

© 1990 ISIJ

 論 文
 フラックス中りんの熱力学

CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系および CaO-Al₂O₃ 系 フラックス中りんの熱力学

 月橋文孝*・中村右英*²・折本 隆*³・佐野信雄*

Thermodynamics of Phosphorus for the CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ Systems

Fumitaka TSUKIHASHI, Migie NAKAMURA, Takashi ORIMOTO and Nobuo SANO

Synopsis:

The effect of BaO addition to the CaO-CaF₂-SiO₂ melts on the phosphorus partition ratio between CaO-CaF₂-SiO₂ melts doubly saturated with CaO and 3CaO·SiO₂ and Fe-C_{satd.} melts was investigated at 1300°C by using a chemical equilibration technique. The partition ratio increases with increasing the BaO content. The addition of 26%BaO enhances the partition ratio six times.

The phosphorus partition ratio between CaO-Al₂O₃ fluxes and Fe-C_{satd.} melts was measured at 1500°C. The phosphorus partition increases with increasing CaO content and its phosphate capacity ranges from 10¹⁹ to 10²¹. The activity coefficient of PO_{2.5} was also calculated.

Furthermore, in order to calculate the above mentioned phosphate capacities, the activity coefficient of phosphorus in carbon saturated iron, f_P , at hot metal temperature was determined by measuring the partition of phosphorus between CaO-CaF₂-SiO₂ fluxes and Fe-C_{satd.} melts and that between the same fluxes and silver at different oxygen partial pressures. The activity coefficient of phosphorus in carbon saturated iron is expressed as follows:

$$\log f_P = -386/T + 0.891$$

The relationship between phosphate capacity and sulfide capacity is also discussed for various fluxes.

Key words: steelmaking; hot metal treatment; phosphorus; flux; CaO-CaF₂-SiO₂ system; CaO-Al₂O₃ system; BaO; phosphate capacity.

1. 緒 言

現在、溶銑脱りに用いられているフラックスは、基本的には CaO-CaF₂-SiO₂ 系の 2CaO·SiO₂ もしくは 3CaO·SiO₂ 飽和領域にある。著者らは、溶銑処理温度で CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスの CaO および 3CaO·SiO₂ 両飽和組成のフラックスがこの系で最も高い脱りん能を持つこと、また、CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスに 2% の Na₂O を添加することにより、りん分配比が約 10 倍になること、チタン、ニオブ、バナジウムの分配比も増大することを示した¹⁾²⁾。しかし、Na₂O は還元、蒸発による損失が大きく、耐火物の損傷も大きいので、操作が難しい。そこで、Na₂O ほどは塩基性ではないが、CaO より塩基性である BaO を Na₂O の代わりに CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスに添加し、Na₂O 添加の場合と同様に、りんの分配比を測定し、りんに対するフ

ラックスの精錬能に及ぼす BaO の添加効果を調べた。

ESR に用いられるフラックスには、電気抵抗が大きいく、硫黄、りんなどの不純物に対する精錬能が大きいことが求められている。そこで本研究では CaO-Al₂O₃ 系フラックスと炭素飽和溶銑間のりんの平衡分配比を測定し、このフラックスの脱りん能を検討した。

これまでに溶銑中のりんの性質については多くの報告がされている^{3)~9)}。Fe-C-P 系については炭素濃度が低い範囲でのりんと炭素の相互作用係数を測定した研究が多く、溶銑脱りんの考察に低炭素での値を炭素飽和濃度域まで外挿して用いることは適当でない。炭素飽和溶銑中のりんの活量係数などの熱力学的性質については、製鋼温度での測定はされているものの^{10)~13)}、溶銑処理温度での脱りん反応の考察に必要な測定値はほとんど見当たらない。

そこで本研究では、まず溶銑処理温度での炭素飽和鉄

平成 2 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 1 月 22 日受付 (Received Jan. 22, 1990)

- * 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 東京大学工学部 (現: マツダ(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Mazda Motor Corp.)
- *³ 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo)

中のりんの活量係数の測定を行った。次に、CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系、CaO-Al₂O₃ 系フラックスと炭素飽和溶鉄間のりんの分配を測定し、この結果からフラックスの熱力学的性質を考察した。

2. 実験方法

2.1 炭素飽和鉄中りんの活量係数の測定

(1)式の反応の自由エネルギー変化が測定されているので¹⁰⁾、原理的には銀中りん濃度の低い領域で炭素飽和鉄と銀の間のりんの分配を測定すれば、炭素飽和鉄中りんの活量係数が測定できる。しかし、鉄中りんと銀中りん濃度のオーダーの違いが大きく、ヘンリー則の成立する鉄中りん濃度範囲で実験を行うと、銀中りん濃度が分析限界以下となるため測定は困難である。そこで、同一組成のフラックスを用いてフラックス-炭素飽和鉄間およびフラックス-銀間のりん分配比の測定を別々に異なる酸素分圧下で行い、以下に述べる方法に従って炭素飽和鉄中りんの活量係数を求めた。

フラックス-炭素飽和溶鉄間のりんの分配比は、黒鉛るつぼ中で、CO 分圧 1 atm (1.013 × 10⁵ Pa) の雰囲気中所定温度で CaO および 3 CaO·SiO₂ 飽和 CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスと炭素飽和溶鉄を平衡させ測定した。同様にフラックス-銀間のりんの分配比は、同一温度で黒鉛るつぼ中に同一組成のフラックスと銀をいれ、0.1 ~ 0.2 atm (1.013 × 10⁴ ~ 2.026 × 10⁴ Pa) の CO 分圧下で平衡させた。測定は 1200 から 1400°C で行った。両者のりん分配比より次のように炭素飽和鉄中りんの活量係数を求めた。

銀と鉄間のりんの反応((1)式)の生成自由エネルギーは萬谷ら¹⁰⁾により測定されており、これを mass% 規準に換算すると(2)式となる。(2)式の反応の平衡定数は(3)式で書ける。

$$P(\text{in Fe, X}) = P(\text{in Ag, X}) \dots\dots\dots(1)$$

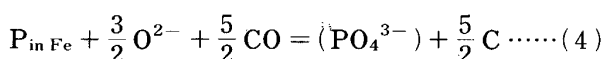
$$\Delta G^\circ = 137\,000 - 10.33 T \text{ J/mol}^{10)}$$

$$P(\text{in Fe, \%}) = P(\text{in Ag, \%}) \dots\dots\dots(2)$$

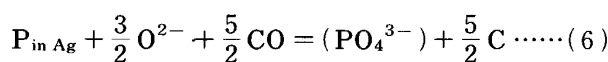
$$\Delta G^\circ = 137\,000 - 4.87 T \text{ J/mol}^{10)}$$

$$K_2 = \frac{f_{P \text{ in Ag}} \cdot [\%P]_{\text{in Ag}}}{f_{P \text{ in Fe}} \cdot [\%P]_{\text{in Fe}}} \dots\dots\dots(3)$$

ここで K_i は (i) 式の平衡定数、 $f_{P \text{ in } i}$ は i 成分中の 1 mass% 規準のりんの活量係数である。本実験のslag中りん濃度では、りんは PO₄³⁻ イオンとしてslag中に存在すると考え¹⁴⁾、炭素飽和溶鉄および銀からフラックスへの脱りん反応式および平衡定数を(4)~(7)式で表す。



$$K_4 = \left(\frac{f_{PO_4^{3-}} \cdot M_{PO_4^{3-}} / M_P \cdot a_C^{5/2}}{a_{O^{2-}}^{3/2}} \right) \cdot \left(\frac{L_{P, Fe}}{f_{P \text{ in Fe}} \cdot P_{CO, Fe}^{5/2}} \right) \dots\dots\dots(5)$$



$$K_6 = \left(\frac{f_{PO_4^{3-}} \cdot M_{PO_4^{3-}} / M_P \cdot a_C^{5/2}}{a_{O^{2-}}^{3/2}} \right) \cdot \left(\frac{L_{P, Ag}}{f_{P \text{ in Ag}} \cdot P_{CO, Ag}^{5/2}} \right) \dots\dots\dots(7)$$

ここで $L_{P, i}$ はフラックス-メタル i (Fe または Ag) 間のりん分配比 (= (%P)/[%P]_{in i})、 $P_{CO, i}$ はメタルに i を用いた実験で単位を atm としたときの CO 分圧、 M_i は i 成分の分子量、 a_i は i 成分の活量である。

(5)、(7)式で一定温度、同一フラックス組成を Fe、Ag 共通に用いた場合は、 $f_{PO_4^{3-}}$ 、 $a_{O^{2-}}$ は一定であるので、(3)、(5)、(7)式より炭素飽和鉄中りんの活量係数は(8)式で表される。

$$f_{P \text{ in Fe}} = \frac{(L_{P, Fe} / P_{CO, Fe}^{5/2})}{(L_{P, Ag} / P_{CO, Ag}^{5/2}) \cdot K_2} \dots\dots\dots(8)$$

すなわち、炭素飽和鉄と銀についてフラックスとの間のりん分配比を異なった酸素分圧すなわち CO 分圧で測定すると、(8)式により炭素飽和鉄中りんの活量係数を求めることができる。

2.2 CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系、CaO-Al₂O₃ 系フラックスと炭素飽和溶鉄間のりんの分配平衡の測定

CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系の実験では、一定組成の CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスへの BaO 添加の脱りんに対する効果を調べるため、黒鉛るつぼ (内径 11 mm, 外径 14 mm, 深さ 50 mm) 内に CaO および 3 CaO·SiO₂ 飽和 CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックス (重量比 CaO : CaF₂ : SiO₂ = 65 : 22 : 13) に BaO を添加したフラックス (BaO : 0~25%, (P) : 0.1~0.6%) 2g と炭素飽和鉄-りん合金 ([P] : 0~0.2%) 1g を入れ、CaO 飽和を保証するために CaO 単結晶をフラックスと接触させた。CaO-Al₂O₃ 系の場合は、黒鉛るつぼ内に CaO-Al₂O₃ 系フラックス (CaO : 42~55%, (P) : 0~0.1%) 4g と炭素飽和鉄-りん合金 ([P] : 5~11%) 1g を入れた。このるつぼをあらかじめ所定温度に昇温した電気炉内に所定時間保持した。保持時間は CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系、CaO-Al₂O₃ 系ともに、平衡に達することをあらかじめ確認した 18 h とした。実験温度は、CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系は 1300°C、CaO-Al₂O₃ 系は 1500°C である。平衡到達後、るつぼを炉内より取り出し Ar を吹き付けて急冷した。炭素飽和鉄およびフラックス中のりん

はモリブデン青吸光度法, CaO は過マンガン酸カリウム滴定法, BaO は重量法, 鉄中炭素は高周波燃焼赤外吸光法により分析した。

CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスは, CaCO₃ を焼成した CaO と試薬特級 CaF₂, SiO₂, Ca₃P₂O₈ を所定組成に予備熔融し, BaCO₃ を添加して用いた。CaO-Al₂O₃ 系フラックスは CaCO₃ を焼成した CaO と試薬特級 Al₂O₃ を所定組成に混合して用いた。炭素飽和鉄-りん合金は電解鉄を黒鉛るつぼ中で溶解し所定のりん濃度に調整した。

3. 実験結果および考察

3.1 炭素飽和鉄中りんの活量係数

1200°C から 1400°C の間で, CO = 1 atm (1.013 × 10⁵ Pa) の雰囲気下で測定した CaO および 3CaO·SiO₂ 飽和 CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックス-炭素飽和溶鉄間のりんの分配比の温度依存性を Fig. 1 に示す。Fig. 2 には同フラックス-銀間のりん分配比を示す。両者共に低温ほどりん分配比は高い。ただし, 銀を用いた場合には, 分析に適する銀中りん濃度となるように各温度で CO 分圧を変えたので, CO 分圧に対して基準化するために Fig. 2 では $L_P/P_{CO}^{5/2}$ を温度の逆数に対して示した。Fig. 1, 2 に示す結果と (2) 式より求められる K_2 および (8) 式の関係より, 炭素飽和鉄中りんの活量係数は Fig. 3 に示されるように絶対温度 T の関数として (9) 式が得られる。

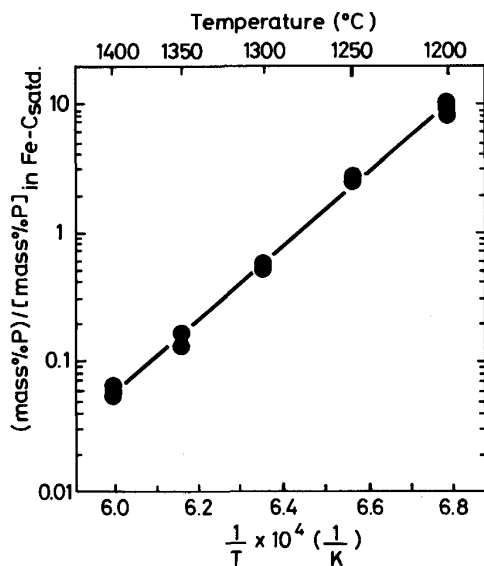


Fig. 1. Temperature dependence of the phosphorus partition ratio between CaO-CaF₂-SiO₂ fluxes doubly saturated with CaO and 3CaO·SiO₂ and Fe-C_{satd.} melts with the CO pressure of 1.013 × 10⁵ Pa (1atm).

$$\log f_P = -\frac{386}{T} + 0.891 \dots\dots\dots (9)$$

一方, りんの活量係数に対する炭素濃度の影響を炭素濃度の 1 次の項までとすると, f_P は (10) 式で表される。

$$\log f_P = e_P^C \cdot [\%C] \dots\dots\dots (10)$$

(11) 式より求めた 1200°C から 1400°C での炭素飽和溶鉄中の炭素濃度を (10) 式に代入し, (12) 式に示す炭素飽和鉄中のりんと炭素の間の相互作用係数 e_P^C を得た。

$$[\%C] = 1.34 + 2.54 \times 10^{-3} \times t(^{\circ}C)^{15} \dots\dots\dots (11)$$

$$e_P^C = \frac{105.1}{T} + 0.0723 \dots\dots\dots (12)$$

(9) 式によると高温ほど f_P は大きくなるが, りんと炭

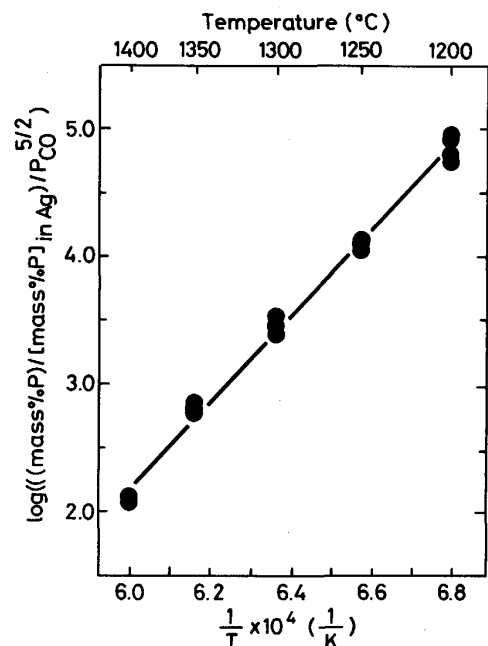


Fig. 2. Temperature dependence of ((mass%P) / [mass%P] in Ag / P_{CO}^{5/2}) between CaO-CaF₂-SiO₂ fluxes doubly saturated with CaO and 3CaO·SiO₂ and silver.

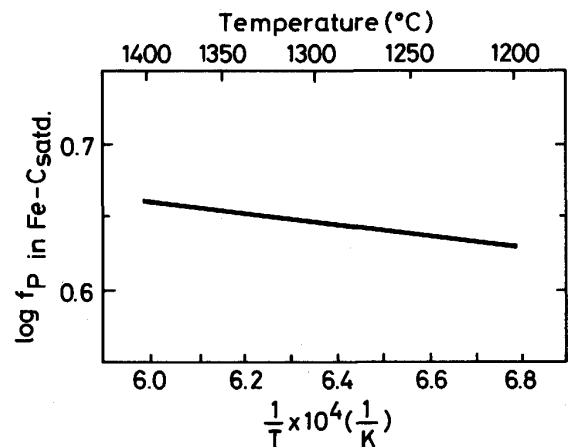


Fig. 3. The activity coefficient of phosphorus relative to 1 mass% in carbon saturated iron.

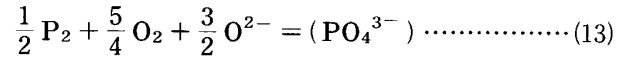
素の相互作用係数の温度関数である(12)式では、常に e_P^C は正の値で高温ほど小さい。また、(12)式は 1200 ~ 1400°C での値であるが、1600°C まで外挿すると e_P^C は 0.128 となる。この値は、製鋼反応の推奨平衡値¹⁶⁾として採用された HADRYs ら¹³⁾による $e_P^C = 0.126$ とよく一致している。萬谷ら¹⁰⁾は Fe-P-C 合金と銀間のりんの分配平衡を 1500°C で測定し、りんの活量係数に及ぼす炭素濃度の影響を炭素飽和まで調べ、 $e_P^C = 0.079$ を得ている。SCHENCK ら¹¹⁾は 1515°C で炭素飽和についての e_P^C を測定し、0.242 を得ている。本研究の e_P^C は 1500°C で 0.132 となりこれらの値の間にある。

以下に述べるりん分配比の測定結果の解析には、炭素飽和鉄中りんの活量係数として(9)式を、必要な場合は測定温度に外挿して用いた。

3.2 CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスと炭素飽和溶鉄間のりん分配

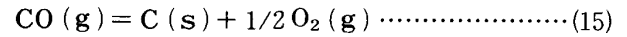
1300°C で CaO および 3CaO·SiO₂ 飽和 CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスへ BaO を添加したときの、りん分配比におよぼす BaO 濃度の影響を Fig. 4 に示す。この場合 CaO : CaF₂ : SiO₂ 比は常に一定としたまま、BaO を 0% から 26% まで添加した。BaO の添加量が増加するに従ってりん分配比は増加し、BaO を 26% 添加すると、添加しない場合に比べ分配比は約 6 倍となった。しかし、同系フラックスに Na₂O を添加したとき、2% Na₂O 添加で分配比が 10 倍となるという結果¹⁾に比べて、BaO の添加効果は小さい。CaO, BaO, Na₂O の塩基性の強さから考えて、この結果は妥当であると言える。Fig. 4 にはフラックスの脱りん能の尺度であるフォスフェイトキャパシティーをあわせて示した。フォスフェイトキャパシティー ($C_{PO_4^{3-}}$) は、(13)式の脱りん反応

を考えると(14)式で定義される¹⁷⁾。



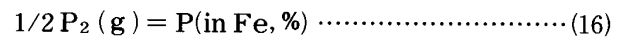
$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{a_{O^{2-}}^{3/2} \cdot K_{13}}{f_{PO_4^{3-}}} \dots\dots\dots (14)$$

黒鉛るつぼ中で CO 雰囲気中で実験を行ったので、系の酸素分圧は(15)式に従い CO 分圧から計算される。



$$\Delta G^\circ = 114\,400 + 85.77 T \text{ J/mol}^{18)}$$

りん分圧は(9)式の炭素飽和鉄中りんの活量係数を用い(16)式と炭素飽和溶鉄中りん濃度から計算される。



$$\Delta G^\circ = -157\,700 + 5.4 T \text{ J/mol}^{19)}$$

これらの値を(14)式第2項に代入して $C_{PO_4^{3-}}$ を計算した。他のフラックス系の $C_{PO_4^{3-}}$ との比較は後に述べる。

Fig. 5 には、1300°C で CaO および 3CaO·SiO₂ 飽和 CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスに BaO を添加したフラックス中の CaO の割合を、BaO を除いて CaO + CaF₂ + SiO₂ = 100% として計算したときの、CaO の割合を BaO 添加量に対して示した。BaO 濃度によらず CaO の割合は一定となっている。BaO が 26% までは BaO の添加量にかかわらず、CaO 飽和条件下での CaO : CaF₂ : SiO₂ の比は一定である。

脱りん反応式として(13)式の代わりに(17)式を考えると、CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックス中の PO_{2.5} の活量係数 ($\gamma_{PO_{2.5}}$) は(18)式より求められる。 $\gamma_{PO_{2.5}}$ と BaO 濃度 (重量%) の関係を Fig. 6 に示す。BaO 濃度が増加するに従い、 $\gamma_{PO_{2.5}}$ は減少しており、BaO が塩基性酸化物として挙動することが確認される。

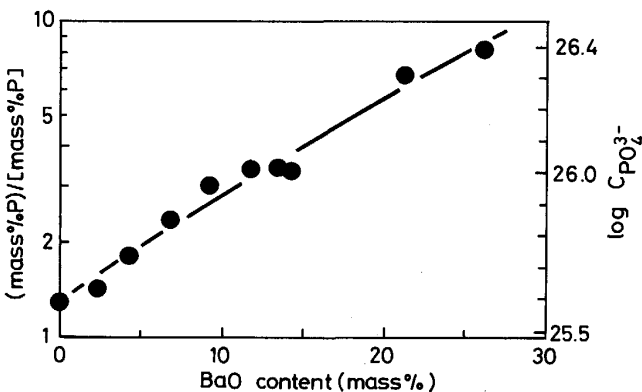
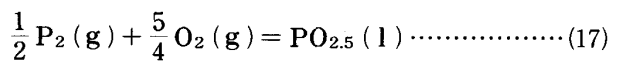


Fig. 4. The partition ratio of phosphorus and phosphate capacity for the CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ system at 1300°C with the oxygen partial pressure of 2.80×10^{-12} Pa (2.76×10^{-17} atm).

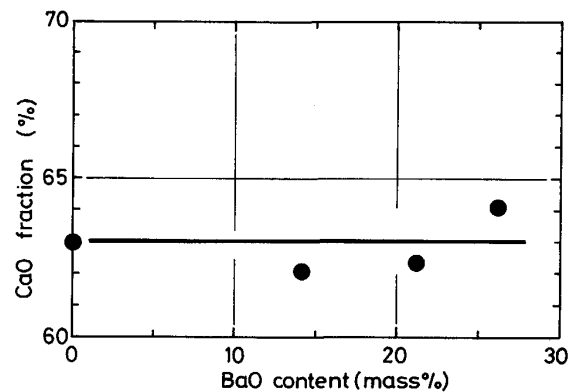


Fig. 5. Calculated fraction of CaO excluding BaO in CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ melts at 1300°C on adding BaO.

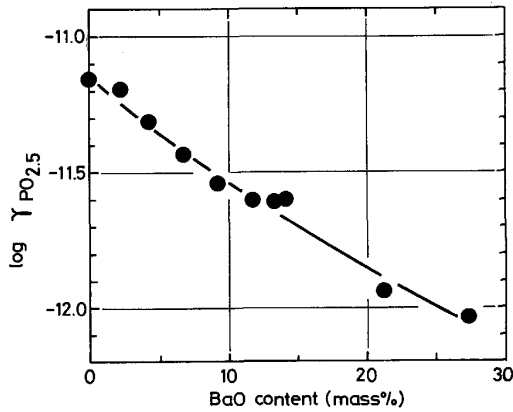


Fig. 6. The activity coefficient of $PO_{2.5}$ for the CaO - BaO - CaF_2 - SiO_2 system at $1300^\circ C$.

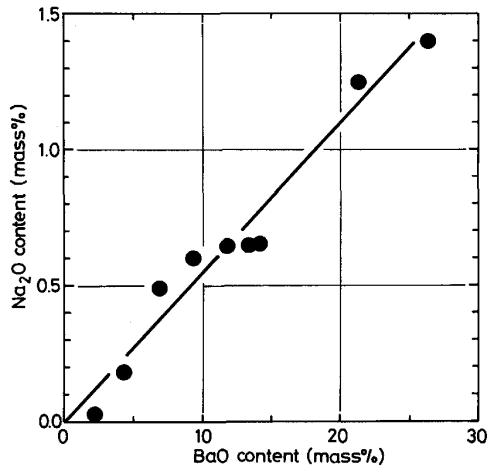


Fig. 7. Relationship between the additions of Na_2O and BaO to the CaO - CaF_2 - SiO_2 system at $1300^\circ C$, needed to have the same phosphate capacity.

$$\Delta G^\circ = -767200 + 253.1 T \text{ J/mol}^{(20)(21)}$$

$$\gamma_{PO_{2.5}} = \frac{K_{17} \cdot P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}}{X_{PO_{2.5}}} \dots \dots \dots (18)$$

村木らは CaO - CaF_2 - SiO_2 系フラックスに Na_2O を添加し、約 2% の Na_2O 添加でりん分配比が 10 倍に増加することを見いだした¹⁾。そこで、りん分配比に対する BaO と Na_2O の添加効果を比較するために、同一の $C_{PO_4^{3-}}$ となる BaO 添加量と Na_2O 添加量の関係を Fig. 7 に示す。ほぼ直線関係が得られ、両者の脱りん能の差が明らかである。

3.3 CaO - Al_2O_3 系フラックス-炭素飽和溶鉄間のりん分配比

Fig. 8 に $1500^\circ C$ での CaO - Al_2O_3 系フラックス-炭素飽和溶鉄間のりん分配比の CaO 濃度依存性を示す。 CaO が増加するにしたがって、りん分配比は増加して

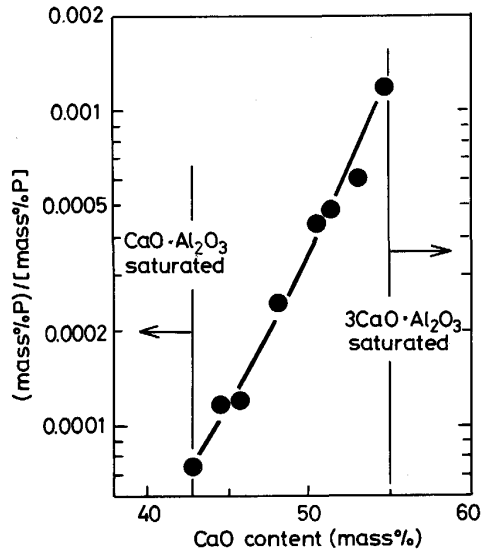


Fig. 8. The phosphorus partition ratio for the CaO - Al_2O_3 system at $1500^\circ C$ with the oxygen partial pressure of $2.02 \times 10^{-11} \text{ Pa}$ ($1.99 \times 10^{-16} \text{ atm}$).

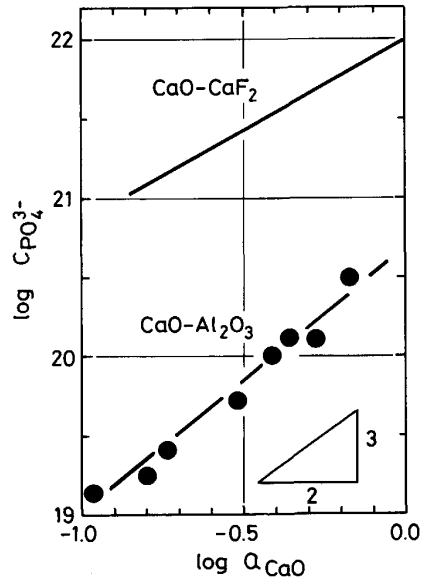


Fig. 9. Dependence of phosphate capacity on the activity of CaO for the CaO - Al_2O_3 system at $1500^\circ C$.

いる。(14)式より計算した $C_{PO_4^{3-}}$ と CaO の活量²²⁾ との関係を図 9 に示す。本フラックス系の実験では、鉄中りん濃度が高いので、りんの活量係数の算出には、(9)式と $1600^\circ C$ での $e_P^P = 0.054^{16)}$ を $1500^\circ C$ に換算した値を用いた。Fig. 9 に CaO - CaF_2 系フラックスの $C_{PO_4^{3-}}$ ²³⁾ をあわせて示す。 CaO - Al_2O_3 系は CaO - CaF_2 系に比べて $C_{PO_4^{3-}}$ は小さい。また、Fig. 9 に示した CaO - Al_2O_3 系の直線の傾きは $3/2$ に近い。 CaO の活量は酸素イオンの活量 $a_{O^{2-}}$ に比例すると考えられ

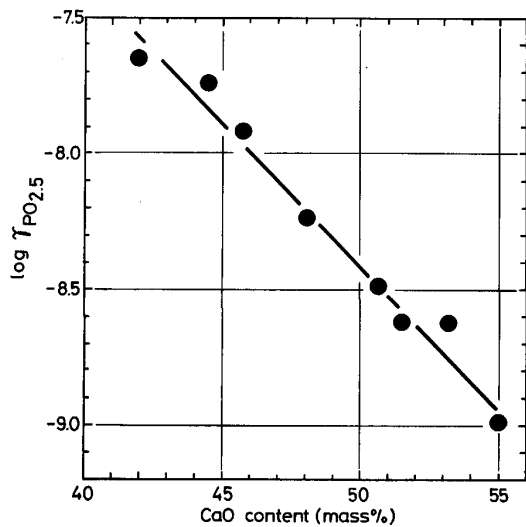


Fig. 10. The activity coefficient of PO_{2.5} for the CaO-Al₂O₃ system at 1500°C.

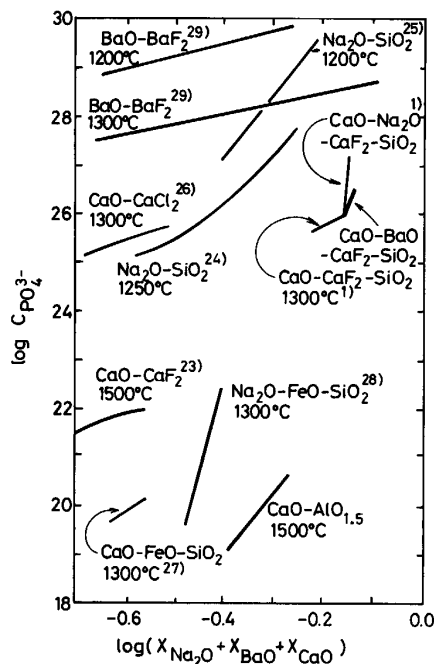


Fig. 11. Phosphate capacities of various flux systems.

るので、(14)式より $f_{PO_4^{3-}}$ のフラックス組成依存性は小さいといえる。

CaO-Al₂O₃ 系フラックス中 1500°C での PO_{2.5} の活量係数を(18)式より求め、Fig. 10 に示した。

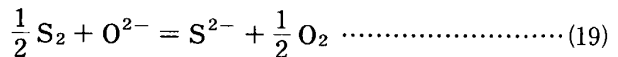
3.4 フォスフェイトキャパシティーの比較

Fig. 11 に本研究で得た CaO-Al₂O₃ 系、CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスの $C_{PO_4^{3-}}$ をこれまでに測定されている種々の系の $C_{PO_4^{3-}}$ (1) (23)~(29) と比較して示す。各フラックスと炭素飽和溶鉄間のりん分配より $C_{PO_4^{3-}}$

を求めた場合には、(9)式の f_P を用いて $C_{PO_4^{3-}}$ を再計算した。CaO-BaO-CaF₂-SiO₂ 系の $C_{PO_4^{3-}}$ は BaO-BaF₂ 系に比べて小さい。一方、CaO-CaF₂-SiO₂ 系に Na₂O を添加した場合は、少量の添加で Na₂O-SiO₂ 系に匹敵する $C_{PO_4^{3-}}$ を持っており、BaO の添加の場合は 26% 添加しても $C_{PO_4^{3-}}$ の増加は小さいことから、Na₂O の添加に比べて、BaO の添加効果は小さい。しかし、CaO 系フラックスの脱りん能を上げる効果はある。

3.5 フォスフェイトキャパシティーとサルファイドキャパシティーの関係

脱硫反応は(19)式で表されるので、フラックスの脱硫能の指標としてサルファイドキャパシティー ($C_{S^{2-}}$) が(20)式で定義される³⁰⁾。(14)式と(20)式より $a_{O^{2-}}$ を消去すると、(21)式の $C_{PO_4^{3-}}$ と $C_{S^{2-}}$ の関係が得られる。

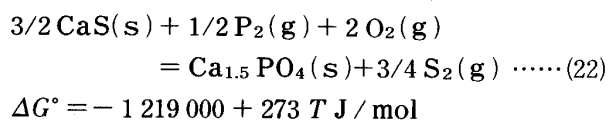


$$C_{S^{2-}} = \frac{(\% S^{2-}) \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{S_2}^{1/2}} = \frac{K_{19} \cdot a_{O^{2-}}}{f_{S^{2-}}} \dots\dots\dots(20)$$

$$\log C_{PO_4^{3-}} = \frac{3}{2} \log C_{S^{2-}} + \log \frac{K_{13} \cdot f_{S^{2-}}^{-3/2}}{K_{19}^{3/2} \cdot f_{PO_4^{3-}}} \dots\dots\dots(21)$$

平衡定数は一定温度で一定である。先に述べたように、例えば CaO-Al₂O₃ 系フラックスでは $f_{PO_4^{3-}}$ のフラックス組成依存性は小さい。しかし、もし $f_{PO_4^{3-}}$ 、 $f_{S^{2-}}$ のフラックス組成依存性があるとしても、フラックスが塩基性になるに従って両活量係数ともに減少すると考えられるので、フラックス組成による $f_{S^{2-}}/f_{PO_4^{3-}}$ の変化はそれぞれの活量係数の変化に比べてさらに小さくなると推定される。そこで、(21)式右辺第 2 項の活量係数の比のフラックス組成依存性が小さいと仮定すると、 $C_{PO_4^{3-}}$ の対数と $C_{S^{2-}}$ の対数の間には勾配 3/2 の直線関係が成立することになる。本研究で測定した CaO-Al₂O₃ 系の $C_{PO_4^{3-}}$ と CARTER ら³¹⁾ による CaO-Al₂O₃ 系の $C_{S^{2-}}$ の関係を Fig. 12 に示す。また、CaO-CaF₂ 系²³⁾³²⁾、CaO-CaF₂-SiO₂ 系¹⁾³³⁾、Na₂O-SiO₂ 系²⁴⁾²⁵⁾³⁴⁾³⁵⁾ についても、両キャパシティーはそれぞれ測定されているので、これらの関係をあわせて示した。各線の傾きは CaO-CaF₂-SiO₂ 系の CaO 飽和領域以外ではほぼ傾き 3/2 となっており ($f_{S^{2-}}^{-3/2}/f_{PO_4^{3-}}$) のフラックス組成依存性が小さいとした先の仮定が実証されたことになる。

CaO 系フラックスによる脱りん、脱硫反応の相互関係は(22)式のように書き表される。



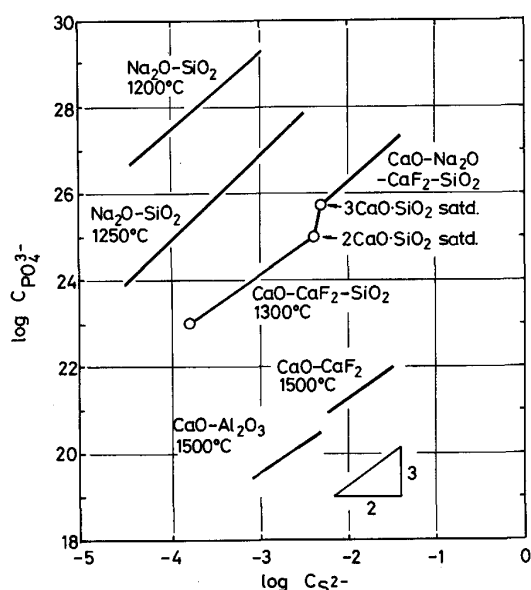
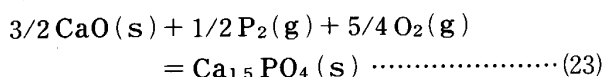


Fig. 12. Relationship between sulfide capacities and phosphate capacities for various basic fluxes.

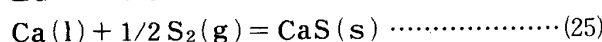
(22)式の ΔG° は(23)~(25)式により求めた.



$$\Delta G^\circ = -1099000 + 252T \text{ J/mol}^{36)}$$



$$\Delta G^\circ = -628000 + 118T \text{ J/mol}^{37)}$$



$$\Delta G^\circ = -548000 + 104T \text{ J/mol}^{18)}$$

(22)式の平衡定数は(26)式で表され、これより $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ と $C_{\text{S}^{2-}}$ の関係は(27)式となる.

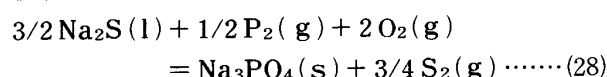
$$K_{21} = \frac{a_{\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4} \cdot P_{\text{S}_2}^{3/4}}{a_{\text{CaS}}^{3/2} \cdot P_{\text{P}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}} \quad (26)$$

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{3}{2} \log C_{\text{S}^{2-}} + \log \frac{\gamma_{\text{CaS}}^{3/2}}{\gamma_{\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4}} + \log \frac{\left(\frac{X_{\text{CaS}}}{\% \text{S}^{2-}}\right)^{3/2}}{\left(\frac{X_{\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4}}{\% \text{PO}_4^{3-}}\right)} + \frac{63700}{T} - 14.3 \quad (27)$$

ここで重量%とモル分率の変換による係数は、本実験のフラックス組成範囲では0.3~1と見積もられ、右辺第3項はほぼ無視できる。 γ_{CaS} 、 $\gamma_{\text{Ca}_{1.5}\text{PO}_4}$ はフラックスが塩基性になるに従い、両者とも減少するので、両者の比である右辺第2項がフラックス系の違いにかかわらず一定と仮定すると、一定温度では $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ と $C_{\text{S}^{2-}}$ の関係は傾き 3/2 の一本の直線となる。1500°Cでは Fig. 12 に示すように、CaO-CaF₂系、CaO-Al₂O₃系がほぼ一直線上にあり、直線の式の定数項は24である。同様

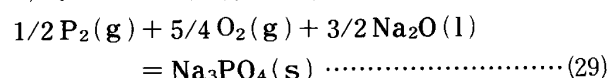
に CaO-CaF₂-SiO₂系では1300°Cで約28である。一方、(27)式の第4、5項から計算される定数項は1500°Cで21.6、1300°Cでは26.2であるから、(27)式の第2項の値は1.8~2.4と見積もられる。

同様に、Fig. 12 に示した Na₂O-SiO₂系の $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ と $C_{\text{S}^{2-}}$ の関係について考える。Na₂O系フラックスによる脱硫と脱りん反応の関係は(28)式で表される。

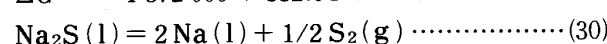


$$\Delta G^\circ = -1313000 + 309.5T \text{ J/mol}$$

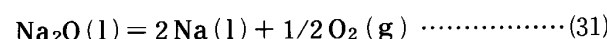
(28)式の ΔG° は(29)、(30)、(31)式により求めた.



$$\Delta G^\circ = -1372000 + 332.6T \text{ J/mol}^{38)}$$



$$\Delta G^\circ = 413000 - 122.8T \text{ J/mol}^{18)}$$



$$\Delta G^\circ = 373900 - 107.4T \text{ J/mol}^{18)}$$

Na₂O系に関して(27)式と同様の関係が(32)式のように得られる.

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{3}{2} \log C_{\text{S}^{2-}} + \log \frac{\gamma_{\text{Na}_2\text{S}}^{3/2}}{\gamma_{\text{Na}_3\text{PO}_4}} + \log \frac{\left(\frac{X_{\text{Na}_2\text{S}}}{\% \text{S}^{2-}}\right)^{3/2}}{\left(\frac{X_{\text{Na}_3\text{PO}_4}}{\% \text{PO}_4^{3-}}\right)} + \frac{68600}{T} - 16.2 \quad (32)$$

Fig. 12 に示すように、直線の式の定数項は1200°Cで33.2、1250°Cで32.1である。一方、(32)式の第4、5項から計算される定数項は1200°Cで30.4、1250°Cで28.8であるから、(32)式の第2項の値は2.8~3.3と見積もられる。

しかし、同一温度ではフラックスの成分によらず $C_{\text{PO}_4^{3-}}$ と $C_{\text{S}^{2-}}$ の間にはほぼ一定の関係が得られることから、フラックス組成を与えられた場合、一方のキャパシティーを測定すれば、他方を推定することが可能になる。この点についてはさらに多くの系について測定を行い、確認する必要がある。

4. 結 言

(1) CaO-CaF₂-SiO₂系フラックスを介して、銀中りと炭素飽和溶鉄中りんの分配を測定し、1200~1400°Cの間での炭素飽和溶鉄中りんの活量係数として

$$\log f_{\text{P}} = -\frac{386}{T} + 0.891$$

を得た。

(2) 1300°C で CaO-CaF₂-SiO₂ 系フラックスへ BaO を添加し、フラックスの脱りん能への BaO 濃度の影響を調べた。BaO を 26% 添加すると、りん分配比は 6 倍となった。しかし、同フラックスへの Na₂O 添加ほどの著しい効果は得られなかった。

(3) 1500°C で CaO-Al₂O₃ 系フラックス-炭素飽和溶鉄間のりん分配比を測定し、CaO-Al₂O₃ 系フラックスのフォスフェイトキャパシティーとして 10¹⁹~10²¹ を得た。

(4) CaO, Na₂O 系フラックスについてフォスフェイトキャパシティーとサルファイドキャパシティーの関係を調べた。両者の間には系にかかわらずほぼ一定の関係が期待できることを示した。

文 献

- 1) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693
- 2) F. TSUKIHASHI, A. TAGAYA and N. SANO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 164
- 3) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 775
- 4) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 545
- 5) 萬谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, **49** (1963), p. 666
- 6) 荒谷復夫, 大森康男, 三本木貞治: 鉄と鋼, **54** (1968), p. 143
- 7) J. B. BOOKY, F. D. RICHARDSON and A. J. E. WELCH: J. Iron Steel Inst., **174** (1952), p. 404
- 8) G. URBAIN: Memories Scientifiques Rev. Metall., **56** (1959), p. 529
- 9) 萬谷志郎, 丸山信俊, 藤野伸司: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 269
- 10) 萬谷志郎, 鈴木幹雄: 鉄と鋼, **61** (1975), p. 2933
- 11) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and R. GOHLKE: Arch. Eisenhüttenwes., **37** (1966), p. 919
- 12) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT and H. G. HADRYS: Arch. Eisenhüttenwes., **39** (1968), p. 587
- 13) H. G. HADRYS and M. G. FROBERG: Metall. Trans., **1** (1970), p. 1867
- 14) 月橋文孝, 田谷あつ子, 並河良徳, 佐野信雄: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1109
- 15) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 2 (1963), p. 502 [Addison-Wesley Publishing Company Inc.]
- 16) The Japan Society for the Promotion of Science The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook (1988), p. 289 [Gordon and Breach Science Publishers, New York]
- 17) C. WAGNER: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 405
- 18) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 5 [Academic Press]
- 19) The Japan Society for the Promotion of Science The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook (1988), p. 35 [Gordon and Breach Science Publishers, New York]
- 20) F. D. RICHARDSON and I. H. E. JEFFES: J. Iron Steel Inst., **160** (1948), p. 261
- 21) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), p. 393
- 22) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 2 (1963), p. 579 [Addison-Wesley Publishing Company Inc.]
- 23) S. TABUCHI and N. SANO: Metall. Trans. B, **15** (1984), p. 351
- 24) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 212
- 25) 月橋文孝, 松本文明, 兵藤達哉, 行延雅也, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 823
- 26) 寺島清隆, 橋本雅裕, 井上博文, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **68** (1982), S960
- 27) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1747
- 28) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1838
- 29) 原 徹, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 352
- 30) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol. 2 (1974), p. 293 [Academic Press]
- 31) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: J. Iron Steel Inst., **185** (1957), p. 54
- 32) G. J. KOR and F. D. RICHARDSON: Trans. AIME, **245** (1969), p. 319
- 33) K. SUSAKI, M. MAEDA and N. SANO: Metall. Trans. B, **21** (1990), p. 121
- 34) R. INOUE and H. SUITO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **22** (1982), p. 514
- 35) A. H. CHAN and R. J. FRUEHAN: Metall. Trans. B, **17** (1986), p. 491
- 36) A. TAGAYA, Y. NABIKI, T. HASHIMOTO, F. TSUKIHASHI and N. SANO: Trans. ISS 投稿中
- 37) T. WAKASUGI and N. SANO: Metall. Trans. B, **20** (1989), p. 431
- 38) 水渡英昭, 井上 亮: 私信 (1981年4月)