

(179) 強還元雰囲気下におけるCaO-Al₂O₃系スラグ中りん化合物,りん酸塩の熱力学

東大工学部

° 桃川 秀行 佐野 信雄

1. 緒言 従来の酸化精錬法では、高Cr-Fe合金等の、鉄よりも卑な金属を含む合金系の脱りんは、困難である。しかし、還元性雰囲気下で脱りんができれば、これら卑な金属の損失を防ぐことができる。還元脱りんとしては、Ca-CaF₂系あるいは、CaC₂-CaF₂系フラックス等による報告があり、新しい脱りん法の可能性が示されている。これらの報告で、P³⁻の存在が示唆されているが、還元条件下でのスラグ中のりんの熱力学的挙動については、まだよく知られていない。そこで本研究では、雰囲気を酸化性から還元性まで広範に変化させた時の、スラグ中りんの挙動を知ることを目的として、CaO-Al₂O₃系スラグを、一定ポテンシャルのりん、酸素と平衡させた。スラグ中のりんは、湿式分析により、りん酸塩(P⁵⁺)と、りん化合物(P³⁻)に分離定量した。

2. 実験方法 アルミナボートに入れた、Fe-Al-P合金5.0g, 41%CaO-59%Al₂O₃スラグ4.0gを、りん蒸気(P₂=2.46×10⁻³ atm)と接触させて、メタル-スラグ-ガス三相間の平衡実験を、1550°Cで行った。平衡は1時間以内に十分達成されることを、あらかじめ確かめた。赤りんを充填したりん蒸気発生器に、洗浄したArをキャリアーガスとして流して、上記のりん蒸気圧を得た。酸素分圧は、Al + 3/4 O₂ = (AlO_{1.5})の反応に従って、合金中のAl濃度を変えて制御した。スラグ中のりんは、P³⁻とP⁵⁺を分離定量する必要があるので、試料をAr雰囲気中で、塩酸を用いて溶解した。この時、P³⁻はPH₃ガスを生成するので、残留するP⁵⁺と分離される。それぞれのりんについては、吸光度法により、定量した。

3. 実験結果と考察 酸素分圧は、Al濃度を0.00245wt% ~ 8.95wt%と変化させることにより、1.78×10⁻¹⁶ atm ~ 3.31×10⁻²⁰ atmに制御した。ここで、 $\alpha_{AlO_{1.5}}$ ¹⁾および、 γ_{Al} ²⁾、 $E_{Al}^{P^{3-}}$ ³⁾の値を用いて、Al濃度からP₂を計算した。この時のスラグ中の全りん(P)の値をFig.に示す。P₂=3.2×10⁻¹⁸ atmの時(P)は最低値となる。それよりも低酸素分圧では、スラグ中のりんはほとんどP³⁻であり、高酸素分圧では、ほとんどP⁵⁺であることを確かめた。図中破線は、ガス-スラグ間の反応、 $\frac{1}{2}P_2 + \frac{3}{2}O_2 = \frac{3}{4}O_2 + P^{3-}$ 、 $\frac{1}{2}P_2 + \frac{3}{2}O_2 + \frac{5}{4}O_2 = PO_4^{3-}$ により、予測されるP₂と、 $\alpha_{P^{3-}}$ 、 $\alpha_{PO_4^{3-}}$ の比であり、実験結果とかなり一致している。

4. 結言 本研究で用いた、CaO-Al₂O₃系スラグでは、りん酸塩とりん化合物の安定域はP₂=3.2×10⁻¹⁸ atmを境界とすることが判明した。

○文献 1) R.H.Rein, J. Chipman; Trans. Met. Soc. AIME 233(1965)P415
2) 一瀬ら; 鉄と鋼 63(1977) 3 P417
3) 山田ら; 鉄と鋼 65(1979) 2 P273

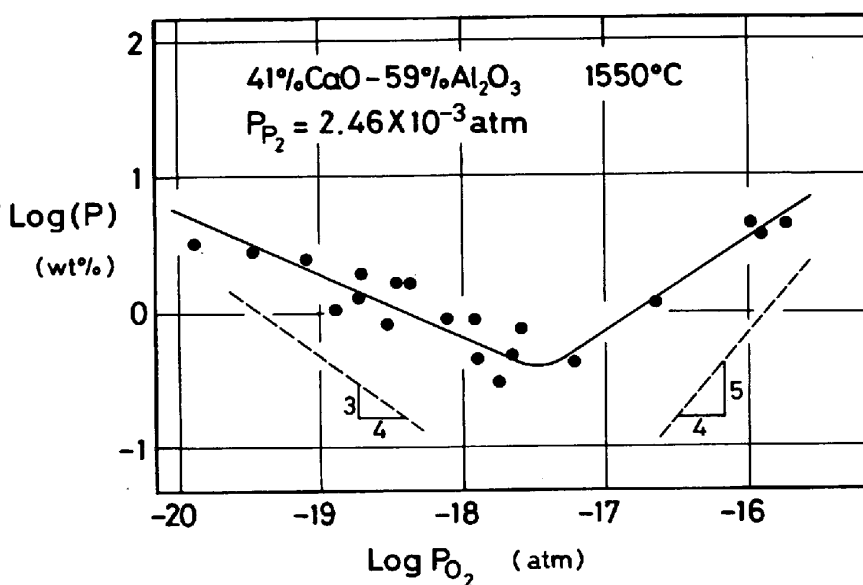


Fig. Variation of phosphorus content of the CaO-Al₂O₃ melt with partial pressure of oxygen.