

# 固体CaOおよびCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>固溶体と共存する液体スラグ中のFe<sub>x</sub>O活量

三輪 紘平<sup>1)</sup>・松儀 亮太<sup>2)</sup>・長谷川 将克<sup>3)\*</sup>

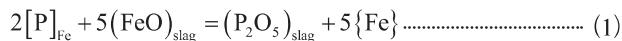
Activities of Fe<sub>x</sub>O in Molten Slags Coexisting with Solid CaO and Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Solid Solution  
Kohei MIWA, Ryota MATSUGI and Masakatsu HASEGAWA

**Synopsis :** In steelmaking processes, there are incentives to reduce slag volume and CaO consumption. The key to meet these requirements is the better understanding of CaO dissolution mechanism into molten slag, which relies on the knowledge of the thermochemical properties of slags and fluxes used for dephosphorization. In this study, the liquidus compositions coexisted with solid CaO and Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> solid solution simultaneously were determined in the quaternary system CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O at 1573 K. Measurements were also conducted on the Fe<sub>x</sub>O activities at temperatures between 1542 K and 1604 K by virtue of an electrochemical technique. By using the present experimental results, phosphorus distribution ratios were estimated.

**Key words :** dephosphorization; activity; di-calcium silicate; tri-calcium phosphate; solid solution.

## 1. 緒言

環境調和型の製鋼プロセスを目指す観点から、スラグ発生量の低減が求められている。そのためには、式(1)で表される溶鉄からの脱リン反応において、CaOの効率的な利用を実現することが不可欠である。



$$\log K(1) = \log\left(\frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{h_{\text{P}}^2 a_{\text{FeO}}^5}\right) = -15.48 + 5,026 / (T / \text{K}) \dots\dots\dots (2)^{1-4)}$$

$a_i$  : 成分*i*の活量

$h_i$  : 成分*i*のHenry基準の活量

なお、式(1)中の $[\text{P}]_{\text{Fe}}$ は溶鉄中のリン、 $(\text{FeO})_{\text{slag}}$ と $(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{slag}}$ はそれぞれスラグ中のFeOとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、 $\{\text{Fe}\}$ は溶鉄を表す。ここで、スラグ中に取り込まれたP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>はCaOと反応してCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>固溶体を生成することが知られている<sup>5)</sup>。

MatsushimaらはCaO-SiO<sub>2</sub>-FeO系溶融スラグ中に浸漬した固体CaO回転円柱の直径の減少量を測定し、CaOの溶解速度を求めた<sup>6)</sup>。その結果に基づき、固体CaO溶解の駆動力は初期CaO濃度とCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>共存の液体スラグ中のCaO濃

度の差で表されると結論づけた。また、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>固溶体は脱リンプロセスにおいてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を固定化する重要な固相である一方、CaO粒子表面に生成して固体CaOの溶解を阻害することも指摘している。

固体CaOとCaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO系溶融スラグの間の反応機構については、Hamanoら<sup>7)</sup>、Fukagaiら<sup>8)</sup>によって次のように説明されている。

(a) 固体CaOが溶融スラグ中へ溶解し、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>相が生成することによりCaOとSiO<sub>2</sub>が消費される。(Fig.1 (a))

(b) 相対的に溶融スラグ中のFeO濃度が上昇する。これにより生じたFeOの活量勾配に従って、Fe<sup>2+</sup>がCaO側およびバルクスラグ側の両方に拡散し、固体CaO近傍にはCaO-FeO層が形成される。(Fig.1 (b))

以上の先行研究の知見をふまえ、本研究ではCaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O四元系において固体CaOおよびCa<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>固溶体と共存する液体スラグの組成とFe<sub>x</sub>O活量を明らかにすることを目的とした。CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O四元系の相平衡に関して考える前に、まず1573 KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>三元系の等温断面図<sup>9)</sup>をFig.2 (a)に示す。図より、Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>固溶体は固体CaOと共存することが可能であると分かる。なお以降では、下記の表記法を用いる。

原著論文 : ISIJ Int., Vol.57 (2017), No.10, pp.1725-1732, 澤村論文賞受賞論文 (2019年表彰)

2018年11月29日受付 2019年1月21日受理 (Received on Nov. 29, 2018; Accepted on Jan. 21, 2019; originally published in ISIJ Int., Vol.57, 2017, No.10, pp.1725-1732 and reprinted at the request of the ISIJ Editorial Board because the original paper received the Sawamura Award in March 2019.)

1) 京都大学大学院生 (現: 同和ホールディングス (株)) (Graduate Student, Kyoto University, now Dowa Holdings Co., Ltd., 4-14-1 Sotokanda Chiyoda-ku Tokyo 101-0021)

2) 京都大学大学院生 (現: 住友電気工業 (株)) (Graduate Student, Kyoto University, now Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

3) 京都大学大学院エネルギー科学研究科 (Graduate School of Energy Science and Technology, Kyoto University)

\* Corresponding author : E-mail : hasegawa.masakatsu.7r@kyoto-u.ac.jp

DOI : <https://doi.org/10.2355/tetsuohagane.TETSU-2018-159>

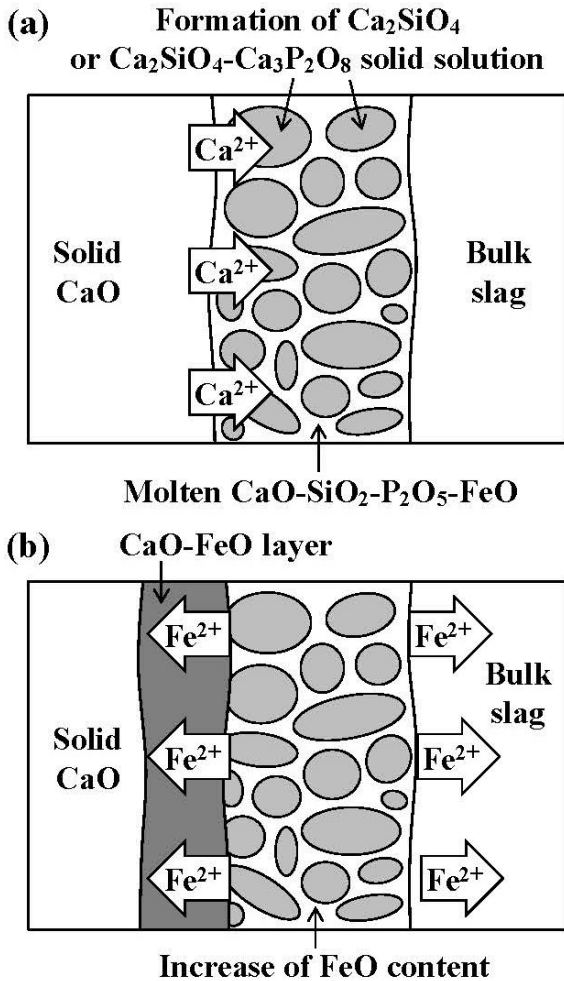
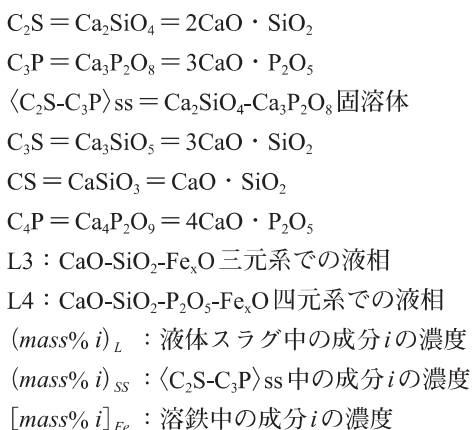


Fig. 1. Schematics of reaction mechanisms between solid CaO and molten slag<sup>7)</sup>.



CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 三元系に酸化鉄が添加されると、Fe<sub>x</sub>Oは四元系の液相を生成すると考えられる。Fig.2 (b) は 1573 K での CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O 四元系の相平衡関係を描いた模式図である。なお、四面体の底面は CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 三元系<sup>9)</sup>、側面は CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O 三元系<sup>10)</sup> の 1573 K における状態図にそれぞれ対応している。スラグ中の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 濃度が増加すると、CaO + C<sub>3</sub>S + L3 および C<sub>3</sub>S + C<sub>2</sub>S + L3 の各三相共存領域

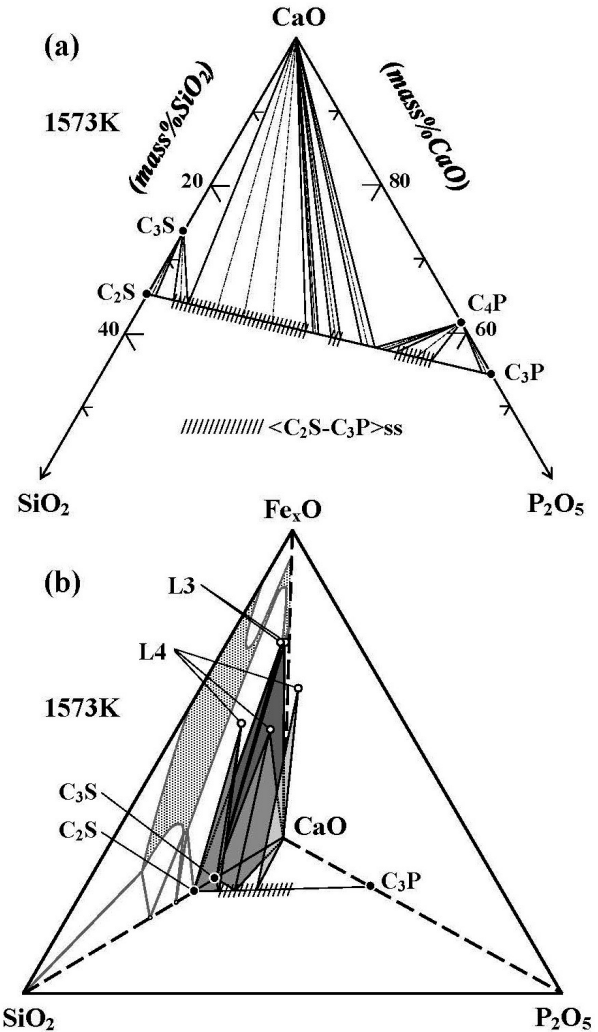


Fig. 2. (a) Iso-thermal section of the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system at 1573 K<sup>9)</sup>. (b) Schematic diagram of phase relationship in the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O quaternary system at 1573 K.

はそれぞれ CaO + C<sub>3</sub>S +  $\langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle_{\text{ss}}$  + L4 および C<sub>3</sub>S + C<sub>2</sub>S +  $\langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle_{\text{ss}}$  + L4 四相共存領域に変化し<sup>11)</sup>、さらにこれら二つの四相共存領域は結合して CaO +  $\langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle_{\text{ss}}$  + L4 三相共存領域になると考えられる。本研究では、まず電子プローブX線マイクロアナリシス (EPMA) を用いて固体 CaO および  $\langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle_{\text{ss}}$  と同時に共存する液相 L4 の組成を明らかにした。次に、ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により CaO +  $\langle \text{C}_2\text{S-C}_3\text{P} \rangle_{\text{ss}}$  + L4 三相共存領域における Fe<sub>x</sub>O 活量を測定した。

## 2. 実験方法

### 2.1 液相組成の分析

Fig.3 は相平衡の実験に用いた装置の模式図である。Table 1 に列挙した出発試料と酸化鉄を混合し、ペレット状に成型した。混合した酸化物のバルク組成は Table 2 に与えられる。Fig.3 (b) に描いたように、純鉄のつぼ中に酸化物

ペレットを収めるとき同一組成の粉末を入れたが、これは昇温後にペレットをるつぼから剥離しやすくするためである。清浄系を通したアルゴンガス気流中で酸化物試料を1573 Kにおいて48時間以上保持し、相平衡させた。アルゴンガスの清浄系は、水分を除去するためのシリカゲルと五酸化二リン、ガス中にわずかに残存する酸素を除去するための823 Kに加熱したマグネシウムチップから成る。MgOるつぼを素早く押し下げて炉下部のプラスチック板を焼き切ることにより、酸化物試料を液体窒素中で急冷した。得られた試料は、まず固相の存在を確認するために粉末X線回折(XRD)、次に四元系液相と<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ssの組成を分析するためにEPMAに供した。

2・2 Fe<sub>x</sub>O活量の測定

Fig.4は活量測定に用いた実験装置の模式図である。スラグ試料はTable 3に示したバルク組成になるようにCaO、<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss、酸化鉄を混合したものである。純鉄るつぼ中に3~6 gのスラグ試料と約35 gの純銀を挿入し、SiC抵抗炉内で実験温度まで昇温した。炉内には清浄系を通したアルゴンガスを流通させた。

Fig.4に描いたように、酸素センサは一端閉じのジルコニア管(Nikkato Corp., Japan)と参照極として用いたMo+MoO<sub>2</sub>二相混合物から成る。本研究で使用したジルコニア管はMgO(9 mol%)安定化ZrO<sub>2</sub>であり、内径4 mm、外径6 mm、長さ50 mmである。参照極のリードには直径3 mmの金属モリブデン棒を用い、測定極のリードには液体銀および純鉄るつぼに溶接した金属鉄棒を用いた。なお、本研究で使用したジルコニア管はFe<sub>x</sub>Oを含有するスラグに対して十分な化学的耐性を有していた。

酸素センサの起電力値は、入力抵抗100 MΩ、精度±0.01 mVのデジタルボルトメータによって測定した。安定した起電力値が得られるまで測定を続け、実験中に昇温、降温を繰り返すことにより起電力測定の再現性を確認した。制御用熱電対とPID式温度調整器を用いて炉内温度を±1 Kで制御し、別のPt-PtRh13熱電対によって試料の温度を測定した。

酸素センサの起電力Eは次式で与えられる<sup>12)</sup>。

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

式中のRはガス定数、Tは絶対温度、FはFaraday定数、E<sub>t</sub>はMo(+)-Fe(-)間の熱起電力、P<sub>e</sub>は電子伝導パラメータを表す。E<sub>t</sub>および本研究で使用したMgO(9 mol%)安定化ZrO<sub>2</sub>についてのP<sub>e</sub>はそれぞれ次のように報告されている。

$$E_t / mV = -14.69 + 0.0227(T / K) \dots\dots\dots (4)^{13)}$$

$$\log(P_e / atm) = +20.40 - 6.45 \times 10^4 / (T / K) \dots\dots\dots (5)^{14)}$$

また、参照極の平衡酸素分圧P<sub>O<sub>2</sub></sub>(ref)は次式で与えられる。

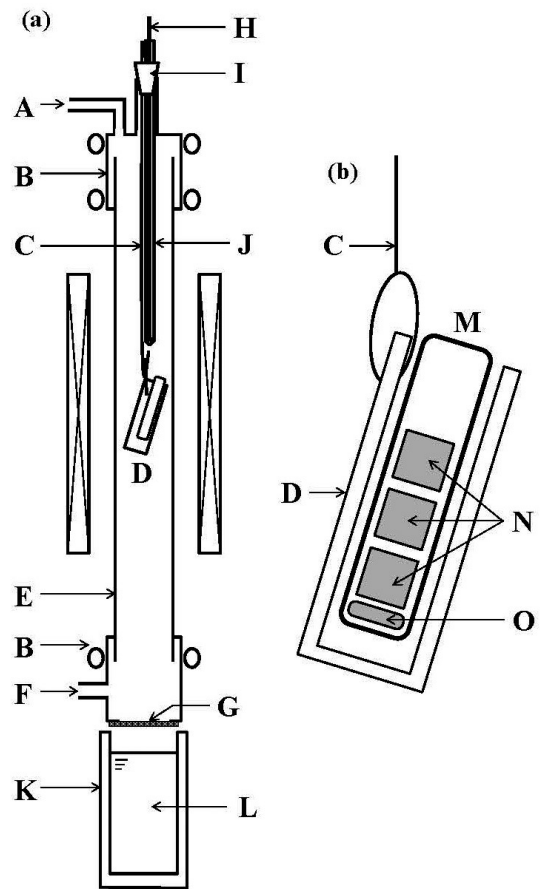


Fig. 3. Experimental apparatus used for phase equilibrium study. (A) Gas outlet, (B) Water-cooled brass flange, (C) Molybdenum rod, (D) Magnesia crucible, (E) Mullite reaction tube, (F) Gas inlet, (G) Plastic plate, (H) Pt-PtRh13 thermocouple, (I) Robber stopper, (J) Alumina sheath, (K) Thermos bottle, (L) Liquid nitrogen, (M) Iron crucible, (N) Oxide pellets, (O) powdery oxide.

Table 1. Starting materials used for phase equilibrium study.

Compound	Preparation
CaCO <sub>3</sub>	Obtained from Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan, and dried at 413 K.
SiO <sub>2</sub>	Obtained from Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan, and dried at 413 K.
C <sub>3</sub> P	Obtained from Nacalai Tesque, Inc., Kyoto, Japan, and dried at 413 K.
CaO	CaCO <sub>3</sub> heated at 1273 K for 2 hours.
C <sub>2</sub> S	CaCO <sub>3</sub> mixed with SiO <sub>2</sub> , and fired at 1573 K for 24 hours.
<C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P>ss	C <sub>3</sub> P mixed with C <sub>2</sub> S, and fired at 1573 K for 24 hours.

Table 2. Bulk and equilibrium compositions of the three-phase assemblages at 1573 K.

Bulk composition (mass%)				Phase	Equilibrium composition (mass%)				$\log L_P^{SSL}$	
CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>x</sub> O		CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>x</sub> O		(mass% C <sub>3</sub> P) <sub>SS</sub>
71.02	9.55	2.75	16.68	CaO	87.44	0.61	0.15	11.81	—	
				<C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P>ss	60.61	28.72	8.38	2.29	18	1.398
				L4	30.10	1.31	0.34	68.27	—	
70.84	8.83	3.66	16.67	CaO	88.15	0.72	0.29	10.84	—	
				<C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P>ss	60.31	26.33	11.19	2.16	24	1.319
				L4	30.25	0.87	0.39	68.50	—	
70.60	8.02	4.73	16.65	CaO	86.50	0.59	0.23	12.68	—	
				<C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P>ss	61.28	23.02	13.56	2.14	31	1.463
				L4	27.72	1.21	0.65	70.43	—	

Table 3. Bulk compositions of slags used for measurements of Fe<sub>x</sub>O activities.

Bulk composition (mass%)				Remark
CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>x</sub> O	
79.39	9.54	2.75	8.33	18
79.17	8.84	3.66	8.33	24
78.92	8.02	4.73	8.33	31

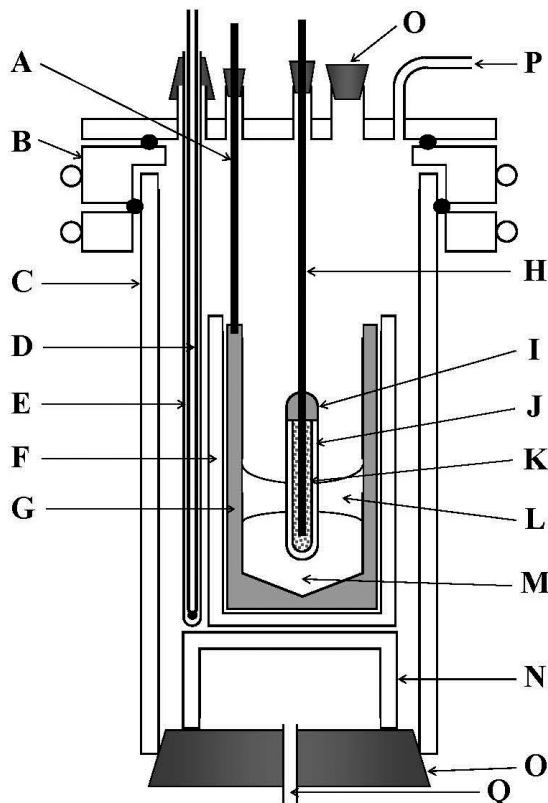


Fig. 4. Experimental apparatus used for activity measurements. (A) Iron rod, (B) Water-cooled brass flange, (C) Mullite reaction tube, (D) Pt-PtRh13 thermocouple, (E) Alumina sheath, (F) Alumina crucible, (G) Iron crucible, (H) Molybdenum rod, (I) Zirconia cement, (J) ZrO<sub>2</sub>(MgO) solid electrolyte tube, (K) Mo + MoO<sub>2</sub> reference electrode, (L) Slag, (M) Liquid silver, (N) Alumina pedestal, (O) Rubber stopper, (P) Gas inlet, (Q) Gas outlet.

$$\log \left[ P_{O_2} (ref) / atm \right] = +8.84 - 30,100 / (T / K) \dots\dots\dots (6)^{15)}$$

Fe<sub>x</sub>Oの活量の標準状態を金属鉄と共存する非化学量論組成の純粋液体Fe<sub>x</sub>Oとすると、活量は次式で算出できる。

$$a_{Fe_xO} = \left( \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^\circ} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

ここでP<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>°</sup>は純粋固体鉄と純粋液体Fe<sub>x</sub>Oの間の平衡酸素分圧であり、次式で与えられる。

$$\log \left[ P_{O_2}^\circ / atm \right] = +4.39 - 2.35 \times 10^4 / (T / K) \dots\dots\dots (8)^2)$$

### 3. 実験結果および考察

#### 3・1 液相組成の分析

XRDとEPMAにより、本研究で対象とした全てのスラグ試料はCaO + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4三相共存であることが確認された。各相の組成の分析結果をTable 2に示す。

液体スラグ中のFe<sub>x</sub>O、SiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のそれぞれの濃度と<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss中のC<sub>3</sub>P濃度の関係をFig.5に示す。図中には、CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>x</sub>O三元系のCaO + C<sub>3</sub>S + L3およびC<sub>3</sub>S + C<sub>2</sub>S + L3の各三相共存領域<sup>10)</sup>、CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O四元系のCaO + C<sub>3</sub>S + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4およびC<sub>3</sub>S + C<sub>2</sub>S + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4の各四相共存領域<sup>11)</sup>に関する文献値も併せて示した。C<sub>3</sub>P濃度が12 mass%まではC<sub>3</sub>P濃度の増加とともにFe<sub>x</sub>O濃度は低下したが、その後上昇に転じ、CaO + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4三相共存領域内ではほとんど一定となった。また本実験組成範囲において、SiO<sub>2</sub>とP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の濃度は極めて低い値となった。本研究結果より、固体CaOおよび<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ssと共存する液体スラグは近似的にCaO-Fe<sub>x</sub>O二元系であると言える。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度が5 mass%以下の<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ssと共存する液体スラグの組成は文献に報告されており<sup>16,17)</sup>、それらの文献値と本研究結果を合わせてCaO-(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-Fe<sub>x</sub>O擬三

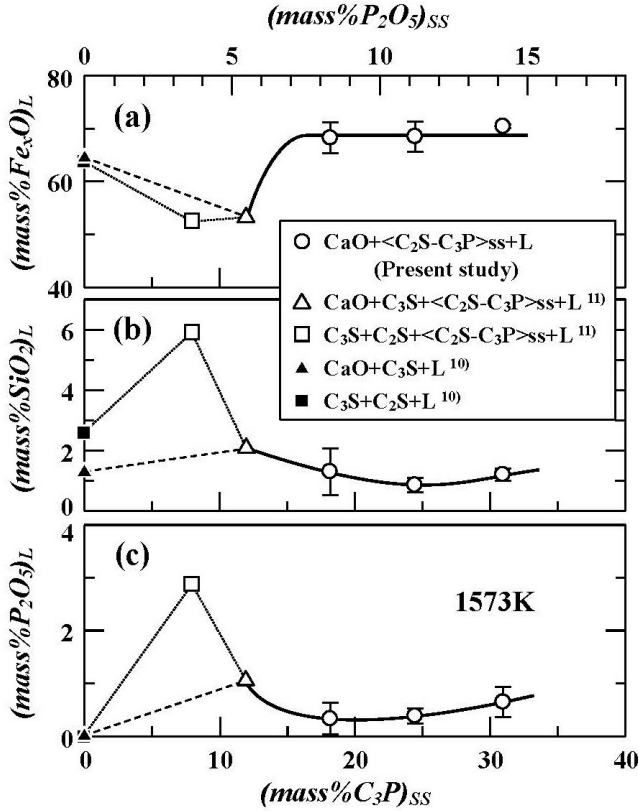


Fig. 5. Liquidus compositions plotted against the C<sub>3</sub>P content in C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P solid solution at 1573 K. (a) Fe<sub>x</sub>O, (b) SiO<sub>2</sub>, (c) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

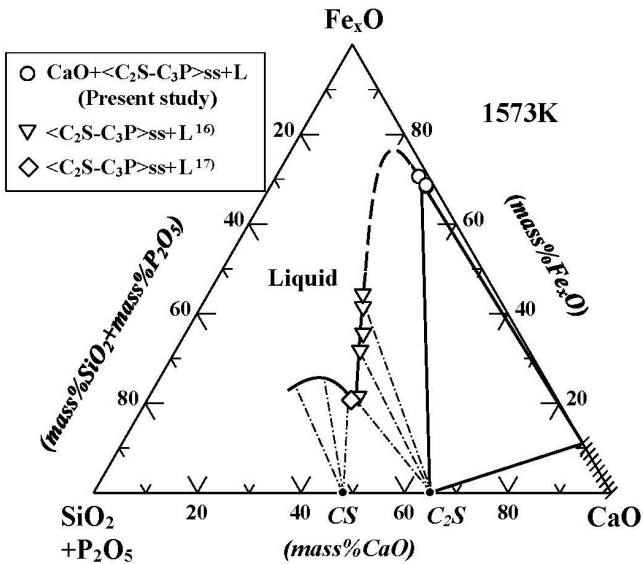


Fig. 6. Phase relationship projected on the CaO-(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)-Fe<sub>x</sub>O pseudo-ternary field at 1573 K.

元素平面上にプロットしたものを Fig.6 に示す。図中には 1573 K における CaO + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L 三相共存領域および <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss と共存する液相線を描くことができた。既に述べたように、本研究で測定した液体スラグの組成は (mass% C<sub>3</sub>P)<sub>SS</sub> にほとんど依存しなかったが、厳密には液相線は (mass% C<sub>3</sub>P)<sub>SS</sub> によって変化すべきであり、この依存

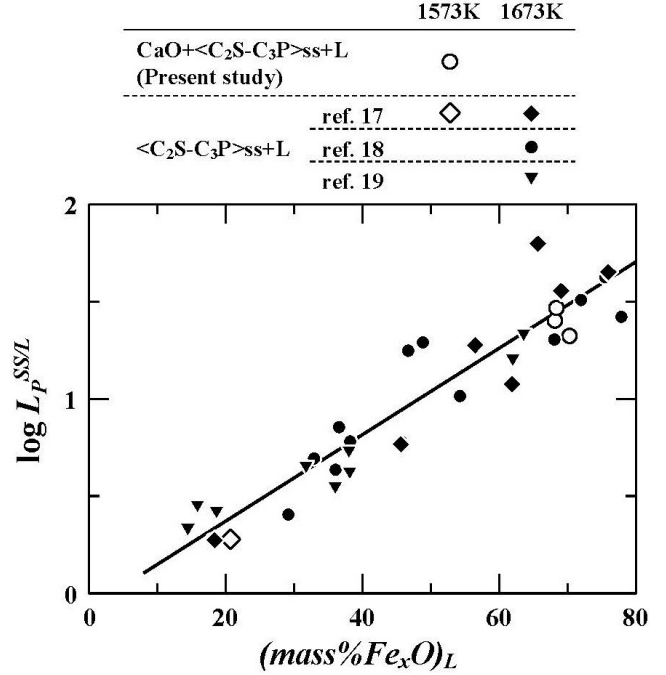


Fig. 7. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> distribution ratio between solid solution and liquid slag plotted against Fe<sub>x</sub>O content in liquid slag.

Table 4. Experimental results for activity measurements; (mass% C<sub>3</sub>P)<sub>SS</sub>=18.

No.	T / K	E / mV	log(P <sub>O<sub>2</sub></sub> / atm)	log a <sub>Fe<sub>2</sub>O</sub>
7-3	1552	76.49 ± 0.10	-11.28	-0.264
7-4	1563	78.82 ± 0.08	-11.17	-0.260
7-8	1543	76.94 ± 0.04	-11.41	-0.283
7-10	1545	74.56 ± 0.05	-11.35	-0.264
8-1	1577	83.85 ± 0.03	-11.05	-0.269
8-2	1591	86.61 ± 0.06	-10.91	-0.262
8-3	1552	79.45 ± 0.04	-11.32	-0.284
8-4	1563	81.38 ± 0.02	-11.20	-0.277
8-5	1583	84.99 ± 0.06	-10.99	-0.266
8-6	1603	88.75 ± 0.08	-10.78	-0.256
8-7	1573	82.42 ± 0.11	-11.08	-0.266
8-8	1543	76.95 ± 0.04	-11.41	-0.283
8-9	1563	80.22 ± 0.06	-11.18	-0.269
8-11	1552	80.79 ± 0.10	-11.34	-0.292
8-12	1573	76.98 ± 0.02	-11.01	-0.231

性の解明は今後の検討課題である。

次に、Fig.6 に示した <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss と共存する液相線に沿ってスラグ中のリン分配比を考える。ここで考察するのは、スラグ中の固相と液相の間のリン分配比であり、式 (9) で定義される。

$$L_p^{SS/L} = \frac{(mass\% P_2O_5)_{SS}}{(mass\% P_2O_5)_L} \dots\dots\dots (9)$$

効率よく脱リン反応を進行させるためには、生成した P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を固相中に固定化する方が良くと考えられ、L<sub>p</sub><sup>SS/L</sup> の値が高いほど有利と言える。本研究で対象とした不均一

Table 5. Experimental results for activity measurements;  $(\text{mass}\%C_3P)_{SS}=24$ .

No.	T / K	E / mV	$\log(P_{O_2} / \text{atm})$	$\log a_{Fe_xO}$
5-1	1575	86.35 ± 0.08	-11.11	-0.288
5-3	1595	85.58 ± 0.12	-10.84	-0.249
5-4	1552	75.64 ± 0.12	-11.27	-0.259
5-5	1583	83.21 ± 0.09	-10.96	-0.254
5-9	1603	87.61 ± 0.08	-10.77	-0.249
6-1	1576	83.77 ± 0.11	-11.06	-0.270
6-2	1593	88.85 ± 0.12	-10.91	-0.273
6-3	1552	79.07 ± 0.06	-11.31	-0.281
6-4	1582	86.45 ± 0.06	-11.02	-0.277
6-7	1574	84.54 ± 0.13	-11.10	-0.278
6-8	1583	87.02 ± 0.12	-11.01	-0.279
6-9	1583	85.11 ± 0.12	-10.99	-0.267
6-10	1552	78.33 ± 0.11	-11.30	-0.276
6-11	1544	75.05 ± 0.06	-11.37	-0.269
6-12	1564	79.51 ± 0.11	-11.16	-0.263
6-15	1572	81.37 ± 0.09	-11.08	-0.261
6-16	1603	93.46 ± 0.13	-10.84	-0.286
6-17	1562	79.80 ± 0.11	-11.19	-0.268
6-18	1551	76.15 ± 0.08	-11.29	-0.264
6-20	1592	91.09 ± 0.08	-10.95	-0.289
6-21	1573	84.01 ± 0.08	-11.10	-0.277
6-22	1542	73.58 ± 0.08	-11.38	-0.263
6-23	1542	73.42 ± 0.06	-11.37	-0.262
6-24	1553	75.47 ± 0.07	-11.25	-0.256
6-25	1573	83.63 ± 0.06	-11.10	-0.274

系スラグの  $L_p^{SSL}$  の値を Table 2 に,  $L_p^{SSL}$  と  $(\text{mass}\%Fe_xO)_L$  の関係を Fig.7 に示す。文献によれば,  $L_p^{SSL}$  の常用対数と  $(\text{mass}\%Fe_xO)_L$  の間には線形関係があり, その関係はほとんど温度に依存しないと報告されているが<sup>17-19)</sup>, 本研究結果は文献の傾向とよく一致した。

### 3・2 Fe<sub>x</sub>O 活量の測定

本研究では, CaO +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{SS}$  + L4 三相共存領域における Fe<sub>x</sub>O 活量  $a_{Fe_xO}$  を測定した。 $(\text{mass}\%C_3P)_{SS}$  が 18, 24, 31 のときの結果について, それぞれ Table 4, 5, 6 にまとめた。また  $a_{Fe_xO}$  の常用対数と温度の逆数の関係を Fig.8 に示す。最小二乗法により, 本測定値を表す回帰直線が下記のように得られた。

$$\log a_{Fe_xO} = 0.418 - \frac{1075}{(T/K)} \pm 0.009 \quad (\text{mass}\%C_3P)_{SS} = 18 \dots (10)$$

$$\log a_{Fe_xO} = -0.393 + \frac{195}{(T/K)} \pm 0.009 \quad (\text{mass}\%C_3P)_{SS} = 24 \dots (11)$$

$$\log a_{Fe_xO} = 0.493 - \frac{1211}{(T/K)} \pm 0.022 \quad (\text{mass}\%C_3P)_{SS} = 31 \dots (12)$$

1573 K における Fe<sub>x</sub>O 活量と  $(\text{mass}\%C_3P)_{SS}$  の関係を文献値<sup>11,20)</sup> と合わせて Fig.9 (a) に示す。Fe<sub>x</sub>O 活量は CaO + C<sub>3</sub>S

Table 6. Experimental results for activity measurements;  $(\text{mass}\%C_3P)_{SS}=31$ .

No.	T / K	E / mV	$\log(P_{O_2} / \text{atm})$	$\log a_{Fe_xO}$
1-1	1573	87.86 ± 0.03	-11.15	-0.301
1-2	1595	90.80 ± 0.02	-10.91	-0.282
1-3	1544	81.66 ± 0.05	-11.45	-0.312
1-4	1559	84.51 ± 0.05	-11.29	-0.304
1-5	1584	88.46 ± 0.10	-11.02	-0.286
2-1	1573	81.93 ± 0.02	-11.08	-0.263
2-2	1593	96.32 ± 0.08	-11.00	-0.321
2-3	1583	85.72 ± 0.04	-11.00	-0.270
2-4	1542	75.78 ± 0.09	-11.40	-0.277
2-6	1572	89.86 ± 0.05	-11.19	-0.316
3-2	1551	94.95 ± 0.08	-11.53	-0.386
3-8	1562	85.04 ± 0.07	-11.26	-0.302
3-9	1551	81.92 ± 0.12	-11.36	-0.302
3-10	1542	79.54 ± 0.08	-11.45	-0.302
3-11	1573	81.23 ± 0.08	-11.07	-0.259
3-14	1604	93.27 ± 0.12	-10.83	-0.283
3-15	1554	82.21 ± 0.07	-11.33	-0.298
3-17	1594	87.09 ± 0.10	-10.87	-0.260
3-18	1574	84.92 ± 0.08	-11.10	-0.281
3-19	1542	71.80 ± 0.08	-11.35	-0.251
4-1	1570	81.22 ± 0.10	-11.11	-0.264
4-2	1570	81.16 ± 0.10	-11.11	-0.263
4-3	1591	86.17 ± 0.08	-10.90	-0.260
4-4	1591	83.83 ± 0.06	-10.87	-0.245
4-5	1553	83.69 ± 0.13	-11.36	-0.309
4-6	1553	75.86 ± 0.05	-11.26	-0.259
4-7	1589	83.56 ± 0.06	-10.89	-0.246
4-8	1589	82.20 ± 0.03	-10.87	-0.238
4-9	1574	84.82 ± 0.06	-11.10	-0.280
4-10	1574	84.36 ± 0.10	-11.09	-0.277
4-11	1543	74.79 ± 0.10	-11.38	-0.269
4-12	1543	74.43 ± 0.10	-11.37	-0.267
4-13	1543	73.00 ± 0.06	-11.35	-0.257
4-14	1584	78.75 ± 0.04	-10.89	-0.224
4-15	1584	83.62 ± 0.05	-10.96	-0.255
4-16	1584	82.92 ± 0.03	-10.95	-0.251

+  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{SS}$  + L4 あるいは C<sub>3</sub>S + C<sub>2</sub>S +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{SS}$  + L4 四相共存領域において極小となり, CaO +  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{SS}$  + L4 三相共存領域ではほぼ一定となったが, この傾向は前述した液相中の Fe<sub>x</sub>O 濃度と  $(\text{mass}\%C_3P)_{SS}$  の関係 (Fig.5 (a)) と整合していたと言える。

既に述べたように, 固体 CaO と CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Fe<sub>x</sub>O 液体スラグが反応するとき Fe<sub>x</sub>O 活量勾配によって固体 CaO 近傍に CaO-Fe<sub>x</sub>O 層が生成することが報告されている<sup>7)</sup> (Fig.1 (b))。スラグ系に適用した正則溶体モデル<sup>21)</sup> を用いて, Hamano らは C<sub>2</sub>S と共存する Fe<sub>x</sub>O が濃化した液体スラグおよびバルクスラグ中の Fe<sub>x</sub>O 活量を 1573 K においてそれぞれ 0.85, 0.27 と算出した<sup>7)</sup>。本研究結果によれば, CaO-Fe<sub>x</sub>O 層は固体 CaO および  $\langle C_2S-C_3P \rangle_{SS}$  と同時に共存する液体スラグに対応すると考えられ, Fe<sub>x</sub>O 活量は 1573 K において

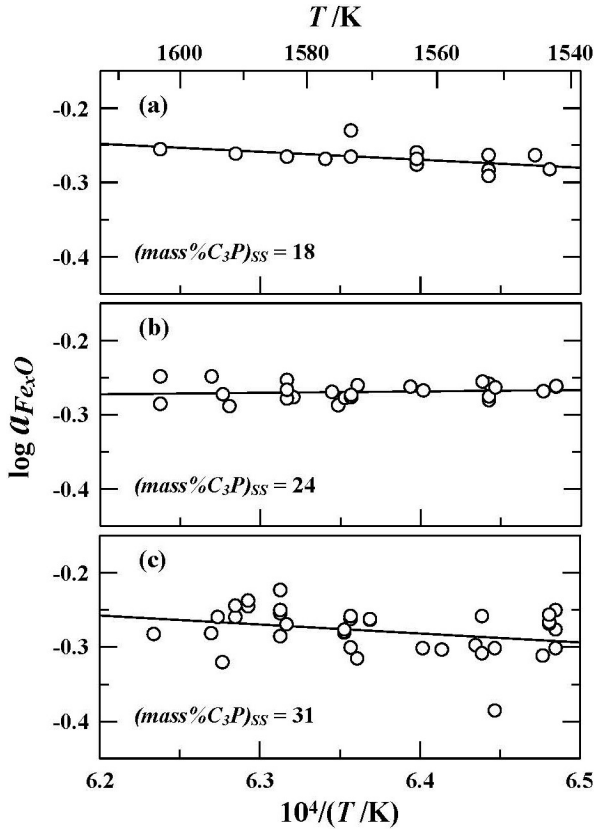


Fig. 8. Relation between logarithmic value for Fe<sub>x</sub>O activity and reciprocal temperature.

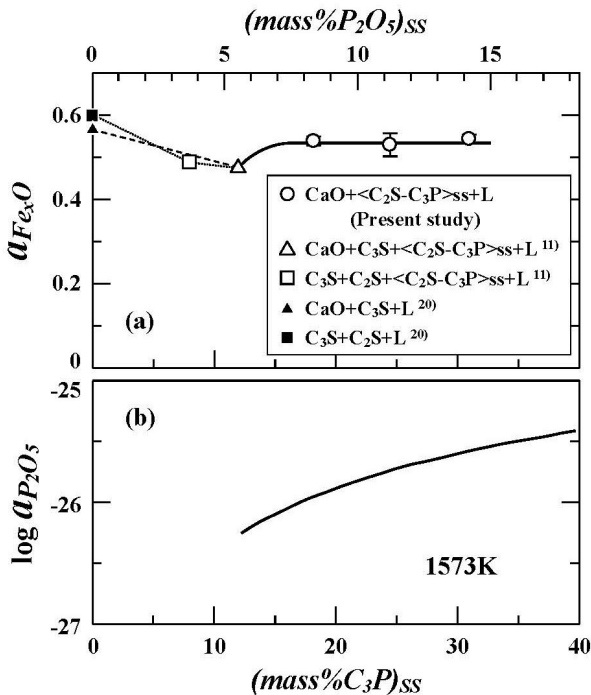


Fig. 9. Relation between the activity and the C<sub>3</sub>P content in C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P solid solution at 1573 K. (a) Fe<sub>x</sub>O, (b) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

0.53~0.54と測定された。したがって、C<sub>2</sub>Sと共存するFe<sub>x</sub>Oが濃化した液体スラグよりもCaO-Fe<sub>x</sub>O液体スラグ中のFe<sub>x</sub>O活量は低いことになり、この結果は固体CaOと液体ス

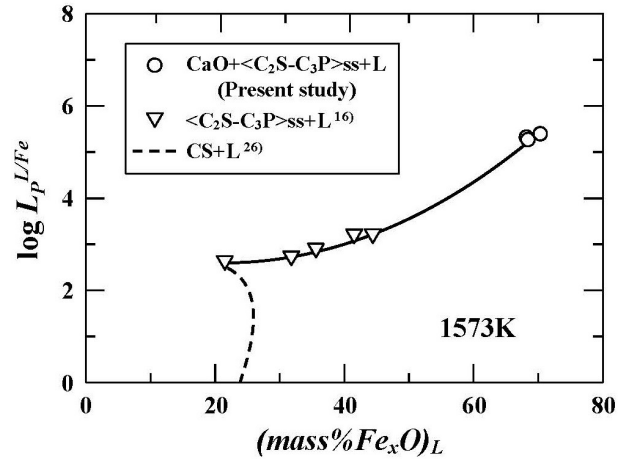


Fig. 10. Phosphorus distribution ratio between liquid slag and molten iron plotted against Fe<sub>x</sub>O content in liquid slag.

ラグの反応機構で説明されたFe<sub>x</sub>O活量の勾配<sup>7,8)</sup>と矛盾しなかった。

### 3・3 液体スラグと溶鉄の間のリン分配比

1573 Kにおける<C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss中のC<sub>3</sub>Pの活量は溶体モデルを用いて次式のように表されると報告されている<sup>22)</sup>。

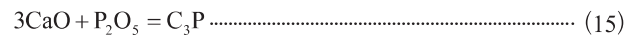
$$\log a_{C_3P} = 6.80 \times 10^{-3} + 2 \log Y + 3.81 \times 10^{-1} \times (1 - Y)^2 \dots\dots\dots (13)$$

式中のYは置換率を表し、次式で定義される。

$$Y = 2n_{C_3P} / (n_{C_2S} + 2n_{C_3P}) \dots\dots\dots (14)$$

n<sub>i</sub> : 固溶体中の成分iのモル数

Table 2に示したように、CaO + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4三相共存領域に含まれる固溶体中のFe<sub>x</sub>O濃度は2.5 mass%以下であるため、三相共存領域内でのC<sub>3</sub>P活量は式(13)から算出される値に等しいと仮定する。ここで固体CaOが存在することからCaO活量は1であるため、三相共存領域内でのP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量は、C<sub>3</sub>Pの生成反応を用いて下記のように求められる。



$$\log K(15) = \log a_{C_3P} - 3 \log a_{CaO} - \log a_{P_2O_5} = 24.80 \text{ at } 1573K \dots\dots\dots (16)^{1,23,24}$$

$$\log a_{P_2O_5} = \log a_{C_3P} - 24.80 = -24.79 + 2 \log Y + 3.81 \times 10^{-1} \times (1 - Y)^2 \dots\dots\dots (17)$$

Fig.9 (b) に式(17) から計算した1573 KにおけるP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量を示したが、CaO + <C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P>ss + L4三相共存領域では(mass% C<sub>3</sub>P)<sub>SS</sub>が上昇するにつれてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>活量は高くなった。

ここで、式(18)で定義される液体スラグ-溶鉄間のリン分配比について考察する。

$$L_p^{L/Fe} = \frac{(\text{mass}\%P)_L}{[\text{mass}\%P]_{Fe}} \quad \dots\dots\dots (18)$$

溶鉄として炭素飽和Fe-C-P液体合金を考えれば、合金中のPのHenry基準の活量は次式で表現できる。

$$\begin{aligned} \log h_p &= \log [\text{mass}\%P]_{Fe} + e_p^C [\text{mass}\%C]_{Fe} + e_p^P [\text{mass}\%P]_{Fe} \\ &= \log [\text{mass}\%P]_{Fe} + (-0.005) \cdot [\text{mass}\%C]_{Fe} \\ &\quad + 0.062 \cdot [\text{mass}\%P]_{Fe} \quad \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

式中の $e_i^j$ は溶鉄中の成分間の相互作用助係数<sup>4,25)</sup>であり、 $[\text{mass}\%C]_{Fe}$ は炭素で飽和した溶鉄中の炭素濃度を表す。式(2), (18), (19)より、本研究で測定した $\text{Fe}_x\text{O}$ 活量(式(10), (11), (12))と液体スラグ中のリン濃度(Table 2)および $\text{P}_2\text{O}_5$ 活量(式(17))を用いれば、 $\text{CaO} + \langle \text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P} \rangle_{\text{ss}} + \text{L}_4$ 三相共存スラグについて $L_p^{L/Fe}$ の値を求めることができる。計算結果を1573 Kにおける文献値<sup>16,26)</sup>と合わせてFig.10に示す。なお、ここで算出した $L_p^{L/Fe}$ は、脱リンに寄与する酸素分圧がスラグ中の $\text{Fe}_x\text{O}$ と溶鉄の間の平衡反応で決まると仮定した値であるが、これは本研究結果を鉄の融点以下の温度で報告されている文献値と比較するためである。脱リン反応式(1)にLe Chatelierの原理を適用すれば、高い $L_p^{L/Fe}$ の値が得られる熱力学的条件は高 $\text{Fe}_x\text{O}$ 活量と低 $\text{P}_2\text{O}_5$ 活量(高塩基度)であると言えるが、 $\langle \text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P} \rangle_{\text{ss}}$ およびCSと共存する液相線に沿った $L_p^{L/Fe}$ の変化は、脱リン反応進行の条件と整合していた。

#### 4. 結言

本研究では $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_x\text{O}$ 四元系における $\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4-\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体+液相の三相共存領域に着目し、EMPAを用いて1573 Kにおける液相の組成を明らかにした。 $\text{SiO}_2$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ の濃度は極めて低く、固体 $\text{CaO}$ および $\text{Ca}_2\text{SiO}_4-\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 固溶体と共存する液体スラグは、ほとんど $\text{CaO}-\text{Fe}_x\text{O}$ 二元系として近似できることが分かった。また、ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により $\text{Fe}_x\text{O}$ 活量を測定した。本研究で求めた液体スラグ組成および $\text{Fe}_x\text{O}$ 活量は、固体 $\text{CaO}$ が溶融スラグ中へ溶解する反応機構を支持する結果であり、算出した液体スラグ-溶鉄間のリン分配比も $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_x\text{O}$ 四元系の相平衡関係に矛盾しなかった。

#### 謝辞

本研究は、一般社団法人日本鉄鋼協会、独立行政法人日本学術振興会 製鋼第19委員会、JSPS科研費15K06524の助成を受けて行われました。ここに謝意を表します。

#### 文 献

- 1) E.T.Turkdogan and J.Pearson: *J. Iron Steel Inst.*, **175**(1953), 393.
- 2) M.Iwase, N.Yamada, K.Nishida and E.Ichise: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, **4**(1984), 69.
- 3) O.Kubaschewski, C.B.Alcock and P.J.Spencer: *Materials Thermochemistry 6th Ed.*, Pergamon Press, Oxford, (1993), 257.
- 4) G.K.Sigworth and J.F.Elliott: *Met. Sci.*, **8**(1974), 298.
- 5) H.Suito, Y.Hayashida and Y.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63**(1977), 1252 (in Japanese).
- 6) M.Matsushima, S.Yadomaru, K.Mori and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **62**(1976), 182 (in Japanese).
- 7) T.Hamano, S.Fukagai and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 490.
- 8) S.Fukagai, T.Hamano and F.Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **47**(2007), 187.
- 9) M.Matsu-suye, M.Hasegawa, K.Fushi-tani and M.Iwase: *Steel Res. Int.*, **78**(2007), 465.
- 10) A.Muan and E.F.Osborn: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1965), 113.
- 11) M.Hasegawa and M.Iwase: *Tetsu-to-Hagané*, **95**(2009), 222 (in Japanese).
- 12) H.Schmalzried: *Z. Electrochem.*, **66**(1962), 572.
- 13) M.Iwase, N.Yamada, E.Ichise and H.Akizuki: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, **5**(1984), 53.
- 14) M.Iwase, E.Ichise, T.Yamasaki and M.Takeuchi: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **25**(1984), 43.
- 15) M.Iwase, M.Yasuda and T.Mori: *Electrochim. Acta*, **19**(1979), 261.
- 16) K.Ito and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), 1746 (in Japanese).
- 17) R.Inoue and H.Suito: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 174.
- 18) K.Ito, M.Yanagisawa and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **68**(1982), 342 (in Japanese).
- 19) K.Shimauchi, S.Kitamura and H.Shibata: *Tetsu-to-Hagané*, **95**(2009), 229 (in Japanese).
- 20) K.Takeuchi, T.Enaka, N.Kon-no, T.Hosotani, T.Orimoto and M.Iwase: *Steel Res.*, **68**(1997), 516.
- 21) S.Ban-ya: *ISIJ Int.*, **33**(1993), 2.
- 22) M.Hasegawa, Y.Kashiwaya and M.Iwase: *High Temp. Mater. Process.*, **31**(2012), 421.
- 23) H.Yama-zoye, E.Ichise, H.Fujiwara and M.Iwase: *Trans. Iron Steel Soc. AIME*, **13**(1992), 41.
- 24) M.Iwase, H.Fujiwara, E.Ichise, H.Kitaguchi and K.Ashida: *Iron Steelmaker*, **16**(1989), No.4, 45.
- 25) H.Schenck and E.Steinmetz: *Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen*, 2erg. Aufl. *Stahleisen Sonderberichte Hef.*, **7**(1968), 1 (in German).
- 26) J.Im, K.Morita and N.Sano: *ISIJ Int.*, **36**(1996), 517.