

MgO 飽和 BaO-Fe_tO-SiO₂ 系スラグ-溶鉄間の りんの分配平衡

論 文

折本 隆*・月橋 文孝*²・佐野 信雄*²

Phosphorus Equilibrium Partition between MgO-saturated BaO-Fe_tO-SiO₂ Slags and Liquid Iron

Takashi ORIMOTO, Fumitaka TSUKIHASHI and Nobuo SANO

Synopsis :

In order to meet the recent demand for low phosphorus steels, highly basic slags must be used to increase the refining efficiency. In this study, the equilibrium partition ratio of phosphorus (L_P) between MgO saturated BaO-Fe_tO-SiO₂ slags and liquid iron was measured at 1600°C as a function of slag composition. The results are summarized as follows.

(1) The MgO solubility of BaO-Fe_tO-SiO₂ slags is lower than those for the CaO-Fe_tO-SiO₂ and Na₂O-Fe_tO-SiO₂ systems.

(2) The maximum value of the phosphate capacity of this system is higher than that for the CaO system and not less than that of the Na₂O system.

(3) There is a FeO content to give the maximum L_P value at constant BaO/SiO₂ ratios. This is in accord with the well known fact applicable for the CaO-FeO-SiO₂ system.

(4) The activity coefficients of FeO and FeO_{1.5} have been measured and discussed in terms of slag composition.

Key words : steelmaking; thermodynamics; phosphorus; equilibrium partition; MgO saturated BaO-Fe_tO-SiO₂ slag; MgO solubility; phosphate capacity,

1. 緒 言

鉄鋼材料中のりんは鋼の特性を著しく劣化させるため、従来よりさまざまな脱りん用スラグが開発されている。最近ではエネルギー関連技術、医療、化学工業あるいは超伝導といった低温、極低温技術、寒冷地における工業の著しい発展を支える低温用鋼材の開発が切望され、数 ppm レベルの極低りん鋼の溶製技術の開発が急務となっている。また、脱りん能の高いスラグを用いれば、同一りん濃度の鋼を溶製するために必要なスラグ量を少なくでき、資源環境対策上も有用である。

溶鋼脱りんスラグの基本組成は MgO 飽和 CaO-FeO-SiO₂ 系であるが、CaO より強塩基性酸化物である Na₂O, BaO を代わりに用いることにより脱りん能を向上させることができると考えられる。事実、溶銑脱りん用フラックスとして、BaO 系、Na₂O 系フラックスは CaO 系フラックスに比べ高い脱りん能をもち、少量

の BaO, Na₂O を CaO 系フラックスに添加することにより、非常に脱りん能が上昇することが報告されている^{1)~4)}。

溶鋼温度では、水渡らにより MgO 飽和 CaO-Fe_tO-SiO₂-P₂O₅ 系スラグの脱りん能⁵⁾、および Na₂O, BaO の添加効果⁶⁾ が報告され、Na₂O が優れた脱りん能を持つことが示されている。また、関野ら⁷⁾により MgO 飽和 Na₂O-Fe_tO-SiO₂-P₂O₅ 系スラグは優れた脱りん能を有することが報告されているが、耐火物の著しい溶損、Na の揮散、溶鋼温度の低下など Na₂O の反応性の強さに起因するいろいろな弊害があげられている。また、スラグが水溶性であることからそのまま投棄すると高アルカリ水が生成し環境破壊のおそれがあるため、事前にスラグ処理を行う必要がある。

前述の水渡らの報告では、MgO_{satd.}-CaO-SiO₂-Fe_tO-P₂O₅ 系スラグに BaO を最大 4 mass% 添加しているが⁶⁾、高 BaO 濃度での報告は少ない⁸⁾。

平成 2 年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 4 月 22 日受付 (Received Apr. 22, 1991)

* 東京大学大学院 (現:新日本製鉄(株)) (Graduate School, The University of Tokyo, Now Nippon Steel Corp.)

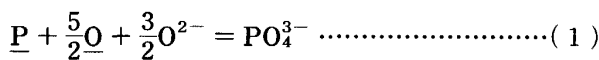
*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

そこで、本研究では出鋼脱りん用の高脱りん力を持つフラックスの開発を目標として、 $MgO_{satd.}-BaO-SiO_2-Fe_2O_3$ 系スラグと溶鉄間の平衡りん分配比 ($L_P = (\text{mass\% P})/[\text{mass\% P}]$) のほか、 MgO の溶解度、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 等を $1600^\circ C$ で測定した。

2. 実験方法

2.1 実験原理

本実験でのスラグ中りん濃度は 1 mass\% 以下であるので、スラグ中のりん酸イオンはモノマーであると考えることができる⁹⁾。したがって、スラグ-溶鉄間の脱りん反応式は (1) 式のように書き表せる。



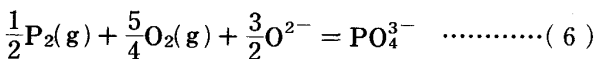
(2), (4) 式を用い、鉄中りん、酸素をそれぞれりん分圧、酸素分圧で表すと、(1) 式は (6) 式のように書くことができる。

$$\frac{1}{2}P_2(g) = \underline{P} (\text{mass\% in Fe}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta G_2^\circ = -157700 + 5.4 T [\text{J/mol}]^{10)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) = \underline{O} (\text{mass\% in Fe}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta G_4^\circ = -117110 - 3.39 T [\text{J/mol}]^{11)} \quad \dots\dots\dots (5)$$



(6) 式に基づき、単位りん分圧、単位酸素分圧あたりのスラグのりん吸収能を表すパラメーターであるフォスフェイトキャパシティー ($C_{PO_4^{3-}}$) が WAGNER により (7) 式のように定義されている¹²⁾。

$$C_{PO_4^{3-}} \equiv \frac{(\text{mass\% } PO_4^{3-})}{P_2^{1/2} \cdot P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K_6 \cdot a_{O^{2-}}^{3/2}}{f_{PO_4^{3-}}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

(mass% PO_4^{3-}): スラグ中のりん酸イオン濃度

P_2 : りん分圧 (atm)

P_{O_2} : 酸素分圧 (atm)

K_6 : (6) 式の反応の平衡定数

$a_{O^{2-}}$: スラグ中の酸素イオンの活量

$f_{PO_4^{3-}}$: スラグ中りん酸イオンの活量係数

系のりん分圧は、本実験では鉄中りん濃度が小さいので、ヘンリーの法則を仮定し (2) 式より、酸素分圧は鉄中酸素濃度から (4), (8) 式および (9) 式より求めることができる。

$$\log f_O = e_O^O \cdot [\text{mass\% O}] \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$e_O^O = -\frac{1750}{T} + 0.76^{13)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

2.2 実験原理

電融マグネシアるつば (内径 16 mm , 高さ 35 mm : 日本化学陶業製 MG-12) に $Fe-P$ 合金 2 g と所定組成のスラグ 3.5 g を入れ、 Ar 雰囲気中 $1600^\circ C$ で所定時間保持し平衡させた。 $Fe-P$ 合金としては電解鉄と $Fe-26.8 \text{ mass\%P}$ 合金を $1600^\circ C$ で予備熔融し作成した $Fe-1 \text{ mass\%P}$ 合金と電解鉄 (りん濃度 0.002 mass\%) を所定のりん濃度になるように混合して使用した。また、実験後の鉄中りん濃度が 0.005 mass\% 以下となる場合は電解鉄を使用した。スラグは試薬特級 BaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , $BaHPO_4$ を予備熔融したマスタースラグに、各実験ごとに BaO , SiO_2 , Fe_2O_3 を所定の組成になるように添加したものを使用した。スラグ中のりん濃度は 1 mass\% 以下とし、分析精度内のできる限り低くした。

流量 100 ml/min の脱酸、脱水した高純度アルゴン雰囲気下で、あらかじめ平衡を確認した $1\sim 5 \text{ h}$ 試料を保持した。脱りん、復りんの両方向で実験を行い、平衡到達を確認した。平衡到達後試料を取り出し、アルゴンガス気流中で急冷した。鉄中およびスラグ中のりんは硫酸ヒドラジン還元モリブデン青吸光度法、 BaO および SiO_2 は重量法、 MgO は原子吸光光度法により分析し、酸化鉄については重クロム酸カリウム滴定法により二価の鉄および全鉄を分析し、その差から三価の鉄を計算により求めた。鉄中酸素は LECO 社製酸素・窒素同時分析装置により分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 MgO 飽和 $BaO-SiO_2-Fe_2O_3$ スラグ中の MgO 溶解度およびりん分配比

MgO 飽和 BaO 系スラグ-溶鉄間の平衡りん分配比を測定したときの実験終了時におけるスラグ組成および鉄中りん、酸素濃度を Table 1 に示す。また、 $1600^\circ C$ における $BaO-SiO_2-Fe_2O_3$ 系スラグ中への MgO 溶解度を MgO , Fe_2O_3 , P_2O_5 を除き、 BaO , SiO_2 , FeO の 3 成分の和を 1 とした擬三元系でのモル分率 (X_i') との関係で Fig. 1 に示す。この図には実験を行ったスラグ組成をプロットしてあるが、以下の図には煩雑さを避けるためにプロットを省略した。ここで Fe_2O_3 は本フラックス系中では中性的に作用すると考え、また、ほとんどの実験で Fe_2O_3 は 10 mass\% 以下であるので、結果を $BaO-SiO_2-FeO$ 擬三元系図上に示して整理した。一定 FeO 濃度では、塩基度 (以下本報告では X'_{BaO}/X'_{SiO_2} を意味する) の増大と共に MgO 溶解度は減少している。これは塩基性酸化物である BaO の増加および酸性

Table 1. Experimental results for MgO_{satd.}-BaO-SiO₂-Fe₂O slags at 1600°C.

No.	Metal composition (mass%)		Slag composition (mass%)						L _P (mass%)	Fe ³⁺ /Fe ²⁺ (mass%)
	[P]	[O]	(MgO)	(BaO)	(SiO ₂)	(FeO)	(Fe ₂ O ₃)	(P ₂ O ₅)		
1	0.121	0.127	23.2	24.3	26.7	14.3	10.6	1.05	3.91	0.666
2	0.0405	0.132	20.2	35.1	18.3	23.3	1.40	1.76	17.9	0.546
3	0.134	0.118	21.5	22.5	27.6	22.0	4.45	1.99	6.18	0.182
4	0.0023	0.093	9.65	55.9	13.2	18.1	1.94	1.20	211	0.096
5	0.0053	0.134	10.4	46.5	15.1	22.2	4.42	1.36	111	0.179
6	0.0107	0.144	12.9	41.4	15.9	24.2	4.13	1.45	57.9	0.153
7	0.0440	0.118	19.3	37.6	19.9	20.2	1.14	1.84	17.6	0.051
8	0.0014	0.090	7.97	61.4	9.87	17.0	2.55	1.17	365	0.135
9	0.0610	0.088	13.9	46.2	24.5	12.5	1.06	1.82	12.5	0.076
10	0.135	—	16.7	47.3	24.7	8.58	0.609	2.13	6.78	0.064
11	0.0234	0.040	8.25	64.5	19.9	5.86	0.818	0.679	12.2	0.126
12	0.158	0.025	13.5	57.6	23.1	4.28	0.678	0.865	2.27	0.142
13	0.0625	—	8.08	66.7	19.9	3.42	0.524	1.40	9.37	0.138
14	0.178	0.020	11.2	60.4	22.7	3.94	0.208	1.53	3.62	0.047
15	0.229	0.008	11.2	60.7	22.8	3.45	0.311	1.54	2.83	0.081
16	0.0006	0.083	3.77	66.8	10.1	13.2	4.72	1.53	1110	0.322
17	0.0004	0.078	4.29	64.9	9.40	15.8	4.06	1.61	1760	0.232
18	0.0005	0.138	5.05	28.3	3.98	54.1	8.47	0.125	109	0.141
19	0.0016	0.088	3.92	56.3	8.41	23.5	6.12	1.78	508	0.235
20	0.0023	0.077	4.12	64.5	11.1	15.2	3.21	1.96	380	0.191
21	0.0015	0.064	3.46	71.3	9.50	9.36	4.65	1.73	499	0.447
22	0.0064	0.123	10.7	28.5	8.45	44.7	6.74	1.02	69.9	0.136
23	0.0033	0.126	9.40	33.4	6.56	42.8	7.02	0.818	107	0.147
24	0.0020	0.128	5.89	36.2	4.04	41.5	11.9	0.552	120	0.258
25	0.0027	0.068	6.03	68.8	13.5	7.78	2.75	1.18	188	0.318
26	0.0008	0.108	3.83	70.2	9.25	9.05	6.86	0.864	460	0.682
27	0.0249	0.182	14.3	19.7	9.69	50.5	4.95	0.828	14.7	0.088
28	0.0583	0.124	14.8	12.6	13.4	53.8	4.38	0.961	7.27	0.073
29	0.0076	0.042	3.96	75.5	14.1	3.75	1.23	1.33	71.8	0.312
30	0.0092	0.113	7.27	53.7	16.0	18.5	3.17	1.43	66.0	0.154
31	0.0048	0.098	6.21	57.5	14.7	16.2	3.19	2.28	202	0.178
32	0.0041	0.109	6.06	49.2	12.6	25.7	4.39	2.11	220	0.154
33	0.0265	0.119	10.2	13.3	7.03	62.5	6.29	0.603	9.93	0.091
34	0.0111	0.129	9.26	41.3	16.3	28.2	3.35	1.61	61.2	0.107
35	0.0044	0.100	8.14	49.1	16.5	19.7	5.09	1.42	136	0.232
36	0.0502	0.074	15.1	48.3	21.3	12.2	1.63	1.50	12.4	0.119
37	0.0050	0.097	9.98	49.4	19.2	17.1	2.68	1.69	142	0.141
38	0.0113	0.095	8.13	48.7	15.4	21.4	4.48	1.87	69.9	0.188
39	0.0064	0.098	8.75	49.6	16.4	19.1	4.69	1.50	98.2	0.221
40	0.0047	0.080	6.62	58.7	15.5	15.1	2.57	1.48	131	0.153
41	0.0048	0.092	5.59	32.0	6.54	47.6	7.41	0.856	75.9	0.140
42	0.0026	0.099	4.14	33.7	6.02	47.6	7.43	1.18	182	0.141
43	0.0057	0.102	7.19	42.3	11.1	31.8	5.71	1.92	144	0.161
44	0.0031	0.097	5.91	48.4	7.42	30.7	6.07	1.53	210	0.178

酸化物である SiO₂ の減少により, MgO の活量係数が増加することに起因する. 一定塩基度では, MgO 溶解度の FeO 濃度依存性がほとんどみられない. これは本実験の組成範囲内では, FeO と MgO が同程度の強さの塩基性酸化物であることを示している. 本実験組成範囲では MgO 溶解度は, 高 SiO₂ 側で最大の 23%, 高 BaO 側で最小の 3.5% であった. Fig. 1 に比較して示すように, 本系の MgO 溶解度は MgO_{satd.}-CaO-SiO₂-Fe₂O 系スラグ⁵⁾, MgO_{satd.}-Na₂O-SiO₂-Fe₂O 系スラグ⁷⁾ よりも低い. このことは, 処理炉のライニングの耐火物が MgO を主成分とすることを考えると, 溶鋼処理用フラックスとして有利である. なお, 水渡ら⁵⁾ および関野ら⁷⁾ の等 MgO 溶解度線は, 彼らの論文に示されたスラグの分析値を用いて, 先に述べた理由により Fe₂O₃ を除き (CaO または Na₂O)-SiO₂-FeO 三元系の図に示したものである.

1600°C におけるスラグ-溶鉄間のりん分配比のスラグ組成依存性を Fig. 2 に示す. 一定 X'_{FeO} で塩基度の上昇とともに L_P は増大し, (mass% BaO) = 56.3, (mass%

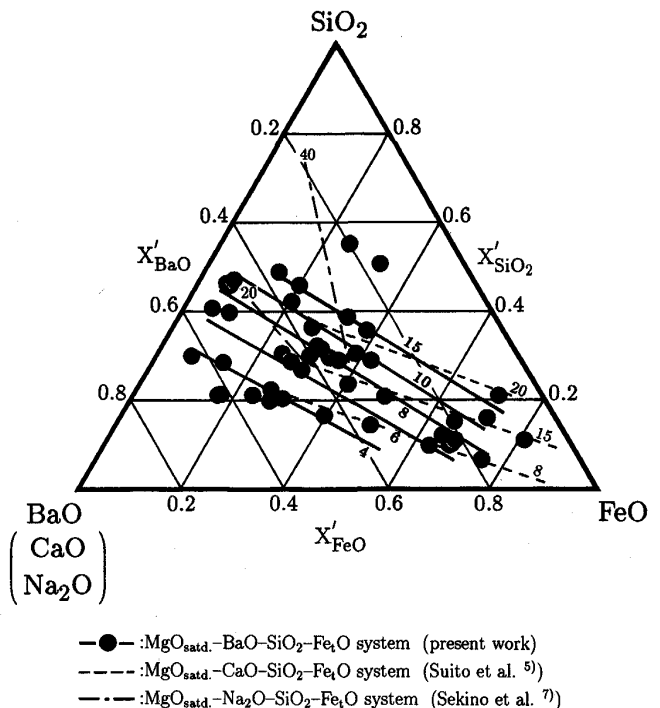
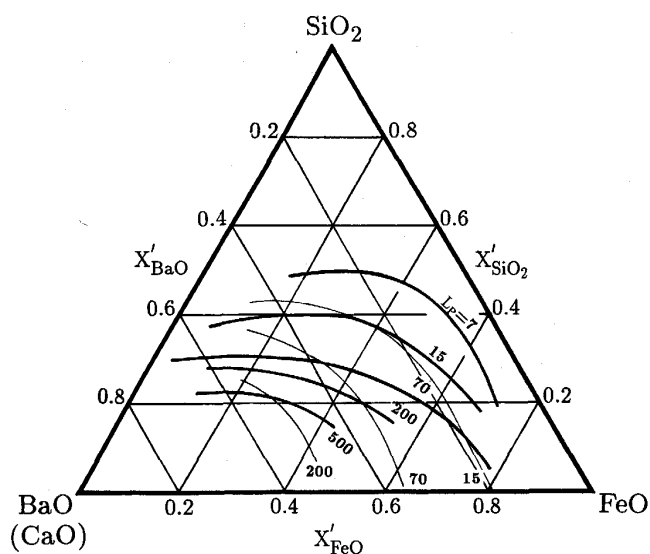


Fig. 1. Contours of the MgO solubility (mass%) in BaO-SiO₂-FeO slags at 1600°C.



— : $\text{MgO}_{\text{satd.}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ system (present work)
 — : $\text{MgO}_{\text{satd.}}\text{-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ system (Suito et al. ⁵⁾)

Fig. 2. Contours of the phosphorus partition ratio between $\text{MgO}_{\text{satd.}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ slags and liquid iron at 1600°C .

SiO_2) = 8.4, (mass% FeO) = 23.5, (mass% Fe_2O_3) = 6.1, (mass% MgO) = 3.9 の組成において $L_P = 508$ という非常に大きい値が得られた (Table 1 に示す実験番号 16, 17 の分配比はそれぞれ 1110, 1760 と大きい値であるが、鉄中りんの分析値が分析限界以下の値なので、参考値として示した)。また、一定塩基度で FeO 濃度を増大すると L_P は増大するが、ある FeO 濃度以上では再び減少する。すなわち一定塩基度でりん分配比が最大となる FeO 濃度が存在する。これは、その FeO 濃度より低い FeO 濃度の組成では、 FeO 濃度の増大とともに酸素分圧が大きくなるためであり、分配比が最大になる FeO 濃度以上では FeO 濃度が増加してもそれほど酸素分圧が上昇せず、スラグの塩基性酸化物が希釈され、 L_P を高める効果が相殺されるためと考えられる。Fig. 2 に併せて示すように同様の傾向が CaO 系スラグ⁵⁾ の場合にもみられる。 FeO の酸性酸化物的挙動については後述する。

りん分配比が FeO 濃度、すなわち酸素分圧に依存するのに対し、(7)式で定義するフォスフェイトキャパシティーは酸素分圧に依存しない。このため、一定塩基度で FeO 濃度が異なるスラグの脱りん能を比較することができる。Fig. 3 はフォスフェイトキャパシティーのスラグ組成依存性を表したものである。一定塩基度では、 FeO の増加にともないフォスフェイトキャパシティー

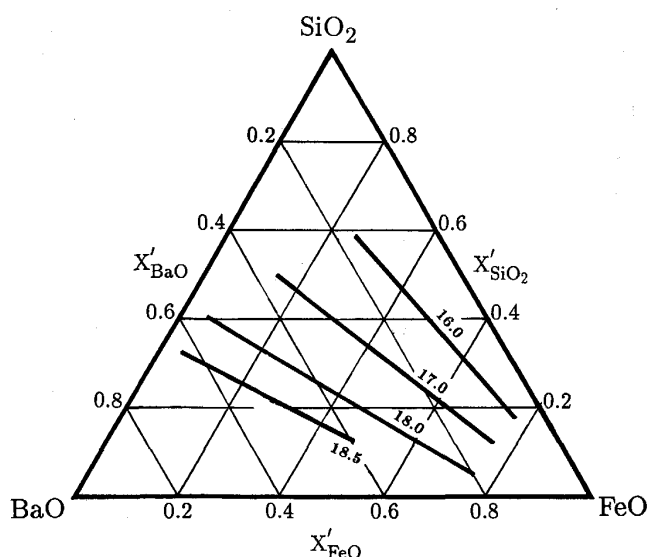


Fig. 3. Contours of the phosphate capacity, $\log C_{\text{PO}_4^{3-}}$, for $\text{MgO}_{\text{satd.}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ slags at 1600°C .

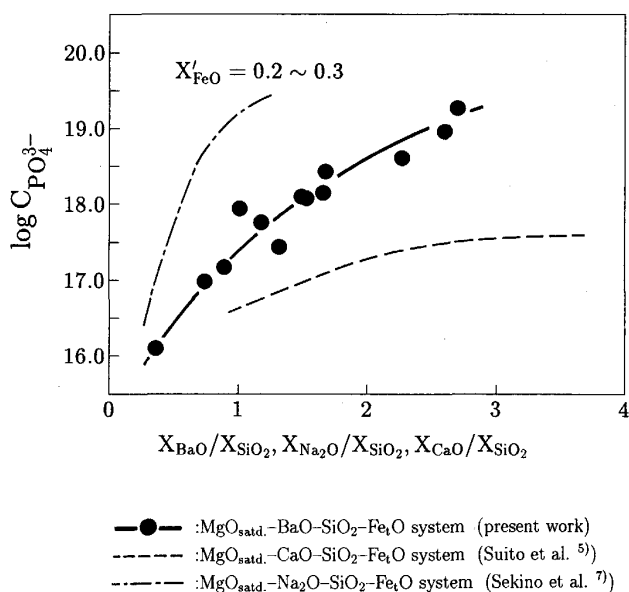
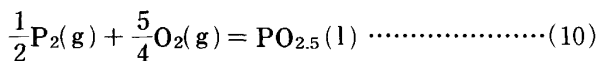


Fig. 4. Comparison of phosphate capacities for the MgO saturated systems at 1600°C .

がわずかに低下しているが、これは FeO の増加でスラグの塩基性酸化物が希釈されるためと考えられる。また、Fig. 4 に FeO 濃度を一定としたときの 3 種の塩基性フラックスのフォスフェイトキャパシティーの塩基度依存性を示す。各系とも塩基度の上昇にともないフォスフェイトキャパシティーは増大する。本系では最大値 $10^{19.3}$ を得たが、 $\text{MgO}_{\text{satd.}}\text{-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系の最大値 $10^{17.6}$ ⁵⁾ と比較すると約 50 倍大きい値である。また、 $\text{MgO}_{\text{satd.}}\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系スラグ⁷⁾ と比較すると、 Na_2O 系

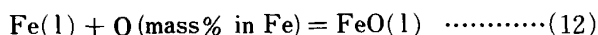
スラグ組成よりもさらに塩基性酸化物のモル分率が高い組成ではあるが、同系の最大値 $10^{19.3}$ に匹敵する値が得られ、本系が Na₂O 系と比較してもまったく遜色がないことがわかった。また、PO_{2.5} の活量係数 $\gamma_{\text{PO}_{2.5}}$ は (2), (4), (10) 式を用い、りん分配比から計算され $10^{-9} \sim 10^{-6}$ であった。



$$\Delta G_{10}^\circ = -767\,200 + 253.2 T [\text{J/mol}]^{14)15)} \quad \dots\dots(11)$$

3.2 FeO および FeO_{1.5} の活量係数 (γ_{FeO} , $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$) の組成依存性

スラグ中 FeO の活量は、(12) 式の反応に従って求められる。 $a_{\text{Fe}} = 1$ と近似することができるので、FeO の活量係数は (14) 式より鉄中酸素濃度、スラグ中 FeO 濃度から計算することができる。



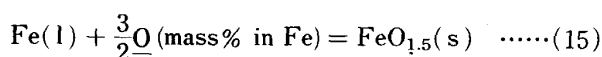
$$\Delta G_{12}^\circ = -139\,000 + 57.1 T [\text{J/mol}]^{11)16)} \quad \dots\dots(13)$$

$$\gamma_{\text{FeO}} = \frac{K_{12} \cdot f_{\text{O}} [\% \text{O}]}{X_{\text{FeO}}} \quad \dots\dots(14)$$

ここで FeO の活量の標準状態は化学量論組成の液体 FeO である。 Fig. 5 に γ_{FeO} のスラグ組成依存性を示す。一定 FeO 濃度では、塩基度の上昇にともない γ_{FeO} はわずかに小さくなる。このことから本実験の組成範囲では、FeO は弱酸性酸化物の挙動をしていることがわかる。また、MgO_{satd.}-CaO-SiO₂-Fe₂O 系スラグと比較す

ると、本系の方がやや低い γ_{FeO} 値が得られている。BaO は CaO よりも強い塩基性酸化物であることを考慮すると、このことから本系の FeO がより酸性酸化物的挙動をすることがわかる。一定塩基度では、りん分配比を極大にする FeO 濃度以下では FeO 濃度の増加にともない比較的急激に γ_{FeO} は減少するが、臨界 FeO 濃度以上では緩やかに減少する。従来、CaO-SiO₂-FeO 系でいわれているように、BaO と SiO₂ の強い親和力のために第三成分の FeO の活量係数が大きくなるが、FeO 濃度の増大とともにその効果が低下することでこの事実は説明される¹⁷⁾。

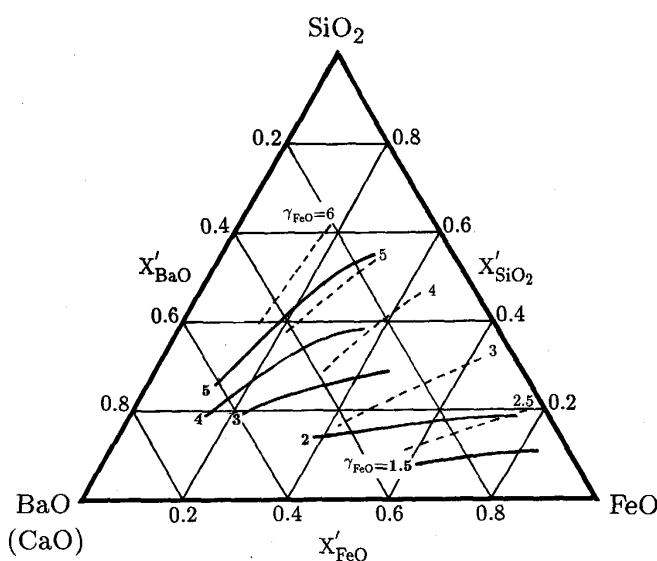
同様に、スラグ中 FeO_{1.5} の活量係数は、(17) 式より求めることができる。



$$\Delta G_{15}^\circ = -240\,000 + 135 T [\text{J/mol}]^{11)16)} \quad \dots\dots(16)$$

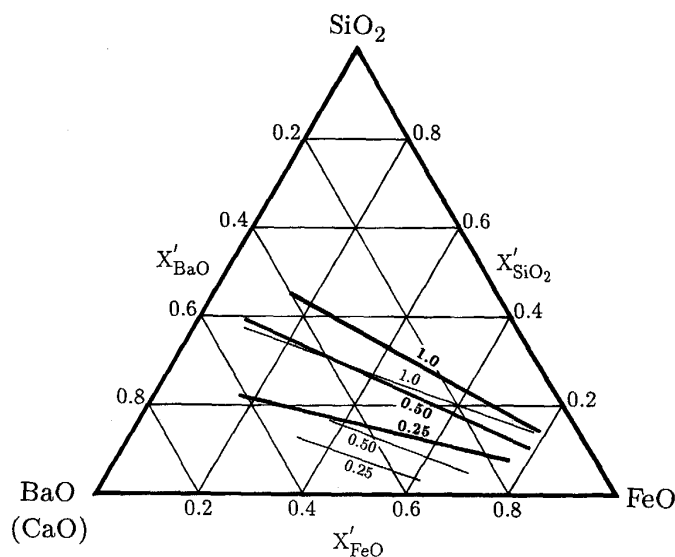
$$\gamma_{\text{FeO}_{1.5}} = \frac{K_{15} \cdot f_{\text{O}}^{3/2} [\% \text{O}]^{3/2}}{X_{\text{FeO}_{1.5}}} \quad \dots\dots(17)$$

Fig. 6 に $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ の組成依存性を示す。一定 FeO 濃度では塩基度の上昇にともない $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ は小さくなる。 γ_{FeO} と比べると、 $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ の方が塩基度の増加に対し活量係数の減少の程度が大きく、FeO よりも酸性酸化物的挙動が強いことを示唆している。一定塩基度では、FeO 濃度依存性はほとんど見られない。また、同じ塩基度では CaO 系に比べ BaO 系の方が $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$ は小さ



— : MgO_{satd.}-BaO-SiO₂-Fe₂O system (present work)
 - - - : MgO_{satd.}-CaO-SiO₂-Fe₂O system (Suito et al. ⁵⁾)

Fig. 5. Contours of the activity coefficient of FeO, γ_{FeO} , for MgO_{satd.}-BaO-SiO₂-Fe₂O slags at 1600°C.



— : MgO_{satd.}-BaO-SiO₂-Fe₂O system (present work)
 - - - : MgO_{satd.}-CaO-SiO₂-Fe₂O system (Suito et al. ⁵⁾)

Fig. 6. Contours of the activity coefficient of FeO_{1.5}, $\gamma_{\text{FeO}_{1.5}}$, for MgO_{satd.}-BaO-SiO₂-Fe₂O slags at 1600°C.

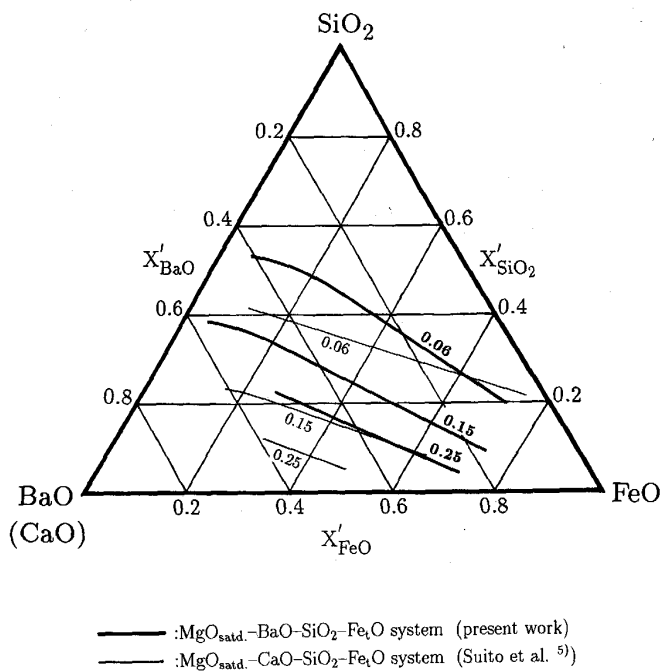
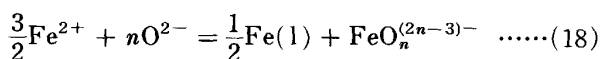


Fig. 7. Contours of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio of $\text{MgO}_{\text{sald}}\text{-BaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ slags in equilibrium with liquid iron at 1600°C .

い。

3.3 Fe^{3+} と Fe^{2+} との間の平衡

Fig. 7 にスラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の組成依存性を示す。一定 FeO 濃度では、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ は塩基度の上昇とともに増大している。このことから (18) 式の反応により、 Fe^{3+} が O^{2-} を配位した陰イオンとして存在すると推定される。



また、 $\text{MgO}_{\text{sald}}\text{-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系と比較すると本系の方が高い値が得られているが、これも (18) 式により、本系の方がより塩基性であることから説明することができる。一定塩基度では、FeO が増加しても $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ はほとんど変わらない。

4. 結 言

MgO 飽和 $\text{BaO-SiO}_2\text{-Fe}_x\text{O}$ 系スラグ-溶鉄間の平衡り

ん分配比を 1600°C で測定し、以下の知見を得た。

1) 本スラグ中への MgO 溶解度は、MgO 飽和 Na_2O 系、MgO 飽和 CaO 系と比較すると低く、耐火物の溶損を低くすることができる。

2) 同スラグ-溶鉄間のりん分配比は BaO の増加とともに大きくなり、 $(\text{mass}\% \text{BaO}) = 56.3$, $(\text{mass}\% \text{SiO}_2) = 8.4$, $(\text{mass}\% \text{FeO}) = 23.5$, $(\text{mass}\% \text{Fe}_2\text{O}_3) = 6.1$, $(\text{mass}\% \text{MgO}) = 3.9$ で 508 となった。 $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2}$ を一定として FeO を増加すると、分配比が最大となる FeO 濃度が存在する。

3) 本スラグのフォスフェイトキャパシティーは本実験範囲で $10^{16.5} \sim 10^{19.3}$ であった。この $10^{19.3}$ の値は MgO 飽和 CaO 系スラグのフォスフェイトキャパシティーの最大値の約 50 倍であり、MgO 飽和 Na_2O 系スラグに匹敵する。

文 献

- 1) 原 徹, 月橋文孝, 佐野信雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 352
- 2) 月橋文孝, 松本文明, 兵藤達也, 行延雅也, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 823
- 3) 村木峰男, 福島裕法, 佐野信雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 693
- 4) 月橋文孝, 中村右英, 折本 隆, 佐野信雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1664
- 5) 水渡英昭, 井上 亮, 高田 稔: 鉄と鋼, **67** (1981), p. 2645
- 6) 水渡英昭, 井上 亮: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 366
- 7) 関野一人, 佐野信雄: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 988
- 8) 例えば井上 亮, 李 宏, 水渡英昭: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 1939
- 9) A. TAGAYA, H. CHIBA, F. TSUKIHASHI and N. SANO: Metall. Trans. B, **22** (1991), p. 499
- 10) 山本正道, 山田啓作, L. L. MESHKOV, 加藤栄一: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 2032
- 11) The Japan Society for the Promotion of Science, The 19th Committee on Steelmaking: Steelmaking Data Sourcebook (1988), p. 279 [Gordon and Breach Science Publishers]
- 12) C. WAGNER: Metall. Trans. B, **6** (1975), p. 405
- 13) 坂尾 弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, **23** (1959), p. 671
- 14) E. T. TURKDOGAN and J. P. PEARSON: J. Iron Steel Inst., **175** (1953), p. 393
- 15) F. D. RICHARDSON and J. H. E. JEFFES: J. Iron Steel Inst., **160** (1948), p. 261
- 16) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 11 [Academic Press]
- 17) F. D. RICHARDSON: Physical Chemistry of Melts in Metallurgy (1974), p. 256 [Academic Press]