

九州工業大学 金属工学科 ○中村 崇 植田 安昭
University of Toronto J.M. Toguri

1. 目的 近年、鉄・非鉄を問わず溶融粗金属の精製を目的として、フラックスによる不純物除去、たとえば鉄鋼製錬における脱硫、脱磷、非鉄製錬での粗鋼からの脱ひ等が行なわれている。[1][2] この場合、使用されるフラックスやスラグの組成は多種多様で、個々の目的に応じ使い分けられている。そこで不純物除去能力を使用するフラックスやスラグの成分や組成によりあらかじめ予想することができれば実用的に有効である。このような観点から種々のモデルを用いフラックスやスラグの熱力学的な取り扱いが多くなされている。[3] この中の一つに、Duffy と Ingram[4] が提案した光学的塩基度を用い、脱硫[5] や脱磷能[6] を整理しようとする試みが見られる。しかしながら、遷移金属元素酸化物やハロゲン元素が導入された系のスラグやフラックスでは、この光学的塩基度が適用できにくい等の問題点が挙げられる。そこで今回、光学的塩基度の意味を考え、新しい光学的塩基度の尺度について検討を行ない、製鋼反応の解析に応用してみた。

2. 光学的塩基度 Duffy と Ingram は、Pb 等指示イオンの S-P スペクトルが酸素酸塩基中の酸素イオンの電子供給能、すなわち酸-塩基の強さによりシフトすることに注目し、そのケミカルシフトを CaO をベースに規格化することに成功した。これは実測値の逆数と Pouling の電気陰性度間に直線関係が存在することを見出し、計算により算出する方法である。しかしながら、理論光学的塩基度を實用スラグ、フラックス系に適用する場合、前述したような酸化数が数種類存在する遷移金属元素イオンに対してはその適用が困難である。また陰イオンとしてハロゲン元素が存在する系についても、その取扱いはまだ確立されていない。

我々は以上の問題を解決するため、(1) 式で定義される塩基度パラメータ (P) を提案したい。ここで α は、

$$P = \alpha \cdot Z / r^3 \quad (1) \quad \alpha : \text{陰イオンにより決定される定数} \quad Z : \text{陽イオンの価数} \\ r : \text{陰イオン-陽イオン間距離}$$

陰イオンの種類によってのみ変化する定数で、現在この値は理論的に求めることは困難である。そこで、酸素系の場合 $\alpha = 1$ とし、他の陰イオン、F, Cl 等の場合はそれぞれ $\text{CaF}_2, \text{CaCl}_2$ 実測値から求めた。また r については融体での値を使用した方がよいが、すべての系について測定値を得ることが困難であることから、主に固体化合物から求められたイオン半径を使用した。P を使って r と P の関係を求めると、Fig.1 のようになる。両者の間により直線関係が成立し、Pouling の電気陰性度の代わりに P を使用してもよいことが解る。この P を用いると従来計算できなかった FeO と Fe_2O_3 の理論光学的塩基度の値がそれぞれ 0.93 と 0.69 として示される。このようにして求められた新しい光学的塩基度を用い、サルファイドキャパシティ、フォスフェイトキャパシティを整理した結果、比較的良好に整理されることが解った。

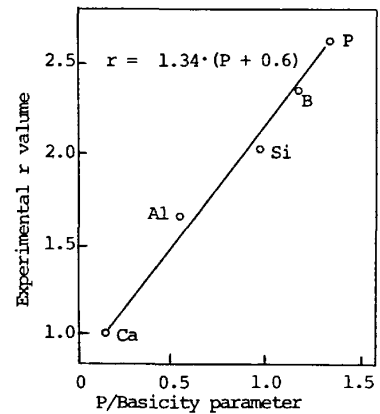


Fig.1 Relation between r and Basicity Parameter.

<参考文献>

[1] たとえば 水渡 英昭, 井上 亮: 鉄と鋼 68(1982), 1541
 [2] たとえば S.Monden, J.Tanaka and I.M.D.Ingram: Advanced in Sulfide Smelting (1983), 901
 [3] 葛谷 志郎, 日野 兀光, 湯下 憲吉: 鉄と鋼 71 (1985), 853
 [4] D.F.Duffy and M.D.Ingram: J.Ame. Chem.Soc. 93 (1971), 6448
 [5] J.F.Duffy, M.D.Ingram and I.D.Sommeruille: J.Chem. Soc. farad. Trans. 74 (1978), 410
 [6] 盛利 貞: 金属学会報 23 (5) (1984), 354