

© 1992 ISIJ

論文 CaO-Al₂O₃系融体のナイトライドキャパシティ

富岡活智*・水渡英昭*²

Nitride Capacities in the CaO-Al₂O₃ Melts

Katsutomo TOMIOKA and Hideaki SUITO

Synopsis:

The nitride capacities ($C_{N^{3-}} = (\%N)P_{O_2}^{3/4}/P_{N_2}^{1/2}$) in CaO-Al₂O₃ melts were measured by a gas-slag equilibration technique, using CaO, Al₂O₃, and Mo crucibles in the temperature range from 1723 to 1923 K. The oxygen partial pressures measured by a solid electrolyte cell were controlled by N₂-H₂-H₂O gas mixtures. It was found that the nitride capacities increased with increasing temperature and Al₂O₃ content in slag. Activity coefficients of AlN increased with decrease of Al₂O₃ content and temperature.

Key words: steelmaking; denitrogenization; nitride capacity; gas-slag equilibrium; CaO-Al₂O₃ system; ZrO₂ solid electrolyte.

1. 緒 言

鋼中の窒素は、真空処理、Arガス吹込みなどによる脱窒、あるいはArガスシール、またはスラグにより吸窒を防止する方法により制御されている。

著者の一人¹⁾は、先に、フラックスによる溶鋼からの脱窒の可能性について、種々のフラックスを用いて実験的、および熱力学的検討を行った。その結果、アルミナの活量を下げることの塩基性酸化物BaOと窒素の活量を下げることのTiO_xを含むBaO-TiO_x-Al₂O₃系フラックスで高い脱窒能が得られることを明らかにした。フラックスの脱窒能を知るためにはナイトライドキャパシティ、 $C_{N^{3-}} (= (\%N) \cdot P_{O_2}^{3/4} / P_{N_2}^{1/2})$ を正確に測定することが重要である。従来、CaO-Al₂O₃系スラグのナイトライドキャパシティは以下の方法で測定されている。すなわち、CO-N₂(-Ar)ガス中で黒鉛るつぼを用いてスラグを溶解し、C/CO平衡により気相中の酸素分圧を制御する方法²⁾³⁾、およびガス-スラグ-メタル間の3相平衡において窒素分圧を気相により、酸素分圧を2Al + 3/2 O₂ = (Al₂O₃)平衡により制御する方法⁴⁾⁵⁾である。しかし、従来の実験ではスラグ組成を広く変えられるものの、限られた酸素分圧(C/CO, Al/Al₂O₃平衡)においてスラグ中の窒素濃度が測定されているにすぎない。

本研究では従来の方法と異なり、H₂O分圧を制御し

たN₂-H₂混合ガスにより極低酸素、窒素分圧を制御する方法を用いた。このガスとCaO-Al₂O₃系スラグ間の窒素の分配実験をCaO, Al₂O₃, Moるつぼを用いて1723~1923 Kの温度範囲で行い、スラグのナイトライドキャパシティを測定した。

2. 実 験

2.1 試料

CaO-Al₂O₃系スラグは、特級試薬CaCO₃, Al₂O₃をAl₂O₃るつぼまたはPtるつぼ中であらかじめ溶解したものをを用いた。これらの試料を粉碎し、約1073 Kで乾燥した後、直ちに平衡実験を行った。

2.2 装置および方法

用いた実験装置の概略図をFig. 1に示す。溶解にはPIDプログラムにより温度制御したLaCrO₃製発熱体の縦型抵抗炉を用い、測温にはPt-20%Rh/Pt-40%Rh熱電対を用いた。均熱帯は±2 Kの範囲で3 cmが得られた。反応管は高純度Al₂O₃製の外管(φ50×φ40×850 mm)と内管(φ37×φ30×800 mm)の2重管とした。その理由は、反応管内が低酸素分圧(P_{O₂}(atm) < 10⁻¹³ (1 atm = 1.013 × 10⁵ Pa)の時、外管を通しての電気化学的酸素透過現象⁶⁾が観察されたためである。

炉に導入するN₂-H₂混合ガスはマスフローコントローラーにより流量を調節し、過塩素酸マグネシウム、および五酸化りんにより脱水した。H₂O分圧を制御するた

平成2年9月本会講演大会にて発表 平成3年4月12日受付 (Received Apr. 12, 1991)

* 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*2 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

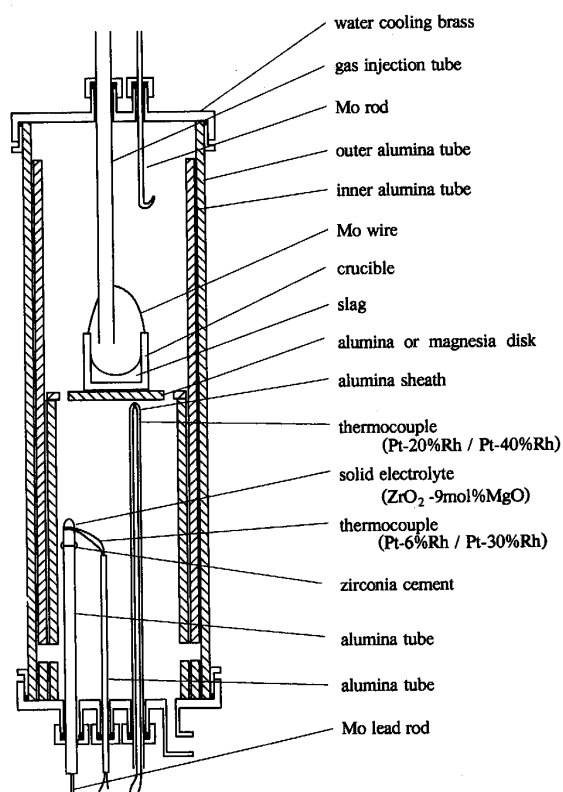


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

めに、後述する二つの方法を用いた。各ガス経路の配管はパイレックス製で、水蒸気の付着防止のためテープヒーターを巻き付けた。溶解には再結晶アルミナ ($\phi 15 \times \phi 11 \times 30$ mm), CaO ($\phi 20 \times \phi 16 \times 30$ mm) および Mo ($\phi 15 \times \phi 13 \times 30$ mm) るつぽを用いた。上部から導入したガスが下部に設置した固体電解質電池 ($\text{ZrO}_2\text{-9 mol\%MgO}$, $\phi 6 \times \phi 4 \times 50$ mm) へ流れやすくするために、るつぽ支持台に穴を開けた。耐火物、発熱体、反応管、 Al_2O_3 るつぽおよび ZrO_2 固体電解質は日本化学陶業製、CaO るつぽは吉沢石灰製を使用した。

実験方法について以下に記述する。炉を昇温する前に系内を真空に引き、ガス漏れがないことを確認した後、炉の昇温を行った。所定の温度に到達後、炉内 1073 K の部分に設置した固体電解質電池の検定を行った。固体電解質電池の起電力値は Mo/Pt-6%Rh 間の熱起電力値、 $E = 0.0281 T - 0.2987$ ($E: \text{mV}, T: \text{K}$) を用いて補正した。検定は、恒温槽内の飽和器中の純水に $\text{N}_2\text{-10\% H}_2$ 混合ガスを通し、これを炉に導入して行った。固体電解質電池の起電力値から求めた $\log P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ (Measured) と、恒温槽 (298 K) での飽和 H_2O 分圧⁷⁾ より求めた $\log P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ (Theoretical) = -1.06 との差の絶対値が 0.05 以下を満たす場合にのみ、測定用固体電解質電池として採用した。この検定は実験ごとに

行った。検定後、試料 (1~2.5 g) を含むるつぽを Mo 棒で吊り下げ、反応管上部に設置した。この状態で最初に N_2 ガスを約 1 h、その後 $\text{N}_2\text{-10\% H}_2$ 混合ガスを約 1 h 流した。ガス置換終了後、るつぽを均熱帯まで下ろし、同時にるつぽ直上に設置したガス導入管 ($\phi 6 \times \phi 4 \times 600$ mm) からガスを吹き付けて 2~24 h 保持した。実験後、 N_2 ガスで約 2 min ガス置換を行い、るつぽを取り出して、水中または He ガスで急冷をした。

気相中の酸素分圧の制御は、以下の方法により H_2O 分圧を変化させて行った。すなわち、i) 低い酸素分圧を得るために、脱水系から直接ガスを炉に導入する方法と、ii) その他の酸素分圧の場合は、ガスを炉に導入する直前に恒温槽内の飽和器 (75 mass% H_2SO_4) を通す方法を用いた。

酸素分圧は、Mo/MoO₂ 混合粉末を参照極にもつ固体電解質電池の起電力値と MoO₂ の標準生成自由エネルギー値 $\Delta G^\circ (\text{MoO}_2) = -56100 + 169.2 T$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁸⁾ から求めた。 H_2O の標準生成自由エネルギー値 $\Delta G^\circ (\text{H}_2\text{O}) = -247500 + 55.86 T$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁹⁾ を用いて、1073 K で測定した酸素分圧から $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 比を計算し、この分圧比より試料溶解温度 (1723~1923 K) での酸素分圧を算出した。

2.3 化学分析

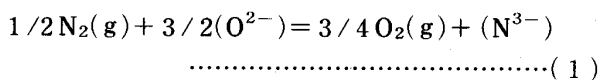
窒素は著者らのグループが開発したイオンクロマトグラフィによる極微量窒素定量法¹⁰⁾ により分析した。

60 メッシュ以下に粉碎したスラグ試料 (0.5 g) を 20 cm³ の HCl (1+1) で 3~4 h、353 K で加熱溶解した。酸溶解後、水蒸気蒸留により試料溶液から窒素をアンモニアとして抽出し、イオンクロマトグラフィによりスラグ中の窒素濃度を ± 0.2 mass ppm の精度で測定した。水蒸気蒸留-インドフェノール吸光光度法 (JIS-G-1224) では、試料中 10 mass ppm 未満の窒素濃度を精度良く求めることができなかった。

スラグ中の Ca, Al は酸溶解後 ICP 発光分光分析法を用いて定量した。その精度は $\pm 0.5\%$ であった。また Mo るつぽを用いて溶解したスラグ中の Mo 濃度を分析したが、定量限界以下であった。

3. 実験結果および考察

Nitride capacity, $C_{\text{N}^{3-}}$ は (1) 式 of ガス-スラグ間平衡から (2) 式で定義される。



$$C_{\text{N}^{3-}} = \frac{(\% \text{N}) \cdot P_{\text{O}_2}^{3/4}}{P_{\text{N}_2}^{1/2}} = \frac{K_1 \cdot a_{\text{O}_2}^{3/2}}{f_{\text{N}^{3-}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで

K_1 : (1)式の平衡定数 $a_{O^{2-}}$: O^{2-} イオンの活量

$f_{N^{3-}}$: N^{3-} イオンの活量係数 P_{O_2} : 酸素分圧

(% N): スラグ中の窒素濃度 (mass%) P_{N_2} : 窒素分圧

本研究では, $C_{N^{3-}}$ 値は atm 単位を用いて計算した.

$C_{N^{3-}}$ 値は温度とスラグ組成の関数であることが(2)式の定義より明らかである.

3.1 酸素分圧の測定

ガス流速依存性: 気相中の低酸素分圧を固体電解質電池を用いて測定する場合, 酸素分圧の測定値はガス流速が増加するにつれて低下する現象が報告されている¹¹⁾. この現象はガス流速の増加に伴って, 固体電解質を透過してきた酸素が固体電解質表面から取り除かれやすくなるためである. 起電力値に及ぼすガス流速の影響について調べた結果を以下に述べる.

N_2 -10% H_2 混合ガスの流速を 300 から 1000 cm^3/min まで変化させ, 炉内 1073 K の部分に設置した固体電解質により起電力値を測定した. この値から計算した P_{O_2} の対数とガス流速との関係を Fig. 2 に示す. 図より, 流速を増加するにつれて測定した P_{O_2} 値が低下し, 800 cm^3/min 以上で一定となることがわかる. 従って, 本研究の平衡実験は, ガス流速を 800 cm^3/min 以上として行った.

P_{H_2O}/P_{H_2} 比の測定: 固体電解質電池を炉内で移動させることにより, その温度を 1033 から 1573 K まで変化させて, 種々の H_2O 分圧を持つガス相中の酸素分圧をガス流速の関数として測定した. 起電力値から求めた P_{H_2O}/P_{H_2} 比と温度との関係を Fig. 3 に示す. ○, □印は N_2 -4% H_2 混合ガスを飽和器中の純水または 80 mass% H_2SO_4 に通したものであり, △, ▲印はそれぞれ五酸化りんのみを通した N_2 -5% H_2 , N_2 -10% H_2 混合ガスによるものである. ▽印は N_2 -10% H_2 混合ガスを Mg チップにより脱酸した後, 五酸化りんを通したものである. 参照極における Mo/ MoO_2 平衡に近い酸素分圧を有するガスによる○印の実験では, 高温側まで一定の P_{H_2O}/P_{H_2} 比が得られたが, 80 mass% H_2SO_4 を通して P_{H_2O}/P_{H_2} 比を低くした場合は, 約 1273 K 以上の高温領域で一定値から偏倚した. これは温度上昇に伴って, 固体電解質の電子伝導による酸素透過の影響が現れたためと考えられる.

△, ▲印の実験条件では, 1473 K まで一定の P_{H_2O}/P_{H_2} 比が得られた. それぞれの実験点以上の温度では, 固体電解質に接続した白金線が水素ガスにより破断したため, 起電力値の測定ができなかった. 本研究では, 酸素透過の影響が現れない温度範囲で一定の

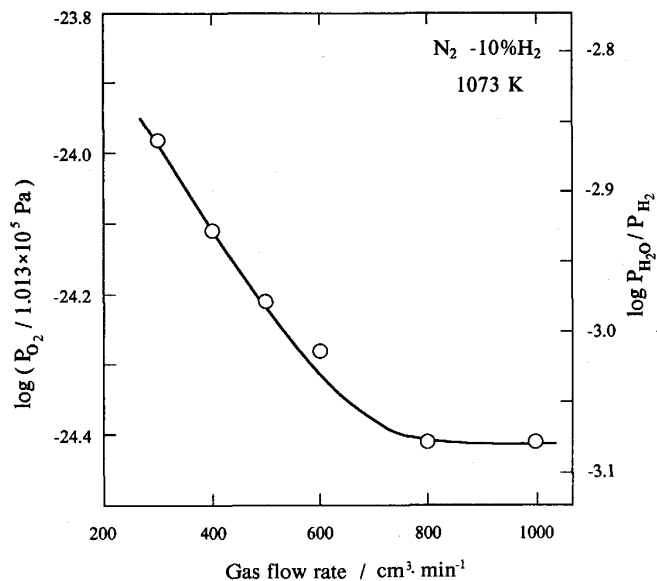


Fig. 2. Effect of gas flow rate on $\log P_{O_2}$.

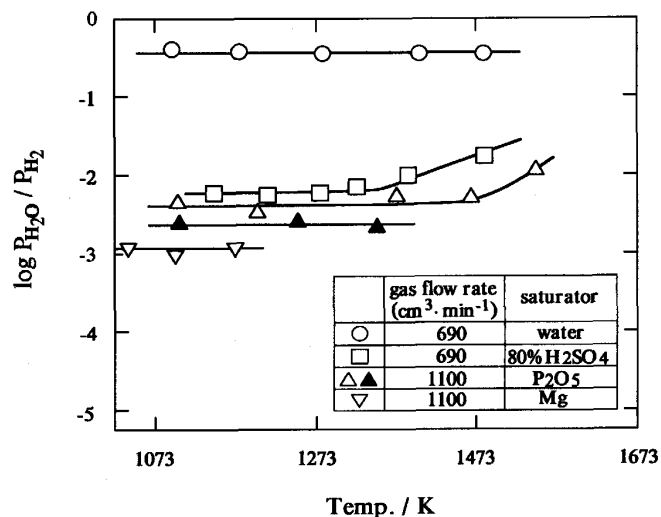


Fig. 3. Effect of temperature on $\log P_{H_2O}/P_{H_2}$.

P_{H_2O}/P_{H_2} 比が得られたことから, 1723~1923 K での酸素分圧は H_2 - H_2O 平衡により規定されていると考えた.

露点計による水蒸気分圧の測定: 露点計 (ミッシェル製, MD-10) を用いて測定した P_{H_2O}/P_{H_2} 比と, 固体電解質電池によるそれとを比較した. H_2O 分圧の測定は, 炉にガスが入る直前に露点計を設置して行った. 一方, 固体電解質電池による H_2O 測定では, 前述したように, 炉内の 1073 K に設置した電池の起電力値と $\Delta G^\circ (H_2O)$ の値より求めた. 飽和器を設置した恒温槽の温度から求めた飽和 H_2O 分圧の値⁷⁾ は, 露点計による測定結果と一致したが, 固体電解質電池による測定した値とは $P_{H_2O}/P_{H_2} = 10^{-2}$ より低い酸素分圧において異なる

ることがわかった。この原因は明らかではないが、Fig. 3 に示したように、測定温度に関係なく一定の P_{H_2O}/P_{H_2} 比が得られたことから、1073 K で固体電解質により求めた P_{H_2O}/P_{H_2} 比を用いて高温における P_{O_2} を算出した。

市販の窒素、水素ボンベからのガスを過塩素酸マ

Table 1. Equilibrium data for the gas-slag experiments in CaO-Al₂O₃ melts using the 90% N₂-10% H₂ gas mixtures.

| Time (h) | (Ca)/(Al) | (N) × 10 ⁴ mass% | log(P _{O₂/atm)} | log C _{N³⁻} |
|---|-----------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| Al ₂ O ₃ crucible | | | | |
| 1723 K | | | | |
| 2 | 1.09 | 3.3 | -14.53 | 14.36 |
| 9 | 1.07 | 22.3 | -15.43 | 14.20 |
| 18 | 1.14 | 24.0 | -15.43 | 14.17 |
| 24 | 1.12 | 20.4 | -15.33 | 14.16 |
| 18 [#] | 1.07 | 12.3 | -15.09 | 14.20 |
| 24 [#] | 1.13 | 14.1 | -15.12 | 14.17 |
| 1773 K | | | | |
| 18 | 1.04 | 13.9 | 14.14 | -13.44 |
| 18 [#] | 1.05 | 13.6 | 14.17 | -13.47 |
| 1823 K | | | | |
| 18 | 0.92 | 84.0 | -14.44 | -12.88 |
| 18 | 0.90 | 88.1 | -14.41 | -12.84 |
| 18 [#] | 0.89 | 39.2 | -13.86 | -12.78 |
| 18 [#] | 0.92 | 82.8 | -14.44 | -12.89 |
| 18 | 0.91 | 189.5 | -15.07 | -13.00 |
| 1873 K | | | | |
| 18 | 0.71 | 59.8 | -13.34 | -12.21 |
| 24 | 0.73 | 73.0 | -13.34 | -12.12 |
| 1923 K | | | | |
| 12 | 0.65 | 230.9 | -13.41 | -11.67 |
| 15 | 0.63 | 219.0 | -13.47 | -11.74 |
| 15 [#] | 0.62 | 248.3 | -13.47 | -11.68 |
| 16 [*] | 0.62 | 23.9 | -12.14 | -11.70 |
| CaO crucible | | | | |
| 1723 K | | | | |
| 12 | 1.43 | 15.7 | -15.30 | -14.26 |
| 12 [#] | 1.51 | 8.9 | -15.04 | -14.31 |
| 15 | 1.37 | 16.3 | -15.35 | -14.28 |
| 1773 K | | | | |
| 12 | 1.71 | 140.8 | -16.22 | -13.99 |
| 12 | 1.74 | 5.6 | -14.48 | -14.09 |
| 1823 K | | | | |
| 6 | 1.88 | 7.6 | -14.25 | -13.78 |
| 6 [#] | 1.90 | 10.6 | -14.25 | -13.64 |
| Mo crucible | | | | |
| 1823 K | | | | |
| 18 | 1.75 | 107.9 | -15.40 | -13.49 |
| 1873 K | | | | |
| 18 | 0.80 | 12.6 | -12.87 | -12.53 |
| 18 | 1.73 | 95.9 | -14.56 | -12.91 |
| 1923 K | | | | |
| 12 | 1.77 | 5.9 | -12.42 | -12.53 |

: 0.05 mass% AlN added

* : 75 mass% H₂SO₄ in the saturator

1 atm = 1.013 × 10⁵ Pa

グネシウム、および五酸化りんで脱水した場合、log P_{H_2O}/P_{H_2} は -2.6 から -3.0 の値が得られたが、窒素ボンベとして真空加熱引きしたものを用いた場合、log P_{H_2O}/P_{H_2} は -2.9 ~ -3.2 の値が得られた。溶解実験に同一ボンベを用いた場合には、ボンベ中のガス残量によらず、この比は一定であった。

3.2 平衡到達時間

P_{N_2} を $0.9 \times 1.013 \times 10^5$ Pa と一定にして行った実験について、実験温度、時間、酸素分圧、初期窒素濃度、および実験後の CaO-Al₂O₃ 系スラグの化学組成を Table 1 に与える。

1723 K で求めた CaO-Al₂O₃ 系スラグの $C_{N^{3-}}$ 値の経時変化を Fig. 4 に示す。初期にスラグ中へ AlN (0.05 mass%) を添加した場合と、しない場合に関係なく、Al₂O₃、および CaO るつばのいずれにおいても約 9 h で平衡に達していることがわかった。従って、本実験における溶解時間は 12~24 h とした。

3.3 酸素分圧依存性

(2)式より、スラグ中の窒素濃度は次式で与えられる。

$$\log(\%N) = -3/4 \log P_{O_2} + \log(C_{N^{3-}} \cdot P_{N_2}^{1/2})$$

..... (3)

(2)式からわかるように、 N^{3-} 濃度の小さいスラグ組成範囲では、 $f_{N^{3-}}$ が一定であると考えられるので、一定の温度、スラグ組成、窒素分圧下では、窒素濃度の対数は酸素分圧の対数に対して -3/4 の傾きを持つ直線関係で表される。

1723~1923 K でのスラグ中窒素濃度と酸素分圧との関係を Fig. 5 に示す。図より明らかなように、(3)式で与えられる関係が成立していることがわかる。

3.4 温度依存性

CaO-Al₂O₃ 系スラグの $C_{N^{3-}}$ 値の温度依存性を Fig. 6 に示す。本実験では CaO、および Al₂O₃ るつばを用

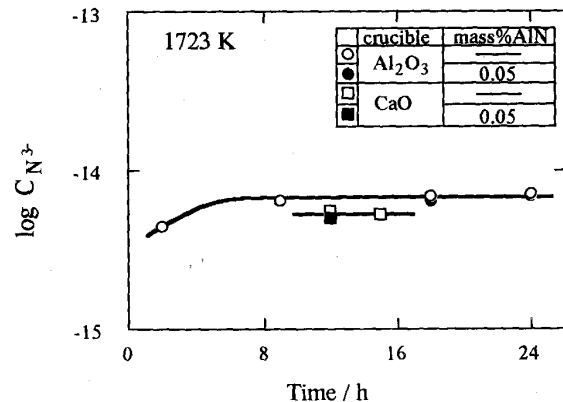


Fig. 4. Time for attainment of equilibrium.

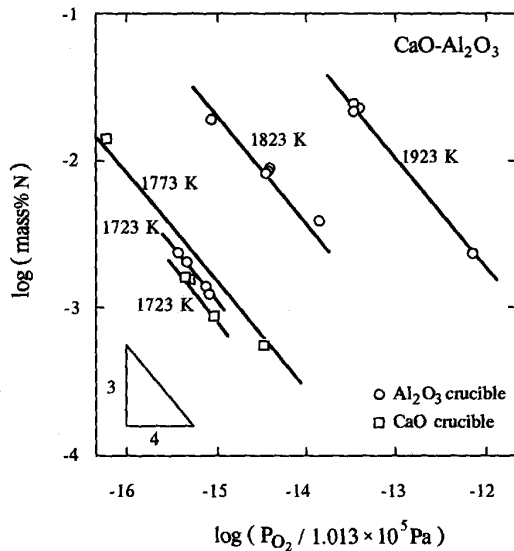


Fig. 5. Nitrogen content plotted against oxygen partial pressure as a function of temperature.

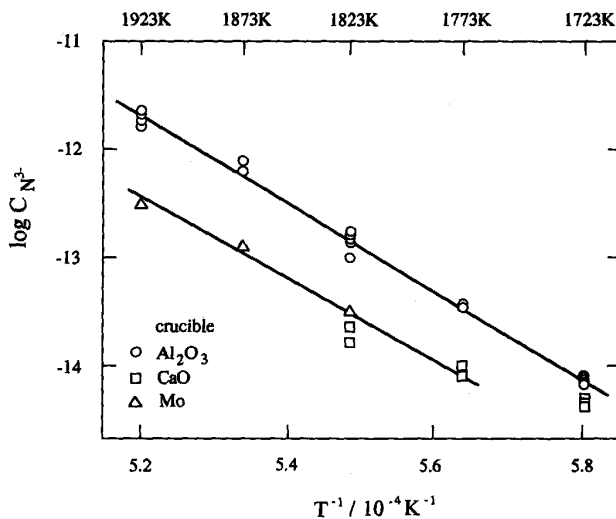


Fig. 6. Temperature dependence of nitride capacity, $C_{N^{3-}}$.

いているため、温度により各るつばで飽和するスラグ組成は変化する。Al₂O₃ るつば飽和では CaO/Al₂O₃ モル比 1.5~0.85 (1723~1923 K), CaO るつば飽和では CaO/Al₂O₃ モル比 = 1.9~2.8 (1723~1823 K) の変化が認められた。CaO るつばを用いた場合、1873 以上の温度ではスラグが CaO るつばに浸透したため、Mo るつばを用いてスラグを溶解した。また Mo るつばを用いた場合には CaO/Al₂O₃ モル比 = 2.3 で一定であった。Al₂O₃ るつばを用いた実験では、スラグ組成が温度により大きく変化するにもかかわらず、図から明らかとなり、ほぼ直線関係が認められた。

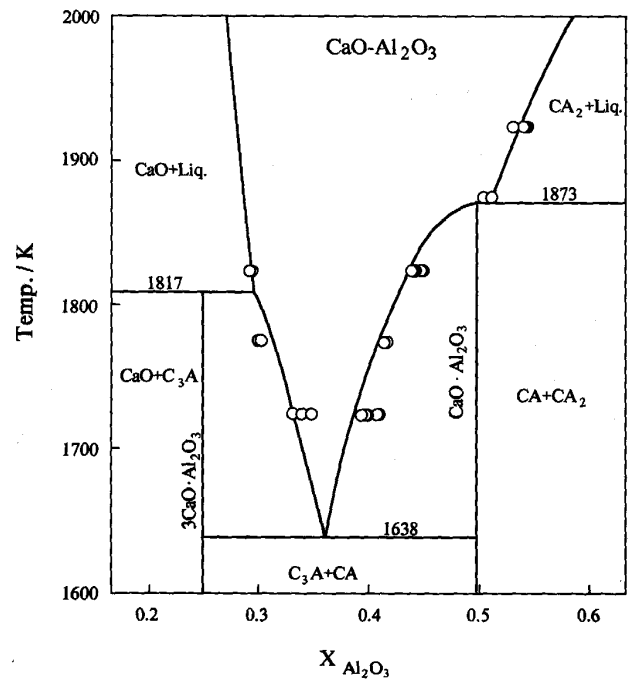


Fig. 7. Phase diagram for CaO-Al₂O₃ system¹²⁾ including the liquidus data obtained in the present work.

3.5 スラグ組成依存性

液相線: Table 1 に与えた CaO-Al₂O₃ 系スラグの組成を従来の状態図上にプロットした結果を Fig. 7 に与える。この状態図は HALLSTEDT¹²⁾ が従来のデータを評価して求めたものである。本研究のスラグ組成は状態図の液相線組成とよく一致した。

CaO-Al₂O₃ 系スラグの $C_{N^{3-}}$ 値の組成依存性を温度の関数として図示した結果を Fig. 8 に示す。図より明らかごとく、スラグ中の Al₂O₃ 濃度が増加するにつれて $C_{N^{3-}}$ 値は増加している。この理由、(2)式の $C_{N^{3-}}$ 値の定義より明らかのように、Al₂O₃ 濃度の増加によって $a_{O^{2-}}$ が低下する割合よりも、 $f_{N^{3-}}$ の減少割合が大きいことを意味している。

下尾ら²⁾ の実験 (1733~1873 K) は、ITO と FRUEHAN¹³⁾ が指摘しているごとく、酸素分圧が低いことによる AlN の生成が考えられる。そこで、AlN の活量が 1 を超えている実験点に関して再計算した。その結果を Fig. 8 に与える。SCHWERTFEGER と SCHUBERT³⁾ のデータ (1873 K) は、彼らの (% N) と $P_{N_2}^{1/2}/P_{O_2}^{3/4}$ のプロットから最小自乗法により求めたものである。MOROZOV ら⁴⁾ の値 (1823 K) は、次のように再計算した。酸素分圧は、溶鉄中の Al 濃度と Al₂O₃ の活量値 ($a_{Al_2O_3} = 0.16$)¹⁴⁾ から e_{Al} 値¹⁵⁾ および (4) 式の ΔG° の値から求めた。

その P_{O_2} の値を用いて (% N) と $P_{N_2}^{1/2}/P_{O_2}^{3/4}$ のプロッ

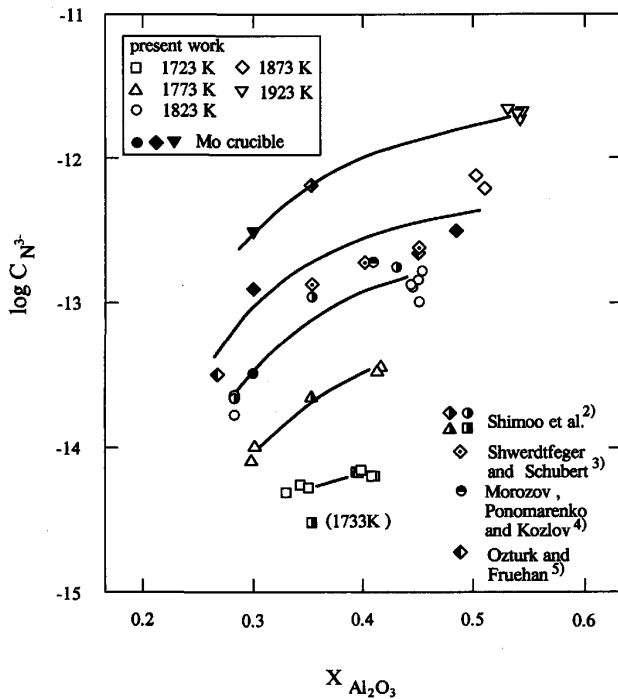
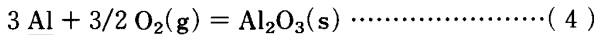
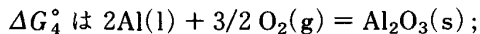


Fig. 8. Nitride capacity, $C_{N^{3-}}$ in CaO-Al₂O₃ melts as a function of slag composition at various temperatures; \square (1723 K), \triangle (1773 K), \circ , \bullet (1823 K), \diamond , \blacklozenge (1873 K).

トから最小自乗法により直線の傾き, すなわち $C_{N^{3-}}$ を算出した.



$$\Delta G_4^\circ = -1554000 + 377.6 T (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) \dots\dots\dots (5)$$



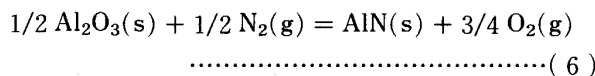
$\Delta G^\circ = -1680000 + 321.8 T (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})^{16}$ と $Al(l) = Al$; $\Delta G^\circ = -63178 - 27.91 T (\text{J}\cdot\text{g}\cdot\text{atom}^{-1})^{17}$ より求めた.

本実験方法と異なった手法で求めた従来の研究者らの $C_{N^{3-}}$ 値 (下尾らの 2, 3 の実験点を除いて) と本研究結果は, 高温実験の難しさを考慮すれば比較的良好一致しているとみなせる.

3.6 AlN の活量係数

CaO-Al₂O₃ 系スラグの純固体基準の AlN の活量係数を以下の方法により導出した.

Al₂O₃ と AlN の間の反応式は (6) 式で表される.



$$\Delta G_6^\circ = 516600 - 47.91 T (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})^9 \dots\dots\dots (7)$$

(6) 式の平衡定数 K_6 と (2) 式で定義した $C_{N^{3-}}$ より

$$\gamma_{AlN} = \frac{K_6 \cdot a_{Al_2O_3}^{1/2}}{a_{AlN} \cdot C_{N^{3-}}} \dots\dots\dots (8)$$

ここで $a_{AlN} = (\text{Mole fraction of AlN}) / (\text{mass\% N})$

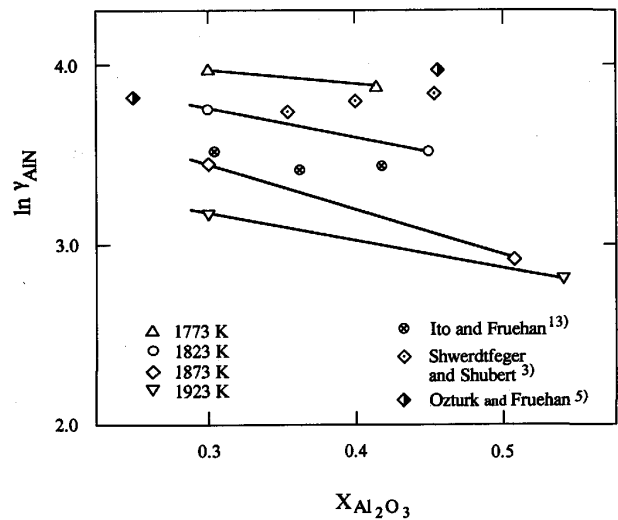


Fig. 9. Activity coefficients of AlN in CaO-Al₂O₃ melts; \circ (1823 K), \diamond , \blacklozenge (1873 K).

(8) 式に本実験で得られた $C_{N^{3-}}$ 値および Al₂O₃ の活量値を代入することにより, γ_{AlN} の値を求めた. それらの結果を Fig. 9 に示す. ただし, $C_{N^{3-}}$ 値は Fig. 6 に示した実験点の平均値を用いた. 本研究では, REIN と CHIPMAN による CaO-Al₂O₃ 系スラグの $a_{AlO_{1.5}}$ 値¹⁴⁾ を OZTURK と TURKDOGAN¹⁸⁾ が $a_{Al_2O_3}$ として再プロットした値 ($X_{Al_2O_3} = 0.3$: $a_{Al_2O_3} = 0.013$ (1773 K), 0.015 (1823 K), 0.016 (1873 K), 0.020 (1923 K); Al₂O₃ るつば飽和; $a_{Al_2O_3} = 0.25$ (1823 K), 0.33 (1873 K), 0.42 (1923 K)) を用いた.

従来の研究者³⁾⁵⁾¹³⁾ の γ_{AlN} 値を Fig. 9 に示す. 彼らの値は本実験結果と比べて組成依存性が小さいことがわかる.

従来, CaO-Al₂O₃ 系などの 2 元系スラグにおいて, 混合自由エネルギーが最小になる組成で γ_{CaS} 値は最大値を示している¹⁹⁾. しかし, Fig. 9 からわかるように本研究の γ_{AlN} の組成依存性は逆になっている. このことは γ_{AlN} の算出において $X_{Al_2O_3} = 0.3$ の組成における $a_{Al_2O_3}$ は REIN と CHIPMAN の値を用いているが, この値は精度よく求められたものでない. γ_{AlN} の組成依存性を正確に知るためには今後, スラグ-ガス間平衡実験による $C_{N^{3-}}$ 値とスラグ-メタル間平衡実験による窒素分配比との対比により, あるいは, 同様に $C_{S^{2-}}$ と硫黄分配比により CaO 飽和の CaO-Al₂O₃ 系スラグの $a_{Al_2O_3}$ を精度よく求める必要がある.

4. 結 言

本研究では, ガス-スラグ間平衡実験により CaO-Al₂O₃ 系フラックスの $C_{N^{3-}}$ を求めた. 得られた結果を

要約すると以下のとおりである。

1) 一定窒素分圧下で、スラグ中の窒素濃度の対数と酸素分圧の対数との間には傾きが $-3/4$ の直線関係が得られた。

2) 1723 K から 1923 K の温度範囲において、 Al_2O_3 の飽和および $X_{Al_2O_3} = 0.3$ のスラグ組成について得られた $\log C_{N^{3-}}$ は、温度の逆数に対して直線関係となった。

3) $C_{N^{3-}}$ 値は Al_2O_3 濃度の増加とともに大きくなった。

4) AlN の活量係数の組成依存性を温度の関数として求めた。

文 献

- 1) R. INOUE and H. SUIJO: 3rd International Conference on Molten Slag and Fluxes, The Institute of Metals, Glasgow (1988), p. 77
- 2) 下尾 聡, 木村 弘, 河合正雄: 日本金属学会誌, **36** (1972), p. 723
- 3) K. SCHWERTFEGER and H. G. SCHUBERT: Metall. Trans. B, **8** (1977), p. 535
- 4) A. N. MOROZOV, A. G. PONOMARENKO and Y. E. KOZLOV: Third Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Japan (1971), p. 81
- 5) B. OZTURK and R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking, **15** (1988), p. 305
- 6) A. W. SMITH, F. W. MESZAROS and C. D. AMATA: J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966), p. 240
- 7) Chemical Engineers' Handbook, 4th, ed. by J. H. PERRY, London (1963), Section 3-43 [McGraw-Hill Book]
- 8) M. IWASE, M. YASUDA and T. MORI: Electrochimica Acta, **24** (1979), p. 261
- 9) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology, New York (1980), p. 5 [Academic Press]
- 10) 井上 亮, 小園琢磨, 後藤良三, 水渡英昭: 日本金属学会誌, **55** (1991), p. 304
- 11) H. ULLMAN, D. NAUMANN and W. BURK: Z. Phys. Chem., **37** (1968), p. 337
- 12) B. HALLSTEDT: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p. 15
- 13) K. ITO and R. J. FRUEHAN: Metall. Trans. B, **19** (1988), p. 419
- 14) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 415
- 15) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Soc., **8** (1974), p. 298
- 16) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, **2** (1963), p. 620 [Addison-Wesley]
- 17) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 3403
- 18) B. OZTURK and E. T. TURKDOGAN: Met. Sci., **18** (1984), p. 299
- 19) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 1586