

含クロム溶鉄と石灰系フラックス間のりんの分配平衡

© 1988 ISIJ
 論文

瀧口新市*・佐野信雄*²

Phosphorus Distribution between Fe-Cr-C Melts and CaO Bearing Fluxes

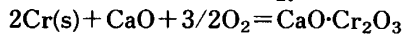
Shin-ichi TAKIGUCHI and Nobuo SANO

Synopsis:

In view that Fe-Cr-C melts should be dephosphorized preferably by CaO bearing fluxes for economical reasons, the lowest phosphorous content attainable in equilibrium by the treatment was estimated by measuring 1) the GIBBS free energy of formation of CaO·Cr₂O₃, which determines the maximum oxygen partial pressure and 2) phosphorous distribution between CaO-SiO₂-CaF₂ fluxes and Fe-Cr-C melts at 1 300°C.

The results are summarized as follows:

1) The Gibbs free energy of formation of CaO·Cr₂O₃ can be expressed by the following equation.



$$\Delta G^\circ = -1\,350\,000 + 344T \pm 10\,000 \text{ J/mol}$$

2) For effective dephosphorization of carbon saturated Fe-16%Cr melts the phosphate capacity of the flux must be higher than 10²⁷.

3) The addition of a small amount of Na₂O or BaO to CaO-SiO₂-CaF₂ fluxes saturated doubly with CaO and 3CaO·SiO₂ was observed to increase significantly their dephosphorization capacity.

4) The interaction parameter e_p^{Cr} was found to be -0.039 at 1 300°C.

Key words: dephosphorization; chromium steel; calcium chromite; lime-based slags; thermodynamics.

1. 緒 言

含クロム鋼の低りん化は応力腐食割れ抵抗、溶接性などの改善に顕著な効果があり、近年そのための研究や工業化の試みが活発になつている。また、電力コストの低減を目標としてコークスをエネルギー源として用いるフェロクロムの熔融還元法の開発が進められているが、ここでもコークスからのりんの混入が避けられないため、脱りん技術の確立がこのプロセスの鍵を握っている。以上のような背景から含クロム溶鉄の還元脱りん法として、Ca-CaF₂¹⁾、CaC₂-CaF₂²⁾ 及び CaC₂³⁾ を用いる方法、酸化脱りん法として CaO-ハロゲン化物系⁴⁾、BaO-BaCl₂-Cr₂O₃ 系⁵⁾、Na₂CO₃、K₂CO₃-ハロゲン化物系⁶⁾、LiCO₃-CaO-CaF₂-FeO 系⁷⁾ などのフラックスを用いる方法が報告されている。

還元脱りん法は合金元素の損失がなく、りん以外に S, As, Sn などの不純物元素も同時に除去できるなどの利点を有するが、雰囲気制御が必要であることや、耐火

物の損傷が激しいこと、さらにスラグの事後処理が必要であることなど、実用上の問題が残されている。村木ら⁸⁾ は、現在の CaO 系フラックスを用いた溶鉄脱りん処理末期スラグの主成分系である CaO-SiO₂-CaF₂ 三元系に着目し、その脱りん力の 1 300°C、高 CaO 固相飽和線上での組成依存性を測定した。それによれば、CaO, 3CaO·SiO₂ 両相飽和組成で CaO-SiO₂-CaF₂ フラックスが最大の脱りん力を持ち、後述するりん酸塩キャパシティー ($C_{\text{P}_2\text{O}_5}$) は 10^{25.7} である。

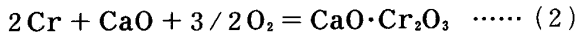
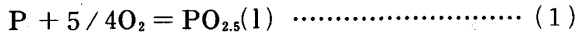
酸化脱りん反応は(1)式で表されるが CaO 系フラックスを用いて含クロム溶鉄を酸化脱りんする場合、CaO·Cr₂O₃ の生成により(2)式のとおり溶鉄中クロム濃度によつて決まる酸素分圧によつて(1)式の脱りんの上限が規定される。

本研究では(2)式の標準自由エネルギー変化 ΔG° を測定することにより、この限界値を検討しさらに CaO-SiO₂-CaF₂ フラックスを用いて、含クロム溶鉄の脱りんの分配平衡を測定した。

昭和 62 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 7 月 10 日受付 (Received July 10, 1987)

* 東京大学大学院 (現: 日本興業銀行) (Graduate School, The University of Tokyo, Now The Industrial Bank of Japan)

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



2. $2Cr(s) + CaO + 3/2O_2 = CaO \cdot Cr_2O_3$ の標準自由エネルギー変化 ΔG° の測定

2.1 実験原理

CaO 飽和, $CaO \cdot Cr_2O_3$ 固相存在下において(2)式の標準自由エネルギー変化 $\Delta G^\circ(2)$ は(3)式で表されるので, 温度 T , クロムの活量 a_{Cr} , 酸素分圧 P_{O_2} から求めることができる.

$$\Delta G^\circ(2) = RT \ln (a_{Cr}^2 \cdot P_{O_2}^{3/2}) \dots\dots\dots (3)$$

本研究では P_{CO}/P_{CO_2} 混合比によつて酸素分圧 P_{O_2} を制御した雰囲気下で, ニッケル-クロム合金と CaO , $CaO \cdot Cr_2O_3$ を平衡させた. また, 熔融ニッケル中固体クロムの活量係数 $\gamma_{Cr(s)}$ に森田らの値 $0.421(1600^\circ C)^9$ を用い, 定量した合金中クロム濃度から a_{Cr} を決定した.

2.2 実験方法

試薬特級 $CaCO_3$ を焼成して得た CaO と特級 Cr_2O_3 粉を十分に混合して, ペレット状に圧力成形し, $1600^\circ C$ で約 10 h 保持することによりカルシウムクロマイト $CaO \cdot Cr_2O_3$ を作り, その生成を X線回折により同定確認した. 以上のようにして得られた $CaO \cdot Cr_2O_3$ のペレットとニッケル-クロム合金 ([wt% Cr]=0.5) (約 5 g) を内径 14 mm のライムるつば (吉沢石灰工業試作) に入れ, 所定温度に保持されたタンマン炉内に装入する. 炉内を速やかに Ar ガスで置換し, その後, ガス混合器によつて混合した $CO-CO_2$ 混合ガスを試料直上にセットした内径 4 mm のアルミナ管の先端から吹き付け, 平衡実験を行った. 予備実験により十分に平衡に達することが確かめられた 18 h を保持時間として, 温度は, タンマン炉の側壁部から挿入した Pt-Rh 6%-Pt-Rh 30% 熱電対からの起電力により, PID 自動温度制御装置で $\pm 2^\circ C$ の範囲に制御した. 試料は実験終了後 Ar 気流中で急冷し, メタルと $CaO \cdot Cr_2O_3$ を分離した後, メタル中のクロムを硫酸第一鉄アンモニウム溶液と過マンガン酸カリウムによる酸化還元滴定により定量した.

2.3 結果及び考察

実験中の酸素分圧 P_{O_2} は(4)式に従い, (5)式で表される.



$$\Delta G^\circ(4) = 281\,000 - 85.23 T \quad (J/mol)^{10}$$

$$\ln P_{O_2} = -2 \cdot \left(\frac{\Delta G^\circ(4)}{RT} + \ln \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right) \dots\dots\dots (5)$$

(3)式に(5)式を代入することにより(6)式を得る.

$$X_{Cr} = \left(\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} \right)^{3/2} \cdot \exp \left[1/2 \left\{ \frac{\Delta G^\circ(2)}{RT} + \frac{3\Delta G^\circ(4)}{RT} - 2 \ln \gamma_{Cr} \right\} \right] \dots\dots\dots (6)$$

(6)式に従つて温度 T で P_{CO}/P_{CO_2} 比を変化させ $(P_{CO}/P_{CO_2})^{3/2}$ を横軸に X_{Cr} を縦軸にプロットすると原点を通る直線になり, その勾配から $\Delta G^\circ(2)$ が求められる. Fig. 1 に $1589^\circ C$ での $(P_{CO}/P_{CO_2})^{3/2}$ と X_{Cr} との関係を示す. 最小二乗法による直線の勾配から $1589^\circ C$ での $\Delta G^\circ(2)$ として $-707 kJ/mol$ を得た. 同様に他の温度で測定を繰り返して求めた $\Delta G^\circ(2)$ の温度依存性を Fig. 2 に示す. 最小二乗法により $\Delta G^\circ(2)$ の温度関数として

$$\Delta G^\circ(2) = -1\,350\,000 + 344 T \pm 10\,000 \quad (J/mol) \dots\dots\dots (7)$$

を得た.

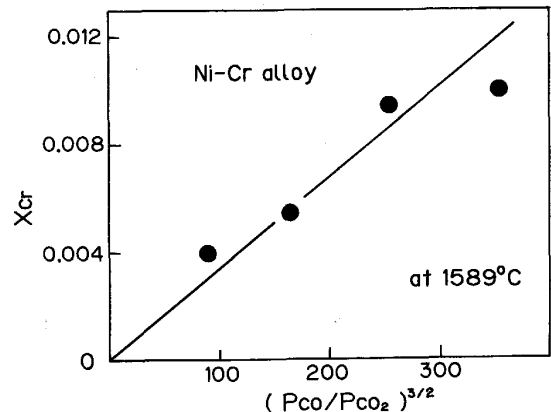


Fig. 1. Relationship between $(P_{CO}/P_{CO_2})^{3/2}$ and X_{Cr} in Ni-Cr alloy equilibrated with CaO and $CaO \cdot Cr_2O_3$ at $1589^\circ C$.

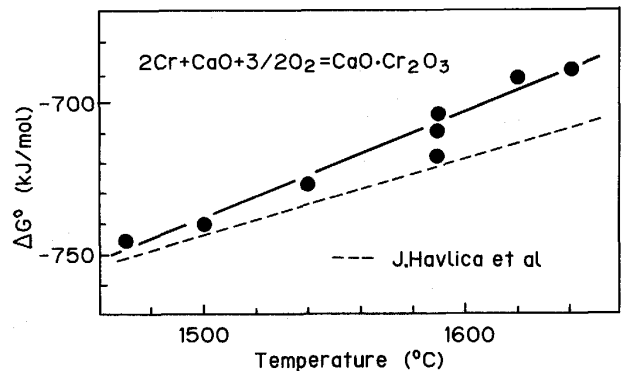


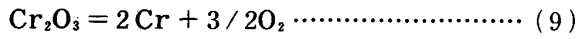
Fig. 2. Relationship between temperature and $\Delta G^\circ(2)$ for $CaO \cdot Cr_2O_3$.

Fig. 2 の破線は J. HAVLICA ら¹¹⁾ が(2)式の逆反応に従って $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の金属クロムへの解離酸素分圧を測定することによって求めた $\Delta G^\circ(2)$ の温度関数

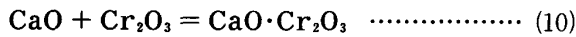
$$\Delta G^\circ(2) = -1180000 + 247 T \text{ (J/mol)} \dots (8)$$

である。

本研究によつて得られた $\Delta G^\circ(2)$ と(9)式の $\Delta G^\circ(9)$ から(10)式の $\Delta G^\circ(10)$ として



$$\Delta G^\circ(9) = 1110000 - 247 T \text{ (J/mol)}^{12)}$$



$$\Delta G^\circ(10) = -240000 + 97 T \text{ (J/mol)}$$

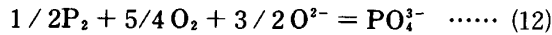
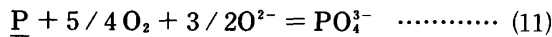
を得た。

$\Delta G^\circ(10)$ を 1300°C まで外挿することにより CaO , $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 固相共存下の Cr_2O_3 の活量 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ は $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.0013$ と計算される。

3. 含クロム溶鉄の脱りん

3.1 実験原理

脱りん反応式は(11)式のように表されるが溶鉄中のりんと平衡する P_2 ガスを考えることにより気相からスラグ相への脱りん反応式は(12)式のようになる。



(12)式に従つてりん分圧、酸素分圧によらないスラグの脱りん力の定量的な尺度としてりん酸塩キャパシティー ($C_{\text{PO}_4^{3-}}$) が WAGNER¹³⁾ により提唱されている。

$$C_{\text{PO}_4^{3-}} \equiv \frac{(\% \text{PO}_4^{3-})}{P_{\text{P}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{5/4}} = K_{\text{PO}_4^{3-}} \frac{a_{\text{O}^{2-}}^{3/2}}{f_{\text{PO}_4^{3-}}} \dots (13)$$

$K_{\text{PO}_4^{3-}}$: (12)式の反応の平衡定数

$a_{\text{O}^{2-}}$: スラグの酸素イオンの活量

$f_{\text{PO}_4^{3-}}$: りん酸イオンの活量係数

(13)式から明らかなように $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ は雰囲気中の単位 P_{O_2} , P_{P_2} あたりのスラグのりん吸収能を意味し、また一定の温度ではスラグの $a_{\text{O}^{2-}}$ (塩基度) が大きく、 $f_{\text{PO}_4^{3-}}$ が小さいほど $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ は大きい。このような $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ という尺度を用いれば異なる酸素分圧条件下での実験や鉄以外の金属を用いたスラグ-メタル間のりんの分配平衡実験の結果を規格化して相互に比較することが可能である。FROBERG¹⁴⁾ らは 1600°C における炭素飽和溶鉄中の f_{P}^{C} として $f_{\text{P}}^{\text{C}} = 6.05$ を報告している。これを正則溶液近似を用いて 1300°C に補正すると $f_{\text{P}}^{\text{C}} = 8.53$ となる。 $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ がスラグに固有のりん吸収能を表すパラメーターであることから同一スラグで $\text{Fe-C}_{\text{satd.}}$, $\text{Fe-Cr-C}_{\text{satd.}}$ 合金の脱りん実験を行い、りん分配比 L_{P} を測定することによつて $\text{Fe-Cr-C}_{\text{satd.}}$ 合金中の f_{P}^{Cr} を求

めることができる。すなわち、スラグおよびメタル中りんの活量をそれぞれ $a_{(\text{P})}$, a_{P} とした時、両者の比 $a_{(\text{P})}/a_{\text{P}} = k$ は同一温度、同一酸素分圧下では、メタル中に合金元素を含むか否かにかかわらず、一定である。したがつて、りんの希薄溶液的性質がメタル、スラグ両相に適用できる濃度範囲では、 $\text{Fe-C}_{\text{satd.}}$ ($[\% \text{Cr}] = 0$) の場合は $L_{\text{P}} (\equiv L_{\text{P}}^\circ) = k \cdot f_{\text{P}}^{\text{C}}/f_{(\text{P})}$, $\text{Fe-C}_{\text{satd.-Cr}}$ の場合は $L_{\text{P}} = k \cdot f_{\text{P}}^{\text{C}} \cdot f_{\text{P}}^{\text{Cr}}/f_{(\text{P})}$ と書き表せる ($f_{(\text{P})}$ はスラグ中のりんの活量係数) ことから、(14)式が導出される。

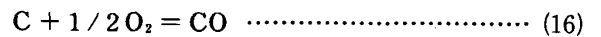
$$\log f_{\text{P}}^{\text{Cr}} = \log L_{\text{P}}/L_{\text{P}}^\circ = e_{\text{P}}^{\text{Cr}} [\% \text{Cr}] \dots (14)$$

実験中のりん分圧 P_{P_2} は(15)式と f_{P}^{C} , f_{P}^{Cr} から求められる。

$$1/2\text{P}_2 = \text{P} (\%) \dots (15)$$

$$\Delta G^\circ(15) = -122200 - 19.2 T \text{ (J/mol)}^{15)}$$

実験中の酸素分圧は、るつばにグラファイトを用い、雰囲気圧を $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ に保持するので(16)式の反応から 1300°C では $P_{\text{O}_2} = 2.76 \times 10^{-17} \text{ atm}$ と一定である。



$$\Delta G^\circ(16) = -114400 - 85.77 T \text{ (J/mol)}^{16)}$$

3.2 実験方法

試薬特級 CaCO_3 を焼成して得た CaO と特級 SiO_2 , CaF_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 両相飽和組成に混合したスラグ原料約 2 g と炭素飽和含クロム溶鉄約 3 g を内径 12 mm のグラファイトるつば内に入れる。 CaO 飽和条件を満たすため CaO 単結晶片をスラグ上に浮かべ、所定温度に保持された SiC 電気抵抗炉内に試料を挿入する。炉内を速やかに Ar ガスで置換し、その後 CO_2 , 水分を除いた CO ガスを試料直上にセットした内径 4 mm のアルミナ管の先端から吹き付け平衡実験を行った。保持時間は反応が十分に平衡に達する 15 h とした。実験開始時の $\text{Fe-Cr-C}_{\text{satd.}}$ 合金中のりん濃度は約 $0.06 \text{ wt}\%$ でありスラグ中のりん濃度は $0.1 \sim 0.5 \text{ wt}\%$ の範囲であつた。実験終了後 Ar 気流中で試料を急冷しスラグとメタル相を分離した後メタルはりん、クロム、カーボンを、スラグは全成分を定量した。またスラグは X 線回折によつて CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 両相飽和であることを確認した。スラグに Na_2O を添加する実験では Na_2O がグラファイトにより還元されて気相中に揮散するのでこれを補う目的でメタル相と相互溶解度の小さい鉛-ナトリウム合金約 20 g を共存させ系のナトリウムポテンシャルを制御した。スラグに BaO を添加する実験では $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を 200°C で約 3 h 保持して結晶水を除去した後 950°C で約 5 h 保持して焼成した BaO を用いた。 CaO , $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ と鉄-クロム合金を平衡させる実験では CaO るつばに $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 及

び $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ のペレットと、4 g の鉄-クロム合金を入れ脱酸炉を通した Ar 雰囲気下 1600°C で 15 h の平衡実験を行い、合金中のりん、クロムを定量した。なお、メタル中及びスラグ中りんは硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光光度法、CaO は EDTA 滴定法、 SiO_2 、BaO は重量法、 Na_2O は原子吸光法、 CaF_2 は比色法、カーボンは CO_2 赤外線吸収法、クロムは酸化還元滴定法によりそれぞれ分析した。

3.3 結果及び考察

3.3.1 CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 両相飽和 CaO - SiO_2 - CaF_2 スラグと $\text{Fe-Cr-C}_{\text{satd}}$ 合金間の平衡りん分配比 L_P の測定

1300°C , CO 1 気圧下での L_P と $\text{Fe-Cr-C}_{\text{satd}}$ 合金中のクロム濃度の関係を Fig. 3 に示す。クロム濃度の上昇に伴い L_P が減少した。これは後述するようにクロムの存在によりメタル中りんの活量係数 f_P^{Cr} が低下するためである。wt% Cr と $\log L_P$ の関係は

$$\log L_P = 0.195 - 0.0386 [\% \text{Cr}] \quad (17)$$

(17)式より $\text{Fe-Cr-C}_{\text{satd}}$ 合金中のりんとクロムの相互作用係数 e_P^{Cr} として -0.039 (1300°C) を得た。 1600°C でのこの値については FROBERG らが -0.030 (炭素飽和)¹⁴⁾、山田らが -0.018 ¹⁶⁾、SCHENCK らが 0.087 ¹⁷⁾ と報告しているが、本研究の値を正則溶液近似

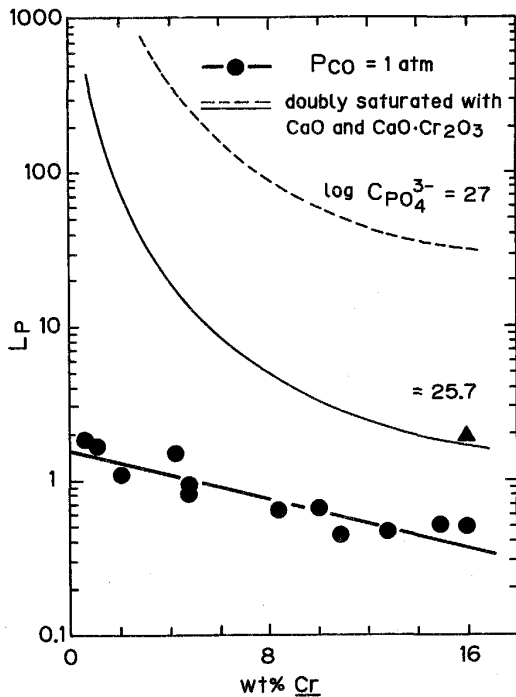
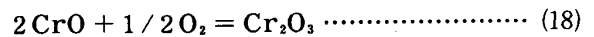


Fig. 3. Relationship between L_P and Cr content in carbon-saturated iron at 1300°C equilibrated with CaO - SiO_2 - CaF_2 melts saturated with CaO and $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

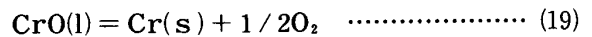
で 1600°C の値に換算すれば -0.032 となり FROBERG らの値に近い。CaO 飽和条件下、メタル中クロム濃度と $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ によつて規定される上限の酸素分圧を、 $\Delta G^\circ(2)$ を 1300°C に外挿して計算し、そのときに本スラグを用いて得られる L_P を Fig. 3 に実線で示した。この L_P 曲線が同スラグを用いて得られる最大の L_P である。さらに、緻密な CaO りんつば (吉沢石灰工業試作, 気孔率 0.7%) を用いて 1300°C , Ar 雰囲気下で、本スラグと $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, Fe-16%Cr-C 合金を平衡させたところ $L_P=1.91$ となり上記の計算とほぼ一致した (Fig. 3▲)。またこの時の合金中炭素濃度は 5.2 wt% で、合金は炭素飽和と考えてよい。

スラグ中 Cr 濃度は 0.0314% で、その量が微量であるために、イオン価別 (Cr^{2+} , Cr^{3+}) の定量は不可能であった。本合金のクロムの活量 $a_{\text{Cr}}=0.057$ ¹⁸⁾ と (7)式を用いると $P_{\text{O}_2}=5.88 \times 10^{-17}$ atm となる。(18)式で表される CrO と Cr_2O_3 の平衡関係は



$$\Delta G^\circ(18) = -442000 + 119.7 T \text{ (J/mol)}^{19)}$$

この酸素分圧下では $a_{\text{CrO}_{1.5}}/a_{\text{CrO}}=1.41$ と計算される。したがつて上記スラグ中クロムとして CrO, Cr_2O_3 が共存している可能性が強い。仮に分析 Cr が Cr_2O_3 または CrO の一方だけを代表しているとすれば (9)式から $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}=20.8$, (19)式から $\gamma_{\text{CrO}}=91.4$ が得られる。これらの値はいずれも他の系のスラグで測定された値⁹⁾と同じオーダーである。このように、本系のように強塩基性スラグでクロム銑を脱りんすれば、クロムの損失は非常に少ないことがわかる。



$$\Delta G^\circ(19) = 334200 - 63.81 T \text{ (J/mol)}^{19)}$$

前述したように、 $C_{\text{PO}_4^{3-}}=10^{25.7}$ の本スラグを Fe-16%Cr-C 合金の脱りに使用する場合の最大平衡 L_P 値は工業的には低すぎる。これは、より大きな $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ を持つスラグの開発が必要であることを示唆している。Fig. 3 には、一例として、 $C_{\text{PO}_4^{3-}}=10^{27}$ のスラグを用いたときに得られる最大 L_P の計算値を破線で示したが、この場合でも、上記合金での L_P 値は約 30 に過ぎない。したがつて、本研究では後に 3.3.2, 3.3.3 に述べるように $C_{\text{PO}_4^{3-}} > 10^{27}$ のスラグの開発を目的とした実験を試みている。

3.3.2 CaO - SiO_2 - CaF_2 系スラグと Fe-16%Cr- C_{satd} 合金間の L_P に及ぼす Na_2O 添加の影響

前項のスラグ ($C_{\text{PO}_4^{3-}}=10^{25.7}$) は Fig. 3 から明らかのように低クロム域では工業的にも使用可能であるが、

Fe-16%Cr-C 合金に対しては実用的には十分ではなく、 $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ が 10^{27} 以上のスラグが必要であることがわかる。そこで本系のスラグに CaO よりも塩基度の高い Na_2O を添加して 1300°C , CO 1 気圧下で Fe-16%Cr- C_{satd} 合金のりん分配の平衡実験を行い L_P を測定した。 L_P の Na_2O 添加量依存性を Fig. 4 に示す。 Na_2O の添加により L_P , $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ が飛躍的に向上した。すなわち Na_2O 約 3 wt% の添加により $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ として $10^{27.7}$ を達成し、 L_P も約 100 倍になっている。同様の効果が Fe- C_{satd} 合金について村木ら⁸⁾ により既に判明しており、ソーダ灰処理におけるフラックスの大部分を低コストの CaO

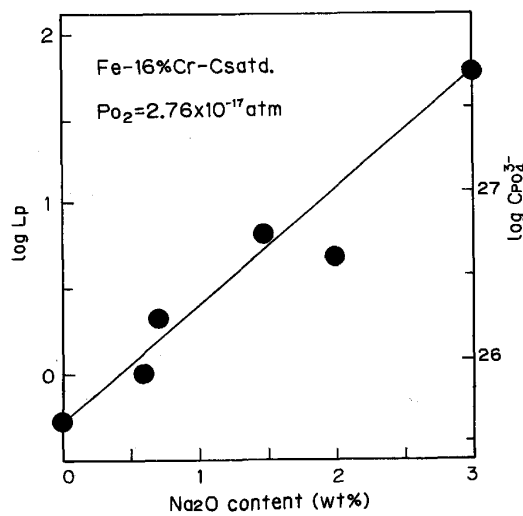


Fig. 4. Relationship between $\log L_P$ and Na_2O content in $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ slag at 1300°C (CaO , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ satd.).

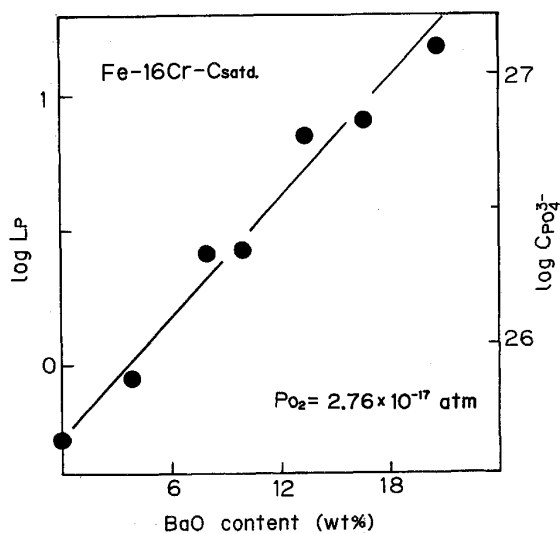


Fig. 5. Relationship between $\log L_P$ for Fe-16%Cr- C_{satd} and BaO content in $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ melts doubly saturated with CaO and $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ at 1300°C .

で置換できるとしているが、本研究により Na_2O の著しい添加効果がクロム合金についても確かめられた。

3.3.3 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系スラグと Fe-16% Cr- C_{satd} 合金間の L_P に及ぼす BaO 添加の影響

BaO も CaO より高塩基性の氧化物であり BaO 系フラックスは CaO 系フラックスより一般に高い脱りん能を有するが、 Na_2O 系フラックスと同様価格が高いことが欠点である。そこで Na_2O と同様に BaO を本系のスラグに添加し、BaO の L_P に及ぼす影響を調べた。 L_P の BaO 添加量依存性を Fig. 5 に示す。 BaO の添加により L_P , $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ が増大した。すなわち BaO 約 10 wt% の添加により L_P は 5 倍になった。しかしながら同じ L_P を得るために Na_2O は約 1 wt% の添加でよいことから、スラグの脱りん力を向上させる添加効果は Na_2O の方が BaO よりもはるかに大きいことがわかる。松尾ら²⁰⁾ は BaO 36%-BaCl₂ 54%- Cr_2O_3 スラグと $[\text{Cr}] = 15.0\sim 17.8$ wt% の炭素飽和含クロム溶鉄間の L_P として 8.9 (1335°C) を報告している。本研究で BaO を 20 wt% 添加したスラグの脱りん力の温度依存性が後述する $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系のそれとほぼ等しいと仮定すると、酸素分圧が合金中 Cr 濃度によって決定されたとした最大 L_P は約 12 (1335°C) となる。本系のスラグに BaO を約 20 wt% 添加することによって CaO を含まない BaO 系フラックスに匹敵する脱りん効果が得られることがわかる。

3.3.4 CaO , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 両相飽和 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ スラグの $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ の温度依存性

CaO , $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 両相飽和の条件を保つたまま温度を

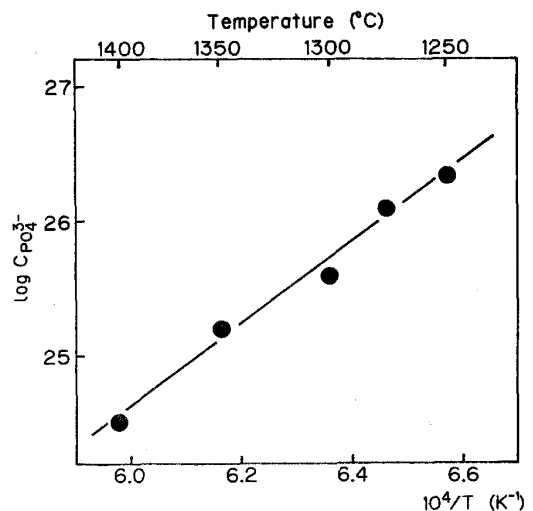
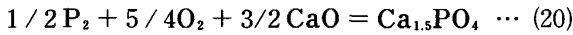


Fig. 6. Temperature dependence of $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ for the $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ system doubly saturated with CaO and $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$.

1 250°C から 1 400°C まで変化させ Fe-16%Cr-C_{satd.} 合金の脱りん平衡実験を行い C_{P₀₄³⁻} の温度依存性を調べた. Fig. 6 に log C_{P₀₄³⁻} と温度の関係を示す. log C_{P₀₄³⁻} は絶対温度の逆数に対して直線的に増加し, 温度が 50°C 下がると C_{P₀₄³⁻} は約 4 倍に上昇している. グラフの傾きから (20) 式の反応のエンタルピー変化は ΔH°(20) = -573 kJ/mol と計算される.



村木ら⁸⁾ は同組成のスラグと Fe-C_{satd.} 合金を用いて ΔH°(20) = -490 kJ/mol を, TURKDOGAN らが他の研究者の実験データ²¹⁾⁻²³⁾ を用いて ΔH°(20) = -586 kJ/mol を, 水渡ら²⁴⁾ が実験室的に求めた log γ_{P₂O₅} の温度依存性より ΔH°(20) = -502 kJ/mol を得ているが, 本研究の結果はこれらの値とほぼ一致している.

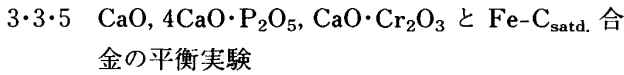
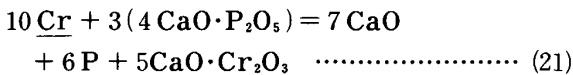


Fig. 7 は 1 600°C において (21) 式を平衡させた時の鉄-クロム合金中のりん濃度とクロム濃度の関係を示したものである. これによればりん濃度はクロム濃度とともにほぼ直線的に上昇している.



CaO, CaO·Cr₂O₃ 共存下において Fe-16%Cr 合金のりんレベルを例えば [wt%P] = 0.01 に下げるためには後述の ΔG°(21) = 161 000 J/mol を用いて a_{4CaO·P₂O₅} = 2.74 × 10⁻⁸, また ΔG°(1) = -138 000 J/mol, ΔG°(28) = -158 000 J/mol, ΔG°(29) = -1 320 000 J/mol から a_{P₂O₅} = 1.37 × 10⁻²⁸ にしなければならないことがわかる. 後者の値を仮に L_P ≃ 100 に相当する X_{P₂O₅} = 0.01 を含むスラグに適用すると γ_{P₂O₅} = 1.37 × 10⁻²⁶ と非常に低くなり²⁴⁾, 1 600°C での CaO 系フラックスによる

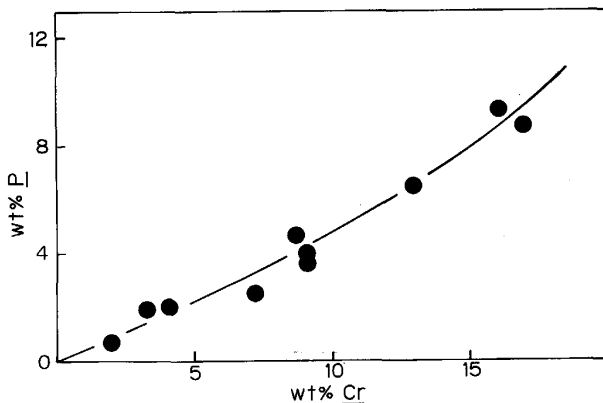


Fig. 7. Relationship between Cr and P contents in Fe-Cr alloy equilibrated with CaO, CaO·Cr₂O₃ and 4CaO·P₂O₅ at 1 600°C.

本合金の脱りんは現実にはほとんど不可能に近いことがわかる.

一方, (21) 式の平衡定数 K は (22) 式で表される.

$$K(21) = a_P^6 / a_{Cr}^{10} \dots (22)$$

両辺の常用対数をとると

$$\begin{aligned} \log K(21) &= 6 \log a_P - 10 \log a_{Cr} \\ &= 6 \log (f_P \cdot [\%P]) - 10 \log (f_{Cr} \cdot [\%Cr]) \dots (23) \end{aligned}$$

ここで f_{P^{Cr}} として, 先に Fig. 3 の結果から求めた 1 300°C の値 (17) 式から正則溶液近似で 1 600°C の値を計算して用いた. すなわち

$$\begin{aligned} \log f_P &= \log f_P^{Cr} \cdot f_P^P \\ &= 1573/1873 \cdot \log f_P^{Cr}(1300^\circ\text{C}) + e_P^P [\%P] \\ &= 1573/1873 \times (-0.039) [\%Cr] \\ &\quad + 0.054 [\%P] \dots (24) \end{aligned}$$

$$\log f_{Cr} = \log f_{Cr}^{Cr} \cdot f_{Cr}^{Cr} \doteq e_P^{Cr} [\%P] \dots (25)$$

ここで e_{P^P} = 0.054²⁵⁾, e_{P^{Cr}} = -0.039 (1 300°C) (前出) (24), (25) 式を (23) 式に代入して整理すると

$$\begin{aligned} 0.6 \log [\%P] + 0.0324 [\%P] - \log [\%Cr] \\ - 0.0195 [\%Cr] &= e_{Cr}^P [\%P] + 0.1 \log K \dots (26) \end{aligned}$$

なお f_{Cr^{Cr}} = 1, Cr と P の相互作用係数の 2 次項は後に示すように, Fig. 8 のばらつきが大きいので無視した. したがって, (26) 式の左辺を縦軸に, [%P] を横軸としてプロットすれば, 勾配より e_{Cr^P}, 切片より log K の値が求まることになる. Fig. 7 の実験結果を Fig. 8 に示すように再プロットして最小二乗法により求めた直線から e_{Cr^P} = -0.0536, log K = -4.50 が得られた. ここで得られた e_{Cr^P} の値を 1 300°C の値に近似し, さらに e_{P^{Cr}} に変換すると e_{P^{Cr}} = -0.038 と計算される. この値は, 先に Fig. 3 で実測した -0.039 とかなりよく一致する. 前者の導出に用いた近似を考えれば, 本節の実験結果の妥当性が示されたものと考えられる. log K(21)

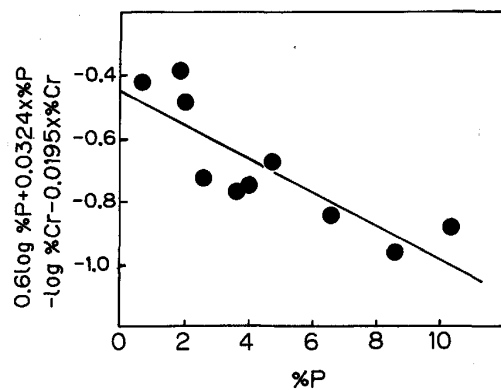
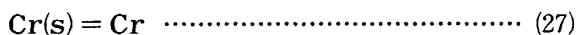
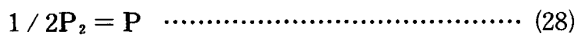


Fig. 8. Relationship between %P and 0.6 log %P + 0.0324 × %P - log %Cr - 0.0195 × %Cr.

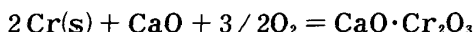
の値から、(21)式の $\Delta G^\circ(21)$ として 161 000 J/mol (1600°C) が得られた。この値と



$$\Delta G^\circ(27) = -68\,500 \text{ J/mol}^{19)}$$

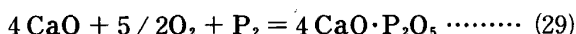


$$\Delta G^\circ(28) = -158\,000 \text{ J/mol}^{15)}$$



$$\Delta G^\circ(12) = -705\,000 \text{ J/mol} \text{ (本研究)}$$

を用いて(29)式の生成自由エネルギー変化として



$$\Delta G^\circ(29) = -1\,320\,000 \text{ J/mol}$$

が得られる。溶鉄の脱りん平衡から実測した荒谷ら²⁶⁾の値は同じく 1600°C で $-1\,200\,000 \text{ J/mol}$ で両者の値はかなりよく一致している。

4. 結 言

1) $2\text{Cr(s)} + \text{CaO} + 3/2\text{O}_2 = \text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の標準自由エネルギー変化 ΔG° の温度関数として $\Delta G^\circ = -1\,350\,000 + 344 T \pm 10\,000 \text{ J/mol}$ を得た。

2) 1) の ΔG° から平衡論的には、Fe-16%Cr-C のようなクロム含有量の高い溶鉄の脱りんには、 $C_{\text{PO}_4^{3-}} = 10^{27}$ 以上の脱りん力を有するフラックスが必要であることが判明した。

3) CaO, 3CaO·SiO₂ 両相飽和組成の CaO-SiO₂-CaF₂ フラックスの脱りん反応の温度依存性として $\Delta H^\circ = -537\,000 \text{ J/mol}$ を得た。

4) 1300°C でのりんとクロムの相互作用係数 e_{P}^{Cr} として $e_{\text{P}}^{\text{Cr}} = -0.039$ を得た。

5) CaO, 3CaO·SiO₂ 両相飽和組成の CaO-SiO₂-CaF₂ スラグと Fe-Cr-C_{satd.} 合金間の L_{P} を 1300°C, CO 1 気圧下で測定したところ、合金クロム濃度の上昇に伴い L_{P} が減少した。これは、クロムの存在によりメタル中のりんの活量係数が下がるためである。

6) 上記のスラグに Na₂O, BaO をおのおの添加したところ $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ が増大し、 L_{P} が向上した。特に Na₂O の場合、その添加効果は著しく、3 wt% の添加によつて $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ は、添加しない場合の $10^{25.7}$ から $10^{27.7}$ にも増大した。これから石灰系フラックスが安価であることと併

せて、Na₂O を添加した石灰系フラックスが含クロム溶鉄の脱りにに実用可能であることが熱力学的にわかる。

本論文の執筆にあたりご協力いただいた東京大学大学院生森田一樹、原 徹君に感謝いたします。

文 献

- 1) 徳光直樹, 原島和海, 中村 泰: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 230
- 2) 片山裕之, 梶岡博幸, 稲富 実, 原島和海: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 37
- 3) 北村和夫, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, **66** (1980), S 227
- 4) 池田隆果, 多賀雅之, 松尾 亨: 鉄と鋼, **65** (1979), S 739
- 5) 青木健郎, 松尾 亨: 鉄と鋼, **68** (1982), S 292
- 6) 川原田美裕, 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 618
- 7) 山内 隆, 丸橋茂昭: 鉄と鋼, **66** (1980), S 893, **67** (1981), S 188, **68** (1982), S 291
- 8) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693
- 9) 森田一樹, 井上明彦, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988) 6 (掲載予定)
- 10) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochemistry 5th edition (1979), p. 267
- 11) J. HAVLICA and Z. PANEK: Silicaty, **1** (1977), p. 13
- 12) Y. JEANNIN, C. MANERSKANTZ and F. D. RICHARDSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **227** (1963), p. 300
- 13) C. WAGNER: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 405
- 14) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenwes., **39** (1968), p. 585
- 15) G. URBAIN: Mem. Sci. Riv. Metall., **56** (1959), p. 529
- 16) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 273
- 17) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and H. GITZAD: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p. 597
- 18) M. OHTANI: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A, **8** (1956), p. 337
- 19) E. T. TURKDOGAN: Phys. Chem. of High Temperature Technol. (1980), p. 10, p. 80 [Academic Press]
- 20) 松尾 亨, 亀川憲一: 融体精錬反応の物理化学とプロセス工学 (1985), p. 317 [日本鉄鋼協会]
- 21) K. BARAJIVA, A. G. GUARREL and P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **155** (1947), p. 563
- 22) P. VAJRAGUPTA: J. Iron Steel Inst., **158** (1948), p. 494
- 23) W. A. FISCHER and H. vom ENDE: Stahl Eisen, **72** (1952), p. 1398
- 24) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 366
- 25) 製鋼反応の推奨平衡値 (日本学術振興会編) (1984)
- 26) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貢治: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 143