

# BaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>t</sub>O 系スラグ-含クロム溶鉄間の脱りん脱硫平衡

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

井上 亮\*・李 宏\*<sup>2</sup>・水渡 英昭\*<sup>3</sup>

## Dephosphorization and Desulfurization Equilibria between Liquid Iron Containing Cr and BaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>t</sub>O Slags

Ryo INOUE, Li HONG and Hideaki SUITO

### Synopsis :

Phosphorus and sulfur distribution between MgO-saturated BaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>t</sub>O (-BaF<sub>2</sub>) slags and liquid iron containing Cr ([%Cr]=0~16) has been measured in the temperature range from 1 550 to 1 650°C. The refining limit of dephosphorization in steel containing Cr and hot metal was discussed by using the values for phosphate capacity  $C_P (= \%P/[a_P \cdot a_O^{5/2}])$ . Thermodynamic analysis indicates that the phosphorus partition ratio increases with carbon up to a critical value and decreases beyond that.

Key words : dephosphorization ; desulfurization ; iron ; chromium ; BaO ; equilibrium ; thermodynamics.

### 1. 緒 言

近年、含クロム溶鉄、クロム粗溶鋼を対象にしたステンレス鋼の低りん低硫化に関する基礎および開発研究が数多く報告されている。クロム粗溶鋼の脱りんに関して、酸化または還元精錬の両面からの研究があるが、前者ではクロム損失がないように酸化剤として Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む CaO 系<sup>1)~4)</sup>、Na<sub>2</sub>O 系<sup>5)</sup> および BaO 系<sup>6)7)</sup> フラックスによる方法が検討されている。これらの実験ではメタル中に C が含まれており、C 濃度が上昇すれば Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は C によつて還元されて Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等と変化するため、系の酸素ポテンシャルを評価することが困難である。

本研究の目的は C を含まない Fe-Cr (~16%) 融体と BaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>t</sub>O (-BaF<sub>2</sub>) 系スラグの間のりんおよび硫黄の分配平衡実験を MgO りつばを用いて 1 550~1 650°C で行い、Cr/(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 平衡で規定される酸素ポテンシャルの下で Phosphate capacity および Sulfide capacity のスラグ組成、温度依存性を求めることである。また、本研究で得られた Phosphate capacity の値を用いて、C を含むクロム粗溶鋼の酸化脱りんの精錬限界を熱力学的に検討したので報告する。

### 2. 実験方法

溶解には LaCrO<sub>3</sub> を発熱体とする縦型抵抗炉を用い、脱酸アルゴン気流中 (100 ml/min), 1 550~1 650°C で実験を行った。りつばは MgO りつばを用いた。スラグ成分としては BaO, BaF<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FeO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を十分混合した後、円柱状に圧粉して 1 350°C で 10 h 焼成し粉碎したもの) および FeO を用いた。総量 8~10 g になるように、これらを所定量混合して円柱状に圧粉し、炉内に装入する直前まで 800~900°C で乾燥した。メタル重量は 25~27 g とし、P, Cr, S の初期濃度がそれぞれ 0.3%, 0~18%, 0.5% となるように、Fe-26%P 合金、Fe-62%Cr 合金、FeS および純鉄を配合した。平衡到達時間を調べる実験の結果、実験時間は温度およびスラグ組成に応じて 3~4 h とした。所定時間終了後 MgO りつばごと水中急冷したが、BaF<sub>2</sub> を含むスラグを用いた実験では水中急冷した場合、BaF<sub>2</sub> が水と反応しふつ素が飛散するのでりつば底部を流水中に浸漬しながらスラグ表面に He ガスを吹き付けて冷却した。

Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> による含 Cr 溶鉄 500 g (Cr=16~17%, C=0, 1%) の脱りん実験では高周波炉を用いた。Fe-62%

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 Trans. ISIJ, 28 (1988) 3 に掲載 昭和 62 年 6 月 9 日受付 (Received June 9, 1987)

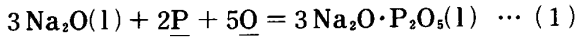
- \* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)
- \*<sup>2</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 (現: 北京鋼鉄学院) (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Now Beijing University of Iron and Steel Technology)
- \*<sup>3</sup> 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

Cr合金, Fe-4.5% C合金および純鉄を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> りつばに装入し, Ar気流中(200 ml/min), 1600°Cで溶解した後, 円柱状に圧粉した Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (150°Cで2h乾燥したものを)を30sごとに3gずつ5回添加した. 所定時間ごとに石英管でメタルを採取した.

メタルおよびスラグの各成分の分析は以下の方法によった. メタルおよびスラグ中のCrは原子吸光光度法(JIS G-1257, M-8204), りんはモリブデン青吸光光度法(JIS G-1214, M-8216), スラグ中の全鉄は4%以上について重クロム酸カリウム滴定法(JIS M-8212), 4%未満について原子吸光光度法<sup>8)</sup>, MgOは原子吸光光度法(JIS M-8204)により定量した. メタル中の酸素は不活性ガス気流中燃焼-熱伝導度測定法(HORIBA, EMGA-1130), Sは酸素気流中燃焼-電量滴定法によった. スラグ中のBaは硫酸バリウム重量法<sup>8)9)</sup>, F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)で定量した.

3. 含クロム溶鉄の酸化脱りんの熱力学的考察

含クロム溶鉄の酸化脱りんでは, クロムの酸化が生じない酸素ポテンシャル(a<sub>O</sub>)下で脱りん反応を進行させることが重要であり, このためには塩基度の高いフラックス組成を用いる必要がある. 塩基性酸化物の違いによる脱りん反応を検討するために, つぎの三つの脱りん反応式を考える.



$$\Delta G^\circ = -1825.4 + 0.6050 T \text{ (kJ)}^{10)11)}$$

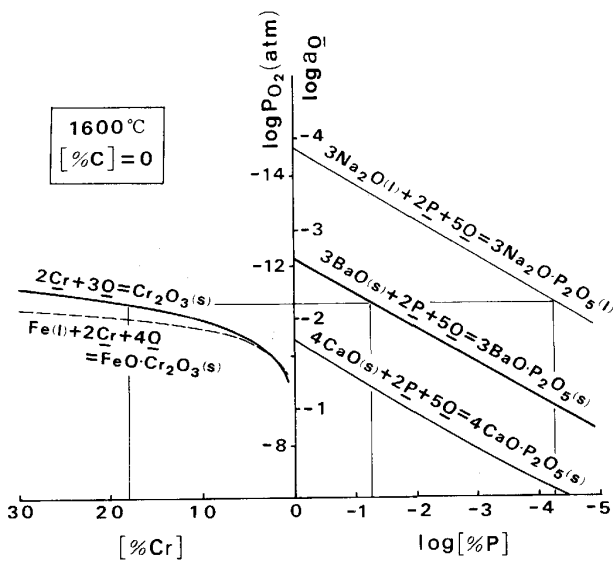
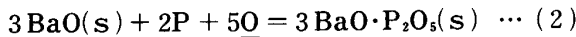
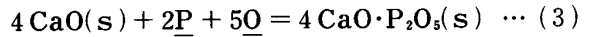


Fig. 1. Thermodynamic consideration of dephosphorization for stainless steel by Na<sub>2</sub>O, BaO and CaO.

$$\Delta G^\circ = -1613.5 + 0.6096 T \text{ (kJ)}^{11)~13)}$$

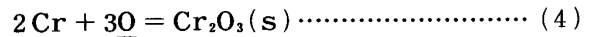
[Appendix (1)]



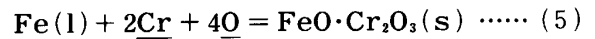
$$\Delta G^\circ = -1336.6 + 0.5468 T \text{ (kJ)}^{14)}$$

(1)~(3)式のΔG°の値から, 純粋な酸化物, 脱りん生成物と平衡する log a<sub>O</sub> と log [%P] の関係を 1600°C について, Fig. 1 の右図に示す.

酸素ポテンシャルはつぎの反応式で決まるとする.



$$\Delta G^\circ = -707.8 + 0.3037 T \text{ (kJ)}^{14)}$$



$$\Delta G^\circ = -921.2 + 0.3869 T \text{ (kJ)}^{13)14)}$$

(4), (5)式のΔG°の値から求めた log a<sub>O</sub> と [%Cr] の関係を Fig. 1 の左図に与える. 上記の計算に用いた相互作用助係数の値<sup>11)15)</sup>を Appendix (2) に与える.

[%Cr]が18%のとき, 平衡する酸化物を Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と考えると(4)式より 1600°C では a<sub>O</sub>=0.007 となる. この酸素ポテンシャル下での Na<sub>2</sub>O(l) および BaO(s) による脱りんではそれぞれ [%P]=5×10<sup>-5</sup> および [%P]=0.056 まで下げられることは Fig. 1 より明らかである. 一方, CaO(s) では安定な CaO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成によつて Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 活量が低下するため, Fig. 1 に示した a<sub>O</sub> よりも低い値となり, 脱りんがさらに起こりにくくなる. 以上の熱力学的考察より, Na<sub>2</sub>O 系および BaO 系フラックスが含クロム溶鉄の脱りんに適していること

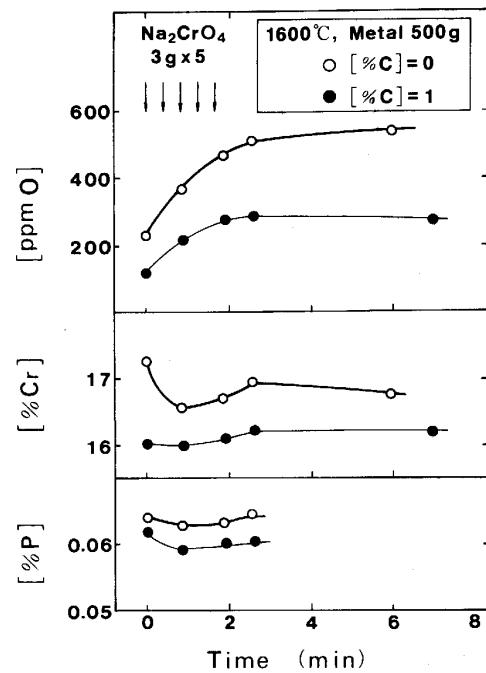
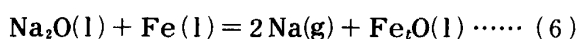


Fig. 2. Variations of O, Cr and P contents in metal with time by the addition of Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

がわかる。

Na<sub>2</sub>O 系フラックスによる含クロム溶鉄の脱りんを検討するために、予備実験として Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> フラックスを用いた実験を 1600°C で行つた。このフラックス中の Cr は CrO<sub>3</sub> であるが、添加後には、CrO<sub>3</sub> → 1/2Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3/4O<sub>2</sub> の反応によつて系の酸素ポテンシャルを一時的に上昇させた後、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> となる。[%Cr], [%P], [%O] 各濃度の経時変化を Fig. 2 に示す。C 濃度 (0, 1%) の異なる二つの実験共、脱りんはほとんど起こらず、メタル中の [%O] の著しい増加が認められた。この理由は、つぎの (6) 式の反応によりフラックス中の Na<sub>2</sub>O が溶鉄と反応して減少し脱りん能が低下したこと、および、生成した Fe<sub>2</sub>O が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と高融点化合物 (FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を作りスラグが固化したためである。



$$\Delta G^\circ = 285.6 - 0.1888 T \text{ (kJ)}^{13,16)}$$

従つて、SiO<sub>2</sub> 等の Na<sub>2</sub>O 活量を低下させる成分を含まない Na<sub>2</sub>O 系フラックスによる酸化脱りんは理論的には Fig. 1 より可能であるが、実際には (6) 式の反応を抑制しなければならない。(6) 式の反応を防ぐ方法として、SiO<sub>2</sub> を含む Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系フラックスが考えられるが、Na<sub>2</sub>O の活量が低下するために、Cr 濃

度が高くなるにつれて脱りんは起こりにくくなる。

Fig. 1 から BaO は Na<sub>2</sub>O に次ぐ高い脱りん能をもつことがわかる。BaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグは 1440°C 以上では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が 8~63% の広い範囲で融体である<sup>17)</sup>。BaO 系スラグとして BaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-BaF<sub>2</sub>) 系を用い、このスラグと含クロム溶鉄間の P, S の分配平衡実験を行つた結果を以下に述べる。

#### 4. 実験結果

実験後のメタル、スラグ組成を Table 1 に示す。ただし初期 Cr 濃度は 0, 2, 10 および 18% である。初期スラグ組成は BaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図<sup>17)</sup> の共晶点組成に対応させて、87% BaO-13% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (No. 1~5), 65% BaO-35% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (No. 21~25) とし、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と置き換えた 87% BaO-13% FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (No. 11~15), 65% BaO-35% FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (No. 31~33) も用いた。また、48% BaO-48% BaF<sub>2</sub>-4% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (No. 41~43) および 65% BaO-35% Fe<sub>2</sub>O (No. 51~53) を用いた。Table 1 において、メタル中の Cr 濃度が高い場合には、初期にスラグ中に FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した実験における Fe<sub>2</sub>O 濃度は低下し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をスラグに加えた実験結果とほぼ等しくなっている。また、メタル中の Cr 濃度が

Table 1. Results of chemical analysis for metals and slags.

No.	Temp. (°C)	O (ppm)	P (%)	S (%)	Cr (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	S (%)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	BaO (%)	Fe <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	BaF <sub>2</sub> (%)
87% BaO-13% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
1	1550	147	0.146	0.0606	14.5	0.261	0.846	23.5	72.0	2.20	1.02	—
2	1600	198	0.0962	0.0176	14.6	0.723	1.34	25.6	69.2	1.62	1.48	—
3	1650	267	0.0872	0.0120	14.7	0.590	0.954	26.8	67.2	1.72	2.67	—
4	1600	200	0.0020	0.0113	1.41	1.37	1.47	13.6	68.4	11.54	2.95	—
5	1600	152	0.0339	0.0162	6.61	1.05	0.994	23.7	70.7	2.10	1.31	—
87% BaO-13% FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
11	1550	118	0.0907	0.0210	15.4	0.609	1.20	18.4	76.5	2.47	0.67	—
12	1600	185	0.0858	0.0165	14.8	0.874	1.34	19.2	74.7	2.19	1.59	—
13	1650	208	0.0807	0.0041	15.4	0.768	1.22	17.0	75.4	2.84	2.67	—
14	1600	235	0.0028	0.0213	1.06	1.16	1.21	10.0	70.4	14.06	2.74	—
15	1600	139	0.0224	0.0187	6.47	0.934	0.960	19.6	73.7	3.54	1.18	—
65% BaO-35% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
21	1550	209	0.231	0.154	12.6	0.0266	0.482	33.4	61.0	4.95	0.04	—
22	1600	321	0.202	0.127	12.7	0.250	0.604	41.6	48.4	8.22	0.68	—
23	1650	382	0.185	0.0926	10.9	0.162	0.682	48.4	44.7	5.04	0.88	—
24	1600	748	0.0037	0.0716	0.33	0.869	0.634	26.4	47.5	23.56	0.33	—
25	1600	335	0.135	0.217	5.00	0.496	0.697	38.4	46.3	13.52	0.26	—
65% BaO-35% FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>												
31	1600	781	0.0036	0.0637	0.35	1.28	1.20	18.0	51.6	26.19	0.98	—
32	1600	272	0.107	0.0783	4.35	0.651	0.903	36.9	49.8	10.25	0.99	—
33	1600	231	0.201	0.130	11.9	0.153	0.264	38.6	57.5	3.00	0.45	—
48% BaO-4% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -48% BaF <sub>2</sub>												
41	1600	354	0.0091	0.109	1.28	1.41	1.87	8.58	33.1	2.69	8.07	44.1
42	1600	168	0.0997	0.0450	8.73	1.06	2.15	9.11	39.7	1.20	4.14	42.6
43	1600	261	0.0775	0.0150	16.3	0.673	1.28	6.20	43.2	0.98	2.46	45.1
65% BaO-35% Fe <sub>2</sub> O												
51	1550	693	0.0049	—	—	9.24	—	—	69.4	16.5	3.03	—
52	1600	973	0.0019	—	—	2.76	—	—	57.5	29.8	7.83	—
53	1650	1113	0.0048	0.0980	—	2.15	1.36	—	57.1	30.2	6.20	—

低い場合には、初期に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を用いた実験における  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度は増加している。メタル中の  $\text{Cr}$  濃度とスラグ中の  $\text{Fe}_2\text{O}$  濃度が  $\text{BaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  濃度比を因子として相関を持つことから、系の酸素ポテンシャルは  $\text{Cr}/(\text{Cr}_2\text{O}_3)$  平衡で規定されていると考えられる。

### 5. 考 察

#### 5.1 りん分配比

$\log L_P (\equiv (\%P)/[\%P])$  と  $[\%Cr]$  の関係は、 $(\%BaO)/[(\%Cr_2O_3)+(\%Fe_2O)] (\equiv B)$  比を関数とすることにより良く整理された。これらの相関を Fig. 3 に図示する。図中に示した黒丸の点は  $\text{BaF}_2$  を含む実験結果である。Cr 濃度が増加または  $B$  比が減少すると  $\log L_P$  の値は減少する。 $\text{BaF}_2$  添加による脱りんへの寄与は認められず、一定 Cr 濃度および一定  $B$  値で比較す

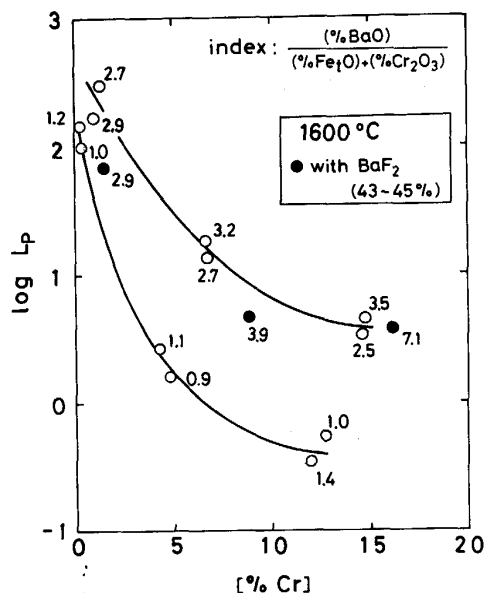


Fig. 3. Relationship between  $\log L_P$  and  $[\%Cr]$  as a function of  $(\%BaO)/[(\%Fe_2O)+(\%Cr_2O_3)]$  ratio.

ると、逆に  $\log L_P$  の値は低下している。(4)式の  $\Delta G^\circ$  および相互作用助係数 (Appendix (2)) を用いて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量係数を計算すると、 $1600^\circ\text{C}$  において  $\text{BaF}_2$  を含まないスラグ系では  $0.9\sim 1.4$  であるのに対し、 $\text{BaF}_2$  を含む場合には  $5.7$  となる。このように、 $\text{BaF}_2$  は  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$  の平衡の酸素ポテンシャルを上昇させる効果はあるものの、むしろスラグの脱りん力を低下させることがわかった。これらの結果より、 $\text{BaO}$  系フラックスによる含クロム溶鉄の脱りんは Cr 濃度が低い場合にのみ可能であることがわかる。

#### 5.2 Phosphate capacity

Phosphate capacity を (7) 式で定義する。

$$C_P \equiv (\%P)/(a_P \cdot a_{O_2}^{5/2}) = L_P/(f_P \cdot a_{O_2}^{5/2}) \dots\dots (7)$$

ここで  $f_P$  はメタル中の P の活量係数である。

本実験ではスラグ中の P, S,  $\text{MgO}$  濃度が低い ( $<5\%$ )、 $(\%BaO)+(\%Cr_2O_3)+(\%Fe_2O)$  を  $100\%$  に換算した  $\text{BaO}'\text{-Cr}_2\text{O}_3'\text{-Fe}_2\text{O}'$  3 成分系に  $1600^\circ\text{C}$  のデータから求めた  $\log C_P$  の値を図示した。その結果を Fig. 4 に示す。 $\log C_P$  の計算に用いた相互作用助係数の値は Appendix (2) に与えてある。等  $\log C_P$  線 (5.0, 6.5) は  $\text{BaO}$  濃度の増加と共に大きくなっていることがわかる。 $1600^\circ\text{C}$  における  $\log C_P$  のスラグ組成依存性を重回帰分析で求めたところ、つぎの (8) 式で表されるよい直線関係が得られた。

$$\log C_P = 0.085[(\%BaO) + 0.05(\%Cr_2O_3) + 0.12(\%Fe_2O)] + 0.36 \quad (r = 0.97) \dots\dots (8)$$

$\log C_P$  と  $(\%BaO) + 0.05(\%Cr_2O_3) + 0.12(\%Fe_2O)$  項との関係を Fig. 5 に与える。

Fig. 6 に  $\text{BaO}\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}$  系スラグにおける  $1550\sim 1650^\circ\text{C}$  間の  $\log C_P$  と  $1/T$  の関係を示す。図中、 $\circ$  印および  $\square$  印の  $1550^\circ\text{C}$  の点が  $1600, 1650^\circ\text{C}$  の実験点の傾向から大きくずれているため、 $1600^\circ\text{C}$  未満の温度

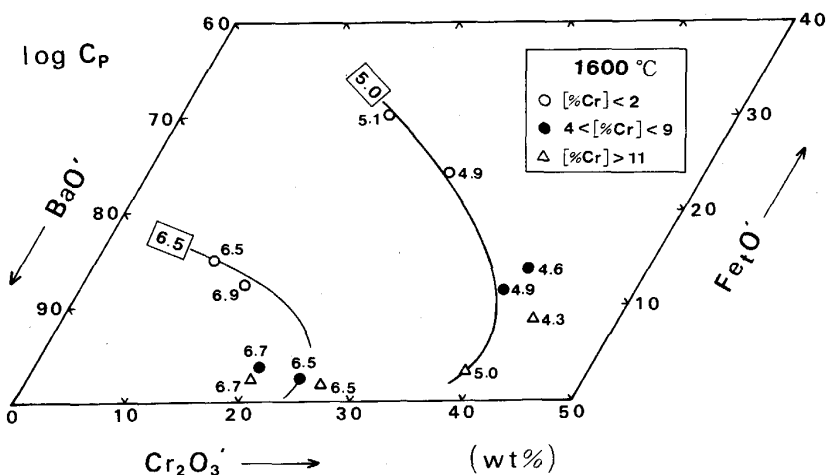


Fig. 4. Logarithms of  $C_P$  in  $\text{BaO}'\text{-Cr}_2\text{O}_3'\text{-Fe}_2\text{O}'$  system at  $1600^\circ\text{C}$ .

依存性については点線で示した。

5.3 Sulfide capacity

Sulfide capacity を (9) 式で定義する。

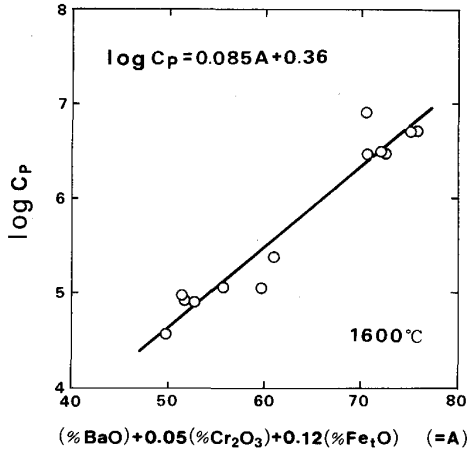


Fig. 5. Logarithms of  $C_P$  plotted against  $(\%BaO) + 0.05(\%Cr_2O_3) + 0.12(\%Fe_2O)$ .

$$C_S \equiv (\%S) \cdot a_O / a_S = L_S \cdot a_O / f_S \dots\dots\dots (9)$$

ここで  $f_S$  はメタル中の S の活量係数の値である。

1600°C のデータから求めた  $\log C_S$  の値を BaO'-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'-Fe<sub>2</sub>O' 3 元系に図示した結果を Fig. 7 に与える。等  $\log C_S$  線は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の増加と共に低い値となっている。  $\log C_S$  の 1550~1650°C 間での温度依存性を Fig. 8 に示す。 Fig. 6 の  $\log C_P$  とは逆に温度上昇に伴って  $\log C_S$  の値は増加した。

6. ステンレス鋼の酸化脱りんの精錬限界

BaO 系フラックスを用いた含クロム溶鉄の脱りんは、Cr 濃度が増加するにつれて酸素ポテンシャルが低下するため、かなり困難であることが本研究結果からわかった。すなわち、本研究で得られた最大の  $\log C_P = 6.9$  で

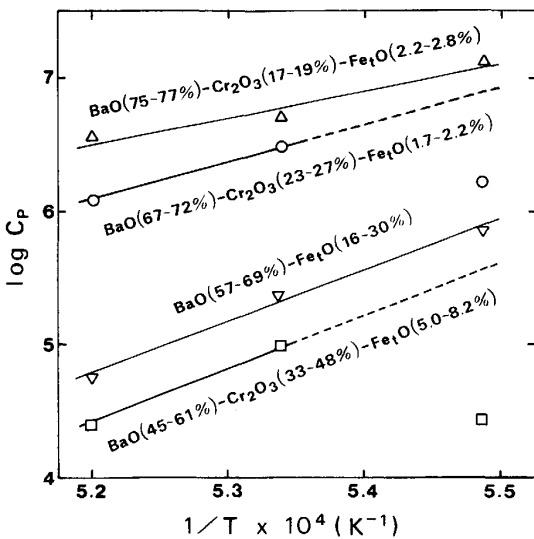


Fig. 6. Temperature dependence of  $\log C_P$ .

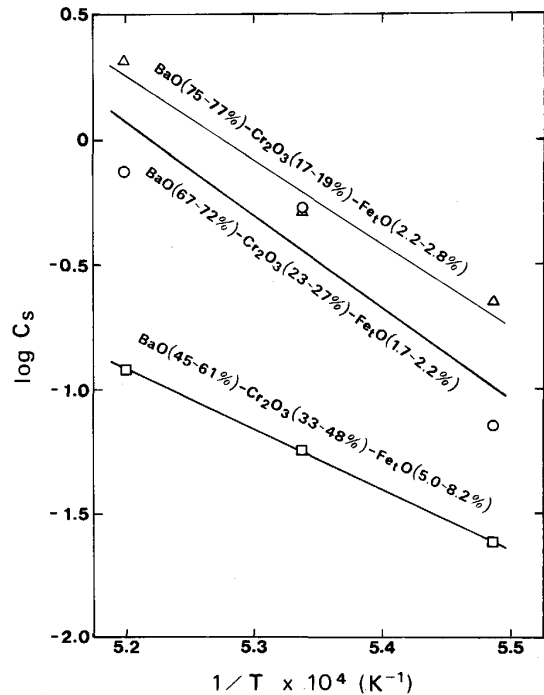


Fig. 8. Temperature dependence of  $\log C_S$ .

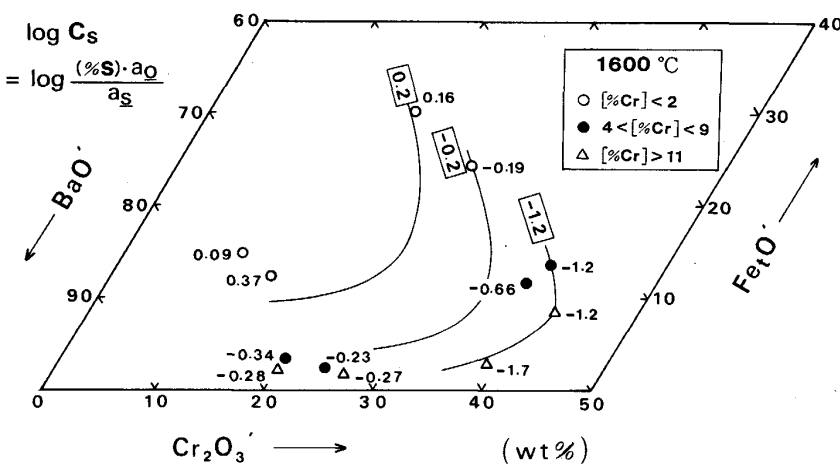


Fig. 7. Logarithms of  $C_S$  in BaO'-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'-Fe<sub>2</sub>O' system at 1600°C.

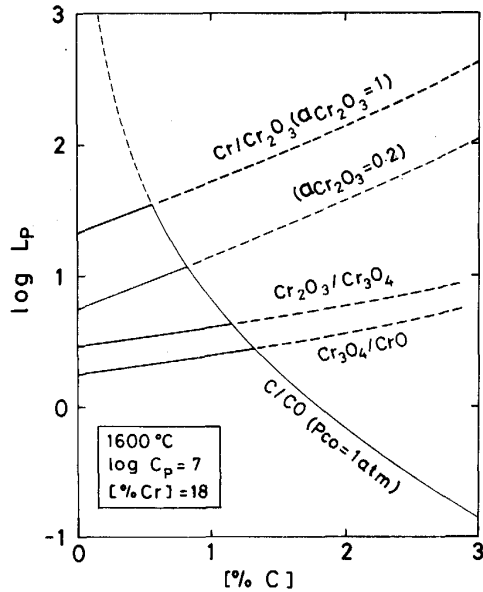


Fig. 9. Variation of  $\log L_P$  with [%C] for different oxygen potentials at 1600°C.

あるが、これを7とみなし、この値を用いて、18%Cr濃度、1600°Cでは、フラックス原単位 ( $W_{Flux}$ )=100 kg/tの場合、脱りん率は23% ( $a_{Cr_2O_3(s)}=1$ )となり実操業に適用できない。1600°Cについて、Appendix (2)に与えた相互作用助係数の値と  $\log C_P (=7)$ の値から溶鉄中のC濃度の  $L_P$ への影響を調べた結果を Fig. 9に与える。図中に示した曲線は、(4)式において  $a_{Cr_2O_3(s)}=1$ および0.2として求めた  $a_O$ についての結果である。本研究結果について、(4)式の  $\Delta G^\circ$ および相互作用助係数 (Appendix (2))を用いて  $a_{Cr_2O_3(s)}$ を計算するとその値は0.1~1の間にあり、 $\log C_P=7$ のスラグ組成では  $a_{Cr_2O_3(s)}$ の値は0.2であった。Fig. 9から明らかになごとく、平衡論的にはC濃度の増加と共に、 $a_{Cr}$ が低下して  $a_O$ が増加することおよび  $f_P$ の上昇により、 $\log L_P$ の値はC濃度と共に増加する。しかし、約0.5%以上のC濃度では  $C/CO$ 平衡で決まる酸素ポテンシャルに従って  $\log L_P$ は減少する。図中に比較のために  $Cr_2O_3(s)/Cr_3O_4(s)$ または  $Cr_3O_4(s)/CrO(l)$ の平衡で決まる  $a_O$ の下での  $\log L_P$ と [%C]の関係を図示してある。

本研究で得られた  $\log C_P$ の温度依存性の結果から、1400°Cにおける  $\log C_P$ の値は8となる。この値を用いて含クロム溶鉄の脱りんにおよぼすC濃度の影響を調べた結果を Fig. 10に与える。Fig. 9と同様に、C濃度の増加と共に  $Cr/Cr_2O_3$ 平衡の酸素ポテンシャルに従って  $\log L_P$ は増加するが約2%Cからは  $C/CO$ 平衡の酸素ポテンシャルに従って減少することがわかる。

含クロム溶鉄の脱りんに関する従来の種々のフラック

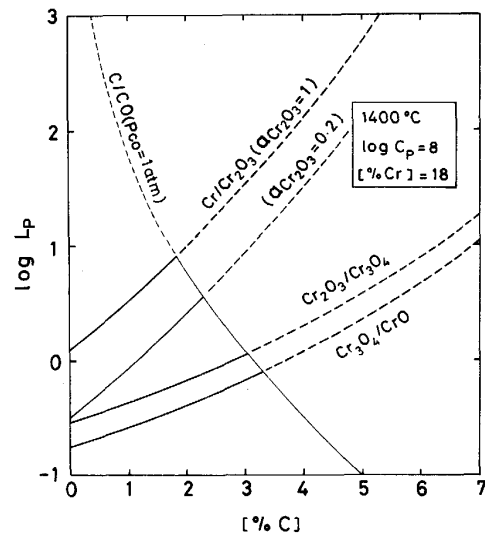
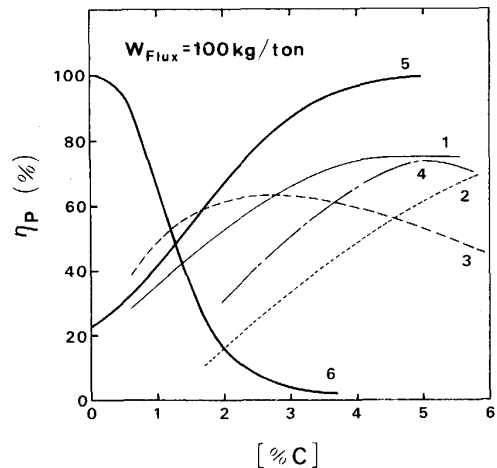


Fig. 10. Variation of  $\log L_P$  with [%C] for different oxygen potentials at 1400°C.



- 1: 38%CaO-57%NaF-5%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15%Cr, 1300~1470°C)<sup>2)</sup>
- 2: 38%CaO-57%CaF<sub>2</sub>-5%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15~20%Cr, 1400~1470°C)<sup>2)</sup>
- 3: 36%BaO-55%BaCl<sub>2</sub>-9%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (15~18%Cr, 1335~1540°C)<sup>6)</sup>
- 4: 50%Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-50%NaF (18%Cr, 1400°C)<sup>5)</sup>
- This work
- 5: Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $a_{Cr_2O_3(s)}=1$ ) equilibrium
- 6: C/CO ( $P_{CO}=1$  atm) equilibrium

Fig. 11. Comparison of the present result with the literature data<sup>2)5)6)</sup> in  $\eta_P$  vs. [%C] plot.

スを用いた実験結果と比較するために、本研究で用いたスラグ系の1470°Cにおける  $C_P$ の値 ( $\log C_P=7.5$ )から、脱りん率  $\eta_P$ とC濃度との関係を求めた。その結果を Fig. 11に図示する。ここでフラックス原単位は100 kg/tとした。図中の太線で示した二つの曲線 (5および6)は  $Cr/Cr_2O_3$ および  $C/CO$ 平衡で決まる酸素ポテンシャルの結果である。同図中に従来の実験結果<sup>2)5)6)</sup>も示した。従来の研究で用いられているフラックス組成は本研究のスラグ組成と異なるCaO系、BaO系、Na<sub>2</sub>O系であるが、No. 2の実験結果を除いて、いずれ

の結果も脱りん率に極大値があることがわかる。この理由は先述したとおり、C濃度の増加に伴って、 $\underline{C}/\underline{CO}$ 平衡で決まる酸素ポテンシャルの影響が現れ、脱りん率が低下するためである。Fig. 11において、本系のスラグと含クロム粗溶鋼の間の熱力学的平衡で決まる $[\%C]=1.3$ よりも高C濃度側からこの影響が現れている。その理由としては、各スラグの Phosphate capacity の違いも考えられるが、むしろ、Cの存在がスラグ-メタル間のりん分配平衡到達を妨げ、系の酸素ポテンシャルは Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 平衡と  $\underline{C}/\underline{CO}$  平衡の間の非平衡な値になつているためと思われる。

## 7. ま と め

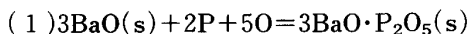
MgO 飽和 BaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-BaF<sub>2</sub>) 系スラグと含クロム溶鉄間のりんおよび硫黄分配比を 1550~1650°C で測定し、以下の結果を得た。

(1) りん分配比はクロム濃度が低く、BaO 濃度が高いほど大きくなる。

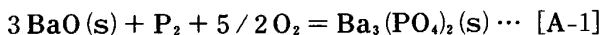
(2) Phosphate capacity の値は BaO 濃度が高く、低温ほど大きくなり、Sulfide capacity は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が低く高温ほど大きくなる。

(3) 含クロム溶鋼および含クロム溶鉄の脱りんではC濃度の増加に伴って脱りん率は上昇するが、C濃度がある値以上になると脱りん率は低下することについて平衡論的考察を行つた。

## Appendix

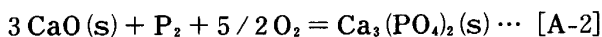


Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(colloidal) の生成エンタルピー  $\Delta H_{298}^\circ = -409.2 \text{ kJ/mol}^{12)}$  を  $3BaO \cdot P_2O_5(s)$  のそれと等しいと仮定し、その値および  $2BaO(s) = 2Ba(s) + O_2$  の  $\Delta G^\circ = 1098.9 - 0.190T \text{ (kJ)}^{13)}$  から次式の  $\Delta G^\circ$  が求められる。ただし、Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の生成のエントロピーの値を  $\Delta S_{298}^\circ$  とする。



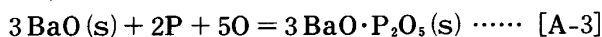
$$\Delta G_1^\circ = -2443.6 - T(\Delta S_{298}^\circ + 0.285) \text{ (kJ)}$$

一方、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(s) の生成反応(A-2)式の  $\Delta G^\circ$  は次式で表される。



$$\Delta G_2^\circ = -2313.8 + 0.5565T \text{ (kJ)}^{13)}$$

(A-1)、(A-2)式の反応のエントロピーが等しいと仮定して、 $1/2P_2 = \underline{P}$  および  $1/2O_2 = \underline{O}$  の  $\Delta G^\circ$  から、(A-3)式の  $\Delta G^\circ$  を求めた。



$$\Delta G^\circ = -1613.5 + 0.6096T \text{ (kJ)}$$

(2) 計算に用いた相互作用助係数の値を以下に表で示す。

Table 2. Interaction parameters.

i	j	$e_i^j$	$\tau_i^j$	$\tau_i^{i,j}$	Ref.
P	P	0.062	-0.001	—	11
	Cr	-0.030	0.0008	0.0040	15
	O	0.13	—	—	11
	S	0.028	—	—	11
	C	0.126	0.014	0.021	15
Cr	P	-0.053	0.0025	—	11
	Cr	-0.0003	0	—	11
	O	-0.14	—	—	11
	S	-153/T+0.062	—	—	11
	C	-0.17	-0.005	0.0015	15
O	P	0.07	0	—	11
	Cr	-0.04	0	—	11
	O	-1750/T+0.734	0	—	11
	S	-0.133	0	—	11
	C	-0.45	0	—	11
O	P	0.29	0.0006	—	11
	Cr	-94.2/T+0.0396	0	—	11
	O	-0.27	—	—	11
	S	233/T-0.153	-0.0009	—	11
	C	—	—	—	11
C	P	0.051	0.0041	0.013	15
	Cr	-0.024	0	—	11
	O	-0.34	—	—	11
	S	—	—	—	11
	C	158/T+0.0581	8.94/T+0.0026	—	11

## 文 献

- 1) 大沼啓明, 住田則夫, 桜谷敏和, 難波明彦, 野崎 努, 民田彰輝, 野村寛一, 馬田 一: 鉄と鋼, 72 (1986), A21
- 2) 碓井 務, 井上 茂, 山田健三, 菊地良輝, 河井良彦, 森 肇: 鉄と鋼, 72 (1986), A25
- 3) 松尾 亨: 鉄と鋼, 72 (1986), S1003
- 4) S. INOUE, T. USUI, Y. KIKUCHI and H. MORI: The Fourth Japan-Nordic Countries Joint Symposium on Science and Technology of Process Metallurgy, Tokyo, ISIJ (1986), p. 267
- 5) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 700
- 6) 松尾 亨, 池田隆果, 亀川憲一, 阪根武良: 鉄と鋼, 72 (1986), A33
- 7) 山本浩太郎, 尾上俊雄, 牧野武久, 荒川高治, 岡村正義: 鉄と鋼, 72 (1986), A37
- 8) 新実験化学講座9巻(中埜邦夫, 吉野論吉編)(1976) [丸善]
- 9) 沢村 宏: 鉄鋼化学分析全書9巻(1963), p. 251 [日刊工業新聞社]
- 10) 水渡英昭, 石坂 祥, 井上 亮, 高橋愛和: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1848
- 11) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., 8 (1974), p. 298
- 12) V. B. PARKER, D. D. WAGMAN and W. H. EVANS: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Technical Note, No. 270-6 (1971)
- 13) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980) [Academic Press]
- 14) J. C. WRAMPMEYER, A. R. ROMERO and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenwes., 55 (1984), p. 515
- 15) H. G. HADRY, M. G. FROBERG and J. F. ELLIOTT: Metall. Trans., 1 (1970), p. 1867
- 16) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, 70 (1984), p. 533
- 17) E. M. LEVIN, H. F. MCMURDIE and M. K. RESER: Phase Diagrams for Ceramists (1975), p. 99 [The American Ceramic Society]
- 18) O. KUBASCHEWSKI, E. L. EVANS and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochemistry, 4th ed. (1967) [Pergamon Press, London]