

© 1985 ISIJ

# 炭素飽和溶鉄と Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 融体間のりん, マンガンの分配平衡および Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 融体 の窒素溶解度

論文

月橋文孝\*・松本文明\*<sup>2</sup>・兵藤達哉\*<sup>3</sup>・行延雅也\*<sup>3</sup>・佐野信雄\*

## Phosphorus and Manganese Distribution between Carbon-saturated Iron and Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Melts and Nitrogen Solubility in the Melts

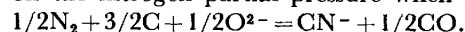
Fumitaka TSUKIHASHI, Fumiaki MATSUMOTO, Tatsuya HYODO,  
Masaya YUKINOBU and Nobuo SANO

### Synopsis:

The phosphorus and manganese distribution between Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> melts and carbon-saturated iron and the solubility of nitrogen in these melts were measured at hot metal temperatures by chemical equilibration. Phosphorus distribution increases and manganese distribution decreases with increasing Na<sub>2</sub>O content in the slag. The Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> system was found to have very large phosphate capacities ranging from 10<sup>28.7</sup> to 10<sup>29</sup> at 1 200°C. The activity coefficient of FeO in the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> system ranged from 0.2 to 1.0. The partial pressure of oxygen at the slag-metal interface was estimated to be 10<sup>-17.2</sup> atm at 1 200°C from the equilibration test of soda-slag used in the commercial hot metal treatment. Temperature dependences of phosphorus and manganese distribution are expressed as follows:

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{20\,200}{T} - 10.9, \quad \log \frac{(\%Mn)}{[\%Mn]} = \frac{6\,070}{T} - 2.74.$$

Nitrogen was found to dissolve into Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> melts as CN<sup>-</sup> from the dependence of solubility on the nitrogen partial pressure when graphite coexists, as expressed by the following reaction:



The solubility of nitrogen increased with raising temperature and the Na<sub>2</sub>O content in melts.

## 1. 緒 言

近年, ソーダ系フラックスによる溶鉄予備処理が実用化され, その高い精錬能, 同時脱りん, 脱硫の可能性等が注目されている. このために予備処理温度でのソーダ系スラグ-炭素飽和溶鉄間の諸元素の分配などの熱力学データが必要となつているが, それらの測定はまだあまり行われていない.

本研究では, 前報<sup>1)</sup>の Na<sub>2</sub>O の活量測定の実験と同じ方法により, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりんおよびマンガンの分配比のスラグ組成および温度依存性について調べた. また, ソーダ系フラックスにより溶鉄から窒素を除去できることが知られているので, その溶解度を調べた.

## 2. 実験方法

### 2.1 りんおよびマンガンの分配比の測定

実験装置および実験方法は, スラグ系を Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-

PO<sub>2.5</sub> または Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系とした以外は, 前報<sup>1)</sup>と全く同じで, 系のナトリウムポテンシャルを制御するために鉛-ナトリウム (0~1%) 合金を用いた. 炭素飽和鉄中のりん, マンガンをスラグ中に移動する方向とその逆方向の実験を行い平衡到達を確認した. 平衡時間は予備実験により 1~2h とした. りんはスラグ中, 炭素飽和鉄中ともに硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法 (分析精度 3桁), スラグ中, 炭素飽和鉄中のマンガンは原子吸光法 (分析精度 3桁) により分析した. また一部のスラグ中のマンガン分析は, 過硫酸アンモニウム酸化-シュウ酸ナトリウム滴定法により行い, 原子吸光法による分析値とよく一致することを確認したので, 以後すべてのマンガン分析は原子吸光法により行つた. スラグ中の酸化鉄の分析は塩酸 o-フェナントロリン法 (分析精度 3桁) によつた.

### 2.2 窒素の溶解度の測定

実験装置, 方法は, 前報<sup>1)</sup>の Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系融体中の Na<sub>2</sub>O の活量測定と同じである. スラグ系は Na<sub>2</sub>O-

昭和 58 年 4 月・10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 8 月 22 日受付 (Received Aug. 22, 1984)

\* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

\*<sup>2</sup> 金属材料技術研究所 (National Research Institute for Metals)

\*<sup>3</sup> 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

SiO<sub>2</sub>-NaCN 系とし、雰囲気は CO と窒素、又は CO、窒素、アルゴンの混合ガスとした。窒素の溶解度のスラグ組成依存性、温度依存性は  $P_{CO}=P_{N_2}=0.5 \text{ atm}$  のもとで、また窒素分圧依存性は  $P_{CO}=0.5 \text{ atm}$  一定とし、窒素分圧を 0.08 から 0.5 atm まで変え残りはアルゴンガスとして調べた。窒素を気相からスラグ相へ移動させる方向と逆方向の実験を行い平衡到達を確認した。

窒素の分析は、N<sup>3-</sup> についてはケルダール法 (分析精度 3桁) で、CN<sup>-</sup> については選択式イオン電極法 (分析精度 3桁) によつた。

2.3 試料

試薬特級 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MnO<sub>2</sub>, NaCN をそれぞれ所定の組成となるように混合して、Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-NaCN 系スラグとした。鉛-ナトリウム合金は、各実験ごとにグラファイトるつば内に試薬特級鉛、ナトリウムを混合して装入し、約 400°C で予備溶融して作製した。りんを含む炭素飽和鉄は Fe-2%P 合金と炭素飽和鉄を溶融し、所定りん含有量のものにした。含マンガン炭素飽和鉄は電解マンガンと炭素飽和鉄とをグラファイトるつば中、実験温度で溶融して作製した。これらの合金はすべて炭素分析を行い、炭素飽和であることを確認した。

3. 実験結果および考察

3.1 りんの平衡分配

1200°C での Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりんの平衡分配比を  $X_{Na_2O}/(X_{SiO_2}+X_{PO_{2.5}})$  ( $X_i$ :  $i$  のモル分率) の関数として Fig. 1 に示す。河原ら<sup>2)</sup>は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系および Na<sub>2</sub>O-PO<sub>2.5</sub> 系スラグ中への CO<sub>2</sub> の溶解度を測定し、両系間の溶解度にほとんど差のないことを報告しているので、ここでは塩基度の尺度として  $X_{Na_2O}/(X_{SiO_2}+X_{PO_{2.5}})$  を用いた。図にはそれぞれのスラグ中の PO<sub>2.5</sub> の濃度により異なる記号で示してあるが、スラグの中の PO<sub>2.5</sub> の濃度に無関係に  $X_{Na_2O}/(X_{SiO_2}+X_{PO_{2.5}})$  が増加するに従つて平衡りん分配比は増加している。Table 1 に実際のソーダによる溶銑予備処理後のスラグを用いて平衡実験を行つた結

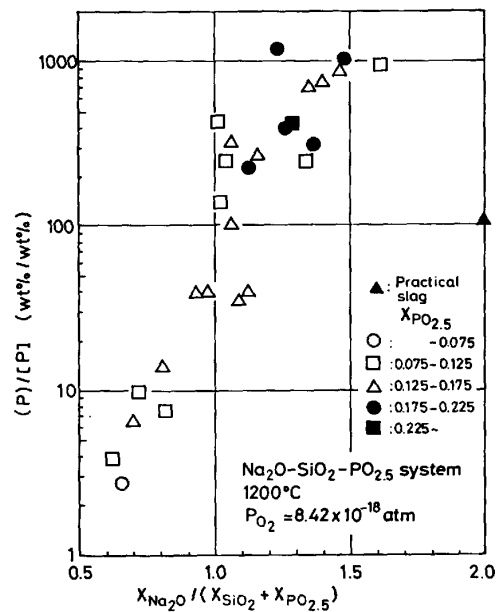


Fig. 1. Relation between phosphorus distribution and  $X_{Na_2O}/(X_{SiO_2}+X_{PO_{2.5}})$  at 1200°C.

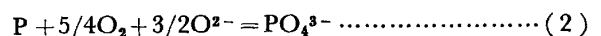
果を示した。また Fig. 1 にはこの現場スラグの平衡分配比も示す。  $X_{Na_2O}/(X_{SiO_2}+X_{PO_{2.5}})$  の値は 2.0 と高いが、スラグ中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>n</sub>, TiO<sub>n</sub> などの酸性成分が含まれており、これらを考えにいれた場合のりん分配比は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> の純粋二元系の  $X_{Na_2O}/(X_{SiO_2}+X_{PO_{2.5}}) = 1.1$  におけるりん分配比に相当する。

Fig. 2 は 57%Na<sub>2</sub>O-24%SiO<sub>2</sub>-18%PO<sub>2.5</sub>-1%FeO のスラグに関する 1200°C~1350°C での平衡りん分配比の温度依存性を示す。

平衡りん分配比と温度の関係は (1) 式で表せる。

$$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{20200}{T} - 10.9 \dots\dots\dots (1)$$

脱りん反応をイオン式で表すと (2) 式となる。



りんガスの溶鉄中への溶解反応 (3) 式を考え、脱りん反応をガス-スラグ反応 (4) 式で表す。その反応の平衡定数は (5) 式で表される。

$$1/2P_2 = P (\%) \quad \Delta G^\circ = -29200 - 4.6T \text{ cal/mol}^3 \dots\dots (3)$$



Table 1. The distribution of phosphorus, manganese and vanadium between practical slag and carbon-saturated iron after equilibration.

(wt%)	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O*	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	(%P) [%P]	(%Mn) [%Mn]	(%V) [%V]
Before equilibration	0.64	0.03	62.41	3.67	3.80	15.6	12.2	1.65	—	—	—
After equilibration	0.77	0.02	61.80	—	3.70	19.00	13.05	1.66	105	7.62	32.6

\* balance

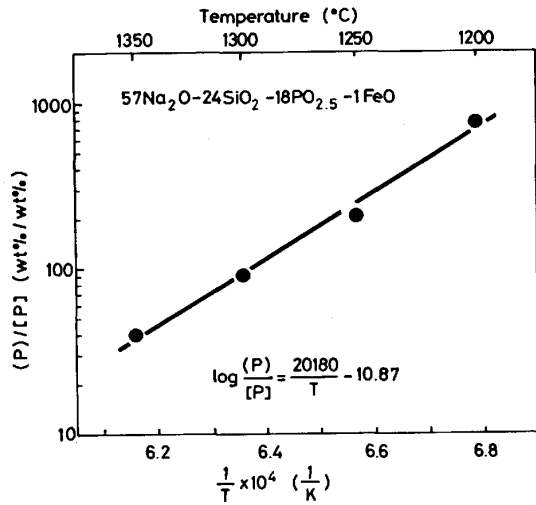


Fig. 2. Temperature dependence of phosphorus distribution between 1200°C and 1350°C for the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> system.

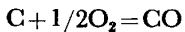
$$K = \frac{a_{\text{PO}_4^{3-}}}{P_{\text{P}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{5/4} \cdot a_{\text{O}_2^{2-}}} = \frac{f_{\text{PO}_4^{3-}} \cdot (\% \text{PO}_4^{3-})}{P_{\text{P}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{5/4} \cdot a_{\text{O}_2^{2-}}} \dots\dots\dots (5)$$

$P_{\text{P}_2}$ : りんガス分圧,  $P_{\text{O}_2}$ : 酸素分圧,  $a_{\text{O}_2^{2-}}$ : 酸素イオンの活量,  $a_{\text{PO}_4^{3-}}$ : りん酸イオンの活量,  $f_{\text{PO}_4^{3-}}$ : りん酸イオンの活量係数,  $(\% \text{PO}_4^{3-})$ : スラグ中のりん酸イオン濃度 (wt%)

WAGNER<sup>4)</sup> は, スラグの脱りん力の定量的尺度として, フォスフェイトキャパシティ ( $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ ) を (6) 式により定義し, 各種スラグ間の脱りん力の比較のための示標とした.

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} \equiv \frac{(\% \text{PO}_4^{3-})}{P_{\text{P}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{5/4}} = \frac{K \cdot a_{\text{O}_2^{2-}}}{f_{\text{PO}_4^{3-}}} \dots\dots\dots (6)$$

$C_{\text{PO}_4^{3-}}$  の値は実験条件および分析値より求まる. 本実験は CO1 atm 下でグラファイトるつぼを用いたため, 酸素分圧は (7) 式の反応により定まる.



$$\Delta G^\circ = -27340 - 20.50 T \text{ cal/mol}^5) \dots\dots\dots (7)$$

(3) 式の反応より, りん分圧は (8) 式から決まる.

$$P_{\text{P}_2} = (f_{\text{P}} \cdot [\% \text{P}] / K)^2 \dots\dots\dots (8)$$

$f_{\text{P}}$ : 炭素飽和溶鉄中のりんの活量係数,  $[\% \text{P}]$ : 炭素飽和溶鉄中のりん濃度 (wt%),  $K$ : (3) 式の平衡定数  
炭素飽和鉄中のりんの活量係数は次のようにして見積もった. FROHBERG ら<sup>6)</sup> は, 1600°C での炭素飽和鉄中のりんの活量係数をりん濃度の関数として (9) 式を与えている.  $\ln f_{\text{P}} = 1.8 + 3.5 X_{\text{P}} \dots\dots\dots (9)$

鉄中りん濃度を 0 と近似し, 正則溶液モデルを仮定して, 本実験温度での活量係数の値を求めた. 例えば 1200°C では  $f_{\text{P}} = 9.86$  である.

以上の値を用い, 鉄中およびスラグ中りんの分析値より, (6) 式に従い  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  を求めることができる. Fig. 3 に 1200°C での  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  の組成依存性および 1250°C, 1300°C, 1350°C での値を示す. さらに他のフラックス系の  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  を比較のために示した. Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> 系スラグは他の系に比べ脱りん能が非常に大きいことがわかる.

村木ら<sup>7)</sup> は CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系フラックスを用い, 1300°C で炭素飽和溶鉄-スラグ間の平衡りん分配を調べ, CaO および 3CaO·SiO<sub>2</sub> 両飽和組成のフラックスが最も強い脱りん能をもつことを示した. Fig. 3 に示すように, 石灰系フラックス中の最も大きい  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  を持つ, CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系フラックスの  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  でも, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系の 1300°C での値に比べ約 1/10 であり, ソーダ系スラグの脱りん能の強さを示している.

伊藤ら<sup>8)</sup> は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-FeO 系フラックスを用い, 1300°C で平衡りん分配比を測定した. 彼らの使用したフラックスは酸化剤の FeO が高く, そのため, 塩基性成分である Na<sub>2</sub>O 含有量は低い. 本研究で行った 1300°C の結果を, 1200°C での組成依存性と同一と仮定して  $X_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.4$  へ外挿した結果と, Na<sub>2</sub>O-FeO-SiO<sub>2</sub> 系の  $X_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.4$  での値を比べると, 本系の方が 1300°C において  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  が約 1000 倍大きく, FeO の少ない系の脱りん能は強い. もし伊藤らの結果を高塩基性側へ延長すると, Na<sub>2</sub>O がふえ FeO が減るため,  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  は本研究結果とほぼ一致して大きな値になる.

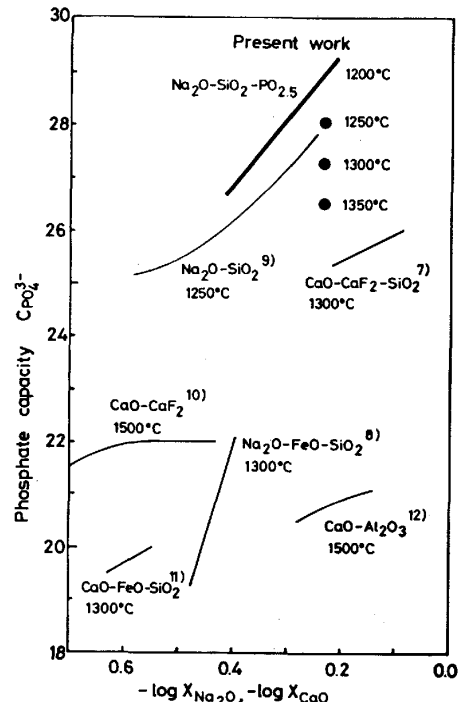
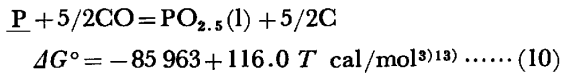


Fig. 3. Phosphate capacities of various systems.

水渡ら<sup>9)</sup>は 1250°C で Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系のりん分配比を測定し、本実験結果とほぼ一致するかやや低い値を得ている。(Fig. 3)

Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> 系中の PO<sub>2.5</sub> の性質を調べるためにスラグ中の PO<sub>2.5</sub> の活量係数を求める。(10)式の反応を考えると、PO<sub>2.5</sub> の活量係数は(11)式より求められる。

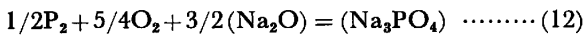


$$\gamma_{\text{PO}_{2.5}} = \frac{K \cdot f_{\text{P}} \cdot [\% \text{P}] \cdot P_{\text{CO}}^{5/2}}{X_{\text{PO}_{2.5}} \cdot a_{\text{C}}^{5/2}} \dots\dots (11)$$

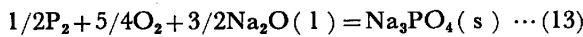
K: (10)式の平衡定数,  $\gamma_{\text{PO}_{2.5}}$ : PO<sub>2.5</sub> のラウール基準の活量係数,  $X_{\text{PO}_{2.5}}$ : PO<sub>2.5</sub> のモル分率

Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> 系での PO<sub>2.5</sub> の等活量係数線を Fig. 4 に示す。一定の PO<sub>2.5</sub> および一定の SiO<sub>2</sub> の線上では、スラグ中の Na<sub>2</sub>O が増加するに従って PO<sub>2.5</sub> の活量係数は小さくなり、また一定の Na<sub>2</sub>O の線上で SiO<sub>2</sub> を PO<sub>2.5</sub> でおきかえると、先に塩基度の計算で PO<sub>2.5</sub> と SiO<sub>2</sub> が等価としたにもかかわらず、PO<sub>2.5</sub> の活量係数はわずかに大きくなる。いずれにしろ、PO<sub>2.5</sub> は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> 系では強い酸性酸化物として作用している。

りん分配比の温度依存性から求めた  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  の対数と絶対温度の逆数との関係により、脱りん反応(12)式のエンタルピー変化として -182 kcal/mol が得られた。



この値は CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系フラックスについて、村木らの測定した値 -117 kcal/mol<sup>7)</sup> より絶対値は大きい。ここで括弧内はスラグ中の成分であることを表す。純物質についての反応(13)式の自由エネルギー変化は文献に見あたらないが、水渡ら<sup>14)</sup>が推定値として(14)式を与えている。



$$\Delta G^\circ = -327\,820 + 79.5 T \text{ cal/mol} \dots\dots (14)$$

(12)式と(13)式のエンタルピーの差 146 kcal/mol は、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(s) と Na<sub>2</sub>O(l) のスラグ中への溶解熱の差 (=  $\Delta \bar{H}_{\text{Na}_3\text{PO}_4} - 1.5 \Delta \bar{H}_{\text{Na}_2\text{O}}$ ) に相当する。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 二元系の  $\Delta \bar{H}_{\text{Na}_2\text{O}}$  の値については山口ら<sup>15)</sup>と REGO ら<sup>16)</sup>が報告しているが、その間には大きな違いがある。JANAF のデータとよい一致をしている 1300°C の山口らの値は  $X_{\text{Na}_2\text{O}} = 0.58$  で  $\Delta \bar{H}_{\text{Na}_2\text{O}} = -30 \text{ kcal/mol}$  なので、この値を使うと、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(s) のスラグ中への溶解熱は 100 kcal/mol と推定できる。

本実験条件下では、酸素分圧が一定であるので、(15)式の反応に従って FeO の活量は一定となる。

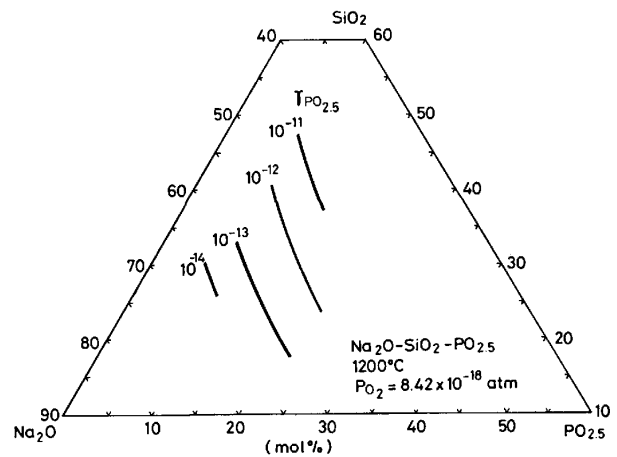
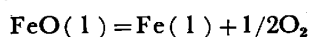


Fig. 4. Iso-activity coefficient contours PO<sub>2.5</sub> for the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> system at 1200°C.

$$\Delta G^\circ = 61\,200 - 12.83 T \text{ cal/mol}^{(5)} \dots\dots (15)$$

溶鉄中の炭素の活量係数  $f_{\text{C}}$  が(16)式で与えられるので、GIBBS-DUHEM の関係により、鉄-炭素合金中の鉄の活量が求まり、1200°C では 0.684 となる。よつて FeO の活量は 0.00375 となる。

$$\log f_{\text{C}} = \frac{4\,350}{T} [1 + 4 \times 10^{-4}(T - 1\,770)]$$

$$(1 - X_{\text{Fe}^{2+}})^{3)} \dots\dots (16)$$

この値を用いて計算した Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> 系での FeO の等活量係数線を Fig. 5 に示す。その値は 0.2 から 1.0 の間にあることがわかる。佐野<sup>17)</sup>は Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-FeO-FeO<sub>1.5</sub> 系スラグの酸化鉄の活量を 1300°C で測定したが、その活量係数とほぼ一致している。

Table 1 に示した結果から、予備処理後スラグの平衡実験後の FeO の活量係数は 0.55 であり、Fig. 5 にあわせて示した(なお伊藤ら<sup>8)</sup>は 1200°C,  $P_{\text{O}_2} = 10^{-14.1} \text{ atm}$  でこのスラグの FeO の活量係数を測定し、0.805 を得た ( $X_{\text{FeO}} = 0.112$ )。このように低い FeO 濃度域でもヘンリーの法則は成立しないことがわかる)。この活量係数の値を用い現場スラグ中の FeO 量で決まるスラグ-溶鉄間の酸素分圧を求めると、1200°C で  $6.00 \times 10^{-18} \text{ atm}$ 、1300°C では  $9.00 \times 10^{-17} \text{ atm}$  と非常に低い値が得られる。丸川ら<sup>18)</sup>はトーピードカー内での脱りん処理中の酸素分圧を調べ、酸素吹き付けのある場合  $3.3 \times 10^{-17} \text{ atm}$ 、無い場合  $4.5 \times 10^{-18} \text{ atm}$  と報告している。これは本実験の平衡酸素分圧に近く、(15)式の反応が操業時のスラグ-メタル界面で平衡に近いことを示唆している。このほか、界面酸素分圧を推定する実験結果が最近いくつかが報告されている<sup>19)~21)</sup>が、いずれも上記の推測を支持している。

一方、石灰系フラックス処理時のスラグ-溶鉄界面で

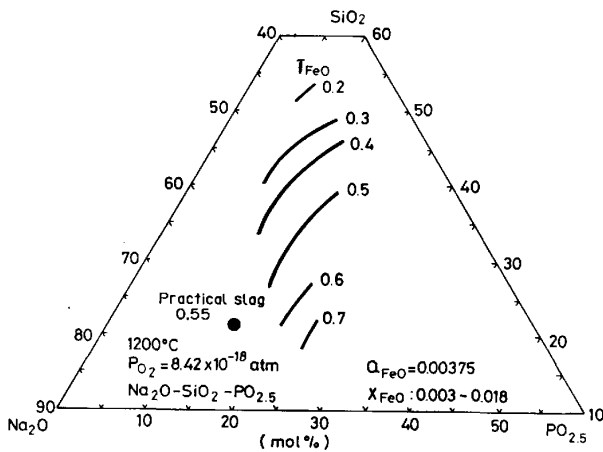


Fig. 5. Iso-activity coefficient contours of FeO for the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> system at 1200°C.

の酸素分圧は伊藤ら<sup>22)</sup>により 10<sup>-14.6</sup> atm, 10<sup>-14.9</sup> atm, また村木ら<sup>7)</sup>により 10<sup>-14.6</sup> atm と見積もられている。竹内ら<sup>23)</sup>は、酸素センサーにより石灰系フラックス処理でのスラグ-溶鉄界面の酸素分圧を 10<sup>-15</sup> atm のオーダーとしている。このように、ソーダ系処理時の酸素分圧は、石灰系に比べて約 1 桁小さいと推定される。ソーダ系フラックスの脱りん能の強さは、Na<sub>2</sub>O が CaO に比べより塩基性であることに帰因しており、低酸素分圧でも脱りん処理が可能のため、ソーダ系フラックスは脱炭素にとって非常に有利である。

なお本実験ではナトリウムポテンシャルを制御するため鉛-ナトリウム合金を用いているが、鉛合金中にも炭素飽和鉄中とはほぼ同量のりんが溶解することがわかった。

### 3.2 マンガンの平衡分配

Fig. 6 に 1200°C での Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-MnO 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のマンガンの分配比を示す。スラグ中の MnO は 3~4% で一定とした。マンガンの分配比はスラグが塩基性になるに従って減少する。

Fig. 7 に 1200°C から 1350°C の範囲でのマンガンの分配比の温度依存性を示す。高温ほど分配比は小さくなり、その温度関数は(17)式で表せる。

$$\log \frac{(\%Mn)}{[\%Mn]} = \frac{6070}{T} - 2.74 \quad (17)$$

MnO のスラグ中の性質を検討するため(18)式の反応を考え、MnO の活量係数を求める。(18)式の平衡定数は(19)式となり、MnO の活量係数は(20)式で与えられる。



$$\Delta G^\circ = -82840 + 13.83 T \text{ cal/mol} \quad (18)$$

$$K = \frac{a_{MnO(l)}}{a_{Mn(l)} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (19)$$

$$\gamma_{MnO} = \frac{K \cdot \gamma_{Mn} \cdot X_{Mn} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{X_{MnO}} \quad (20)$$

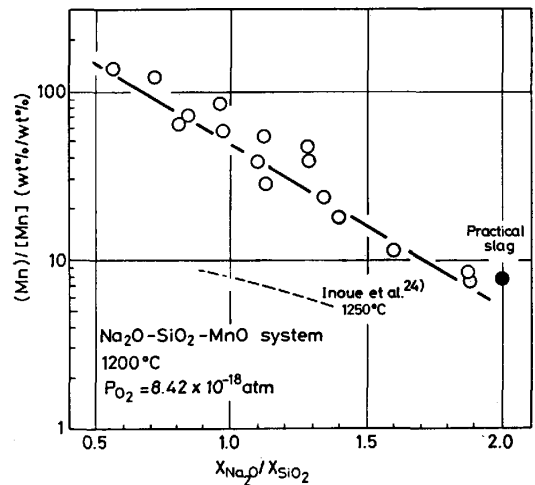


Fig. 6. Relation between distribution of manganese and X<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/X<sub>SiO<sub>2</sub></sub> at 1200°C.

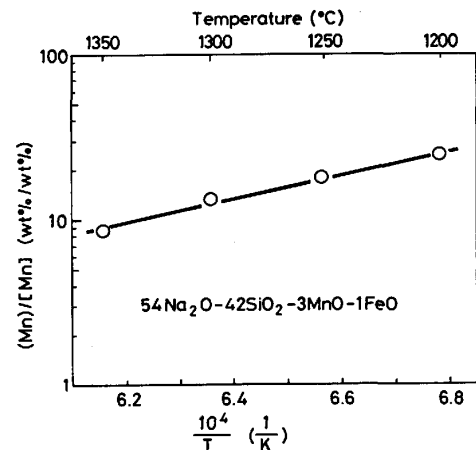
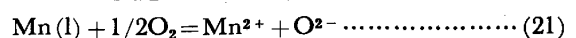


Fig. 7. Temperature dependence of manganese distribution between 1200°C and 1350°C for the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> system.

$a_{MnO}$ : MnO の活量,  $a_{Mn}$ : Mn の活量,  $\gamma_{MnO}$ : MnO のラウル基準の活量係数,  $X_{MnO}$ : MnO のモル分率,  $\gamma_{Mn}$ : Mn のラウル基準の活量係数,  $X_{Mn}$ : Mn のモル分率

マンガンの活量係数は、Appendix に述べる方法により 1200°C で  $\gamma_{Mn} = 0.514$  とした。MnO の活量係数の組成依存性を Fig. 8 に示す。スラグが塩基性になるに従い活量係数は増加し、MnO はスラグ中で塩基性酸化物として挙動することが確かめられた。

マンガンの反応をイオン式で考えると(21)式となる。



$$K = \frac{f_{Mn^{2+}} \cdot (\%Mn^{2+}) \cdot a_{O^{2-}}}{a_{Mn(l)} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad (22)$$

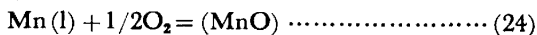
$f_{Mn^{2+}}$ : Mn<sup>2+</sup> の活量係数, (%Mn<sup>2+</sup>): スラグ中 Mn<sup>2+</sup> の濃度 (wt%)

ここでフォスフェイトキャパシティと同様にマンガンキ

キャパシティ ( $C_{Mn}$ ) を (23) 式で定義する.

$$C_{Mn} \equiv \frac{(\%Mn^{2+})}{a_{Mn(l)} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = \frac{K}{f_{Mn^{2+}} \cdot a_{O^{2-}}} \dots\dots (23)$$

$C_{Mn}$  の温度依存性から, (24) 式の反応のエンタルピ変化は  $-58.1 \text{ kcal/mol}$  と計算される. (18) 式のエンタルピ変化  $-82.8 \text{ kcal/mol}$  との差  $24.7 \text{ kcal/mol}$  は  $MnO$  のスラグ中への溶解のエンタルピ変化に相当する.



井上ら<sup>24)</sup>は,  $1250^\circ\text{C}$  でソーダ系フラックス-炭素飽和溶鉄間のマンガン分配比を調べた. 比較のため, 彼らの結果を Fig. 6 に示す. その値は本実験結果に比べて小さく特に酸性領域側で違いが大きくなっている. なお Table 1 に示した実操業スラグ ( $X_{Na_2O}/(X_{SiO_2} + X_{PO_2.5}) = 2.0$ ) の平衡後の結果を Fig. 6 にあわせて示す.

Fig. 1 と Fig. 6 の結果から, ソーダ系スラグでは高塩基性, 低酸素分圧の条件下で, マンガンの酸化損失を極端に減らしつつ脱りんできることがわかる.

**3.3  $Na_2O-SiO_2$  融体の窒素溶解度**

$1100^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  および  $1300^\circ\text{C}$  での  $Na_2O-SiO_2$  系スラグ中への, 窒素分圧が  $0.5 \text{ atm}$  下におけるシアニオンの溶解度を Fig. 9 に示す. 試料中の  $N^{3-}$  の分析をケルダール法により試みたが検出されなかつた. このことから, 本実験条件下では  $Na_2O-SiO_2$  系スラグ中へは窒素はすべて  $CN^-$  の形で溶解すると考えられるので, Fig. 9 には窒素の溶解度として  $CN^-$  濃度を用いた. 高温になるほど, またスラグが塩基性になるに従って窒素の溶解度は増加する.  $1100^\circ\text{C}$  における値は  $Na_2O$  が  $58 \text{ mol}\%$  以上で  $Na_2O-SiO_2$  系の  $Na_2O$  の固溶限に達するため一定となっている.  $Na_2O$  含有量が増加するに従い窒素の溶解度が増加することから, その溶解反応は (25) 式で表すことができる.

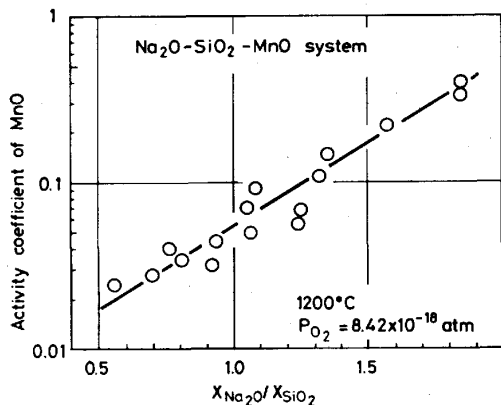
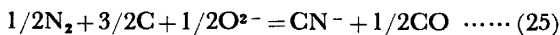


Fig. 8. Activity coefficient of MnO for the  $Na_2O-SiO_2-MnO$  system at  $1200^\circ\text{C}$ .

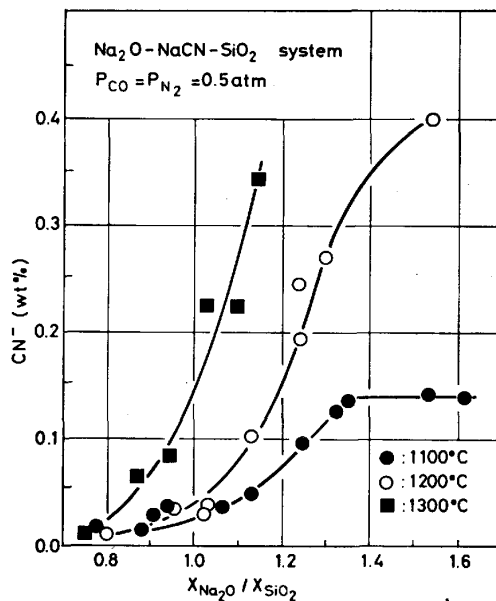


Fig. 9. Solubility of nitrogen as  $CN^-$  in the  $Na_2O-SiO_2$  system in the presence of graphite.

(25) 式の平衡定数は (26) 式, スラグ中の  $CN^-$  濃度は (27) 式で表される.

$$K = \frac{a_{CN^-} \cdot P_{CO}^{1/2}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot a_C^{3/2} \cdot a_{O^{2-}}^{1/2}} \dots\dots\dots (26)$$

$$(\%CN^-) = \frac{K \cdot a_C^{3/2} \cdot a_{O^{2-}}^{1/2}}{f_{CN^-} \cdot P_{CO}^{1/2}} \cdot P_{N_2}^{1/2} \dots\dots\dots (27)$$

$a_{CN^-}$ : シアニオンの活量,  $f_{CN^-}$ : シアニオンの活量係数,  $(\%CN^-)$ : スラグ中シアニオン濃度 (wt%)  
 酸素イオンの活量, シアニオンの活量係数は, 窒素分圧によつて変化しないと考えられるので, 窒素の溶解度は窒素分圧の  $1/2$  乗に比例するはずである. そこで  $CO$  分圧を  $0.5 \text{ atm}$  で一定として窒素をアルゴンで置換して, 窒素分圧を  $0.08$  から  $0.5 \text{ atm}$  まで変えた.  $55\% Na_2O-45\% SiO_2$  の組成のスラグについて  $1200^\circ\text{C}$  における窒素の溶解度の窒素分圧依存性を Fig. 10 に示す. Fig. 10 の直線の傾きは  $0.56$  であり, (27) 式から予想される値  $0.5$  によく一致する. このことから  $Na_2O-SiO_2$  系スラグ中へ窒素が溶解する反応は (25) 式で表されることが確かめられた.

下尾ら<sup>25)</sup>は  $1460^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$  で  $CaO-Al_2O_3$  系および  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  系スラグ中の窒素の溶解度とスラグ中の存在形態について検討を行った. その結果によればスラグ中には  $CN^-$ ,  $N^{3-}$  が共存し,  $P_{N_2} = 0.92 \text{ atm}$ ,  $P_{CO} = 0.08 \text{ atm}$ ,  $1550^\circ\text{C}$  で  $N^{3-}$  は  $0.4 \sim 1.0\%$ ,  $CN^-$  は  $0.1 \sim 0.4\%$  存在し, 高温ほど  $CN^-$ ,  $N^{3-}$  とともに増加する. また  $CaO$  が増加すると  $CN^-$  は増加すると報告している.

SCHWERTFEGER ら<sup>26)</sup>は  $1600^\circ\text{C}$  での  $CaO-Al_2O_3$  系

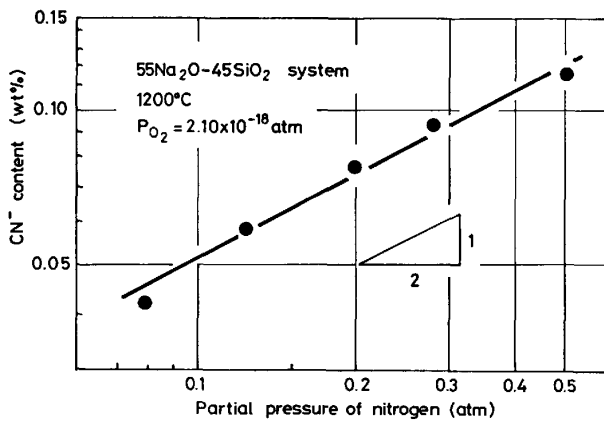


Fig. 10. Effect of nitrogen partial pressure on the solubility of nitrogen as CN<sup>-</sup> in the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> melt at 1200°C.

スラグ中への窒素の溶解度, 存在形態を調べた. 窒素は N<sup>3-</sup> と CN<sup>-</sup> の形で溶解しており, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が増加すると CN<sup>-</sup> の溶解度が増加し, 組成, 温度により変わるが, 0.01~0.15% であるとしている. これらの結果は本実験結果とスラグ系が異なり, また温度も高いが, スラグが塩基性になるに従い, また高温になるに従って CN<sup>-</sup> 溶解度が増加するという傾向はよく一致している.

次に, CO, N<sub>2</sub> 分圧ともに 0.5 atm で一定のもとでの CN<sup>-</sup> 溶解度の温度依存性の一例として X<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/X<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 1.1 での結果を(28)式に示す.

$$\log (\% \text{CN}^-) = -\frac{8610}{T} + 4.86 \dots \dots \dots (28)$$

下尾ら<sup>25)</sup>は 50%CaO-50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1460°C~1600°C での CN<sup>-</sup> の溶解熱が 45.5 kcal/mol としており, これは本系の 39.4 kcal/mol と近い.

窒素の炭素飽和溶鉄中への溶解反応は(29)式により表される.

$$1/2\text{N}_2 = \underline{\text{N}} (\%) \quad \Delta G^\circ = 860 + 5.71T \text{ cal/mol}^{23)} \dots (29)$$

$$K = f_{\text{N}}^\circ \cdot [\% \text{N}] / P_{\text{N}_2}^{1/2} \dots \dots \dots (30)$$

窒素の活量係数  $f_{\text{N}}^\circ$  は石井ら<sup>27)</sup>によれば, 1580°C で 3.98 である. この値を用い 1200°C, P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0.5 atm での溶鉄中の窒素濃度を見積もると [%N] = 0.0075 となる. この条件下でのスラグ中への CN<sup>-</sup> の溶解度は, X<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/X<sub>SiO<sub>2</sub></sub> が 0.8 から 1.5 へ変化するに従い, 0.01% から 0.4% へと変わっている. これから Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-炭素飽和鉄間の窒素の分配比は 0.7 から 30 の範囲になると計算される.

丸川<sup>28)</sup>によれば, 250 t 注鉄鋼のソーダ灰インジェクション処理により, 溶鉄中の窒素は 10 ppm 以下に低下する. ソーダ灰処理のスラグが高塩基性であるので, 本測定での分配比の最大値 30 を使うと, スラグ中の窒素は 0.03% (CN<sup>-</sup> で 0.056%) と見積もられる.

実操業スラグを用い, 1200°C で平衡実験を行った結果, スラグ中への窒素の溶解度 (P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0.5 atm) は 2.1% CN<sup>-</sup> であつた. これは Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系への溶解度に比べ非常に高い値である. TiO<sub>2</sub> 等の共存する成分が NaCN の活量係数を下げていることが考えられるが, 詳細は不明である.

#### 4. 結 言

Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ-炭素飽和溶鉄間のりん, マンガンの分配比のスラグ組成依存性, 温度依存性および窒素の溶解度を溶鉄処理温度で調べ以下の結果を得た.

- 1) Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-PO<sub>2.5</sub> 系のフォスフェイトキャパシティは, X<sub>Na<sub>2</sub>O</sub>/(X<sub>SiO<sub>2</sub></sub>+X<sub>PO<sub>2.5</sub></sub>) が 0.6 から 1.6 へ増加するに従い, 1200°C で 10<sup>26.7</sup> から 10<sup>29</sup> へと増加した. マンガンの分配比はスラグが塩基性になるに従って 100 から 10 へと減少した.
- 2) りん, マンガンの分配比の温度関数は 1200°C から 1350°C の温度範囲で log (%P)/[%P] = 20200/T - 10.9, log (%Mn)/[%Mn] = 6070/T - 2.74 であつた.
- 3) 本スラグ中の FeO の活量は 0.2 から 1.0 の範囲にあつた.
- 4) Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグによる溶鉄予備処理における, スラグ-溶鉄界面の酸素分圧は非常に低く, 1300°C で 9.0 × 10<sup>-17</sup> atm と推定される.
- 5) Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中への窒素の溶解度は, スラグが塩基性になるに従い, また高温ほど増加した.
- 6) Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中で窒素は CN<sup>-</sup> として存在し, 反応は 1/2N<sub>2</sub> + 3/2C + 1/2O<sub>2</sub> = CN<sup>-</sup> + 1/2CO と表される.

#### 文 献

- 1) 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 815
- 2) 河原哲郎, 鉄取英宏, 佐野信雄: 未発表
- 3) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking vol. II (1963), p. 496, 514, 519 [Addison Wesley Publishing Company]
- 4) C. WAGNER: Metall. Trans., 6B (1975), p. 405
- 5) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
- 6) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968), p. 587
- 7) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 693
- 8) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1838
- 9) 水渡英昭, 井上 亮: 日本・中国鉄鋼学会議第 2 回製鋼学会議 (1983), p. 249

10) S. TABUCHI and N. SANO: Metall. Trans., 15B (1984), p. 351  
 11) 岩崎克博, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 536  
 12) 八木沼公志: 東京大学卒業論文 (1983)  
 13) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: JISI, 175 (1953), p. 398  
 14) 水渡英昭, 井上 亮: 私信  
 15) 山口 周, 今井淳夫, 後藤和弘: 日本金属学会誌, 47 (1983), p. 736  
 16) D. N. REGO, G. K. SIGWORTH and W. O. PHILBROOK: Japan-United States Seminar, Advances in the Science of Iron and Steel-making (1983), p. 87  
 17) 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 378  
 18) 丸川雄浄, 姉崎正治, 山崎 勲: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1856  
 19) 永田和宏, 後藤和弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S 17  
 20) 中島義夫, 向政 登, 森谷尚玄: 鉄と鋼, 68 (1982), S 954  
 21) 山田健三, 岩崎克博, 中村博己, 山瀬 治, 栗山伸二, 小倉英彦: 鉄と鋼, 68 (1982), S 955  
 22) 伊藤久久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1747  
 23) 竹内秀次, 小沢三千晴, 野崎 努, 江見俊彦, 大谷尚史: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1771  
 24) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 831  
 25) 下尾聰夫, 木村 弘, 河合正雄: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 723  
 26) K. SCHWERTFEGER and H. G. SCHUBERT: Metall. Trans., 8B (1977), p. 535  
 27) 石井不二夫, 萬谷志郎, 不破 祐: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 1551  
 28) 丸川雄浄: 工学博士論文 (1982)

Appendix : 相互作用母係数の評価

3元系合金を考えた場合, テーラー展開の一次項のみを考えれば, 第3成分の活量係数  $\gamma_3$  は(A)式で表される。  
 $\ln \gamma_3 = \ln \gamma_3^0 + \epsilon_3^0 X_2 + \epsilon_3^0 X_3 \dots \dots \dots$  (A)  
 しかし, 本実験で用いた炭素飽和溶液のような濃厚溶液を考えると, このように直線近似は成立せず, (A)式の  $\epsilon_3^0$  の代わりに組成によつて変わる  $\bar{\epsilon}_3^0$  を使う必要がある。第2成分を炭素とすると, 第3成分の活量係数を評価するには  $\bar{\epsilon}_3^0$  が必要である。しかし, 通常, 文献で求められるのは  $(\epsilon_3^0)_{a_C=1}$  (炭素飽和) である。そこで  $X_2$  の関数である  $\epsilon_3^0$  を求める式を  $\epsilon$  の定義から,  $X_3=0$  の下に次のように導出する。

$$(\epsilon_3^0)_{a_2} = (\epsilon_3^0)_{X_2} / (1 + (\epsilon_3^0)_{X_3} X_2) \dots \dots \dots (B)$$

が成り立つ。一方, G を系のギブスの自由エネルギー,  $n_i$  を成分 i のモル数とすると,  $\bar{G}_2, \bar{G}_3$  は(C), (D)で定義される。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{n_3} = \bar{G}_2 \text{ (C)}, \left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{n_2} = \bar{G}_3 \dots \dots \dots (D)$$

(C), (D)をそれぞれ  $n_3, n_2$  で微分して等しいとおけば(E)式が得られる。

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial X_2}\right)_{X_3} \frac{-X_2}{\Sigma n_j} + \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial X_3}\right)_{X_2} \frac{1-X_3}{\Sigma n_j} = \left(\frac{\partial \bar{G}_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} \frac{1-X_2}{\Sigma n_j} + \left(\frac{\partial \bar{G}_3}{\partial X_3}\right)_{X_2} \frac{-X_3}{\Sigma n_j} \dots \dots \dots (E)$$

ここに  $\Delta \bar{G}_2 = RT \ln \gamma_2 X_2, \Delta \bar{G}_3 = RT \ln \gamma_3 X_3$  を代入すると  $\{-X_2(\epsilon_3^0)_{X_3} - 1\} + \{(1-X_3)(\epsilon_3^0)_{X_2}\} = \{(1-X_2)(\epsilon_3^0)_{X_3}\} + \{-1-X_3(\epsilon_3^0)_{X_2}\} \dots \dots \dots (F)$

となる。第3成分は希薄 ( $X_3 \rightarrow 0$ ) として整理すると(G)式が得られる。

$$(\epsilon_3^0)_{X_3} = \{(\epsilon_3^0)_{X_2} - X_2(\epsilon_3^0)_{X_3}\} / (1-X_2) \dots \dots \dots (G)$$

$(\epsilon_3^0)_{X_2}$  に(B)式の結果を代入すると(H)式が成り立つ。

$$(\epsilon_3^0)_{X_3} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial X_2}\right)_{X_3} = \frac{1}{1-X_2} [(\epsilon_3^0)_{a_2} \{1 + (\epsilon_3^0)_{X_3} X_2\} - X_2(\epsilon_3^0)_{X_3}] \dots \dots \dots (H)$$

$(\epsilon_3^0)_{a_2}$  の値は  $X_2$  に依存し, その関係は実測されていないが上記のように炭素飽和の場合のみ, その数値が入手できる。従つて  $\bar{\epsilon}_3^0$  を求めるには  $(\epsilon_3^0)_{X_3}$  の値を  $X_2=0$  から  $X_2$  まで積分して平均するのが本来であるが, 本報告では  $X_2=0$  での  $\epsilon_3^0$  の値と(H)式より求められる  $X_2$ =炭素飽和濃度での  $(\epsilon_3^0)_{X_3}$  の値の平均値を  $\bar{\epsilon}_3^0$  として各元素の炭素飽和での活量係数を推算した。ここで  $(\epsilon_0^0)_{\text{Csatd.}}$  の見積もりは次のようにした。本文中(16)式より,  $1600^\circ\text{C}$  では  $\log f_{\text{C}_X} = 2.418(1-X_{\text{Fe}}^0)$  であるので,

$$(\epsilon_0^0)_{\text{Csatd.}} = 2.303 \left(\frac{\partial \log f_{\text{C}_X}}{\partial X_{\text{C}}}\right) = 2.303 \times 2.418$$

$\times 2(1-X_{\text{C}}) = 8.8 (X_{\text{Csatd.}} = 0.21, 1600^\circ\text{C})$  となる。

$\gamma^0$  が主に  $1600^\circ\text{C}$  で与えられているので, この温度で(H)式の計算を行った。

例えば Fe-C-Mn 系では  $(\epsilon_{\text{Mn}}^0)_{\text{Csatd.}} = -0.474^4)$  である。これらの数値を(H)式に代入すると  $(\epsilon_{\text{Mn}}^0) = -4.03$  となる。希薄溶液では  $\epsilon_{\text{Mn}}^0 = -3.45^3)$  なので平均して  $\bar{\epsilon}_{\text{Mn}}^0 = -3.74$  となる。(A)式に  $\gamma_{\text{Mn}}^0 = 1.3 (1600^\circ\text{C})$  および  $\bar{\epsilon}_{\text{Mn}}^0 = -3.74$  を代入すると  $1600^\circ\text{C}$  で  $\gamma_{\text{Mn}} = 0.592$  となる。正則溶液モデルを用いこれから  $1200^\circ\text{C}$  での値を推算すると,  $\gamma_{\text{Mn}} = 0.514$  が得られる。

別報で同様の測定を行ったバナジウム, ニオブについても下記の数値が得られた。

Appendix 中の文献

1) 松下幸雄, 盛利貞, 不破 祐, 館 充, 森一美, 瀬川 清: 冶金物理化学 (1970), p. 77 [丸善]  
 2) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME (1959) 215, p. 708  
 3) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298  
 4) 三本木貞治, 大谷正康, 戸板公志: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 12 (1956), p. 97

X	$\gamma^0 (1600^\circ\text{C})$	$\bar{\epsilon}_0^0$ (dilute)	$(\epsilon_0^0)_{a_C}$	$(\epsilon_0^0)_{\text{Csatd.}}$	$\bar{\epsilon}_0^0$	$\gamma_X (1600^\circ\text{C})$	$\gamma_X (1200^\circ\text{C})$
V	0.08 <sup>3)</sup>	-8.0 <sup>2)</sup>	-6.1 <sup>2)</sup>	-24.3	-16.2	$2.66 \times 10^{-3}$	$5.33 \times 10^{-4}$
Mn	1.3 <sup>3)</sup>	-3.45 <sup>3)</sup>	-0.47 <sup>4)</sup>	-4.03	-3.74	0.592	0.514
Nb	1.0 <sup>3)</sup>	-23 <sup>2)</sup>	-11.5 <sup>2)</sup>	-43.8	-33.4	$8.99 \times 10^{-4}$	$1.34 \times 10^{-4}$