

## 論 文

ソーダ系, 石灰系フラックス-炭素飽和  
溶鉄間のりん分配

井 上 亮\*・水 渡 英 昭\*2

Phosphorus Distribution between Soda- and Lime-based  
Fluxes and Carbon-saturated Iron Melts

Ryo INOUE and Hideaki SUITO

## Synopsis :

The phosphorus distribution ratios between carbon-saturated iron melts and  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MO}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ),  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  or  $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  slags have been obtained as a function of slag compositions and temperatures. The phosphorus distribution ratios in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MO}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}$ ) system were found to decrease when  $\text{Na}_2\text{O}$  was replaced by  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{BaO}$  at a constant  $\text{SiO}_2$  content. The temperature dependence of phosphorus distribution ratios in the  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  and  $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  systems has been observed in the temperature range of 1 430°C to 1 550°C, while in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  system it has not been observed at 1 250°C and 1 350°C. The phosphorus distribution ratios in the  $\text{MF}_2-\text{MO}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Na}$ ) system were found to decrease in the order of  $\text{Na} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$ .

## 1. 緒 言

近年, 我が国においてソーダ系, 石灰系フラックスを用いた実験室ならびに実操業での溶鉄脱りんに関する研究が活発になされている。しかし, ソーダ系, 石灰系フラックスの熱力学的性質, 特に酸素ポテンシャル一定下でのスラグ-メタル間のりん分配比-スラグ中のりんの活量に関する基礎的データは数少ない。その理由はスラグ中のりんの活量を溶鉄処理温度で求める実験方法が限られているためである。岩崎ら<sup>1)</sup>は石灰系スラグ-固体鉄間のりん分配比を酸素ポテンシャル一定下で溶鉄処理温度範囲で求めている。一方, スラグ-溶鉄間のりん分配比は比較的簡単に求めることができるため, 高温 (1 550°C~1 650°C) のりん分配比のデータ<sup>2)~4)</sup>を溶鉄処理温度まで外挿することにより溶鉄脱りんの可能性を評価することができる<sup>5)</sup>。

著者らは先に  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配比を求める実験を 1 250°C~1 350°C 間で行った<sup>6)</sup>。その結果, これらの温度範囲では攪拌することにより平衡到達時間が短縮でき,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=1.5$  (モル比) のスラグ組成まではスラグ組成の経時変化を無視して実験が可能であることを報告した。また  $\text{CO}$  1 気圧下で  $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配比<sup>7)</sup>を求めたところ, 従来のガス-スラグ間

平衡で求められている sulfide capacity,  $C_S (= (\%S) \cdot a_{\text{O}}/a_S)$  の値<sup>8)</sup>から求めた硫黄の分配比とよく一致することがわかった。

本研究では  $\text{CO}$  1 気圧下で  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系,  $\text{CaF}_2-\text{CaO}(-\text{Al}_2\text{O}_3)$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりん分配比を求めた。さらに  $\text{SiO}_2$  濃度一定で  $\text{Na}_2\text{O}$  を他の酸化物で置き換えること, および種々のふつ化物系スラグによるりん分配比を比較することにより  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  と他の酸化物の脱りん平衡におよぼす影響の違いを調べた。phosphate capacity,  $C_P (= (\%P) / [a_P \cdot a_{\text{O}}^{5/2}])$  の値を用いることにより, 他の研究者らのデータと本研究結果の比較検討を行った。

## 2. 実 験 方 法

実験装置および方法は前報の硫黄の分配実験<sup>6)</sup>と同じであるので詳細は省略する。スラグ (8 g), メタル (30 g) を黒鉛るつぼ中,  $\text{CO}$  気流下で溶解し, アルミナ棒または黒鉛棒にて攪拌を行った。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグの実験の一部では炭素飽和溶鉄の代わりに炭素飽和溶銅を用いた。実験時間は実験温度, スラグ組成に依存して 10 min~4 h とした。実験温度はソーダ系では主に 1 250°C,  $\text{CaF}_2$  系では 1 500°C, また  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  系では 1 350°C で行った。りん分配比の温度依存性を調べる実験も  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系,  $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグ

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて一部発表 昭和 59 年 6 月 20 日受付 (Received June 20, 1984)

\* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

\*2 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

を用いて行つた。炭素飽和溶鉄を用いての実験ではメタル側(Fe-4.5%C-1%P 合金添加) およびスラグ側( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $2\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ,  $3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  として添加) からりんを平衡に到達させたが、大部分はメタル側からのみりんを平衡に到達させた。炭素飽和溶鉄を用いた実験ではメタル側(初期りん濃度 0.1%) およびスラグ側(初期  $\text{P}_2\text{O}_5$  濃度 2%) の両方からりんを平衡に到達させた。用いた試薬は前報<sup>9)</sup>と同じであるがふつ化物は NaF (99.0%),  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  (Merck Suprapur),  $\text{MgF}_2$  (99.9%) を用いた。

スラグ、メタル組成の分析方法は JIS 法に準じた。ただし、スラグ中の F は試料を  $\text{SiO}_2$  とともにアルカリ融解<sup>9)10)</sup> 後、イオン電極法またはランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 (JIS K 0101) により分析を行つた。またスラグ中の Ba は硫酸バリウム重量法<sup>10)11)</sup> により定量した。特にスラグ中のりん、全鉄の分析については磁選後のスラグ中にわずかに残留している金属鉄の影響が無視できないので以下の方法を用いた。ソーダ系および NaF 系スラグは温浸後ろ過し、残渣中の金属鉄を臭素メタノールで溶解除去後、りんをモリブデン青吸光光度法 (JIS M 8216)、全鉄を 1,10-フェナントロリン吸光光度法 (JIS K 1200) により定量した。 $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  系スラグは金属鉄を臭素メタノールで溶解除去後、 $\text{SiO}_2$  とともにアルカリ融解し、全鉄を 1,10-フェナントロリン吸光光度法 (JIS M 8850, R-2522, R-3101) または 2,2'-ジピリジル吸光光度法

(JIS K 1417) により定量した。りんは同様にアルカリ融解後、塩化第二鉄溶液を加え pH 調節して共沈分離<sup>12)</sup> し、モリブデン青吸光光度法により定量した。

### 3. 実験結果

本研究で用いたソーダ系フラックスは  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\leq 19\%$ ) 系,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MO}$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}$ )- $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\leq 4\%$ ) 系および  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$  ( $\leq 19\%$ )- $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $< 2\%$ ) 系である。一方、ふつ化物を含むフラックスは  $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $< 70$  ppm) 系,  $\text{BaF}_2-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\leq 2\%$ ) 系,  $\text{MgF}_2-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $< 5$  ppm) 系,  $\text{CaF}_2-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $< 20$  ppm) 系,  $\text{BaF}_2-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $< 0.02\%$ ) 系,  $\text{CaF}_2-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $< 20$  ppm) 系および  $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\leq 20$  ppm) 系である。

ソーダ系フラックスの実験前後のスラグ組成およびメタル中のりん、シリコン濃度を Table 1~3 に示す。ふつ化物系フラックスの実験前後の各濃度を Table 4~5 に示す。

Fig. 1 に  $1250^\circ\text{C}$ ,  $1350^\circ\text{C}$  における  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりん分配比  $L_P$  ( $=(\%P)/[\%P]$ ) の値を図示する。 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-\text{CaO}$  ( $\text{CaF}_2$ ),  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-3\text{MO} \cdot 2\text{SiO}_2$  および  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}$ ) 擬 2 成分系スラグ-炭素飽和溶鉄間の  $1250^\circ\text{C}$  の  $L_P$  の値を Fig. 2 に与える。Fig. 3 に NaF- $\text{Na}_2\text{O}$  ( $1350^\circ\text{C}$ ),  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  ( $1500^\circ\text{C}$ ),  $\text{BaF}_2-\text{BaO}$  ( $1350^\circ\text{C}$ ), および  $\text{MgF}_2-\text{MgO}$  ( $1350^\circ\text{C}$ ,

Table 1. Experimental data for soda-based flux.

No.	Initial				Final						(wt%)	
	P	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	(Na <sub>2</sub> O)	(SiO <sub>2</sub> )	P	Si	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	(Na <sub>2</sub> O)	(SiO <sub>2</sub> )	(Fe <sub>2</sub> O)	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	time (min)
1 250°C												
91	1.10	—	26.1	73.89	1.04	0.086	0.0100	25.2	73.64	0.843	0.3	122
92	1.10	—	41.2	58.79	0.964	0.022	0.0113	36.1	62.34	0.462	1.1	119
93	1.10	—	50.8	49.23	0.916	0.005	0.435	47.9	50.51	0.410	0.7	38
94	1.10	—	60.5	39.53	0.635	0.004	3.11	55.4	40.51	0.133	0.8	14
95	0.005	1.90	27.4	70.66	0.189	0.071	0.111	27.6	70.86	0.895	0.5	117
96	0.005	1.90	51.0	47.07	0.110	tr.	0.857	47.0	50.55	0.580	1.0	46
97	0.005	1.79	60.5	37.74	0.0070	0.004	1.92	56.3	39.98	0.409	1.3	17
130	1.10	—	24.2	75.78	1.01	0.175	0.0086	24.0	74.77	0.765	0.4	232
131	1.10	—	41.2	58.79	0.958	0.040	0.0079	36.2	61.73	0.437	1.6	131
132	0.552	0.48	50.3	49.24	0.467	tr.	0.559	48.2	50.01	0.418	0.8	28
133	0.054	1.45	59.7	38.84	0.0084	tr.	1.96	55.3	40.76	0.447	1.6	24
140	0.005	10.3	52.1	37.52	0.121	0.002	9.47	51.5	37.70	0.452	0.9	15
141	0.005	19.2	53.6	27.28	0.115	tr.	18.1	53.1	27.56	0.276	0.9	10
142	0.005	12.3	58.9	28.81	0.0242	tr.	12.2	55.9	30.44	0.301	1.2	13
143	0.005	19.9	57.8	22.34	0.0363	tr.	19.3	56.1	23.32	0.241	1.1	11
1 350°C												
147	1.10	—	24.2	75.78	0.989	0.373	0.0138	25.4	73.21	0.662	0.7	119
148	1.10	—	41.2	58.79	0.957	0.065	0.0143	37.5	61.00	0.458	1.0	58
149	0.552	—	50.2	49.79	0.458	0.005	0.162	48.1	50.55	0.427	0.8	15
150	0.552	—	59.8	40.18	0.211	0.003	2.56	55.4	41.10	0.220	0.7	6
1 250°C (Cu <sub>2</sub> O)												
83	0.098	1.90	27.4	70.66	0.171	—	1.00	27.6	70.17	0.495	0.7	60
84	0.098	1.79	41.5	56.68	0.168	—	1.09	39.9	57.97	0.169	0.9	61
85	0.098	1.91	51.2	46.84	0.0585	—	2.25	48.6	47.81	0.098	1.2	30
86	0.098	1.91	46.2	51.88	0.123	—	1.65	44.4	52.45	0.138	1.4	60
87	0.098	1.91	46.2	51.88	0.104	—	1.79	45.4	51.90	0.146	0.8	25
88	0.098	2.08	60.3	37.63	0.00142	—	2.96	56.3	39.08	0.073	1.6	20

Table 2. Experimental data for soda-based flux at 1250°C.

No.	Initial				Final								(wt%)
	P	(Na <sub>2</sub> O)	(SiO <sub>2</sub> )	(CaO)	P	Si	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	(Na <sub>2</sub> O)	(SiO <sub>2</sub> )	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(CaO)	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
134	0.552	25.5	50.43	24.1	0.464	0.012	0.0222	25.4	50.66	0.219	21.3	2.4	
135	0.552	33.4	50.39	16.2	0.463	0.006	0.0477	33.8	50.85	0.309	14.0	1.0	
136	0.552	41.8	50.15	8.03	0.458	tr.	0.164	42.6	50.25	0.392	5.80	0.7	
137	0.552	53.0	40.38	6.58	0.281	0.005	1.50	50.7	40.81	0.296	6.14	0.6	
138	0.552	47.5	40.49	12.0	0.350	tr.	1.34	46.2	40.74	0.257	10.9	0.5	
139	0.552	41.9	40.27	17.8	0.416	tr.	0.678	40.3	40.38	0.219	17.4	1.0	
621	0.552	56.2	37.77	6.0	0.128	—	4.30	51.6	37.47	0.168	6.46	—	
622	0.552	52.8	35.36	12.0	0.103	—	4.39	47.7	34.93	0.135	12.81	—	
623	0.552	53.8	36.16	(CaF <sub>2</sub> ) 10.0	0.341	—	1.86	50.9	35.89	0.144	0.19	10.8	
624	0.552	47.8	32.14	20.0	0.463	—	0.932	45.9	33.52	0.114	0.33	19.2	

Table 3. Experimental data for soda-based flux at 1250°C.

No.	Initial				Final								(wt%)
	P	S	(Na <sub>2</sub> O)	(SiO <sub>2</sub> )	P	S	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	(S)	(Na <sub>2</sub> O)	(SiO <sub>2</sub> )	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
321	0.552	0.499	50.8	49.23	0.467	0.0097	0.491	1.76	47.4	48.40	1.27	0.7	
322	0.545	0.985	60.5	39.53	0.270	0.0031	2.26	3.29	54.7	38.18	0.872	0.7	
301	0.552	0.499	42.7	46.58	(BaO) 10.8	0.486	0.0138	0.315	1.75	41.6	44.90	1.30	0.8
302	0.552	0.499	35.1	43.36	21.5	0.497	0.0179	0.191	1.76	34.2	42.51	1.19	0.7
303	0.552	0.499	27.6	40.14	32.3	0.538	0.0213	0.105	1.77	27.8	39.17	0.953	0.9
306	0.545	0.985	54.5	37.59	7.9	0.383	0.0040	1.93	4.53	47.2	35.08	1.24	0.6
307	0.545	0.985	48.5	35.65	15.9	0.403	0.0049	1.44	3.94	42.6	34.70	1.03	0.5
308	0.545	0.985	42.4	33.83	23.8	0.414	0.0056	1.39	3.41	39.5	33.29	0.822	0.6
311	0.552	0.499	42.7	51.33	(MgO) 6.0	0.510	0.0166	0.110	1.69	42.1	48.93	0.818	0.4
312	0.552	0.499	35.1	52.86	12.0	0.569	0.0290	0.0435	1.62	34.9	50.70	0.546	0.6
313	0.552	0.499	27.6	54.27	18.0	0.572	0.0647	0.0321	1.40	28.8	51.75	0.466	0.3
316	0.545	0.985	54.5	40.46	5.0	0.365	0.0047	1.38	3.22	49.5	39.09	0.896	0.4
317	0.545	0.985	48.5	41.52	10.0	0.426	0.0078	0.748	3.49	46.0	40.34	1.10	0.6
318	0.545	0.985	42.4	42.58	15.0	0.480	0.0164	0.329	3.66	42.3	44.26	2.14	0.6

Table 4. Experimental data for lime-based flux.

No.	P %	S ppm	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) ppm	(S) %	(CaF <sub>2</sub> ) %	(CaO) %	(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) %	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ppm
1 430°C								
706	0.547	—	8.9	—	99.3	0.66	—	41
707	0.556	—	24.4	—	90.1	9.86	—	47
708	0.578	—	68.3	—	82.2	17.8	—	82
721	0.594	—	9.2	—	80.6	9.50	9.87	63
722	0.544	—	11.4	—	71.2	17.5	11.2	89
723	0.573	—	63.1	—	59.3	29.6	11.1	97
724	0.590	—	9.7	—	59.0	18.5	22.5	97
725	0.547	—	11.1	—	50.8	27.4	21.8	107
1 500°C								
332	0.554	—	12.4	—	90.1	9.92	—	48
333	0.533	—	44.8	—	79.7	20.3	—	126
334	0.534	—	40.8	—	72.8	27.2	—	164
401	0.529	20	16.9	1.78	—	44.0	54.1	1770
403	0.517	20	9.7	2.00	10.2	41.8	46.0	614
404	0.505	12	6.2	1.78	19.8	37.5	40.9	280
405	0.520	11	5.9	1.72	38.4	28.5	31.4	159
651	0.548	—	5.9	—	98.9	1.09	—	37
652	0.551	—	4.4	—	99.4	0.62	—	31
653	0.562	—	15.0	—	90.5	9.50	—	48
654	0.581	—	53.5	—	80.9	19.0	—	132
655	0.573	—	43.7	—	72.9	27.1	—	118
681	0.545	—	11.3	—	45.2	32.4	22.4	123
682	0.566	—	7.8	—	57.6	19.4	23.0	104
683	0.592	—	6.6	—	63.6	14.9	21.5	97
684	0.572	—	3.0	—	70.2	9.74	20.1	70
686	0.584	—	6.6	—	79.1	10.5	10.4	61
687	0.568	—	9.0	—	70.9	18.5	10.6	75
1 550°C								
701	0.547	—	2.2	—	97.8	2.16	—	39
702	0.554	—	7.7	—	89.6	10.4	—	48
703	0.537	—	29.2	—	70.9	29.1	—	167
711	0.555	—	4.8	—	80.3	9.35	10.3	70
712	0.582	—	6.6	—	71.2	17.8	11.0	82
713	0.553	—	20.0	—	61.4	27.9	10.6	92
714	0.560	—	4.8	—	59.8	18.3	21.8	116
715	0.570	—	7.1	—	51.0	26.2	22.8	149

Table 5. Experimental data for fluoride-based flux.

No.	Temp. (°C)	P %	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) ppm	(BaF <sub>2</sub> ) %	(BaO) %	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ppm
386	1350	0.519	62.8	94.9	5.1	78
387	1350	0.468	2.01×10 <sup>3</sup>	86.8	13.0	118
388	1350	0.295	1.96×10 <sup>4</sup>	72.9	25.0	187
389	1350	0.251	1.52×10 <sup>4</sup>	76.2	22.3	153
660	1350	0.503	8.2	100.0	tr.	58
661	1350	0.548	8.8	99.5	0.5	65
662	1350	0.538	7.2	100.0	tr.	60
663	1350	0.709	500	90.9	9.0	90
664	1350	0.368	1.98×10 <sup>3</sup>	82.3	17.5	135
372	1500	0.527	2.3	(MgF <sub>2</sub> ) 92.9	(MgO) 7.1	74
666	1350	0.617	1.5	98.6	1.4	61
667	1350	0.523	1.2	99.3	0.68	56
668	1350	0.531	4.5	93.8	6.2	85
671	1350	0.547	112	(NaF) 98.0	(Na <sub>2</sub> O) 2.0	568
672	1350	0.535	22.4	99.4	0.6	430
351	1500	0.494	8.2	(CaF <sub>2</sub> ) 89.3	(BaO) 9.9	32
352	1500	0.565	13.3	79.8	19.6	37
353	1500	0.541	14.7	71.6	28.4	41
361	1500	0.533	8.2	(CaF <sub>2</sub> ) 89.3	(MgO) 10.5	56
362	1500	0.550	12.9	78.6	21.0	170
363	1500	0.545	15.3	69.2	30.5	273
396	1350	0.512	73.6	(BaF <sub>2</sub> ) 92.0	(CaO) 8.0	140
397	1350	0.493	159	83.4	16.6	166

1 500°C) 2 成分系スラグ-炭素飽和溶鉄間の  $L_P$  の値を示す.  $\text{CaF}_2\text{-BaO}$ (1 500°C),  $\text{BaF}_2\text{-CaO}$ (1 350°C),  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ (1 500°C) 2 成分系スラグの結果を Fig. 4

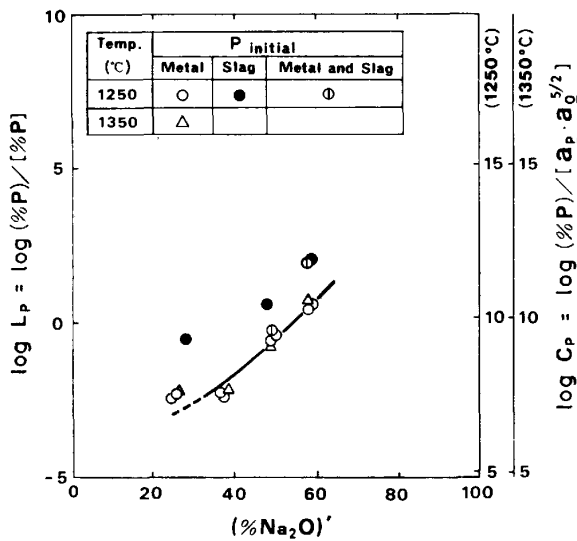


Fig. 1. Logarithms of  $L_P(C_P)$  in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  system at 1250° and 1350°C.

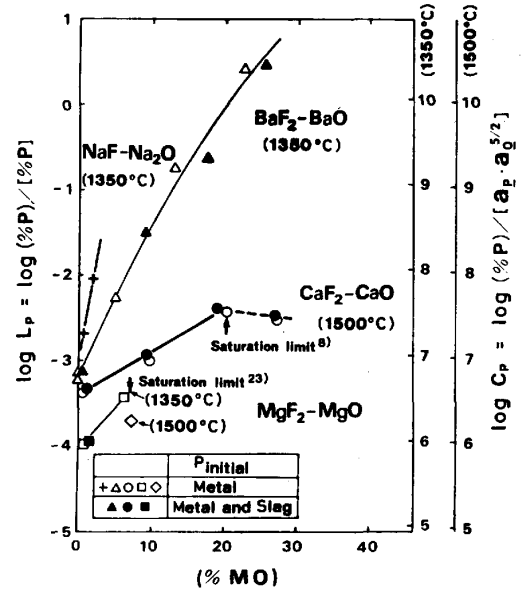


Fig. 3. Logarithms of  $L_P(C_P)$  in the  $\text{MF}_2-\text{MO}$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg}$ ) system.

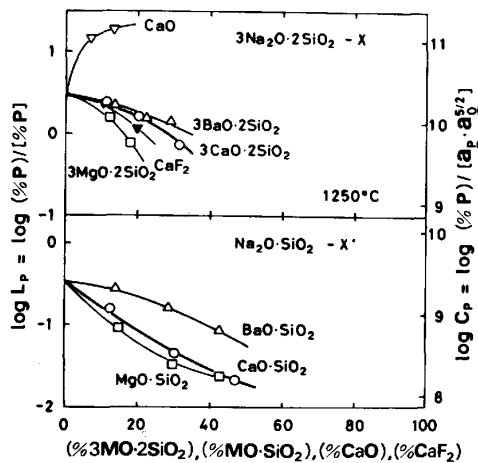


Fig. 2. Logarithms of  $L_P(C_P)$  in the  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2-3\text{MO} \cdot 2\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}$ ) pseudo-binary systems at 1250°C.

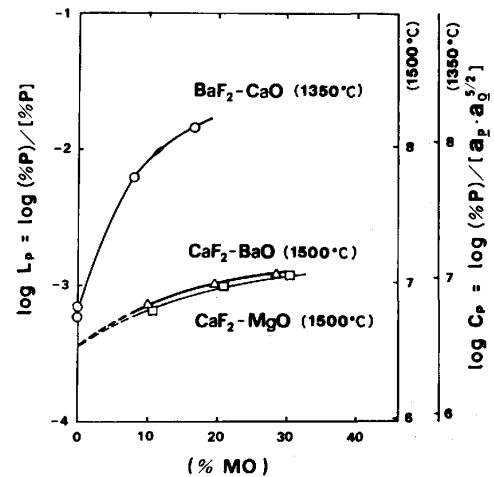


Fig. 4. Logarithms of  $L_P(C_P)$  in the  $\text{BaF}_2-\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2-\text{BaO}$  and  $\text{CaF}_2-\text{MgO}$  systems.

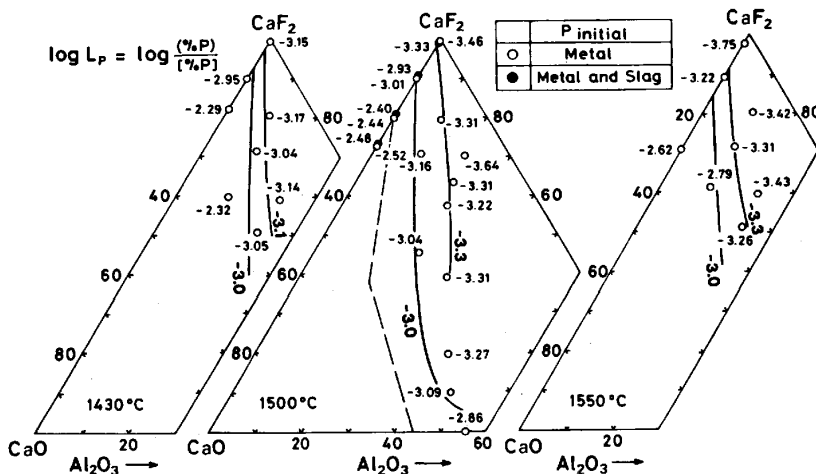


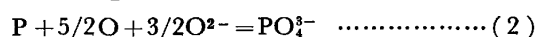
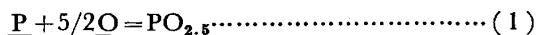
Fig. 5. Logarithms of  $L_P$  in the  $\text{CaF}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  system at 1430°, 1500° and 1550°C.

に与える。1430°~1550°C における  $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間の  $L_P$  の値を Fig. 5 に示す。

#### 4. 考 察

##### 4.1 スラグ-メタル間の脱りん平衡

スラグ-メタル間の脱りん平衡は次の分子式、イオン式で表される。



(1)(2)式の平衡定数をそれぞれ  $K_P$ ,  $K_{ion}$  とすると、

$$K_P = N_{\text{PO}_{2.5}} \cdot \gamma_{\text{PO}_{2.5}} / [a_{\underline{\text{P}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}^{5/2}] \dots\dots\dots (3)$$

$$K_{ion} = N_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} / [a_{\underline{\text{P}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}^{5/2} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{3/2}] \dots\dots\dots (4)$$

(3), (4)式より

$$(\%P) / [a_{\underline{\text{P}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}^{5/2}] = K_P / \gamma_{\text{PO}_{2.5}} \times (\%P) / N_{\text{PO}_{2.5}} \dots\dots\dots (5)$$

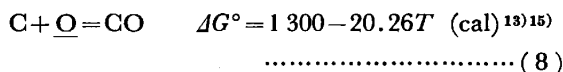
$$(\%P) / [a_{\underline{\text{P}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}^{5/2}] = K_{ion} / \gamma_{\text{PO}_4^{3-}} \times (\%P) / N_{\text{PO}_4^{3-}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで  $N_{\text{PO}_{2.5}}$ ,  $N_{\text{PO}_4^{3-}}$  はそれぞれ  $\text{PO}_{2.5}$  のモル分率および  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンの陰イオン分率を表す。

イオンの平衡定数 ( $K_{ion}$ ), イオン種  $i$  の活量 ( $a_i$ ) および活量係数 ( $\gamma_i$ ) は、実験的に求めることはできないが、(6)式の左辺は実験から求めることができる量である。(5)式または(6)式の左辺を  $C_P$  (phosphate capacity) と定義する。(5), (6)式において、一定温度下で  $(\%P) / N_{\text{PO}_{2.5}}$  または  $(\%P) / N_{\text{PO}_4^{3-}}$  がスラグ組成によつてほとんど変化しないならば、phosphate capacity は  $\text{PO}_{2.5}$  または  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンの活量係数の逆数に比例することがわかる。phosphate capacity とりん分配比  $L_P$  の関係は(7)式で与えられる。

$$L_P = C_P \cdot f_{\underline{\text{P}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}^{5/2} \dots\dots\dots (7)$$

ここで  $f_{\underline{\text{P}}}$  はメタル相中のりんの活量係数であり、 $e_{\underline{\text{P}}}^{(P)} = 0.062$ ,  $e_{\underline{\text{P}}}^{(O)} = 0.13$ ,  $e_{\underline{\text{P}}}^{(S)} = 0.028$ ,  $e_{\underline{\text{P}}}^{(Si)} = 0.12$  の各相互作用助係数の値<sup>13)</sup> および  $[C]_{\text{sat.}} = 1.30 + 2.57 \times 10^{-3} T$  (°C)  $- 0.33[\%P] - 0.36[\%S] - 0.317[\%Si]$ <sup>14)</sup> から求めることができる。本実験条件下 ( $a_C = 1$ ,  $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ ) での  $a_{\underline{\text{O}}}$  の値は(8)式の反応の標準生成自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  から求めることができる。



各温度での  $a_{\underline{\text{O}}}$  の値および  $L_P$ ,  $f_{\underline{\text{P}}}$  の値を(7)式に代入して求めた  $C_P$  の値を Fig. 1~4 に示す。一方、WAGNER<sup>16)</sup> は  $C_{\text{PO}_4^{3-}} \equiv (\% \text{PO}_4^{3-}) / [P_{\text{Fe}}^{1/2} \cdot P_{\text{Fe}}^{5/4}]$  を phosphate capacity と定義している。 $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  と  $C_P$  との間には(9), (10)式の  $\Delta G^\circ$  の各値<sup>13)</sup> を用いることにより(11)式で示される関係が成立する。

$$1/2 \text{P}_2 = \underline{\text{P}}_{\text{in Fe}} \quad \Delta G^\circ = -29200 - 4.6T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (9)$$

$$1/2 \text{O}_2 = \underline{\text{O}}_{\text{in Fe}} \quad \Delta G^\circ = -28000 - 0.69T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (10)$$

$$\log C_P = \log C_{\text{PO}_4^{3-}} - 21680/T - 1.87 \dots\dots\dots (11)$$

##### 4.2 ソーダ系、石灰系フラックスの phosphate capacity

###### 4.2.1 ソーダ系フラックス

Fig. 1 に示すとおり、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系スラグと炭素飽和溶鉄間のりん分配比の値はスラグ側からりんを平衡に近づけた場合の方がメタル側からのそれよりも大きな値を示している。この傾向は  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系についてのみ認められており、Fig. 3 に与えた、メタル側およびスラグ側の両方からりんを平衡に近づけた  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  系スラグでは見られなかった。さらに、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間の硫黄<sup>9)</sup>、マンガン<sup>17)</sup> の分配比を求めた実験においても認められなかった。 $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間の硫黄の分配比を1500°C で求めた実験<sup>7)</sup> における sulfide capacity の各値はガス-スラグ間平衡から求められている値<sup>9)</sup> と良く一致していた。SMITH と DAVIES<sup>18)</sup> は  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  系スラグ-白金間のマンガンの分配平衡実験から MnO の活量係数を報告している。この値から算出した manganous capacity,  $C_{\text{Mn}} = (\% \text{Mn}) / [a_{\underline{\text{Mn}}} \cdot a_{\underline{\text{O}}}]$  の値は、著者らが  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間のマンガン平衡から求めた値とほぼ一致した<sup>17)</sup>。これらのことから C ( $a_C = 1$ ) - CO ( $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ ) 平衡の低い酸素ポテンシャルが保たれていることが確かめられた。すなわち、スラグ-メタル界面の酸素ポテンシャルが一定に保たれていないことが不一致の理由とは考えられず、その原因については本研究からは明らかでない。また Fig. 1 から明らかとなっており、1250°C, 1350°C の  $L_P$  の値には違いが認められなかった。

Table 1 に示した  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系スラグ-炭素飽和溶銅間のりん分配比を求めた実験結果において、銅中のりん濃度は 0.2 wt% 未満であり炭素濃度も極めて低い (10 ppm 未満) ので、銅中のりんの Henry 基準の活量  $a_{\underline{\text{P}} \text{ in Cu}} \approx [\%P]$  とみなすことができる。Cu-P 二元系状態図から KRAMSS<sup>19)</sup> は正則溶体近似を用いて、1200°C の銅活量を求め、GIBBS-DUHEM の式から RAULT 基準のりんの活量係数  $\gamma_{\underline{\text{P}}}^\circ = 0.025$  を導出している。この値を正則溶体近似し、重量パーセント表示の Henry 基準に変換することにより、(12)式の  $\Delta G^\circ$  を得た。

$$1/2 \text{P}_2 = \underline{\text{P}}_{\text{in Cu}} \quad \Delta G^\circ = -10800 - 7.72T \text{ (cal)} \dots\dots\dots (12)$$

(9), (12)式の  $\Delta G^\circ$  の値より 1250°C において  $a_{\underline{\text{P}} \text{ in Fe}} = 91 \cdot a_{\underline{\text{P}} \text{ in Cu}}$  が算出される。溶銅についてのデータを炭素飽和溶鉄の場合に換算して求めた  $C_P$  の値を Fig. 1

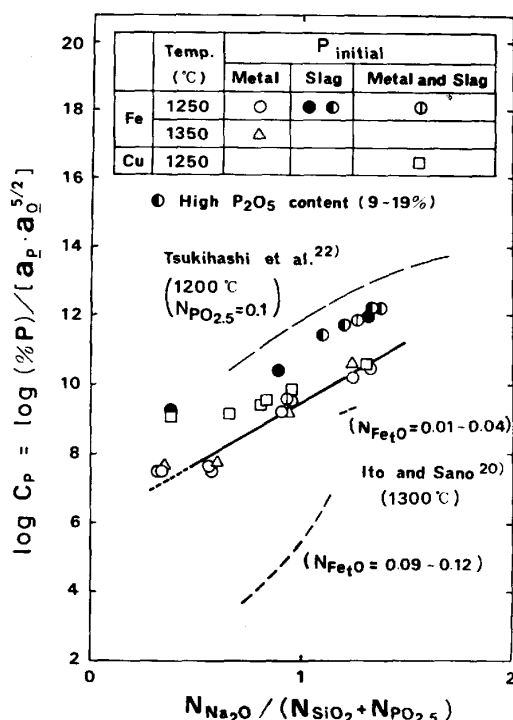


Fig. 6. Comparison of the present value for  $\log C_P$  with the previous results<sup>20)22)</sup>.

に示した  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりん分配比の値から求めた  $C_P$  の値とともに Fig. 6 に示す。換算して求めた値は炭素飽和溶鉄についての結果と良く一致している。伊藤ら<sup>20)</sup> は  $1300^\circ\text{C}$  において純鉄るつぼ中で  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{PO}_{2.5}-\text{Fe}_t\text{O}$  系スラグと固体純鉄薄板とを平衡させ、計算によつて炭素飽和溶鉄との平衡りん分配比を求めている。さらに  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}-\text{FeO}_{1.5}-\text{Na}_2\text{CO}_3$  系スラグの  $\text{FeO}$  の活量データ<sup>21)</sup> を用いて  $C_{\text{PO}_{2.5}}$  の値のスラグ組成依存性を示している。彼らの用いたスラグ中の  $\text{PO}_{2.5}$  濃度は 3~44 wt% であり、 $\text{Fe}_t\text{O}$  濃度も 2~33 wt% に達しているため、本実験結果 ( $\% \text{Fe}_t\text{O} \leq 1.3$ ) と直接比較することは困難であるが、 $\% \text{Fe}_t\text{O} = 2 \sim 6$  ( $N_{\text{Fe}_t\text{O}} = 0.01 \sim 0.04$ ) および  $\% \text{Fe}_t\text{O} = 10 \sim 14$  ( $N_{\text{Fe}_t\text{O}} = 0.09 \sim 0.12$ ) のデータについて (11) 式を用いて  $C_P$  に換算した結果を Fig. 6 中に点線で示す。 $\text{Fe}_t\text{O}$  濃度が低くなるほど本研究結果に近い値となつていくことがわかる。

$\text{SiO}_2$  濃度を一定にして  $\text{Na}_2\text{O}$  を  $\text{CaO}$  ( $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) で置き換えた場合、Fig. 2 から明らかとなお、りん分配比は  $\text{BaO} > \text{CaO} > \text{MgO}$  の順にゆるやかに減少している。 $\text{BaO}$  で置き換えた場合のりん分配比の値が減少していることから、純粋な  $\text{Na}_2\text{O}$  のりん分配比は  $\text{BaO}$  のそれよりも大きいことがわかる。スラグ側からりんを平衡に到達させる実験により 9~19%  $\text{P}_2\text{O}_5$  を含

む  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりん分配比を求めた。その結果を Table 1 (No. 140~143) に与える。分配比から求めた  $C_P$  の値を●印で Fig. 6 に示す。この値はスラグ側からりんを平衡に到達させようとしているため、Fig. 1 の結果を考えれば真の平衡値よりも高い値を示しているものと思われる。

月橋ら<sup>22)</sup> は  $\text{Na}_2\text{O}$  (40~65%) -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$  (5~25%) 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりん分配比を  $1200^\circ\text{C}$  で求めている。彼らの  $N_{\text{PO}_{2.5}} = 0.1$  の結果から (7), (8) 式によつて求めた  $C_P$  の値を Fig. 6 に示す。彼らの結果から求めた  $C_P$  の値と本研究の  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  (9~19%) 系スラグについての値とはほぼ一致しているとみなすことができる。

#### 4.2.2 石灰系フラックス

Fig. 3 に示した陽イオン共通の  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$ ,  $\text{BaF}_2-\text{BaO}$ ,  $\text{MgF}_2-\text{MgO}$  および  $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}$  系スラグのりん分配比から明らかとなお、 $\text{Na} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$  の順でりん分配比は小さくなつていくことがわかる。純粋なふつ化物を用いて行つた実験では理由は明らかではないが、脱水した  $\text{CO}$  雰囲気中で実験を行つたにもかかわらず酸化物がかなり含まれていた ( $\text{NaF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  および  $\text{MgF}_2$  中に最大でそれぞれ  $N_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.014$ ,  $N_{\text{BaO}} = 0.006$ ,  $N_{\text{CaO}} = 0.030$  および  $N_{\text{MgO}} = 0.022$ )。  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系の  $1500^\circ\text{C}$  の飽和限<sup>6)</sup> ( $N_{\text{CaO}} = 0.26$ ,  $\% \text{CaO} = 20.2$ ) および  $\text{MgF}_2-\text{MgO}$  系の  $1350^\circ\text{C}$  の飽和限<sup>23)</sup> ( $N_{\text{MgO}} = 0.10$ ,  $\% \text{MgO} = 7$ ) を Fig. 3 に矢印で示す。Fig. 1 と Fig. 3 の比較から、 $1500^\circ\text{C}$  の液相領域における  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系の  $C_P$  の最大値は、 $1250^\circ\text{C}$  における  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5$  (wt% 比) でのそれとほぼ等しいことがわかる。脱りんに関しては Fig. 5 に示した  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系スラグの  $C_P$  の値の温度依存性を考えても、本実験スラグ組成では  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系フラックスは、 $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系フラックスよりも効果が大きいことが明らかである。一方、硫黄の分配比および sulfide capacity に関しては、著者らの前報<sup>6)</sup> の結果から明らかとなお、 $1500^\circ\text{C}$  の液相領域での  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系の値は  $1250^\circ\text{C}$  の  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系のそれと比べて著しく高い値を示している。脱硫については sulfide capacity の温度依存性が無視できるほど小さい<sup>7)</sup> ため、同一酸素ポテンシャル下で  $\text{CaF}_2-\text{CaO}$  系フラックスが  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系フラックスよりも優れている。

$3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  組成のフラックスに  $\text{CaO}$  または  $\text{CaF}_2$  を添加した場合、Fig. 2 に与えたように、 $L_P$  の値は、 $\text{CaO}$  添加では増加し、 $\text{CaF}_2$  添加では減少している。酸性スラグ領域では  $\text{CaF}_2$  添加により  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si} + 2\text{F}^- \rightarrow$

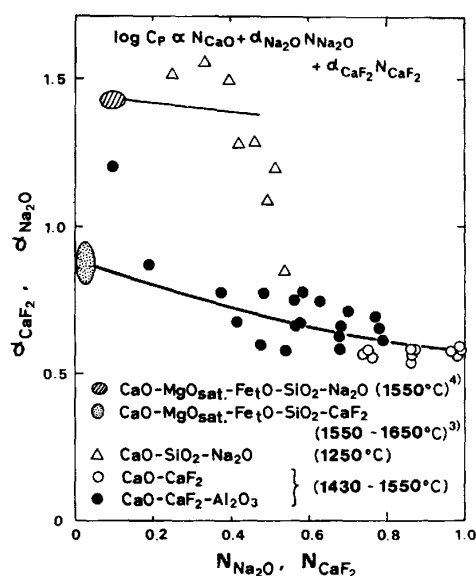
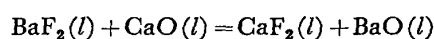


Fig. 7. Effect of  $\text{Na}_2\text{O}$  or  $\text{CaF}_2$  on  $\log C_P$ — $\text{CaO}$  equivalencies of  $\text{Na}_2\text{O}$  or  $\text{CaF}_2$ .

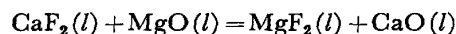
$2(\text{Si-F}) + \text{O}^{2-}$  の反応に伴つて  $\text{O}^{2-}$  イオン濃度が増加することによつて、りん分配比の増加が期待される。BRONSON と St. PIERRE<sup>24)</sup> は、 $\text{CaO-SiO}_2$  系スラグ ( $\% \text{CaO} / \% \text{SiO}_2 = 1 \sim 1.28$ ) で  $\text{CaF}_2$  を 10 wt% 添加した場合、sulfide capacity が増加することを見出している。しかし、本研究ではスラグ組成が  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  と塩基性であるため、 $\text{CaF}_2$  の添加によるりん分配比、すなわち同一酸素ポテンシャル下での  $C_P$  の増加は認められなかった。

$C_P$  におよぼす  $\text{Na}_2\text{O}$  または  $\text{CaF}_2$  添加の影響が  $\text{CaO}$  と比べてモル分率基準でどの程度であるかを調べた結果を Fig. 7 に示す。 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間の実験から求めた  $C_P$  の対数におよぼすモル分率基準の  $\text{Na}_2\text{O}$  の  $\text{CaO}$  当量は 1.1~1.6 である。 $\text{MgO}$  飽和  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_1\text{O-Na}_2\text{O}$  (7~13%) 系スラグ-溶鉄間のりん分配平衡実験<sup>4)</sup> (1550°C) から求めた  $\text{Na}_2\text{O}$  の  $\text{CaO}$  当量が 1.4 であつたことから、 $\text{Na}_2\text{O}$  濃度が増加しても  $\text{CaO}$  当量はほぼ一定であるとみなすことができる。 $\text{CaF}_2$  濃度が 4 wt% 以下の  $\text{MgO}$  飽和スラグ-溶鉄間のりん分配平衡実験<sup>3)</sup> (1550~1650°C) から求めた  $\text{CaF}_2$  のモル分率基準の  $\text{CaO}$  当量は 0.9 であつた。本研究の  $\text{CaF}_2$  濃度の高いスラグ-炭素飽和溶鉄間の実験から求めた  $\text{CaF}_2$  の  $\text{CaO}$  当量はばらつきがあるものの、 $\text{CaF}_2$  濃度の増加とともに減少しており、純粋な  $\text{CaF}_2$  の時、 $\text{CaF}_2$  の  $\text{CaO}$  当量は 0.6 となつている。

陽イオンが異なるふつ化物和酸化物に関する交換反応は次式で表される。



$$\Delta G^\circ = 6140 + 1.95T \text{ (cal)}^{15)25)} \dots\dots\dots (13)$$



$$\Delta G^\circ = 21550 - 2.50T \text{ (cal)}^{25)26)} \dots\dots\dots (14)$$

Fig. 3 と Fig. 4 とを比較した場合、 $\text{BaF}_2\text{-CaO}$  系スラグの  $C_P$  が  $\text{BaF}_2\text{-BaO}$  系スラグのそれより低く、 $\text{CaF}_2\text{-MgO}$  系の  $C_P$  が  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  系のそれより低い理由は、(13), (14) 式の交換反応が起こらないことおよび、純粋な酸化物の  $C_P$  が  $\text{BaO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ <sup>4)</sup> であることから説明される。一方、 $\text{CaF}_2\text{-BaO}$  系の  $C_P$  が  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  のそれより低いことは純粋な酸化物の  $C_P$  の差だけからは説明できない。(13) 式の交換反応により  $\text{BaO}$  1 mol につき  $\text{CaO}$  が 1 mol ( $\text{BaO}$  10 wt% につき  $\text{CaO}$  が約 4 wt%) 生成したと仮定して、 $\text{CaF}_2\text{-BaO}$  系の組成をこの比率で  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2\text{-CaO}$  系に換算した実験点は  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  系と良く一致した。

田淵と佐野<sup>27)</sup> は黒鉛のつぼ中で  $\text{Ag-P}$  合金と  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  系スラグ間のりん分配平衡を  $P_{\text{CO}} = 0.5 \text{ atm}$  ( $P_{\text{O}_2} = 4.56 \times 10^{-17} \text{ atm}$ ), 1500°C で求めている。その結果、 $\text{P}^{5+}$  イオンの他に  $\text{P}^{3-}$  イオンの存在を確認し、 $\text{P}^{3-}$  イオン濃度は  $\text{P}^{5+}$  イオン濃度の約 1/4 程度であることを報告している。彼らの  $\text{P}^{5+}$  イオン濃度のデータを用いて求めた  $C_P$  の値を Fig. 8 に示す。本研究で得られた 1500°C における  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  系スラグの  $C_P$  の値を同図中に太い実線で与える。田淵らの  $C_P$  の値は本研究結果よりもわずかに高いがほぼ一致しているとみなせる。

#### 4.3 りん分配比の温度依存性

りん分配比、 $L_P$  が温度に大きく依存することはよく知られたことである。Fig. 9 に 1430°C~1550°C 間で測定した  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  系および  $\text{CaO-CaF}_2\text{-21}\%$

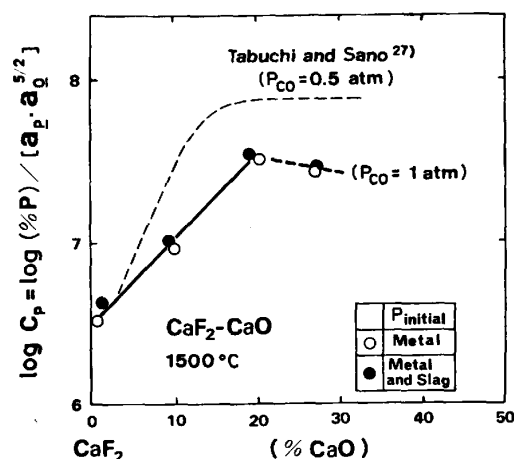


Fig. 8. Comparison with the previous results<sup>27)</sup> of the present value for  $\log C_P$  in the  $\text{CaF}_2\text{-CaO}$  system.

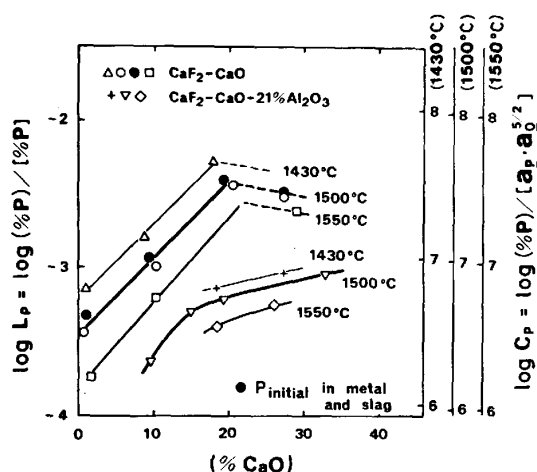


Fig. 9. Temperature dependence of  $\log L_P$  in the  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  and  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  systems.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグの  $L_P$  および  $C_P$  の値を示す。 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系スラグの  $L_P$  の温度依存性は  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグよりも大きいことがわかる。

ソーダ系スラグについて月橋ら<sup>22)</sup>は  $57\%\text{Na}_2\text{O}$ - $24\%\text{SiO}_2$ - $18\%\text{PO}_{2.5}$ - $1\%\text{Fe}_2\text{O}$  系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりん分配平衡実験を  $1200^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$  で行い、 $\log (\%P)/[\%P]=21500/T-11.73$  を得ている。しかし、Fig. 1 に与えた  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系スラグの  $L_P$  の値からは  $1250^\circ\text{C}$  と  $1350^\circ\text{C}$  とで温度依存性は認められなかった。

## 5. ま と め

ソーダ系、石灰系フラックス-炭素飽和溶鉄間のりん分配比を求める実験を行い、以下の結果を得た。

1)  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系スラグにおいて、 $\text{SiO}_2$  濃度一定で  $\text{Na}_2\text{O}$  を  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$  で置き換えると、りんの分配比はいずれの場合も低下した。その低下の程度は  $\text{BaO} < \text{CaO} < \text{MgO}$  の順に大きくなった。 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  組成のスラグに  $\text{CaO}$  を添加するとりん分配比は上昇し、 $\text{CaF}_2$  の添加によつて低下した。

2)  $\text{MF}_2$ - $\text{MO}$  ( $\text{M}=\text{Na}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ) 系スラグにおいて、そのりん分配比は  $\text{Na} > \text{Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$  の順に小さくなった。

3)  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  系スラグでは  $1250^\circ\text{C}$  と  $1350^\circ\text{C}$  でりん分配比はほぼ同じであつたが、 $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系および  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグの場合、 $1430^\circ\sim 1550^\circ\text{C}$  で温度上昇とともにりん分配比は低下した。この温度依存性は  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグよりも  $\text{CaF}_2$ - $\text{CaO}$  系スラグの方が大きかつた。

## 文 献

- 1) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536
- 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, 68 (1982), p. 1541
- 4) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 366
- 5) H. SUIO and R. INOUE: The 2nd Japan-China Symposium on Science and Technology of Iron and Steel, Tokyo (1983) Nov., p. 249 [ISIJ]
- 6) R. INOUE and H. SUIO: Trans. ISIJ, 22 (1982), p. 514
- 7) 水渡英昭, 井上 亮: 未発表
- 8) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: Trans. Metall. Soc. AIME, 245 (1969), p. 319
- 9) 白石 裕: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 31 (1975), p. 47
- 10) 中埜邦夫, 吉野諭吉編: 新実験化学講座, 9 (1976) [丸善]
- 11) 沢村 宏: 鉄鋼化学分析全書, 9 (1963) [日刊工業新聞社]
- 12) 石橋雅義, 田伏正之: 分析化学, 8 (1959), p. 588
- 13) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 14) F. NEUMANN, H. SCHENCK and W. PATTERSON: Giesserei, 23 (1959), p. 1217
- 15) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry., 4th ed. (1967) [Pergamon Press]
- 16) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 17) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 831
- 18) P. N. SMITH and M. W. DAVIES: Trans. IMM, 80 (1971), C87
- 19) J. KRAMSS: "Thermodynamische Untersuchungen im System Kupfer-Sauerstoff-Phosphor bei  $1200^\circ\text{C}$ ", Doctor Thesis (1971), Berlin Technical University
- 20) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1838
- 21) 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 378
- 22) 月橋文孝, 松本文明, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), S 175
- 23) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists (1969) [American Ceramic Society]
- 24) A. BRONSON and G. R. St. PIERRE: Metall. Trans., 10B (1979), p. 375
- 25) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980) [Academic Press]
- 26) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973) [Springer-Verlag]
- 27) 田淵 敏, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), S 280