スラグ-メタル間のりん分配について*

盛 利 貞**

1. 緒 言

溶鉄の脱りんは製鋼作業における主要項目の一つであり、溶鉄中のP濃度を低下させるためには、酸化性[†]にすることすなわちQおよびスラグ中のFeOを大にすること、スラグのP保持能力を大にすることすなわち安定なりん酸塩としてPを固定するか、あるいはスラグ中のPの活量を低下させること、できる限り低い温度に保持することである。

この概念は広く認められているが、脱りんの反応式ならびにその熱力学的取扱については、いまだに検討すべき問題がある。

最近 Gaskell⁽¹⁾は理論的光学塩基度 $A^{(2)}$ を用いて、スラグ-溶鉄間のりん分配に関する水渡ら⁽³⁾の実験データを解析し、イオン反応による見かけの脱りん平衡定数^{††}を A と温度の逆数の関数として示した。また水渡、井上⁽⁴⁾⁽⁵⁾は上記のMgO飽和スラグ⁽³⁾およびNa₂O, BaO含有スラグ⁽⁵⁾⁽⁶⁾についてフォスフェート・キャパシティの対数を $A^{(5)}$ および温度の逆数⁽⁴⁾の関数として示し、さらに上記の見かけの脱りん平衡定数を A と温度の逆数の関数として与えた⁽⁶⁾。

筆者も塩基度に関連の深い A を用いて脱りん反応の平衡を検討したところ、CaO系およびNa₂O系スラグはまとめて取扱うことができ、他の系についても適用できそうな目途が得られたので、以下それらの結果について述べる。

2. 脱りん反応に関する従来の諸説

CaOを含む製鋼用スラグによる脱りん反応は従来次式で表わされている。

** 京都大学名誉教授、鉄鋼短期大学学長
On the Phosphorus Distribution between Slag and Metal:
Toshisada Mori (Prof. Emeritus, Kyoto Univ.; President, Iron and Steel Technical College, Amagasaki)

* 1984年4月1日、千葉工業大学における第94回本会大会において講演
Keywords: phosphorus distribution, dephosphorization, optical basicity, phosphorus pentoxide, phosphate capacity
1984年1月12日受理

または

式(2)反応の平衡について、WinklerとChipman⁽⁷⁾は次式を与えている。

$$\begin{aligned} \log \{N_{4CaO \cdot P_2O_5} / \\ ([P]^2[O]^5N_{CaO}^4)\} \\ = 71667/T - 28.73 \end{aligned} \quad (3)$$

ここに $N_{4CaO \cdot P_2O_5}$, N_{CaO} はモル分率, $[P]$, $[O]$ は質量パーセントで, CaO はスラグ中の遊離のCaOを意味する。

その計算は煩雑であり、しかもスラグ中に種々な化合物の生成を仮定しているためか、あまり使用されていない。一方Na₂O·SiO₂⁽⁸⁾やNa₂CO₃⁽⁹⁾などを含むソーダ系のスラグも実用されているから、これらのスラグによる脱りん反応も考えなければならない。

Oelsen⁽¹⁰⁾はNa₂CO₃とNa₂SO₄混合フラックスによる溶鉄の脱りんについて研究し、脱りん反応として次式を与えている。

山本ら⁽¹¹⁾⁽¹²⁾はNa₂CO₃を含むスラグの構成成分を分子論的立場から検討して3Na₂O·P₂O₅の比率でスラグ中にP₂O₅が存在すると推定し、脱りん反応の平衡を次式で示している。

3Na₂O·P₂O₅すなわちNa₃PO₄はCa₃(PO₄)₂より安定⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾であるとされているが、Turkdoganら⁽¹⁵⁾の示したNa₂O-P₂O₅2元系平衡状態図においては、3Na₂O·P₂O₅はNa₂Oが少なくとも70 mol%を超えなければ固相として析出しないことを示している。したがって通常の溶鋼組成中の0.1%P程度の場合について、スラグ-メタル

† 還元脱りん法もあるが、ここでは対象としない。
†† O²⁻の項を含まない。

間の脱りん反応の平衡を論ずるとすれば、均質溶体スラグ中の P と溶鉄中の P との平衡を検討しなければならない。

Balajiva ら⁽¹⁶⁾は脱りん反応を次式で表わし、

この反応の見かけの平衡定数の対数を $\log(\%CaO)$ の 1 次式として示した、

Turkdogan ら⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾は脱りん反応の平衡を次式を用いて検討した、

$$\log K_P = 36850/T - 29.07 \quad (8)$$

$$K_P = \gamma_{P_2O_5} N_{P_2O_5} / ([P]^2 [O]^5) \quad (9)$$

ただし $\gamma_{P_2O_5}$ はモル分率で表わしたラウル基準の活量係数である。彼らはスラグの構成成分を分子論的立場で取扱い、 $\log \gamma_{P_2O_5}$ に及ぼす構成成分の影響を次式で示した、

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.12(22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} + 31N_F - 2N_{SiO_2}) - 42000/T + 23.58 \quad (10)$$

ただし Turkdogan らは式(10)の形を Flood ら⁽¹⁹⁾の考え方、すなわち多成分系では考えられる反応の見かけの各平衡定数の対数がそれぞれのカチオン分率の割合で全体に関与するという考え方に基づいてモル分率の和の形で与えている、

井上、水渡⁽²⁰⁾は Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 による溶鉄の脱りん反応を、次の 2 式で考察している、

水渡、井上、高田⁽³⁾は MgO 飽和 CaO - MgO - FeO_x - SiO_2 系スラグによる溶鉄の脱りん反応の平衡を 1823, 1873, 1923 K の 3 水準で求め、反応式としては式(6)および(7)を用い、式(6)の平衡定数 K_6 についてはスラグ成分の活量は式(9)と同様にラウル基準のモル分率単位で表わしている、すなわち、

$$K_6 = \gamma_{P_2O_5} N_{P_2O_5} / ([P]^2 \gamma_{FeO}^5 N_{FeO}^5) \quad (13)$$

式(6)の標準自由エネルギー変化から求めた K_6 の値、 $[P]$ およびスラグ組成の分析値から次式を与えた、

$$\log(\gamma_{P_2O_5} / \gamma_{FeO}^5) = -0.152\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO)\} - 15350/T - 4.00 \quad (14)$$

また式(14)右辺第 1 項を Balajiva らと同様に対数の形で表わした次式も求めている、

$$\log(\gamma_{P_2O_5} / \gamma_{FeO}^5) = -8.42 \log\{(\%CaO) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)\} - 17490/T + 4.65 \quad (15)$$

さらに式(8)から求めた K_P の値、 $[P]$ 、 $[O]$ およびスラグ組成の分析値から $\log \gamma_{P_2O_5}$ を次式で与えた、

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1.01(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) - 26270/T + 11.24 \quad (16)$$

さらに水渡、井上⁽²¹⁾は上記のスラグに CaF_2 を添加した場合の脱りん反応の平衡を検討し、 $\gamma_{P_2O_5}$ に及ぼす CaF_2 の影響はモル分率単位で CaO とほぼ等価と結論している。一方 Kor⁽²²⁾ および Turkdogan ら⁽¹⁸⁾は CaF_2 は CaO よりも $\gamma_{P_2O_5}$ を低下させる効果が大きいとしている。

次に碓井ら⁽²³⁾は $2Na_2O \cdot SiO_2$ 、 Na_2CO_3 、 $Na_2O \cdot SiO_2$ などをソーダ源として CaO - Na_2O - SiO_2 - FeO スラグによる脱りん平衡を 1873 K で求め、 CaO - SiO_2 - FeO 系スラグによる脱りん平衡も併せて実施し、水渡ら⁽³⁾と同様の取扱い方で脱りん平衡に及ぼす Na_2O の効果を決定して次式を与えた、

$$\log(\gamma_{P_2O_5} / \gamma_{FeO}^5) = -11.29 \log\{(\%CaO) + 1.58(\%Na_2O) + 0.3(\%MgO) - 0.05(\%FeO)\} + 0.07 \quad (17)$$

ただし式(17)では $(\%MgO)$ 、 $(\%FeO)$ の係数は水渡ら⁽³⁾の数値を用いている。さらに碓井らは $\log \gamma_{P_2O_5}$ に及ぼすスラグ成分の影響を求めるに当り、 SiO_2 を考慮して次の実験式を提示している、

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -8.41 \log\{(\%CaO) + 2.32(\%Na_2O)\} + 4.78 \log(\%SiO_2) - 9.85 \quad (18)$$

式(10)、(14)~(17)は活量係数の対数に及ぼすスラグ成分の影響を CaO に対する当量比として考慮しているが、式(18)では塩基度に類する考え方も加味されていると推定される。

Healy⁽²⁴⁾はスラグ-メタル間のりん分配平衡を熱力学的数値を用い、イオン説の立場から検討して次式を導いた、

$$\log\{(\%P) / [P]\} = 22350/T - 16.0 + 2.5 \log(\%T.Fe) + 0.08(\%CaO) \quad (19)$$

スラグ中の CaO 濃度がりん分配平衡に大きく影響するという思想は Balajiva らと同じである。

Gaskell⁽¹⁾は Duffy と Ingram⁽²⁾の提案した理論的光学塩基度を用い、 MgO 飽和スラグ-溶鉄間のりん分配に関する水渡らの実験データ⁽³⁾を使用して脱りん反応の平衡を論じた。反応式としては次のイオン式

を用い、次式を与えている、

$$\ln\{(\%P_2O_5) / ([P][O]^{2.5})\} = (-558.874 + 2175100/T - 1930041500/T^2) A - 24.33 \quad (21)$$

水渡、井上⁽⁴⁾はフォスフェート・キャパシティ C_P を次式で定義した。ただし a_P, a_O はヘンリー基準の質量パーセント単位で表わした活量である、

$$C_P = (\%P) / (a_P a_O^{5/2}) \quad (22)$$

MgO 飽和 CaO 系スラグについての彼らの実験データ⁽³⁾を用いて $\log C_P$ と A との関係を求め、次式を示している、

$$\log C_P = 17.55A + 29990/T - 23.737 \quad (23)$$

表 1 計算に用いた諸元素の電気陰性度 x と理論的光学塩基度 A .

	Al ³⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Na ⁺	O	P ⁵⁺	Si ⁴⁺
x	1.5	0.9	1.0	1.7	1.2	1.5	0.9	3.5	2.1	1.9
A	0.59*	1.15*	1.0	0.51	0.78	0.59	1.15	(0.23)	0.40	0.48

* 後述の Cu-P 合金用スラグの A 計算に使用した.

彼らはさらに脱りん反応の平衡に及ぼす Na_2O , BaO 含有スラグに関する実験データ⁽⁶⁾および従来の彼らのデータ⁽³⁾⁽²¹⁾から $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を次式で与えた.

$$\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = -0.985(23N_{\text{CaO}} + 17N_{\text{MgO}} + 8N_{\text{Fe}_2\text{O}} + 33N_{\text{Na}_2\text{O}} + 41N_{\text{BaO}} + 21N_{\text{CaF}_2} - 26N_{\text{P}_2\text{O}_5}) - 22270/T + 8.818 \quad (24)$$

なおまた

$$(\%P) \approx CN_{\text{P}_2\text{O}_5}^{1/2} (C: \text{定数}) \quad (25)$$

の関係が成立する条件のもとで次式を導いている.

$$\log C_P = 0.493(23N_{\text{CaO}} + 17N_{\text{MgO}} + 8N_{\text{Fe}_2\text{O}} + 33N_{\text{Na}_2\text{O}} + 41N_{\text{BaO}} + 21N_{\text{CaF}_2} - 26N_{\text{P}_2\text{O}_5}) + 29560/T - 18.944 + \log C \quad (26)$$

3. 脱りん反応の平衡に対する理論的光学塩基度の応用

光学塩基度は S^{6+} , P^{5+} , Si^{4+} など分極性の強いカチオンが共存する場合は低下し, 溶媒の化学量論性やカチオンのイオン価, Pauling の電気陰性度 x に依存するが, Duffy ら⁽²⁾は純粋な酸化物の A と x との関係を検討して次の実験式を提示している.

$$1/A = 1.36(x - 0.26) \quad (27)$$

式(27)によると A を実測できない酸化物についても, 計算で A を求めることが可能である. A は Lewis の酸-塩基の概念あるいは O^{2-} の活量の概念にきわめて類似している⁽²⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾から, スラグの熱力学的研究に有効に適用できる可能性がある. そこで A を用いて従来発表された脱りん反応の平衡に関する実測値が統一的に説明できないかどうかを検討することにした. 検討の対象としたスラグの系は水渡ら⁽³⁾および碓井ら⁽²³⁾の $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$, 水渡ら⁽²¹⁾の $\text{FeO}_x-\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$, 国定, 岩井⁽²⁷⁾の $\text{Fe}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$, 碓井ら⁽²³⁾の $\text{Fe}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$, 尾野, 榎井⁽²⁸⁾の $\text{Fe}_2\text{O}-\text{NaF}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系である. 碓井らのスラグ分析値のうち Al_2O_3 , MnO , TiO_2 , S および尾野らのフラックス成分†中の Al_2O_3 , S はいずれも濃度が小であるから A の計算にさいしては除外した.

A の計算において問題となるのは F の取扱いであるが, O^{2-} と 2F^- とを等価と仮定して酸素アニオンのイオ

ン数として計算し, F と結合した Na , Ca の光学塩基度は O と結合した場合と同じであると仮定して A を求めた. 上記のスラグまたはフラックスの A を計算するために使用した成分諸元素の電気陰性度および理論的光学塩基度の数値を表 1 に示した.

次に $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ および $\log (\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}/\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}}^5)$ の求め方を述べると, まず M_i を成分 i の分子量とし, モル分率 N_i と質量パーセント $\%i$ との関係式

$$N_i = (\%i/M_i) / \sum_{i=1}^n (\%i/M_i) \quad (28)$$

を式(9)に代入し, 両辺の対数をとって式(8)を入れると次式が導かれる.

$$\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = -\log \{ (\%P_2O_5) / ([P]^2[O]^5) \} + \log M_{\text{P}_2O_5} + \log \{ \sum (\%i/M_i) \} + 36850/T - 29.07 \quad (29)$$

1873 K における分析値を式(29)の右辺に代入すると $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を計算することができる.

さらに $\text{FeO}(\text{l})$ †††に平衡する溶鉄中 O の溶解度, すなわち式(30)反応の平衡定数には式(9)と同様に

$[\text{O}]$ 濃度を使用するため, Taylor と Chipman⁽²⁹⁾の求めた式(31)を用いた.

$$\log \{ [\text{O}] / \gamma_{\text{FeO}} N_{\text{FeO}} \} = -6320/T + 2.734 \quad (31)$$

1873 K における分析値 $[\text{O}]$, N_{FeO} を上式に代入して $\log \gamma_{\text{FeO}}$ を求めると, 式(29)で求めた $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ と組合せて $\log (\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}/\gamma_{\text{FeO}}^5)$ を計算することができる.

また式(8), (9), (31)を組合せると次式が得られる.

$$\log \{ \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} N_{\text{P}_2\text{O}_5} / [P]^2 \gamma_{\text{FeO}}^5 N_{\text{FeO}}^5 \} = 5250/T - 15.40 \quad (32)$$

モル分率を質量パーセントに置換えて得られる式(33)によって $\log (\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}/\gamma_{\text{FeO}}^5)$ を直接計算する⁽³⁾こともできる.

$$\log (\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}/\gamma_{\text{FeO}}^5) = -\log \{ (\%P_2O_5) / [P]^2 (\%FeO)^5 \} - \log (M_{\text{FeO}}^5 / M_{\text{P}_2O_5}) - 4 \log \{ \sum (\%i/M_i) \} + 5250/T - 15.40 \quad (33)$$

さて $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$, γ_{FeO} は一般にスラグ組成したがってその塩基度によって変化するが, $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$, $\log (\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}/\gamma_{\text{FeO}}^5)$ は前述の諸式の右辺に示されたとおり, 一定温度では各スラグの構成成分濃度の関数として与えられており, その係数を見ればこれら構成成分の酸または塩基としての

†	Fe ₂ O	NaF	Na ₂ S	SiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
	%88.1	0.66	0.344	tr.	4.81	0.050	5.19
	MnO	(M·Fe	FeO	Fe ₂ O ₃)	P	Q	
	0.01	10.3	59.0	17.7)	0.070	0.195	

†† 以下簡単のため $\sum_{i=1}^n$ を Σ と略記する.

††† この FeO は化学量論的 FeO ではない.

強さの大小に支配されていることが推察される。それゆえ上述の方法で求めたこれらの対数値を A に対してプロットして両者間の関連性を調べた。その結果は図 1,

図 1 $\log \gamma_{P_2O_5}$ と A との関係。

図 2 $\log (\gamma_{P_2O_5}/\gamma_{Fe_2O}^5)$ と A との関係。

図 2 に示すとおりで、回帰直線を求めるとそれぞれ式 (34), (35) が得られた。

$$\log \gamma_{P_2O_5} = 9.40 - 38.09A \quad r = -0.96, \sigma_y = 0.65 \quad (34)$$

r は相関係数, σ_y は $\log \gamma_{P_2O_5}$ の標準偏差である。

$$\log (\gamma_{P_2O_5}/\gamma_{Fe_2O}^5) = 7.08 - 36.19A \quad r = -0.92, \sigma_y = 0.90 \quad (35)$$

$\log \gamma_{P_2O_5}$ および $\log (\gamma_{P_2O_5}/\gamma_{Fe_2O}^5)$ と A との間にはきわめて高い相関がある。 A の計算にさいしては、水渡ら⁽³⁾ および尾野ら⁽²⁸⁾ の試料では Fe^{2+} と Fe^{3+} との分析値が判明しているが、その他のスラグでは T.Fe しか判明していないため、便宜上すべて $FeO^\dagger$ として A を計算した。 Fe^{2+}, Fe^{3+} を区別して A を計算すれば、これら 2 式の相関性はさらに高くなり、標準偏差は小となることが期待される。また弗化物に対する A の計算方法を理論的あるいは実験的に検討する必要があるが、スラグの組成を設定すれば A は一応計算によって求めることができ、 A が大になるほど $\gamma_{P_2O_5}$ あるいは $\gamma_{P_2O_5}/\gamma_{Fe_2O}^5$ は低下するから、脱りん有効なスラグの配合組成を計算によって予測することができるとと思われる。

4. $\log \gamma_{Fe_2O}$ と A との関係

(34), (35) 両式から $\log \gamma_{P_2O_5}$ を消去すると次式が得られる。

$$\log \gamma_{Fe_2O} = 0.464 - 0.38A \quad r = -0.13, \sigma_y = 0.16 \quad (36)$$

$\log \gamma_{Fe_2O}$ と A との関係を図 3 に示し式 (36) の直線を併示した。式 (36) の検定結果によると $\log \gamma_{Fe_2O}$ の A に対する依存性は低い。図示のとおりばらつきがきわめて大きい。その理由は Fe^{2+}, Fe^{3+} の区別をしないで Fe_2O として A を計算したためと推定される。式 (35) の相関係数が式 (34) に比較して低いのもこのためであろう。今後 Fe^{2+}, Fe^{3+} の分析値が判明しているスラグに

図 3 $\log \gamma_{Fe_2O}$ と A との関係。

† T.Fe を Fe^{2+} に換算した数値。

ついて $\log \gamma_{\text{FeO}}$ と A との関係を A の広い範囲において検討する必要がある。

5. $\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$, $\log (\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}/\gamma^{\circ\text{P}_2\text{O}_5})$ のスラグ成分濃度依存性

たとえば P_2O_5 - Fe_2O_3 - CaO - SiO_2 -... のように n 種類の成分からなるスラグを考え、これらのモル分率をそれぞれ $N_{\text{P}_2\text{O}_5}$, $N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, N_{CaO} , N_{SiO_2} ... とすれば、モル分率の総和は 1 であるから

$$N_{\text{P}_2\text{O}_5} + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + N_{\text{CaO}} + N_{\text{SiO}_2} + \dots = 1 \quad (37)$$

$\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$, $\log \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ は温度、圧力が一定のもとでは成分濃度の関数であるが、式 (37) は常に成立し独立変数としては $n-1$ 個となる。この構成成分のうちの任意の成分たとえば SiO_2 をこのスラグの溶媒と考え、 SiO_2 中に P_2O_5 , Fe_2O_3 , CaO ... が溶存しているとする。

そこで常用対数の代りに自然対数を用いて、このことを

$\ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} (N_{\text{P}_2\text{O}_5}, N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}, N_{\text{CaO}}, \dots)$ で表わす。

この関数を $N_{\text{P}_2\text{O}_5} = N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = N_{\text{CaO}} = \dots = 0$ (したがって $N_{\text{SiO}_2} = 1$) の点でテイラー展開し、2 次以上の項を簡単のため省略すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} (N_{\text{P}_2\text{O}_5}, N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}, N_{\text{CaO}}, \dots) = \\ \ln \gamma^{\circ\text{P}_2\text{O}_5} + N_{\text{P}_2\text{O}_5} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}}{\partial N_{\text{P}_2\text{O}_5}} \right)_{N'} \\ + N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}}{\partial N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right)_{N'} + N_{\text{CaO}} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}}{\partial N_{\text{CaO}}} \right)_{N'} \\ + \dots \end{aligned} \quad (38)$$

ただし添字 N' は各偏微分の変数の分母の変数となる成分および溶媒成分以外の成分のモル分率が一定であることを意味する。また $\ln \gamma^{\circ\text{P}_2\text{O}_5}$ は SiO_2 - P_2O_5 2 成分系における P_2O_5 の無限希薄溶体の活量係数である。さらに式 (38) の右辺の偏微分項はそれぞれ相互作用母係数であるからこれを ϵ の形で表わせば、式 (38) より次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} (N_{\text{P}_2\text{O}_5}, N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}, N_{\text{CaO}}, \dots) = \\ \ln \gamma^{\circ\text{P}_2\text{O}_5} + \epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{P}_2\text{O}_5} N_{\text{P}_2\text{O}_5} + \epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ + \epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{CaO}} N_{\text{CaO}} + \dots \end{aligned} \quad (39)$$

同様に $\ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ については次式が得られる。

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3} (N_{\text{Fe}_2\text{O}_3}, N_{\text{P}_2\text{O}_5}, N_{\text{CaO}}, \dots) = \\ \ln \gamma^{\circ\text{Fe}_2\text{O}_3} + \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{P}_2\text{O}_5} N_{\text{P}_2\text{O}_5} \\ + \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{CaO}} N_{\text{CaO}} + \dots \end{aligned} \quad (40)$$

式 (28) を用いて各成分のモル分率を質量パーセントに、また自然対数を常用対数に変換すると式 (39) より次式が導かれる。

$$\begin{aligned} \log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = (1/2.3) \{ \ln \gamma^{\circ\text{P}_2\text{O}_5} + \{1/\sum (\%i/M_i)\} \{ \\ \epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{P}_2\text{O}_5} (\% \text{P}_2\text{O}_5) / M_{\text{P}_2\text{O}_5} \\ + \epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} (\% \text{Fe}_2\text{O}_3) / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ + \epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{CaO}} (\% \text{CaO}) / M_{\text{CaO}} + \dots \} \end{aligned} \quad (41)$$

次に式 (39), (40) から次式が得られる。

$$\begin{aligned} \log (\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} / \gamma^{\circ\text{P}_2\text{O}_5}) = (1/2.3) \{ \ln (\gamma^{\circ\text{P}_2\text{O}_5} / \gamma^{\circ\text{Fe}_2\text{O}_3}) \\ + (\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{P}_2\text{O}_5} - \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{P}_2\text{O}_5}) N_{\text{P}_2\text{O}_5} \\ + (\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}) N_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ + (\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{CaO}} - \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{CaO}}) N_{\text{CaO}} + \dots \} \end{aligned} \quad (42)$$

さらに式 (41) を求めたのと同様にして次式が求められる。

$$\begin{aligned} \log (\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} / \gamma^{\circ\text{Fe}_2\text{O}_3}) = (1/2.3) \{ \ln (\gamma^{\circ\text{P}_2\text{O}_5} / \gamma^{\circ\text{Fe}_2\text{O}_3}) \\ + \{1/\sum (\%i/M_i)\} \{ (\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{P}_2\text{O}_5} \\ - \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{P}_2\text{O}_5}) (\% \text{P}_2\text{O}_5) / M_{\text{P}_2\text{O}_5} \\ + (\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{Fe}_2\text{O}_3}) (\% \text{Fe}_2\text{O}_3) / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \\ + (\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{CaO}} - \epsilon_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^{\text{CaO}}) (\% \text{CaO}) / M_{\text{CaO}} + \dots \} \end{aligned} \quad (43)$$

Turkdogan ら⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、水渡ら⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾⁽²¹⁾の求めた諸式の係数は試行錯誤で求められているが、理論的には上記の式 (39), (41) あるいは式 (42), (43) のような内容で構成され则认为られる。これらの諸式においては対象とするスラグ成分の濃度が大きくなればテイラー展開式の 2 次または 2 次以上の項を考慮しなければならない。

なお式 (38), (40) からわかるように、たとえば P_2O_5 - SiO_2 2 成分系あるいはこれに第 3 成分が加わった 3 成分系スラグについて P_2O_5 の相互作用母係数が実験的にあるいは状態図などから判明すれば、以上に導いた諸式を用いて $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ あるいは $\gamma_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ を計算することができるが、各種スラグあるいはフラックス構成成分について、果して利用できる資料がどれ位あるかは今後検討しなければならない。また $N_{\text{SiO}_2} = 1$ の点でテイラー展開した式では ϵ を求めにくいから、状態図を参照して活量曲線が求めやすい適当な組成の点に展開の基点を移し、それに応じて式 (38) の展開式を条件に合わせて修正⁽³⁰⁾することも考慮する必要がある。

6. スラグ-メタル間のりん分配と塩基度

式 (9) の両辺の対数を取り、式 (28) を用いて $N_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を $(\% \text{P}_2\text{O}_5)$ に替えると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \log \{ (\% \text{P}_2\text{O}_5) / [\text{P}]^2 \} = \log K_{\text{P}} + \log M_{\text{P}_2\text{O}_5} + 5 \log [\text{O}] \\ + \log \sum (\%i/M_i) + \log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} \end{aligned} \quad (44)$$

$\log \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は前述のとおり A に対して直線関係を示すから、式 (44) の右辺の $5 \log [\text{O}] + \log \sum (\%i/M_i)$ が一定であれば $\log \{ (\% \text{P}_2\text{O}_5) / [\text{P}]^2 \}$ は A に対して直線関係を示すことになる。また式 (8) から求めた 1873 K における $\log K_{\text{P}}$ の値、 $M_{\text{P}_2\text{O}_5} = 141.948$, $[\text{O}] = 0.1\%$, $\sum (\%i/M_i) = 1.6^\dagger$ および式 (34) を式 (44) に代入して整理すると次式が得られる。

$$\log \{ (\% \text{P}_2\text{O}_5) / [\text{P}]^2 \} = 38.09A - 21.45 \quad (45)$$

実験データから計算した $\log \{ (\% \text{P}_2\text{O}_5) / [\text{P}]^2 \}$ の値を、それぞれの A に対してプロットし、式 (45) の直線を書

† 計算に使用したスラグは 1.6 程度のものが多かったため、代表的数値として用いた。

図4 $\log \{(\%P_2O_5)/[P]^2\}$ と A との関係.

入すると図4のとおりで、予想のとおりこの直線の近傍に $[O]=0.1\%$ の実験点が存在している。

Young と Floridis⁽³¹⁾は Cu-P 合金と 11 種類の合成スラグすなわち $CaO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3$, $CaO-SiO_2-CaF_2$, $BaO-SiO_2$, $BaO-Al_2O_3$, $BaO-SiO_2-CaF_2$, $BaO-CaO-SiO_2$, $MgO-SiO_2$, Na_2O-SiO_2 , $Na_2O-Al_2O_3$, $Al_2O_3-CaF_2$ とを 1823 K において($P_{H_2}/P_{H_2O}=5.42$ 一定の Ar- H_2 - H_2O 混合ガス雰囲気中で溶解保持し、スラグ-溶銅間のりん分配平衡を調べて図5を示している。この図では $(\%P)/[P]$ 比を塩基度に対してプロットしているが、塩基度としては BaO, CaO, MgO, Na_2O のモル数(の和)に対する Al_2O_3, P_2O_5, SiO_2 のモル数(の和)の比を用いており、 CaF_2 は中性と考えて計算には入れていない。

スラグ-メタル間のりん分配平衡をイオン反応式で示せば次式のとおりである。

$$K_{PO_4^{3-}} = (\gamma_{PO_4^{3-}} N_{PO_4^{3-}}) / ([P] P_{O_2}^{5/4} a_{O^{2-}}^{3/2}) \quad (47)$$

$(\%P)/[P]$ の比と塩基度との関係を検討するためにはイオン反応を考えねばならないが、溶融スラグ中のイオン種は明らかでなく、 PO_4^{3-}, O^{2-} のイオン分率は種々の仮定を設けなければ求められない。

そこで式(47)の両辺の対数を取り、 $N_{PO_4^{3-}}$ を質量パーセント $(\%P)$ に変換して整理すると次式を得る。

図5 Cu-P-Q 溶体と各種スラグとの間の $(\%P)/[P]$ と塩基度との関係⁽³¹⁾.

$$\begin{aligned} \log K_{PO_4^{3-}} = & \log \gamma_{PO_4^{3-}} - \log \sum (\%ion/M_{ion}) \\ & - \log P_{O_2}^{5/4} - \log M_P + \log \{(\%P)/[P]\} \\ & - (3/2) \log a_{O^{2-}} \end{aligned} \quad (48)$$

$a_{O^{2-}}$ が A に比例すると仮定してこれを式(49)で表わし、式(48)に代入すると式(50)を得る。

$$a_{O^{2-}} = \alpha A \quad (\alpha: \text{定数}) \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \log K_{PO_4^{3-}} = & \log \gamma_{PO_4^{3-}} - \log \sum (\%ion/M_{ion}) \\ & - \log P_{O_2}^{5/4} - \log M_P + \log \{(\%P)/[P]\} \\ & - (3/2) \log \alpha - (3/2) \log A \end{aligned} \quad (50)$$

Young らの実験値を用いて $\log \{(\%P)/[P]\}$ と $\log A$ との関係を図示すると図6のとおりで、回帰直線の傾斜

図6 Cu-P-Q 溶体と各種スラグとの間の $\log \{(\%P)/[P]\}$ と $\log A$ との関係.

は 2.6 となり 1.5 とはならない。これは A したがって $a_{O^{2-}}$ が変化すると $\log \gamma_{PO_4^{3-}}$ が変化するためと思われる。

一方、式 (48) は次式のように書くこともできる。

$$\begin{aligned} \log K_{PO_4^{3-}} = & \log (\gamma_{PO_4^{3-}} / \gamma_{O^{2-}}^{-3/2}) \\ & - \log \sum (\% \text{ion} / M_{\text{ion}}) - \log P_{O_2}^{5/4} \\ & - \log M_P + \log \{ (\%P) / [P] \} - (3/2) \log N_{O^{2-}} \end{aligned} \quad (48)'$$

$\log (\gamma_{PO_4^{3-}} / \gamma_{O^{2-}}^{-3/2})$ が $\log A$ に比例するものと仮定し、かつ $\sum (\% \text{ion} / M_{\text{ion}})$ の変動が小さい場合は、 $\log \{ (\%P) / [P] \}$ を $\log A$ に対してプロットすると直線関係が得られるかも知れない。このためにはすべてのイオン種を仮定して O^{2-} を計算しなければならないので検討は省略した。

そこで、次に分子論的に取扱い、彼らの実験値から $\log \{ (\%P_2O_5) / [P]^2 \}$ を計算し A に対してプロットすると図 7 が得られる。彼らは Cu 中の O 分析値を示してい

図 7 Cu-P-Q 溶体と各種スラグとの間の $\log \{ (\%P_2O_5) / [P]^2 \}$ と A との関係。

ないが、実験は $(P_{H_2} / P_{H_2O}) = 5.42$ したがって酸素ポテンシャルが一定 (1.57×10^{-5} Pa) の雰囲気中で行われているから Q の活量は一定である。したがって図 4 について述べたように、 $\log \sum (\%i / M_i)$ が大きく変化しない限り図 7 は直線関係を示すはずである。BaO-SiO₂-P₂O₅ 系 (□印) と CaO-SiO₂-CaF₂-P₂O₅ 系 (○印) とがばらつきを示し、 $\log \sum (\%i / M_i)$ の差だけでは説明ができず他に理由があるように思われる。しかしその他の実験点はほぼ直線関係を示しているの、上記の 3 点を除いて直線回帰を求めると次式のとおりでである。

$$\begin{aligned} \log \{ (\%P_2O_5) / [P]^2 \} = & -1.19 + 3.60A \\ r: 0.98, \sigma_y = 0.062 \end{aligned} \quad (51)$$

7. フォスフェート・キャパシティと A との関係

フォスフェート・キャパシティ $C_{PO_4^{3-}}$ は次式で定義されている⁽³²⁾。

$$C_{PO_4^{3-}} \equiv (\%PO_4^{3-}) / \{ P_{O_2}^{5/4} \cdot P_P^{1/2} \} \quad (52)$$

そこで式 (7) 反応を介して $C_{PO_4^{3-}}$ と A との関係式を導く。そのためには次式を用いる。

$$(1/2) P_2(g) = P \quad K_P = [P] / P_{P_2}^{1/2} \quad (53)$$

$$(1/2) O_2(g) = O \quad K_{O_2} = [O] / P_{O_2}^{1/2} \quad (54)$$

ただし、上の 2 式の平衡定数 K_P 、 K_{O_2} の右辺では簡単のため $a_P = [P]$ 、 $a_O = [O]$ と仮定した。

式 (9)、(28) より次式が得られる。

$$K_P = \{ (\gamma_{P_2O_5} (\%P_2O_5)) / ([P]^2 [O]^5 \times M_{P_2O_5} \cdot \sum (\%i / M_i)) \} \quad (55)$$

スラグ中の P はすべて PO_4^{3-} イオンとして存在すると仮定すれば次式が成立する。

$$(\%PO_4^{3-}) = 2 (\%P_2O_5) M_{PO_4} / M_{P_2O_5} \quad (56)$$

式 (52) ~ (56) を組合せると $C_{PO_4^{3-}}$ と $\gamma_{P_2O_5}$ との関係式が得られる。すなわち

$$\begin{aligned} C_{PO_4^{3-}} = & \{ K_P K_{P_2}^2 K_{O_2}^5 2 M_{PO_4} \times \sum (\%i / M_i) \\ & \times (\%PO_4^{3-}) \}^{1/2} \times (\gamma_{P_2O_5})^{-1/2} \end{aligned} \quad (57)$$

式 (56) を用いて再び $(\%P_2O_5)$ に戻すと次式となる。

$$\begin{aligned} C_{PO_4^{3-}} = & \{ K_P K_{P_2}^2 K_{O_2}^5 4 M_{PO_4}^2 \times \sum (\%i / M_i) \\ & \times (\%P_2O_5) \}^{1/2} \times (M_{P_2O_5} \cdot \gamma_{P_2O_5})^{-1/2} \end{aligned} \quad (58)$$

両辺の対数を取り、1873 K における $\log K_P$ 、 $\log K_{P_2}$ 、 $\log K_{O_2}$ の値および式 (34) を式 (57)、(58) に代入すると次式が求められる。

$$\begin{aligned} \log C_{PO_4^{3-}} = & 4.69 + 19.05A \\ & + (1/2) \{ \log \sum (\%i / M_i) + \log (\%PO_4^{3-}) \} \end{aligned} \quad (59)$$

$$\begin{aligned} \log C_{PO_4^{3-}} = & 4.75 + 19.05A \\ & + (1/2) \{ \log \sum (\%i / M_i) + \log (\%P_2O_5) \} \end{aligned} \quad (60)$$

ただし $\log K_P$ は式 (8)、 $\log K_{P_2}$ および $\log K_{O_2}$ は文献⁽²⁹⁾ から求めた。代入した数値はすべてスラグ-溶鉄間の平衡について適用されるもので、それぞれ次のとおりである。

$$\begin{aligned} \log K_P = & -9.40, \log K_{P_2} = 4.41, \log K_{O_2} = 3.42, \\ M_{PO_4} = & 94.974, M_{P_2O_5} = 141.948 \end{aligned}$$

スラグの分析値が分かれば A および $\sum (\%i / M_i)$ を計算できるから、式 (60) を用いて $C_{PO_4^{3-}}$ を求めることができる。

図 1 に使用した実験データを式 (58) に代入して $\log C_{PO_4^{3-}}$ を求め、 A に対してプロットすると図 8 のとおりである。

水渡ら⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾ は $\log \gamma_{P_2O_5}$ と $\log C_P$ との関係式として式 (8)、(9) から導かれる次式を用い、 $\log \{ (\%P) / N_{P_2O_5}^{1/2} \}$ がスラグ組成によっていかに変化するかを論じている⁽⁶⁾。

$$\begin{aligned} (1/2) \log \gamma_{P_2O_5} + \log C_P = & 18425/T - 14.535 \\ & + \log \{ (\%P) / N_{P_2O_5}^{1/2} \} \end{aligned} \quad (61)$$

式 (23) で彼らは $\log C_P$ を A の 1 次式で与えたから、 $\log \{ (\%P) / N_{P_2O_5}^{1/2} \}$ の値がほぼ一定であれば $\log \gamma_{P_2O_5}$ も A の 1 次式となることがわかる。筆者は逆に $\log \gamma_{P_2O_5}$ をまず A に対して直線関係で示し、 $\log C_{PO_4^{3-}}$ と

図 8 式(58)で求めた $\log C_{PO_4^{3-}}$ と A の関係。

の関係を式(60)で求めたことになる。彼らの求めた式(23)を次式によって $\log C_{PO_4^{3-}}$ に変換し、1873 K における $\log C_{PO_4^{3-}}$ を求めると次式が得られる。

$$\log C_P = \log C_{PO_4^{3-}} - 21680/T - 1.87 \quad (62)^{(6)}$$

$$\log C_{PO_4^{3-}} = 17.55A + 5.72 \quad (63)$$

この直線を図 8 に記入した。式(63)は図中の○印について求められた直線で、実測値とよく適合している。

8. 結 言

(1) 均質多成分系スラグと溶鉄との間のりん分配反応の平衡に関する諸家の実験値を包括的に説明することを試み、理論的光学塩基度 A を用いるとかなりこの目的に沿いうることを示した。

(2) りん分配反応の平衡を熱力学的に検討する場合に必要な $\log \gamma_{P_2O_5}$, $\log (\gamma_{P_2O_5}/\gamma_{Fe_2O_3}^5)$ と A との関係を直線回帰で求め、またフォスフェート・キャパシティ $C_{PO_4^{3-}}$ と $\gamma_{P_2O_5}$ あるいは A との関係式を導き、水渡らの諸式と比較した。

(3) $\log \gamma_{Fe_2O_3}$ と A との関係については、スラグ中の Fe^{2+} , Fe^{3+} を区別して A を求めたうえ再検討する必要がある。

(4) $\log \gamma_{P_2O_5}$ および $\log (\gamma_{P_2O_5}/\gamma_{Fe_2O_3}^5)$ が $\sum A_i N_i$ (A_i は特定の係数) + 定数の形で表わせることをテイラー展開式を用いて示し、質量パーセントを用いても同様な形式が得られることを述べた。

(5) 溶銅と各種スラグとの間のりん分配平衡についても、溶鉄の場合と同様に取扱うことができる。

(6) A の計算については弗化物、塩化物など酸化物以外のスラグ成分の取扱い方が今後の課題であるが、 A を計算し、その数値から脱りん能のすぐれたスラグ組成の予測がある程度できるのではなかろうか。

〔謝 辞〕 理論的光学塩基度について種々ご助言を賜った北海道大学理学部 横川敏雄教授に厚く御礼申し上げます。また本稿をまとめるに当り有益なご意見を寄せられた京都大学工学部 一瀬英爾教授、諸岡 明講師ならびに実験データの詳細を提供された日本鋼管株式会社福山研究所 碓井 務氏に深く感謝します。

文 献

- (1) D.R.Gaskell : Trans.ISIJ, **22**(1982), 997.
- (2) J. A. Duffy and M. D. Ingram : J.Inorg. Nucl. Chem., **37**(1975), 1203.
- (3) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔 : 鉄と鋼, **67**(1981), 2645.
- (4) 水渡英昭, 井上 亮 : 鉄と鋼, **69**(1983), A25.
- (5) 水渡英昭, 井上 亮 : 日本・中国鉄鋼学会議, 第2回製鋼学会議, 会議報告, (1983・11月), 249.
- (6) H.Suito and R.Inoue : Trans.ISIJ, **24**(1984), 47.
- (7) T.B.Winkler and J. Chipman : Trans.AIME, **167**(1946), 111.
- (8) 碓井 務, 山田健三, 宮下芳雄, 田辺治良, 半明正之, 宮脇芳治 : 第9回日ソ製鋼物理化学シンポジウム, (1983・6月) プロシーディングズ, 179.
- (9) 姉崎正治, 丸川雄浄, 三沢輝起, 山崎 勲, 戸崎泰之, 城田良康 : 日本・中国鉄鋼学会議, 第2回製鋼学会議, 会議報告, (1983・11月), 280.
- (10) W.Oelsen : Arch.Eisenhüttenw., **36**(1965), 861.
- (11) 山本里見, 吉井正孝, 梶岡博幸, 小久保一郎, 中村 泰 : 製鉄研究, 299号(1979), 52.
- (12) 山本里見 : 九州大学学位論文, (1983), 37.
- (13) W.R.Maddocks and E.T.Turkdogan : J.Iron Steel Inst., **171**(1952), 128.
- (14) O.Oelsen and H.Wiemer : Mitt. Kais.Wilh. Inst.für Eisenforschung, **24**(1942), 167.
- (15) E.T.Turkdogan and W.R.Maddocks : J.Iron Steel Inst., **172**(1952), 1.
- (16) K.Balajiva, A.G.Quarrell and P.Vajragupta : ibid., **153**(1946), 115.
K.Balajiva and P.Vajragupta : ibid., **155**(1947), 563.
- (17) E. T. Turkdogan and J. Pearson : ibid., **175**(1953), 393.
- (18) E. T. Turkdogan and J. Pearson : ibid., **176**(1954), 59.
- (19) H.Flood and K.Grjotheim : ibid., **171**(1952), 64.
- (20) 井上 亮, 水渡英昭 : 鉄と鋼, **65**(1979), 1838.
- (21) 水渡英昭, 井上 亮 : 鉄と鋼, **68**(1982), 1541.
- (22) G.W.Kor : Met.Trans., **8B**(1977), 107.
- (23) 碓井 務, 山田健三, 麦田幹雄, 宮下芳雄, 半明正之, 田口喜代美 : 鉄と鋼, **67**(1981), S943.
- (24) G.W.Healy : J.Iron Steel Inst., **208**(1970), 664.
- (25) 横川敏雄 : 鉄と鋼, **68**(1982), 26.
- (26) 徳田昌則 : 鉄と鋼, **69**(1983), 1699.
- (27) 国定京治, 岩井彦哉 : 鉄と鋼, **69**(1983), 1591.
- (28) 尾野 均, 梶井為則 : 私信.
- (29) AIME : Basic Open Hearth Steelmaking, Ed. by G.Derge, (1964), 678.
- (30) 盛 利貞, 諸岡 明 : 鉄と鋼, **52**(1966), 947.
- (31) J. H. Young, Jr. and T. P. Floridis : Trans. AIME, **239**(1967), 1863.
- (32) C.Wagner : Met.Trans., **6B**(1975), 405.