

CaO-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 系および CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 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-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO and CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO Slags

Masakatsu HASEGAWA and Masanori IWASE

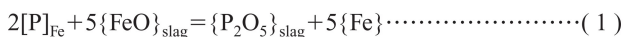
Synopsis : In steelmaking processes, because of environmental requirements and health considerations, there is a strong incentive to reduce slag volume. The key to meet this requirement is the better understanding of phosphorus removal, which relies on the knowledge of the thermodynamic properties of slags and fluxes used for dephosphorization. In this study, the liquidus compositions of the four-phase assemblages in the quaternary systems of CaO-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO and CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO were determined by employing electron probe microanalysis. Measurements were also made on the Fe_xO 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 CaF₂ 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 CaF₂ 使用量の削減が求められており、これには CaF₂ 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。



$$\log K(I) = \log \{a_{\text{P}_2\text{O}_5} / h_{\text{P}}^2 a_{\text{FeO}}^5\} = -17.7 + 8490 / (T/\text{K})^1 \cdots \cdots (2)$$

ここで、[P]_{Fe} は溶鉄中のリン、{FeO}_{slag} と {P₂O₅}_{slag} はスラグ中の FeO と P₂O₅、{Fe} は液体鉄を表す。以下、Kubaschewski-Alcock notation²⁾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 P₂O₅ 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 P₂O₅ 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、P₂O₅ 濃度の上昇により P₂O₅ 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 P₂O₅ 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

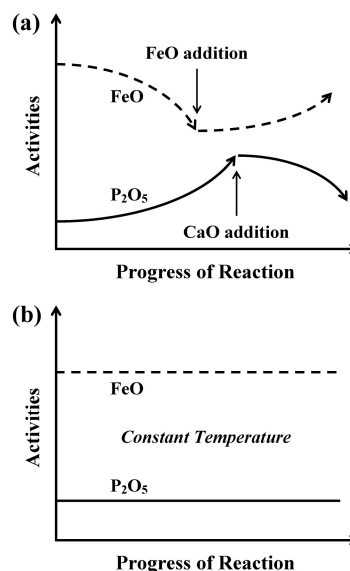


Fig. 1. A schematic illustration showing the variations of the activities of FeO and P₂O₅ within slag phase during the removal of phosphorous from molten iron. (a) With homogeneous liquid slags; (b) with heterogeneous slags of unit freedom degree.

Table 1. Abbreviations of compounds.

Abbreviation	Compound
C_4P	$\langle 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \rangle = \langle \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9 \rangle$, Tetra-calcium phosphate
C_3P	$\langle 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \rangle = \langle \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \rangle$, Tri-calcium phosphate
C_3S	$\langle 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Ca}_3\text{SiO}_5 \rangle$, Tri-calcium silicate
C_2S	$\langle 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rangle$, Di-calcium silicate
C_3PS	$\langle 5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Ca}_5\text{P}_2\text{SiO}_{12} \rangle$
C_7PS_2	$\langle 7\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2 \rangle = \langle \text{Ca}_7\text{P}_2\text{Si}_2\text{O}_{16} \rangle$
$\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$	solid solutions between $\langle \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rangle$ and $\langle \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \rangle$
Apt	$\langle 9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2 \rangle = \langle \text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2 \rangle$, 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、P₂O₅活量はともに、脱リン反応が進行してFeOバルク濃度が低下、P₂O₅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-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系およびCaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 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_xO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

CaCO₃、C₃P、SiO₂、CaF₂はナカライテスク（株）製の試薬を用いた。CaCO₃を1173Kで加熱分解し、CaOを得た。また、C₄P、C₃PS、C₂S、C₃S、 $\langle C_2S-C_3P \rangle_{ss}$ 、Aptは、それぞれ所定量のCaO、C₃P、SiO₂、CaF₂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-P₂O₅-SiO₂ 3元系^{3,4)}およびCaO-P₂O₅-CaF₂ 3元系⁵⁻⁸⁾の1573Kにおける等温断面図をそれぞれFig. 2, Fig. 3に示す。CaO-P₂O₅-SiO₂系ではFig. 2中のpoint 1~4、CaO-P₂O₅-CaF₂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。

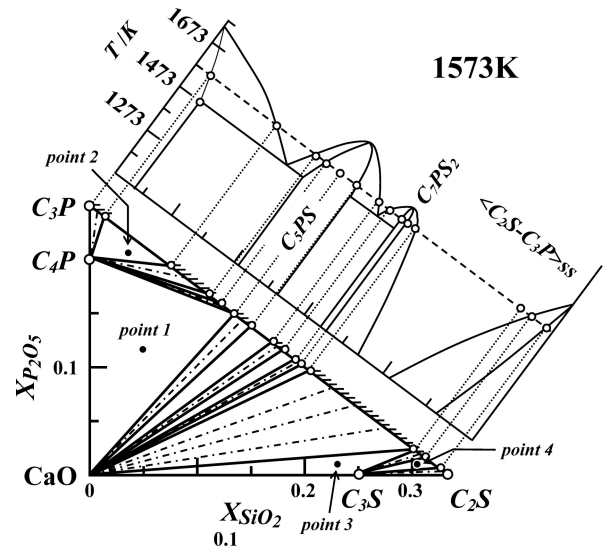


Fig. 2. Iso-thermal section of phase diagram of the pseudo ternary system $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ -CaO- Ca_2SiO_4 at 1573K, including phase diagram of the pseudo binary system $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ - Ca_2SiO_4 .

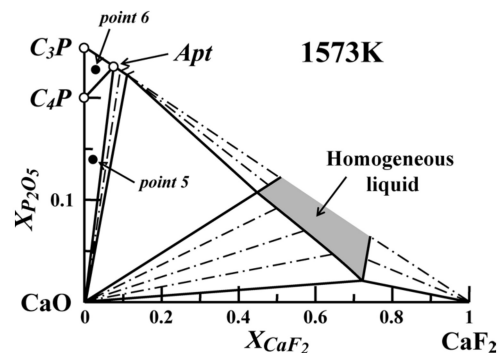


Fig. 3. Iso-thermal section of the ternary system CaO-P₂O₅-CaF₂ at 1573K.

2.2 Fe_xO活量の測定

実験装置と方法の詳細は既に報告したが⁹⁾、概略は以下のようなものである。純鉄るつぽ中に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-P₂O₅-SiO₂系についてはFig. 2中のpoint 1~4、CaO-P₂O₅-CaF₂系についてはFig. 3中のpoint 5, 6に示すようである。

純鉄るつぽを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るつぽが酸化され、ごく少量のCaO-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系の液相あるいはCaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 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、P₂O₅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+MoO₂基準極から構成されている。Mo:MoO₂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2 MΩのチャートレコーダー（精度±0.1 mV）および入力抵抗100 MΩのデジタルボルトメーター（精度±0.01 mV）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¹⁰⁾。

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

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¹¹⁾である。また， P_e はMgO安定化ZrO₂の電子伝導パラメーターであり，次の文献値を用いた。

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

基準極Mo+MoO₂の平衡酸素分圧 $P_{O_2}(\text{ref.})$ は著者らの既報値を用いた。

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

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

$$a_{\text{Fe}_x\text{O}} = (P_{O_2}/P_{O_2}^0)^{1/2} \quad (6)$$

$P_{O_2}^0$ は純粋固体{Fe}と純粋液体{Fe_xO}との平衡酸素分圧であり，次式で与えられる。

$$\log(P_{O_2}^0/\text{atm}) = 4.39 - 2.35 \times 10^4 / (T/K)^9 \quad (7)$$

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-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 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.*⁴⁾を参照されたい。なおこの図では，煩雑さを避けるため，C₂SおよびC₃P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-C₃P-C₂S-Fe_xO内部に位置し，それぞれ次の液相を表す。

L(1): CaO+C₄P+C₃PSと共存するCaO-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系の液相

L(2): C₄P+C₃P+C₅PSと共存するCaO-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系の液相

L(3+4): CaO+C₂S+<C₂S-C₃P>_{ss}と共存するCaO-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系の液相

1523K以上の温度ではC₂SはCaOと反応してC₃Sを生成するので，これに対応し，1573KにおいてはFig. 5に示す

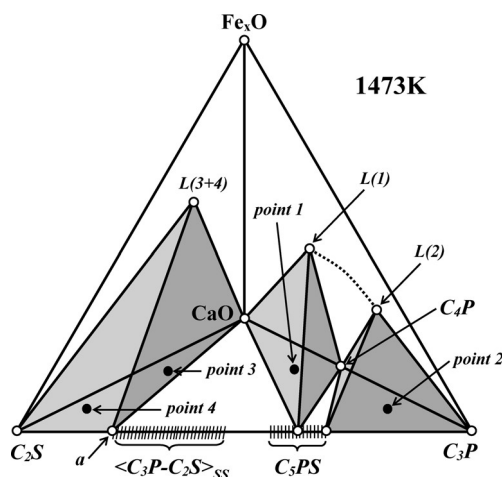


Fig. 4. Schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron showing the phase relations in the pseudo quaternary system Ca₃P₂O₈-CaO-Ca₂SiO₄-Fe_xO at 1473K.

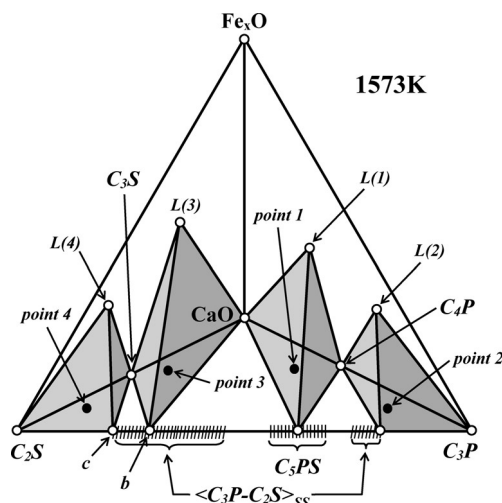


Fig. 5. Schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron showing the phase relations in the pseudo quaternary system Ca₃P₂O₈-CaO-Ca₂SiO₄-Fe_xO at 1573K.

ようにL(3)とL(4)は，それぞれCaO+C₃S+<C₂S-C₃P>_{ss}あるいはC₃S+C₂S+<C₂S-C₃P>_{ss}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-C₂S-a-L(3+4)は四面体CaO-C₃S-b-L(3)と四面体C₃S-C₂S-c-L(4)に分離することを意味している。

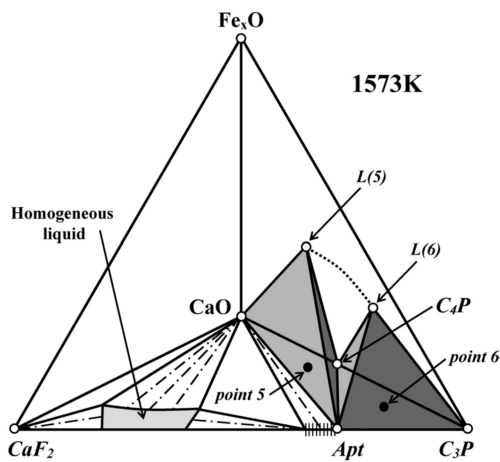
EPMAによって決定した1473KでのL(1)，L(2)の組成および1573KでのL(3)，L(4)の組成をTable 2に示す。本研究で対象とした4相共存の液相はCaOとFe_xOが主成分であり，P₂O₅，SiO₂がほとんど含まれていないことが分かった。これは，スラグに取り込まれたリンは，液相ではなく，主に<C₂S-C₃P>_{ss}に存在することを示唆している。

3・1・2 CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 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.*¹⁴⁾を参照されたい。L(5)，L(6)は四面体CaO-C₃P-

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

Point	<i>T</i> /K	<i>X</i> _{CaO}	<i>X</i> _{P₂O₅}	<i>X</i> _{SiO₂}	<i>X</i> _{CaF₂}	<i>X</i> _{Fe_xO}	Solid phases coexisting with quaternary liquid
CaO-P ₂ O ₅ -SiO ₂ -Fe _x O system							
<i>L</i> (1)	1473	0.359	0.001	0.001	-	0.639	CaO + <i>C</i> ₄ <i>P</i> + <i>C</i> ₃ <i>PS</i>
<i>L</i> (2)	1473	0.335	0.001	0.001	-	0.663	<i>C</i> ₄ <i>P</i> + <i>C</i> ₃ <i>P</i> + <i>C</i> ₃ <i>PS</i>
<i>L</i> (3)	1573	0.499	0.005	0.022	-	0.474	CaO + <i>C</i> ₃ <i>S</i> + < <i>C</i> ₂ <i>S</i> - <i>C</i> ₃ <i>P</i> > <i>ss</i>
<i>L</i> (4)	1573	0.448	0.013	0.063	-	0.476	<i>C</i> ₃ <i>S</i> + <i>C</i> ₂ <i>S</i> + < <i>C</i> ₂ <i>S</i> - <i>C</i> ₃ <i>P</i> > <i>ss</i>
CaO-P ₂ O ₅ -CaF ₂ -Fe _x O system							
<i>L</i> (5)	1573	0.386	0.002	-	0.001	0.612	CaO + <i>C</i> ₄ <i>P</i> + <i>Apt</i>
<i>L</i> (6)	1573	0.362	0.001	-	0.001	0.637	<i>C</i> ₄ <i>P</i> + <i>C</i> ₃ <i>P</i> + <i>Apt</i>

Fig. 6. Schematic illustration of the iso-thermal tetrahedron showing the phase relations in the pseudo quaternary system Ca₃P₂O₈-CaO-CaF₂-Fe_xO at 1573K.

CaF₂-Fe_xO内部に位置し、それぞれ次の液相点を表す。

L(5): CaO + *C*₄*P* + *Apt* と共存する CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 4元系の液相

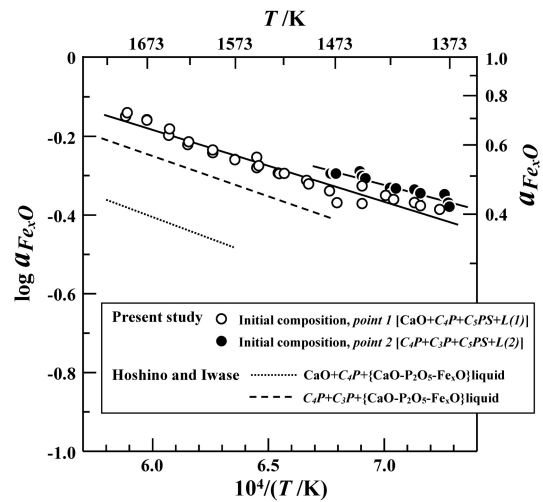
L(6): *C*₄*P* + *C*₃*P* + *Apt* と共存する CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 4元系の液相

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_xOであり、P₂O₅濃度とSiO₂濃度は無視できる程度であることが分かった。

3・2 Fe_xO 活量の測定

3・2・1 CaO-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系の4相共存

初期バルク組成 point 1, 2 における Fe_xO 活量の測定値と温度 *T* との関係を図 7 に示す。log *a*_{Fe_xO} と 1/*T* の間には良好な直線関係が得られた。また、point 3, 4 における結果を図 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_xO 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*₃*S* が CaO と *C*₂*S* に分解し、[CaO + *C*₃*S* + <*C*₂*S*-*C*₃*P*>*ss* + *L*(3)] 4相共存と [*C*₃*S* + *C*₂*S* + <*C*₂*S*-*C*₃*P*>*ss* + *L*(4)] 4相共存は 1523K 以下で [CaO + *C*₂*S* + <*C*₂*S*-*C*₃*P*>*ss* + *L*(3+4)] 4相共存に統合されるこ

Fig. 7. Relation between the Fe_xO activity and temperature with initial compositions of points 1 and 2.Table 3. Relation between the Fe_xO activity and temperature within the four-phase assemblages.

Four-phase assemblage	Temperature range	$\log a_{Fe_xO} = A + B/(T/K)$	
		<i>A</i>	<i>B</i>
CaO-P ₂ O ₅ -SiO ₂ -Fe _x O system			
CaO + <i>C</i> ₄ <i>P</i> + <i>C</i> ₃ <i>PS</i> + <i>L</i> (1)	1376K - 1699K	0.90 ± 0.05	-1,810 ± 80
<i>C</i> ₄ <i>P</i> + <i>C</i> ₃ <i>P</i> + <i>C</i> ₃ <i>PS</i> + <i>L</i> (2)	1373K - 1473K	0.76 ± 0.11	-1,550 ± 150
CaO + <i>C</i> ₃ <i>S</i> + < <i>C</i> ₂ <i>S</i> - <i>C</i> ₃ <i>P</i> > <i>ss</i> + <i>L</i> (3)	1523K - 1624K	-1.57 ± 0.32	1,960 ± 500
<i>C</i> ₃ <i>S</i> + <i>C</i> ₂ <i>S</i> + < <i>C</i> ₂ <i>S</i> - <i>C</i> ₃ <i>P</i> > <i>ss</i> + <i>L</i> (4)	1523K - 1624K	-0.77 ± 0.17	720 ± 300
CaO + <i>C</i> ₂ <i>S</i> + < <i>C</i> ₂ <i>S</i> - <i>C</i> ₃ <i>P</i> > <i>ss</i> + <i>L</i> (3+4)	1447K - 1523K	1.36 ± 0.20	-2,520 ± 300
CaO-P ₂ O ₅ -CaF ₂ -Fe _x O system			
<i>CaO</i> + <i>C</i> ₄ <i>P</i> + <i>Apt</i> + <i>L</i> (5)	1523K - 1673K	1.20 ± 0.27	-2,270 ± 430
<i>C</i> ₄ <i>P</i> + <i>C</i> ₃ <i>P</i> + <i>Apt</i> + <i>L</i> (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-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系の4相共存と、CaO-P₂O₅-

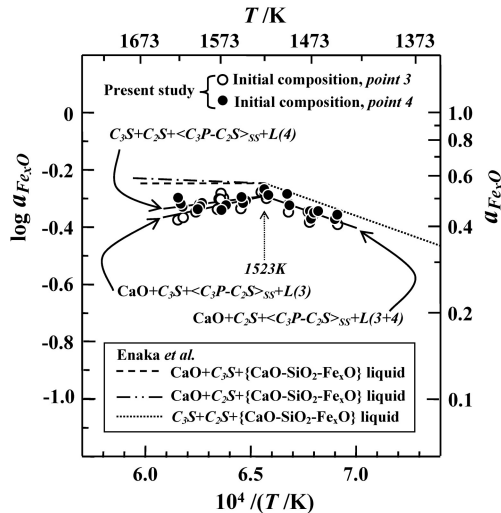
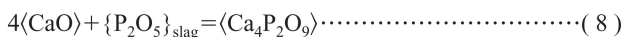


Fig. 8. Relation between the Fe_xO activity and temperature with initial compositions of points 3 and 4.

Fe_xO 3 元系および $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}_3$ 元系の 3 相共存における Fe_xO 活量の比較を考える。[$\text{CaO}+\text{C}_4\text{P}+\text{C}_3\text{PS}+\text{L}(1)$] 4 相共存と対照となるのは $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_x\text{O}$ 3 元系の [$\text{CaO}+\text{C}_4\text{P}+\{\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_x\text{O}\}\text{liquid}$] 3 相共存であり，[$\text{C}_4\text{P}+\text{C}_3\text{P}+\text{C}_3\text{PS}+\text{L}(2)$] 4 相共存と対照となるのは [$\text{C}_4\text{P}+\text{C}_3\text{P}+\{\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_x\text{O}\}\text{liquid}$] 3 相共存である。各 3 相共存での Fe_xO 活量の文献値¹⁵⁾も Fig. 7 に示した。 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 4 元系の 4 相共存における Fe_xO 活量は，対照となる $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_x\text{O}_3$ 元系の 3 相共存より高い値となった。一方， $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 3 元系の 3 相共存における Fe_xO 活量の文献値¹⁶⁾を Fig. 8 に示した。 [$\text{CaO}+\text{C}_3\text{S}+\langle\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}\rangle_{\text{ss}}+\text{L}(3)$]， [$\text{C}_3\text{S}+\text{C}_2\text{S}+\langle\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}\rangle_{\text{ss}}+\text{L}(4)$]， [$\text{CaO}+\text{C}_2\text{S}+\langle\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}\rangle_{\text{ss}}+\text{L}(3+4)$] の各 4 相共存での Fe_xO 活量は，対照なる $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 3 元系の 3 相共存より低い値となった。

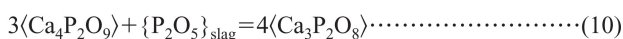
本研究で対象とした $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 4 元系の 4 相共存における Fe_xO 活量の文献値は報告されておらず，本測定値との直接の比較は不可能である。そこで， Fe_xO 活量の測定値と C_4P および C_3P の標準生成自由エネルギー変化との熱力学的整合性について検討した。

まず $\text{L}(1)$ と $\text{L}(2)$ における P_2O_5 活量の比を文献から計算する。 $\text{CaO}+\text{C}_4\text{P}$ と共存する $\text{L}(1)$ での P_2O_5 活量 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(1)\}$ は次の平衡反応式から求められる。



$$\Delta G^\circ(8)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=RT\ln a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(1)\}\cdots\cdots(9)$$

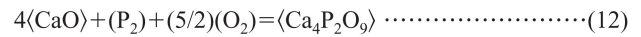
また， $\text{C}_4\text{P}+\text{C}_3\text{P}$ と共存する $\text{L}(2)$ での P_2O_5 活量 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(2)\}$ は次の平衡反応式から求められる。



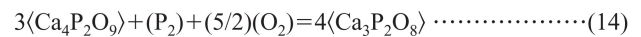
$$\Delta G^\circ(10)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=RT\ln a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(2)\}\cdots\cdots(11)$$

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

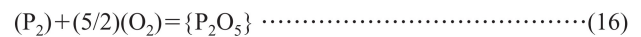
きる。



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

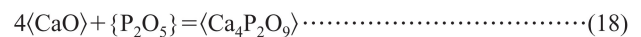


$$\Delta G^\circ(14)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-2,295,000+536(T/\text{K})\pm 35,100^{18)}\cdots(15)$$



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

式(13)，(15)に式(17)を代入すれば，次式を得る。



$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(18)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} &= -781,000+15(T/\text{K})\pm 17,700 \\ &= RT\ln a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(1)\}\cdots\cdots(19)\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(20)/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} &= -760,000+30(T/\text{K})\pm 35,100 \\ &= RT\ln a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(2)\}\cdots\cdots(21)\end{aligned}$$

式(19)，(21)より，

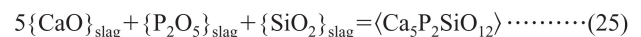
$$\log[a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(1)\}/a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(2)\}]=-0.783-1,100/(T/\text{K})\cdots\cdots(22)$$

を得る。式(22)より 1473K では，

$$\log[a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(1)\}/a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(2)\}]=-1.53\pm 1.87\text{ at }1473\text{K}\cdots\cdots(23)$$

ここで，式(23)中の誤差範囲 ± 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 $a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(1)\}/a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{\text{L}(2)\}$ 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 $\text{L}(1)\text{-L}(2)$ を考える。組成が線分 $\text{L}(1)\text{-L}(2)$ 上の液相は $\text{C}_4\text{P}+\text{C}_3\text{PS}$ と共存するため，次式が成り立つ。



式(24)，(25)の両辺を微分すれば，

$$4\text{d}(\log a_{\text{CaO}})+\text{d}(\log a_{\text{P}_2\text{O}_5})=0\cdots\cdots(26)$$

$$5\text{d}(\log a_{\text{CaO}})+\text{d}(\log a_{\text{P}_2\text{O}_5})+\text{d}(\log a_{\text{SiO}_2})=0\cdots\cdots(27)$$

$\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 4 元系について，Gibbs-Duhem 式は式(28)で与えられる。

$$\begin{aligned}X_{\text{CaO}}\text{d}(\log a_{\text{CaO}})+X_{\text{P}_2\text{O}_5}\text{d}(\log a_{\text{P}_2\text{O}_5}) \\ +X_{\text{SiO}_2}\text{d}(\log a_{\text{SiO}_2})+X_{\text{Fe}_x\text{O}}\text{d}(\log a_{\text{Fe}_x\text{O}})=0\cdots\cdots(28)\end{aligned}$$

式(28)に式(26)，(27)を代入すれば，次式を得る。

$$d(\log a_{\text{P}_2\text{O}_5}) = \{4X_{\text{Fe}_x\text{O}}/(X_{\text{CaO}} - 4X_{\text{P}_2\text{O}_5} - X_{\text{SiO}_2})\} d(\log a_{\text{Fe}_x\text{O}}) \quad (29)$$

式(29)の両辺を $L(1)$ - $L(2)$ 間で積分すれば,

$$\log(a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{L(1)\}/a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{L(2)\}) = \{4X_{\text{Fe}_x\text{O}}/(X_{\text{CaO}} - 4X_{\text{P}_2\text{O}_5} - X_{\text{SiO}_2})\} \log[a_{\text{Fe}_x\text{O}}\{L(1)\}/a_{\text{Fe}_x\text{O}}\{L(2)\}] \quad (30)$$

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 $a_{\text{Fe}_x\text{O}}\{L(1)\}$ と $a_{\text{Fe}_x\text{O}}\{L(2)\}$ の値を用いれば,

$$\log[a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{L(1)\}/a_{\text{P}_2\text{O}_5}\{L(2)\}] = -0.28 \quad \text{at } 1473\text{K} \quad (31)$$

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-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 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。 $\log a_{\text{Fe}_x\text{O}}$ 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-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 4元系の4相共存とCaO-P₂O₅-Fe_xO 3元系の3相共存における Fe_xO 活量を比較する。 $[\text{CaO} + \text{C}_4\text{P} + \text{Apt} + \text{L}(5)]$ 4相共存と対照となるのは $[\text{CaO} + \text{C}_4\text{P} + \{\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_x\text{O}\}\text{liquid}]$ 3相共存, $[\text{C}_4\text{P} + \text{C}_3\text{P} + \text{Apt} + \text{L}(6)]$ 4相共存と対照となるのは $[\text{C}_4\text{P} + \text{C}_3\text{P} + \{\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Fe}_x\text{O}\}\text{liquid}]$ 3相共存であり, Fe_xO 活量の文献値¹⁵⁾も Fig. 9 に併せて示した。CaO-P₂O₅-CaF₂-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-P₂O₅-Fe_xO 3元系の3相共存より高い値となった。

また, CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 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-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 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。

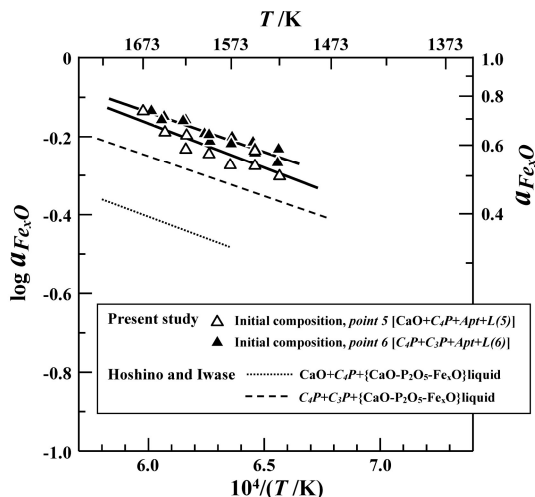


Fig. 9. Relation between the Fe_xO activity and temperature with initial compositions of points 5 and 6.

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。

$$\log h_p = -(1/2)\log K(I) + (1/2)\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} - (5/2)\log a_{\text{Fe}_x\text{O}} \quad (32)$$

炭素飽和の $\{\text{Fe-C-P}\}$ 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。

$$\begin{aligned} \log[\%P] &= -e_p^C[\%C] - (1/2)\log K(I) + (1/2)\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} \\ &\quad - (5/2)\log a_{\text{Fe}_x\text{O}} \\ &= -e_p^C[\%C] + 8.9 - 4,250/(T/K) \\ &\quad + (1/2)\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} - (5/2)\log a_{\text{Fe}_x\text{O}} \quad (34) \end{aligned}$$

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 $\{\text{Fe-C-P}\}$ 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¹⁹⁾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-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系とCaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 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_2 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 ₂ O ₅ -SiO ₂ -Fe _x O system		
CaO + C ₄ P + C ₃ PS + L(1)	6.99	-21,100
C ₄ P + C ₃ P + C ₃ PS + L(2)	7.73	-21,200
CaO-P ₂ O ₅ -CaF ₂ -Fe _x O system		
CaO + C ₄ P + Apt + L(5)	6.25	-19,900
C ₄ P + C ₃ P + Apt + L(6)	6.90	-19,900

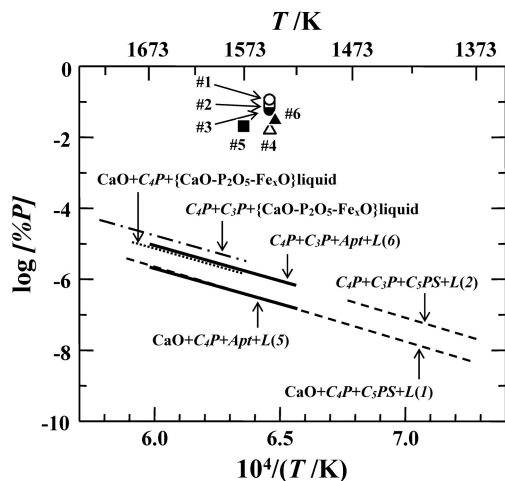


Fig. 10. Estimated phosphorus contents in molten iron attainable with the heterogeneous slags. Oval indicates temperature and phosphorus levels in hot metal obtained through industrial slags listed in Table 5.

Table 5. Industrial slags of hot metal processing and corresponding hot metal temperature and phosphorus levels¹⁸⁾.

Sample Code	Slag composition (mole %)						Hot metal	
	CaO	SiO ₂	FeO	CaF ₂	P ₂ O ₅	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 + Al₂O₃

4. 結言

(1) CaO-P₂O₅-SiO₂-Fe_xO 4元系および CaO-P₂O₅-CaF₂-Fe_xO 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_xOが主成分であり、P₂O₅、SiO₂あるいはCaF₂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_xO活量を測定した。

(3) 固液共存領域のFe_xO活量とP₂O₅活量の測定値を用いて、平衡リン濃度を算出した。[CaO+C₄P+C₃PS+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、CaF₂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-sue, 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.