

© 1987 ISIJ

質量分析法による $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系中の P_2O_5 と CaO , MgO , MnO 及び SiO_2 の相互作用母係数の測定

論 文

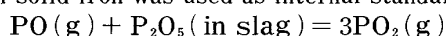
大原 伸昭*・布上 真也*・加藤 榮一*2

Mass Spectrometric Determination of Interaction Parameters for P_2O_5 with CaO , MgO , MnO and SiO_2 in $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ System

Nobuaki OHARA, Shinya NUNOUE and Eiichi KATO

Synopsis :

The effects of CaO , MgO , MnO and SiO_2 on the activity coefficient of P_2O_5 in dilute solution of P_2O_5 in Fe_tO were determined at 1370°C by the use of a mass spectrometer-Knudsen cell combination. The activity of P_2O_5 was determined by the use of the following chemical equilibrium. Iron vapor in equilibrium with solid iron was used as internal standard.



$$a_{\text{P}_2\text{O}_5} = K \cdot \frac{P_{\text{PO}_2}^3}{P_{\text{PO}}} = K' \cdot \frac{(I_{\text{PO}_2}^+/I_{\text{Fe}}^+)^3}{(I_{\text{PO}}^+/I_{\text{Fe}}^+)}$$

The interaction parameters have been calculated from the activity coefficient of P_2O_5 with the aid of the least square method. The obtained results are as follows.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{CaO}} &= -23 \pm 3 & \varepsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{MgO}} &= -20 \pm 2 \\ \varepsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{MnO}} &= -13 \pm 1 & \varepsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{SiO}_2} &= -4 \pm 1 \end{aligned}$$

These interaction parameters are for dilute solution of P_2O_5 in Fe_tO .

Key words : slag ; chemical property ; mass spectrometer ; activity ; $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ - ($-\text{CaO}$, $-\text{MgO}$, $-\text{MnO}$, $-\text{SiO}_2$).

1. 緒 言

製鉄, 製鋼における脱りん反応を熱力学的に解析するために, スラグ中の P_2O_5 の活量測定に関して多くの研究が行われてきた. TURKDOGAN¹⁾ および水渡²⁾³⁾ は溶鉄中に溶解したりんとスラグ中のりんの平衡反応を用いて P_2O_5 の活量を算出した. また萬谷⁴⁾⁵⁾ は, $\text{Fe}(\text{solid})-(\text{phosphate slag})-\{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}\}$ 間の化学平衡を測定してスラグ中の Fe_tO の活量を求め, これより GIBBS-DUHEM の式を用いて P_2O_5 の活量を算出している.

これらの方法に対して, クヌーセンセルと質量分析計を組み合わせた方法は凝縮相と平衡している気相中の各種の蒸気圧を測定できるので, 酸化物溶体中の P_2O_5 の活量を他の方法と比べてより直接的に測定できる. 神林⁶⁾ は, クヌーセンセル-質量分析法による酸化物溶体中の P_2O_5 の活量測定の妥当性を検討し, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$

系酸化物溶体中の P_2O_5 の活量測定を行った.

本研究では, Fe_tO を溶媒とする P_2O_5 の希薄溶液に酸化物 (CaO , MgO , MnO , SiO_2) を添加し, このような溶液中の P_2O_5 の活量係数に及ぼすこれらの酸化物の影響を示す相互作用母係数を測定した.

2. 実験方法

2.1 実験方法

本研究で用いた実験装置, 方法は神林⁶⁾ により既に報告されているので省略する. 神林らは, $\text{Fe}_t\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系において測定可能な組成および温度の範囲を TRÔMEL と SCHWERDTFEGGER⁷⁾ により報告されている状態図をもとに検討した. そして, 試料を鉄るつぽに入れて測定するため, この状態図に示される, スラグ-固体 ($\text{Fe}-\text{P}$) 合金-液体 ($\text{Fe}-\text{P}$) 合金の三相共存を示す線を越える組成の試料については測定ができないとし, 試料組成の広い

昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 61 年 8 月 25 日受付 (Received Aug. 25, 1986)

* 早稲田大学大学院 (Graduate School, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku, Tokyo 160)

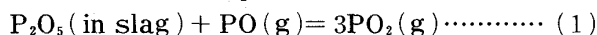
*2 早稲田大学理工学部 工博 (School of Science and Engineering, Waseda University)

範囲において測定を行うために測定温度を 1370°C-1390°C とした。この測定温度範囲ではこの状態図から、 P_2O_5 が 25 wt% ($X_{P_2O_5}=0.14$) まで測定は可能である。しかし $X_{P_2O_5}=0.1$ 以上では P_2O_5 の活量が急激に増大するために測定が不可能であつたと、神林らは報告している。

本実験では、神林らが Fe_2O_3 - P_2O_5 系について測定を行い P_2O_5 の活量がヘンリー則に従うと報告した組成範囲に、各酸化物 (CaO , MgO , MnO , SiO_2) を 5 mol% を目標として添加した試料の測定を行った。試料は、真空中で予備溶解し、内部標準物質である鉄るつばに入れ、これをアルミナのクヌーセンセル内に挿入した。そして、測定は 1370°C で行い、質量分析計によつて測定されるイオン電流強度が十分安定してから、そのイオン電流強度比より P_2O_5 の活量を求めた。なお、測定後、化学分析によつて試料の組成を決定した。

2.2 クヌーセンセル-質量分析法による酸化物溶体中の P_2O_5 の活量の測定原理

酸化物溶体中の P_2O_5 の活量 $a_{P_2O_5}$ と気相中の PO , PO_2 の分圧 P_{PO} , P_{PO_2} の関係は次式で示される。



$$K = \frac{P_{PO_2}^3}{a_{P_2O_5} \cdot P_{PO}} \quad (2)$$

ここで K は (1) 式に示した反応の平衡定数である。標準状態における活量および分圧を $a_{P_2O_5}=1$, $P_{PO}=P_{PO}^\circ$, $P_{PO_2}=P_{PO_2}^\circ$ とおくと (2) 式は次式となる。

$$a_{P_2O_5} = \frac{(P_{PO_2}/P_{PO_2}^\circ)^3}{(P_{PO}/P_{PO}^\circ)} \quad (3)$$

蒸気種 X のクヌーセンセル内の分圧 P_X と測定される X^+ のイオン電流強度 I_x^+ との関係は、次式で与えられる。

$$P_X = \frac{C \cdot T \cdot I_x^+}{\sigma_x \cdot \gamma_x \cdot S_x} \quad (4)$$

ここで、 C : 蒸気種によらない本装置に固有の定数、 σ_x : 分子 X の比イオン化断面面積、 γ_x : 分子 X の同位体存在比、 S_x : X^+ イオンに対する二次電子増倍管の感度定数、 T : 絶対温度である。

装置定数 C は、オリフィスの形状や位置により各試料の測定ごとに $\pm 15\%$ 程度の変動があるため、これを消去するために、内部標準物質を用いる必要がある。本実験では、鉄るつばと平衡している鉄蒸気を内部標準として用い、(3) 式と (4) 式より得られる次式を用いて、測定温度における P_2O_5 の活量を算出することができる。

$$a_{P_2O_5} = \frac{\{I_{PO_2}^+/I_{Fe}^+\}/\{I_{PO_2}^\circ/I_{Fe}^\circ\}^3}{\{I_{PO}^+/I_{Fe}^+\}/\{I_{PO}^\circ/I_{Fe}^\circ\}} \quad (5)$$

ここで、測定中に試料より鉄るつばへりんが固溶するが、鉄中のりん濃度は常に 1 wt% 以下であつたので、鉄の活量は試料の組成によらず 1 と考えられる。

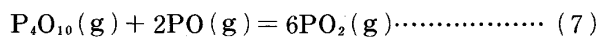
2.3 P_2O_5 のラウール基準活量の算出

P_2O_5 の固体を標準状態とした P_2O_5 の活量は、以下のような方法によつて求めた。

P_4O_{10} (g) 分圧を用いると $a_{P_2O_5}$ は次式で示される。

$$a_{P_2O_5} = \sqrt{\frac{P_{P_4O_{10}}}{P_{P_4O_{10}}^\circ}} \quad (6)$$

ここで、 $P_{P_4O_{10}}^\circ$ は測定温度において P_4O_{10} (s) と平衡する P_4O_{10} (g) の分圧である。また、



で示される反応の平衡から得られる $P_{P_4O_{10}}$ は次式で与えられる。

$$P_{P_4O_{10}} = K' \cdot \frac{P_{PO_2}^6}{P_{PO}^2} \quad (8)$$

P_4O_{10} (s), P_4O_{10} (g), PO (g), PO_2 (g) の標準自由エネルギーには、JANAF Tables⁸⁾ の値を用いた。ただし、 $P_{P_4O_{10}}^\circ$ は、JANAF Tables に記載されている P_4O_{10} (s) の 1500K までの標準生成自由エネルギーを測定温度 (1643K) まで外挿した値を用いて、 $P_{P_4O_{10}}^\circ=700 \text{ atm}$ (1643 K) を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 蒸気種

本実験において、スラグと平衡する蒸気より生じたイオン種は P^+ , P_2^+ , PO^+ , PO_2^+ であつた。また、鉄るつばからの Fe^+ が検出された。添加酸化物より生じると考えられるイオン種は、その酸化物の蒸気圧が低いために検出されなかつた。

3.2 P_2O_5 の活量係数に及ぼす CaO , MgO , MnO , SiO_2 の添加効果

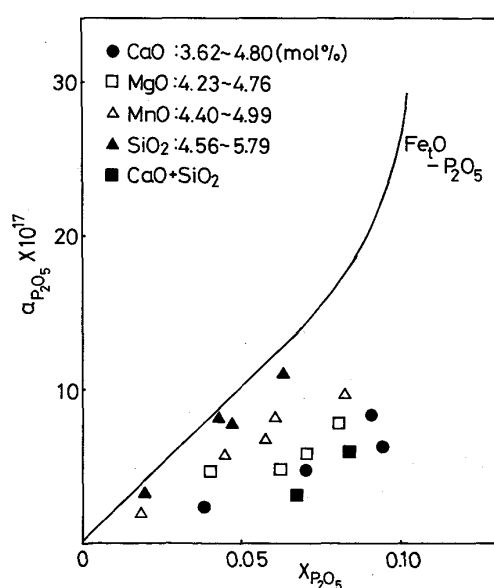
Table 1 に、各試料についてのイオン電流強度比の測定結果、およびそれより算出した P_2 , PO , PO_2 の分圧を示した。Table 2 に、試料組成の化学分析結果、 P_2O_5 のラウール基準活量と活量係数および後述する方法で算出した溶鉄とスラグ間のりん分配比を示す。なお、 P_2O_5 の活量の標準状態は固体の純 P_2O_5 である。Fig. 1 に Fe_2O_3 - P_2O_5 系酸化物溶体に酸化物 CaO , MgO , MnO , SiO_2 を添加したときの P_2O_5 の活量の変化を示す。Fig. 1 の活量は固体の P_2O_5 を標準状態とする活量である。また、Fig. 1 中の曲線は神林⁶⁾ らによる、 Fe_2O_3 - P_2O_5 系酸化物溶体の P_2O_5 の 1370°C における

Table 1. Ion current ratios and partial pressures of vapors above samples at 1 643 K.

No.	$I_{\text{Fe}^{2+}}^+/I_{\text{Fe}^{3+}}^+ \times 10^2$	$I_{\text{Fe}^{2+}}^+/I_{\text{Fe}^{3+}}^+ \times 10$	$I_{\text{Fe}^{2+}}^+/I_{\text{Fe}^{3+}}^+ \times 10^2$	$\frac{(I_{\text{Fe}^{2+}}^+/I_{\text{Fe}^{3+}}^+)^3 \times 10^5}{(I_{\text{Fe}^{2+}}^+/I_{\text{Fe}^{3+}}^+)^3}$	$P_{\text{Fe}_2} (\times 10^{-8})$ atm	$P_{\text{FeO}} (\times 10^{-7})$ atm	$P_{\text{Fe}_2\text{O}_3} (\times 10^{-8})$ atm
1	1.33	2.36	1.88	2.81	2.47	4.78	7.58
2	2.97	3.57	2.69	5.46	5.51	7.23	10.84
3	4.06	4.42	3.49	9.60	7.54	8.95	14.06
4	2.80	4.96	3.30	7.21	5.20	10.05	13.30
5	0.88	3.65	2.70	5.42	1.63	7.39	10.88
6	2.30	3.45	2.63	5.25	4.27	6.99	10.60
7	1.87	3.89	2.77	5.45	3.47	7.88	11.16
8	3.02	4.09	3.02	6.73	5.61	8.28	12.17
9	3.19	4.91	3.52	8.87	5.92	9.95	14.19
10	1.35	2.30	1.73	2.26	2.51	4.66	6.97
11	1.23	4.29	3.05	6.64	2.28	8.69	12.29
12	1.97	4.81	3.34	7.77	3.66	9.74	13.46
13	2.69	4.83	3.57	9.44	4.99	9.78	14.39
14	4.56	5.89	4.03	11.07	8.46	11.93	16.24
15	0.46	2.79	2.19	3.74	0.85	5.65	8.83
16	2.51	4.92	3.59	9.36	4.66	9.97	14.47
17	3.08	5.45	3.65	8.93	5.72	11.04	14.71
18	3.79	6.67	4.38	12.59	7.04	13.51	17.65
19	1.64	3.44	2.34	3.72	3.04	6.97	9.43
20	3.25	4.74	3.22	7.01	6.03	9.60	12.98

Table 2. Chemical compositions of samples, Raoultian activities of P_2O_5 , activity coefficients of P_2O_5 and phosphorous distribution at 1 643 K.

No.	mol%						$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$a_{\text{P}_2\text{O}_5} \times 10^{17}$	$\ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$	L_p
	P_2O_5	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	SiO_2				
1	3.92	92.46	3.64	—	—	—	9.2	2.5	-35.05	570
2	7.13	88.07	4.80	—	—	—	10.8	4.8	-34.89	666
3	9.13	86.43	4.44	—	—	—	10.6	8.4	-34.64	589
4	9.52	86.57	3.92	—	—	—	9.3	6.3	-34.89	690
5	4.23	91.54	—	4.23	—	—	10.7	4.6	-34.44	452
6	6.30	89.45	—	4.25	—	—	8.6	4.8	-34.76	615
7	7.26	87.98	—	4.76	—	—	9.4	5.9	-34.76	615
8	8.12	87.65	—	4.23	—	—	9.7	7.8	-34.54	578
9	1.80	93.21	—	—	4.99	—	9.7	2.0	-34.44	310
10	4.51	90.76	—	—	4.72	—	10.1	5.8	-34.28	416
11	5.84	89.57	—	—	4.59	—	8.5	6.8	-34.36	477
12	6.06	89.42	—	—	4.52	—	9.2	8.2	-34.20	447
13	8.33	87.26	—	—	4.40	—	9.7	9.7	-34.36	520
14	1.88	93.13	—	—	—	4.98	8.9	3.3	-34.01	253
15	4.35	89.87	—	—	—	5.79	9.1	8.2	-33.90	343
16	4.75	90.69	—	—	—	4.56	9.2	7.8	-34.07	379
17	6.35	88.90	—	—	—	4.75	8.7	11.0	-34.01	406
18	6.79	83.49	4.44	—	—	5.28	10.9	3.3	-34.23	784
19	8.49	82.27	4.43	—	—	4.81	12.2	6.1	-34.90	665

Fig. 1. The effect of CaO , MgO , MnO , SiO_2 activity of P_2O_5 at 1 370°C.

活量曲線である。Fig. 1 から、 CaO , MgO , MnO , SiO_2 の順に P_2O_5 の活量係数を下げる効果があることが分かる。ここで注目すべきことは、 SiO_2 の添加により P_2O_5 の活量係数がわずかに下がることである。TURKDOGAN¹⁾ らは、 SiO_2 の添加は、スラグ中の P_2O_5 の活量係数を大きくすると報告している。TURKDOGAN らが報告した $\gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ と試料組成の関係を示した式は、 CaO の含有量が多い ($0.4 < X_{\text{CaO}} < 0.78$) 試料について得られたものである。そこで、 CaO は P_2O_5 の活量係数を低下させるが SiO_2 の添加はこの効果を減少させると考え、 CaO と SiO_2 の両方をそれぞれ 5 mol% 添加した実験を行った。その結果が、図中の■のプロットである。そして、本実験では CaO が存在している場合においても SiO_2 の添加により P_2O_5 の活量係数が下がることが分かった。Fig. 1 のプロットのばらつきは、試料の予備溶解の際の、添加酸化物の組成変動によるものと考えられる。

本実験において P_2O_5 の活量係数の酸化物溶体中の成分濃度依存性をテイラー展開によつて、(9) 式のように表現できる¹³⁾。この一次項の係数を最小二乗法によつて求めることができる。一般に酸化物溶体中では他の酸化物の添加により、その物理的、構造的性質が、不連続にかつ大きく変化することがある。しかし、本実験の試料の P_2O_5 の濃度はその多くが、 Fe_2O_3 - P_2O_5 系で P_2O_5 の活量がヘンリー則に従う $X_{P_2O_5}=0.08$ 以下である。このような組成では、 P_2O_5 の Network がほぼ維持され大きな変化は生じていないと考えられる。

また溶媒である Fe_2O_3 の構造については、本実験の試料中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の比を Table 2 に示す。これより、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の比は大きく変化していない。このことから、溶媒 Fe_2O_3 の構造にも大きな変化はないと考えることができる。

このように、本実験の試料組成において、試料の構造に不連続な大きな変化は生じないので、 $\gamma_{P_2O_5}$ は不連続な変化はせず (9) 式のように表現できる。

$$\ln \gamma_{P_2O_5} = \ln \gamma_{P_2O_5}^\circ + \epsilon_{P_2O_5}^{CaO} N_{CaO} + \epsilon_{P_2O_5}^{MgO} N_{MgO} + \epsilon_{P_2O_5}^{MnO} N_{MnO} + \epsilon_{P_2O_5}^{SiO_2} N_{SiO_2} \dots \dots \dots (9)$$

各添加酸化物のモル分率の係数は、相互作用母係数である。 $\gamma_{P_2O_5}^\circ$ は、神林⁶⁾らが報告している Fe_2O_3 - P_2O_5 系における P_2O_5 の無限希薄溶液の P_2O_5 の活量係数であり、 $\gamma_{P_2O_5}^\circ=2.2 \times 10^{-15}$ ($1370^\circ C$) である。本実験において、試料の組成と P_2O_5 の活量係数の測定値から、最小二乗法によつて上式の各係数、つまり P_2O_5 に対する各添加酸化物の相互作用母係数を求めた。Fig. 2 に、 $\ln \gamma_{P_2O_5}$ への添加酸化物の影響を示す。ただし Fe_2O_3 - P_2O_5 系に CaO を添加した試料 (Table 2 中の No.1) については、二相分離領域の存在が考えられる¹⁰⁾。

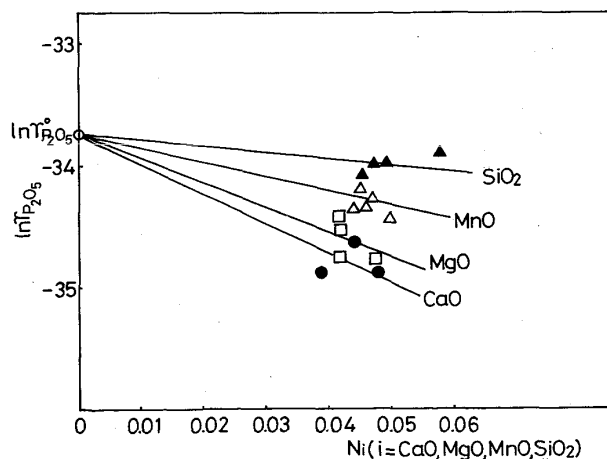


Fig. 2. Effect of added oxides to the activity coefficient of P_2O_5 .

そこで、この二相分離領域にあると考えられる試料のデータは、計算には用いなかった。

$$\begin{aligned} \epsilon_{P_2O_5}^{CaO} &= -23 \pm 3, & \epsilon_{P_2O_5}^{MgO} &= -20 \pm 2 \\ \epsilon_{P_2O_5}^{MnO} &= -13 \pm 1, & \epsilon_{P_2O_5}^{SiO_2} &= -4 \pm 1 \end{aligned}$$

誤差は確率誤差で見積もつた。これらの相互作用母係数は Fe_2O_3 が大量の溶媒として存在するときの値である。以上より、このような溶液における P_2O_5 の活量係数は次のように表せる。

$$\ln \gamma_{P_2O_5} = \ln \gamma_{P_2O_5}^\circ - 23 N_{CaO} - 20 N_{MgO} - 13 N_{MnO} - 4 N_{SiO_2} \text{ (at } 1643 \text{ K)} \dots \dots \dots (10)$$

比較のため TURKDOGAN¹⁾らが報告したスラグ中の P_2O_5 の活量係数に与える添加酸化物の影響を次式に示す。なお、TURKDOGAN らにより報告された $P_2O_5(s) = P_2O_5(l)$ についての標準自由エネルギー変化の値を用いて $P_2O_5(s)$ を標準状態とした活量係数の式に変換した。TURKDOGAN らの式はスラグ成分濃度の係数をすべての実験値を Al_2O_3 の影響を無視し、試行錯誤によつて直線になるように実験スラグ組成範囲内で求めた値である。

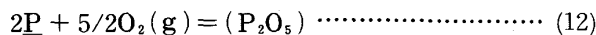
$$\ln \gamma_{P_2O_5} = -57 N_{CaO} - 39 N_{MgO} - 34 N_{MnO} - 31 N_{FeO} + 5 N_{SiO_2} - \frac{96726}{T} + 49.25 \dots (11)$$

TURKDOGAN らが用いたスラグ組成の P_2O_5 濃度 ($N_{P_2O_5}=0.01 \sim 0.2$)、 CaO 濃度 ($N_{CaO}=0.4 \sim 0.78$) は本実験より高濃度であり、測定温度も $1550^\circ C \sim 1660^\circ C$ と本実験の測定温度より高温であるため単純に比較することはできない。しかし、添加酸化物 CaO , MgO , MnO , SiO_2 がスラグ中の P_2O_5 の活量係数に与える影響は、 CaO , MgO , MnO の順に $\gamma_{P_2O_5}$ を下げることにについては、本実験の結果と TURKDOGAN らの結果は一致する。しかし、 SiO_2 の添加効果については、TURKDOGAN らは $\gamma_{P_2O_5}$ を増大させると報告しているのに対し、本実験では $\gamma_{P_2O_5}$ を減少させる結果が得られた。

3.3 溶鉄とスラグ間のりん分配に及ぼす添加酸化物の影響

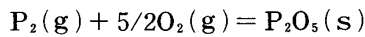
本実験から得られた P_2O_5 の活量より、溶鉄とスラグ間のりん分配を熱力学的計算により求めることができる。また、この溶鉄とスラグ間のりん分配に及ぼす添加酸化物の影響を示すことができる。

溶鉄の脱りん反応式は次式で示される。



(12) 式の標準生成自由エネルギーを求めるために以下の式を組み合わせる。

$$\begin{aligned} P_2O_5(s) &= P_2O_5(l) \\ \Delta G^\circ &= 51254 - 73.22T \text{ (J/mol)} \dots \dots \dots (13) \end{aligned}$$



$$\Delta G^\circ = -1578200 + 532.28T (\text{J/mol})^{(8)} \dots\dots (14)$$

$$P = 1/2P_2(\text{g})$$

$$\Delta G^\circ = 157700 - 5.4T (\text{J/mol})^{(11)} \dots\dots (15)$$

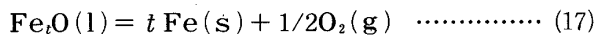
以上より、溶鉄中のりんの濃度は次式で表せる。

$$a_P = \sqrt{\frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{K_{(12)} \cdot P_{\text{O}_2}^{5/2}}} \dots\dots (16)$$

ここで $K_{(12)}$ は式 (12) の平衡定数である。 a_P はりん濃度を wt% で表し、Fe-P 系無限希薄溶液を基準にとつた活量である。

活量 a_P を求めるのに必要な酸素分圧は、次のように推定した。

スラグ中の Fe_tO と溶鉄、そして気相中の酸素の間に次式で示される平衡が成立しているとする。

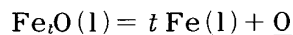


溶鉄の活量を 1 として、酸素分圧は、

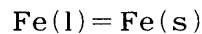
$$P_{\text{O}_2} = (K_{(17)} \cdot a_{\text{Fe}_t\text{O}})^2 \dots\dots (18)$$

であたえられる。

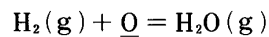
(17) 式の標準自由エネルギー変化を以下の式を組み合わせる。



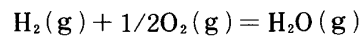
$$\Delta G^\circ = 117700 - 49.83T (\text{J/mol})^{(11)} \dots\dots (19)$$



$$\Delta G^\circ = -14522 + 7.96T (\text{J/mol})^{(8)} \dots\dots (20)$$



$$\Delta G^\circ = -134800 + 61.71T (\text{J/mol})^{(11)} \dots\dots (21)$$



$$\Delta G^\circ = -250230 + 57.27T (\text{J/mol})^{(8)} \dots\dots (22)$$

計算の際、 Fe_tO の t の値は試料中の Fe^{2+} と Fe^{3+} の分析値より求めた t の平均値 0.95 とした。

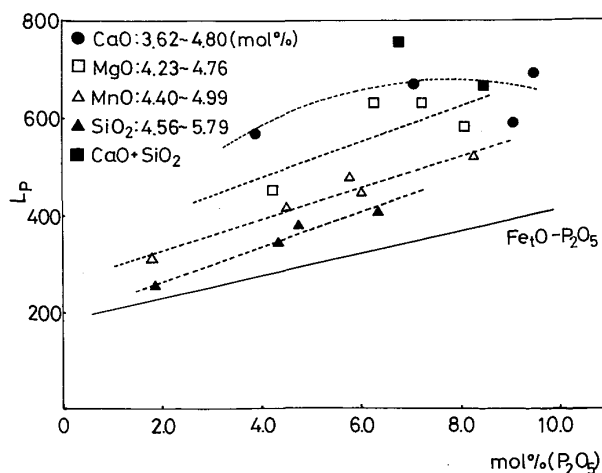


Fig. 3. The effect of CaO , MgO , MnO , SiO_2 on phosphorus distribution at 1370°C .

ところで、 Fe_tO (1) の活量を本実験の結果から求めることはできない。そこで、神林らが報告している Fe_tO - P_2O_5 系の Fe_tO の活量を近似的に計算に用いた。そして、りん分配比 L_P を次のように定義する。

$$L_P = (P)/a_P \dots\dots (23)$$

本実験の各組成における、算出されたりん分配比 L_P を Table 2 に示す。Fig. 3 には、 P_2O_5 の濃度に対するりん分配比の変化を各添加酸化物ごとに示している。図中の実線は神林らの Fe_tO - P_2O_5 系のりん分配比を示す。

Fig. 3 より P_2O_5 が 8 mol% 程度までは、 CaO を添加した試料のりん分配比はゆるやかに増加し、 P_2O_5 が 8 mol% 以上ではりん分配比がほぼ横ばいかやや減少する傾向がある。Fig. 3 中の■のプロットは、 CaO と SiO_2 を両方添加した試料であるが、このような試料における SiO_2 の添加効果は実験数が少ないので、明確な結論は得られなかった。しかし、いずれにしてもそう大きな効果はないように考えられる。

測定温度やスラグ組成が本研究と同様な条件下での測定は今までに行われていない。比較的近い条件の測定としては、岩崎ら¹²⁾が Fe_tO - CaO - SiO_2 スラグと炭素飽和溶鉄間のりんの平衡分配比の測定を 1300°C , 1340°C , 1380°C で行っている。岩崎らが報告したスラグの組成は、 Fe_tO (33~50 wt%), CaO (25~35 wt%), SiO_2 (25~33 wt%) であり、本実験の試料組成と比較して、 CaO , SiO_2 の含有量が多い。本実験の試料組成に最も近いスラグ (Fe_tO : 50 wt%, CaO : 25 wt%, SiO_2 : 25 wt%) と炭素飽和溶鉄とのりん分配比の値は 1370°C で約 5.5×10^2 と報告されている。本実験において CaO , SiO_2 両方を添加した二つの試料 (Table 2 の試料番号 18~19) の溶鉄とスラグのりん分配比はそれぞれ、 7.8×10^2 , 6.7×10^2 である。

4. 結 言

クヌーセンセル-質量分析法を用いて、 Fe_tO を溶媒とする P_2O_5 の希薄溶体中の P_2O_5 の活量係数に及ぼす添加酸化物 (CaO , MgO , MnO , SiO_2) の影響を 1370°C で測定した。得られた結果は次のとおりである。

Fe_tO - P_2O_5 系酸化物溶体において、 P_2O_5 の濃度が希薄な組成範囲では、添加酸化物 (CaO , MgO , MnO , SiO_2) が P_2O_5 の活量係数に与える影響を次のように表すことができる。

$$\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{CaO}} = -23 \pm 3$$

$$\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{MgO}} = -20 \pm 2$$

$$\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{MnO}} = -13 \pm 1$$

$$\epsilon_{\text{P}_2\text{O}_5}^{\text{SiO}_2} = -4 \pm 1$$

これらの相互作用母係数は、 Fe_tO が大量の溶媒とし

て存在する条件下での値である。

終わりに、試料組成の化学分析を行っていただいた川崎製鉄 (株)、およびるつばに用いた電解鉄を提供していただいた昭和電工 (株) に深く感謝致します。また、本研究を行うにあたり御討論および御助言をいただいた神林茂氏 (現、東芝)、阿波加博俊氏 (現、日本 IBM) に深く感謝致します。

文 献

- 1) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), p. 398
- 2) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2645
- 3) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 186
- 4) 萬谷志郎, 渡辺忠男: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 1809
- 5) 萬谷志郎, 長林 烈: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 261
- 6) 神林 茂, 阿波加博俊, 加藤栄一: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1911
- 7) G. TRÖMEL and K. SCHWERTFEGGER: Arch. Eisenhüttenwes., **34** (1963), p. 55
- 8) JANAF Thermochemical Tables. NSRDS-NBS. (1971), Suppl. (1974)
- 9) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys (1952), p. 51 [Addison-Wesley]
- 10) E. M. LEVIN, H. F. McMURDIE and F. P. HALL: Phase diagrams for ceramists, Am. Ceram. Soc. (1964)
- 11) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会製鋼第 19 委員会編) (昭和 59 年 11 月)
- 12) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 536
- 13) 盛 利貞: 日本金属学会会報, **23** (1984), p. 354