

© 1992 ISIJ

//////////
 論文
 //////////

CaO-Al₂O₃ 系融体-溶鉄間の窒素, 硫黄分配

井上 亮*・井上 肇*²・水渡 英昭*³

Partitions of Nitrogen and Sulfur between CaO-Al₂O₃ Melts and Liquid Iron

Ryo INOUE, Hajime INOUE and Hideaki SUITO

Synopsis:

Nitrogen and sulfur distribution ratios between CaO-Al₂O₃ slag and Fe-0.0001~33 mass% Al alloys were measured in the temperature range of 1823 to 1923 K, using Al₂O₃ and CaO crucibles. The distribution ratios under a CaO crucible were higher than those under an Al₂O₃ crucible, and increased with an increase of Al content. Nitride and sulfide capacities defined by $C_{N^{3-}} = (\text{mass\% N}) \cdot P_{O_2}^{3/4} / P_{N_2}^{1/2}$ and $C_{S^{2-}} = (\text{mass\% S}) \cdot P_{O_2}^{1/2} / P_{S_2}^{1/2}$, respectively, which were obtained by using the reported values for activity of Al₂O₃, agreed well those directly measured in a gas-slag experiment under an Al₂O₃ crucible, but disagreed with those under a CaO crucible. Activities of Al₂O₃ in the CaO-Al₂O₃ melts saturated with CaO were evaluated based on the results in the gas-slag experiments.

Key words: nitrogen; sulfur; distribution ratio; CaO-Al₂O₃ slag; Fe-Al alloy; nitride capacity; sulfide capacity; activity of Al₂O₃.

1. 緒 言

CaO-Al₂O₃ 系スラグは溶鋼の脱硫, 介在物の形態制御に広く用いられており, 二次精錬フラックスの基本系である. 本系のサルファイト・キャパシティー $C_{S^{2-}}$ は多くの研究者^{1)~5)}により, また, ナイトライドキャパシティー $C_{N^{3-}}$ は著者ら⁶⁾により, スラグ-ガス間平衡実験で求められている.

一方, CaO-Al₂O₃ 系融体-メタル間平衡実験では, Al/(Al₂O₃) 平衡で決まる酸素分圧とスラグ-溶鉄間の S 分配比より, OZTURK と TURKDOGAN⁷⁾が $(\text{mass\% S}) \cdot a_{O} / [\text{mass\% S}]$ 値を求めている. また, OZTURK と FRUEHAN⁸⁾は N₂ ガス-スラグ-溶鉄間の三相平衡において, P_{N_2} をガス相から, P_{O_2} を Al/(Al₂O₃) 平衡から規定して, $C_{N^{3-}}$ 値を示している. スラグによる溶鉄の脱窒を考える場合, $C_{N^{3-}}$ 値から計算により, スラグ-メタル間の窒素分配比を推定することができる. しかし, むしろ, スラグ-メタル間平衡実験により, 直接窒素分配比を求めることが望ましいと考えられる. また, 熱力学計算により, P_{O_2} を求め, 窒素分配比から $C_{N^{3-}}$ 値を評

価することができる.

これらの実験では酸素ポテンシャルの算出に Al₂O₃ 活量値を用いる必要がある. CaO-Al₂O₃ 系融体の Al₂O₃ 活量値としては REIN と CHIPMAN⁹⁾が求めた値がよく用いられているが, これは SHARMA と RICHARDSON³⁾が 1773 K において CaS 飽和実験より求めた CaO の活量を基にして, CaO-Al₂O₃ 系化合物の標準生成自由エネルギーおよび状態図から算出したものである. Al₂O₃ 活量値の評価は脱酸平衡を考える上でも重要であるにもかかわらず, その値は研究者間で一致していない¹⁰⁾.

著者らは前報¹¹⁾において, CaO-Al₂O₃ 系スラグ-溶鉄間の酸素の分配を 1823~1923 K で行い, アルミニウム脱酸の平衡定数に関して検討を行った. 本研究では前報¹¹⁾と同一の方法により, 窒素および硫黄の分配実験を行った. 本実験結果と前報¹¹⁾に示したデータにより, 1823~1923 K における CaO-Al₂O₃ 系スラグ-溶鉄間の窒素, 硫黄分配比を求めた. さらに, これらの分配比をスラグ-ガス間実験で求めた $C_{N^{3-}}$, $C_{S^{2-}}$ 値と比較することにより, 前報¹¹⁾の過飽和および Al₂O₃ 活量値についても検討を加えた.

平成 2 年 9 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 5 月 30 日受付 (Received May 30, 1991)

* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

*2 東北大学大学院 (Graduate School, Tohoku University)

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

2. 実 験

実験では, 脱酸 Ar 気流中 1823~1923 K で, CaO または Al₂O₃ るつば中に CaO-Al₂O₃ 系スラグおよび Fe-0.0001~33 mass% Al 合金を溶解した. 本実験における試料調整法, 実験装置, 溶解操作, N および S 以外の分析法は前報¹¹⁾と同じであるので省略する. ただし, スラグ側から窒素を平衡に到達させた実験では AlN を, メタル側からの実験では窒化鉄を窒素源として添加した. また, 硫黄の分配実験においてはスラグ中に CaS を添加した.

窒素分析: スラグ試料は 60 mesh 以下に粉碎して分析に供した. メタルおよび CaO-Al₂O₃ 系スラグを HCl (1+1)20 cm³ で加熱溶解した後, 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ーにより定量した. 極低窒素濃度域における定量精度は 1 ± 0.2 mass ppm であった. 詳細については別報¹²⁾に示した.

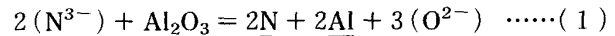
硫黄分析: メタル試料中の硫黄分析は 9 mass ppm を境にして以下に述べる二つの方法で行った. 9 mass ppm 以上の硫黄の定量は酸素気流中燃焼 (高周波加熱炉式)-赤外線吸収法を用いた. 得られた硫黄定量値は日本鉄鋼協会頒布の鋼標準試料 (JSS 240-6, 241-6, 242-7, 152-7) を用いて校正した. 9 mass ppm 未満の硫黄の定量には, 還元蒸留メチレンブルー吸光度法 (JIS-G-1215) を用いた. スラグ試料中の硫黄分析には硫酸バリウム重量法 (JIS-M-8217) を用いた.

3. 実験結果および考察

1823 および 1923 K における窒素分配実験後のスラグ, メタル相の化学組成をそれぞれ Table 1 および 2 に与える. また, 1873 K における硫黄分配実験の結果を Table 3 に与える. 1873 K における窒素分配実験のデータは前報¹¹⁾に与えた.

3.1 窒素分配比と Al 濃度の関係

スラグ-メタル間の窒素の分配は (1) 式のイオン反応式で与えられる.



ここで, (N³⁻), (O²⁻) はそれぞれスラグ中の N³⁻, O²⁻ イオンを表す. N 分配比 L_N (= (mass% N) / [mass% N]) の対数は (1) 式の反応の平衡定数 K₁ を用いて (2) 式で表される.

$$\log L_N = \log [\text{mass\% Al}] - 1/2 \log K_1 + \log (f_N \cdot f_{Al}) + \log \{ a_{O^{2-}}^{-3/2} / (f_{N^{3-}} \cdot a_{Al_2O_3}^{1/2}) \} \dots\dots(2)$$

ここで, a_i は i 成分の活量, f_i は無限希薄基準の i 成分の活量係数である.

本実験において CaO および Al₂O₃ るつばを用いて得られた CaO-Al₂O₃ 系スラグ-溶鉄間の L_N と Al 濃度との関係を 1873 K について Fig. 1 に示す. 前報¹¹⁾でも述べたように, メタル試料中の酸不溶 Al は冷却・凝固時に析出した二次脱酸生成物である. よって, 溶解時の Al 濃度は, 酸可溶 Al 濃度に酸不溶 Al 濃度を加えたものとなり, これを [mass% Al]_{Total} と表した. CaO る

Table 1. Equilibrium data for nitrogen partition at 1823 K.

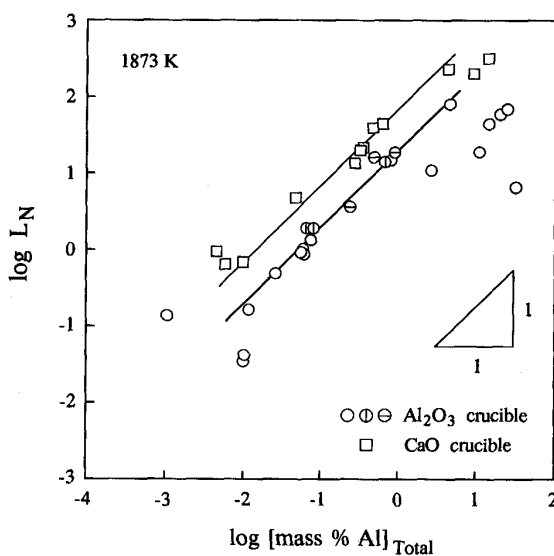
No.	Time (min)	Metal						Slag				
		Sol. (mass %)	Al Insol. (mass ppm)	n	Total O Max. (mass ppm)	Min. (mass ppm)	Ave.	N (mass ppm)	Ca (mass ppm)	Ca (mass %)	Al (mass %)	N (mass ppm)
Al ₂ O ₃ crucible												
A-001	180	4.74	4.5	6	15.0	11.2	13.1	3.9	3.3	27.9	31.9	12.6
A-002	215	9.30	4.0	9	20.5	12.0	15.3	9.4	3.4	27.9	32.2	10.3
A-003	156	14.6	3.7	6	25.7	14.0	20.7	2.5	5.7	28.4	31.9	154
A-004	208	0.0040	22.5	5	136.5	127.3	130.0	19.2	0.21	27.5	32.7	5.7
A-005	261	0.0141	21.5	8	114.6	103.8	108.2	15.0	0.50	27.7	32.7	6.1
A-006	184	0.0794	4.3	10	13.4	6.4	10.2	221	0.93	28.7	31.5	387
A-007	241	0.0663	4.5	4	11.1	8.4	10.0	128	0.72	29.0	31.4	242
A-008	168	0.0200	13.3	9	74.3	65.2	70.9	16.1	0.17	28.2	31.9	6.7
A-009	241	0.139	5.1	4	10.6	8.5	9.4	21.0	0.71	29.1	31.5	60.0
A-010	240	2.28	4.9	9	11.2	5.5	7.8	116	2.9	28.9	31.7	6220
A-011	240	9.59	1.7	5	20.3	13.8	17.3	2.2	6.4	28.1	32.5	49.8
A-012	240	0.00036	0.4	5	140.7	121.0	128.0	34.6	3.3	27.4	31.9	3.1
A-013	240	0.00052	0.1	4	114.6	106.7	108.8	32.6	1.5	27.6	32.0	5.5
A-014	239	0.705	2.2	4	8.9	5.3	6.9	32.4	2.3	28.3	31.3	424
CaO crucible												
C-001	61	4.97	9.3	9	19.8	11.3	15.1	1.1	8.0	40.4	23.2	403
C-002	60	9.52	4.9	4	20.2	16.3	18.2	4.0	12.6	40.5	23.1	955
C-003	62	14.8	6.3	4	16.5	12.4	14.6	2.4	17.4	40.6	22.4	1900
C-004	100	0.677	2.5	6	13.1	2.9	6.9	10.8	2.4	40.6	22.7	238
C-005	99	0.0710	2.5	5	5.0	1.3	2.5	16.2	1.2	40.8	22.5	54.5
C-006	98	0.00013	3.1	5	88.3	68.5	75.7	130	0.91	39.7	23.1	4.1
C-007	100	0.00011	0.8	5	62.4	53.7	57.1	31.3	1.4	40.0	22.4	6.1

Table 2. Equilibrium data for nitrogen partition at 1 923 K.

No.	Time (min)	Metal							Slag			
		Sol. Al (mass %)	Insol. Al (mass ppm)	n	Total O Max. (mass ppm)	Total O Min. (mass ppm)	Ave.	N (mass ppm)	Ca (mass ppm)	Ca (mass %)	Al (mass %)	N (mass ppm)
Al ₂ O ₃ crucible												
A-201	180	4.83	5.2	8	24.3	19.8	22.0	6.0	3.3	22.9	36.1	180
A-202	180	9.40	5.8	6	17.7	14.1	15.8	4.2	2.6	22.7	36.4	327
A-203	180	14.8	7.0	4	24.9	21.1	22.6	21.3	8.0	22.6	35.5	956
A-204	178	0.0449	4.8	5	19.5	13.9	16.9	109	0.59	23.0	35.8	52.0
A-205	176	0.608	7.6	6	15.9	10.9	13.3	49.4	2.6	22.9	35.7	393
A-206	210	9.35	5.6	6	20.0	9.2	12.1	4.9	8.0	23.0	35.8	705
A-207	210	0.0273	5.2	6	17.3	6.3	10.2	117	0.88	23.3	35.9	34.0
A-208	212	0.00137	2.3	4	155.2	150.2	152.8	150	4.8	22.9	35.8	5.0
A-209	210	0.00107	0.5	4	111.8	104.2	107.1	88.5	<0.1	23.0	35.6	3.6
CaO crucible												
C-201	60	4.79	11.0	6	24.9	18.8	21.6	4.7	12.0	42.0	22.1	447
C-202	61	9.52	8.8	5	25.9	21.2	22.9	5.6	19.3	42.7	21.5	1460
C-203	50	14.0	13.8	4	23.6	19.5	21.3	4.0	31.4	42.0	21.6	2230
C-204	60	0.674	2.4	4	16.5	8.1	12.5	16.9	9.0	42.5	21.4	288
C-205	71	0.0019	0.7	3	22.9	19.3	21.3	46.0	1.4	42.6	21.4	7.0
C-206	70	0.00013	1.8	5	99.4	86.8	92.7	142	9.8	42.2	21.2	3.2
C-207	70	0.00014	1.9	5	89.8	71.9	78.8	26.5	3.4	42.0	21.9	3.7

Table 3. Equilibrium data for sulfur partition at 1 873 K.

No.	Time (min)	Metal							Slag			
		Sol. Al (mass %)	Insol. Al (mass ppm)	n	Total O Max. (mass ppm)	Total O Min. (mass ppm)	Ave.	S (mass ppm)	Ca (mass ppm)	Ca (mass %)	Al (mass %)	S (mass ppm)
Al ₂ O ₃ crucible												
A-118S	210	0.00045	0.7	3	138.0	129.5	133.1	358	<0.1	25.3	33.6	330
A-119S	209	0.00076	0.4	3	108.2	96.3	100.5	306	<0.1	26.1	34.0	470
A-120S	210	0.921	2.1	7	14.2	2.7	8.9	9.33	0.38	25.3	33.8	1520
CaO crucible												
C-113S	99	0.00002	1.1	5	103.8	90.7	97.3	119	<0.1	40.5	22.7	1200
C-114S	100	0.0012	1.2	4	19.0	14.6	17.1	12.4	1.1	40.6	23.1	1650
C-115S	100	0.210	<0.1	5	8.7	2.4	6.1	0.30	1.7	40.8	22.8	1580
C-116S	101	0.769	1.3	5	16.4	11.0	13.6	0.12	7.1	40.8	22.1	1600



The marks: \odot represent the experiments for stirring and temperature changes, respectively

Fig. 1. Logarithms of L_N plotted against $\log [\text{mass \% Al}]_{\text{Total}}$ at 1873 K.

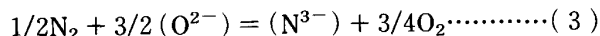
つばを用いた時の L_N は Al_2O_3 りつばを用いた時より大きい値となっている。この理由は、スラグ組成が異なることによって(2)式の右辺第4項が変化したためである。スラグ組成、温度一定下で、メタル相中の N, Al が Henry 則に従うならば、(2)式より明らかなごとく、 $\log L_N$ と $\log [\text{mass \% Al}]$ の関係は傾き1の直線となる。Fig. 1において、極低 Al 濃度域と高 Al 濃度域を除く Al 濃度範囲において直線関係が得られた。直線からのずれについては、極低 Al 濃度域では酸素ポテンシャルが $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 平衡によって規定されにくいこと、(2)式の関係が成立しないこと、また高 Al 濃度域では Henry 則からのずれによるためである。直線関係が得られた事実は、スラグ-メタル間平衡において(1)式で表す反応式により、すなわち $\text{Al}/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 平衡で決まる酸素ポテンシャルにより、N 分配が決まっていることを意味している。図中に示した \odot 印の実験点は、前報¹¹⁾で述べた攪拌および温度変化を与えた実験結果である。これらの実験方法については3.2項で説明す

る。

1823, 1923 K における実験結果についても傾き 1 の直線関係が得られた。

3.2 ナイトライドキャパシティー

窒素に関するスラグ-ガス間反応は次のイオン式で与えられる。

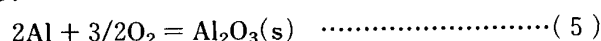


ナイトライドキャパシティー $C_{N^{3-}}$ は次式で定義される。

$$C_{N^{3-}} = (\text{mass\%N}) \cdot P_{O_2}^{3/4} / P_{N_2}^{1/2} \\ = K_3 \cdot a_{O^{2-}}^{3/2} / f_{N^{3-}} \dots\dots\dots (4)$$

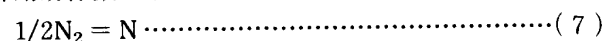
ここで, K_3 は (3) 式の反応の平衡定数である。(4)式より, ナイトライドキャパシティーは, スラグ中の N 濃度が低い場合には一定温度, 一定スラグ組成下で一定であることがわかる。

スラグ-メタル間反応において, 酸素ポテンシャルは先述したとおり, (5) 式の Al/Al_2O_3 平衡によって決まる。



$$\Delta G_5^\circ = -1554000 + 377.6T(\text{J/mol})^{(13)(14)} \dots (6)$$

(5) 式の平衡定数 K_5 , (7) 式で表される窒素の溶解反応の平衡定数 K_7 , および, f_{Al} , f_N の計算に必要な相互作用助係数を用いて整理すると (9) 式の関係となる。



$$\Delta G_7^\circ = 3600 + 23.89T(\text{J/mol})^{(15)} \dots\dots\dots (8)$$

$$\log C_{N^{3-}} = \log L_N + \log(a_{Al_2O_3}^{1/2} / [\text{mass\%Al}]) \\ + \log(K_7 / K_5^{1/2}) \\ - (e_N^{Al} + e_{Al}^{Al})[\text{mass\%Al}] \\ - (e_N^N + e_{Al}^N)[\text{mass\%N}] \dots\dots\dots (9)$$

ただし, (9) 式の導出において, $\{(e_N^O + e_{Al}^O)[\text{mass\%O}]\}$ 項は小さいので無視した。本研究では OZTURK と TURKDOGAN⁷⁾ が REIN と CHIPMAN⁹⁾ の結果をまとめることにより得られた固体 Al_2O_3 基準の $a_{Al_2O_3}$ 値を用いた。その値は Al_2O_3 るつばを用いた実験では 0.25 (1823 K), 0.33 (1873 K) および 0.42 (1923 K), CaO るつばを用いた実験では 0.0063 (1823 K), 0.0048 (1873 K) および 0.0042 (1923 K) である。これらの値とそれぞれの相互作用助係数値¹⁶⁾を用いて, (6), (8), (9) 式より $C_{N^{3-}}$ 値を求めた。

Fig. 2 に Al_2O_3 るつば (1823 K) および CaO るつば (1873 K) を用いた実験における $C_{N^{3-}}$ 値の経時変化を示す。図より, スラグ側およびメタル側から窒素を平衡に到達させた結果は良く一致していることがわかる。

Fig. 3 に $C_{N^{3-}}$ 値と Al 濃度の関係を示す。極低 Al

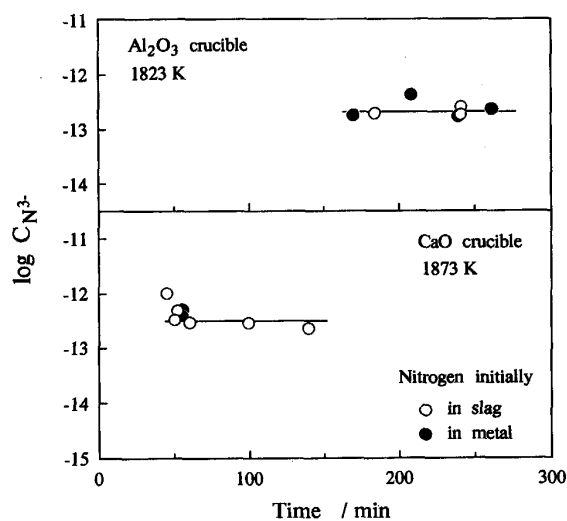
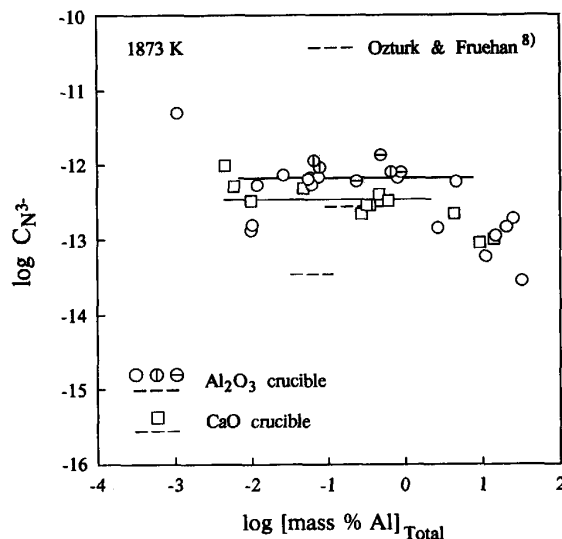


Fig. 2. Time dependence of $\log C_{N^{3-}}$ under Al_2O_3 and CaO crucibles.



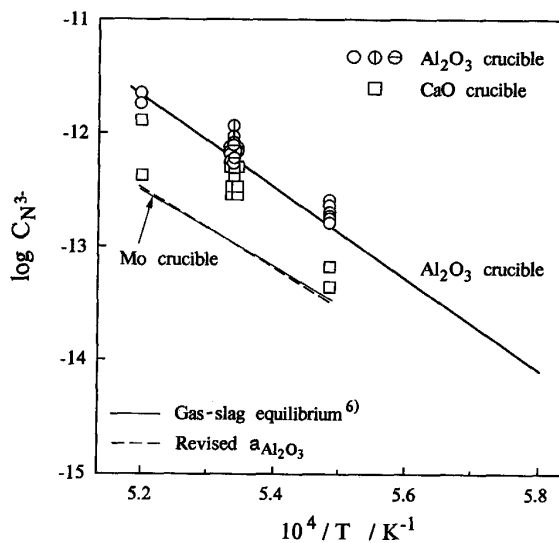
The marks: $\odot\ominus$ are the same denoted in Fig.1

Fig. 3. Logarithms of $C_{N^{3-}}$ plotted against $\log [\text{mass\%Al}]_{\text{Total}}$.

濃度域および高 Al 濃度域で $C_{N^{3-}}$ 値は直線から偏倚しているが, 中間の Al 濃度域では一定値が得られている。OZTURK と FRUEHAN⁸⁾ は 1873 K で Al_2O_3 るつばを用い, N_2 ガス- $CaO-Al_2O_3$ 系スラグ- $Fe-Al$ 合金間の窒素の分配実験を行っている。彼らは, P_{N_2} を気相より, P_{O_2} を $Al/(Al_2O_3)$ 平衡により制御しているが, メタル相中の \underline{N} , \underline{O} 濃度を報告していない。REIN と CHIPMAN⁹⁾ による 1873 K の $a_{Al_2O_3}$ 値 (= 0.33) を用いて, 彼らの求めたスラグ中の N 溶解度と Al 濃度の関係より $C_{N^{3-}}$ 値を算出した。その結果を Fig. 3 中に破線で示す。本研究結果より低い $C_{N^{3-}}$ 値となっていることがわかる。また, 図中に示した $\odot\ominus$ 印の Al_2O_3 るつばを用いた実験点は以下の方法により求めたものである。すな

わち、 \odot 印は初期 \underline{O} 濃度 (約 1000 mass ppm) を高くし、Al を添加後攪拌した実験であり、 \ominus 印は低い初期 \underline{O} 濃度 (約 20~40 mass ppm) の Fe-Al 合金を溶解した後、降温してメタルを凝固させ、再び温度を上げて溶解後静置した実験結果である。その他の実験点は、あらかじめアーク炉で溶解した Fe-Al 合金 (初期酸素濃度 20~40 mass ppm) を用い、一定温度で静置した実験結果である。前報¹¹⁾で述べたように、 \odot \ominus 印の実験では \underline{O} 濃度は $\underline{Al}/(\underline{Al}_2\text{O}_3)$ 平衡に対応する値が得られ、その他の実験では過飽和の \underline{O} 濃度が得られた。これらの結果については後で議論する。

C_{N^3} 値の温度依存性を Fig. 4 に示す。図中の実験点は、各温度において C_{N^3} 値がほぼ一定とみなされる [mass% Al] = 0.001~1 の範囲のものである。本実験において、 $X_{\text{CaO}}/X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 比はスラグ中の N を AlN とみなした場合、 Al_2O_3 るつばを用いた実験では 1.19 (1823 K), 1.00 (1873 K), 0.86 (1923 K), また CaO るつばを用いた実験では 2.40 (1823 K), 2.55 (1873 K), 2.65 (1923 K) とその組成が変化している。これらのスラグ組成を、HALLSTEDT¹⁷⁾ の評価した CaO-Al₂O₃ 系の液相線と比較した。その結果、1823 K において Al_2O_3 るつばを用いて得られた組成は、HALLSTEDT¹⁷⁾ による液相線より約 2.3 mass% Al_2O_3 濃度が高くなったが、その他の組成は彼の液相線組成と良く一致した。このように、各温度において Al_2O_3 るつばおよび CaO るつばで飽和する組成が変化するにもかかわらず、 C_{N^3} 値には明らかな温度依存性が認められる。



The marks: \odot \ominus are the same denoted in Fig.1

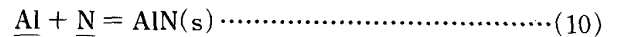
Fig. 4. Temperature dependence of $\log C_{\text{N}^3}$. A broken line was obtained by recalculating the present data of CaO crucible using the revised value of $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.0006$.

Fig. 4 中に Al_2O_3 るつば飽和スラグ-ガス間平衡実験⁶⁾により求められた C_{N^3} 値の温度依存性を実線で示す。本実験結果と非常に良く一致していることがわかる。一方、このスラグ-ガス間実験では 1873 K 以上で CaO るつばを用いた実験ができなかったため、Mo るつばを用いて $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.3$ の組成の C_{N^3} 値が求められている。その結果を実線で Fig. 4 に示す。 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.3$ の組成は、先述した本研究の CaO るつばを用いた実験の組成とほぼ同じであるにもかかわらず、両者の C_{N^3} 値は大きく異なっている。この不一致の理由は、本研究で C_{N^3} 値を求める際に、CaO るつば飽和組成の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ として REIN と CHIPMAN⁹⁾ の値を用いているためと考えられる。この $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 値の評価については 3.5 項で述べるが、本研究で求めた $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 値を用いた結果を Fig. 4 中に破線で示す。

CaO-Al₂O₃ 系の C_{N^3} 値の組成依存性については、前報⁶⁾において従来の研究結果と比較してすでに述べているので、ここでは省略する。

3.3 AlN の活量係数

窒化物の標準生成自由エネルギー¹⁸⁾の比較から、スラグ中の窒素がすべて AlN として存在すると考えて AlN の活量係数を(10)式の反応式より求めた。

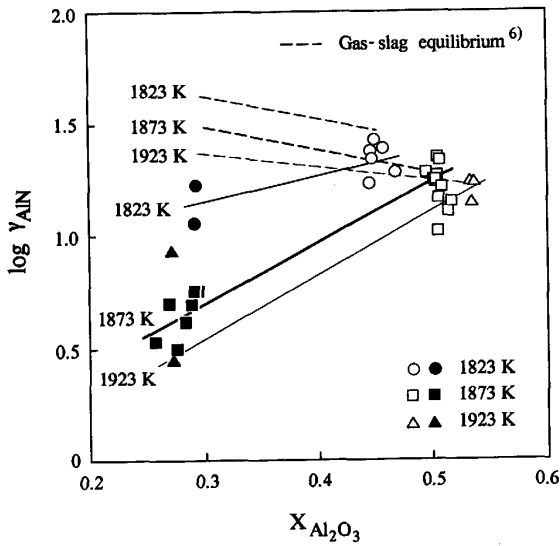


$$\Delta G^\circ_{10} = -267500 + 119.5T \text{ (J/mol)}^{14)16)18)}$$

$$\dots \dots \dots (11)$$

Fig. 4 に示した各実験点について、メタル中の Total Al 濃度、N 濃度、スラグ中の AlN のモル分率、(10)式の反応の ΔG°_{10} 、および f_{Al} 、 f_{N} の計算に必要な相互作用助係数値¹⁶⁾を用いて、AlN の活量係数 γ_{AlN} を求めた。 γ_{AlN} の対数と $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の関係を Fig. 5 に示す。図より、 γ_{AlN} の対数は Al_2O_3 濃度の増加と共に大きくなっている。一方、前報⁶⁾において、スラグ-ガス間平衡実験で求めた C_{N^3} 値より、REIN と CHIPMAN⁹⁾ の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 値を用いて算出した γ_{AlN} を破線で Fig. 5 に示す。 Al_2O_3 るつばによる本実験結果はスラグ-ガス間平衡実験の結果と良く一致したが、CaO るつばによる実験結果では一致せず、 γ_{AlN} の $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 依存性は逆の傾向となっている。この理由は、スラグ-ガス間実験による C_{N^3} 値とスラグ-メタル間実験によるその不一致の理由と同様に、スラグ-ガス間実験で $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.3$ の組成についての C_{N^3} 値から γ_{AlN} を求める際に、REIN と CHIPMAN⁹⁾ の $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ 値を用いたためであると考えられる。

Fig. 5 において、 γ_{AlN} の対数と $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ の間に直線関係が成り立つと仮定して、 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.3, 0.4$ および 0.45 について温度依存性を求め、(12)式の関係より



The marks : ○□△ represent the experiments using Al₂O₃ crucible, and ●■▲ using CaO crucible
 Fig. 5. Dependence of log γ_{AIN} on Al₂O₃ content in slag.

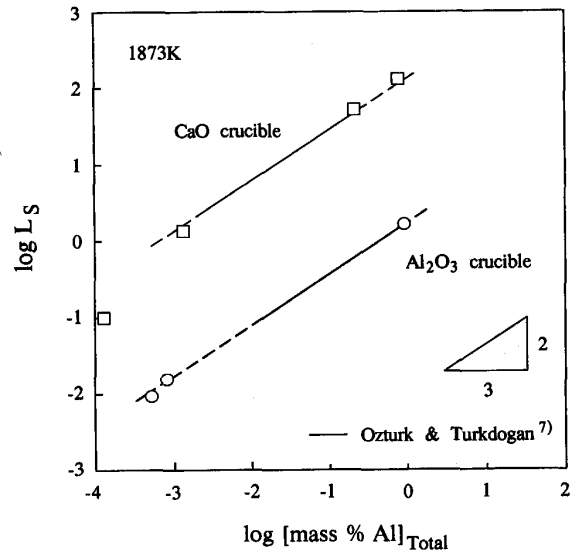


Fig. 6. Sulfur distribution ratios plotted against total Al contents in logarithmic scales.

AIN の溶解熱 L_{AIN} および溶解の過剰エントロピー \bar{S}_{AIN}^{EX} を算出した。

$$\ln \gamma_{AIN} = L_{AIN}/RT - \bar{S}_{AIN}^{EX}/R \dots \dots \dots (12)$$

その結果, $X_{Al_2O_3} = 0.3, 0.4, 0.45$ の組成における $L_{AIN}(\bar{S}_{AIN}^{EX})$ の値は, それぞれ, 419 kJ(209 J/K), 309 kJ(145 J/K), 253 kJ(113 J/K) となった。AIN の飽和組成まで Henry 則が成立すると仮定して求めた AIN の溶解度は, Al₂O₃ りつば中で 2.5 mass% (1823 K), 2.8 mass% (1873 K), 3.2 mass% (1923 K), CaO りつば中では 4.4 mass% (1823 K), 15 mass% (1873 K), 25 mass% (1923 K) となった。

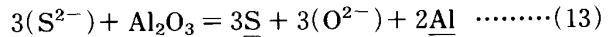
3.4 硫黄分配比と Al 濃度の関係

前報¹¹⁾では, 酸素の分配に関して過飽和現象が見出された。しかし, 過飽和の酸素が認められた実験において, N 分配比, ΔG_5° 値¹³⁾¹⁴⁾, ΔG_7° 値¹⁵⁾, REIN と CHIPMAN⁹⁾ の $a_{Al_2O_3}$ 値および相互作用助係数¹⁶⁾を用いて求めた $C_{N^{3-}}$ 値は, スラゲ-ガス間平衡⁶⁾から求めた $C_{N^{3-}}$ 値と Al₂O₃ りつば飽和実験の場合には良く一致した。また, Al₂O₃ りつばを用いて攪拌および温度変化を与えることにより平衡酸素濃度が得られた実験についても, $C_{N^{3-}}$ 値は良く一致した。これは, 核生成を伴う Al 脱酸反応では過飽和となるのに対し, スラゲ-メタル間反応は N 分配に関しては過飽和とはならず, 平衡になっているためと思われる。そこで, さらにこの点を確かめるために, スラゲ-メタル間で S 分配実験を行い, S 分配比から求めた $C_{S^{2-}}$ 値と従来スラゲ-ガス間平衡により求められている値とを比較した。

1873 K における CaO-Al₂O₃ 系スラゲ-溶鉄間の S

分配比 L_S と Al 濃度との関係を Fig. 6 に示す。図より, CaO りつばを用いた場合の L_S は Al₂O₃ りつばを用いた場合より大きい値が得られている。OZTURK と TURKDOGAN⁷⁾ が同様の実験で求めている結果を Fig. 6 に実線で示す。本実験結果は彼らの結果と非常に良く一致した。

スラゲ-メタル間反応は次式で与えられる。



(13)式の反応の平衡定数 K_{13} を用いて, L_S の対数は (14)式で表される。

$$\begin{aligned} \log L_S = & 2/3 \log[\text{mass\% Al}] - 1/3 \log K_{13} \\ & + \log \{ a_{O^{2-}} / (f_{S^{2-}} \cdot a_{Al_2O_3}^{1/3}) \} \\ & + \log(f_{Al}^{2/3} \cdot f_{\underline{S}}) \dots \dots \dots (14) \end{aligned}$$

(14)式より $\log L_S$ と $\log[\text{mass\% Al}]$ との間には傾き 2/3 の直線関係が得られることになり, Fig. 6 に示すごとく, 本実験および OZTURK と TURKDOGAN⁷⁾ による結果はこの関係を満足している。これは, 3・1 項で得られた窒素分配の実験結果と同様に, Al/(Al₂O₃) 平衡によって酸素ポテンシャルが制御されていることを示している。

サルファイドキャパシティー $C_{S^{2-}} (= (\text{mass\% S}) \cdot P_{O_2}^{1/2} / P_{S_2}^{1/2})$ は, ΔG_5° 値 (平衡定数 K_5)¹³⁾¹⁴⁾, $a_{Al_2O_3}$ 値⁹⁾, 硫黄の溶解反応 $1/2S_2 = \underline{S}$ の ΔG° 値 (平衡定数 K_S)¹⁹⁾, $f_{\underline{S}}$, f_{Al} の計算に必要な相互作用助係数値¹⁶⁾を用いて, (15)式から求めることができる。

$$\begin{aligned} \log C_{S^{2-}} = & \log L_S \\ & + \log \{ a_{Al_2O_3}^{1/3} / [\text{mass\% Al}]^{2/3} \} \\ & + \log(K_5^{1/3} / K_S) - \log(f_{Al}^{2/3} \cdot f_{\underline{S}}) \dots \dots (15) \end{aligned}$$

その結果を Fig. 7 に与える. CARTER と MACFARLANE²⁾ および SHARMA と RICHARDSON³⁾ が 1773 K で, CAMERON ら⁴⁾ が 1823 K で, FINCHAM と RICHARDSON¹⁾ が 1923 K で, それぞれスラグ-ガス間平衡実験より求めた $C_{S^{2-}}$ 値から推定した 1873 K の $C_{S^{2-}}$ 値を Fig. 7 中に矢印で示す. 本実験および OZTURK と TURKDOGAN⁷⁾ の結果から得られた Al_2O_3 りつば飽和組成での $C_{S^{2-}}$ 値は, スラグ-ガス間平衡実験からの推定値と良く一致している. CaO りつば飽和実験の結果ではスラグ-ガス間平衡実験からの推定値より大きくなっているが, 後述する $a_{Al_2O_3} = 0.0006$ の値を用いて計算した $C_{S^{2-}}$ 値はこの推定値と良く一致した. この点からも REIN と CHIPMAN⁹⁾ による CaO 飽和組成での $a_{Al_2O_3}$ 値の評価に問題があると思われる.

Fig. 7 から明らかのごとく, $C_{N^{3-}}$ の場合と異なり, CaO りつばを用いた実験の方が大きい $C_{S^{2-}}$ 値が得られている. これは, CaO- Al_2O_3 系スラグでは CaO が増加すると $a_{O^{2-}}$ が増加し, 逆に $f_{S^{2-}}$ が減少するため, (14)式および(15)式から $C_{S^{2-}}$ 値が大きくなると説明される. 一方, $C_{N^{3-}}$ においては, 塩基性成分の CaO が増加すると $a_{O^{2-}}$ は増加し, Al_2O_3 が減少するため $f_{N^{3-}}$ が増加する. 従って, 塩基性成分の増減により $a_{O^{2-}}$, $f_{N^{3-}}$ の変化が同時に起こることになり, (4)式で定義される $C_{N^{3-}}$ の変化を一義的に論ずることはできない.

Al_2O_3 りつば飽和スラグ-メタル間の S 分配比から求めた $C_{S^{2-}}$ 値が, 従来のスラグ-ガス間平衡による $C_{S^{2-}}$ 値と良く一致したことからも, 先述した N 分配と同様

に S 分配に関しても $Al/(Al_2O_3)$ 平衡により P_{O_2} が規定されていることが明らかである.

均質相からの析出反応の場合, Bulk 中の O 濃度が過飽和となるにもかかわらず, 液-液反応であるスラグ-メタル間反応では $Al/(Al_2O_3)$ 平衡により P_{O_2} が規定されるという現象については, 今後検討すべき課題である. ただし, CaO-SiO₂ 系スラグを用いた酸素の分配平衡実験においては, 酸素の過飽和現象は見出されなかった.

3.5 CaO 飽和 CaO- Al_2O_3 系融体の Al_2O_3 活量の評価

本研究で求めた CaO 飽和 CaO- Al_2O_3 系スラグの $C_{N^{3-}}$ 値と, スラグ-ガス間平衡実験で求めた $X_{Al_2O_3} = 0.3$ における $C_{N^{3-}}$ 値が一致しないことは Fig. 4 で示した. そこで, $X_{Al_2O_3} = 0.3$ の組成が CaO りつばを用いた実験組成に近いことから, スラグ-ガス間平衡実験で得られた $C_{N^{3-}}$ 値が CaO りつば飽和組成での値と等しいと近似して, (9)式を用いて $a_{Al_2O_3}$ 値を評価した. その結果を 1873 K について Fig. 8 に示す. また, Fig. 7 に示したスラグ-ガス間平衡実験による $C_{S^{2-}}$ の推定値を用いて, (15)式から $a_{Al_2O_3}$ 値を評価した結果を Fig. 8 に示す. 得られた $a_{Al_2O_3}$ 値は 0.0002~0.003 の間でばらついてはいるものの Al 濃度によらずほぼ一定とみなされ, その平均値は 0.0006 となった. 同様に, スラグ-ガス間実験で得られた $C_{N^{3-}}$ 値と本実験結果の対比により求められた CaO りつば飽和組成での $a_{Al_2O_3}$ 値は, 1823 K で 0.0012, 1923 K で 0.0003 となった. $X_{Al_2O_3} = 0.3$ の組成における $C_{N^{3-}}$ 値

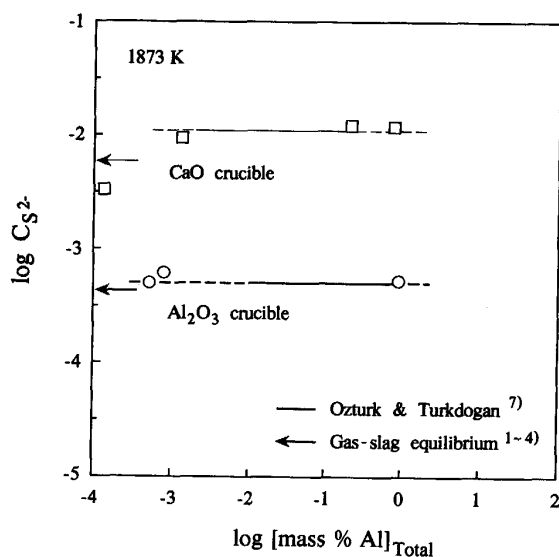


Fig. 7. Sulfide capacities plotted against total Al contents in logarithmic scales.

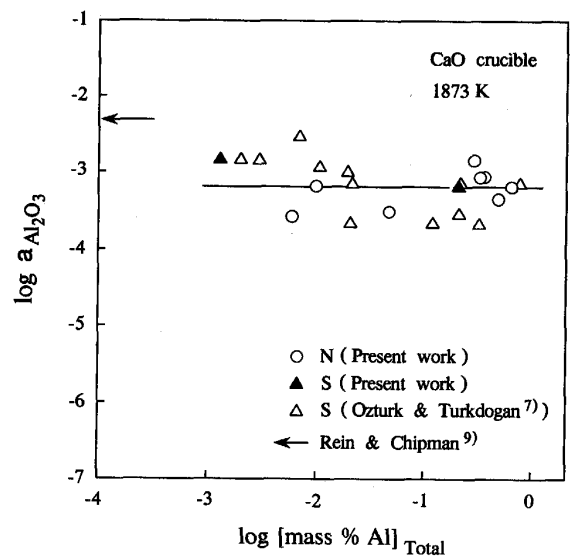


Fig. 8. Activities of Al_2O_3 assessed from the data obtained by gas-slag ($C_{N^{3-}}$, $C_{S^{2-}}$) and slag-metal (L_N , L_S) equilibration experiments.

を CaO るつば飽和組成に対して用いることによる誤差を考えた場合、REIN と CHIPMAN⁹⁾ が示した値より小さいことは確かである。Al₂O₃ 活量値は Al による脱酸平衡を論じる上で重要であるため、今後十分な精度で実験的に求められることが望まれる。

4. 結 言

Fe-0.0001~33 mass% Al 合金-CaO-Al₂O₃ 系スラグ間で窒素および硫黄の分配平衡実験を 1823~1923 K において行い、以下の結果を得た。

1) スラグ-メタル間の窒素分配比および硫黄分配比は Al 濃度と共に増加し、限られた Al 濃度範囲において、これら分配比の対数は Al 濃度の対数に対してそれぞれ傾き 1 および 2/3 の直線で表された。また、いずれの分配比も CaO るつばを用いた方が Al₂O₃ るつばの場合より大きい値となった。

2) 窒素分配比は温度上昇により低下したが、ナイトライドキャパシティーは上昇した。

3) 従来の Al₂O₃ 活量値を用いて求めたナイトライドキャパシティーおよびサルファイドキャパシティーの値は、スラグ-ガス間平衡実験で得られた値と Al₂O₃ るつば飽和組成では一致したが、CaO るつば飽和組成では一致しなかった。

4) スラグ-ガス間平衡実験によるナイトライドキャパシティーおよびサルファイドキャパシティーの値を基に、CaO るつば飽和組成の Al₂O₃ 活量値を求めた。その値は、1823 K で 0.0012, 1873 K で 0.0006, 1923 K で 0.0003 であった。

文 献

- 1) C. J. B. FINCHAM and F. D. RICHARDSON: Proc. R. Soc. A, **233** (1954), p. 40
- 2) P. T. CARTER and T. G. MACFARLANE: J. Iron Steel Inst., **185** (1957), p. 54
- 3) R. A. SHARMA and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **198** (1961), p. 386
- 4) J. CAMERON, T. B. GIBBONS and J. TAYLOR: J. Iron Steel Inst., **204** (1966), p. 1223
- 5) G. J. W. KOR and F. D. RICHARDSON: J. Iron Steel Inst., **206** (1968), p. 700
- 6) 富岡活智, 木渡英昭: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 260
- 7) B. OZTURK and E. T. TURKDOGAN: Met. Sci., **18** (1984), p. 299
- 8) B. OZTURK and R. J. FRUEHAN: Ironmaking Steelmaking, **15** (1988), p. 15
- 9) R. H. REIN and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **233** (1965), p. 415
- 10) 藤澤敏治, 山内睦文, 坂尾 弘: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 368
- 11) 水渡英昭, 井上 肇, 井上 亮: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 375
- 12) 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
- 13) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 2 (1963) [Addison-Wesley]
- 14) R. J. FRUEHAN: Metall. Trans., **1** (1970), p. 3403
- 15) P. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Metall. Soc. AIME, **218** (1960), p. 1088
- 16) G. K. SIGWORTH and J. F. ELLIOTT: Met. Sci., **8** (1974), p. 298
- 17) B. HALLSTEDT: J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990), p. 15
- 18) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry for High Temperature Technology(1980)[Academic Press]
- 19) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **242** (1968), p. 940, **245** (1969), p. 133