

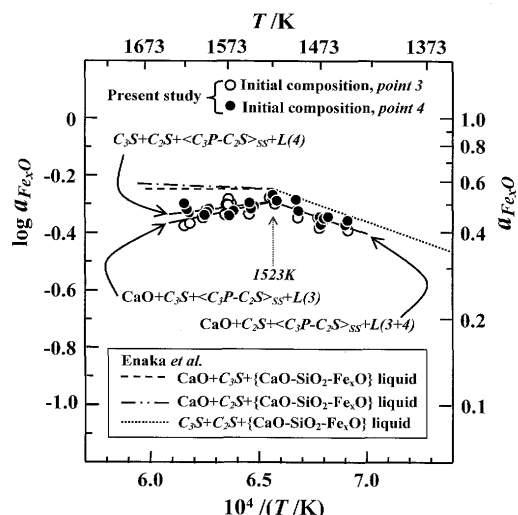


Fig. 8. Relation between the  $Fe_xO$  activity and temperature with initial compositions of points 3 and 4.

$Fe_xO$  3元系および  $CaO-SiO_2-Fe_xO$  元系の3相共存における  $Fe_xO$  活量の比較を考える。[ $CaO + C_4P + C_3PS + L(1)$ ] 4相共存と対照となるのは  $CaO-P_2O_5-Fe_xO$  3元系の [ $CaO + C_4P + \{CaO-P_2O_5-Fe_xO\} liquid$ ] 3相共存であり、[ $C_4P + C_3P + C_5PS + L(2)$ ] 4相共存と対照となるのは [ $C_4P + C_3P + \{CaO-P_2O_5-Fe_xO\} liquid$ ] 3相共存である。各3相共存での  $Fe_xO$  活量の文献値<sup>15)</sup>も Fig. 7に示した。 $CaO-P_2O_5-SiO_2-Fe_xO$  4元系の4相共存における  $Fe_xO$  活量は、対照となる  $CaO-P_2O_5-Fe_xO$  3元系の3相共存より高い値となった。一方、 $CaO-SiO_2-Fe_xO$  3元系の3相共存における  $Fe_xO$  活量の文献値<sup>16)</sup>を Fig. 8に示した。[ $CaO + C_3S + \langle C_2S - C_3P \rangle_{ss} + L(3)$ ]、[ $C_3S + C_2S + \langle C_2S - C_3P \rangle_{ss} + L(4)$ ]、[ $CaO + C_2S + \langle C_2S - C_3P \rangle_{ss} + L(3+4)$ ]の各4相共存での  $Fe_xO$  活量は、対照なる  $CaO-SiO_2-Fe_xO$  3元系の3相共存より低い値となった。

本研究で対象とした  $CaO-P_2O_5-SiO_2-Fe_xO$  4元系の4相共存における  $Fe_xO$  活量の文献値は報告されておらず、本測定値との直接の比較は不可能である。そこで、 $Fe_xO$  活量の測定値と  $C_4P$  および  $C_3P$  の標準生成自由エネルギー変化との熱力学的整合性について検討した。

まず  $L(1)$  と  $L(2)$  における  $P_2O_5$  活量の比を文献から計算する。 $CaO + C_4P$  と共存する  $L(1)$  での  $P_2O_5$  活量  $a_{P_2O_5}\{L(1)\}$  は次の平衡反応式から求められる。

$$4(CaO) + \{P_2O_5\}_{slag} = \langle Ca_4P_2O_9 \rangle \dots\dots\dots (8)$$

$$\Delta G^\circ(8) / J \cdot mol^{-1} = RT \ln a_{P_2O_5}\{L(1)\} \dots\dots\dots (9)$$

また、 $C_4P + C_3P$  と共存する  $L(2)$  での  $P_2O_5$  活量  $a_{P_2O_5}\{L(2)\}$  は次の平衡反応式から求められる。

$$3\langle Ca_4P_2O_9 \rangle + \{P_2O_5\}_{slag} = 4\langle Ca_3P_2O_8 \rangle \dots\dots\dots (10)$$

$$\Delta G^\circ(10) / J \cdot mol^{-1} = RT \ln a_{P_2O_5}\{L(2)\} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 $\Delta G^\circ(8)$  と  $\Delta G^\circ(10)$  の値は、次の文献値から算出で

きる。

$$4(CaO) + (P_2) + (5/2)(O_2) = \langle Ca_4P_2O_9 \rangle \dots\dots\dots (12)$$

$$\Delta G^\circ(12) / J \cdot mol^{-1} = -2,316,000 + 521(T/K) \pm 17,700^{17)} \dots\dots\dots (13)$$

$$3\langle Ca_4P_2O_9 \rangle + (P_2) + (5/2)(O_2) = 4\langle Ca_3P_2O_8 \rangle \dots\dots\dots (14)$$

$$\Delta G^\circ(14) / J \cdot mol^{-1} = -2,295,000 + 536(T/K) \pm 35,100^{18)} \dots\dots\dots (15)$$

$$(P_2) + (5/2)(O_2) = \{P_2O_5\} \dots\dots\dots (16)$$

$$\Delta G^\circ(16) / J \cdot mol^{-1} = -1,535,000 + 506(T/K)^{1)} \dots\dots\dots (17)$$

式(13)、(15)に式(17)を代入すれば、次式を得る。

$$4(CaO) + \{P_2O_5\} = \langle Ca_4P_2O_9 \rangle \dots\dots\dots (18)$$

$$\Delta G^\circ(18) / J \cdot mol^{-1} = -781,000 + 15(T/K) \pm 17,700 = RT \ln a_{P_2O_5}\{L(1)\} \dots\dots\dots (19)$$

$$3\langle Ca_4P_2O_9 \rangle + \{P_2O_5\} = 4\langle Ca_3P_2O_8 \rangle \dots\dots\dots (20)$$

$$\Delta G^\circ(20) / J \cdot mol^{-1} = -760,000 + 30(T/K) \pm 35,100 = RT \ln a_{P_2O_5}\{L(2)\} \dots\dots\dots (21)$$

式(19)、(21)より、

$$\log[a_{P_2O_5}\{L(1)\} / a_{P_2O_5}\{L(2)\}] = -0.783 - 1,100 / (T/K) \dots\dots\dots (22)$$

を得る。式(22)より 1473K では、

$$\log[a_{P_2O_5}\{L(1)\} / a_{P_2O_5}\{L(2)\}] = -1.53 \pm 1.87 \text{ at } 1473K \dots\dots\dots (23)$$

ここで、式(23)中の誤差範囲  $\pm 1.87$  は、式(19)、(21)で与えられる文献値の精度に起因している。

一方、液相中の  $P_2O_5$  活量の比  $a_{P_2O_5}\{L(1)\} / a_{P_2O_5}\{L(2)\}$  は、EPMA で決定した液相組成と  $Fe_xO$  活量の測定値を用いて、Gibbs-Duhem式から算出が可能である。Fig. 4中の線分  $L(1)-L(2)$  を考える。組成が線分  $L(1)-L(2)$  上の液相は  $C_4P + C_3PS$  と共存するため、次式が成り立つ。

$$4\{CaO\}_{slag} + \{P_2O_5\}_{slag} = \langle Ca_4P_2O_9 \rangle \dots\dots\dots (24)$$

$$5\{CaO\}_{slag} + \{P_2O_5\}_{slag} + \{SiO_2\}_{slag} = \langle Ca_5P_2SiO_{12} \rangle \dots\dots\dots (25)$$

式(24)、(25)の両辺を微分すれば、

$$4 d(\log a_{CaO}) + d(\log a_{P_2O_5}) = 0 \dots\dots\dots (26)$$

$$5 d(\log a_{CaO}) + d(\log a_{P_2O_5}) + d(\log a_{SiO_2}) = 0 \dots\dots\dots (27)$$

$CaO-P_2O_5-SiO_2-Fe_xO$  4元系について、Gibbs-Duhem式は式(28)で与えられる。

$$X_{CaO} d(\log a_{CaO}) + X_{P_2O_5} d(\log a_{P_2O_5}) + X_{SiO_2} d(\log a_{SiO_2}) + X_{Fe_xO} d(\log a_{Fe_xO}) = 0 \dots\dots\dots (28)$$

式(28)に式(26)、(27)を代入すれば、次式を得る。

$$d(\log a_{P_2O_5}) = \{4X_{Fe_2O_3}/(X_{CaO} - 4X_{P_2O_5} - X_{SiO_2})\} d(\log a_{Fe_2O_3}) \quad (29)$$

式(29)の両辺を $L(1)$ - $L(2)$ 間で積分すれば,

$$\log(a_{P_2O_5}\{L(1)\}/a_{P_2O_5}\{L(2)\}) = \{4X_{Fe_2O_3}/(X_{CaO} - 4X_{P_2O_5} - X_{SiO_2})\} \log [a_{Fe_2O_3}\{L(1)\}/a_{Fe_2O_3}\{L(2)\}] \quad (30)$$

ここで, Table 2に示した $L(1)$ ,  $L(2)$ の組成およびTable 3で与えられる $a_{Fe_2O_3}\{L(1)\}$ と $a_{Fe_2O_3}\{L(2)\}$ の値を用いれば,

$$\log[a_{P_2O_5}\{L(1)\}/a_{P_2O_5}\{L(2)\}] = -0.28 \quad \text{at } 1473\text{K} \quad (31)$$

式(23)と式(31)を比較すれば, 文献値の精度の範囲内で, 本実験値と文献値は一致していると言える。したがって, 本実験で得られた $Fe_xO$ 活量と液相組成は,  $C_4P$ および $C_3P$ の標準生成自由エネルギー変化と熱力学的に整合していると言える。

### 3.2.2 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存

Point 5, 6における $Fe_xO$ 活量の測定値と温度 $T$ との関係をFig. 9に示す。 $\log a_{Fe_2O_3}$ と $1/T$ の間には良好な直線関係が得られた。回帰直線をTable 3にまとめた。

CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存とCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3元系の3相共存における $Fe_xO$ 活量を比較する。[CaO+ $C_4P$ + $Apt$ + $L(5)$ ] 4相共存と対照となるのは[CaO+ $C_4P$ +{CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O}liquid] 3相共存, [ $C_4P$ + $C_3P$ + $Apt$ + $L(6)$ ] 4相共存と対照となるのは[ $C_4P$ + $C_3P$ +{CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O}liquid] 3相共存であり,  $Fe_xO$ 活量の文献値<sup>15)</sup>もFig. 9に併せて示した。CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存における $Fe_xO$ 活量は, 対照となるCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O 3元系の3相共存より高い値となった。

また, CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存における $Fe_xO$ 活量の本実験値については, CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の場合と同様に,  $C_4P$ および $C_3P$ の標準生成自由エネルギー変化との熱力学的整合性が確認された。

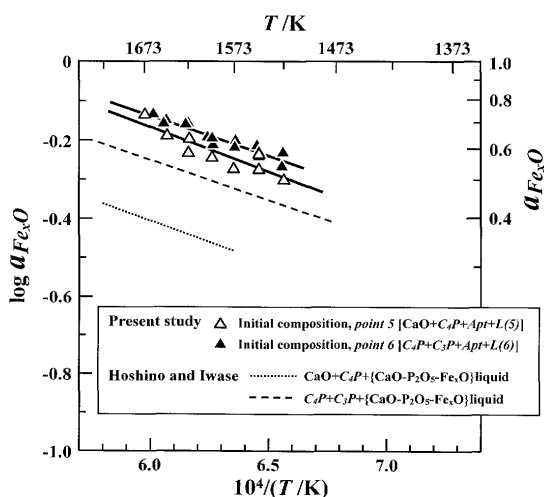


Fig. 9. Relation between the  $Fe_xO$  activity and temperature with initial compositions of points 5 and 6.

### 3.3 平衡リン濃度の算出

スラグ-メタル間の脱リン反応は式(1)で表され, 式(2)を書き換えると次式を得る。

$$\log h_p = -(1/2)\log K(I) + (1/2)\log a_{P_2O_5} - (5/2)\log a_{Fe_2O_3} \quad (32)$$

炭素飽和の{Fe-C-P}液体合金中のHenry基準のリンの活量は式(33)で与えられる。

$$\log h_p = \log[\%P] + e_p^C[\%C] \quad (33)$$

式(33)を式(32)に代入すれば, 平衡リン濃度は次式で算出できる。

$$\begin{aligned} \log[\%P] &= -e_p^C[\%C] - (1/2)\log K(I) + (1/2)\log a_{P_2O_5} \\ &\quad - (5/2)\log a_{Fe_2O_3} \\ &= -e_p^C[\%C] + 8.9 - 4,250/(T/K) \\ &\quad + (1/2)\log a_{P_2O_5} - (5/2)\log a_{Fe_2O_3} \quad (34) \end{aligned}$$

$Fe_xO$ 活量としてTable 3で与えられる回帰式,  $P_2O_5$ 活量として式(19), (21)を式(34)に代入すれば, 各4相共存スラグと炭素飽和の{Fe-C-P}液体合金の平衡リン濃度が計算できる。平衡リン濃度と温度の関係をTable 4にまとめ, Fig.10に示す。なおFig.10中には, Table 5に示した実操業での脱リンスラグについて到達リン濃度<sup>19)</sup>を楕円で示した。平衡リン濃度は温度の低下とともに減少しており, 計算結果は脱リンに関する熱力学的知見と一致している。また本実験で研究対象とした熱力学的自由度が1となる4元系スラグの固液共存領域では, 平衡リン濃度が実操業での到達リン濃度より3桁から5桁程度低くなることが分かった。

一方, Fig.10に示すように, CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系とCaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系の4相共存を比較すると, 平衡リン濃度に大きな差は見られなかった。以上の結果は, 固液共存不均一 Phosphate スラグを用いれば, CaF<sub>2</sub>使用量とスラグ発生量を低減できる可能性があることを示している。

Table 4. Equilibrium phosphorus contents in molten iron with the four-phase assemblages.

Four-phase assemblage	$\log [\%P] = A + B/(T/K)$	
	A	B
CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub> -Fe <sub>x</sub> O system		
CaO + $C_4P$ + $C_3PS$ + $L(1)$	6.99	-21,100
$C_4P$ + $C_3P$ + $C_3PS$ + $L(2)$	7.73	-21,200
CaO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaF <sub>2</sub> -Fe <sub>x</sub> O system		
CaO + $C_4P$ + $Apt$ + $L(5)$	6.25	-19,900
$C_4P$ + $C_3P$ + $Apt$ + $L(6)$	6.90	-19,900

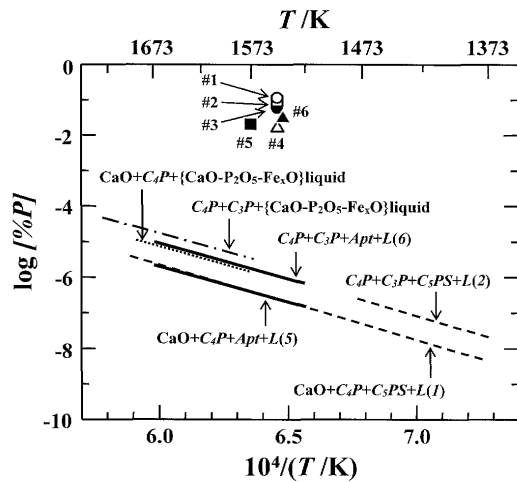


Fig. 10. Estimated phosphorus contents in molten iron attainable with the heterogeneous slags. Oval indicates temperature and phosphorous levels in hot metal obtained through industrial slags listed in Table 5.

Table 5. Industrial slags of hot metal processing and corresponding hot metal temperature and phosphorus levels<sup>18)</sup>.

Sample Code	Slag composition (mole %)						Hot metal	
	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	CaF <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Others*	T /K	[%P]
#1	53.0	32.2	1.7	6.8	1.1	5.3	1548	0.112
#2	57.3	28.3	2.5	5.6	1.8	4.5	1548	0.090
#3	58.3	20.8	2.4	10.4	2.6	5.5	1548	0.057
#4	58.9	16.1	2.1	11.1	3.2	8.6	1548	0.016
#5	58.3	11.1	1.6	21.0	3.4	4.6	1573	0.020
#6	60.0	11.6	1.1	21.5	2.1	3.7	1543	0.030

\* "Others" means CaS + MgO + MnO + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4. 結言

(1) CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系および CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 4元系において、4相共存領域における相平衡を決定

し、液相組成を求めた。液相はCaOとFe<sub>x</sub>Oが主成分であり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>あるいはCaF<sub>2</sub>がほとんど含まれていないことが分かった。

(2) ジルコニア酸素センサーを用いた起電力法により、4相共存でのFe<sub>x</sub>O活量を測定した。

(3) 固液共存領域のFe<sub>x</sub>O活量とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量の測定値を用いて、平衡リン濃度を算出した。[CaO+C<sub>4</sub>P+C<sub>5</sub>PS+L(1)] 4相共存をはじめとした固液共存不均一スラグを用いると、CaF<sub>2</sub>使用量とスラグ発生量を低減できる可能性を示した。

#### 文 献

- 1) E.T.Turkdogan and J.Pearson: *J. Iron Steel Inst.*, **175** (1953), 393.
- 2) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th ed., New York, (1979), 267.
- 3) W.Fix, H.Heymann and R.Heinke: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (1969), 346.
- 4) M.Matsu-sue, M.Hasegawa, K.Fushi-tani and M.Iwase: *Steel Res. Int.*, **78** (2007), 465.
- 5) J.Berak: *Roczniki Chemii*, **35** (1961), 23.
- 6) J.Berak: *Roczniki Chemii*, **35** (1961), 69.
- 7) J.Berak: *Roczniki Chemii*, **36** (1962), 403.
- 8) J.Berak and I.Tomczak-Hudyma: *Roczniki Chemii*, **46** (1972), 2157.
- 9) M.Iwase, N.Yamada, K.Nishida and E.Ichise: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, (1984), No. 4, 69.
- 10) H.Schmalzried: *Z. Electrochemie*, **66** (1962), 572.
- 11) M.Iwase, N.Yamada, E.Ichise and H.Akizuki: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, (1984), No. 5, 53.
- 12) M.Iwase, E.Ichise, T.Yamasaki and M.Takeuchi: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **25** (1984), 43.
- 13) M.Iwase, M.Yasuda and T.Mori: *Electrochim. Acta*, **19** (1979), 261.
- 14) K.Fushi-tani, M.Matsu-suye, M.Hasegawa, M.Naito and M.Iwase: *Steel Res. Int.*, **78** (2007), 96.
- 15) H.Hoshino and M.Iwase: *Metall. Mater. Trans. B*, **27B** (1996), 375.
- 16) T.Enaka, Y.Uchida, N.Hasegawa, M.Naito, A.McLean and M.Iwase: *Scand. J. Metall.*, **30** (2001), 168.
- 17) M.Iwase, H.Fujiwara, E.Ichise, H.Kitaguchi and K.Ashida: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, **11** (1990), 31.
- 18) H.Yama-zoye, E.Ichise, H.Fujiwara and M.Iwase: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, **13** (1992), 41.
- 19) M.Iwase, N.Yamada, H.Akizuki and E.Ichise: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **55** (1984), 471.