

© 1988 ISIJ
 ///////////////
 論文
 ///////////////

溶融 Mn-Si 合金と CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ 系 スラグ間のりんの分配平衡

相田 英二*・関 東暎*²・佐野 信雄*³

Phosphorus Distribution between Mn-Si Melts and CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ Slags

Eiji AIDA, Min Dong JOON and Nobuo SANŌ

Synopsis:

Experiments were carried out to investigate the equilibrium distribution ratio of phosphorus (L_P) between CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ melts and carbon saturated Mn-Si alloy as a function of oxygen partial pressure, alloy and slag compositions at 1 300°C. The results demonstrate that L_P increases with increasing the basicity of slag, silicon concentration and oxygen partial pressure. In order to understand quantitatively the effect of silicon concentration on L_P , the phosphorus activity coefficient in Mn-Si alloys was measured and the interaction parameter, ϵ_{P}^{Si} in Mn at 1 300°C was found to be 10.7.

The CaO equivalent of MnO for dephosphorization was found to be 0.4 ± 0.1 in terms of weight percent.

By measuring the manganese activity in Mn-Si alloy, the activity coefficient of MnO in the range of the present slag composition was calculated to be in the range of 0.42 to 0.62.

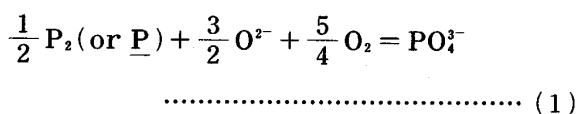
The critical oxygen partial pressure between the stability of phosphate and phosphide in this slag system was about $10^{-18.4}$ atm at 1 300°C.

Key words: Mn-Si alloys; dephosphorization; slag basicity; thermodynamics.

1. 緒 言

シリコマンガンは高純度フェロマンガんに次いで使用量の多い鋼の脱酸剤であると同時に、その炭素含有量が低いことからシリサイド法による中、低炭素フェロマンガンの製造の中間原料として用いられる。高マンガンの製造原料である中炭フェロマンガンのりん含有量を低くするためには、その原料のシリコマンガンのりんレベルの低減が必要とされる。Si 含有率が 28 wt% 以上になると CaO-CaF₂ 系フラックスで脱りん精錬が可能とする報告があるが¹⁾、実際に需要が集中している Si=20 wt% 前後のものについての詳しい報告はない。本研究では CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ 系フラックスを用いたシリコマンガンの脱りんの可能性を熱力学的に検討することを目的とした。

酸化脱りんのイオン反応式は(1)式で表される。

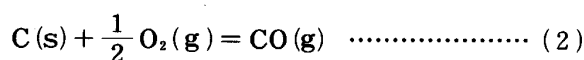


(1)式の脱りん反応を促進するには、1)スラグの塩基度を上げる 2)酸素分圧を上げる 3)低温にすることが必要とされることから、本研究では 1 300°C という低温下における炭素飽和 Mn-Si 合金と上記スラグ系間の平衡りん分配比 L_P のスラグ及び合金組成依存性、酸素分圧依存性を調査した。また、合金組成依存性の結果を説明するために同合金中のりんの活量係数を評価する実験も併せて行つた。

2. 実験方法及び原理

2.1 1 300°C におけるりんの平衡分配の測定

シリコマンガンの製造は炭素還元法によることから本実験は炭素飽和条件を満足するようグラファイトのつぼを使用した。また温度は全実験を通じて前述のように 1 300°C で一定とした。従つて(2)式の平衡より系内の酸素分圧は(3)式のように計算される。



$$\Delta G_{(2)}^\circ = -114\,400 - 85.77 T \quad (\text{J/mol})^{2)}$$

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 12 月 25 日受付 (Received Dec. 25, 1987)

* 東京大学工学部 (現:新日本製鉄(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Nippon Steel Corp.)

*² 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

*³ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

$$\log P_{O_2} = 2 \left(\frac{\Delta G_{(2)}^\circ}{2.303 \cdot RT} + \log P_{CO} \right) \dots\dots\dots (3)$$

本実験では $P_{CO}=1$ 気圧で行ったので(3)式より計算される酸素分圧 P_{O_2} は 2.76×10^{-17} 気圧である。ただし、酸素分圧依存性を調べる実験では CO を Ar により希釈して P_{CO} を変化させることにより上記の値よりも低い酸素分圧を得た。

またメタル組成依存性以外の実験は Si=20 wt% と合金組成を一定にした。

試薬特級の CaF_2 , SiO_2 及び $CaCO_3$ を焼成した CaO と試薬の $Ca_3(PO_4)_2$, MnO を所定組成に混合してスラグとした。このスラグ 1g と予備溶融した Mn-Si-C 合金 3g を内径 13 mm のグラファイトるつぼに入れ、実験温度の $1300^\circ C$ に設定した SiC 電気抵抗炉の均熱部に挿入した。温度は試料直下に設置された Pt-Pt-13% Rh 熱電対で測定し、PID 自動温度制御装置で $1300^\circ C \pm 2^\circ C$ に制御した。硫酸とソーダライム、過塩素酸マグネシウムで水分と CO_2 を除去し、さらに $550^\circ C$ に昇温したマグネシウム脱酸炉を通した CO, Ar ガスを炉内に導き、試料直上に設けたアルミナチューブより 100 cc/min の流量で流しながら系内の雰囲気を制御した。

予備実験により平衡到達に十分と確認された 18 h 溶融平衡させたのち試料を取り出し、Ar ガス気流中で急冷してメタルとスラグを分離した後、メタル中りん、シリコン及びスラグの全成分を分析した。

化学分析法としては、りんは硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光光度法、 SiO_2 は重量法、Ca は過マンガン酸カリウム滴定法、MnO は硫酸ナトリウム滴定法、ふつ素は吸光光度法、炭素は高周波燃焼赤外線吸収法によった。

2.2 Mn-Si-C_(satd.) 中の Mn の活量の測定

$1300^\circ C$ における Mn-Si-C_(satd.) 中の Mn の活量は測定されていないので、二種金属間の分配平衡法によつてこれを測定した。

分配平衡法によつて Mn の活量を測定する場合、用いる参照メタルは Mn 以外の成分 (Si, C) の相互溶解度が低く、測定温度での Mn の活量係数が知られている必要がある。しかし、本研究で用いた Pb-Mn 合金については $1300^\circ C$ における Mn の活量係数のデータがないので、まず Mn の活量係数が既知の Fe-Mn-C_(satd.) ($\gamma_{Mn \text{ in Fe-Mn-C}}^\circ = 0.536$ at $1300^\circ C$ ³⁾) と Pb 間の Mn の平衡分配実験を Ar 雰囲気中のグラファイトるつぼで行い、 $\gamma_{Mn \text{ in Pb}}^\circ$ を Pb 中の Mn がヘンリーの法則に従うと仮定して(5)式によつて求めた。

$$Mn_{in \text{ Fe-Mn-C}} = Mn_{in \text{ Pb}} \dots\dots\dots (4)$$

$$\gamma_{Mn \text{ in Pb}}^\circ = \gamma_{Mn \text{ in Fe-Mn-C}}^\circ \times \frac{X_{Mn \text{ in Fe-Mn-C}}}{X_{Mn \text{ in Pb}}} \dots\dots\dots (5)$$

次に求めた $\gamma_{Mn \text{ in Pb}}^\circ$ と新たに測定した Mn-Si-C と Pb 間の Mn の分配比より(7)式を用いて Mn-Si-C 中の Mn の活量を求めた。

$$Mn_{in \text{ Mn-Si-C}} = Mn_{in \text{ Pb}} \dots\dots\dots (6)$$

$$a_{Mn \text{ in Mn-Si-C}} = a_{Mn \text{ in Pb}} \dots\dots\dots (7)$$

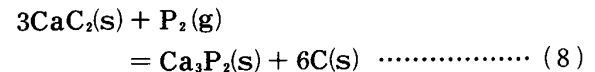
Mn-Si-C と Pb の Mn の平衡分配実験は Mn 及び Si の酸化と雰囲気の影響を排除するため、真空に封じた石英カプセル中のグラファイトるつぼ内で行った。この際、Mn の分配が十分に平衡に達することをあらかじめ確認して、保持時間を 6 h とした。

なおこの場合 Mn-Si-C_(satd.) 中の Pb の濃度は最大 0.3 wt% 以下であり、その影響は無視できると考えられる。

また、すべての実験は $a_C=1$ であるので合金の炭素溶解度に及ぼす Si の影響についても調査した。

2.3 Mn-Si-C_(satd.) 中のりんの活量係数の見積り

Mn-Si-C_(satd.) 中のりんの活量係数についてのデータがないので次の反応式を用いてメタル中のりんの活量係数を見積もる。



$$\Delta G_{(8)}^\circ = -472700 + 222.8 T \quad (J/mol)^{24)}$$

$$K = \frac{a_{Ca_3P_2} \cdot a_C^6}{a_{CaC_2}^3 \cdot P_{P_2}} = \frac{1}{P_{P_2}} \dots\dots\dots (9)$$

ここで Ca_3P_2 と CaC_2 間の相互溶解度がほとんどなく、両化合物は $1300^\circ C$ では固体として存在するので⁴⁾、グラファイトるつぼを用いると $a_C = a_{Ca_3P_2} = a_{CaC_2} = 1$ になる。従つて $1300^\circ C$ における(8)式の平衡りん分圧は $P_{P_2} = 8.75 \times 10^{-5}$ 気圧と一定になる。

一定のりん分圧と平衡する種々の Si 濃度の Mn-Si-C_(satd.) 中のりん濃度を測定すれば、(11)式のように Si の高濃度域まで相互作用が濃度の一次関数として表されるとの仮定の下に、りんの活量係数 γ_P におよぼす Si の濃度の影響として相互作用係数 (ϵ_P^{Si}) が評価でき、また $X_{Si}=0$ に外挿することによつて炭素飽和 Mn 中のりんの溶解反応の $\Delta G_{(10)}^\circ$ を求めることができる。

$$\frac{1}{2} P_2(g) = P(X)_{in \text{ Mn-Si-C}} \dots\dots\dots (10)$$

$$K_{(10)} = a_P / P_{P_2}^{1/2}$$

$$[\ln(1/X_P) - \epsilon_P^{Si} X_P - 4.67]$$

$$= -\ln K_{(10)} + \epsilon_P^{Si} X_{Si} \dots\dots\dots (11)$$

ここで P_i, X_i, a_i はおのおの i 成分の分圧, モル分率, 活量であり, ϵ_{ij} は i と j 成分の相互作用係数である. また, りんの活量基準は Mn-C_(satd.) 溶液中のりんの希薄溶液とし濃度をモル分率で表したものである.

(8)式の実験は CaC₂ と Ca₃P₂ の酸化及び雰囲気の影響を排除する目的でメタル 3g, Ca₃P₂(三和社製 > 98%) 2.5g, 1000°C×24h の条件下で, 純 Ca とグラファイト粉末より作製した CaC₂ 3g を入れたグラファイトるつぼを, 真空 (=10⁻⁴ mmHg) に封じた石英カプセル中で 24h 平衡させたのちメタルの成分分析を行った (Fig. 1). また実験後 Ca₃P₂ と CaC₂ の存在を X線で確認した. この際, CaC₂ と平衡する Mn-Si-C 中の Ca の濃度は最大 0.12 wt% であり, メタル中のりんの活量係数に対する Ca の影響は無視できるとした.

3. 実験結果及び考察

3.1 L_P のスラグ組成依存性

1300°C における Si = 20 wt% のメタルと CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ 系フラックス間の平衡りん分配比 (L_P) のスラグ組成依存性の結果を Table 1 及び Fig. 2 に示す. 塩基度としては MnO の塩基性酸化物としての

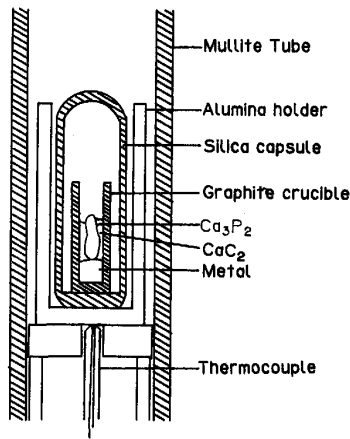


Fig. 1. A schematic illustration for equilibration between molten Mn-Si-C alloys and Ca₃P₂.

寄与を考え, 次のような塩基度 B' を定義する.

$$B' = \frac{(\text{wt}\% \text{CaO}) + x \cdot (\text{wt}\% \text{MnO})}{(\text{wt}\% \text{SiO}_2)} \dots\dots\dots (12)$$

ここで x は重量パーセントでの MnO の CaO 当量である.

本実験のデータ (Table 1) を整理するために CaF₂ の濃度がほぼ一定と見なして log L_P と B' の関係のプロットを x の値を変えて試行したところ, $x=0.4$ (±0.1) の場合に最も良い相関関係が得られた. これより, 本研究で用いた CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ フラックスの脱りんに関する MnO の CaO 当量は 11 wt% < wt% MnO < 21 wt% の組成範囲では 0.4 ± 0.1 であるとして, 塩基度を次のように定義した.

$$B = \frac{(\text{wt}\% \text{CaO}) + 0.4(\text{wt}\% \text{MnO})}{(\text{wt}\% \text{SiO}_2)} \dots\dots\dots (13)$$

この値は田村の 0.55 ± 0.05⁵⁾, 水渡らの 0.65 ± 0.56⁶⁾, TURKDOGAN の 0.477⁷⁾ と比較的良く一致している.

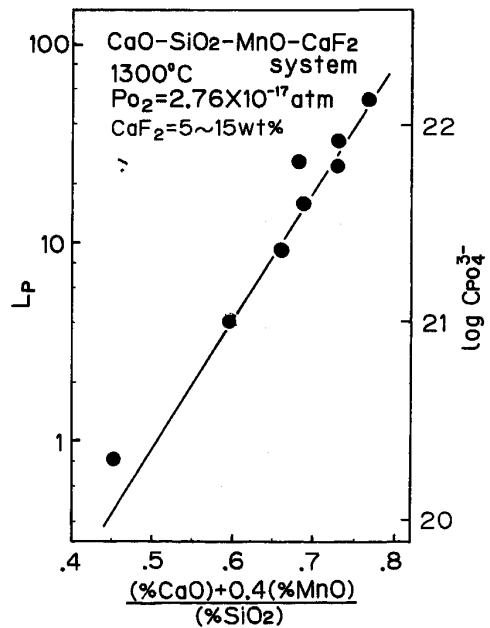


Fig. 2. Dependence of L_P and phosphate capacity (C_{Po₄³⁻}) on basicity at 1300°C.

Table 1. The composition of CaO-SiO₂-CaF₂ melts for the measurement of activity of MnO at 1300°C.

No.	(CaO)	(SiO ₂)	(MnO)	(CaF ₂)	(ppm P)	[ppm P]	L _P	B	γ _{MnO}
1	17.6	52.4	15.2	14.8	193	241	0.8	0.452	0.576
2	24.7	49.3	11.6	14.4	440	109	4.0	0.595	0.764
3	20.4	43.5	20.9	15.2	662	72	9.2	0.661	0.415
4	24.5	46.5	18.6	10.4	854	54	15.8	0.687	0.476
5	25.8	45.6	18.8	9.8	1480	61	24.3	0.731	0.471
6	28.4	51.3	14.6	5.7	1635	63	26.2	0.667	0.618
7	29.6	49.8	14.8	5.8	1830	55	33.5	0.713	0.610
8	30.4	49.2	15.3	5.1	1520	43	35.3	0.742	0.591
9	26.6	45.4	20.9	7.1	1370	26	52.7	0.770	0.426

Fig. 2 から明らかなように L_P は塩基度の増加と共に上昇し、例えば B が 0.45 から 0.77 へ増加すると、 L_P は 0.8 から 52.7 へ増加した。このように L_P は B の値に敏感に影響されることがわかる。

3.2 L_P の合金組成依存性

1300°C における $B=0.8$ 一定とした場合の L_P の合金組成依存性を Table 2 及び Fig. 3 に示す。 X_{Si} の増加に伴って L_P は大幅に上昇し、 $X_{Si}=0.36$ で $L_P=130$ という高い値を得た。本系フラックスは Si の濃度の比較的高い合金の脱りんに有効であることがわかる。

スラグの塩基度が $B=0.8$ であり、 CaF_2 の濃度がほぼ一定となっているので、りん酸イオン (PO_4^{3-}) の活量係数 $\gamma_{PO_4^{3-}}$ がほとんど一定と考えられるにもかかわらず、 L_P が大幅に上昇しているのは合金中の Si 濃度の増加に伴う合金中のりんの活量係数 γ_P の上昇に起因すると推測される。ここで γ_P は $Mn-C_{(satd.)}$ 中のりんの無限希薄溶液を基準とし、りんの濃度をモル分率で表したときのりんの活量係数と定義する。

(8)式より一定温度で Ca_3P_2 と平衡する P_{P_2} は一定であるので $[\ln(1/X_P) - \epsilon_P^P - 4.67]$ と X_{Si} 間には直線関係が予想される。ここで ϵ_P^P の値として 16.7⁸⁾ を用いれば、この直線の傾きより炭素飽和 Mn 中の Si と P

の相互作用係数 ϵ_P^{Si} が、Y 軸との切片より 1300°C における $Mn-C_{(satd.)}$ 中のりんの溶解反応の $\Delta G_{(14)}^\circ$ が計算される。

$$\frac{1}{2} P_2(g) = P(X)_{in Mn-C} \dots\dots\dots (14)$$

$$K_{(14)} = a_P / P_{P_2}^{1/2}$$

実験結果を Fig. 4 に示す。 X_{Si} の増加に伴って一定のりん分圧 ($P_{P_2}=8.75 \times 10^{-5}$ 気圧) と平衡する X_P が減少していることから Mn 中への Si の添加が γ_P を増加させることが判明した。

Fig. 4 の直線の傾きと(11)式より 1300°C における $Mn-C_{(satd.)}$ 中の ϵ_P^{Si} は 10.7 と求められる。

また Y 軸との切片から求められる(14)式の ΔG° は -59.1 kJ/mol であり、この値は LEE⁸⁾ が Mn-P 融体について推定した $\Delta G_{(15)}^\circ$ より計算される -118.5 kJ/mol と比べて絶対値で 59.4 kJ/mol 小さい。

$$1/2 P_2(g) = P(X)_{in Mn} \dots\dots\dots (15)$$

$$\Delta G_{(15)}^\circ = -266\,300 + 93.95 T \quad (J/mol)$$

この差を炭素の γ_P におよぼす影響と考え、次のような検討を加えた。グラファイト、 ϵ カーバイド、液相の共存する包晶温度が 1308°C であることを考えると 1308°C 以上で測定されたデータ⁹⁾ を本実験温度の 1300°C まで外挿して得た Mn 中の炭素溶解度、wt% C

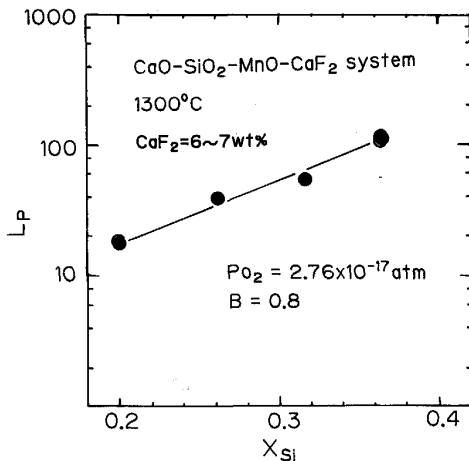


Fig. 3. Relationship between L_P and silicon content in $Mn-Si-C_{(satd.)}$ melts.

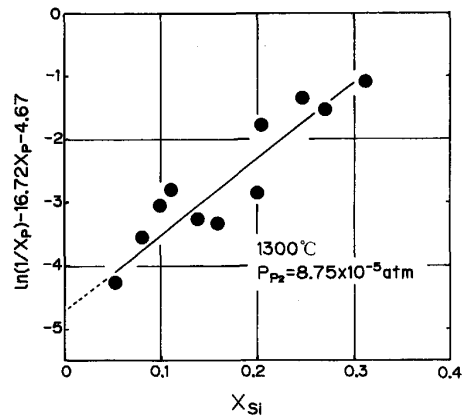


Fig. 4. The relation between $(\ln(1/X_P) - 16.7X_P - 4.67)$ and silicon content in equilibrium with Ca_3P_2 at 1300°C according to eq. (11).

Table 2. Dependence of the L_P on silicon content in $Mn-Si-C_{(satd.)}$ melt at 1300°C.

No.	[Si]	(CaO)	(SiO ₂)	(MnO)	(CaF ₂)	(ppm P)	[ppm P]	L_P
1	12.0	24.8	43.4	25.7	6.1	205	13	15.8
2	12.0	25.0	43.7	25.3	6.0	270	16	16.7
3	16.0	33.7	43.9	16.3	6.1	724	19	38.0
4	20.0	26.6	45.4	20.9	7.1	1370	26	52.7
5	23.5	25.5	52.9	15.3	6.3	1450	12	117
6	23.5	23.1	55.1	15.0	7.3	6630	53	125
7	23.5	25.3	51.6	17.2	5.9	2800	21	131

=7.29 (X_C=0.265) はかなりよい近似値といえよう。従つてこの値を用いて ε_P^C を見積ると 16.6 が得られる。この値は Fe 中の ε_P^C の値, 8.5 と比べると大きい。その理由として Mn-C の親和力が Fe-C のそれよりも大きいことが考えられる。

以上の結果より, 1300°C での Mn-Si-C 合金中の γ_P は次のように表される。

$$\ln \gamma_P = 16.6 X_C + 10.7 X_{Si} + 16.7 X_P \quad \dots\dots\dots (16)$$

Fig. 5 は Fig. 4 の L_P の値をモル分率で表したものである。すなわち

$$L_P' = (X_P) / [X_P]_{Mn-Si-C} \quad \dots\dots\dots (17)$$

また同図には(16)式により計算される γ_P の値を図中左端のプロットを基点として, X_{Si} の変化に伴う X_C の変化も考慮して点線で示した。

L_P' は(1)式に基づき, 次のように書き表される。

$$L_P' = K_{(1)} \cdot a_{O_2}^{-3/2} \cdot P_{O_2}^{5/4} \cdot \left[\frac{\gamma_P}{\gamma_{PO_4^{3-}}} \right] \\ = K'_{(1)} \cdot \left[\frac{\gamma_P}{\gamma_{PO_4^{3-}}} \right] \quad \dots\dots\dots (18)$$

スラグ組成が一定であることから, スラグ中のりん酸イオンの活量係数 γ_{PO₄³⁻} と酸素イオンの活量 a_{O₂} は一定と仮定できるので L_P' と γ_{P in Mn-C} は X_{Si} に対して同じ傾向を示すことが予想される。Fig. 5 において

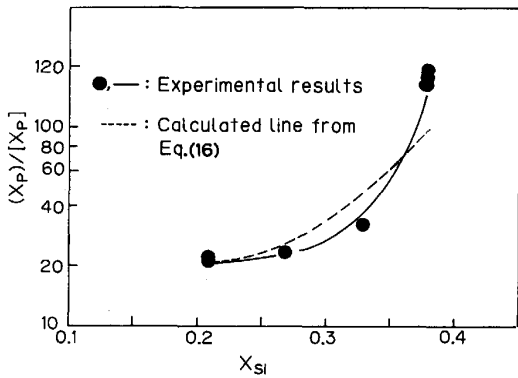
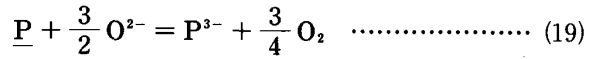


Fig. 5. Effect of silicon content in Mn-Si-C melts on L_P' at 1300°C.

点線がプロットとほぼ一致することから, X_{Si} による L_P' の変化は同時に起きる γ_P の変化によつて説明できることがわかる。

3.3 L_P の酸素分圧依存性

強還元性雰囲気下ではりんは還元反応によつて除去されるので, そのイオン反応式は(19)式で表される。



(1)式と(19)式から, それぞれ(20), (21)式が得られる。

$$\log L_P = \frac{5}{4} \log P_{O_2} \\ + \log \frac{K_{(1)} \cdot a_{O_2}^{-3/2} \cdot \gamma_P}{f_{PO_4^{3-}}} \quad \dots\dots\dots (20)$$

$$\log L_P = -\frac{3}{4} \log P_{O_2} \\ + \log \frac{K_{(19)} \cdot a_{O_2}^{-3/2} \cdot \gamma_P}{f_{P^{3-}}} \quad \dots\dots\dots (21)$$

ここで K₍₁₎, K₍₁₉₎ は(1), (19)式の平衡定数, f_{P³⁻} はりん化物イオンの活量係数である。

いま, 温度, スラグ組成, 合金組成が一定で a_{O₂}, f_{PO₄³⁻}, f_{P³⁻} がほとんど変化しなければ, (20), (21)式の右辺第2項は定数と見なせるので, log L_P と log P_{O₂} との関係プロットした時に得られる直線の傾きはそれぞれ 5/4, -3/4 と予想される。

Si=20 wt% の Mn-Si-C_(satd.) 合金を塩基度が 0.8 < B < 0.9 の範囲のスラグと平衡させたときの L_P と酸素分圧の関係を, Table 3 及び Fig. 6 に示す。P_{O₂} > 10^{-18.4} 気圧では log L_P は理論的な傾き 5/4 の直線に従つて変化している。多少のばらつきが認められるが, これは塩基度 B の変動による f_{PO₄³⁻} の変化によるものと考えられる。

この結果から 1300°C においては酸化脱りんと還元脱りんの臨界酸素分圧は P_{O₂} = 10^{-18.4} = 4 × 10⁻¹⁹ 気圧であり, これより高酸素分圧側では酸化による脱りんが, 低酸素分圧側では還元による脱りんが起こっていることがわかる。

Table 3. Dependence of the L_P on oxygen partial pressure at 1300°C.

No.	(wt%)					[ppm P]	L _P	P _{O₂} (atm)
	(CaO)	(SiO ₂)	(MnO)	(CaF ₂)	(ppm P)			
1	25.2	48.9	19.8	6.4	232	54	4.3	1.41 × 10 ⁻¹⁷
2	29.2	47.8	17.0	6.0	345	62	5.5	1.41 × 10 ⁻¹⁷
3	28.6	51.5	14.0	5.9	543	432	1.3	6.90 × 10 ⁻¹⁸
4	36.4	47.6	9.5	6.5	527	198	2.7	6.90 × 10 ⁻¹⁸
5	21.7	50.0	22.4	5.9	415	412	1.0	1.10 × 10 ⁻¹⁸
6	35.1	45.5	13.2	6.2	428	446	1.0	1.10 × 10 ⁻¹⁸
7	26.1	52.3	15.6	6.0	133	185	0.7	1.10 × 10 ⁻¹⁸
8	22.9	53.1	17.9	6.1	475	374	1.3	6.90 × 10 ⁻²⁰
9	33.8	47.6	12.1	6.5	153	410	0.4	6.90 × 10 ⁻²⁰
10	34.1	47.3	12.3	6.3	315	431	0.7	6.90 × 10 ⁻²⁰
11	38.5	45.5	9.8	6.2	31	19	1.6	2.76 × 10 ⁻²¹

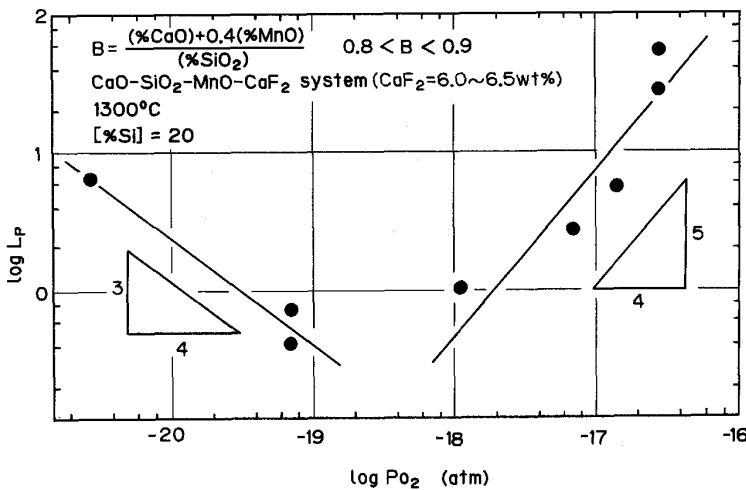
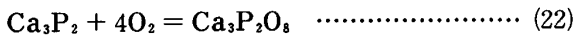


Fig. 6. Dependence of L_P on oxygen partial pressure at 1300°C.

上記の臨界酸素分圧は田淵ら¹⁰⁾の1500°CのCaO-CaF₂系における値 $P_{O_2} = 3 \times 10^{-17}$ 気圧、同温度のCaO-Al₂O₃系における値 $P_{O_2} = 2 \times 10^{-18}$ 気圧¹¹⁾と比較するとやや低い。この値は(22)式に示すとおり低温ほど低酸素分圧側にシフトする。



$$\Delta G_{(22)}^\circ = -3439000 + 691.8T \quad (\text{J/mol})^{2)}$$

$$\log P_{O_2} (\text{atm}) = -44900/T + 9.03$$

(22)式でCa₃P₂とCa₃(PO₄)₂の活量ないし活量係数を1とした場合の1300°Cにおける酸素分圧は $P_{O_2} = 3.1 \times 10^{-20}$ 気圧と計算される。従つてスラグの系による二つのりん化合物の活量係数の違いを考えれば実測の臨界酸素分圧の値は妥当と言えよう。

3.4 フォスフェイトキャパシティー ($C_{PO_4^{3-}}$) の他の系との比較

異なる条件下で測定された脱りん平衡の結果を定量的に比較するために、フォスフェイトキャパシティー ($C_{PO_4^{3-}}$) を次のように定義する。

$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{(1)} \cdot a_{O_2}^{-3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} \quad \dots\dots\dots (23)$$

本研究での結果をFig. 2に L_P とともに示した。 $\log C_{PO_4^{3-}}$ は 20.3 から最大 22.2 の範囲で変化している。この値を1300°Cで測定された他のCaO系スラグの $C_{PO_4^{3-}}$ と比較したのがFig. 7¹²⁾である。ここで本研究の結果は塩基性酸化物のモル分率を ($X_{CaO} + 0.4X_{MnO}$) としてグラフ上に図示した。

CaO-SiO₂-FeO系の低、高塩基度組成双方の値より $\log C_{PO_4^{3-}}$ で0.3程度高い値を示している。これはMnOがFeOよりも塩基性成分として脱りん反応に寄与する効果がやや大きいことに起因すると考えられる。

本系スラグの $C_{PO_4^{3-}}$ 値はCaO, 3CaO·SiO₂ 両相飽和

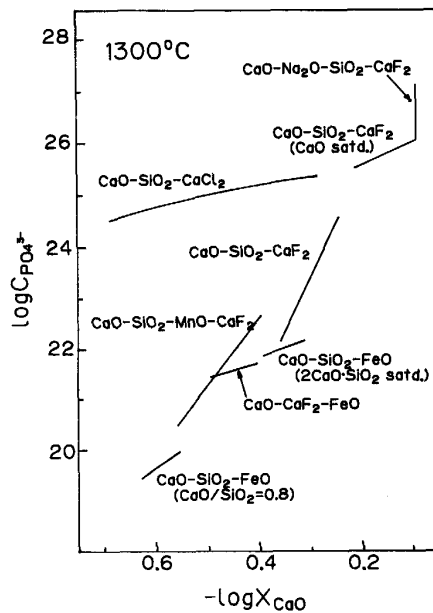


Fig. 7. Phosphate capacities of CaO bearing slags at 1300°C¹²⁾.

組成のCaO-SiO₂-CaF₂系の値に比べると3~5桁小さいものの、Mn-Si合金の酸化脱りん反応では強塩基性スラグを用いると合金成分であるSiの酸化が起きやすく、また同合金の γ_P が十分大きいことを考えると、本研究のスラグの $C_{PO_4^{3-}}$ の値は実用上十分高いと言えよう。

3.5 スラグ中MnOの活量の見積り

3.1に述べたとおり塩基度Bに大きい影響をおよぼすMnOの熱力学的挙動を次のようにして調べた。

本研究ではMn-Si-C_(satd.)組成が一定(20 wt% Si)かつ一定の酸素分圧下での測定であるので、1300°Cにおけるスラグ中のMnOの活量係数は(26)式によつて求

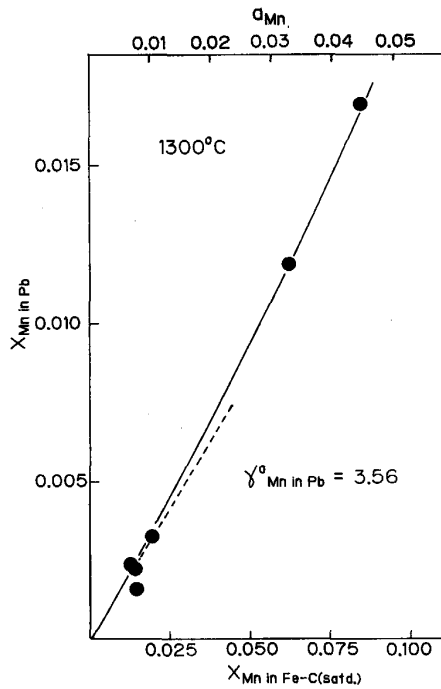
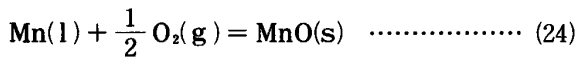


Fig. 8. Relationship between manganese contents of Fe-C_(satd.) and lead at 1300°C.

められる.



$$\Delta G^\circ_{(24)} = -401\,000 + 84.27 T \text{ (J/mol)}^2$$

$$K_{(24)} = \frac{a_{\text{MnO}}}{a_{\text{Mn}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (25)$$

$$\ln \gamma_{\text{MnO}} \text{ (at } 1300^\circ\text{C)} = 1.46 + \ln a_{\text{Mn in metal}} - \ln X_{\text{MnO}} \quad \dots\dots (26)$$

ここでメタル中の Mn の活量 a_{Mn} についてのデータがないので次のようにして求めた。

2.2 で述べたように Fe-Mn-C 中の Mn の活量係数 ($\gamma_{\text{Mn in Fe-Mn-C}} = 0.536$ at 1300°C ³⁾) 及び Fe-Mn-C と Pb 間の平衡分配比 (Fig. 8) を用いて求めた Pb 中の Mn の活量係数 $\gamma_{\text{Mn in Pb}}^\circ$ は 3.56 であった。次に、この値と Mn-Si-C と Pb 間の Mn の平衡分配比より求めた Mn-Si-C 中の Mn の活量 a_{Mn} と、 X_{Mn} との関係を図 9 に示す。

本研究で用いた Mn-Si-C_(satd.) 合金の組成 (Si = 20 wt%) の Mn の活量は Fig. 9 より $a_{\text{Mn}} = 0.018$ であることがわかる。この値は 1400°C での田中らのデータ¹³⁾ を正則溶液モデルによつて外挿した値 $a_{\text{Mn}} = 0.187$ よりも一桁小さい。 1300°C で Mn-Si-C_(satd.) 液相と平衡する Mn₇C₃ の生成自由エネルギー変化¹⁴⁾ より計算される Mn の活量は $a_{\text{Mn}} = 0.49$ である。本実験では Mn₇C₃ と C が共存する低 Si 濃度域まで組成範囲を広く

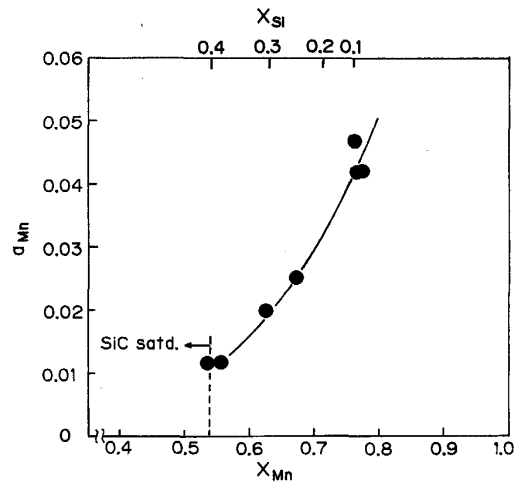


Fig. 9. The activity of Manganese in Mn-Si-C_(satd.) melts at 1300°C.

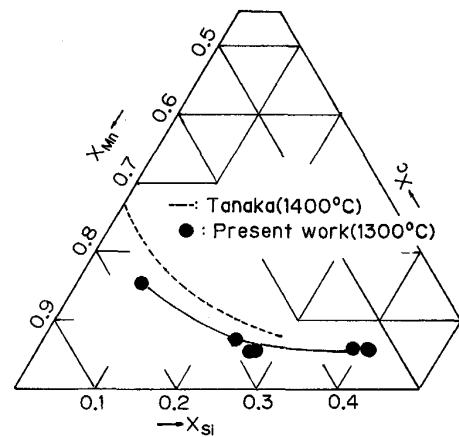


Fig. 10. Carbon solubility in Mn-Si melts.

測定していないが、Fig. 9 の結果を外挿すれば $a_{\text{Mn}} = 0.49$ に相当する組成の点があり得るので測定値は田中の値との差の検討は十分できないが、ほぼ妥当と思われる。Fig. 10 に示したようにグラファイトと平衡する合金中の炭素の溶解度の変化は田中¹³⁾ の結果と一致しており、合金中の X_{Si} が増加するほど炭素溶解度が減少する。

上記の $a_{\text{Mn}} = 0.018$ を (26) 式に代入して求めた $a_{\text{MnO}} = 0.078$ を用いて、スラグ中の MnO の活量係数と塩基度との関係を Fig. 11 に示す。塩基度 B が 0.66 から 0.74 へ増加すると、 γ_{MnO} は 0.42 から 0.62 へ増大している。これは MnO がスラグ中で塩基性成分として挙動することを示すものである。本系スラグ中の MnO の熱力学的挙動についての測定例は見あたらない。ABRAHAM¹⁵⁾ によつて報告されている CaO-MnO-SiO₂ 系の 1500°C における a_{MnO} のデータは本研究とスラグ

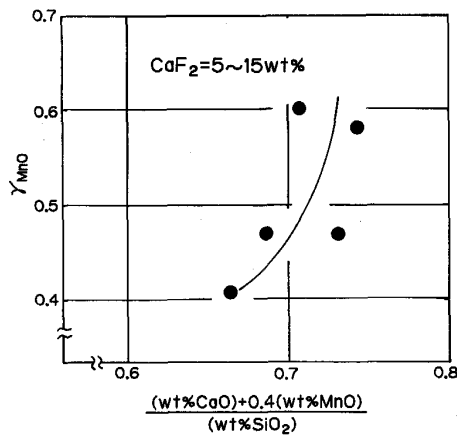


Fig. 11. Effect of basicity of CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ melts on the activity coefficient of MnO at 1300°C.

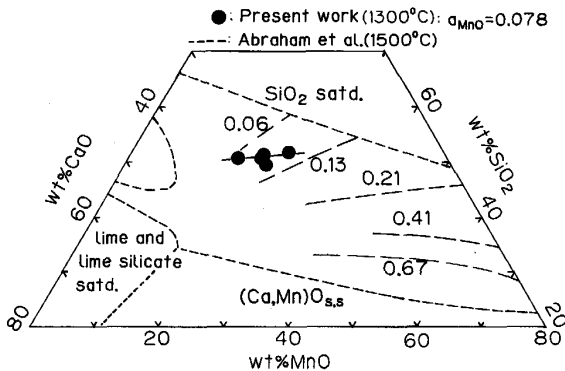


Fig. 12. The activity of MnO in CaO-SiO₂-MnO melts.

組成, 測定温度が異なるので直接比較はできないが, Fig. 12 に示すように 1500°C での CaO-MnO-SiO₂ 系スラグ中の a_{MnO} の値は温度, スラグ組成の違いにもかかわらず, 本研究の $a_{MnO}=0.078$ とほぼ同じ程度の値であることがわかる. なお, 本実験の結果は CaF₂ 以外の成分の合計を 100% として示した.

また最近, 月橋ら³⁾ は 1300°C での CaO-SiO₂-CaF₂ 系の CaO, 3CaO·SiO₂ 両相飽和という, 本研究のスラグよりも高塩基性スラグ中の γ_{MnO} が 0.31 であると報告している. この値は塩基度が異なるにもかかわらず本研究の $\gamma_{MnO}=0.42\sim0.62$ に近い.

4. 結 言

1300°C における CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ 系フラック

スと炭素飽和 Mn-Si 合金間の平衡りん分配比 L_P のスラグ組成依存性, メタル組成依存性, 酸素分圧依存性を調べ, さらに Mn-Si 合金中のりんの活量係数を測定して, 以下の知見を得た.

(1) L_P は塩基度の上昇, メタル中 Si 濃度の増加, 酸素分圧の上昇にともなって大幅に上昇した.

(2) (1)の実験事実を説明するために Mn-Si 合金における Si の P の活量係数に及ぼす影響を調べ, ϵ_P^{Si} として 10.7 を得た.

(3) 脱りんに関する MnO の CaO 当量は重量パーセントで 0.4 ± 0.1 と求められ, CaO-SiO₂-MnO-CaF₂ 系の塩基度の尺度として B は次のように表される.

$$B = \frac{(wt\%CaO)+0.4(wt\%MnO)}{(wt\%SiO_2)}$$

(4) 1300°C における酸化脱りん還元脱りんの臨界酸素分圧は $10^{-18.4}$ 気圧程度であることがわかった.

(5) Mn-Si 合金の Mn の活量を測定し, 脱りん平衡に用いた本系スラグの γ_{MnO} の値を求めた.

最後に本研究を行うにあたり, ご協力をいただいた井上安太郎氏に厚く感謝いたします.

また, 本稿の準備にあたり有益な助言をいただいた森田一樹, 宇尾基弘両氏に感謝の意を表します.

文 献

- 1) 笹部 誠: フェロアロイ, 4 (1954), p. 31
- 2) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
- 3) 月橋文孝, 田谷あつ子, 佐野信雄: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 28 (1988), p. 164
- 4) D. J. MIN and N. SANO: Metall. Trans. B, 19 (1988), p. 433
- 5) 田村 庸, 中村成子, 佐野信雄: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 2214
- 6) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 186
- 7) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., 75 (1953), p. 398
- 8) Y. E. LEE: Metall. Trans. B, 17 (1986), p. 777
- 9) E. T. TURKDOGAN, R. A. HANCOCK and S. I. HERLITZ: J. Iron Steel Inst., 182 (1956), p. 274
- 10) S. TABUCHI and N. SANO: Metall. Trans. B, 15 (1984), p. 351
- 11) H. MOMOKAWA and N. SANO: Metall. Trans. B, 13 (1982), p. 643
- 12) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 693
- 13) 田中章彦: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 601
- 14) R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER and K. K. KELLEY: Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys (1973), p. 493 [American Society for Metal]
- 15) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., 196 (1960), p. 82