

© 1990 ISIJ

## 論 文

含クロム炭素飽和溶鉄と BaO-BaF<sub>2</sub> 系  
フラックス間のりんの分配平衡および同  
系フラックス中の BaO の活量原 徹\*・月橋 文孝\*<sup>2</sup>・佐野 信雄\*<sup>2</sup>Phosphorus Partition between Fe-Cr-C Melts and BaO-BaF<sub>2</sub> Fluxes and  
the Activity of BaO

Tohru HARA, Fumitaka TSUKIHASHI and Nobuo SANO

## Synopsis :

The phosphorus partition between BaO-BaF<sub>2</sub> fluxes and Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> alloys was measured at temperatures ranging from 1 175°C to 1 300°C under a CO atmosphere.

The phosphorus partition ratio increases with increasing BaO content in the fluxes and decreases with increasing chromium content in Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> alloys. The BaO-BaF<sub>2</sub> system was found to have a large phosphate capacity ranging from 10<sup>26</sup> to 10<sup>28.5</sup> at 1 300°C, which is much larger than that for the CaO-CaF<sub>2</sub> system. The enthalpy change for the dephosphorization reaction by BaO bearing fluxes was determined to be -528 kJ/mol. The chromium partition ratio increases with an increase in BaO content especially in the higher BaO content range. The possibility of the removal of phosphorus from Fe-16% Cr-C alloys without much oxidation loss of chromium by using 50% BaO-50% BaF<sub>2</sub> flux was demonstrated.

Furthermore, the activity of BaO for the BaO-BaF<sub>2</sub> system was determined at 1 200°C and 1 300°C and the activity of BaF<sub>2</sub> was calculated by using the Gibbs-Duhem relationship. The phase diagram for the BaO-BaF<sub>2</sub> system was also discussed.

**Key words :** thermodynamics ; slag ; BaO-BaF<sub>2</sub> system ; dephosphorization ; Fe-Cr-C alloy ; activity ; chromium ; steelmaking ; stainless steel.

## 1. 緒 言

高合金鋼、特に高クロム鋼の製造コストの低下あるいは低りん化のために含クロム溶湯を直接脱りんできる精錬方法の確立が望まれている。従来行われている CaO 系フラックスを用いた酸化脱りん法では、クロムの優先酸化が起こるために、クロム源としてりんの低いものを選択使用し、さらに炉外脱りんした溶銑やダブルスラグ法により吹錬した溶鋼を併用する必要があった。そのため近年種々の特殊精錬法に関する研究が行われている。

精錬法には大きく分けて還元脱りん法と酸化脱りん法の二つが挙げられる。Ca-CaF<sub>2</sub> 系<sup>1)</sup>、CaC<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 系<sup>2)</sup>、及び CaC<sub>2</sub> 系<sup>3)</sup> などによる還元脱りん法は、合金元素の損失が少なく、同時にりん以外の不純物元素(S, As, Sn)などを除去できるという利点があるが、コストが高いこ

と、Ca の蒸発によりフラックスの利用効率が低いこと、耐火物の損傷が激しいこと、発生スラグの無害化処理方法等解決すべき課題が多い。酸化精錬法としては、塩基性の高いフラックスを用いた研究が行われているが、BaO 系フラックスに関しては、BaO-BaF<sub>2</sub> 系 (BaO : 30% 以下)<sup>4)5)</sup>、BaO-BaCl<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系<sup>6)</sup>、BaCO<sub>3</sub>-BaCl<sub>2</sub> 系<sup>7)</sup>、CaO-BaO-CaF<sub>2</sub> 系<sup>8)</sup> フラックスについての報告があるのみである。

本研究では BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックスによる Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> 合金の 1 200~1 300°C における脱りん平衡実験を広い BaO 濃度範囲で行い、クロム溶銑からの脱りんの可能性を検討した。具体的には、まず状態図の報告されていない BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックス中の BaO の活量測定を行ったのち、りん分配比  $L_P$  ((wt%P)/[wt%P]) の BaO 濃度依存性、メタル中クロム濃度依存性、

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成元年 5 月 29 日受付 (Received May 29, 1989)

\* 東京大学大学院 (現:川崎製鉄(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Kawasaki Steel Corp.)

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

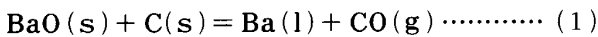
クロム分配比  $L_{Cr}$  ( $(wt\%Cr)/[wt\%Cr]$ ) の BaO 濃度依存性を測定し、熱力学的検討を加えた。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験原理

2.1.1 BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックス中の BaO の活量測定

CO 雰囲気下グラファイトるつぼ中で BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックスと Ag-Ba 合金を平衡させて BaO の活量測定を行った。反応は(1)式、平衡定数は(2)式で表される。



$$\Delta G^\circ = 442\,800 - 188.4 T \text{ (J/mol)}^{(9)}$$

$$K(1) = a_{Ba} \cdot P_{CO} / a_{BaO} \cdot a_C \dots\dots\dots (2)$$

$a_i$ :  $i$  成分の活量

$K(i)$ : ( $i$ ) 式の反応の平衡定数

$P_i$ :  $i$  成分の分圧 (atm)

$\Delta G^\circ$ : 反応の自由エネルギー変化

上述の本実験条件下ではフラックス中の BaO の活量は(3)式で書き表せる。

$$a_{BaO} = \gamma_{Ba} \cdot X_{Ba} / K(1) \dots\dots\dots (3)$$

$\gamma_i$ :  $i$  成分の活量係数

$X_i$ :  $i$  成分のモル分率

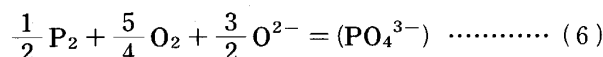
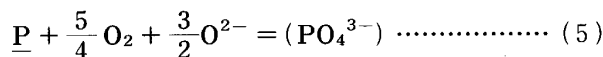
MIN ら<sup>10)</sup> は銀中のバリウムの活量係数  $\gamma_{Ba}$  を測定し、(4)式の結果を得ている。

$$\log \gamma_{Ba} / (1 - X_{Ba})^2 = 2.3 - 7\,700 / T \text{ (1200 ~ 1400}^\circ\text{C)} \dots\dots\dots (4)$$

銀中の Ba 濃度を測定すれば、(4)式の  $\gamma_{Ba}$  の値を用い、(3)式よりフラックス中の BaO の活量が求められる。

### 2.1.2 りんの分配平衡

本実験条件下で進行する脱りん反応式は(5)式で表される。溶鉄中のりんと P<sub>2</sub> ガスの平衡反応 ((9)式)を考慮することにより、(5)式は気相からスラグ相へのりんの吸収反応式として(6)式に書き換えられる。



異なる条件下で測定された種々のスラグ-メタル間のりんの分配平衡の結果を規格化して、種々のスラグのりん吸収能を定量的に比較するために、WAGNER<sup>11)</sup> は以下のようなフォスフェイトキャパシティー ( $C_{PO_4^{3-}}$ ) を提唱している。

$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}}$$

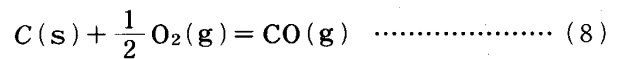
$$= K(6) \cdot \frac{a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \dots\dots\dots (7)$$

$f_i$ :  $i$  成分の無限希釈溶液基準の活量係数

(% $i$ ): スラグ中の  $i$  成分の重量%濃度

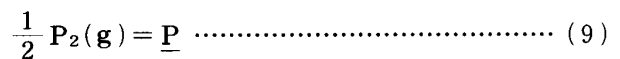
右辺の  $a_{O^{2-}}$  及び  $f_{PO_4^{3-}}$  は原理的に測定不可能であるが、温度とフラックス組成が一定ならば  $K(6)$  とともに一定なので、 $C_{PO_4^{3-}}$  はフラックスに固有の値である。(7)式より一定の温度では、 $a_{O^{2-}}$  が大きいほど、すなわちフラックスが塩基性であるほど、また、りん酸イオンの活量係数が小さいほど  $C_{PO_4^{3-}}$  は大きくなる。

酸素分圧は、グラファイトるつぼを用い、雰囲気を  $P_{CO} = 1 \text{ atm}$  に保持しているため、(8)式の反応により規定される。(1200°C:  $P_{O_2} = 8.42 \times 10^{-18} \text{ atm}$ , 1300°C:  $P_{O_2} = 2.76 \times 10^{-17} \text{ atm}$ )



$$\Delta G^\circ = -114\,400 - 85.77 T \text{ (J/mol)}^{(9)}$$

りん分圧は、(9)式の反応により炭素飽和溶鉄中のりんの活量係数  $f_P$  とりん濃度より求められる。



$$\Delta G^\circ = -157\,700 + 5.4 T \text{ (J/mol)}^{(12)}$$

FROBERG ら<sup>13)</sup> は 1600°C での Fe-C 合金の  $f_P^C$  として 6.05 を得ている。これを正則溶液近似により実験温度の 1300°C に外挿すると  $f_P^C = 8.53$  が得られる。

メタルとしては Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> 合金を用いており、そのクロム濃度は、1300°C では 0~16 wt%, 1200°C では、0~8 wt% である。クロム濃度のりんの活量係数への影響  $f_P^{Cr}$  を測定し、フォスフェイトキャパシティー等の計算では後述する方法によりクロム濃度の影響を補正した。

以上の熱力学的数値と BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックスと Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> 合金間のりんの分配比  $L_P$  の測定値から、 $C_{PO_4^{3-}}$  が計算できる。

### 2.2 実験方法

2.2.1 BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックス中の BaO の活量測定

試薬 BaO と BaF<sub>2</sub> を十分に混合したスラグ 3~5 g と Ag-Ba 合金 1 g を内径 11 mm, 外径 21 mm, 深さ 75 mm のグラファイトるつぼに入れる。これをさらにグラファイト製ホルダーに入れ、縦型の SiC 電気抵抗炉に装入する。実験温度は、るつぼの直下に設置した Pt-Pt-Rh 13% 熱電対により PID 自動温度制御装置で設定温度の ±2°C の範囲に制御した。さらに実験の直後に、実験炉の上部から実際に試料を保持する位置に

Pt·Rh 6% - Pt·Rh 30% 熱電対を挿入して実験温度を確認した。

Ag-Ba 合金は試薬 99.99% Ag と金属 Ba を鉄るつばにいれ石英管内に真空封入し、1100°C で 3 h 保持して作成するか、Ag と固体 BaO をグラファイトのつば中で実験温度と同じ温度で 24 h 以上平衡させて作成した。硫酸とソーダ石灰を通して水分と CO<sub>2</sub> を完全に除去した CO を炉内に 100 ml/min 流し雰囲気の P<sub>CO</sub> を 1 atm とした。実験温度は 1200, 1300°C とした。保持時間は予備実験により十分平衡に到達することを確認した 24 h 以上とした。試料は、実験終了後、Ar 気流中で急冷し、直ちにスラグ相とメタル相を分離した。スラグは、表面のカーボンを削り取った後、十分粉碎し、フッ素、炭素をそれぞれ定量した。メタルは、表面のスラグを除去した後に希塩酸中で超音波洗浄した。さらに表面の酸化皮膜を除去し、バリウムの定量に供した。

### 2.2.2 りんの分配平衡実験

試薬 BaO, BaHPO<sub>4</sub>, BaF<sub>2</sub> を十分に混合したスラグ 3~5 g と電解鉄、高純度グラファイト、試薬クロムを予備溶解したメタル 3 g を、BaO の活量測定に用いたものと同じるつばに入れる。使用した炉および温度制御の方法は上記と同様である。炉内雰囲気は CO 1 atm とし、実験温度はおもに 1200, 1300°C とした。保持時間は予備実験によりあらかじめ平衡到達を確認した 18~24 h とした。試料は、実験終了後、Ar 気流中で急冷し、直ちにスラグ相とメタル相に分離した。2.2.1 で述べたように、分析用試料を採取し、スラグは磁選後、りん、フッ素、クロム、炭素を、また、メタルも磁選した後、りん、クロム、炭素をそれぞれ定量した。スラグ中のクロム濃度やメタル中のりん濃度が非常に低いために、上記のような細心の注意が必要であった。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックス中の BaO の活量測定

1200°C, 1300°C における BaO の活量の X<sub>BaO</sub> 依存性を Fig. 1 に示す。1300°C では X<sub>BaO</sub> = 0.9 のときに a<sub>BaO</sub> = 1 となりフラックス中の BaO は飽和する。同様に 1200°C では X<sub>BaO</sub> = 0.55 のとき BaO は飽和する。1200°C の場合、X<sub>BaO</sub> < 0.2 の範囲で BaO の活量が一定となっているが、これは BaF<sub>2</sub> の融点が 1280°C<sup>14)</sup> であることから、この組成範囲では固液共存しているためと考えられる。観察結果ではこの濃度範囲での実験後のフラックスは焼結状態になっており、これと矛盾しない。

Gibbs-Duhem の関係より求めた BaF<sub>2</sub> の活量を Fig. 1 に併せて示す。

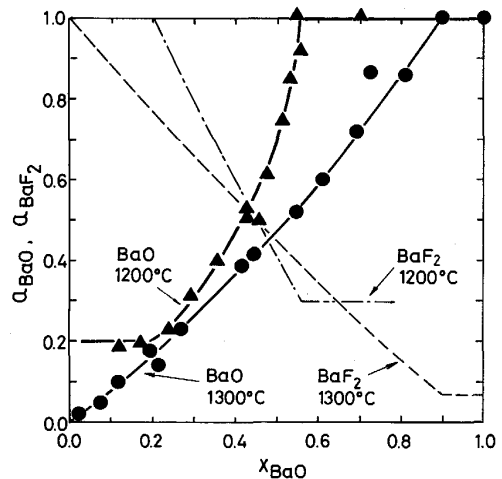


Fig. 1. The activities of BaO and BaF<sub>2</sub> for the BaO-BaF<sub>2</sub> system at 1200°C and 1300°C.

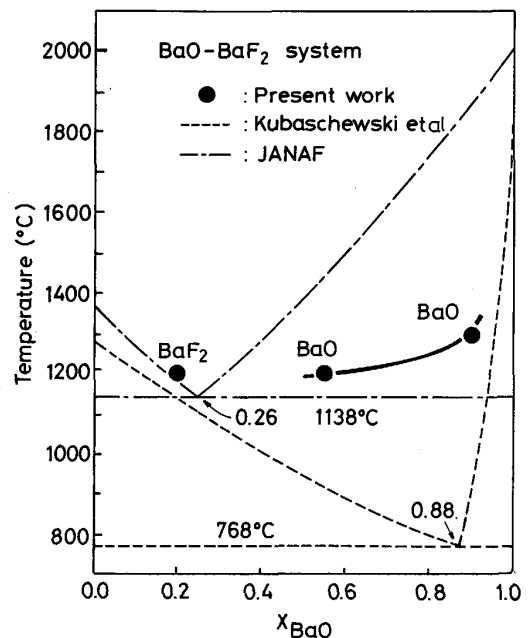


Fig. 2. The observed solubilities of BaO and BaF<sub>2</sub> and the estimated phase diagram for the BaO-BaF<sub>2</sub> system.

### 3.2 BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックスの状態図

BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックスの状態図は全く報告されていないので本研究結果に基づいてその状態図について以下に考察する。既に述べたように 1200°C, 1300°C における BaO の飽和溶解度がそれぞれ X<sub>BaO</sub> = 0.55, 0.90 であった。また、1200°C において BaF<sub>2</sub> 側の液相線組成は X<sub>BaO</sub> = 0.2 である。これらの点を Fig. 2 に示した。

フラックスが理想溶液とすれば、BaO と BaF<sub>2</sub> の溶解熱からその融点降下を計算し液相線を推定できる<sup>15)</sup>。

$$\left(\frac{dT}{dX_s}\right) \cdot \frac{\Delta S_f}{RT} = A_s \dots\dots\dots (10)$$

$\Delta S_f$ : 溶融エントロピー変化

$X_s$ : 溶質のモル分率

$A_s$ : 溶質 1 分子当たりのアニオンの数

KUBASCHEWSKI<sup>14)</sup>によれば BaF<sub>2</sub> の融点は 1280°C, 溶融熱は 28.5 kJ/mol, BaO の融点は 1925°C, 溶融熱は 5.77 kJ/mol, JANAF<sup>16)</sup>によれば BaF<sub>2</sub> の融点は 1368°C, 溶融熱は 23.359 kJ/mol, BaO の融点は 2013°C, 溶融熱は 59 kJ/mol である. BaO を溶質と考えた場合は, Ba<sup>2+</sup> と O<sup>2-</sup> に解離するとして  $A_s=1$ , BaF<sub>2</sub> を溶質と考えた場合は, Ba<sup>2+</sup> と 2F<sup>-</sup> に解離するとして  $A_s=2$  である. (10)式に BaF<sub>2</sub> と BaO の溶融熱を融点で割って計算される  $\Delta S_f$  を代入し, 積分して得られる液相線を Fig. 2 に破線 (KUBASCHEWSKI のデータによる) および一点鎖線 (JANAF のデータによる) で示した. この場合, 同じ塩基性酸化物-ハロゲン化物二元系フラックスである CaO-CaF<sub>2</sub> 系, BaO-BaCl<sub>2</sub> 系がともに共晶系であることを参考にしている. KUBASCHEWSKI のデータを用いた場合には, 理想溶液を仮定した時の共晶点の温度は 768°C, BaO 濃度は  $X_{BaO}=0.88$  となり, JANAF のデータを用いた場合には 1138°C,  $X_{BaO}=0.26$  となる. 本研究の結果は,  $X_{BaO}=0.2$  付近で JANAF による液相線とよく一致するが, 測定温度数が少ないために決定的なことは言えない.

1300°C における実験では, BaO が 2.2 wt% ( $X_{BaO}=0.025$ ) の組成でフラックスは液相として存在していた (Fig. 1 参照). しかし, Fig. 2 に示した JANAF のデータを用いた状態図では, 1300°C での液相線は BaO が 6.4 wt% ( $X_{BaO}=0.073$ ) なので, BaO=2.2 wt% という本実験組成では固相が共存することになる. Fig. 2 の状態図は理想溶液を仮定して描いたものであり, また JANAF と KUBASCHEWSKI による BaF<sub>2</sub> の融点には 88°C の差があり, 確定していないことから, この相違の理由は明らかでない.

本実験による BaO 飽和点は, Fig. 2 に示すように JANAF のデータによる液相線と KUBASCHEWSKI による液相線の間にある. BaO 側では両者の液相線は BaO の溶融熱に起因して異なっている. 本実験結果は 2 点のみであり, Fig. 2 の BaO 側での計算による液相線との相違についてはさらに検討を要する.

### 3.3 りんの平衡分配

#### 3.3.1 りん分配比の BaO 濃度依存性

1300°C, CO 1 atm 下において, メタル中のクロム濃度を 0, 5, 9, 14 wt% と一定にした場合のりん分配比

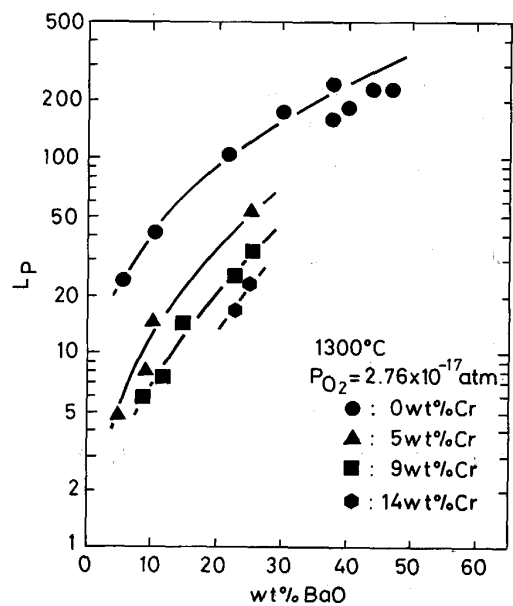


Fig. 3. Phosphorus partition between Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> alloy and BaO-BaF<sub>2</sub> melts as a function of BaO content at 1300°C.

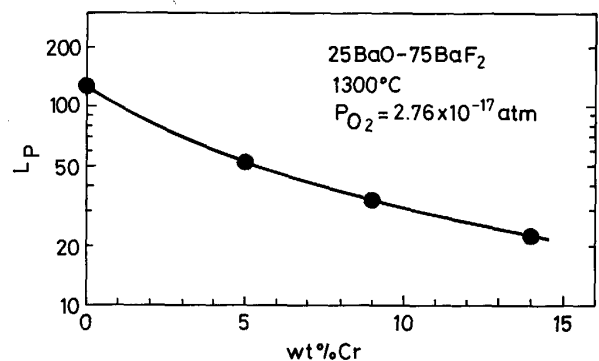


Fig. 4. Phosphorus partition between Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> alloy and 25wt%BaO-75wt%BaF<sub>2</sub> melts as a function of chromium content in Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> alloy at 1300°C.

$L_P$  と BaO 濃度の関係を Fig. 3 に示す. BaO 濃度が上昇するに従い, りん分配比は増加している. また, クロム濃度が上昇するにつれてりん分配比は減少している. これを定量的に表すために BaO 濃度を 25 wt% と一定としたときの分配比とクロム濃度の関係を Fig. 4 に示す. Fig. 4 の wt%Cr=0 での  $L_P$  は, Fig. 3 の 0%Cr の線の BaO=25% での  $L_P$  を読み取った. (11)式はこの関係を最小自乗法により二次回帰して表したものである.

$$\log L_P = 2.10 - 0.0850 [\text{wt\%Cr}] + 0.00233 [\text{wt\%Cr}]^2 \dots\dots\dots (11)$$

(11)式に示すように, Fe-Cr-C<sub>satd.</sub> 合金中のりんとクロ

ムの相互作用係数  $e_P^{Cr}$  として  $-0.0850$  ( $1300^\circ\text{C}$ ) を得た。

瀧口ら<sup>17)</sup> は,  $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  両相飽和  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  フラックスと  $\text{Fe-Cr-C}_{\text{sat}}$  合金間のりんの分配平衡を  $1300^\circ\text{C}$  で測定して  $e_P^{Cr} = -0.039$  と報告している。この値については  $1600^\circ\text{C}$  で FROHBERG らが  $-0.030$  (炭素飽和)<sup>13)</sup>, 山田らが  $-0.018$ <sup>18)</sup>, SCHENCK らが  $0.087$ <sup>19)</sup> と報告しているが, 本研究では二次回帰しているために一次の相互作用係数の値はいずれの値よりも小さい。

りんの活量係数に及ぼすクロム濃度の影響である  $\log f_P^{Cr}$  は(11)式の右辺第 2 項と第 3 項の和で表される。この値と前述の  $\text{Fe-C}$  合金中のりんの活量係数 ( $f_P^C = 8.53$ ) より  $\text{Fe-Cr-C}$  合金中のりんの活量係数を算出し,  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  等の計算に用いた。

$1200^\circ\text{C}$ ,  $1300^\circ\text{C}$  でのりん分配比から,  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  の値を計算し,  $\text{BaO}$  濃度の関数として Fig. 5 に示す。月橋ら<sup>20)</sup> は,  $\text{CaO}$  および  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  で飽和した  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$  系フラックス中のりんは, りん濃度 2% まで  $\text{PO}_4^{3-}$  の形で, それ以上では  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  として存在すると報告している。また, 岩瀬ら<sup>21)</sup> は  $\text{BaO-BaCl}_2$  系フラックスでりん濃度が 2% 以内では,  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  は, りん濃度に影響されないとしている。本実験では, フラックス中のりん濃度は, 最大で 2%, 通常 1% 以下なので, 脱りん生成物は,  $\text{PO}_4^{3-}$  とした。BaO 濃度が増加する

に従い  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  も増加しており,  $1300^\circ\text{C}$  で BaO 濃度が 0 から 80% まで上昇すると  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  は 2 桁以上大きな値になる。  $1200^\circ\text{C}$  では BaO 濃度が 20 wt% 以下の範囲で  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  が一定になっているが, これは, 前述のように固液共存領域であるためである。また, 3.3.2 で詳述するように温度が  $1300^\circ\text{C}$  から  $1200^\circ\text{C}$  に低下すると,  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  が 1 桁以上増加することがわかる。

Fig. 5 に示すように井上ら<sup>5)</sup> は本研究と同じ  $\text{BaO-BaF}_2$  系フラックスについて  $1350^\circ\text{C}$ , 13 wt% BaO で  $C_{\text{PO}_4^{3-}} = 10^{24.2}$ , 25 wt% BaO で  $10^{25.4}$  と報告している。また田淵ら<sup>4)</sup> は  $1300^\circ\text{C}$  で 8 wt% BaO のとき  $10^{26.9}$ , 23 wt% BaO で  $10^{27.6}$  と報告している。脱りん反応は発熱反応で低温ほど進行するので, 測定温度の差を考慮しても, 本研究の結果は井上らの値よりも大きく, 田淵らの結果とよく一致している。

3.3.2 フォスフェイトキャパシティーの温度依存性

Fig. 6 に, フラックス中の BaO 濃度を 50 wt% 一定とした時の  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  の温度依存性 ( $1175\sim 1300^\circ\text{C}$ ) を示す。  $\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$  は(12)式で表され, 温度の逆数に対して直線的に増加し, 脱りんが低温ほど有利であることを示している。

$$\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 27600 / T + 10.6 \quad \dots\dots\dots (12)$$

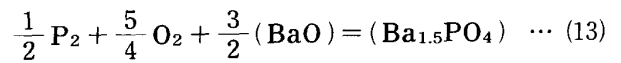


Fig. 6 の直線の傾きから, (13)式で表したフラックス中への BaO,  $\text{Ba}_{1.5}\text{PO}_4$  の溶解熱を含む脱りん反応のエンタルピー変化として  $-528 \text{ kJ/mol}$  を得た。なお田淵ら<sup>4)</sup> は BaO 20 wt% におけるこの値を  $-1350 \text{ kJ/mol}$  と報告している。この値と本研究結果との差はフラック

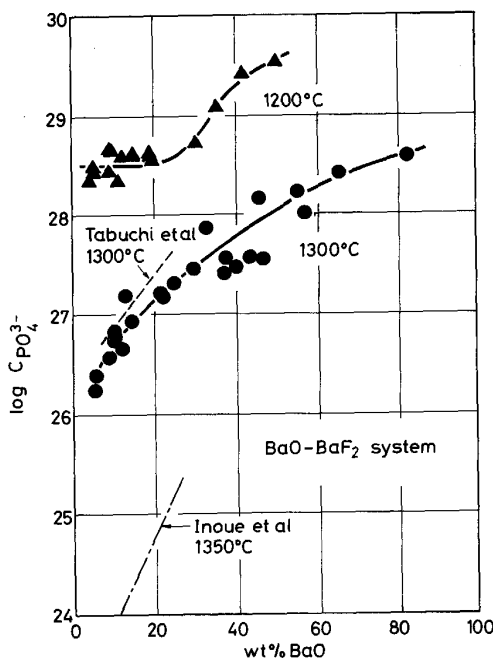


Fig. 5. Phosphate capacities for the  $\text{BaO-BaF}_2$  system at  $1200^\circ\text{C}$  and  $1300^\circ\text{C}$ .

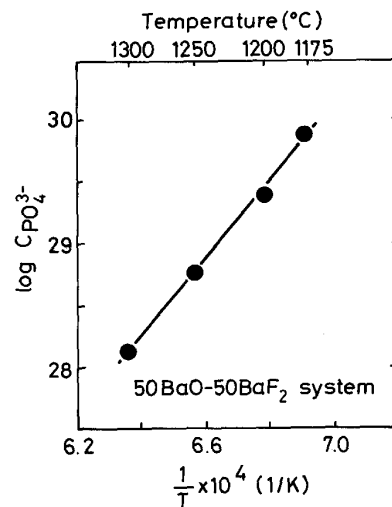
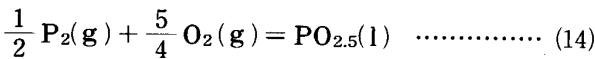


Fig. 6. Temperature dependence of phosphate capacity between  $1175^\circ\text{C}$  and  $1300^\circ\text{C}$ .

ス中への BaO, Ba<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub> の溶解熱のフラックス組成依存性によると考えられる。依存性によるが、田淵らの絶対値は大きすぎる感がある。村木ら<sup>22)</sup>は CaO による脱りん反応のエンタルピー変化を -490 kJ/mol, 月橋ら<sup>23)</sup>は Na<sub>2</sub>O によるそれを -761 kJ/mol と報告している。Na<sub>2</sub>O, BaO, CaO と P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の親和力の順序を考えれば、本研究のエンタルピー変化は, Ca<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub> と Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> の場合の間の値であり, 妥当と考えられる。

3.3.3 PO<sub>2.5</sub> の活量係数

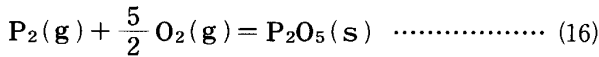
(9)式と(14)式を考えることにより, PO<sub>2.5</sub> の活量係数は(15)式のように書き表すことができる。



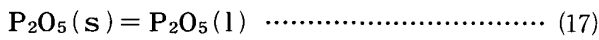
$$\Delta G^\circ = -767\,000 + 253 T \text{ (J/mol)}$$

$$\gamma_{PO_{2.5}} = \frac{f_P \cdot [\text{wt}\%P] \cdot P_{O_2}^{5/4} \cdot K(14)}{X_{PO_{2.5}} \cdot K(9)} \dots\dots\dots (15)$$

ここで(14)式の生成自由エネルギー変化は(16)式, (17)式より求めた。



$$\Delta G^\circ = -1\,586\,000 + 579.5 T \text{ (J/mol)}^{24)}$$



$$\Delta G^\circ = 51\,250 - 73.2 T \text{ (J/mol)}^{24)}$$

(15)式により求めた  $\gamma_{PO_{2.5}}$  とフラックス中の BaO 濃度との関係を Fig. 7 に示し, CaO-CaF<sub>2</sub> 系<sup>25)</sup>, BaO-BaCl<sub>2</sub> 系<sup>21)</sup> の  $\gamma_{PO_{2.5}}$  と比較した。CaO-CaF<sub>2</sub> 系の値は TABUCHI ら<sup>25)</sup> が 1500°C で測定した値を 1300°C に正則溶液近似により補正した値である。各フラックスともフラックス中の塩基性酸化物の濃度が増加するに従い,  $\gamma_{PO_{2.5}}$  が減少する。また, BaO-BaF<sub>2</sub> 系の  $\gamma_{PO_{2.5}}$  は, CaO-CaF<sub>2</sub> 系や BaO-BaCl<sub>2</sub> 系のそれと比べて小さい値

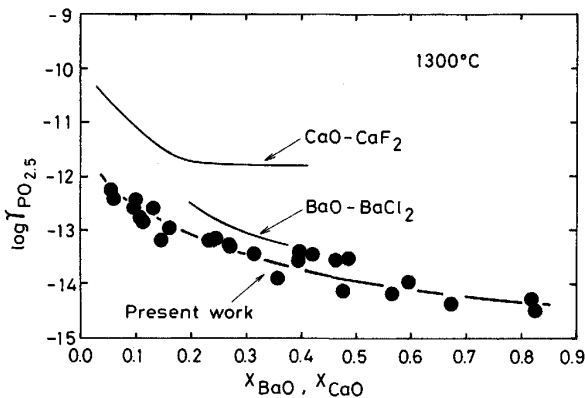


Fig. 7. Activity coefficient of PO<sub>2.5</sub> for the BaO-BaF<sub>2</sub> system at 1300°C compared with those for the CaO-CaF<sub>2</sub> and BaO-BaCl<sub>2</sub> systems.

となっており, これらのフラックスの中では BaO-BaF<sub>2</sub> 系が最も脱りに有利であることを示している。

3.3.4 他のフラックス系とのフォスフェイトキャパシティーの比較

Fig. 8 に本系フラックスと他の系のフラックスの C<sub>PO<sub>3</sub><sup>3-</sup></sub> を比較して示す。どの系もフラックス中の塩基性成分の濃度が増加すると C<sub>PO<sub>3</sub><sup>3-</sup></sub> が増加する。脱りん反応が低温ほど有利であることを考えると本系フラック

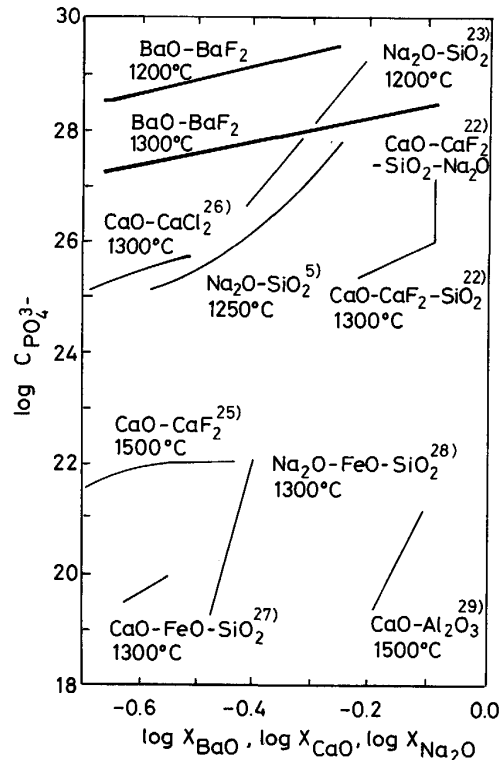


Fig. 8. Phosphate capacities of various flux systems.

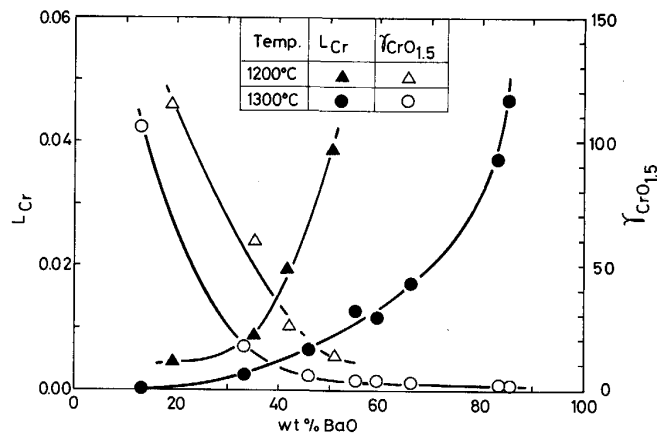


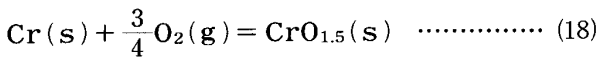
Fig. 9. Chromium partition between Fe-Cr-C<sub>satd</sub> alloy and BaO-BaF<sub>2</sub> melts and the activity coefficient of CrO<sub>1.5</sub> for the BaO-BaF<sub>2</sub> system at 1200°C and 1300°C.

スが他のどの系よりも大きな脱りん能を持つことがわかる。

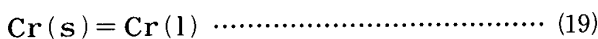
3.3.5 クロム分配比の BaO 濃度依存性

1200°C, 1300°C におけるクロム分配比  $L_{Cr}$  の BaO 濃度依存性を Fig. 9 に示す. Fe-Cr- $C_{satd}$  合金中のクロム濃度は, 1300°C で 11~16 wt% Cr, 1200°C で 7~8 wt% Cr である. どちらの温度でもフラックス中の BaO 濃度が増加するに従い, クロム分配比は増加する. 1300°C で BaO 濃度が 50 wt% まではクロムの分配比は 0.008 以下と非常に低く, クロムの酸化損失は非常に小さい. しかし, さらに BaO 濃度が上昇するにつれて, フラックス中のクロム濃度は急激に増加し, BaO 濃度が 83 wt% の時クロム分配比は 0.037 に達する. 一方 1200°C でのクロム分配比は, 同じ BaO 濃度の 1300°C での値と比較すると若干大きな値となっている. これは, メタル中からフラックス中にクロムが移行する反応は酸化反応, すなわち発熱反応であるので低温の方がクロムの酸化損失が大きいことで説明される.

フラックス中のクロム濃度が微量のため  $Cr^{2+}$  と  $Cr^{3+}$  の分別定量分析は困難であったが, フラックス中の塩基性成分である BaO 濃度が増加するに従い, フラックス中のクロム濃度が上昇していることから, クロムはフラックス中で酸性成分的挙動を示す  $Cr^{3+}$  として存在すると考えられる. したがって(18), (19)式を考えることにより BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックス中の  $CrO_{1.5}$  の活量係数を見積もった.



$$\Delta G^\circ = -556\,000 + 124 T \quad (J/mol)^9$$



$$\Delta G^\circ = 16\,900 - 7.95 T \quad (J/mol)^9$$

これより  $CrO_{1.5}$  の活量係数,  $\gamma_{CrO_{1.5}}$ , は各温度で(20)式から求めることができる.

$$\gamma_{CrO_{1.5}} = (K(18) / K(19)) \cdot P_{O_2}^{3/4} \cdot \gamma_{Cr} \cdot X_{Cr} / X_{CrO_{1.5}} \dots\dots\dots (20)$$

メタル中のクロムの活量係数  $\gamma_{Cr}$  としては, OHTANI ら<sup>30)</sup> が 1540°C で求めた(21)式より得られる値を正則溶液近似により 1200°C, 1300°C に外挿した値を用いた.

$$\gamma_{Cr} = a_{Cr} / X_{Cr} = \exp(-2.3 \cdot 9 X_{Cr} \cdot X_C / (1 - X_C)^2) \dots\dots (21)$$

以上のように求めた  $\gamma_{CrO_{1.5}}$  と BaO 濃度の関係を Fig. 9 に併せて示す. 1200°C, 1300°C とともに BaO 濃度が増加するにつれて,  $\gamma_{CrO_{1.5}}$  の値が減少している. また, 1200°C における  $CrO_{1.5}$  の活量係数が, 1300°C

における  $CrO_{1.5}$  の活量係数に比べてかなり大きい値になっている. これは,  $CrO_{1.5}$  の融解熱とフラックスへの溶解熱の和が正であることを反映している. 本来ならば,  $CrO_{1.5}$  の生成反応は低温の方が進行するにもかかわらず, クロム分配比に大きな違いが現れなかったのは, 低温ほど  $CrO_{1.5}$  の活量係数が大きいためと解釈される.

上記のデータを用いて, 一例として 1300°C での 50% BaO-50% BaF<sub>2</sub> フラックスによる Fe-16% Cr- $C_{satd}$  合金の脱りん挙動を考えてみる. このフラックスの  $C_{PO_4^{3-}}$  は Fig. 5 より  $10^{28.1}$  である. また, この合金の  $f_P$  は 1.47 と計算され, これよりりん分配比は 130 と非常に大きな値となる. このときのフラックス中クロム濃度は Fig. 9 より 0.13% も見積もられる. このように BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックスを用いることによりクロムのわずかな酸化損失で脱りんが可能と推定される.

3.4 脱りん平衡実験と BaO の活量測定実験の整合性

3.1 と 3.3 で述べた実験は全く独立なので, 両者の整合性について以下のような考察を行った. (13)式と  $C_{PO_4^{3-}}$  の定義 ((7)式) より(22)式が導出される.

$$\log C_{PO_4^{3-}} = \frac{3}{2} \log a_{BaO} + \log (K(13) \cdot M_{PO_4^{3-}} / f_{Ba_{1.5}PO_4} \cdot M_{Ba_{1.5}PO_4}) \dots (22)$$

$M_i$ :  $i$  の分子量

フラックス中の  $f_{Ba_{1.5}PO_4}$  がフラックス組成によらず一

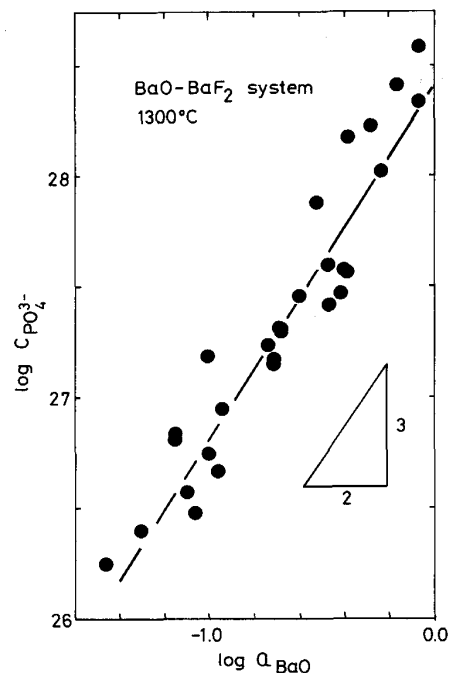


Fig. 10. Relationship between the phosphate capacity and the activity of BaO for the BaO-BaF<sub>2</sub> system at 1300°C.

定と仮定すれば(22)式から  $\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$  と  $\log a_{\text{BaO}}$  の間には傾き 1.5 の直線関係が得られると予想される. Fig. 6 の wt% BaO の値から Fig. 1 より  $a_{\text{BaO}}$  の値を読み取り,  $\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$  と  $\log a_{\text{BaO}}$  の関係を Fig. 10 に示した. 最小自乗法によりこのグラフの傾きを求めると 1.60 となり, 予想される傾き 1.5 とほぼ一致する. このことから, 脱りん平衡実験と BaO の活量測定実験はよく整合しているといえる. 言葉を換えれば, 両者の傾きの差は  $f_{\text{Ba}_{1.5}\text{PO}_4}$  の BaO 濃度依存性, すなわち, BaO 濃度の増加とともに  $f_{\text{Ba}_{1.5}\text{PO}_4}$  が減少することを表しているとも理解できる.

#### 4. 結 言

1) BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックス中の 1200°C, 1300°C における BaO の活量を求め, その状態図を推定した.

2) BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックスは, 1300°C において, 40 wt% BaO で  $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 27.6$ , 80 wt% BaO で  $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 28.3$ , 1200°C において 50 wt% BaO で  $\log C_{\text{PO}_4^{3-}} = 28.8$  という非常に大きな脱りん能を持つことがわかった.

3) メタル中のクロム濃度が増加するに従い, りん分配比も減少する. しかし, 1300°C においてフラックス中の BaO 濃度が 50 wt% であれば, メタル中の Cr 濃度が 16 wt% であっても,  $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$  下で分配比は 130 と見積もられた.

4) フォスフェイトキャパシティーの温度依存性から, BaO, Ba<sub>1.5</sub>PO<sub>4</sub> の溶解熱を含む脱りん反応のエンタルピー変化として -528 kJ/mol を得た.

5) 本系フラックスは CaO-CaF<sub>2</sub>, BaO-BaCl<sub>2</sub> 系フラックスに比べて,  $\gamma_{\text{PO}_{2.5}}$  の値が小さく, 脱りに有利であることがわかった.

6) BaO-BaF<sub>2</sub> 系フラックスを使用した場合, 脱りんの際のクロムの酸化損失が少なく熱力学的には十分に実用可能である.

#### 文 献

1) Y. NAKAMURA, N. TOKUMITSU, K. HARASHIMA and K.

- SEGAWA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **16** (1967), p. 623  
 2) 中村 泰, 原島和海, 井藤三千寿: 鉄と鋼, **63** (1977), p. 2287, **64** (1978), p. 402  
 3) 北村和雄, 竹之内朋夫, 鈴木是明: 鉄と鋼, **66** (1980), S227  
 4) 田淵 敏, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 687  
 5) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 212  
 6) 青木健郎, 松尾 亨: 鉄と鋼, **68** (1982), S292  
 7) 山本浩太郎, 松本 洋, 牧野武久, 成田貴一: 鉄と鋼, **70** (1984), S136  
 8) S. INOUE, T. USUI, K. YAMADA and K. TAKAHASHI: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **28** (1988), p. 192  
 9) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 7 [Academic Press]  
 10) D. J. MIN and N. SANO: Metall. Trans. B, **20** (1989)  
 11) C. WAGNER: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 405  
 12) 山本正道, 山田啓作, L. L. MESHKOV, 加藤栄一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 2023  
 13) M. G. FROBERG, J. F. ELLIOTT and H. G. HADRY: Arch. Eisenhüttenwes., **39** (1968), p. 585  
 14) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry 5th Edition (1979), p. 267 [Pergamon Press]  
 15) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol.1 (1974), p. 225 [Academic Press]  
 16) M. W. CHASE, C. A. DAVIES, J. R. DOWNEY, R. A. McDONALD and A. N. SYVERUD: J. Phys. Chem. Ref. Data, **14** (JANAF Thermochemical Tables, 3rd Edition) (1985), p. 331, p. 348  
 17) 瀧口新市, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 809  
 18) 山田啓作, 加藤栄一: 鉄と鋼, **65** (1979), p. 273  
 19) H. SCHENCK, E. STEINMETZ and H. GITIZAD: Arch. Eisenhüttenwes., **40** (1969), p. 597  
 20) 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  
 21) M. IWASE, H. FUJISAWA, E. ICHISE, K. ASHIDA and H. AKIZUKI: Trans. ISS, **10** (1989), p. 39  
 22) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693  
 23) 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  
 24) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), p. 393  
 25) S. TABUCHI and N. SANO: Metall. Trans. B, **15** (1984), p. 351  
 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) 中村右英: 鉄と鋼投稿中  
 30) M. OHTANI: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A, **8** (1956), p. 337