

新 制

工

833

京大附図

ジルコニア固体電解質を利用した
起電力法による
鉄鋼精錬用フラックスの熱力学的研究

藤原弘康

ジルコニア固体電解質を利用した
起電力法による
鉄鋼精錬用フラックスの熱力学的研究

藤原弘康

記号及び表記法について

参考文献は各章ごとに数え、本文の各章末にまとめて記した。

図、表、および式の番号は各章ごとに数えて、章番号と図番号を付けた。例えば図1-1であれば第1章の1番目の図であることを示す。さらに細かく分類する場合には図1-1-(3)と()付きで示した番号を付けた。また、図及び表は各章ごとにまとめて章末に記した。

単位はS Iに準じた。温度 T はすべて絶対温度で単位は[K]である。但し、圧力 P の単位は[atm]に統一した。

電氣的に中性な成分を下付きで表す場合は $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ の様に表し、イオン種を表す場合には $X(\text{O}^{2-})$ の様に () でくくって表した。

使用した記号は以下の通り

$a_i, a(i)$: i 成分の活量

$C(i)$: i 成分のCapacity

c_p : 定圧比熱

E : 起電力[mV]

$f_i, f(i)$: i 成分の活量をヘンリー基準でとった時の活量係数

f_{ef_i} : i 成分の自由エネルギー関数

$\Delta f_{ef}(N-n)$: $N-n$ 式で表される反応に対する自由エネルギー関数の変化量

$\Delta f_{ef_T}(N-n)$: 同上。但し温度 T [K]における値

F : ファラデー定数 $23.06[\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{mV}^{-1}] = 96.49[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{mV}^{-1}]$

G_i : i 成分のギブスエネルギー

G^{ex} : 混合にともなう過剰の自由エネルギー変化(積分量)

\overline{G}_i^{ex} : 混合にともなう過剰の自由エネルギー変化(i 成分に関する部分モル量)

G^{mix} : 混合にともなう自由エネルギー変化

$\Delta G^\circ(N-n)$: $N-n$ 式で表される反応に対する標準ギブスエネルギー変化。

$\Delta G_T^\circ(N-n)$: 同上。但し温度 T [K]における値

h_i :ヘンリー基準でとった*i*成分の活量

H_i :*i*成分のエンタルピー

$\Delta H^\circ(N-n)$:N-n式で表される反応に対する標準エンタルピー変化

$\Delta H^\circ_T(N-n)$:同上。但し温度 T [K]における値

$(\%i)$:溶融塩中の*i*成分の重量パーセント

$[\%i]$:合金中の*i*成分の重量パーセント

$K(N-n)$:N-n式で表される反応に対する平衡定数

M_i :*i*成分の分子量

n_i :*i*成分のモル数

N_i :*i*成分の規定数

p_i :*i*成分の分圧

R :気体定数 $1.987[\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}] = 8.314[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$

S_i :*i*成分のエントロピー

$\Delta S^\circ(N-n)$ N-n式で表される反応に対する標準エントロピー変化

$\Delta S^\circ_T(N-n)$:同上。但し温度 T [K]における値

$W, \Delta W$:重量、および重量変化

$X_i, X(i)$:*i*成分のモル分率

$\gamma_i, \gamma(i)$:*i*成分の活量をラウル基準でとった時の活量係数

γ_i° :無限希薄領域でヘンリーの法則に従う活量係数

μ_i :*i*成分の化学ポテンシャル

目次

第1章 序論

第2章 強塩基性スラグ中の P_2O_5 の活量測定

2-1 緒言

2-2 フラックスの脱燐能の評価

2-2-1 脱燐能評価方法における P_2O_5 の活量測定の位置づけ

2-2-2 脱りん平衡に関するポテンシャルダイヤグラム

2-2-3 フラックスの脱燐能に関する従来の研究

2-2-4 実験対象スラグ及び温度

2-3 起電力法による P_2O_5 の活量測定方法

2-3-1 ジルコニア固体電解質法による平衡酸素分圧の測定

2-3-2 起電力法による P_2O_5 の活量測定原理

2-3-3 実験装置

2-3-4 実験操作

2-3-5 実験対象スラグの組成と測定温度

2-3-6 試料化合物の合成方法

2-3-7 化学分析と組成の決定

2-4 ガス平衡法による $4CaO \cdot P_2O_5 (Ca_4P_2O_9)$ 及び $3CaO \cdot P_2O_5 (Ca_3P_2O_8)$ の生成自由エネルギー測定方法

2-4-1 $4CaO \cdot P_2O_5 (Ca_4P_2O_9)$ の生成自由エネルギー測定原理

2-4-2 $4CaO \cdot P_2O_5 (Ca_4P_2O_9)$ の生成自由エネルギー測定、
実験装置及び操作

2-4-3 $3CaO \cdot P_2O_5 (Ca_3P_2O_8)$ の生成自由エネルギー測定原理

2-4-4 $3CaO \cdot P_2O_5 (Ca_3P_2O_8)$ の生成自由エネルギー測定、
実験装置及び操作

2-4-5 試料化合物の合成方法

2-5 $MgO+P_2O_5$ 系スラグ中の P_2O_5 の活量測定結果及び考察

2-5-1 MgO 飽和 $MgO+P_2O_5$ 系スラグ中の P_2O_5 の活量

2-5-2 均一液相 $MgO+P_2O_5$ 系スラグ中の P_2O_5 の活量

2-5-3 2-5のまとめ

- 2-6 BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果及び考察
 - 2-6-1 活量測定結果
 - 2-6-2 Temkin モデルによる活量測定結果の検討
 - 2-6-3 P₂O₅の活量の温度依存性
 - 2-6-4 1473 [K]におけるBaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のBaOの活量
 - 2-6-5 Phosphate Capacity
 - 2-6-6 2-6のまとめ
- 2-7 4CaO·P₂O₅及び3CaO·P₂O₅の生成ギブスエネルギーの測定結果及び考察
 - 2-7-1 4CaO·P₂O₅とCaOが共存するときの酸素分圧と溶銅中の磷濃度の関係
 - 2-7-2 4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギー
 - 2-7-3 ガス平衡法による4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定結果
 - 2-7-4 スラグサンプルのX線分析結果
 - 2-7-5 3CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定時の平衡到達の確認
 - 2-7-6 3CaO·P₂O₅と4CaO·P₂O₅が共存するときの溶銅中の磷濃度の温度依存性
 - 2-7-7 CaO系スラグによる溶銑脱磷の可能性
 - 2-7-8 2-7のまとめ
- 2-8 CaO+CaCl₂+P₂O₅系及びCaO+CaCl₂+BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果及び検討
- 2-9 SrO+SrCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量
 - 2-9-1 活量測定結果とBaO+BaCl₂+P₂O₅系との比較検討
 - 2-9-2 熔融スラグ中への炭酸ガス溶解度との比較検討
 - 2-9-3 2-9のまとめ
- 2-10 BaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量
 - 2-10-1 坩堝材として使用したMgOの影響
 - 2-10-2 活量のフッ素濃度依存性
 - 2-10-3 P₂O₅の活量及び活量係数の温度依存性
 - 2-10-4 錯体生成の可能性
 - 2-10-5 アパタイトの晶出の可能性
 - 2-10-6 2-10のまとめ

2-11 結言

第2章に関する参考文献、図、写真及び表

第3章 含クロム溶銑脱燐用フラックス中の Cr_2O_3 の活量測定

3-1 緒言

3-2 含クロム溶銑からの脱燐の可能性

3-2-1 ステンレス鋼溶製プロセスの現状

3-2-2 Cr_2O_3 の活量測定の意義

3-2-3 Cr_2O_3 含有フラックスに関する従来の研究

3-2-4 Cr_2O_3 の活量の測定方法

3-2-5 Cr_2O_3 の活量測定対象フラックス

3-3 第3法則法による Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーの評価

3-3-1 研究目的

3-3-2 第3法則法

3-3-3 自由エネルギー関数

3-3-4 Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーの評価

3-3-5 3-3のまとめ

3-4 Cu+Cr合金中のCrの活量

3-4-1 固体電解質法による溶銅中のクロムの活量測定の可能性

3-4-2 実験装置及び操作

3-4-3 試料化合物の合成方法

3-4-4 化学分析と組成の決定

3-4-5 実験結果及び考察

3-4-6 3-4のまとめ

3-5 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系の相平衡

3-5-1 研究目的

3-5-2 実験装置及び操作

3-5-3 実験結果及び考察

3-5-4 3-5のまとめ

3-6 $\text{BaO}+\text{CrO}_x$ 擬2元系の相平衡

3-6-1 研究目的

3-6-2 実験装置及び操作

- 3-6-3 実験結果及び考察
 - 3-6-4 3-6のまとめ
 - 3-7 Cr_2O_3 の活量測定手法及び操作
 - 3-7-1 起電力法によるスラグ中の Cr_2O_3 の活量測定原理
 - 3-7-2 実験装置及び操作
 - 3-7-3 実験対象スラグの組成と測定温度
 - 3-7-4 試料化合物の合成方法
 - 3-7-5 化学分析と組成の決定
 - 3-7-6 3-7のまとめ
 - 3-8 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量測定結果及び考察
 - 3-8-1 酸素分圧とクロム濃度の関係
 - 3-8-2 Cr_2O_3 の活量と温度の関係
 - 3-8-3 $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の生成自由エネルギー
 - 3-8-4 3-8のまとめ
 - 3-9 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量測定結果及び考察
 - 3-9-1 Cr_2O_3 の活量とスラグ組成の関係
 - 3-9-2 自由度の検討
 - 3-9-3 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系相平衡関係の推定
 - 3-9-4 坩堝材との反応の可能性
 - 3-9-5 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2$ 系フラックスによる含クロム溶銑脱燐の可能性
 - 3-9-6 3-9のまとめ
 - 3-10 結言
- 第3章に関する参考文献、図及び表

第4章 ほう酸塩及び珪酸塩系スラグ中の Fe_xO の活量測定

- 4-1 緒言
- 4-2 スラグ中の Fe_xO の活量
 - 4-2-1 Fe_xO の活量測定の意義
 - 4-2-2 Fe_xO の活量に関する従来の研究
 - 4-2-3 測定対象スラグ
- 4-3 実験手法及び操作
 - 4-3-1 固体電解質法による Fe_xO 含有スラグ中の酸素分圧測定

- 4-3-2 Fe_xO の活量の導出と誤差の検討
 - 4-3-3 実験装置及び操作
 - 4-3-4 実験対象温度およびスラグの組成とその変化方法
 - 4-3-5 試料化合物の合成方法
 - 4-3-6 化学分析と組成の決定
 - 4-4 $\text{B}_2\text{O}_3+\text{Fe}_x\text{O}$ 系スラグ中の Fe_xO の活量測定結果及び考察
 - 4-4-1 1473[K]、1573[K]、1673[K]における活量測定結果
 - 4-4-2 B_2O_3 の活量と混合の自由エネルギー
 - 4-4-3 Fe_xO の活量係数の温度依存性
 - 4-4-4 状態図の相境界と活量測定で得られた相境界との比較
 - 4-4-5 中間化合物の生成自由エネルギー
 - 4-4-6 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比とスラグ組成
 - 4-4-7 代表的な酸性成分と Fe_xO の2元系スラグ中における Fe_xO の活量との比較
 - 4-4-8 溶鉄とのボロン分配
 - 4-4-9 4-4のまとめ
 - 4-5 $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 系スラグ中の Fe_xO の活量測定結果及び考察
 - 4-5-1 Fe_xO の活量測定結果
 - 4-5-2 Fe_xO の活量に及ぼす $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2}$ 比の影響
 - 4-5-3 1673[K]における Fe_xO の等活量曲線
 - 4-5-4 $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 3元系との等活量線の比較
 - 4-5-5 $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、Tridymite飽和の液相線の決定
 - 4-5-6 仮想的な純粋液体を標準状態とした BaO 及び SiO_2 の等活量係数曲線
 - 4-5-7 $\text{BaO}+\text{SiO}_2$ 2元系の混合の自由エネルギー
 - 4-5-8 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比の組成依存性
 - 4-5-9 4-5のまとめ
 - 4-6 結言
- 第4章に関する参考文献、図及び表

第5章 総括

第 1 章 序論

現在、鉄鋼精錬プロセスにおいてシリコン、燐などの溶鉄あるいは溶鋼中の不純物元素は、主として酸化精錬によって溶融フラックス（おもに液体酸化物からなる）中へ取り除かれている。溶鉄中の不純物元素は適当な酸化剤と反応して酸化物を形成し、溶鉄の表面へ浮上してフラックス中に取り込まれる。従って、これら不純物元素を効果的に取り除くためにはフラックスの化学的性状を把握すること、すなわち、フラックス系についての成分の活量、状態図、あるいは溶鉄との成分の分配平衡などの情報を得ることが重要である。つまり、このような熱力学的な研究の目的の一つは不純物元素の除去限界を明らかにすることである。熱力学的な手法では、現実の複雑な多成分系に関する情報を採取し整理することは事実上不可能である。そこで、熱力学的な測定を行う第 2 の目的として、現実の複雑な多元系の熱力学的情報を推察するための基礎データを提供し、かつ、単純な系の情報から複雑な系への推定を行うための理論を構築するための材料を提供することがあげられる。

以上のような観点から本研究では、アルカリ土類金属酸化物-ハロゲン化物系を主体としたフラックス中の P_2O_5 並びに Cr_2O_3 の活量、及び、ほう酸塩並びに珪酸塩系スラグ中の Fe_xO の活量を測定し、以下の点に関して熱力学的な検討を行った。

第 2 章、第 3 章では現在、鉄鋼精錬プロセスのなかで最も重要な課題の一つである脱燐平衡に関する熱力学的な検討を行った。酸化脱燐反応を効果的に進行させるための熱力学的条件の一つは、 P_2O_5 の活量が低いフラックスを用いて脱燐することである。第 2 章では以下の点に関する知見を得ることを目的として、アルカリ土類金属酸化物をベースとした強塩基性フラックス中の P_2O_5 の活量測定を行った。

- ①近年、鉄鋼精錬用フラックスとして用いられるようになったハロゲン化物含有フラックス中における Cl^- 、 F^- などのハロゲンイオンの役割
- ② CaO 系フラックスによる熱力学的な脱燐限界
- ③溶融フラックス中での P_2O_5 の活量の温度依存性
- ④ $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 系フラックス中の BaO をより安価な CaO で置換した場合の P_2O_5 の活量に及ぼす影響

第 3 章では、含クロム溶鉄からの脱燐について検討を行うため、アルカリ土類金属酸化物+ハロゲン化物+ Cr_2O_3 系フラックスに関する熱力学的な検討を行った。

含クロム溶鉄からの脱燐は重要な合金成分であるクロムの歩留まりを維持するため、 Cr_2O_3 の活量を高く維持できるフラックスを用いなければならず、酸化脱燐が特に困難である。アルカリ土類金属酸化物+ハロゲン化物系フラックスは P_2O_5 の活量を低く維持できると期待されているが、アルカリ土類金属酸化物+ハロゲン化物に Cr_2O_3 を加えた3元系に関する熱力学的情報はきわめて少ない。そこで本章では、

- ①スラグ中の Cr_2O_3 の活量を測定するために必要な熱力学的な諸量の決定
- ② $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の相平衡関係
- ③ $\text{BaO}+\text{CrO}_x$ 系固体酸化物中のCrの価数の温度及び酸素分圧依存性
- ④ $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系フラックス中の Cr_2O_3 の活量とその温度依存性
- ⑤ $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系フラックス中の Cr_2O_3 の活量の組成依存性

について検討を行った。

第4章では、ほう酸塩及び珪酸塩系スラグ中の Fe_xO の活量測定を行った。本研究で Fe_xO の活量測定の対象としたスラグ系は $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系と $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 系である。

B_2O_3 含有スラグは、溶融還元プロセスによるフェロボロン母合金の製造を行う上で特に重要な役割を担う可能性があり、近年注目されている。本研究で $\text{Fe}_x\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Fe_xO の活量測定を行う目的は、

- ① Fe_xO の活量の組成依存性および、これまで報告されている状態図との整合性
- ② Fe_xO の活量係数の温度依存性
- ③溶融還元法による $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグからの溶融フェロボロン合金の溶製の熱力学的な可能性

を明らかにすることの3点である。

また、 $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 3元系スラグは、塩基+酸+酸化剤からなる代表的な鉄鋼精錬用スラグとして従来より広く研究がなされてきた $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 3元系スラグ中の BaO を CaO で置換した系であり、溶融珪酸塩系スラグ中でのアルカリ土類金属イオンの役割を知る上で興味深い。この系の Fe_xO の活量測定から、

- ①均一液相スラグ中での Fe_xO の活量の組成（特に塩基性酸化物と酸性酸化物の比に対する）依存性
- ② $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 3元系の状態図の等温断面
- ③ $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 3元系あるいは $\text{BaO}+\text{SiO}_2$ 2元系の混合の自由エネルギー

の3点に関する知見を得ることを目的とした。なお、これまで $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{BaO} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_x\text{O}$ 系については成分の活量に関する報告がなく、本研究による Fe_xO の活

量が初めての報告である。

次に、本研究で採用した実験方法について説明する。一般に、融体中のある成分の活量を実験的に決定する方法としては、①ガス平衡法、②クヌーゼンセル質量分析法、③起電力測定法、④蒸気圧測定法などがあるが、冶金学的に重要な成分系に関する1300[K]を越える高温度での活量測定方法としては①、③の手法による場合が多い。本研究で採用した活量測定方法は主としてジルコニア固体電解質を用いた起電力測定法である。

本実験方法の特徴は、液体の金属及び液体のスラグ相を含有する不均一相間の成分元素の分配平衡が成立している状態で、ジルコニアを固体電解質として使用した消耗型酸素センサーを用いて起電力測定を行い、系の平衡酸素分圧を測定したことである。従来、ジルコニア固体電解質による酸素分圧の測定手法の適用範囲としては、気相中、熔融金属中、固体金属及び固体酸化物からなる不均一相中などの酸素分圧の測定が多く、液体スラグと液体金属が共存した状態でジルコニア固体電解質を利用し、熱力学的測定を行った例は少ない。

熔融金属と熔融酸化物を平衡させることの利点は、スラグ-メタル間の分配平衡を迅速に到達させるられること、及び、ガス相とメタル相を遮断できることである。例えば、本研究では溶銅中のクロムと Cr_2O_3 を平衡させる場合に液体スラグとして CaCl_2 を共存させる、あるいは、 CaO と $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が共存する時の P_2O_5 の活量を測定する場合に両固相飽和の液体 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグを共存させるなど、スラグ-メタル間の成分分配平衡に直接的には必要でない液体スラグを意図的に共存させて起電力測定を行った。

また、消耗型酸素センサーを使用することによる利点としては、起電力測定の応答速度を速めたこと、及び、1つのスラグ組成で平衡酸素分圧の測定終了後、順次スラグ組成を変更して実験を継続することができ、1測定点あたりの実験時間を大幅に短縮できたことがあげられる。

なお、上述した本研究で採用した実験方法に関する詳細は2-3、3-4、3-7、4-3で検討する。

第2章 強塩基性スラグ中の P_2O_5 の 活量測定

2-1 緒言

鋼中の不純物元素である燐は粒界に偏析し、鋼の機械的性質に重大な悪影響を及ぼすと言われている。このため精錬工程における脱燐技術の確立は重要な課題であった。近年、溶銑予備処理や2次精錬などのプロセスが開発され、転炉の役割は変化したが、特に脱燐プロセスは溶銑予備処理技術の導入によって大幅な変革を遂げた。

従来の鋼の溶製法は次のようであった。高炉から出銑された銑鉄を溶銑鍋あるいはトピードカーを用いて転炉へ運搬する。転炉においては、造滓剤として多量のCaOを装入し、転炉上部のランスから純酸素を吹き込むことによって、溶銑中のシリコンを酸化して造滓と昇温を行う。それに引き続き脱炭、および不純物のスラグ中へ酸化除去を行い、転炉から出鋼する、というプロセスである。従って、スラグ-メタル間反応による精錬はほとんど転炉内に限られており、かつ、転炉で使用されるスラグは Fe_xO 、CaOと SiO_2 をベースとする熔融珪酸塩であった。溶銑予備処理は、このような転炉機能の一部を高炉鑄床、溶銑運搬用のトピードカーや取鍋など、転炉に運搬される前の段階に分担させることによって、鋼の高品質化、コストの削減を可能にした。特にわが国では

- ① 鉬石中の燐濃度が高いオーストラリア鉬を多く使用する。
- ② 米国と比較すると転炉におけるスクラップ比率が小さく熱的に余裕があり、転炉における熱源としての溶銑中のシリコンは重要でない。
- ③ 極低燐ステンレス鋼など高品質鋼に対するのニーズが高まった。

などの背景から溶銑予備処理技術が広く普及し、現在では国内のほとんどの一貫製鉄所において何らかの予備処理を施しており、一部の製鉄所においては予備処理専用工場で溶銑の全量処理を行っている。溶銑予備処理の導入によるメリットは、

- ① 高炉鑄床における脱珪後、脱燐脱硫を行うため、脱燐脱硫用スラグ中の SiO_2 が少なく、高塩基度スラグによる十分な脱燐脱硫が可能である。
- ② 転炉スラグの減少によって鉄歩留まりの向上、顕熱ロスの低下、スラグ原単位の削減、耐火物コストの低減、鋼中の成分元素のクローズコントロール

ルがはかれる。

③脱磷条件として有利な、温度の低い溶鉄段階での脱磷が可能である。

④高炉操業の自由度が拡大する。

などがあげられる。

このような溶鉄予備処理の導入は、従来全く使用されなかったようなフラックスの大量使用を促した。すなわち、塩基性を確保するため SiO_2 を含有せず、かつ、スラグの滓化を促進させる必要から CaCl_2 や CaF_2 など低融点のアルカリ土類金属のハロゲン化物を多量に含有するフラックスである。またステンレス鋼や、極低磷鋼と言った高品質化へのニーズによって脱磷用フラックスに要求される塩基度は上昇し、 Na_2O 、 BaO などの強塩基性酸化物も使用されるようになった。

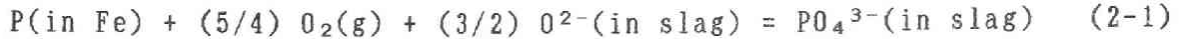
溶鉄中の磷を除去するには、塩基性スラグと Fe_xO や酸素などの酸化剤を投入することによって溶鉄中の磷を PO_4^{3-} の形でスラグ中に取り込む酸化脱磷法と、 CaC_2 、 $\text{Ca}+\text{CaF}_2$ などを使用し、溶鉄中の磷をスラグ中へ P^{3-} の形に還元して除去する方法がある。しかしながら、還元脱磷は脱磷生成物である Ca_3P_2 から発生するフォスフィンが有害なためスラグ処理が困難である、耐火物の損傷が著しいなど、解決すべき課題が多く、広く実操業に適用されるには至らなかった。一方、スラグ中の代表的塩基性成分である CaO よりもさらに塩基性の強い BaO や Na_2O などを含有するフラックスが特に含クロム溶鉄に有効であるとの指摘がなされ、強塩基性フラックスによる酸化脱磷法が注目されるようになった。

後述するように1970年代以降、 CaO 、 BaO 、 Na_2O などを含有する強塩基性フラックスの熱力学的な研究が行われているが、十分でなく、特にフラックス中のハロゲン化物の役割については未解決な問題が多い。本研究では $\text{Cu}+\text{P}$ 合金とスラグ間の磷分配平衡法と起電力測定による酸素分圧測定法あるいは、ガス平衡法を組合せることにより、このような強塩基性フラックス中の P_2O_5 活量測定方法を開発し、種々のフラックスの持つ脱磷能を定量的に評価することを試みた。

2-2 フラックスの脱磷能の評価

2-2-1 脱磷能評価方法における P_2O_5 活量測定的位置づけ

溶鉄中の磷を酸化除去する反応式は、イオン反応式で表すと次式

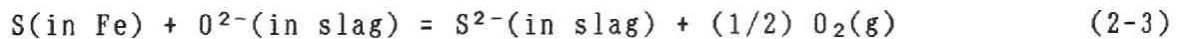


のように表すことができる。この反応の平衡常数 $K(2-1)$ は

$$K(2-1) = \frac{f(PO_4^{3-}) \times (\%PO_4^{3-})}{[\%P] \times p_{O_2}^{5/4} \times a(O^{2-})^{3/2}} \quad (2-2)$$

で与えられる。(2-2)式の中でフラックスの成分によって変化させ得るパラメータは磷酸イオンの活量係数 $f(PO_4^{3-})$ と、 O^{2-} イオンの活量 $a(O^{2-})$ である。つまり、 $f(PO_4^{3-})$ が低く、 $a(O^{2-})$ を高く維持できるフラックスは脱磷能が高いと評価することができる。しかしながら、現段階では単独イオンの活量を実測することは不可能であるため、(2-2)式に基づいて脱磷能を直接評価するのは困難である。このためイオンの活量(イオンの活量を含む量)を測定可能なパラメーターに置き換える種々の方法が提案されている。

Fincham & Richardson¹⁾ は溶鉄-スラグ間の硫黄分配を酸素分圧と関連づける巧妙な手法を考案した。還元脱硫反応はイオン反応式で書けば



で表され、この反応の平衡常数 $K(2-3)$ は、

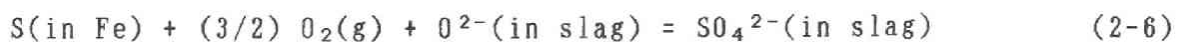
$$K(2-3) = \frac{f(S^{2-}) \times (\%S^{2-}) \times p_{O_2}^{1/2}}{[\%S] \times a(O^{2-})} \quad (2-4)$$

となる。上式の右辺のうち測定可能な部分を Sulphide capacity: $C(S^{2-})$ と定義した。つまり、

$$C(S^{2-}) = \frac{(\%S^{2-}) \times p_{O_2}^{1/2}}{[\%S]} = \frac{K(2-3) \times a(O^{2-})}{f(S^{2-})} \quad (2-5)$$

である。このパラメーターは温度とスラグ組成のみの関数であり、またスラグ中のS濃度が十分小さければS濃度に無関係なパラメータである。

また、酸素分圧が高い場合には溶鉄中のSは次式によってsulphateとしてスラグ中へ酸化除去される。



この反応についても同様にsulphate capacity

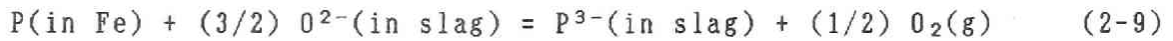
$$C(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{(\% \text{SO}_4^{2-})}{[\% \text{S}] \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}} = \frac{K(2-6) \cdot a(\text{O}^{2-})}{f(\text{SO}_4^{3-})} \quad (2-7)$$

が定義される。これらのパラメータを用いることによって図2-1に示すように酸化脱硫される場合と還元脱硫される場合を明確に示すことが可能になった。

Fincham & RichardsonによってS分配について定義されたcapacityの概念は、スラグ中の他の多くの成分に拡張され、脱磷反応の記述にも適用されている。たとえばSano et al.²²⁾は、次式で定義されるphosphate capacity

$$C(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{(\% \text{PO}_4^{3-})}{[\% \text{P}] \cdot P_{\text{O}_2}^{5/4}} = \frac{K(2-1) \cdot a(\text{O}^{2-})^{3/2}}{f(\text{PO}_4^{3-})} \quad (2-8)$$

と、(2-10)式で定義されるphosphide capacity



$$C(\text{P}^{3-}) = \frac{(\% \text{P}^{3-}) \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{[\% \text{P}]} = \frac{K(2-9) \cdot a(\text{O}^{2-})^{3/2}}{f(\text{P}^{3-})} \quad (2-10)$$

を測定し、酸化脱磷と還元脱磷の境界酸素分圧を示した。

また、Luxs²³⁾の定義に従えば、上述の2つのパラメータ $f(\text{PO}_4^{3-})$ 、 $a(\text{O}^{2-})$ の内、 $a(\text{O}^{2-})$ は熔融塩の塩基度を表すため、脱磷反応のみならずスラグ-メタル間反応を解明する上で重要なパラメータとなり得る。しかしながら熔融塩の場合には電氣的に中性な成分がほとんどなく、イオンないしは錯イオンに解離しているため酸素イオン濃度がきわめて高く、酸素イオン濃度を活量として代用できる場合はほとんどない。すなわち、熔融塩中では水溶液中の pH に相当する汎用的かつ定量的な塩基度の尺度が存在しない。このため以下のような方法で測定可能なパラメータにより塩基度を記述する方法が検討されている。

①古典的なCaO/SiO₂比

スラグ中の代表的な塩基性成分CaOと酸性成分SiO₂の重量比をスラグの塩基度とするもので、非常に簡便であるため現在においても現場的に使用されている。

②炭酸ガス溶解度

Wargner²⁴⁾は、(2-5)式に示したようにcapacityが $a(\text{O}^{2-})$ の項を含むことから、スラグの塩基度を定量的に評価できる可能性があると考え、carbonate capacityを測定することによって塩基度を評価する方法を提案した。

③オプティカル(光学的)塩基度

Duffy & Ingram⁹⁾は、ガラス状に急冷されたスラグ中のプローブイオンの紫外線吸収波長のズレが熔融時の塩基度に比例すると考え、この吸収波長のズレを光学的塩基度: λ と称し、スラグの持つ塩基度を λ で評価する方法を提唱した。Sosinsky & Somerville¹⁰⁾は多くのスラグにおいて capacity と光学的塩基度の間には良好な相関が認められると報告している。しかしながら光学的塩基度はガラス状の試料しか直接測定することができず、それ以外の試料については Pauling の電気陰性度とスラグ組成から便宜上計算しているにすぎない。また理論的に吸収波長のズレと O^{2-} イオンの活量と結び付けられないため、概念的に理解しにくいのみならず、熱力学的な意味も希薄であると考えざるをえない。

④ レドックス平衡による塩基度

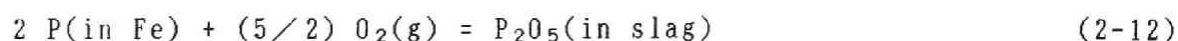
従来より Fe_xO 含有スラグ中の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} の比の値がスラグの塩基度 (CaO/SiO_2) と相関があることが知られていた。森⁷⁾はこの点に注目して Fe_xO をプローブイオンとした塩基度の評価方法を提案した。すなわち、

$$R = Fe^{2+} / \Sigma Fe \quad (2-11)$$

で定義されるパラメータによりスラグの塩基度を評価する方法である。森の塩基度は Fe_xO の希薄な領域についてのみ記述可能であるが、この欠点を補うために中村と佐野¹¹⁾は Cu をプローブ元素としてスラグ中に添加し、 Cu^{2+}/Cu^{1+} のレドックス平衡から塩基度を評価する方法を提案している。しかしながら、種々のフラックス系に対する特定成分の capacity との相関は不明確である。

これまで述べたようなイオン反応式に基づく脱磷能の評価方法は、実際に熔融スラグ中における磷は磷酸イオンとして存在すること、塩基度という汎用性のあるパラメータと関係づけられることから広く検討されてきたが、現段階では特定のパラメータを用いてスラグの持つ脱磷能を評価する試みは十分成功しているとはいえない。

一方、熱力学的なパラメータは熔融スラグ中のイオンの形態と言った微視的な構造と無関係であるため、電氣的に中性な成分についてのみ考慮すればよい。すなわち、酸化脱磷に限って記述するのであれば、 P_2O_5 を酸化物系の 1 つの成分として取り扱うことによって、溶鉄からの脱磷反応を (2-12) 式



で表すことができる。従って、この反応の平衡常数は

$$K(2-12) = \frac{\gamma_{P_2O_5} \cdot X_{P_2O_5}}{[\%P]^2 \cdot p_{O_2}^{5/2}} \quad (2-13)$$

と表される。つまり、 P_2O_5 の活量係数 $\gamma_{P_2O_5}$ を低く維持できるフラックスは脱磷能が高いと評価することができる。これまで溶鉄温度、製鋼温度において純粋な P_2O_5 が液体で存在し得ないために適当な標準状態を決定できなかつたこと、実際に直接活量を測定する手段が存在しなかつたことから、 P_2O_5 の活量係数によって脱磷能を評価した例は余り多くない。Turkdogan & Pearson¹⁰⁾は溶鉄-スラグ間の磷分配のデータを基に P_2O_5 の活量係数をスラグ組成と温度の関数として表すことによって、フラックスのもつ脱磷能を定量的に評価することを試みた(2-2-3で検討)。本研究では P_2O_5 の活量測定方法を確立し、仮想的純粋液体の P_2O_5 を標準状態として採用することによって、フラックスのもつ脱磷能を P_2O_5 の活量係数によって定量的に評価し得ると考えた。

以上述べたように電気的中性成分の活量測定による脱磷能の評価方法は、

①電気的に中性な成分の活量は熱力学的な意味付けが明白であること

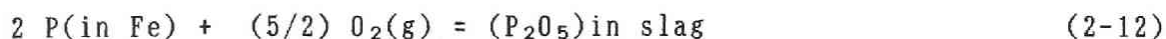
②合理的な実験方法を採用すれば実測可能なパラメーターであること

の2点においてイオン反応式に基づく脱磷能の評価方法よりも合理的であると考えられる。

2-2-2 脱りん平衡に関するポテンシャルダイヤグラム

2-2-1で述べたように現在のところ熔融塩中の塩基度を定量的に評価する尺度は存在しない。したがって、脱磷平衡に関してのみ言及するのであればスラグ中の電気的に中性な成分の活量、すなわち脱磷生成物である P_2O_5 の活量でスラグの持つ脱磷能を評価するのが最も妥当である。

以下、 P_2O_5 の活量からスラグの脱磷能をどのように評価すれば良いかについて説明する。図2-2に1673[K]における脱磷平衡に関するポテンシャルダイヤグラムを示す。縦軸は酸素分圧の対数、横軸はヘンリー基準でとった溶鉄中の磷の活量の対数である。また横軸にはSigworth¹⁰⁾が報告している溶鉄中の相互作用パラメーターを用いて換算した磷濃度を、縦軸にはヘンリー基準でとった溶鉄中の酸素の活量を副目盛りで示してある。溶鉄からの酸化脱磷反応式は



と書くことができるので、

$$\log p_{O_2} = -(4/5) \log h_p + (2/5) \log a_{P_2O_5} + (2/5) \log K(2-12) \quad (2-14)$$

h_p :ヘンリー基準でとった磷の活量

と表される関係が成立する。つまり、グラフ上の任意の点から傾き(-4/5)の直線を引けば、グラフ右端の副目盛りからその点における P_2O_5 の活量が分かる。例えば、 MgO と $3MgO \cdot P_2O_5(M_3P)$ の2相が共存するとき、 P_2O_5 の活量は一定となり、その値は 10^{-13} 程度であることが分かる。

まず、 CaO を使って脱磷を行う場合について考察してみる。図2-2中 $CaO+C_4P$ と示してあるのは、Bookeyの報告¹¹⁾をもとに CaO と $4CaO \cdot P_2O_5$ が共存するときの酸素分圧と h_p の関係を示したもので、 CaO 系スラグでは P_2O_5 の活量が最も低く 10^{-21} 程度の値となっている。 CaO を用いて脱磷を行う場合、この直線より上の領域では P_2O_5 が溶鉄中の P より安定であり、脱磷反応が進行することを意味している。反対に、下側では P のほうが安定で復磷が進行することになる。通常、溶鉄中の h_p 、 h_0 は図中にハッチで示した範囲にある。従って、溶鉄を CaO で脱磷しようとしても、溶鉄は斜線の下側にあるため、脱磷反応は進行しない。実際のプロセスで CaO 系スラグによって脱磷が可能であるのは(i)脱磷用スラグに FeO などの酸化剤を添加する、あるいは、(ii) O_2 gasを吹き込むなどの方法より、スラグ-メタル界面での酸素ポテンシャルをバルクのそれよりも高くしているためであると解釈されている。例えば酸素分圧を 10^{-12} 程度まで引き上げて固体 CaO を用いて脱磷を行ったとする。このときには図中の点Aで示される $[SP]$ 即ち50ppmまで脱磷が出来るということになる。つまり P_2O_5 の活量が一定の条件で脱磷能をあげるためには、傾き(-4/5)の線に沿って酸素分圧を上昇させれば良いということがわかる。

一方、含クロム溶鉄の場合には、 Cr の歩留まり低下を防ぐため酸素分圧を一定水準以下に抑える必要がある。図中の破線は含クロム溶鉄中のクロムと純粋な Cr_2O_3 が平衡するときの酸素分圧を示している。スラグ中の Cr_2O_3 の活量が1であるとする、極低磷ステンレス鋼の脱磷目標である50ppmまで脱磷したいという場合には、図中の点Bで示される点、つまり P_2O_5 の活量を 10^{-26} 程度に維持できるスラグを用いれば良いということがわかる。

以上のように、図2-2に示したポテンシャルダイヤグラムは酸素分圧-脱磷限界-スラグ中の P_2O_5 の活量の3者の関係を検討するのに有益である。しかしながらこのような検討を行い脱磷能を評価するためは、種々のフラックス中における P_2O_5 の活量に関する知見が不可欠である。

2-2-3 フラックスの脱磷能に関する従来の研究

これまでの脱磷平衡に関する議論はスラグ-メタル間の磷分配、あるいは phosphate capacity に関する記述が多く、直接溶融スラグ中の P_2O_5 の活量係数を報告している例は余り多くない。

スラグ中の P_2O_5 の活量に関する最初の報告は Turkdogan & Pearson¹²⁾ が行った。彼らは多くのスラグ-メタル間の分配平衡値から、 P_2O_5 の活量係数を代表的なスラグ成分(例えば、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 など)の濃度の関数として見積った。また、この報告の中で、次式の反応の標準自由エネルギー変化



$$\Delta G^\circ(2-15) = 51250 - 73.2 T \quad [J/mol] \quad (2-16)$$

$$12250 - 17.5 T \quad [cal/mol]$$

を温度の関数として表し、製鋼温度において仮想的な純粋液体の P_2O_5 を標準状態として採用することを提唱した。

萬谷ら¹³⁾は $FeO+P_2O_5$ 系スラグ中の FeO の活量を測定し、Gibbs-Duhem の式の積分から P_2O_5 の活量を求めている。また、加藤ら¹⁴⁾はクヌーゼンセル質量分析法を用いて、 PO_2 、 PO の蒸気圧から P_2O_5 の活量を求めている。しかしながらこれらの報告は強塩基性スラグを対象としたものではなく、 P_2O_5 の活量の値は ~ 0.1 程度と大変高い値である。

強塩基性スラグ中の P_2O_5 の活量に関する報告としては、 $Na_2O+SiO_2+P_2O_5$ 系スラグを対象とした2つの報告が知られている。山口と後藤¹⁵⁾はこの系のスラグ中の Na_2O の活量を起電力法で測定し、Gibbs-Duhem の式を用いて P_2O_5 の活量を求めた。一方、月橋ら¹⁶⁾は $Na_2O+SiO_2+P_2O_5$ 系のスラグを $Pb+Na$ 合金及び $Fe+C+P$ 合金と平衡させ $CO+CO_2$ ガス平衡により求めている。

これらの報告によれば、 Na_2O 系フラックスはスラグ中に代表的酸性成分である SiO_2 が50%程度に達し、かつ、 P_2O_5 のモル分率が約 0.1 程度であっても P_2O_5 の活量を $10^{-20} \sim 10^{-30}$ の低い値にとどめることができ、非常に強い塩基性を示すことがわかる。しかしながら、現在 Na_2O 系フラックスは Na_2O の蒸気圧が高く蒸発損失が多いことや、耐火物を消耗することなどから脱磷用としてはほとんど採用されていない。

また、鉍石の低品位化、二-ズの高度化に伴い溶鉄の予備処理が広く行われるようになっている現在では、高炉鑄床等において、まず予備脱珪が行われていることが多い。このことは、脱磷段階でのスラグ中の SiO_2 の量の減少を意味してい

る。そこでSiO₂を使わずにCaOなど塩基性酸化物を溶融し、フラックスの流動性を確保するために、CaF₂などのアルカリ土類ハロゲン化物が使用されている。

このような背景から、佐野らによるBaO+BaF₂系¹⁹⁾及びCaO+CaF₂系¹⁷⁾、井上ら¹⁸⁾によるNa₂O、CaOをベースとする酸化物-ふっ化物系及び、橋本らによるCaO+CaCl₂系¹⁹⁾、CaO+CaF₂系²⁰⁾スラグと溶鉄との磷分配、phosphate capacityが報告されているが、これらの系についてはP₂O₅の活量測定は行われていないのが現状である。

CaO系スラグでは固体のCaOと4CaO·P₂O₅が共存するときP₂O₅の活量は最も低い値となり、その値からCaO系スラグを用いた場合の脱磷限界を知ることが出来る。また、CaO+CaF₂+Fe_xO系スラグによって脱磷する場合を考えると、スラグ中へP₂O₅を生成するために必要な酸素をすべてFe_xOから供給する場合、脱磷用フラックス中のCaOとFe_xOの比は図2-3(1573[K]におけるCaO+P₂O₅+Fe_xO 3元系状態図の等温断面図²¹⁾)中の点Aで示される組成に相当²²⁾する。この組成のスラグが脱磷後には図中点Bで示される組成まで変化することになる。すなわち、およそ普通鋼レベルの溶銑脱磷を行う場合には脱磷生成物として3CaO·P₂O₅が生じると考えられる。

これまで、Bookey¹¹⁾、Turkdogan²³⁾により、4CaO·P₂O₅、3CaO·P₂O₅、の生成自由エネルギーの報告がなされているが、後述(2-7-7)するようにこれらの生成自由エネルギーの報告値は、現在、多くの鉄鋼会社での操業実績から重大な鉄ロスを生じることなくCaO系フラックスによる酸化脱磷が可能であるという報告²⁴⁾と矛盾する。

2-2-4 実験対象スラグ及び温度

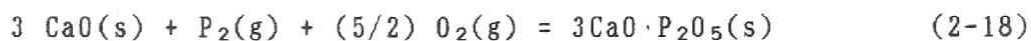
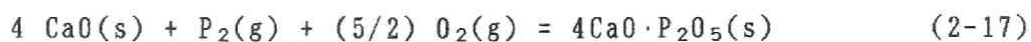
本研究ではアルカリ土類金属酸化物-ハロゲン化物系フラックスを中心にフラックス中のP₂O₅の活量測定を行った。本研究でP₂O₅の活量測定の対象としたスラグ系及び実験温度は以下の通りである。(表2-1参照)

- ①P₂O₅の活量測定の第一段階として、本研究で開発した実験手法の妥当性を示すため、1673[K]におけるMgO+P₂O₅系の固液共存領域、及び、均一液相領域におけるP₂O₅の活量測定を行った。
- ②アルカリ土類金属酸化物+塩化物系スラグに共通する熱力学的性質について検討するため、BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系、CaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系、及び、SrO+SrCl₂+P₂O₅ 3元系の活量測定を行った。それぞれ2~4の異なる酸化物/塩化

物比で測定を行い、酸化物を塩化物で置換した場合の影響を調査した。また、 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 系については、 P_2O_5 の活量の温度依存性を知るため、1423[K]、1473[K]、1523[K]の3温度での測定を行った。

③ $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系スラグ中の Ba^{2+} イオンの一部を Ca^{2+} イオンで置換した場合、あるいは Cl^- イオンの一部を F^- イオンで置換した場合の P_2O_5 の活量に及ぼす影響を調査するため $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 5元系及び、 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{BaF}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 4元系スラグ中の P_2O_5 の活量測定を行った。

④ CaO を主体としたスラグによる脱燐挙動の熱力学的解明を行う目的のため、(2-17)式、(2-18)式



で表される反応の生成自由エネルギーを測定した。

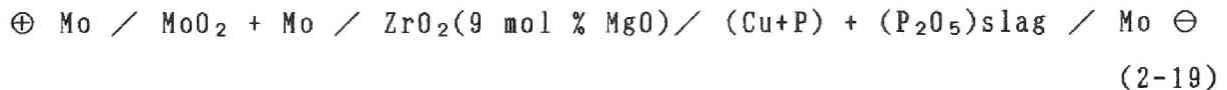
2-3 起電力法によるP₂O₅の活量測定方法

本節ではジルコニア固体電解質を用いた起電力法によるP₂O₅の活量測定方法について説明する。なお、ガス平衡法による活量測定方法は次節で述べる。

2-3-1 ジルコニア固体電解質法による平衡酸素分圧の測定

本研究では、ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により平衡酸素分圧の測定を行った。

起電力測定に用いたジルコニアは、9 mol%のMgOで安定化された日本化学陶業製である。ジルコニア電解質の化学成分を表2-2に示す。このジルコニアセルは、図2-4に示すように一端閉管状、外径 5.5~6.0[mm]、内径 4[mm]、長さ 50[mm]のもので、この中に重量比 4/1 の Mo と MoO₂ の混合粉末を密に充填し、直径 3 [mm]の Mo 棒を挿入し、ジルコニアセメント(住友化学工業製)で固定したものである。この電池は式で書くと(2-19)式のように表すことができる。



すなわち、この電池はいわゆる酸素濃淡電池であり、基準極として使用したMo + MoO₂の平衡酸素分圧と、スラグ-メタル間の平衡酸素分圧との差が起電力を与える。固体電解質中のイオンの輸率が1である場合、電池の起電力はNernstの式から

$$E = \frac{4 F}{R T} \ln \frac{p_{\text{O}_2}(\text{Mo})}{p_{\text{O}_2}} \quad (2-20)$$

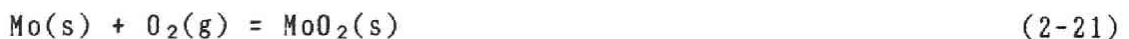
F : Faraday定数

R : 気体定数

$p_{\text{O}_2}(\text{Mo})$: Mo+MoO₂の2相が共存するときの平衡酸素分圧

p_{O_2} : スラグ-メタル間の平衡酸素分圧

で与えられる。ここで基準極側の平衡酸素分圧: $p_{\text{O}_2}(\text{Mo})$ は、Iwase et al.²⁵⁾により報告されている次式で表されるMoO₂の標準生成自由エネルギー



$$\Delta G^\circ(2-21) = -576.1 + 0.1692 T \quad [\text{kJ/mol}] \quad (2-22)$$

から、(2-23)式で与えられる。

$$\log p_{O_2}(Mo) = \Delta G^\circ(2-21) / (2.303 R T) \quad (2-23)$$

固体電解質が完全にイオン伝導体である場合、(2-20)式を用いることにより温度と起電力から測定極側の平衡酸素分圧が求められるが、本研究の実験対象温度1423~1673[K]では、ZrO₂-9mol%MgO電解質のイオンの輸率を1と見なせない場合がある。図2-5に1473[K]、1673[K]でのイオンの輸率と酸素分圧の関係を示す。この図から、1473[K]、1673[K]では、それぞれ酸素分圧が10⁻¹⁵[atm]、および10⁻¹⁰[atm]程度以下の領域では電子電導を考慮しなければならないことがわかる。

Wagner²⁶⁾は、イオンの輸率が1でないとき、電池の起電力は(2-24)式で与えられることを示した。

$$E = - \frac{1}{Z_1 F} \int t_{ion} d\mu_i \quad (2-24)$$

Z_1 : i成分の電荷

μ_i : i成分の化学ポテンシャル

ここで、 t_{ion} はイオンの輸率であり、(2-25)式

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_e} \quad (2-25)$$

σ_{ion} : イオンの電導度

σ_e : 電子の電導度

で与えられる。また、Schmalzried²⁷⁾は、測定可能なパラメーター p_\ominus を導入することにより、イオンの輸率が(2-26)式

$$t_{ion} = \frac{p_{O_2}}{p_{O_2} + p_\ominus} \quad (2-26)$$

で表されることを示した。ここで、 p_\ominus はイオン電導度と電子電導度が等しくなるときの酸素分圧であり、電解質固有のパラメーターである。(2-26)式を(2-24)式に代入し積分することにより、起電力は、

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{O_2}(Mo)^{1/4} + p_\ominus^{1/4}}{p_{O_2}^{1/4} + p_\ominus^{1/4}} \quad (2-27)$$

で与えられる。なお、本研究で採用した、ZrO₂-9mol%MgO電解質の場合、Iwase et al.²⁸⁾によれば、

$$\log p_\ominus = 20.4 - 6.45 \times 10^4 / T \quad (2-28)$$

で与えられることが報告されている。つまり、本研究で測定対象とした酸素分圧

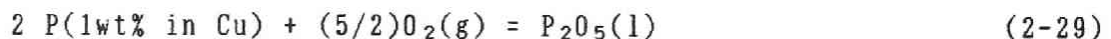
は多くの場合 O^{2-} イオンと電子の混合伝導領域であり、(2-27)式を用いることによって電子伝導にともなうNernstの式からのズレを補正している。しかしながら混合伝導領域における酸素分圧の測定を行うことは電解質を通しての酸素イオンの移動が行われていることを意味し、電解質近傍で濃度分極を生じる可能性がある。特に温度が高く、測定酸素分圧が低い場合には電解質を通しての酸素透過が無視できず、ジルコニア固体電解質を用いた酸素分圧の測定は困難になる。酸素透過が著しく酸素分圧の測定ができない場合には、測定起電力は時間とともに低下し安定しない。しかしながら酸素透過が十分無視し得る量である場合には安定した起電力が得られる。本研究においては、すべてこのように安定した起電力が得られる場合においてのみ酸素分圧の測定を行った。また、適宜酸素センサーや、溶湯、スラグを激しく攪拌しながら測定しても誤差範囲内では起電力の変化が認められず、濃度分極が無視し得る範囲内では生じていないことも確認した。

図2-6には、本研究で使用したものと同様の酸素センサーすなわちジルコニア固体電解質と基準極として $Mo+MoO_2$ を用いた起電力法によって測定可能な温度と酸素分圧の範囲を示してある。この範囲は、本研究で P_2O_5 、 Cr_2O_3 の活量測定を行った温度と酸素分圧の関係と、Iwase et al.によって報告されている Fe_xO に活量測定に基づいて決定したが、一部、測定不可能な範囲に関しては当研究室で行った未公表の測定結果も記した。もちろん、起電力測定が可能な領域は測定極側の電極の性状にも大きく依存すると考えられるが、概ねイオンの輸率が0.9以上の範囲であると考えられる。

2-3-2 起電力法による P_2O_5 の活量測定原理

2-3-2-(a) 活量の導出

本研究で取り扱う平衡反応式は、次式

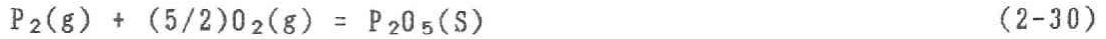


で表される。また、Turkdogan & Pearson²⁹⁾は、次の各反応の標準自由エネルギー変化を



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-15) &= 12250 - 17.5 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= 51250 - 73.2 T \quad [\text{J/cal}] \end{aligned} \quad (2-16)$$

および、



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-30) &= -379000 + 138.5 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= -1586000 + 579.5 T \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (2-31)$$

と報告しているので、(2-32)式の反応の自由エネルギー変化



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-32) &= -367750 + 121.0 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= -1534000 + 506.3 T \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (2-33)$$

が求められる。この値と、Iwase et al.²⁹⁾が報告している(2-34)式の反応の自由エネルギー変化



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-34) &= -29800 + 0.13 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= -125000 + 0.54 T \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (2-35)$$

を用いることにより、(2-29)式に対する自由エネルギー変化

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-29) &= -307150 + 120.7 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= -1284750 + 505.2 T \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (2-36)$$

が求められる。また、 $\Delta G^\circ(2-29)$ は、

$$\Delta G^\circ(2-29) = -RT \ln \frac{a_{P_2O_5}}{[\% P] \cdot p_{O_2}} \quad (2-37)$$

と表されるので、上式より

$$\log a_{P_2O_5} = - \frac{\Delta G^\circ(2-29)}{2.303 RT} + \frac{5}{2} \log p_{O_2} + 2 \log [\% P] \quad (2-38)$$

が得られ、起電力測定から求めたスラグ-メタル間の平衡酸素分圧； p_{O_2} と化学分析から決定した溶銅中の燐濃度 $[\text{wt}\% P]$ から、純粋な液体を標準状態とする P_2O_5 の活量を求めることができる。なお、Iwase et al.によれば、溶銅中の燐の活量は、1 [wt%]までヘンリーの法則に従うと報告しており、本研究の濃度範囲 ($[\text{wt}\% P] \leq 0.8$)では、十分にヘンリー則が適用可能である。

2-3-2-(b) 実験誤差の検討

本研究で測定した起電力および溶銅中の燐分析値、実験温度から(2-38)式を用いて求められた P_2O_5 の活量の値には誤差が含まれる。本研究では一部電子伝導を

無視できない領域についても酸素分圧の測定を行い(2-27)式により平衡酸素分圧を決定したが、煩雑になるのを避けるため、起電力と酸素分圧の間にはNernstの式が成立するものとして活量の誤差を求めた。ジルコニア固体電解質中のイオンの輸率が1のとき、起電力は、

$$E = \frac{4 F}{R T} \ln \frac{P_{O_2}(\text{Mo})}{P_{O_2}} \quad (2-20)$$

とあらわせる。(2-20)式、(2-38)式および(2-23)式より、

$$\ln a_{P_2O_5} = 2 \ln [XP] - \frac{10 F E}{R T} + \frac{5}{2} \frac{\Delta G^\circ(2-23)}{R T} - \frac{\Delta G^\circ(2-29)}{R T} \quad (2-39)$$

であるので、上式を $[XP]$ 、 T 、 E を独立変数として、全微分をとると

$$d(\ln a_{P_2O_5}) \leq 2 \frac{d[XP]}{[XP]} - \frac{10 F}{R T} dE + \frac{10 F E}{R T^2} dT + \frac{\Delta H^\circ}{R T^2} dT \quad (2-40)$$

(但し、 $\Delta H^\circ \equiv (5/2)\Delta H^\circ(2-23) - \Delta H^\circ(2-29)$)

となる。通常、引用した自由エネルギーの温度変化にともなう誤差は考慮しないので(2-40)式の右辺第四項は無視する事にした。各項の絶対値をとり、自然対数を常用対数に直すと

$$d(\log a_{P_2O_5}) \leq \frac{1}{2.303} \left[\left| \frac{2 d[XP]}{[XP]} \right| + \left| \frac{10 F}{R T} dE \right| + \left| \frac{10 F E}{R T^2} dT \right| \right] \quad (2-41)$$

が得られる。 dT は実験上の経験から、

$$dT = \pm 3 \text{ [K]} \quad (2-42)$$

とした。また、 dE 、 $d[XP]$ に関しては、それぞれの測定値の標準偏差(σ_{n-1})を採用した。すなわち本研究での P_2O_5 の活量の誤差は次式により決定した。

$$d(\log a_{P_2O_5}) \leq \frac{1}{2.303} \left[\left| \frac{2 d[XP]}{[XP]} \right| + \left| \frac{10 F}{R T} dE \right| + \left| \frac{10 F E}{R T^2} \cdot 3 \right| \right] \quad (2-43)$$

2-3-3 実験装置

実験装置を図2-7に示す。本研究に用いた加熱反応炉はSiC抵抗炉であり、反応管はムライト製の外径70[mm]、内径60[mm]、長さ1000[mm]のものを用いた。この

炉内の均熱帯内に位置するように緻密質MgOるつぼ(日本化学陶業製、外径50[mm] 内径40[mm] 高さ100[mm] MG-12)を設置した。ただし、MgO飽和MgO+P₂O₅系スラグを対象とした場合には、多孔質MgOるつぼ(外径40[mm] 内径30[mm] 高さ150[mm] MG-1)を緻密質MgOるつぼ(外径50[mm] 内径40[mm] 高さ150[mm] MG-12)の中に入れて使用した。また均一液相MgO+P₂O₅系スラグを対象とした場合には、Moるつぼを、多孔質MgO保護るつぼに入れて使用した。MoるつぼはFe_xOを含有しないスラグに対しては良好な耐食性を示すことが報告³⁰⁾されている。

なお、BaO系、CaO系、SrO系、スラグを対象に行った実験では、るつぼとして使用したMgOがスラグ中に溶解する恐れがあるが、実験温度1523[K]以下ではMgOの溶解速度はきわめて遅く、液体スラグと溶銅との燐分配平衡には関与しないと判断した。写真2-1はBaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグを対象としたときの実験後のるつぼの断面である。これをみて明らかなように緻密質マグネシアるつぼの塩基性スラグに対する耐食性はきわめて良好であった。さらに、いくつかの試料については、化学分析によりスラグ中のMg濃度を定量し、(wt%Mg)は0.15wt%以下であることを確認した。なお、 $X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 30/70$ 、(wt%P)=2.0、のスラグ中に(wt%Mg)=0.15wt%混入すると、 $(X_{BaO}+X_{MgO})/X_{BaCl_2}$ モル比は30.9/69.1と変化するが無視できる程度である。

測温はムライト反応管とマグネシアるつぼの間にムライト製保護管を設置し、その中におさめたPt-Pt13Rh熱電対を用いて行った。

反応管の下端はシリコンゴム栓で封じ、実験中は清浄アルゴンガス、または、アルゴン+3%水素ガスが、反応管下部から上部へ流れ、オイルブリーダーを通じて大気中に放出されるようにした。また、上部フランジには、ガス排出孔、熱電対保護管挿入孔、起電力測定用ジルコニアセル挿入孔、サンプリング用SiO₂チューブ導入孔、の5つの孔と、炉内観察用窓が設けてある。

実験に用いたガスの清浄系を図2-8に示した。使用したアルゴン、およびアルゴン+3%水素混合ガスは京都帝酸あるいは、大和熔材市販のもので、シリカゲル、過塩素酸マグネシウム、五酸化燐を順に通して水分を除去し、さらに、573[K]から723[K]に加熱したマグネシウムリボンにより不純物酸素を除去し炉内へ送り込んだ。また、炉内においてもマグネシウムリボン、スポンジチタンを、それぞれ約613[K]、約963[K]の位置に設置して酸素を除去した。ガス流量は流量計により、起電力測定時には、100~300[cc/min]、スラグ添加時には、300~500[cc/min]に調整した。

2-3-4 実験操作

無酸素銅約200[g]および溶銅中の燐濃度が、0.3~0.5wt%となるよう適量の Cu_3P をマグネシアるつぼ内に入れ炉内に設置した。真空テストを行って反応管内の気密性を確認したのち昇温を開始した。1073[K]~1273[K]に8~12[hr]保って炉内を十分乾燥させたのち、所定の実験温度まで昇温する。反応管外側には、制御用熱電対(Pt-Pt13Rh)が設置してあり、炉内温度をPID式コントローラで一定温度(± 1 [K])に調節した。

実験温度に到達し、Cu+P合金が完全に溶解したことを目視にて確認したのち、測定対象としたスラグを溶銅上に添加した。スラグの添加は、直径15[mm]のステンレスパイプをるつぼ直上にまで挿入し、このパイプを通して素早く行った。

起電力測定方法は以下の通りである。まず、ジルコニアセルを挿入孔より約300[mm]炉内に装入し、973[K]~1073[K]の位置で約5[min]保持して第一段階の予熱を行う。さらに、セルをるつぼ直上まで下ろして約5[min]間予熱を行う。この間、さきに装入した測定極側のモリブデンリード線を用いてスラグとメタルを十分に攪拌して燐の分配平衡をうながした。るつぼ直上での予熱終了後、セルをCu+P合金とスラグの両相に接するよう浸漬し、セル側のモリブデンリード線と攪拌に用いた測定極側のモリブデンリード線との間の起電力を、レコーダー(入力抵抗2[M Ω])、および、デジタルボルトメーター(入力抵抗100[M Ω])を用いて測定した。レコーダーのチャートスピード20[mm/min]ないしは60[mm/min]にて安定な起電力が得られたことを確認したのち、セルをるつぼから引き上げた。本研究で得られたレコーダーチャートの一例を図2-9に示す。

なお、本研究で測定対象とした酸素分圧、温度においては電子電導が無視できない場合があるため、溶銅/ジルコニア界面で濃度分極を起こす可能性があり、たとえ一定起電力を示していても平衡起電力値を測定しているとは言い切れない可能性がある。そこで、随時セルを浸漬したままの状態でもリブデンリード線で攪拌しながら起電力を測定し、起電力の変化が実験誤差範囲内であることを確認したのち、平衡起電力の測定値として採用した。

ついで、セルをるつぼ直上に引き上げたのち、モリブデン棒を用いて、約5[min]攪拌し、同様の起電力測定を繰り返し、起電力が経時変化しないことを確認した上で、セルを浸漬したままメタルおよびスラグのサンプリングを行った。メタルサンプルは不透明石英管(外径3.5[mm]内径2.5[mm])をCu+P合金中に装入し5~8[g]程度を1~3回吸い上げて水中に急冷して採取した。スラグサンプルは、

直径 5[mm] のモリブデン棒 3 本をモリブデンワイヤーで縛り合わせたサンプリング棒を作製し、このサンプリング棒をスラグ中に浸漬し、ただちに引き上げスラグを急冷凝固させて採取した。これらのサンプルは化学分析に供し、スラグ、メタル中の燐を定量した。

2-3-5 実験対象スラグの組成と測定温度

各スラグ系に対する実験対象組成は以下のようになっている。

① MgO飽和MgO+P₂O₅系スラグ

図2-10にMgO+P₂O₅系の状態図³¹⁾を示す。実験温度1673[K]においては $X_{P_2O_5} \leq 0.14$ では固体のMgOが飽和する。3MgO・P₂O₅とMgOを重量比約7:3で混合したものを白金るつぼ内1673[K]で予備溶解し、昇温実験時に多孔質MgOるつぼ内で溶解することによってMgO飽和スラグを作製した。

② 均一液相MgO+P₂O₅系スラグ

3MgO・P₂O₅ とMgOを1673[K]の液相線組成に混合し、あらかじめ白金るつぼ内において1673[K]まで加熱し、溶解均一化したスラグを使用した。実験中はスラグ中のP₂O₅濃度を順次変化させるため、予備溶解した MgO+P₂O₅スラグ ($X_{P_2O_5} > 0.14$)、あるいは、3MgO・P₂O₅を添加した。

③ 均一液相 MO+MX₂+P₂O₅系スラグ

図2-11に実験対象スラグ組成を模式的に示す。初期スラグとして、●印で示す組成のMO+MX₂ 2元系スラグを添加した。添加時に炉内に混入した微量の酸素により溶銅中の燐が酸化され、結果として MO+MX₂+P₂O₅系スラグとなる。スラグ中のP₂O₅濃度を順次変化させるため、予備溶解したP₂O₅濃度の高いMO+MX₂+P₂O₅ 3元系スラグ(図中○印で示す組成)を添加した。つまり、実験中は○印と●印の間の組成で、酸化物/ハロゲン化物の比を一定に保持したまま、P₂O₅の濃度を変化させた。また測定対象としたスラグ中の燐濃度は、ほぼ、図中2重線(⇔)で示される範囲内にある。酸化物/ハロゲン化物のモル比は、表2-1にまとめて示した。なお、CaO+CaCl₂系³²⁾、CaO+P₂O₅系³³⁾、SrO+SrCl₂系³⁴⁾、SrO+P₂O₅系³⁵⁾、BaO+BaCl₂系³⁶⁾、BaO+P₂O₅系³⁶⁾の状態図を図2-12、図2-13、図2-14に示す。

④ CaO、4CaO・P₂O₅両飽和 CaO+CaCl₂+P₂O₅ 系スラグ

CaO+P₂O₅ 2元系、CaO+CaCl₂ 2元系それぞれの状態図から推定される1473

[K]のCaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系状態図の模式図を図2-15に示す。本研究では、図中a点で示される、CaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系均一液相スラグと、4CaO·P₂O₅(S)、CaO(S)の3相共存を仮定し、図中ハッチで示される3相3角形中のP₂O₅の活量測定を行った。a点の位置は明白でないが、a'点に極めて近いであろうと予想し、a'点つまり、CaO/CaCl₂=20/80のスラグと、あらかじめ焼成した4CaO·P₂O₅(S)、CaO(S)を適宜添加し、この3相3角形内にスラグ組成が収まるようにした。

2-3-6 試料化合物の合成方法

① Cu

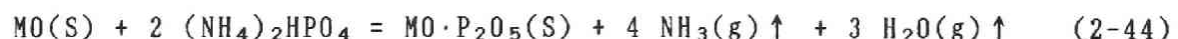
J I S 規格無酸素銅を、硝酸：磷酸：水 = 1:1:2 の混酸にて表面を洗浄して用いた。

② Cu₃P

J I S 第一種 A の Cu+P合金 ([*SP*]=14.75%)をアルゴン気流中カーボンるつぼ内で高周波溶解炉を用いて予備溶解し、粉碎して使用した。なお、このCu₃Pの化学成分を表2-3に示した。

③ 3MgO·P₂O₅、MgO·P₂O₅、BaO·P₂O₅、CaO·P₂O₅ および SrO·P₂O₅

MgOなどのアルカリ土類金属酸化物MOと(NH₄)₂HPO₄(半井化学製、特級試薬99.0~100.5%)を所定の比に混合し、少量づつ白金るつぼ内に装入し、電気炉を用いて大気中で、423[K]~573[K]に加熱昇温し12[hr]保持して、(2-44)式の反応によりMO·P₂O₅を生成させる。



によりMO·P₂O₅を生成させる。上記の反応を完全に進行させ、また、スラグを均一化するために、さらに、100[K/hr]の昇温速度で融点以上の温度まで加熱溶解して、均一なガラス状となり次第、水冷銅板上に急冷した。なお、MgOは半井化学製、特級試薬を、BaOはフルウチ化学製、オプトエレクトロニクス用99.9%のものを、CaOはCaCO₃(半井化学製 特級試薬)をあらかじめ多孔質MgOるつぼ内で、1473[K]にて12[hr]保持し焼成したもの、また、SrOは半井化学製一級試薬を使用した。

④ MO+MX₂ 2元系スラグ

MOとMX₂を所定の比に粉碎混合したものを、空气中白金るつぼ内にて、

1473[K]に加熱溶解後、水冷銅板上へ急冷して使用した。なお、 CaCl_2 などの塩化物は、潮解性が強く、秤量が困難であるため、水和物を白金るつぼで予備溶解し急冷後デシケーター中に保存して、素早く秤量した。 CaCl_2 は、半井化学特級試薬を、 BaCl_2 は半井化学製一級無水試薬あるいは特級二水和物を、 SrCl_2 は、半井化学化学製特級六水和物を使用した。また BaF_2 はフルウチ化学製オプトエレクトロニクス用 99.9% のものを予備溶解せずに使用した。

⑤ $\text{MO}+\text{MX}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系スラグ

$\text{BaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ などの $\text{MO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ とハロゲン化物 MX_2 を所定の比に粉碎混合し、白金るつぼに入れ大気中で1473[K]に加熱溶解後、水冷銅板上へ急冷したものを使用した。

⑥ $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$

CaCO_3 と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ とを所定の比に混合し、白金るつぼに入れて大気中で423[K]~573[K]に加熱、12[hr]以上保持した後、100[K/hr]の昇温速度で1473[K]~1673[K]まで昇温し、さらに12[hr]以上保持して取り出した。再び乳鉢中で粉碎混合した後 100~120 [kgf/cm²] の圧力でプレス成形して直径20[mm]、厚さ15[mm]程度のペレットとした。得られたペレットをさらに大気中において1473[K]~1673[K]に12[hr]保持して焼成したものをを用いた。なお、起電力法で $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5(\text{s})$ 、 $\text{CaO}(\text{s})$ 、 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 系液体スラグの3相を共存させる実験では、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と CaO の共存を確実にするために、 CaO と P_2O_5 の比を21:5として使用した。 CaO と $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の両相が生成していることは、X線分析により確認した。合成して測定に供したスラグの代表的チャートを図2-16に示した。ここで、 CaO はJCPDSカード4-0777により同定した。また、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ はJCPDSカードがないので、Bredig et al.³⁷⁾の報告している値(表2-4に示す)を用いて同定した。

2-3-7 化学分析と組成の決定

2-3-7-(a) 化学分析による定量方法

溶銅中の磷分析はJ I S (H1241 りん青銅分析法)³⁸⁾に準じた。すなわち、試料を塩酸、硝酸に溶解したのち、モリブデン酸アンモニウム溶液を加えて生成した磷モリブデン酸アンモニウムの沈澱をろ別した後、N/10 水酸化ナトリウムの標

準溶液により溶解し、過剰の水酸化ナトリウムを N/10 硝酸で滴定した。

スラグ中の燐も溶銅中の燐分析法と同様に燐モリブデン酸アンモニウム沈澱濾別中和滴定法を用いて決定した。

MgO+P₂O₅均一液相スラグを対象にした実験では、すべての試料中のマグネシウムをキレート滴定法により定量した³⁹⁾。塩酸、硝酸に溶解した試料溶液中の燐を燐モリブデン酸アンモニウムの沈澱としてろ別したろ液から適量分取し、アンモニア緩衝溶液によって溶液の pH を 10 に調節した後、E.B.T. を指示薬として M/100 EDTA 標準溶液によって Mg²⁺ を滴定した。

また、BaF₂ を含有するスラグに対してはるつぼの溶損が無視できず、スラグ中に MgO が混入する恐れがあるため、すべての試料について EDTA による MgO 分析を行った。

2-3-7-(b) スラグ組成の決定及び誤差の検討

スラグ中の X_{P₂O₅} は、化学分析により決定したスラグ中の燐の重量分率 (%P) より次式

$$X_{P_2O_5} = \frac{\frac{(\%P)}{2 \times 30.97}}{\left[\frac{(\%P)}{2 \times 30.97} + \frac{100 - (\%P) \times 141.94 / (2 \times 30.97)}{M_{MO+MX_2}} \right]} \quad (2-45)$$

により決定した。ここで、 M_{MO+MX_2} は P₂O₅ を除くスラグ中の酸化物とハロゲン化物の平均の分子量であり、アルカリ土類金属ハロゲン化物を M₁X_J、酸化物を MO (但し M₁=Mg, Ca, Sr, Ba, X_J=Cl, F) とあらわし、燐酸を含まないスラグ中のアルカリ土類金属塩のモル比を

$$r_{M_1X_J} \text{ および } r_{M_1O} \quad (\text{但し } \sum_{i,j} (r_{M_1X_J} + r_{M_1O}) = 1) \quad (2-46)$$

とおくと、

$$M_{MO+MX_2} = \sum_{i,j} (r_{M_1X_J} \times M_{M_1X_J} + r_{M_1O} \times M_{M_1O}) \quad (2-47)$$

で与えられる。

つまり、本研究においてはアルカリ土類金属の酸化物とハロゲン化物の定量を行わず、すべて配合組成通りであると仮定して燐の化学分析結果のみからスラグ組成を決定した。但し、BaF₂ 含有スラグについては、MgO の影響が無視できないと判断し、後述(2-10-1)する方法によりスラグ組成を決定した。また、MgO+P₂O₅系

については両成分とも化学分析で定量して、合計が100%になるようにスラグ組成を補正した。

$X_{P_2O_5}$ の誤差は以下のように見積もった。(2-45)式を($wt\%P$)を独立変数として全微分をとれば

$$d(X_{P_2O_5}) = \frac{2 \times 100 \times 30.97}{M_{MO+MX_2}} \times \frac{X_{P_2O_5}^2}{(\%P)^2} d(\%P) \quad (2-48)$$

となる。 $d(\%P)$ は、それぞれの分析値の標準偏差(σ_{n-1})を用いて P_2O_5 のモル分率の誤差を求めた。

2-3-7-(c) ハロゲン化物の蒸発による組成の変動

$BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 3元系など、酸化物とハロゲン化物の比を一定にして行った実験においては、ハロゲン化物の蒸気圧が比較的高いため、ハロゲン化物が蒸発し酸化物濃度が高くなり昇温実験初期と末期ではスラグ中の酸化物濃度が増加する恐れがある。そこで本研究では $BaO+BaCl_2$ の2元系スラグからの重量減少を熱重量法によって測定し、実験中の組成の変化を見積もった。図2-17には測定に用いた熱天秤の装置の概略を示す。直径15[mm]の白金坩堝に予備溶解して作製した $BaO+BaCl_2$ 2元系スラグを装入し、炉の上部に位置する化学天秤により0.1[mg]の精度で連続的にスラグの重量変化を測定した。測定中の雰囲気はアルゴンで測定温度は1473[K]であり、初期のスラグ組成は $X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 30 / 70$ である。

図2-18には測定した重量減少量と時間の関係を示す。測定範囲内では重量は時間に対して直線的に減少し、その減少速度は -11 [mg/hr]であることがわかる。従って白金坩堝中での実験から単位時間あたり単位表面積あたりの蒸発にともなう重量変化は

$$-11 \text{ [mg/hr]} / (7.5 \text{ [mm]})^2 / 3.14 = -0.0622 \text{ [mg hr}^{-1}\text{mm}^{-2}] \quad (2-49)$$

となる。この重量減少はすべて $BaCl_2$ の蒸発によるものとし、熔融銅と平衡させて P_2O_5 の活量を測定する場合においても単位面積あたり単位時間あたりの蒸発速度が変わらないと仮定して、初期組成 $X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 30 / 70$ 、 $X_{P_2O_5} = 0.05$ のスラグ30[g]の8[hr]の昇温実験終了時のスラグ組成を見積もると以下の通りである。 P_2O_5 の活量測定に用いた MgO 坩堝は内径40[mm]であるので8[hr]後の重量減少は、

$$-0.0622 \text{ [mg hr}^{-1}\text{mm}^{-2}] \times 20 \text{ [mm]})^2 \times 3.14 \times 8 \text{ [hr]} = -625 \text{ [mg]} \quad (2-50)$$

である。初期スラグ中の P_2O_5 、 BaO 、 $BaCl_2$ のモル分率は0.05、0.265、0.665であ

るので昇温実験終了時の酸化物／塩化物比は

$$\frac{X_{\text{BaO}}}{X_{\text{BaCl}_2}} = \frac{\left\{ \frac{0.285 \times 153.34 \times 30}{(0.05 \times 141.94 + 0.285 \times 153.34 + 0.665 \times 208.24)} \times \frac{1}{153.36} \right\}}{\left\{ \left[\frac{0.665 \times 208.24 \times 30}{(0.05 \times 141.94 + 0.285 \times 153.34 + 0.665 \times 208.24)} - 0.625 \right] \frac{1}{208.24} \right\}}$$

$$= 30.8 / 70 \quad (2-51)$$

となる。つまり塩化物の蒸発にともなって酸化物濃度が上昇し $X_{\text{BaO}} / X_{\text{BaCl}_2} = 30 / 70$ から $30.8 / 70$ へと変化する。本研究では概ね酸化物と塩化物の比を $20 / 80$ 、 $30 / 70$ と 10 刻みに変化させて塩化物の影響を調査したが、ここで見積もったように蒸発にともなう組成変化はその $1 / 10$ 以下であり、十分無視し得ると判断した。実際には 1 つのスラグ組成での測定終了後、スラグ採取を行い、順次新しいスラグを添加するので酸化物／ハロゲン化物比の昇温実験前後の組成変化はここで見積もった値よりさらに小さいと考えられる。

2-3-7-(d) 燐還元の可能性

本研究では平衡到達後採取したスラグ中の燐の全量を定量し、スラグ組成を決定した。すなわち、スラグ中の燐はすべて P^{5+} で存在し、 P_2O_5 の形で書き表すことが可能であると仮定して、 P_2O_5 のモル分率を決定した。しかしながら酸素分圧が非常に低くなると、スラグ中の燐の一部が P^{3-} の形で存在することが知られており、上述のような仮定で $X_{P_2O_5}$ を決定すると誤差を生じる可能性がある。以下この点について検討を行う。

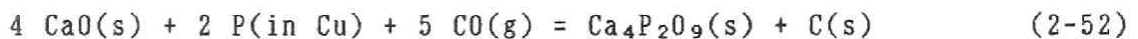
佐野らは、 $CaO + Al_2O_3$ 系²⁹⁾、 $BaO + BaF_2$ 系¹⁹⁾、 $CaO + CaF_2$ 系¹⁷⁾ の酸化脱燐と還元脱燐の境界酸素分圧の関係を求めた。図 2-19-(1) に $BaO + BaF_2$ 系の $1623 [K]$ における capacity の酸素分圧依存性を示すが、これによれば酸素分圧が $10^{-19.6} [atm]$ 程度で酸化脱燐が還元脱燐に変わることになる。また図 2-19-(2) は CaO 飽和 $CaO + CaF_2$ 系の報告を示したが境界酸素分圧は温度の低下とともに低下し $1473 [K]$ 付近まで外挿すれば境界酸素分圧は $10^{-23} [atm]$ 程度と推定される。スラグの塩基度が異なれば、境界酸素分圧は異なるため直接的な根拠とはならないが、本研究で測定した酸素分圧はいずれの温度においても $10^{-20} [atm]$ 以上でありスラグ中の燐は P^{5+} の形で存在していると考えて問題はないと判断した。

2-4 ガス平衡法による $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5(\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9)$ 及び $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)$ の生成自由エネルギー測定方法

2-4-1 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5(\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9)$ の生成自由エネルギー測定原理

図2-12に示すように固体のCaOは1973[K]以下の温度においては固体の $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と共存する。本研究ではCaO系スラグによる脱燐挙動を解明するため、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギーを測定した。本研究では起電力法を用いてCaO、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 液体スラグの三相共存スラグ中の P_2O_5 の活量測定を行い、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギーを決定した(後述2-7-1)が、起電力法とガス平衡法の両者を用いて測定し、結果の整合性を確認することにより本研究の妥当性を検討することができる。なお、実験温度は1473[K]である。

本研究ではカーボン坩堝中でCu+P液体合金と固体酸化物($\text{CaO}+4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$)を1[atm]のCOガスと平衡させた。このときの平衡反応式は(2-52)式のように書ける。



固体成分の活量はすべて1とおくことができ、また p_{CO} は1[atm]であるので

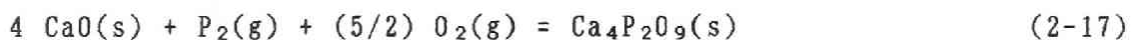
$$\Delta G^\circ(2-52) = -2RT \ln[\%P] \quad (2-53)$$

と表すことができ、溶銅中の燐濃度を決定することにより(2-52)式のギブスエネルギーが求められる。さらに、次式



$$\Delta G^\circ(2-54) = -26700 - 20.95 T \quad [\text{cal/mol}]^{\text{atm}} \quad (2-55)$$

で表されるCO(g)の標準生成自由エネルギーと(2-35)式で与えられる $\text{P}_2(g)$ の溶銅中への溶解に伴う自由エネルギー変化を組み合わせることにより $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9(s)$ の生成自由エネルギー



$$\Delta G^\circ(2-17) = \Delta G^\circ(2-52) + 5 \Delta G^\circ(2-54) + 2 \Delta G^\circ(2-34) \quad (2-56)$$

が求められる。

2-4-2 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5(\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9)$ の生成自由エネルギー測定、実験装置及び操作

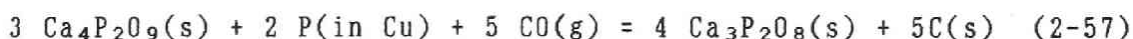
図2-20はCaOと $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ をCu+P合金と平衡させたときの測定装置で、加熱反応炉はSiC抵抗炉である。3.4~4.5[g]粉末状のCaOと $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の2相混合酸化物と所定の燐濃度に予備溶解後、急冷したCu+P合金1.8~2.2[g]をカーボン製坩堝(外

径12[mm]、内径10[mm]、高さ15[mm])に装入し、このカーボン坩堝をムライト製反応管内の均熱帯に位置するようにモリブデンワイヤーで反応管上部より吊り下げた。炉芯管下部は水冷銅パイプを経てポリクロロビニリデン製シールを装着してある。1[atm]のCOガスを反応管上部より炉内へ導入し実験温度1473[K]まで昇温して平衡させた。使用したCOガスは京都帝酸製でシリカゲル、五酸化リンを通して脱水した後、ブリーダーを介して100~200[cc/min]の流量で炉内に導入した。所定時間平衡させた後、いったん炉内をアルゴンガスで置換し、カーボン坩堝を炉の下部に落下させ油中急冷した。得られたスラグサンプルはX線分析に供し共存相を同定した。また、メタルサンプルはリンモリブデン酸アンモニウム沈澱濾別中和滴定法によりリン濃度を定量した。

2-4-3 3CaO·P₂O₅(Ca₃P₂O₈)の生成自由エネルギー測定原理

図2-12に示したCaO+P₂O₅2元系状態図から1823[K]以下の温度では固体の4CaO·P₂O₅と固体の3CaO·P₂O₅が共存することがわかる。本研究では4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定と同様の手法を用いて3CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定を行った。測定対象としたCaO+P₂O₅2元系固体酸化物中のX_{P₂O₅}は0.15~0.18であり、実験温度は1423、1448、1473、1498、1523[K]の5水準である。

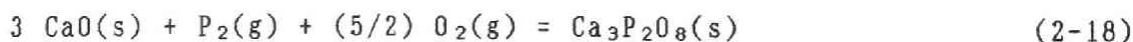
本研究で取り扱う平衡反応式は(2-57)式



で表される。上式中の固体成分の活量はすべて1とおくことができ、またP_{CO}は1[atm]であるので、(2-57)式のギブスエネルギーは

$$\Delta G^\circ(2-57) = - 2 R T \ln [X_P] \quad (2-58)$$

と表すことができ、溶銅中のリン濃度から求めることができる。さらに、(2-55)式で与えられるCO(g)の標準生成自由エネルギーと(2-35)式で与えられるP₂(g)の溶銅中への溶解に伴う自由エネルギー、及び4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーを組み合わせることにより、3CaO·P₂O₅の生成自由エネルギー



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-18) = & (3/4) \Delta G^\circ(2-17) + (1/4) \Delta G^\circ(2-57) \\ & + (5/4) \Delta G^\circ(2-54) + (1/2) \Delta G^\circ(2-34) \quad (2-59) \end{aligned}$$

が求められる。

なお、4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギー測定の場合には、ガス平衡法による測定

は起電力法による測定を補充する目的であったが、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が共存する場合には起電力法による測定は行わなかった。起電力測定法は迅速に測定できる点、またスラグ-メタル間の平衡酸素分圧を種々に変化させることによって、 P_2O_5 の活量が測定酸素分圧に依存してないことが確認できる点など、 P_2O_5 の活量測定法としては優れていると判断したが、後述(2-4-5)するようにアパタイトを形成する恐れがあったため CaCl_2 を共存させることができず、ガス平衡法による測定によってのみ P_2O_5 の活量($3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギー)を決定した。

2-4-4 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5(\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8)$ の生成自由エネルギー測定、実験装置及び操作

図2-21は $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ をCu+P合金と平衡させたときの実験装置である。CaOと $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ を共存させた実験の時と同様、粉末状の2相混合固体酸化物とCu+P合金をいれたグラファイト製坩堝を用いた。さらに、このグラファイト坩堝をグラファイト製のホルダーに装入し、モリブデンロッドで反応管上部の水冷銅フランジより吊り下げた。アルゴンガス中で所定温度まで昇温した後、COガス1[atm]の雰囲気中で平衡させた。24~48[hr]毎にいったんサンプルを反応管下部に取り付けた水冷銅フランジ中に急冷して取り出し、スラグ相をアルミナ製乳鉢により混合し、再び同一のCu+P合金と共にグラファイト坩堝内に装入して、COガスと平衡させた。合計の昇温時間が所定の時間に到達するまで、この操作を数回繰り返した。得られたスラグサンプルはX線分析に供し共存相を同定した。また、メタルサンプルは燐モリブデン酸アンモニウム沈澱濾別中和滴定法により燐濃度を定量した。

2-4-5 試料化合物の合成方法

CaO及び $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の合成方法は2-3-6で示した方法と同様であるので省略する。ここでは $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の合成方法を述べる。合成した $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ は $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ との共存を避けるためにCaO/ P_2O_5 のモル比を3.1/1となるように合成したが、この化合物を合成する際に水酸アパタイト($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ 、CaO/ P_2O_5 のモル比は10/3)が形成されやすいので、十分な脱水焼成を必要とした。アパタイト型の結晶構造を持つ化合物はアルカリ土類金属燐酸塩化合物では多くみられ、水酸アパタイトの水酸基をフッ素イオンで置換した構造のフルオロアパタイト、炭酸イオンで置換し

た炭酸アパタイトなどの化合物も知られている。Kreidler & Hummel²⁵⁾は水酸アパタイトの分解条件を調べ、空気中では1573[K]で34[hr]焼成してもアパタイトは $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ に分解しなかったが、真空中1633[K]において2[hr]では $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の2相に完全に分解したと報告している。本研究での $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の合成方法は以下の通りである。

(NH_4)₂HP0₄(ナカライテスク、特級)と炭酸カルシウム(ナカライテスク、特級)を出発材料とし、所定比にはかり取り、白金るつぼに入れて大気中で423[K]～573[K]に加熱、12[hr]以上保持した後、100[K/hr]の昇温速度で1473[K]まで昇温し、さらに12[hr]以上保持して取り出した。再び混合した後60[kgf/cm²]でプレス成形して直径20[mm]、高さ10[mm]程度のペレット状とする。得られたペレットを多孔質Al₂O₃坩堝(内径30[mm]、外径40[mm]、高さ100[mm])に装入し、大気中1673[K]～1773[K]で24～36[hr]焼成した。このとき坩堝との反応を避けるため試料と同一の粉末でペレットと坩堝の間を遮断した。得られたペレットはX線分析により完全に水酸アパタイトが分解し、 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が合成できたことを確認した後、測定に供した。

2-5 MgO+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果及び考察

2-5-1 MgO飽和MgO+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量

マグネシア飽和 MgO+P₂O₅ 系スラグ中の実験結果を表2-5、図2-22に示す。2成分系において2相が共存する場合、熱力学的自由度は1となり温度を決めれば成分の化学ポテンシャルは組成に依存することなく一定値となる。マグネシア飽和MgO+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定を行う場合、スラグ相についてのみ考慮すればMgO、P₂O₅の2成分であり、固体マグネシアと液体スラグの2相が共存するため温度を定めるとP₂O₅の活量は一定に固定される。(2-38)式を変形すると

$$\log p_{O_2} = (-4/5) \log [wt\%P] + \Delta G^\circ(2-29) + \log a_{P_2O_5} \quad (2-60)$$

が得られる。(2-60)式中の右辺第2項及び第3項は温度のみの関数であるので1673[K]一定温度の下では $\log p_{O_2}$ と $\log [wt\%P]$ との間に、傾き(-4/5)の直線関係が成立することになる。

図2-22に示した本実験結果は、測定誤差範囲内で傾き(-4/5)直線関係で表わされているとみなすことができ、本研究で採用した実験方法の妥当性が確認できる。また、(2-38)式よりP₂O₅の活量が計算できる。各測定点の値の平均をとり、

$$\log a_{P_2O_5} = -14.5 \pm 0.2 \quad (2-61)$$

が得られた。

2-5-2 均一液相MgO+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量

均一液相スラグ中のP₂O₅の活量測定結果を表2-6、図2-23に示す。図中の○は、Berakの報告している状態図(図2-10に示した)から読み取った1673[K]における液相線濃度でありMgO(s)とMgO+P₂O₅液体スラグの2相が共存するときのP₂O₅の活量も示してある。均一液相領域での活量曲線は、2相領域の活量曲線と無理なく結ぶことができる。また、○と●で示した各Heatの結果も、誤差範囲内で一致していることから本実験方法は、均一液相領域についても再現性良く測定できることがわかる。

また、この系のP₂O₅の活量は10⁻¹⁵~10⁻⁹程度の値を示し、ラウール則より大きく負に変位していることが明らかになった。

この活量曲線の特徴的な傾向として、 $X_{P_2O_5}$ が0.25の所、すなわちMgO+P₂O₅に相当する組成でP₂O₅の活量が急激に上昇していることがあげられる。これは、後

述(2-6-2)するように、 P_2O_5 がスラグ中において PO_4^{3-} というイオン形態をとると仮定した場合に、 $X_{P_2O_5} = 0.25$ においてスラグ中の O^{2-} イオンの濃度が、ちょうど0になることに対応していると考えられる。

2-5-3 2-5のまとめ

Cu+P合金とスラグ間の磷の分配平衡と起電力法による平衡酸素分圧の測定法を組み合わせた新しい実験方法を開発し、この方法を適用して1673[K]におけるMgO+ P_2O_5 系スラグ中の P_2O_5 の活量測定を行い、以下の知見を得た。

- ① マグネシア飽和MgO+ P_2O_5 系スラグ中の活量測定結果から測定酸素分圧によらず P_2O_5 の活量が一定になることが確認でき、適用した実験方法は妥当なものであると考えられる。
- ② 均一液相スラグ中の P_2O_5 の活量測定結果とMgO飽和スラグの活量測定結果との整合性は良好であり、均一液相スラグ中の P_2O_5 の活量測定手法としても妥当なものであると考えられる。
- ③ 均一液相MgO+ P_2O_5 系スラグ中の P_2O_5 の活量は $3MgO \cdot P_2O_5$ に相当する組成で急激に上昇する傾向がある。

2-6 BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果及び考察

2-6-1 活量測定結果

表2-7、図2-24に BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅活量測定結果を示す。

酸化物と塩化物の比を一定に保持し、P₂O₅の濃度を変化させたときのP₂O₅の活量曲線であり、本研究により塩化物のP₂O₅の活量に及ぼす影響が初めて明らかにされた。つまり、酸化物を塩化物で順次置換すると、同じP₂O₅濃度でもP₂O₅の活量は上昇する。

この系のP₂O₅の活量はラウール則より大きく負に偏位しており、その偏位の仕方はMgO+P₂O₅系よりもさらに顕著である。

また、図2-25に示すように、 $X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 40/60$ 場合の実験は、異なる3回のHeatを実施したが、得られた結果はほぼ一致しており再現性は良好であった。Heat P42では、■で示したようににスラグ中のP₂O₅の濃度を減少させた測定も行っている。若干のばらつきは認められるものの系統的な差は見られないことから、本研究では、塩化物の蒸発、るつぼの溶出といった不可逆な反応は十分無視する程度であると見なせる。

図2-26には(2-62)式

$$\log \gamma_{P_2O_5} = \log a_{P_2O_5} - \log X_{P_2O_5} \quad (2-62)$$

で求められるBaO+BaCl₂+P₂O₅系のP₂O₅の活量係数と $X_{P_2O_5}$ の関係を示す。

$X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 48/52$ の場合の $X_{P_2O_5} < 0.07$ 以下の領域を除いては、P₂O₅の活量係数はP₂O₅の濃度に依存しており、 $X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 20/80$ の場合ではP₂O₅濃度が十分希薄な $X_{P_2O_5} < 0.05$ 以下の濃度範囲においても、P₂O₅の活量はヘンリーの法則に従っていないことがわかる。

また、BaO+BaCl₂+P₂O₅系のP₂O₅の活量も、酸化物と塩化物の比に関わらずスラグ中のP₂O₅濃度がある値になるとP₂O₅の活量が、6桁以上も急激に上昇する傾向がみとめられる。以下、この理由について考察する。

2-6-2 Temkin モデルによる活量測定結果の検討

Temkinは、スラグ中の中性成分の活量を次に示す5つの仮定をたてて、組成のみの関数として表し、一部の熔融塩の凝固点降下に適用し、実測値とよく合うことを示した。

- 仮定① スラグ中には電氣的に中性な成分が存在せず、アニオンとカチオンに完全に解離する。
- 仮定② アニオンとカチオンの混合は考えず、かつ、イオンの価数も考慮しない。
- 仮定③ 特定のアニオンは酸素イオンを補足して錯体を形成するが、シリケートに見られるような複雑な重合は考えない。
- 仮定④ イオン活量を、イオンの濃度で代用する。
- 仮定⑤ イオンの活量と中性成分の活量との間には、

$$a_{MO} = a(M^{2+}) \cdot a(O^{2-}) \quad (2-63)$$

なる関係が成立する。

本研究では、以上5つの仮定のうち①～③を採用しスラグ中の P_2O_5 濃度からスラグ中の O^{2-} イオンのアニオン分率： $X(O^{2-})$ を計算した。以下に計算方法を示す。

いま1 molの $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 3元系スラグを考えると、この3元系スラグ中 BaO 、 $BaCl_2$ 、 P_2O_5 のモル数は、それぞれのモル分率： X_{BaO} 、 X_{BaCl_2} 、 $X_{P_2O_5}$ に等しい。このスラグが溶融した時には、 BaO 、 $BaCl_2$ 、 P_2O_5 は、すべて以下の反応によってイオンに解離すると考える。



従ってこのスラグ中のアニオンは、 O^{2-} 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} の3種類ということになる。1 molの BaO からは1 molの O^{2-} が生成し、また、1 molの P_2O_5 によって3 molの O^{2-} 消費されることを意味する。よって、 $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 3元系スラグ1 mol中の各アニオンのモル数は、

$$\left. \begin{aligned} n(O^{2-}) &= X_{BaO} - 3 X_{P_2O_5} \\ n(Cl^-) &= 2 X_{BaCl_2} \\ n(PO_4^{3-}) &= 2 X_{P_2O_5} \end{aligned} \right\} (2-65)$$

となる。一方、アニオン分率は、

$$\left. \begin{aligned} X(O^{2-}) &\equiv n(O^{2-}) / \{ n(O^{2-}) + n(Cl^-) + n(PO_4^{3-}) \} \\ X(Cl^-) &\equiv n(Cl^-) / \{ n(O^{2-}) + n(Cl^-) + n(PO_4^{3-}) \} \\ X(PO_4^{3-}) &\equiv n(PO_4^{3-}) / \{ n(O^{2-}) + n(Cl^-) + n(PO_4^{3-}) \} \end{aligned} \right\} (2-66)$$

と定義されるので、(2-65)式を(2-66)式に代入して

$$\begin{aligned}
 X(O^{2-}) &= \frac{X_{BaO} - 3 \cdot X_{P_2O_5}}{X_{BaO} + 2 \cdot X_{BaCl_2} - X_{P_2O_5}} \\
 X(Cl^-) &= \frac{2 \cdot X_{BaCl_2}}{X_{BaO} + 2 \cdot X_{BaCl_2} - X_{P_2O_5}} \\
 X(PO_4^{3-}) &= \frac{2 \cdot X_{P_2O_5}}{X_{BaO} + 2 \cdot X_{BaCl_2} - X_{P_2O_5}}
 \end{aligned} \quad (2-67)$$

となる。本研究では、実験中BaOとBaCl₂のmol比は一定に保たれているので、この比を

$$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = A / B \quad A + B = 100 \quad (2-68)$$

と表すことにし、(2-67)式に代入すればX(O²⁻)について(2-69)式

$$X(O^{2-}) = \frac{A \cdot (1 - X_{P_2O_5}) - 300 \cdot X_{P_2O_5}}{(100 - B) \cdot (1 - X_{P_2O_5}) - 100 \cdot X_{P_2O_5}} \quad (2-69)$$

で表される関係が成立することになる。この式を用いれば、酸化物と塩化物の比(A/B)とX_{P₂O₅}からX(O²⁻)を求めることができる。

図2-23、図2-24にはMgO+P₂O₅系、BaO+BaCl₂+P₂O₅系について、それぞれ、Temkinの方法で計算したX(O²⁻)を副目盛りに示してある。この図によればスラグ中のP₂O₅の活量が急激に上昇する位置と、X(O²⁻)が0となるP₂O₅濃度とが、いずれの活量曲線を見てもほぼ一致していることがわかる。

X(O²⁻)が0となるという意味は、スラグ中のP₂O₅がイオンに解離するさいにすべてPO₄³⁻になると仮定した場合、O²⁻イオンがすべて消費されてしまうことに相当する。実際の溶融スラグ中では磷濃度の増加とともにO²⁻が不足してくると



などの重合反応によって、O²⁻イオンが補われていると考えられている。しかし、PO₄³⁻のみを考えたときO²⁻イオン濃度が0となる濃度でP₂O₅の活量が急激に上昇するという本研究の結果から、(2-70)のような重合反応によるO²⁻イオンの放出反応はほとんど起きていないと考えることができる。

また、図2-24に示されるようにBaO+BaCl₂+P₂O₅スラグの活量曲線は、どの酸化物/塩化物比においても、ほぼ同一の形をしている。このことから、本実験範囲内ではスラグ中のP₂O₅の活量はO²⁻イオンの濃度によってのみ決定されているのではないかと考え、BaO+BaCl₂+P₂O₅3元系のP₂O₅の活量係数をX(O²⁻)に対してプロットした。その結果を図2-27に示す。図2-27によれば、P₂O₅の活量係数は、

$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}$ 比によらず、ほぼ一本の曲線で表されていることがわかる。特に、 $X(\text{O}^{2-}) > 0.05$ 以上の領域については、ほぼ直線関係が成立していると考えられる。

つまり、 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系スラグ中の Cl^- イオンの役割は、 O^{2-} イオンの単なる希釈剤であり、 Cl^- イオン濃度にかかわらず O^{2-} イオン濃度の増加にともない P_2O_5 の活量係数は減少する。

2-6-3 P_2O_5 の活量の温度依存性

本研究では、 P_2O_5 の活量の温度依存性を検討するため、 $X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 20/80$ 、 $40/60$ および、 $X_{\text{CaO}}/X_{\text{CaCl}_2} = 15/85$ の場合についてそれぞれ1423[K]、1473[K]、1523[K]の3温度で P_2O_5 の活量を測定した。図2-28に3温度における P_2O_5 の活量測定結果を示す。

図2-28によれば同じ P_2O_5 濃度で比較した場合、温度の上昇とともに P_2O_5 の活量は上昇している。一般に、スラグ中の成分の活量は、温度の上昇と共にラウール則に近づく。したがって、本研究で取り上げたスラグ中の P_2O_5 の活量が、 $\text{CaO} + \text{CaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系、 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 3元系いずれの場合も、ラウール則より大きく負に偏位していることを考慮すれば、この実験結果は妥当である。また、いずれの場合も50[K]の温度上昇にともない、 P_2O_5 の活量は、1~1.5桁上昇することが明らかになった。

さきに示したTemkinの方法で $X(\text{O}^{2-})$ を計算すれば、 $X(\text{O}^{2-})$ は組成のみの関数であり、温度には依存しない。図2-28に示されるように、1423[K]、1523[K]においても P_2O_5 の活量は $X(\text{O}^{2-})$ が0となる濃度付近で急激に上昇する傾向が認められる。

一般に、スラグ中の成分の活量係数の温度依存性は、第一次近似として、

$$R T_1 \ln \gamma(T=T_1) = R T_2 \ln \gamma(T=T_2) \quad (2-71)$$

と表せることが多い。実際にシリケート系スラグの Fe_xO の活量係数などでは、この近似がよくあうことが知られている⁴¹⁾。一方、本研究で取り上げたアルカリ土類金属酸化物+塩化物系スラグ中の成分の活量係数の温度依存性についてはまったく報告がない。そこで、(2-71)式が適用できるかについて検討を行った。図2-29に $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ と $R T \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ の関係を示す。測定結果に多少のばらつきが認められるものの、温度の違いによる系統的差はみられず、本研究で取り上げた、 $\text{MO}+\text{MCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 系スラグ中の P_2O_5 の活量係数に対しても、(2-71)式が適用可能であることが

明らかになった。

先にBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅の活量係数がX(O²⁻)のみの関数と見なしうることを述べた。一方、温度依存性については(2-71)式が適用できるので、この系のP₂O₅の活量係数は、温度と組成の関数として表すことが出来る。すなわち、図2-30に示すように $R T \ln \gamma_{P_2O_5}$ をX(O²⁻)に対してプロットすることにより、温度および酸化物と塩化物の比によらず、ほぼ一本の曲線で表すことが出来る。特に、X(O²⁻)>0.05 範囲では、 $R T \ln \gamma_{P_2O_5}$ とX(O²⁻)との間には、直線関係が成立していると見なせる。

この範囲での測定値を最小自乗回帰すると、

$$\begin{aligned} R T \ln \gamma_{P_2O_5} &= -180 \cdot X(O^{2-}) - 180 \quad [\text{kcal/mol}] & (2-72) \\ &= -560 \cdot X(O^{2-}) - 730 \quad [\text{kJ/mol}] \end{aligned}$$

となった。つまり、X(O²⁻)>0.05の範囲内においては(2-72)で表される関係式を用いることによって、温度と組成のみの関数としてP₂O₅の活量は計算可能である。

2-6-4 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のBaOの活量

3成分系においてある1つの成分の活量が既知であれば他の2成分の活量を求めることができる。これには3成分系のGibbs-Duhem式を積分する必要がある。ここではSchumann⁴²⁾の方法を用いてBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中P₂O₅の活量からBaO、BaCl₂の活量を求めた。本研究で取り上げたBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅の活量係数は、(2-72)式で表されるようにX(O²⁻)の一次式で表すことが出来る領域がある。一方、図2-31に示すように等X(O²⁻)曲線(すなわち、等活量係数曲線)は、組成三角形上では、ある一点を通る直線群になることがわかった。

(APPENDIX p.61 に付す)

これらの結果に基づきGibbs-Duhemの式の積分をSchumannの方法を用いて解析的に行う方法を導いた。以下にその説明を行う。

まず、BaOの活量を求めるため便宜上組成三角形を図2-32に示すような直角三角形に変形する。

Schumannの方法によれば、

$$R T \ln \gamma_{BaO}^{\text{II}} = R T \ln \gamma_{BaO}^{\text{I}} - \int_{\text{I}}^{\text{II}} \frac{n_{P_2O_5}}{n_{BaO}} d(R T \ln \gamma_{P_2O_5}) \quad (2-73)$$

であり、積分経路として $X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}$ 一定の線を選ぶと被積分項は、

$$\frac{d_{\text{P}_2\text{O}_5}}{d_{\text{BaO}}} = \frac{l_{\text{P}_2\text{O}_5}}{l_{\text{BaO}}} \quad (2-74)$$

で与えられる。ここで、 $l_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 、 l_{BaO} は、(図2-32参照)積分経路上のある点における等活量係数曲線の接線が、 $\text{BaO}+\text{P}_2\text{O}_5$ 2元系と交わる点(点T)からの BaO 、 P_2O_5 頂点までの長さである。 $l_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 、 l_{BaO} の求め方についてはSchumannによれば組成三角形上で等活量係数曲線に接線を引いて、T点の座標を求め、図面上の長さを計測して $l_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 、 l_{BaO} を求めるとされている。しかしながら、本研究で得られた等活量係数曲線(等酸素イオン濃度曲線)は(2-67)式を変形することによって(2-75)式

$$X_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{1 + X(\text{O}^{2-})}{3 \{1 - X(\text{O}^{2-})\}} X_{\text{BaO}} - \frac{2 \cdot X(\text{O}^{2-})}{3 \{1 - X(\text{O}^{2-})\}} \quad (2-75)$$

のような直線で与えられる(APPENDIX参照)ので、図2-32中の交点Tの座標は、

$$\left[\frac{3 - X(\text{O}^{2-})}{2 \{2 - X(\text{O}^{2-})\}}, \frac{1 - X(\text{O}^{2-})}{2 \{2 - X(\text{O}^{2-})\}} \right] \quad (2-76)$$

で与えられる。したがって被積分項は、

$$\frac{l_{\text{P}_2\text{O}_5}}{l_{\text{BaO}}} = \frac{1 - X(\text{O}^{2-})}{3 - X(\text{O}^{2-})} \quad (2-77)$$

となる。また、(2-72)式より、

$$d(RT \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}) = m \cdot dX(\text{O}^{2-}) \quad (2-78)$$

であるので、(2-78)式、(2-77)式を(2-73)式に代入し積分すると、

$$RT \ln \gamma_{\text{BaO}}^{\text{II}} = RT \ln \gamma_{\text{BaO}}^{\text{I}} + m X(\text{O}^{2-}) - 2m \ln \{3 - X(\text{O}^{2-})\} \quad (2-79)$$

となる。また、Temkin model を使うと積分の始点Iにおける $X(\text{O}^{2-})$ と γ_{BaO} が計算できる。いま、 $X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 1/r$ と定義すると、

$$X(\text{O}^{2-})^{\text{I}} = r/(r+2) \quad (2-80)$$

$$\gamma_{\text{BaO}}^{\text{I}} = r/(r+2) \quad (2-81)$$

がえられる。これらを(2-79)式に代入し整理すると任意の点IIにおける BaO の活量係数は、II点の $X(\text{O}^{2-})$ と r を用いて

$$RT \ln \gamma_{\text{BaO}}^{\text{II}} = RT \ln \left[\frac{r+1}{r+2} \right] + m \times \frac{r}{r+2} + 2m \times \ln \left[\frac{2 \times r + 6}{r+2} \right] - m X(\text{O}^{2-}) - 2m \{3 - X(\text{O}^{2-})\} \quad (2-82)$$

と与えられることになる。この計算により得られた 1473[K]におけるBaOの等活量線を図2-33に示す。なお、Temkin modelを用いているので、BaOの標準状態は過冷された純粋な液体のBaOであるが、BaOの融点(2198[K])⁴³⁾と融解熱(57.7 [kJ/mol])⁴³⁾から固体BaOを標準状態にする活量に容易に変換でき、1473[K]においては、

$$a_{\text{BaO}}^{\text{I}}(\text{liquid standard}) = 0.2111 \times a_{\text{BaO}}^{\text{S}}(\text{solid standard}) \quad (2-83)$$

である。

図2-33ではBaOの等活量線は $X(\text{O}^{2-}) > 0.05$ の領域に対して与えてある。なぜなら $X(\text{O}^{2-}) < 0.05$ では先に述べたように(2-72)式が成立しないからである。また積分の始点におけるBaOの活量を、Temkin modelによって求めているので、それによる誤差も含まれている。図2-33に示した等活量線は均一液相を仮定したものである。BaOの頂点の近傍では実際には固相が(特に $3\text{BaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)析出するであろう。なお、スラグ中の成分の活量は従来から多くの報告があるが、実測値をもとに活量を温度と組成の関数として解析的に表わすことができたのは本研究が最初である。

また、全く同様の手法を用いて BaCl_2 の活量係数を求めた。しかしながら、 P_2O_5 の等活量線が $\text{BaO} + \text{BaCl}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ の組成3角形上の BaCl_2 頂点に向かう形に近いために解析的に求めた BaCl_2 の活量係数の誤差がたいへん大きいものとなった。従って、ここではBaOの等活量線のみを示した。

2-6-5 Phosphate Capacity

2-2-1において述べたように、スラグの持つ脱磷能を定量的に評価する方法として phosphate capacity による評価方法がある。phosphate capacityは、次式



$$C(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{(\% \text{PO}_4^{3-})}{[\% \text{P}] \times p_{\text{O}_2}^{5/4}} = \frac{K(2-1) \times a(\text{O}^{2-})^{3/2}}{f(\text{PO}_4^{3-})} \quad (2-8)$$

のように定義されており、酸素ポテンシャルを加味した磷分配比であるとみることが出来る。このパラメーターを用いて脱磷能を評価する方法として、例えば、図2-34に示すように phosphate capacity を塩基性酸化物濃度に関係づけようとい

う試みが行われてきた⁴⁴⁾。

ところが、図2-34のような表現をするためにはスラグ中の P_2O_5 を無限に希薄にした時のphosphate capacityの値を採用しなくてはならないにもかかわらず、 P_2O_5 濃度依存性については、2、3の例外を除いてほとんど議論されていないのが現状である。図2-35に本研究で得た $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 3元系のphosphate capacityを示す。この図より明らかなように、phosphate capacityは P_2O_5 濃度に大きく依存する。また、たとえば、 X_{BaO}/X_{BaCl_2} の比が48/52の場合、phosphate capacityは、 $X_{P_2O_5} < 0.04$ の範囲で、ほぼ一定値を示しているが、 $X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 20/80$ の場合には、同じ $X_{P_2O_5}$ の等しい範囲においても P_2O_5 濃度に依存している。このようにスラグ組成、スラグ系固有のphosphate capacityの値を決定するには、 P_2O_5 濃度依存性を調査した上で、 P_2O_5 濃度に依存しないことを明確に示す必要がある。

Ficham & Richardson⁴⁵⁾は、sulphideおよびsulphate capacityについて

- ①スラグ中の O^{2-} イオンの活量がスラグ中のS濃度の変化によって十分無視し得る程度しか変化しないこと。
- ②スラグ中の S^{2-} あるいは SO_4^{2-} の活量に関してヘンリーの法則が適用可能であること。

上述の2つの条件が満足されるならば、capacityはスラグ中のS濃度に依存しないと指摘している。特に①の条件は、“実験的に求め得る精度において変化しないとみなし得る”という意味であって、いかなる組成においてもスラグ中の O^{2-} イオン濃度が変化すれば必ず O^{2-} イオンの活量は変化するはずであり、熱力学的には①の条件が満たされることはありえない。(2-8)式で定義される、phosphate capacityに関しても全く同様の議論ができ

- ①実験的に求め得る精度において $a(O^{2-})$ はスラグ中の磷濃度に依存していないとみなし得ること。
- ②スラグ中の PO_4^{3-} についてヘンリー則が適用可能であり、 $f(PO_4^{3-})$ が磷濃度に依存しないこと。

という実験事実が明確に示されていなければ、脱磷能を示すスラグ系特有のパラメーターであると考えることができない。

また、Wargner⁴⁶⁾は、capacityが O^{2-} イオンの活量の項を含んでいることから塩基度の定量的情報を与える得ると指摘したが、萬谷⁴⁷⁾が指摘しているようにcapacityの比が、塩基度すなわち O^{2-} イオンの活量の比となるのは理想溶液のみで

あり、capacityによる塩基度の定量的評価は不可能である。しかしながら、多くの場合、各種のcapacityの間には良好な相関が認められることから、例えば carbonate capacityの測定から燐分配比を予想するといったような用い方は、可能であると考えられる。

以上述べたようにcapacityは、スラグ組成に対する依存性を明確に記述することを前提とした上で

- ①スラグの塩基度に関する定性的な情報
- ②溶鉄からスラグ中への吸収形態の決定（酸化除去か還元除去かに関する知見）
- ③各種のcapacityの間の相関関係からのスラグ-メタル間反応における分配比の見積り

といった限定された用途において用い得るパラメータであると考えられる。

2-6-6 2-6のまとめ

強塩基性を示すBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅の活量測定を行い、以下の知見を得た。

- ①アルカリ土類金属酸化物-塩化物系スラグ中では塩化物は酸として働くこと、すなわち塩化物濃度の上昇にともなって、スラグ中の酸性成分であるP₂O₅の活量は上昇することが明らかになった。
- ②Temkinの方法を導入することにより計算したX(O²⁻)が0となる濃度付近で、P₂O₅の活量が急激に上昇する傾向がある。
- ③BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅の活量係数の温度依存性は、

$$T_1 \ln \gamma_{P_2O_5}(\text{at } T=T_1) = T_2 \ln \gamma_{P_2O_5}(\text{at } T=T_2)$$

なる関係によって表される。

- ④X(O²⁻)>0.05で表される組成範囲においては、P₂O₅の活量係数は、温度と組成だけの関数として、

$$RT \ln \gamma_{P_2O_5} = m \cdot X(O^{2-}) + C \quad (m, C \text{ は定数})$$

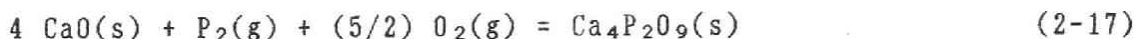
と表すことができる。

- ⑤上式の関係とSchumannの方法によるGibbs - Duhemの式の積分手法を組み合わせ、BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のBaOの活量を解析的に求め得ることを示した。

2-7 4CaO·P₂O₅及び3CaO·P₂O₅の生成ギブスエネルギーの測定結果及び考察

2-7-1 4CaO·P₂O₅とCaOが共存するときの酸素分圧と溶銅中の磷濃度の関係

本研究では、CaOを用いた場合の脱磷限界を調査する目的から、次式



に対する自由エネルギー変化を測定した。この値と Turkdogan & Pearson が報告している(2-32)式を組み合わせることにより



が得られ、この反応の ΔG° (2-84)からCaOと4CaO·P₂O₅の2相が共存するときのP₂O₅の活量が求められる。すなわち、

$$\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = \Delta G^\circ(2-84) / (2.303 R T) \quad (2-85)$$

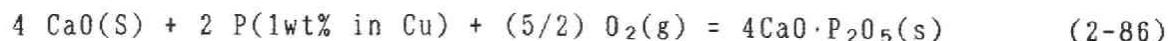
である。本研究では、先に述べたようにCaO+CaCl₂+P₂O₅3元系において、固体のCaO、4CaO·P₂O₅およびCaO+CaCl₂+P₂O₅の液体スラグの3相を共存させてあるためP₂O₅の活量は一定値をとる。

$$\log p_{\text{O}_2} = - (4/5) \log [\text{wt}\%P] + \Delta G^\circ(2-29) + \log a_{\text{P}_2\text{O}_5} \quad (2-60)$$

従って、(2-60)式中の第2、第3項は温度のみの関数となり、酸素分圧の対数と溶銅中の磷濃度の対数の間には傾き-4/5の直線関係が成立する。図2-36および表2-8に本研究で測定した3温度での測定結果を示した。図2-36よればそれぞれの温度で、傾き-4/5の良好な直線関係が成立しており、測定中、所定の反応が平衡に達していたと考えることができる。また異なるHeat No.は異なる記号で示してあるが再現性は良好であった。

2-7-2 4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギー

本実験で平衡させた反応は次式



で表され、この反応の自由エネルギー変化は次式

$$\Delta G^\circ(2-86) = (5/2) R T \ln p_{\text{O}_2} + 2 R T \ln [\text{wt}\%P] \quad (2-87)$$

により決定される。(2-87)式と(2-34)式を組み合わせることによって(2-17)式で表される4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギー

$$\Delta G^\circ(2-17) = \Delta G^\circ(2-34) + (5/2) R T \ln p_{\text{O}_2} + 2 R T \ln [\text{wt}\%P] \quad (2-88)$$

が求められる。図2-37に $G^\circ(2-17)$ と温度の関係を示す。本研究において求めた $\Delta G^\circ(2-17)$ の温度依存性は良好な直線関係で表されている。

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-17) &= -553.5 + 0.125 T && [\text{kcal/mol}] && (2-89) \\ &= -2316 + 0.521 T && [\text{kJ/mol}] \end{aligned}$$

(2-17)式の反応の自由エネルギー変化は、現在までBookey¹¹⁾による実測値、滝口と佐野¹²⁾による実測値、Turkdogan¹³⁾による抄録値の3報告が知られており、図2-37にはこれらの報告も合わせて示してある。本研究で得た直線を1873[K]まで外挿した値は滝口と佐野が報告している値とほぼ一致しているが、Bookeyの報告とは温度依存性がほぼ等しいものの、 $\Delta G^\circ(2-17)$ の値は約100[kJ]異なっている。

本研究でのCaO+CaCl₂+P₂O₅3元系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果と次式で求められるCaOと4CaO·P₂O₅の2固相が平衡するときのP₂O₅の活量との比較を図2-38に示す。

$$\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = \Delta G^\circ(2-84) / RT \quad (2-85)$$

$$= (\Delta G^\circ(2-17) - \Delta G^\circ(2-29)) / RT \quad (2-90)$$

1473[K]におけるCaO+CaCl₂2元系でCaOの飽和する濃度は、 X_{CaO} が約0.2であることから、CaO+CaCl₂+P₂O₅3元系スラグの活量曲線は、CaOと4CaO·P₂O₅が共存するときの活量値よりも高く、かつ比較的近い値を示すはずである。図2-38によれば、Bookeyの値を採用すると均一液相スラグ中のP₂O₅の活量の方がCaOと4CaO·P₂O₅の2相が共存するときのP₂O₅の活量より低い値となり矛盾する。

また、滝口と佐野は、Fe+Cr+P合金とCaO(S)、4CaO·P₂O₅(S)、CaO·Cr₂O₃(S)を平衡させるといふ実験方法を採用しているが、本研究の起電力法とガス平衡法(2-7-3で述べる)の2つの実験方法と合わせ、これら3つの異なる実験方法による結果がほぼ一致することから本研究結果は妥当であると考えられる。

2-7-3 ガス平衡法による4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定結果

本研究では測定結果の妥当性を検討するため、C-COガス平衡法による測定も行った。平衡到達を確認するため、溶銅中の初期磷濃度は予想される平衡値よりも低い場合と高い場合について測定を行ったが、図2-39に示したようにいずれの場合も平衡到達時の測定結果は変わらなかった。しかしながら溶銅中の磷の酸化方向の反応はきわめて進行が遅いことがわかった。

溶銅中の平衡磷濃度は0.022±0.002%であった。ガス平衡法により決定した1473

[K]における $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギーは次式

$$\Delta G^\circ(2-17) = -1546 \pm 2.5 \quad [\text{kJ/mol}] \quad (2-91)$$

で与えられ、図2-37に示すように起電力法による測定と誤差の範囲内でまったく一致した。

2-7-4 スラグサンプルのX線分析結果

起電力法による加熱平衡実験中に固体であったと思われる部分を降温後、取り出してX線分析により相を同定したところ、CaOは確認できたが $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ のピークは確認できなかった。この原因を明らかにするため、 $(4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)_{1/5}$ と CaCl_2 をmol比95:5で混合しプレス成形したものを、白金るつぼ内、大気中、1473[K]で1[hr]加熱したのち、水冷銅板上へ急冷したサンプルのX線分析を行った。しかしながら、この場合も $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ のピークは確認できず、CaOのみ確認できた。

$(4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5)_{1/5}$ と CaCl_2 の中間化合物が、 $X_{\text{CaCl}_2} < 5\text{mol}\%$ 以下で形成されるところは考えにくいこと、また、 CaCl_2 は吸水性が強く大気中でわずか数分で潮解してしまうことなどを考慮すると、X線分析に供するために乳鉢で粉碎している間に吸水して、なんらかの形のクロルヒドロアパタイトが形成され、このため $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ のピークが確認できなかった可能性がある。

起電力法による測定結果と全く同じ結果を得ることができたガス平衡法によって得たスラグサンプル(CaCl_2 を全く含有しない)は $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ とCaOの両相をX線によって確認することができている。したがって起電力測定時にCaOと $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 以外の固相が共存していたとは考えられない。

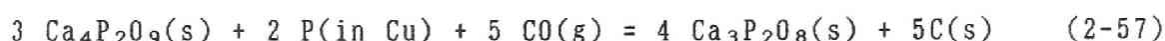
2-7-5 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギーの測定時の平衡到達の確認

$4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギーを測定したとき磷の酸化方向の反応がきわめて進行しにくいことを述べた。 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギーをガス平衡法により測定する場合も平衡到達の確認をするため、溶銅中の磷の酸化方向と還元方向のいずれの場合も同一の実験結果になることを確認しようと試みたが、溶銅中の磷の酸化方向の反応の進行がきわめて遅く、磷は初期濃度からほとんど減少しなかったため、測定は溶銅中への磷の還元方向についてのみ行った。図2-40に初期磷濃度を一定にし、平衡時間を変えた場合の平衡時間と最終磷濃度の関係を示す。

溶銅中の最終燐濃度は保持時間が5日までは時間とともに上昇する。保持時間が6日以上の場合には測定結果が時間に依存することなくほぼ一定値を取っていると思わせる。本実験ではこのように溶銅中の燐濃度を増加させて時間に依存しなくなった時点で平衡に到達したと判断した。

2-7-6 3CaO·P₂O₅と4CaO·P₂O₅が共存するときの溶銅中の燐濃度の温度依存性

本研究で測定した平衡反応式は次式



で与えられ、この反応の自由エネルギー変化は次式

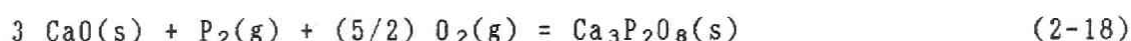
$$\Delta G^\circ(2-57) = -2 R T \ln [\% P] \quad (2-53)$$

により決定することができる。表2-9に各実験温度で得た平衡燐濃度及び $\Delta G^\circ(2-57)$ を示す。また図2-41に示すように温度の逆数と $\log [\% P]$ の間には良好な直線関係が得られた。5水準の実験温度で求めた $\Delta G^\circ(2-57)$ と温度の関係を最小自乗法回帰すると(2-92)式

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-57) &= -1486 + 0.973 T \pm 3.1 \quad [\text{kJ/mol}] \quad (2-92) \\ &= -355.1 + 0.2325 T \pm 0.7 \quad [\text{kcal/mol}] \end{aligned}$$

が得られた。上式中の誤差は図2-41に示した $\Delta G^\circ(2-57)$ の実測値と最小自乗法によって決定した回帰式の差の値の最大値である。

(2-92)式から(2-59)式により3CaO·P₂O₅の生成自由エネルギー



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(2-18) &= 3/4 \Delta G^\circ(2-17) + 1/4 \Delta G^\circ(2-57) \\ &\quad + 5/4 \Delta G^\circ(2-54) + 1/2 \Delta G^\circ(2-34) \quad (2-59) \end{aligned}$$

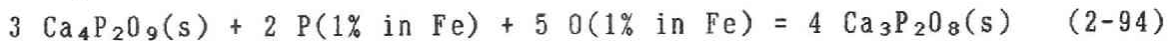
を求め、(2-93)式

$$\Delta G^\circ(2-18) = -2311 + 0.525 T \pm 22.1 \quad [\text{kJ/mol}] \quad (2-93)$$

得た。これまで報告されている $\Delta G^\circ(2-18)$ としてはBookey¹¹⁾の測定、Richardson⁴⁷⁾、Turkdogan²³⁾の抄録値が知られている。図2-42に他の研究者の報告値とともに、本研究結果を温度に対して示す。これらの報告のなかで1273[K]以上での実測値を報告しているのは本研究とBookeyの報告値のみである。いずれの報告も温度依存性がほぼ同程度であり、 $\Delta G^\circ(2-18)$ のエントロピーの項は顕著な差が認められないが、エンタルピーの項は100[kJ]程度異なることがわかる。

2-7-7 CaO系スラグによる溶銑脱燐の可能性

図2-43にはCaO系スラグによる溶銑脱燐を想定した場合の脱燐平衡に関するポテンシャルダイヤグラムを示す。また表2-10には予備脱燐末期のスラグ組成とスラグ-メタル間の平衡酸素分圧、処理終了温度に関する実作業の一例²²⁾を示す。図中ハッチ部分は予備処理前の溶銑中の燐及び酸素レベルに対応している。図中の水平な直線'D'は表2-10中の'S5'スラグの酸素分圧を示したものである。また図中の傾き-4/5の直線は $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が共存する場合における酸素分圧の対数と h_p の関係を示したもので、次式



で表される反応の自由エネルギーから求められる。直線'A'は(2-89)式及び(2-93)式で表される本研究結果から求めた関係であり、直線'B'はBookey、直線'C'はTurkdoganの報告値を元に得られた関係であり、これら3本の直線'A'、'B'、'C'はそれぞれ以下の式で与えられる。

$$\log K(2-97, \text{Present Study}) = 76580 / T - 30.62 \quad (2-95)$$

$$\log K(2-97, \text{Bookey}) = 71250 / T - 30.06 \quad (2-96)$$

$$\log K(2-97, \text{Turkdogan}) = 70890 / T - 34.10 \quad (2-97)$$

2-2-4において図2-3で説明したように溶銑中の燐レベルとスラグ組成を考慮すればCaO系スラグで脱燐を行った場合、脱燐末期においては $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ と $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ が飽和していると考えられる。この場合、Bookeyの測定値に基づいた脱燐限界は高々500ppmである。また、Turkdoganの報告に基づけば普通溶銑は全く脱燐することができないことがわかる。一方、本研究の測定結果に基づけば図中○で示される組成すなわち20ppmまで脱燐可能であることがわかる。表2-10に示されるように実際の溶銑脱燐時には予備脱珪された溶銑に脱燐処理を施すにもかかわらず、溶銑中に残存したシリコンが酸化されるため、スラグ中の P_2O_5 活量はさらに上昇すると考えられる。本研究の結果得られた $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ と $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ が共存するときの P_2O_5 の活量($\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -23.7$)であれば、スラグ中に SiO_2 が共存することにより多少 P_2O_5 の活量が上昇したとしても溶銑脱燐が可能である。事実、表2-10中の'S5'スラグによる処理後の燐濃度は200ppmである。

現在、実際の作業プロセスにおいてCaO系スラグ($\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{CaF}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 系スラグ)による溶銑予備脱燐でほぼ200ppmまで脱燐可能であることが報告されている。実作業においては熱力学的に可能な範囲以上には決して脱燐できないことは明白であるが、従来、CaO系スラグによって200ppmまで脱燐可能であることを説明するた

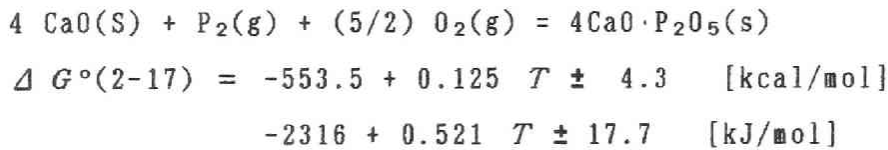
めに、脱磷剤とともに吹き込んだ Fe_xO が溶鉄中に溶解し、その近傍だけが局部的に酸素分圧が上昇して脱磷反応が進行するという解釈がなされていた⁴⁰⁾。しかしながら、この説明によればトップスラグからの復磷反応が進行しないと考えるを得ず、予備処理時には溶鉄とトップスラグが平衡に到達していないと言う非現実的な状況を想定しなくてはならないことになる。

以上の考察から、本研究によって得られた $3CaO \cdot P_2O_5$ 、 $4CaO \cdot P_2O_5$ の生成自由エネルギーに基づいてCaO系スラグによる脱磷限界を検討することによって、実操業で到達している結果を熱力学的に矛盾なく説明できることが明らかになった。

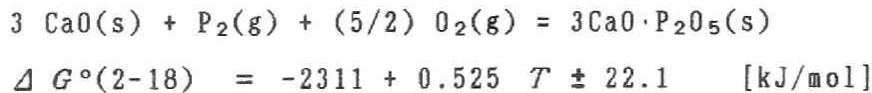
2-7-8 2-7のまとめ

本章ではCaO系スラグによる脱磷挙動を解明する目的から $3CaO \cdot P_2O_5$ 並びに $4CaO \cdot P_2O_5$ の生成自由エネルギーの測定を行い、以下の知見を得た。

- ①C-CO ガス平衡法及び起電力法により、次式で表される $4CaO \cdot P_2O_5$ の生成自由エネルギーを測定した。



- ②C-COガス平衡法により、次式で表される $3CaO \cdot P_2O_5$ の生成自由エネルギーを測定した。



- ③ $4CaO \cdot P_2O_5$ および $3CaO \cdot P_2O_5$ の生成自由エネルギーの測定結果から、現在実操業で実現されているCaO系スラグによる脱磷レベルは溶鉄とトップスラグ間の平衡を考慮しても、熱力学的に実現可能な水準であることであることを指摘した。

2-8 CaO+CaCl₂+P₂O₅系及びCaO+CaCl₂+BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果及び検討

スラグ中においてBaOは強塩基性を示し、脱燐には有効であるが、CaOに比して高価であるため、その一部をCaOで置換してもP₂O₅の活量が変わらなければ、工業的には好都合である。そこで、BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元スラグ中のBa²⁺イオンを、Ca²⁺イオンで置換したときの、P₂O₅の活量に及ぼす影響について、酸化物と塩化物の比を $X_{MO} / X_{MCl_2} = 20/80$ と $48/52$ の2つの場合について調査を行った。その結果を図2-44及び表2-11に示す。

$X_{MO} / X_{MCl_2} = 20/80$ の場合、BaとCaのモル比がそれぞれBa/Ca = 100/0、50/50、0/100の3水準で活量測定を行った。 $X_{P_2O_5}$ が0.06付近のP₂O₅の活量が急激に上昇するあたりでは、CaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系、BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系、CaO+CaCl₂+BaO+BaCl₂+P₂O₅ 5元系の、3本の活量曲線に余り違いがみられないが $X_{P_2O_5}$ が0.04付近では、CaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系の活量曲線は、BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系のそれよりも、約3桁高い位置にあることがわかる。また、Ba²⁺の5割をCa²⁺で置換したスラグの活量曲線は他の2本の活量曲線との間にあり、かつ、そのちょうど中間よりも活量の高い方、つまりCaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系の活量曲線により近い位置に偏位していることがわかる。

$X_{MO} / X_{MCl_2} = 48/52$ の場合BaとCaのモル比がそれぞれBa/Ca = 100/0、90/10、の2水準で活量測定を行っており、CaO+CaCl₂+BaO+BaCl₂+P₂O₅ 5元系の活量曲線は、BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系の活量曲線よりも1桁活量の高い位置にあることがわかる。

2-6-1においてBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅の活量係数は酸化物と塩化物の比によらず $X(O^{2-})$ のみの関数として表し得ることを述べた。CaO+CaCl₂+P₂O₅系、BaO+BaCl₂+CaO+CaCl₂+P₂O₅系についても $X(O^{2-})$ の関数として表し得る場合には、O²⁻イオン濃度の等しいときのP₂O₅の活量係数の高低を調べることでBa²⁺イオンとCa²⁺イオンのP₂O₅の活量に及ぼす影響を知ることができる。

図2-45には酸素イオンのアニオン分率とP₂O₅の活量係数の関係を示す。Ba²⁺とCa²⁺の比が90/10の場合には酸化物と塩化物の比が30/70、40/60、48/52の3水準で測定を行っているがいずれの測定結果もBaO+BaCl₂+P₂O₅系と同様に1本の曲線で表されている。Ba²⁺とCa²⁺の比が100/0の場合、酸化物と塩化物の比が20/80、15/85いずれにおいてもO²⁻イオン濃度の低い領域でのみしか測定できな

いために図2-46中で直線とみなし得る範囲はほとんどない。また $X(O^{2-})$ が0.04以下の領域ではいずれの組成の活量係数も急激な上昇を示すため、 Ca^{2+} イオンで Ba^{2+} イオンを置換した場合の影響を議論するのは困難である。しかしながら $X(O^{2-})$ が0.05~0.07の範囲では $X(Ba^{2+})/X(Ca^{2+})$ が0/100、50/50、90/10、100/0のいずれの場合についても実測値があり活量係数の急激な変化も認められない。そこで $X(O^{2-})=0.06$ の場合について、 P_2O_5 の活量係数とスラグ中の $X(Ba^{2+})/X(Ca^{2+})$ の関係を検討した。(図2-47に示す。) 熔融スラグ中の Ba^{2+} イオンを Ca^{2+} イオンで置換していくと P_2O_5 の活量係数は常に上昇し、熱力学的には Ba^{2+} イオンを Ca^{2+} イオンで置換することは脱燐反応の進行の妨げになると言える。特にこの曲線は上に凸であり Ba^{2+} のわずかな量を Ca^{2+} で置換しても活量係数の上昇が著しい。

2-9 SrO+SrCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量

2-9-1 活量測定結果とBaO+BaCl₂+P₂O₅系との比較検討

SrO+SrCl₂+P₂O₅ 3元系スラグは、SrO資源が豊富でなくスラグコストが高いため実際の製鋼プロセスの中で使用される可能性はほとんどないと考えられる。CaO、BaOといった同族のアルカリ土類金属酸化物はきわめて塩基性の強い成分として知られているため、本研究ではこれらアルカリ土類金属酸化物-ハロゲン化物系スラグ共通の熱力学的特徴を見いだすことを目的としてP₂O₅の活量測定を行った。

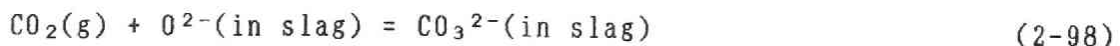
この系のスラグに対しては、酸化物と塩化物の比： $X_{MO}/X_{MCl_2}=20/80$ 、 $30/70$ 、 $40/60$ の3水準について活量測定を行った。その結果を表2-12に、また図2-48にBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元の活量曲線と共に示す。

図2-48を見て明らかのように、SrO+SrCl₂+P₂O₅ 3元系の活量曲線はBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系の活量曲線と類似しており、Temkinの方法で計算したO²⁻イオンのアニオン分率が0となる濃度付近でP₂O₅の活量が急激に上昇する傾向が認められる。同じP₂O₅濃度で比較した場合のP₂O₅の活量の値もBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系とほぼ同じか、わずかに上昇している。また $X_{MO}/X_{MCl_2}=20/80$ の場合について、CaO+CaCl₂系と比較すれば明らかに活量の値は小さい。同じアルカリ土類金属の酸化物-ハロゲン化物系スラグ中のP₂O₅の活量を比較した場合、アルカリ土類金属イオンの原子番号がカルシウムからバリウムへと大きくなり、電気陰性度が低下するにつれて、P₂O₅の活量が低下していくのは妥当な結果であると考えられる。

また、図2-49にはP₂O₅の活量係数の対数を $X(O^{2-})$ に対して示した。多少データはばらついてはいるが、BaO+BaCl₂系やCaO+CaCl₂系と同様に酸化物と塩化物の比によらずほぼ1本の曲線で表すことができると見なせる。

2-9-2 溶融スラグ中への炭酸ガス溶解度との比較検討

炭酸ガスは次式



で表す反応により溶融スラグ中に溶解する。つまり、炭酸ガスは溶融スラグ中のO²⁻イオンを消費し、弱い酸性成分として働く。従って、溶融スラグの持つ炭酸ガス吸収能からスラグの塩基度に関する定性的な情報を得ることができる。すなわち、同一の温度、炭酸ガス分圧雰囲気中での炭酸ガス吸収量を比較した場合、炭

酸ガス吸収量が多いスラグほどより塩基度が高いと考えることができる。

入谷⁴⁹⁾は種々のアルカリ土類金属酸化物-ハロゲン化物系スラグ中への炭酸ガス溶解度を熱重量法により測定した。図2-50に入谷らの報告を示す。SrO+SrCl₂系スラグの炭酸ガス溶解度: X_{CO_2} は、塩基性酸化物の濃度と供に上昇している。また、同一の酸化物塩化物比で比較すれば、SrO+SrCl₂系の炭酸ガス溶解度はCaO+CaCl₂系よりはるかに多く、かつ、BaO+BaCl₂系の値よりも低いが極めて近い値となっていることがわかる。電氣的に中性な成分の活量と炭酸ガスの吸収能がともにスラグの持つ塩基度を定性的に表し得ると考えれば、本研究結果と入谷らの報告している炭酸ガスの溶解度は同様の傾向を示しており、妥当な結果であると考えられる。

2-9-3 2-9のまとめ

本章ではSrO+SrCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定を行い、以下の知見を得た。

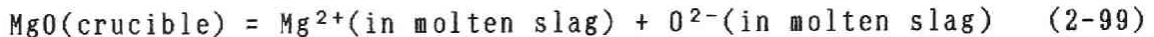
- ①本系のP₂O₅の活量は、BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅と同様、塩化物濃度の上昇とともにP₂O₅の活量は上昇する。
- ②本系のP₂O₅の活量は、BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅と同様、 $X(O^{2-})$ が0となる濃度付近で急激に上昇する。
- ③本系のP₂O₅の活量はBaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量とほぼ同じ、ないしは0.5桁程度高い。

2-10 BaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量

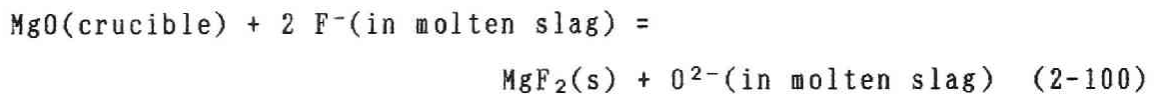
2-10-1 坩堝材として使用したMgOの影響

2-3-3においてBaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグに対する緻密質マグネシア坩堝の耐食性がきわめて良好であることを指摘した。しかしながら、鉄鋼精錬現場においてCaF₂を含有するスラグは耐火物を著しく損傷することが知られており、本研究においてもBaF₂を含有するスラグに対しては、昇温実験後の緻密質マグネシア坩堝が膨張変形していること、スラグサンプル中には化学分析の結果熔融スラグ中に無視できない程度のMgOが溶出する場合があることが確認された。

坩堝材と熔融スラグとの反応によるスラグ相の組成変化としては、①坩堝材のスラグ中への溶解と②フッ素イオンのマグネシア坩堝への拡散が考えられる。①の場合、坩堝と熔融スラグの反応は次式



で表される。従って、スラグ中のO²⁻イオンの増加量はMg²⁺イオンの増加量に等しい。一方、②の場合には



で表される。この場合はスラグ中のO²⁻イオンの増加はMg²⁺イオンの増加を伴わない。なお、MgO+MgF₂系状態図⁵⁰⁾(図2-51に示す)によれば1473[K]において固体のMgOは固体のMgF₂と共存する。本研究では、実際に熔融スラグ中にMg²⁺が確認されたこと、固体坩堝中への拡散は十分遅いと考えられることから、②に伴うスラグ組成の変化は無視し得る程度であると仮定した。

従って、BaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅系スラグ中にマグネシアが溶解した場合、スラグ組成を(2-45)式で求めるのは不合理である。また、特にO²⁻イオンがスラグ中に供給されるためX(O²⁻)を算出するにあたって、坩堝の溶解にともなって生じたスラグ中のMgOを考慮する必要がある。そこで、本研究ではBaF₂を含有するスラグを対象とした実験においては、すべてのサンプルに対してスラグ中のMgを定量し、MgOとP₂O₅以外のスラグ成分のモル比がすべて配合組成通りであると仮定してスラグ組成を決定した。すなわち、

$$X_{P_2O_5} = \frac{\frac{(\%P)}{2 \times 30.97}}{\left\{ \frac{(\%P)}{2 \times 30.97} + \frac{(\%Mg)}{24.31} + \frac{\left[100 - \frac{(\%P)}{2 \times 30.97} \times 141.94 - \frac{(\%Mg)}{24.31} \times 40.31 \right]}{M_{MO+MX_2}} \right\}} \quad (2-101)$$

である。ここで、 M_{MO+MX_2} は P_2O_5 と MgO を除くアルカリ土類金属酸化物とハロゲン化物の平均分子量であり、(2-46)式で与えられる。また、 $X(O^{2-})$ は(2-67)式を得た手順と同様の仮定をおいて求めたが、ここでは MgO の溶解にともなってスラグ中に形成される O^{2-} イオンを考慮し、(2-102)式

$$X(O^{2-}) = \frac{X_{BaO} + X_{MgO} - 3 \cdot X_{P_2O_5}}{X_{BaO} + X_{MgO} + 2 \cdot X_{BaX_2} - X_{P_2O_5}} \quad (2-102)$$

によって決定した。

2-10-2 活量のフッ素濃度依存性

図2-52、および表2-13に $BaO+BaCl_2+BaF_2+P_2O_5$ 系の活量測定結果を示す。

図2-52は1473[K]において $X(Cl^-)/X(F^-)$ を75/25、50/50と変化させた場合の実験結果であり、図中の点線は $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 3元系スラグ中の測定結果である。なお、採用したデータはすべて $X(Ba^{2+})$ が0.95以上であり、かつ、塩基性酸化物とハロゲン化物の比は40/60~44.5/54.5のもののみである。

図2-52に示した $X(Cl^-)/X(F^-)$ の比で活量曲線を比較すると75/25、50/50とフッ素イオン濃度の上昇にともなってわずかに P_2O_5 の活量は低下していることがわかる。特に P_2O_5 濃度が高い領域については P_2O_5 の活量が急激に上昇する位置が P_2O_5 濃度の高い領域に偏位し、 P_2O_5 の活量はフッ素の含有量の増大と共に活量は低下している。

図2-53にはTemkinの方法で計算した O^{2-} イオンの濃度と活量係数の関係を示す。図中点線は $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 3元系の結果である。特に O^{2-} イオン濃度の低い領域において F^- イオンの共存によって P_2O_5 の活量係数はわずかに減少していることがわかる。

2-10-3 P₂O₅の活量及び活量係数の温度依存性

図2-54には $X(\text{Cl}^-)/X(\text{F}^-)$ を75/25に保持し、測定温度1423[K]、1473[K]、1523[K]の3水準においてP₂O₅の活量を測定した結果を示す。

BaO+BaCl₂+P₂O₅系と同様に温度の上昇と共にP₂O₅の活量は上昇している。BaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅ 4元系もP₂O₅の活量はラウール則より大きく負に偏位しているので温度の上昇と共に活量が上昇するのは妥当な結果であると考えられる。またP₂O₅の活量の上昇する割合は、50[K]の温度上昇でP₂O₅の活量は1.5~2桁程度である。図2-55には $R T \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ と $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ の関係を示す。いずれの温度における測定結果も1本の曲線で表すことができ、本系もBaO+BaCl₂+P₂O₅系と同様にP₂O₅の活量係数の温度依存性に関して(2-71)式

$$R T_1 \ln \gamma(T=T_1) = R T_2 \ln \gamma(T=T_2) \quad (2-71)$$

の関係が成立することが明らかになった。すなわちBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のCl⁻イオンの25%をF⁻イオンで置換しても $T \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は温度に依存しないことがわかった。また、この図からBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系とBaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅ 4元系とを比較すると $R T \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ が急激に上昇する時のP₂O₅濃度はフッ素含有スラグの方がP₂O₅濃度の高い方へ偏位していることがわかる。

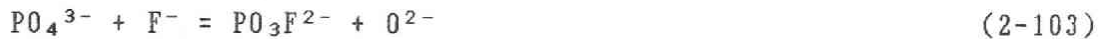
なお、 $X(\text{Cl}^-)/X(\text{F}^-)$ を50/50の場合についても、温度依存性の検討を試みたが、マグネシアの溶出などの影響から、図2-55に示すように1473[K]においてのみ測定可能であった。また、 $X(\text{Cl}^-)/X(\text{F}^-)$ を50/50の場合、特にP₂O₅濃度の高い領域においてはマグネシアの混入が多く、 $R T \ln \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5}$ が急激に上昇する位置がP₂O₅濃度の高い方へ偏位するかどうかについても十分検討することができなかった。

2-10-4 錯体生成の可能性

従来より、フラックス中にF⁻イオンが存在すると燐分配比が上昇し脱燐に有利であるとされていたが、この理由についてはフラックスの流動性が向上することによるのか、それともF⁻イオンがP₂O₅の活量を低下させて熱力学的に脱燐反応に有利であるのか現時点では明確に説明されていない。脱燐用スラグ中のF⁻イオンの役割について、Herasymenco⁵¹⁾は、F⁻イオン含有スラグと溶鉄間の燐分配が他のF⁻イオンを含まないスラグ系と溶鉄間の燐分配と顕著に異なることから、スラグ中でF⁻イオンが燐酸イオンと反応し、何らかの燐酸フッ素錯体を形成している

可能性があると示唆している。

本研究では、フッ素イオンをスラグ中に添加することによって①わずかに P_2O_5 の活量係数が低下すること、② P_2O_5 の活量が急激に上昇するときの P_2O_5 濃度が高くなること、の2点の知見を得た。今、Herasymencoの提案にしたがって四面体構造を持つ磷酸フッ素錯体として PO_3F^{2-} イオンを考え、(2-103)式で表される平衡が成立していると仮定する。



スラグ中に F^- イオンが供給されれば、(2-103)式の反応は右側に、すなわち O^{2-} イオンの生成する方向に進行する。 $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 系については P_2O_5 の活量は O^{2-} イオンの濃度によってほとんど決定されることを述べた。同様に $BaO+BaCl_2+BaF_2+P_2O_5$ 系に関しても、 O^{2-} イオンの濃度によって P_2O_5 の活量は決定されてしまうと考えば、 $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 系の活量曲線があたかも P_2O_5 濃度の高い側へ平行移動するように P_2O_5 の活量が低下することになる。したがって、 P_2O_5 濃度依存性の小さい領域ではわずかに P_2O_5 の活量は低下し、 P_2O_5 の活量が急激に上昇するときの P_2O_5 濃度が高くなることが説明づけられる。

以上のような考察によって、磷酸フッ素錯体の生成を仮定すれば定性的に矛盾なく現象を説明し得る。しかしながら、 P_2O_5 濃度が高く、かつ、 F^- イオン濃度の高い領域ではマグネシア坩堝の損傷が激しく、溶損したマグネシアの影響を無視できないため、十分に定量的な議論ができるだけのデータの採取は困難であった。

2-10-5 アパタイトの晶出の可能性

アパタイト($Ca_5F(PO_4)_3$)はきわめて安定な化合物であり、 $3CaO \cdot P_2O_5 + CaF_2$ 系の状態図(図2-57-(1)に示す)によれば1983[K]においてcongruentlyに溶解し、常温まで安定相として存在することが知られている。 $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 系の均一液相スラグ中の塩素イオンの一部をフッ素イオンで置換した場合には、アパタイト中のCa原子をBa原子で置換した $Ba_5F(PO_4)_3$ が晶出して測定対象スラグ中に固相が共存する可能性がある。この場合、測定対象スラグが固液共存領域であり、 P_2O_5 の活量の組成依存性も均一液相を対象とした場合と異なることになる。

図2-56に $3CaO \cdot P_2O_5 + CaF_2$ 系状態図⁵²⁾(図2-57-(1))及び $CaO+CaF_2$ 状態図⁵³⁾(図2-57-(2))をもとに作製した $CaO+CaF_2+P_2O_5$ 系の1673[K]における等温断面を

示す。なお図2-56中の●は2元系状態図から読みとった組成であり、○は推定した組成を表す。また、この図を作製するにあたっては $4CaO \cdot P_2O_5$ と液相の2相共存領域があると仮定した。 $BaO+P_2O_5+BaF_2$ 系の相平衡関係については報告されていないが、この図から推定すれば、仮に $Ba_5F(PO_4)_3$ で表される化合物が存在すると仮定しても、この化合物の液相線組成は $BaO+BaF_2$ 系の液相線組成を越えず、 $BaCl_2$ あるいは BaF_2 を含有する BaO +ハライド系2元系化合物が均一に溶解する組成であれば、スラグ中の P_2O_5 濃度を増加させた場合に固相が晶出してくるとは考えにくい。また、 CaO を含有する成分系については多くのアパタイト型の結晶構造を持つ化合物が報告されているにも関わらず、 $Ba_5F(PO_4)_3$ なる化合物を合成したと言う報告は見あたらない。以上の検討を行った結果、本研究での測定対象スラグ中には、 Ba -アパタイト($Ba_5F(PO_4)_3$)は晶出しておらず、測定対象スラグは均一液相であると判断した。

2-10-6 2-10のまとめ

$BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 系スラグ中の Cl^- イオンの最大50%を F^- イオンで置換した $BaO + BaCl_2+BaF_2+P_2O_5$ 系スラグ中の P_2O_5 の活量測定を行い、以下の知見を得た。

- ① $BaO+BaCl_2+BaF_2+P_2O_5$ 系スラグ中の P_2O_5 の活量は $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 系スラグ中の P_2O_5 の活量よりもわずかに低い
- ② P_2O_5 の活量が急激に上昇する位置はフッ素イオンの共存によって P_2O_5 の濃度の高い領域に偏位する
- ③ ①、②の結果から P_2O_5 は、溶融スラグ中で磷酸イオンの酸素をフッ素で置換した燐フッ素錯体を形成していると推定される
- ④ $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 系スラグ中の Cl^- イオンの25%を F^- イオンで置換したスラグ中の P_2O_5 の活量係数は次式

$$R T_1 \ln \gamma_{P_2O_5}(T=T_1) = R T_2 \ln \gamma_{P_2O_5}(T=T_2)$$

の関係を満足する

この章では特に溶銑予備処理を念頭において、塩基性フラックス中での P_2O_5 の活量測定を行いその結果を報告した。本章での研究成果を要約すれば次のようである。まず第一にフラックスの脱磷能を定量的に評価する方法として P_2O_5 の活量による評価法がもっとも妥当であると考え、スラグ中の P_2O_5 の活量を迅速に測定する実験手法を開発し、かつ、この実験手法を多くのアルカリ土類金属酸化物－ハロゲン化物系フラックスに適用して実際に活量測定を行ったことである。

第二にその結果としてアルカリ土類金属酸化物－塩化物系スラグ中での塩化物の役割を明確にしたことがあげられる。すなわち、熔融スラグ中での塩化物イオンは単なる酸素イオンの希釈剤であり、熱力学的に脱磷反応を有利にせしめることはない。その根拠としてTemkinの方法で求めた酸素イオンの濃度だけを考慮すれば酸化物／塩化物の比にかかわらず P_2O_5 の化学ポテンシャルを記述し得ることを示した。しかしながらスラグ－メタル間反応を速やかに、かつ低温で行わせるためには熔融温度の低く、低温で良好な流動性を確保できるハロゲン化物含有スラグはきわめて有効であると考えられる。

第三に $4CaO \cdot P_2O_5$ ならびに $3CaO \cdot P_2O_5$ の生成自由エネルギーを測定し、従来より100[kJ]程度低い値を得た。この結果CaO系スラグによる脱磷が熱力学的に可能であることを明らかにしたことである。わが国の鉄鋼精錬所における操業技術は極めて高く、一部の鉄鋼所においては実際にCaO系スラグを用いて溶銑予備脱磷を行い、従来の熱力学的な測定値と合致しない程度まで脱磷できると報告している。この事実は、酸素に関するスラグ－メタル間の分配が平衡していないため、局部的に酸素分圧が上昇し脱磷反応が進行してたためである、と従来解釈されていた。しかしながら、本研究でCaO共存下の P_2O_5 の活量を測定した結果、溶銑脱磷は熱力学的に実現可能なレベルで行われていることわかった。

参考文献

- 1) C. J. B. Fincham and F. D. Richardson; Proc. Royal. Soc. , A223, (1954), p. 40
- 2) H. Momokawa and N. Sano; Metall. Trans. , vol. 13B, (1982), p. 643
- 3) H. Luxs; Z. Electrochem. , vol. 45, (1939), p. 303
- 4) C. Wargner; Metall. Trans. , vol. 9B, (1975), p. 405
- 5) J. A. Duffy and M. D. Ingram; J. Am. Chem. Soc. , vol. 93, (1971), pp. 6448-6454
- 6) D. J. Sosinsky and I. D. Somerville; Metall. Trans. , vol. 17B, (1986), pp. 331-337
- 7) 森 一美; 鉄と鋼, vol. 46, (1960), pp. 466-473
- 8) 中村 成子、佐野 信雄; 鉄と鋼, vol.73, (1987), S1019
- 9) E. T. Turkdogan and J. Pearson; J. Iron Steel Inst. , vol. 175, (1953), pp. 308-401
- 10) G. K. Sigworth and J. F. Elliott; Metal Science; vol. 8, (1974), pp. 298-310
- 11) J. B. Bookey; J. Iron Steel Inst. , vol. 172, (1952), pp. 61-66
- 12) 萬谷 志朗、渡部 忠男; 鉄と鋼, vol. 63, (1977), pp. 1809-1818
- 13) 神林 茂、阿波加 博俊、加藤 栄一; 鉄と鋼, vol. 71, (1985), pp. 1911-1918
- 14) 山口 周、後藤 和広; 日本金属学会誌, vol. 48, (1984), pp.43-49
- 15) 月橋 文孝、松本 文明、兵藤 達哉、行延 雅也、佐野 信雄; 鉄と鋼, vol. 71, (1985), pp.823-830
- 16) 田淵 敏、佐野 信雄; 鉄と鋼, vol. 71, (1985), pp. 687-692
- 17) S. Tabuchi and N. Sano; Metall. Trans. , vol. 15B, (1984), pp.351-356
- 18) 井上 亮、水渡 英昭; 鉄と鋼, vol. 71, (1985), pp. 212-219
- 19) 橋本 雅祐、井上 博文、大谷 正康、寺島 清高; 鉄と鋼, vol. 68, (1982), S959
- 20) 寺島 清高、橋本 雅祐、井上 博文、徳田 昌則、大谷 正康; 鉄と鋼, vol. 68, (1982), S960

- 21) G. Tromel, W. Fix and H. W. Fritze; Arch. Eisenhüttenw. , vol. 32, (1961), pp. 353-359
- 22) M. Iwase, N. Yamada, H. Akizuki, E. Ichise ; Arch. Eisenhüttenw. , vol. 55, (1984), pp. 471-476
- 23) E. T. Turkdogan; in "The Making Shaping and Treating of Steel", 10th edition, W. T. Lankford, N. L. Someways, R. F. Craver and H. E. McGannon eds. , 1985, p. 389, Association of Iron and Steel Engineering
- 24) 住田 守弘、安藤 道英、中村 浩一、野瀬 正照、中島 啓之、高崎 義則；鉄と鋼, vol. 69, (1983), S959
- 25) M. Iwase, M. Yasuda, T. Mori; Electrochimica Acta, vol. 24, (1978), pp. 291-266
- 26) C. Wagner; Z. Physik. Chem. Abt. , B21, (1933), p25
- 27) H. Schmalzried; Z. Electrochem. , vol. 66, [7], (1962), pp. 572-576
- 28) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi, T. Yamasaki; Trans. Jap. Inst. Met., vol. 25, [1], (1984), pp. 43-52
- 29) M. Iwase, E. Ichise, N. Yamada; Steel Res. , vol. 56, [6], (1985), pp. 319-326
- 30) J. H. Young and T. P. Florids; Trans. AIME, vol. 239, (1967), pp. 1863-1864
- 31) J. Berak; Roczniki Chemii, vol. 32, (1958), pp. 17-22
- 32) D. A. Wenz, I. Johnson and R. D. Wolson; J. Chem. Eng. Data, vol. 14, (1969), pp. 250-252
- 33) G. Tromel; Stahl und Eisen, vol. 21, (1943), p.63
- 34) B. Neumann, C. Kroger and H. Juttner; Z. Electrochem. , vol. 41, (1935), pp. 725-736
- 35) E. R. Kreidler and F. A. Hummel; Inorg. Chem. , vol. 6 , (1967), pp. 884-891
- 36) R. A. McCauley and F. A. Hummel; Trans. Brit. Ceram. Soc. , vol. 67, (1968), pp.618-628
- 37) M. A. Bredig, H. H. Franck and H. Fuldner; Z. Electrochem. , vol.38, (1932), pp. 158-164

- 38) Japanese Industrial Standards JIS-H1241 りん青銅分析法, (1977),
日本規格協会
- 39) 上野 影平; キレート滴定法, 第16版, 南江堂, pp. 332-337
- 40) O. Kubashewski and C. B. Alcock; "Metallurgical thermochemistry",
5th edition, (1983), p. 378, Pergamon Press Ltd.
- 41) 萬谷 志朗; "鉄鋼精錬の基礎研究における最近の発展", 第42西山記念技術
講座, (1976), pp. 67-109, 日本鉄鋼協会
- 42) R. Schuhmann; Acta. Metallur. , vol. 3, (1955), pp. 219-226
- 43) I. Barin and O. Knacke; "Thermochemical Properties of Inorganic
Substances", (1973), p.77, Springer-Verlag
- 45) 萬谷 志朗; 日本金属学会報, vol. 26, (1987), pp. 656-660
- 44) 徳田 昌則; 鉄と鋼, vol. 69, (1983), pp. 1699-1713
- 46) 滝口 新市、佐野 信雄; 鉄と鋼, vol. 74, (1988), pp. 809-815
- 47) F. D. Richardsom and J. H. E. Jeffes; J. Iron Steel Inst. ,
vol. 163, (1949), pp. 397-420
- 48) 竹内 秀次、小沢 三千晴、野崎 努、江箕 俊彦、大谷 尚史; 鉄と鋼,
vol. 69, (1983), pp. 1771-1778
- 49) 入谷 秀樹; 京都大学修士学位論文
- 50) W. Hinz and P. O. Kunth; Am. Mineralogist, vol. 45, (1960), p.1204
(cited from "Phase Diagrams for Ceramists", vol. 3, p. 447)
- 51) P. Herasymenko and G. E. Speight; J. Iron Steel Inst. , vol. 166,
(1950), pp. 169-183
- 52) J. Berak and I. Tomczak-Hudyana; Roczniki Chemii, vol. 46, (1972),
p. 2157 (cited from "Phase Diagrams for Ceramists", vol. 5, p. 213)
- 53) Joydeb Mikerji; J. Am. Ceram. Soc. , vol. 45, (1965), p.212 (cited
from "Phase Diagrams for Ceramists", vol. 3, p. 446)

Appendix

等 $X(0^{2-})$ 曲線が特定の点を通る直線群で表されることを示す。本文(2-67)式より、

$$X(0^{2-}) = \frac{X_{\text{BaO}} - 3 \cdot X_{\text{P}_2\text{O}_5}}{X_{\text{BaO}} + 2 \cdot X_{\text{BaCl}_2} - X_{\text{P}_2\text{O}_5}} \quad (\text{A-1})$$

である。今、BaOとBaCl₂のモル比を r

$$r = \frac{X_{\text{BaO}}}{X_{\text{BaCl}_2}} = \frac{X_{\text{BaO}}}{1 - X_{\text{BaO}} - X_{\text{P}_2\text{O}_5}} \quad (\text{A-2})$$

とおくとBaOおよびBaCl₂のモル分率は r と $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を用いて、

$$X_{\text{BaO}} = \frac{r}{1+r} (1 - X_{\text{P}_2\text{O}_5}) \quad (\text{A-3})$$

$$X_{\text{BaCl}_2} = \frac{1}{1+r} (1 - X_{\text{P}_2\text{O}_5})$$

と表すことができる。(A-3)式を(A-1)式の代入して $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ について解けば、

$$X_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{r - (r+2)X(0^{2-})}{(4r+3) - (2r+3)X(0^{2-})} \quad (\text{A-4})$$

となり、 $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を r と $X(0^{2-})$ のみで表すことができる。同様に X_{BaO} を r と $X(0^{2-})$ のみで表すと

$$X_{\text{BaO}} = \frac{3r - r X(0^{2-})}{(4r+3) - (2r+3)X(0^{2-})} \quad (\text{A-5})$$

となる。(A-4)、(A-5)式より

$$\frac{X_{\text{P}_2\text{O}_5}}{X_{\text{BaO}}} = \frac{r - (r+2)X(0^{2-})}{3r - r X(0^{2-})} \quad (\text{A-6})$$

となる。さらに r に(A-2)式の関係を入れて整理すると

$$X_{\text{P}_2\text{O}_5} = \frac{1 + X(0^{2-})}{3 - 3 X(0^{2-})} X_{\text{BaO}} - \frac{2 X(0^{2-})}{3 - 3 X(0^{2-})} \quad (\text{A-7})$$

が得られ、 $X(0^{2-})$ を特定の値に定めたとき、 $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ は r の値に無関係に X_{BaO} の1次式として表すことができる。さらに、この式を $X(0^{2-})$ について整理すると

$$(3 X_{\text{BaO}} - 3 X_{\text{P}_2\text{O}_5} - 2) X(0^{2-}) + (X_{\text{BaO}} - 3 X_{\text{P}_2\text{O}_5}) = 0 \quad (\text{A-8})$$

となり、この直線群は $X(0^{2-})$ の値によらず $X(0^{2-})$ の1次と0次の係数がともに

0となる点すなわち、 $(X_{\text{BaO}}, X_{\text{P}_2\text{O}_5}) = (1, 1/3)$ を通ることがわかる。

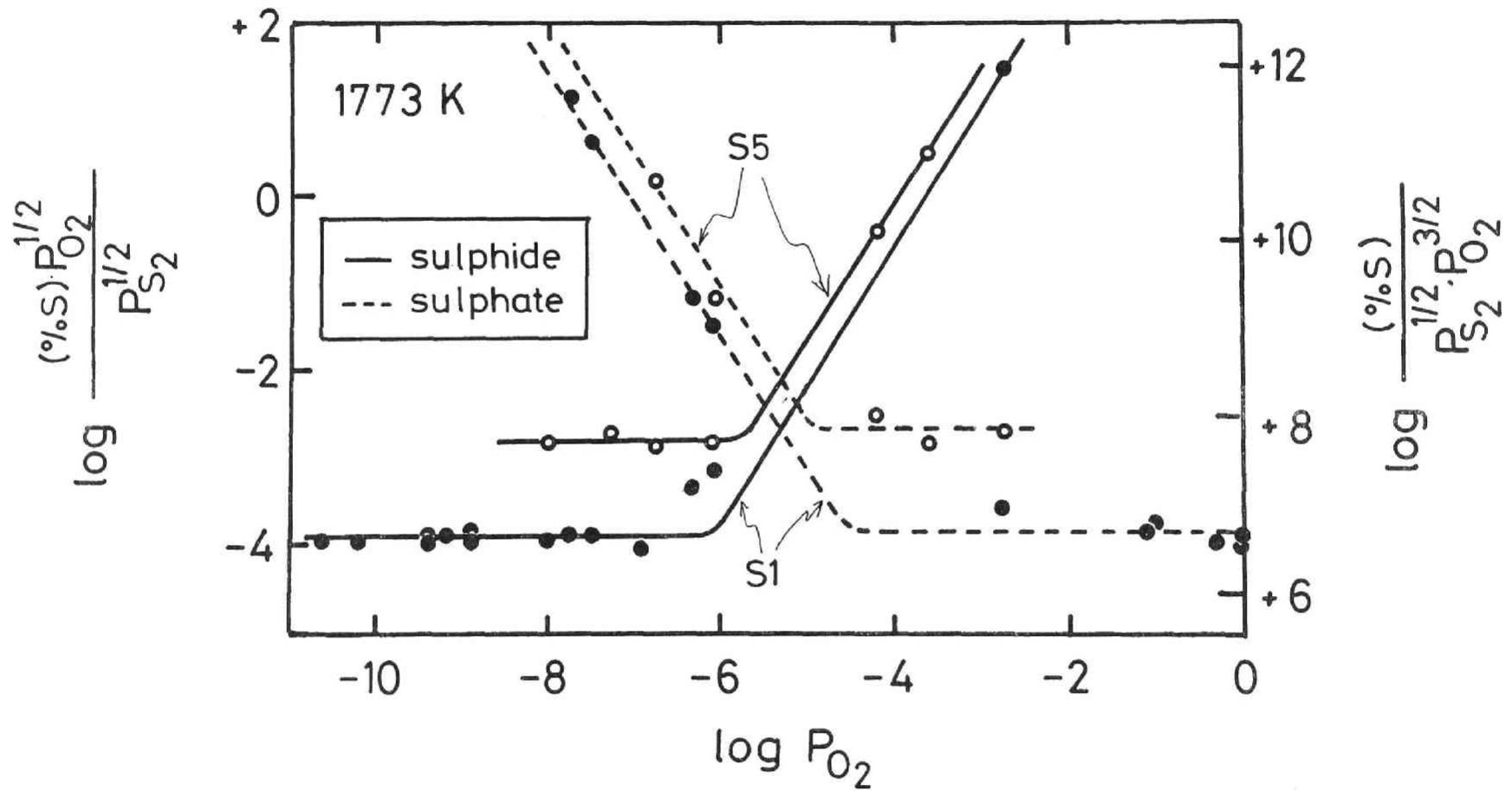


図2-1 Fincham & Richardson¹⁾による1773[K]におけるCaO+SiO₂+Al₂O₃系スラグの sulphide capacity および sulphate capacityの酸素分圧依存性
 S1 (X_{CaO}: X_{Al₂O₃}: X_{SiO₂} = 43:17:40)、S5 (X_{CaO}: X_{Al₂O₃}: X_{SiO₂} = 4:78:18)

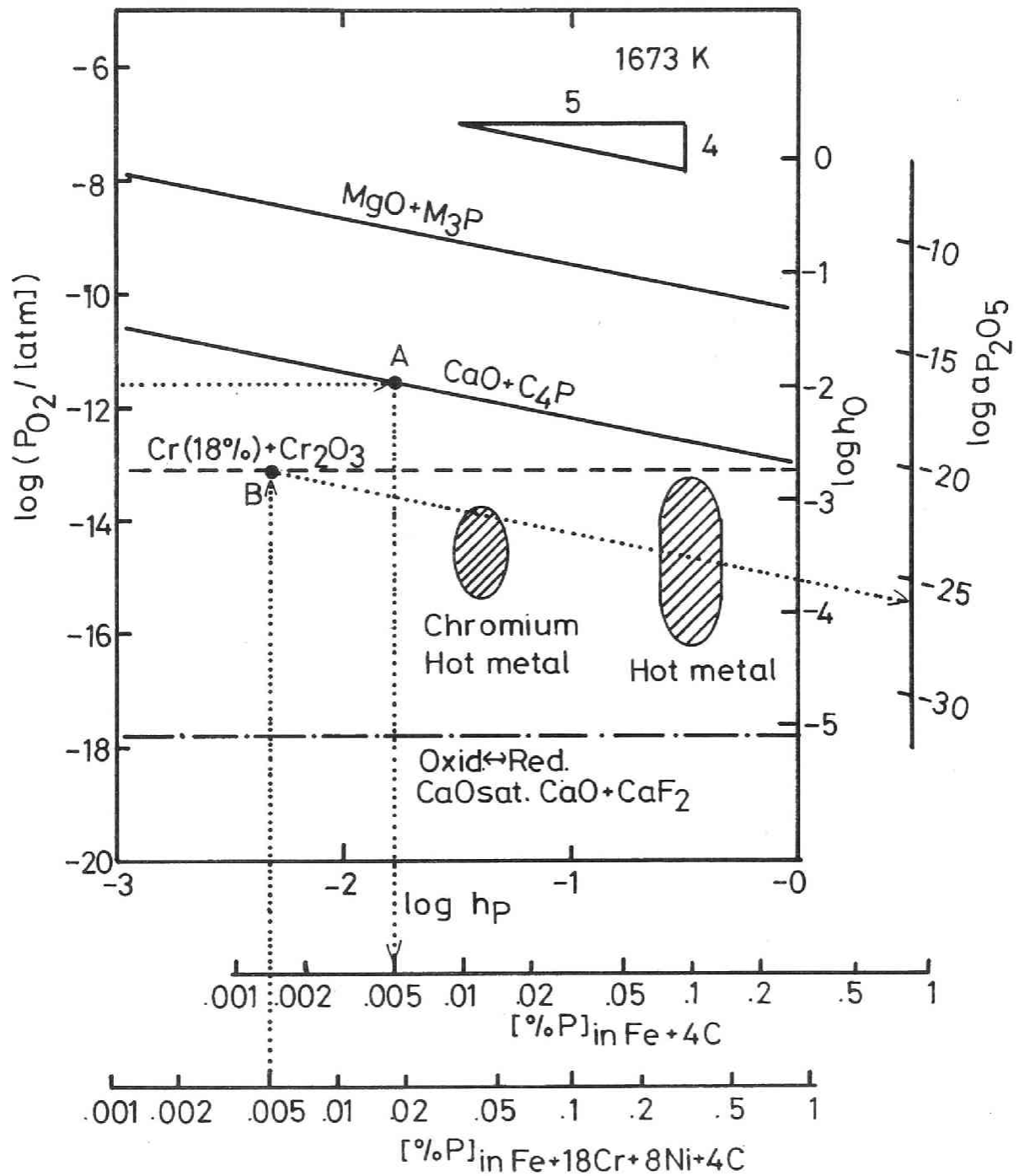


図2-2 1673 [K]における脱磷平衡に関するポテンシャルダイヤグラム

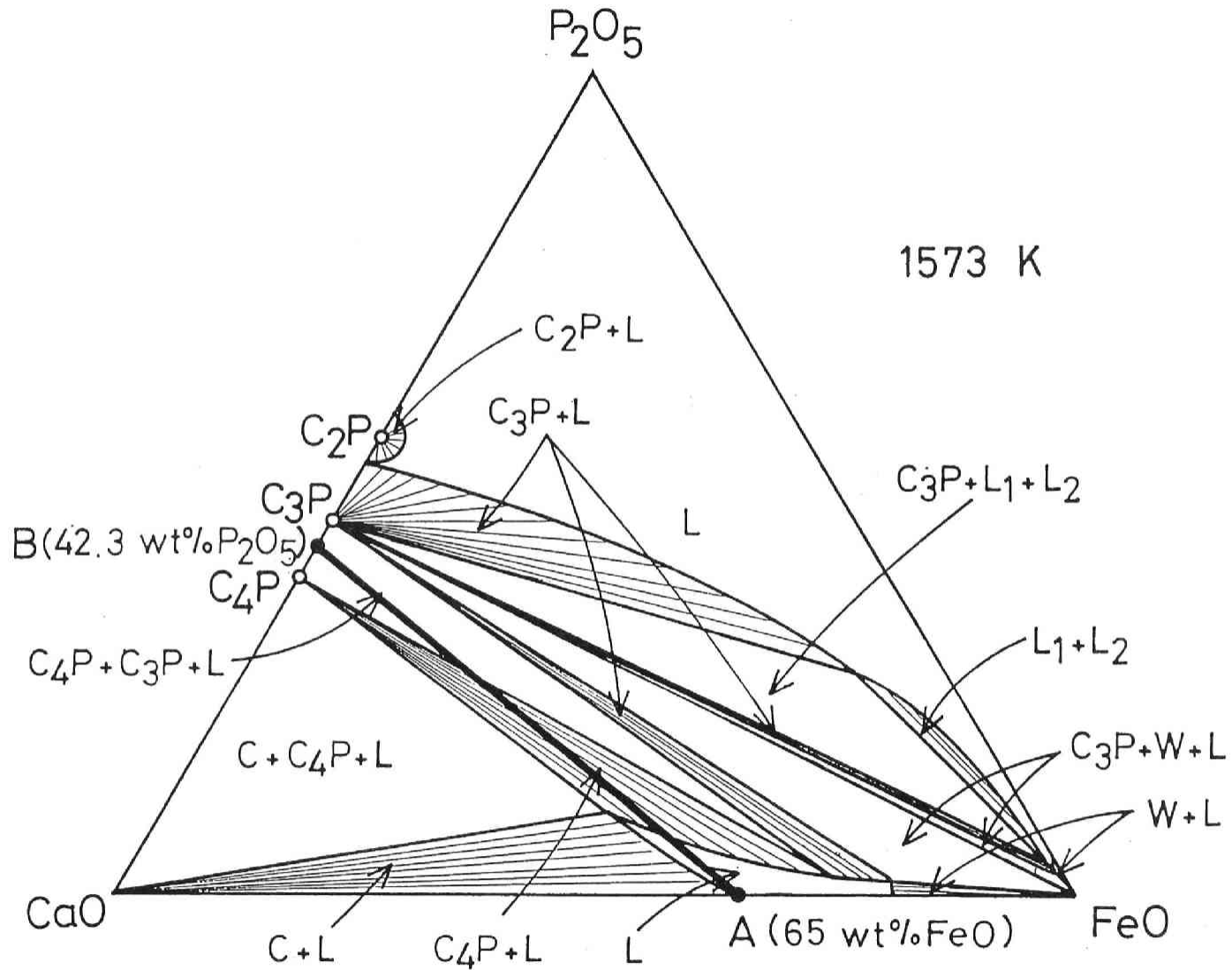


図2-3 1573[K]におけるCaO+P₂O₅+Fe_xO₃元系状態図²¹⁾(重量%で表示)

W:ウスタイト、C₂P:CaO·P₂O₅、C₃P:3CaO·P₂O₅、C₄P:4CaO·P₂O₅

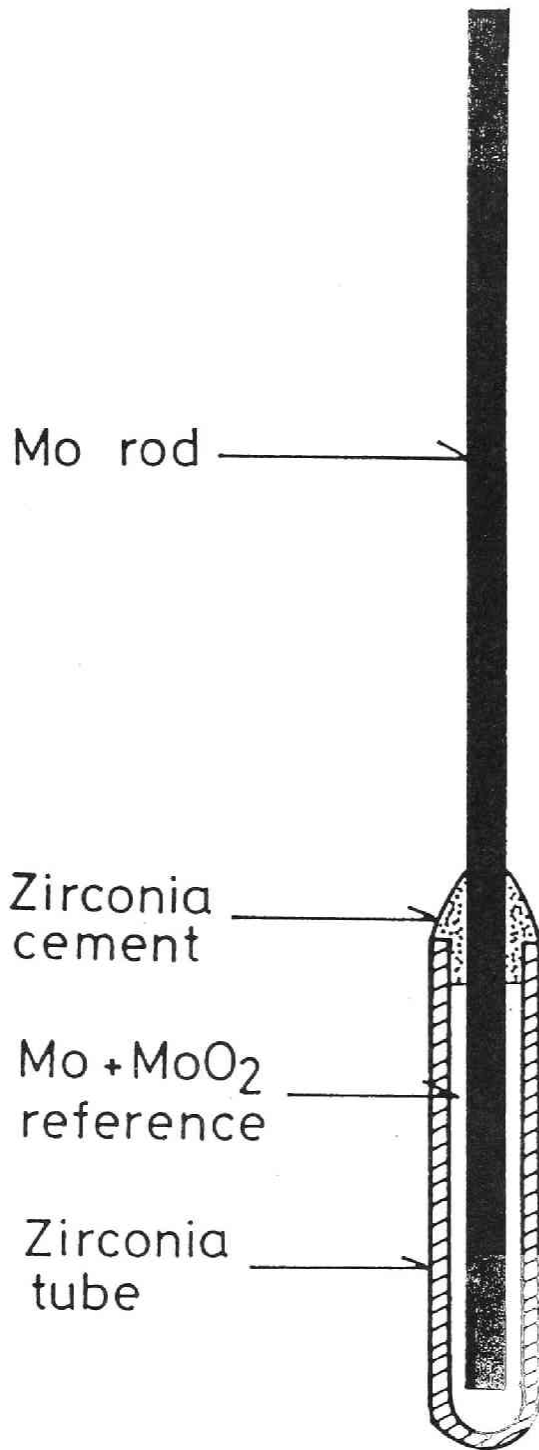


図2-4 ジルコニア固体電解質を用いた酸素プローブの形状

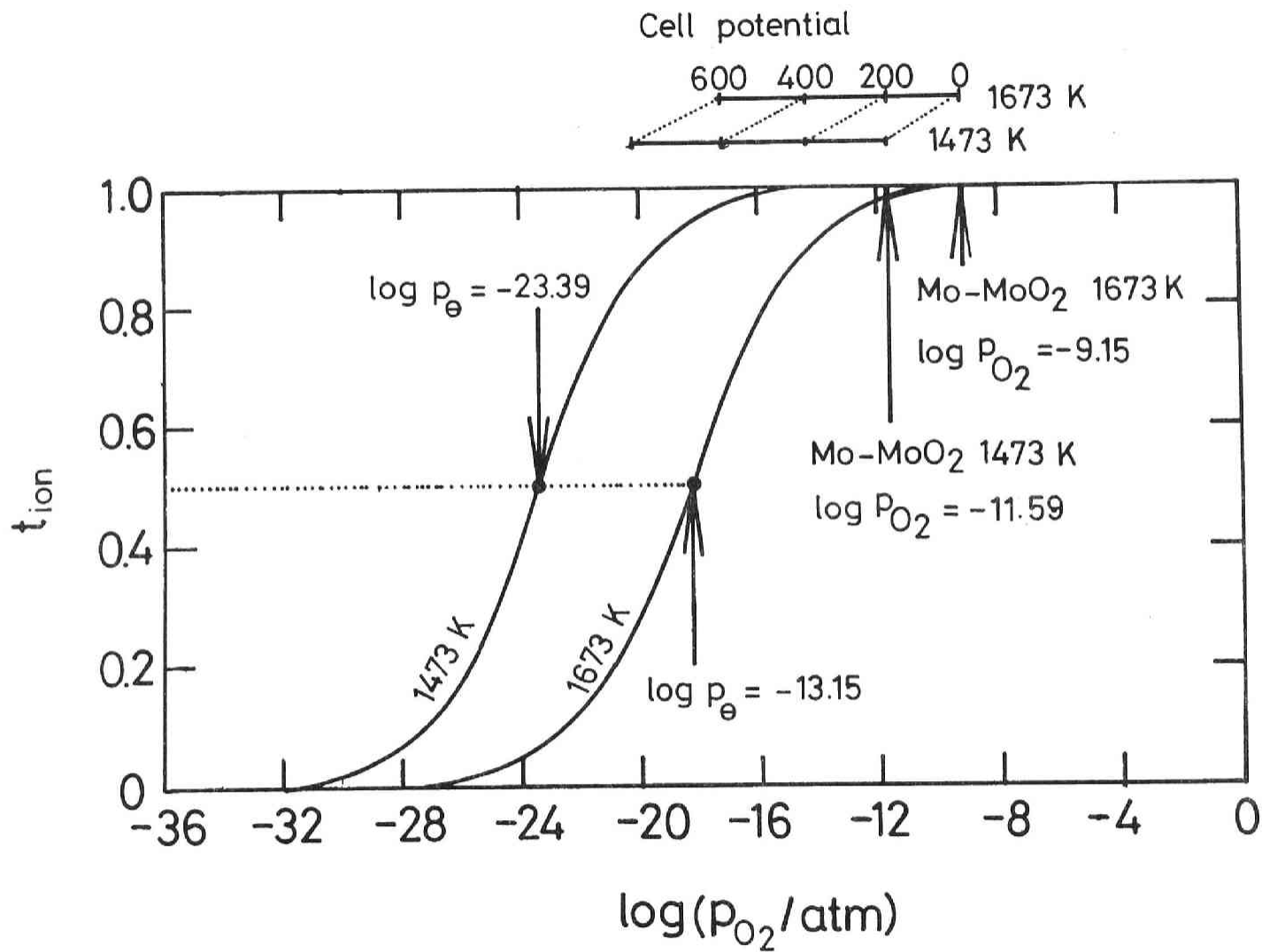


図2-5 1473[K]、1673[K]におけるZrO₂+9mol%MgO固体電解質におけるイオンの輸率と酸素分圧の関係

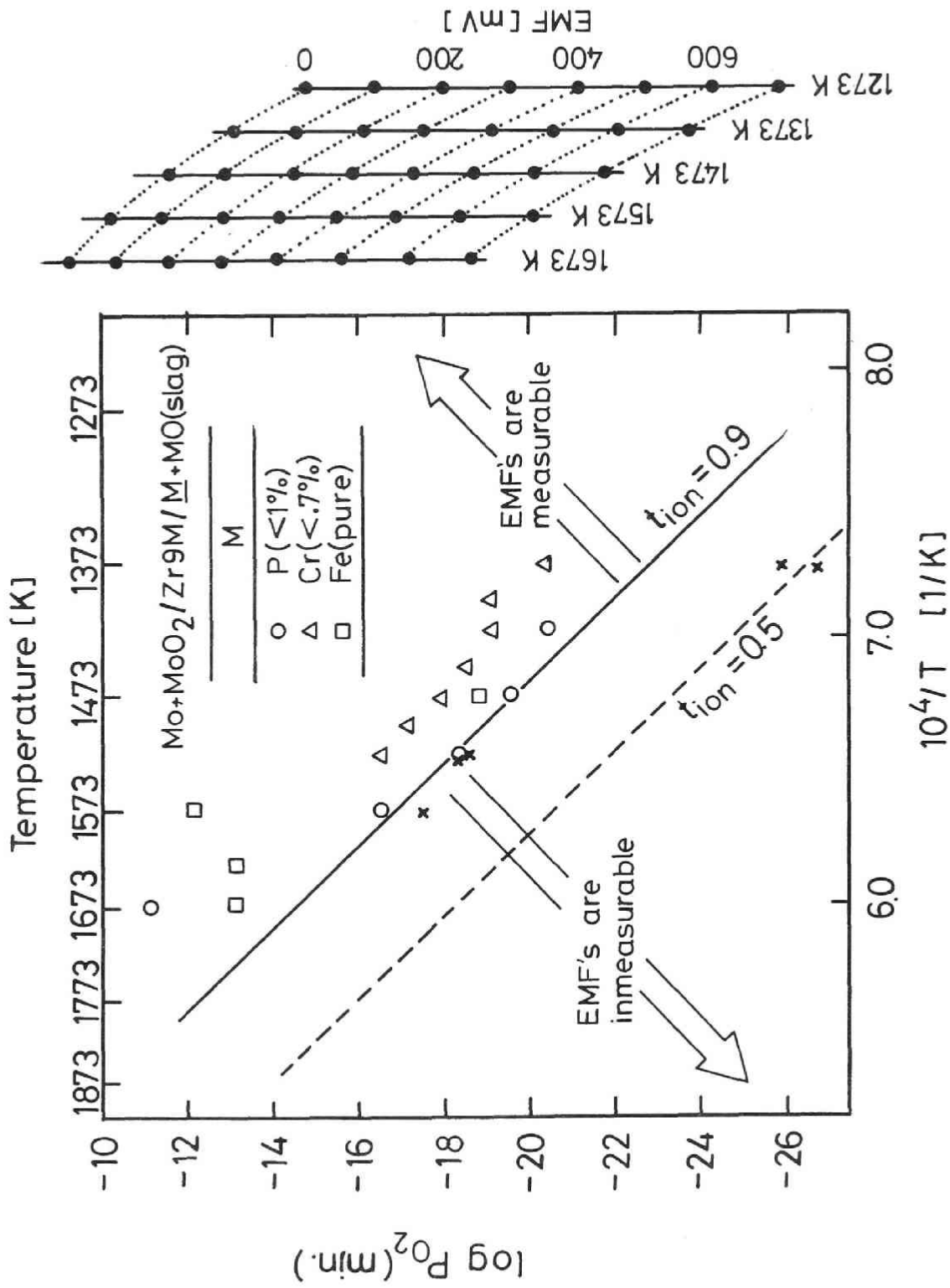


図2-6 $\text{ZrO}_2+9\text{mol}\% \text{MgO}$ 固体電解質を用いたジルコニア起電力法の適用可能領域

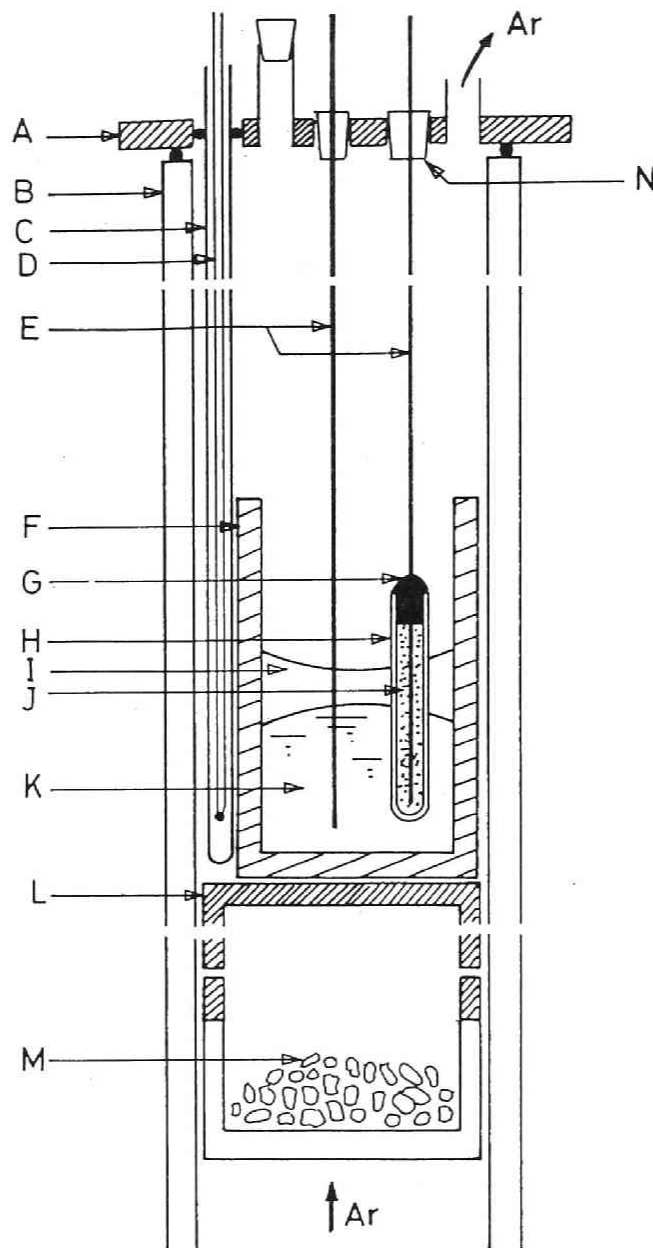


図2-7 起電力法による P_2O_5 の活量測定装置

A: 真鍮製水冷フランジ、B: ムライト製反応管、C: ムライト製熱電対保護管、D: Pt-PtRh熱電対、
 E: モリブデンリード線、F: 緻密質MgO坩堝、G: ジルコニアセメント、H: ジルコニア固体電解質、
 I: スラグ、J: 基準極(MO+MoO₂)、K: Cu+P合金、L: MgO支持台、M: 脱酸用Mgチップ、N: シリコンゴム栓

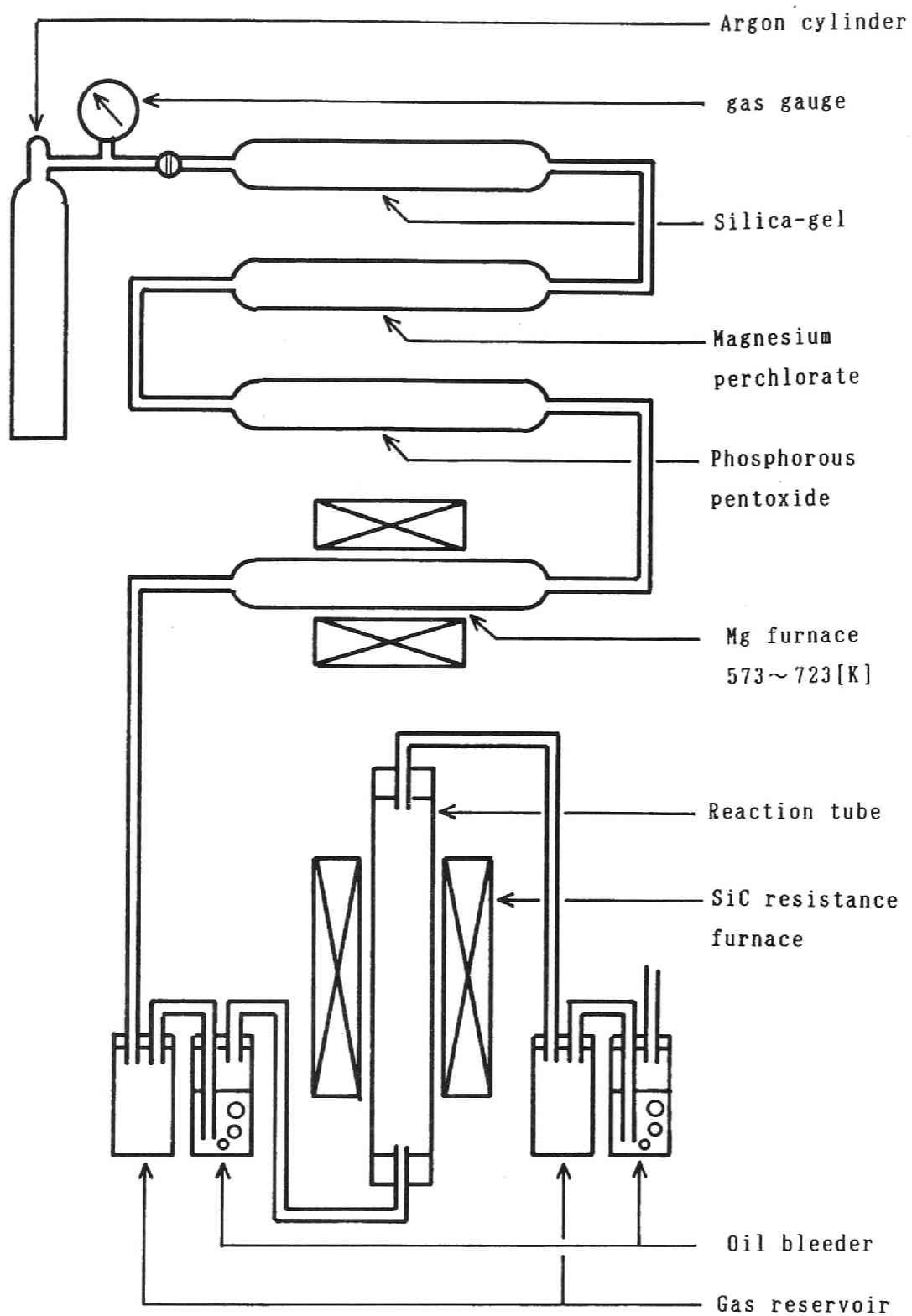


図2-8 ガス清浄系

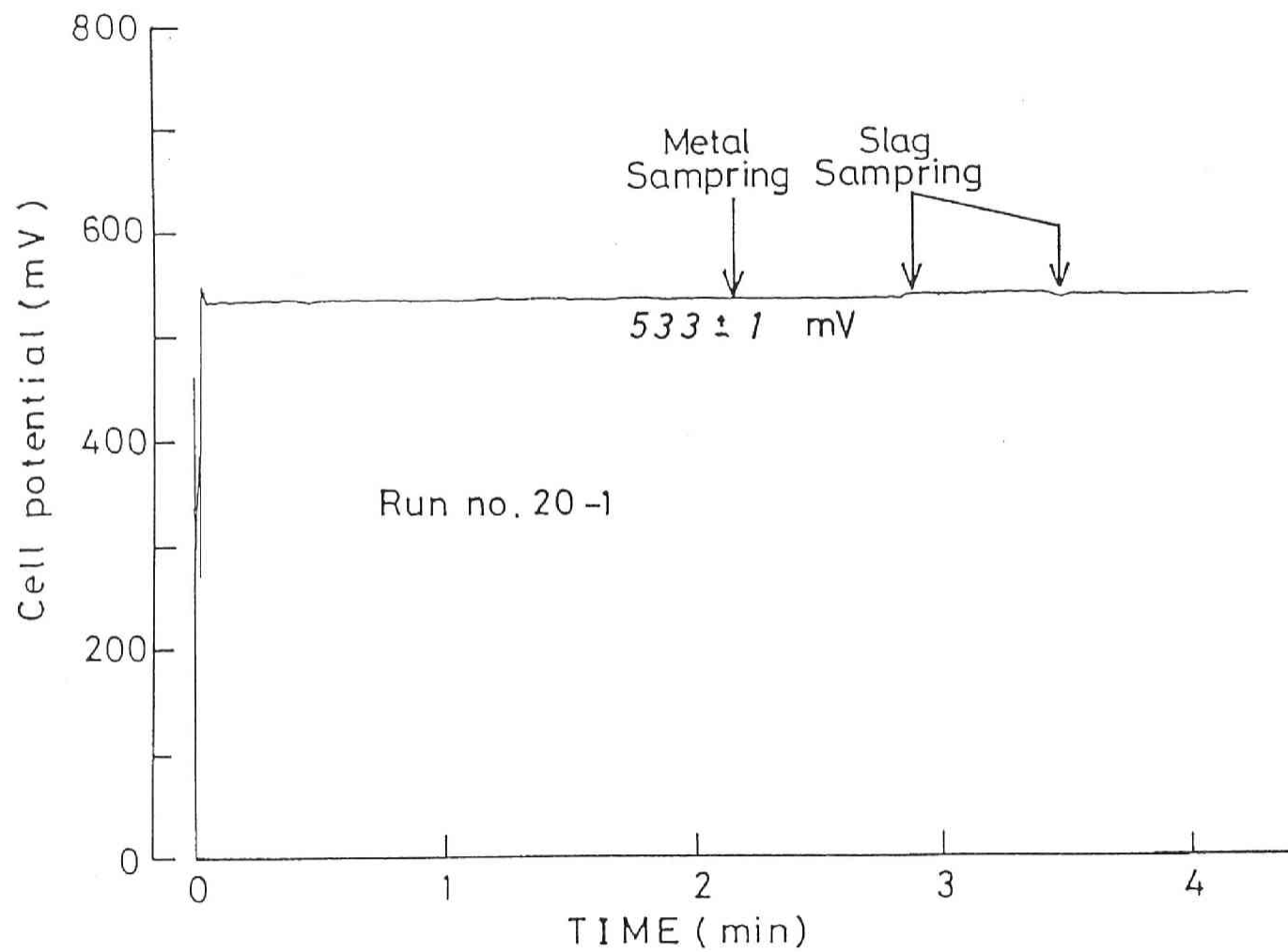


図2-9 レコーダーチャートの一例

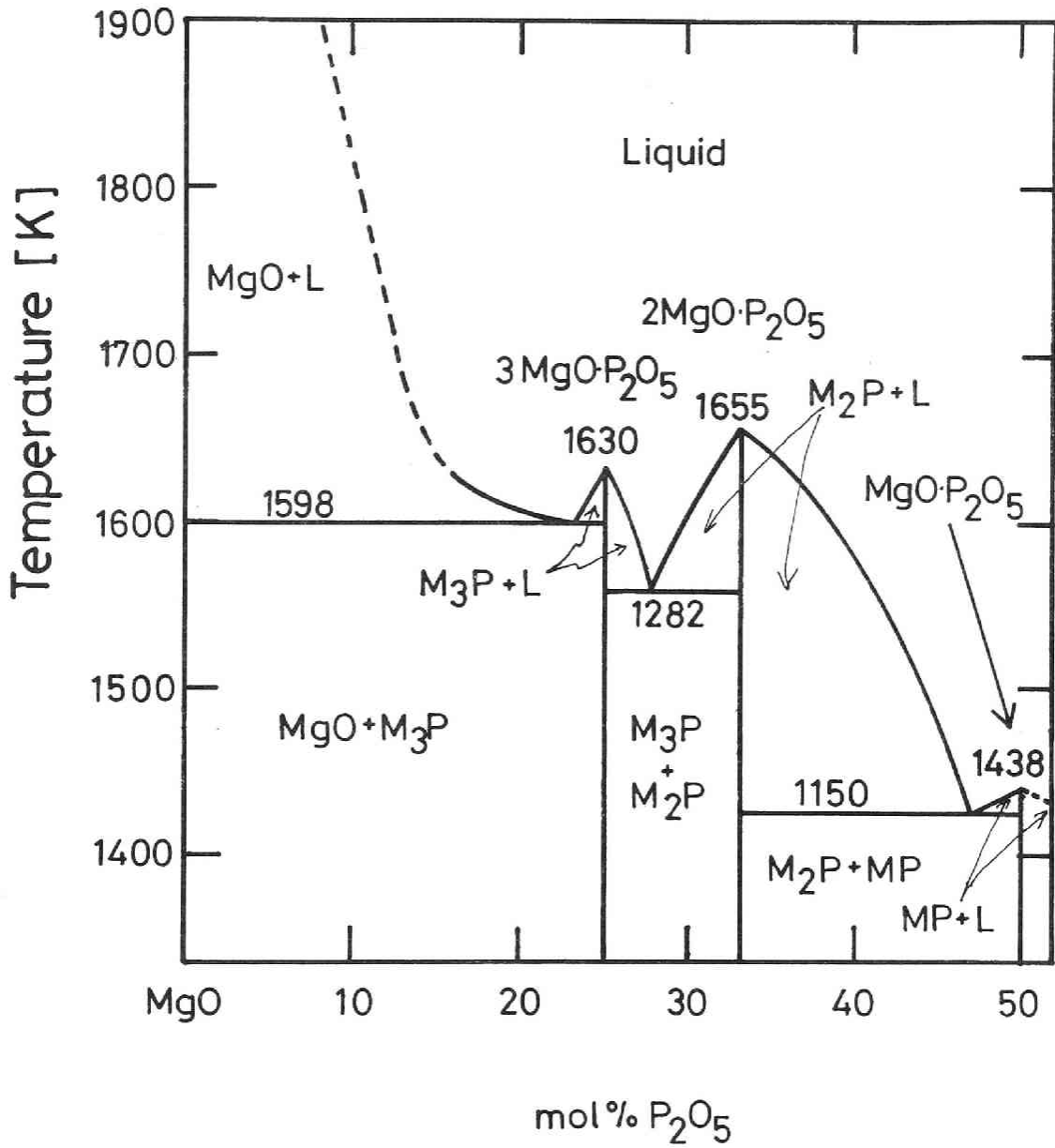


图2-10 MgO+P₂O₅ 二元系状态图³¹⁾

MP: MgO·P₂O₅、M₂P: 2MgO·P₂O₅、M₃P: 3MgO·P₂O₅

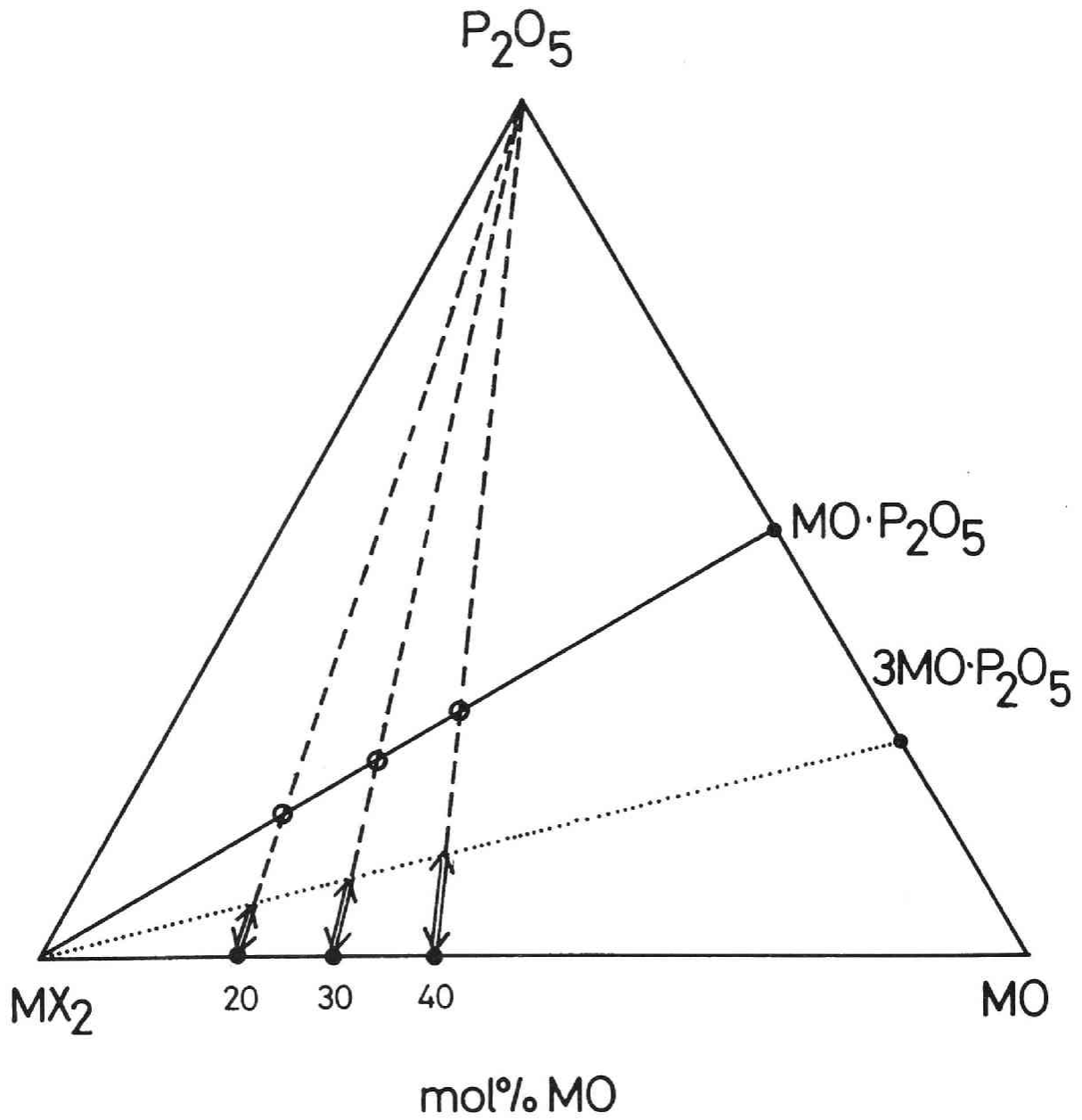


図2-11 $MO+MX_2+P_2O_5$ 3元系(M=Ca, Sr, Ba)の測定測定対象スラグ組成を示す模式図

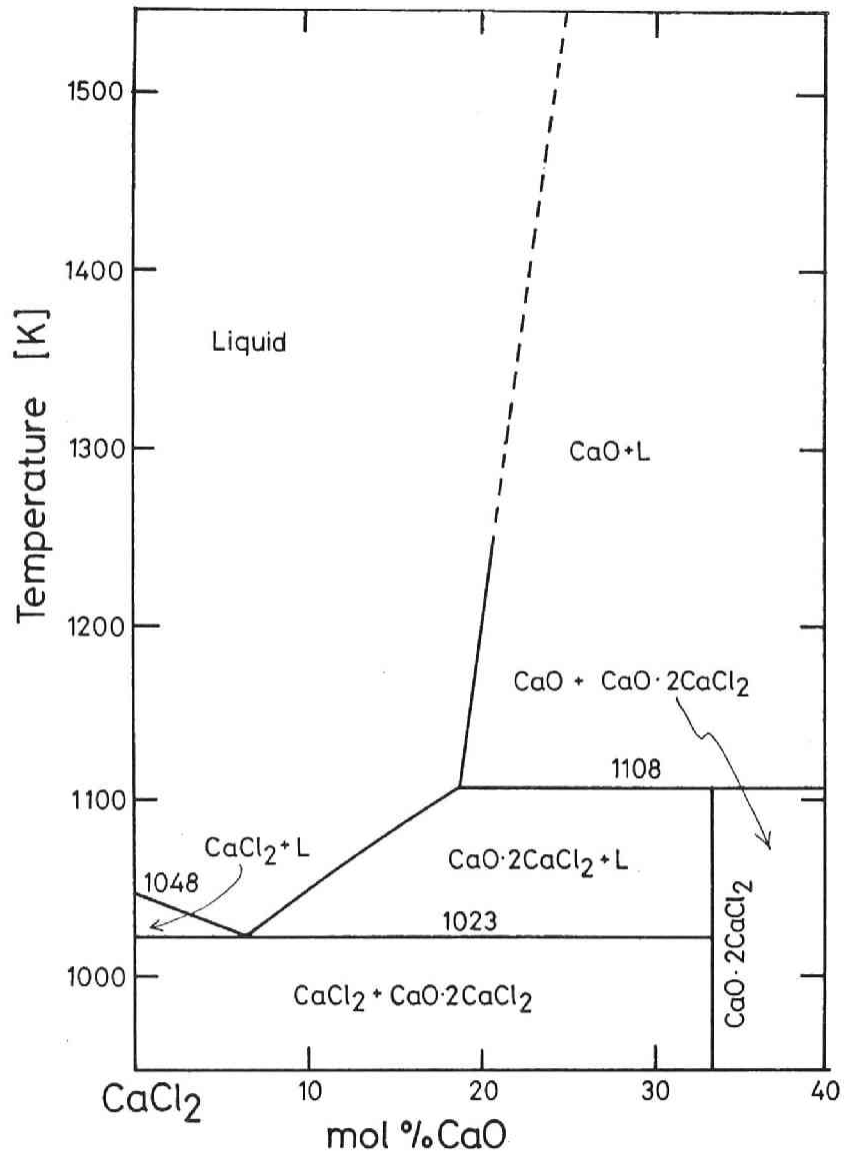


图2-12-(1) CaO+CaCl₂ 2元系状态图³²⁾

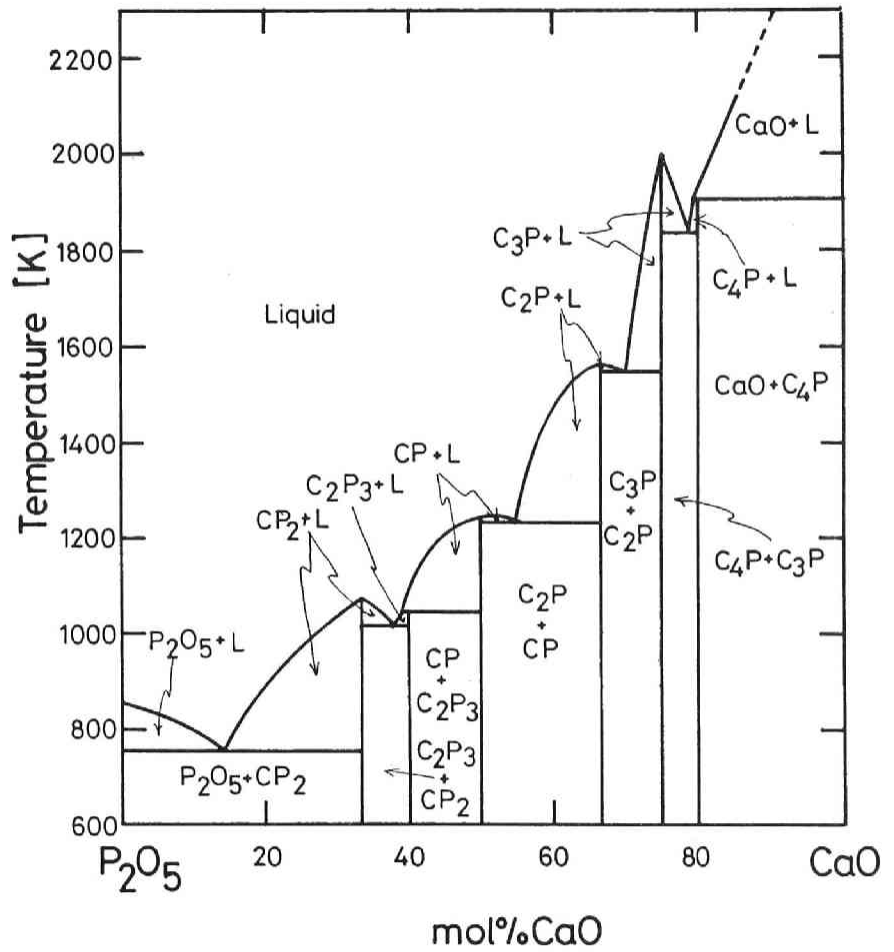


图2-12-(2) CaO+P₂O₅ 2元系状态图³³⁾

CP₂:CaO·2P₂O₅、C₂P₃:2CaO·3P₂O₅、CP:CaO·P₂O₅、C₂P:2CaO·P₂O₅、
C₃P:3CaO·P₂O₅、C₄P:4CaO·P₂O₅

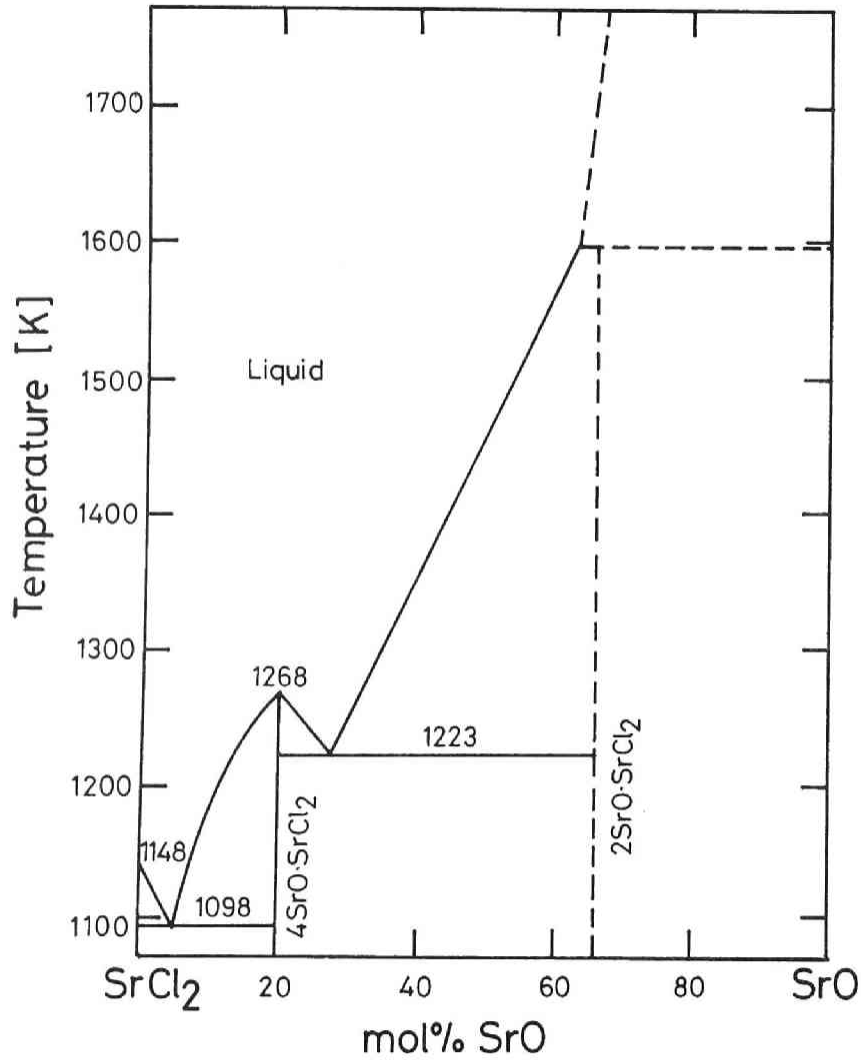


图2-13-(1) SrO+SrCl₂ 2元系状态图³⁴⁾

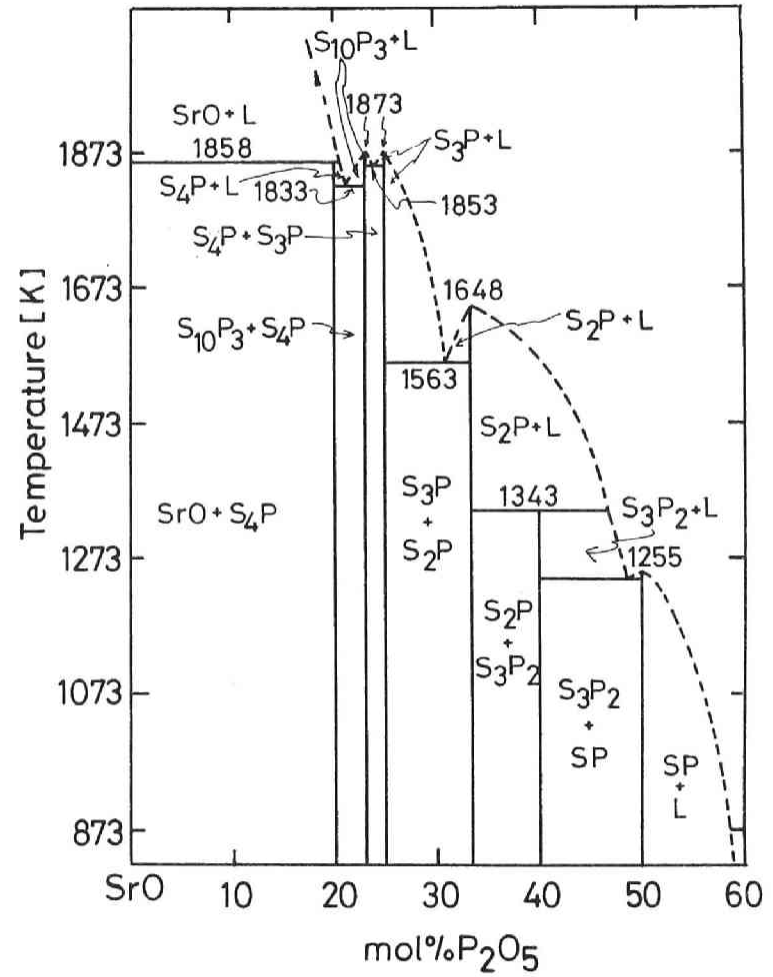


图2-13-(2) SrO+P₂O₅ 2元系状态图³⁵⁾

SP: SrO·P₂O₅、S₃P₂: 3SrO·2P₂O₅、S₂P: 2SrO·P₂O₅、S₃P: 3SrO·P₂O₅、
S₁₀P₃: 10SrO·3P₂O₅、S₄P: 4SrO·P₂O₅

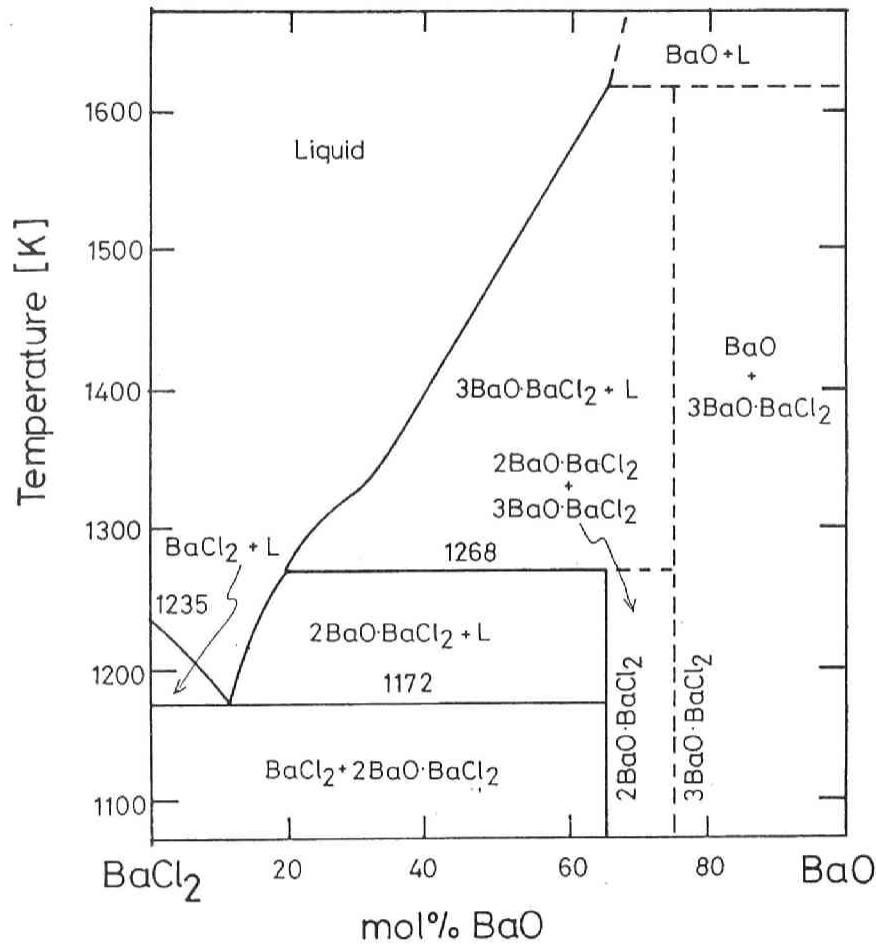


图2-14-(1) BaO+BaCl₂ 二元系状态图³⁴⁾

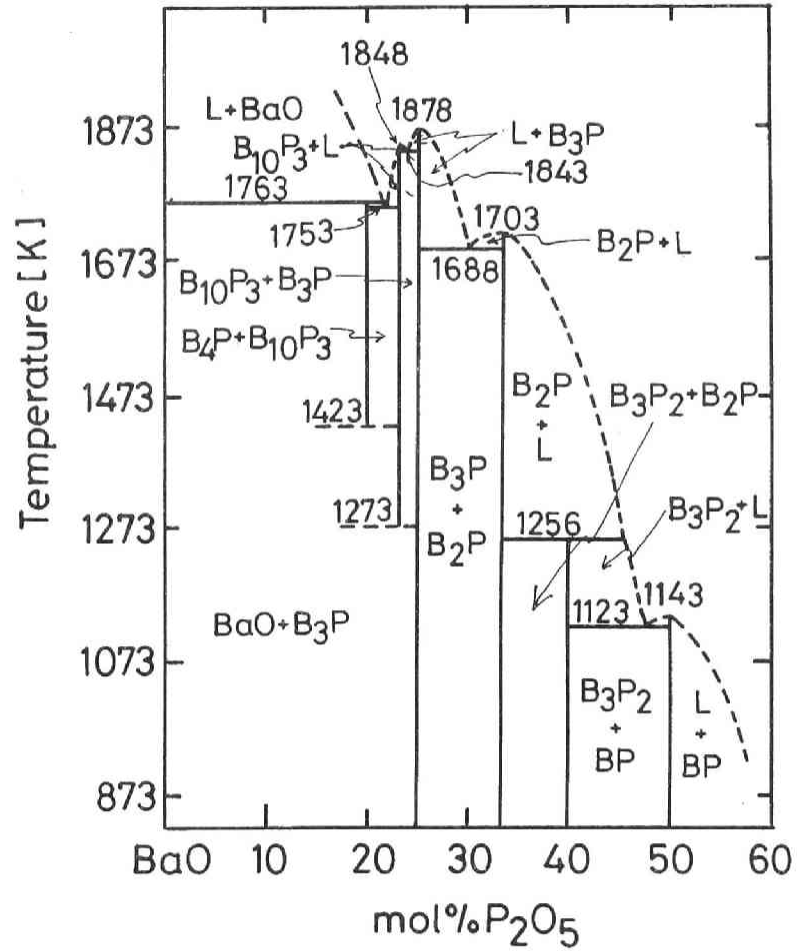


图2-14-(2) BaO+P₂O₅ 二元系状态图³⁶⁾

BP: BaO·P₂O₅、B₃P₂: 3BaO·2P₂O₅、B₂P: 2BaO·P₂O₅、
B₃P: 3BaO·P₂O₅、B₁₀P₃: 10BaO·3P₂O₅、B₄P: 4BaO·P₂O₅

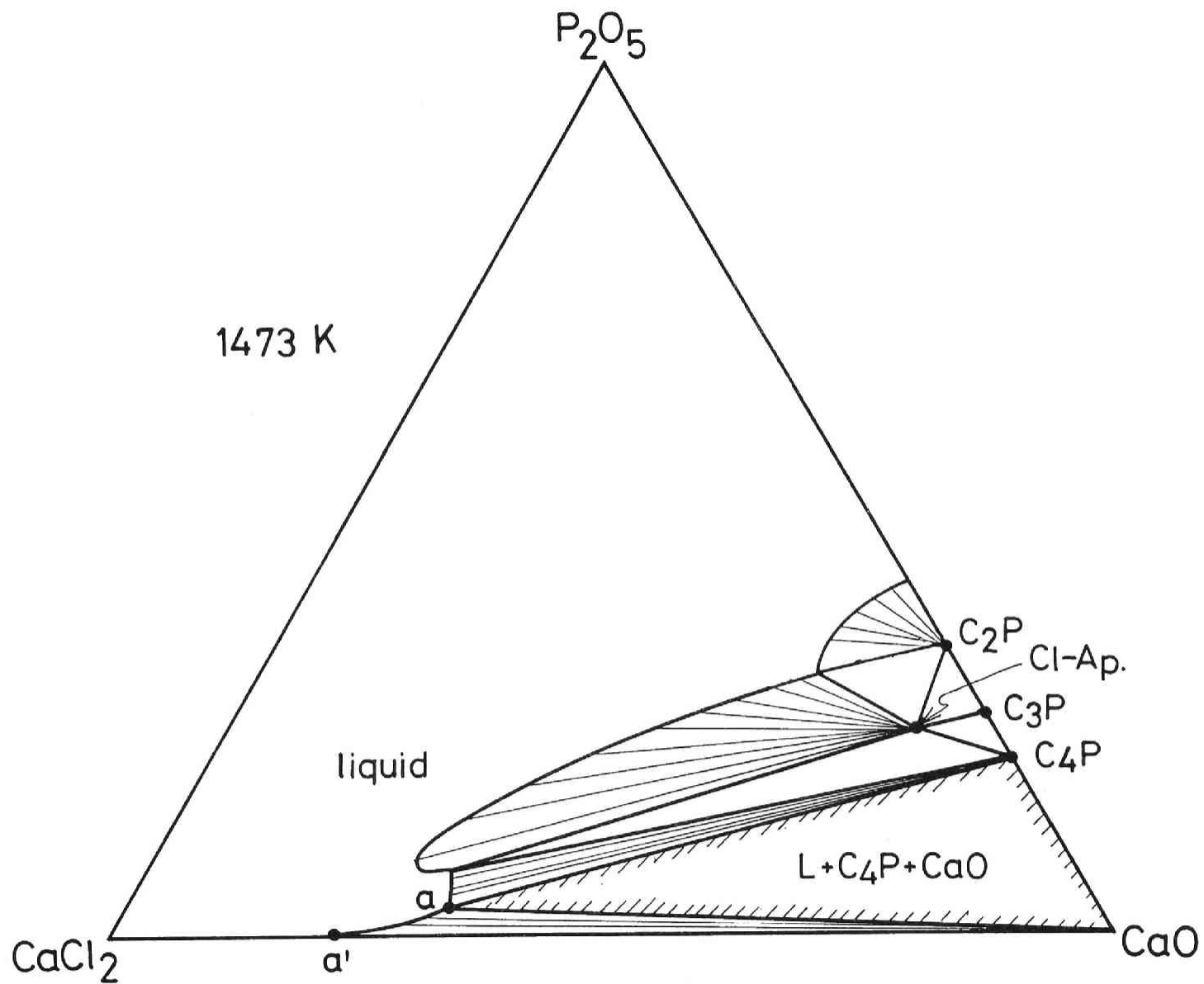


図2-15 CaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系状態図の予想図

C₂P: 2CaO·P₂O₅、C₃P: 3CaO·P₂O₅、C₄P: 4CaO·P₂O₅、Cl-Ap.: Ca₅Cl(P₂O₄)₃

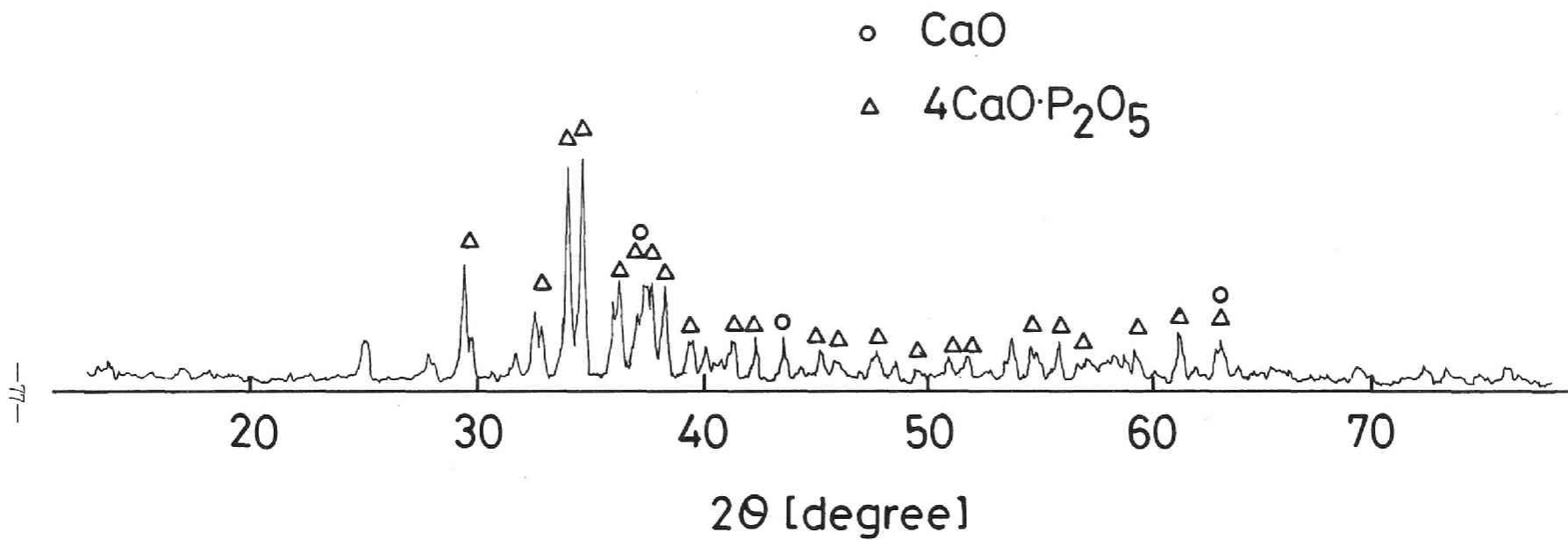


図2-16 CaOと4CaO·P₂O₅の2相が共存する場合のX線回折によるスラグ相の同定結果

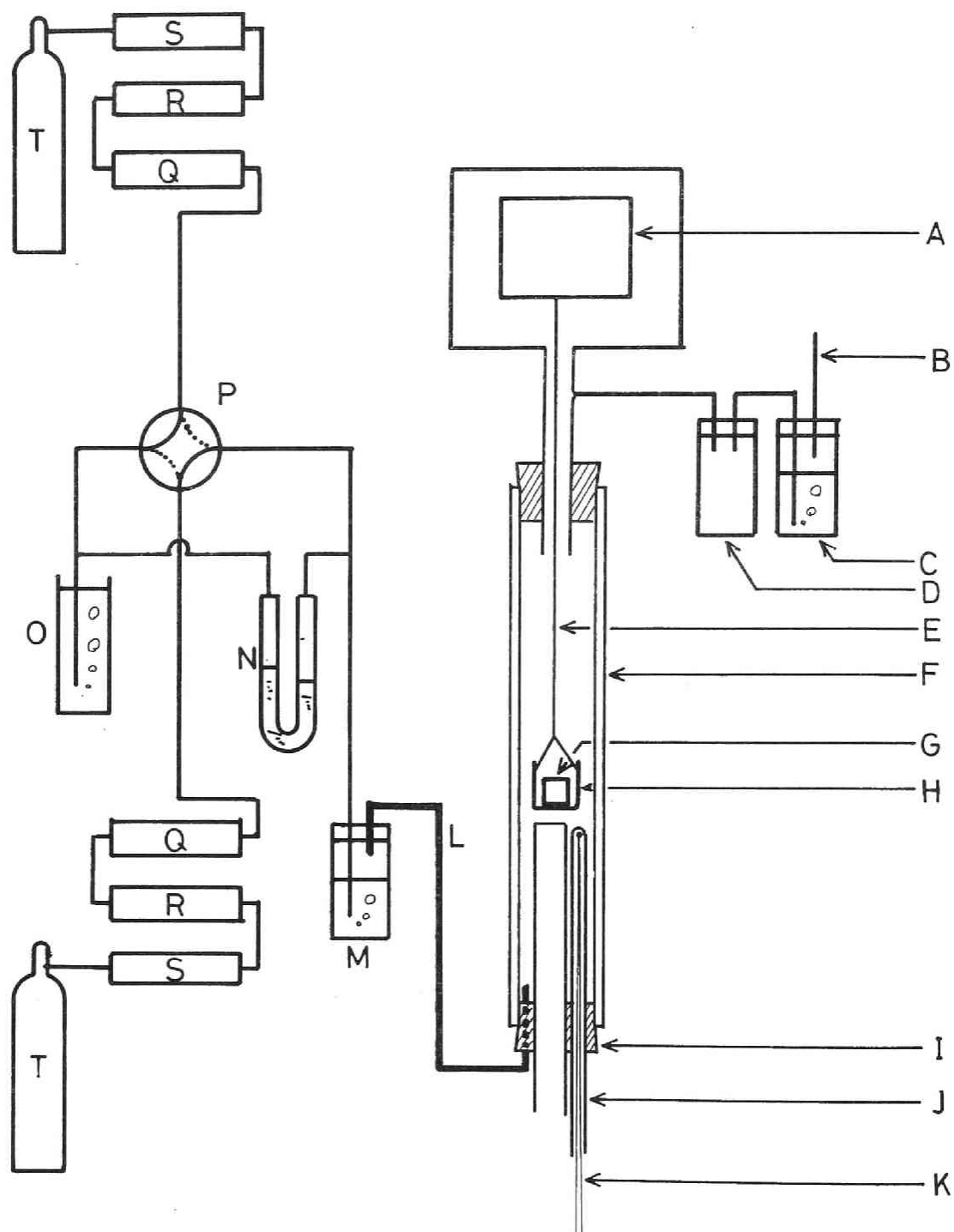


図2-17 熱重量法によるハロゲン化物の蒸発速度測定装置

A: 化学天秤、B: ガス排出口、C, M, O: オイルブリーダー、D: ガスリザーバー、E: 白金線、
 F: アルミナ製反応管、G: 試料、H: 白金坩堝、I: シリコンゴム栓、J: 熱電対保護管、
 K: Pt-PtRh熱電対、L: 銅パイプ、N: 流量計、P: 4方コック、Q: 五酸化燐、
 R: 過塩素酸マグネシウム、S: シリカゲル、T: ガスシリンダー

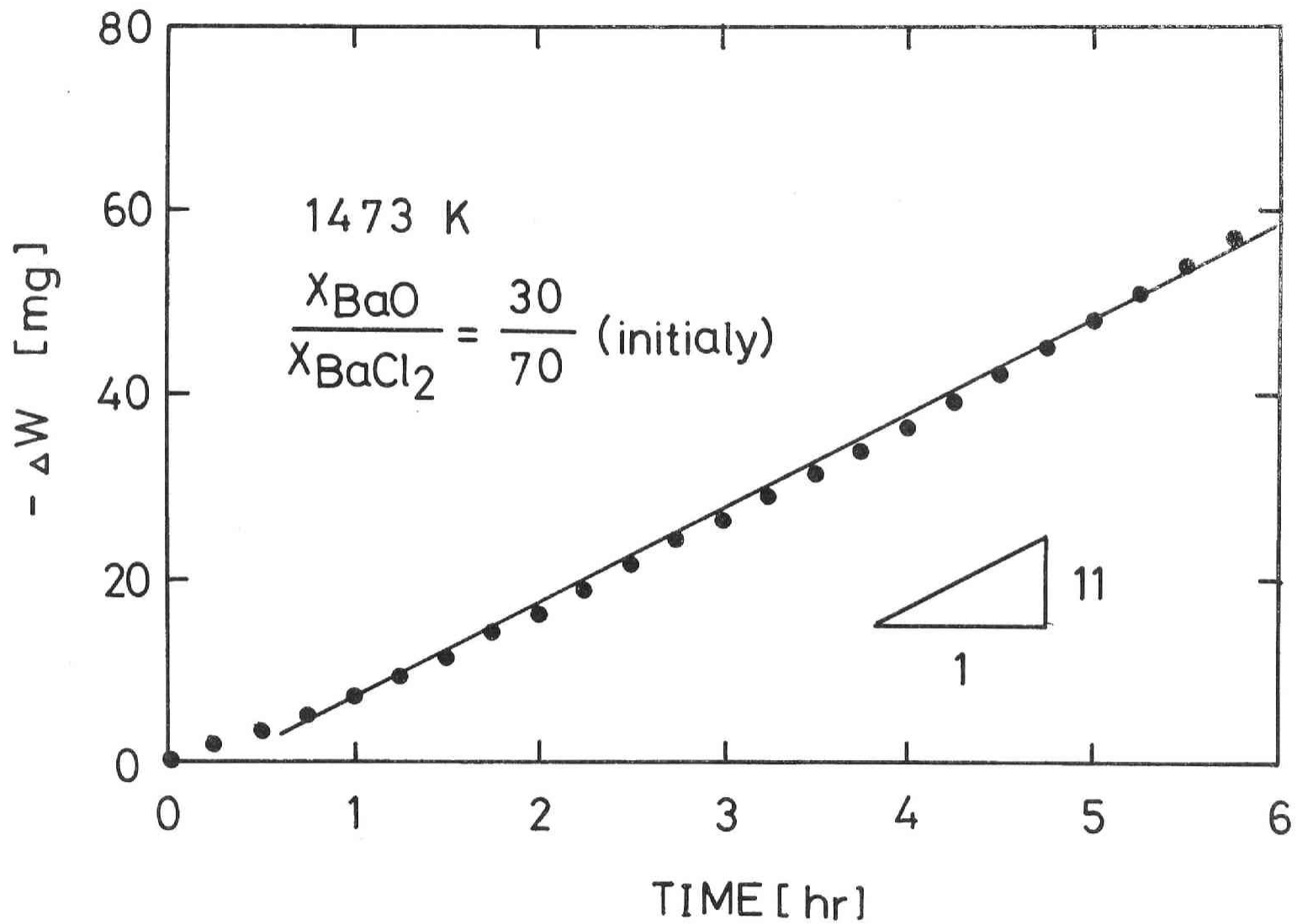


図2-18 ハロゲン化物の蒸発速度(レコーダーチャートから読みとった重量変化)

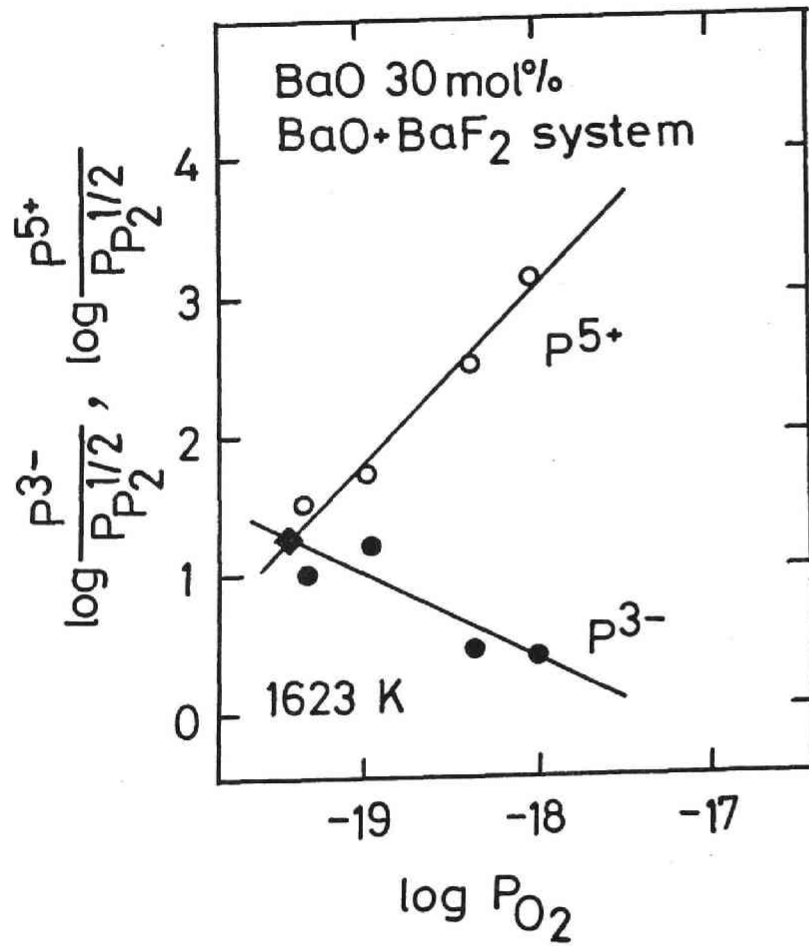


図2-19-(1) Tabuci & Sano¹⁶⁾によるBaO+BaF₂2元系スラグにおける酸化脱磷と還元脱磷の境界酸素分圧

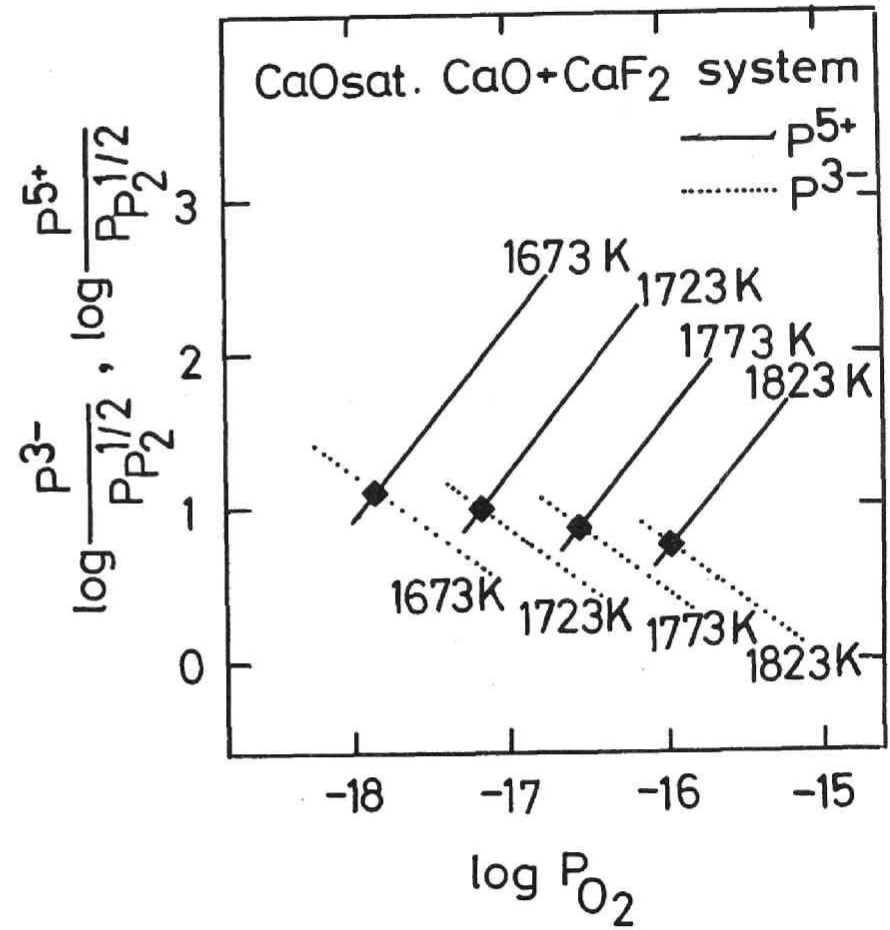


図2-19-(2) 田淵と佐野¹⁷⁾によるCaO飽和CaO+CaF₂2元系スラグにおける酸化脱磷と還元脱磷の境界酸素分圧

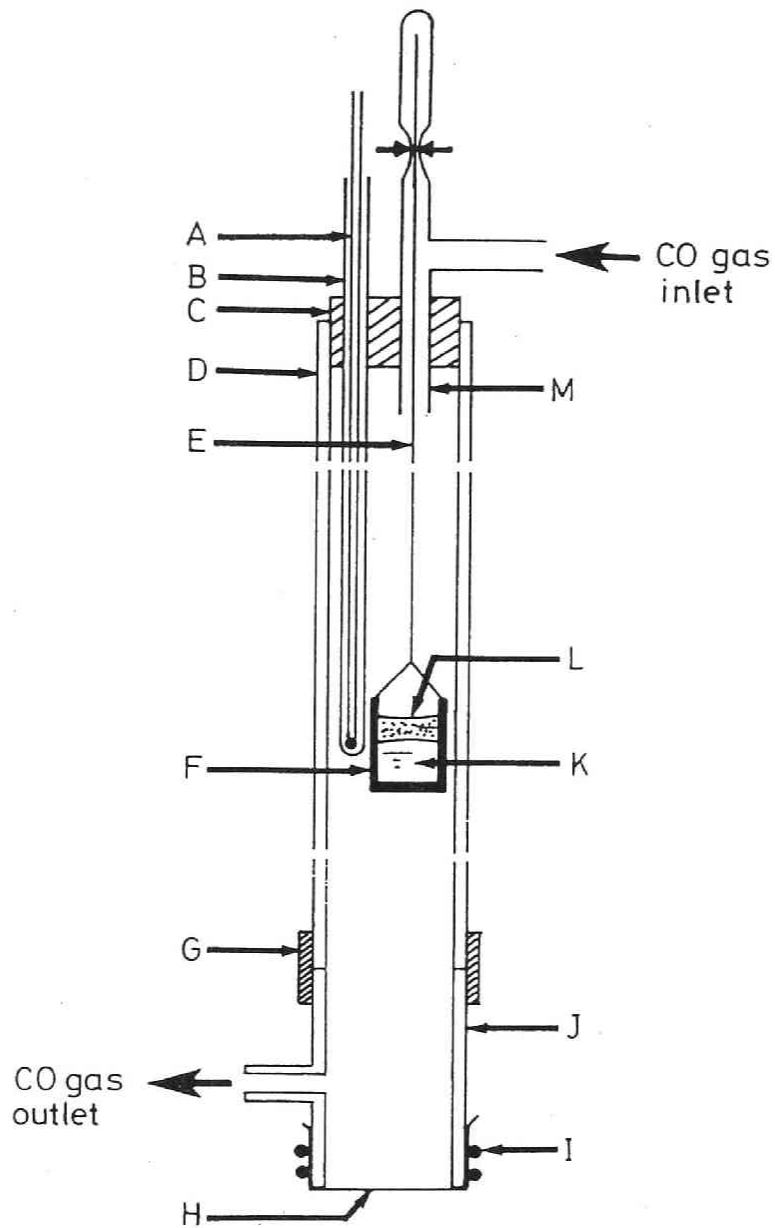


図2-20 ガス平衡法による $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギー測定装置図

A: Pt-PtRh熱電対、B: 熱電対保護管、C: シリコンゴム栓、D: ムライト製反応管、
 E: Moワイヤー、F: カーボン坩堝、G: 真空ゴム管、H: ポリ塩化ビニリデンフィルム、
 I: Oリング、J: 真鍮パイプ、K: Cu+P合金、L: $\text{CaO} + 4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 混合粉末、
 M: パイレックスチューブ

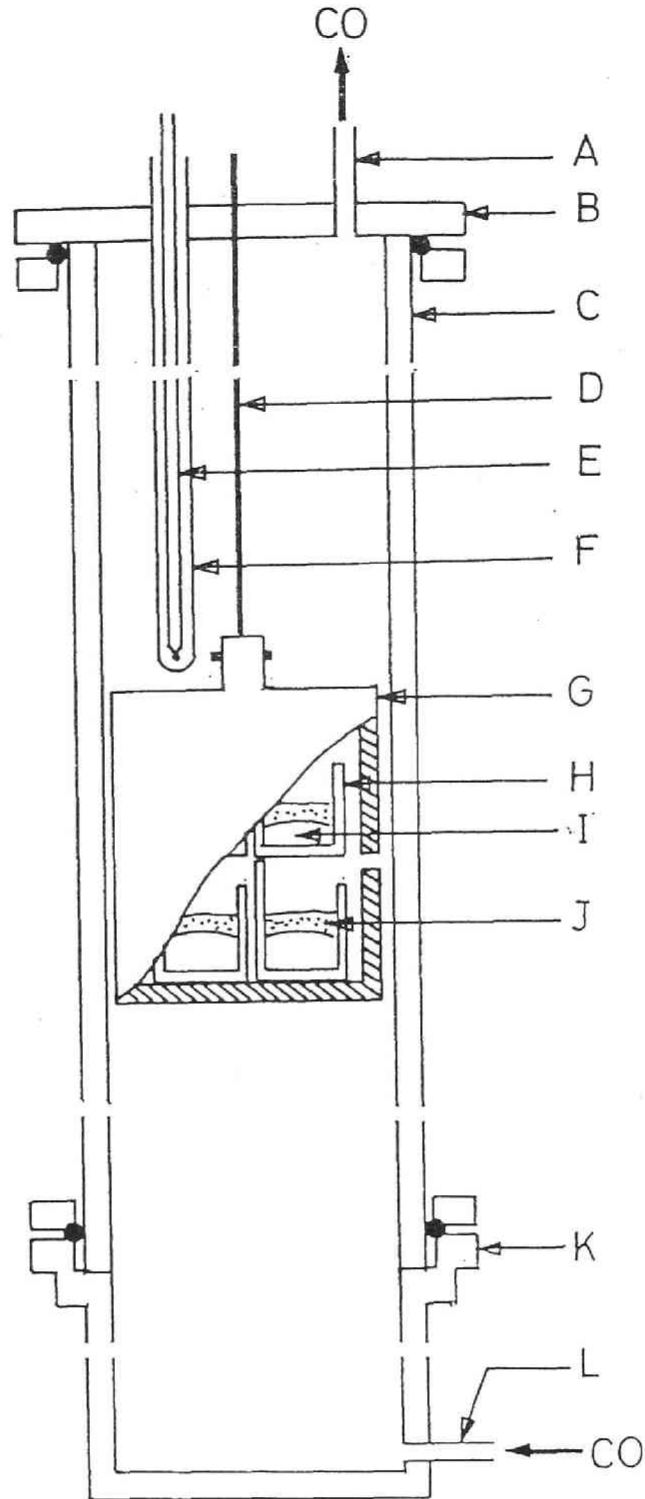


図2-21 ガス平衡法による $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギー測定装置図

A:ガス排出口、B:真鍮製水冷フランジ、C:ムライト製熱電対保護管、D:Moロッド、
 E:Pt-PtRh熱電対、F:熱電対保護管、G:カーボン製坩堝ホルダー、H:カーボン坩堝、
 I:Cu+P合金、J: $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5+4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 混合粉末、K:水冷銅フランジ、L:ガス導入口

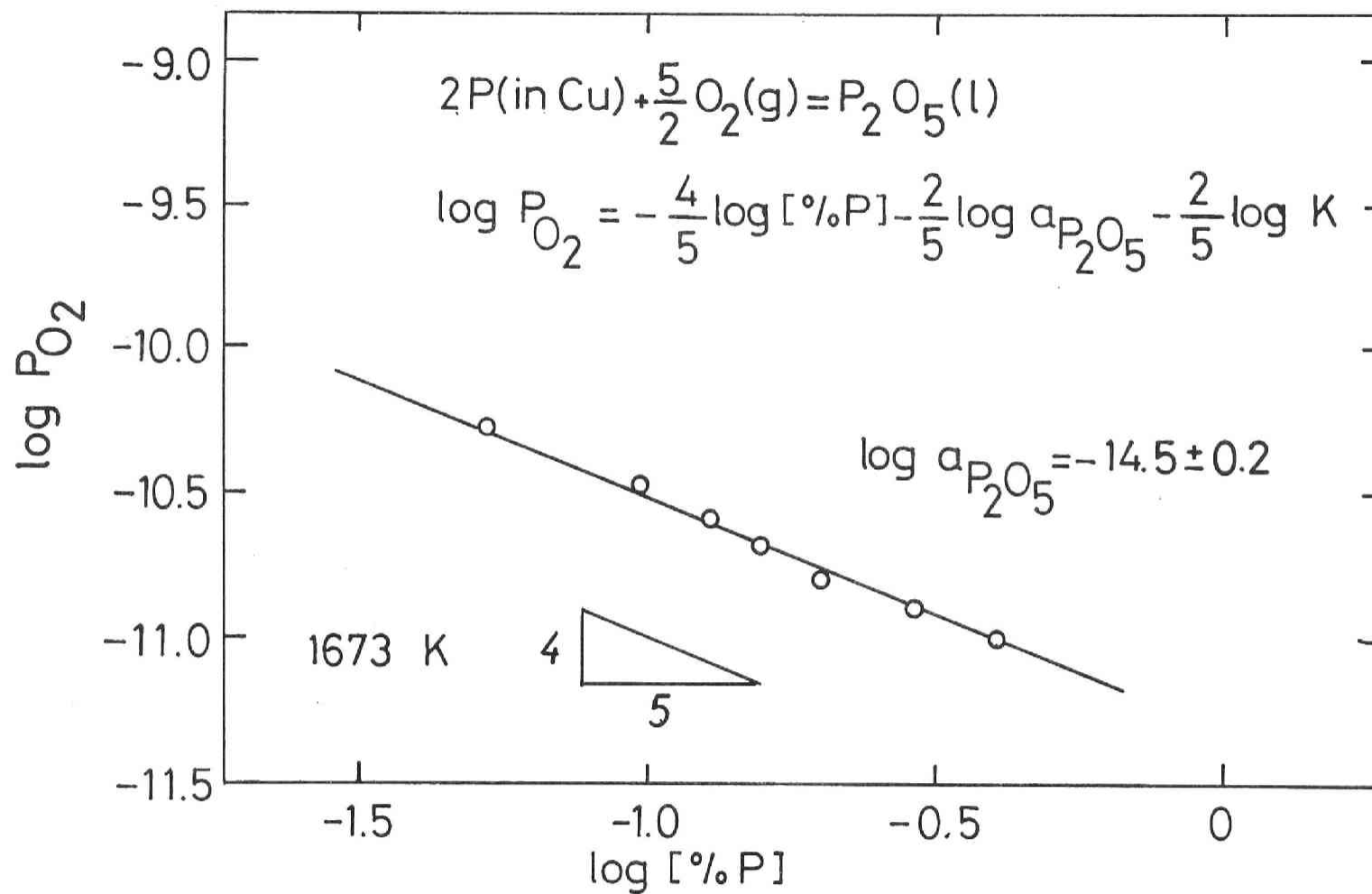


図2-22 1673[K]におけるマグネシア飽和MgO+P₂O₅系スラグと平衡する溶銅中の燐濃度と酸素分圧の関係

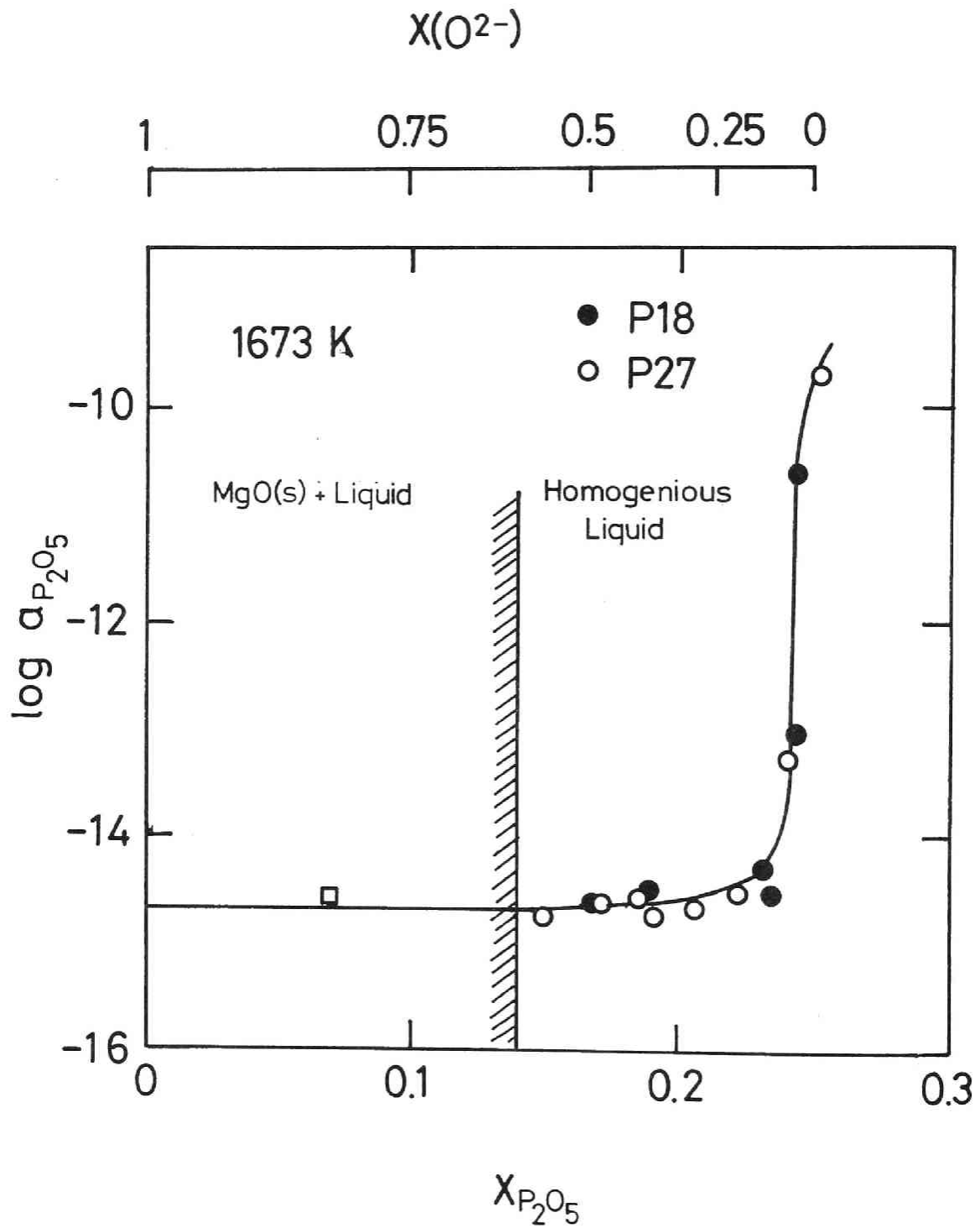


図2-23 1673[K]における均一液相MgO+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果

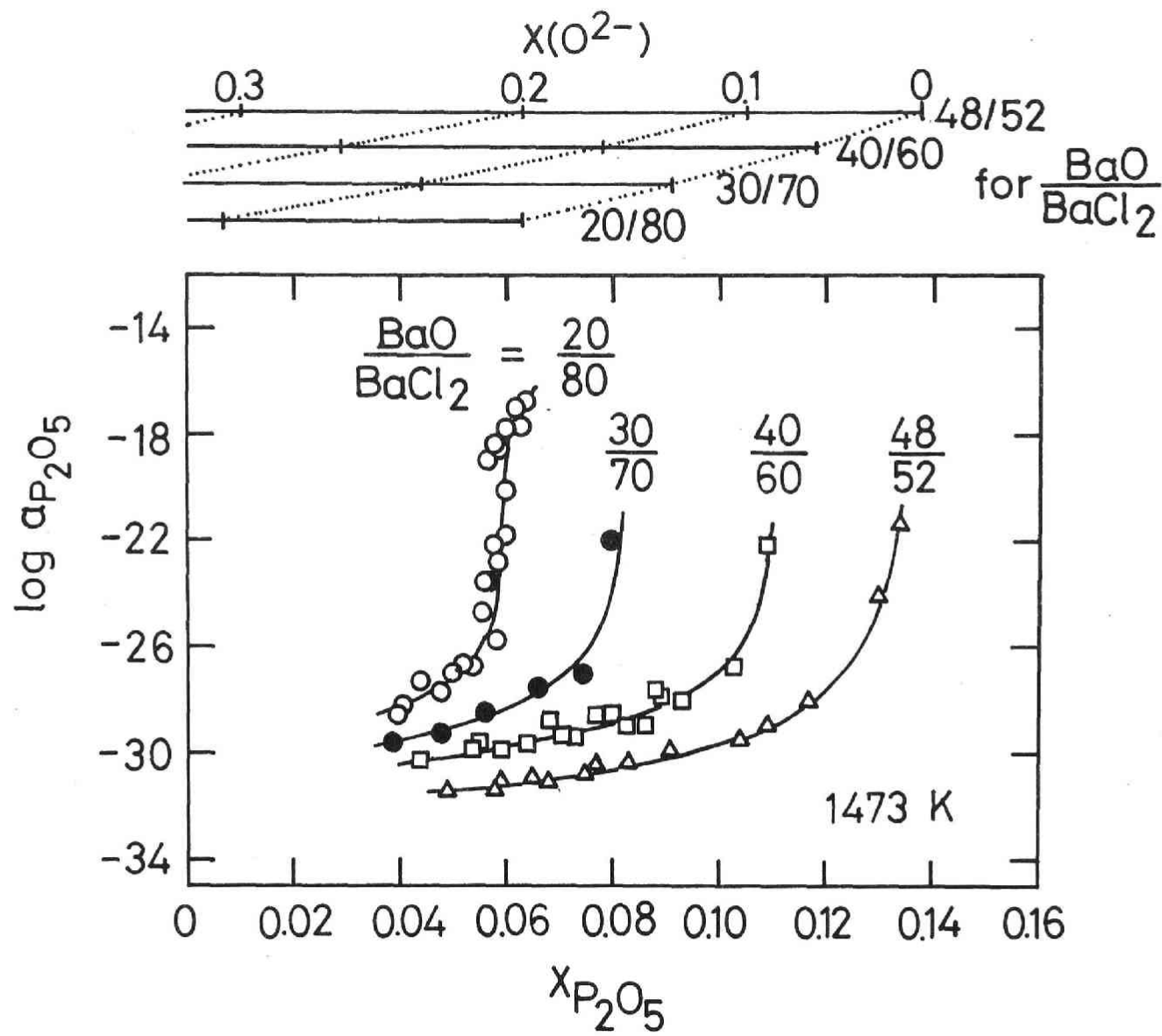


図2-24 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果

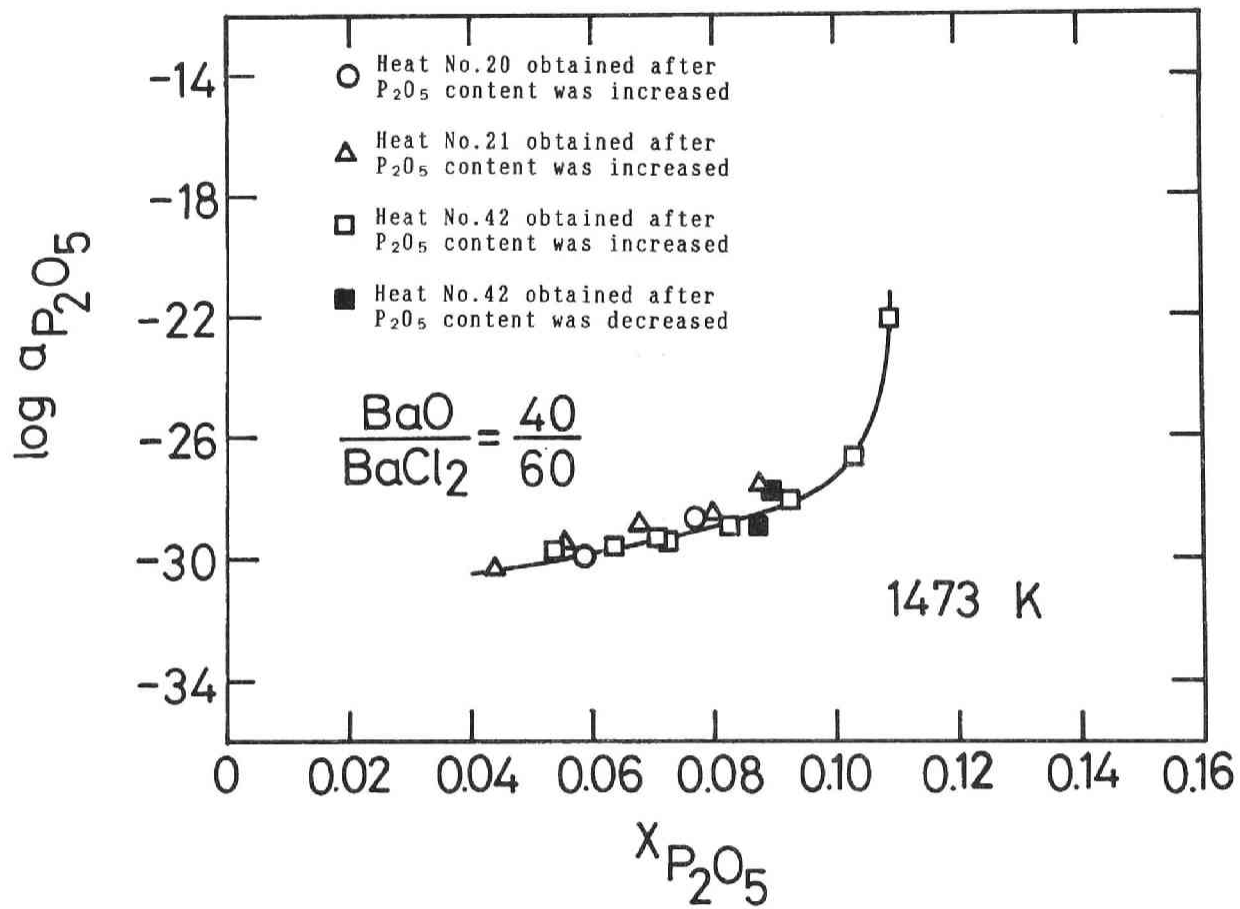


図2-25 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果
再現性及び可逆性の検討

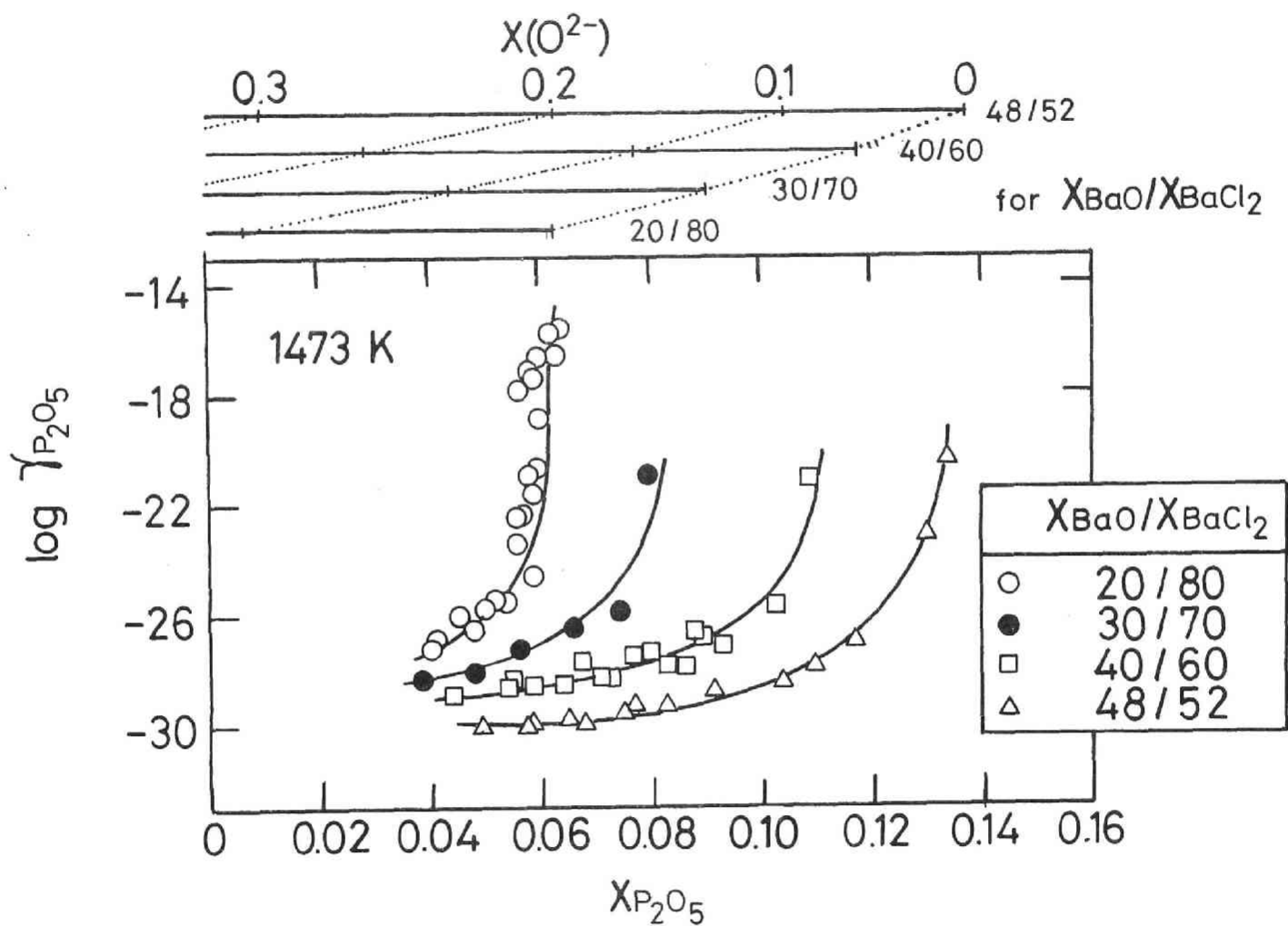


図2-26 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中のP₂O₅の活量係数

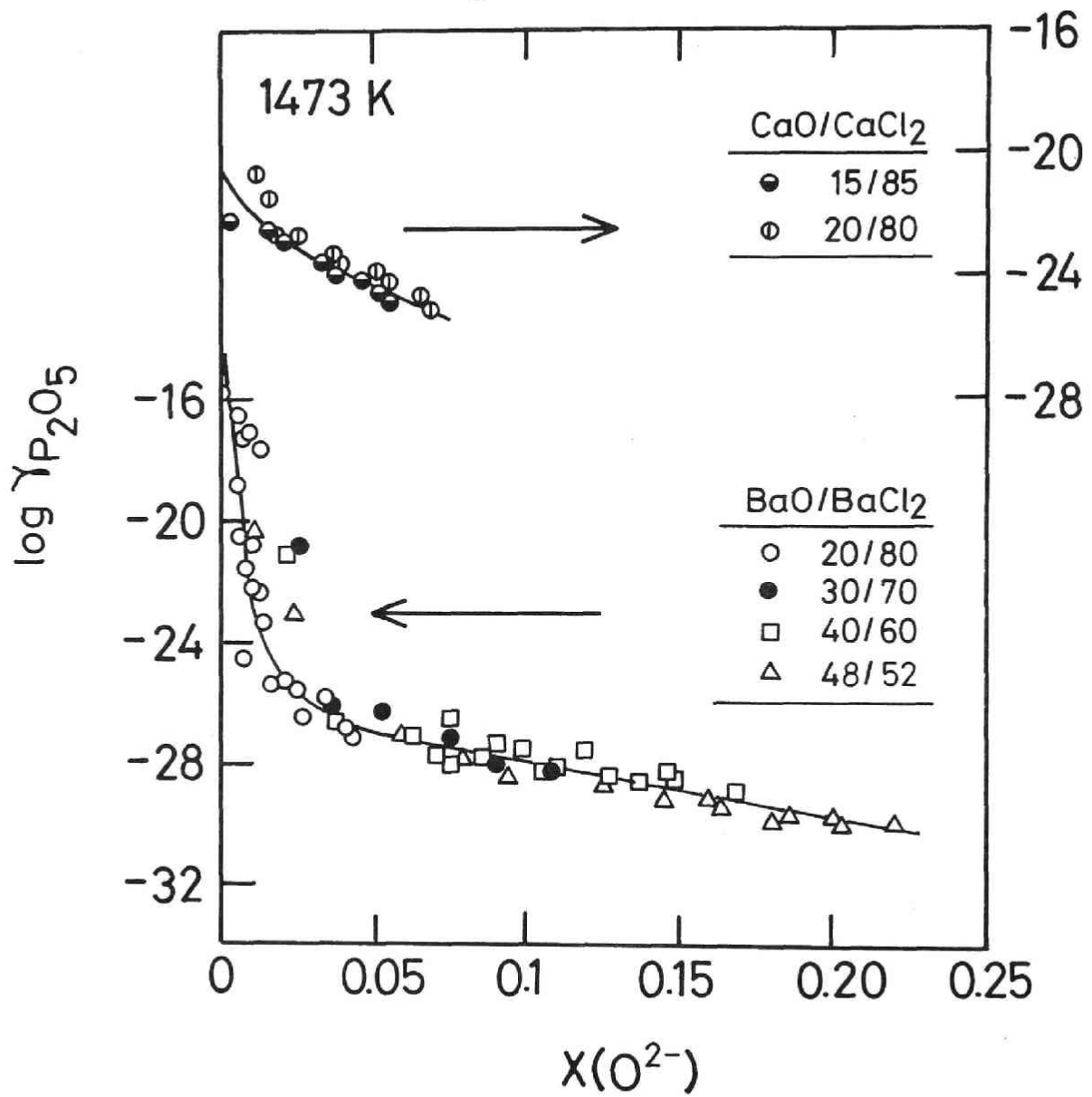


図2-27 $\log \gamma_{P_2O_5}$ と $X(O^{2-})$ の関係

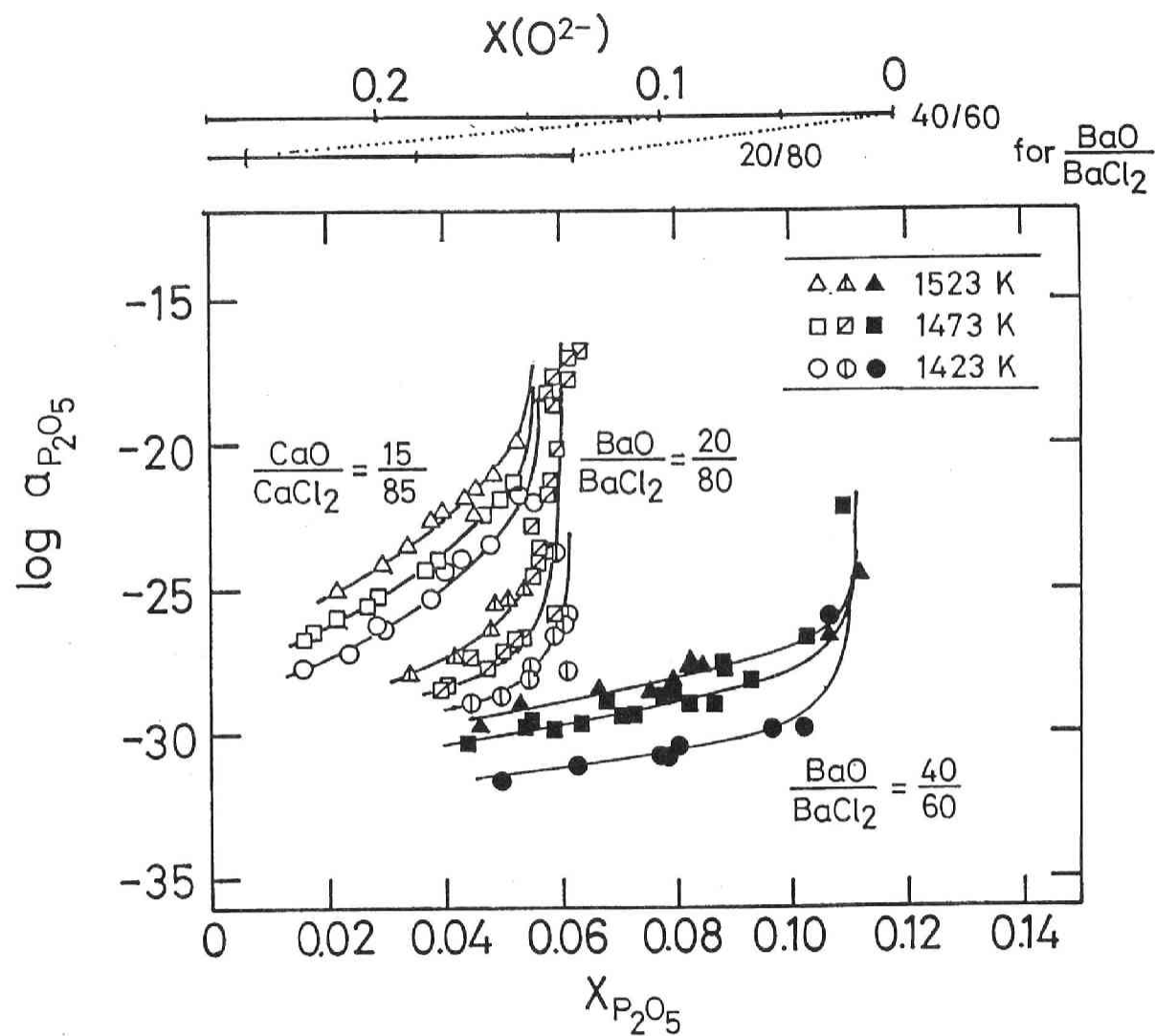


図2-28 1423[K], 1473[K], 1523[K] 3温度における $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ ($X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 20/80, 40/60$)
及び $CaO+CaCl_2+P_2O_5$ ($X_{CaO}/X_{CaCl_2} = 15/85$) 3元系スラグ中の P_2O_5 の活量

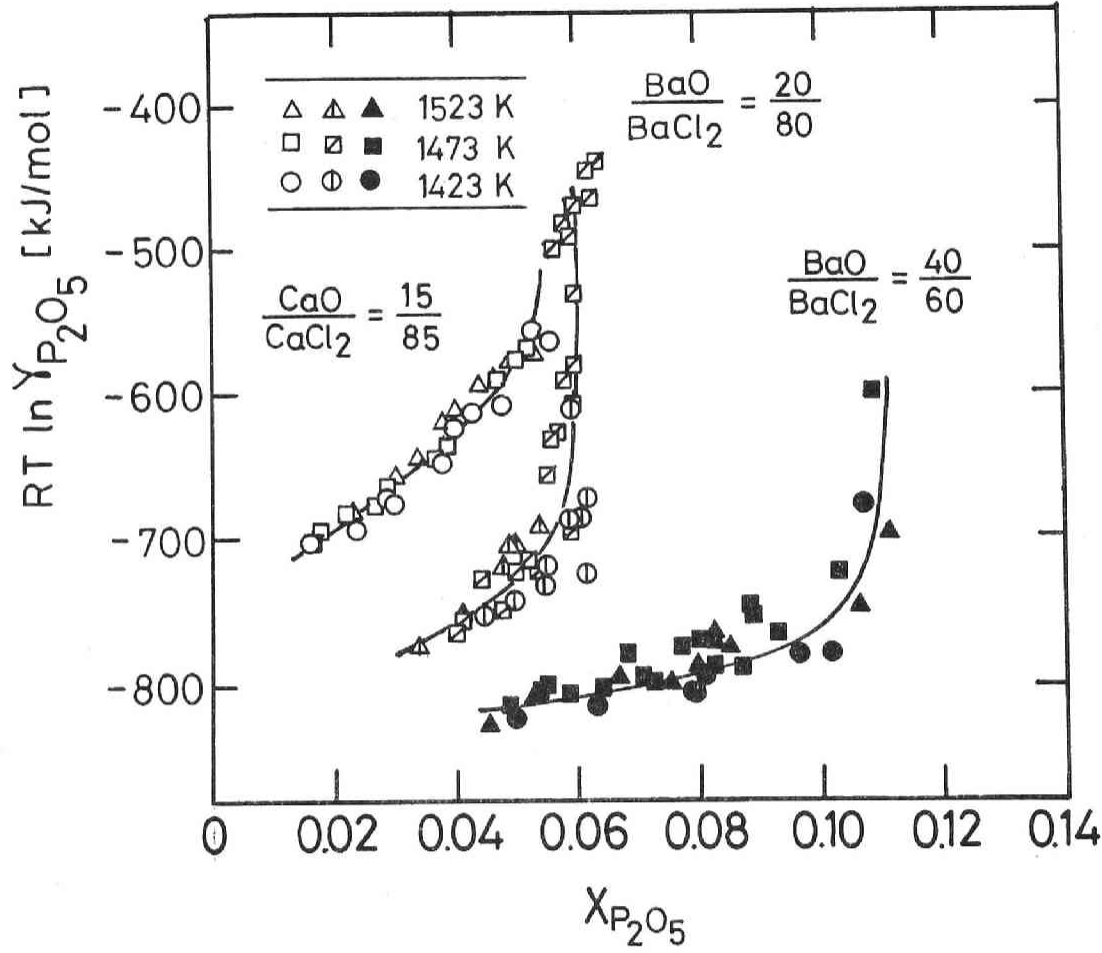


図2-29 BaO+BaCl₂+P₂O₅ ($X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 20/80, 40/60$) あるいは CaO+CaCl₂+P₂O₅ ($X_{CaO}/X_{CaCl_2} = 15/85$) 3元系スラグにおける $RT \ln \gamma_{P_2O_5}$ と $X_{P_2O_5}$ の関係

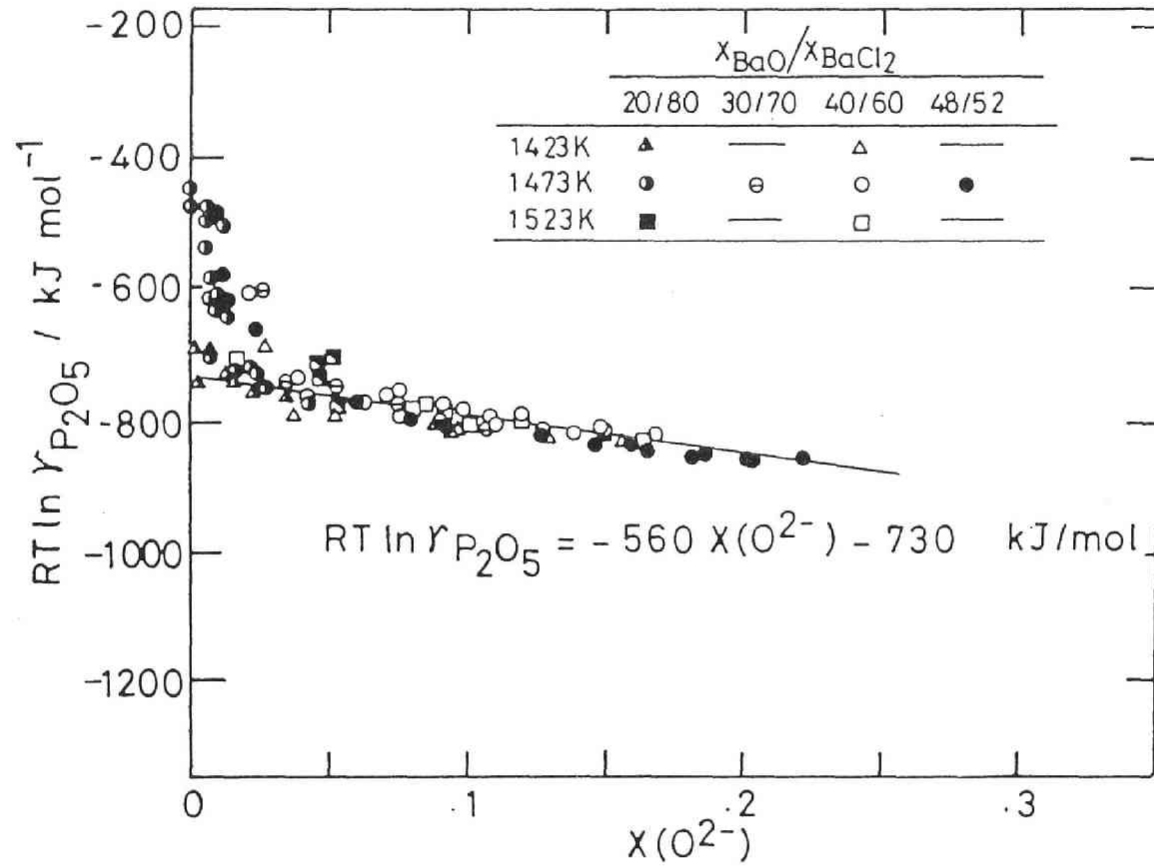


図2-30 BaO+BaCl₂+P₂O₅、CaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグにおける $RT \ln \gamma_{P_2O_5}$ と $X(O^{2-})$ の関係

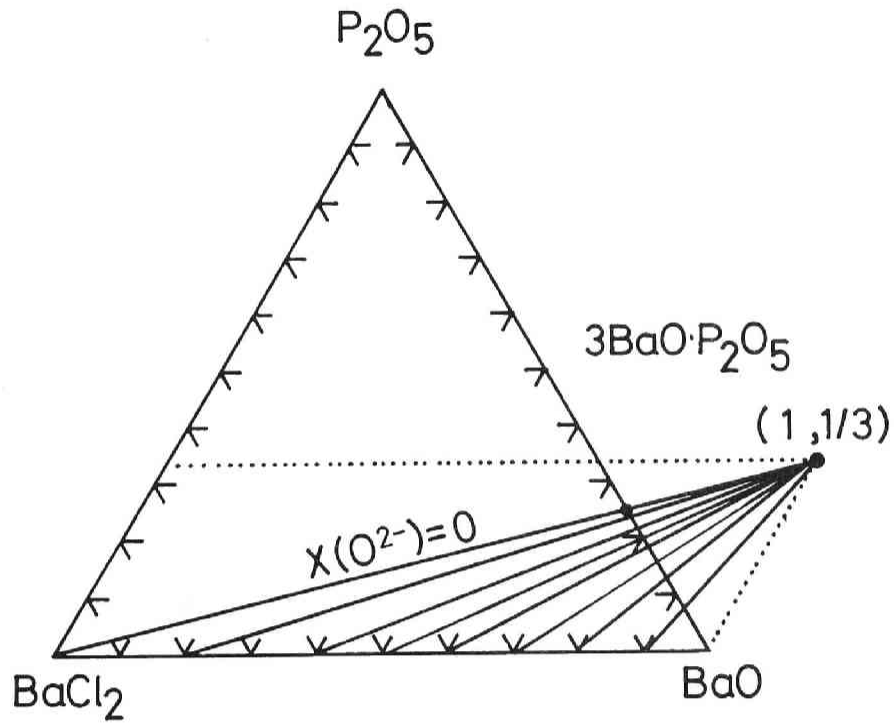


図2-31 BaO+BaCl₂+P₂O₅ 3元系スラグ中の等酸素アニオン分率曲線

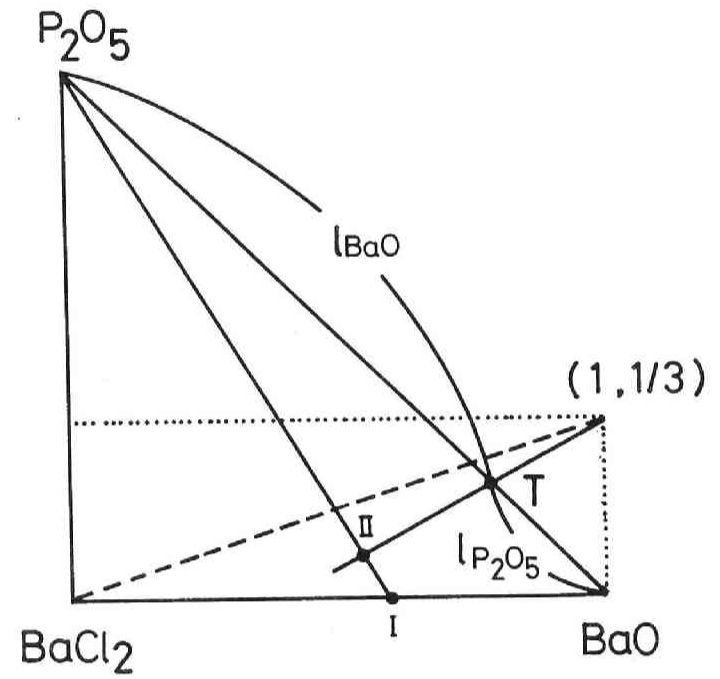


図2-32 Schumannの方法によるGibbs - Duhemの式の積分方法

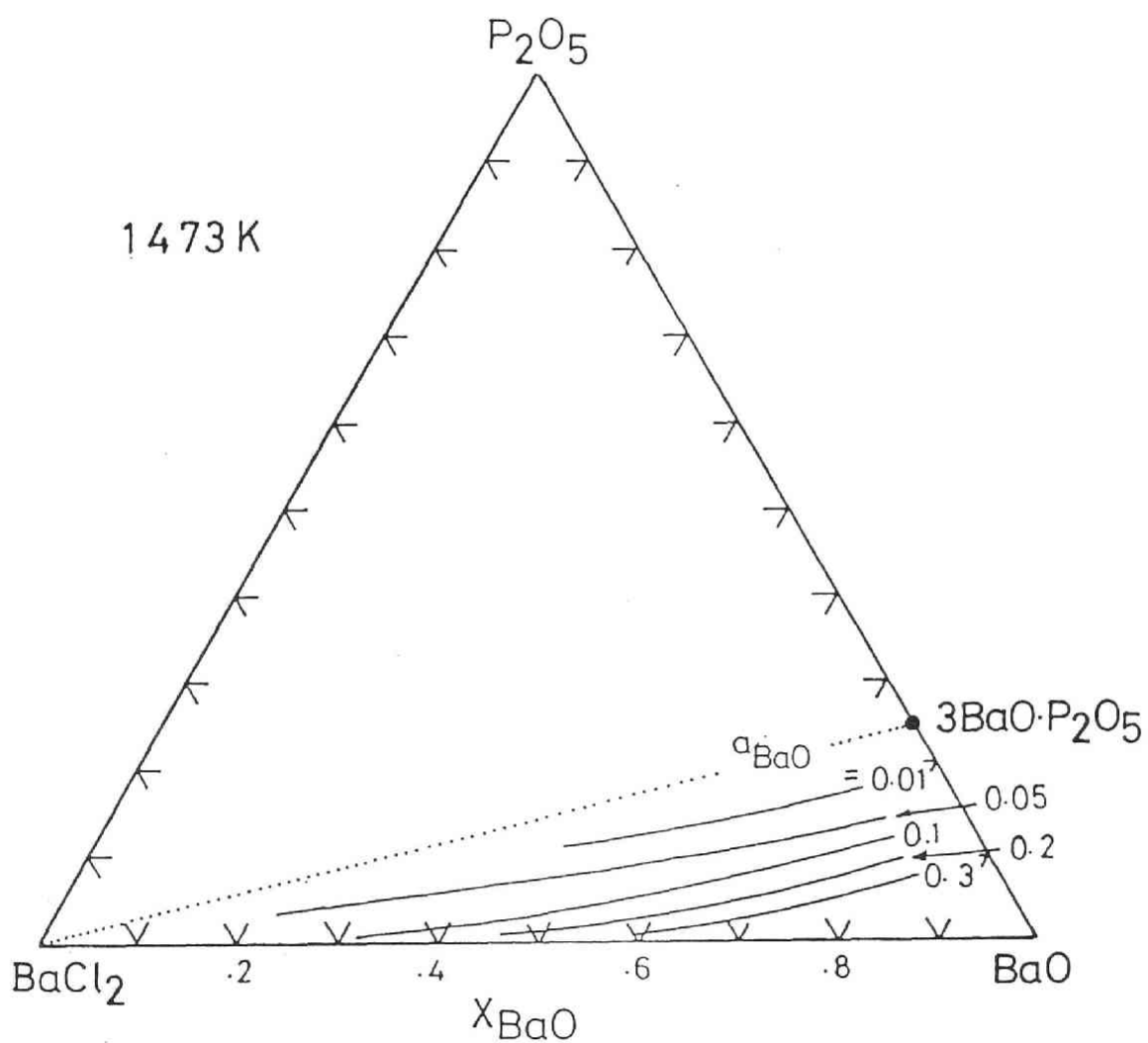


図2-33 Gibbs - Duhemの式の解析的積分によって得られたBaO+BaCl₂+P₂O₅系
スラグ中の1473 [K]におけるBaOの活量

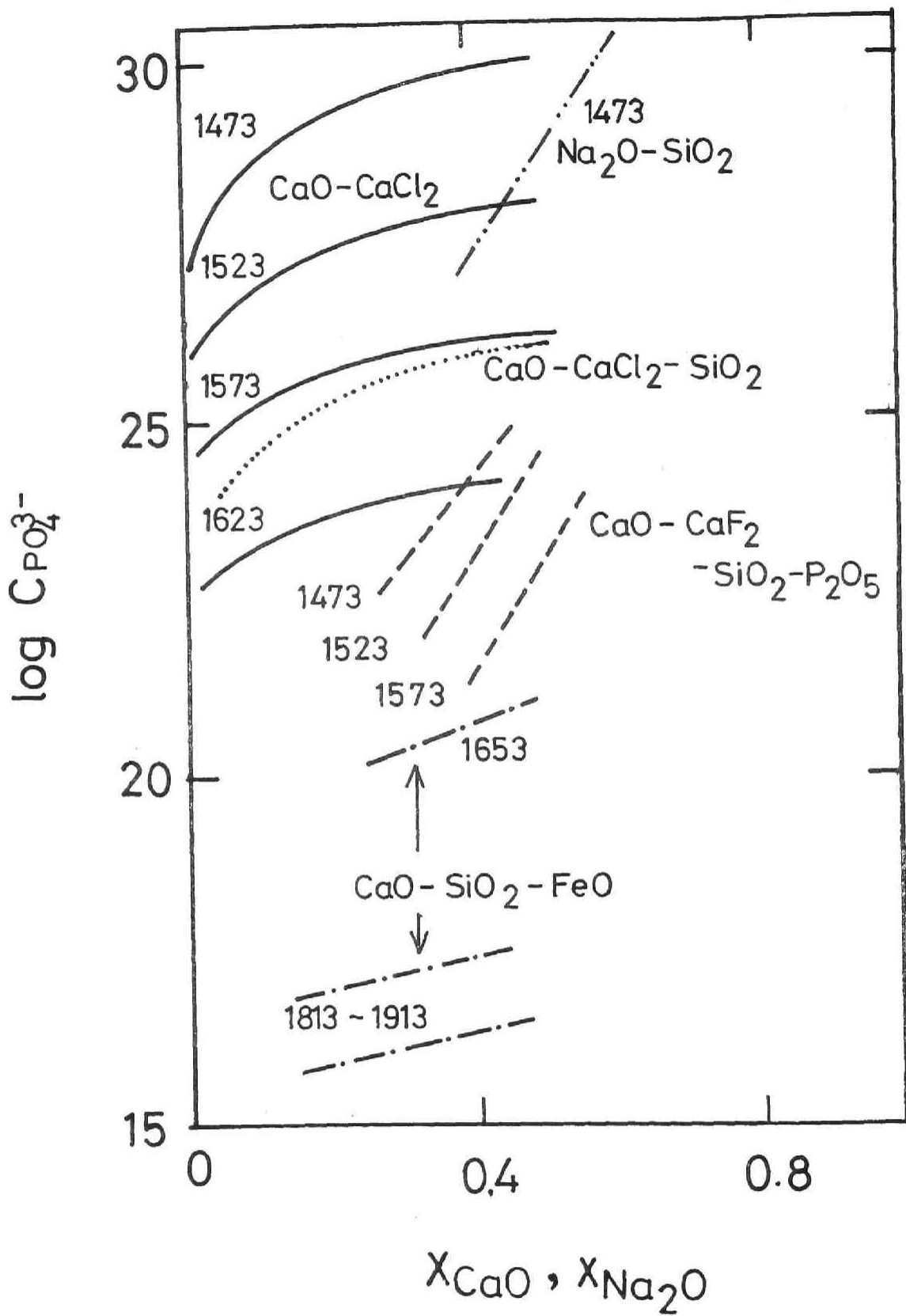


図2-34 塩基性酸化物濃度に関係づけた種々のフラックスの Phosphate Capacity⁴⁴⁾

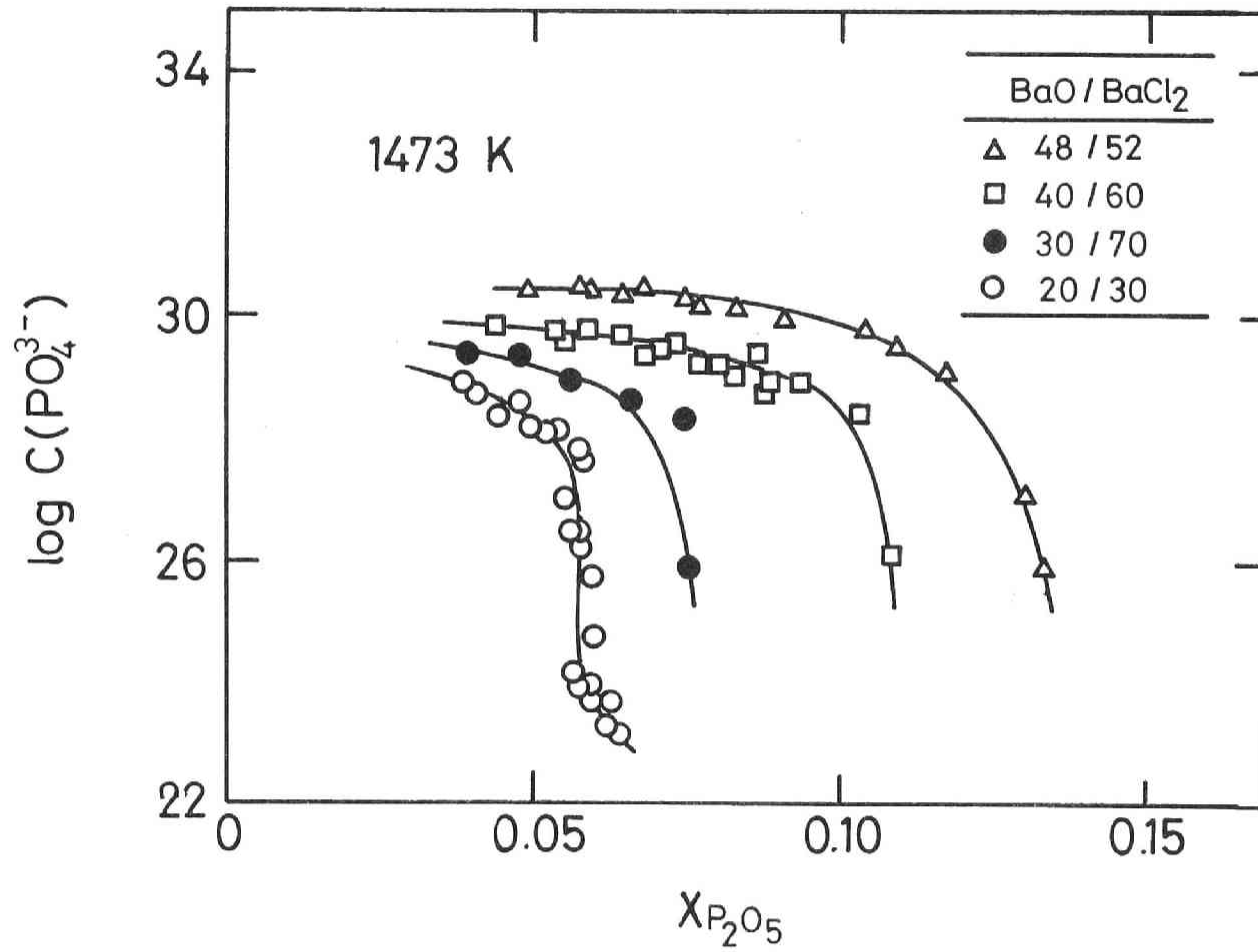


図2-35 BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグの Phosphate Capacity

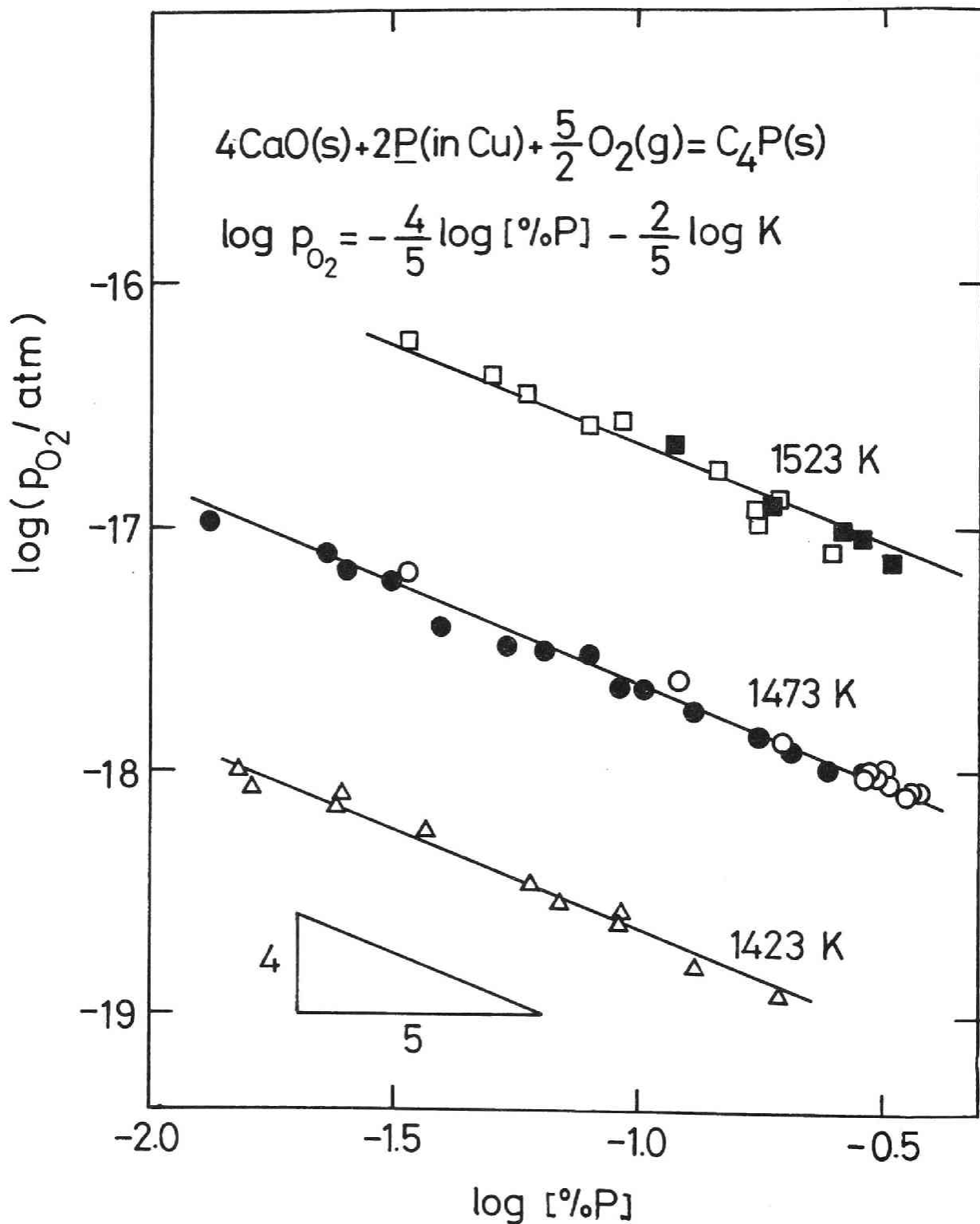


図2-36 CaO 、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{P}_2\text{O}_5$ 均一液体スラグの3相領域中のスラグと平衡させた場合の酸素分圧の対数と溶銅中の磷濃度の対数の関係

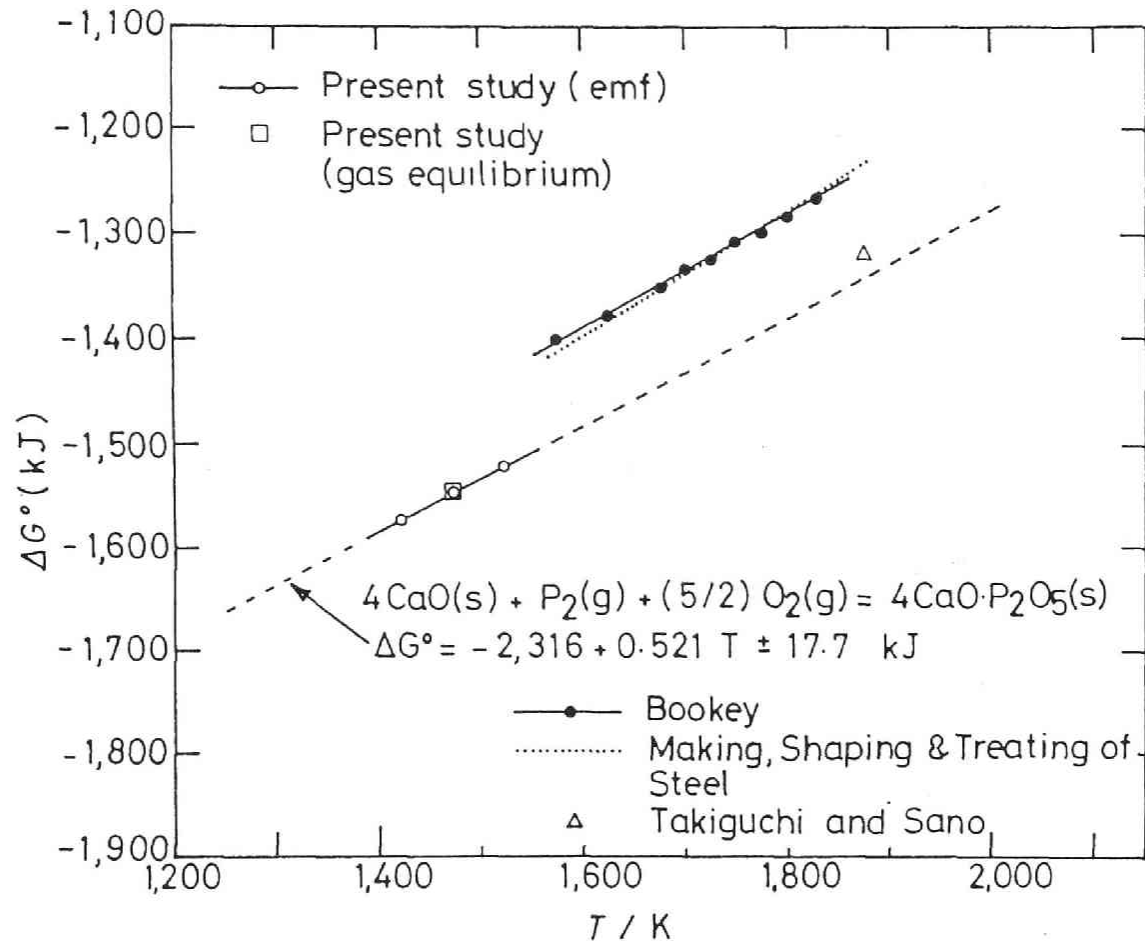


図2-37 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギー

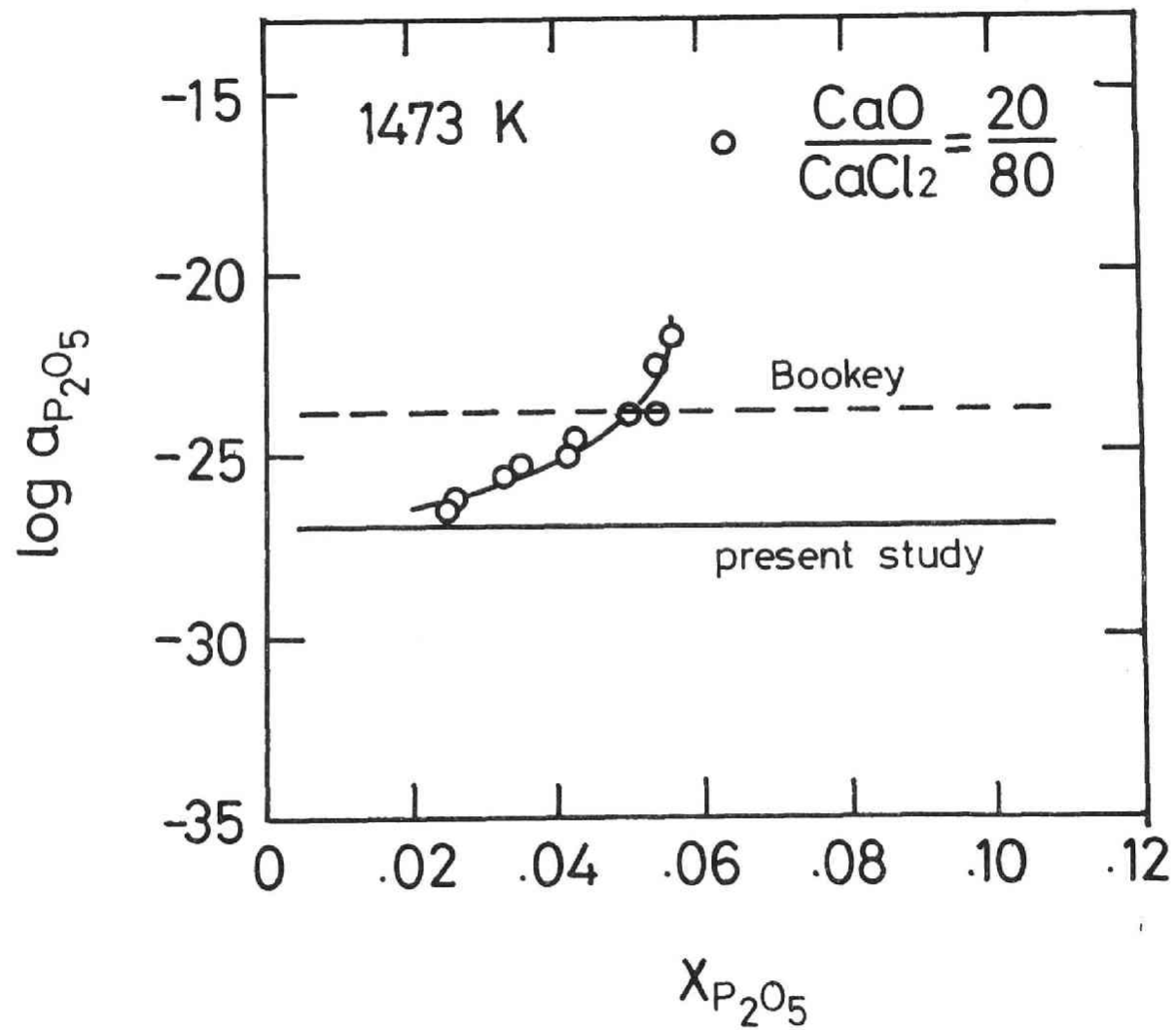


図2-38 CaO+CaCl₂+P₂O₅均一液相スラグ中のP₂O₅の活量との比較

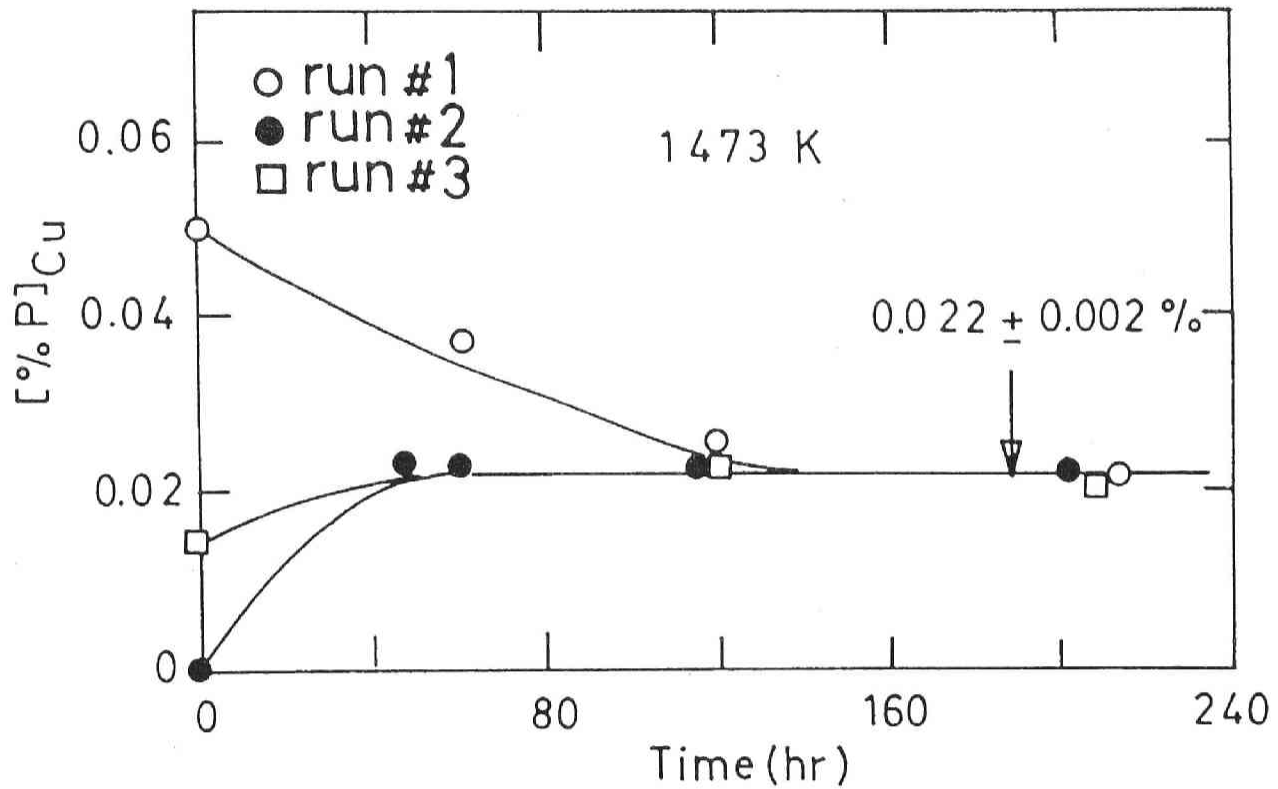


図2-39 ガス平衡法による $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギー測定結果 最終燐濃度と平衡時間の関係

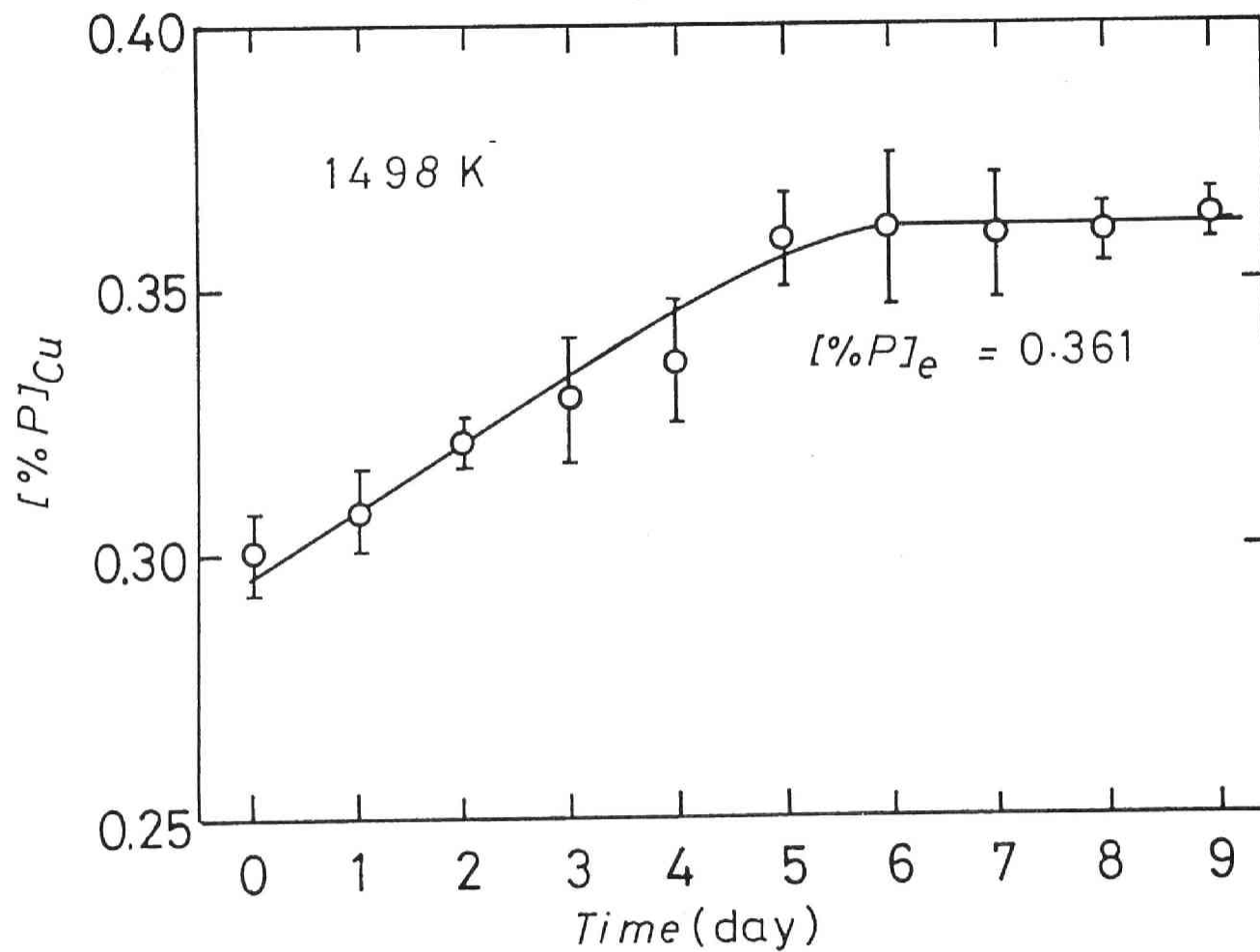


図2-40 $3CaO \cdot P_2O_5$ の生成自由エネルギー測定結果 最終磷濃度と平衡時間の関係

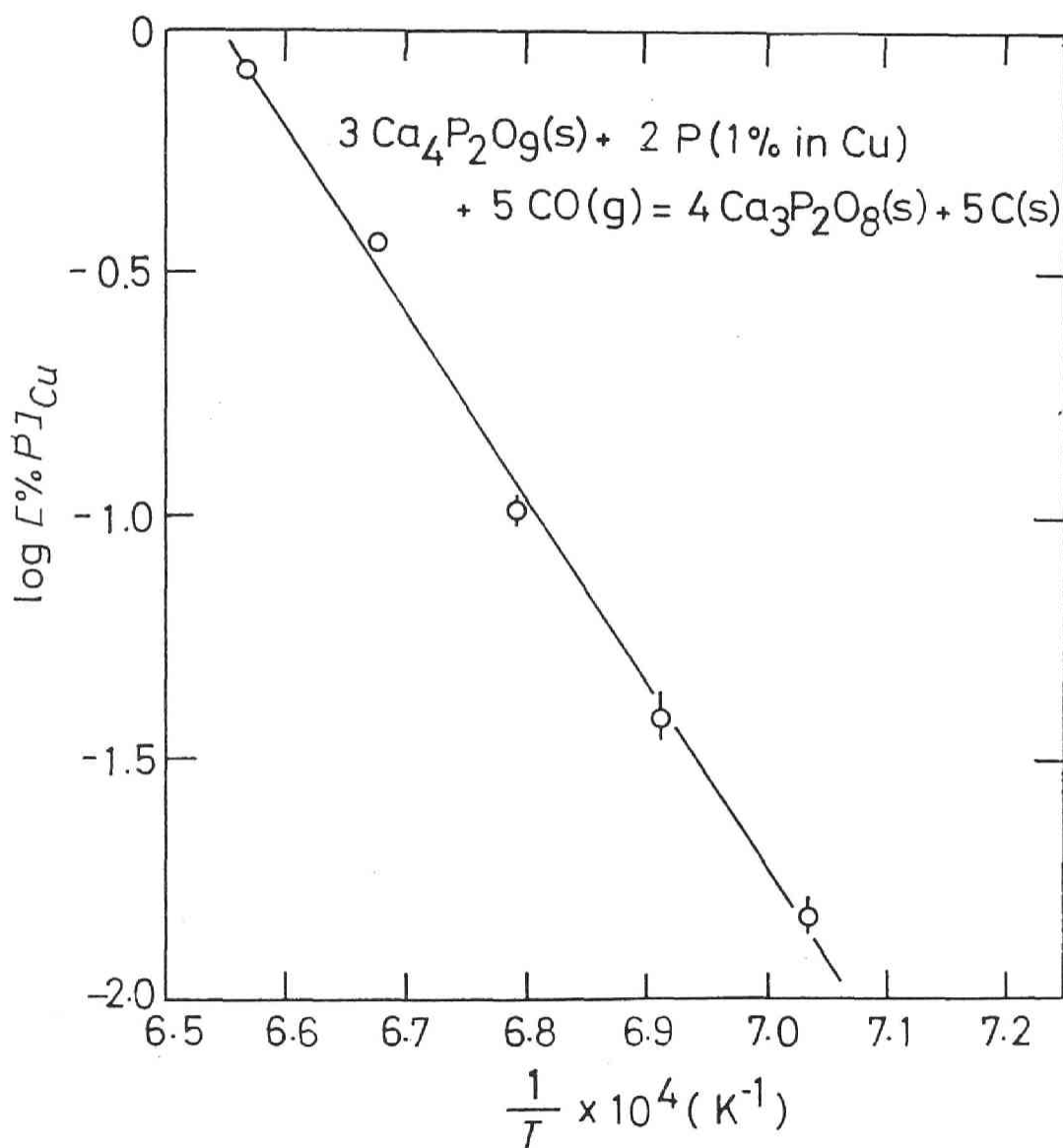


図2-41 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ と $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の2固相共存時の実験結果

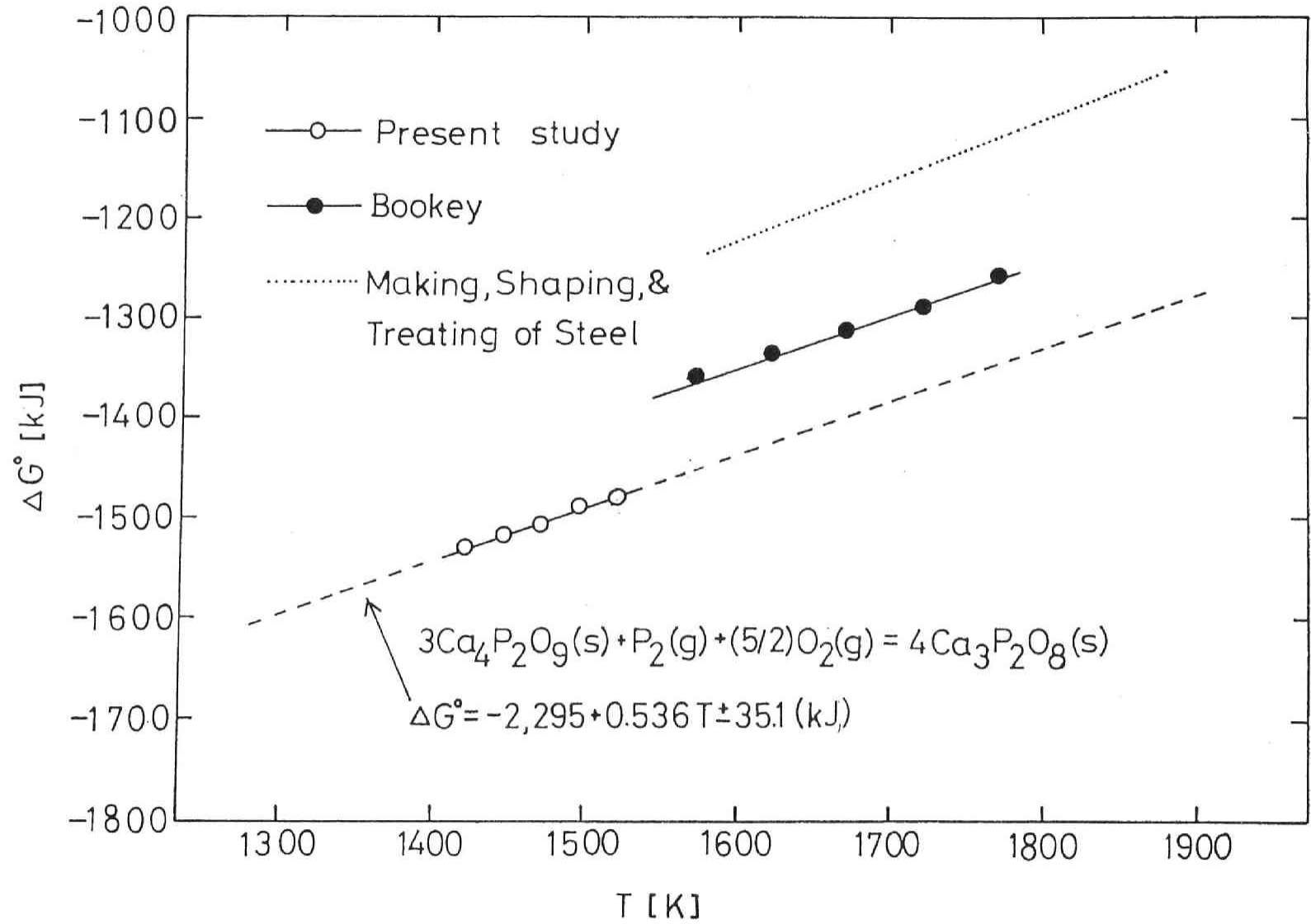


図2-42 3CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーと温度の関係

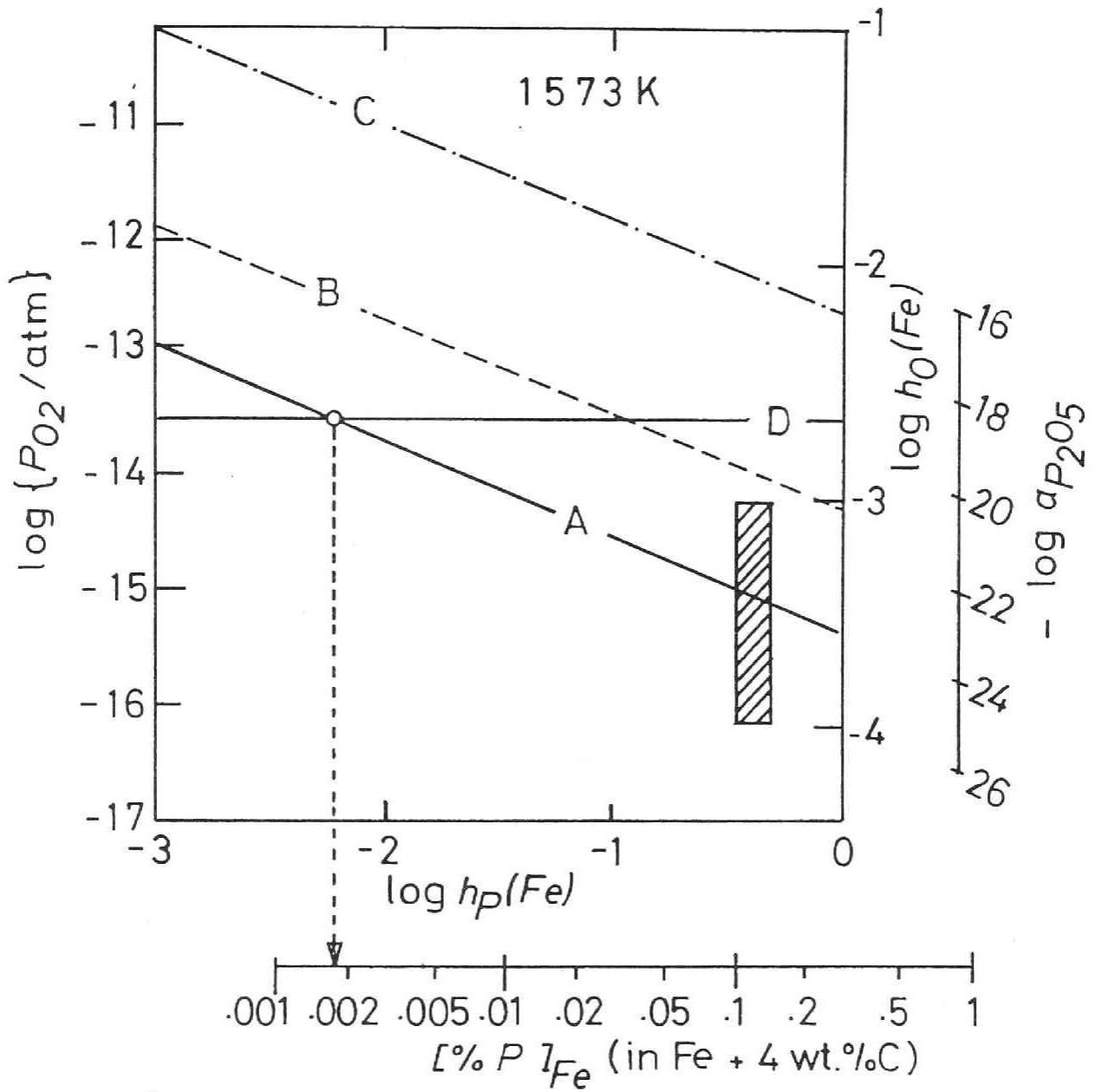


図2-43 CaO系スラグを想定した溶銑脱磷に関する1573[K]における
ポテンシャルダイヤグラム

直線”A”；本研究、直線”B”；Bookey、直線”C”；Turkdogan による $4\text{CaO} \cdot \text{P}_{2\text{O}_5}(\text{s})$ と $3\text{CaO} \cdot \text{P}_{2\text{O}_5}(\text{s})$ が共存するときの溶鉄中の酸素と磷ポテンシャルの関係を、直線”D”は表2-10中の”S5”スラグと溶鉄との平衡酸素分圧を示す。

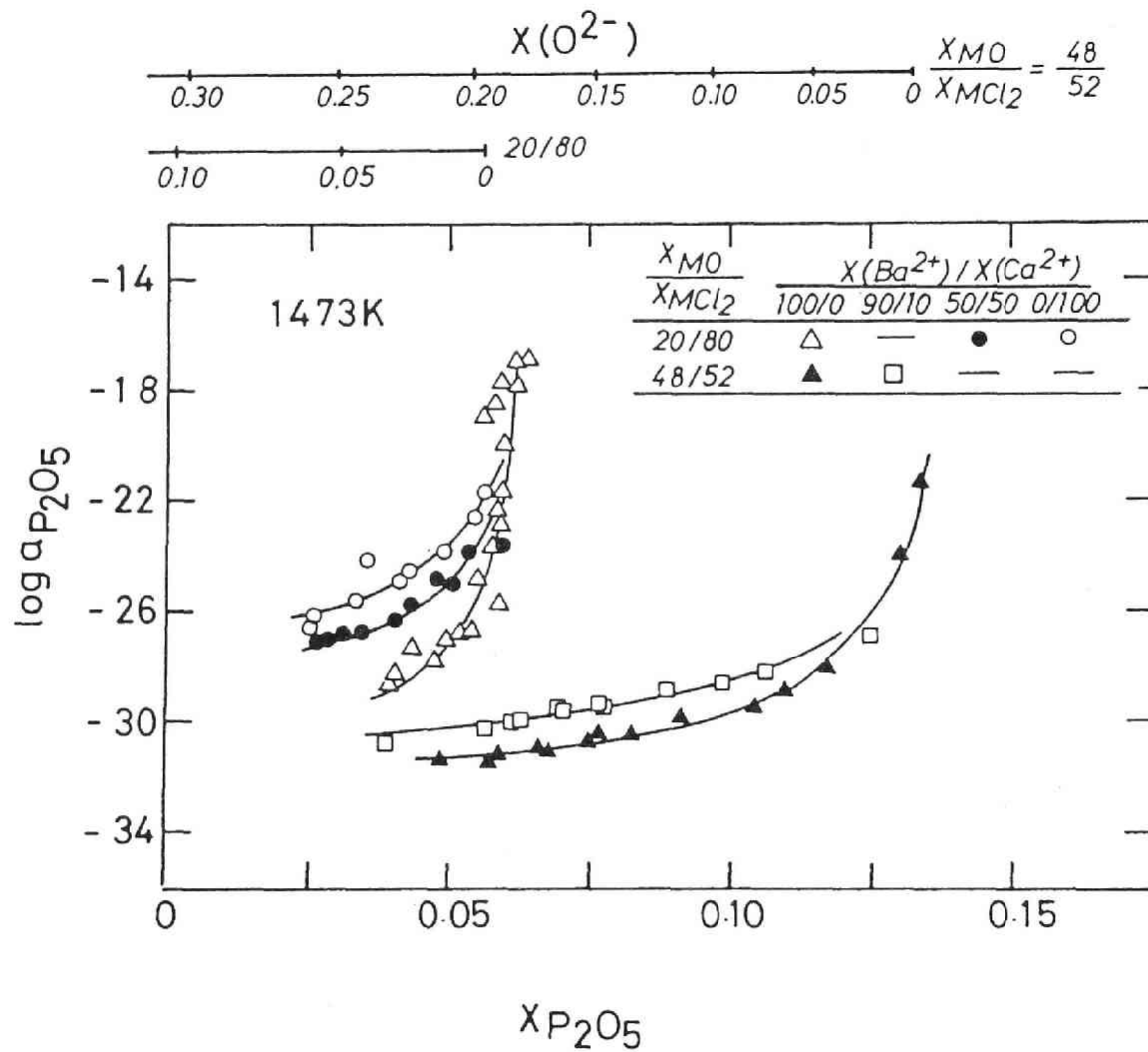


図2-44 BaO+BaCl₂+CaO+CaCl₂+P₂O₅ 5元系スラグ中の1473[K]におけるP₂O₅の活量

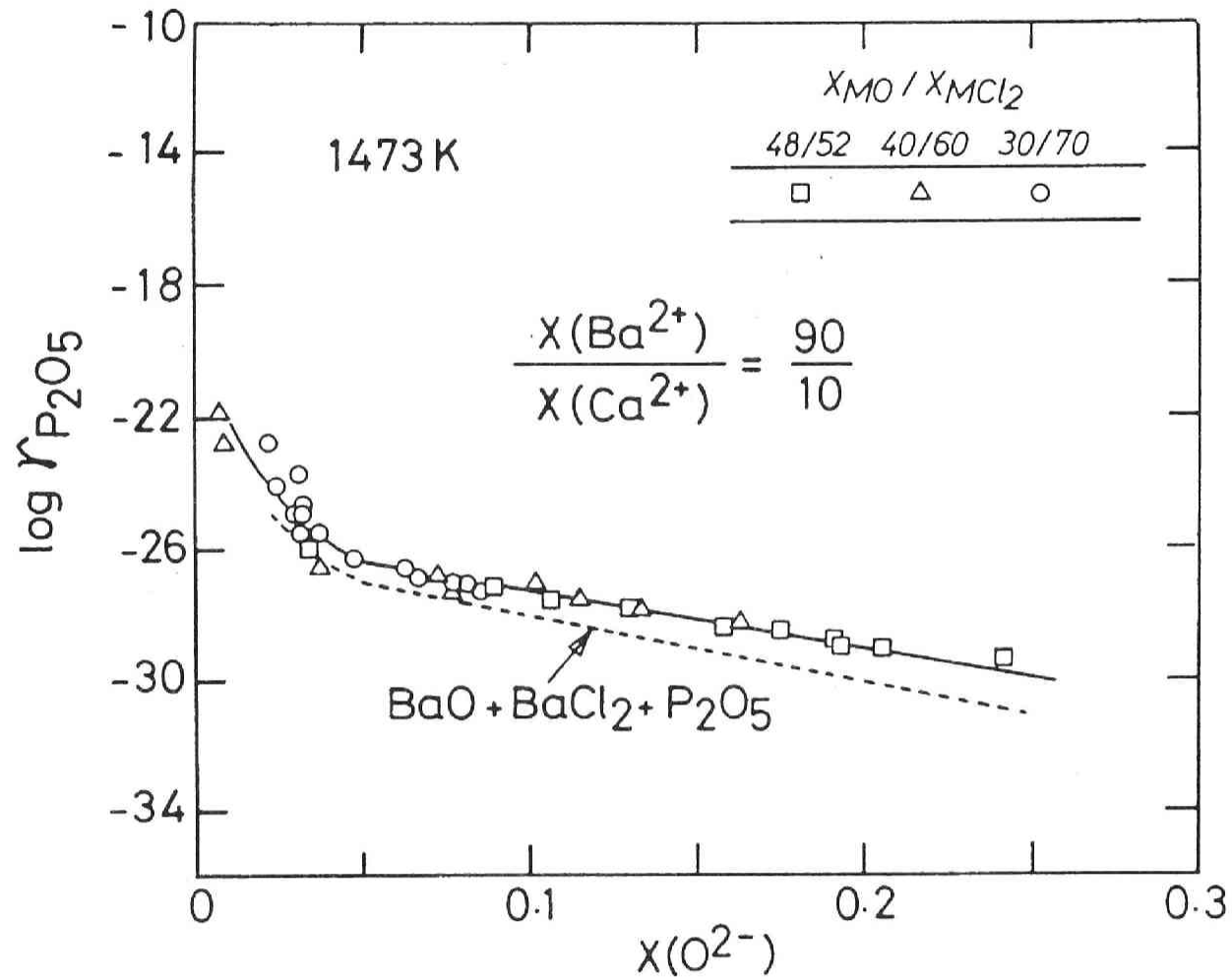


図2-45 BaO+BaCl₂+CaO+CaCl₂+P₂O₅ 5元系スラグの1473[K]における $\log r_{P_2O_5}$ と $X(O^{2-})$ の関係

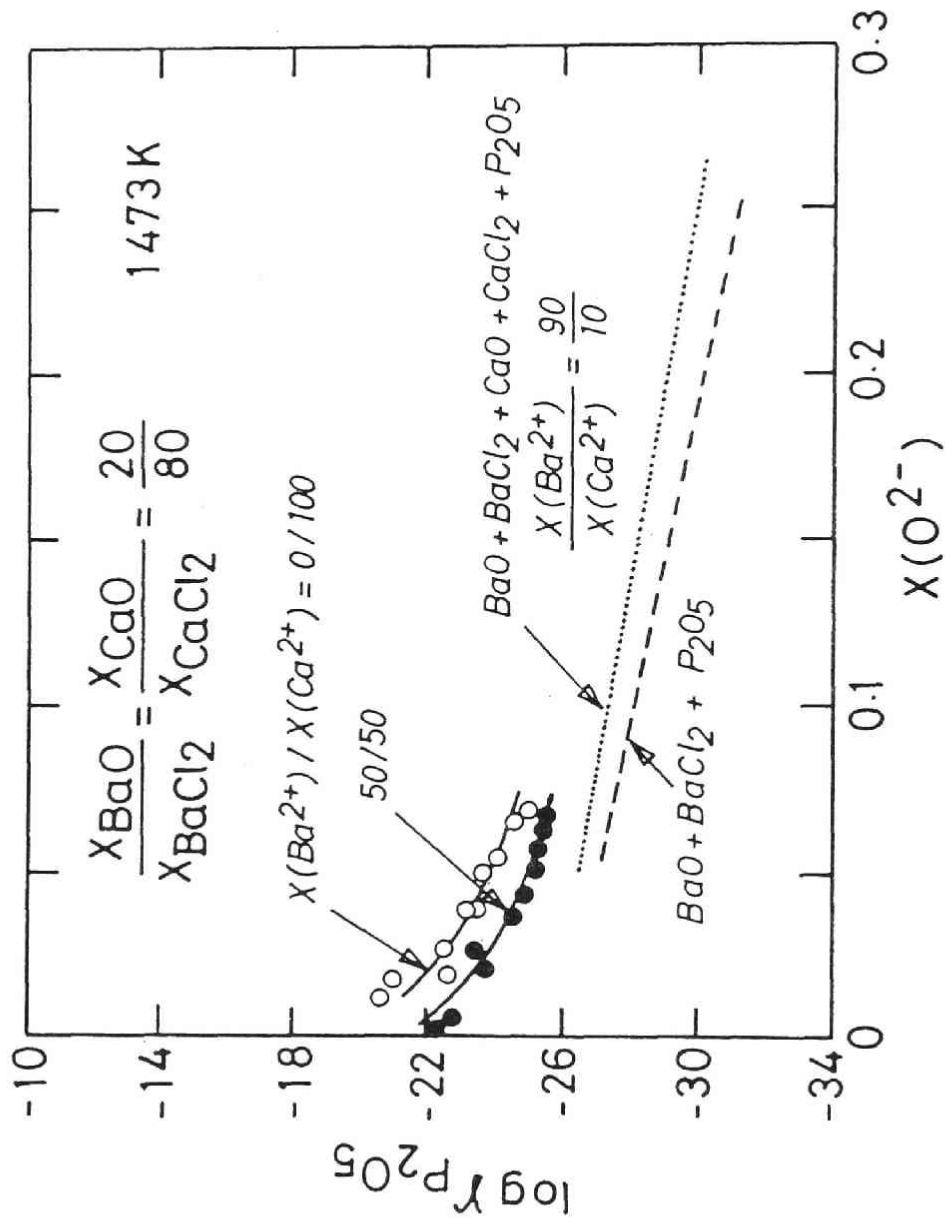


図2-46 CaO+CaCl₂+P₂O₅ 3元系スラッグの1473[K]における $\log \gamma_{P_2O_5}$ と $X(O^{2-})$ の関係

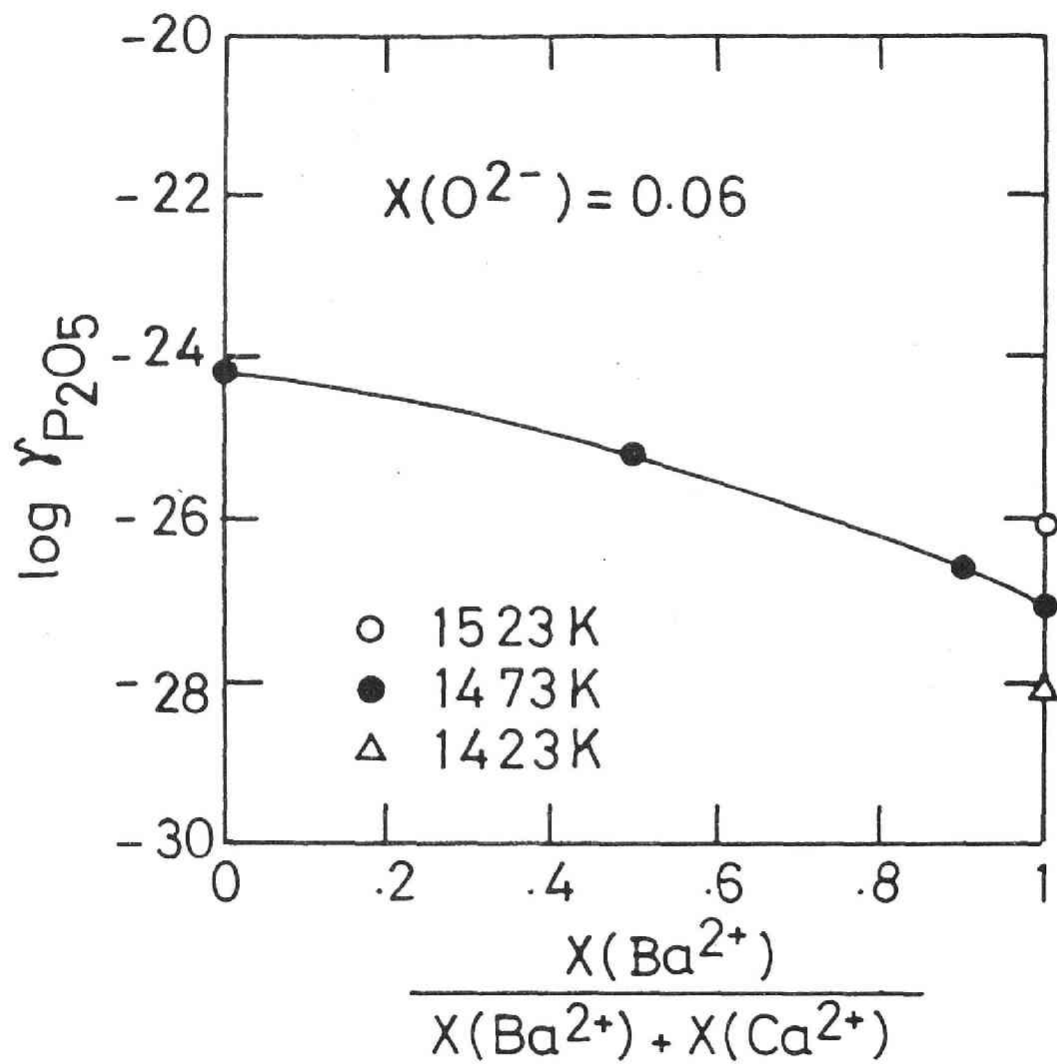


図2-47 $\log \gamma_{P_2O_5}$ と $X(Ba^{2+}) / \{X(Ba^{2+}) + X(Ca^{2+})\}$ の関係

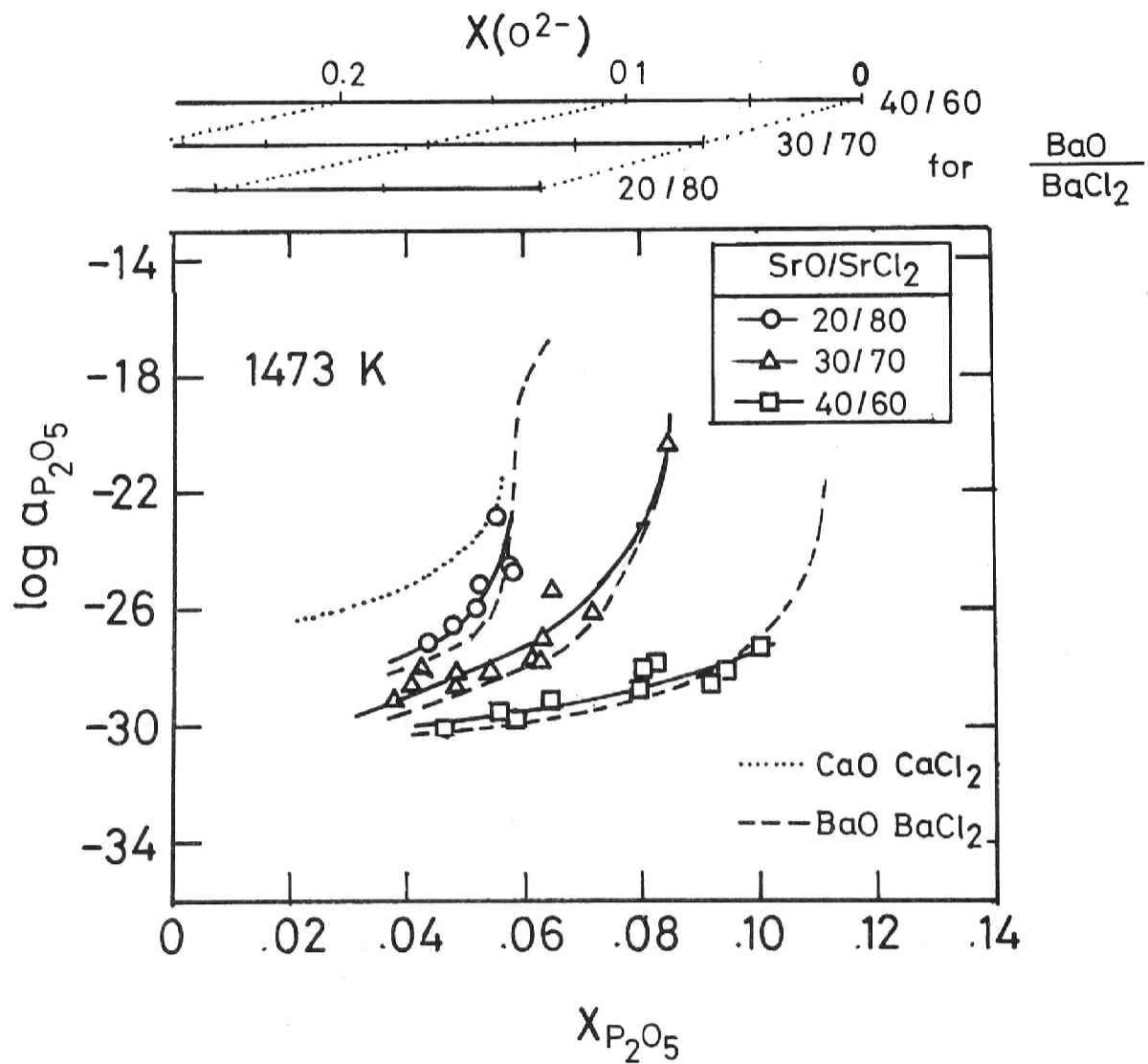


図2-48 1473[K]におけるSrO+SrCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量

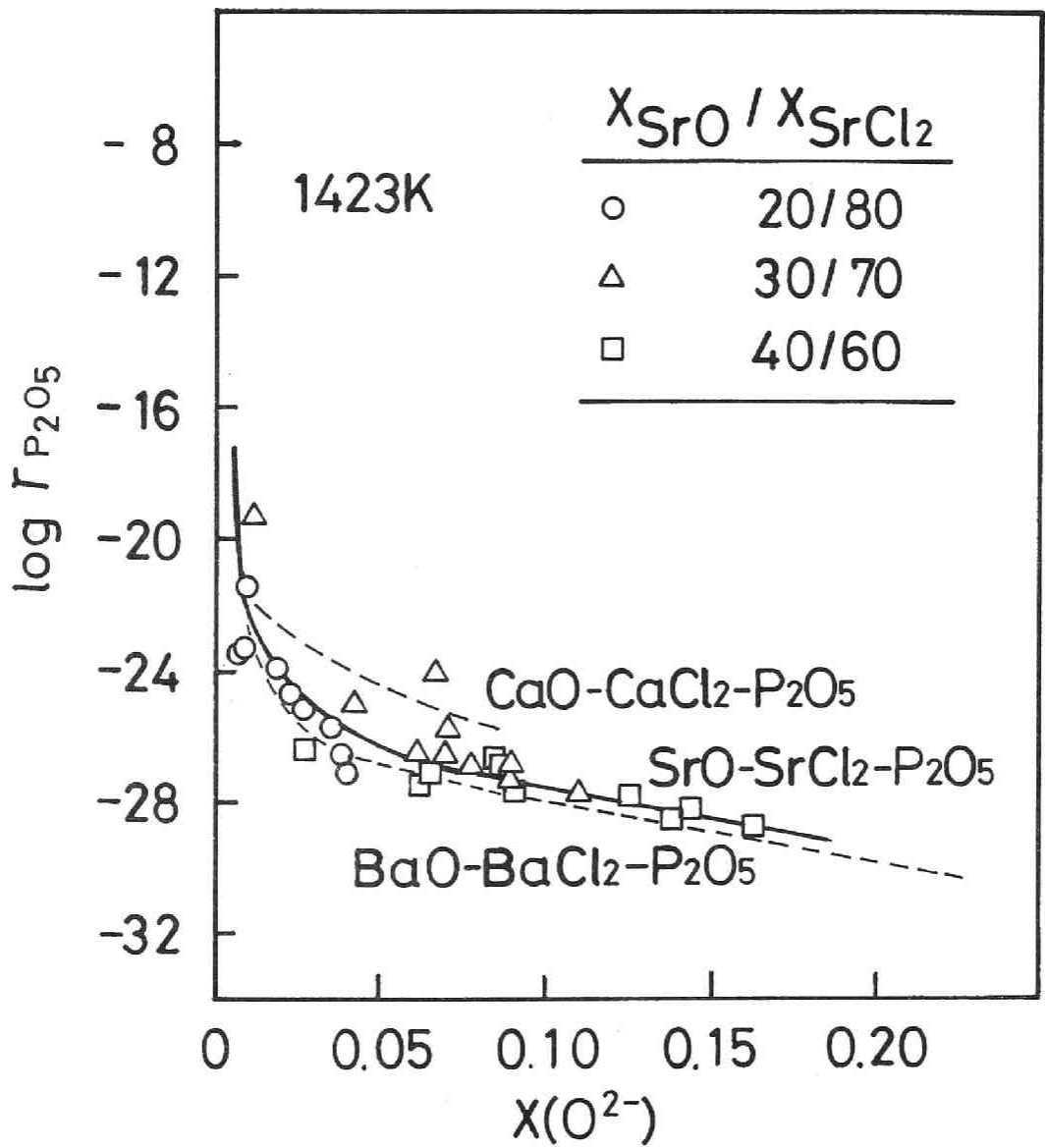


図2-49 SrO+SrCl₂+P₂O₅ 3元系スラグの1473[K]における log $\gamma_{P_2O_5}$ と $X(O^{2-})$ の関係

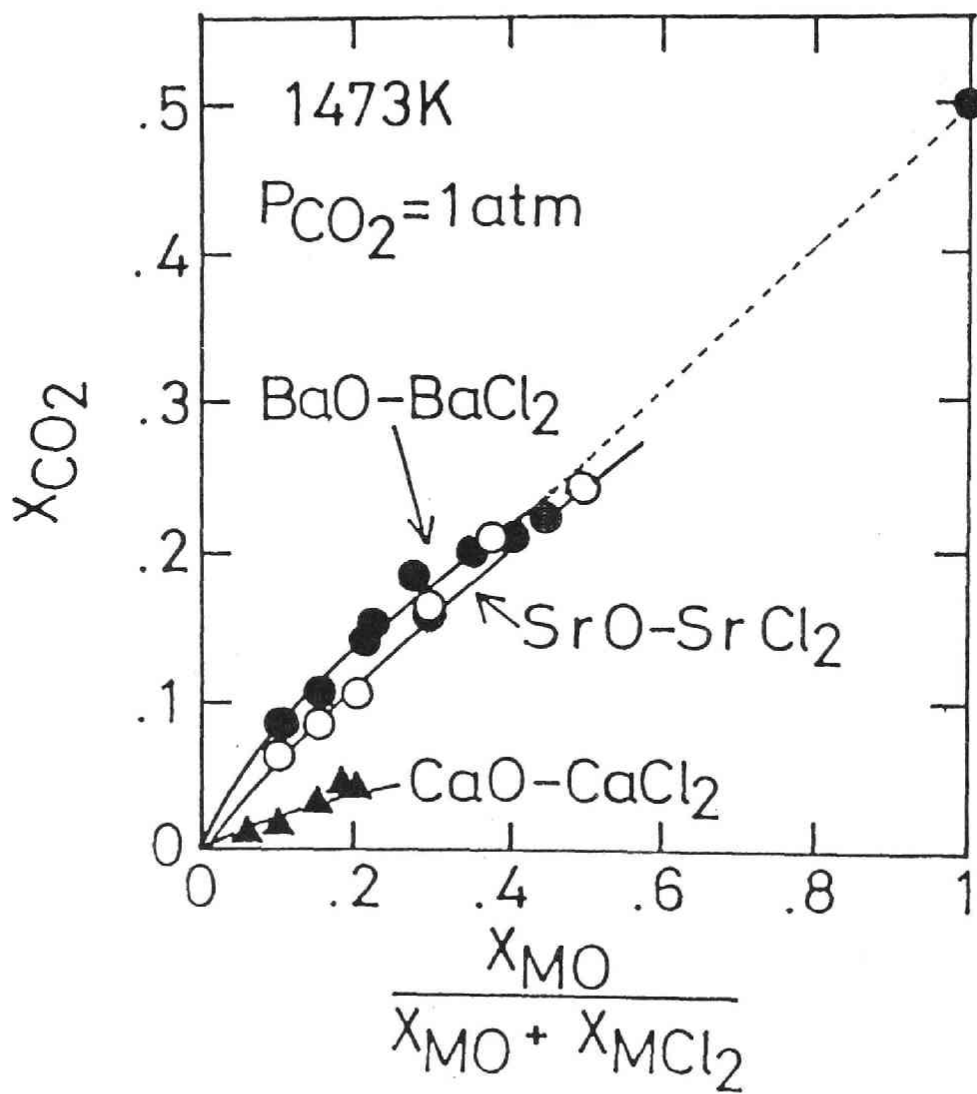


図2-50 アルカリ土類酸化物ハロゲン化物系スラグ中への炭酸ガスの溶解度

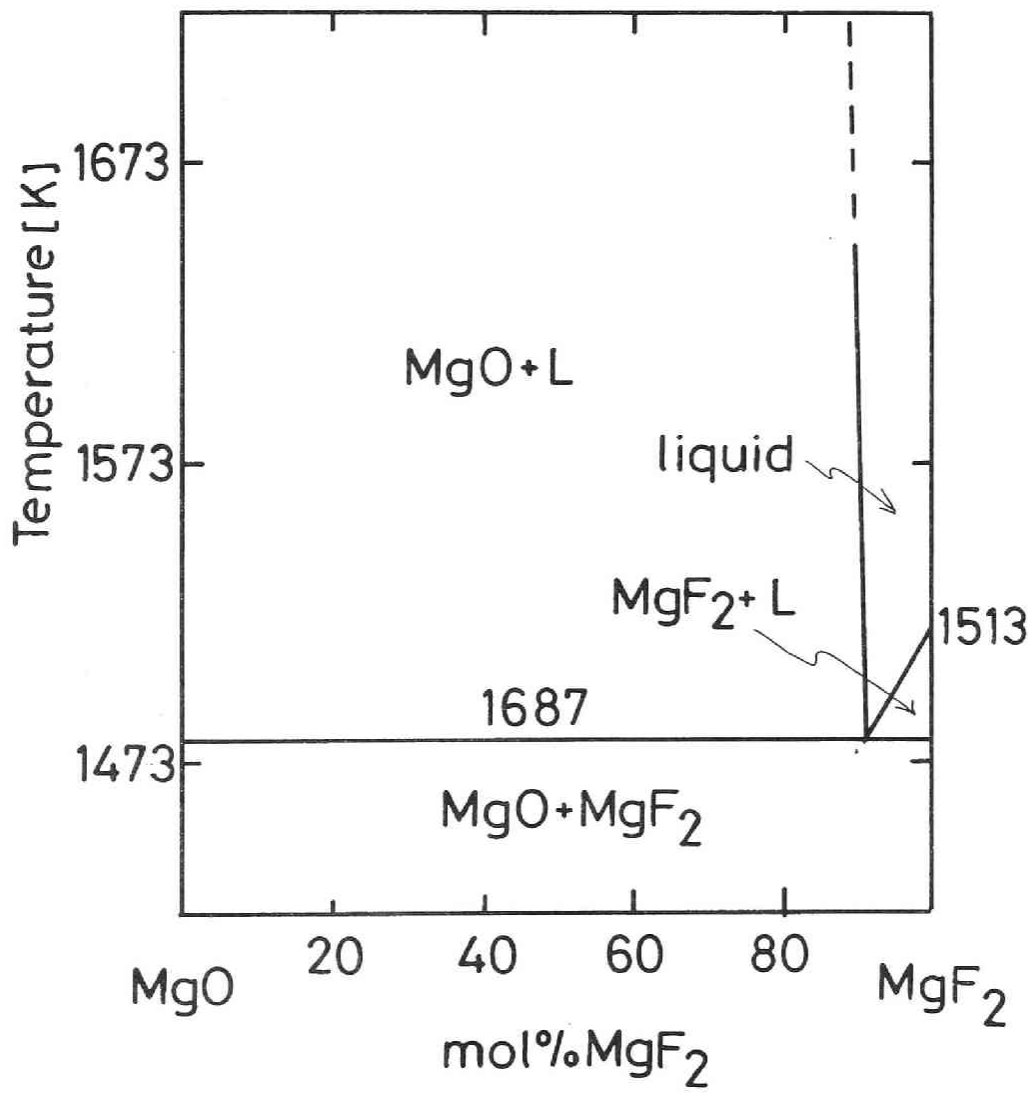


图2-51 MgO+MgF₂二元系状态图⁵⁰⁾

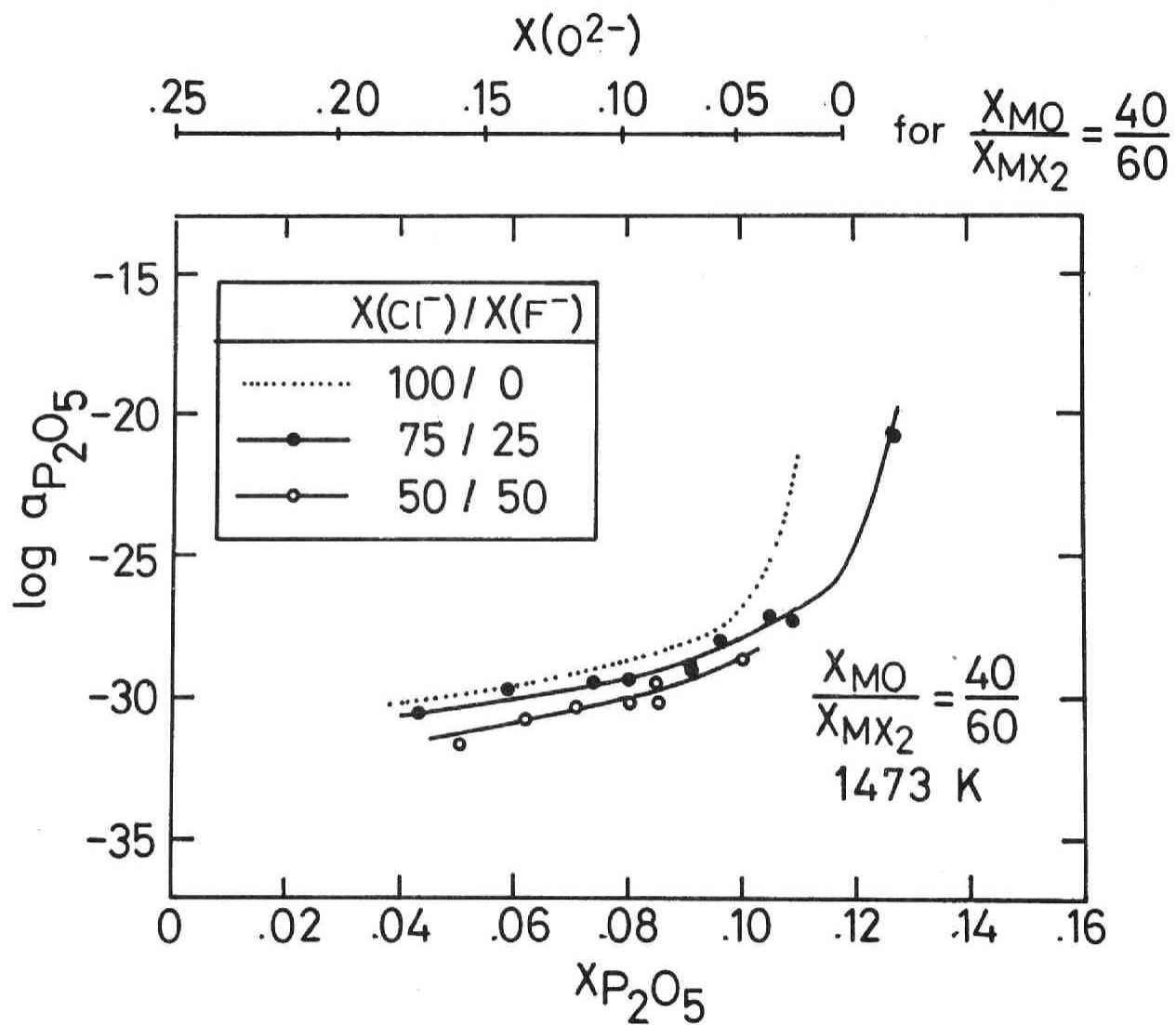


図2-52 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅系の活量測定結果

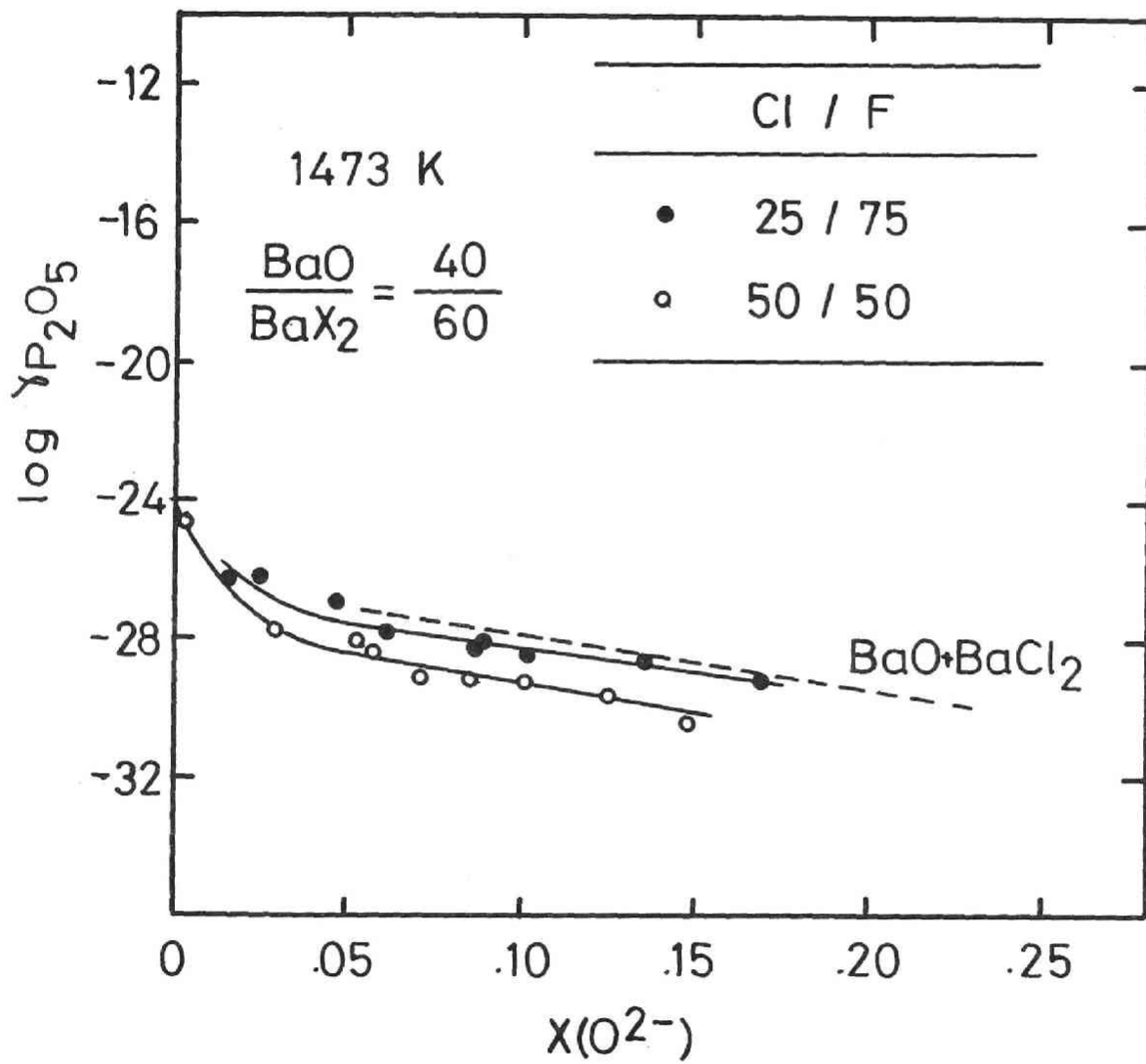


図2-53 BaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅ 4元系系スラグの1473[K]における
log γ_{P₂O₅} と X(O²⁻)の関係

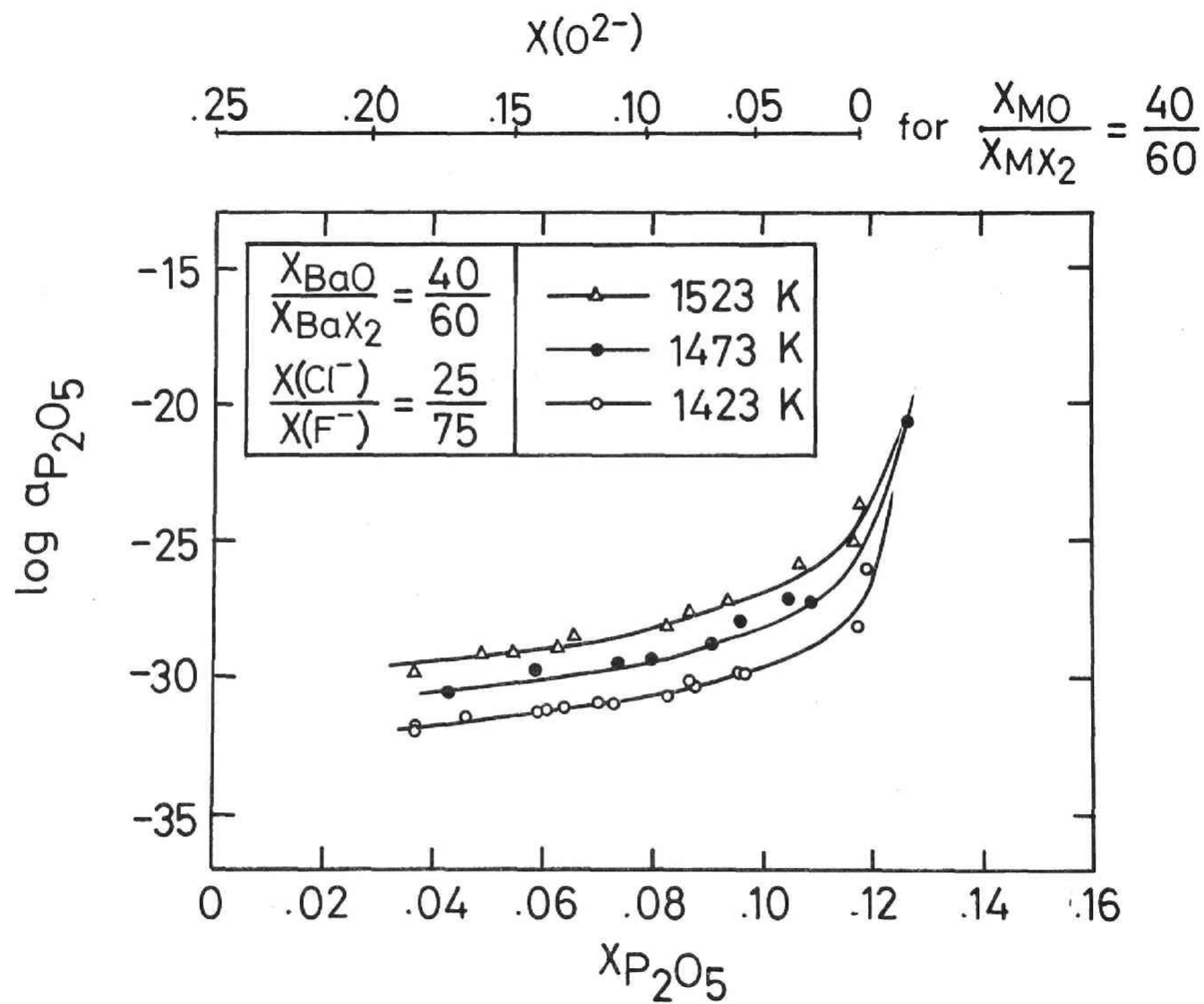


図2-54 1423[K]、1473[K]、1523[K]におけるBaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅系の活量測定結果

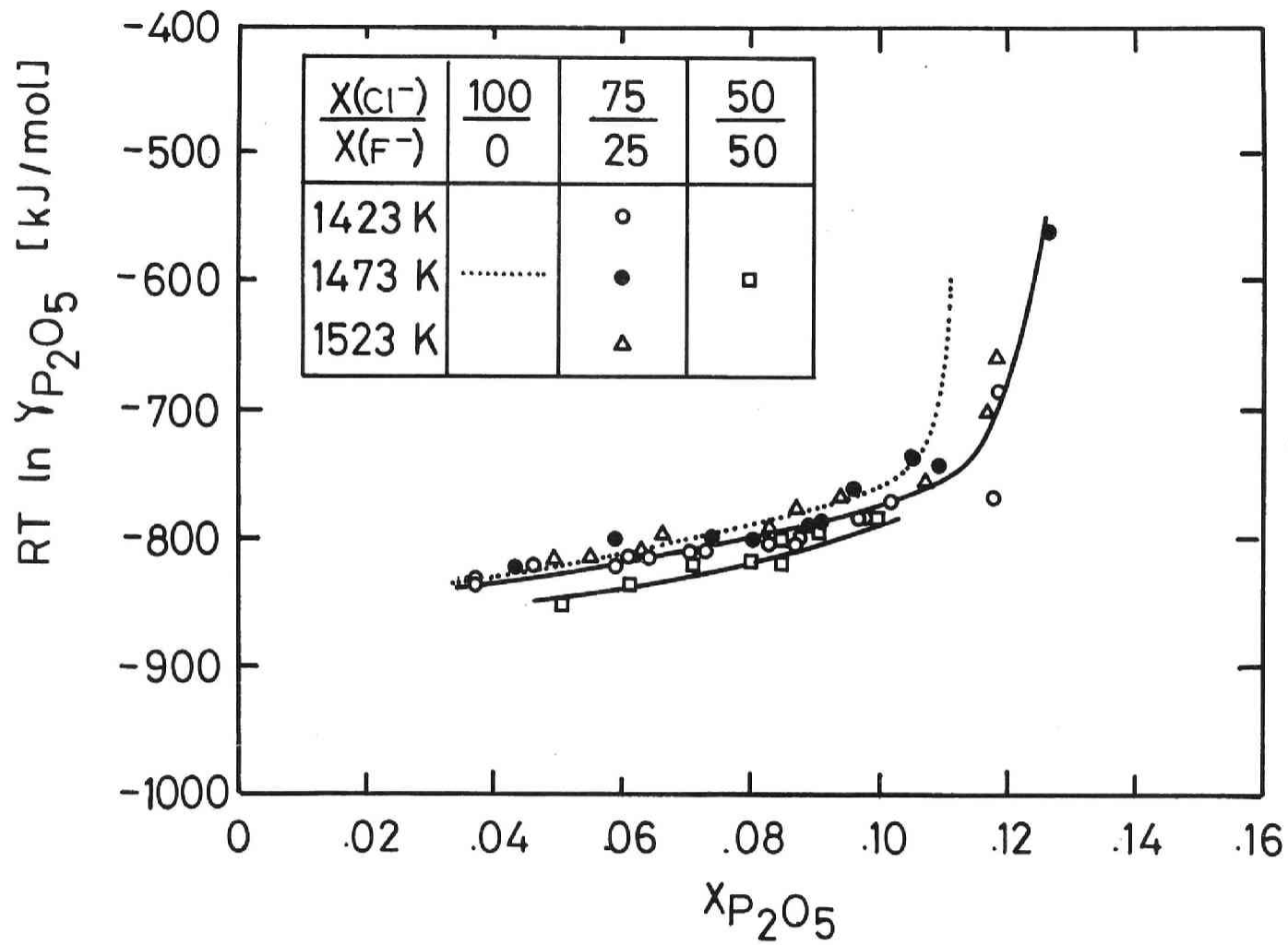


図2-55 BaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅系の $RT \ln \gamma_{P_2O_5}$ と $X_{P_2O_5}$ の関係

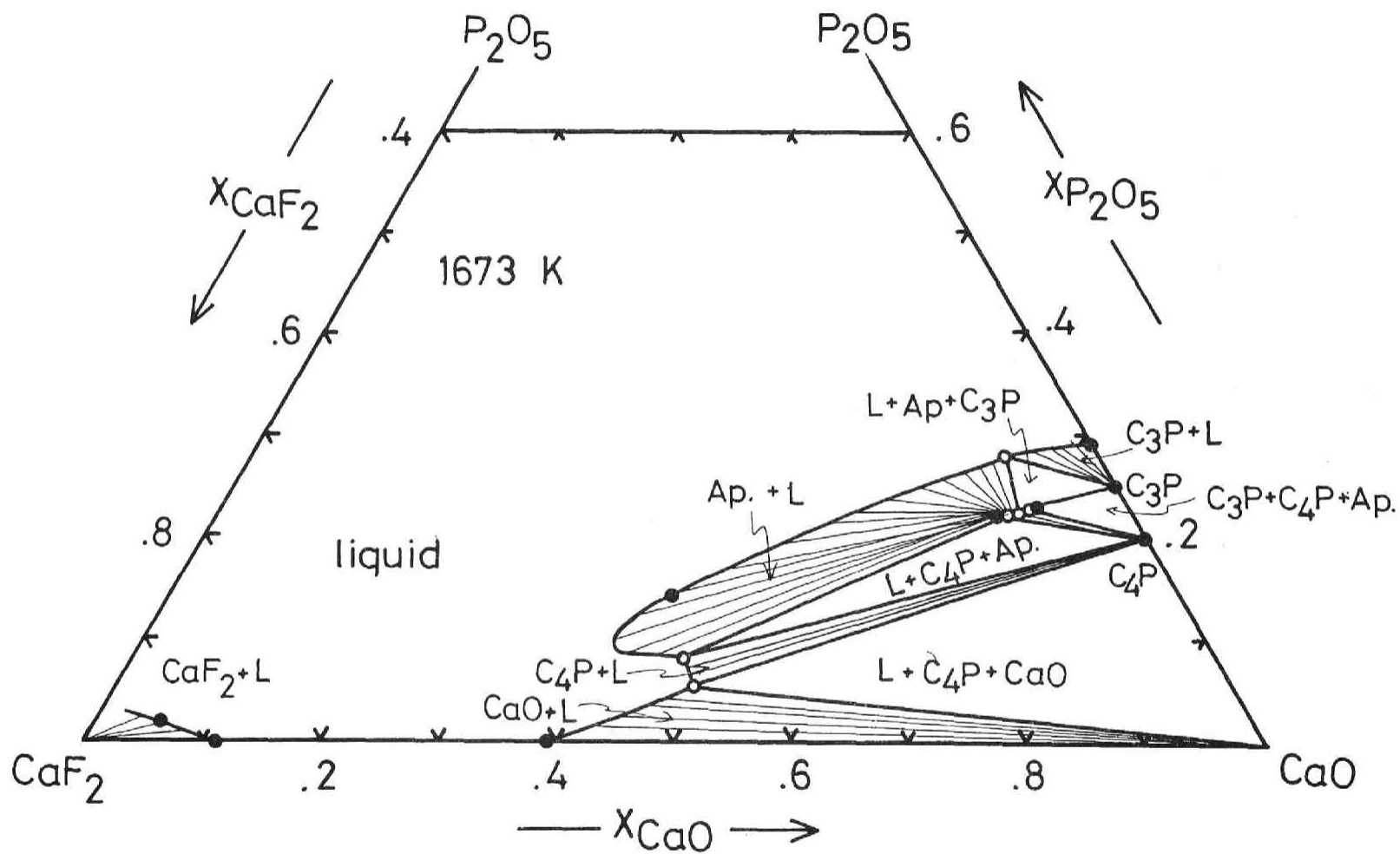


図2-56 CaO+P₂O₅+CaF₂系の状態図1673 [K]における等温断面推定図

C₃P: 3CaO·P₂O₅、C₄P: 4CaO·P₂O₅、Ap.: アバタイト相

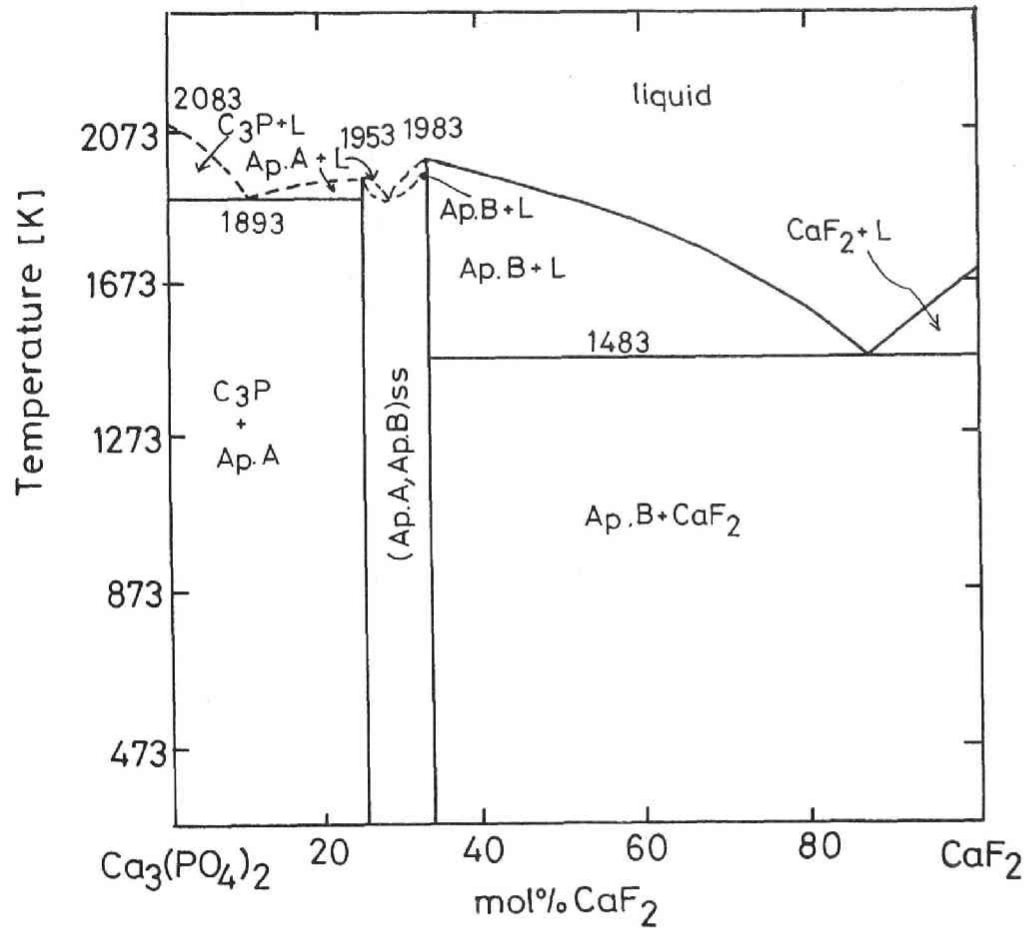


図2-57-(1) $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5+\text{CaF}_2$ 系の状態図⁵²⁾

$\text{C}_3\text{P} : 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ap.A} : \text{Ca}_{13}\text{F}_2(\text{PO}_4)_8$ 、 $\text{Ap.B} : \text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$

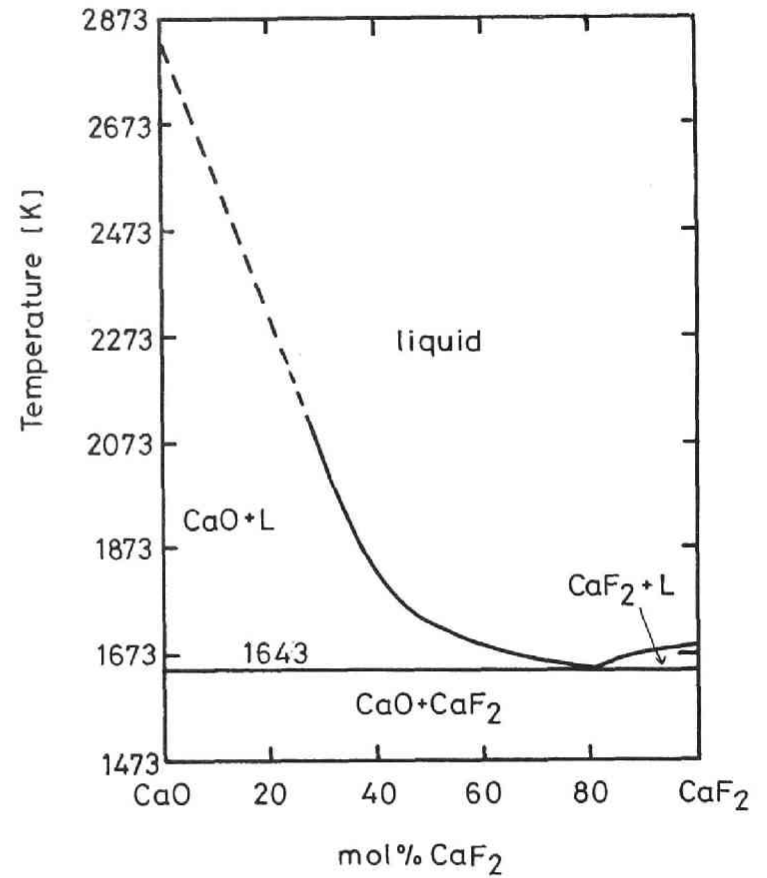


図2-57-(2) $\text{CaO}+\text{CaF}_2$ 系の状態図⁵³⁾

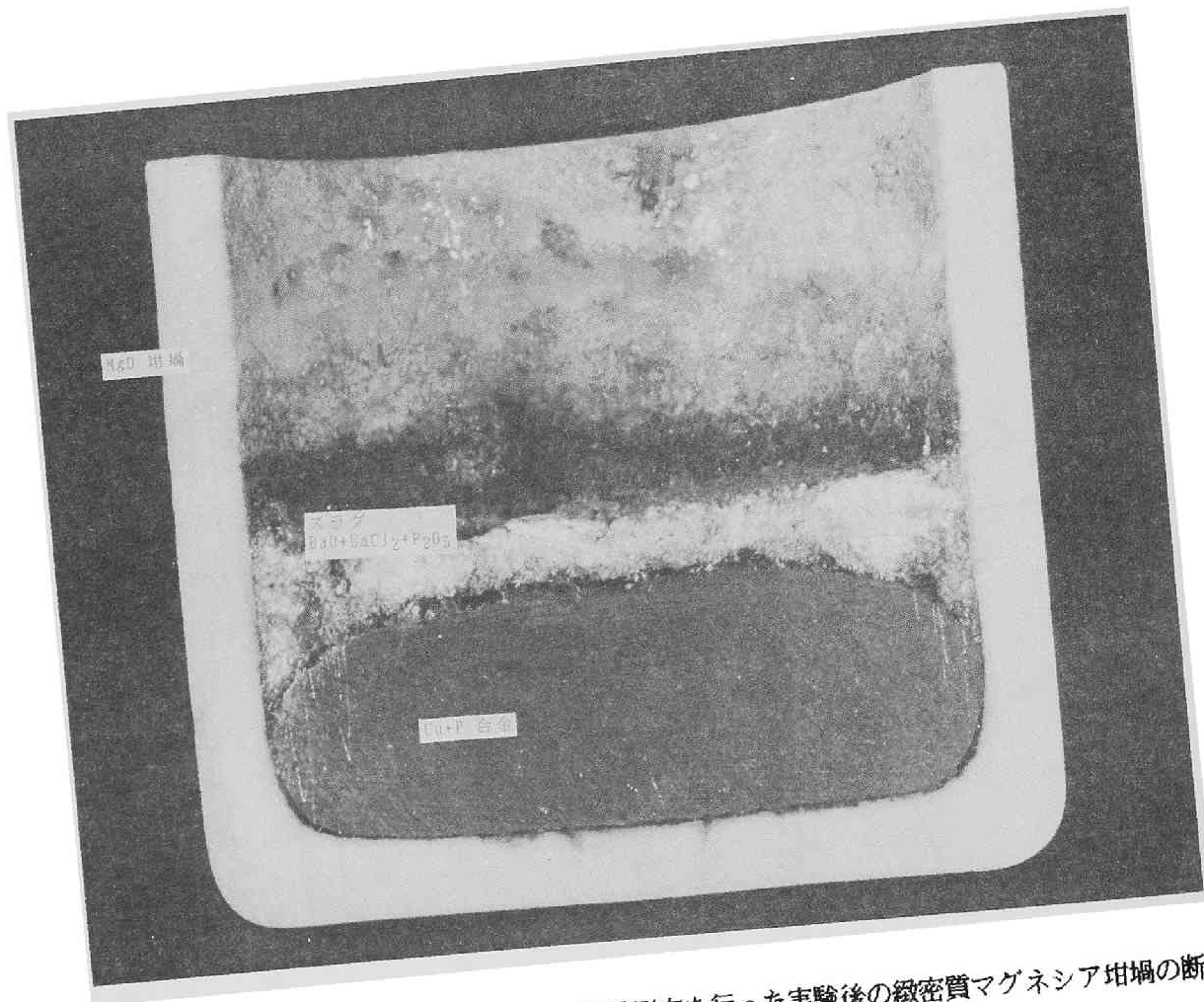


写真2-1 BaO+BaCl₂+P₂O₅系スラグ中のP₂O₅の活量測定を行った実験後の緻密質マグネシア坩堝の断面

表2-1 起電力法によるP₂O₅の活量測定対象スラグ

スラグ成分	スラグ相	実験温度	スラグ組成	
MgO+P ₂ O ₅	均一液相	1673 K	---	
	MgO(s)+液相	1673 K	---	
BaO+BaCl ₂ +P ₂ O ₅	均一液相	1423 K	$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 20/80$ 40/60	
		1473 K	$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 20/80$ 30/70 40/60 48/52	
		1523 K	$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 20/80$ 40/60	
		1423 K	$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 15/85$	
CaO+CaCl ₂ +P ₂ O ₅	均一液相	1473 K	$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 15/85$ 20/80	
		1523 K	$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 15/85$	
		CaO(s)+C ₄ P(s) ^{*)} +液相	1423 K 1473 K 1523 K	--- --- ---
		1473 K	$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 20/80$ 30/70 40/60	
BaO+BaCl ₂ + CaO+CaCl ₂ +P ₂ O ₅	均一液相	1473 K	$X_{MO} / X_{MCl_2}^{**}) = 20/80$ 、 $X(Ba^{2+}) / X(Ca^{2+}) = 50/50$ $X_{MO} / X_{MCl_2} = 48/52$ 、 $X(Ba^{2+}) / X(Ca^{2+}) = 90/10$	
BaO+BaCl ₂ +BaF ₂ +P ₂ O ₅	均一液相	1473 K	$X_{BaO} / X_{BaX_2}^{**}) = 40/60$ 、 $X(Cl^-) / X(F^-) = 50/50$	

*) C₄P=4CaO·P₂O₅

***) M は Ca または Ba を、X は Cl または F を表す。

表2-2 安定化ジルコニアの化学成分（重量分率 [wt%] で表記）

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO ₂
0.2 %	0.4 %	0.4 %	3.1 %	95 %

表2-3 Cu₃P の化学成分（重量分率で表記）

P	Fe	Ni	Sn	Pb
14.75wt%	26ppm	6ppm	6ppm	16ppm

表2-4 Bredig³⁶⁾による4CaO·P₂O₅のX線回折ピーク

2θ Cu Kα [degree]	d [Å]	I	2θ Co Kα [degree]	2θ Cu Kα [degree]	d [Å]	I	2θ Co Kα [degree]
8.60	5.1393	4	20.05	22.92	1.9736	4	53.90
12.75	3.4821	3	29.77	23.25	1.9468	4	54.70
14.10	3.1546	3	32.94	23.75	1.9081	3	55.91
14.67	3.0352	4	34.28	24.30	1.8675	2	57.23
14.92	2.9855	5	34.87	24.67	1.8414	2	58.12
15.50	2.8757	4	36.24	25.20	1.8049	2	59.41
15.92	2.8023	4	37.23	25.67	1.7743	1	60.55
16.20	2.7546	4	37.90	26.00	1.7531	4	61.36
16.45	2.7138	4	38.49	26.75	1.7074	3	63.18
16.95	2.6360	3	39.67	26.95	1.6957	3	63.67
17.70	2.5277	3	41.45	27.75	1.6505	3	65.63
18.10	2.4736	3	42.40	28.00	1.6369	3	66.24
18.75	2.3908	3	43.94	28.40	1.6158	2	67.23
19.40	2.3136	3	45.49	28.75	1.5978	2	68.09
19.60	2.2909	2	45.96	29.40	1.5655	3	69.69
20.40	2.2047	2	47.87	30.17	1.5293	2	71.59
20.75	2.1691	1	48.71	30.50	1.5142	3	72.42
21.10	2.1347	1	49.54	31.00	1.4921	2	73.66
21.45	2.1015	1	50.38	31.50	1.4708	2	74.91
21.80	2.0694	1	51.22	32.00	1.4502	2	76.16
22.17	2.0368	1	52.10				

I : 回折強度は5段階表示
 $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.537[\text{Å}]$

表2-5 1673[K]における MgO飽和 MgO + P₂O₅ 系の実験結果

No.	<i>emf</i> [mV]	[%P] _{Cu}	log <i>a</i> _{P₂O₅}
13-1	93.4 ± 1.2	0.054 ± 0.002	-14.50 ± 0.10
13-2	108.5 ± 0.3	0.081 ± 0.002	-14.60 ± 0.06
13-3	117.5 ± 0.3	0.130 ± 0.002	-14.46 ± 0.05
13-4	126.2 ± 2.5	0.160 ± 0.011	-14.54 ± 0.17
13-5	135.2 ± 1.7	0.202 ± 0.003	-14.61 ± 0.10
13-6	143.9 ± 1.1	0.295 ± 0.011	-14.54 ± 0.10
13-7	152.2 ± 0.3	0.406 ± 0.012	-14.52 ± 0.07

表2-6 1673[K]における均一液相 MgO + P₂O₅系の実験結果

No.	<i>emf</i> [mV]	[%P] _{Cu}	X _{P₂O₅}	log <i>a</i> _{P₂O₅}
18-1	152.4 ± 0.1	0.388 ± 0.007	0.168 ± 0.004	-14.60 ± 0.24
18-3	146.4 ± 0.2	0.364 ± 0.003	0.189 ± 0.003	-14.47 ± 0.23
18-4	147.0 ± 0.1	0.320 ± 0.007	0.235 ± 0.001	-14.60 ± 0.24
18-5	133.3 ± 1.8	0.279 ± 0.006	0.230 ± 0.003	-14.30 ± 0.29
18-6	87.3 ± 1.7	0.236 ± 0.008	0.243 ± 0.002	-13.04 ± 0.30
18-8	36.5 ± 5.2	0.668 ± 0.010	0.243 ± 0.005	-10.59 ± 0.39
27-1	154.0 ± 1.0	0.346 ± 0.002	0.150 ± *****	-14.74 ± 0.26
27-2	150.0 ± 1.0	0.355 ± 0.021	0.170 ± *****	-14.60 ± 0.30
27-3	146.0 ± 1.7	0.327 ± 0.003	0.185 ± *****	-14.55 ± 0.23
27-4	145.0 ± ---	0.280 ± 0.002	0.205 ± *****	-14.65 ± 0.28
27-5	137.8 ± 1.0	0.255 ± 0.007	0.222 ± *****	-14.51 ± 0.27
27-6	89.2 ± 3.3	0.196 ± 0.015	0.240 ± *****	-13.26 ± 0.38
27-7	12.8 ± 3.2	0.838 ± 0.023	0.252 ± *****	-9.68 ± 0.33
27-8	197.0 ± ---	1.521 ± 0.014	0.192 ± *****	-14.78 ± 0.23

表2-7-(1) 1423[K]における BaO + BaCl₂ + P₂O₅ 3元系スラグ中の P₂O₅ の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 20 / 80$					
49-01	443 ± 9	0.027 ± 0.001	1.42 ± 0.06	0.045 ± 0.002	-28.9 ± 0.3
49-02	468 ± 6	0.101 ± 0.006	1.60 ± 0.09	0.050 ± 0.003	-28.7 ± 0.3
49-03	435 ± 5	0.078 ± 0.003	1.76 ± 0.03	0.055 ± 0.001	-27.7 ± 0.2
49-04	394 ± 3	0.059 ± 0.002	1.87 ± 0.02	0.059 ± 0.001	-26.5 ± 0.1
49-05	355 ± 2	0.316 ± 0.019	1.90 ± 0.03	0.059 ± 0.001	-23.6 ± 0.1
49-06	475 ± 4	0.273 ± 0.027	1.75 ± 0.03	0.055 ± 0.001	-28.1 ± 0.2
49-07	434 ± 4	0.600 ± 0.011	1.97 ± 0.01	0.062 ± ---	-25.9 ± 0.2
49-08	489 ± 2	0.566 ± 0.062	1.98 ± 0.07	0.062 ± 0.002	-28.0 ± 0.2
49-09	444 ± 1	0.537 ± 0.001	1.96 ± 0.02	0.061 ± 0.001	-26.4 ± 0.1
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 40 / 60$					
47-01	559 ± 7	0.177 ± 0.002	1.69 ± 0.02	0.050 ± 0.001	-31.6 ± 0.3
47-02	543 ± 10	0.155 ± 0.001	2.13 ± 0.07	0.063 ± 0.002	-31.1 ± 0.4
47-03	518 ± 7	0.128 ± 0.001	2.74 ± 0.03	0.081 ± 0.001	-30.3 ± 0.3
47-04	550 ± 6	0.309 ± 0.007	2.68 ± 0.03	0.079 ± 0.001	-30.8 ± 0.3
47-05	518 ± 2	0.255 ± 0.003	3.29 ± 0.15	0.097 ± 0.004	-29.7 ± 0.1
47-06	414 ± 2	0.261 ± 0.005	3.64 ± 0.07	0.107 ± 0.002	-25.9 ± 0.1
47-07	550 ± 5	0.324 ± 0.004	2.67 ± 0.05	0.079 ± 0.002	-30.7 ± 0.2
47-08	523 ± 5	0.298 ± 0.006	3.51 ± 0.06	0.103 ± 0.002	-29.8 ± 0.2

表2-7-(2) 1473[K]における BaO + BaCl₂ + P₂O₅ 3元系スラグ中の P₂O₅ の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 20 / 80$					
22-01	468 ± 10	0.239 ± 0.004	1.40 ± 0.06	0.044 ± 0.002	-27.2 ± 0.4
22-02	230 ± 6	0.234 ± 0.005	1.78 ± 0.06	0.056 ± 0.002	-18.9 ± 0.2
22-03	166 ± 2	0.220 ± 0.009	2.05 ± 0.04	0.064 ± 0.001	-16.8 ± 0.1
22-04	170 ± 2	0.212 ± 0.001	1.99 ± 0.01	0.062 ± ---	-17.0 ± 0.1
22-05	187 ± 4	0.174 ± 0.006	2.00 ± 0.11	0.063 ± 0.003	-17.7 ± 0.2
22-06	202 ± ---	0.154 ± 0.007	1.85 ± 0.09	0.058 ± 0.003	-18.3 ± ---
22-07	180 ± 1	0.118 ± 0.006	1.90 ± 0.03	0.060 ± 0.001	-17.8 ± 0.1
22-08	213 ± 4	0.186 ± 0.006	1.88 ± 0.05	0.059 ± 0.002	-18.6 ± 0.2
22-09	254 ± 3	0.166 ± 0.006	1.92 ± 0.02	0.060 ± 0.001	-20.1 ± 0.1
22-10	290 ± 8	0.093 ± 0.013	1.90 ± 0.01	0.060 ± ---	-21.8 ± 0.4
40-01	495 ± 5	0.160 ± 0.004	1.26 ± 0.01	0.040 ± ---	-28.6 ± 0.2
40-02	469 ± 2	0.128 ± 0.001	1.54 ± 0.04	0.048 ± 0.001	-27.8 ± 0.1
40-03	432 ± 10	0.098 ± 0.003	1.73 ± 0.08	0.054 ± 0.002	-26.7 ± 0.4
40-04	431 ± 2	0.264 ± 0.001	1.88 ± 00	0.059 ± ---	-25.8 ± 0.1
40-05	318 ± 2	0.192 ± 0.007	1.84 ± 0.02	0.058 ± 0.001	-22.2 ± 0.1
41-01	471 ± 7	0.087 ± 0.007	1.29 ± 0.1	0.041 ± 0.003	-28.2 ± 0.3
41-02	416 ± 2	0.039 ± 0.005	1.58 ± 0.02	0.050 ± 0.001	-27.0 ± 0.2
41-03	331 ± 11	0.152 ± 0.003	1.87 ± 0.08	0.058 ± 0.002	-22.8 ± 0.4
41-04	346 ± 12	0.111 ± 0.004	1.79 ± 00	0.056 ± ---	-23.6 ± 0.5
41-05	364 ± 15	0.072 ± 0.004	1.76 ± 0.02	0.055 ± 0.001	-24.6 ± 0.6
41-06	354 ± 18	0.163 ± 0.002	1.83 ± 0.02	0.057 ± 0.001	-23.6 ± 0.6
41-07	431 ± 3	0.096 ± 0.002	1.65 ± 0.03	0.052 ± 0.001	-26.7 ± 0.1
$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 30 / 70$					
23-01	539 ± 3	0.279 ± 0.009	1.26 ± 0.01	0.039 ± ---	-29.7 ± 0.1
23-02	527 ± 3	0.237 ± 0.006	1.57 ± 0.01	0.048 ± ---	-29.4 ± 0.2
23-03	497 ± 4	0.193 ± 0.005	1.83 ± 0.01	0.056 ± ---	-28.5 ± 0.2
23-04	464 ± 1	0.149 ± 0.009	2.18 ± 0.01	0.066 ± ---	-27.5 ± 0.1
23-05	445 ± 3	0.111 ± 0.005	2.46 ± 0.04	0.075 ± 0.001	-27.1 ± 0.1
23-06	296 ± 7	0.099 ± 0.035	2.61 ± 0.01	0.079 ± ---	-22.0 ± 0.4

表2-7-(2) 1473[K]における BaO + BaCl₂ + P₂O₅ 3元系スラグ中の P₂O₅ の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 40 / 60$					
20-01	531 ± 4	0.166 ± 0.007	1.98 ± 0.15	0.059 ± 0.004	-29.8 ± 0.2
20-02	489 ± 4	0.121 ± 0.002	2.60 ± 0.17	0.077 ± 0.005	-28.6 ± 0.2
21-01	550 ± 2	0.222 ± 0.015	1.47 ± 0.06	0.044 ± 0.002	-30.3 ± 0.1
21-02	527 ± 2	0.201 ± 0.004	1.84 ± 0.08	0.055 ± 0.002	-29.5 ± 0.1
21-03	506 ± 3	0.191 ± 0.018	2.28 ± 0.07	0.067 ± 0.002	-28.8 ± 0.2
21-04	489 ± 3	0.140 ± 0.009	2.72 ± 0.07	0.080 ± 0.002	-28.5 ± 0.1
21-05	457 ± 3	0.111 ± 0.005	2.97 ± 0.04	0.087 ± 0.001	-27.5 ± 0.2
42-01	523 ± 2	0.121 ± 0.001	1.81 ± 0.05	0.054 ± 0.002	-29.8 ± 0.1
42-02	513 ± 1	0.090 ± 0.006	2.17 ± 0.06	0.064 ± 0.002	-29.7 ± 0.1
42-03	496 ± 2	0.067 ± 0.004	2.41 ± 0.03	0.071 ± 0.001	-29.4 ± 0.1
42-04	534 ± 2	0.301 ± 0.001	2.49 ± 0.04	0.073 ± 0.001	-29.4 ± 0.1
42-05	518 ± 2	0.268 ± ---	2.80 ± 0.05	0.083 ± 0.001	-29.0 ± 0.1
42-06	494 ± 1	0.258 ± 0.001	3.14 ± 0.04	0.092 ± 0.001	-28.1 ± 0.1
42-07	496 ± 3	0.392 ± 0.014	3.02 ± 00	0.089 ± ---	-27.8 ± 0.1
42-08	462 ± 2	0.366 ± 0.003	3.50 ± 0.01	0.103 ± ---	-26.7 ± 0.1
42-09	331 ± 2	0.342 ± 0.019	3.73 ± 0.02	0.109 ± 0.001	-22.1 ± 0.1
42-10	515 ± 1	0.205 ± 0.014	2.95 ± 0.04	0.087 ± 0.001	-29.1 ± 0.1
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 48 / 52$					
26-01	578 ± 11	0.226 ± 0.008	1.70 ± 00	0.049 ± ---	-31.3 ± 0.4
26-02	565 ± 4	0.162 ± 0.002	2.02 ± 00	0.059 ± ---	-31.1 ± 0.2
26-03	554 ± 2	0.103 ± ---	2.34 ± 00	0.068 ± ---	-31.1 ± 0.1
26-04	531 ± 3	0.059 ± ---	2.59 ± 00	0.075 ± ---	-30.7 ± 0.1
36-01	582 ± 1	0.266 ± 0.001	1.99 ± 0.11	0.058 ± 0.003	-31.4 ± 0.1
36-02	568 ± 2	0.228 ± 0.001	2.26 ± 0.06	0.065 ± 0.002	-31.0 ± 0.1
36-03	549 ± 2	0.198 ± 0.014	2.87 ± 0.06	0.083 ± 0.002	-30.4 ± 0.1
36-04	565 ± 2	0.397 ± 0.018	2.67 ± 0.03	0.077 ± 0.001	-30.4 ± 0.1
36-05	549 ± 1	0.382 ± 0.019	3.17 ± 0.09	0.091 ± 0.003	-29.8 ± 0.1
36-06	541 ± 4	0.386 ± 0.006	3.62 ± 0.09	0.104 ± 0.002	-29.5 ± 0.2
36-07	530 ± 5	0.486 ± 0.003	3.82 ± 0.03	0.109 ± 0.001	-28.9 ± 0.2
36-08	505 ± 4	0.458 ± 0.005	4.09 ± 0.05	0.117 ± 0.002	-28.0 ± 0.2
36-09	313 ± 4	0.438 ± 0.003	4.70 ± 0.05	0.134 ± 0.001	-21.3 ± 0.2
36-10	386 ± 13	0.359 ± 0.004	4.54 ± 0.06	0.130 ± 0.002	-24.0 ± 0.5

表2-7-(3) 1523[K]における BaO + BaCl₂ + P₂O₅ 3元系スラグ中の P₂O₅ の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 20 / 80$					
50-01	497 ± 2	0.163 ± 0.006	1.09 ± 0.05	0.034 ± 0.001	-28.0 ± 0.1
50-02	470 ± 2	0.121 ± 0.006	1.32 ± 0.01	0.042 ± ---	-27.3 ± 0.1
50-03	439 ± 6	0.101 ± 0.001	1.52 ± 0.02	0.048 ± 0.001	-26.3 ± 0.2
50-04	415 ± 11	0.209 ± 0.002	1.73 ± 0.06	0.054 ± 0.002	-24.9 ± 0.4
50-05	427 ± 7	0.199 ± 0.011	1.61 ± 0.01	0.051 ± ---	-25.3 ± 0.3
50-06	420 ± 13	0.147 ± 0.004	1.57 ± 0.01	0.049 ± ---	-25.4 ± 0.5
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 40 / 60$					
48-01	552 ± 3	0.230 ± 0.002	1.56 ± 0.01	0.046 ± ---	-29.7 ± 0.1
48-02	528 ± 4	0.200 ± 0.004	1.79 ± 0.02	0.053 ± ---	-28.9 ± 0.2
48-03	514 ± 2	0.165 ± 0.004	2.58 ± 0.04	0.076 ± 0.001	-28.6 ± 0.1
48-04	529 ± 1	0.374 ± 0.016	2.28 ± 0.07	0.067 ± 0.002	-28.4 ± 0.1
48-05	519 ± 2	0.359 ± 0.011	2.72 ± 0.02	0.080 ± 0.001	-28.1 ± 0.1
48-06	503 ± 1	0.330 ± 0.006	2.89 ± 0.05	0.085 ± 0.002	-27.6 ± 0.1
48-07	505 ± 1	0.450 ± 0.005	2.81 ± 0.03	0.083 ± 0.001	-27.4 ± 0.1
48-08	481 ± 2	0.408 ± 0.015	3.64 ± 0.32	0.107 ± 0.009	-26.6 ± 0.1
48-09	431 ± 12	0.402 ± 0.017	3.82 ± 0.01	0.112 ± ---	-24.9 ± 0.4
48-10	494 ± 1	0.244 ± 0.001	2.82 ± 0.06	0.083 ± 0.002	-27.5 ± 0.1

表2-8 4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P]	$\Delta G^\circ(2-17)$ [kJ/mol]
1423 [K]			
54-15	439 ± 2.3	0.0940 ± .0012	-1568.6
54-16	400 ± 3.5	0.0150 ± .0007	-1573.6
54-17	437 ± 2.6	0.0690 ± .0028	-1574.0
54-18	404 ± 4.2	0.0160 ± .0007	-1576.1
54-19	442 ± 2.1	0.0920 ± .0057	-1571.9
54-20	420 ± 2.3	0.0370 ± ----	-1571.9
54-21	463 ± 1.7	0.1940 ± .0021	-1575.3
54-22	455 ± 1.0	0.1320 ± .0064	-1576.5
54-23	432 ± 2.1	0.0610 ± .0014	-1571.9
54-24	410 ± 1.7	0.0240 ± .0007	-1572.3
54-25	406 ± 2.1	0.0250 ± .0028	-1567.3
		average	-1572.8 ± 2.9
1473 [K]			
53-02	461 ± 2.7	0.3170 ± .0070	-1543.1
53-03	468 ± 1.6	0.3790 ± .0057	-1545.6
53-04	468 ± 1.7	0.3670 ± .0135	-1546.4
53-05	462 ± 1.3	0.3040 ± .0127	-1545.2
53-06	469 ± 1.9	0.3540 ± .0042	-1548.5
53-07	466 ± 1.6	0.3280 ± .0135	-1547.2
53-08	464 ± 2.6	0.2920 ± .0046	-1548.1
53-09	464 ± 1.0	0.3080 ± .0076	-1546.8
53-10	454 ± 1.7	0.1990 ± .0060	-1547.2
53-11	437 ± 0.6	0.1220 ± .0055	-1542.2
53-12	405 ± 1.5	0.0340 ± .0015	-1541.8
54-01	465 ± ----	0.2970 ± .0170	-1548.5
54-02	463 ± ----	0.2420 ± .0246	-1551.4
54-03	457 ± ----	0.2060 ± .0084	-1549.3
54-04	454 ± 0.6	0.1920 ± .0420	-1548.1
54-05	453 ± 0.6	0.1750 ± .0035	-1549.3
54-06	439 ± 2.5	0.0920 ± .0035	-1551.0
54-07	422 ± ----	0.0390 ± .0086	-1555.2
54-08	427 ± 3.8	0.0530 ± .0049	-1552.7
54-09	405 ± 3.6	0.0250 ± .0025	-1549.3
54-10	410 ± 1.5	0.0310 ± .0002	-1548.9
54-11	440 ± 0.6	0.1030 ± .0014	-1549.3
54-12	428 ± 5.3	0.0650 ± ----	-1548.9
54-13	391 ± 2.1	0.0130 ± .0018	-1551.4
54-14	445 ± 2.1	0.1310 ± .0014	-1548.5
54-26	428 ± 1.2	0.0800 ± .0033	-1543.5
54-27	400 ± 2.5	0.0230 ± .0028	-1546.4
		average	-1548.1 ± 2.9

表2-8 4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定結果(続き)

No.	EMF[mV]	[wt.%P]	$\Delta G^\circ(2-17)$ [kJ/mol]
1523 [K]			
54-28	396 ± 1.5	0.0340 ± .0006	-1515.9
54-29	447 ± 1.2	0.1730 ± .0030	-1525.9
54-30	421 ± 0.6	0.0790 ± .0039	-1519.6
54-31	452 ± 1.0	0.1690 ± .0086	-1531.8
54-32	420 ± 1.5	0.0960 ± .0037	-1513.8
54-33	406 ± 0.6	0.0500 ± .0034	-1515.9
54-34	434 ± 2.1	0.1490 ± .0085	-1516.7
54-35	412 ± 1.2	0.0590 ± .0057	-1518.0
54-36	456 ± 2.0	0.2500 ± .0072	-1525.9
54-37	443 ± 1.7	0.1960 ± .0064	-1518.8
55-01	463 ± ---	0.3370 ± .0063	-1525.5
55-02	455 ± 0.6	0.2860 ± .0007	-1521.3
55-03	452 ± 1.0	0.2580 ± .0283	-1520.9
55-04	445 ± 2.1	0.1910 ± .0042	-1521.3
55-05	427 ± 1.5	0.1190 ± .0049	-1515.0
55-13	453 ± 1.0	0.3980 ± ****	-1510.8
55-14	445 ± ---	0.3790 ± .0057	-1504.1
average			-1518.8 ± 6.3

表2-8 4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P]	$\Delta G^\circ(2-17)$ [kJ/mol]
1423 [K]			
54-15	439 ± 2.3	0.0940 ± .0012	-1568.6
54-16	400 ± 3.5	0.0150 ± .0007	-1573.6
54-17	437 ± 2.6	0.0690 ± .0028	-1574.0
54-18	404 ± 4.2	0.0160 ± .0007	-1576.1
54-19	442 ± 2.1	0.0920 ± .0057	-1571.9
54-20	420 ± 2.3	0.0370 ± ----	-1571.9
54-21	463 ± 1.7	0.1940 ± .0021	-1575.3
54-22	455 ± 1.0	0.1320 ± .0064	-1576.5
54-23	432 ± 2.1	0.0610 ± .0014	-1571.9
54-24	410 ± 1.7	0.0240 ± .0007	-1572.3
54-25	406 ± 2.1	0.0250 ± .0028	-1567.3
		average	-1572.8 ± 2.9
1473 [K]			
53-02	461 ± 2.7	0.3170 ± .0070	-1543.1
53-03	468 ± 1.6	0.3790 ± .0057	-1545.6
53-04	468 ± 1.7	0.3670 ± .0135	-1546.4
53-05	462 ± 1.3	0.3040 ± .0127	-1545.2
53-06	469 ± 1.9	0.3540 ± .0042	-1548.5
53-07	466 ± 1.6	0.3280 ± .0135	-1547.2
53-08	464 ± 2.6	0.2920 ± .0046	-1548.1
53-09	464 ± 1.0	0.3080 ± .0076	-1546.8
53-10	454 ± 1.7	0.1990 ± .0060	-1547.2
53-11	437 ± 0.6	0.1220 ± .0055	-1542.2
53-12	405 ± 1.5	0.0340 ± .0015	-1541.8
54-01	465 ± ----	0.2970 ± .0170	-1548.5
54-02	463 ± ----	0.2420 ± .0246	-1551.4
54-03	457 ± ----	0.2060 ± .0084	-1549.3
54-04	454 ± 0.6	0.1920 ± .0420	-1548.1
54-05	453 ± 0.6	0.1750 ± .0035	-1549.3
54-06	439 ± 2.5	0.0920 ± .0035	-1551.0
54-07	422 ± ----	0.0390 ± .0086	-1555.2
54-08	427 ± 3.8	0.0530 ± .0049	-1552.7
54-09	405 ± 3.6	0.0250 ± .0025	-1549.3
54-10	410 ± 1.5	0.0310 ± .0002	-1548.9
54-11	440 ± 0.6	0.1030 ± .0014	-1549.3
54-12	428 ± 5.3	0.0650 ± ----	-1548.9
54-13	391 ± 2.1	0.0130 ± .0018	-1551.4
54-14	445 ± 2.1	0.1310 ± .0014	-1548.5
54-26	428 ± 1.2	0.0800 ± .0033	-1543.5
54-27	400 ± 2.5	0.0230 ± .0028	-1546.4
		average	-1548.1 ± 2.9

表2-8 4CaO·P₂O₅の生成自由エネルギーの測定結果(続き)

No.	EMF[mV]	[wt%P]	$\Delta G^\circ(2-17)$ [kJ/mol]
1523 [K]			
54-28	396 ± 1.5	0.0340 ± .0006	-1515.9
54-29	447 ± 1.2	0.1730 ± .0030	-1525.9
54-30	421 ± 0.6	0.0790 ± .0039	-1519.6
54-31	452 ± 1.0	0.1690 ± .0086	-1531.8
54-32	420 ± 1.5	0.0960 ± .0037	-1513.8
54-33	406 ± 0.6	0.0500 ± .0034	-1515.9
54-34	434 ± 2.1	0.1490 ± .0085	-1516.7
54-35	412 ± 1.2	0.0590 ± .0057	-1518.0
54-36	456 ± 2.0	0.2500 ± .0072	-1525.9
54-37	443 ± 1.7	0.1960 ± .0064	-1518.8
55-01	463 ± ---	0.3370 ± .0063	-1525.5
55-02	455 ± 0.6	0.2860 ± .0007	-1521.3
55-03	452 ± 1.0	0.2580 ± .0283	-1520.9
55-04	445 ± 2.1	0.1910 ± .0042	-1521.3
55-05	427 ± 1.5	0.1190 ± .0049	-1515.0
55-13	453 ± 1.0	0.3980 ± ****	-1510.8
55-14	445 ± ---	0.3790 ± .0057	-1504.1
		average	-1518.8 ± 6.3

表2-9 3CaO·P₂O₅及び4CaO·P₂O₅を平衡させたときの実験結果

T [K]	$[\%P]_{in\ Cu}$	$\Delta G^\circ(2-57)[J/mol]$
1423	0.015 ± 0.001	-99370 ± 1790
1448	0.038 ± 0.004	-78740 ± 2700
1473	0.104 ± 0.005	-55440 ± 1290
1498	0.361 ± 0.002	-25380 ± 190
1523	0.839 ± 0.012	-4450 ± 370

表2-10 溶鉄脱磷末期に生成するスラグ組成と酸素分圧及び温度

slag No	$\log P_{O_2}$	T	$[\%P]$	X_{Fe_xO}	X_{CaO}	$X_{P_2O_5}$	X_{SiO_2}
S1	-13.56	1548	0.112	0.017	0.530	0.011	0.323
S2	-13.25	1548	0.09	0.025	0.573	0.018	0.283
S3	-13.80	1548	0.057	0.024	0.583	0.026	0.208
S4	-14.51	1548	0.016	0.021	0.589	0.032	0.161
S5	-13.62	1573	0.02	0.016	0.583	0.034	0.111
S6	-14.57	1543	0.03	0.011	0.600	0.021	0.116

表2-11-(1) 1423[K]におけるCaO+CaCl₂+BaO+BaCl₂+P₂O₅ 5元系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _i in Cu	(wt%P) _i in slag	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{CaO}/X_{CaCl_2} = X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 15 / 85$ $X(Ca^{2+})/X(Ba^{2+}) = 100 / 0$					
51-01	466 ± 2	0.297 ± 0.005	0.93 ± 00	0.016 ± ---	-27.7 ± 0.1
51-02	446 ± 2	0.256 ± 0.004	1.44 ± 00	0.024 ± ---	-27.1 ± 0.1
51-03	428 ± 1	0.258 ± 0.004	1.77 ± 0.21	0.030 ± 0.004	-26.4 ± 0.1
51-04	434 ± 2	0.415 ± 0.002	1.70 ± 0.01	0.028 ± ---	-26.2 ± 0.1
51-05	409 ± 2	0.425 ± 0.004	2.26 ± 0.27	0.038 ± 0.005	-25.3 ± 0.1
51-06	378 ± 2	0.368 ± 0.008	2.37 ± 0.1	0.040 ± 0.002	-24.3 ± 0.1
51-07	377 ± 3	0.550 ± 0.015	2.54 ± 0.23	0.043 ± 0.004	-23.9 ± 0.1
51-08	312 ± 2	0.498 ± 0.017	3.11 ± 0.09	0.053 ± 0.002	-21.7 ± 0.1
51-09	321 ± 2	0.486 ± 0.018	3.32 ± 0.24	0.056 ± 0.004	-22.0 ± 0.1
51-10	364 ± 3	0.425 ± 0.005	2.84 ± 0.24	0.048 ± 0.004	-23.7 ± 0.1

表2-11-(2) 1473[K]におけるCaO+CaCl₂+BaO+BaCl₂+P₂O₅ 5元系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _i in Cu	(wt%P) _i in slag	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{CaO}/X_{CaCl_2} = X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 15 / 85$ $X(Ca^{2+})/X(Ba^{2+}) = 100 / 0$					
44-01	459 ± 1	0.304 ± 0.01	0.95 ± 0.08	0.016 ± 0.001	-26.7 ± 0.1
44-02	446 ± 2	0.267 ± 0.029	1.08 ± 0.06	0.018 ± 0.001	-26.4 ± 0.2
44-03	429 ± 4	0.233 ± 0.031	1.29 ± 00	0.022 ± ---	-25.9 ± 0.2
44-04	439 ± 3	0.498 ± 0.053	1.60 ± 0.05	0.027 ± 0.001	-25.6 ± 0.2
44-05	426 ± 2	0.482 ± 0.035	1.74 ± 0.01	0.029 ± ---	-25.1 ± 0.1
44-06	402 ± 4	0.460 ± 0.016	2.20 ± 0.02	0.037 ± ---	-24.3 ± 0.2
44-07	398 ± 2	0.635 ± 0.018	2.31 ± 00	0.039 ± ---	-23.9 ± 0.1
44-08	351 ± 2	0.613 ± 0.002	2.77 ± 0.01	0.047 ± ---	-22.3 ± 0.1
44-09	337 ± 5	0.602 ± 0.022	2.96 ± 0.01	0.050 ± ---	-21.8 ± 0.2
44-10	321 ± 4	0.567 ± 0.003	3.09 ± 0.02	0.052 ± ---	-21.3 ± 0.1
$X_{CaO}/X_{CaCl_2} = X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 20 / 80$ $X(Ca^{2+})/X(Ba^{2+}) = 100 / 0$					
37-01	447 ± 1	0.192 ± ---	1.55 ± 0.36	0.025 ± 0.006	-26.7 ± 0.1
37-02	430 ± 7	0.167 ± 0.004	1.61 ± 0.04	0.026 ± 0.001	-26.2 ± 0.3
37-03	404 ± 4	0.121 ± 0.001	2.03 ± 0.03	0.033 ± ---	-25.6 ± 0.2
37-04	416 ± 1	0.303 ± 0.011	2.16 ± 0.04	0.035 ± 0.001	-25.2 ± 0.1
37-05	396 ± 5	0.269 ± 0.012	2.61 ± 0.06	0.043 ± 0.001	-24.6 ± 0.2
37-06	377 ± 1	0.244 ± 0.006	3.24 ± 0.25	0.053 ± 0.004	-24.0 ± 0.1
37-07	347 ± 11	0.365 ± 0.006	3.29 ± 0.11	0.054 ± 0.002	-22.6 ± 0.4
37-08	321 ± 1	0.315 ± 0.006	3.41 ± 0.86	0.056 ± 0.014	-21.8 ± 0.1
37-09	376 ± ---	0.268 ± 0.015	2.98 ± 0.12	0.049 ± 0.002	-23.9 ± 0.1
37-10	400 ± 8	0.188 ± 0.001	2.57 ± 0.31	0.042 ± 0.005	-25.0 ± 0.3

表2-11-(2) 1473[K]におけるCaO+CaCl₂+BaO+BaCl₂+P₂O₅ 5元系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{CaO}/X_{CaCl_2} = X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 20 / 80$ $X_{(Ca^{2+})}/X_{(Ba^{2+})} = 50 / 50$					
38-01	464 ± 2	0.236 ± 0.002	1.13 ± 0.05	0.027 ± 0.001	-27.1 ± 0.1
38-02	451 ± 1	0.204 ± 0.004	1.34 ± 0.03	0.032 ± 0.001	-26.8 ± 0.1
39-01	459 ± 1	0.220 ± 0.006	1.20 ± 00	0.029 ± ---	-27.0 ± 0.1
39-02	447 ± 1	0.185 ± 0.007	1.47 ± 0.03	0.035 ± 0.001	-26.7 ± 0.1
39-03	429 ± 1	0.147 ± 0.005	1.69 ± 0.03	0.041 ± 0.001	-26.3 ± 0.1
39-04	437 ± 7	0.331 ± 0.004	1.78 ± 0.08	0.043 ± 0.002	-25.9 ± 0.3
39-05	409 ± 1	0.291 ± 0.03	2.14 ± 00	0.051 ± ---	-25.0 ± 0.1
39-06	315 ± 15	0.251 ± 0.042	2.32 ± 0.01	0.055 ± ---	-21.8 ± 0.6
39-07	344 ± 1	0.325 ± ---	1.85 ± 00	0.044 ± ---	-22.6 ± ---
39-08	375 ± 8	0.334 ± 0.023	2.52 ± 0.04	0.060 ± 0.001	-23.7 ± 0.3
39-09	397 ± 8	0.215 ± 0.011	2.01 ± 0.01	0.048 ± ---	-24.8 ± 0.3
39-10	376 ± 3	0.229 ± 0.004	2.49 ± 0.01	0.059 ± ---	-24.0 ± 0.1
$X_{CaO}/X_{CaCl_2} = X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 48 / 52$ $X_{(Ca^{2+})}/X_{(Ba^{2+})} = 10 / 90$					
33-01	503 ± 1	0.042 ± 0.002	2.28 ± 0.02	0.063 ± 0.001	-30.0 ± 0.1
33-02	546 ± 1	0.387 ± ---	2.57 ± 00	0.070 ± ---	-29.7 ± 0.1
33-03	538 ± 2	0.332 ± 0.005	2.85 ± 0.11	0.078 ± 0.003	-29.5 ± 0.1
34-01	573 ± 1	0.298 ± 0.041	1.41 ± 0.01	0.039 ± ---	-30.9 ± 0.1
34-02	555 ± 2	0.263 ± 0.001	2.05 ± 00	0.056 ± ---	-30.3 ± 0.1
34-03	546 ± 1	0.235 ± 0.004	2.25 ± 0.03	0.062 ± 0.001	-30.1 ± 0.1
34-04	560 ± 1	0.473 ± 0.002	2.29 ± 0.08	0.063 ± 0.002	-30.0 ± 0.1
34-05	550 ± 1	0.440 ± 0.001	2.54 ± 0.02	0.070 ± 0.001	-29.7 ± 0.1
34-06	541 ± 5	0.408 ± 0.029	2.81 ± 00	0.077 ± ---	-29.4 ± 0.2
34-07	542 ± ---	0.771 ± 0.002	3.25 ± 0.15	0.089 ± 0.004	-28.9 ± ---
34-08	530 ± 5	0.686 ± 0.001	3.64 ± 0.03	0.099 ± 0.001	-28.6 ± 0.2
34-09	516 ± 1	0.639 ± 0.008	3.88 ± 0.02	0.106 ± ---	-28.1 ± 0.1
34-10	480 ± 1	0.591 ± 0.008	4.61 ± 0.02	0.125 ± ---	-26.9 ± 0.1

表2-11-(3) 1523[K]におけるCaO+CaCl₂+BaO+BaCl₂+P₂O₅ 5元系スラグ中のP₂O₅の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{CaO} / X_{CaCl_2} = X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 15 / 85$ $X(Ca^{2+}) / X(Ba^{2+}) = 50 / 50$					
52-01	423 ± 4	0.256 ± 0.001	1.31 ± 0.05	0.022 ± 0.001	-25.0 ± 0.1
52-02	392 ± 5	0.208 ± 0.001	1.77 ± 0.05	0.030 ± 0.001	-24.1 ± 0.2
52-03	372 ± 4	0.187 ± 0.018	2.03 ± 0.02	0.034 ± ---	-23.5 ± 0.2
52-04	343 ± 4	0.170 ± 0.005	2.26 ± 0.13	0.038 ± 0.002	-22.6 ± 0.2
52-05	356 ± 2	0.388 ± 0.023	2.38 ± 0.04	0.040 ± 0.001	-22.3 ± 0.1
52-06	338 ± 2	0.373 ± 0.001	2.61 ± 0.19	0.044 ± 0.003	-21.7 ± 0.1
52-07	331 ± 2	0.353 ± 0.015	2.74 ± 0.02	0.046 ± ---	-21.6 ± 0.1
52-08	318 ± 2	0.351 ± 0.001	2.92 ± 0.02	0.049 ± ---	-21.1 ± 0.1
52-09	311 ± 2	0.337 ± 0.004	3.14 ± 0.04	0.053 ± 0.001	-20.9 ± 0.1
52-10	354 ± 2	0.297 ± 0.061	2.72 ± 0.03	0.046 ± 0.001	-22.5 ± 0.2

表2-12 1473[K]における SrO + SrCl₂ + P₂O₅ 3元系スラグ中の P₂O₅ の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _i in Cu	(wt%P) _i in slag	X _{P₂O₅}	log a _{P₂O₅}
$X_{SrO} / X_{SrCl_2} = 20 / 80$					
58-01	503 ± 2	0.228 ± 0.001	1.74 ± 0.11	0.041 ± 0.002	-28.5 ± 0.1
58-02	485 ± 2	0.210 ± 0.006	1.78 ± 0.11	0.042 ± 0.002	-28.0 ± 0.1
58-03	458 ± 3	0.186 ± 0.004	1.84 ± 0.15	0.044 ± 0.004	-27.1 ± 0.1
58-04	449 ± 2	0.268 ± 0.004	2.04 ± 0.12	0.049 ± 0.003	-26.5 ± 0.1
58-05	392 ± 13	0.241 ± 0.006	2.44 ± 0.27	0.058 ± 0.006	-24.5 ± 0.5
58-06	341 ± 10	0.244 ± 0.006	2.42 ± 0.14	0.058 ± 0.003	-22.8 ± 0.4
58-07	392 ± 8	0.200 ± 0.002	2.46 ± 0.06	0.058 ± 0.001	-24.7 ± 0.3
58-08	402 ± 8	0.165 ± 0.01	2.21 ± 0.14	0.053 ± 0.003	-25.2 ± 0.3
58-09	411 ± 3	0.095 ± 0.005	2.12 ± 0.11	0.050 ± 0.003	-26.0 ± 0.2
$X_{SrO} / X_{SrCl_2} = 30 / 70$					
57-01	523 ± 3	0.253 ± 0.004	1.65 ± 0.02	0.038 ± ---	-29.2 ± 0.1
57-02	502 ± 1	0.197 ± 0.002	2.11 ± 0.13	0.048 ± 0.003	-28.6 ± 0.1
57-03	488 ± 1	0.193 ± 0.004	2.11 ± 0.08	0.048 ± 0.002	-28.1 ± 0.1
57-04	508 ± 2	0.421 ± 0.002	2.38 ± 0.06	0.055 ± 0.001	-28.2 ± 0.1
57-05	495 ± 1	0.392 ± 0.007	2.76 ± 0.07	0.063 ± 0.002	-27.8 ± 0.1
57-06	472 ± 3	0.401 ± 0.018	2.75 ± 0.06	0.063 ± 0.001	-26.9 ± 0.2
57-07	422 ± 6	0.371 ± 0.014	2.82 ± 0.07	0.065 ± 0.002	-25.2 ± 0.2
57-08	293 ± 4	0.577 ± 0.006	3.73 ± 0.07	0.086 ± 0.002	-20.3 ± 0.2
57-09	455 ± 12	0.501 ± 0.01	3.12 ± 0.06	0.072 ± 0.001	-26.1 ± 0.5
57-10	494 ± 3	0.421 ± 0.026	2.72 ± 0.02	0.062 ± 0.001	-27.7 ± 0.1
$X_{SrO} / X_{SrCl_2} = 40 / 60$					
59-01	518 ± 3	0.075 ± 0.011	2.01 ± 0.07	0.044 ± 0.001	-30.1 ± 0.2
59-02	489 ± 3	0.044 ± 0.008	2.54 ± 0.09	0.056 ± 0.002	-29.5 ± 0.2
59-03	522 ± 2	0.121 ± 0.001	2.66 ± 0.11	0.059 ± 0.002	-29.8 ± 0.1
59-04	498 ± 1	0.106 ± 0.009	2.92 ± 0.1	0.065 ± 0.002	-29.0 ± 0.1
59-05	485 ± 2	0.085 ± 0.005	3.63 ± 0.21	0.080 ± 0.005	-28.8 ± 0.1
59-06	459 ± 1	0.062 ± 0.005	4.32 ± 0.25	0.096 ± 0.006	-28.1 ± 0.1
59-07	423 ± 2	0.034 ± 0.003	4.82 ± 0.11	0.107 ± 0.002	-27.3 ± 0.1
59-08	457 ± 4	0.063 ± 0.002	3.68 ± 0.02	0.081 ± 0.001	-28.0 ± 0.2
59-09	483 ± 4	0.097 ± 0.002	4.18 ± 0.1	0.092 ± 0.002	-28.6 ± 0.2
59-10	446 ± 2	0.042 ± 0.004	3.75 ± 0.04	0.083 ± 0.001	-28.0 ± 0.1

表2-13-(1) 1423[K]におけるBaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅ 4元系スラグ ($X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}=40/60$) 中のP₂O₅の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	$X_{\text{P}_2\text{O}_5}$	log $a_{\text{P}_2\text{O}}$
$X(\text{Cl}^-)/X(\text{F}^-) = 75 / 25$					
64-01	575 ± 3	0.245 ± 0.002	1.28 ± 0.05	0.037 ± 0.001	-31.9 ± 0.1
64-02	555 ± 1	0.236 ± 0.003	2.14 ± 0.01	0.062 ± ---	-31.2 ± 0.1
64-03	550 ± 2	0.211 ± 0.004	2.25 ± 0.02	0.065 ± ---	-31.1 ± 0.1
64-04	563 ± 1	0.446 ± 0.007	2.46 ± 0.02	0.071 ± ---	-30.9 ± 0.1
64-05	547 ± 2	0.432 ± 0.003	3.11 ± 00	0.089 ± ---	-30.4 ± 0.1
64-06	515 ± 2	0.429 ± 0.009	4.19 ± 0.02	0.119 ± ---	-29.2 ± 0.1
64-07	200 ± 11	0.413 ± 0.009	5.61 ± 0.06	0.159 ± 0.002	-17.9 ± 0.4
64-08	556 ± 3	0.437 ± 0.005	4.77 ± 0.04	0.136 ± 0.001	-30.7 ± 0.1
65-01	578 ± 3	0.252 ± 0.007	1.28 ± 0.01	0.037 ± ---	-32.0 ± 0.1
65-02	563 ± 2	0.250 ± 0.004	1.62 ± 0.04	0.047 ± 0.001	-31.4 ± 0.1
65-03	556 ± 1	0.221 ± 0.002	2.05 ± 0.01	0.059 ± ---	-31.3 ± 0.1
65-04	561 ± 1	0.390 ± 0.001	2.58 ± 0.06	0.074 ± 0.002	-31.0 ± 0.1
65-05	553 ± 3	0.387 ± 0.001	3.08 ± 0.08	0.088 ± 0.002	-30.7 ± 0.1
65-06	529 ± 1	0.353 ± 0.009	3.44 ± 0.01	0.099 ± ---	-29.9 ± 0.1
65-07	423 ± ---	0.343 ± 0.001	4.24 ± 0.08	0.121 ± 0.002	-26.0 ± ---
65-08	525 ± 1	0.288 ± 0.009	3.47 ± 0.01	0.099 ± ---	-29.9 ± 0.1
65-09	545 ± 3	0.267 ± 0.004	2.94 ± 00	0.084 ± ---	-30.7 ± 0.2

表2-13-(2) 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅ 4元系スラグ ($X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}=40/60$) 中のP₂O₅の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	$X_{\text{P}_2\text{O}_5}$	log $a_{\text{P}_2\text{O}}$
$X(\text{Cl}^-)/X(\text{F}^-) = 50 / 50$					
46-01	566 ± 5	0.092 ± 0.002	1.90 ± 00	0.054 ± ---	-31.7 ± 0.2
46-02	534 ± 3	0.063 ± 0.005	2.29 ± 0.04	0.064 ± 0.001	-30.8 ± 0.2
46-03	358 ± 3	0.015 ± 0.003	2.66 ± 00	0.075 ± ---	-25.8 ± 0.2
46-04	550 ± 4	0.227 ± 0.001	2.65 ± 0.01	0.074 ± ---	-30.3 ± 0.2
46-05	543 ± 3	0.180 ± 0.001	2.94 ± 0.04	0.082 ± 0.001	-30.2 ± 0.1
46-06	539 ± 2	0.160 ± 0.008	3.15 ± 0.14	0.088 ± 0.004	-30.2 ± 0.1
46-07	536 ± 3	0.300 ± 0.021	3.18 ± 0.03	0.089 ± 0.001	-29.5 ± 0.2
46-08	519 ± 2	0.268 ± 0.004	3.41 ± 0.17	0.095 ± 0.005	-29.0 ± 0.1
46-09	508 ± 1	0.230 ± 0.004	3.75 ± 0.04	0.105 ± 0.001	-28.7 ± 0.1
46-10	418 ± 15	0.213 ± 0.004	4.09 ± 0.03	0.114 ± 0.001	-25.6 ± 0.5
$X(\text{Cl}^-)/X(\text{F}^-) = 75 / 25$					
61-01	550 ± 4	0.186 ± 0.001	1.50 ± 0.06	0.044 ± 0.002	-30.5 ± 0.2
61-02	530 ± 5	0.180 ± 0.003	2.06 ± 0.09	0.060 ± 0.002	-29.7 ± 0.2
61-03	520 ± 1	0.159 ± 0.004	2.61 ± 0.19	0.075 ± 0.005	-29.5 ± 0.1
61-04	538 ± 2	0.366 ± 0.011	2.83 ± 0.24	0.081 ± 0.007	-29.4 ± 0.1
61-05	521 ± 2	0.352 ± 0.004	3.22 ± 0.13	0.092 ± 0.004	-28.8 ± 0.1
61-06	476 ± 4	0.343 ± 0.012	3.88 ± 0.09	0.111 ± 0.002	-27.2 ± 0.2
61-07	291 ± 1	0.351 ± 0.005	4.45 ± 0.09	0.127 ± 0.002	-20.7 ± 0.1
61-08	470 ± 4	0.294 ± 0.002	3.76 ± 0.11	0.108 ± 0.003	-27.1 ± 0.2
61-09	497 ± 1	0.364 ± 0.006	3.44 ± 0.06	0.099 ± 0.002	-27.9 ± 0.1
61-10	524 ± 3	0.289 ± 0.007	2.79 ± 0.13	0.080 ± 0.004	-29.1 ± 0.1

表2-13-(3) 1523[K]におけるBaO+BaCl₂+BaF₂+P₂O₅ 4元系スラグ ($X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}=40/60$) 中のP₂O₅の活量測定結果

No.	EMF[mV]	[wt%P] _{in Cu}	(wt%P) _{in slag}	$X_{\text{P}_2\text{O}_5}$	log $a_{\text{P}_2\text{O}}$
$X(\text{Cl}^-)/X(\text{F}^-) = 75 / 25$					
62-01	530 ± 2	0.160 ± 0.001	1.72 ± 0.01	0.050 ± ---	-29.2 ± 0.1
63-01	558 ± 1	0.229 ± 0.008	1.26 ± 0.01	0.037 ± ---	-29.9 ± 0.1
63-02	537 ± 3	0.210 ± 0.006	1.89 ± 0.05	0.055 ± 0.001	-29.2 ± 0.1
63-03	525 ± 1	0.189 ± 0.006	2.19 ± 0.11	0.063 ± 0.003	-28.9 ± 0.1
63-04	531 ± 5	0.366 ± 0.007	2.31 ± 0.02	0.067 ± 0.001	-28.5 ± 0.2
63-05	521 ± 3	0.361 ± 0.006	2.87 ± 0.02	0.083 ± 0.001	-28.2 ± 0.1
63-06	504 ± 2	0.346 ± 0.01	3.07 ± 0.01	0.088 ± ---	-27.6 ± 0.1
63-07	481 ± 1	0.323 ± 0.004	3.78 ± 0.06	0.108 ± 0.002	-26.8 ± 0.1
63-08	389 ± 5	0.310 ± 0.004	4.18 ± 0.26	0.119 ± 0.007	-23.6 ± 0.2
63-09	434 ± 8	0.379 ± 0.063	4.20 ± 0.09	0.120 ± 0.002	-25.0 ± 0.4
63-10	490 ± 2	0.304 ± 0.001	3.35 ± 0.05	0.096 ± 0.001	-27.2 ± 0.1

第3章 含クロム溶銑脱磷用フラックス 中の Cr_2O_3 の活量測定

3-1 緒言

第2章ではフラックスの持つ脱磷能を定量化する目的から、フラックス中の P_2O_5 の活量を調査した。本研究結果から CaO 系スラグを用いた場合でも溶銑中の磷濃度約50ppmまで十分脱磷可能であることを示した。実際に近年、操業条件のより厳密なコントロールを行うことにより、 $\text{CaO}+\text{CaF}_2+\text{CaCl}_2$ 系フラックスによって200ppm程度まで溶銑脱磷が可能であることが報告¹⁾されている。しかし、ステンレス粗溶鋼などの含クロム溶銑を脱磷する場合には、重要な合金元素であるクロムの歩留まりの低下、クロムの酸化にともなうスラグの性状の悪化（スラグ中のクロム濃度が上昇するとスラグの流動性が悪化し、スラグ-メタル間反応による精錬を著しく阻害する。）をさけるために、溶銑中のクロムが酸化されるまで酸素分圧を上昇させることができない。そこでステンレス粗溶鋼から CaC_2 による還元脱磷や超高塩基性フラックス（ BaO 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 などを含有）による脱磷が試みられているが実験段階にとどまっており、現状においては予備処理を行った脱磷銑と高炭ないしは中炭フェロクロムとの混合によってステンレス鋼中の磷を低下させている。

しかしながら、フラックス中の Cr_2O_3 の活量を低下させること無く、 P_2O_5 の活量を劇的に減少させることができれば、フラックス中の Cr_2O_3 を酸化剤として溶銑中の磷を酸化除去することが可能である。つまり、含クロム溶銑脱磷用フラックスが具備すべき熱力学的条件は P_2O_5 の活量係数を低く、かつ、 Cr_2O_3 の活量係数を高く維持できることの二点である。

そこで第3章では含クロム溶銑脱磷用スラグ中の Cr_2O_3 の活量を測定し、含クロム溶銑からの酸化脱磷の可能性を検討する事を目的とし、3-2では、主要鉄鋼会社におけるステンレス製造プロセスの現状を紹介し、 Cr_2O_3 の活量から含クロム溶銑の酸化脱磷の可能性をどのように検討できるかを述べ、続いて本研究による Cr_2O_3 の活量測定方法と、活量測定の対象として選んだスラグ系を説明する。3-3、3-4では Cr_2O_3 の活量測定に先立ち必要であった2つの熱力学的情報、すなわち、3-3では Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギー、3-4では溶鋼中のクロムの活量値を求める。これら2節ではそれぞれの熱力学的数値の決定方法とその結果について記す。

本研究で Cr_2O_3 の活量測定の対象としたフラックスについては、現在のところ相の平衡関係が明らかにされていない。そこで、3-5において活量測定の対象としたスラグ系の相平衡関係について検討を行う。3-6では含クロム溶銑脱燐用フラックス中の Cr_2O_3 の活量の具体的な測定方法と実験操作について説明する。3-7では本研究の結果明らかになった $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系フラックス中の Cr_2O_3 の活量とその結果に対する考察を示す。3-8は $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系フラックス中の活量測定結果と、特に含クロム溶銑脱燐の可能性に関する検討結果を述べる。3-9は本章のまとめである。

3-2 含クロム溶鉄からの脱磷の可能性

3-2-1 ステンレス鋼溶製プロセスの現状

図3-1には現在、主要鉄鋼会社で行われているステンレス鋼（SUS304、SUS430などの汎用ステンレス鋼）の製造プロセスの流れを模式的に示した。また、図3-2には図3-1に示したプロセスフロー中での成分元素濃度（図3-2-(1)は、カーボンとクロムの関係、図3-2-(2)にはカーボンと磷の関係）の変化を示してある。

一貫製鉄所では高炉で生産された鉄鉄を、脱珪、脱磷処理する事により、いわゆる予備処理鉄にする。この段階で溶鉄中の磷濃度は0.01~0.02 wt% まで低下している。こののち、予備処理鉄をLDでいったん0.1 wt% 程度まで脱炭し、これに高炭フェロクロムを添加することによってカーボン濃度2~3 wt%、クロム濃度16~20 wt% の含クロム溶鉄を溶製する。この高炭フェロクロム中の磷は0.03~0.04 wt% 程度であるため、含クロム溶鉄中の磷濃度は0.02~0.03 wt% まで上昇する。電炉でスクラップを原料として生産する場合には、スクラップの溶け落ち後、吹酸し脱炭、脱磷を行って十分磷濃度を低下させてからフェロクロムと混合する。又、一部鉄鋼会社では上底吹き転炉を用いて高炭フェロクロムを溶融還元により製造して予備処理鉄と混合している。このあとLDにおいて1 wt% 以下まで脱炭したのち、スラグ中の Cr_2O_3 成分をフェロシリコンによって還元させる。この段階の溶湯のことを、含クロム溶鉄ないしはステンレス粗溶鋼と呼んでいる。ステンレス粗溶鋼はこのあとRH、DH、VODと言った真空処理ないしはAODによって仕上げ脱炭などを行ったのち、連铸工場で铸込まれる。

いずれのプロセスにおいても現状においては十分に脱珪、脱磷処理を施した予備処理鉄と磷含有量の少ない高炭あるいは中炭フェロクロムとを混合し、それ以降の工程での復磷を極力抑えることによってステンレス鋼中の磷濃度の低下を実現させている。特に、図3-2-(2)をみて明らかのようにフェロクロムとの混合を終えた溶鋼からは決して脱磷が進行することがなく、むしろスラグからの復磷や、炭材や成分調整のため添加される合金からの磷のピックアップによって磷は増加することすらある。溶鋼温度が高く、酸素分圧の低い状況においては磷を酸化除去することは不可能である。つまり、電気炉、転炉段階あるいはAOD段階において、高炭フェロクロムとの混合後の含クロム溶湯からの直接脱磷はほとんど行われていない。片山²⁾は、クロムを含有する溶鉄からの酸化脱磷はクロム濃度が低く、カーボン濃度が高いほど有利であり、従って現在のステンレス製造過程を

考慮すれば、溶融高炭フェロクロムないしは、含クロム溶銑の段階でしか酸化脱磷する事ができないと指摘している。

遊休転炉の利用による高炭フェロクロムの溶融還元は実炉規模でのテストも終了し、技術的には十分可能であることが既に知られているが、電気料金の低下、円高によるフェロクロム輸入価格の低下、そして脱磷を行えないため磷分の少ない炭材を選択しなくてはならないこと、などの理由により現時点では一部の鉄鋼会社を除いて実用化されるに至っていない。本研究ではこのような観点から、クロムを含有する溶湯からの酸化脱磷を行う段階としてもっとも可能性が高い含クロム溶銑段階に注目し、強塩基スラグの使用によって含クロム溶銑からの酸化脱磷の可能性を検討する。

3-2-2 Cr₂O₃の活量測定の意味

BaO+BaCl₂系フラックスはP₂O₅の活量をきわめて低く抑えることができるため比較的酸素分圧を維持したまま酸化脱磷する事が可能である。従ってこのフラックスを用いればクロムロスを抑え、含クロム溶銑の脱磷の可能性があると推定される。ここではCr₂O₃の活量から含クロム溶銑脱磷の可能性について検討する。

図3-3は脱磷平衡に関するポテンシャルダイアグラムで、図2-2の直線に加えてCr+Cr₂O₃で規定される酸素分圧すなわちステンレス粗溶鋼中のクロムが酸化ロシしない範囲の酸素分圧を示してある。l₁~l₃の直線群はCr+Cr₂O₃で規定される酸素分圧を示したもので、スラグ中のCr₂O₃の活量を決めるとこれら直線の高さは1つに決定される。ある直線(特定のCr₂O₃の活量を表す)の上側ではスラグ-メタル間の平衡酸素分圧がCr+Cr₂O₃で規定される酸素分圧よりも高いためにメタル中のクロムは酸化されスラグ中に取り込まれることを意味する。なお、これら直線を決定するにあたって合金中のクロムの活量はSigworth²⁾によって報告されている相互作用係数を用いて計算した。なお、合金中のクロムの活量に及ぼす磷濃度の影響は十分小さいため、ここではクロムの活量は磷濃度に全く依存しないものと仮定して取り扱った。

直線l_cはCaOと4CaO・P₂O₅が共存するときの酸素分圧と磷濃度の関係を示しており、CaO系スラグによる含クロム溶銑の脱磷を行う場合には、直線l₁、直線l_cの交点Aまでしか脱磷することはできない。この点Aは図中ハッチで示した含クロム溶銑中の磷及び酸素レベルよりも、磷濃度が高く800ppmである。つまり、CaO系

スラグを用いた場合には、たとえスラグ中のCaOの活量が1であり、かつ、Cr₂O₃の活量が1であったとしても、クロムを酸化させること無く脱磷を進行させることができないことがわかる。一方、図中l_Bで示したBaO+BaCl₂系フラックス ($X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 48/52$ 、 $X_{P_2O_5} = 0.04$ 、 $\log a_{P_2O_5} = -28.4$)の場合には、フラックス中のCr₂O₃の活量が0.01の場合には直線l₁直線l₂の交点Bのところまで、すなわち100ppmまで脱磷できるが、Cr₂O₃の活量が0.0001まで低下してしまった場合には、約5000ppmのところ交点Cがあり、含クロム溶鉄はほとんど脱磷できないことを意味する。

以上述べたような手法を用い、て含クロム溶鉄脱磷時におけるクロムの酸化反応の進行を検討するためには、種々のフラックス中におけるP₂O₅とCr₂O₃の活量に関する情報が不可欠である。強塩基性フラックス中のP₂O₅の活量に関する検討は第2章で行った。本章ではフラックス中のCr₂O₃の活量について検討を行う。

3-2-3 Cr₂O₃含有フラックスに関する従来の研究

VOD、AODプロセスあるいはRH処理といった真空脱ガスによる脱炭処理が普及し、多量のステンレスが生産可能になるにつれてステンレス粗溶鋼と酸化物相間の反応に関する研究も広く行われるようになった。従来行われてきたCr₂O₃含有スラグに関する熱力学的研究は次のように大別することができる。

3-2-3-(a) 溶鉄—スラグ（介在物）間のクロム分配する研究。

Cr₂O₃含有スラグとクロム溶鉄間の分配に関する研究の目的は1) ステンレス溶製時のクロム歩留まりの向上、2) 金属中の介在物あるいは脱酸生成物の熱力学的性質の解明の2点である。高温のシリケート系スラグ中ではクロムは2+で存在する場合があります、スラグ中では $(Fe_xCr_{1-x})O \cdot (Al_pCr_qFe_{1-p-q})_2O_3$ (ただし、 $0 < x, p, q < 1$) で表されるスピネルの形成によりスラグ中のクロムの挙動はたいへん複雑である。従って、従来からスピネル—溶鉄間のクロムの分配平衡やスピネルの形態に関わる研究が多い。なかでも、Grant & Chipman⁴⁹⁾により定義された”過剰塩基”を次式

$$\begin{aligned} \text{Excess Base} = & (\text{mol}\%CaO) + (\text{mol}\%MgO) + (\text{mol}\%MnO) + 2(\text{mol}\%Cr_2O_3) \\ & - 2(\text{mol}\%SiO_2) - 4(\text{mol}\%P_2O_5) - 2(\text{mol}\%Al_2O_3) \end{aligned} \quad (3-1)$$

のようにCr₂O₃を塩基性成分とみなして含Cr₂O₃スラグまで拡張することによって、

含Cr₂O₃スラグのS分配が、従来のCr₂O₃を含有しないスラグのS分配と同様に整理することができるとの報告²⁹⁾や、Plokinger²⁹⁾によるCr²⁺とCr³⁺平衡の塩基度(CaO/SiO₂比)依存性を指摘した報告はスラグ中でのCrO_xの挙動を理解する上で興味深い。

3-2-3-(b) 酸化物固溶体中のCr₂O₃の活量、クロマイトあるいはクロメイトを含む固体複合酸化物の生成自由エネルギー測定

酸化物固溶体中のCr₂O₃の活量、クロマイトあるいはクロメイトを含む固体複合酸化物の生成自由エネルギー測定に関する研究は、特にジルコニア等の固体電解質の利用による酸素分圧測定法により数多くなされている。しかしながら塩基性酸化物とCr₂O₃の複合酸化物の生成自由エネルギーに関する報告は少ない。後述するように、本研究では(3-2)式



で表されるCaOとCr₂O₃の複合酸化物CaO·Cr₂O₃の生成自由エネルギーを求めたが、これに関する報告としては滝口と佐野²⁷⁾による報告、Havlicka & Panek²⁸⁾による報告が知られている。滝口と佐野は、ニッケルクロム合金とCaO+CaO·Cr₂O₃の混合酸化物相をCO+CO₂の混合ガス雰囲気中で平衡させた後、合金中のクロムの分析結果からクロムの活量を求め、次式

$$\Delta G^\circ = RT \ln (a_{\text{Cr}^{2+}} \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}) - \Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3) \quad (3-3)$$

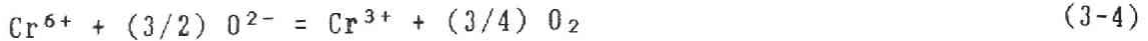
(但し $\Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ はCr₂O₃の標準生成自由エネルギー)

により(3-2)式の反応の自由エネルギーを決定している。Havlicka & PanekはCaO·Cr₂O₃をCOガスで還元し、そのときの気相中のCO/CO₂比で定まる酸素分圧から(3-2)式の自由エネルギーを報告している。これらの測定結果と本研究の測定結果との比較検討した結果は3-8-3において述べる。

3-2-3-(c) 溶融スラグ中のクロムの価数

溶融酸化物中のクロムは2+、3+、6+、といった価数をとることが知られている。高温、低酸素分圧、酸性スラグ中では2+をとることが多く、反対に低温、高酸素分圧、塩基性スラグ中では6+をとり易い。さきに述べたように、Plokinger²⁹⁾は溶融シリケートスラグ中でのCr²⁺/Cr³⁺の平衡のCaO/SiO₂比依存性について検討したが、Irmann²⁹⁾は、溶融ほう酸塩系スラグ中でのクロムの3+、6+の平衡関係について検討を行いその酸素分圧依存性を明確にした。すなわち、Cr⁶⁺とCr³⁺の平

衡は次式



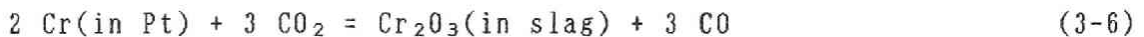
で表されるので、スラグ中の O^{2-} イオンの活量が一定であれば

$$\log(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}) = -(3/4) \log p_{\text{O}_2} + \text{const.} \quad (3-5)$$

を得る。つまり(3-5)式の示すように $\log(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+})$ を $\log p_{\text{O}_2}$ に対してプロットすれば傾き $-3/4$ の直線関係が成立することになる。彼は $\text{RO}+\text{B}_2\text{O}_3$ (R=アルカリ金属元素;Li,K)系スラグ中のクロムの6+と3+を定量し、実際(3-5)式の関係が成立することを示した。

3-2-3-(d) 溶融ないしは固液共存スラグ中の Cr_2O_3 の活量測定

スラグ中のクロムの価数が温度、酸素分圧、塩基度により種々に変化するため溶鉄-スラグ間のクロムの分配挙動が複雑になることに加え、 Cr_2O_3 の融点が2130 [K]と高く¹⁰⁾、 SiO_2 を含有しないスラグ中には(すなわち、スラグ中のクロムが2+へ還元されにくいスラグ中には) Cr_2O_3 の溶解度が小さく均一液相領域が狭いことが原因となつて、従来スラグ中での Cr_2O_3 の活量測定はほとんど行われていなかった。しかしESR法などの開発により鉄鋼精錬プロセスの中にハロゲン化物を含有するスラグが用いられるに至つて、低融点でかつ強塩基性を保持することができるスラグが見いだされて溶銑予備処理に広く利用され、 Cr_2O_3 を含有するスラグの熱力学的な研究が行われるようになった。Kay & Mohanty¹¹⁾は、白金坩堝中の溶融クロマイトスラグと $\text{CO}-\text{CO}_2$ ガスとを平衡させ、(3-7)式



$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = a_{\text{Cr}}^2 \times (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^3 \times \exp(-\Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3)/RT) \quad (3-7)$$

($\Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3)$: Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギー)

によりスラグ中の Cr_2O_3 の活量を測定したと報告している。彼らの測定対象スラグは $\text{CaO}+\text{CaF}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の均一液相領域であり、測定温度は1723,1773,1823 [K]である。また、Wijngaarden¹²⁾は、Iwase et al.が開発した Fe_xO の活量測定手法(第4章参照)を Cr_2O_3 含有スラグに適用して、固体純クロム坩堝中に銀とスラグを平衡させそのときの平衡酸素分圧をイットリア安定化トリア電解質を用いて測定しクロム酸化物の活量を決定した。Wijngaardenは、 $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{CrO}_x$ 系スラグ中の CrO_x の活量を測定しているが、実験温度が1673 [K]と比較的高く、かつ、固体純クロムと平衡させているために測定する酸素分圧が低い。この報告の中で彼が確認したように、このような実験温度、酸素分圧ではジルコ

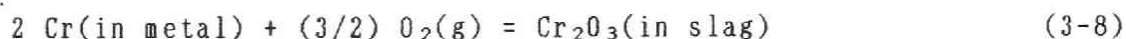
ニア系酸化物を固体電解質として利用した平衡酸素分圧の測定は、電子伝導の影響が大きすぎるため不可能である。

3-2-3-(e) 含クロム溶鉄と強塩基性スラグ間での磷分配及びクロム分配

近年、国内の鉄鋼会社によりアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属酸化物とハロゲン化物スラグによる含クロム溶鉄からの酸化脱磷試験が行われ、多くの知見が得られている。片山²²⁾はこれらの脱磷実験を表3-1の様にまとめた。松尾ら¹³⁾は、BaO+BaCl₂+Cr₂O₃系スラグによる脱磷を行い、脱磷率60%が得られると報告しており、また井上ら¹⁴⁾は、BaO+CaO+CaF₂系フラックスによる脱磷試験を行い、このスラグを利用した酸化脱磷の最適組成を決定した。これらの報告は実操業での脱磷挙動を予測するには極めて有効であるが、スラグ-メタル間反応の平衡到達が確認できておらず、また、脱磷能の評価にも種々パラメータを用いているため、平衡論的な脱磷能の評価は困難である。

3-2-4 Cr₂O₃の活量の測定方法

Cr₂O₃の活量測定方法として、第2章で述べたP₂O₅の活量測定方法と同様に起電力法を用いることを考えた。すなわち、(3-8)式



で表されるスラグ-メタル間のクロムの分配平衡と、起電力法による平衡酸素分圧の測定の併用である。この場合、スラグと平衡させる金属相として純粋な固体Crあるいは、純粋な固体クロムで飽和した合金を用いればメタル相中のクロムの活量はつねに1であるので、化学分析により合金中のクロムの濃度を決定する必要がない。しかし、スラグ-メタル間反応を液-液反応で進行させれば、平衡到達が速やかになこと、クロムは融点が高く合金中へのクロムの溶解反応が遅く合金化が困難であることなどから、固体クロムとスラグとを平衡させる実験手法は不適当であると考えた。そこで、Cr₂O₃を含有するスラグとクロムを合金成分として含有する熔融金属とを平衡させる方法を考えた。このような金属としては、

- ① 実験対象温度において合金が液体であり、スラグ-メタル間反応が液-液反応によって速やかに到達されること。
- ② クロム以外の酸化物がスラグ中に混入しにくいこと。
- ③ 酸素分圧をジルコニアセンサーで測定可能な範囲内に設定できるようにCr

ポテンシャルを制御できること。

④ 蒸気圧が低く、メタル組成が変動しにくいこと。

などの条件を満足するものが適当である。本研究では、 P_2O_5 の活量測定の場合と同様にこの条件を満足する金属として Cu が適当であると考え、Cu+Cr合金中のCrと、スラグ中の Cr_2O_3 との平衡酸素分圧をジルコニア酸素センサーで測定する方法について検討を行った。この場合スラグ中の Cr_2O_3 の活量は



$$\exp(-\Delta G^\circ(3-9)/RT) = K(3-9) = \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{(a_{\text{Cr}})^2 \cdot (p_{\text{O}_2})^{3/2}} \quad (3-10)$$

(3-10)式で与えられる。つまり、 Cr_2O_3 の活量測定に先立ち、①(3-9)式で示される反応の平衡定数、すなわち Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギー、及び②溶銅中のクロムの活量に関する情報が不可欠である。

Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーについては現在まで数多くの報告がなされているが、これらの報告は必ずしも一致していない。そこでこれらの報告の中からもっとも信頼性の高い測定結果を採用するため、第3法則法を用いて Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーの評価を行った。

また、溶銅中のクロムの活量の報告値としては質量分析法によるOno et al.¹⁷⁾による報告、Timberg & Toguri¹⁸⁾の報告、の2報告が知られている。図3-4にこれら2報告の測定範囲をCu+Cr 2元系状態図¹⁷⁾上に示した。ジルコニア固体電解質を用いて溶銅中の酸素分圧を測定する場合には2-2-2で述べたように電子伝導の影響をできるだけ低く抑えて測定することが望ましい。ジルコニア電解質中の電気伝導性に寄与する電子伝導の割合は、温度の上昇とともに、かつ、測定酸素分圧の低下とともに増大する。このような観点から、実験温度は銅合金が溶解しうる範囲内でできる限り低く、溶銅中のクロム濃度は分析可能な限り低く抑えて測定を行うのが望ましい。しかしながら溶銅中のクロムの活量の報告値は比較的溫度が高く、かつ、クロム濃度の高い範囲に限られている(Ono et al.; mol%Cr = 0.5~3.8 Temperature = 1523~1673[K]、Timberg & Toguri; mol%Cr = 6.3~96.6 Temperature = 1673~1873[K])。そこで本研究では、スラグ中の Cr_2O_3 の活量測定に先立ち、2報告が扱っていない領域(1423~1573[K]の温度範囲でmol%Cr = 0.02~0.6)のCu+Cr合金を対象として、スラグ-メタル間のクロム分配平衡が到達している状況でのジルコニア固体電解質による起電力測定により溶銅中

のクロムの活量を決定した。

3-2-5 Cr_2O_3 の活量測定対象フラックス

含クロム溶銑中の燐を酸化除去する場合は、クロムロスを抑えるため酸素分圧を上昇させられないので、スラグ中の P_2O_5 に活量をきわめて低く維持しておかななくてはならない。従って含クロム溶銑脱燐を行うことが可能なフラックスとしてはアルカリまたはアルカリ土類の酸化物-ハロゲン化物系に限られる。含クロム溶銑の脱燐を試みたいいくつかの鉄鋼会社のパイロットプラントテストの実験条件を表3-1に示した。いずれも BaO 、 CaO といった強塩基酸化物に CaF_2 、 CaCl_2 と言ったハロゲン化物とを混合したフラックスを用いている。本研究ではこれらスラグのなかでもアルカリ土類酸化物-塩化物系に注目して、次の2つの系を対象としてスラグ中の Cr_2O_3 の活量測定を行った。

① $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系

② $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系

実験温度は $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系では1423～1523[K]、 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系では1473[K]である。

また、本研究で Cr_2O_3 の活量測定を実施した二つのスラグ系については、これまでスラグ中の Cr_2O_3 の活量に関する報告がなされていないのみならず、3元系の相平衡関係に関する報告も全く無い。特に $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系については、後述(3-6-1)するように $\text{BaO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 2元系についての相平衡関係さえ不明瞭である。一般に、遷移金属の酸化物を一つの成分とする酸化物系においては、スラグ系、酸素分圧などによって遷移金属酸化物の価数が増減する。このため、本研究でスラグ中の Cr_2O_3 の活量を測定する場合、所定の3元系として取り扱うことが妥当であるかを検討する必要がある。以上のような観点から、本研究では Cr_2O_3 の活量測定と平行して、 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{BaO}+\text{CrO}_x$ 系の相平衡関係について検討を行った。

3-3 第3法則法による Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーの評価

3-3-1 研究目的

種々の熱力学データのなかでも、酸化物の標準生成ギブスエネルギーは、定圧比熱とならんで最も正確なものとされている。ところが、それでもなお研究者毎に測定結果が異なるのが現状である。本研究ではフラックス中の Cr_2O_3 の活量測定にあたって、その標準状態を決定する上でデータの選択による誤差を生じること免れない。

本節では、 Cr_2O_3 の標準生成ギブスエネルギーの多くの報告値について第3法則解析法を用いて評価し、最も妥当な値を決定することを目的としている。

なお本研究で評価の対象とした Cr_2O_3 の標準生成ギブスエネルギーを表3-2に示す^{1)~3)}。原則として原著の中で Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーを温度の関数として表したものについて検討を行ったが、一部、 $\text{Cr}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ の平衡酸素分圧のみを表記した報告については Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーを最小自乗法により温度の1次の関数として表現しなおした。

3-3-2 第3法則法

一般に、熱力学データは、定圧比熱の測定から求めた熱データ(Thermal data)と、化学平衡を利用して測定した熱化学データ(Thermochemical data)とに分類される。 Cr_2O_3 の標準生成ギブスエネルギーを、熱力学第3法則に忠実に測定しようとするれば、 Cr 、 O_2 および Cr_2O_3 の定圧比熱を0[K]から測定しなければならない。このようにして得られた Cr_2O_3 の標準生成ギブスエネルギーは熱データに分類される。

定圧比熱の測定に際して、直接の測定対象となるのは温度である。一般に、測温精度は、1300[K]を越えるような高温域に達すると急激に悪化するが、常温附近では非常に高い精度が得られる。特に、室温以下における測温精度については、綿密に準備され、かつ豊富な経験を積んだ熱学研究室(Thermal Lab.)なら、 $\pm 1\sim 3$ [mK]の精度を得ることはそれほど困難ではない。したがって、熱学研究室で測定された298[K]における標準生成エンタルピーは、非常に測定精度の高いものである。実際、Kubaschewskiの教科書²⁵⁾を見ると、 AgCl などの298[K]における標準生成エンタルピーが熱力学データの基準値となっていることがわかる。

これに対して、1300[K]を越える高温領域での標準生成自由エネルギーの測定の

ほとんどは、熱化学測定に分類されるもので、何らかの化学平衡を利用してギブスエネルギー変化を測定しようとするものである。emf法、ガス平衡法など、すべて熱化学データを得るための測定手段である。表3-2に示したCr₂O₃の標準生成自由エネルギーの値も、すべて熱化学データであり、起電力法またはH₂+H₂Oガス平衡法によるものである。このような熱化学データの欠点は、測定を高温で行なうため、測定値には、測温に起因する誤差を必ず伴うことである。反面、熱データのように、定圧比熱の積分によらず直接にギブスエネルギー変化を求められるという利点もある。そこで、熱化学データ(Thermochemical data)と熱データ(Thermal data)の整合性を検討するために考案されたのが第3法則解析(Third Law Analysis)とよばれる方法である。

3-3-3 自由エネルギー関数

熱データによるギブスエネルギーの値は、定圧比熱の積分によって得られる。一般に定圧比熱の実測値は、次式で表される。

$$c_p = a + b T + c T^{-2} \quad (3-11)$$

$$c_p = a + b T + c T^{-2} + d T^2 \quad (3-12)$$

(3-11)式は純粋化合物、(3-12)式は純粋元素に適用されることが多い。(化合物の場合には、 c_p を(3-12)式で表せるほど精度の高い測定値は非常に少ないということも出来る。)ただし、定圧比熱のデータをこれらの式を適用して表現できるのは、通常 298[K]以上の温度域だけであり、298[K]以下の温度では多数の元素や化合物に対して適用できる式はない。最もデバイ温度以下では「デバイの3乗則」が適用できることが知られている。また、極低温になると電子比熱の寄与が大きくなるが、電子比熱まで測定されているような物質の数はきわめて少ない。

定圧比熱(化合物の場合にはその生成熱と定圧比熱)が既知ならば、第3法則によって任意の温度における純粋物質のエンタルピーおよびエントロピーを求めることが出来る。すなわち、温度 T における純粋物質のギブスエネルギーは、

$$G = H - T \cdot S$$

$$= H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T c_P dT - T \left\{ S_{298}^{\circ} + \int_{298}^T (c_P / T) dT \right\} \quad (3-13)$$

で与えられる。ここで、 H_{298}° 、 S_{298}° は298[K]におけるエンタルピー、エントロピーである。 S_{298}° の値は定圧比熱を0[K]附近の極低温から298[K]まで測定し、第3法則を用いて求める。一方、熱力学では、純粋元素については、 $H_{298}^{\circ} = 0$ と約束するのが一般的である。純粋化合物の H_{298}° は、ボンブ熱量計(bomb calorimetry)や酸熱量計(solution calorimetry)を用いて測定されることが多い。

さて、(3-13)式を見れば、反応のギブスエネルギーは

$$\Delta G = A + B \times T \quad (A, B; \text{定数}) \quad (3-14)$$

のような単純な関数形では表せないことは明らかである。(3-13)式は、相当複雑な関数形になっている。電卓すら存在しなかった1930~1949年代には、このように複雑な関数形であるとデータとして利用するのは大変困難であった。また、(3-13)式を比熱測定が行われていない温度領域に外挿するためには、温度に対して直線性の良好な関数を用いることが望ましい。このために考えられたのが、自由エネルギー関数(ギブスエネルギー関数) fef である。純粋物質の温度 T における fef_T は次式で定義される。

$$fef_T \equiv \{ G_T^{\circ} - H_{298}^{\circ} \} / T \quad (3-15)$$

つまり、この fef は純粋元素の場合には第3法則を用いて定圧比熱のみから計算することができ、純粋化合物の場合には定圧比熱と生成熱から決定することができる。この自由エネルギー関数は、一般に温度依存性が非常に小さいことが知られており、100[K]毎の値を表に与えておけば、内挿による誤差はほとんどない。つまり、ギブスエネルギーに関する熱データを論文やデータ集に報告する時には、 fef の形で表にして報告すると非常に便利である。実際、Elliott & Gleiser¹⁹⁾ などのデータ集には、多数の物質の fef が100[K]ごとに表にして集録されている。

(3-9)式で表される反応の自由エネルギー関数の変化分、 $\Delta fef_T(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ は(3-16)式で与えられる。



$$\Delta fef_T(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \{ \Delta G_T^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3) \} / T \quad (3-16)$$

この(3-16)式の ΔG_T° 項に熱化学データを代入し、 $\Delta fef_T(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ の項はデータ集に集録されている値を代入すると、測定温度 T における熱化学データの測定値

をもとに 298[K]におけるCr₂O₃の標準生成エンタルピー、 ΔH_{298}° を求めることができる；

$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \Delta G_T^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3) - T \Delta fef_T(\text{Cr}_2\text{O}_3) \quad (3-17)$$

もし、熱化学データである $\Delta G_T^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ の測定が正確に行なわれていれば、(3-17)式から求めた $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ は測定温度に依らず一定値をとるはずであり、かつ、定圧比熱の測定より求めた $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ と一致するはずである。言い換えると、多数の熱化学データの中からもっとも信頼性の高いもの（あるいは熱データとの整合性の良いもの）を見つけ出すには、 $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ が測定温度に依らず一定で、かつ熱データの $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ とよく一致するものを選べば良い。

3-3-4 Cr₂O₃の標準生成自由エネルギーの評価

以上のような方法により800[K]~2000[K]の温度範囲において測定された各研究者によるCr₂O₃の標準生成ギブスエネルギーから $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ を計算した結果を図3-5に示す。なお、 Δfef_T の値はJANAF TABLEに記載されている値を用いた²⁵⁾。なお、JANAFによる $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ の値は-1134.8±8.4[kJ](-271.2±2.0[kcal])であり同図中に誤差範囲を斜線で示してある。どの研究者の熱化学データも、ほぼ $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{JANAF})$ の誤差範囲内には納っている。

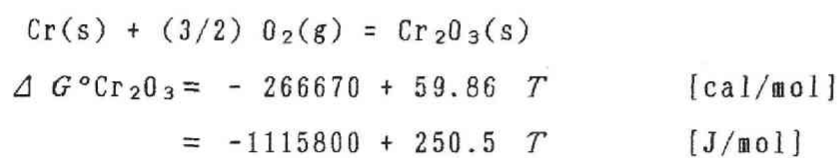
しかしながら、 $\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ の測定温度に対する依存性をもっとも少ないのは、Mazandarany & Pehlke(図3-5中のNo.3)²⁶⁾、Jeannin et al.(図3-5中のNo.5)²²⁾、Jacob(図3-5中のNo.16)²³⁾などであり、熱データとの整合性がよいといえる。これらの3報告は、図3-5中では、ほぼ横軸に平行な直線として表わされている。Mazandarany & Pehlke²⁶⁾および Jacob²³⁾は、ThO₂(Y₂O₃)固体電解質を用いた起電力法、一方、Jeannin et al.²²⁾は、H₂+H₂Oガス平衡法であるが、2つの異なる実験方法で得られた結果が一致していることから、両報告は信頼性が高いと判断できる。したがって、Cr₂O₃の標準生成ギブスエネルギーの値としては、これら3報告の算術平均を採用した。

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_3) &= - (266600+266700+266720)/3 + \{(59.78+59.95+59.84)/3\} T \\ &= - 266670 + 59.86 T \quad 300 \quad [\text{cal/mol}] \\ &= -1115800 + 250.5 T \pm 1300 \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (3-18)$$

(3-18)式と文献20),22),33)の実測値との差は ± 150 [cal] 以内である。

3-3-5 3-3のまとめ

第3法則法を用いて Cr_2O_3 の標準生成ギブスエネルギーを評価した。この結果、Mazandarany & Pehlke、Jeannin et al.、Jacobの測定値を元に以下の式を採用した。



3-4 Cu+Cr合金中のCrの活量

3-4-1 固体電解質法による溶銅中のクロムの活量測定の可能性

本研究では固体の Cr_2O_3 と平衡する溶銅中の酸素分圧を酸素センサーを用いて測定することにより溶銅中のクロムの活量を決定した。本節では酸素センサーを用いて酸素分圧を測定する場合に、問題となるいくつかの点について検討を行う。

まず第1に測定する酸素分圧が適切な範囲内であるかを吟味しなくてはならない。クロムは比較的酸化され易い元素であるため $\text{Cr}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ で規定される酸素分圧が低くなり、酸素分圧の測定が困難な場合も考えられる。図3-6は、2-3-1で示したジルコニア固体電解質と $\text{Mo}+\text{MoO}_2$ 基準極を用いた起電力法によって測定可能な温度と酸素分圧の範囲を示しており、ここでは同図中に Cr_2O_3 の活量の対数が0、-2、-4であり、かつ、溶銅中のクロムの活量が1の場合について、測定酸素分圧と温度の関係を示してある。この図によれば、固体 Cr_2O_3 が飽和している条件下においては、概ね1673[K]以下において酸素分圧が測定可能であることがわかる。

第2に、使用するスラグ、あるいはメタルとジルコニアが反応し、可逆的な電池が形成されず、安定な起電力が得られない可能性がある。ジルコニアは遷移金属を含有するスラグに侵され易く、特に Fe_xO を含有する熔融スラグ中にはかなりの速度で溶損することが知られている。しかしながら、実際に使用した酸素センサーの測定後の表面を観察したところ、ジルコニアセルに固体酸化物が付着することがあっても、 Fe_xO の活量測定を行った場合(4-3-1)に観察されたような溶損した形跡は全く認められなかった。また、Cu+Cr合金にもわずかに侵される可能性があるが、本研究ではきわめて短時間の使用であるため、ほとんど問題にならないと判断した。

3-4-2 実験装置及び操作

実験装置は、第2章で報告した P_2O_5 の活量測定に用いた実験装置と酷似しているので省略するが、るつぼには緻密質 MgO るつぼを用いた。坩堝に用いたマグネシアはスラグ中の Cr_2O_3 と反応して $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ を生成する。後述(3-6-2)するように、スラグ中に純粋な固体 Cr_2O_3 が共存しておれば、溶銅中のクロムと平衡するスラグ中の Cr_2O_3 の活量は1とおけるので問題はない。

実験操作もほぼ同様であり、Cuが溶解するのを目視確認後Cu+Cr母合金を溶銅

中のCr濃度が 0.5 wt% 内外になるように反応管上部より添加した。続いて、予備溶解したCaCl₂と、Cr₂O₃ペレット添加し、余熱したジルコニア酸素センサーを装入して起電力を測定した。起電力を測定する手順は第2章と同様である。メタル中のCr濃度を変化させるために、Cr濃度を上昇させるときには Cu+Cr 合金を、反対に減少させるときには酸化銅あるいは Cu を添加し、引き続いて測定を行なった。また、液体のCaCl₂とCr₂O₃ペレットの量比を適当な値に調節するため、適宜CaCl₂とCr₂O₃ペレットを添加した。スラグ中のCr₂O₃の飽和を確かなものにするため、実験中常に固体が存在していることを目視確認した。また、実験中に固体であった部分をX線により相の同定を行なったところ、Cr₂O₃であることが確認できた。

2～5回の起電力測定により、安定した起電力が得られたことを確認したのち、Cu+Cr 合金を不透明石英管で採取し、化学分析に供した。

3-4-3 試料化合物の合成方法

① Cu+Cr 合金

Cu+Cr母合金（平野清左衛門商店製、10.24%Cr）と無酸素銅をマグネシア坩堝内で溶解混合し、そのまま起電力測定に供した。

② 酸化銅

酸化銅（メルク社製、20%CuO+80%Cu₂O、ステック状）をそのまま使用した。

③ Cr₂O₃

ナカライテスク製Cr₂O₃粉末を60～100[kgf/cm²]でプレスしたのち、空气中1473[K]で12[hr]焼成したものを砕いて使用した。

④ CaCl₂

結晶水の混入をできる限り抑えるため、白金坩堝内でCaCl₂（ナカライテスク製、特級試薬）を予備溶解し、水冷銅板上へ急冷して使用した。

3-4-4 化学分析と組成の決定

採取したのCu+Cr合金を2[mm]角程度に切断したのちクロム濃度に応じて1.0～0.5[g]精秤する。試料をクロムの不動態が形成されないよう、塩酸、硝酸、硫酸の混酸中で緩やかに加熱、溶解したのち、白煙処理を行い揮発性の鉍酸を完全に

除去した。塩類を温水で再溶解したのち、Al 粉末を添加し Cu を析出させ濾紙 5 A を用いてろ別した。沈澱を十分に温水で洗浄した後、濾液を 250~300[ml] に希釈し、ろ液中の Cr^{3+} を AgNO_3 を触媒とし、ペルオキソ硫酸を酸化剤として酸化し CrO_4^{2+} とする。この CrO_4^{2+} を N/20 硫酸第一鉄アンモニウムと N/20 過マンガン酸カリウムの標準溶液を用いて定量した。なお硫酸第一鉄アンモニウムの標準液は使用の都度、過マンガン酸標準溶液で標定し、過マンガン酸標準溶液は市販の N/10 を正確に 2 倍に希釈したのち、シュウ酸ナトリウムで標定して使用した。

溶銅中のクロムの分析結果から、残りの部分はすべて銅であると仮定し、クロムのモル分率を決定した。

3-4-5 実験結果及び考察

3-4-5-(a) Cr_2O_3 飽和 $\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 液体スラグ

本研究で用いた平衡反応式は、(3-9)式で表わされる。



この反応を平衡させる限りにおいては、 CaCl_2 を添加し、 $\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ の液体スラグを共存させる必要はない。にもかかわらず、本研究において $\text{Cu}+\text{Cr}$ 合金と $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 、 $\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 液体スラグの 3 相を平衡させるという実験方法を採用した理由について説明する。

本研究ではこのような実験方法の他にも、液体スラグを用いずに粉末の Cr_2O_3 を $\text{Cu}+\text{Cr}$ 合金上において起電力を測定する方法も試みた。

図 3-7 にこれら二つの実験方法で得たチャートを示す。固体の Cr_2O_3 と液体スラグの二相共存させた場合ジルコニアセルを浸漬してから約 5[min] 後には安定した起電力を示すようになり、約 3[min] の間 $394 \pm 1[\text{mV}]$ の、一定起電力に保たれており、メタルサンプリング後も直ちにまで回復し、サンプリング前後の起電力変化も見られない。一方、粉末の Cr_2O_3 のみのチャートは、セル浸漬後約 3[min] で最大起電力 $374[\text{mV}]$ を示したのち、起電力は徐々に低下し続け安定した起電力が得られなかった。この実験結果から酸素分圧の測定する対象である液体金属を完全に液体スラグで覆うことにより安定な起電力が得られることがわかった。Iwase et al.³⁰⁾ は、溶銅中の磷の活量測定を行う際に、 $\text{Cu}+\text{P}$ 合金と固体マグネシアと固体 $3\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の 2 固相共存酸化物ペレットを平衡させ、そのときの酸素分圧をジルコ

ニア固体電解質を用いて測定している。この場合には測定酸素分圧が高く濃度分極を起こす可能性が低いため、液体スラグが共存しなくても十分に安定した起電力測定が可能であったと考えられるが、図3-8にレコーダーチャートの一例を示すように安定した起電力を得るまでにセルを浸漬してから20~40[min]を要している。

本研究ではジルコニアを透過する酸素量など速度論的な検討を行っていないため厳密に液体スラグを共存させることの影響を考察することはできないが、液体スラグの共存により起電力が安定する理由として次のように考えた。

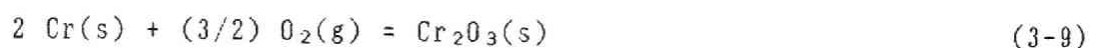
①スラグ相により溶銅表面を完全に気相から遮断するとメタル中の酸素分圧はスラグ-メタル間の界面の平衡で決定される。メタル相の一部が気相にさらされる場合には、メタル中の酸素分圧は気相中の酸素分圧に近づこうとするため上昇する。

②CaCl₂中に懸濁したCr₂O₃の微粒子が液体金属と接する機会が多くなること、ジルコニアを透過した酸素が溶銅中のクロムと反応してCr₂O₃を生成しても、たちどころに液体スラグ中に吸収され易いこと、などからCrの酸化反応が液液反応によりすばやく達成されるために濃度分極を起こしにくい。

酸素センサーによる酸素分圧の測定に関してこのように液体スラグを共存させることにより応答性、安定性の点で改善がみられることは、今後、異なる系を対象に酸素センサーを活用していく観点からたいへん興味深い。

3-4-5-(b) 溶銅中のクロムの活量の導出

本研究で用いた平衡反応式



の標準生成自由エネルギーは、溶銅中のクロムの活量を a_{Cr} 、平衡酸素分圧を p_{O_2} とすれば、Cr₂O₃ の活量を 1 とおけるので

$$\Delta G^\circ(3-9) = -RT \ln \left(\frac{1}{a_{\text{Cr}}^2 \times p_{\text{O}_2}^{3/2}} \right) \quad (3-19)$$

と表される。上式を変形すれば

$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{4}{3} \log X_{\text{Cr}} - \frac{4}{3} \log \gamma_{\text{Cr}} + \frac{2 \Delta G^\circ(3-9)}{3 \times 2.303 \times RT} \quad (3-20)$$

となり、溶銅中のCrの活量が Henry の法則にしたがう場合、クロムの活量係数は一定値をとり $\log p_{\text{O}_2}$ と $\log X_{\text{Cr}}$ の間には、傾き(-4/3)の直線関係が成立する。ここで、 γ_{Cr} は溶銅中のクロムの活量係数、 X_{Cr} はクロムのモル分率である。

図3-9には起電力から求めた $\log p_{O_2}$ と化学分析により決定した X_{Cr} の関係を示す。1423[K]、1473[K]、1523[K]、1573[K] の4温度における測定はそれぞれ良好な(-4/3)の直線関係で表わされており、本実験範囲内では、溶銅中のCrの活量はHenryの法則に従うと考えられる。また、測定は異なる3回の昇温実験を行ったが、再現性は良好であった。また、図3-9においてはmetal中のCr濃度を上昇させた後得られた実験結果と減少させた後得られた実験結果をそれぞれ●、○で区別したが、両者の間には系統的な差が見られず、不可逆反応は十分無視しうる程度であることが確認できる。

起電力法によって求めた平衡酸素分圧から、溶銅中のCrの活量を次式

$$a_{Cr} = \left[\frac{\exp(\Delta G^\circ(3-18)/RT)}{p_{O_2}^{3/2}} \right]^{1/2} \quad (3-21)$$

により決定した。ここで $\Delta G^\circ(3-18)$ としては3-3節において決定した値を使用した。したがって、本研究で示したクロムの活量の標準状態は純粋な固体クロムである。表3-3には溶銅中のクロムの活量測定結果をまとめてある。4温度測定した活量曲線を図3-10に示す。

3-4-5-(c) 活量係数

図3-11に次式

$$r_{Cr} = a_{Cr} / X_{Cr} \quad (3-22)$$

で求められる各温度での活量係数をCr濃度に対して図示した。測定した濃度範囲内において r_{Cr} の値はCr濃度によらず一定値を示していることが明かである。

また、各温度で求めた r_{Cr}° から Cr(S) 溶銅中への溶解にともなう自由エネルギー変化を次式

$$Cr(S) = Cr(1wt\% \text{ in Cu}) \quad (3-23)$$

$$\Delta G^\circ(3-23) = RT \ln (r_{Cr}^\circ \times .6355/52) \quad (3-24)$$

により求めた。図3-12に温度とクロムの溶銅中への溶解に伴うの自由エネルギーの関係を示す。本研究で得られた4点はほぼ直線関係にあるといえる。また、この直線は最小自乗法による回帰式で示すと

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(3-23) &= 23200 - 17.5 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= 97000 - 73.3 T \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (3-25)$$

となる。溶銅中のクロムの活量はラウルより正に偏位しているが温度の上昇とともに活量係数は低下しており妥当な結果であると考えられる。

Cu+Cr合金中のCrの活量測定については、これまで Timberg & Toguri¹⁰⁾に

よるもの、Ono et al.¹⁵⁾によるものが報告されているが、本研究の測定対象とした低温で Cr の希薄な領域に関する情報は少なく、大石と小野²²⁾が 1573[K] における ΔG_{Cr}° の値を報告しているのみである。本研究結果と大石と小野の報告を直接比較すると（図3-12参照）本研究結果は大石と小野の報告値より僅かに小さな値となっていることがわかる。

また、この $\Delta G^{\circ}(3-23)$ が 0 となる温度では純粋な固体の Cr と Cu 中の 1 wt%Cr が平衡することを意味する。従ってCrの液相線を共晶温度以下の2固相領域へ外挿し、その曲線が 1 wt%Crの直線と交わる点の温度と、 $\Delta G^{\circ}(3-23)$ が 0 となる温度が一致するはずである。図3-13に示すように無理なく液相線を外挿することができることから、本研究結果は妥当なものであると考えられる。

3-4-6 3-4のまとめ

実験温度1423[K]～1573[K]において、 $X_{Cr} < 0.01$ のCu+Cr合金中のCrの活量測定を行い、以下の知見を得た。

- ① 溶銅中の Cr の活量は、 $X_{Cr} < 0.01$ の濃度範囲まで Henry の法則に従う。
- ② 固体クロムの溶銅中への溶解に伴う自由エネルギー変化は次式で表わされる。

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ}(3-23) &= 23200 - 17.5 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &97000 - 73.3 T \quad [\text{J/mol}]\end{aligned}$$

3-5 CaO+CaCl₂+Cr₂O₃ 3 元系の相平衡

3-5-1 研究目的

本研究ではCaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定を目的としているが、これまで、この3元系の状態図に関する報告は全くない。但し、CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系の塩素をフッ素で置換したCaO+CaF₂+Cr₂O₃系については、Kay & Mohantyが1673[K]、1573[K]における均一液相領域を報告している。この報告によれば図3-14に示したようにCaO+CaF₂+Cr₂O₃系の均一液相領域はたいへん狭いことがわかる。本研究の活量測定温度は1473[K]であり、CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系は図3-14に示した均一液相領域よりも、さらに狭いことが予想された。従って、活量測定は固液共存領域を対象とせざるを得ないが、この3元系の状態図は報告されていないため、スラグ組成をどのようにコントロールして良いのか方針が立たない。そこで、1473[K]におけるCaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグの相平衡関係を明らかにするため、いくつかの平衡実験を行った。

CaO+CaCl₂ 2 元系状態図及び不活性雰囲気中でのCaO+Cr₂O₃の状態図は既に報告値があり、それぞれ図2-5、図3-15に示した。また、3-4-5でも述べたようにCaCl₂+Cr₂O₃系はほとんど融け合わないものと推測できる。これらの情報からCaO+CaCl₂+Cr₂O₃ 3 元系の等温断面図を、図3-16に示すようにCaO、CaO·Cr₂O₃、液相の3相共存領域とCaO·Cr₂O₃、Cr₂O₃、液相の3相共存領域がこの組成3角形を2分するような形で大きく張り出す様な状態図であると予想した。このような相平衡関係が成立することを確認するため、①いくつかの組成で昇温平衡させたスラグを急冷し、X線分析により共存相の確認を行い、②図3-16中点Aで示されるCr₂O₃+CaCl₂ 2 元系のCr₂O₃飽和組成、および点B、Cで示される3相三角形の均一液相側の頂点の組成の決定を試みた。

3-5-2 実験装置及び操作

3-5-2-(a) 平衡相の同定実験

図3-17にCaO+CaCl₂+Cr₂O₃ 3 元系の3相共存領域における平衡相の同定実験に用いた実験装置を示す。SiC抵抗炉に外径37[mm]、内径30[mm]、長さ600[mm]のムライト反応管を設置し、このムライト製反応管の下部に同径で長さ100[mm]の水冷銅

パイプと、さらにその下部には長さ350[mm]のバイレックスチューブを真空ゴム管を用いて連結させる。バイレックスチューブ下部の常温部分をシリコンゴム栓で封じ、その上に真鍮製ブロックを設置した。反応管上部はシリコンゴム栓を介して2[mm]のモリブデン棒を固定し、そのモリブデン棒の先端に直径10[mm]長さ20[mm]の白金坩堝を吊るす。炉内均熱帯から真鍮ブロックまではおよそ800[mm]である。炉内の雰囲気は清浄アルゴンガスで置換した後、1473[K]まで昇温する。このときプレス成形した試料ペレットを装入した白金坩堝はバイレックスチューブ内の真鍮ブロック上に設置しておく。炉内の温度が1473±3[K]まで昇温したことを確認した後、試料を装入した白金坩堝を均熱帯まですばやく移動させる。試料は2[hr]平衡させた後、真鍮ブロック上へ急冷した。なお急冷の際には伝熱を良好にするため、約2[ml]の冷却水を入れた高さ15[mm]の鉄製坩堝を真鍮ブロック上におき、白金坩堝のみが冷却水に接するよう急冷した。急冷した試料は白金坩堝から取り出してペレットの形態を観察後、X線分析に供し相の同定を行った。

3-5-2-(b) $\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 2元系の Cr_2O_3 飽和組成、及び $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系の均一液相側の3相三角形の組成の決定

図3-18に3相三角形の頂点の組成決定に用いた実験装置を示す。大略は2-3-2に示した装置と同様であるため詳細は省略するが、内容積約30[ml]の白金坩堝の内にて CaCl_2 、30[g]を清浄アルゴン雰囲気中、1473[K]で溶解する。反応管上部フランジから、白金線で落下しないように縛った試料ペレットを浸漬する。一定時間液体スラグ中へ浸漬させた後、いったんペレットを坩堝から上部に引き上げ、サンプリング孔から直径4[mm]のモリブデン棒を坩堝内にすばやく浸漬する事によってスラグを採取した。サンプリングの終了後、再びペレットを浸漬して、平衡に到達するまでこの操作を繰り返した。従って、ペレット形状が保たれ固体酸化物が液体スラグ中に懸濁する事がなければ、液体スラグのみを採取することができる。

採取したスラグサンプル中のCa、Cr、Clを化学分析により別途定量する事によって3相三角形の頂点の組成を決定した。分析法は以下の通りである。

塩素濃度はいわゆるFajans法で定量した。サンプルを(1+50)硝酸に溶解した後、炭酸ナトリウムで中和した試料溶液を適量分取し、デキストリンを加え、フルオレセイナトリウムを指示薬としてNaCl標準試料で標定を行ったN/25硝酸銀溶液を用いて滴定した。

カルシウムはMg-EDTAを用いたCaキレートの置換滴定法により決定した³⁰⁾。硝酸に溶解した試料を適量分取した後、アルカリ溶液中で過酸化水素により溶液中のクロムを酸化し、カルシウムを水酸化物の沈澱とする。ろ紙5Bでろ別して十分に洗浄した後、沈澱を塩酸(1+10)で再溶解する。塩化アンモニウム緩衝溶液でpHを10した後、0.1MのMg-EDTAを5[m]とシアン化ナトリウム溶液(10w/v)を2[m]加え、エリオクロムブラックTを指示薬とし10/M EDTA溶液で滴定した。なお、ここでシアンを加えるのは試料中にわずかに混入する白金イオンによるブロッキングを防止するためであり、本研究で分析した試料についてはシアンの添加は著しい効果が認められた。

カルシウム分析時に水酸化カルシウムを濾別した濾液をクロムの定量溶液とした。ろ液に磷酸と硫酸を加えて白煙処理を施し、溶液中の塩素を気散させたのち溶銅中のクロム定量時と同様に硝酸銀を触媒としベルオキソ硫酸を酸化剤としてクロムを酸化し、モール塩と過マンガンの酸標準溶液によりクロムを定量した。

3-5-2-(c) 化合物の合成方法

① CaO

ナカライテスク製(試薬特級)CaCO₃を多孔質マグネシア坩堝内、1473[K]にて空气中で約12[hr]焼成した。

② CaO·Cr₂O₃

CaCO₃とCr₂O₃(ともにナカライテスク製、試薬特級)を所定比に混合し100[kgf/cm²]でプレスしたのち、アルゴン気流中1473[K]で12[hr]焼成した。使用したCaO·Cr₂O₃は、X線回折ピークがJCPDSカード(9-146)に報告されているCaO·Cr₂O₃の回折ピークと一致すること確認したのち測定に供した。図3-19に代表的なX線チャートを示す。

③ CaO·2CaCl₂

CaO(①で示す方法で得た)と予備溶解した塩化カルシウム(ナカライテスク製、試薬特級)をモル比1:2になるよう精秤し乳鉢ですばやく混合した後、60[kgf/cm²]でペレット状にプレス成形した。このペレットを空气中、白金坩堝内において19[hr]、1023[K]で焼成した。

3-5-3 実験結果及び考察

3-5-3-(a) 平衡相の同定実験

実験に供したスラグ組成と出発物質を図3-20、表3-4に示した。ここで、平衡相の同定実験においては CaCl_2 を含む組成について測定を行っているため、 CaCl_2 の蒸発損失による組成の変動を避けるためには平衡時間を余り長く取ることができない。一方、 CaO と Cr_2O_3 の粉末から $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ を固相反応によって合成するにはおよそ12[hr]必要である。つまり、本実験によって $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系に存在する平衡相の同定を行う場合に、 CaO 、 Cr_2O_3 、 CaCl_2 を出発材料として平衡相を決定するのは実験手法上不可能である。従って、本研究では出発材料として $\text{CaO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の間接化合物である $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ と CaO あるいは Cr_2O_3 および CaCl_2 を使用した——
図3-21に得られたサンプルのX線回折パターンを示す。同図中のサンプル番号は図3-20、表3-4に示したサンプル番号であり、図3-21-(1)は CaO 、 $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、液相の3相が共存する場合の結果で図3-21-(2)は Cr_2O_3 と $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ と液相の3相が平衡する場合の結果である。いずれの場合も所定の化合物（すなわち図3-21-(1)においては CaO と $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、図3-21-(2)においては $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 ）の回折ピークが確認されている。但し、試料No22、15、23などの液体の割合が多い試料については、同定不可能な回折ピークが認められる。 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2$ 2元系には1108[K]以下の温度において化合物： $\text{CaO}\cdot 2\text{CaCl}_2$ が存在することが知られている。図3-22には3-5-2(c)で述べた方法により焼成した試料の回折ピークを示した。この化合物についてはJCPDSカードに記載がなく完全に化合物の合成を確認することは困難であるが、図3-21中の同定不可能な回折ピークは図3-22に示した回折ピークとほぼ一致することがわかった。このことから、これら不明の回折ピークは急冷が不十分であるため、液体スラグから晶出した化合物： $\text{CaO}\cdot 2\text{CaCl}_2$ のピークであると判断した。 CaCl_2 を含有するスラグは著しく潮解性が強く、粉末X線による分析が困難であったため、いずれのピークも回折強度が弱い。しかしながら、ほぼすべてのピークを分類できており、 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系においては図3-16に示したような2つの3相3角形が存在すると考えられる。

3-5-3-(b) $\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 2元系の Cr_2O_3 飽和組成、及び $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系の均一液相側の3相三角形の組成の決定

$\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 2元系における液体スラグ中への Cr_2O_3 の溶解度は、非常に少なく

Cr₂O₃のモル分率が0.008の場合においてもCr₂O₃が飽和することがわかった。Cr₂O₃の濃度をそれ以下にして化学分析を行うのが困難であるため、Cr₂O₃の飽和溶解度は0.004±0.004であるとした。

図3-23は図3-16中の点Bを決定したときのスラグ中の成分の時間変化を示したものである。概ね2[hr]で固体酸化物ペレットの溶解平衡は到達しているとみなし得る。同図中のCr₂O₃の溶解度は実験誤差範囲内で0であることがわかった。この結果からB点の組成として

$$\left. \begin{aligned} X_{CaO} &= 3.5/100 \\ X_{CaCl_2} &= 96.5/100 \\ X_{Cr_2O_3} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3-26)$$

を得た。なお、飽和組成決定実験後の固体酸化物ペレットをX線により同定したところCr₂O₃、CaO·Cr₂O₃とも存在を確認することができた。

同様の手法で図3-16中の点Cを決定する実験を行った結果を図3-24に示す。液体スラグ中にはCr₂O₃がほとんどとけ込んでいないことから、ほぼCaO+CaCl₂二元系とみなし得るにもかかわらず、固体のCaOペレットが液体スラグ中に懸濁し、液体スラグのみを採取することが困難であるため、見かけ上の液体スラグ中のCaO濃度はCaO+CaCl₂系のCaO飽和溶解度 ($X_{CaO}=0.25$) よりも高くなってしまったことがわかった。このことから、本実験手法により点Cの組成を決定するのは困難であると判断した。

3-5-4 3-5のまとめ

本節に示した実験結果から1473[K]におけるCaO+CaCl₂+Cr₂O₃三元系スラグの相平衡に関して以下の知見を得た。

- ① CaO+CaCl₂+Cr₂O₃三元系においてCaO+CaO·Cr₂O₃+Liquid、Cr₂O₃+CaO·Cr₂O₃+Liquidの2つの3相三角形の存在を確認した。
- ② Cr₂O₃+CaO·Cr₂O₃+Liqの3相共存三角形の液相側の組成を決定した。

3-6 BaO+CrO₃擬2元系の相平衡

3-6-1 研究目的

本研究ではBaO+BaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定を目的としているが、これまで、この3元系の状態図に関する報告がほとんどない。松尾ら¹³⁾は、1723[K]におけるBaO+BaCl₂+Cr₂O₃3元系液体スラグ中へのCr₂O₃の溶解度(図3-25-(1)、図3-25-(2)に示す)を報告しているが、測定は大気中で行われているため、スラグ中ではCr₂O₃の一部が酸化され厳密にはBaO+Cr₂O₃+BaCl₂3元系として取り扱うことはできないと考えられる。

BaO、BaCl₂、Cr₂O₃の3成分の内の2つの成分を含む各2元系については、BaO+BaCl₂系の状態図が報告されており(図2-14)、BaCl₂+Cr₂O₃系はCaCl₂+Cr₂O₃系と同様に互いの相互溶解度がきわめて小さいと考えられる。また、BaO+Cr₂O₃2元系については状態図の報告があるが、空気中の測定であり、かつ、いくつかの点で検討を要する。

一般に遷移金属の酸化物を一つの成分として取り扱った状態図を作製する場合には、測定時の酸素分圧によって遷移金属の価数が変化するため何らかの方法で雰囲気制御を必要がある。図3-26にはCr+Ba+Oの3元系の組成三角形を示した。図に示したように代表的なクロム酸化物として、CrO、Cr₂O₃、CrO₂、Cr₂O₅、CrO₃などが知られており、それぞれ酸化物中のクロムの価数は2+、3+、4+、5+、6+である。また酸化物中のクロムと酸素の割合が1/4の化合物はクロム原子を中心とした四面体(CrO₄^{x-})を形成するため、きわめて安定な化合物である。たとえば、BaCrO₄や9BaO·4CrO₃·Cr₂O₃(=Ba₃(CrO₄)₂)がこの比で酸素を含有している。また、BaOから放射状に引かれた直線はクロムの価数が一定の線を表しており、BaCrO₄中ではクロムは6+であり、9BaO·4CrO₃·Cr₂O₃中ではクロムは5+となることがわかる。Goldeev & Serdykov³⁹⁾は図3-27に示すBaO+Cr₂O₃系状態図を報告しているが、これによると図3-26中▽で示した組成の中間化合物が存在していることになる。しかしながら、いくつかの検討を行った結果、以下の理由でこの状態図は信頼性が低いと判断せざるを得ない。つまり、

- ①報告されている化合物9BaO·4CrO₃·Cr₂O₃(=Ba₃(CrO₄)₂)のX線の回折ピークがJCPDSカード(29-159)に記載されたものと一致していない。なお後述(3-6-3)するように本研究では9BaO·4CrO₃·Cr₂O₃の回折ピークがJCPDSカードのものと同じであることを確認した。

②空气中、1223[K]以下の温度においてもクロムは酸化されず、酸化物の2元系として取り扱うことができるとしている。空气中における $\text{CaO}+\text{CrO}_x$ 系の状態図⁴⁷⁾(図3-28に示す)から類推すれば、特に1473[K]以下の温度では $\text{BaO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 2元系として取り扱えるとは考え難い。

③化合物の合成にあたって、1673[K]空气中で白金坩堝を用いて BaCO_3 と Cr_2O_3 の混合物を溶解しており、 BaO による坩堝の損傷が無視し得ないと推定される。の3点である。そこで本研究では、まず $\text{Cr}+\text{O}+\text{Ba}$ の3元系の相平衡について検討を行い、酸素分圧と温度を変化させたときに出現する相をX線回折によって同定し、かつ、その化合物中のクロムの価数を熱重量法及び化学分析により決定することを試みた。さらに急冷、X線回折法を用いて1473[K]における $\text{BaO}+\text{CrO}_x$ 擬2元系の相平衡関係の検討を行った。

3-6-2 実験装置及び操作

3-6-2-(a) $\text{BaO}+\text{CrO}_x$ 擬2元系における平衡相の同定実験

図3-29に $\text{BaO}+\text{CrO}_x$ の平衡相の同定実験に用いた実験装置を示す。内径30[mm]、外径37[mm]、長さ1000[mm]のムライト製反応管をSiC抵抗炉で加熱昇温する。炭酸バリウムと Cr_2O_3 の粉末を所定比に混合し、直径5[mm]、長さ5~10[mm]のペレット状にプレス成形した試料は、ムライト製ポートに載せ反応管の均熱帯に装入した。なお、試料とポートとの反応を抑えるため、ポート上には同組成の混合粉末を敷き詰めた。焼成雰囲気は3種類の混合ガスを用いて酸素分圧を制御した。雰囲気ガスは①窒素+酸素混合ガス($\text{N}_275\%+\text{O}_225\%$)、②アルゴン、③アルゴン+水素混合ガス($3\%\text{H}_2$)である。いずれのガスを流す場合においてもガスを加熱反応炉に導く前に、図3-30で示すジルコニア酸素センサを用いて、連続的にガス中の酸素分圧を測定し、平衡操作を行っている間一定の酸素分圧に保たれていることを確認した。なお、市販の高純度アルゴンガス中に不純物として含まれる酸素分圧は約 $10^{-5}\sim 10^{-4}$ [atm]程度である。またアルゴン-水素混合ガス中の酸素分圧は酸素センサーの起電力から $10^{-18}\sim 10^{-22}$ [atm]であると見積もった。ジルコニア酸素センサーを用いた希薄な不活性ガス中の酸素分圧の測定はいくつかの報告⁴⁰⁾⁻⁴²⁾があるが、特に酸素分圧の低い領域ではジルコニアを透過する酸素を無視することができず、測定誤差が大きい。また、本研究の場合、透過した酸素と水素-水蒸気

の平衡により酸素分圧が制御されていると考えられる。

実験温度は1473[K]であり、後述する熱天秤によって十分平衡到達していると考えられる時間保持した。所定時間平衡させた試料はポートごと反応管内の低温部にすばやく移動させ急冷した。得られたサンプルは空気によって酸化したり、空気中の水蒸気と反応したりするため、すばやく真空容器内に移し、X線分析に供した。X線分析時には、約45[min]の間、空気に接触し化合物との反応が進行すると考えられるが、X線分析後の試料の状態が明かに変化していないことから、(BaO含有量の多い一部の試料を除いて)平衡相を確認できると判断した。

3-6-2-(b) 熱重量法によるBaO+CrO_x擬二元系固体酸化物中のクロムの価数の決定

BaO+CrO_x擬二元系酸化物中のクロムの価数を熱重量法を用いて決定した。測定に用いた実験装置は図2-17で示した装置と同様である。測定した酸素分圧はBaO+CrO_x擬二元系の平衡相の同定実験と同様、①窒素-酸素混合ガス(N₂75%+O₂25%)、②アルゴン、③アルゴン-水素混合ガス、の3種類のガスによって制御した。試料を白金坩堝内に挿入し加熱反応炉上部に設置した天秤から吊り下げる。使用した天秤は、c h y o バランス社製CRUF-200型であり、感度は0.1[mg]、重量を電気的信号に変換しアンプで増幅してレコーダーに連続的に記録できるよう設計してある。アルゴン+水素混合ガス気流中で1473[K]まで昇温して重量減少から炭酸ガスがすべて解離したことを確認したのち、測定雰囲気を変化させ、雰囲気の変化にともなう重量変化を連続的に測定し、重量が時間に対して変化せず系が平衡に達するまで一定の酸素分圧のもとで保持した。

重量変化からクロムの価数の決定方法は以下の通りである。出発材料としてCr₂O₃とBaCO₃を用いてるため試料の総重量変化 ΔW は次式で表される。

$$\Delta W_{\text{total}} = W_{\text{CO}_2} + W_{\text{O}_2} \quad (3-27)$$

ここで W_{CO_2} 、 W_{O_2} はそれぞれ炭酸ガスの解離にともなう重量変化と気相との酸素の授受によって生じた重量変化である。 W_{total} 、 W_{CO_2} は実験的に求められるので、 W_{O_2} はその差として与えられる。したがって試料の重量変化に対する酸素のモル数 n'_0 は

$$n'_0 = (\Delta W_{\text{total}} - W_{\text{CO}_2}) / 16 \quad (3-28)$$

で与えられる。一方、出発試料中のクロムのモル数 n_{Cr} 、及びクロムと結合している酸素のモル数 n_0 は、出発試料重量を W_i 、バリウムとクロムのモル比を r とすると、

$$n_{Cr} = W_i \times \frac{2 \times (1-r)}{153.33 \times r + 152.00 \times (1-r)} \quad (3-29)$$

$$n_0 = W_i \times \frac{3 \times (1-r)}{153.33 \times r + 152.00 \times (1-r)} \quad (3-30)$$

で与えられる。したがって、これら試料中の成分のモル数から次式によってクロムの価数 x (in Cr^{x+}) を決定することができる。

$$x = \frac{2 \times (n_0 + n_0')}{n_{Cr}} \quad (3-31)$$

なお、炭酸ガスの放出後、測定された重量変化はすべて気相と酸化物間の酸素の授受によって生じており、かつ、バリウムの価数は全く変化していないと仮定した。

3-6-2-(c) BaO+CrO_x系スラグの化学分析

固体酸化物中のクロムの価数は熱重量法のみならず湿式の化学分析によっても決定することができる。すなわち、1473[K]において上述の3種類のガス(①窒素+酸素混合ガス(N₂75%+O₂25%)、②アルゴン、③アルゴン+水素混合ガス)により雰囲気調節し、気相と平衡させたBaO+CrO_x系固体酸化物を焼成する。急冷後固体酸化物を水溶液中に溶解し、溶液中のクロムのCr^{x+}のすべてをCr³⁺にまで還元するために必要な還元剤の量を定量した。なお、BaO+CrO_x系スラグサンプルは実験温度範囲内ですべて固体で存在し、坩堝との反応や気相中への蒸発損失も十分無視し得るので、 X_{Ba}/X_{Cr} の比の値は配合組成通りであると仮定した。BaO+CrO_x系スラグ中のCr⁶⁺の定量法は以下の通りである。

精秤した試料を常温で塩酸(1+1)溶液に溶解する。このとき固体酸化物中のCr³⁺は塩酸に溶解しないため、緑黒色の残さとして溶液中に懸濁している。硫酸：磷酸：水=3:3:14の混酸を30[ml]加えたのち、純水で液量を300[ml]に調整する。N/10の硫酸第一鉄アンモニウム塩標準溶液をクロムの6+にたいして過剰になるように加え、溶液中のクロムのすべてを3+へ還元する。ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬とし、N/10の重クロム酸カリウムの標準溶液で過剰のFe²⁺を逆滴定する。

硫酸第一鉄アンモニウム塩の消費量から以下の方法でクロムの価数を決定した。正味の硫酸第一鉄アンモニウム塩の消費規定数を N_M 、バリウムとクロムのモル比

: X_{Ba}/X_{Cr} を r とおくと、 W_s [g] の試料中のクロムのモル数は

$$\left(W_s - N_M \times \frac{16}{2} \right) \times \frac{2}{152.00 + 153.34 \times 2 \times r} \quad (3-32)$$

Cr^{3+} から増えた電荷の量は N_M であるので、クロムの価数 x は

$$x \text{ (in } Cr^{x+}) = 3 + \frac{N_M \times (152.00 + 153.34 \times 2 \times r)}{(W_s - N_M \times 8) \times 2} \quad (3-33)$$

で与えられる。

3-6-3 実験結果及び考察

3-6-3-(a) 熱重量法による測定結果のレコーダーチャート

図3-31及び図3-32に熱重量法により測定した重量の時間変化を示す。それぞれのサンプルの配合組成及び重量変化を表3-5に示してある。図3-31は $X_{Ba}/X_{Cr} = 1/2$ の実験結果で、図3-32は $X_{Ba}/X_{Cr} = 3/2$ の実験結果であり、これらのグラフは試料の重量変化 ΔW を重量が減少した場合に ΔW が負になるように示してある。

$X_{Ba}/X_{Cr} = 1/2$ 、 $3/2$ いずれの場合もアルゴン+3%水素混合ガス中で1473[K]まで昇温されたサンプルの重量は炭酸ガスの解離に伴う重量減少を示し、数時間から数十時間の間、時間によらず重量は一定値を示している。このときの重量減少値は配合試料中に含有される炭酸ガスの重量と良い一致を示していることがわかる。したがってこの一定値を示した期間以後の重量変化はすべて気相との酸素の授受によってもたらされたものと考えられる。いずれのガスによっても雰囲気中の酸素分圧を変化させた後、一定時間重量の変化がみられ、その後、試料重量が時間に依存しなくなっていることがわかる。本研究ではこの一定値を示した重量値を平衡値として採用した。

アルゴン+3%水素混合ガス、または、窒素+25%酸素混合ガスに酸素分圧を変化させた場合には、1[hr]以内に重量は平衡値に到達しているが、酸化力、還元力とも微弱なアルゴンガスに置換した場合には、平衡到達に長時間を要していることがわかる。しかし、アルゴン+3%水素混合ガス雰囲気からアルゴンガス雰囲気へと固体酸化物を酸化する方向で平衡させた場合と、窒素+25%酸素混合ガス雰囲気から

アルゴンガス雰囲気へと固体酸化物を還元する方向で平衡させた場合とを比較すると、実験結果が誤差範囲内で全く一致しており、反応が十分可逆的に進行していることを裏付けている。

3-6-3-(b) クロムの価数の酸素分圧依存性

図3-33に(3-33)式および(3-31)式によって求めたBaO+CrO_x系固体酸化物中のクロムの価数を酸素分圧の関数として示す。また、熱重量法、化学分析法による価数の決定結果は、表3-5及び表3-6に示した。酸素分圧に対してクロムの価数が変化している領域については、X線による同定結果から試料中に出現している平衡相が2相であるか固溶体1相なのか明確にできなかったため、測定結果を曲線で表した。

窒素+酸素混合ガス、アルゴンガス中での測定結果については一部、化学分析による方法と熱重量法による方法によりクロムの価数を決定したが、測定結果は誤差範囲内で十分一致していることがわかる。なお、アルゴン+水素混合ガス中で焼成したサンプルについては、焼成後の空気中の酸素、あるいは水蒸気との反応が無視できず、化学分析による価数の決定は行えなかった。

クロムの価数の減少は固体酸化物中の酸素濃度の減少に対応するので、 X_{Ba}/X_{Cr} 一定の下では酸素分圧の低下とともにクロムの価数が減少するはずである。図3-33に示したように $X_{Ba}/X_{Cr}=1/2$ 、 $3/2$ いずれの場合も酸素分圧の低下とともにクロムの価数が減少することが確認できた。なお、 X_{Ba}/X_{Cr} が $3/2$ であり酸素分圧の対数が $0\sim-4.5$ の場合にはクロムの価数が酸素分圧に依存していない。これは、 $9BaO\cdot 4CrO_3\cdot Cr_2O_3 (=Ba_3(CrO_4)_2)$ という安定な化合物を形成するため、この領域においては固体酸化物相は1相であり、すべて化合物 $9BaO\cdot 4CrO_3\cdot Cr_2O_3$ であることをX線分析により確認できた。

また、同じ酸素分圧で比較した場合、いずれの酸素分圧下においてもBaOの上昇とともにクロムの価数が上昇することが明らかになった。図3-34にこれら3種類の焼成雰囲気中で得られた固体酸化物組成をBa+Cr+Oの組成三角形上に表す。

$X_{Ba}/X_{Cr}=1/2$ 、 $3/2$ いずれの場合も酸素分圧の低下とともにクロムの価数は低下し、アルゴン+水素混合ガス雰囲気中では、ほぼ3+として存在することがわかった。

なお、BaO+BaCl₂+Cr₂O₃3元系スラグ中のCr₂O₃の活量測定時には測定酸素分圧は概ね 10^{-15} から 10^{-18} であるが、本測定結果からこの酸素分圧下ではBaO+CrO_x系固

体酸化物中のクロムは、ほぼ3+で存在することがわかる。従って、 $\text{BaO} + \text{BaCl}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系スラグ中の Cr_2O_3 の活量測定時においても、酸化物中のクロムの価数は3+であり、 Cr_2O_3 をスラグ中の1成分として取り扱っても差し支えないと考えられる。

$X_{\text{Ba}}/X_{\text{Cr}}=3/2$ の混合物を空气中で焼成した結果得られたX線回折像を図3-35に示す。また同一組成の酸化物に対して既に報告されている文献値の回折結果も合わせて記す。(a)は本研究により得られた回折ピーク位置を示すチャートのトレースで(i)は1473[K]において(ii)は1673[K]において焼成した場合の回折像である。 (b)はNBSによって報告されたJCPDSのカードから、 CrO $\text{K}\alpha$ に対するピーク位置と強度を計算したもので、(c)の回折結果はGoldeev & Serdykovの報告によるもので、空气中1723[K]において白金坩堝内で溶解した $\text{BaCO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の混合物を1673[K]において焼成した結果である。

本研究で得られた回折像はNBSの報告している化合物； $9\text{BaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (= $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$)の回折ピークと全く一致していることがわかる。また、(a)の(i)および(ii)に示した実験結果から、 $9\text{BaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ は空气中ではきわめて安定な化合物であり、1673[K]においても溶解ないしは分解すること無く存在することがわかった。先に熱重量法および化学分析によって、同一条件で焼成した固体酸化物中のクロムの価数が5+であることを示したが、図3-34に示したように化合物； $9\text{BaO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 中のクロムの価数は5+であり、X線分析結果と矛盾しない。図3-36には $X_{\text{Ba}}/X_{\text{Cr}}=1/1$ の固体酸化物のX線回折結果を示す。(a)はアルゴン+水素混合ガス雰囲気中で焼成した酸化物の回折チャートで、焼成温度は(i)が1673[K]、(ii)が1473[K]である。この固体酸化物中のクロムの価数は3+であることが確認されており、この固体酸化物は $\text{BaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ で表すことができる。また、空气中1473[K]で焼成したサンプルの回折像を(b)に示した。また、JCPDSカードによる BaCrO_4 と Cr_2O_3 のピークをそれぞれ Δ 、 \circ で表したが、回折ピーク位置から判断すると、この固体酸化物は Cr_2O_3 と BaCrO_4 の混合物であると考えられる。この固体酸化物は熱重量法及び化学分析からクロムの平均価数が4.5+であることが明らかになっているが、図3-34で点線で示したように $X_{\text{Ba}}/X_{\text{Cr}}=1/1$ 、 Cr^{4+5+} の組成は Cr_2O_3 と BaCrO_4 を結ぶ直線上に存在し、 Cr_2O_3 と BaCrO_4 の混合物であることと矛盾しない。

一方、Goldeev & Serdykovの報告している空气中1673[K]において合成したとしている化合物： $\text{BaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の回折ピーク位置を(c)に示したが、この回折ピーク位置

は(b)に示した回折チャートとほぼ一致しているものと判断できる。従って、Goldeev & SerdykovがBaO·Cr₂O₃として報告した化合物は、Cr₂O₃とBaCrO₄の混合物である可能性が強いと考えられる。

以上のような考察からGoldeev & Serdykovの報告しているBaO+Cr₂O₃系状態図は、BaO+Cr₂O₃の酸化物の2元系状態図であるとは考え難い。すなわち、Goldeev & Serdykovの報告は、空气中におけるBa+Cr+O3元系状態図の液相線のBaO+Cr₂O₃2元系への投影図であって、図3-27中の液相線以下の温度で晶出する固体の化合物の表現が不適切であると判断される。

3-6-3-(c) 空气中及びアルゴン+水素混合ガス中でのBaO+CrO_x系相平衡

図3-37、表3-7には、空气中、1473[K]において得られたBaO+CrO_x擬2元系固体酸化物の回折ピークを示す。空气中においては $X_{Ba}/X_{Cr} = 3/2$ においてはBa₃(CrO₄)₂の回折ピークが得られ((i)に示す)、またBaOが存在しなければCr₂O₃のピークが得られている((a)に示す)。(a)~(g)までの回折パターンはBaCrO₄とCr₂O₃の混合物である(d)の回折ピーク位置とほぼ同様の回折パターンであり、9BaO·4CrO₃·Cr₂O₃のピークは全く認められない。このことから $0 < X_{Ba}/X_{Cr} < 1/1$ の領域は固体のCr₂O₃とBaCrO₄の2相共存領域であると考えられる。一方、(h)と(i)の回折パターンにはCr₂O₃のピークは全く認められず、 $1/1 < X_{Ba}/X_{Cr} < 3/1$ の領域はBaCrO₄と9BaO·4CrO₃·Cr₂O₃の2相共存領域であると考えられる。

図3-38には、アルゴン+3%水素混合ガス中、1473[K]において得られたBaO+Cr₂O₃2元系のX線の回折ピークを示す。図3-33に示したようにこの酸素分圧下では酸化物中のクロムの価数は誤差範囲内で3+であると判断されるため、BaO+Cr₂O₃の擬2元系として取り扱うことができる。しかしながら、得られた化合物の結晶性が余り良好でなく、特にBaOの多い側では空气中で分解ないしは吸湿するために、図3-38に示した回折ピークはいずれも回折強度が低く、いかなる結晶相がでているのか明確に判断するのは困難である。

3-6-4 3-6のまとめ

本節に示した実験結果から1473[K]におけるCr+Ba+Oの3元系の相平衡に関して以下の知見を得た。

- ① BaO+CrO_x系固体酸化物相中のクロムの価数の酸素分圧依存性を明らかにした。
- ② $X_{Ba}/X_{Cr}=3/2$ 、空気中においてGoldeev and Serdykovが報告している化合物 $3BaO \cdot Cr_2O_3$ は存在せず、1473～1673[K]の温度範囲においてクロムの価数が5+である化合物 $9BaO \cdot 4CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ が安定に存在することを明らかにした。
- ③ $X_{Ba}/X_{Cr}=1/1$ 、空気中においては固体酸化物中のクロムの平均価数は4.5+であり、この酸化物は固体の Cr_2O_3 と $BaCrO_4$ との2相から構成されることがわかった。
- ④ 空気中1473[K]においては、 $9BaO \cdot 4CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ と $BaCrO_4$ 、 $BaCrO_4$ と Cr_2O_3 の2相共存領域があることがわかった。
- ⑤ Cr_2O_3 の活量測定の対象とする酸素分圧下では、 $BaO+BaCl_2+Cr_2O_3$ 3元系スラグ中においてクロムは3+で存在すると考えられる。

3-7 Cr₂O₃の活量測定方法及び操作

3-7-1 起電力法によるスラグ中のCr₂O₃の活量測定原理

本研究ではジルコニア固体電解質を用いた起電力法によりCr₂O₃の活量を決定したが、Cr₂O₃の活量値によってはジルコニア酸素センサーによって酸素分圧を測定できない場合がある。図3-6にはジルコニア固体電解質を用いて測定可能な酸素分圧、及び、スラグ中のCr₂O₃の活量と固体クロムで決定される酸素分圧を温度に対して示した。この図によればCr₂O₃の活量の対数が-2~-3の場合、1573[K]~1473[K]以下の温度領域でジルコニア固体電解質を用いた平衡酸素分圧の測定が可能であると考えられる。Mohanty & KayはCaO+CaF₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量を報告しているが、この報告によれば活量の値は $\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -2 \sim -3$ 程度である。本研究ではCr₂O₃の活量測定の先立ち、測定対象とする2つのスラグ系(CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系、BaO+BaCl₂+Cr₂O₃系)においても、Cr₂O₃の活量は同程度の値であると推定し、1473±100[K]での活量測定が可能であると判断した。

3-7-1-(a) Cr₂O₃の活量の導出

3-3において次式で表されるCr₂O₃の標準生成自由エネルギーを決定した。



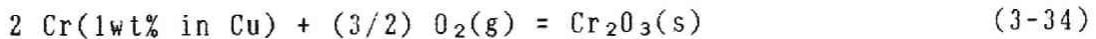
$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(3-9) &= -266670 + 59.86 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= -1115800 + 250.47 T \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (3-18)$$

また3-4では、溶銅中へのCr(s)の溶解に伴う自由エネルギー変化は次式で表わされることを示した。すなわち、



$$\Delta G^\circ(3-23) = 97000 + 73.3 T \quad [\text{J/mol}] \quad (3-25)$$

これらの式を組み合わせることにより



$$\Delta G^\circ(3-34) = -1309800 + 103.9 T \quad [\text{J/mol}] \quad (3-35)$$

が得られる。従って、Cr₂O₃の活量は

$$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = -\frac{1}{2.303} \frac{\Delta G^\circ(3-34)}{RT} + 2 \log [\%Cr] + \frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} \quad (3-36)$$

と表される。上式を用いることにより、測定温度、化学分析によって決定した溶銅中のクロム濃度、起電力測定によって求められる酸素分圧からスラグ中の

Cr₂O₃の活量を求めることができる。なお測定した起電力から平衡酸素分圧を決定する方法については既に2-3-1で説明したので省略する。

3-7-1-(b) 誤差の検討

本研究で測定した起電力および溶銅中のクロム濃度、実験温度により得られたCr₂O₃の活量の値には誤差が含まれる。Cr₂O₃の活量の誤差については第2章で述べたP₂O₅の活量の誤差の検討方法と全く同様である。つまり、表3-8、表3-11に記してあるCr₂O₃の活量の誤差は、

$$d(\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = \frac{1}{2.303} \left[2 \times \left| \frac{d[\%Cr]}{[\%Cr]} \right| + \left| \frac{6FE}{RT^2} \right| \times 3 + \left| \frac{6FE}{RT} \right| dE \right] \quad (3-37)$$

(3-37)式によって決定した。

3-7-2 実験装置及び操作

実験装置はP₂O₅の活量測定時に使用した電気炉、反応管と同様であるため、実験装置図は省略する。但し、いくつかの点でP₂O₅の活量測定時とは条件が異なり検討を要する点がある。

3-7-2-(a) 坩堝との反応性

坩堝には緻密質マグネシア坩堝（日本化学陶業製、MG-12）を使用した。マグネシア坩堝は塩基性スラグに対する耐食性に特に優れ、BaO+BaCl₂系、CaO+CaCl₂系スラグにはほとんどおかされない。しかし、スラグ中にCr₂O₃が存在する場合には、マグネシアクロマイトの形成や、固相間の相互溶解によって目的としたスラグ-メタル間反応が平衡に到達しない可能性がある。以下、測定対象スラグ中のCr₂O₃の活量の値によって2つの場合に分類して坩堝との反応性について検討する。

(i) Cr₂O₃の活量が低く熱力学的にマグネシアクロマイトが生成しない場合

図3-39-(1)にはMgO+Cr₂O₃+MO酸化物3元系においてMOとMgO·Cr₂O₃が熱力学的に共存しない場合の状態図並びに坩堝内の状況を模式的に示してある。

MgO·Cr₂O₃の成分酸化物からの生成自由エネルギーについては報告値⁴³⁾、



$$\Delta G^\circ(3-38) = -10250 + 1.7 T \quad [\text{cal/mol}]$$

$$= -42890 + 7.1 T \quad [\text{J/mol}] \quad (3-39)$$

があるので、MgOとMgO·Cr₂O₃が共存するときのCr₂O₃の活量は

$$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2.303} \times \frac{\Delta G^\circ(3-38)}{RT} \quad (3-40)$$

$$= 0.371 - 2240/T \quad (3-41)$$

(3-41)式で与えられる。いま、測定対象スラグ中のCr₂O₃の活量（図3-39-(1)中の㊸で示されるMgO+Cr₂O₃2元系の2相領域中のCr₂O₃の活量）が、(3-41)式で決定される活量よりも低ければ、坩堝として使用したMgOと測定対象スラグは熱力学的に共存することになり、図3-39-(1)中の㊸で示される3相共存が成立する。従って、固相間の溶解度が十分小さく無視し得る範囲であれば、MgOが共存する条件下における測定結果（図3-39-(1)中㊸の領域におけるCr₂O₃の活量）は、それが存在しないスラグ系におけるCr₂O₃の活量（図3-39-(1)中㊸の領域におけるCr₂O₃の活量）と何等異ならないので、図3-39-(1)中㊸の領域におけるCr₂O₃の活量を決定し得る。

Ford & Ree⁴⁴⁾はCaO+MgO+Cr₂O₃3元系スラグの相平衡に関して検討を行い、1273[K]真空下における状態図の等温断面（図3-40に示す）を報告しているが、この図によればCaOの存在下ではMgO·Cr₂O₃は生成しないこと、すなわちCaOとMgO·Cr₂O₃は熱力学的に共存し得ないことがわかる。なお、本研究ではMgO、CaO、Cr₂O₃を当モル混合し、プレス成形したサンプルをアルゴン中1473[K]で焼成し、X線で相の同定を行ったところ、MgOとCaO·Cr₂O₃のみの存在を確認し、Ford & Reesの報告と一致することを確認した。また、図3-41、図3-15、図3-42に不活性雰囲気中におけるCr₂O₃+MgO⁴⁵⁾、CaO+Cr₂O₃、および空気中におけるCaO+MgO⁴⁶⁾の状態図を示すが1373~1473[K]程度の低温領域における固相間の相互溶解度は十分に小さいことがわかる。また、一般にMgOとCaO·Cr₂O₃と言った結晶構造が全く異なる固体酸化物間の溶解度は十分無視し得る範囲内であると考えられる。つまり、CaO及びCaO·Cr₂O₃飽和スラグ中のCr₂O₃の活量測定時においては、MgO坩堝の使用は熱力学的に全く問題ない。

(ii) マグネシアクロマイトが熱力学的に形成される場合

測定対象であるスラグ中のCr₂O₃の活量がMgO+MgO·Cr₂O₃で規定されるCr₂O₃の活量よりも大きい場合には、マグネシアクロマイトが形成される（図3-39-(2)に示す）。実際、Cr₂O₃飽和スラグ中での活量測定後、坩堝付近のスラグを採取し、X線により相の同定を行った結果、MgO·Cr₂O₃の存在が確認された。しかし、もし、Cr₂O₃の活量がMgO+MgO·Cr₂O₃の2相で規定されていれば（図3-39-(2)中㊸の領域

における活量)、活量は文献値どおりに(3-40)式で表され値を示し、他のスラグ成分組成等に影響を受けないはずであるが、後述(3-7-3)するように $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量は酸化物/塩化物比に依存していることが明らかになり、本研究の実験手法では $\text{MgO}+\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ で Cr_2O_3 の活量が規定されていないことがわかる。すなわち、本研究の実験手法で活量測定を行えばマグネシア坩堝と溶銅間あるいはマグネシア坩堝とスラグ間に $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ が形成され、あたかも $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 坩堝中で平衡実験を行っている状態になっている(図3-39-(2)に模式的の示した)と考えられる。また、 $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の形成反応がスラグ-メタル間のクロム分配、酸素分配より早く進行し、スラグ-メタル間の反応が可逆的に進行しないのであれば、測定した起電力は経時変化を示すはずであるが、本研究で測定したデータはすべて経時変化しないことを確認しており、目的とした反応が十分可逆的に進行しているものと考えられることができる。

3-7-2-(b) 起電力の安定性

本研究ではスラグ中の Cr_2O_3 の活量が一定の条件下で、メタル組成を変化させ測定を行っている。したがって、系の熱力学的自由度は2である。このため、ジルコニアを通してわずかな酸素が測定極側へ透過しても、透過した酸素は溶銅中のクロムと反応してスラグ中に Cr_2O_3 として入り、スラグ中の Cr_2O_3 の活量は変化しない。このため、電解質近傍における濃度分極が進行しにくく、界面の酸素分圧は安定に保たれ易い。すなわち、測定した起電力がきわめて安定であることを意味する。図3-43に自由度が2の場合、自由度が3の場合の起電力の経時変化を示す。もちろん、起電力の安定性はスラグの性状によっても大きく左右されるが、明らかに自由度が小さい系における測定の方が起電力の安定性は良好である。自由度が2の場合には測定する起電力の値が3[分]に1[mV]以下であれば安定であると判断し、自由度が3の場合には1[分]に1[mV]以下の経時変化ならば安定であると判断した。実際に数回の起電力測定で得られた値の標準偏差は概ね2~3[mV]程度であり、上述の判断基準は起電力の測定誤差と比較すると十分に小さい。図3-43に示した例では、355[mV]、322[mV]を測定値として採用した。

以上のように測定極側の特定化合物のポテンシャルを固定することによってより安定な起電力が得られると言う事実は、本研究の様な起電力測定法による溶融合金やスラグ中の成分の活量測定を行う場合に、安定した起電力測定を行うための電極の設計法を考察する上で示唆に富む事実である。

3-7-2-(c)セルの再使用

P_2O_5 の活量測定に使用した酸素センサーは、2~3[min]の測定を3~4回繰り返して、概ね1本のセンサーの浸漬時間は合計10[min]以内であり、それ以上連続して同じ酸素センサーを使用する事はできなかった。一方、全く同じ酸素センサーを Cr_2O_3 の活量測定に使用する際には、同一の酸素センサーを用いてさらに長時間の測定が可能であった。すなわち、余熱した酸素センサーを浸漬して、起電力が少なくとも3[min]の間1[mv]以上変化しないことを確認し、いったんセンサーを湯面から3~5[cm]の位置まで引き上げてモリブデン棒で攪拌したのち、5~10[min]後に起電力の再測定を行って経時変化しないことを確認できればメタルを採取する。この後メタル中のクロム濃度を変化させて新しいスラグ-メタル間の平衡を達成させる。この操作を同一のセンサーを用いて数回繰り返して、センサーの浸漬時間の合計が40~60[min]になったところでセンサーを交換した。このような酸素センサーの使用法が可能であった理由は、 Cr_2O_3 の活量を測定する場合は、 P_2O_5 の活量測定時と比較して酸素分圧が高い場合が多く、このため酸素透過にともなう基準極側 ($Mo+MoO_2$)の濃度分極を起こしにくかったからであると考えられる。

3-7-2-(d) 酸化物の付着

起電力測定に際し P_2O_5 の活量測定時と異なる点としてさらに1つの問題がある。 Cr_2O_3 や $CaO \cdot Cr_2O_3$ といったクロムを含有する酸化物は、ペレット状に焼結したものを5[mm]角程度の大きさに砕いてスラグに添加したが、測定を続けるうちに細かい酸化物粒子が液体スラグ中に懸濁する。この細かい酸化物の粒子はジルコニアセルの表面に吸着し、電解質と溶銅との接触面積が減少する場合が生じた。ジルコニアセルが十分溶銅と接触しない場合には、起電力が安定せず、起電力の測定値が低下する傾向が認められた。このような場合にはモリブデンリード線で付着した酸化物を取り除いたり、セルを浸漬したまま溶銅を激しく攪拌したりすることによって、あるいは、センサーを交換し酸化物の全く付着していないセルを使用することによって、溶銅との接触を確保した。

3-7-3 実験対象スラグの組成と測定温度

3-7-3-(a) $CaO+CaCl_2+Cr_2O_3$ 系

図3-44に3-5で得られたCaO+CaCl₂+Cr₂O₃3元系の状態図の1473[K]における等温断面、及び実験の対象としたスラグのバルク組成を示した。CaO+CaO·Cr₂O₃+Lの3相三角形の液相組成は決定できなかったが、 $X_{CaO}/X_{CaCl_2} = 20/80$ よりCaO濃度が少なく、Cr₂O₃をほとんど含有していないとすれば概ね図3-44のように表すことができる。3相領域中ではCr₂O₃の活量は一定値をとるので、これら2つの3相三角形中のCr₂O₃の活量を測定した。従って実験中、スラグのバルク組成が3相三角形の中から出てCr₂O₃の活量が変わらないよう、それぞれの3相三角形の頂点にあたる組成のスラグを添加した。起電力測定を終了後坩堝内のスラグサンプルを採取してX線により相の同定を行った結果、いずれの場合も目的とする固相の存在が確認できた。また実験中の目視観察から液体スラグが共存していたことも確認しており、これらの事実から実験中は3相共存が成立していたと考えられる。

Cr₂O₃+CaO·Cr₂O₃+Lの3相三角形中では、ほぼ純粋なCr₂O₃が飽和していると考えられるため、Cr₂O₃の活量は1であると推定されたが、1423、1473、1523[K]の3温度で活量測定を行い、実際にCr₂O₃中のCaO·Cr₂O₃の固溶が無視し得る範囲であり、この領域においてはCr₂O₃の活量が1となることを確認した。

また、CaO·Cr₂O₃+CaO+Lの3相共存領域での活量測定は1423、1448、1473、1498、1523[K]の7つの温度において行った。

3-7-3-(b) BaO+BaCl₂+Cr₂O₃系

活量測定の対象としたスラグ組成を図3-45示す。また、BaO+BaCl₂2元系の状態図は図2-18に示した。BaO+BaCl₂+Cr₂O₃3元系については相の平衡関係が明らかでないため、BaO+BaCl₂のモル比を一定に保ってスラグ中のCr₂O₃濃度を変化させ測定を行った。図3-45中のIで示した範囲はスラグサンプルの化学分析によって決定したCr₂O₃の濃度を示している。なお実験温度はすべて1473[K]で統一した。

3-7-4 試料化合物の合成方法

CaO+Cr₂O₃、BaO+Cr₂O₃系の間接化合物の合成方法は3-5-2と同様であり、また、BaO+BaCl₂2元系スラグの合成方法は2-3-5と同様である。またCu+Cr合金の合成方法は3-4-3と同様である。

3-7-5 化学分析と組成の決定

3-7-5-(a) 化学分析

合金中のクロム定量法は3-4-4で述べた方法と全く同様であるので、ここではスラグ中の全クロムの分析方法について述べる。実験温度で固相であった部分の (Cr_2O_3 、 $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ などの化合物中の) Cr_2O_3 は鉍酸には溶けないのでアルカリ融解法を用いて分析した。試料を精秤後、 Na_2CO_3 5[g]と Na_2O_2 3[g]を入れたアルミナ坩堝(日本化学陶業製、SSA-II 内容量30[cc])に入れ、坩堝を振って融剤とよく混合させる。SiC発熱体を使用したマッフル炉中で、200[K]/10[min]の昇温速度で900[K]まで徐々に加熱昇温し、試料中の Cr^{3+} を Cr^{6+} に酸化し融解する。融解反応が終了したことを確認した後炉内より取り出し、常温まで冷却する。内容物を温水で抽出した後、煮沸して過酸化水素を追い出し硫酸(1+1)で中和する。さらに、硫酸、リン酸をそれぞれ5[ml]づつ加えて白煙処理を施す。このときバリウムの硫酸塩に加えて、融解時に使用したアルミナ坩堝に起因する $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ のゲル状の沈澱が生じる場合があるが無視する。白煙処理を行い塩素を気散させた後は、溶銅中のクロム定量時と同様に硝酸銀を触媒としベルオキソ硫酸を酸化剤としてクロムを酸化し、モール塩と過マンガン酸標準溶液によりクロムを定量した。

3-7-5-(b) $X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ および誤差の検討

スラグ中の $X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 、および $d(X_{\text{Cr}_2\text{O}_3})$ は、 P_2O_5 の場合と同様の方法を用いて以下のように決定した。

$$X_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{(\%Cr)}{2 \times 52.00}}{\frac{(\%Cr)}{2 \times 52.00} + \frac{100 - (\%Cr) \times 152.00 / (2 \times 52.00)}{M_{\text{MO} + \text{MX}_2}}} \quad (3-42)$$

ここで、 $M_{\text{MO} + \text{MX}_2}$ は Cr_2O_3 を除くスラグ中の酸化物とハロゲン化物の平均の分子量であり、アルカリ土類金属ハロゲン化物を M_iX_j 、酸化物を MO (但し $\text{M}_i = \text{Ca}, \text{Ba}$
 $\text{X}_j = \text{Cl}$)とあらわし、 Cr_2O_3 を含まないスラグ中のアルカリ土類金属塩のモル比を

$$r_{\text{M}_i\text{X}_j} \text{ および } r_{\text{M}_i\text{O}} \quad (\text{但し } \sum_{i,j} (r_{\text{M}_i\text{X}_j} + r_{\text{M}_i\text{O}}) = 1) \quad (3-43)$$

とおくと、

$$M_{\text{MO} + \text{MX}_2} = \sum_{i,j} (r_{\text{M}_i\text{X}_j} \times M_{\text{M}_i\text{X}_j} + r_{\text{M}_i\text{O}} \times M_{\text{M}_i\text{O}}) \quad (3-44)$$

で与えられる。また、 $d(X_{\text{Cr}_2\text{O}_3})$ は次式で求めた。

$$d(X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) = \frac{2 \times 100 \times 52.00}{M_{\text{MO} + \text{MX}_2}} \times \frac{X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^2}{(\%Cr)^2} d(\%Cr) \quad (3-45)$$

3-7-5-(c) スラグ中におけるクロムの価数

固体あるいは均一液体酸化物中のクロムの価数は、共存する成分元素や雰囲気中の酸素分圧によって種々の値をとることが知られている。本研究ではスラグ中のクロムの価数は3+であるとして Cr_2O_3 の濃度を決定している。

$\text{CaO} + \text{CaCl}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系については、3-5節において、この3元系の相平衡関係は図3-16の様になることを明らかにした。つまり、この3元系スラグ中のクロムの価数は3+であると考えられる。

一方、 $\text{BaO} + \text{BaCl}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系については、酸化物相中のクロムの価数は必ずしも3+であると断言できる情報は得られなかった。しかしながら、

- ① $\text{BaO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 相平衡の結果から、活量測定時の酸素分圧下においては、固体酸化物中のクロムの価数が3+であったこと。
- ② 一般に SiO_2 などの酸性成分を含有する場合に1673[K]程度の高温では固相として Cr_3O_4 が共存したり、また熔融スラグ中に Cr^{2+} が存在する場合があるが、1473[K]程度の低温において、さほど強くない酸性成分である BaCl_2 の共存によってスラグ中のクロムが Cr^{2+} まで還元されるとは考えにくいこと。

以上の理由から測定対象スラグ中のクロムの価数はすべて3+であり、 $\text{BaO} + \text{BaCl}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系として取り扱うことができると仮定した。

3-7-6 3-7のまとめ

起電力法による Cr_2O_3 の活量測定法に関して特に P_2O_5 の活量測定法と異なる点について検討し、次の点について指摘した。

- ① MgO 坩堝による平衡実験が可能であることを説明した。
- ② スラグ中の酸化物の活量を固定することにより起電力測定が容易になることを示した。
- ③ 測定対象スラグ及び温度について説明し、
- ④ スラグ中の全クロムの分析方法を示した。

3-8 CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果及び考察

3-8-1 酸素分圧とクロム濃度の関係

CaO+CaCl₂+Cr₂O₃ 3元系スラグ中のCr₂O₃の活量測定は、図3-44に示す2つの3相領域で活量測定を行っているので、スラグ中の酸化物を1つの成分として考えた場合、熱力学的自由度は1であり、Cr₂O₃の活量は共存する3相によって温度のみの関数として与えられる。酸素分圧と溶銅中のクロム濃度からCr₂O₃の活量を求める式、(3-36)式を変形すると

$$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = - \frac{\Delta G^\circ(3-35)}{2.303 RT} + 2 \log [\%Cr] + \frac{3}{2} \log p_{\text{O}_2} \quad (3-46)$$

$$\log p_{\text{O}_2} = - \frac{4}{3} \log [\%Cr] + \frac{3}{2} \log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - \frac{3 \cdot \Delta G^\circ(3-35)}{2 \cdot 2.303 \cdot RT} \quad (3-47)$$

が得られる。すなわち、温度一定の下ではそれぞれの3相領域において酸素分圧の対数とクロム濃度の対数の間には傾き-3/4の直線関係が成立し、その直線の切片はCr₂O₃の活量と関係づけられる。

表3-8、表3-9、図3-46及び図3-47に本研究により測定した結果を示す。いずれの場合もクロム濃度と酸素分圧の間には期待された直線関係が成立していることが明らかであり、実験結果の妥当性を示している。また同一温度での測定は1から4回の昇温実験を行ったが再現性は良好であった。図中○、●は、測定時に溶銅中のクロム濃度を増加させた場合と減少させた場合に対応するが、これらの間には系統的な相違はみられず、スラグ-メタル間反応が十分可逆的に進行していたことが確認できた。

3-8-2 Cr₂O₃の活量と温度の関係

図3-48には(3-46)式によって求められるCr₂O₃の活量の対数と温度の逆数の関係を示す。

Cr₂O₃+CaO·Cr₂O₃+Lの3相共存領域中のCr₂O₃の活量は3つの温度において測定を行ったが、いずれの温度における測定結果も実験誤差範囲内で $\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ が0であると判断することができる。この結果から不活性雰囲気中、測定温度範囲内においては、固体Cr₂O₃中へのCaO·Cr₂O₃の溶解度は十分小さく、Cr₂O₃の活量は1とおけることがわかる。

CaO·Cr₂O₃+CaO+Lの3相共存領域中のCr₂O₃の活量は1373~1523[K]までの7温度において測定を行った。図3-48に示された測定結果は実験誤差範囲内で直線関係が成立しているとみなすことができる。すなわち、Cr₂O₃の活量の対数は温度の関数として次式で与えられる。

$$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.83 - 3550/T \quad (3-48)$$

本研究で得られた直線は1488[K]において多少屈折しているようにも判断することができる。しかしながら、図中に示したエラーバーからわかるようにこの温度で屈折していると判断するのは困難である。また、仮に直線が屈折していると判断した場合に考えられる要因としては

- ① CaO·Cr₂O₃の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態による平衡相の自由エネルギー変化
- ② 1488[K]前後でMgO·Cr₂O₃の生成反応が進行するかしないかが変化する
- ③ 不明な3元中間化合物の生成

などがあげられるが②については3-6-2及び本節にて後述する様にMgO·Cr₂O₃が生成するとは考えられず、③についても3-5-3で示した通りCaO+CaCl₂+Cr₂O₃3元系中に3元化合物が存在しないと判断せざるを得ないため、本研究の条件下では図3-48の直線に屈折点が生じる妥当な要因であると認め難い。また、CaO·Cr₂O₃は温度、雰囲気によって異なる結晶構造をとることが広く知られている⁴⁷³⁻⁴⁹³が表3-10に示すように報告されている変態温度は研究者によって相違がみられ、また、測定雰囲気もまちまちである。一般に純粋な元素の同素変態の温度は測定雰囲気に依存しないが、化合物の変態温度は(たとえばストイキオメトリックなライコンパウンドであっても)雰囲気中に含まれる化合物構成成分元素のポテンシャルに(例えば酸化物では酸素分圧などに)依存する可能性がある。従って、表3-10に示したように同じアルゴン中の測定結果であっても、MgOの共存下での測定結果とそうでないものとは、異なる変態温度を示す場合がある。しかしながら、本研究では測定終了後の坩堝内のスラグサンプルのX線回折パターンがJCPDSカードの β 相と一致すること、表3-10に示した変態温度はもっとも低い場合でも1728[K]であることなどから、すべて β CaO·Cr₂O₃が形成されているものと判断した。

3-8-3 CaO·Cr₂O₃の生成自由エネルギー

CaOが共存する時のCr₂O₃の活量から次式で示すカルシウムクロマイトの生成自由エネルギーを求めることができる。



すなわち、純粋な固体CaOと固体CaO·Cr₂O₃が共存しているとみなせば、これら化合物の活量を1とおくことができ、(3-48)式の測定結果を代入すると

$$\Delta G^\circ(3-49) = 2.303 R T \log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (3-50)$$

$$= -16200 + 3.8 T \quad [\text{cal/mol}]$$

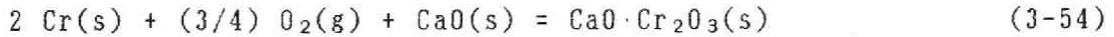
$$= -67800 + 15.9 T \quad [\text{J/mol}] \quad (3-51)$$

となる。図3-49に上式によって得たクロマイトと生成自由エネルギーを示す。また、この反応の生成自由エネルギーについては、3-2-2で紹介したように2つの報告がなされており、

$$\Delta G^\circ(3-49) = -240000 + 97 T \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{滝口と佐野}) \quad (3-52)$$

$$\Delta G^\circ(3-49) = -69000 - 3 T \quad [\text{J/mol}] \quad (\text{Havlica \& Panek}) \quad (3-53)$$

図3-49中にはこれらの報告値も記した。なお、Havlica & Panekは、



(3-54)式で示される反応の自由エネルギーを報告しており、(3-49)式の自由エネルギーを得るためにはCr₂O₃の標準生成自由エネルギーの値が必要になる。Cr₂O₃の標準生成自由エネルギーの値には、3-3で決定した値を用いた。

本研究結果を高温へ外挿すれば、滝口と佐野の測定結果とよく一致するが、Havlica & Panekの結果とは一致していない。一般に、固相と固相から固相が生成する反応のエントロピー変化は小さく、自由エネルギーはあまり温度に依存しない。図3-49に示したように本研究結果及びHavlica & Panekの測定結果の温度依存性は比較的小さく、エントロピーの項はそれぞれ+16, -3[J/K mol]であるが、滝口と佐野の報告では+97[J/K mol]と大きな値となっていることがわかる。クロムの酸化反応のエントロピー項の相違は、種々の報告を比較しても高々25[J/K mol]程度であり相違がみられず、この温度依存性はCr₂O₃の標準生成自由エネルギーに起因する値ではないといえる。

図3-49には次式で示されるマグネシアクロマイトの生成自由エネルギー



$$\Delta G^\circ = -10250 + 1.7 T \quad [\text{cal/mol}]$$

$$= -42890 + 7.1 T \quad [\text{J/mol}] \quad (3-39)$$

をあわせて示した。1200~2000[K]の温度範囲において本研究結果を含めCaO·Cr₂O₃の生成自由エネルギーはMgO·Cr₂O₃の生成自由エネルギーよりも低い。3-6-2で述べたようにCaOの共存下ではCaO·Cr₂O₃とMgOが平衡するため、この場合

には坩堝材として使用したMgOはCr₂O₃とは反応しない。したがって、固相間の固溶が無視できる程度であればMgOを含有しない系の測定結果であるとみなし得る。

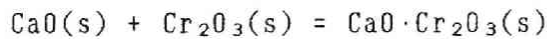
3-8-4 3-8のまとめ

本章ではCaO、CaO・Cr₂O₃両飽和CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグおよびCr₂O₃、CaO・Cr₂O₃両飽和CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定を行い、以下の知見を得ることができた。

- ① CaO飽和CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量は温度に関数として次式で表されることがわかった。

$$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.83 - 3550/T$$

- ② 次式で表される酸化物からのカルシアクロマイトの生成自由エネルギーを得た。



$$\Delta G^\circ (3-49) = -16200 + 3.8 T \quad [\text{cal/mol}]$$

$$= -67800 + 15.9 T \quad [\text{J/mol}]$$

- ③ Cr₂O₃、CaO・Cr₂O₃両飽和CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量は測定誤差範囲内で1とみなすことができ、1423[K]、1523[K]の温度範囲内ではCr₂O₃中へのCaOの溶解に伴う活量低下は無視し得ることがわかった。

3-9 BaO+BaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果及び考察

3-9-1 Cr₂O₃の活量とスラグ組成の関係

表3-11及び図3-50にBaO+BaCl₂+Cr₂O₃3元系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果を示す。それぞれの酸化物/塩化物比においてスラグ中のCr₂O₃の活量はCr₂O₃濃度に依存せず、一定値をとっている。また、Cr₂O₃の活量は酸化物/塩化物比によって4つの水準に分類することができる。図3-51には酸化物/塩化物比に対してスラグ中のCr₂O₃の活量の対数をプロットした。なお、図3-51中に示した活量の値はそれぞれの酸化物/塩化物比における活量値の平均である。また、測定対象スラグは均一液相領域ではないので測定結果を補間するにあたっては、すべて直線で表してある。この図からスラグ中のBaOをBaCl₂で置換するとCr₂O₃の活量が増加することがわかる。また3-8-2で示したCaO飽和スラグ中のCr₂O₃の活量の対数は1473[K]において-1.58程度であり、 $X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 60/40$ の時の活量はCaO飽和スラグ中のCr₂O₃の活量よりも高い値となった。強塩基性スラグ中においてCr₂O₃は酸性成分として働くと考えられるので、塩基度の増加にともなってCr₂O₃の活量は低下することが予想される。しかし、図2-18に示したBaO+BaCl₂2元系の状態図からわかるように実験温度においては3BaO·BaCl₂が飽和するため、たとえ $X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 60/40$ であってもBaOの活量は1にはならない。このため、CaO飽和スラグ中におけるCr₂O₃の活量の方が低い値となっていると考えられる。

3-9-2 自由度の検討

一般にスラグ中の成分の活量は、測定対象であるスラグ中の凝縮相の数によって、組成依存性が異なるはずである。3-6-3で述べたように、本研究でCr₂O₃の活量測定の対象としたBaO+BaCl₂+Cr₂O₃3元系の相平衡関係は解明されていない。そこで、スラグ中の凝縮相の数によって測定対象系の熱力学的自由度がどのように変化するかを検討し、Cr₂O₃の活量の組成依存性について考察した。BaO+BaCl₂+Cr₂O₃3元系については、スラグ中の凝縮相の数と熱力学的自由度の間の関係は次の3通りの場合が考えられる。

①スラグ中の凝縮相が1つの場合（測定対象スラグが均一液相の場合）

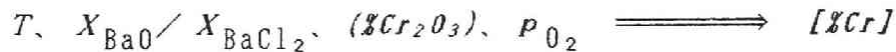
成分数；Cr, O, Cu, Cr₂O₃, BaO, BaCl₂, O₂7

拘束条件 ; $Cr+O=Cr_2O_3$ $O=(1/2)O_2$ 2

相数 ; slag, metal, gas 3

自由度 ; $f=(7-2)-3+2=4$

温度とスラグ組成、酸素分圧を決定すれば溶銅中のクロム濃度が決まる。つまり、



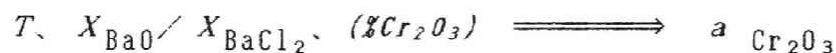
あるいは、スラグ相についてのみ考慮すれば、凝縮相に加わる圧力は1で一定であるとして

成分数 ; $Cr_2O_3, BaO, BaCl_2$ 3

相数 ; slag 1

自由度 ; $f=3-1+1=3$

となり、自由度は3、すなわち、系の温度とスラグ組成を決定すればスラグ中の成分の活量が決定される。



②スラグ中の凝縮相が2つの場合

メタル、ガス相中の成分を考慮すれば、

成分数 ; $Cr, O, Cu, Cr_2O_3, BaO, BaCl_2, O_2$ 7

拘束条件 ; $Cr+O=Cr_2O_3$ $O=(1/2)O_2$ 2

相数 ; slag(1), slag(2), metal, gas 4

自由度 ; $f=(7-2)-4+2=3$

スラグ中の成分についてのみ考えれば、

成分数 ; $Cr_2O_3, BaO, BaCl_2$ 3

相数 ; slag(1), slag(2) 2

自由度 ; $f=3-2+1=2$

③スラグ中の凝縮相が3つの場合

メタル、ガス相中の成分を考慮すれば、

成分数 ; $Cr, O, Cu, Cr_2O_3, BaO, BaCl_2, O_2$ 7

拘束条件 ; $Cr+O=Cr_2O_3$ $O=(1/2)O_2$ 2

相数 ; slag(1), slag(2), slag(3), metal, gas5

自由度 ; $f=(7-2)-5+2=2$

温度と酸素分圧を決めれば溶銅中のクロムの活量（濃度）が決まる。つまり、



スラグ中の成分についてのみ考えれば

成分数 ; $Cr_2O_3, BaO, BaCl_2$ 3

相数 ; slag(1), slag(2), slag(3)3

自由度 ; $f=3-3+1=1$

温度を決めればスラグ中の成分の活量は定まる。つまり、



本研究の測定結果から測定対象とした範囲内ではそれぞれの X_{BaO}/X_{BaCl_2} 比においてスラグ中の Cr_2O_3 の活量が一定になることが明らかになった。すなわち、上述の③の場合に相当し、温度と酸素分圧を決定すれば溶銅中のクロムの活量が特定の値に定まることを意味する。図3-52に測定した酸素分圧の対数と溶銅中のクロム濃度の対数の関係を示した。いずれの X_{BaO}/X_{BaCl_2} 比の場合においても酸素分圧とクロム濃度の間には傾き $-3/4$ の直線関係

$$\log p_{O_2} = -\frac{4}{3} \log [Cr] + \frac{3}{2} \log a_{Cr_2O_3} - \frac{3 \cdot \Delta G^\circ(3-35)}{2 \cdot 2.303 \cdot R T} \quad (3-47)$$

が成立しており、測定中 Cr_2O_3 の活量が一定であったと確認できる。

3-9-3 BaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 3元系相平衡関係の推定

前節の結果からいずれの X_{BaO}/X_{BaCl_2} 比の活量測定時においても測定対象スラグが3相領域に入っていると考えられる。そこで、これらの実験事実をもとに BaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 3元系スラグの相平衡関係を推定した。推定するにあたっては、

- ① 同じ活量を示す領域は必ず同じ3相3角形中に含まれること。
- ② 反対に異なる活量値を示す領域は異なる3相3角形中に含まれること。

をルールとして、以下の点を仮定した。

- ③ スラグ中のクロムはすべて3価で存在する。
- ④ いずれの活量もCaO飽和スラグ中の Cr_2O_3 の活量よりも高い値となっていることから、実験中固体のBaOは飽和していない。
- ⑤ クロム濃度のきわめて少ない領域において2液相共存領域がある。
- ⑥ 固体 Cr_2O_3 は固溶体を形成せず、 Cr_2O_3 飽和領域中では Cr_2O_3 の活量は1である。

⑦ BaO+Cr₂O₃ 2 元系中間化合物として BaO·Cr₂O₃ が存在する。

⑧ BaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 3 元系中間化合物として BaO·BaCl₂·2Cr₂O₃ が存在する。

図3-53には活量測定結果から推定される相平衡関係の1例を示したが、活量測定結果を十分に説明し得るものではない。さらに、上述の仮定は現段階では実験的に確認されていないことを含んでいるため、図3-53示した状態図の等温断面は不確かなものである。たとえば、他の3元化合物を想定することや、BaO+Cr₂O₃ 2元系の中間化合物を考えることもできる。

3-9-4 坩堝材との反応の可能性

(3-39)式に示した反応の生成自由エネルギーから MgO と MgO·Cr₂O₃ が共存するときの Cr₂O₃ の活量が求められる。

$$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.371 - 2240/T \quad (3-40)$$

$$= -1.15 \quad \text{at } 1473[\text{K}] \quad (3-55)$$

図3-51に示した BaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 系スラグ中の Cr₂O₃ の活量は、いずれの

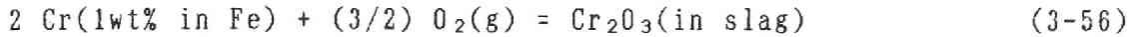
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}$ 比においても(3-55)式に示される値よりも高くなっている。従って、坩堝近傍では MgO·Cr₂O₃ が生成していると考えられる。しかしながら、

$X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}$ 比の変化に対応してスラグ中の Cr₂O₃ の活量に変化していること、溶銅中のクロム濃度を上昇させた場合と、減少させた場合に系統的な相違が認められず溶融スラグ-溶銅間の反応が十分可逆的に進行していると考えられることから、3-7-2の②の場合に相当し、MgO坩堝表面はマグネシアクロマイトで覆われており、測定中には目的としたスラグ-メタル間反応が平衡しているものと判断した。

3-9-5 BaO+BaCl₂系フラックスによる含クロム溶鉄脱磷の可能性

3-2-2において CaO 系フラックスによる含クロム溶鉄からの酸化脱磷が容易でないと考えられることを示した。一方、BaO+BaCl₂ 系フラックス中の Cr₂O₃ の活量は CaO 系フラックスよりも高い値を示し、Cr₂O₃ を酸化剤とする含クロム溶鉄からの脱磷が可能であると推定される。図3-54に BaO+BaCl₂ 系フラックスによる含クロム溶鉄からの脱磷を念頭においた 1673 [K] におけるポテンシャルダイヤグラムを示す。含クロム溶鉄中のクロムとフラックス中の Cr₂O₃ が平衡する時の酸素分圧は、溶鉄

中のクロムと酸素からCr₂O₃を生成する反応の自由エネルギーを用いて、(3-57)式で表すことができる。



$$\log p_{\text{O}_2} = -\frac{4}{3} \log h_{\text{Cr}} - \frac{3 \times \Delta G^\circ(3-56)}{2 \times 2.303 \times R T} + \frac{3}{2} \log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (3-57)$$

ここで、 $\Delta G^\circ(3-56)$ はTurkdogan¹⁹⁾が報告している次式の反応に対する自由エネルギー変化



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(3-58) &= 4600 - 11.20 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= 19200 - 46.86 T \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (3-59)$$

と3-3で決定したCr₂O₃の標準生成自由エネルギーから、次式

$$\Delta G^\circ(3-56) = \Delta G^\circ(3-9) - \Delta G^\circ(3-58) \quad (3-60)$$

$$\begin{aligned} &= -275900 + 82.26 T \quad [\text{cal/mol}] \\ &= -1154200 + 218.66 T \quad [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (3-61)$$

で与えられ、 h_{Cr} は溶鉄中のクロムの活量は含クロム溶鉄中のクロム、ニッケル、カーボン、燐の濃度は18、8、4、0.02 wt% であるとし、Sigworth²⁰⁾が報告している相互作用係数を用いると、

$$\log h_{\text{Cr}} = 0.961 \quad (3-62)$$

である。(3-59)式、(3-62)式を用いて(3-57)式の第2項までを求めると、1673[K]においては-13.1である。また、図3-50から $X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}$ が35/65~60/40の範囲においてはCr₂O₃の活量の対数は-1.1であるので、(3-57)式で与えられる酸素分圧は、

$$\log p_{\text{O}_2} = -13.7 \quad (3-63)$$

で与えられる。(なお、ここで1473[K]におけるCr₂O₃の活量から1673[K]におけるCr₂O₃の活量を求めるにあたっては、Cr₂O₃の活量は温度に依存しないと仮定した。)従って、BaO+BaCl₂系フラックスで脱燐を行う際にクロムロスを抑えるためには、図3-54中の点A及び点Bを通る直線以下の酸素分圧でなければならない。

また、 $X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 48/52$ 、 $X_{\text{P}_2\text{O}_5} = 0.04$ であるフラックス中のP₂O₅の活量は、1673[K]において(2-74)式(第2章参照)を用いれば、

$$\log a_{\text{P}_2\text{O}_5} = -28.4 \quad (3-64)$$

である。したがって、 $X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2} = 48/52$ のフラックスを用いた場合には、図中点Aで示される燐濃度(約20ppm)までクロムを酸化ロスすることなく脱燐が

可能であることがわかる。

一方、図中B点はクロムを酸化ロスすることなく50ppmまで脱燐できるときの酸素分圧と燐ポテンシャルの関係を表している。このときの P_2O_5 の活量は図中の副目盛りから

$$\log a_{P_2O_5} = -27.5 \quad (3-65)$$

であることがわかる。

図3-55に1673[K]において P_2O_5 の活量が(3-65)式よりも低い領域、すなわちクロムロスを抑えて50ppmまで脱燐できる領域を $BaO+BaCl_2+P_2O_5$ 系の組成三角形上に示す。また、同図中には松尾ら³⁷⁾がAODにおいて $BaO+BaCl_2+Cr_2O_3$ 系スラグにより脱燐を施したときの処理末期のスラグ組成を●で示してある。なお、脱燐末期のスラグ中の成分組成を表3-12に示す。このスラグ中には Cr_2O_3 、 Fe_xO などの酸化物が入っているため、この3元系スラグとしては取り扱えないが、簡単のため BaO 、 $BaCl_2$ 、 P_2O_5 のモル数から再計算して3元系スラグとして表した。この報告によれば脱燐処理後のスラグ中の P_2O_5 のモル分率は0.005であり、図3-55中では、ほとんど $BaO+BaCl_2$ 2元系スラグの組成に近い。図中に示した●は、本研究結果から熱力学的にクロムロスを抑えて酸化脱燐が可能な範囲内に含まれており、本研究結果から実炉規模での実験結果を熱力学的に説明づけることができた。

3-9-6 3-9のまとめ

本節では $BaO+BaCl_2+Cr_2O_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量測定を行ったが、これらの活量測定結果から以下の知見を得ることができた。

- ① $BaO+BaCl_2+Cr_2O_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量は測定した組成範囲内で Cr_2O_3 の濃度に依存しない。従って測定対象スラグは3相共存領域であると考えられる。
- ② $BaO+BaCl_2+Cr_2O_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量は X_{BaO}/X_{BaCl_2} が上昇するとともに低下する。
- ③ X_{BaO}/X_{BaCl_2} が35/65~60/40の範囲における $BaO+BaCl_2+Cr_2O_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量は、 CaO 及び $CaO \cdot Cr_2O_3$ 飽和 $CaO+CaCl_2+Cr_2O_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量よりも高く、クロムの酸化ロスを低減できるという観点から $BaO+BaCl_2$ 系フラックスよる含クロム溶銑からの酸化脱燐は有利である。

3-10 結言

本章では含クロム溶銑脱磷用のフラックス中の Cr_2O_3 の活量測定結果について報告した。本章で得られた成果を要約すると次のようである

第1に、スラグ中の Cr_2O_3 の活量測定方法を検討し、 $\text{Cu}+\text{Cr}$ 合金—スラグ間のクロム分配が平衡している状態でジルコニア固体電解質を用いた起電力測定により平衡酸素分圧を測定し、 Cr_2O_3 の活量測定が可能であることを示した。さらに、 Cr_2O_3 の活量測定に先立ち不可欠な2つの熱力学的情報、すなわち Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギー、および、 $\text{Cu}+\text{Cr}$ 合金中のクロムの活量を決定した。

第2に測定対象スラグ系の相平衡関係について検討を行い、 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系中には $\text{CaO}+\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{liquid}$ および $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{liquid}$ の2つの3相3角形の存在を確認した。また、 $\text{BaO}+\text{CrO}_x$ 2元系固体酸化物中のCrの価数は $X_{\text{BaO}}/X_{\text{Cr}}$ および p_{O_2} に依存することを示し、従来、報告されていた $\text{BaO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系状態図の不正確な点を明らかにした。

第3に $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Cr_2O_3 の活量測定を行い、1373[K]~1523[K]の温度範囲においてCaO及び $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 飽和スラグ中の Cr_2O_3 の活量を温度の関数として表すことができた。また、1473[K]における $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系スラグ中の Cr_2O_3 の活量は、スラグ中の Cr_2O_3 濃度にはほとんど依存せず $X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}$ の比に大きく依存すること、 $X_{\text{BaO}}/X_{\text{BaCl}_2}$ が35/65~60/40の範囲における Cr_2O_3 の活量は、CaO及び $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 飽和スラグ中の Cr_2O_3 の活量よりも高いことが明らかになった。さらに、脱磷平衡に関するポテンシャルダイアグラムによって、特に $\text{BaO}+\text{BaCl}_2$ 系フラックスによる酸化脱磷の可能性を熱力学的に検討した。

参考文献

- 1) 住田 守弘、安藤 道英、中村 浩一、野瀬 正照、中島 啓之、高崎 義則；
鉄と鋼，vol. 69，(1983)，S959
- 2) 片山 祐之；”融体精錬反応の基礎と研究”，第122、123回西山記念技術講座，
(1978)，pp. 91-121，日本鉄鋼協会
- 3) G. K. Sigworth and J. F. Elliott; Metal Science, vol. 8, (1974),
pp. 298-310
- 4) N. J. Grant and J. Chipmann; Trans. AIME, vol. 167, (1946),
pp.134-154
- 5) N. J. Grant, E. C. Roberts and J. Chipmann; Trans. AIME, vol. 200
(1954),pp. 145-149
- 6) E. Plockinger; Arch. Eisenhütten. , vol. 22, (1951), pp.283-293
- 7) 滝口 新市、佐野 信雄；鉄と鋼，vol. 74，(1988)，pp. 809-815
- 8) J. Havlica and Z. Panek; Silicaty, vol. 1, (1977), pp. 13-18
- 9) F. Irmann; J. Am. Chem. Soc. , vol. 74, (1952), pp. 4767-4770
- 10) O. Kubashewski and C. B. Alcock; "Metallurgical thermochemistry",
5th edition, (1983), p. 378, Pergamon Press Ltd.
- 11) A. K. Mohanty and D. A. R. Kay; Metallur. Trans. , vol. 6B, (1975),
pp. 159-166
- 12) Van Wijngaarden; MINTEC Report NO.M365
- 13) 松尾 亨、亀川 憲一、阪根 武良；鉄と鋼，vol. 75，(1989)，pp. 454-461
- 14) 井上 茂、碓井 務、山田 健三、高橋 謙治；NKK技報，No. 125，(1989)，
pp. 52-57
- 15) K. Ono, S. Nishi and T. Oishi; Trans. Jap. Inst. Metals, vol. 25,
(1984), pp.810-814
- 16) L. Timberg and J. M. Toguri; J. Chem. Thermodynamics, vol. 14, (1982),...
pp.193-199
- 17) D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin; Bull. Alloy Phase Diagrams,
vol. 5, (1984), pp. 59-68
- 18) J. F. Elliott and M. Gleiser; "Thermochemistry for steelmaking",
(1960), Pergamon Press, vol. 1, p. 620

- 19) E. T. Turkdogan; in "Making Shaping and Treating of Steel", 10th edition, W. T. Lankford, N. L. Somways, R. F. Craver and H. E. McGannon eds., 1985, p.389, Association of Iron and Steel Engineering.
- 20) F. N. Mazandarany and R. D. Pehlke; J. Electrochem. Soc. , vol. 121, (1974), pp. 711-714
- 21) J. M. Ramsey, D. Caplan and A. A. Burr; J. Electrochem. Soc. , vol. 103, (1956), pp. 135-138
- 22) Y. Jeannin, C. Mannerskantz and F. D. Richardson; Trans. AIME, vol. 227, (1963), p.300-305
- 23) L. A. Pugliese and G. R. Fitterer; Metallur. Trans. , vol. 1, (1970), pp. 1997-2002
- 24) D. Janke and W. A. Fischer; Arch. eisenhuttenwes. , vol.46, (1975), pp. 755-760
- 25) 岡田 辰三、古久保 未雄、松尾 良郎; 工業化学雑誌, vol. 46, (1943), pp. 324-325
- 26) H. M. Chen and J. Chipman; Trans. A. S. M. , vol. 38, (1947), pp. 70-116
- 27) E. J. MacIver and S. S. Teale; U. K. A. E. A. Res. Group Atomic Energy Estab. , Report AERE-R 4942, 17, (1965)
- 28) O. Kubaschewski and C. B. Alcock; Metallurgical Thermochemistry, (1979), 5th edition, Pergamon Press, p. 379
- 29) I. A. Novokhatskii and L. M. Lenev; Russian J. Inorganic Chem., vol. 11, (1966), pp. 1078-1081
- 30) 鈴木 健一郎、三本木 貢治; 鉄と鋼, vol. 58, (1972), pp. 1579-1593
- 31) J. D. Tretjakow and H. Schmalzried; Ber. Bunsenges. , vol. 69, (1965), pp. 396-402
- 32) E. T. Turkdogan; "Physical Chemistry of High Temperaturer Technology", (1980), Accademic Press, p. 10
- 33) K. T. Jacob; J. Electrochem. Soc. , vol. 124, (1977), pp. 1827-1831
- 34) H. Davies and W. W. Smeltzer; J. Electrochem. Soc. , vol. 124, (1974), pp. 543-549

- 35) JANAF THERMOCHEMICAL TABLE; J. Phys. Chem. Ref. Data, vol.4, [1], (1975), p.92
- 36) M. Iwase, E. Ichise, N. Yamada; Steel Res. , vol. 56, (1985), pp. 319-326
- 37) 大石 敏雄、小野 勝敏; 日本金属学会報, vol. 25, (1986), pp. 291-
- 38) 上野 影平; キレート滴定法, 第16版, 南江堂, pp. 267-277
- 39) S. Ya. Goldeev and V. I. Serdyukov; Inorg. Materials, vol. 3, (1967), pp. 1440-1443
- 40) H. Ullmann, D. Naumann and W. Burk; Z. Phys. Chem. , vol. 237, pp.337-346
- 41) T. H. Etsell and S. N. Flengas; Met. Trans. , vol. 3, (1972), pp. 27-36
- 42) 岩瀬 正則、藤村 候夫、盛 利貞; 日本金属学会誌, vol. 39, (1975), pp.952-959
- 43) E. T. Turkdogan; "Physical chemistry of High Temperature Technology", (1980), Accademic Press, p.14
- 44) W. F. Ford and W. J. Rees; Trans. Brit. Ceram. Soc. , vol.48, (1949), pp. 291-321
- 45) A. Muan and E. F. Osborn; "Phase equilibria among oxides in steel making", (1965), Addison-wesly Publishing company, Inc. , p.46
- 46) R. C. Doman, J. B. Barr, R. N. McNally and A. M. Alper; J. Am. Ceram. Soc. , vol. 46, p. 317 (cited from "Phase Diagrams for Ceramists", vol. 1, p. 102)
- 47) Z. Panek and E. Kanclir; Silicaty, vol. 2, (1976),pp.113-122
- 48) Ya. I. Ol'Shanskii, A. I. Tsvetkov and V. K. Shlepov; DAN SSSR, vol.96, (1954), pp.1007-1009
- 49) W. F. Ford and J. White; Trans. Brit. Ceram. Soc. , vol.48, (1949), pp. 417-427

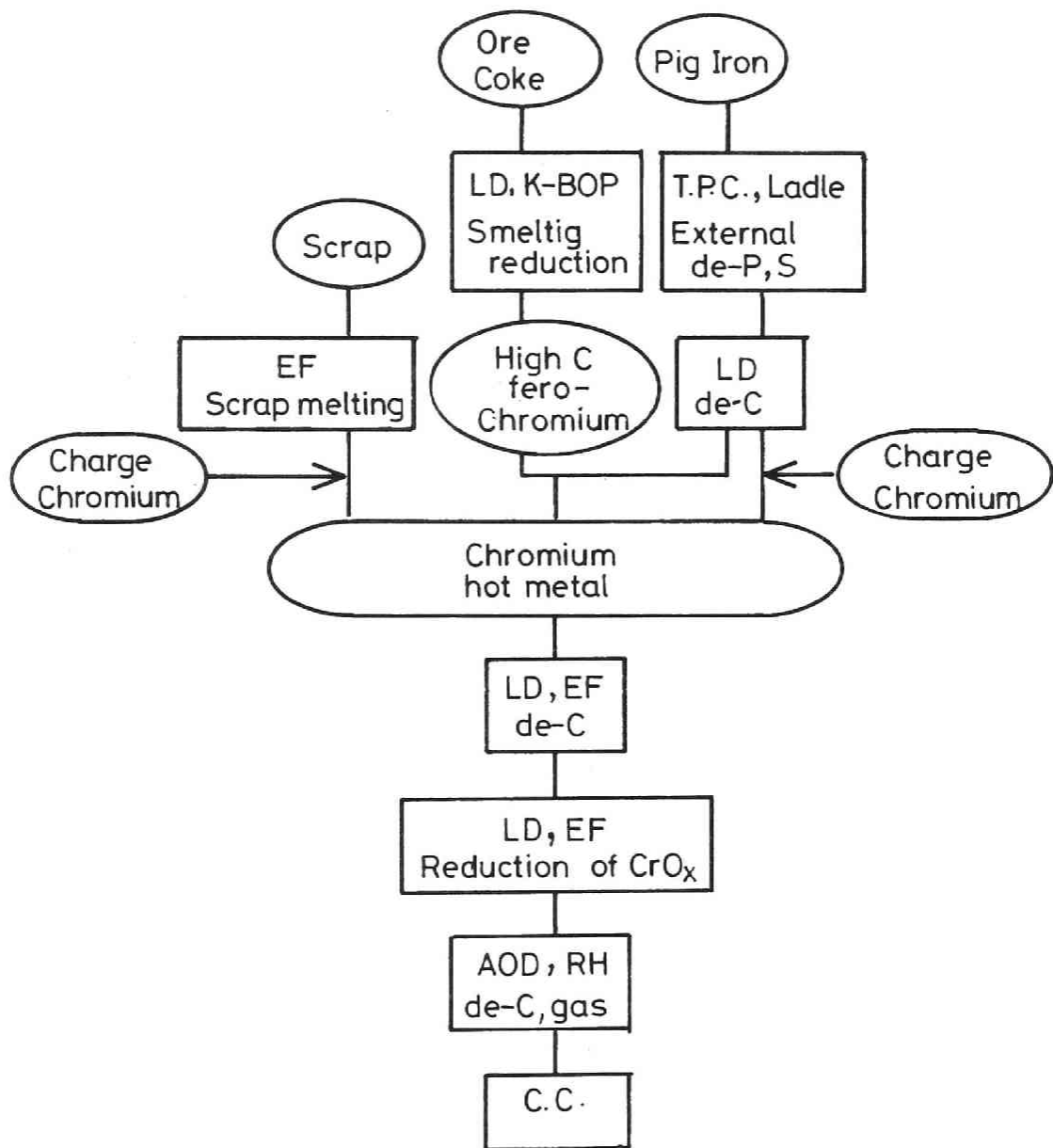


図3-1 わが国における代表的ステンレス製造プロセスフローの一例

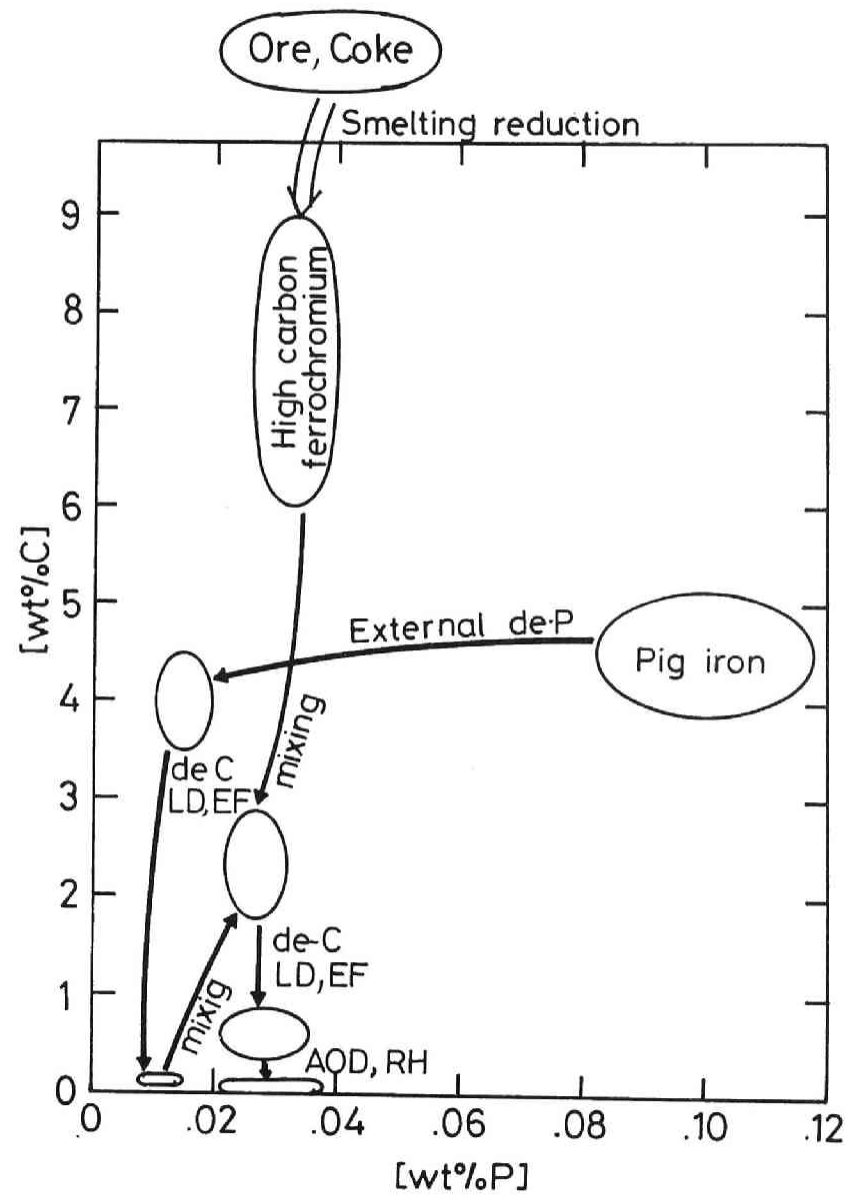
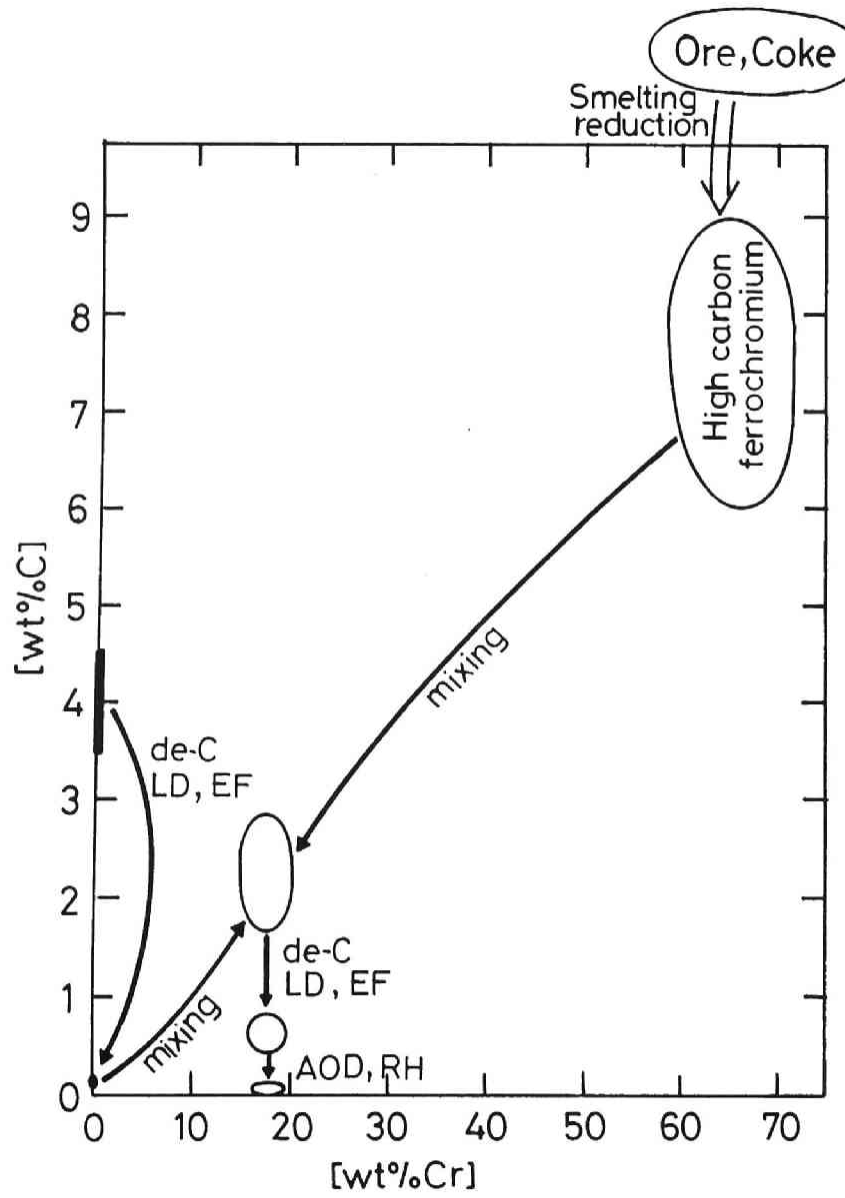


FIG. 2 (a) — Steelmaking process flow

FIG. 2 (b) — Steelmaking process flow

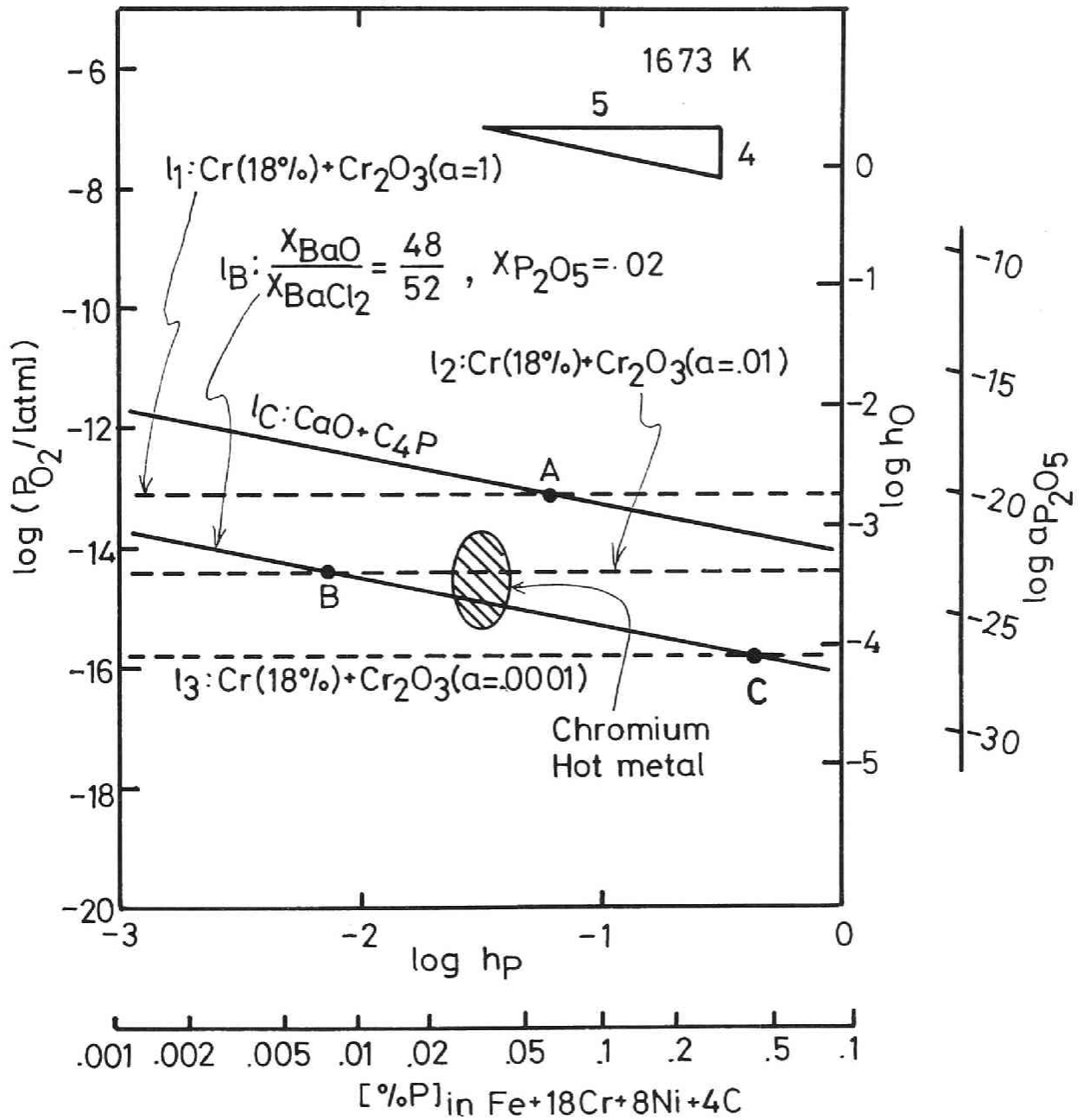


図3-3 ステンレス製造過程における脱磷平衡に関するポテンシャルダイヤグラム

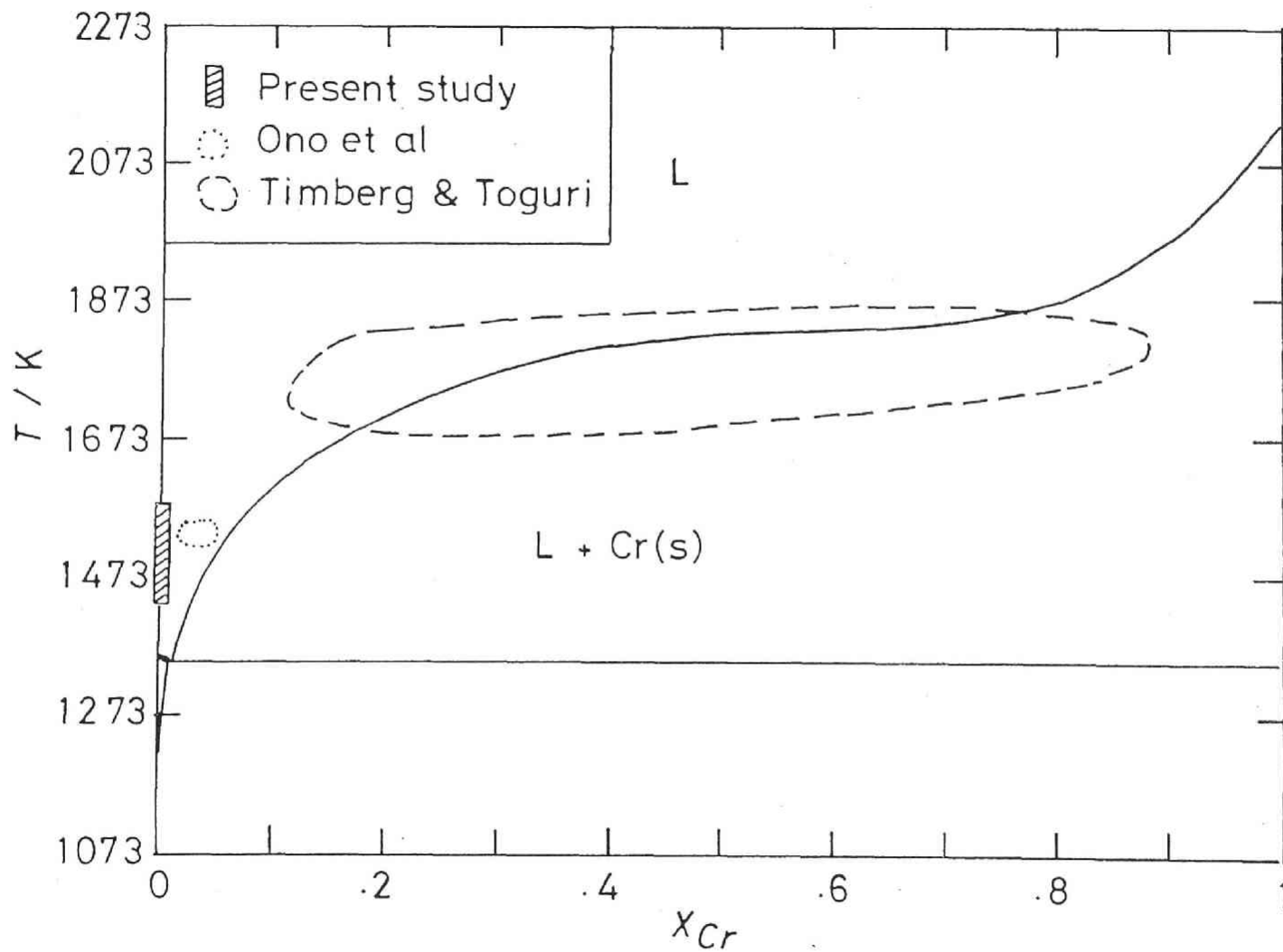


図3-4 Chakrabarti & Laughlin¹⁷⁾によるCu+Cr 2元系状態図とOno et al.¹⁵⁾、Timberg & Toguri¹⁶⁾および本研究によるCu+Cr合金中のCrの活量測定範囲

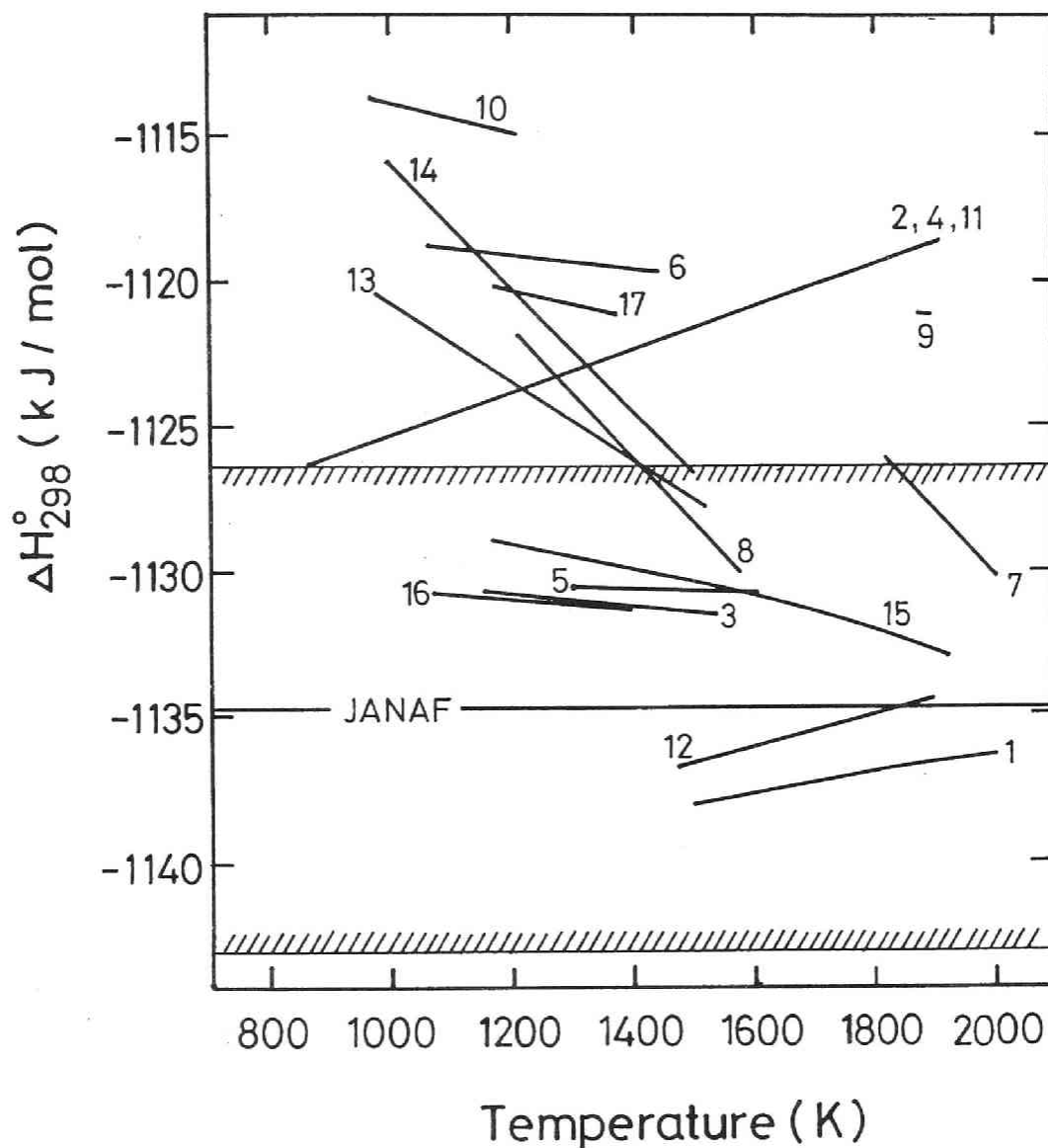


図3-5 $\Delta H_{298}^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ と温度の関係(図中の番号は表3-2中の番号に対応する。)
 1 Elliott & Gleiser, 2 Turkdogan, 3 Masandarany & Pehlke, 4 Ramsey et al.,
 5 Jeannin et al., 6 Puguliese & Fitterer, 7 Fischer, 8 岡田ら, 9 Chen & Chipman,
 10 MacIver & Teal, 11 Kubachewskii, 12 Novokhatskii & Lenev, 13 鈴木と三本木,
 14 Tretjakow & Schmalzried, 15 Turkdogan, 16 Jacob, 17 Davie & Smeltzer

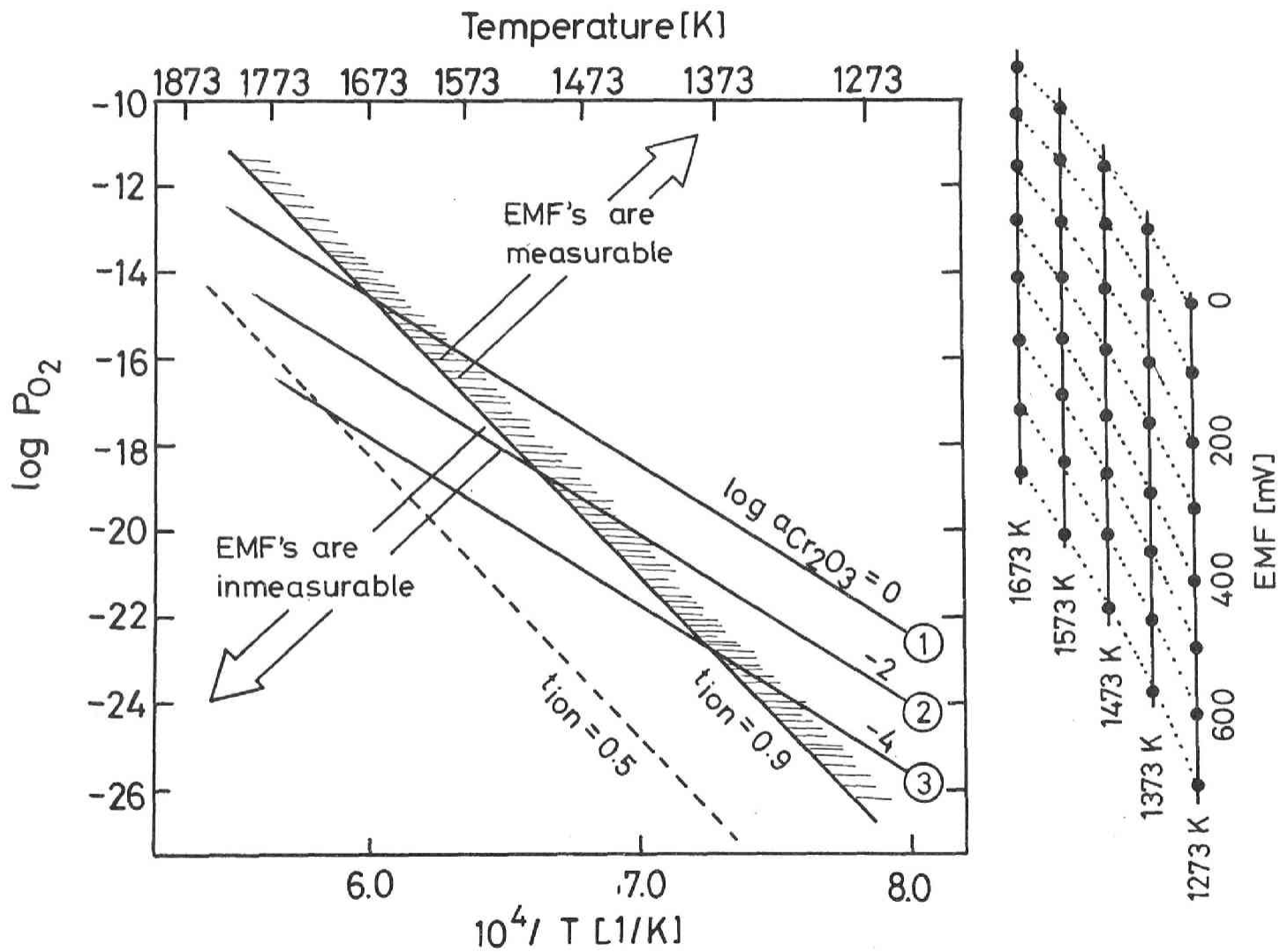


図3-6 ジルコニア固体電解質を用いた起電力法によって測定可能な Cr_2O_3 の活量

直線①: $\log a_{Cr_2O_3} = 0, a_{Cr} = 1$ 直線②: $\log a_{Cr_2O_3} = -2, a_{Cr} = 1$

直線③: $\log a_{Cr_2O_3} = -4, a_{Cr} = 1$

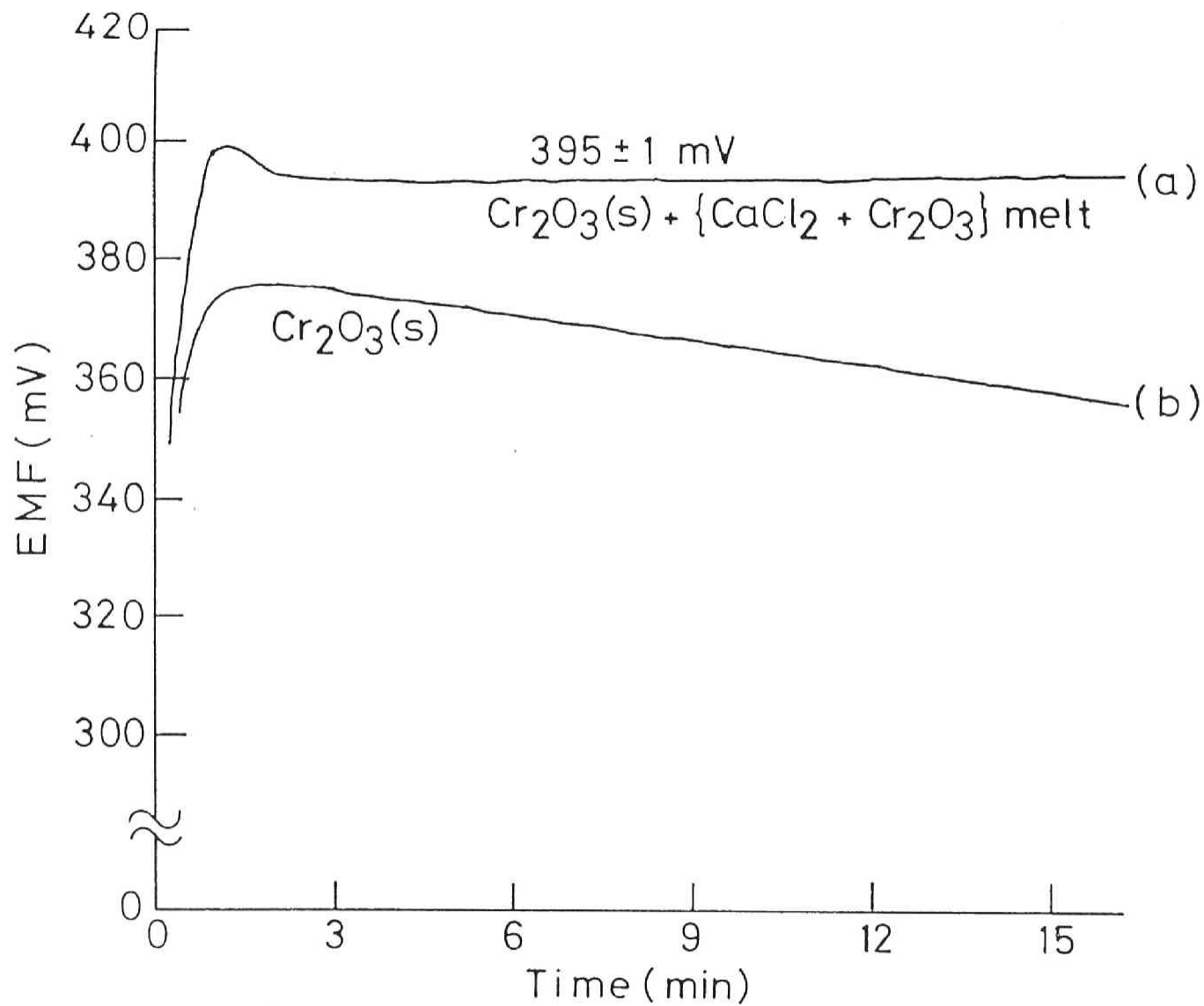


図3-7 起電力測定時における液体スラグの (CaCl_2) の役割

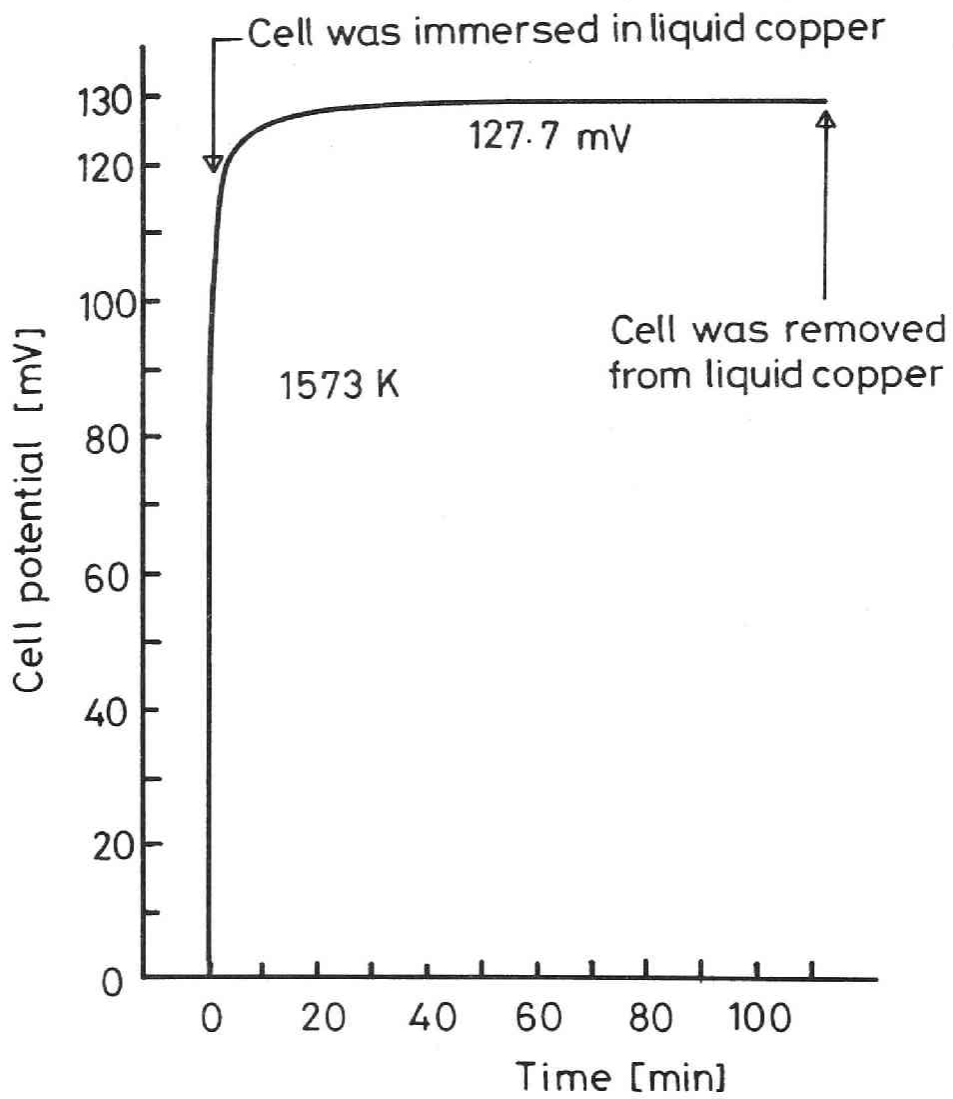


図3-8 固体スラグのみと溶銅とを平衡させた場合の起電力の経時変化の一例³⁵⁾

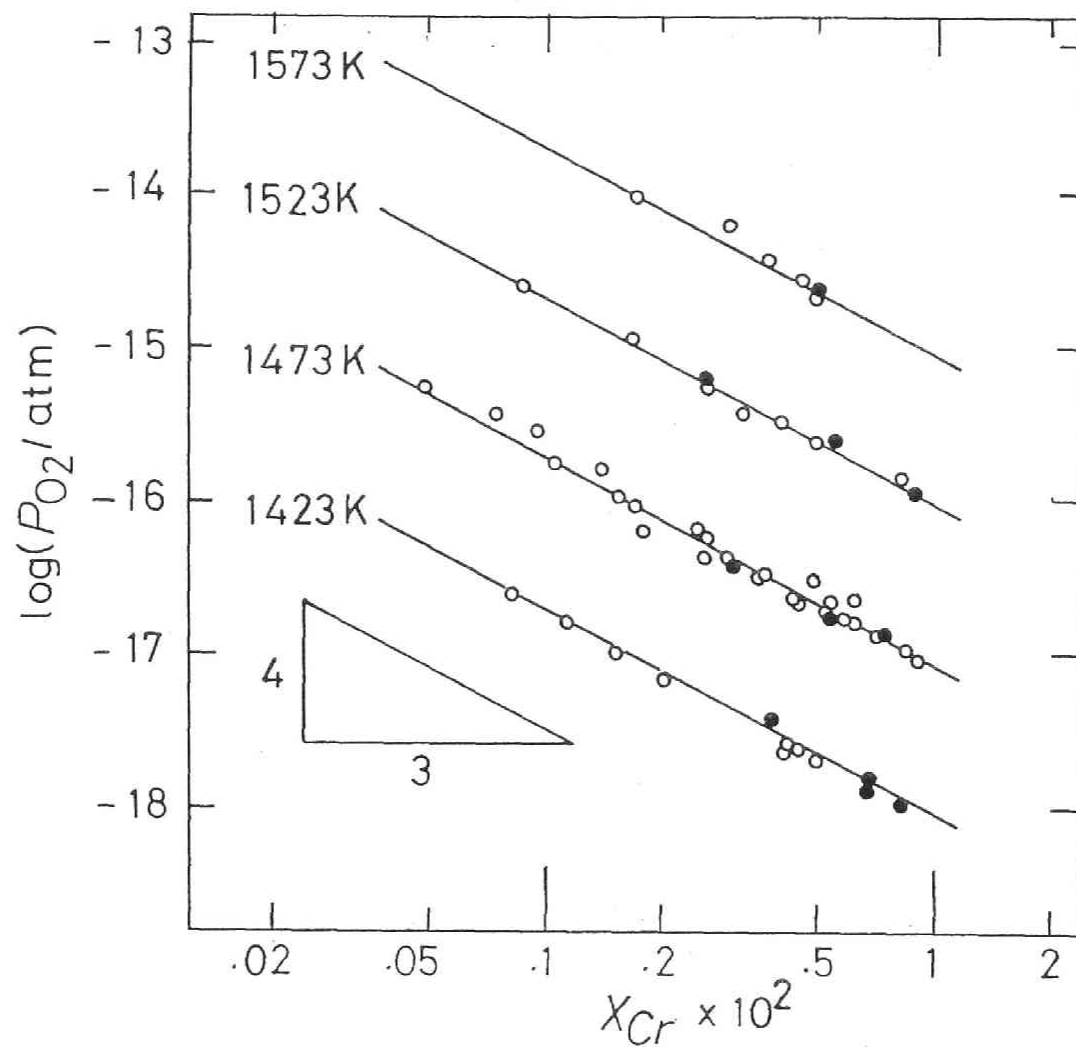


図3-9 酸素分圧と溶銅中のクロム濃度の関係

- : 溶銅中のクロム濃度を減少させた場合の測定結果
- : 溶銅中のクロム濃度を増加させた場合の測定結果

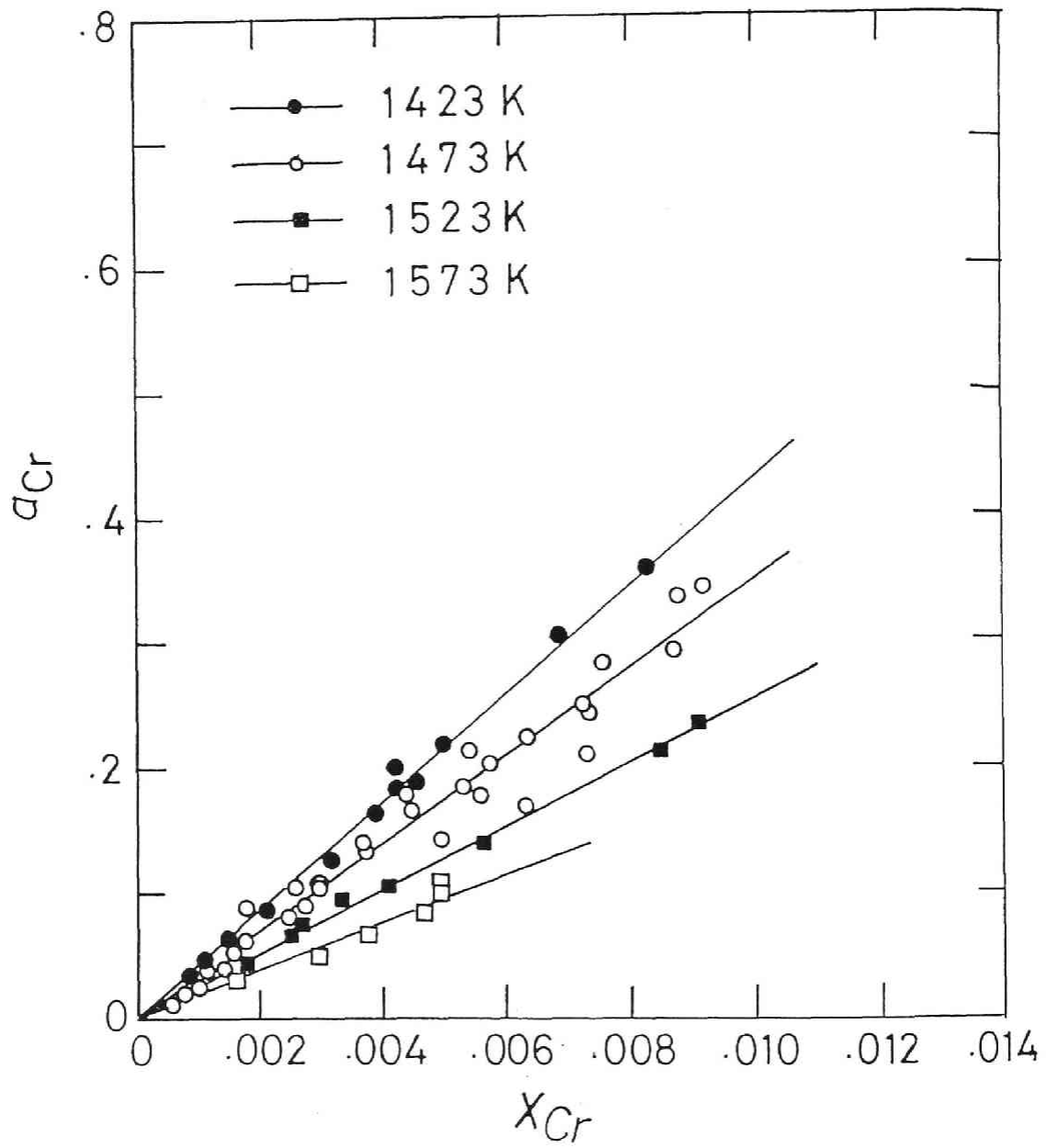


図3-10 1373[K], 1423[K], 1473[K], 1523[K]における溶銅中のクロムの活量曲線

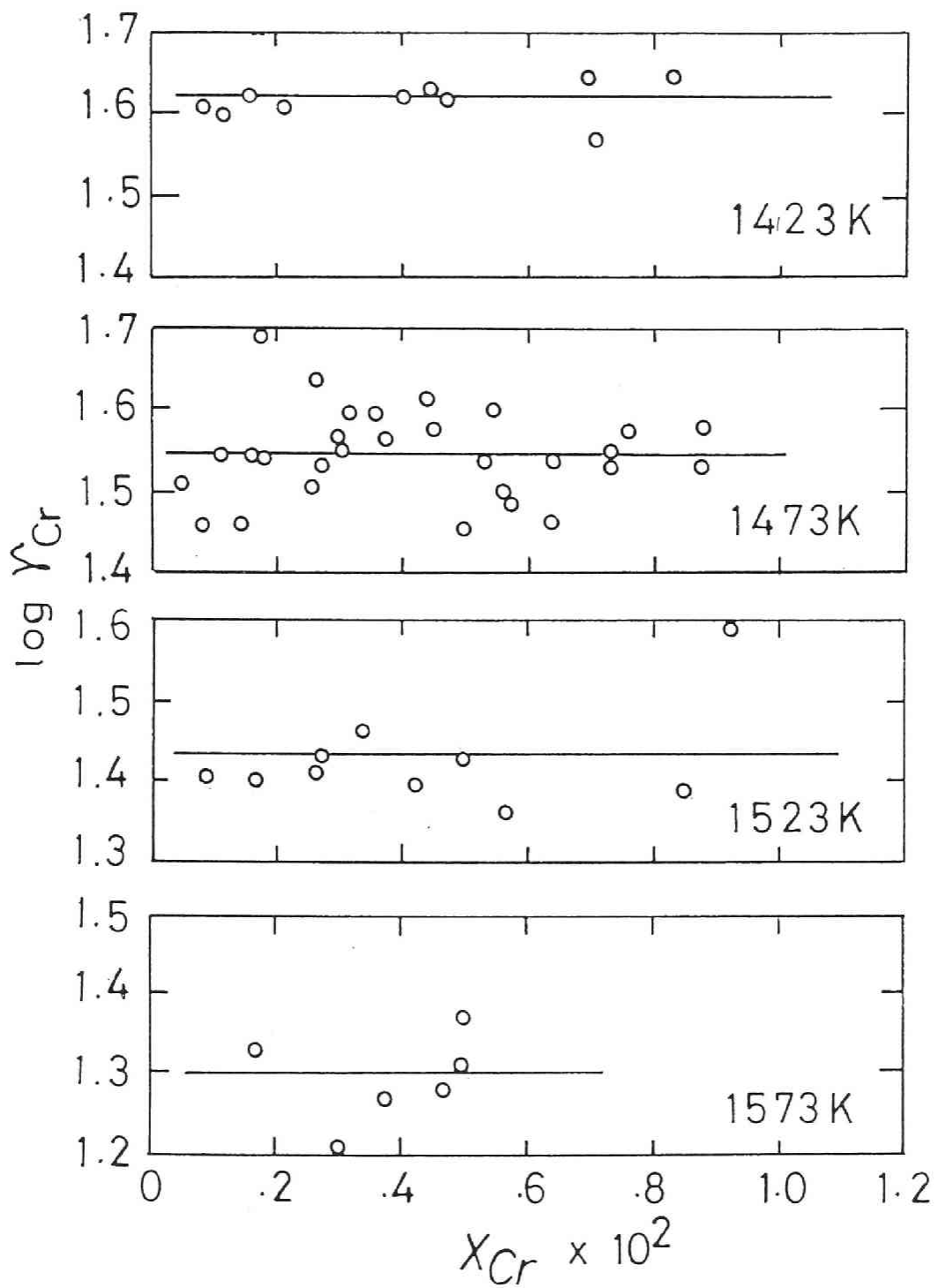


図3-11 溶銅中のクロムの活量係数とクロム濃度の関係

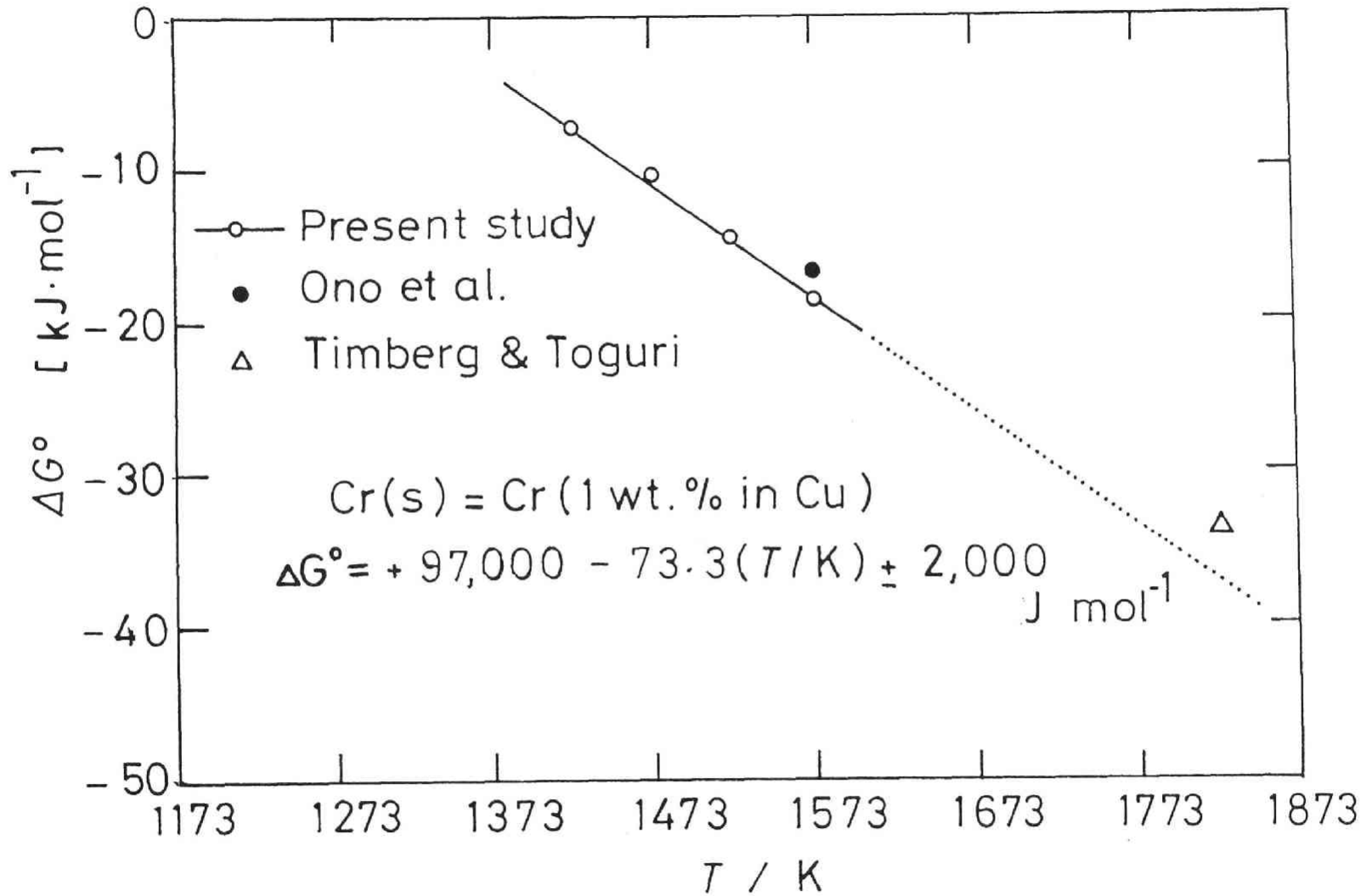


図3-12 固体クロムの溶銅中への溶解にともなう自由エネルギー変化

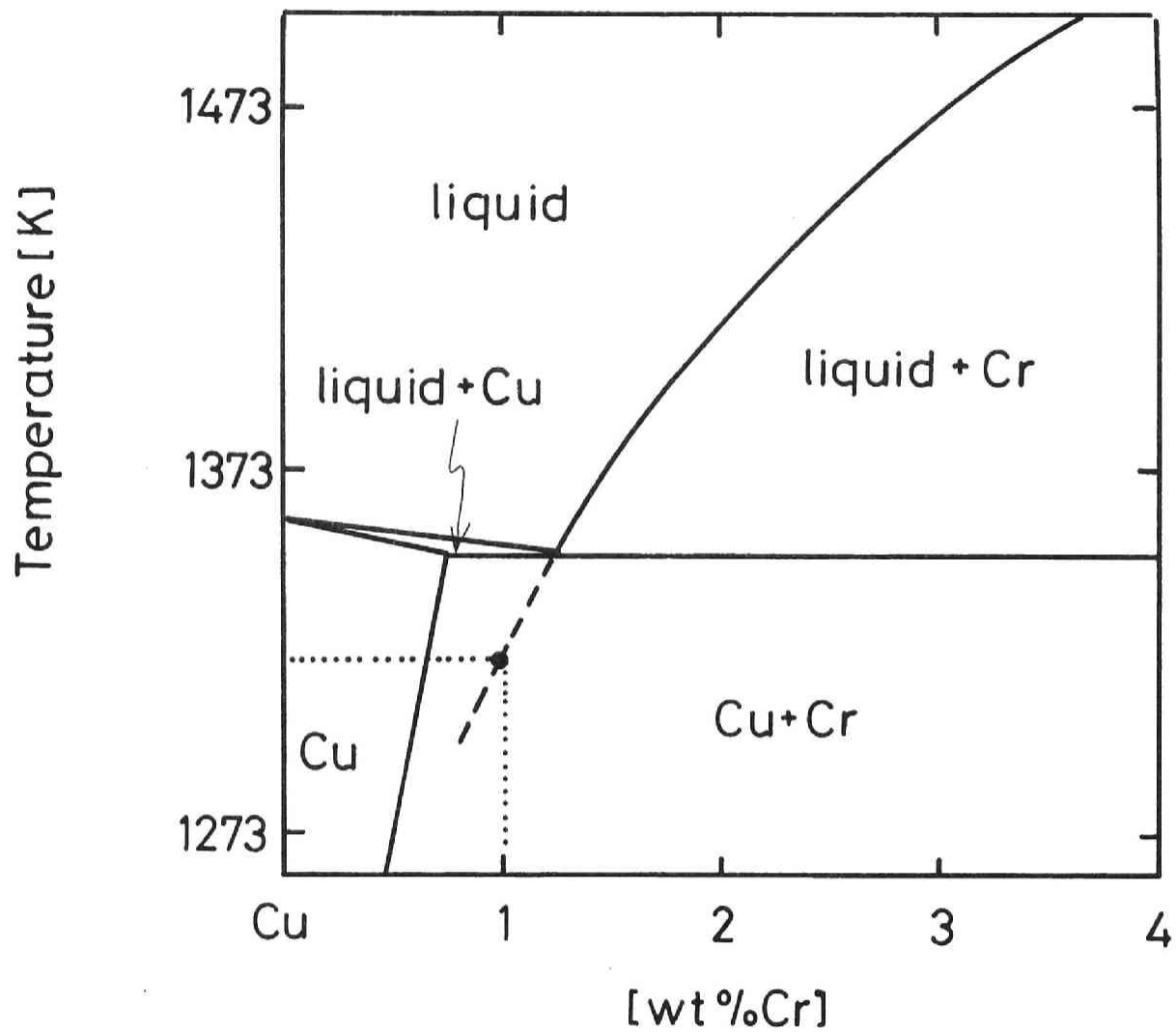


図3-13 固体クロムの溶銅中への溶解にともなう自由エネルギーから求めた仮想的固体クロムの飽和濃度

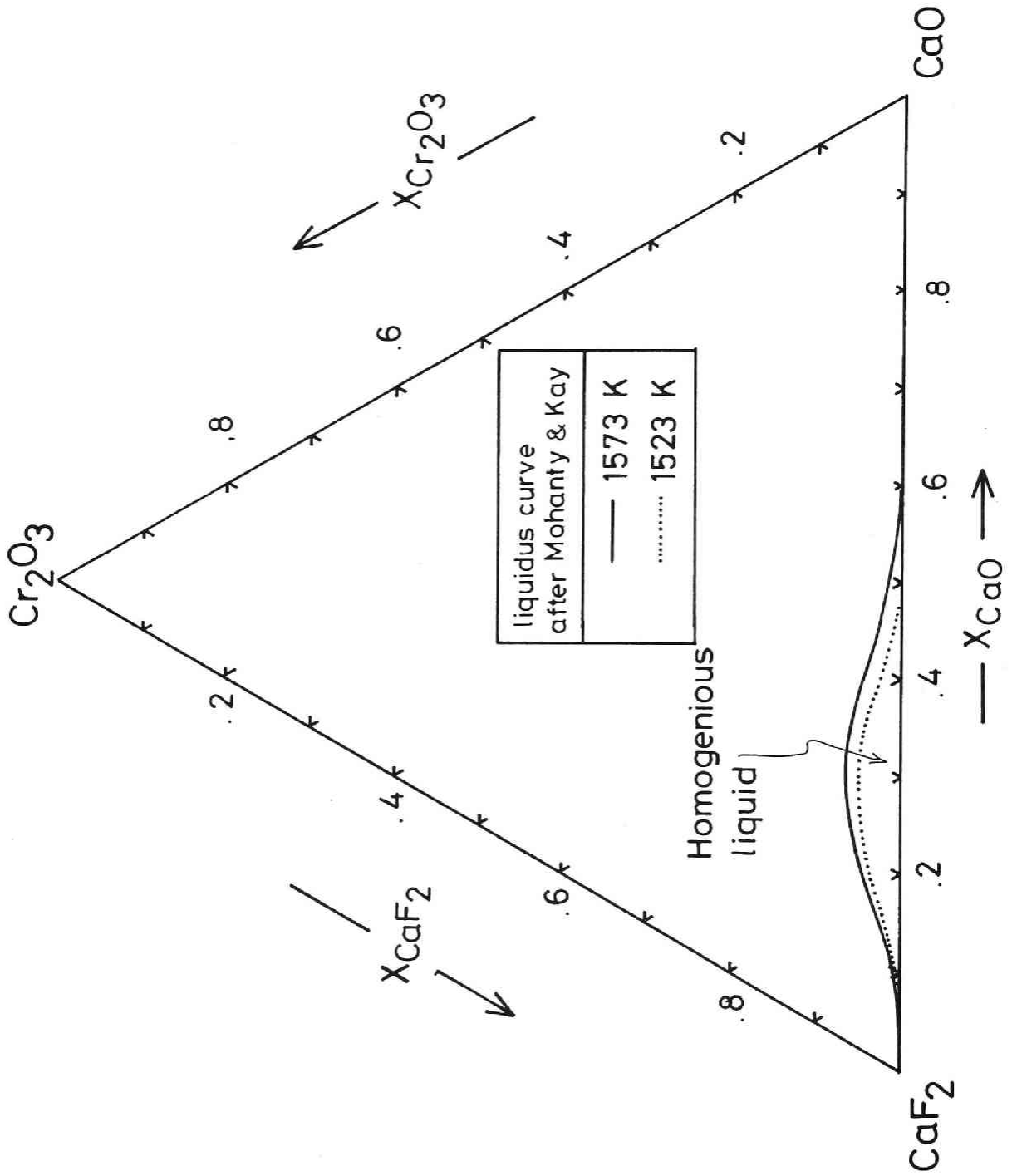


図3-14 Mohanty & Kay¹⁾によるCaO+CaF₂+Cr₂O₃系における液相領域

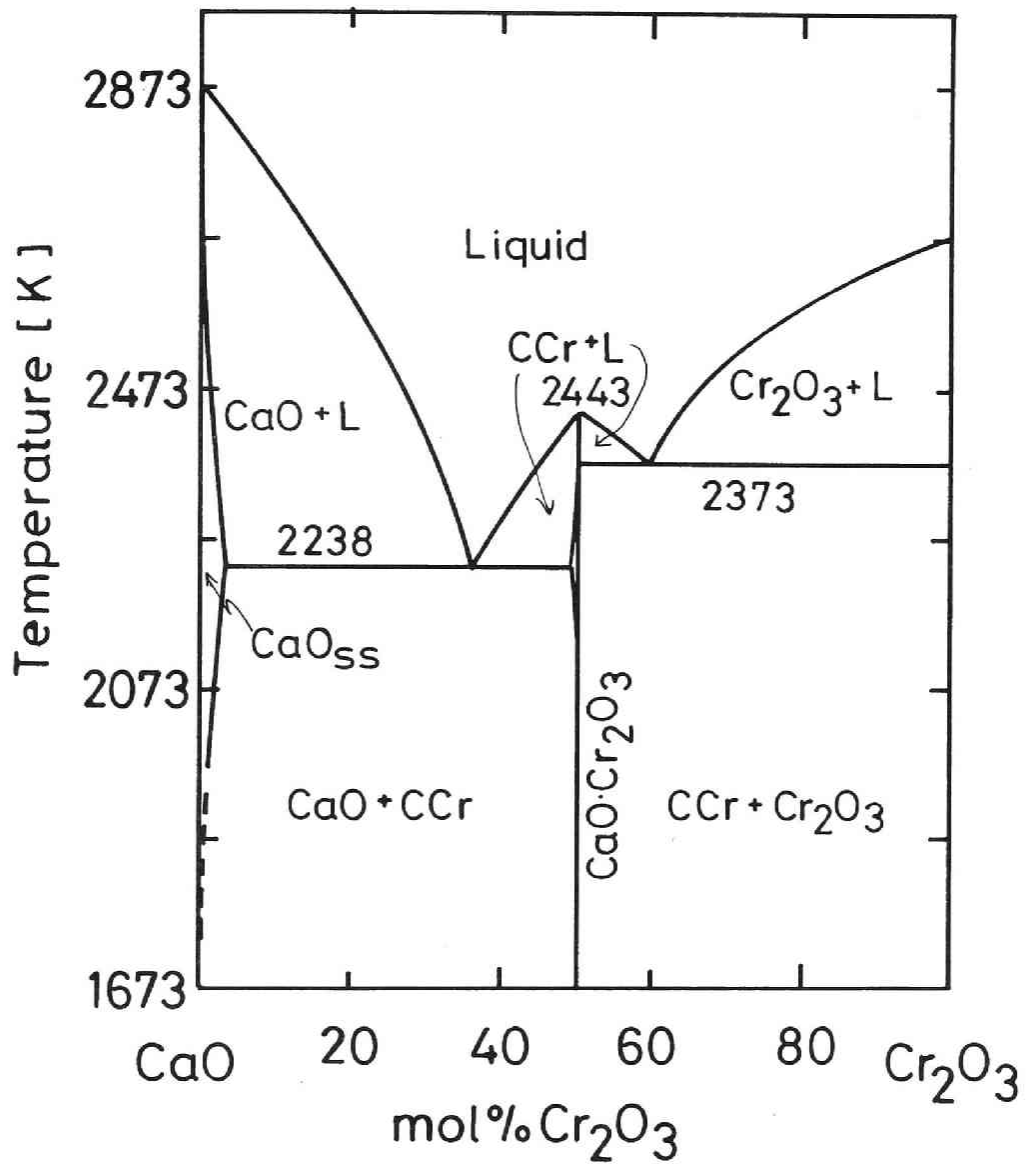


図3-15 不活性雰囲気中におけるCaO+Cr₂O₃2元系状態図⁴⁶⁾
 CCr:CaO·Cr₂O₃

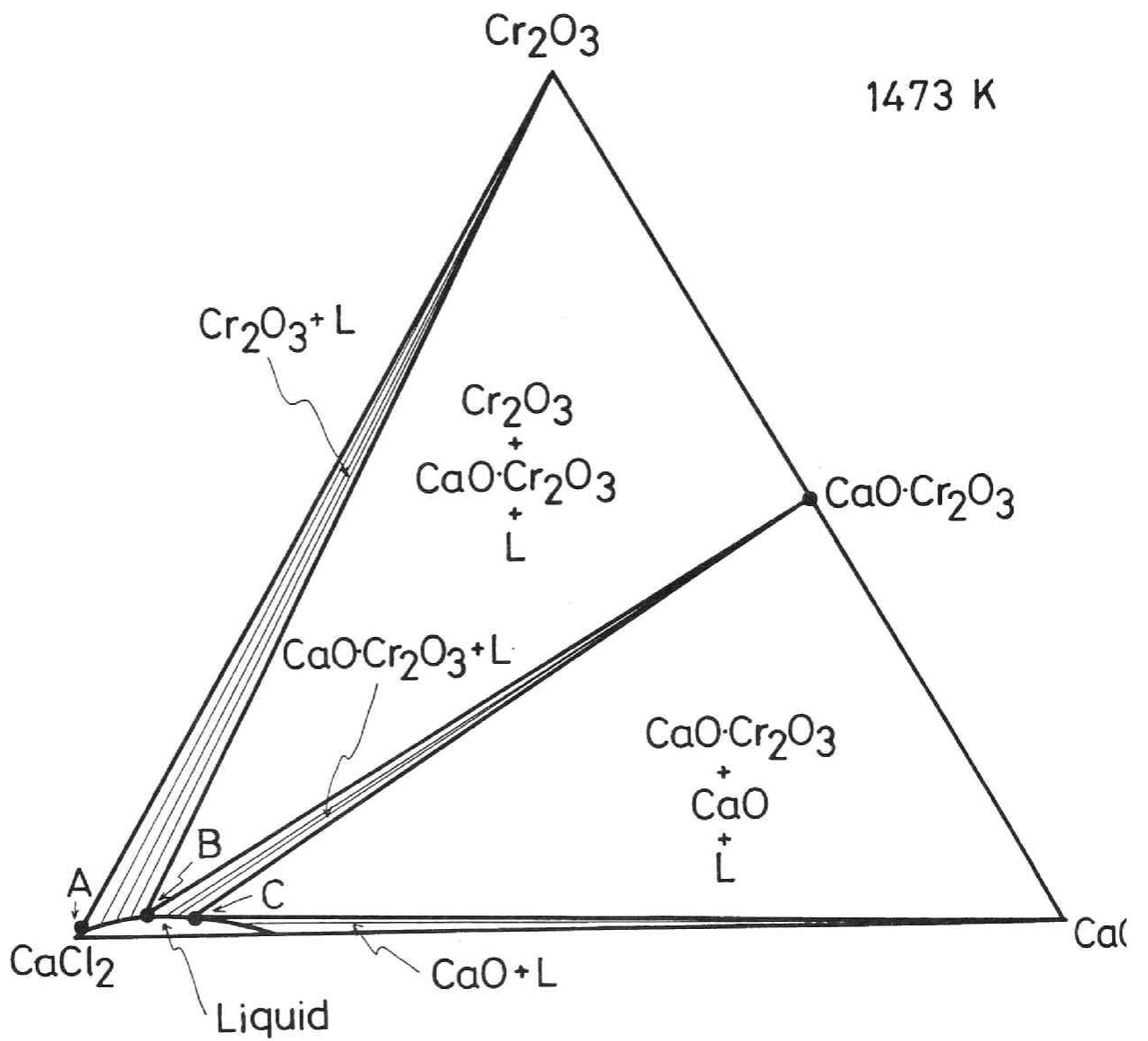


図3-16 CaO+CaCl₂+Cr₂O₃ 元系状態図の1473[K]における予想等温断面図

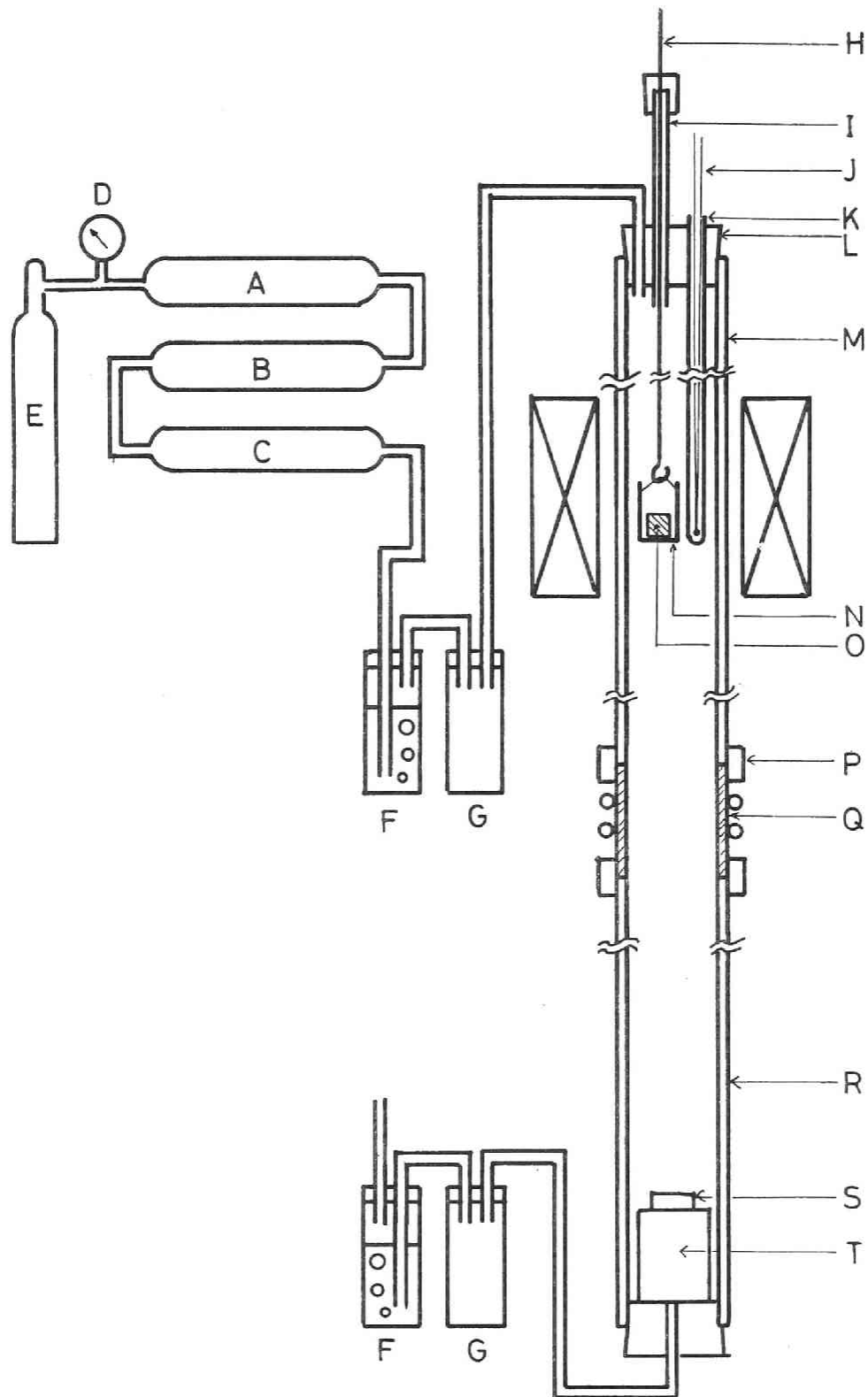


図3-17 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 元系相平衡実験に使用した実験装置

A: シリカゲル, B: 過塩素酸マグネシウム, C: 五酸化燐, E: Arガスシリンダー, F: オイルブリーダー,
 G: ガスリザーバー, H: Moロッド, I: ムライト製チューブ, J: Pt-PtRh熱電対, K: ムライト製熱電対保護管,
 L: シリコンゴム栓, M: ムライト製反応管, N: 白金坩堝, O: 試料, P: 真空ゴム管, Q: 水冷銅パイプ,
 R: パイレックスチューブ, S: 鉄製ホルダ, T: 真鍮ブロック

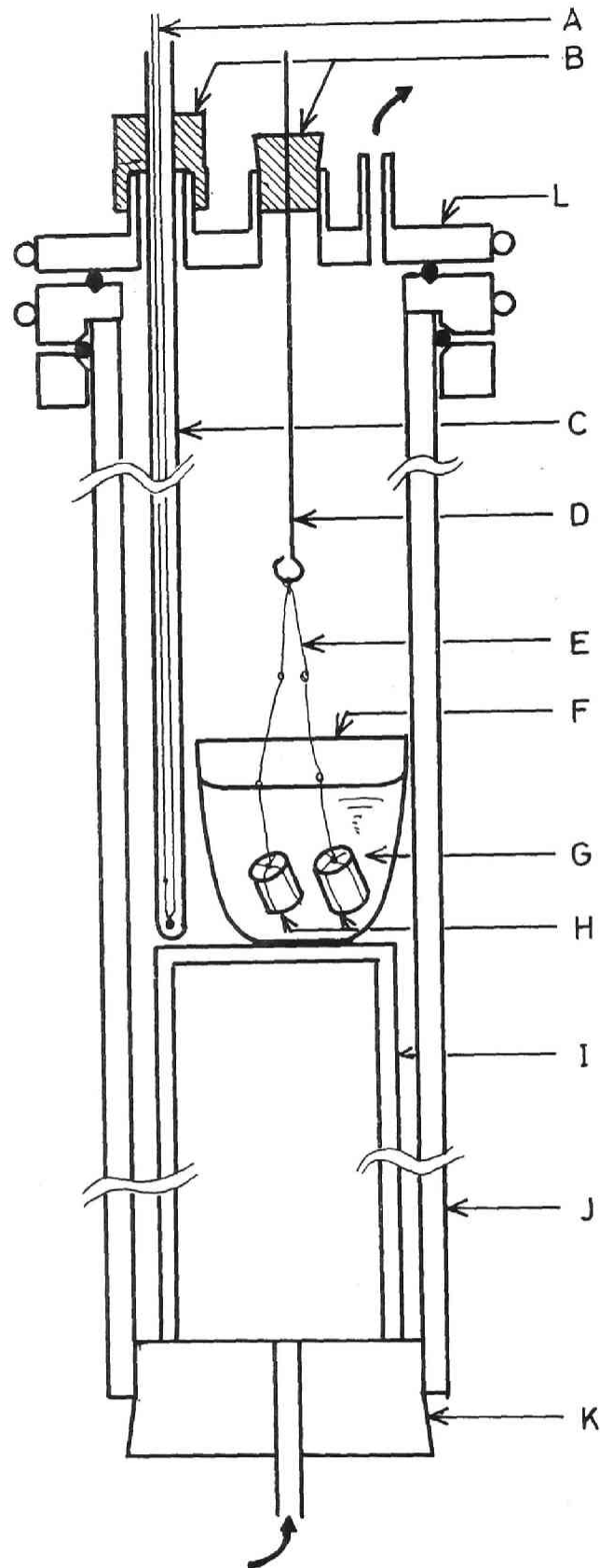


図3-18 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 元系 3 相三角形の組成決定に使用した実験装置

A:Pt-PtRh熱電対、B:シリコンゴム栓、C:ムライト製熱電対保護管、D:Moロッド、
 E:白金線、F:白金坩堝、G:熔融 CaCl_2 、H:試料ペレット、I:MgO支持台、
 J:ムライト製反応管、K:シリコンゴム栓、

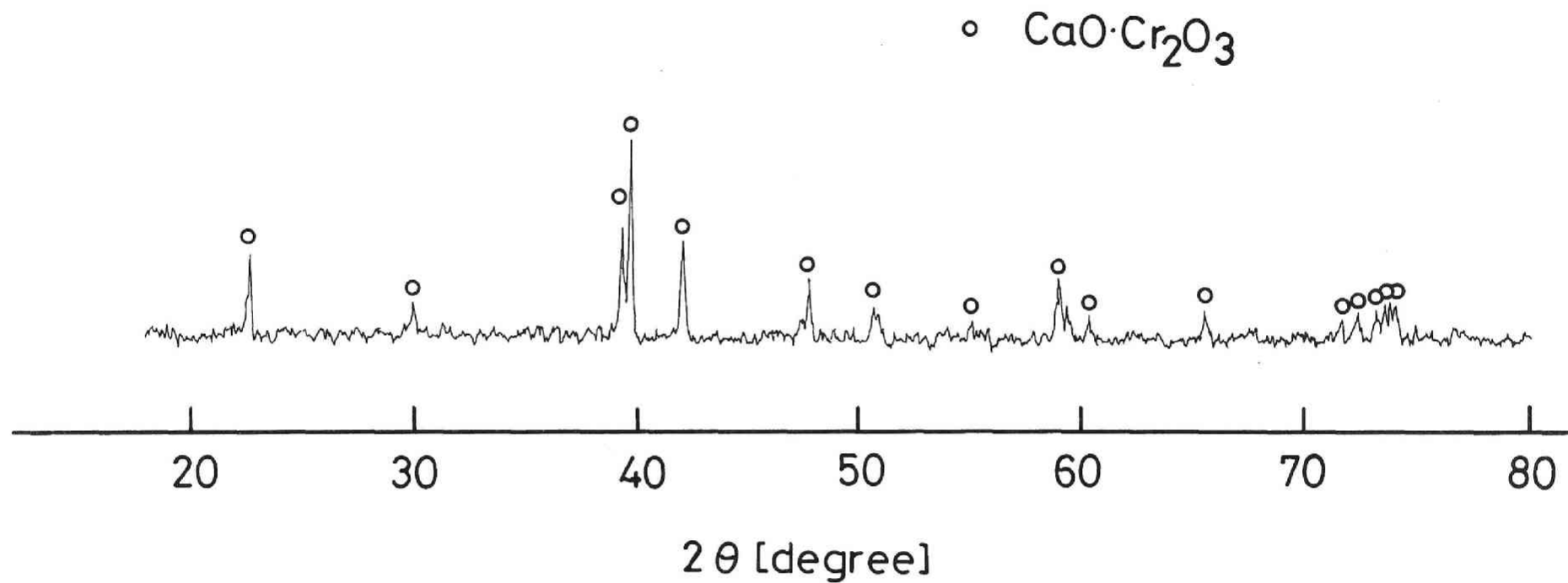


図3-19 $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ のX線回折ピーク位置

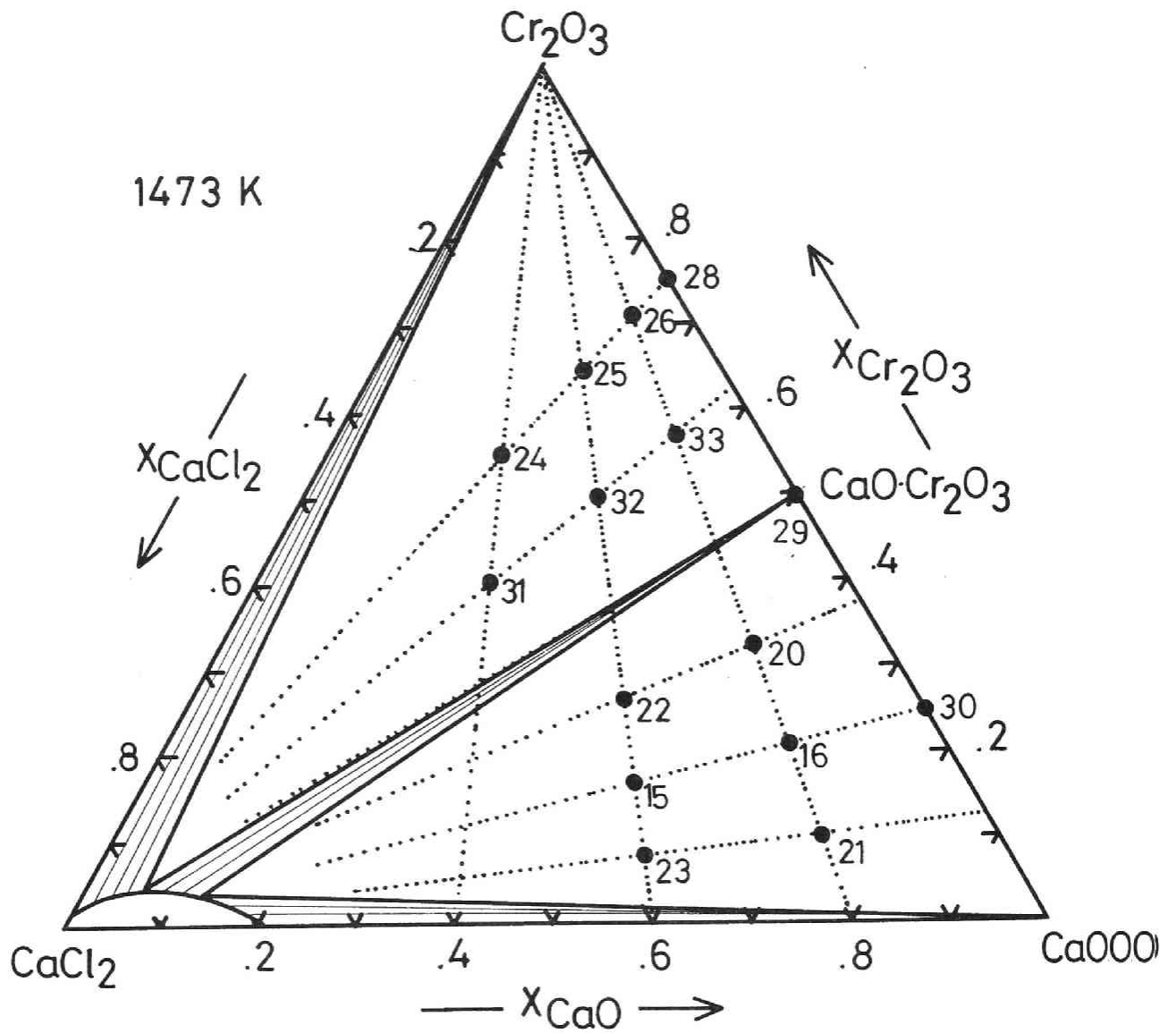


図3-20 CaO+CaCl₂+Cr₂O₃ 3元系平衡相図実験の対象としたスラグ組成
(図中の番号は表3-2中の番号である。)

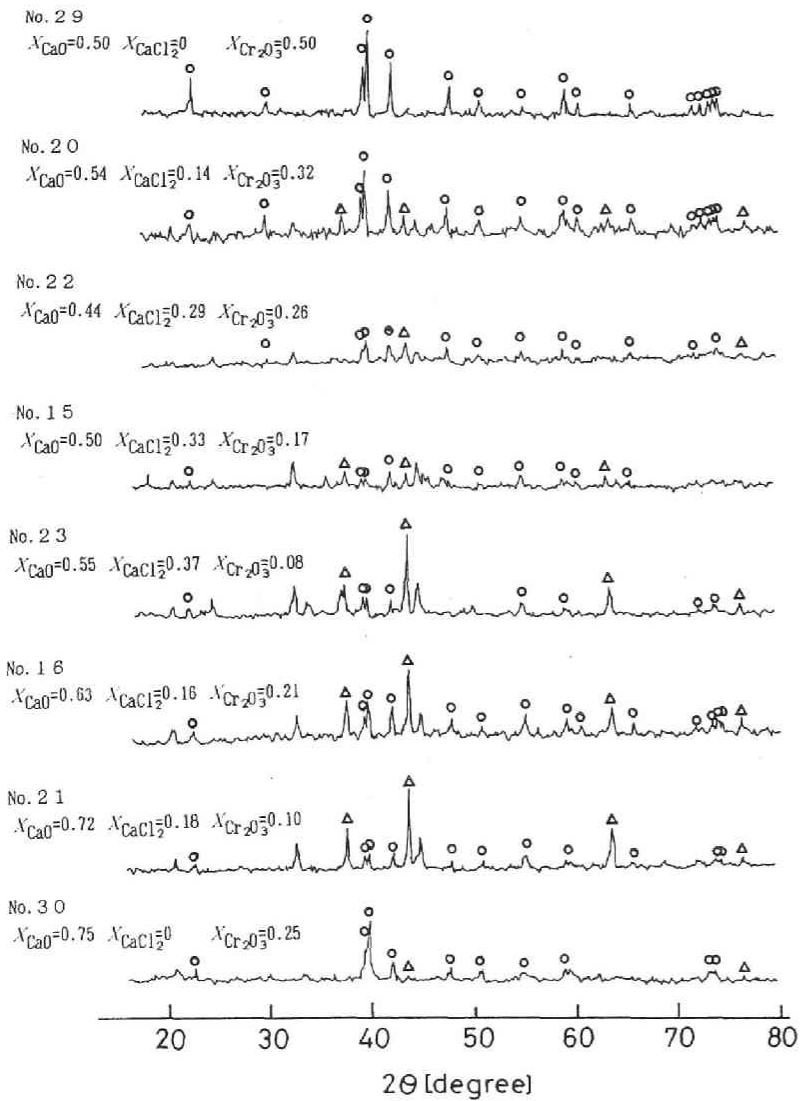


図3-21-(1) CaO、CaO·Cr₂O₃、液相の3相が共存する場合のX線回折パターン
 ○: CaO·Cr₂O₃の回折ピーク、△: CaOの回折ピーク

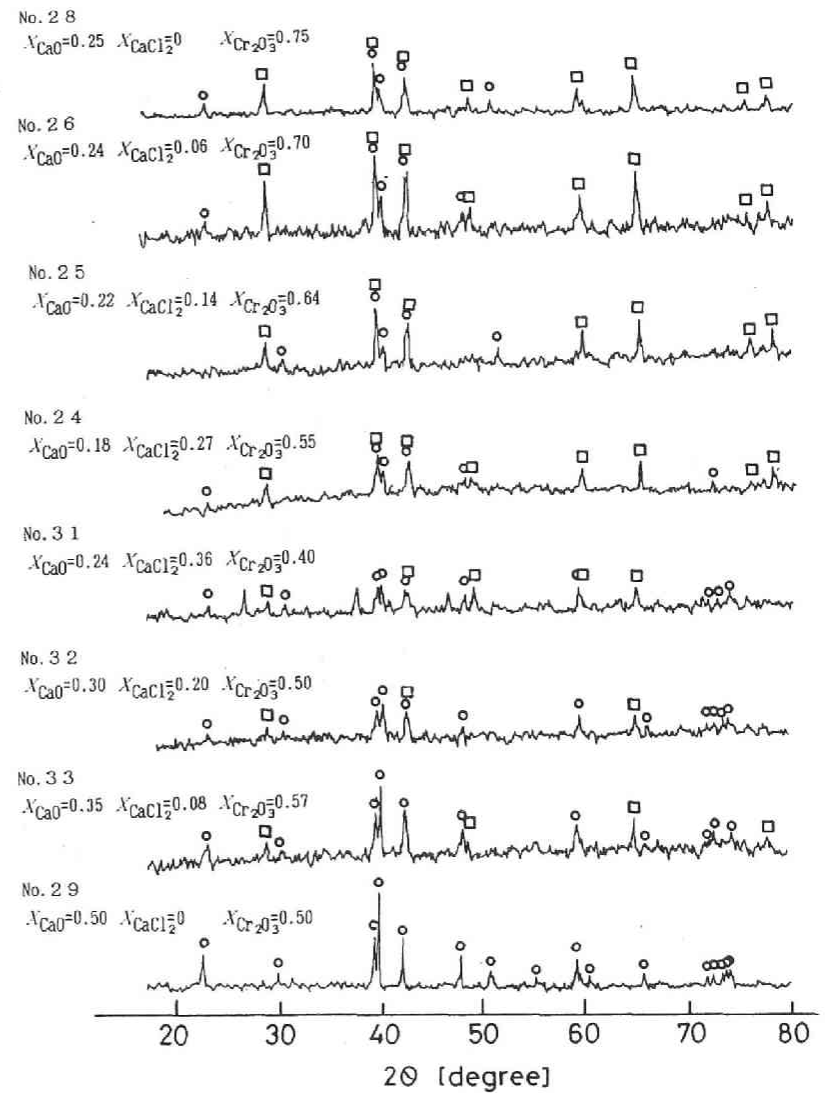


図3-21-(2) Cr₂O₃、CaO·Cr₂O₃、液相の3相が共存場合のX線回折パターン
 ○: CaO·Cr₂O₃の回折ピーク、□: Cr₂O₃の回折ピーク

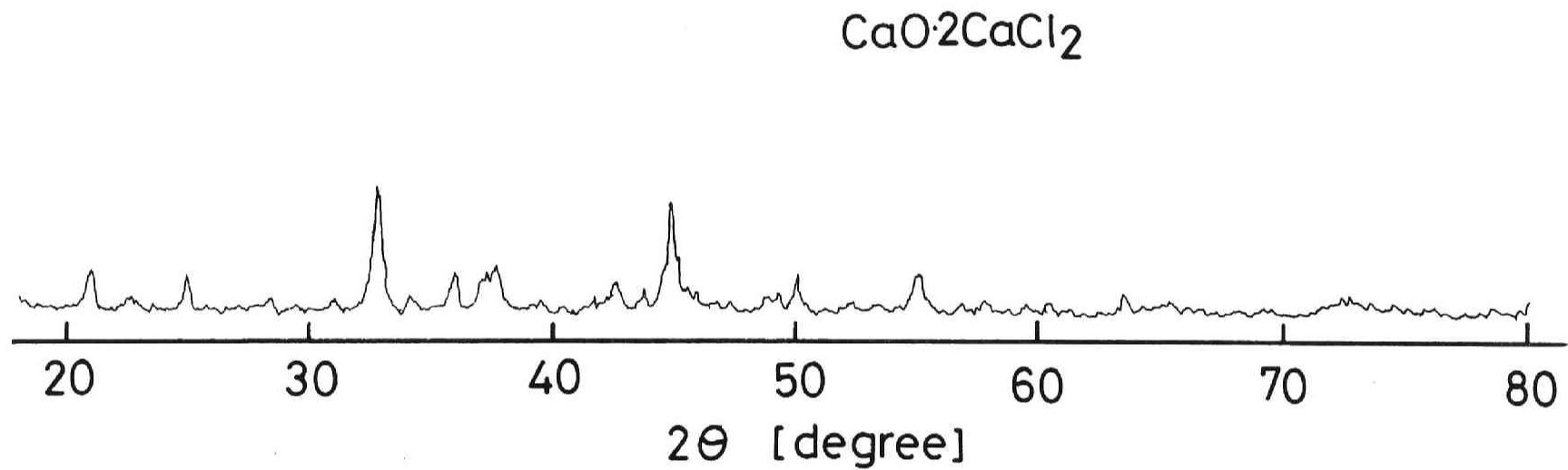


図3-22 化合物： $\text{CaO} \cdot 2\text{CaCl}_2$ のX線回折パターン

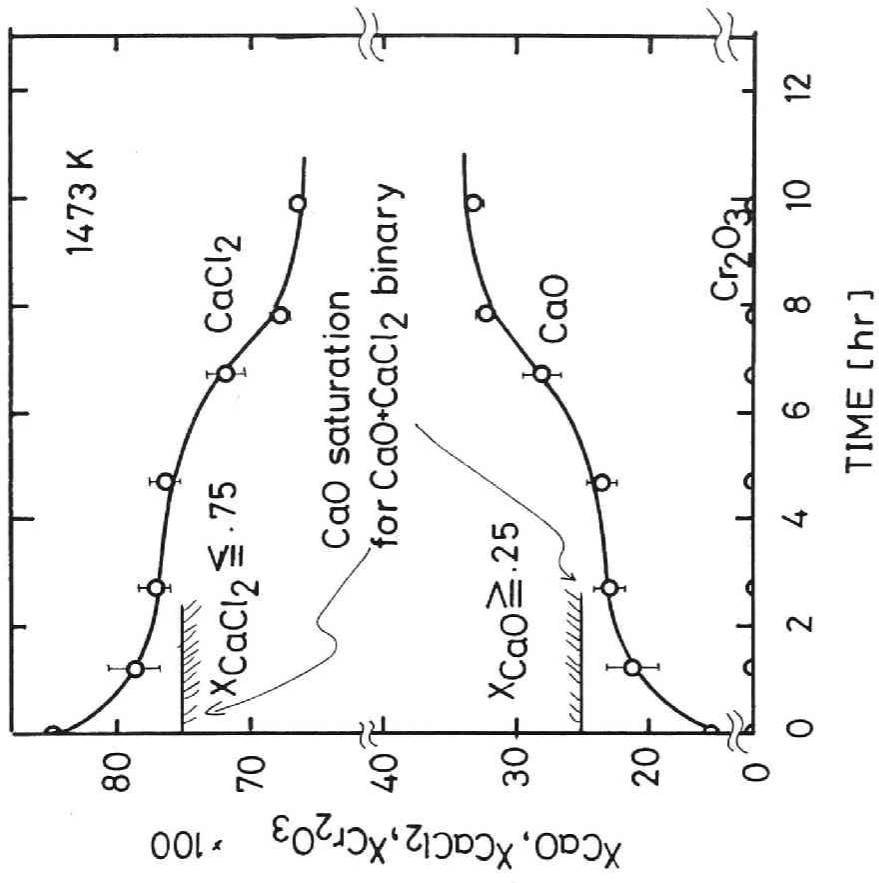


図3-24 CaO、CaO·Cr₂O₃飽和液体スラグ組成の時間変化

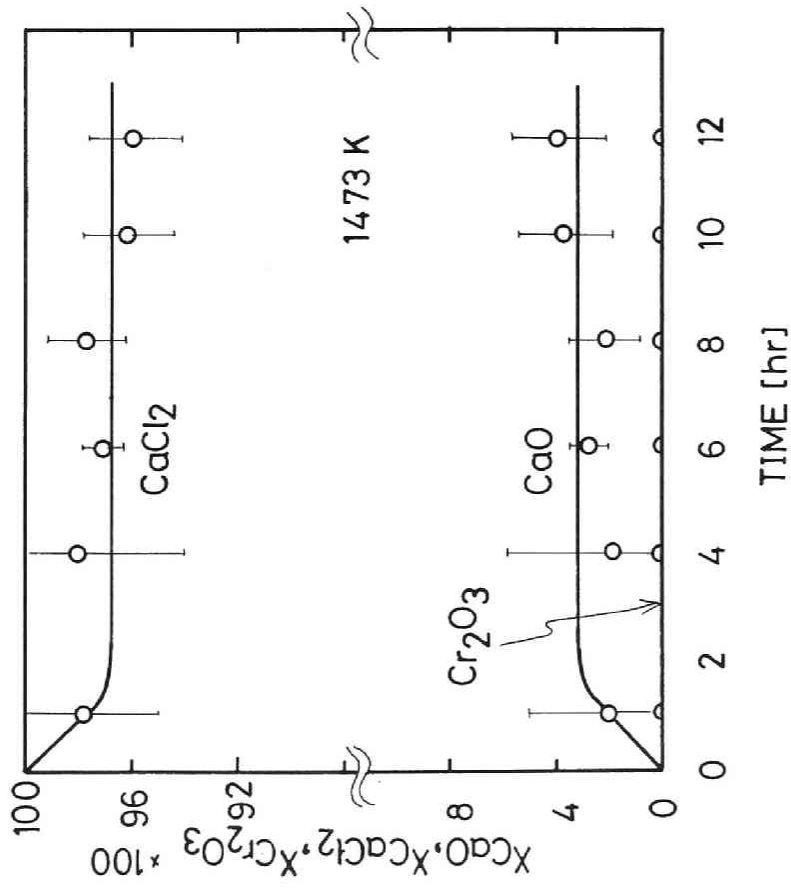


図3-23 Cr₂O₃、CaO·Cr₂O₃飽和液体スラグ組成の時間変化

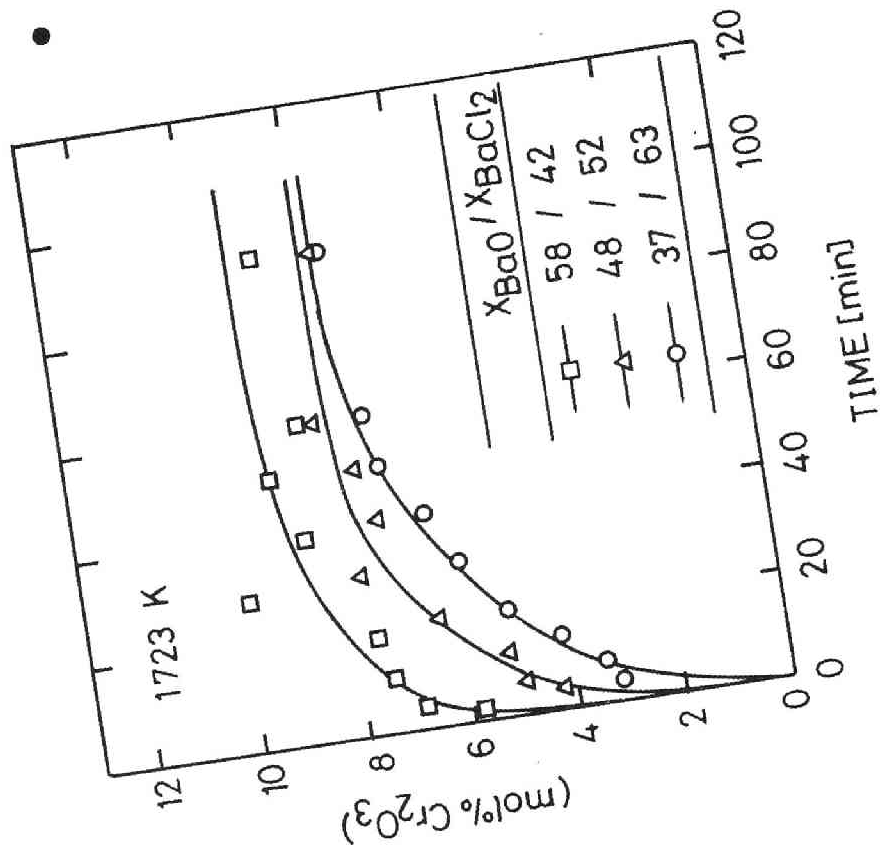


図3-25-(1) BaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 元系系スラグ中へのCr₂O₃の溶解度の時間変化¹³⁾

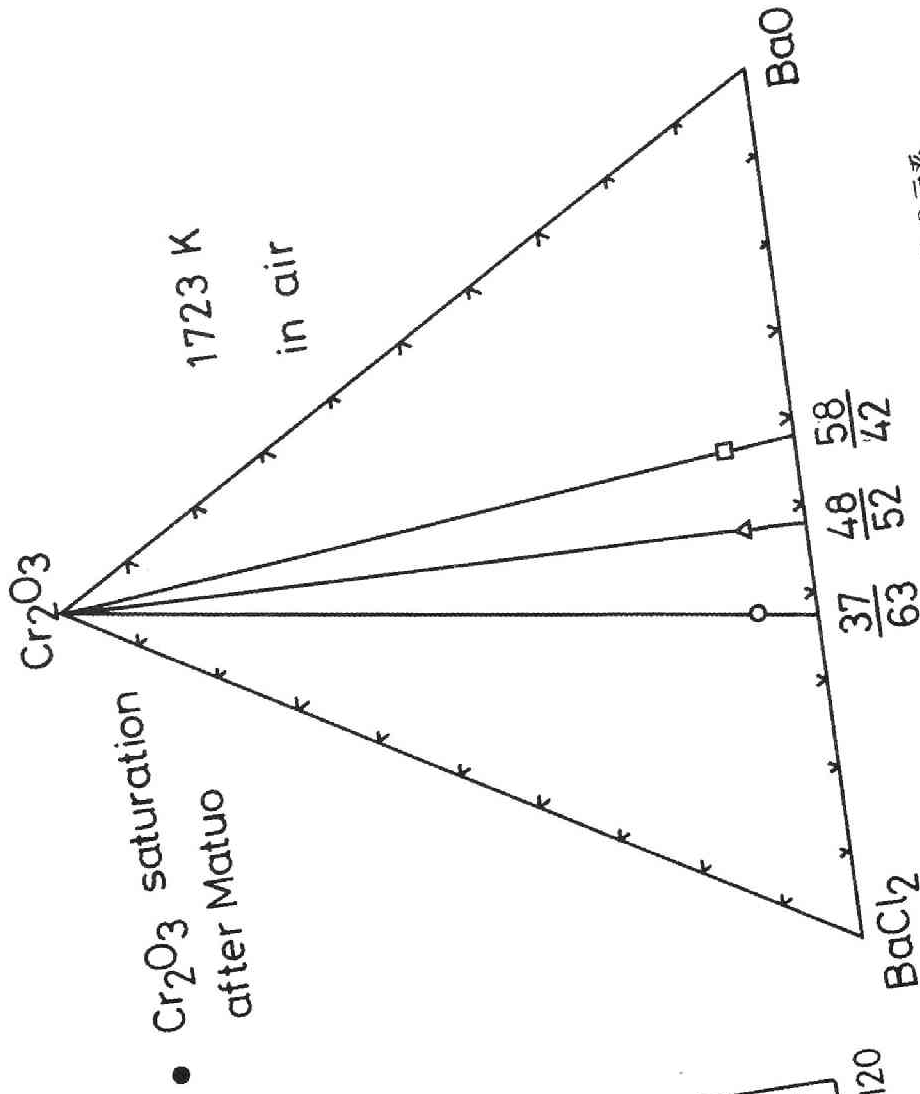


図3-25-(2) 組成3 角形上に示したBaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 元系スラグ中への大気中1723[K]におけるCr₂O₃の飽和溶解度¹³⁾

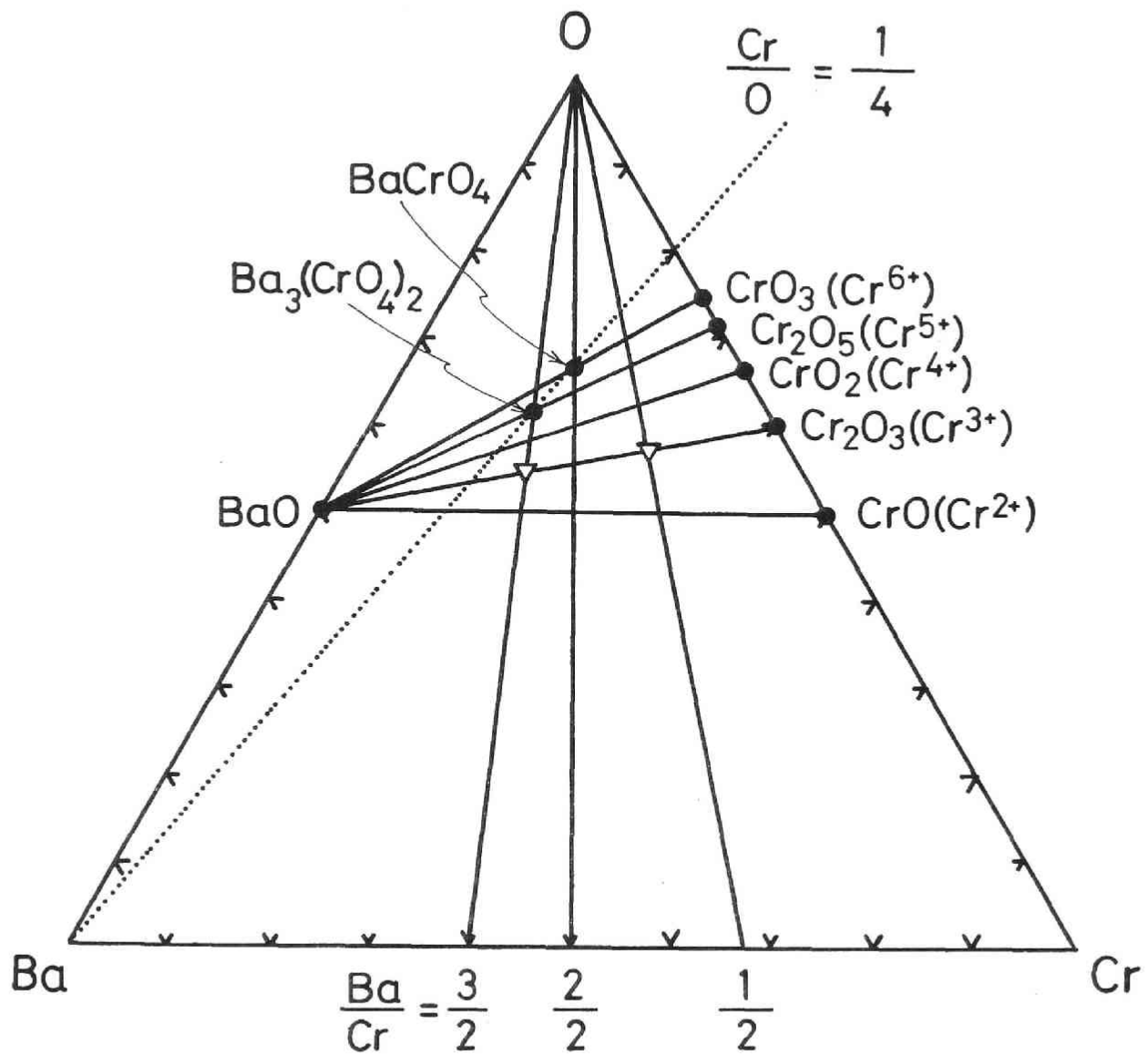


図3-26 Ba+Cr+O 組成三角形

▽はGoldeev & Serdykov³⁹⁾によって空气中で合成された化合物組成を示す。

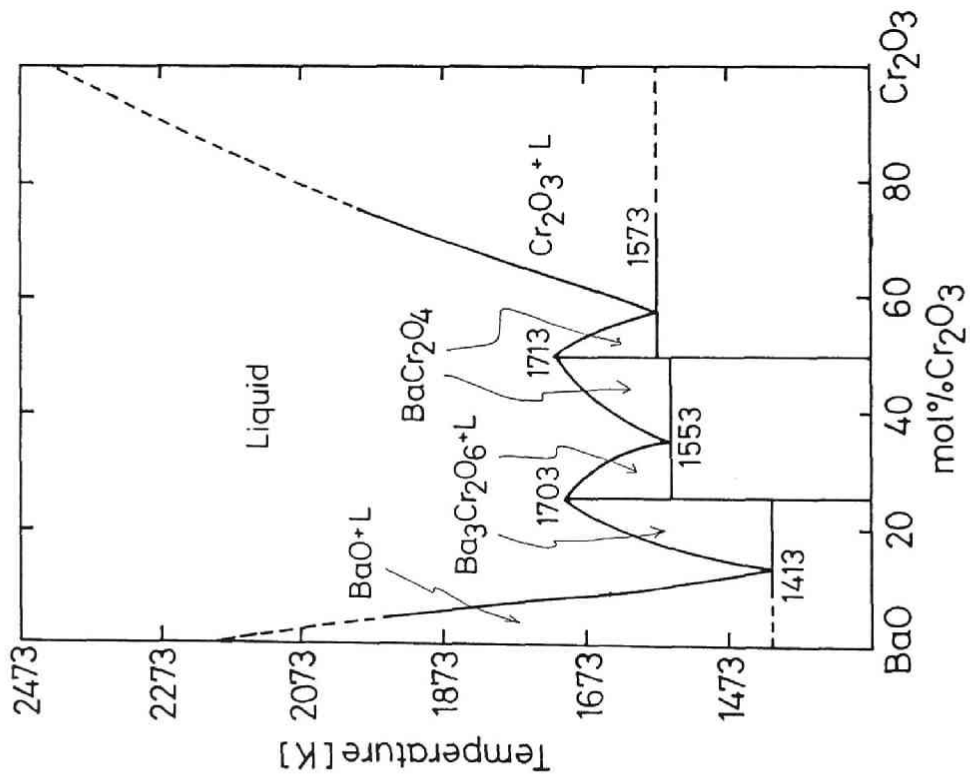


図3-27 空气中におけるBaO+Cr₂O₃ 2元系状態図³⁹⁾

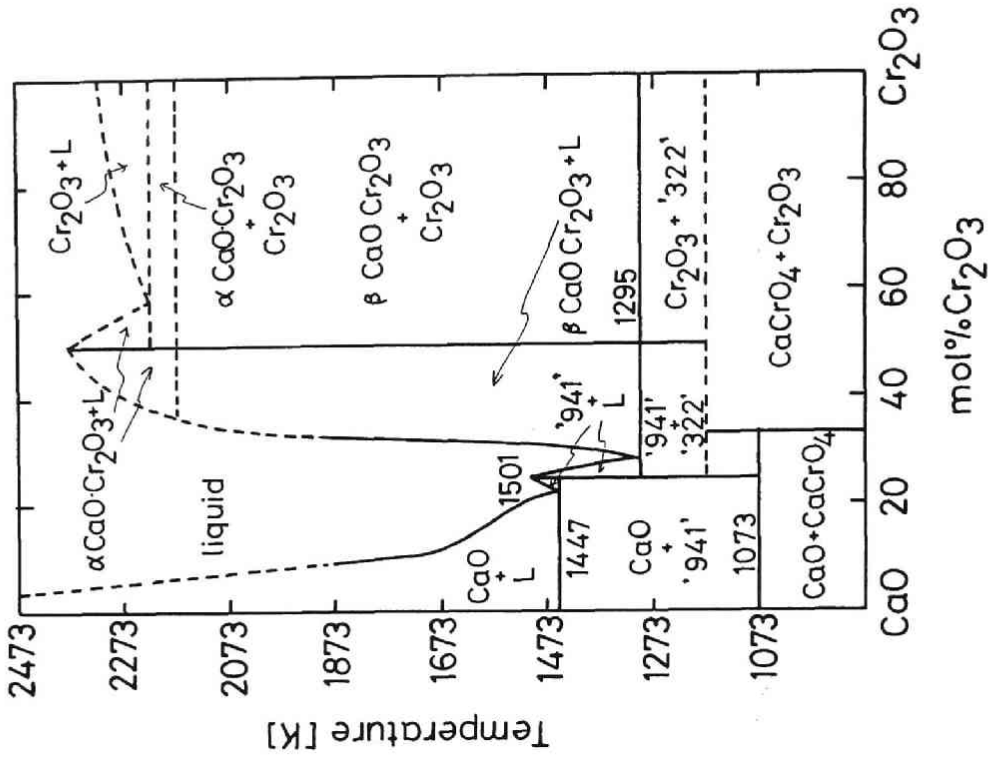


図3-28 空气中におけるCaO+CrOx 2元系状態図⁴⁷⁾
 '941' = 9CaO·4CrO₃·Cr₂O₃, '322' = 3CaO·2CrO₃·2Cr₂O₃

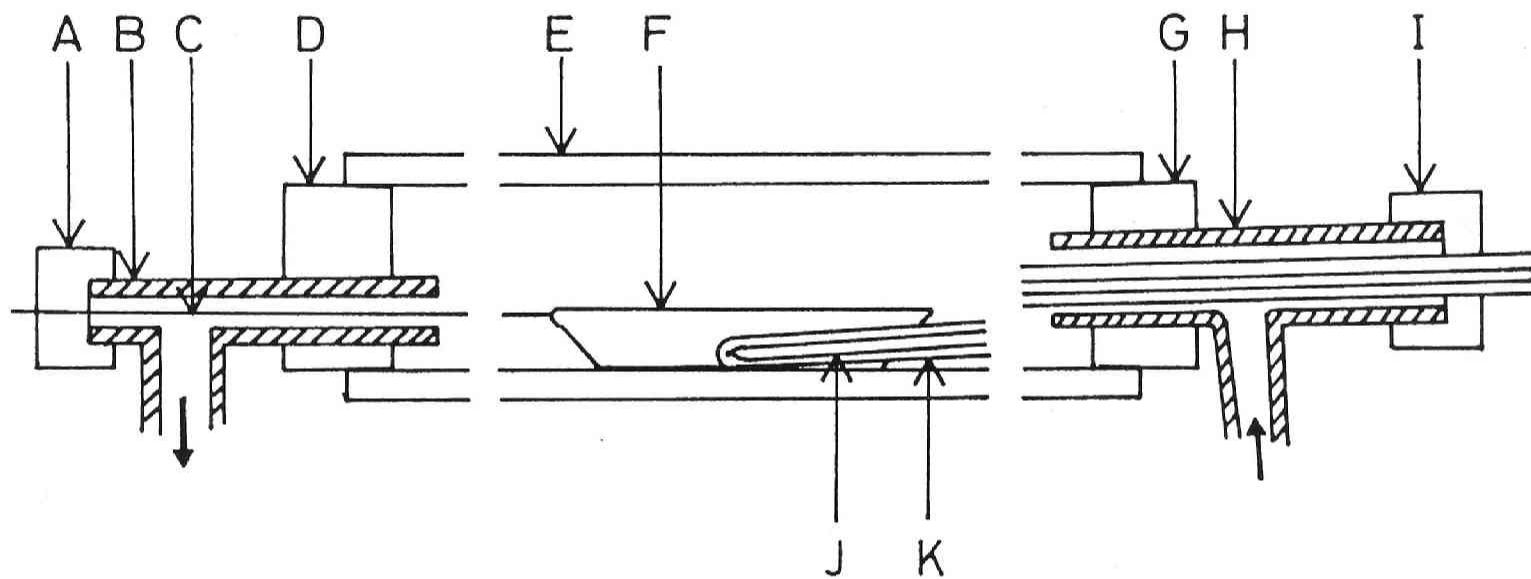


図3-29 BaO+CrO_x3 元系相平衡実験に使用した実験装置

A, D, G: シリコンゴム栓、B, H: バイレックスチューブ、C: 白金線、E: ムライト製反応管、
F: アルミナ製ポート、J: Pt-PtRh熱電対、K: ムライト製熱電対保護管

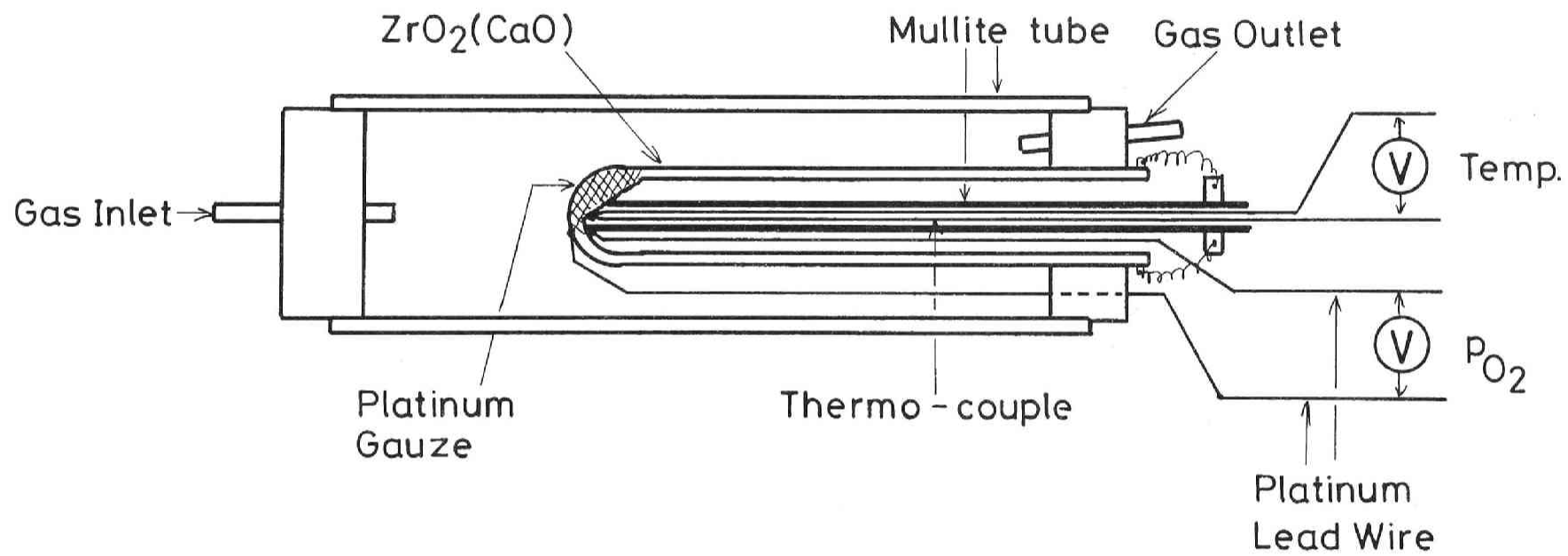


図3-30 ジルコニア固体電解質を用いた気相中の酸素分圧測定装置

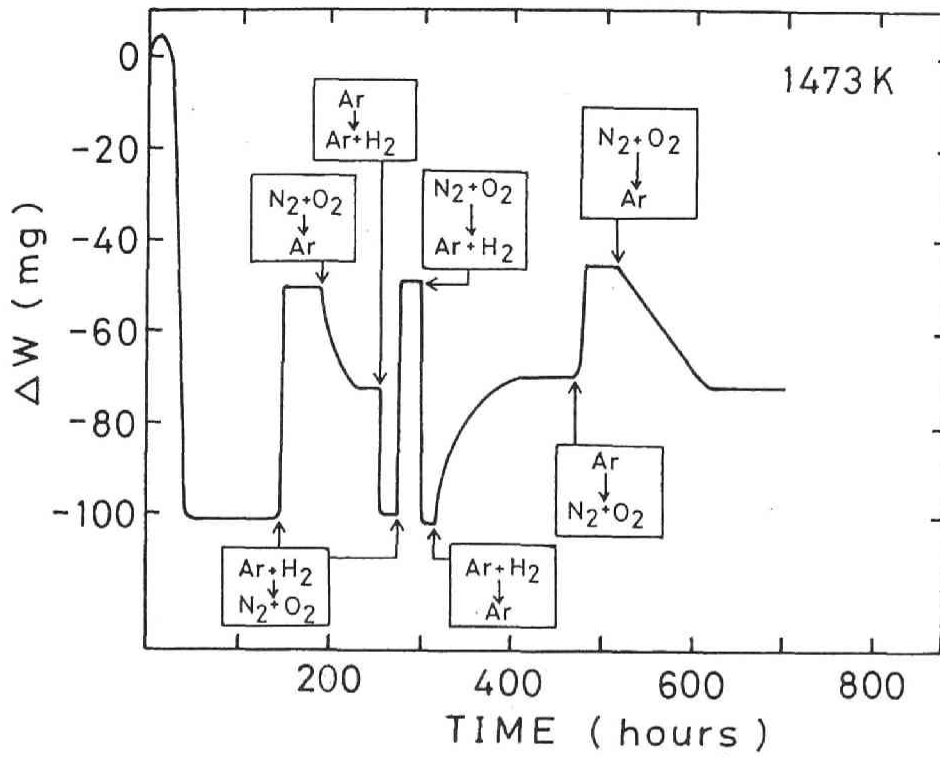


図3-31 熱重量法によるBaO+CrO_x系スラグ重量の酸素分圧依存性を測定したときのレコーダーチャート ($X_{Ba}/X_{Cr}=1/2$)

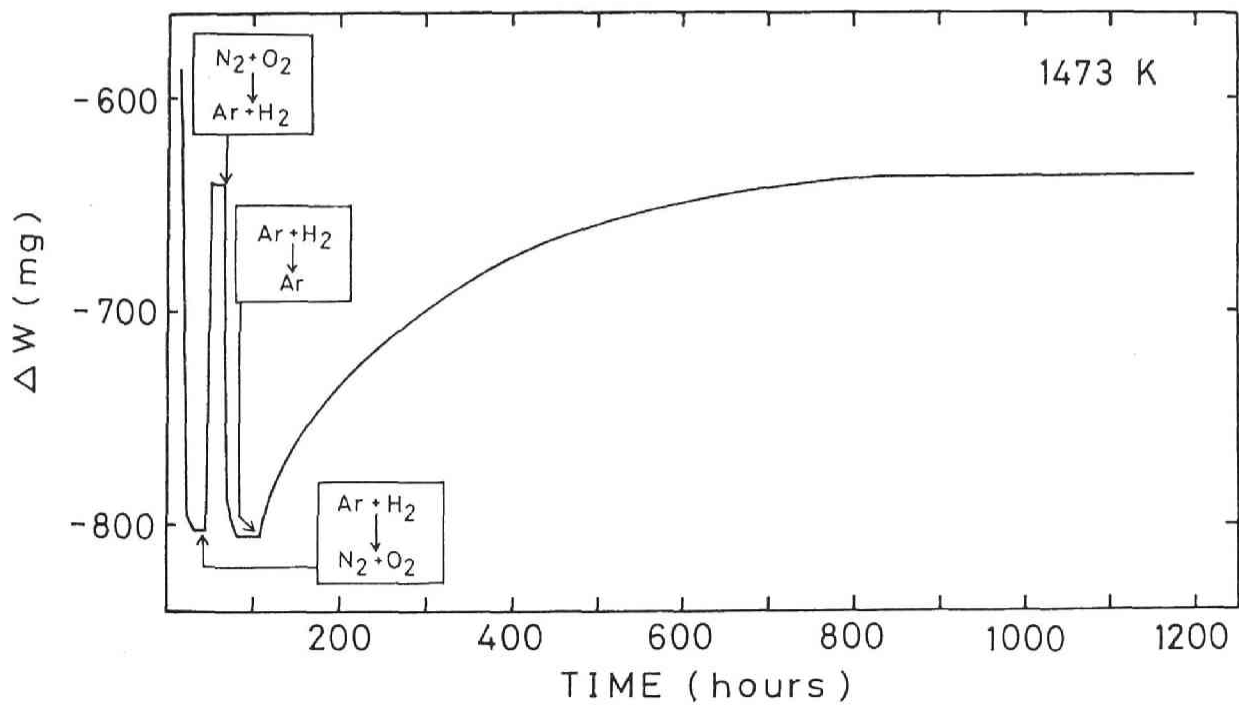


図3-32 熱重量法によるBaO+CrO_x系スラグ重量の酸素分圧依存性を測定したときのレコーダーチャート ($X_{Ba}/X_{Cr}=3/2$)

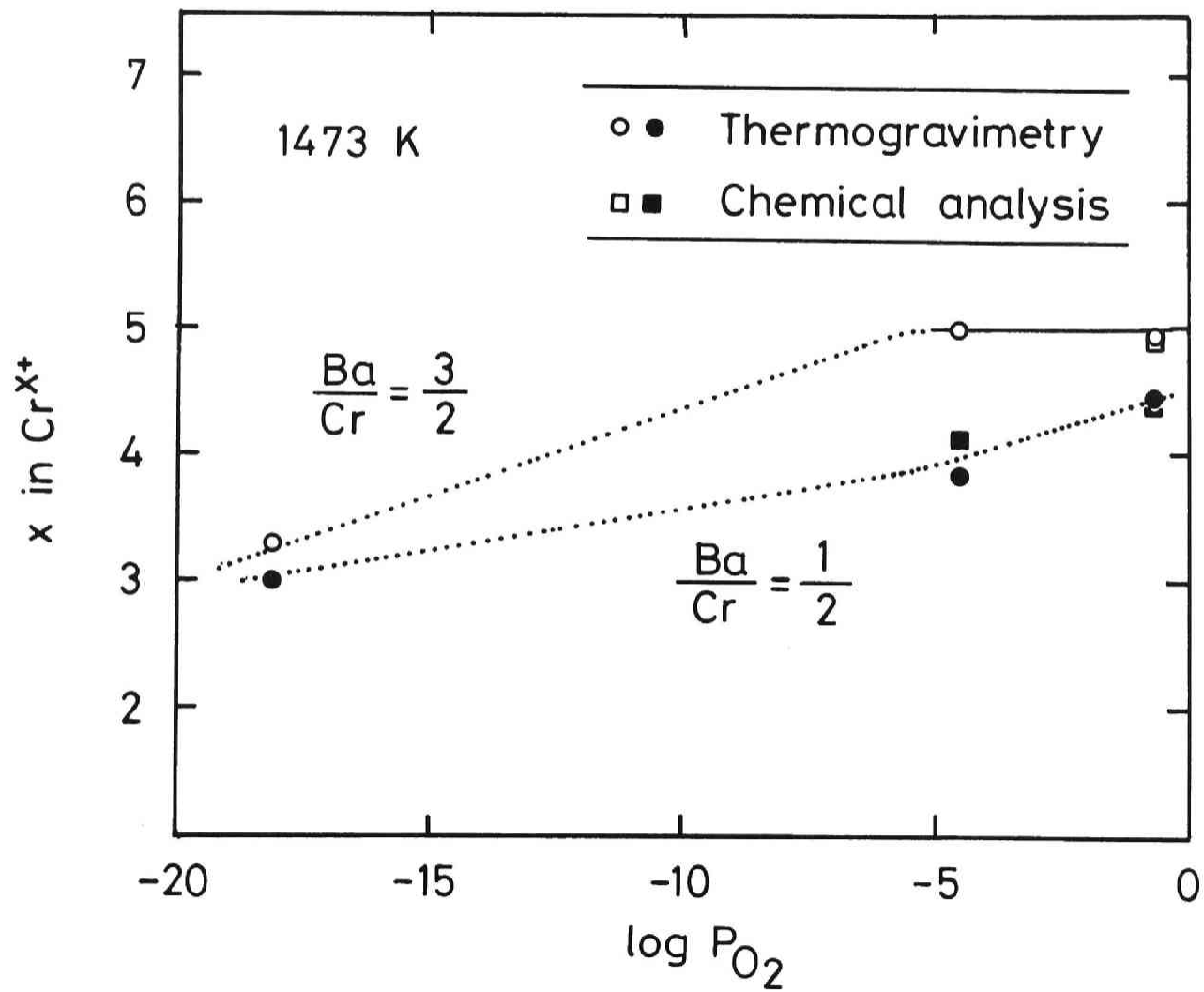


図3-33 BaO+CrO_x系酸化物中のクロムの価数の酸素分圧依存性

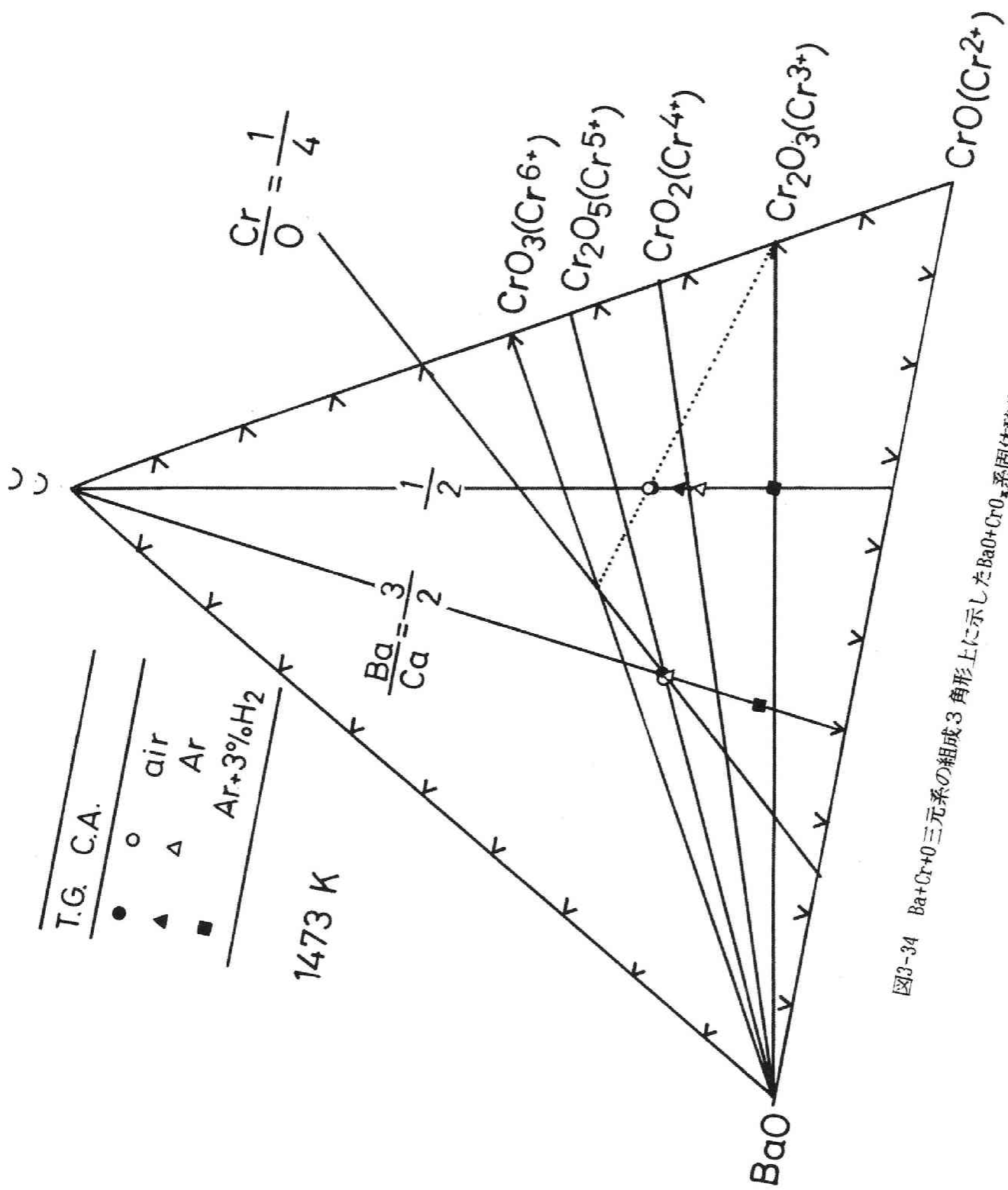


図3-34 Ba+Cr+O三元系の組成3角形上に示したBaO+CrO_x系固体酸化物の組成

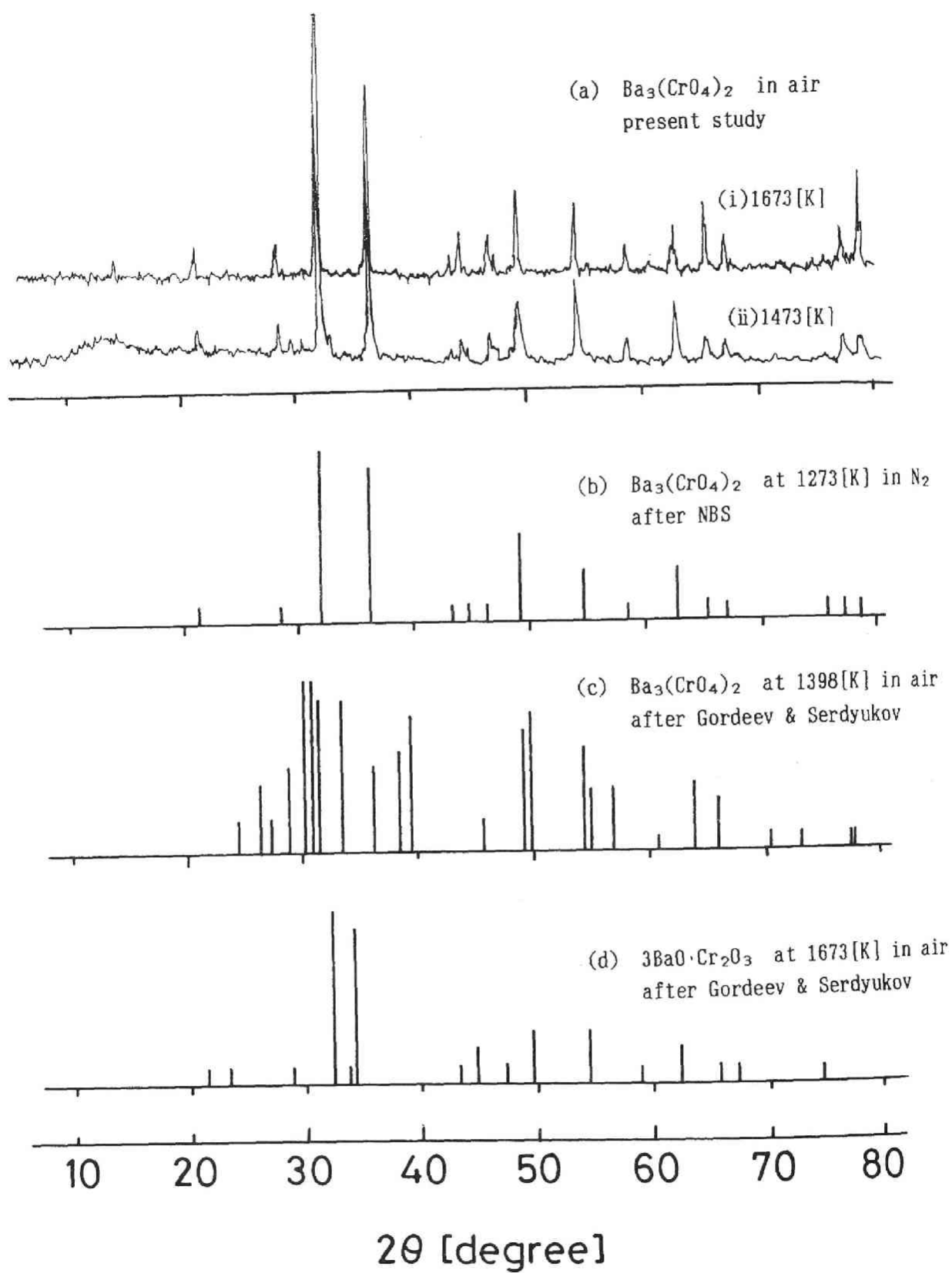


図3-35 $N_{\text{Ba}}/N_{\text{Cr}}=3/2$ 、空気中における $\text{BaO}+\text{CrO}_x$ 系固体酸化物のX線回折結果

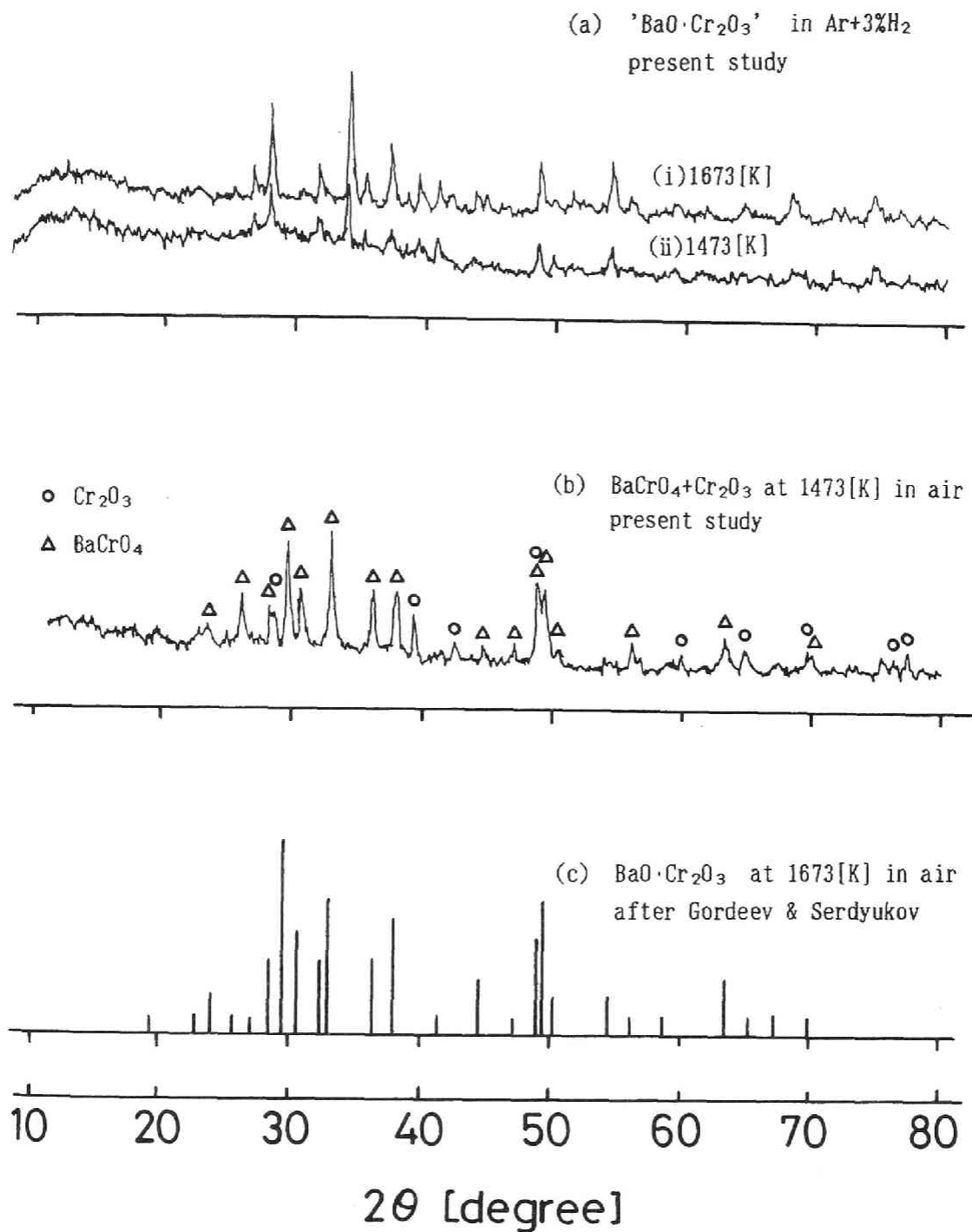


図3-36 $N_{Ba}/N_{Cr}=1/1$ 、におけるBaO+CrO₂系固体酸化物のX線回折結果

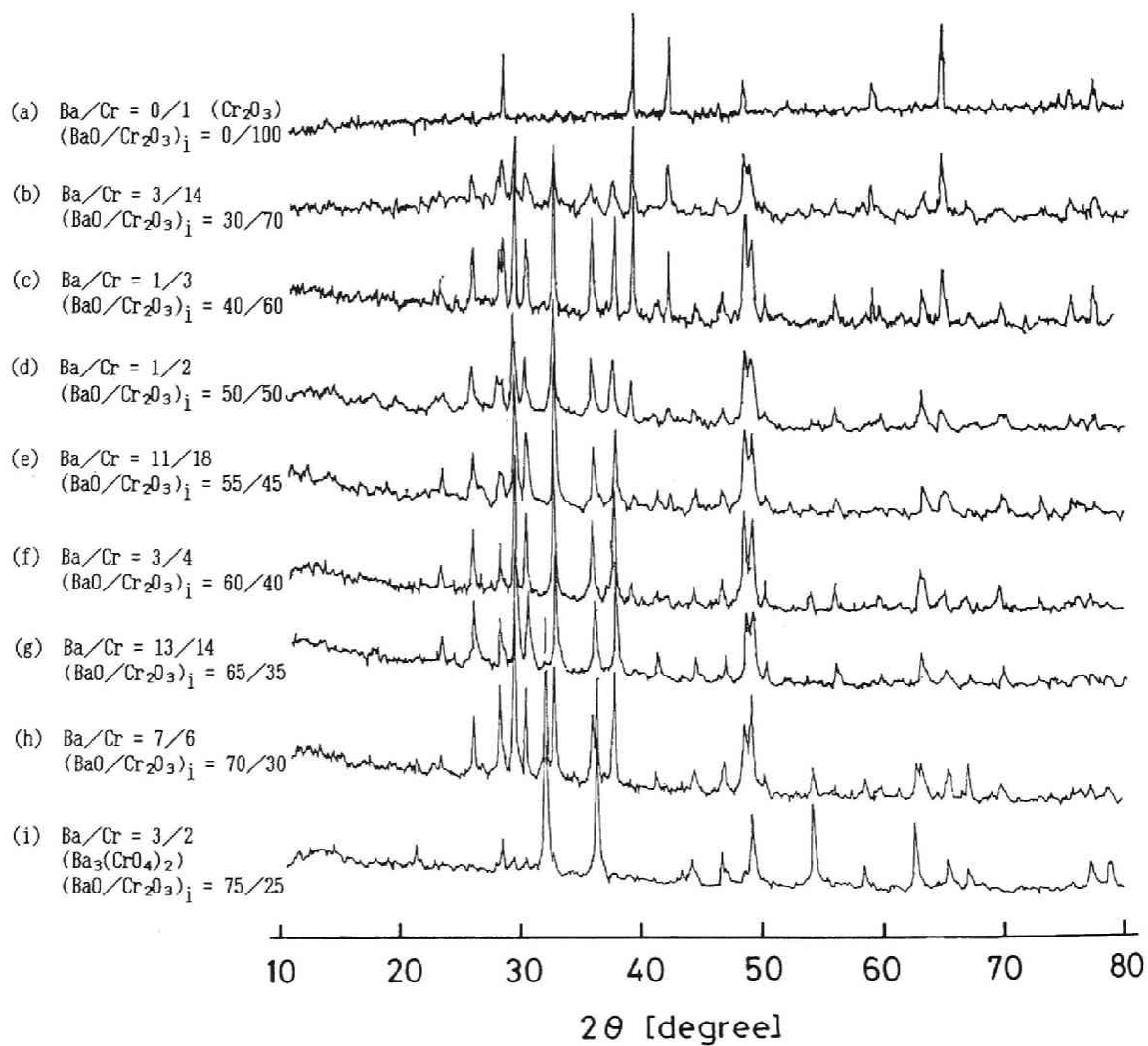


図3-37 空气中1473[K]におけるBaO+CrO_x系固体酸化物のX線回折結果

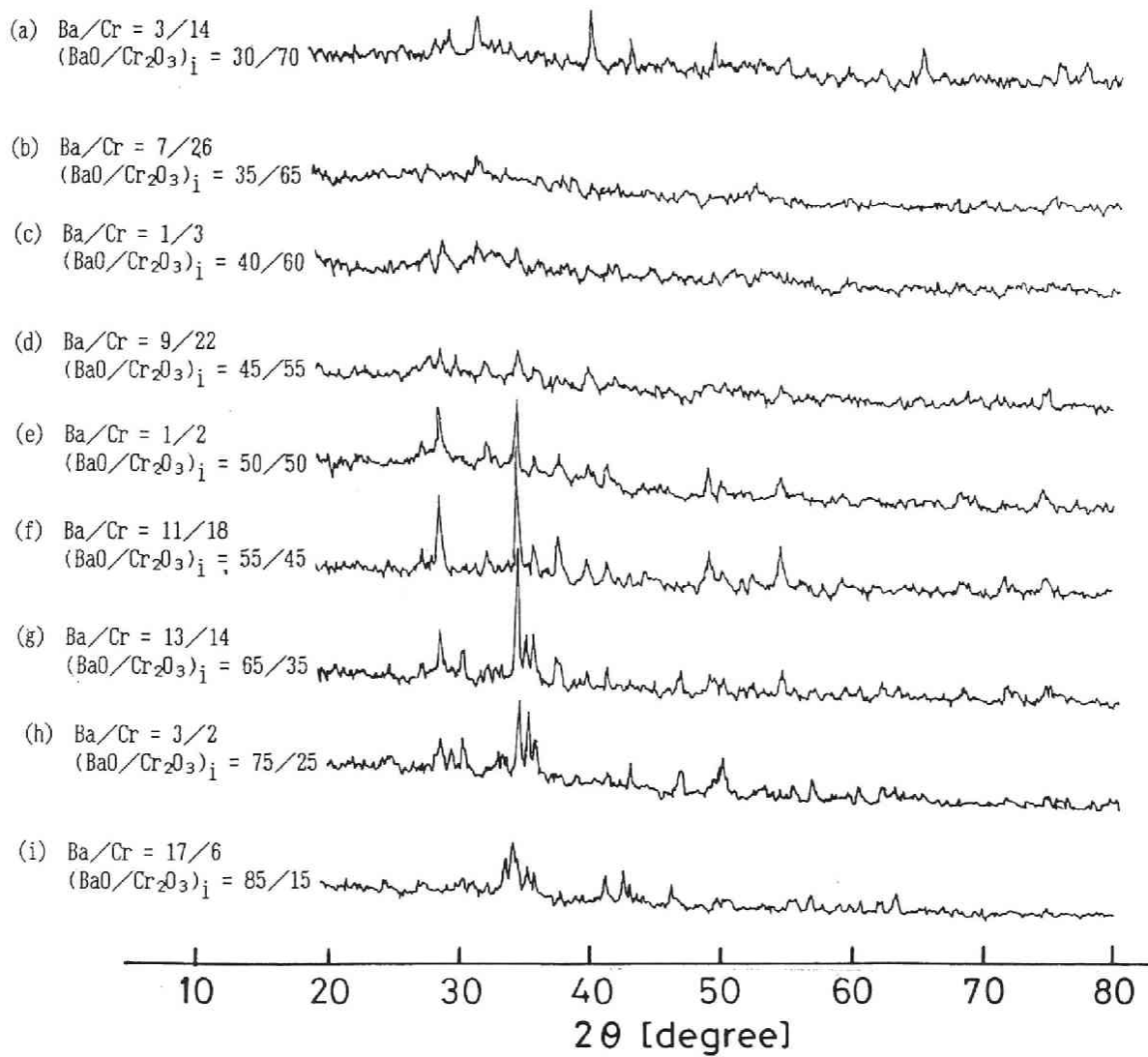


図3-38 アルゴン+水素混合ガス中、1473[K]におけるBaO+CrO_x系固体酸化物のX線回折結果

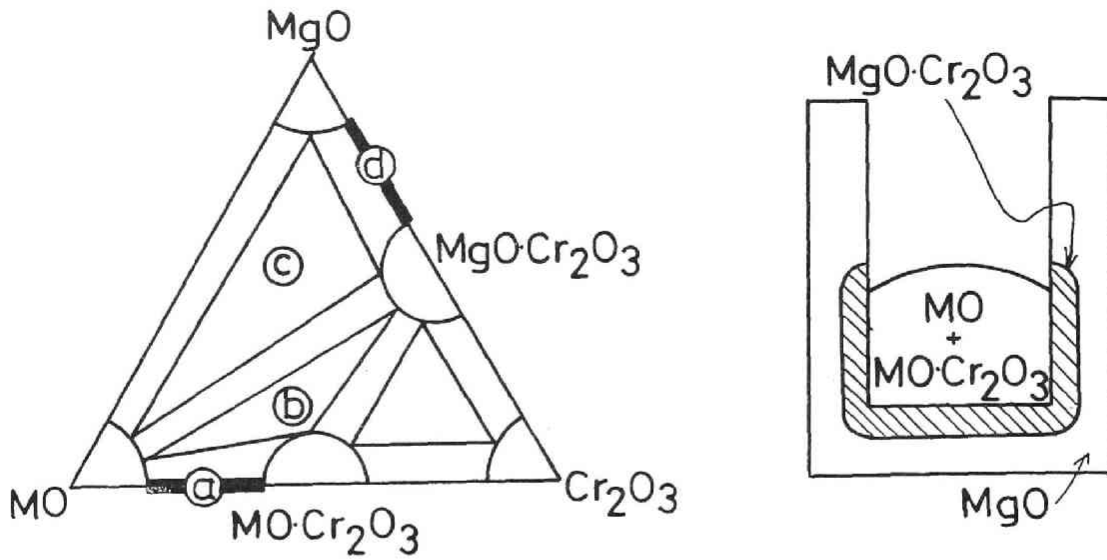


図3-39-(2) 熱力学的に $MgO \cdot Cr_2O_3$ が生成する場合

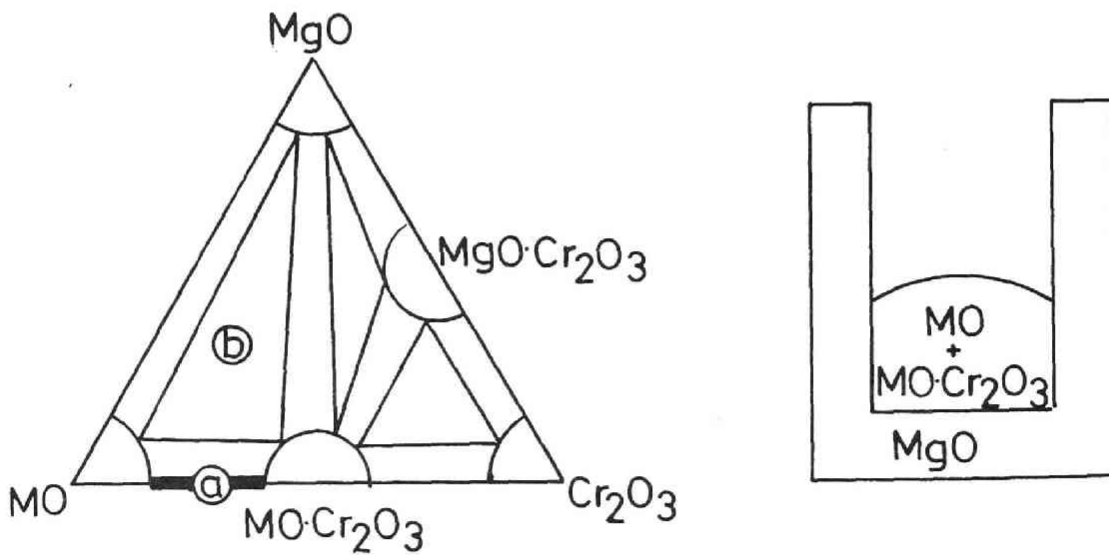


図3-39-(1) 熱力学的に $MgO \cdot Cr_2O_3$ が生成しない場合

図3-39 坩堝剤の MgO と Cr_2O_3 の反応模式図 $MgO \cdot Cr_2O_3$

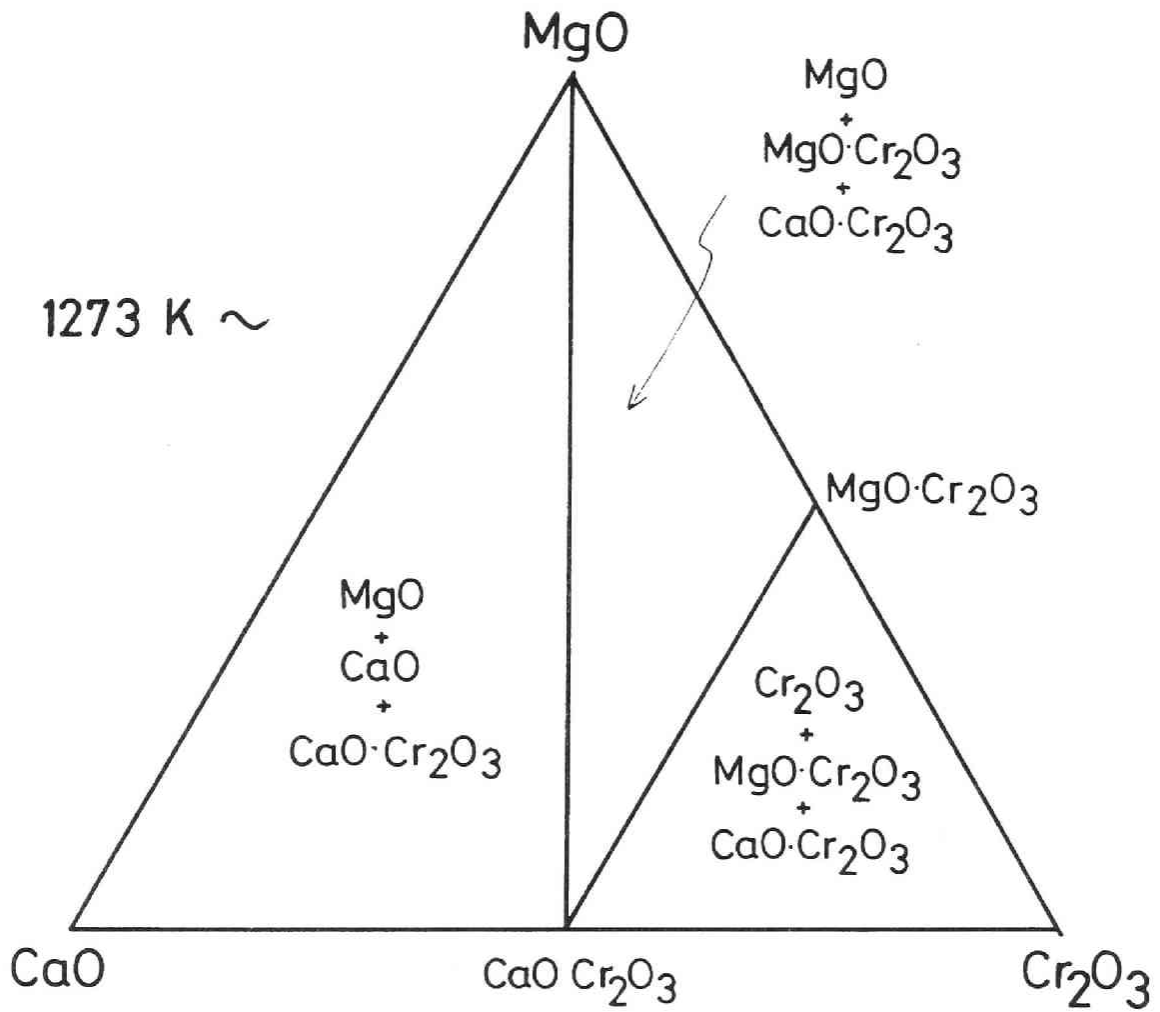


図3-40 真空中におけるMgO+CaO+Cr₂O₃ 3元系状態図の等温断面⁴⁴⁾

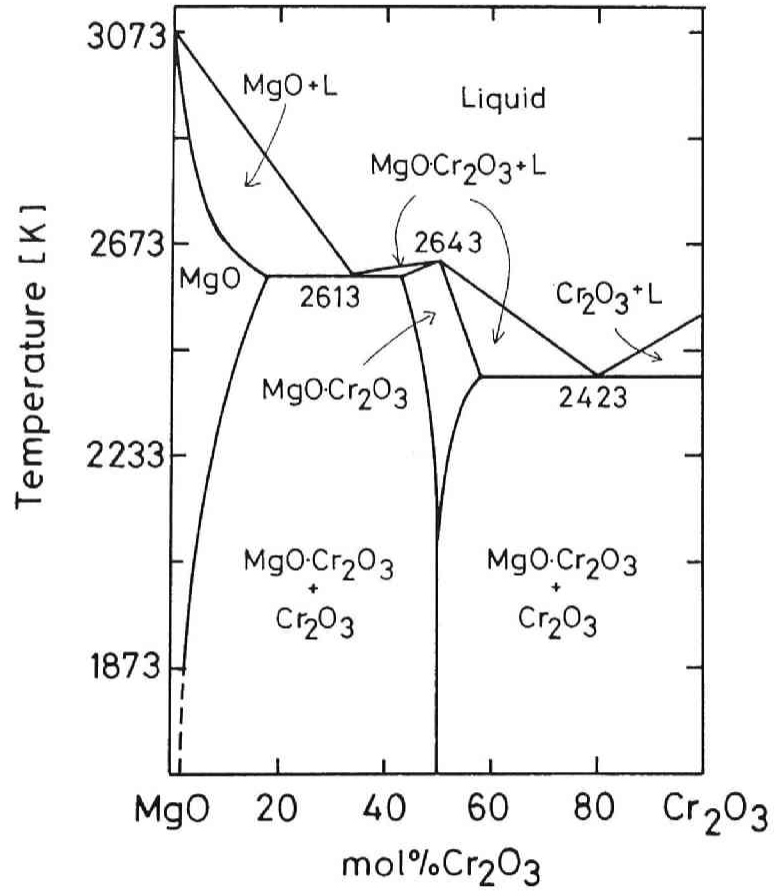


図3-41 不活性雰囲気中におけるMgO+Cr₂O₃2元系状態図⁴⁵⁾

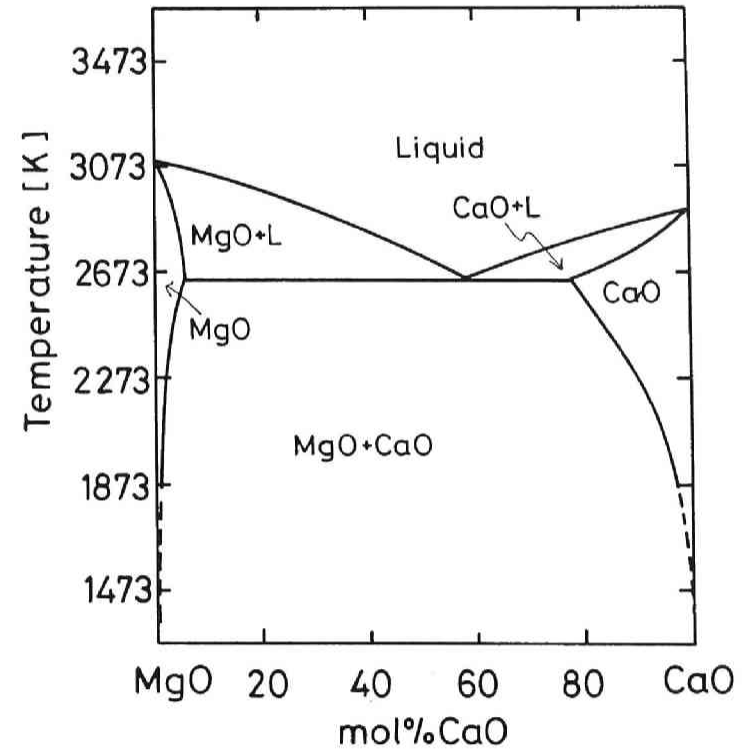


図3-42 空気中におけるMgO+CaO2元系状態図⁴⁶⁾

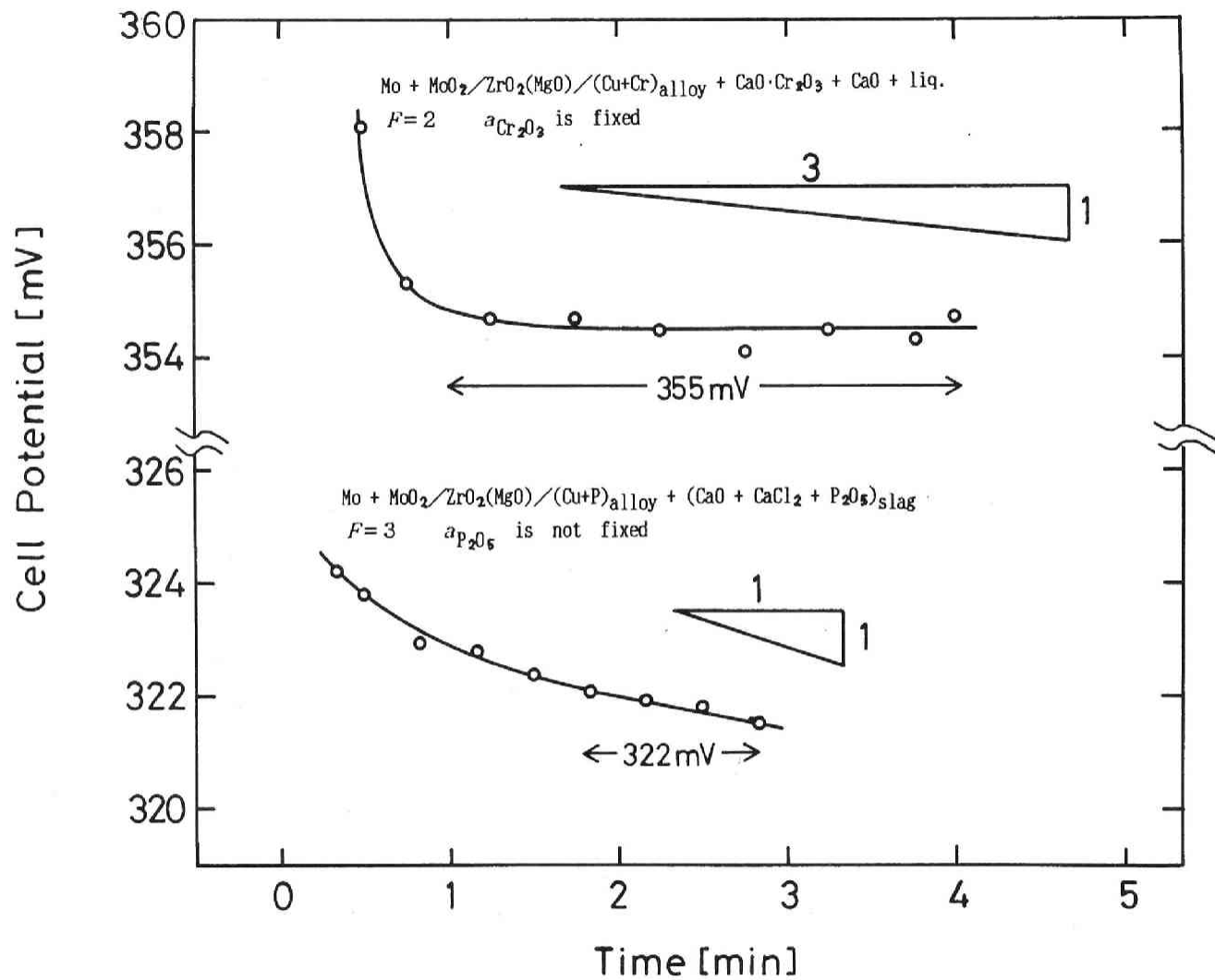


図3-43 測定極側電極の自由度の違いによる起電力の経時変化の相違

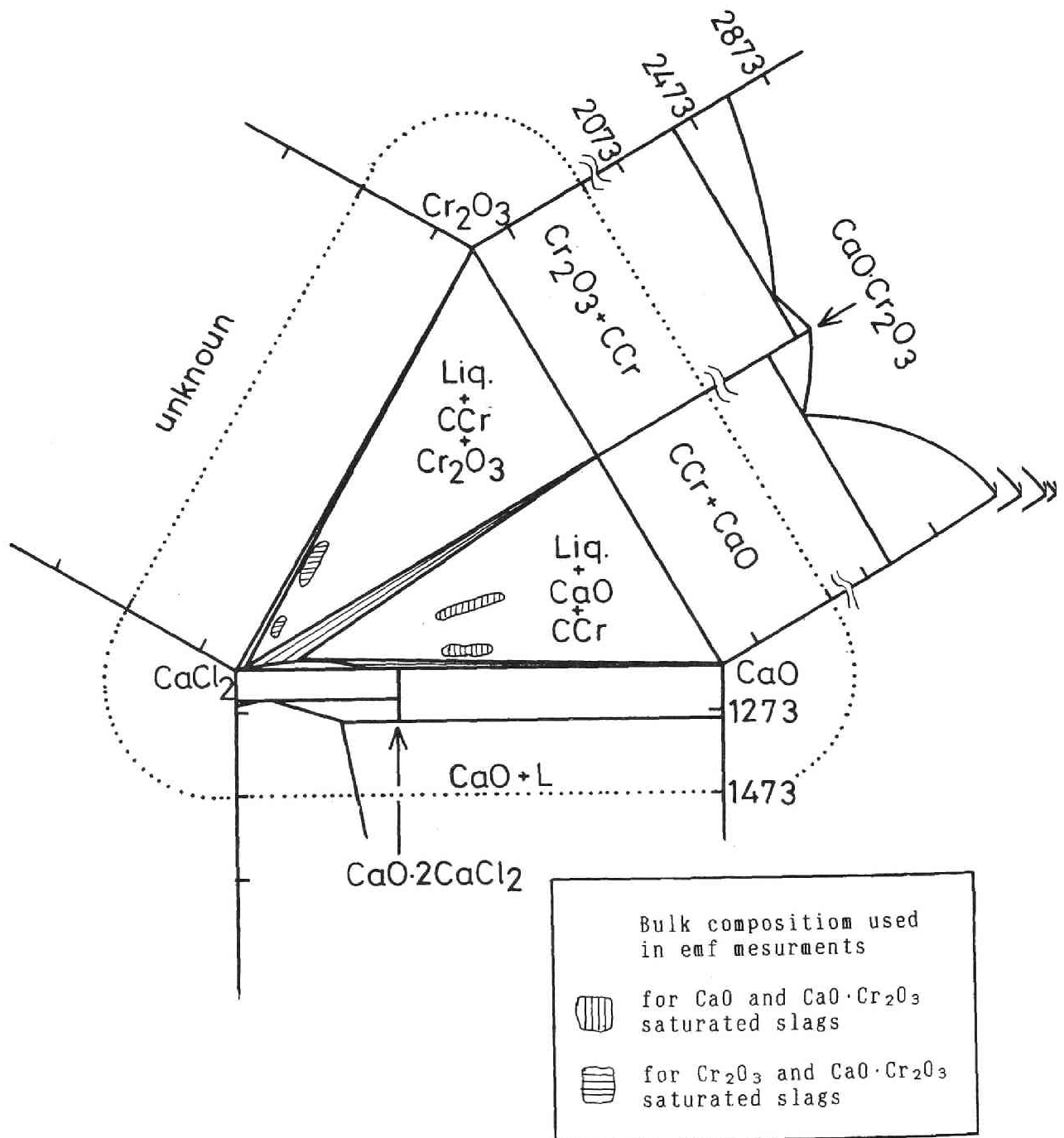


図3-44 アルゴン中1473[K]における $\text{CaO} + \text{CaCl}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 3元系状態図の等温断面
($\text{CaO} + \text{CaCl}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の実験組成をハッチで示す)

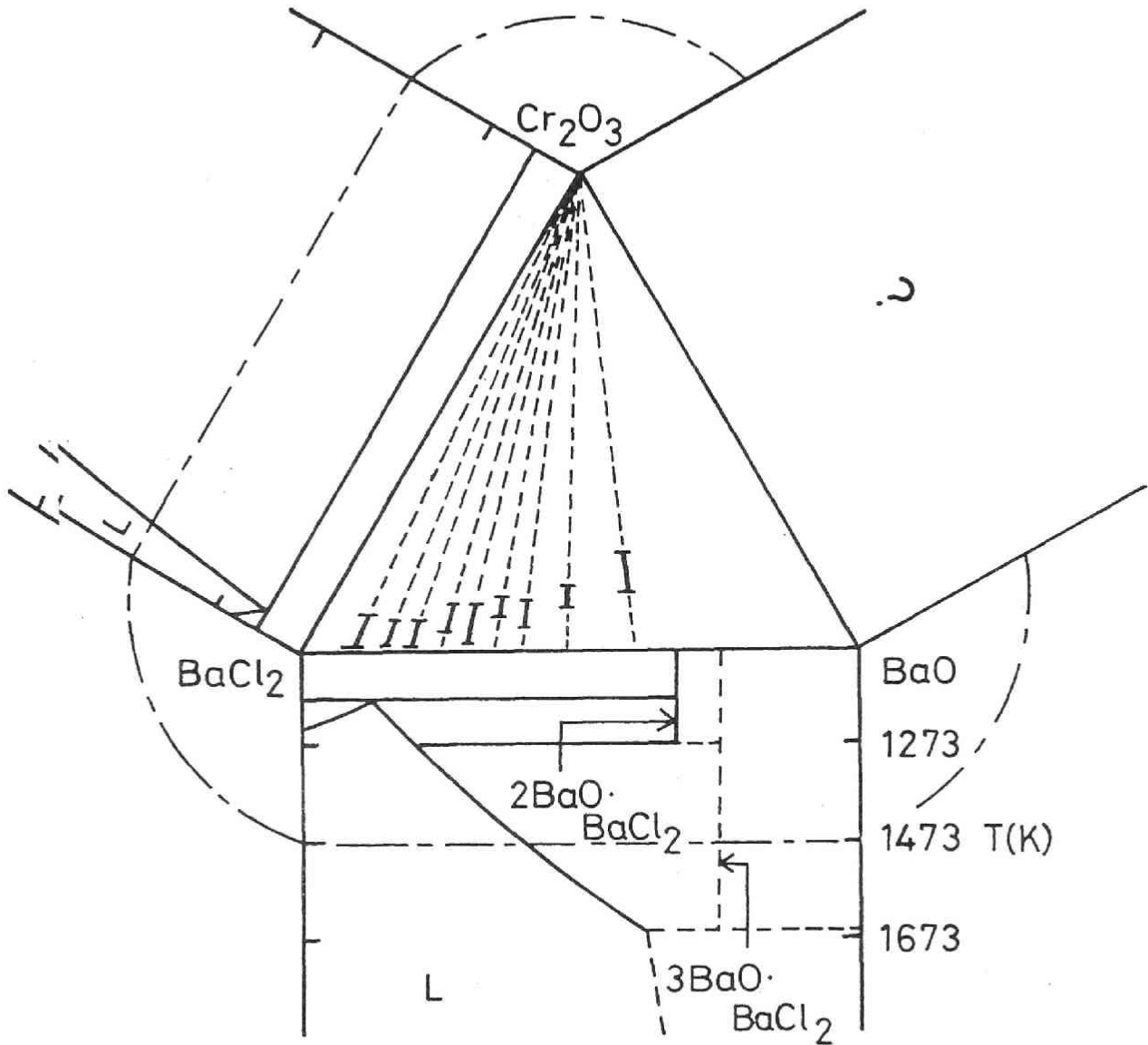


図3-45 BaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 3元系実験対象スラグ組成

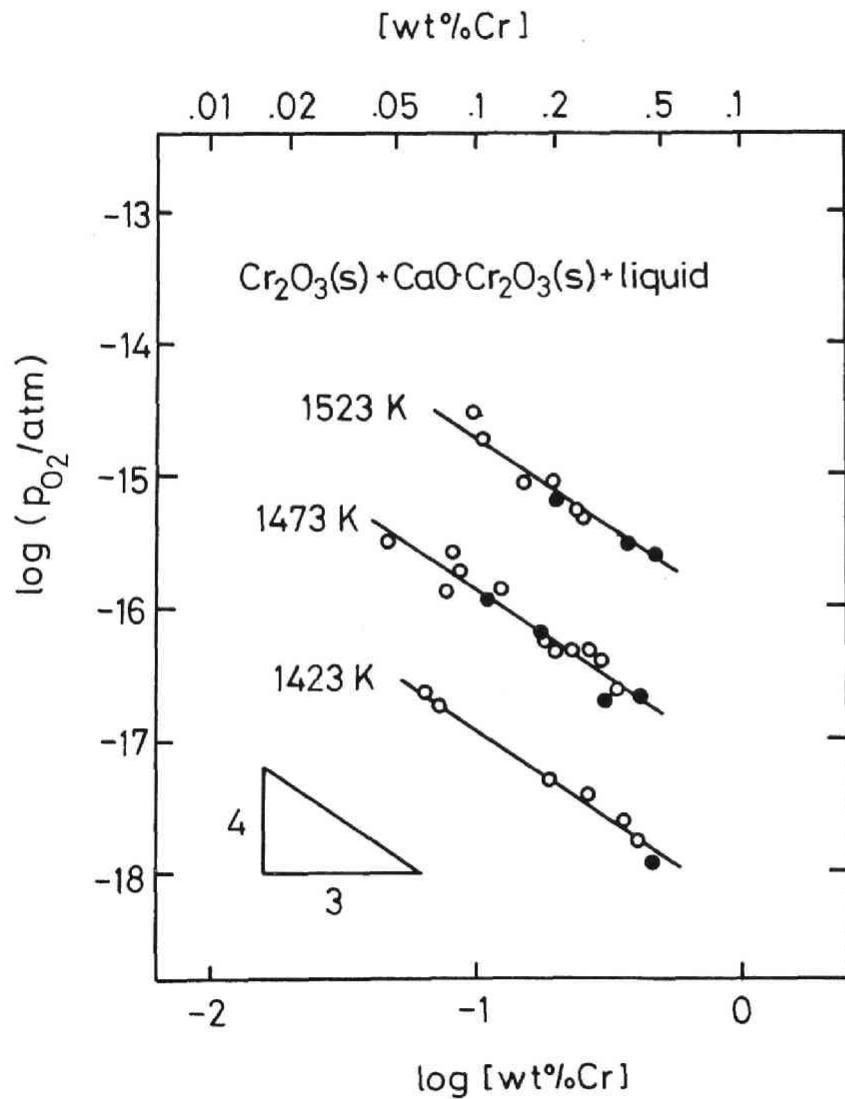


図3-46 Cr_2O_3 飽和 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 元系 酸素分圧と溶銅中のクロムの関係
溶銅中のクロム濃度を減少させた場合(○)増加させた場合(●)

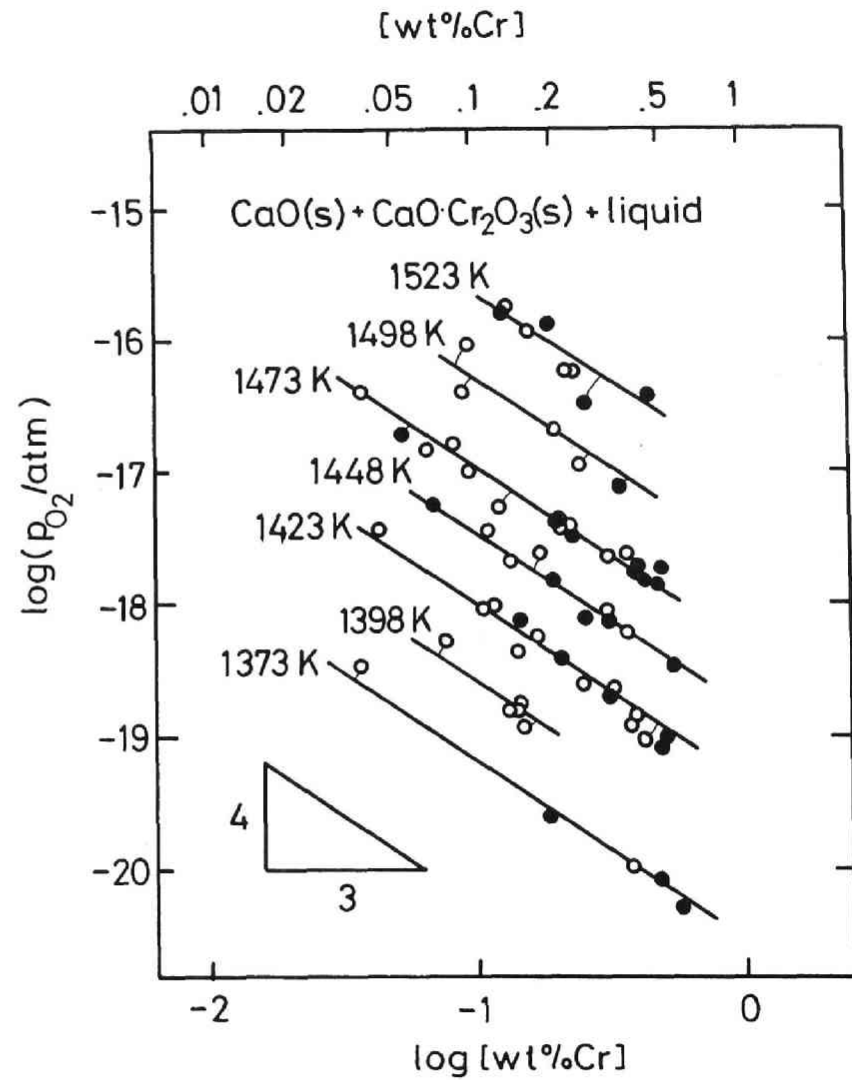


図3-47 CaO 飽和 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 元系 酸素分圧と溶銅中のクロムの関係
溶銅中のクロム濃度を減少させた場合(○)増加させた場合(●)

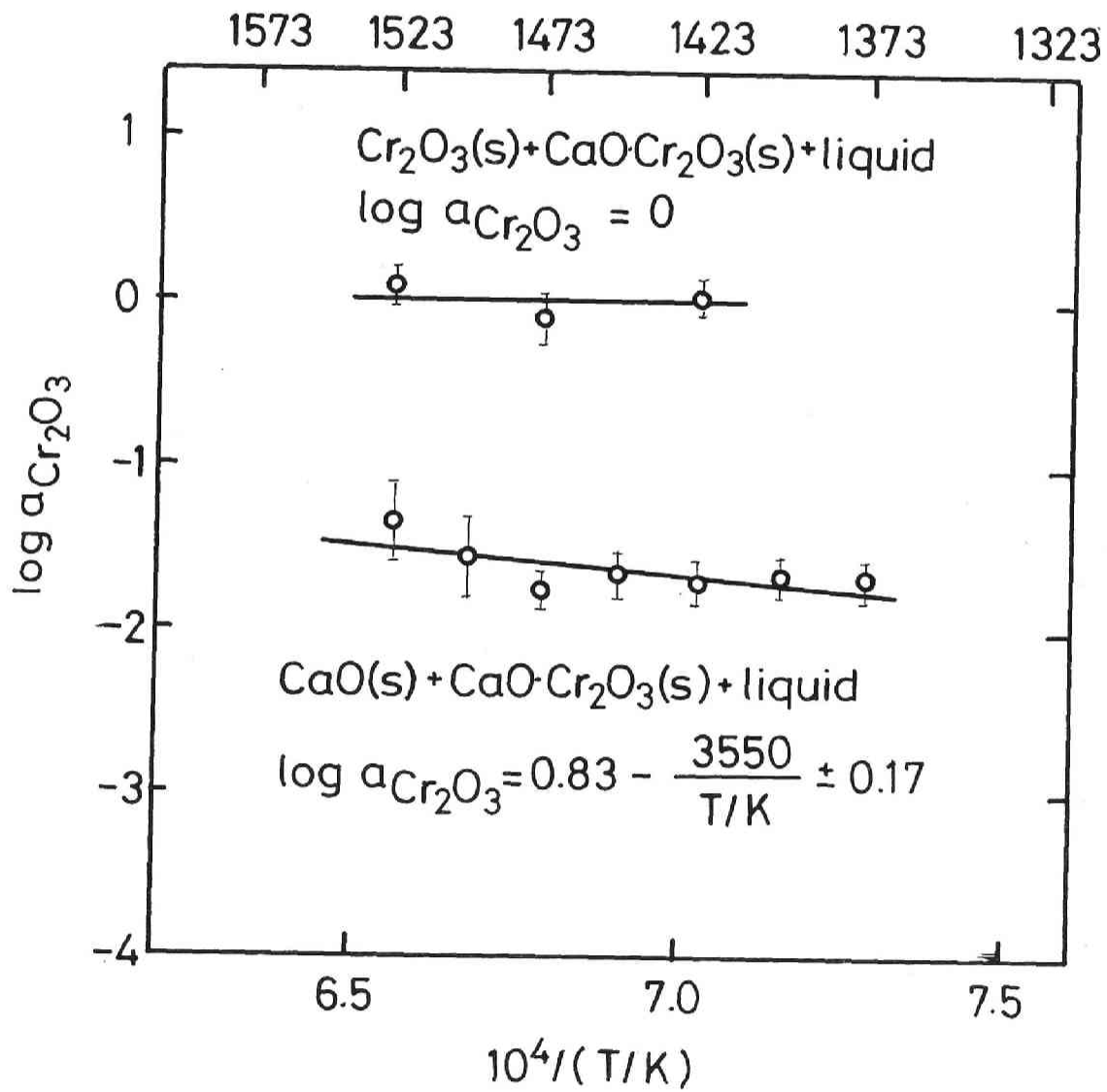


図3-48 飽和CaO+CaCl₂+Cr₂O₃3元系スラグ中のCr₂O₃の活量の温度依存性

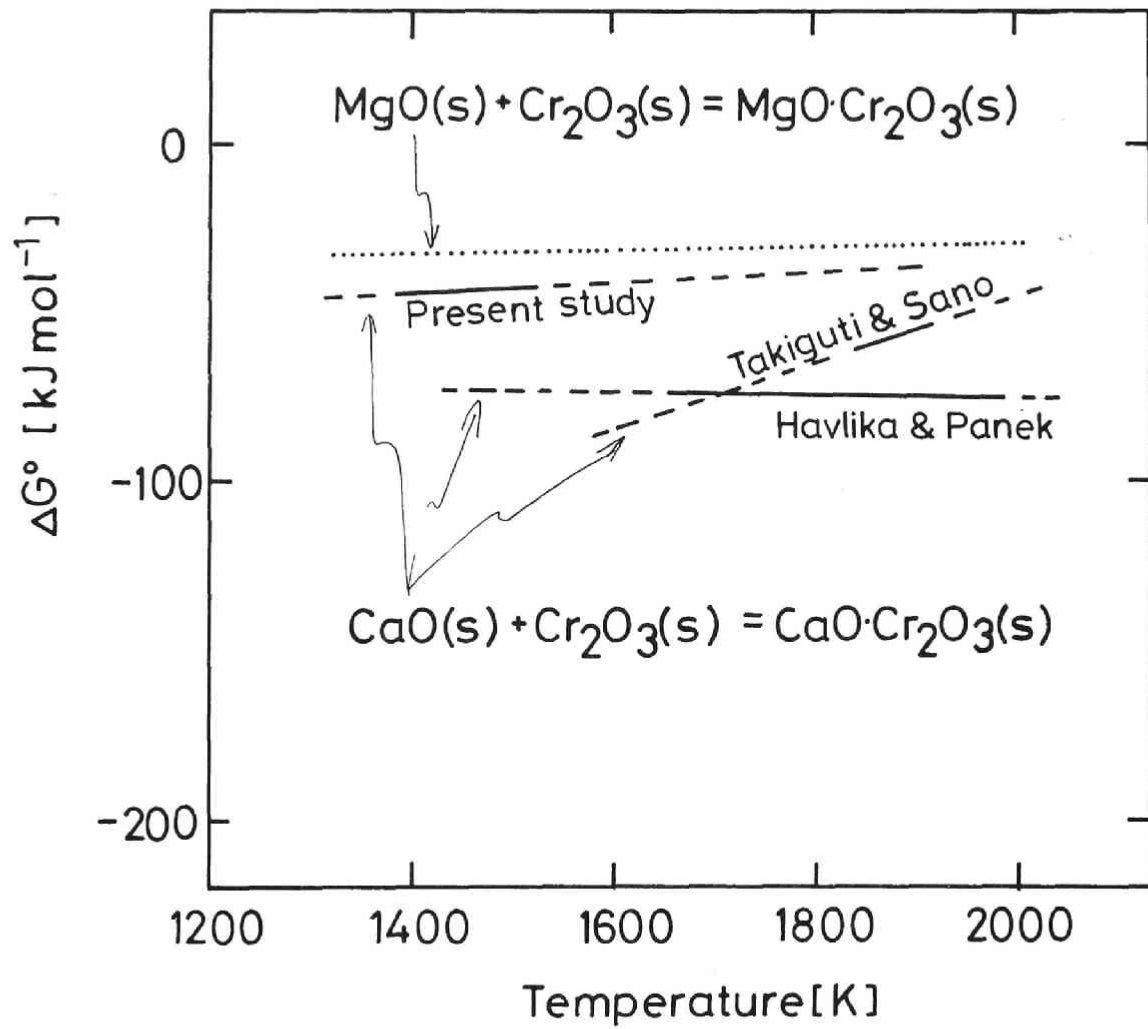


図3-49 CaO·Cr₂O₃の生成自由エネルギー

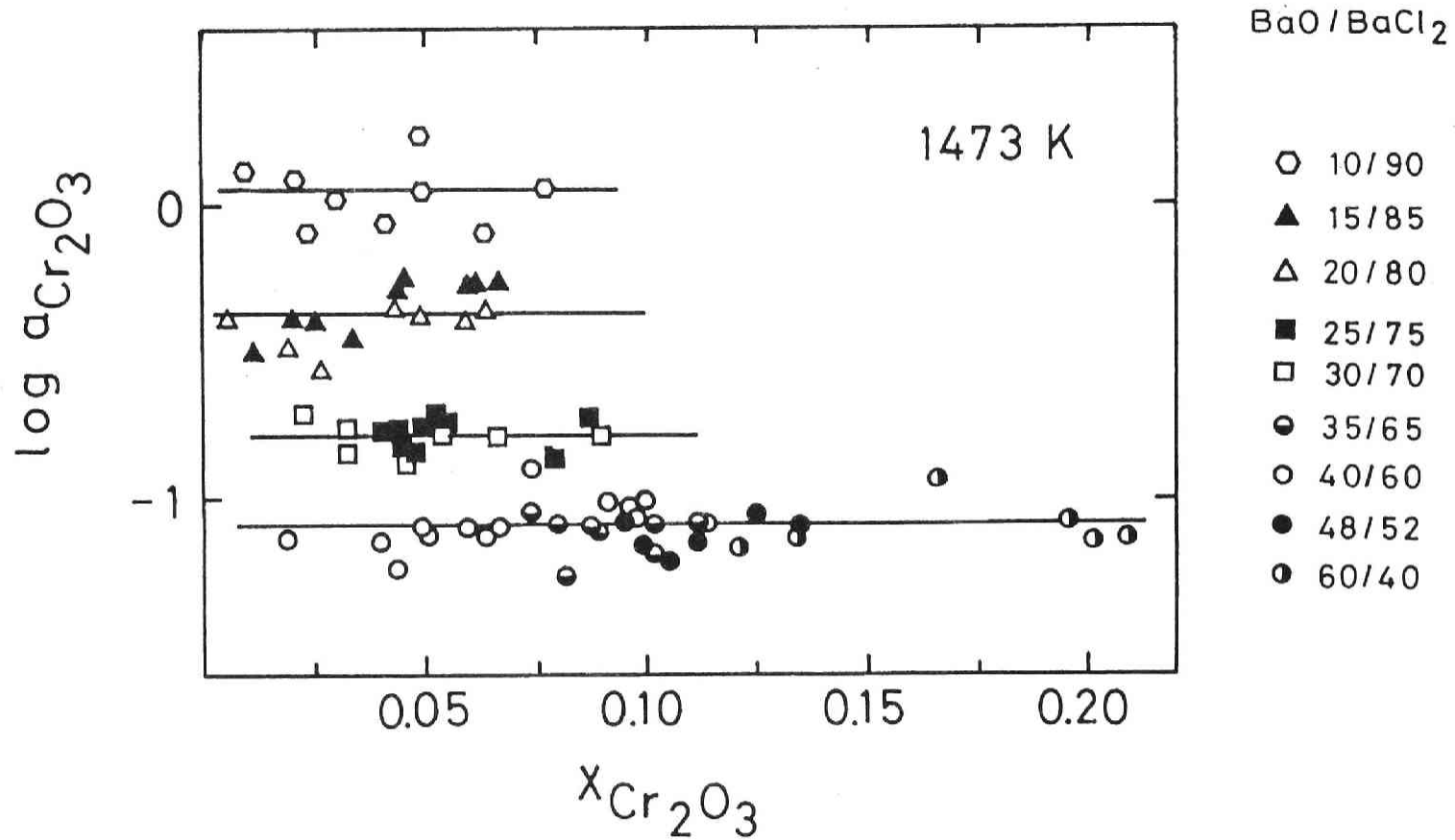


図3-50 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+Cr₂O₃3元系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果
スラグ中のCr₂O₃濃度依存性

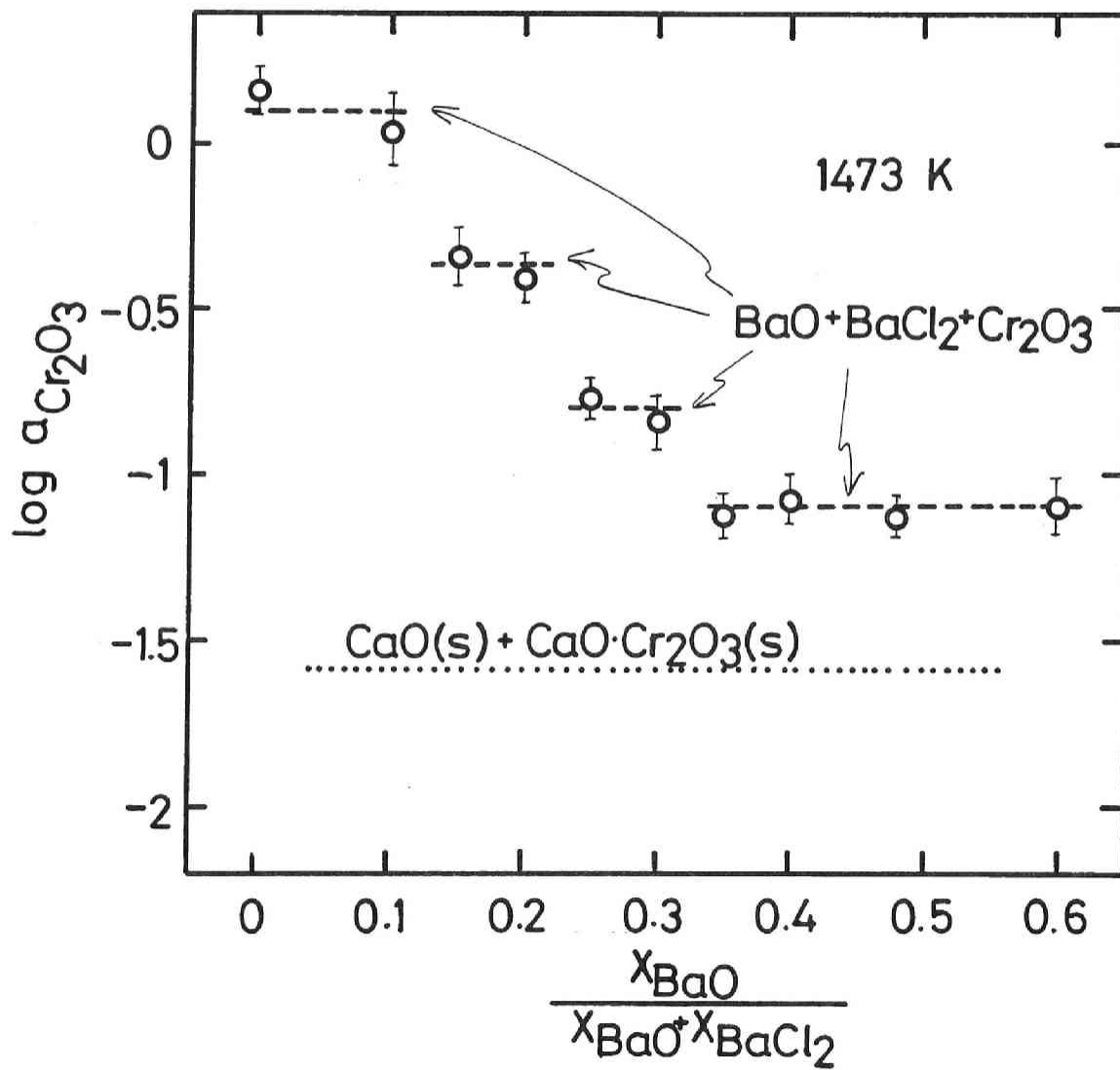


図3-51 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 3元系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果
X_{BaO}/X_{BaCl₂}依存性

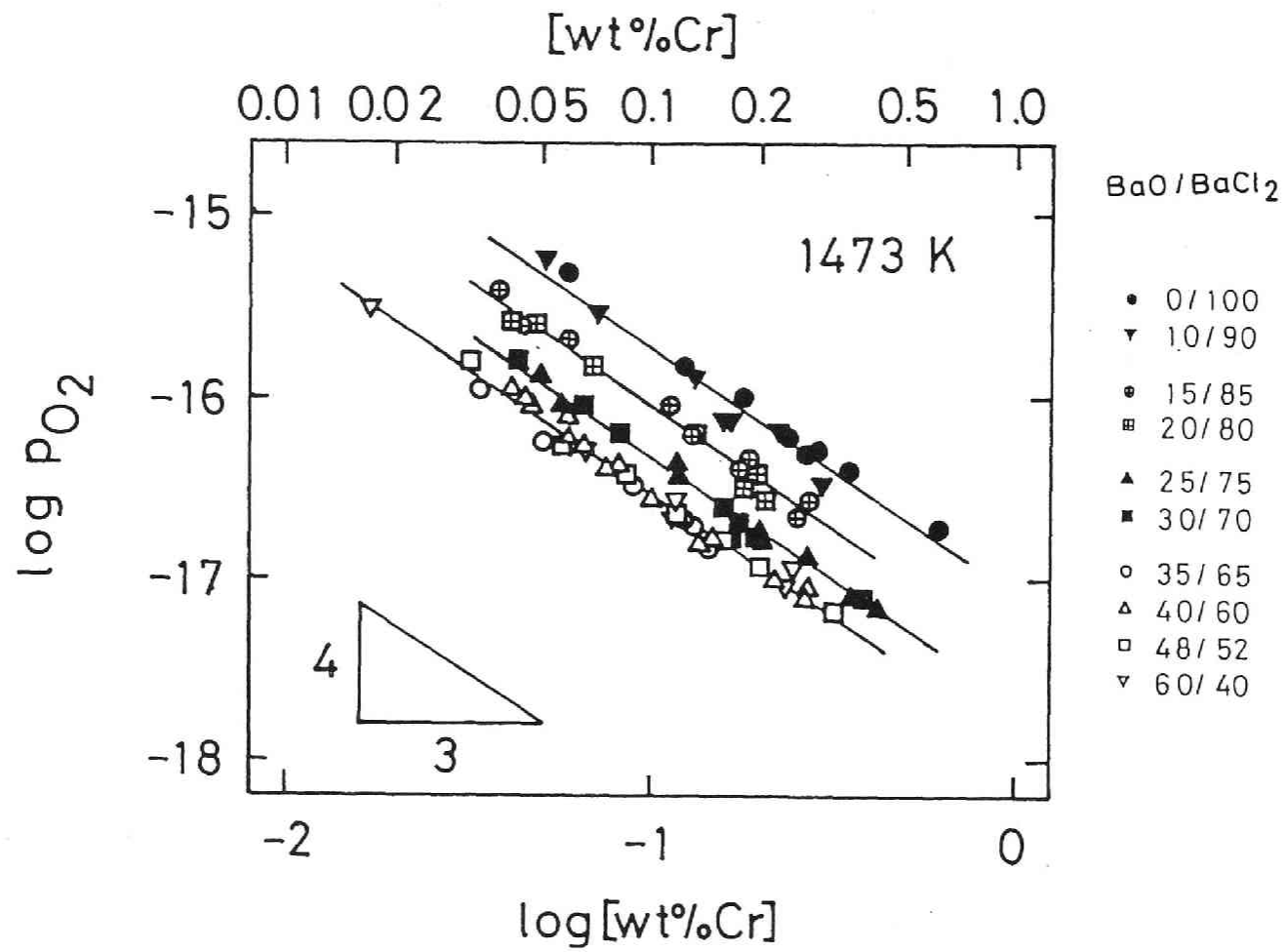


図3-52 BaO+BaCl₂+Cr₂O₃ 元系 酸素分圧と溶銅中のクロムの関係

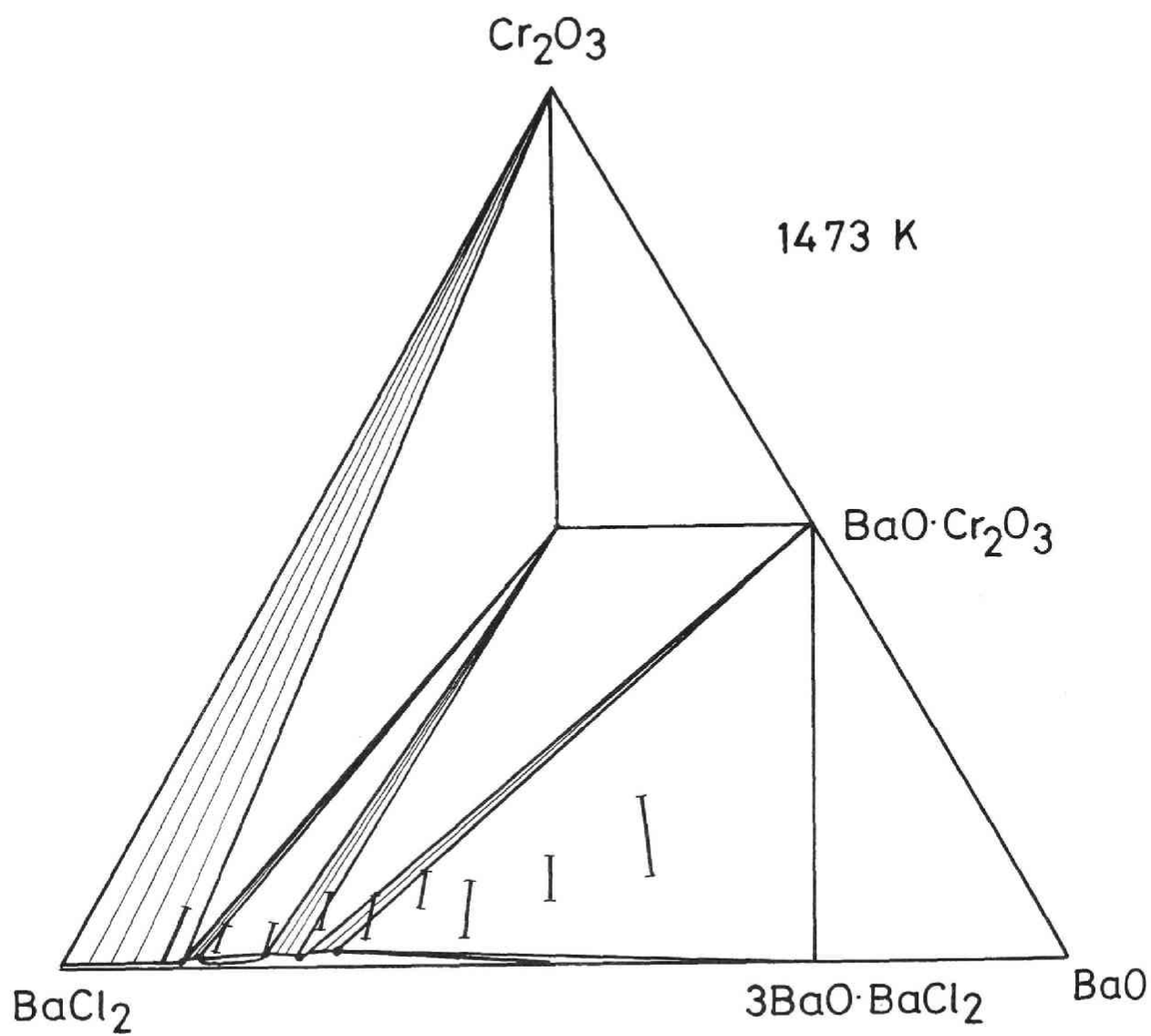


図3-53 BaO+BaCl₂+Cr₂O₃3元系状態図の1473[K]における推定等温断面図
 (Iは実験組成範囲を示す。)

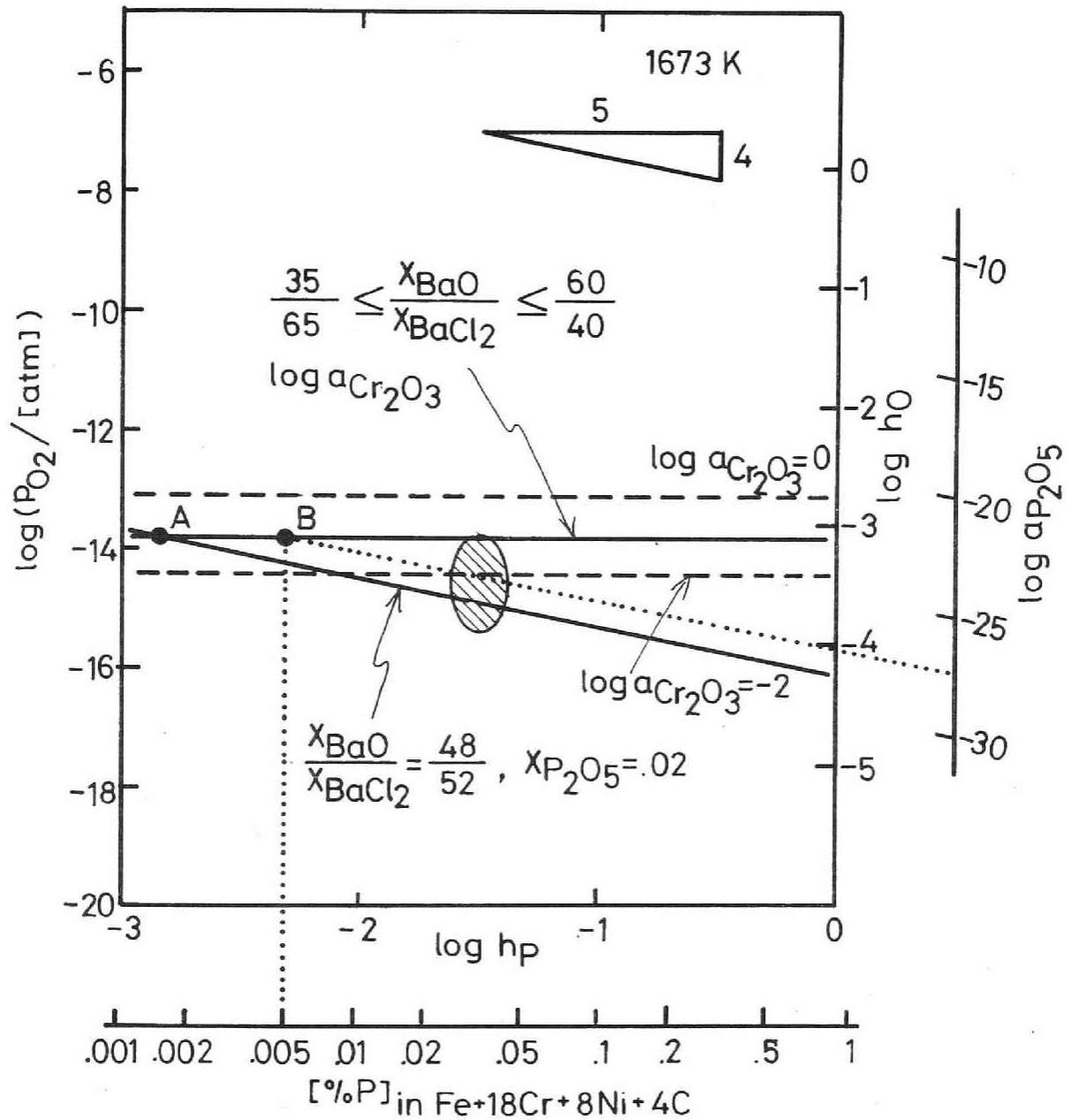


図3-54 1673[K]における含クロム溶鉄の脱磷平衡に関するポテンシャルダイヤグラム

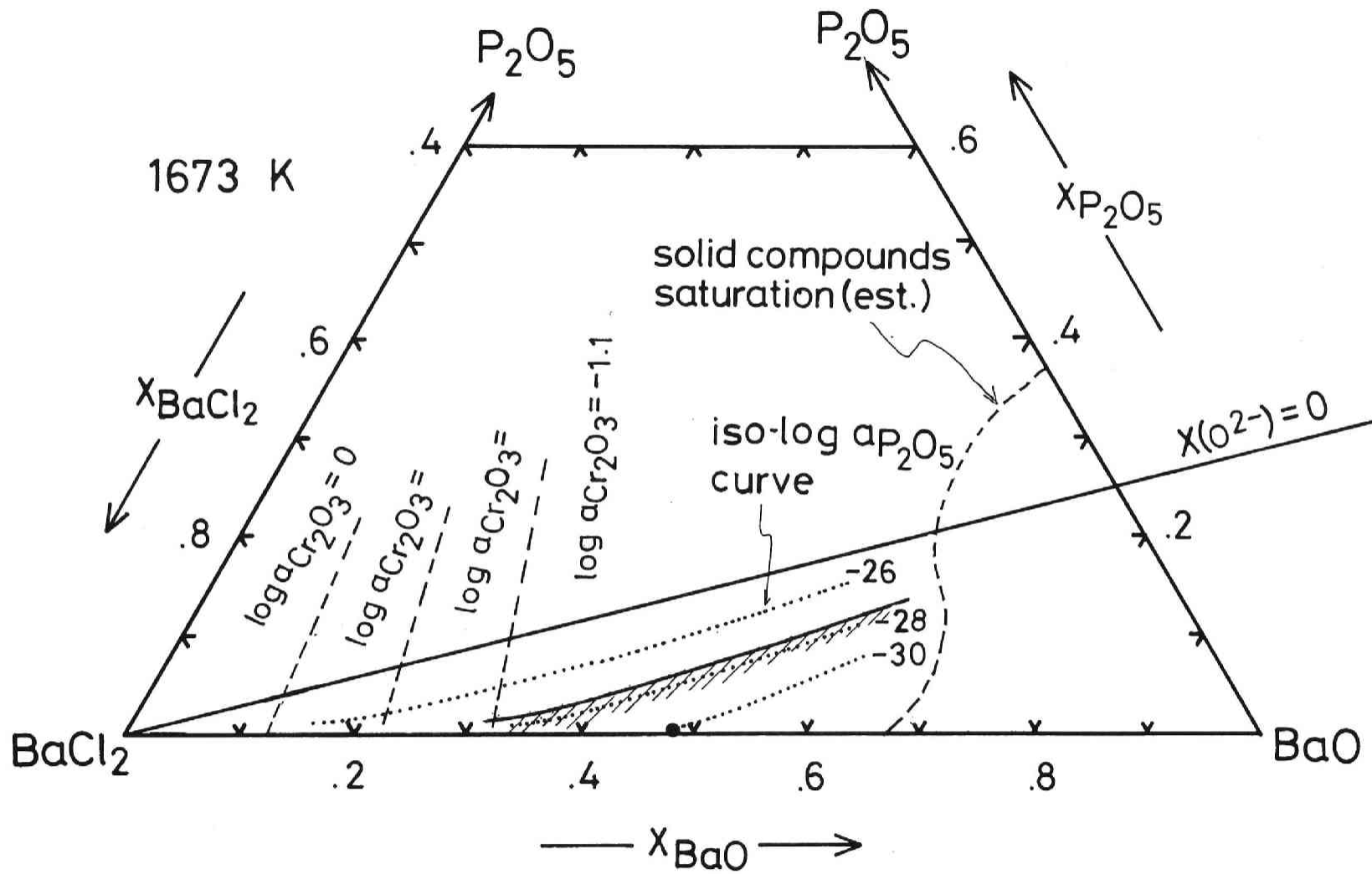


表3-1 ハライド含有フラックスによる含クロム溶鉄の酸化脱磷に関する研究一覽²⁾

No.	研究者	発表年	フラックス	%Cr	%C
1.	池田ら	1979	CaO+CaCl ₂	0~18	飽和
2.	山内ら	1980	Li ₂ CO ₃	18	6
3.	山内ら	1981 1982	Li ₂ CO ₃ +CaO+CaF ₂ +Fe _x O	18	6
4.	川原田ら	1981	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ +ハロゲン化物	18	4
5.	青木ら	1982 1982	BaO+BaCl ₂ BaO+BaCl ₂ +Cr ₂ O ₃	15~20 16	0.4~2.8 2
6.	徳田ら	1982	CaO+CaCl ₂	5~17	飽和
7.	国定ら	1984	Na ₂ CO ₃ +NaF (+CaO,+Cr ₂ O ₃)	5~18	3~6
8.	山本ら	1984	BaCO ₃ +BaCl ₂	13	1
9.	菊池ら	1984	CaO+CaF ₂	≤ 20	≥ 4
10.	阪根ら	1984	BaO+BaCl ₂ +Cr ₂ O ₃	17~26	
11.	村木ら	1984 1985	CaO+CaF ₂ +SiO ₂ CaO+SiO ₂ +CaF ₂ +Na ₂ O	16	飽和
12.	井上ら	1986	CaO+BaO+CaF ₂	15~22	0.2~4
13.	森ら	1986	CaO+CaF ₂ +Cr ₂ O ₃	15~22	2~3
14.	大沼ら	1986	CaO+CaF ₂ +Cr ₂ O ₃	13	1.3~3.5
15.	碓井ら	1985	CaO+CaF ₂ CaO+NaF	15~23	飽和 2~6
16.	山内ら	1986	Li ₂ CO ₃ +CaO+CaF ₂ +Fe _x O	19	飽和
17.	松尾ら	1986	BaO+BaCl ₂	10~25	0.4~2.8
18.	山本ら	1986	BaO+BaCl ₂ +Fe ₂ O ₃	13	0.5~4.0
19.	国定ら	1986	Na ₄ SiO ₄ +Na ₂ CO ₃ +Na	18	飽和
20.	滝口ら	1987	CaO+Na ₂ O+SiO ₂ +CaF ₂	16	飽和
21.	岩瀬ら	1986 1987	BaO+BaCl ₂ BaO+BaCl ₂ +BaF ₂		
22.	中尾ら	1987	CaCrO ₄ +CaO+CaF ₂	16	>2
23.	水上ら	1987	CaO+CaF ₂ +CaCl ₂ +Cr ₂ O ₃	1~2	0.15
24.	井上ら	1987	BaO+Cr ₂ O ₃ BaO+BaF ₂ +Cr ₂ O ₃	0~18	

表3-2 Cr₂O₃の標準生成ギブスエネルギー

No. ^{*)}	研究者	実験方法	$\Delta G_{Cr_2O_3}^\circ$ [cal/mol] [J/mol]	実験温度[K]	文献	基準極の ΔG° [cal/mol] [J/mol]
1	J.F.Elliott M.Gleiser	compilation	-270550 + 61.35T -1132000 + 256.7T	1500~2000	18)	
2	E.T.Turkdogan	compilation	-267750 + 62.10T -1120300 + 259.8T	298~1898	19)	
3	F.N.Masandarany R.D.Pehlke	EMF Cr, Cr ₂ O ₃ /ThO ₂ -Y ₂ O ₃ /Co, CoO Cr, Cr ₂ O ₃ /ThO ₂ -Y ₂ O ₃ /Mn, MnO	-266600 + 59.78T -1115500 + 250.1T	1150~1540	20)	2Co(s) + O ₂ = 2CoO(s) $\Delta G^\circ = -112950 + 34.36T$ = -472580 + 143.8T 2Mn(s) + O ₂ = 2MnO(s) $\Delta G^\circ = -185880 + 36.48T$ = -777720 + 152.6T
4	J.N.Ramsey D.Caplan A.A.Burr	H ₂ -H ₂ O	-267750 + 62.10T -1120300 + 259.8T	871~1427	21)	
5	Y.Jeannin C.Mannerskantz F.D.Richardson	H ₂ -H ₂ O	-266700 + 59.95T -1115900 + 250.8T	1573~1873	22)	

*) 図3-5中の番号に相当する。

表3-2 Cr₂O₃の標準生成ギブスエネルギー (続き)

No. *)	研究者	実験方法	$\Delta G_{Cr_2O_3}^\circ$ [cal/mol] [J/mol]	実験温度[K]	文献	基準極の ΔG° [cal/mol] [J/mol]
6	L.A.Pugliese G.R.Fitterer	EMF Cr, Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ -CaO/air	-263590 + 59.60T -1102900 + 249.4T	1073~1448	23)	
7	W.A.Fischer	EMF Cr, Cr ₂ O ₃ /ThO ₂ -Y ₂ O ₃ /air	-257400 + 55.53T -1077000 + 232.3T	1823~1998	24)	
8	岡田辰三 古久保末雄 松尾良郎	H ₂ -H ₂ O	-258760 + 55.05T -1082700 + 230.3T	1212~1583	25)	
9	H.M.Chen and J.Chipman	H ₂ -H ₂ O	-265050 + 60.40T -1109000 + 252.7T	1868	26)	
10	E.J.MacIver S.S.Teal	EMF Cr, Cr ₂ O ₃ /ThO ₂ -Y ₂ O ₃ /Ni, NiO	-245700 + 59.04T -1028000 + 247.0T	1073~1313	27)	2Ni(s) + O ₂ = 2NiO(s) $\Delta G^\circ = -112950 + 34.36T$ $= -472580 + 143.8T$
11	O.Kubachewskii	compilation	-267750 + 62.10T -1120300 + 259.8T	298~2100	28)	
12	I.A.Novokhatskii L. M. Lenev	H ₂ -H ₂ O	-270780 + 61.72T -1132900 + 258.2T	1473~1893	29)	

*) 図3-5中の番号に相当する。

表3-2 Cr₂O₃の標準生成ギブスエネルギー (続き)

No. *)	研究者	実験方法	$\Delta G_{Cr_2O_3}^\circ$ [cal/mol] [J/mol]	実験温度 [K]	文献	基準極の ΔG° [cal/mol] [J/mol]
13	鈴木健一郎 三本木貢治	EMF Cr, Cr ₂ O ₃ /ThO ₂ -Y ₂ O ₃ /Fe, FeO	-261600 + 57.06T -1094500 + 238.7T	973~1823	30)	2Fe(s) + O ₂ = 2FeO(s) $\Delta G^\circ = -126480 + 31.26T$ = -529190 + 130.8T
14	J.D.Tretjakow H.Schmalzried	EMF Cr, Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ -CaO/air	-258600 + 55.20T -1082000 + 231.0T	1000~1523	31)	
15	E.T.Turkdogan	compilation	-265370 + 59.17T -1110300 + 247.6T		32)	
16	K.T.Jacob	EMF Cr, Cr ₂ O ₃ /ThO ₂ -Y ₂ O ₃ /Co, CoO	-266720 + 59.84T -1116000 + 250.4T	1073~1473	33)	2Co(s) + O ₂ (g) = 2CoO(s) $\Delta G^\circ = -112150 + 33.95T$ = -469240 + 142.0T
17	H.Davie W.W.Smeltzer	EMF Cr, Cr ₂ O ₃ /ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ /Fe, FeO	-263350 + 59.15T -1101900 + 247.5T	1173~1373	34)	2Fe(s) + O ₂ (g) = 2FeO(s) $\Delta G^\circ = -126480 + 31.26T$ = -529190 + 130.8T

*) 図3-5中の番号に相当する。

表3-3 溶銅中のクロムの活量測定結果

No.	E_{MF} [mV]	$X_{Cr} \times 100$	a_{Cr}
1423 [K]			
C2-16	375 ± 2	0.424 ± 0.016	0.198 ± 0.028
C3-03	373 ± 3	0.458 ± 0.002	0.189 ± 0.032
C3-04	386 ± 1	0.704 ± 0.031	0.261 ± 0.031
C3-05	379 ± 1	0.501 ± 0.055	0.219 ± 0.026
C3-06	372 ± 1	0.430 ± 0.007	0.184 ± 0.022
C3-07	341 ± 2	0.206 ± 0.002	0.085 ± 0.012
C3-08	330 ± 2	0.155 ± 0.006	0.065 ± 0.009
C3-09	316 ± 6	0.116 ± 0.005	0.046 ± 0.011
C3-10	303 ± 1	0.084 ± 0.018	0.033 ± 0.004
C3-12	367 ± 2	0.391 ± 0.000	0.163 ± 0.023
C3-22	392 ± 2	0.695 ± 0.007	0.303 ± 0.043
C3-23	399 ± 1	0.829 ± 0.009	0.360 ± 0.043

表3-3 溶銅中のクロムの活量測定結果（続き）

No.	$E_{MF}[\text{mV}]$	$X_{\text{Cr}} \times 100$	a_{Cr}
1473 [K]			
C2-01	394 ± 1	0.882 ± 0.020	0.337 ± 0.038
C2-02	395 ± 1	0.919 ± 0.004	0.345 ± 0.039
C2-03	388 ± 3	0.871 ± 0.004	0.291 ± 0.047
C2-04	387 ± 1	0.760 ± 0.010	0.284 ± 0.032
C2-05	382 ± 2	0.724 ± 0.004	0.252 ± 0.035
C2-06	374 ± 2	0.727 ± 0.072	0.207 ± 0.028
C2-07	377 ± 2	0.632 ± 0.001	0.223 ± 0.031
C2-08	367 ± 2	0.563 ± 0.012	0.175 ± 0.024
C2-09	358 ± 0	0.499 ± 0.004	0.141 ± 0.013
C2-10	356 ± 1	0.370 ± 0.011	0.134 ± 0.015
C2-11	346 ± 2	0.298 ± 0.013	0.106 ± 0.014
C2-12	335 ± 5	0.255 ± 0.013	0.081 ± 0.017
C2-13	374 ± 1	0.573 ± 0.010	0.207 ± 0.024
C2-14	369 ± 1	0.531 ± 0.005	0.184 ± 0.021
C2-15	366 ± 3	0.452 ± 0.007	0.171 ± 0.027
C3-01	365 ± 3	0.636 ± 0.028	0.167 ± 0.027
C3-24	381 ± 1	0.738 ± 0.001	0.246 ± 0.028
C5-01	368 ± 2	0.437 ± 0.055	0.179 ± 0.025
C5-02	358 ± 3	0.358 ± 0.065	0.141 ± 0.023
C5-03	348 ± 3	0.300 ± 0.002	0.111 ± 0.018
C5-04	339 ± 2	0.183 ± 0.005	0.089 ± 0.012
C5-07	319 ± 3	0.159 ± 0.004	0.055 ± 0.009
C5-08	302 ± 3	0.105 ± 0.007	0.037 ± 0.006
C5-09	268 ± 5	0.051 ± 0.007	0.016 ± 0.003
C5-10	280 ± 3	0.076 ± 0.001	0.022 ± 0.003
C5-11	353 ± 1	0.316 ± 0.002	0.125 ± 0.014
C5-12	348 ± 2	0.259 ± 0.065	0.111 ± 0.015
C5-13	339 ± 4	0.264 ± 0.032	0.089 ± 0.016
C5-14	323 ± 3	0.175 ± 0.005	0.061 ± 0.010
C5-15	307 ± 2	0.144 ± 0.002	0.041 ± 0.006
C5-16	289 ± 4	0.095 ± 0.002	0.027 ± 0.005
C5-17	376 ± 1	0.545 ± 0.062	0.218 ± 0.025

表3-3 溶銅中のクロムの活量測定結果（続き）

No.	EMF[mV]	$N_{Cr} \times 100$	a_{Cr}
1523 [K]			
C3-13	338 ± 1	0.326 ± 0.001	0.096 ± 0.010
C3-14	326 ± 1	0.269 ± 0.000	0.072 ± 0.008
C3-15	352 ± 2	0.568 ± 0.021	0.133 ± 0.018
C3-16	377 ± 1	0.916 ± 0.028	0.239 ± 0.026
C3-17	371 ± 0	0.848 ± 0.084	0.208 ± 0.018
C3-18	352 ± 1	0.497 ± 0.004	0.133 ± 0.014
C3-19	342 ± 2	0.418 ± 0.009	0.105 ± 0.014
C3-20	304 ± 2	0.172 ± 0.013	0.043 ± 0.006
C3-21	277 ± 2	0.092 ± 0.002	0.023 ± 0.003
C3-191	324 ± 1	0.263 ± 0.020	0.069 ± 0.007
1573 [K]			
C5-18	342 ± 1	0.496 ± 0.059	0.115 ± 0.012
C5-19	329 ± 4	0.470 ± 0.001	0.086 ± 0.015
C5-20	304 ± 2	0.303 ± 0.010	0.049 ± 0.006
C5-21	292 ± 3	0.173 ± 0.002	0.037 ± 0.005
C5-22	336 ± 2	0.498 ± 0.012	0.101 ± 0.013
C5-23	319 ± 3	0.388 ± 0.031	0.068 ± 0.010

表3-4 CaO+CaCl₂+Cr₂O₃ 3元系の相平衡実験結果

No.	X _{CaO}	X _{CaCl₂}	X _{Cr₂O₃}	出発材料				確認された相				
				CaO	CaO·Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaCl ₂	CaO	CaO·Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	liquid	CaO·CaCl ₂
2 8	0.25	0	0.75		○	○			○	○		
2 6	0.24	0.06	0.70		○	○	○		○	○		
2 5	0.22	0.14	0.64		○	○	○		○	○	○	
2 4	0.18	0.27	0.55		○	○	○		○	○	○	
3 3	0.35	0.08	0.57		○	○	○		○	○		
3 2	0.30	0.20	0.50		○	○	○		○	○	○	
3 1	0.24	0.36	0.40		○	○	○		○	○	○	○
2 9	0.50	0	0.50		○				○			
2 0	0.54	0.14	0.32	○	○		○	○	○			○
2 2	0.44	0.29	0.26	○	○		○	○	○		○	○
3 0	0.75	0	0.25	○	○			○	○			
1 6	0.63	0.16	0.21	○	○		○	○	○			○
1 5	0.50	0.33	0.17	○	○		○	○	○		○	○
2 1	0.72	0.18	0.10	○	○		○	○	○			○
2 3	0.55	0.37	0.08	○	○		○	○	○		○	○

表3-5 熱重量法による1473[K]におけるBaO+CrO_x系固体酸化物中のクロムの価数決定結果

N_{Ba}/N_{Cr}	W_i [mg]	雰囲気	ΔW_t [mg]	x (in Cr ³⁺)
1/2	839.2	N ₂ +O ₂ (25%O ₂)	-52 + 3	+4.4
		Ar	-74 + 3	+3.8
		Ar+H ₂ (3%H ₂)	-104 + 3	+3.0
3/2	4715.2	N ₂ +O ₂ (25%O ₂)	-639 + 1	+4.9
		Ar	-635 + 1	+5.0
		Ar+H ₂ (3%H ₂)	-804 + 3	+3.3

表3-6 化学分析による1473[K]におけるBaO+CrO_x系固体酸化物中のクロムの価数決定結果

No.	雰囲気	N_{Ba}/N_{Cr}	W_S [g]	$N_M \times 1000$	x (in Cr ³⁺) ave.	
941-SS1	N ₂ +O ₂ (25%O ₂)	3/2	0.1585	9.88	+5.01	
941-SS2	N ₂ +O ₂ (25%O ₂)	3/2	0.1610	10.17	+5.04	
941-SS3	N ₂ +O ₂ (25%O ₂)	3/2	0.1668	10.49	+5.03	
941-SS4	N ₂ +O ₂ (25%O ₂)	3/2	0.1624	10.17	+5.02	+5.03±0.013
2B0-2	N ₂ +O ₂ (25%O ₂)	1/2	0.1997	17.56	+4.44	
2B0-3	N ₂ +O ₂ (25%O ₂)	1/2	0.1962	17.19	+4.44	+4.44±0.004
2B5-1	Ar	1/2	0.2003	14.48	+4.15	
2B5-2	Ar	1/2	0.2064	14.68	+4.15	+4.15±0.002

表3-7 1473[K]における $N_2+O_2(25\%O_2)$ 混合ガス雰囲気中での平衡相同定結果

試料番号	初期スラグ中の		生成相		
	N_{Ba} / N_{Cr}	$N_{BaO} / N_{Cr_2O_3}$	Cr_2O_3	$BaCrO_4$	'941'*
3- A-0	3 / 2	75 / 25			○
7-70-0	7 / 6	70 / 30		○	○
6-65-0	13 / 14	65 / 35		○	○
7-60-0	3 / 4	60 / 40		○	○
6-55-0	11 / 18	55 / 45		○	
3- B-0	1 / 2	50 / 50		○	
7-40-0	1 / 3	40 / 60	○	○	
6-30-0	3 / 14	30 / 70	○		
Cr②**	0 / 100	0 / 100	○		

*) '941'は化合物； $9BaO \cdot 4CrO_3 \cdot Cr_2O_3$ 、あるいは、 $Ba_3(CrO_4)_2$ 、あるいは、 $Ba_3Cr_2O_8$ を表す。

**）空气中、1473[K]にて36[hr]焼成したサンプル

表3-8 CaO、CaO·Cr₂O₃両飽和CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%]	log p_{O_2} [atm]	log $a_{Cr_2O_3}$
1373 K				
C14-15	442 ± 3	0.188 ± 0.010	-19.60 ± 0.05	-1.77 ± 0.13
C14-16	366 ± 5	0.037 ± 0.015	-18.47 ± 0.08	-1.48 ± 0.48
C14-17	487 ± 2	0.572 ± 0.068	-20.28 ± 0.04	-1.82 ± 0.17
C14-24	474 ± 4	0.482 ± 0.004	-20.08 ± 0.07	-1.67 ± 0.12
C14-25	466 ± 4	0.382 ± 0.029	-19.96 ± 0.07	-1.69 ± 0.18
			average	-1.69 ± 0.13
1398 K				
C15-10	430 ± 3	0.151 ± 0.003	-18.92 ± 0.05	-1.83 ± 0.10
C15-11	418 ± 2	0.145 ± 0.032	-18.75 ± 0.04	-1.60 ± 0.25
C15-21	422 ± 3	0.146 ± 0.009	-18.81 ± 0.05	-1.69 ± 0.14
C15-22	420 ± 2	0.134 ± 0.011	-18.78 ± 0.04	-1.72 ± 0.13
C15-23	386 ± 1	0.078 ± 0.001	-18.28 ± 0.02	-1.44 ± 0.05
			average	-1.66 ± 0.15
1423 K				
C14-06	470 ± 4	0.435 ± 0.030	-19.03 ± 0.07	-1.93 ± 0.17
C14-07	462 ± 2	0.382 ± 0.008	-18.91 ± 0.04	-1.87 ± 0.08
C14-08	424 ± 1	0.146 ± 0.008	-18.36 ± 0.02	-1.87 ± 0.09
C14-09	407 ± 2	0.147 ± 0.039	-18.11 ± 0.04	-1.50 ± 0.29
C14-10	360 ± 3	0.044 ± 0.010	-17.43 ± 0.05	-1.53 ± 0.28
C14-11	473 ± 1	0.490 ± 0.073	-19.07 ± 0.02	-1.89 ± 0.17
C14-12	469 ± 1	0.512 ± 0.049	-19.01 ± 0.02	-1.77 ± 0.13
C14-13	457 ± 2	0.399 ± 0.035	-18.84 ± 0.04	-1.72 ± 0.14
C14-14	445 ± 2	0.333 ± 0.007	-18.66 ± 0.04	-1.61 ± 0.08
C15-04	401 ± 2	0.108 ± 0.008	-18.02 ± 0.04	-1.63 ± 0.12
C15-05	446 ± 2	0.320 ± 0.001	-18.68 ± 0.04	-1.67 ± 0.07
C15-06	442 ± 4	0.251 ± 0.010	-18.62 ± 0.06	-1.79 ± 0.14
C15-07	417 ± 1	0.170 ± 0.012	-18.25 ± 0.02	-1.59 ± 0.10
C15-08	401 ± 4	0.117 ± 0.011	-18.02 ± 0.06	-1.56 ± 0.18
C15-09	427 ± 1	0.207 ± 0.043	-18.40 ± 0.02	-1.63 ± 0.22
			average	-1.70 ± 0.14

表3-8 CaO、CaO·Cr₂O₃兩飽和CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中の
Cr₂O₃の活量測定結果(続き)

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%]	log p_{O_2} [atm]	log $a_{Cr_2O_3}$
1448 K				
C14-18	463 ± 1	0.541 ± 0.096	-18.46 ± 0.02	-1.71 ± 0.20
C14-19	447 ± 1	0.363 ± 0.027	-18.22 ± 0.02	-1.71 ± 0.10
C14-20	436 ± 0	0.317 ± 0.015	-18.07 ± 0.01	-1.59 ± 0.06
C14-21	408 ± 1	0.135 ± 0.005	-17.67 ± 0.02	-1.73 ± 0.07
C14-22	442 ± 8	0.315 ± 0.007	-18.15 ± 0.12	-1.73 ± 0.21
C14-23	392 ± 2	0.112 ± 0.003	-17.44 ± 0.03	-1.56 ± 0.08
C14-26	440 ± 4	0.256 ± 0.007	-18.12 ± 0.06	-1.87 ± 0.13
C15-01	379 ± 2	0.071 ± 0.005	-17.25 ± 0.03	-1.67 ± 0.12
C15-02	419 ± 2	0.195 ± 0.017	-17.82 ± 0.03	-1.65 ± 0.14
C15-03	403 ± 1	0.180 ± 0.006	-17.59 ± 0.02	-1.38 ± 0.07
			average	-1.66 ± 0.13
1473 K				
C13-01	446 ± 1	0.393 ± 0.002	-17.76 ± 0.02	-1.75 ± 0.04
C13-02	438 ± 2	0.318 ± 0.003	-17.65 ± 0.03	-1.77 ± 0.07
C13-03	424 ± 1	0.212 ± 0.004	-17.45 ± 0.02	-1.82 ± 0.05
C13-04	412 ± 1	0.124 ± 0.002	-17.28 ± 0.02	-2.03 ± 0.05
C13-05	381 ± 1	0.068 ± 0.005	-16.85 ± 0.02	-1.90 ± 0.10
C13-06	428 ± 2	0.237 ± 0.005	-17.51 ± 0.03	-1.81 ± 0.08
C13-07	443 ± 1	0.405 ± 0.009	-17.72 ± 0.02	-1.66 ± 0.06
C13-08	450 ± 4	0.423 ± 0.032	-17.82 ± 0.06	-1.78 ± 0.17
C13-09	442 ± 2	0.498 ± 0.067	-17.71 ± 0.03	-1.46 ± 0.18
C13-10	436 ± 1	0.368 ± 0.002	-17.62 ± 0.02	-1.60 ± 0.04
C13-11	420 ± 1	0.231 ± 0.001	-17.39 ± 0.02	-1.66 ± 0.04
C13-12	377 ± 2	0.085 ± 0.006	-16.79 ± 0.03	-1.62 ± 0.12
C14-01	372 ± 4	0.053 ± 0.007	-16.72 ± 0.06	-1.93 ± 0.21
C14-02	419 ± 3	0.201 ± 0.000	-17.38 ± 0.05	-1.76 ± 0.08
C14-03	391 ± 4	0.095 ± 0.003	-16.99 ± 0.06	-1.82 ± 0.13
C14-04	348 ± 2	0.038 ± 0.005	-16.38 ± 0.03	-1.72 ± 0.17
C14-05	452 ± 1	0.475 ± 0.008	-17.85 ± 0.02	-1.72 ± 0.05
			average	-1.75 ± 0.13

表3-8 CaO、CaO·Cr₂O₃両飽和CaO+CaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果(続き)

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%]	log p_{O_2} [atm]	log $a_{Cr_2O_3}$
1498 K				
C15-12	352 ± 3	0.098 ± 0.025	-16.02 ± 0.04	-1.13 ± 0.30
C15-13	432 ± 1	0.356 ± 0.017	-17.14 ± 0.02	-1.67 ± 0.08
C15-14	420 ± 3	0.249 ± 0.065	-16.97 ± 0.05	-1.73 ± 0.30
C15-15	399 ± 1	0.205 ± 0.047	-16.67 ± 0.02	-1.46 ± 0.24
C15-16	380 ± 2	0.094 ± 0.011	-16.41 ± 0.03	-1.74 ± 0.16
			average	-1.55 ± 0.26
1523 K				
C13-22	397 ± 3	0.222 ± 0.002	-16.24 ± 0.05	-1.49 ± 0.08
C13-23	375 ± 2	0.162 ± 0.006	-15.94 ± 0.03	-1.31 ± 0.09
C13-24	370 ± 4	0.200 ± 0.009	-15.87 ± 0.06	-1.02 ± 0.13
C13-25	361 ± 2	0.135 ± 0.001	-15.75 ± 0.03	-1.18 ± 0.06
C13-26	410 ± 1	0.453 ± 0.037	-16.42 ± 0.02	-1.14 ± 0.11
C15-17	365 ± 3	0.129 ± 0.026	-15.80 ± 0.04	-1.30 ± 0.25
C15-19	416 ± 0	0.255 ± 0.036	-16.50 ± 0.01	-1.76 ± 0.14
C15-20	399 ± 5	0.228 ± 0.034	-16.27 ± 0.07	-1.51 ± 0.24
			average	-1.34 ± 0.24

表3-9 Cr_2O_3 、 $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 両飽和 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の
 Cr_2O_3 の活量測定結果

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%]	$\log p_{\text{O}_2}$ [atm]	$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$
1423 K				
C16-12	305 ± 3	0.076 ± 0.008	-16.64 ± 0.05	0.13 ± 0.17
C16-13	394 ± 3	0.458 ± 0.000	-17.92 ± 0.05	-0.23 ± 0.08
C16-14	383 ± 2	0.410 ± 0.011	-17.76 ± 0.03	-0.09 ± 0.08
C16-15	372 ± 3	0.361 ± 0.021	-17.60 ± 0.05	0.04 ± 0.13
C16-16	357 ± 3	0.261 ± 0.008	-17.39 ± 0.05	0.08 ± 0.11
C16-17	351 ± 2	0.187 ± 0.001	-17.30 ± 0.03	-0.08 ± 0.06
C16-18	312 ± 2	0.073 ± 0.004	-16.74 ± 0.03	-0.06 ± 0.10
			average	-0.03 ± 0.12
1473 K				
C16-04	316 ± 3	0.110 ± 0.004	-15.94 ± 0.04	-0.12 ± 0.11
C16-05	312 ± 2	0.075 ± 0.002	-15.88 ± 0.03	-0.37 ± 0.08
C16-06	284 ± 3	0.047 ± 0.015	-15.50 ± 0.04	-0.20 ± 0.35
C16-07	373 ± 3	0.306 ± 0.033	-16.73 ± 0.05	-0.43 ± 0.17
C16-08	343 ± 2	0.229 ± 0.004	-16.31 ± 0.03	-0.05 ± 0.07
C16-09	337 ± 2	0.177 ± 0.015	-16.23 ± 0.03	-0.15 ± 0.13
C16-10	336 ± 13	0.180 ± 0.009	-16.22 ± 0.18	-0.11 ± 0.32
C16-11	301 ± 6	0.088 ± 0.002	-15.73 ± 0.09	-0.01 ± 0.16
C17-01	370 ± 2	0.416 ± 0.015	-16.69 ± 0.03	-0.10 ± 0.09
C17-02	365 ± 2	0.343 ± 0.028	-16.62 ± 0.03	-0.16 ± 0.13
C17-03	350 ± 2	0.298 ± 0.015	-16.41 ± 0.03	0.03 ± 0.10
C17-04	345 ± 2	0.269 ± 0.039	-16.34 ± 0.03	0.05 ± 0.18
C17-05	340 ± 2	0.199 ± 0.020	-16.27 ± 0.03	-0.11 ± 0.14
C17-06	310 ± 2	0.127 ± 0.016	-15.86 ± 0.03	0.13 ± 0.16
C17-07	290 ± 3	0.082 ± 0.024	-15.58 ± 0.04	0.16 ± 0.33
			average	-0.10 ± 0.16

表3-9 Cr_2O_3 、 $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 両飽和 $\text{CaO}+\text{CaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の
 Cr_2O_3 の活量測定結果(続き)

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%]	$\log p_{\text{O}_2}$ [atm]	$\log a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$
1523 K				
C17-08	345 ± 4	0.376 ± 0.016	-15.53 ± 0.06	0.03 ± 0.13
C17-09	325 ± 2	0.242 ± 0.005	-15.26 ± 0.03	0.06 ± 0.07
C17-10	310 ± 3	0.196 ± 0.034	-15.05 ± 0.04	0.18 ± 0.22
C17-12	350 ± 4	0.481 ± 0.010	-15.60 ± 0.06	0.15 ± 0.11
C17-13	330 ± 2	0.251 ± 0.013	-15.33 ± 0.03	-0.01 ± 0.10
C17-14	310 ± 2	0.150 ± 0.005	-15.05 ± 0.03	-0.05 ± 0.08
C17-15	270 ± 2	0.097 ± 0.006	-14.52 ± 0.03	0.38 ± 0.10
C17-16	320 ± 4	0.201 ± 0.012	-15.19 ± 0.06	0.00 ± 0.14
C17-17	285 ± 3	0.106 ± 0.015	-14.72 ± 0.04	0.15 ± 0.19
			average	0.10 ± 0.13

表3-10 CaO·Cr₂O₃の $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 変態温度

研究者	文献	測定雰囲気	変態温度
Ya. I. Ol'shannskii A. I. Tsvetkov V. K. Shlepov	45)	不活性雰囲気	1843[K]
W. F. Ford J. White	46)	空气中	2173[K]
Z. Panek E. Kanclir	44)	空气中	1968[K]
Z. Panek E. Kanclir	44)	アルゴン中	1918[K]

表3-11 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%Cr]	Chromium content in slag (wt%Cr)	$A_{Cr_2O_3}$	$\log a_{Cr_2O_3}$
$A_{BaO}/A_{BaCl_2} = 0 / 100$					
C12-04	343 ± 1.0	0.291 ± 0.007			0.16 ± 0.06
C12-05	340 ± 0.6	0.261 ± 0.006			0.13 ± 0.05
C12-06	320 ± 2.8	0.180 ± 0.004			0.22 ± 0.09
C12-07	372 ± 0.6	0.613 ± 0.018			0.20 ± 0.05
C12-08	350 ± 5.1	0.350 ± 0.001			0.17 ± 0.12
C12-09	336 ± 1.5	0.241 ± 0.002			0.14 ± 0.05
C12-10	308 ± 2.1	0.123 ± 0.002			0.14 ± 0.07
C12-11	273 ± 1.0	0.059 ± 0.003			0.23 ± 0.08
$A_{BaO}/A_{BaCl_2} = 10 / 90$					
C18-01	330 ± 1.0	0.160 ± 0.027	1.27 ± 0.06	0.025 ± 0.001	-0.09 ± 0.18
C18-02	313 ± 1.5	0.133 ± 0.002	1.17 ± 0.07	0.023 ± 0.001	0.10 ± 0.06
C18-03	356 ± 1.0	0.296 ± 0.004	3.38 ± 0.16	0.065 ± 0.003	-0.10 ± 0.05
C18-04	347 ± 0.5	0.276 ± 0.019	1.63 ± 0.10	0.032 ± 0.002	0.03 ± 0.08
C18-05	334 ± 2.5	0.226 ± 0.000	6.04 ± 0.05	0.114 ± 0.001	0.13 ± 0.07
C18-06	266 ± 0.0	0.051 ± 0.006	3.37 ± 0.04	0.065 ± 0.001	0.25 ± 0.11
C18-07	344 ± 5.1	0.268 ± 0.017	4.05 ± 0.01	0.077 ± 0.000	0.07 ± 0.17
C18-08	289 ± 4.0	0.071 ± 0.016	2.59 ± 0.02	0.050 ± 0.000	0.06 ± 0.29
C18-09	330 ± 0.5	0.164 ± 0.004	2.20 ± 0.05	0.042 ± 0.001	-0.07 ± 0.05
$A_{BaO}/A_{BaCl_2} = 15 / 85$					
C23-01	368 ± 1.0	0.250 ± 0.000	0.63 ± 0.01	0.012 ± 0.000	-0.50 ± 0.04
C23-02	348 ± 2.5	0.174 ± 0.002	1.39 ± 0.06	0.027 ± 0.001	-0.39 ± 0.17
C23-03	335 ± 1.5	0.128 ± 0.004	1.11 ± 0.01	0.021 ± 0.000	-0.39 ± 0.07
C23-04	293 ± 0.6	0.044 ± 0.000	1.85 ± 0.01	0.035 ± 0.000	-0.44 ± 0.02
C23-05	361 ± 1.7	0.274 ± 0.002	2.24 ± 0.02	0.043 ± 0.000	-0.27 ± 0.06
C23-06	344 ± 1.2	0.187 ± 0.001	2.45 ± 0.03	0.047 ± 0.001	-0.25 ± 0.04
C23-07	324 ± 1.2	0.113 ± 0.000	3.20 ± 0.02	0.061 ± 0.000	-0.27 ± 0.04
C23-08	297 ± 1.2	0.059 ± 0.002	3.34 ± 0.02	0.063 ± 0.000	-0.27 ± 0.07
C23-09	278 ± 1.2	0.038 ± 0.001	3.59 ± 0.04	0.068 ± 0.001	-0.26 ± 0.06

表3-11 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果(続き)

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%Cr]	Chromium content in slag (wt%Cr)	$X_{Cr_2O_3}$	$\log a_{Cr_2O_3}$
$X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 20 / 80$					
C19-01	356 ± 1.0	0.175 ± 0.005	1.51 ± 0.01	0.028 ± 0.000	-0.55 ± 0.06
C19-02	336 ± 3.6	0.131 ± 0.005	0.31 ± 0.02	0.006 ± 0.000	-0.39 ± 0.12
C19-03	292 ± 1.5	0.048 ± 0.013	2.34 ± 0.01	0.044 ± 0.000	-0.34 ± 0.28
C19-04	351 ± 1.1	0.195 ± 0.000	3.47 ± 0.21	0.065 ± 0.004	-0.36 ± 0.04
C19-05	292 ± 2.0	0.041 ± 0.007	1.02 ± 0.01	0.019 ± 0.000	-0.48 ± 0.20
C19-07	355 ± 1.0	0.211 ± 0.007	2.71 ± 0.28	0.051 ± 0.005	-0.37 ± 0.06
C19-08	310 ± 3.0	0.070 ± 0.010	3.24 ± 0.33	0.061 ± 0.006	-0.39 ± 0.20
$X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 25 / 75$					
C25-01	373 ± 1.7	0.194 ± 0.003	2.47 ± 0.01	0.046 ± 0.000	-0.82 ± 0.06
C25-02	347 ± 2.1	0.119 ± 0.003	2.91 ± 0.01	0.054 ± 0.000	-0.70 ± 0.08
C25-03	312 ± 1.5	0.050 ± 0.001	4.72 ± 0.01	0.087 ± 0.000	-0.73 ± 0.06
C25-04	383 ± 1.5	0.268 ± 0.003	2.46 ± 0.05	0.046 ± 0.001	-0.75 ± 0.06
C25-05	373 ± 1.1	0.206 ± 0.000	2.31 ± 0.02	0.043 ± 0.000	-0.77 ± 0.04
C25-06	349 ± 1.0	0.120 ± 0.007	3.11 ± 0.03	0.057 ± 0.001	-0.74 ± 0.09
C25-07	325 ± 1.9	0.058 ± 0.002	1.37 ± 0.02	0.025 ± 0.000	-0.87 ± 0.08
C25-08	402 ± 0.9	0.425 ± 0.001	2.80 ± 0.06	0.052 ± 0.001	-0.75 ± 0.04
C25-09	400 ± 1.2	0.367 ± 0.004	2.59 ± 0.07	0.048 ± 0.001	-0.84 ± 0.05
$X_{BaO}/X_{BaCl_2} = 30 / 70$					
C20-01	369 ± 1.7	0.172 ± 0.016	1.82 ± 0.01	0.033 ± 0.000	-0.84 ± 0.13
C20-02	324 ± 3.2	0.064 ± 0.007	0.58 ± 0.12	0.011 ± 0.002	-0.76 ± 0.17
C20-03	305 ± 0.7	0.043 ± 0.008	0.31 ± 0.01	0.006 ± 0.000	-0.71 ± 0.19
C20-04	375 ± 0.0	0.193 ± 0.004	2.57 ± 0.16	0.047 ± 0.003	-0.87 ± 0.03
C20-05	363 ± 0.6	0.159 ± 0.014	2.98 ± 0.20	0.054 ± 0.004	-0.78 ± 0.10
C20-06	335 ± 1.7	0.081 ± 0.006	3.70 ± 0.11	0.067 ± 0.002	-0.79 ± 0.11
C20-07	400 ± 2.1	0.382 ± 0.006	5.01 ± 0.23	0.091 ± 0.004	-0.80 ± 0.07
C20-08	377 ± 1.2	0.175 ± 0.008	5.35 ± 0.04	0.097 ± 0.001	-0.99 ± 0.08

表3-11 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果(続き)

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%Cr]	Chromium content in slag (wt%Cr)	$X_{Cr_2O_3}$	$\log a_{Cr_2O_3}$
$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 35 / 65$					
C26-01	370 ± 1.0	0.132 ± 0.005	1.00 ± 0.00	0.018 ± 0.000	-1.09 ± 0.07
C26-02	350 ± 1.2	0.087 ± 0.003	4.14 ± 0.11	0.074 ± 0.002	-1.04 ± 0.07
C26-03	338 ± 1.4	0.050 ± 0.000	4.64 ± 0.26	0.083 ± 0.005	-1.27 ± 0.04
C26-04	373 ± 1.0	0.144 ± 0.003	5.07 ± 0.19	0.091 ± 0.003	-1.08 ± 0.05
C26-05	354 ± 1.2	0.089 ± 0.003	5.05 ± 0.15	0.090 ± 0.003	-1.10 ± 0.07
C26-06	318 ± 3.1	0.034 ± 0.004	5.73 ± 0.03	0.102 ± 0.001	-1.19 ± 0.18
C26-07	388 ± 1.0	0.205 ± 0.004	5.80 ± 0.02	0.103 ± 0.000	-1.09 ± 0.05
C26-08	366 ± 1.4	0.122 ± 0.001	6.31 ± 0.01	0.112 ± 0.000	-1.08 ± 0.05
$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 40 / 60$					
C11-03	378 ± 8.0	0.136 ± 0.005	1.98 ± ---	0.035 ± ---	-1.23 ± 0.21
C11-04	348 ± 1.2	0.075 ± 0.011	2.35 ± ---	0.042 ± ---	-1.12 ± 0.17
C11-05	401 ± 0.1	0.266 ± 0.005	2.91 ± ---	0.052 ± ---	-1.14 ± 0.04
C11-06	393 ± 1.0	0.218 ± 0.004	4.23 ± ---	0.075 ± ---	-1.14 ± 0.05
C11-07	375 ± 0.6	0.148 ± 0.002	5.82 ± ---	0.102 ± ---	-1.10 ± 0.04
C11-08	340 ± 2.1	0.064 ± 0.002	2.52 ± ---	0.045 ± ---	-1.09 ± 0.08
C21-01	360 ± 1.0	0.100 ± 0.008	2.94 ± 0.24	0.052 ± 0.004	-1.12 ± 0.11
C21-02	324 ± 3.2	0.047 ± 0.007	3.87 ± 0.25	0.068 ± 0.004	-1.03 ± 0.21
C21-03	327 ± 1.0	0.059 ± 0.015	4.29 ± 0.00	0.076 ± 0.000	-0.89 ± 0.25
C21-04	395 ± 1.5	0.267 ± 0.008	5.77 ± 0.01	0.101 ± 0.000	-1.01 ± 0.07
C21-05	317 ± 1.2	0.041 ± 0.006	4.74 ± 0.04	0.084 ± 0.001	-1.00 ± 0.16
C21-06	322 ± 2.5	0.045 ± 0.002	5.48 ± 0.06	0.096 ± 0.001	-1.02 ± 0.10
C21-07	348 ± 3.5	0.081 ± 0.014	5.55 ± 0.10	0.098 ± 0.002	-1.06 ± 0.24
C21-08	336 ± 2.3	0.059 ± 0.003	6.68 ± 0.23	0.117 ± 0.004	-1.08 ± 0.11
$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 48 / 52$					
C22-01	351 ± 5.4	0.085 ± 0.007	5.57 ± 0.28	0.096 ± 0.005	-1.08 ± 0.20
C22-02	340 ± 2.7	0.056 ± 0.001	6.18 ± 0.01	0.106 ± 0.000	-1.21 ± 0.09
C22-03	314 ± 1.7	0.032 ± 0.001	5.81 ± 0.06	0.100 ± 0.001	-1.15 ± 0.08
C22-04	367 ± 1.4	0.117 ± 0.000	6.72 ± 0.04	0.115 ± 0.001	-1.13 ± 0.04
C22-05	404 ± 1.4	0.316 ± 0.007	7.38 ± 0.06	0.126 ± 0.001	-1.05 ± 0.06
C22-06	387 ± 3.2	0.202 ± 0.000	7.98 ± 0.05	0.136 ± 0.001	-1.08 ± 0.08

表3-11 1473[K]におけるBaO+BaCl₂+Cr₂O₃系スラグ中のCr₂O₃の活量測定結果(続き)

No.	EMF [mV]	Chromium content in Cu [wt%Cr]	Chromium content in slag (wt%Cr)	$X_{Cr_2O_3}$	$\log a_{Cr_2O_3}$
$X_{BaO} / X_{BaCl_2} = 60 / 40$					
C24-01	367 ± 2.4	0.113 ± 0.006	7.38 ± ---	0.122 ± ---	-1.16 ± 0.11
C24-02	286 ± 1.4	0.017 ± 0.004	8.07 ± ---	0.134 ± ---	-1.12 ± 0.25
C24-03	388 ± 3.1	0.245 ± 0.004	10.14 ± ---	0.167 ± ---	-0.93 ± 0.09
C24-05	396 ± 1.0	0.235 ± 0.024	12.37 ± ---	0.203 ± ---	-1.14 ± 0.13
C24-06	376 ± 0.8	0.157 ± 0.002	11.97 ± ---	0.197 ± ---	-1.07 ± 0.04
C24-07	342 ± 2.0	0.064 ± 0.006	12.77 ± ---	0.209 ± ---	-1.14 ± 0.14

表3-12-(1) 松尾ら¹³⁾のAOD脱磷試験、脱磷後の実験組成

成分	Ba	Cl	Cr ₂ O ₃	total Fe	P ₂ O ₅
重量%	60~66	15.0~18.6	2.2~4.1	0.4~1.2	0.3~0.4
ave.	63	16.8	3.15	0.8	0.35

表3-12-(2) BaO+BaCl₂+P₂O₅3元系に換算した組成 (Cr₂O₃、T.Feは0であり、BaO+BaCl₂+P₂O₅のモル分率のが1になるように換算した。)

成分	X _{BaO}	X _{BaCl₂}	X _{P₂O₅}
モル分率	0.519	0.475	0.005

第4章 ほう酸塩及び珪酸塩系スラグ中の Fe_xO の活量測定

4-1 緒言

第2章及び第3章においては、 P_2O_5 及び Cr_2O_3 の活量測定を行って、特に現在の鉄鋼精錬プロセスの中で重要な課題の一つとなっている脱燐反応に関する熱力学的な検討を行った。本章では脱燐反応と離れ、鉄鋼精錬用スラグとして従来は広く使用されていなかった成分を含有する、ほう酸塩及び珪酸塩系スラグ中の Fe_xO の活量測定結果を報告する。鉄鋼精錬用フラックスの熱力学的な研究を行う上で、溶鋼中の不純物の酸化剤である Fe_xO の活量はきわめて重要であり、従来より多くの研究者が種々のフラックス中における Fe_xO の活量を測定してきた。しかしながら、本研究で取り上げたふたつのスラグ系に関してはこれまで Fe_xO の活量に関する報告はなされていない。

本章の構成は以下の通りである。4-2では Fe_xO の活量測定の意義と従来の研究の紹介、そして本研究で Fe_xO の活量測定を行う対象としたスラグ系に関する既知の熱力学的な情報を示し、活量測定を実施した背景を説明する。4-3では本研究で Fe_xO の活量測定手法として採用した実験手法とその選択の妥当性を示す。4-4、4-5では Fe_xO の活量測定結果と考察を述べる。最後に4-6で本章で得られた知見をまとめめる。

4-2 スラグ中の Fe_xO の活量

4-2-1 Fe_xO の活量測定の意味

化学反応によって鋼中に含有される不純物元素を除去する手段を、反応の進行形態によって分類すれば次の3つに分類することができる。すなわち酸化、還元、脱ガスの3つである。現在、鉄鋼精錬プロセスにおいて不純物元素の大半は酸化精錬によって取り除かれている。たとえば、鋼の性状に悪影響を与える代表的な不純物C、Si、P、Mn、Sといった、いわゆる5元素のうちSを除く4元素はすべて酸化精錬によって取り除かれている。(Cは酸化であると同時に脱ガスでもある)。酸化精錬を行う場合、不純物を酸化するのに必要な酸素の供給源すなわち酸化剤としては、おもに酸素ガスまたはスケールが使用されている。酸化精錬において反応の進行を左右する重要なファクターは、温度とスラグ-メタル間の酸素分圧である。今、溶鉄とスラグがある反応容器内で平衡に達しているとすれば、鉄の活量はほぼ1とみなし得るので、スラグ-メタル界面での酸素分圧は溶鉄とスラグ中の Fe_xO の活量によって規定されてしまう。つまり、 Fe_xO の活量は酸素分圧と対応関係が成立するということを意味する。実際、予備処理後の成分や、転炉吹き止め時のスラグ-メタル間の成分分配関係など、スラグ中の Fe_xO の濃度から見積もる場合が多い。このような背景からこれまで多くの研究者がスラグ中の Fe_xO の活量測定を行ってきた(4-2-2にて述べる)。本研究では、現在まで全く報告されておらず、かつ、近年の製鋼技術の進歩により新しく脚光を浴びつつある2つのスラグ系に着目して、そのスラグ中の Fe_xO の活量測定を行い、熱力学的な検討を行った。

4-2-2 Fe_xO の活量に関する従来の研究

萬谷ら¹⁾は、1673[K]において固体純鉄と H_2+H_2O ガス平衡法により多くの液体スラグ中の Fe_xO の活量測定を行い、これらスラグ中の Fe_xO の活量にLumsdenモデルを適用して、複雑な多元系スラグ中の Fe_xO の活量を予測する方法を提唱している。

Schumann & Ensio²⁾及びBodsworth³⁾は、 $CO+CO_2$ あるいは H_2+H_2O ガス平衡法により、前者は SiO_2+Fe_xO 、後者は SiO_2+Fe_xO および $CaO+SiO_2+Fe_xO$ 系スラグ中の Fe_xO の活量を報告している。彼らの実験方法は、反応管の出入口に設置されたガス分析装置によって連続的にガス組成を測定し、出側と入側のガス組成が一致するよう

にガス組成を変化させて求める方法である。この方法は一般的なガス平衡法、すなわち、所定比に混合したガスを反応管内に導入し、スラグ-メタル間の酸素分圧が混合ガスによって決まる酸素分圧に到達するまで保持する方法と比較すると、きわめて迅速に測定することができる。

Fe_xO は耐火物を著しく損傷するため、純鉄の融点以上では適当な坩堝材が存在せず、活量測定が困難であった。Chipman⁴²⁾はこの点を解決する回転坩堝法を考案し、 Fe_xO の活量を測定することに成功した。回転坩堝法は特定の速度で坩堝を回転させ溶鉄に遠心力を加えることにより、坩堝壁に沿ってはい上がった溶鉄がスラグと坩堝を遮断し、坩堝材によるスラグの汚染を最小限に抑えてスラグ-メタル間反応を到達させる方法である。

固体電解質を用いた、固体純鉄と平衡するスラグ中の Fe_xO の活量測定はFilipovska & Bell⁴³⁾が行っている。彼らはジルコニアの溶損を極力抑えるためジルコニアが熔融銀とのみ接触するようにして熔融銀中の酸素分圧を測定し、 Fe_xO の活量を決定した。このような起電力測定法は3-4-5-(a)で述べたように、熔融銀が酸素分圧の高い不活性ガスと接触するため、安定した起電力得られるまで長時間を要することが推定される。Iwase et al.^{44)~46)}は、ライム安定化ジルコニアよりもはるかに Fe_xO 含有スラグに対する耐食性の優れたマグネシア安定化ジルコニアを使用することにより、電解質の溶損を抑えて起電力測定が可能であることを示した。彼らはマグネシア安定化ジルコニアを電解質とした消耗型酸素センサーを用いて、塩基性酸化物+ハライド+ Fe_xO の3元系や、実際の製鋼段階で使用された転炉末期のスラグなど、幅広く Fe_xO の活量測定を行った。本研究で採用した実験手法はこの実験方法であり、きわめて迅速に Fe_xO の活量測定を行うことができる。

4-2-3 測定対象スラグ系

4-2-3-(a) $B_2O_3+Fe_xO$ 2元系

フェロボロンアモルファス材料は鉄損が少なく、トランスなどの電磁鋼板として広く用いられる可能性がある。現在、電磁鋼板としては珪素鋼板が主であるが、この要因の一つとして、合金元素添加用のフェロボロン合金が市販のほう酸を原料として製造されているため高価であることがあげられる。このような観点から

一部鉄鋼会社¹¹⁾において、コレマナイト鉱石から直接フェロボロン母合金を溶融還元プロセスで製造する試みがなされている。

また、徳田¹²⁾等は少量の B_2O_3 添加によりクロム鉱石の予備還元速度が著しく上昇することが報告している。さらに、溶融還元プロセスにおいてはスラグ上部では炭材の2次燃焼を進行させるため高酸素分圧であり、スラグ-メタル界面では Fe_xO の還元を進行させるため低酸素分圧を維持しなくてはならない。このためガスと溶鉄を完全に遮断することが重要である。 B_2O_3 含有スラグは粘度が高いため溶融還元プロセスにおいてガス-メタル間を遮断する効果が期待されている。

しかしながら、これまで B_2O_3 を含有するスラグの熱力学的研究はほとんどなされていない。本研究では特にフェロボロン合金の溶融還元を念頭におき、 B_2O_3 の還元の可能性を熱力学的に検討することを目標として $Fe_xO+B_2O_3$ スラグ中の Fe_xO の活量測定を行った。

4-2-3-(b) $BaO+SiO_2+Fe_xO$ 3元系

$CaO+SiO_2+Fe_xO$ の3元系スラグは代表的な酸+塩基+酸化剤の3元系であるため、鉄鋼精錬用スラグの内でもっとも重要であり、従来より広く研究されてきた。溶融シリケートスラグ中で Fe_xO の役割、シリケートイオンの形態に関する定性的な情報も活量測定結果とともに論じられている。本研究で取り上げた $BaO + SiO_2 + Fe_xO$ の3元系は $CaO+SiO_2+Fe_xO$ 三元系の CaO を BaO で置換した系であり、溶融珪酸塩中におけるアルカリ土類金属イオンの振る舞いを知る上で興味深い。なお、この系の状態図、成分の活量測定などの熱力学的情報は報告されていない。

4-3 実験手法及び操作

4-3-1 固体電解質による Fe_xO 含有スラグ中の酸素分圧測定

4-2-2で述べたように従来スラグ中の Fe_xO に活量測定はガス平衡法を中心に行われてきた。本研究では P_2O_5 の活量測定、 Cr_2O_3 の活量測定法のところで言及したように迅速な活量測定を行うため、Iwase et al.が考案したジルコニア固体電解質を利用した起電力法による Fe_xO の活量測定法を採用した。この方法は、固体純鉄坩堝内に熔融銀とスラグを平衡させ、平衡酸素分圧をジルコニア固体電解質を用いた酸素プローブで測定する方法である。ここで銀は酸素プローブとの接触をはかるための電極であり、 P_2O_5 、 Cr_2O_3 の活量測定時に使用した熔融銅合金と同様の働きをする。なお、熔融銀は固体純鉄と合金を作らず、純鉄坩堝を使用しているのでスラグと平衡している金属中の、固体Feを標準状態とするFeの活量は常時1に固定することができる。

この方法は既に確立されたものであり、2-3-1(図2-6)に示したように測定酸素分圧は十分測定可能な範囲内であると考えられるが、本研究で測定の対象とするスラグに適用するためにはいくつかの問題点に注意しなくてはならない。

まず第1に、熔融スラグによるジルコニアの溶損である。起電力測定によって平衡酸素分圧を測定する場合には、固体電解質の溶損が次の2点に影響を及ぼすと考えられる。

①電解質-電極界面における不可逆な反応の進行に起因して、安定した起電力が得られないこと。

②ジルコニアがスラグ中へ混入することによってスラグ組成が変化すること。 Fe_xO を含有するスラグは耐火物すなわち酸化物を激しく損傷することが広く知られている。Iwase et al.⁹⁾は1673[K]における $CaO+Fe_xO$ 系熔融スラグに対するジルコニア固体電解質の耐食性について検討し、ライム安定化ジルコニアは Fe_xO 含有フラックスによる侵食が激しく安定した起電力が得られていないが、マグネシア安定化ジルコニアは6~10[min]の間ジルコニアが溶断し短絡しない限り、 ± 0.3 [mV]の安定した起電力が得られると報告している(図4-1)。本研究でもマグネシア安定化ジルコニアを使用する限りにおいては、安定な起電力が得られることが確認できた。一方、ジルコニアの溶損にともなうスラグ組成の変化については、数回の起電力測定で経時変化が認められないこと、いくつかのスラグ組成で再実験を行った結果、再現性が良好であったことから十分無視し得る範囲であるとい

える。また、いくつかのスラグサンプルのジルコニア分析から ($\text{mol}\% \text{ZrO}_2$) $\leq 1.5\%$ であることを確認した。

第2点としては電解質と測定極側の電極に使用した熔融銀との接触が保たれているかどうかである。熔融スラグはイオン性融体であるため電気伝導性が高く、熔融銀との接触が多少不十分であっても起電力の測定は可能である。しかし、熔融スラグを電極として用いると異なるいくつかのイオン種が電荷のキャリアとして働くため拡散電位が生じる。したがって起電力測定時には固体電解質と熔融銀との接触が十分保たれている必要がある。測定対象とするスラグ成分によってはスラグの粘度、濡れ性の違いから銀との接触が不十分になる可能性がある。特に本研究の対象としたスラグでも酸性成分 (B_2O_3 、 SiO_2) の多い領域では粘度が上昇することが予想される。本研究ではスラグの粘度、濡れ性についての定量的な評価、検討は行わなかったが、必要に応じてジルコニアセルを用いてスラグ及び熔融銀を攪拌しながら起電力測定を行うことによって、物理的に電解質と熔融銀との接触を保って測定を行った場合と通常の測定方法で測定した場合と何等変わることの無い起電力を示すことを確認した。

4-3-2 Fe_xO の活量の導出と誤差の検討

4-3-2-(a) Fe_xO 活量の導出

起電力の測定値から Fe_xO の活量は以下のように求められる。

$$a_{\text{Fe}_x\text{O}} = (p_{\text{O}_2} / p_{\text{O}_2}^\circ)^{1/2} \quad (4-1)$$

$p_{\text{O}_2}^\circ$ は純鉄と液体の酸化鉄が平衡するときの酸素分圧であり、Iwase et al. が報告している次式

$$(1/2) RT \ln p_{\text{O}_2}^\circ = -154.6 \quad [\text{kJ/mol}] \text{ at } 1673 \text{ [K]}^{\text{e)}}$$

$$= -262000 + 64.2 T \text{ [kJ/mol]} \text{ for } 1273 \sim 1623 \text{ [K]}^{\text{f)}}$$

(4-3)

によって与えられる。ここで R はガス定数である。また測定した起電力と平衡酸素分圧 p_{O_2} の関係は(4-4)式

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}(\text{Mo})^{1/4} + p_{\ominus}^{1/4}}{p_{\text{O}_2}^{1/4} + p_{\ominus}^{1/4}} + E_t \quad (4-4)$$

で与えられる。ここで F はファラデー定数であり、また $p_{O_2}(\text{Mo})$ は基準極の平衡酸素分圧で、次式で示される MoO_2 の標準生成自由エネルギー¹³⁾より求められる。



$$\Delta G^\circ(4-5) = -576.1 + .1592 T \text{ [kJ/mol]} \quad (4-6)$$

また、 E_t は鉄-モリブデン間の熱起電力であり、1673[K]において23.5[mV]¹⁴⁾であり、1073[K]から1623[K]の温度範囲では次式

$$E_t = -14.69 + 0.0227 T \quad [\text{mV}] \quad (4-7)$$

で与えられる¹⁵⁾。 p_\ominus は、ジルコニア固体電解質の電気伝導パラメーターであり、

$$\log p_\ominus = 20.4 - 6.54/T \quad (4-8)$$

で与えられる¹⁴⁾。

4-3-2-(b) 誤差の見積

活量の誤差は以下の式を用いて見積もった¹⁶⁾。

$$\left| \frac{d a_{\text{Fe}_x\text{O}}}{a_{\text{Fe}_x\text{O}}} \right| \leq \left| \frac{2 F}{R T} d E^\circ \right| + \left| \frac{2 F}{R T} d E \right| + \left| \frac{2 F E^\circ}{R T^2} d T \right| + \left| \frac{2 F E}{R T^2} d T \right| \quad (4-9)$$

ここで E° は Fe_xO の活量が1の場合の起電力であり 1673[K]において 64.5 ± 0.6 [mV]である。 dE は測定した起電力の誤差であり、2~4個の独立した測定結果の標準偏差を用いた。

4-3-3 実験装置及び操作

実験装置及び手法は、 P_2O_5 の活量測定法と共通しているのでここでは相違点のみを記述する。

使用した坩堝は純鉄坩堝であり、表4-1に示す化学成分の神戸製鋼製純鉄を旋盤加工により外径35[mm]、内径25[mm]、高さ150[mm]の坩堝状に加工して使用した。この坩堝内に20~30[g]のスラグと35[g]の銀を装入し、アルゴン雰囲気中SiC抵抗炉にて、実験温度まで昇温する。測定に使用した酸素プローブは前述(2-3-1)と同様であり、マグネシア安定化ジルコニアのタンマン管と $\text{Mo}+\text{MoO}_2$ の混合粉末よりなる。基準極側のリード線にはMo棒を、また測定極側のリード線には坩堝に溶接された鉄ロッドを用いた。異なるリード線を用いているため、得られた起電力から鉄-モリブデン間の熱起電力を補正した。

反応管上部より鉄棒を挿入して坩堝内をすばやく攪拌して平衡を促したのち、消耗型酸素センサーによる起電力測定を行った。図4-2に Fe_xO の活量測定時のレコーダーチャートの一例を示す。セルをスラグに浸漬し始めてから約1 [min]後には安定した起電力が得られていることがわかる。使用したセルは電解質の溶損を最小限に抑えるため、安定した起電力が得られると同時に坩堝上部に引き上げた。一本のセルを1~2回浸漬し、起電力測定を行い、測定値が経時変化しないことを確認した。ジルコニアセルの溶損は Fe_xO 濃度が高いと顕著であるため、 $X_{Fe_xO} > 0.5$ の場合には60~90 [sec]の浸漬を2回行ったセルは再び起電力測定に供する事はしなかった。実際、1673 [K]において $Fe_xO = 0.9$ のスラグに対して浸漬されたセルは約6 [min]で溶断してしまう。

安定な起電力が得られたことを確認した後、スラグを鉄棒に付着させ採取した。採取したスラグはその場で粉碎し、混入した銀を（必要ならばふるいを用いて）取り除き、化学分析に供しスラグ組成を決定した。

4-3-4 実験対象温度およびスラグの組成とその変化方法

4-3-4-(a) $B_2O_3+Fe_xO$ 2元系

鉄飽和の $Fe_xO+B_2O_3$ の状態図はslag atlasに記載されたものが知られている。但し、この状態図は、未公開の報告から引用されており実験方法、条件、その他詳細についてはいっさい検討を加えることができない。

本研究で測定の対象としたスラグ組成及び温度を状態図¹³⁾とともに図4-3に示す。 $Fe_xO+B_2O_3$ 系には1053 [K]以上において広い不混和2液相領域が存在しているが、本研究の測定範囲はこの2液相領域から Fe_xO 側の均一液相領域にわたっていることがわかる。

あるスラグ組成において起電力測定とそれに続くスラグ採取が終了した後、反応管上部より酸化鉄のペレットを順次添加することにより X_{Fe_xO} の異なるあたらしいスラグを作製して、再び起電力測定を行った。1回の昇温実験でこの操作を8~15回繰り返し、 Fe_xO 濃度を変化させて起電力測定を行った。

このように反応坩堝内で順次測定対象スラグを作製してゆく場合には、スラグ-メタル間反応の可逆性を確認するために Fe_xO 濃度を上昇させる場合と反対に B_2O_3 を添加して Fe_xO 濃度を減少させる場合との2通りの測定を行うのが常套手段

である。しかしながら本研究では酸化鉄ペレットを添加して Fe_xO 濃度を順次増加させる方向でしか測定を行わなかった。これは、 B_2O_3 がきわめて低融点（593[K]¹⁶⁾）であり、かつ融体の粘性がたいへん高いために、 B_2O_3 を添加しようとするとき添加用ステンレスパイプないしは純鉄坩堝上部に付着して、パイプを通して添加作業が行えなかったためである。しかしながら、このようなスラグの合成方法によるスラグ-メタル間反応の可逆性については従来より十分検討¹⁷⁾⁻¹⁸⁾がなされているため、本研究においても十分に反応が可逆的に進行しているものと判断した。

4-3-4-(b) $BaO+SiO_2+Fe_xO$ 3元系

これまで $BaO+Fe_xO$ の二元系及び $BaO+SiO_2+Fe_xO$ 3元系状態図の報告はないが、 Fe_xO+SiO_2 2元系（図4-4）¹⁷⁾及び $BaO+SiO_2$ 2元系（図4-5）¹⁸⁾状態図は報告されている。なお、 $BaO+SiO_2$ 2元系状態図中の $BaO \cdot 2SiO_2$ と $2BaO \cdot 3SiO_2$ の間については、Eskora¹⁹⁾とRoth²⁰⁾等の異なる2つの状態図が報告されているが、ここでは、X線回折による完全な固相の同定結果を明らかにしていることから、後者のデータを採用した。また、 $2BaO \cdot SiO_2$ よりも BaO のモル分率の高い領域については、Eskoraの状態図は欠如しているが、NBS²¹⁾によれば X_{BaO} と X_{SiO_2} の比が3対1の化合物が1673[K]において空气中で安定相として存在すると報告されており、また、本研究においても全く同様のX線回折像を与える化合物が得られたため、 $3BaO \cdot SiO_2$ が実験温度において安定相として存在するとして図4-5の状態図を記した。

本研究で測定の対象としたスラグ組成を Fe_xO+SiO_2 、 $BaO+SiO_2$ の2元系の状態図とともに図4-6に示す。一つのスラグ組成において起電力測定とそれに続くスラグ採取が終了した後、反応管上部より酸化鉄のペレット、あるいは所定比に混合した $BaO+SiO_2$ の2元系スラグのペレットを順次添加することにより、 BaO と SiO_2 のモル比が等しく X_{Fe_xO} の異なるあたらしいスラグを作製して、再び起電力測定を行った。1回の昇温実験でこの操作を8~15回繰り返すことによって BaO と SiO_2 のモル比を一定に保ったスラグ組成で Fe_xO 濃度を変化させて起電力測定を行った。 X_{BaO}/X_{SiO_2} は、15/85、20/80、33/67、40/60、50/50、60/40、67/33、75/25の8水準である。図4-6の組成三角形中にそれぞれの X_{BaO}/X_{SiO_2} における測定範囲を示した。

4-3-5 試料化合物の合成方法

①酸化鉄

スラグ中の Fe_xO 濃度を変化させるため添加した酸化鉄としては、おもにヘマタイト; Fe_2O_3 を使用した。 Fe_2O_3 はナカライテスク製試薬特級 Fe_2O_3 をプレス成形した後、空气中1273~1473[K]で12[hr]焼成した。添加したヘマタイトは固体純鉄をつぼと速やかに反応して Fe_xO が形成される。



なお、スラグ中の Fe_xO の x は測定後、化学分析により決定する。

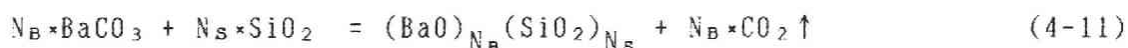
一部、酸化鉄としてウスタイト、 Fe_xO の形態で添加した。ウスタイトは還元鉄粉(ナカライテスク製)とヘマタイトを酸素のモル分率が0.52になるように混合してプレス成形し、アルゴン中において1273~1473[K]で12[hr]焼成したのち、反応管内の低温部へ急冷することによって合成した。

② B_2O_3

ほう酸; H_3BO_3 (ナカライテスク製試薬特級)を白金坩堝内に装入し、空气中で加熱脱水した。423[K]から473[K]で12[hr]加熱し、さらに2[hr]に100[K]の昇温速度で873[K]まで昇温した後、空气中で冷却した。

③ $BaO+SiO_2$ 2元系スラグ

$BaO \cdot SiO_2$ 2元系の中間化合物は次式



で示す反応により合成した。すなわち、423[K]にて乾燥させた SiO_2 (沈降製無水珪酸、ナカライテスク製、試薬特級)と $BaCO_3$ (ナカライテスク製、試薬特級)を所定比に混合したのち、ペレット成形して、空气中、白金坩堝内で焼成した。最終焼成温度は1673[K]である。

とくに、 $X_{BaO} / X_{SiO_2} \geq 67 / 33$ で実験を行う場合には、以下の理由でペレットの作製方法を変えた。これらの試料は、固液共存領域に入るため、固液反応を十分速やかに平衡に到達させる必要がある。また、添加用スラグを白金坩堝内で予備合成するとき BaO の活量が高いため、炭酸ガスの解離反応が進行しにくく、残留した $BaCO_3$ が著しく坩堝を損傷する。そこでプレス成形した $BaCO_3$ と SiO_2 を磁製反応容器内でいったん1273[K]において焼成し、重量変化から炭酸ガスが残留しないことを確認した後、再びペレット状にプレス成形して1673[K]にて焼成し、X線回折により他の中間化合物が残留しておらず、2元系状態図の平衡相のみが存在していることが確認できるまで、粉碎、ペ

レット成形、焼成を繰り返した。

また、BaOとSiO₂のモル比が15/85、20/80、33/66のスラグについては炭酸ガスの解離は速やかに到達されるが、1673[K]において一部液相が共存し、炉内で徐冷を行っているため、平衡相のみを共存させることができなかつた。しかし、後述するようにトリジマイト飽和領域における活量測定時に得られたスラグサンプル中にはトリジマイトの回折ピークのみが得られることが確認できた。

4-3-6 化学分析と組成の決定

4-3-6-(a) 化学分析

採取したスラグサンプルは化学分析によりFe²⁺と全鉄を別途定量し、スラグ中の X_{Fe_xO} を決定した^{21) 22)}。

Fe²⁺は試料をアルゴンまたは、炭酸ガス雰囲気中で塩酸に溶解し、冷却後硫酸および燐酸を加え、ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定した。また、スラグ中の全鉄の定量法は以下の通りである。試料を塩酸に溶解した後、過マンガン酸カリウムでいったんすべての鉄を酸化する。この溶液中の大部分のFe³⁺を塩化スズ(II)で還元し、さらに残りのFe³⁺をインジコカルミンを指示薬として、塩化チタン(III)と重クロム酸カリウムを用いて定量的に還元する。冷却後、硫酸および燐酸を加えジフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として溶液中のFe²⁺を重クロム酸カリウム標準溶液で滴定した。

なお、BaO+SiO₂+Fe_xO₃元系スラグ中のFe²⁺の定量については $X_{BaO}/X_{SiO_2} \leq 40/60$ であり、かつ、 $X_{Fe_xO} \leq 0.3$ のサンプルのうち、いくつかのものは塩酸中で加熱しても溶解できないSiO₂と推定される白色不溶残が認められた。このような白色不溶残さが残ったサンプルの一つにフッ酸処理を施し、溶解後定量したがフッ酸処理をせず分析したものと分析結果が異ならなかつたため、この不溶残さ中にはFe²⁺が存在しないものと判断し、残りのサンプルはフッ酸処理を施さずに不溶残さ中の茶色または黒色の着色が抜けるまで加熱を続け、不溶残さを無視して定量操作を行った。

いくつかのサンプル(特に実験温度及びFe_xO濃度が高くジルコニアの溶損量が

多いと思われるサンプル)についてはスラグ中のジルコニアを分析し、 $(\text{mol}\% \text{ZrO}_2) \leq 1.5\%$ であることを確認した。ジルコニアの分析方法は以下の通りである。試料を塩酸に溶解した後、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液を加え磷酸ジルコニウムの沈澱を生成させる。溶液を緩やかに1[hr]加熱して沈澱を熟成させた後、ろ別し重量法でジルコニウム含有量を決定した。

$\text{Fe}_x\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグについては、いくつかのサンプルについてボロン分析を行い Fe_xO 及び B_2O_3 の合計が $100 \pm 3\%$ になることを確認した。ボロンの分析法は以下の通りである。試料を塩酸で溶解した後、水酸化ナトリウムを加えて水酸化鉄の沈澱をろ別する。パラニトロフェノールを指示薬として水酸化ナトリウムと塩酸でいったん中和する。マンニトールを加えて錯ほう酸を形成し、フェノールフタレインを指示薬とし、水酸化ナトリウムと硝酸の標準溶液を用いて中和滴定によりボロンを決定した。

4-3-6-(b) 組成の決定

スラグ組成を決定する際、 Fe_xO の非化学量論性を考慮すれば厳密には Fe_xO を独立成分として取り扱うことができない。しかしながら、固体純鉄と平衡するする場合には、 Fe_xO を1つの独立成分であるとして、熔融スラグの化学組成を決定することが可能である。本研究でのスラグ組成の決定方法は以下の通りである。

熔融スラグ中では FeO と $\text{FeO}_{1.5}$ から Fe_xO が生成するとみなし得る。すなわち



ここで n_1 、 n_2 はそれぞれスラグ100[g]中の FeO 及び $\text{FeO}_{1.5}$ のモル数であり化学分析から決定した。スラグ中の Fe_xO のモル数 n および x は、

$$n = n_1 + 1.5 \times n_2 \quad (4-13)$$

$$x = (n_1 + n_2) / n \quad (4-14)$$

で与えられる。したがって、 $\text{Fe}_x\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ 系の場合、 Fe_xO のモル分率は(4-15)式

$$X_{\text{Fe}_x\text{O}} = \frac{n}{n + n_{\text{B}_2\text{O}_3}} \quad (4-15)$$

で与えられる。ここで、 $n_{\text{B}_2\text{O}_3}$ はスラグ100[g]中の B_2O_3 のモル数であり、 FeO と $\text{FeO}_{1.5}$ の重量を差し引いた残りのスラグがすべて B_2O_3 であると仮定して決定した。

また $\text{BaO} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_x\text{O}$ 3元系の場合には(4-16)式

$$X_{\text{Fe}_x\text{O}} = \frac{n}{n + n_{\text{BaO}} + n_{\text{SiO}_2}} \quad (4-16)$$

で与えられる。ここで n_{BaO} 、 n_{SiO_2} はスラグ100[g]中のBaO、SiO₂のモル数であり、Fe_xO+B₂O₃系と同様、FeOとFeO_{1.5}の重量を差し引いた残りのスラグがすべて配合組成どうりの X_{BaO} と X_{SiO_2} の比になっていると仮定して求めた。

また、 $X_{\text{Fe}_{x0}}$ の誤差は(4-17)式

$$d X_{\text{Fe}_{x0}} = \left| \frac{\partial X_{\text{Fe}_{x0}}}{\partial (\% \text{Fe}^{2+})} \right| d(\% \text{Fe}^{2+}) + \left| \frac{\partial X_{\text{Fe}_{x0}}}{\partial (\% \text{Fe}^T)} \right| d(\% \text{Fe}^T) \quad (4-17)$$

により決定した。 $(\% \text{Fe}^{2+})$ 、 $(\% \text{Fe}^T)$ はそれぞれ化学分析により決定したスラグ中のFe²⁺と全鉄(Fe²⁺とFe³⁺の合計)の重量パーセントであり、 $d(\% \text{Fe}^{2+})$ 、 $d(\% \text{Fe}^T)$ はそれらの標準偏差である。但し、Fe_xO+B₂O₃系についてはスラグ中にFe³⁺がほとんど存在しない場合が多いため、(4-17)式中、右辺第2項は省略した。

4-4 B₂O₃+Fe_xO系スラグ中のFe_xOの活量測定結果及び考察

4-4-1 1473[K]、1573[K]、1673[K]における活量測定結果

図4-7及び表4-2にFe_xO+B₂O₃系スラグ中のFe_xOの活量を示す。Fe_xOの融点は1650[K]である²³⁾ため、1673[K]におけるFe_xOの活量の標準状態は、固体純鉄と平衡する液体の酸化鉄であり1573[K]、1473[K]におけるFe_xOの活量の標準状態は、固体純鉄と平衡する固体のFe_xOである。

いずれの温度における活量曲線も $X_{\text{Fe}_x\text{O}} = 0.47$ のところで屈折点を持ち、この屈折点よりもFe_xO濃度の低い領域においてはFe_xO濃度によらず活量は一定値をとっている。Fe_xO+B₂O₃2元系スラグにおいては、2相が共存するときFe_xOの活量は一定となる。また図4-3に示した状態図には $X_{\text{Fe}_x\text{O}} = 0.48$ において均一液相と2液相領域の境界が認められる。これらのことから図4-7に示した活量曲線の $X_{\text{Fe}_x\text{O}} = 0.47$ における屈折点は、均一液相領域と2液相領域の相境界に対応すると判断できる。

この実験結果から、均一液相領域と2液相領域との相境界の組成はほとんど温度に依存すること無く、 $X_{\text{Fe}_x\text{O}} = 0.47$ であること、また、2液相が共存するときのFe_xOの活量は温度依存性がたいへん小さく、Fe_xOの活量は0.12程度であること、の2点の知見を得た。なお、前述したように1673[K]におけるFe_xOの活量と1473[K]および1573[K]におけるFe_xOの活量とは、厳密には標準状態が異なるため、活量の値を直接比較することはできない。JANAF Table²³⁾によればFe_xOの融点及び融解熱は1650[K]、31.34[kJ] (= 7.49[kcal]) であるので、液体を標準状態にしたFe_xOの活量 $a_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{l}}$ と、固体を標準状態にしたFe_xOの活量 $a_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{s}}$ の間には、

$$a_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{s}} = 0.97 \cdot a_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{l}} \quad (\text{at } 1673[\text{K}]) \quad (4-18)$$

が成立する。つまり、液体のFe_xOを標準状態とした場合の実験温度1673[K]はFe_xOの融点に近く、活量の値は3%程度しか変わらないので、ここでは2液相領域の活量はほぼ温度に依存していないと判断した。

一方、1573[K]、1473[K]の活量曲線はそれぞれ $X_{\text{Fe}_x\text{O}} = 0.85$ 、 0.77 の時Fe_xOの活量値は1となっており、この組成でFe_xOが飽和していることがわかる。

4-4-2 B₂O₃の活量と混合の自由エネルギー

図4-8にはGibbs-duhemの式の積分により得られた1673[K]における純粋な液体の

B₂O₃を標準状態としたB₂O₃の活量を示した。ここで、B₂O₃の活量を求めるにあたっては、B₂O₃側の均一液相領域におけるB₂O₃に活量がラウールの法則に従うと仮定し、 $X_{\text{Fe}_x\text{O}} = 0.47$ における $a_{\text{B}_2\text{O}_3} = 0.97$ を積分の始点とした。

また、Gibbs-Duhemの積分で得られたB₂O₃の活量と純粋な液体を標準状態にしたFe_xOの活量から、Fe_xO側の均一液相領域における混合の自由エネルギーを求めることができる。すなわち、混合の自由エネルギー G^{mix} は

$$G^{\text{mix}} = RT (X_{\text{B}_2\text{O}_3} \ln a_{\text{B}_2\text{O}_3} + X_{\text{Fe}_x\text{O}} \ln a_{\text{Fe}_x\text{O}}) \quad (4-19)$$

で与えられる。図4-9に1473、1573、1673[K]における混合の自由エネルギーを示した。いずれの曲線も最小値がFe_xO側に偏位した放物線状の曲線となった。また、Fe_xOが飽和する組成におけるこの曲線の接線は $X_{\text{Fe}_x\text{O}} = 1$ の時、Fe_xOの融解の自由エネルギーを与えることになるが、図中に示したように1573、1473[K]いずれの場合もJANAF Table²³⁾から得られた値と一致しているとみなすことができる。

4-4-3 Fe_xOの活量係数の温度依存性

従来よりシリケート系スラグ中のFe_xOの活量係数の温度依存性については、

$$T_1 \times \ln \gamma_{\text{Fe}_x\text{O}}(\text{at } T = T_1) = T_2 \times \ln \gamma_{\text{Fe}_x\text{O}}(\text{at } T = T_2) \quad (4-20)$$

なる関係が多くので成立すると報告されている。本研究では、Fe_xO+B₂O₃二元系スラグ中のFe_xOの活量係数についても同様の関係が成立するかどうかを確認するために異なる3温度においてFe_xOの活量測定を行った。図4-10は $RT \ln \gamma_{\text{Fe}_x\text{O}}$ を $X_{\text{Fe}_x\text{O}}$ に対して示したものであり、いずれの温度における測定結果も1本の曲線で表すことができた。同一のスラグ組成、すなわちFe_xO濃度一定の下では(4-20)式の関係が成立することが明らかになった。なお、いずれの温度における測定結果もFe_xO活量の標準状態は液体Fe_xOに変換してある。

4-4-4 状態図の相境界と活量測定で得られた相境界との比較

活量測定結果から2液相領域の相境界及びFe_xOの飽和濃度を決定することができる。図4-11にKoch et al.が示した状態図とともに本研究で得られた相境界を示す。Fe_xO側の均一液相領域と2液相領域の相境界はほとんど温度によらず $X_{\text{Fe}_x\text{O}} = 0.47$ 程度となっているが、この相境界はKoch et al.の報告とほぼ一致していると考えられる。一方、Fe_xOの飽和する濃度については本研究結果とKoch

et al.の報告とは明確な相違が認められる。すなわち、本研究により得られた Fe_xO の飽和濃度は Koch et al.の報告よりも $X_{\text{Fe}_x\text{O}}$ が小さく、1473[K]の液相線では両者の差が Fe_xO のモル分率で、ほぼ0.15異なる。さきに指摘したようにこの状態図は Slag Atlasからの引用であるが、元論文が出版されておらず Chemical Abstractsで調査したが、その後、公表された形跡が認められなかった。このため、どのような実験手法によりこの状態図を決定したのか不明である。

4-4-5 中間化合物の生成自由エネルギー

$\text{Fe}_x\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ 2元系には $3\text{FeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{FeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の3つの中間化合物が存在すると報告されている。均一液相領域における Fe_xO 及び B_2O_3 の固体標準の活量がわかれば液相線と平衡する固体の中間化合物の生成自由エネルギーを計算から求めることができる。例えば、 $\text{FeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の生成自由エネルギーであれば、固体の Fe_xO および B_2O_3 を標準状態とした活量 $a_{\text{Fe}_x\text{O}}^\circ$ および $a_{\text{B}_2\text{O}_3}^\circ$ を用いて



$$\Delta G^\circ(4-21) = a_{\text{Fe}_x\text{O}}^\circ \cdot a_{\text{B}_2\text{O}_3}^\circ \quad (4-22)$$

で与えられる。このようにして決定した3つの中間化合物の生成自由エネルギーを図4-12に示す。また同図中には Richardson & Jeffes²⁴⁾によって報告されている $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の生成自由エネルギーを示してある。一般に固相と固相から固相が合成される反応の生成自由エネルギーは、結晶相の相違によるエントロピー変化が、他の相（液相または気相）と固相間のエントロピー変化に比べて圧倒的に小さいため、ほとんど温度に依存しないことが知られている。しかるに、本研究結果と Koch et al.報告した状態図から得られた生成自由エネルギーは比較的大きな温度依存性を示し、エントロピーの項は50~100[J/K mol]程度の値となっている。この原因として、①測定した活量の低温領域への外挿による誤差、② Koch et al.の示した状態図の不正確さ、の2点が考えられる。

4-4-6 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比とスラグ組成

図4-13に化学分析により決定した $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比を示す。多少のばらつきが認められるが、スラグ中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の比の値は温度によって明確に異なることなく、 $X_{\text{Fe}_x\text{O}}$ が減少するとともに減少している。Larson & Chipman²⁵⁾は $\text{CaO} +$

SiO₂+Fe_xOスラグ中のFe³⁺/Fe²⁺の比を調べ、スラグ中に酸性成分が増加するにつれFe²⁺が増加することを示している。従って、本研究においてB₂O₃濃度の増加とともにFe²⁺が増加するのは妥当な結果であると考えられる。

4-4-7 代表的な酸性成分とFe_xOの2元系スラグ中におけるFe_xOの活量の比較

スラグ中に見られる代表的な酸性成分とFe_xOの2成分からなる、2元系スラグ中の1673[K]におけるFe_xOに活量を比較すると図4-14の様である。Fe_xO+P₂O₅系スラグ中のFe_xOの活量は萬谷ら¹⁾の報告値である。Fe_xO+SiO₂系スラグ中のFe_xOの活量は、Schumann & Ensio²⁾、Bodsworth³⁾、萬谷ら¹⁾の報告が知られている。これら3者の報告値は実験誤差範囲内でほぼ一致しているとみなし得るので、1本の曲線で表した。図4-14によればスラグ中のFe_xOに活量はFe_xO+SiO₂、Fe_xO + B₂O₃、Fe_xO+P₂O₅の順に減少している。これら3つの成分系ではFe_xOは塩基として働いているので同じFe_xO濃度で比較してより塩基の活量を減少させてるものが最も強い酸として働くといえる。このような観点からみると熔融スラグ中ではP₂O₅が最も強力な酸性成分であると考えられる。

4-4-8 溶鉄とのボロン分配

Chart⁴⁾は鉄+ボロン2元系合金中の成分の活量を報告している。図4-15にはChartによって報告されている鉄+ボロン2元系状態図及び合金中の鉄、ボロンの活量を示した。本研究のFe_xOの活量測定結果とChartの報告を組み合わせることにより鉄+ボロン+酸素3元系の相平衡関係に関する知見を得ることができた。

Turkdogan⁵⁾によって報告されている次式の反応の自由エネルギー



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(4-23) &= 293700 - 50.20 T && [\text{cal/mol}] \\ &= 1228800 - 210.03 T && [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (4-24)$$



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(4-25) &= 12000 - 5.22 T && [\text{cal/mol}] \\ &= 50200 - 21.84 T && [\text{J/mol}] \end{aligned} \quad (4-26)$$



$$\Delta G^\circ(4-27) = 61200 - 12.83 T \quad [\text{cal/mol}]$$

$$= 256100 - 53.68 T \quad [\text{J/mol}] \quad (4-28)$$

から、(4-29)式の反応の自由エネルギー、



$$\Delta G^\circ(4-29) = -134100 + 22.15 T \quad [\text{cal/mol}]$$

$$= -561100 + 92.68 T \quad [\text{J/mol}] \quad (4-30)$$

が求められる。また、(4-29)式の平衡常数 $K(4-29)$ は、

$$K(4-29) = \exp(-\Delta G^\circ(4-29) / RT) \quad (4-31)$$

$$= \frac{a_{\text{B}}^2 \times a_{\text{Fe}_x\text{O}}^3}{a_{\text{Fe}}^3 \times a_{\text{B}_2\text{O}_3}} \quad (4-32)$$

である。鉄+ボロン+酸素3成分系で、スラグ相とメタル相の2相が存在するとき、熱力学的自由度は2となり温度とスラグ組成を決めれば、それに対応する合金組成も1つに決定することができる。得られた結果を図4-16、図4-17に示した。なお、鉄+ボロン合金中の酸素の溶解度に関する情報がないため、鉄-ボロン合金中には全く酸素が溶解しないと仮定して相平衡関係を決定した。Sigworth²²⁾の報告によれば鉄系合金中でのボロンと酸素の相互作用係数は、-1.8ときわめて大きい数値となっている。従って、鉄+ボロン合金中に酸素が溶解すればボロンの活量はChartの報告した値から大きくずれる可能性があるが、合金中の酸素溶解度に関する情報がないため、ここではボロンの活量に及ぼす酸素の影響は無視した。

図4-16、図4-17は、それぞれ1873[K]、1973[K]における鉄+ボロン+酸素3元系状態図の等温断面である。また酸素ポテンシャルをパラメーターとして平衡するスラグおよびメタル組成をタイラインで結んである。1873[K]においてはFeBという中間化合物が存在しており実際に熔融還元によりフェロボロン合金を合成する場合にはこの中間化合物が熔融する温度以上に昇温する必要がある。1873[K]、1973[K]いずれの温度においてもフェロボロン母合金を熔融還元により合成するためには、ほとんど純粋な B_2O_3 と合金を平衡させる必要があることを示している。逆に言えば酸素分圧を 10^{-11} から 10^{-12} まで下げてやればスラグ中の Fe_xO はすべてメタル中に還元され、かつボロンのモル分率が0.2程度のフェロボロン合金が得られるということになる。通産省のナショナルプロジェクトとして行われた熔融還元による高炭フェロクロムの合成時には、少なくともクロマイトが合金中に還元される酸素分圧(10^{-17} 程度)までは実現可能であることを考えれば、その酸素分圧よりもさらに高い酸素分圧でもフェロボロン合金の還元が可能であることを意

味している。

4-4-9 4-4のまとめ

1473[K]、1573[K]、1673[K]における $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 2元系スラグ中の Fe_xO の活量測定を行い、以下の知見を得た。

①測定範囲内で Fe_xO の活量係数の温度依存性について

$$T_1 \cdot \ln \gamma_{\text{Fe}_x\text{O}}(\text{at } T = T_1) = T_2 \cdot \ln \gamma_{\text{Fe}_x\text{O}}(\text{at } T = T_2)$$

が成立する。

②Gibbs-Duhemの式を積分し Fe_xO の活量から B_2O_3 の活量を求め、さらに Fe_xO 側の均一液相領域における $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系の混合の自由エネルギーを求めた。

③ $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系の3つの中間化合物について固相からの生成自由エネルギーを求めた。

④1873[K]、1973[K]における $\text{Fe}+\text{B}+\text{O}$ 三元系の相平衡関係を検討し、ほぼ純粋な B_2O_3 がフェロボロン合金と平衡することを明らかにした。

4-5 BaO+SiO₂+Fe_xO系スラグ中のFe_xOの活量測定結果及び考察

4-5-1 Fe_xOの活量測定結果

(4-1)式により得られたFe_xOの活量を図4-18及び表4-3に示す。図4-18-(1)は $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} \geq 50/50$ の測定結果であり、図4-18-(2)は $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} \leq 50/50$ の測定結果である。1673[K]においては、BaO+SiO₂ 二元系状態図中にはトリジマイト、BaO·SiO₂、2BaO·SiO₂、3BaO·SiO₂などの固体の中間化合物が存在するため、BaO+SiO₂+Fe_xO三元系のいくつかの実験組成においては先に述べた固体の中間化合物が共存する可能性がある。図4-18の活量曲線のうち、いくつかの活量曲線は屈折点を持っているものがあるが、これは、スラグ中のFe_xO濃度によっては測定対象スラグが均一液相である場合と固液共存領域にある場合の二通りが考えられるためである。実験温度 1673[K]においては固体純鉄と平衡する酸化鉄は液体であるので、これらの屈折点よりFe_xO濃度の高い領域においては測定対象スラグは均一液相であり、反対にこれの屈折点よりFe_xO濃度の低い領域では、BaO+SiO₂ 二元系の固体の中間化合物が飽和していると考えられる。

4-5-2 Fe_xOの活量に及ぼす $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2}$ 比の影響

均一液相領域中でのFe_xOの活量に及ぼす $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2}$ 比の影響は以下のとおりある。図4-18-(1)は $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} \geq 50/50$ の測定結果で、この領域ではおなじFe_xO濃度で、比較した場合、BaOをSiO₂で置換すると、すなわち $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2}$ の比の値を減少させるとFe_xOの活量は減少する。反対に図4-18-(2)に示すように $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} \leq 50/50$ の測定結果は、BaOをSiO₂で置換するとFe_xOの活量は上昇することがわかった。但し、15/85、20/80の2本の活量曲線のFe_xO濃度の高い領域 ($X_{\text{Fe}_x\text{O}} > 0.65$) においては、同じFe_xO濃度で比較すると15/85の活量が高くなっている。しかしながら、Fe_xOの活量の値にして高々0.02程度であり、活量測定の実験誤差を考慮するとこの領域以外の均一液相領域における傾向と明らかに異なっていると判断する事は困難である。

4-5-3 1673[K]におけるFe_xOの等活量曲線

先に述べた活量曲線の屈折点よりFe_xO濃度の高い領域における活量測定結果か

ら1673[K]における Fe_xO の等活量線を作成した(図4-19に示す)。なお、 $BaO + SiO_2 + Fe_xO$ の三元系の状態図の1673[K]における等温断面に関する情報がなく、また一部の活量曲線については明確な屈折点が得られなかったため、測定対象スラグが均一液相領域に入っているかは厳密には不明である。後述するように本研究では $BaO + SiO_2 + Fe_xO$ の三元系の状態図の1673[K]における等温断面の一部を作製したが、ここではそれらと矛盾することなく均一液相領域の測定であると判断されたデータにのみ基づいて等活量線を作製した。ここで $SiO_2 + Fe_xO$ 二元系スラグ中の Fe_xO の活量は、4-4-7で述べたようにSchumann & Ensio²²⁾、Bodsworth²³⁾、萬谷ら¹¹⁾の報告を用いて1673[K]の活量曲線を作製した。また $BaO + Fe_xO$ 二元系における Fe_xO の活量はIwase et al.⁸⁾の報告値を用いた。なお、Schumann & Ensioは1423[K]~1523[K]の温度範囲において、またBodsworthは1488[K]~1588[K]の温度範囲において、純粋な液体の Fe_xO を標準状態にする Fe_xO の活量は、温度に依存しないと報告しているが、これらの測定結果をより高温側へ外挿する際には $T \cdot \ln \gamma$ が温度によらず一定であると仮定するのがもっと妥当である。そこでBodsworth、Schumann & Ensioのデータより1673[K]における Fe_xO の活量を求める際にはこの近似を用いた。

4-5-4 $CaO + SiO_2 + Fe_xO$ 三元系との等活量線の比較

同じアルカリ土類金属酸化物を一つの成分とする $CaO + SiO_2 + Fe_xO$ 三元系については、その状態図が報告されており²⁴⁾、また、1873[K]における等活量線はBodsworth²³⁾による測定値と、Tayler & Chipman⁴⁾、Winkler & Chipman²⁵⁾の測定結果をもとにしたElliott²¹⁾の集録値が報告されている。これらの情報をもとに作成した1673[K]における $CaO + SiO_2 + Fe_xO$ 三元系の仮想的均一液相領域における Fe_xO の等活量線を図4-20に、状態図の等温断面図²²⁾を図4-21に示す。 $CaO + SiO_2 + Fe_xO$ 三元系の均一液相領域中の Fe_xO の等活量線は、Elliottによればダイカルシウムシリケートの方向へ鋭く張り出しているように報告されている一方、Bodsworthによれば張り出しているピークの位置は明確でないがほぼ $CaO \cdot SiO_2$ の方向にブロードなピークが得られている。Bodsworthは、この $CaO + SiO_2 + Fe_xO$ 三元系中における Fe_xO の等活量線の不一致は、おもにElliottの報告では純粋な $CaO + SiO_2 + Fe_xO$ 三元系ではなく MgO などの不純物が混入しているためであると指摘している。Bodsworthの実験範囲は塩基性酸化物濃度の低い領域に限られており、等活

量線の概形に関して明確な指摘はできないが、本研究で得られたBaO+SiO₂+Fe_xOの三元系にFe_xOの等活量線はBodsworthによるCaO+SiO₂+Fe_xOの等活量線に近く、モノバリウムシリケートの方向へ緩やかに張り出すようなものとなっている。

4-5-5 2BaO·SiO₂、Tridymite飽和の液相線の決定

BaO+SiO₂+Fe_xOおよびCaO+SiO₂+Fe_xOの各3元系において X_{BaO}/X_{SiO_2} 、 X_{CaO}/X_{SiO_2} が一定の擬二元系における活量曲線を図4-22-(1)および図4-23-(1)に示す。なお、ここではCaO+SiO₂+Fe_xO3元系の等活量線としては、より広い組成範囲でFe_xOの活量を報告しているElliottの値を採用することにした。

図4-22-(1)は $X_{CaO}/X_{SiO_2} = 67/33$ の場合の活量曲線、すなわち2MO·SiO₂+Fe_xO(M=Ca, Ba)の擬二元系におけるFe_xOの活量曲線である。この活量曲線を引くにたっては2CaO·SiO₂中へのFayalite(2FeO·SiO₂)の固溶は無視した。2CaO·SiO₂-Fe_xO擬二元系の場合 $X_{Fe_xO} = 0.56$ で固体の2CaO·SiO₂が飽和するため、固液2相共存領域中でのFe_xOの活量はFe_xO濃度によらず一定値をとる。一方、2BaO·SiO₂-Fe_xOの擬二元系における本研究の測定結果は $X_{Fe_xO} = 0.63$ において屈折点Pを持ち、それよりもFe_xO濃度の低い領域においては、Fe_xOの活量は濃度によらずほぼ一定値をとっていることがわかる。このことからこの領域においては固体の2BaO·SiO₂が飽和しているものと考えられる。この活量曲線からBaO+SiO₂+Fe_xO3元系状態図の等温断面に関する情報を得ることができる。すなわち、この活量曲線の屈折点Pは2BaO·SiO₂+Fe_xOの擬二元系での2BaO·SiO₂飽和濃度であり、BaO+SiO₂+Fe_xO三元系状態図の等温断面図(図4-22-(2))中では点P'相当する。

図4-23-(1)には、 X_{BaO}/X_{SiO_2} が60/40のとき、すなわちFe_xO-3BaO·2SiO₂の擬二元系におけるFe_xOの活量曲線を示す。また同図中には、Fe_xO-3CaO·2SiO₂の擬二元系スラグ中のFe_xOの活量も示してある。3CaO·2SiO₂-Fe_xO系では、 $X_{Fe_xO} = 0.50$ のところで活量曲線に屈折点が存在し、Fe_xO濃度がそれ以下の領域においても、Fe_xOの活量はFe_xO濃度の減少とともに減少する。3CaO·2SiO₂-Fe_xO擬二元系のこの屈折点よりFe_xO濃度の低い領域では、図4-21の状態図の等温断面から固体の2CaO·SiO₂が飽和していることがわかる。一方、3BaO·2SiO₂-Fe_xO擬二元系においても活量曲線は3CaO·2SiO₂-Fe_xO系と同様の濃度依存性を示し、活量曲線の屈折点QよりFe_xO濃度の低い領域においては、Fe_xO濃度の減少とともにFe_xOの活量は低下している。このような3BaO·2SiO₂-Fe_xO系と3CaO·2SiO₂-Fe_xO系の類似性を

考えると屈折点Qより Fe_xO 濃度の低い領域においては固体の $2BaO \cdot SiO_2$ が飽和しているものと考えられる。この活量曲線の屈折点は、 $BaO+SiO_2+Fe_xO$ の三元系の等温断面においては、図4-23-(2)に示す点Q'に相当する。

また、得られたスラグサンプルのX線回折の結果、 X_{BaO} / X_{SiO_2} が60/40、67/33、75/25の場合、活量曲線の屈折点より Fe_xO 濃度の低いスラグ中には $2BaO \cdot SiO_2$ 、ウスタイトが確認されたが $3BaO \cdot SiO_2$ 、 $BaO \cdot SiO_2$ 存在していないことがわかった。スラグサンプルは十分に急冷されておらず、X線回折結果のみから固相の同定を行うのは困難であるが、少なくとも実験中、共存している固相は $3BaO \cdot SiO_2$ 、 $BaO \cdot SiO_2$ ではないといえる。したがって三元化合物が存在しないと仮定すれば、 Fe_xO の融点よりも高い実験温度で共存している固相は $2BaO \cdot SiO_2$ であると考えるのが妥当である。

さらに、固液2相共存領域中の活量測定結果から以下のようにしても、 $BaO + SiO_2 + Fe_xO$ 三元系における $2BaO \cdot SiO_2$ 飽和の液相線濃度を決定することができる。図4-23-(2)中の点Rでは $a_{Fe_xO} = 0.4$ である。また純粋な固体の $2BaO \cdot SiO_2$ が飽和していると仮定すれば、三元系等温断面図(図4-23-(2))中における $a_{Fe_xO} = 0.4$ のコンジュゲーションラインは点R'と $2BaO \cdot SiO_2$ を結ぶ直線となる。一方、均一液相領域中の $a_{Fe_xO} = 0.4$ の等活量線は図4-19のように求められているので、このタイラインと等活量曲線の交点Sは $2BaO \cdot SiO_2$ 飽和の液相線組成に相当する。このような手順で $3BaO \cdot 2SiO_2 - Fe_xO$ 擬二元系活量曲線上の $2BaO \cdot SiO_2$ 飽和領域における活量値が0.2、0.3、0.4、0.5の場合について固体 $2BaO \cdot SiO_2$ の飽和する液相線組成を求めた。 $2BaO \cdot SiO_2$ 飽和領域は、 X_{BaO} / X_{SiO_2} が75/25の場合についても60/40の場合と同様にして決定することができる。

$X_{BaO} / X_{SiO_2} = 15/85$ 、 $20/80$ の場合についても同様の手順を行い、三元系におけるトリジマイト飽和組成を決定した。 X_{BaO} / X_{SiO_2} が15/85、20/80の場合のスラグサンプルのX線回折像は、たとえば、 Fe_xO 濃度が0.202のとき(SY4-4)には試料が十分急冷されていないにも関わらず液相がアモルファス状になるため、共存している固相トリジマイトのピークのみが確認されている。このことから、この領域において飽和している固相はトリジマイトであるといえる。

これらの結果から得られた $BaO+SiO_2+Fe_xO$ 三元系の1673[K]の等温断面図中における $2BaO \cdot SiO_2$ およびトリジマイト飽和の液相線組成を図4-24に示す。図4-24の $BaO+SiO_2+Fe_xO$ 三元系の等温断面図と図4-21に示す $CaO+SiO_2+Fe_xO$ 三元系の等温断面図を比較すると、いずれの状態図においてもオルト珪酸塩が均一液相領域に大

きく張り出していることに共通した特徴が認められる。

4-5-6 仮想的な純粋液体を標準状態としたBaO及びSiO₂の等活量係数曲線

CaO+SiO₂+Fe_xO 3元系スラグ中の各成分の活量についてはElliottの報告がある。Elliottは Taylor & Chipmann のFe_xOの活量測定結果を元にDarkenの方法により液体基準のシリカ並びにライムの活量を求めている。三元系でGibbs-Duhemの式を積分する方法はDarken³³⁾、Schumann³⁴⁾、Scimer³⁵⁾などにより、いくつか報告されているが、ここでは、積分方法の違いによる差を考慮せず、CaO+SiO₂+Fe_xOの3元系についてElliottが行ったのと同様、Darkenの方法を用いてBaO+SiO₂+Fe_xO三元系におけるBaOおよびSiO₂の活量を計算した。すなわち、各組成におけるFe_xOの活量から、過剰の混合の自由エネルギーのFe_xOの部分モル量、 $\overline{G}_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{ex}}$ をもとめ、次式の積分を行って各 $X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2}$ ごとに過剰の混合の自由エネルギー G^{ex} を求めた。

$$\begin{aligned}
 G^{\text{ex}} = & (1 - X_{\text{Fe}_x\text{O}}) \left[\int_0^{X_{\text{Fe}_x\text{O}}} \frac{X_{\text{Fe}_x\text{O}} \overline{G}_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{ex}}}{(1 - X_{\text{Fe}_x\text{O}})^2} dX_{\text{Fe}_x\text{O}} \right]_{\frac{X_{\text{BaO}}}{X_{\text{SiO}_2}} = \text{const.}} \\
 & - X_{\text{BaO}} \left[\int_1^0 \frac{\overline{G}_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{ex}}}{(1 - X_{\text{Fe}_x\text{O}})^2} dX_{\text{Fe}_x\text{O}} \right]_{X_{\text{SiO}_2} = 0} \\
 & - X_{\text{SiO}_2} \left[\int_1^0 \frac{\overline{G}_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{ex}}}{(1 - X_{\text{Fe}_x\text{O}})^2} dX_{\text{Fe}_x\text{O}} \right]_{X_{\text{BaO}} = 0} \quad (4-33)
 \end{aligned}$$

積分を行うにあたっては、活量測定結果がない一部の領域へ活量の値を外挿する必要がある。Iwase et al.⁸⁾は、BaO+Fe_xOの二元系中の過剰の混合自由エネルギーのFe_xOの部分モル量、 $\overline{G}_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{ex}}$ が $0.525 \leq X_{\text{Fe}_x\text{O}} \leq 0.901$ の範囲内で

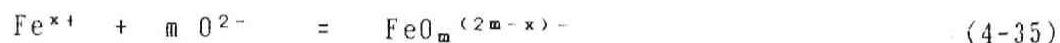
$$\overline{G}_{\text{Fe}_x\text{O}}^{\text{ex}} / (1 - X_{\text{Fe}_x\text{O}})^2 = a \cdot X_{\text{Fe}_x\text{O}} + b \quad (a, b = \text{const.}) \quad (4-34)$$

で表されると報告している。そこで本研究結果を活量の測定値の無い領域に外挿

する際には、(4-34)式の関係が成立するものと仮定して、測定範囲内の曲線に滑らかに接するような直線で外挿した。

BaO+SiO₂+Fe_xO三元系の仮想的均一液相中の等過剰の混合自由エネルギー曲線を図4-25に示す。また、CaO+SiO₂+Fe_xOの三元系におけるG^{ex}面を図4-26に示す。CaO+SiO₂+Fe_xO三元系ではいずれの等Fe_xO濃度の断面で切ってもX_{CaO}/X_{SiO₂}が2となる組成で混合の自由エネルギーが最小値をとっている。一般にSiO₂を含有するスラグ中では、Si⁴⁺とO²⁻とが正四面体構造をとるSiO₄⁴⁻が最も安定なイオン種である。つまり、塩基性の強い融体中ではシリコンがすべてSiO₄⁴⁻を形成する事によって、融体中のSiO₄⁴⁻イオン濃度の上昇とともに、融体の持つ自由エネルギーは減少するが、酸性融体中ではSi⁴⁺が過剰となりSiO₄⁴⁻を形成する以上に強くO²⁻イオンが引きつけられるため、SiO₄⁴⁻が順次重合していくことによって、融体の自由エネルギーは上昇する。またシリケート融体中でのFe_xOは酸性領域では弱い塩基として、塩基性領域では弱い酸として働くと考えられている。従って、CaO+SiO₂+Fe_xO三元系スラグ中においては、Fe_xO濃度が混合の自由エネルギーに及ぼす影響は小さく、ほとんどのFe_xO濃度においてX_{CaO}/X_{SiO₂}=2の組成で混合の自由エネルギーが最小値をとることになる。

一方、BaO+SiO₂+Fe_xO三元系では、Fe_xO濃度が低い領域では、ライム系と同様、X_{BaO}/X_{SiO₂}=2のところG^{ex}が最小値をとるが、Fe_xO濃度が高い領域では、X_{BaO}/X_{SiO₂}が2より大ききところでG^{ex}が最小値をとるようになる。このことは、SiO₂濃度が低い領域、すなわちX_{BaO}/X_{SiO₂}の大きい領域においては、Fe_xOが何らかの錯イオンを形成していると考えることにより説明づけられる。つまり、BaOがCaOよりも圧倒的に強い塩基であるため、熔融スラグ中でFe_xOが比較的強い酸性成分として働き、(4-35)式で示される反応



が右側へ進行しO²⁻イオンが消費される。すなわち、Fe_xO濃度の高い領域においては見かけ上、Fe_xOとSiO₂は同様の動きをするため、混合の自由エネルギーが最小値をとる時のX_{BaO}/X_{SiO₂}が大きくなると解釈することができる。

このG^{ex}面から純粋な液体のBaO及びSiO₂を標準状態とした活量係数を図4-27及び図4-28に示す。活量係数の値は非常に小さな値となるので対数で示してある。Fe_xO+SiO₂二元系では1973[K]以上で、2液相領域が存在するため標準状態を固体のトリジマイトに変換して液相線との整合性を確認することができないが、図4-28に示すSiO₂の等活量線と図4-24で得た液相線と比較すると、いずれの曲線

も緩やかな右下がりの曲線となることがわかる。

また、BaOの等活量係数曲線、SiO₂の等活量係数曲線ともにBaOとSiO₂の間の相互作用が強いために組成3角形上のFe_xO頂点に向かう曲線が多いことがわかる。

4-5-7 BaO+SiO₂ 2元系の混合の自由エネルギー

BaO+SiO₂+Fe_xO 3元系の値を2元系まで外挿する事によって得られたFe_xOを含まないBaO+SiO₂ 2元系における過剰の混合の自由エネルギーを図4-29に示した。同図中には比較のためDarken & Gurry³⁰⁾による1873[K]におけるCaO+SiO₂ 2元系のG^{ex}を示してある(但し、 $T \ln \gamma_{BaO}$ および $T \ln \gamma_{SiO_2}$ が温度に依存しなければG^{ex}は温度に依存しない)。図中の実線は本研究により得られた点を滑らかに補間した曲線であり、BaOとSiO₂のモル比が2/1のとき、すなわち2BaO·SiO₂の組成で最小値をとるような曲線が得られた。BaO+SiO₂ 2元系中の成分の活量に関する報告はなく直接、本研究の積分結果の妥当性を検討することはできないが、全濃度範囲においてBaO+SiO₂ 2元系のほうがCaO+SiO₂ 2元系の値よりも低い値となっている。溶融スラグ中では、CaOよりBaOの方がより塩基性であると考えられるため、スラグ中の代表的な酸性成分であるSiO₂との混合により、BaOの方がCaOよりも溶融スラグのギブスエネルギーをより低下させることは、妥当な結果であると考えられる。

Darken & Gurryによって報告されているCaO+SiO₂ 2元系のG^{ex}曲線はCaO濃度の低い領域においてG^{ex}が正の値を示している。これはCaO+SiO₂ 2元系状態図に1978[K]以上において2液相領域が存在することに対応していると考えられる。図4-5に示したBaO+SiO₂ 2元系の状態図では2液相領域が存在しないとしているが、Argyle & Hummel³¹⁾は高温で2相共存領域が存在する可能性を示唆している。しかしながら、本研究で求めたG^{ex}の値から一部正の値を取るようにG^{ex}曲線を引くのが困難であり、実験温度以上において2液相領域があったとしても非常に狭い領域に限られると推定される。

Masson³²⁾は溶融珪酸塩2元系スラグ中の酸化物の活量を1つのパラメータのみで記述する方法を提案した。彼の提唱したモデルによればMO+SiO₂ 2元系スラグ中のMOの活量 a_{MO} と X_{SiO_2} の間には次式

$$\frac{1}{X_{SiO_2}} = 2 + \frac{1}{1 - a_{MO}} - \frac{1}{1 + a_{MO} (1/k_H - 1)} \quad (4-36)$$

の関係が成立する。ここで k_{II} はモノマーの珪酸塩イオン 2 個からダイマーの珪酸塩イオンを生成する反応の”平衡常数”であり、スラグ系特有のパラメーターである。Masson は Darken によって報告された $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ 2 元系の混合の自由エネルギーを用いて、この 2 元系スラグ中の CaO の活量が彼の提唱したモデルによる計算結果と良くあうことを示した。図 4-30 に示した $G^{ex} / (2.303 \times R \times T)$ と X_{SiO_2} の関係のグラフの接線の切片は活量の常用対数に相当する。 $(T \ln \gamma_{\text{BaO}}$ および $T \ln \gamma_{\text{SiO}_2}$ が温度に依存しないと仮定して 1673 [K] に換算した) この図を元に求めた 1673 [K] における $\text{BaO} + \text{SiO}_2$ 2 元系、および $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ 2 元系スラグ中の MO の活量と種々の k_{II} に対して (4-36) 式で求められる MO の活量とを図 4-31 に示した。なお (4-36) 式中の k_{II} は 0 より大きい値であるが、 k_{II} が 0 に近づくにしたがって活量曲線は Temkin モデルにより求められる活量曲線に近づく。 CaO の活量は $X_{\text{SiO}_2} < 0.3$ では、ほぼ Temkin モデルに従うが $X_{\text{SiO}_2} > 0.33$ の部分では k_{II} の値が 0.01 の曲線と 0.001 の曲線の間位置しており、Masson はこの系の k_{II} の値として 0.0016 を提唱している。 BaO の活量はラウール則よりも大きく負に変位しており、Temkin モデルで求められる活量よりもさらに低い値となっている。

このように本研究で求めた BaO の活量が Temkin モデル、Masson モデルと適合しないのは、いずれのモデルにおいても酸素イオンの活量をアニオン分率で代用しているおり、融体中に存在するカチオン種の相違による O^{2-} イオンの活量の変化を記述することができないためであると考えられる。

4-5-8 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 比の組成依存性

図 4-32 に $\text{BaO} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_x\text{O}_3$ 元系における等 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 曲線を示した。 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ の比の値を 5 水準に分類し、等 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ 曲線を作製した。分析精度上の問題から特に Fe_xO 濃度の低い領域において $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ の値にデータのばらつきが生じるため、本研究結果のみから定量的な議論を行うのは困難であるが、 $X_{\text{BaO}} / X_{\text{SiO}_2}$ 比が 1 より大きい場合には Fe_xO 濃度の上昇とともに Fe^{2+} が増加し、 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ の値は低下していき、反対にシリカ濃度の高い領域では、 Fe_xO 濃度の上昇とともに Fe^{3+} が増加し、 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ の値が増加する傾向が認められる。また、同じ Fe_xO 濃度で比較すれば塩基性酸化物の濃度の上昇と供に、溶融スラグ中の Fe^{3+} の濃度が上昇していることがわかる。

4-5-9 4-5のまとめ

本節では、 $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 3元系スラグ中の Fe_xO の活量測定を行い、以下の知見を得た。

- ① 1673[K]における $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ の3元系スラグの均一液相領域中での Fe_xO の等活量線を作製し、等活量線のノーズの位置は $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 系と比較すると SiO_2 側に偏位していることが明らかになった。
- ② 活量測定結果を元に1673[K]における $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ の状態図の等温断面の一部を作製し $\text{CaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ の等温断面との類似性を指摘した。
- ③ Darkenの方法によるGibbs-Duhemの式の積分を行い $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 3元系の混合にともなう過剰の自由エネルギー、および、仮想的純粋な液体を標準状態とする BaO 及び SiO_2 の等活量係数曲線を決定した。
- ④ $\text{BaO}+\text{SiO}_2$ 2元系の混合の自由エネルギーを求め、1673[K]における BaO の活量を求めた。

4-6 結言

この章では鉄鋼精錬用スラグとして従来広く用いられることのなかった成分を含有する2つの成分系について実施した Fe_xO の活量測定結果を報告した。本章で得られた成果をまとめると次のようである。

まず第一に、活量測定を行った $Fe_xO+B_2O_3$ 2元系、 $BaO+SiO_2+Fe_xO$ 3元系は、ともにこれまで活量に関する報告がなく、本研究によりはじめて種々の熱力学的な性質が明らかにされた。また、 $BaO+SiO_2+Fe_xO$ 3元系については活量測定結果からトリジマイトと $2BaO \cdot SiO_2$ の飽和組成を決定し、これまで報告のなかった $BaO + SiO_2+Fe_xO$ 3元系の状態図の一部を作製した。

第2点としては、 $Fe_xO+B_2O_3$ 系2元系の活量測定結果から、溶融還元によりフェロボロン合金を溶製を想定した場合、還元反応を進行せしめる上で不可欠な情報すなわち、 $Fe+B+O$ の3元系の状態図の等温断面図を作製した。本研究結果によって、1973[K]において $Fe_xO+B_2O_3$ スラグと平衡するフェロボロン合金はいずれも、ほぼ純粋な B_2O_3 と共存することが明らかになった。但し、本研究では溶融フェロボロン合金中の酸素の挙動については全く言及しておらず、さらに CaO を含むコレマナイト鉱石などを用いれば Fe_xO の活量も大きく変化するため溶融還元を考える際には異なった状況が生じることになる。

また、 $BaO+SiO_2+Fe_xO$ 三元系については、Darkenの方法によるGibbs-Duhemの式の積分により混合にともなう過剰の自由エネルギー変化を求めることにより BaO 、 SiO_2 の活量係数を求め、さらに Fe_xO を含有しない $BaO+SiO_2$ 2元系についても混合の自由エネルギーを求めた。これらの結果から、溶融珪酸塩スラグ中において BaO は CaO より強力な塩基性成分として働いていることが確認できた。

参考文献

- 1) 萬谷 志郎、千葉 明、彦坂 明秀; 鉄と鋼, vol. 66, (1980), pp. 1484-1493
- 4) C. R. Taylor and J. Chipman; Trans. AIME, vol. 154, (1943), pp. 228-247
- 2) R. Schumann Jr. and P. J. Ensio; Trans. AIME, vol. 191, (1951), pp. 401-411
- 3) C. Bodsworth; J. Iron Steel Inst. , vol.195, (1959), pp. 13-24
- 5) N. J. Filipovska and H. B. Bell; Trans. Inst. Min. Met. , (1978), Section C, pp. 94-98
- 6) M. Iwase, N. Yamada, N. Nishida and E. Ichise; ISS Trans., vol. 4, (1984), pp. 69-75
- 7) M. Iwase, N. Yamada, E. Ichise and H. Akizuki; ISS Trans., vol. 5, (1984), pp.53-59
- 8) M. Iwase, N. Yamada, E. Ichise and H. Akizuki; Arch. Eisenhüttenwes., vol. 55, (1984), pp. 415-420
- 9) M. Iwase, E. Ichise, N. Yamada and N. Nishida; ISS Trans. , vol. 4, (1984), pp. 47-53
- 10) M. F. Jiang, E. Ichise, M. Iwase; Steel Res. , vol. 59, (1988), pp. 375-380
- 11) 竹之内 朋夫、一宮 義昭、桜井 隆; 鉄と鋼, vol.72, (1986), S966
- 12) 片山 博、徳田 昌則、大谷 正康; 鉄と鋼, vol.72, (1986), pp.1513-1523
- 13) M. Iwase, M. Yasuda and T. Mori; Electrochem. Acta, vol. 24, (1979), pp. 261-266
- 14) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi and T. Yamasaki; Trans. Jpn. Inst. Met. , vol. 25, (1984), pp. 43-52
- 15) K. J. Koch, G. Sittard, H. Trommel and H. Popperling; unpublished work, cited in "Slag Atlas", p. 32, edited by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen mbH, 1981, Dusseldorf, F. R. G.
- 16) O. Kubaschewski and C. B. Alcock; "Metallurgical Thermo-chemistry" 5th Edition, Pergamon Press Ltd. , Oxford

- 17) Cited from "Phase Diagrams of Ceramists", 1964, p. 59, American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- 18) Cited from "Phase Diagrams of Ceramists", 1964, p. 97, American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- 19) Cited from "Phase Diagrams of Ceramists", 1964, p. 97, American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- 20) NBS Monograph 25, Sec. , 13, 15, (1976); cited from Powder Diffraction File, Card No. 26-180, 1976, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, 1976
- 21) Japanese Industrial Standards, "Method for Determination of Ferrous Oxide in Iron Ores", JIS-M-8213, (1983), Japanese Standard Association, Tokyo
- 22) Japanese Industrial Standards, "Methods for Determination of Total Iron in Iron Ores", JIS-M-8212, (1983), Japanese Standard Association, Tokyo
- 23) JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition, p. 784, NSRDS-NBS-37, Catalog Number C13.48:37, U.S. Government Printing Office, Eashington, D.C., 1971
- 24) F. D. Richardson, H. E. Jeffes and G. Wither; J. Iron Steel Inst. , vol. 166, (1950), pp. 213-234
- 25) H. Larson and J. Chipman; Trans. AIME, vol. 197, (1953), pp. 1089-96
- 26) T. G. Chart; Commission des Comunautesa Europeennes Recherche CECA No 7210-CA/3/303, Rapport final volume 2, IRSID
- 27) E. T. Turkdogan; "Phys. Chem. High Temp. Tech.", (1980), Academic Press
- 28) G. K. Sigworth and J. F. Elliott; Metal Science; vol. 8, (1974), pp. 298-310
- 29) Cited from "Phase Diagrams of Ceramists", 1964, p. 204, American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- 30) T .B. Winkler and J. Chipamm; Trans. AIME, vol. 167, (1946), pp. 111-133
- 31) J. F. Elliott; Trans. AIME, vol. 203, (1955), pp. 485-488

- 32) Cited from "Phase Diagrams of Ceramists", vol. 1, (1964), p. 204,
Am. Ceram. Soc. , Columbus, Ohio
- 33) L. S. Darken; J. Am. Chem. Soc. , vol. 72, (1950) , pp. 1909-2914
- 34) R. Schumann Jr.; Acta Met. , vol. 3, (1955), pp. 219-226
- 35) R. Scimer; C.N.R.M., (1965), pp. 23-27
- 36) L. S. Darken and R. W. Gurry;"Physical Chemistry of Metals",1953,
McGraw-Hill,New York
- 37) J. F. Argyle and F. A. Hummel; Phsics and Chemistry of Glasses,
vol. 4, (1963), pp. 163-165
- 38) C. R. Masson; Proc. Roy. Soc. , (1965), A287, pp. 201-221

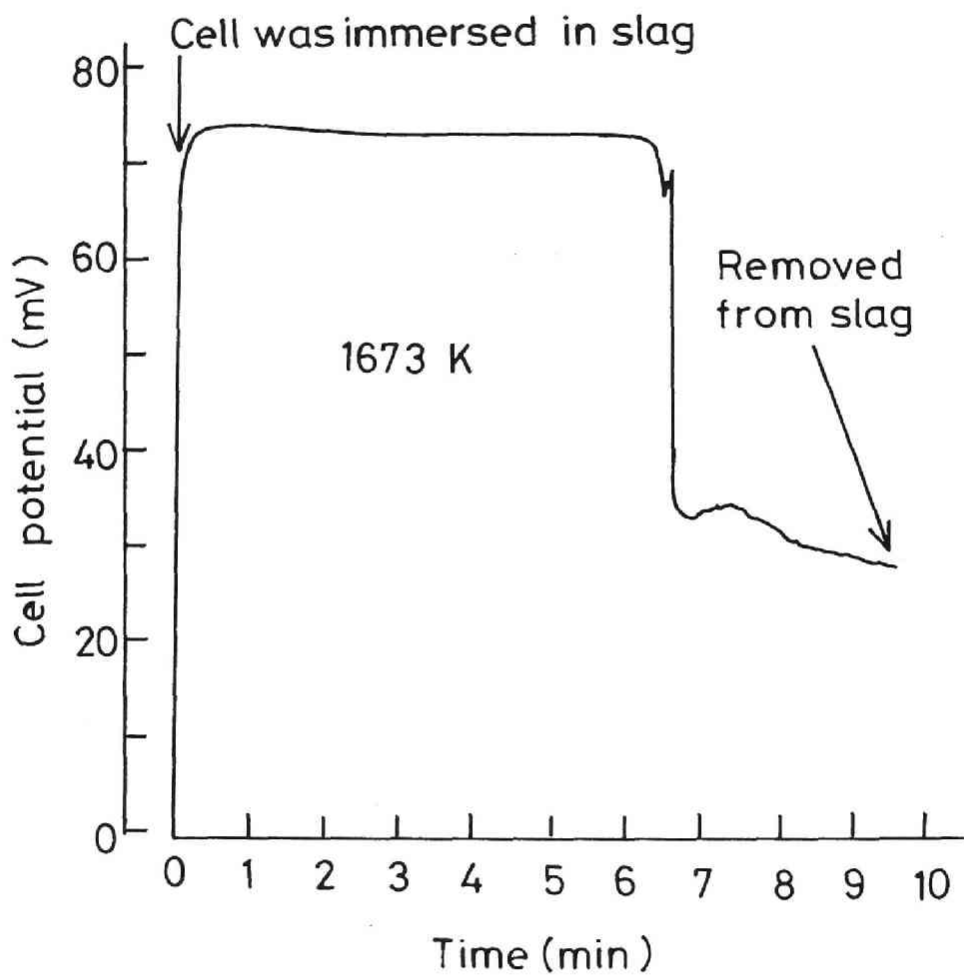


図4-1 Fe_xO含有スラグに対するMgO安定化ジルコニアの耐食性⁶⁾

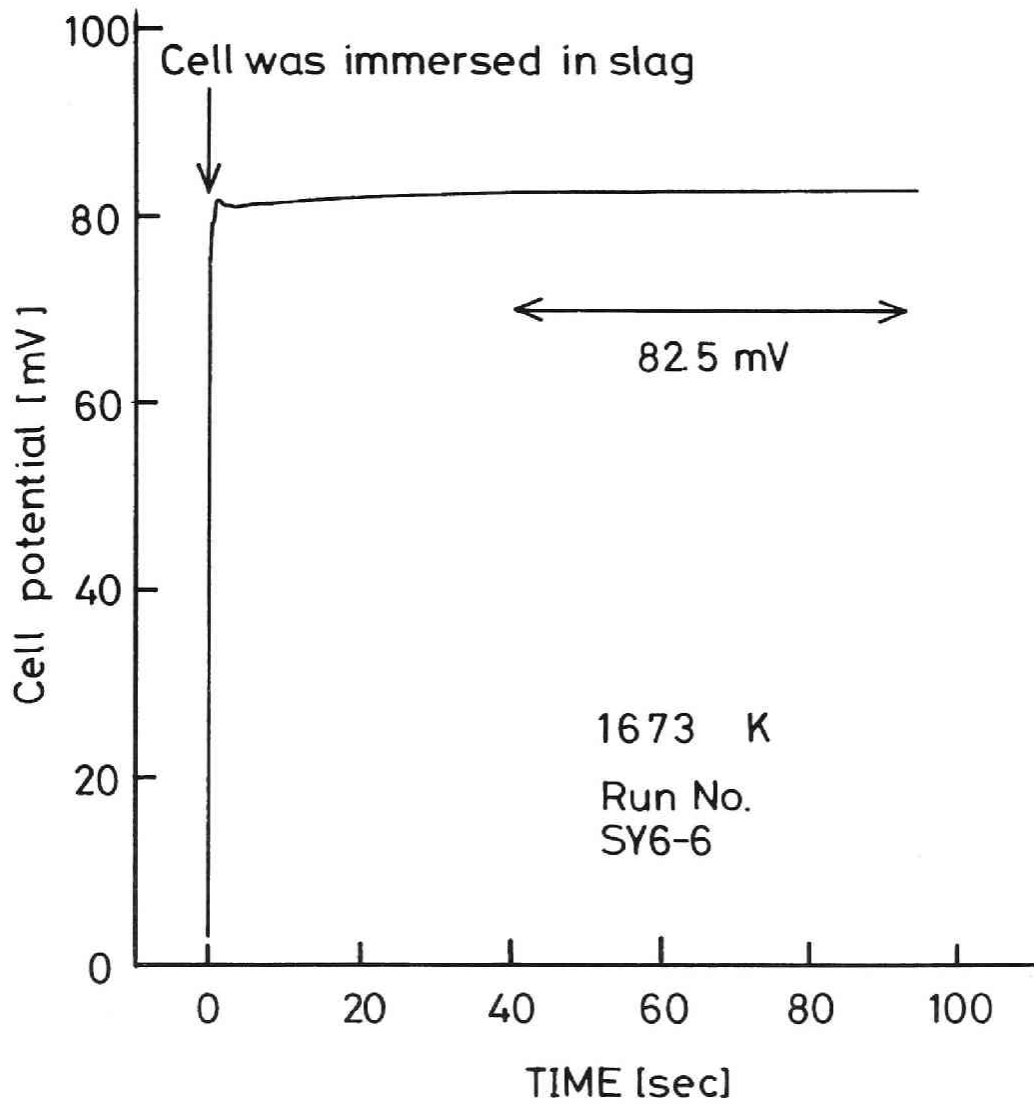


図4-2 レコーダーチャートの一例

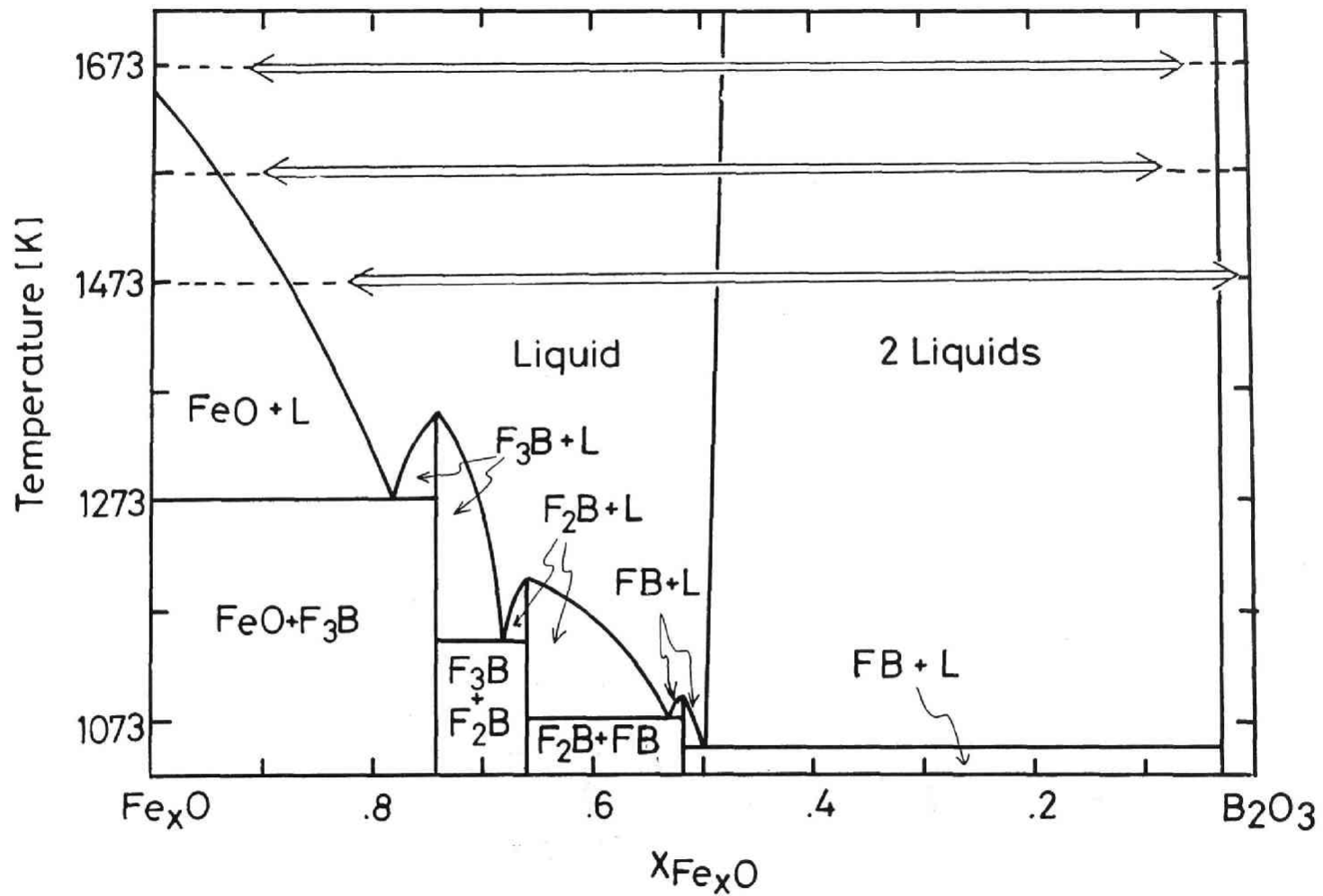


図4-3 $\text{Fe}_x\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ 2元系状態図¹⁵⁾ (⇔は実験組成範囲を示す)

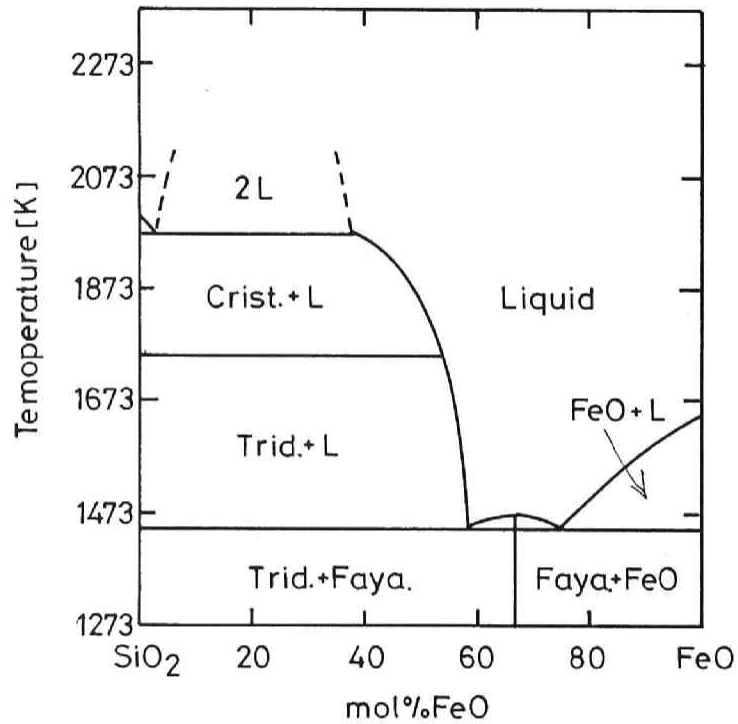


図4-4 $Fe_2O_3+SiO_2$ 2元系状態図¹⁷⁾

Crist. = クリストバライト、Trid. = トリジマイト、Faya. = Fe_2SiO_4

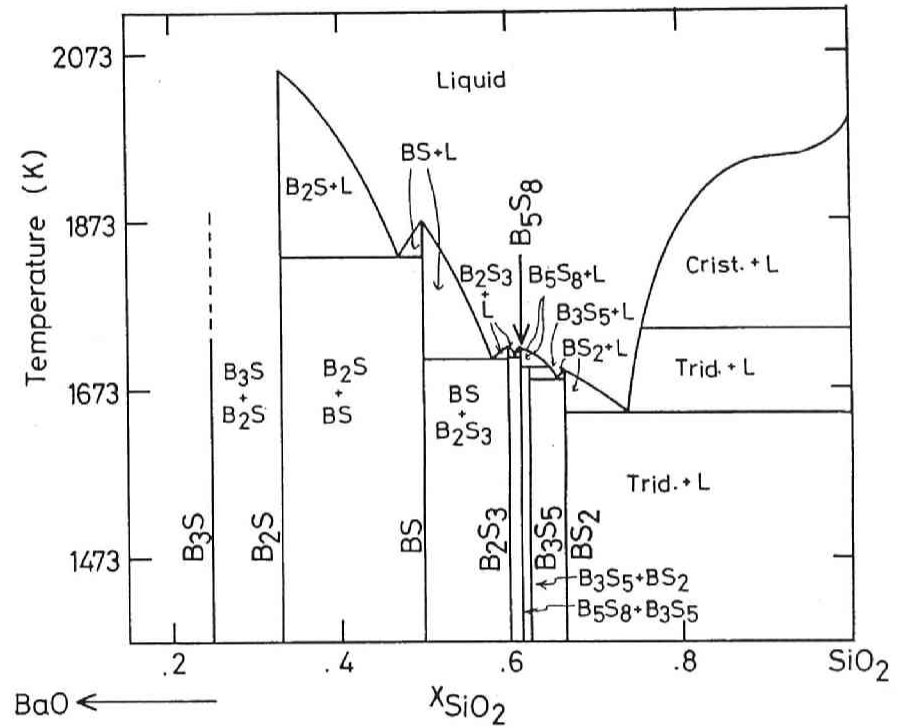


図4-5 $BaO+SiO_2$ 2元系状態図¹⁸⁾⁻¹⁹⁾

Crist. = クリストバライト、Trid. = トリジマイト、 $BS_2:BaO \cdot 2SiO_2$ 、 $B_3S_5:3BaO \cdot 5SiO_2$ 、 $B_5S_8:5BaO \cdot 8SiO_2$ 、 $B_2S_3:2BaO \cdot 3SiO_2$ 、 $BS:BaO \cdot SiO_2$ 、 $B_2S:2BaO \cdot SiO_2$ 、 $B_3S:3BaO \cdot SiO_2$

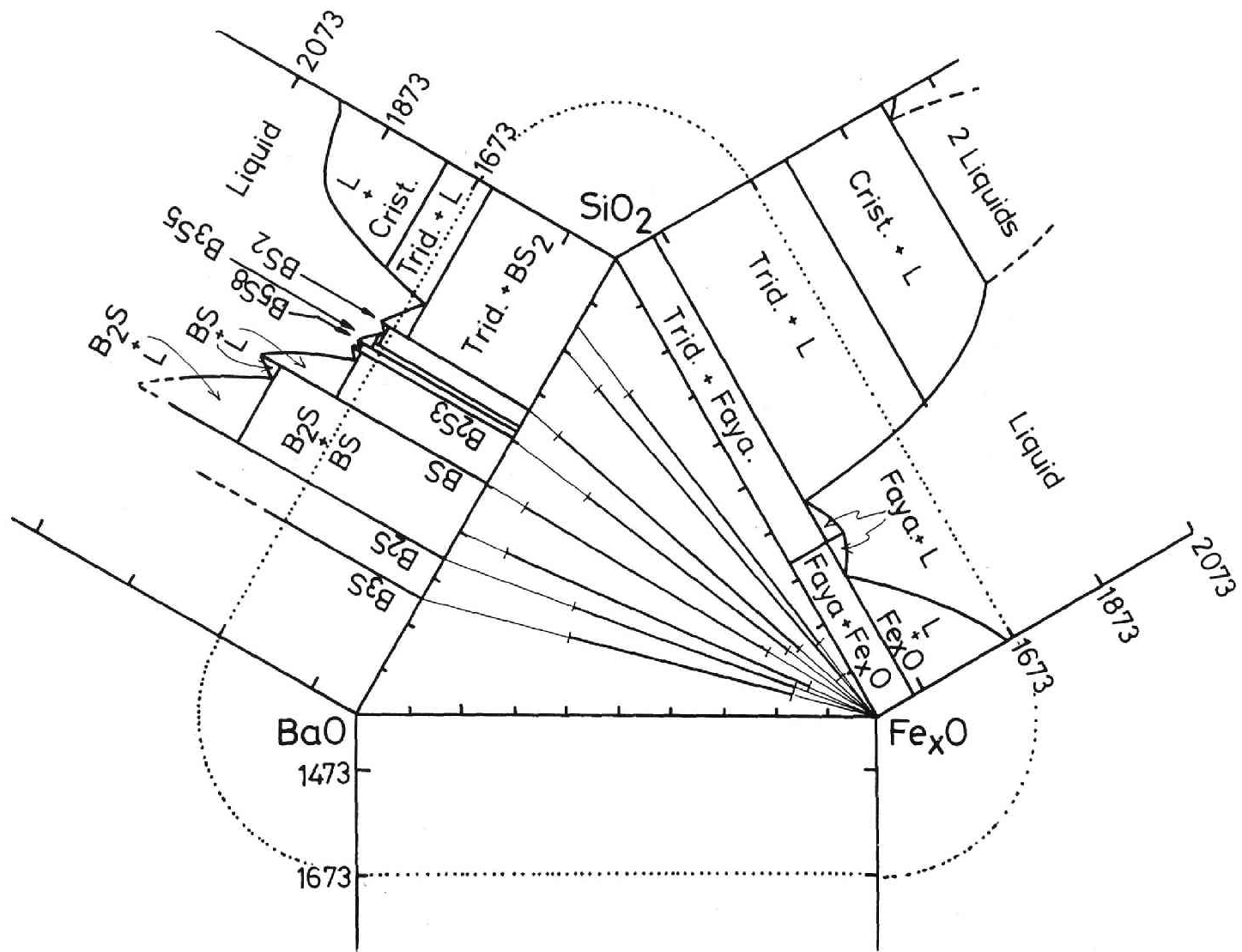


図4-6 BaO+SiO₂+Fe_xOの組成三角形上実験対象スラグ組成を示す
 (I は実験組成範囲を示す。)

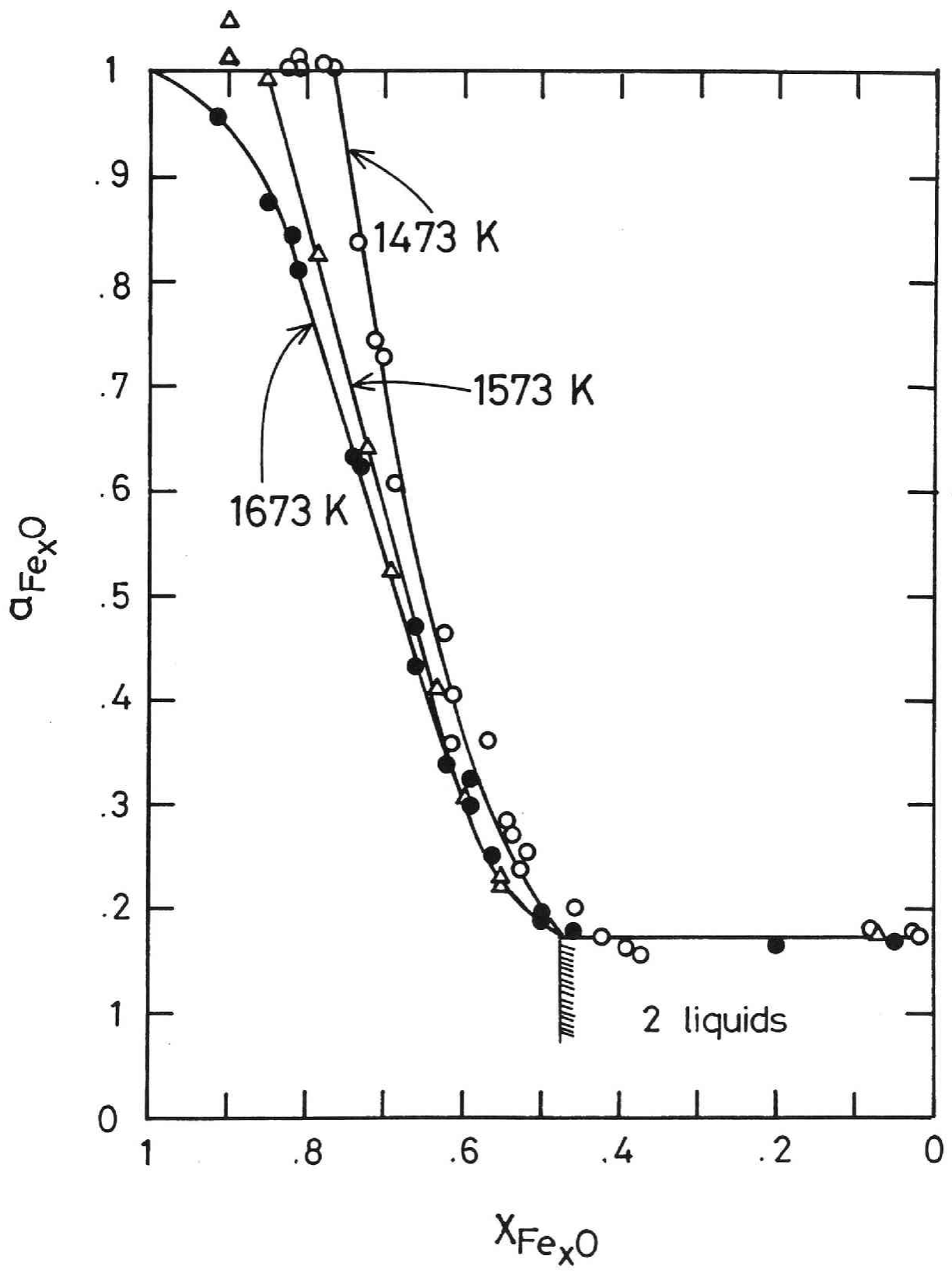


図4-7 Fe_xO+B₂O₃ 2元系スラグ中のFe_xOの活量測定結果

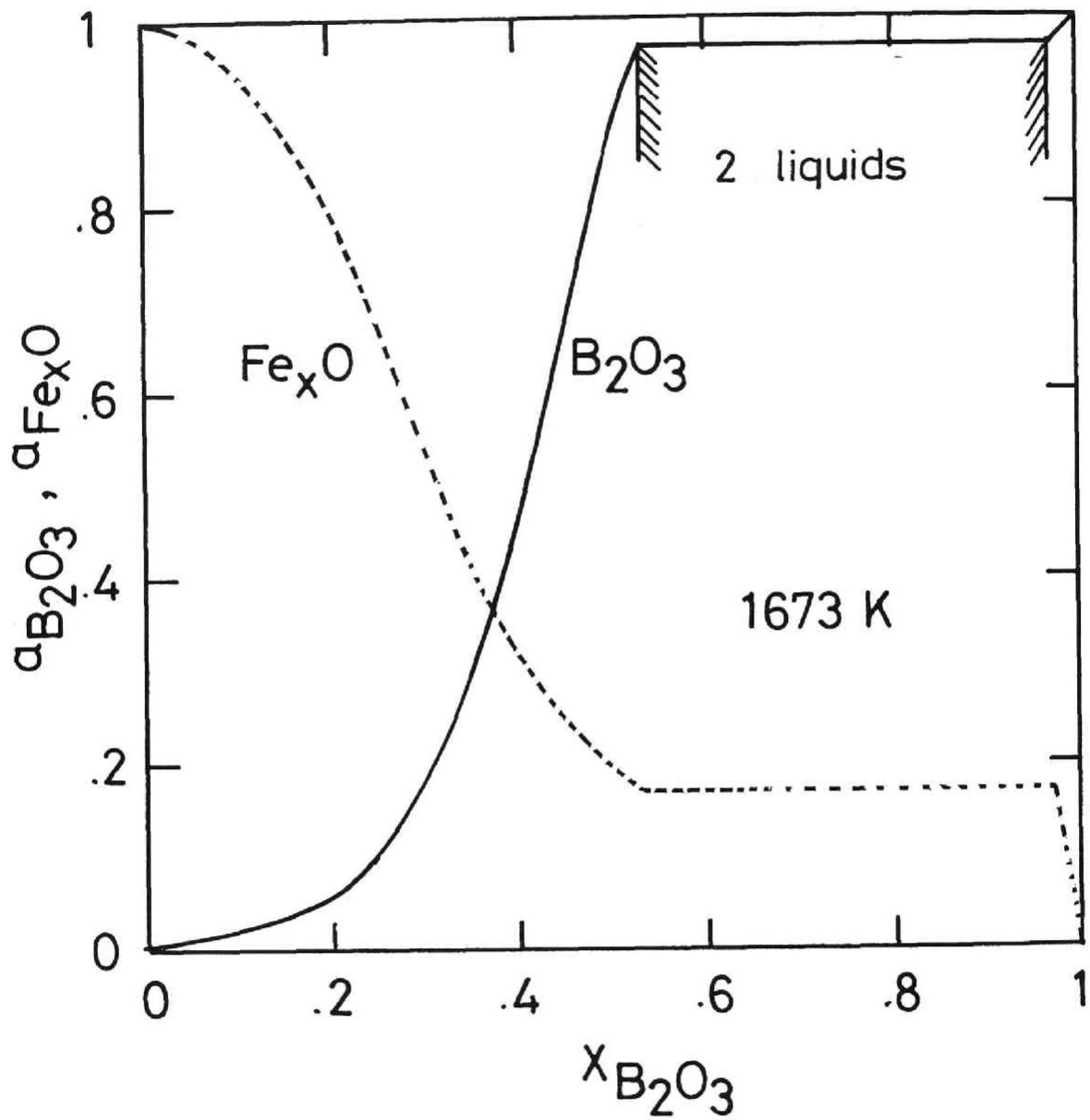


図4-8 Gibbs-Duhemの積分によって得られた1673[K]における B_2O_3 の活量

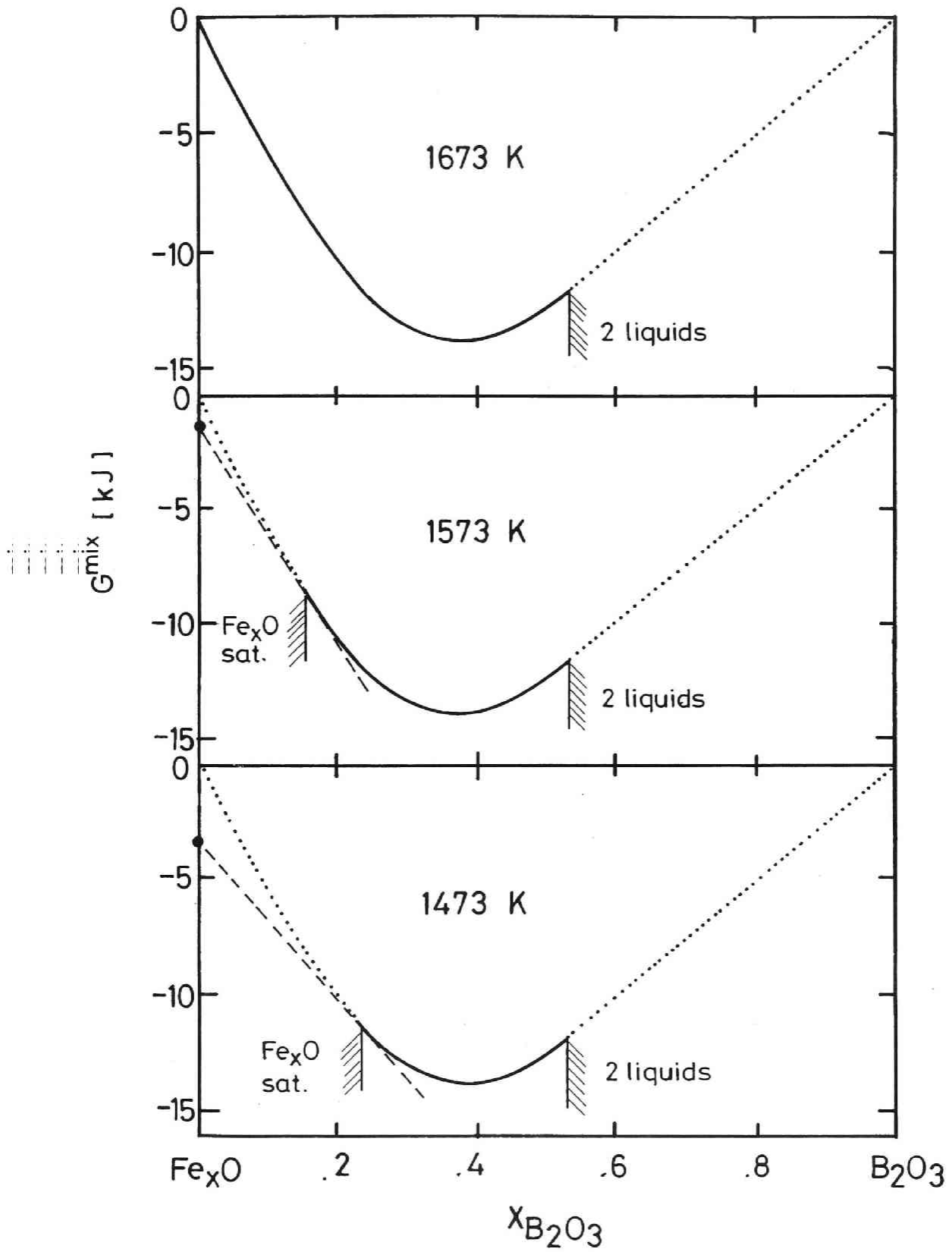


図4-9 Fe_xO側均一液相における混合の自由エネルギー

●: 各温度におけるFe_xOの溶解に伴う自由エネルギー変化

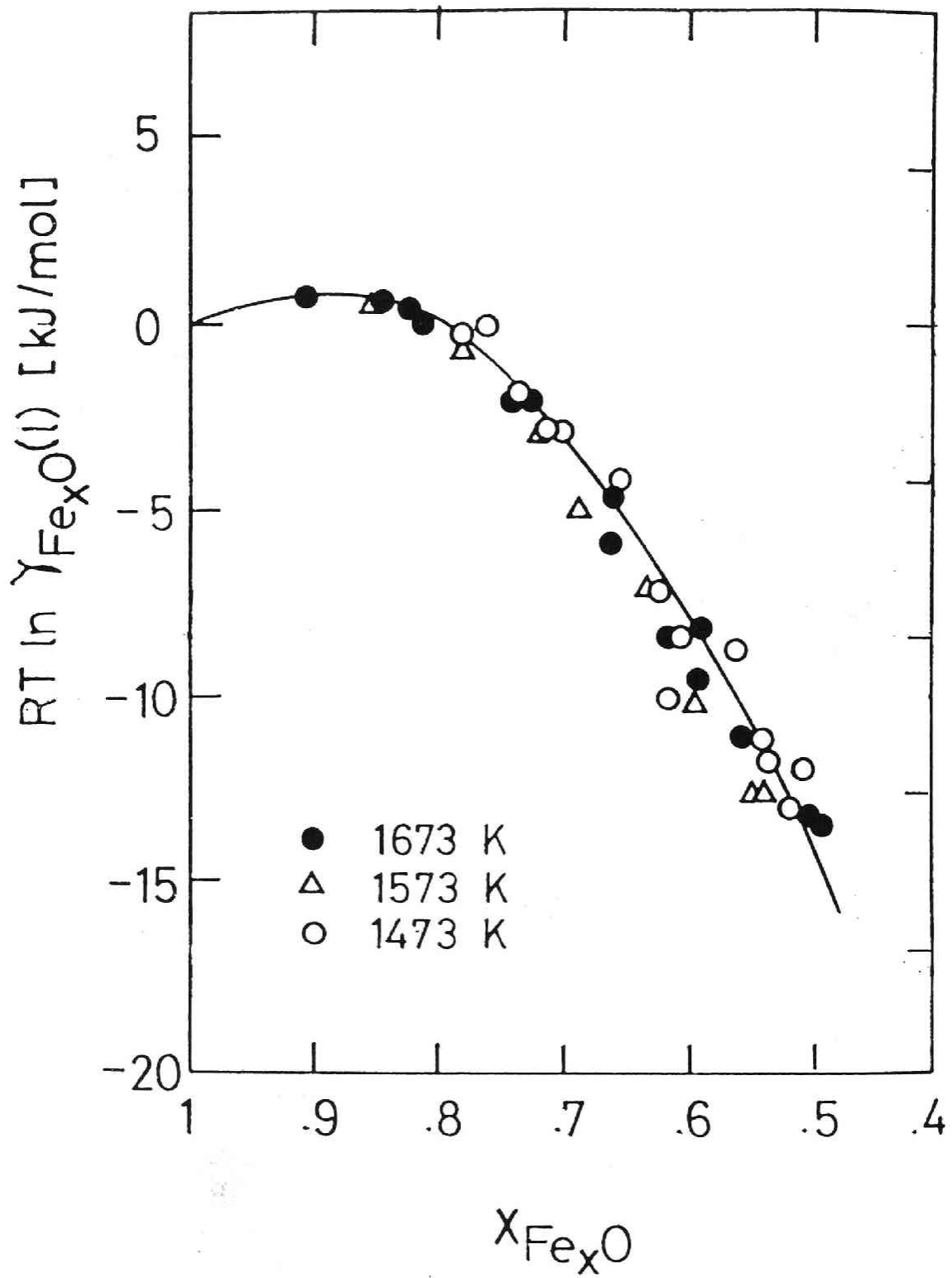


図4-10 $RT \ln \gamma_{Fe_xO}$ と X_{Fe_xO} の関係

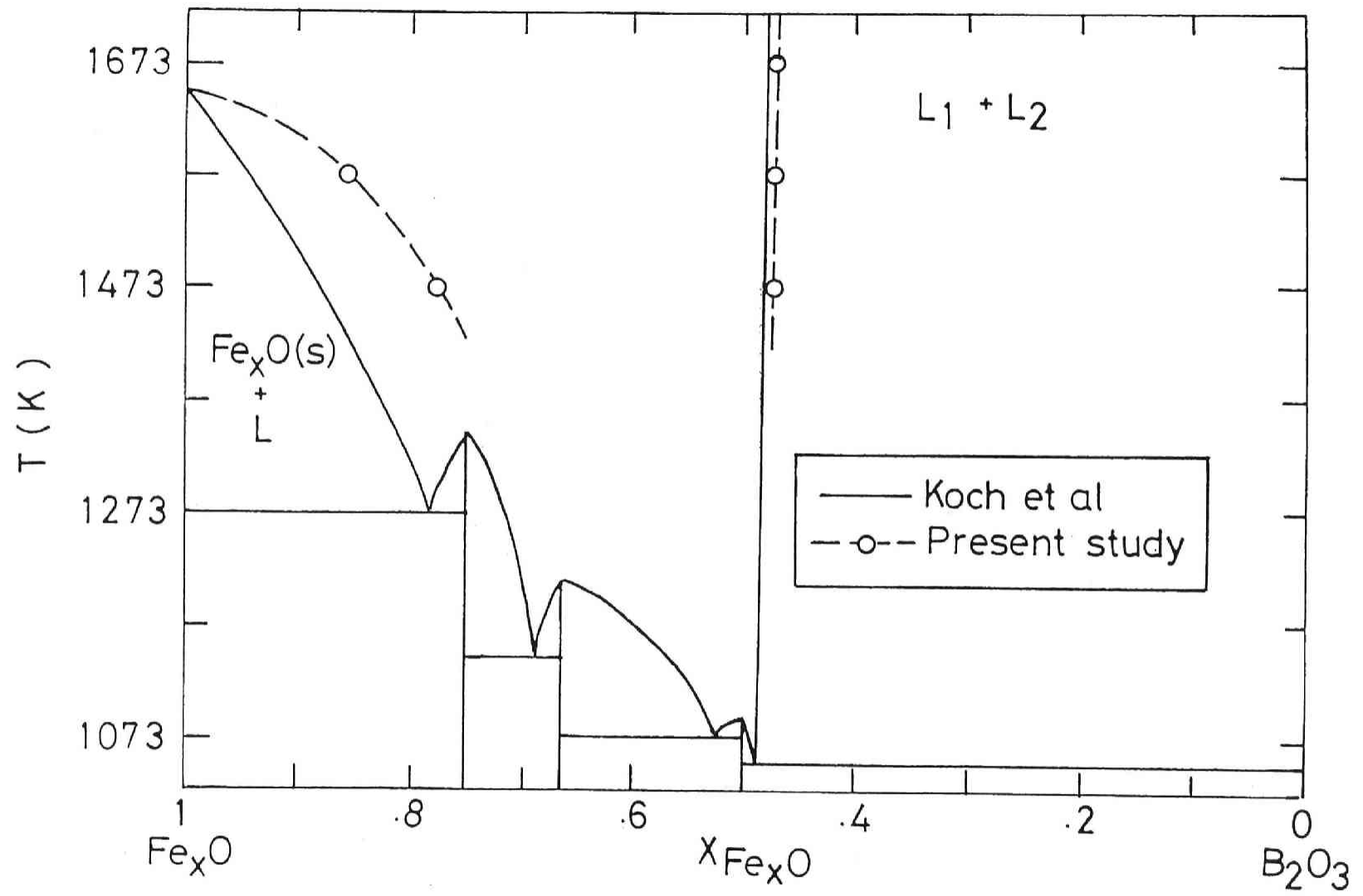


図4-11 Koch et al.の示した状態図と本研究により得た相境界の比較

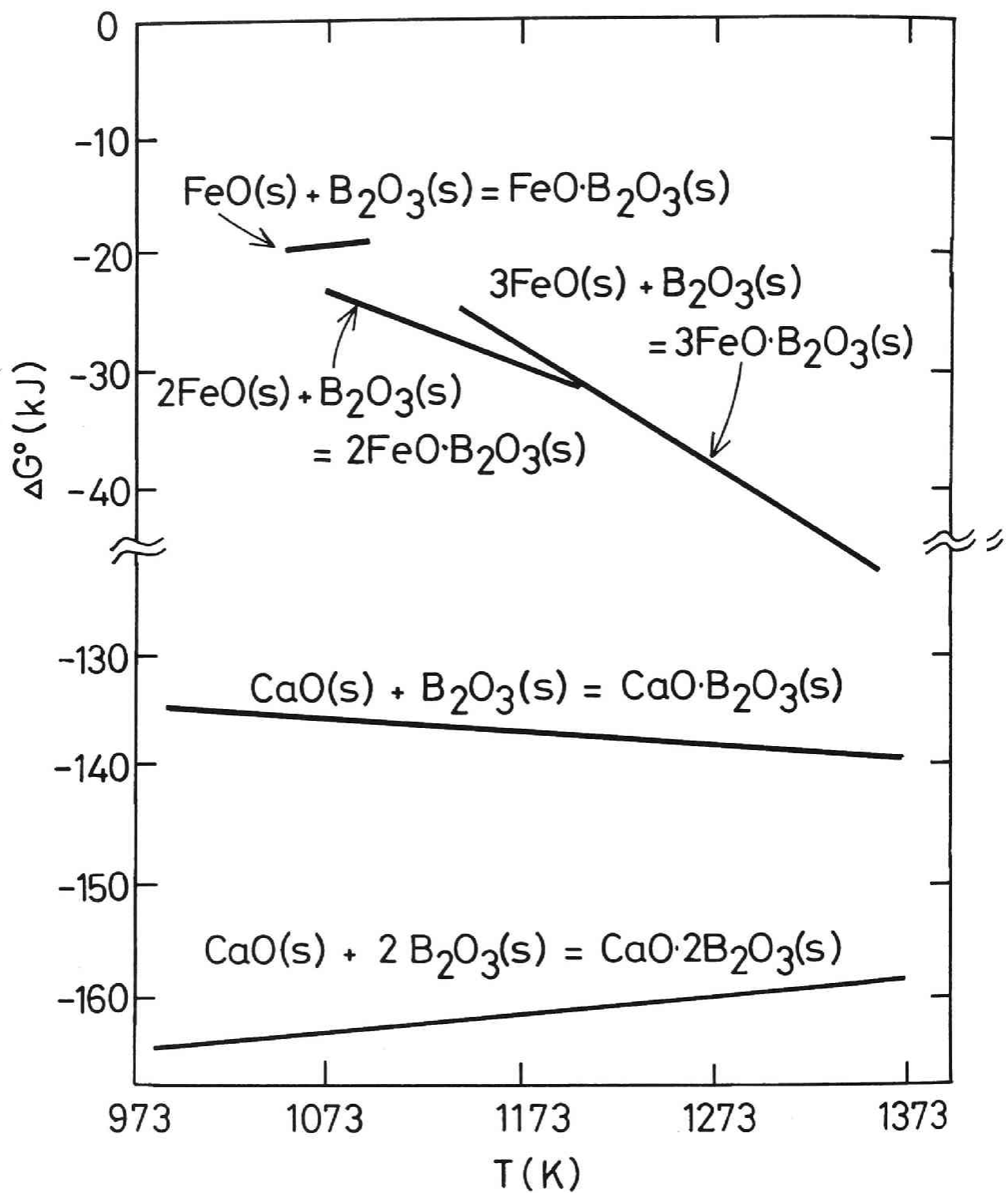


図4-12 $\text{Fe}_x\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3$ 2元系中の中間化合物の酸化物からの生成自由エネルギー

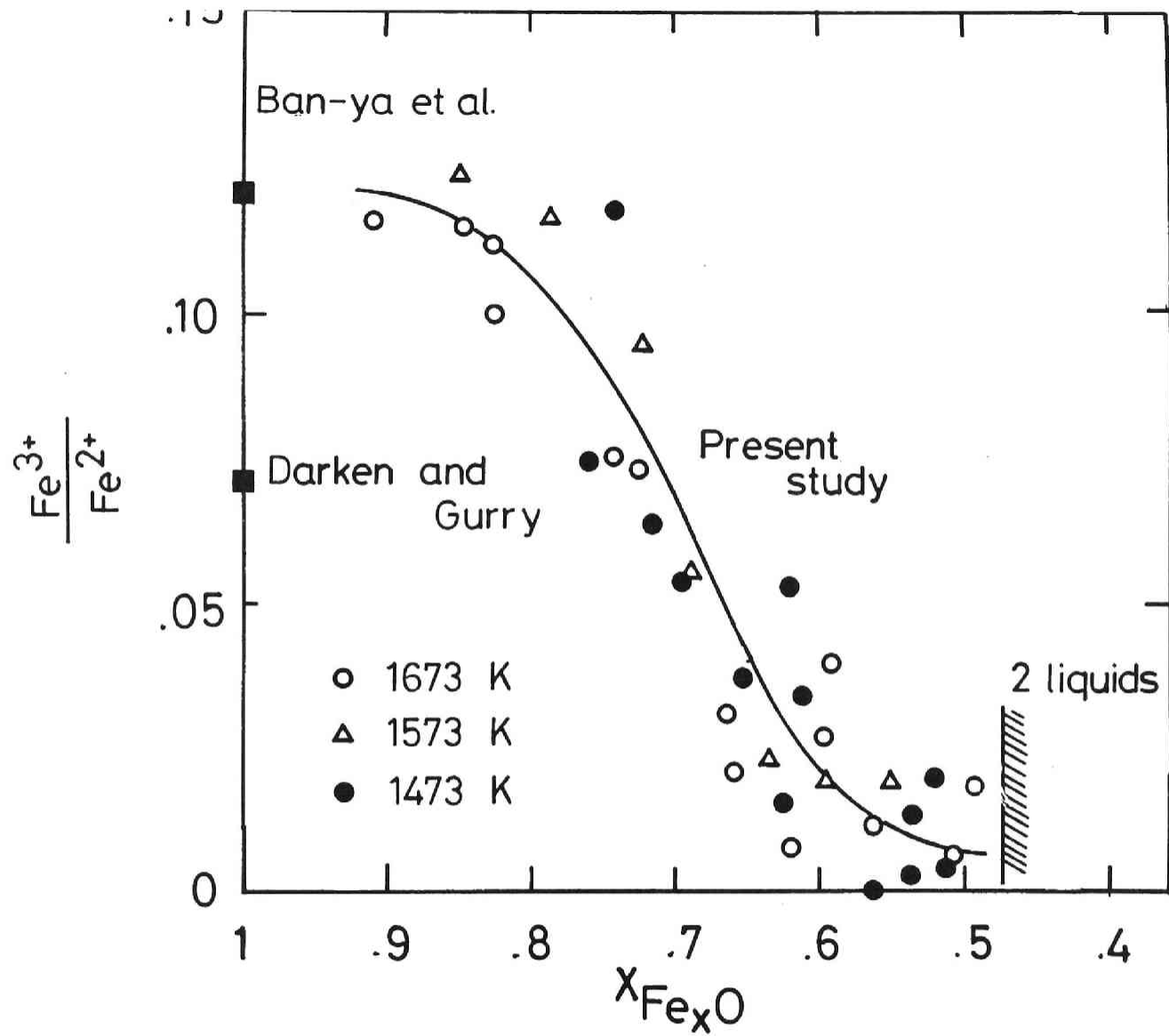


図4-13 Fe³⁺/Fe²⁺の比と X_{Fe₃O₄}の関係

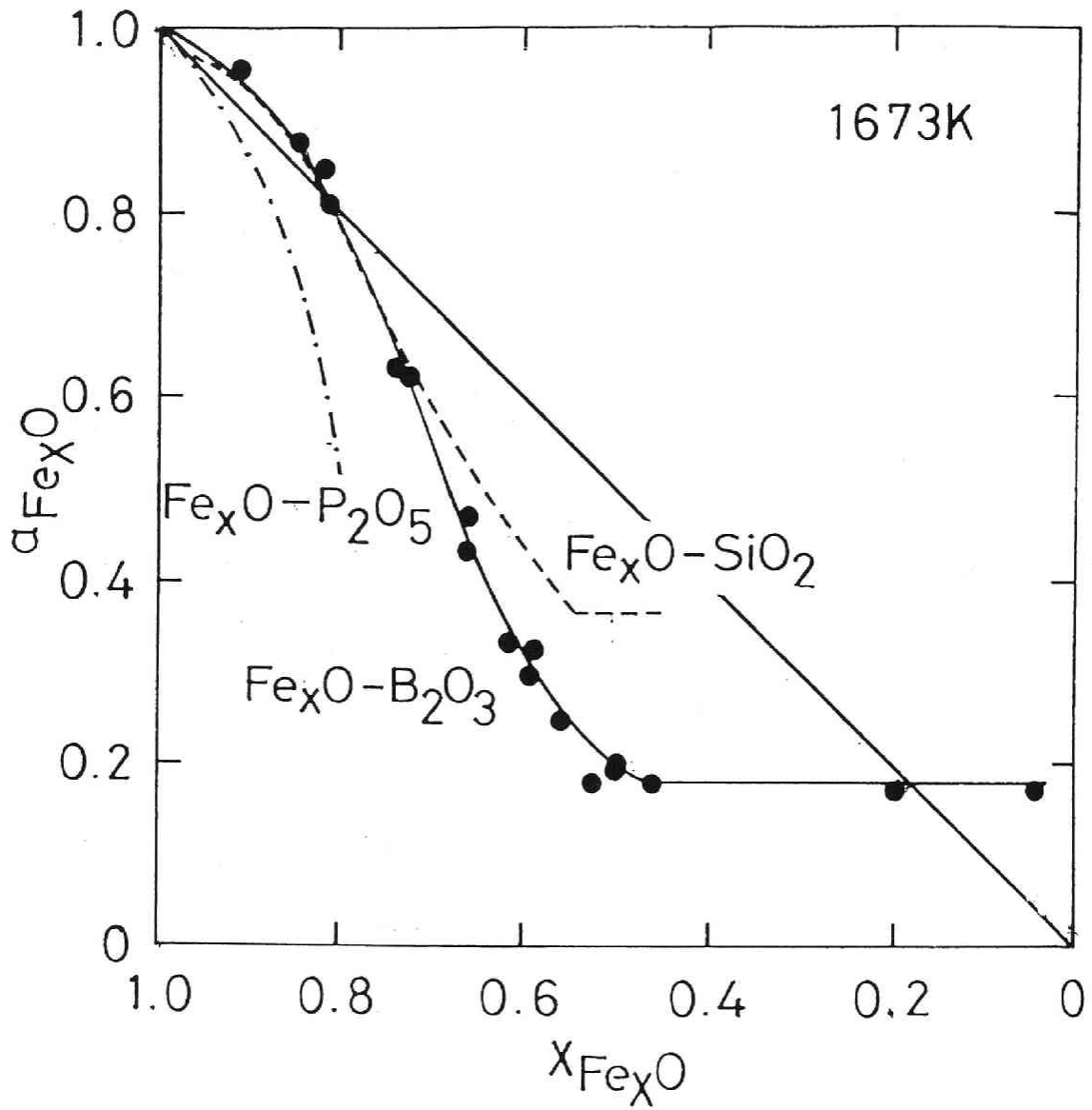


図4-14 他の代表的な溶融スラグ中の酸性酸化物と Fe_xO の2元系スラグ中の Fe_xO の活量

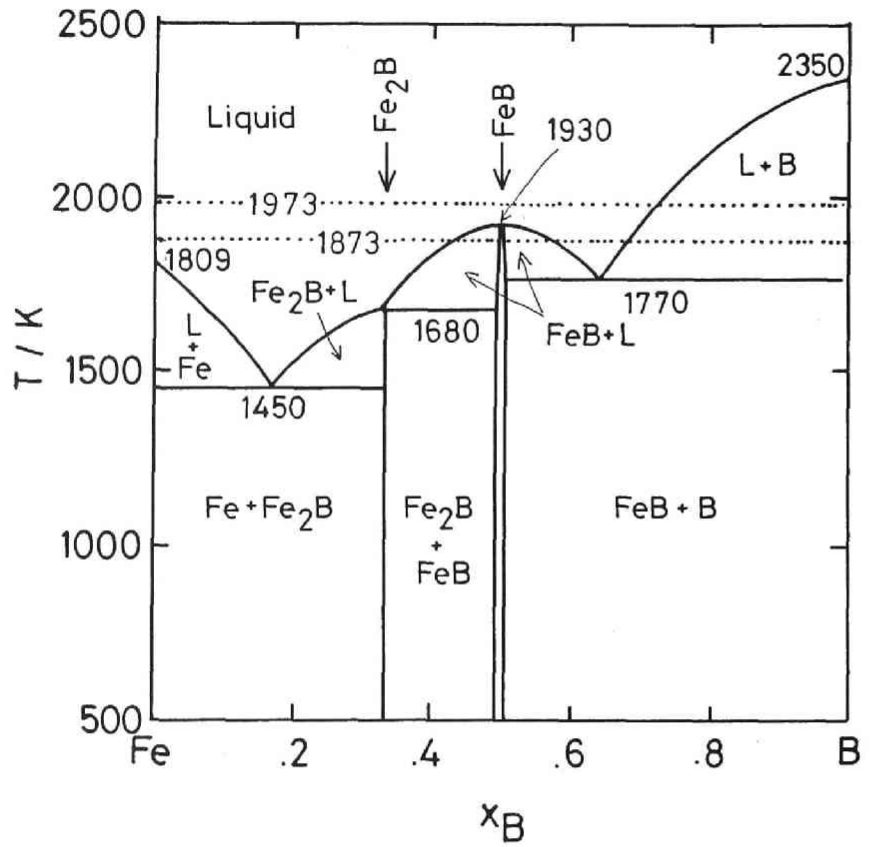


図4-15-(1) Chart²⁶⁾による Fe+B 2元系状態図

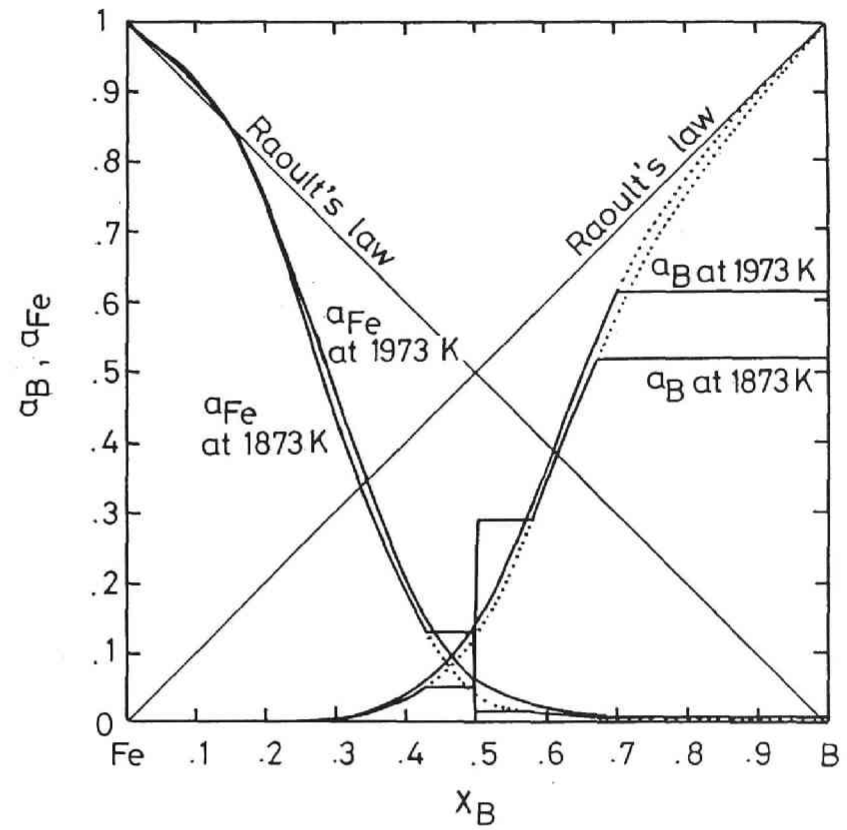


図4-15-(2) Fe+B 2元合金中の Fe および B の活量

(ともに純粋な液体が標準状態)

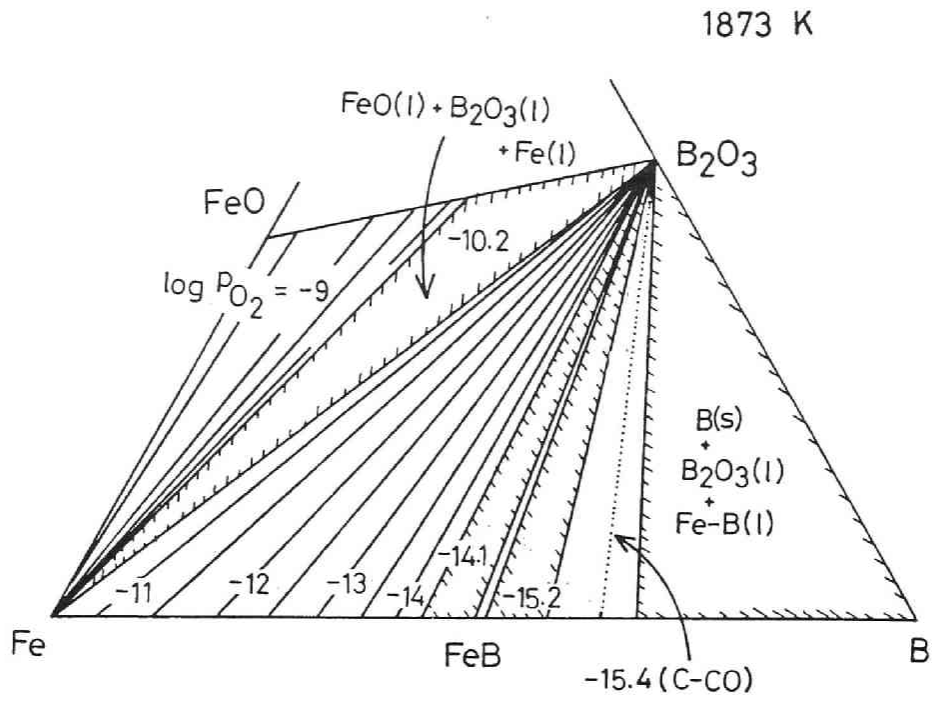


図4-16 Fe+B+O 3元系状態図の1873[K]における等温断面図

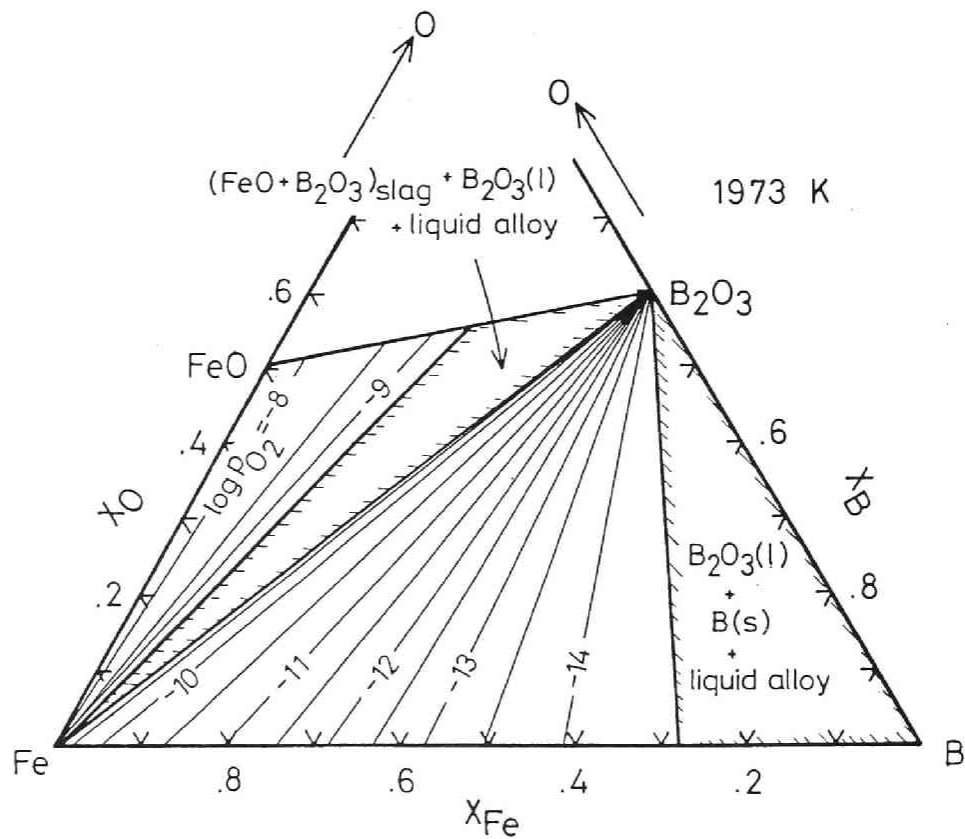


図4-17 Fe+B+O 3元系状態図の1973[K]における等温断面図

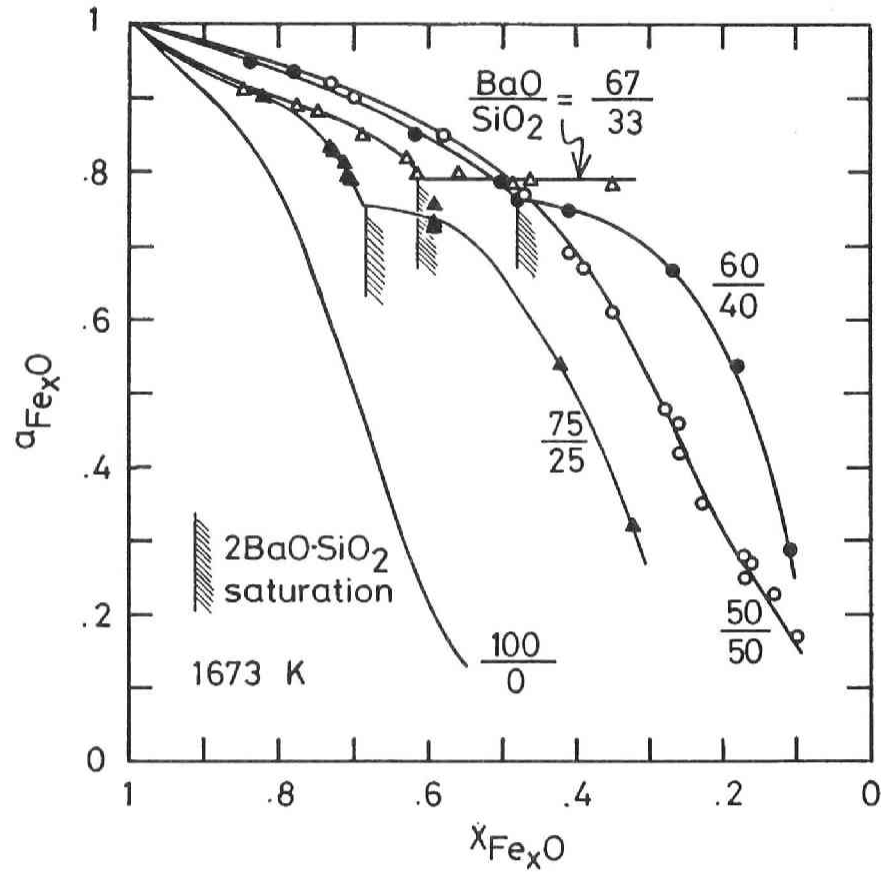


図4-18-(1) 1673[K]におけるBaO+SiO₂+Fe_xO₃元系の活量測定結果
 $x_{\text{BaO}}/x_{\text{SiO}_2} \geq 50/50$ の場合

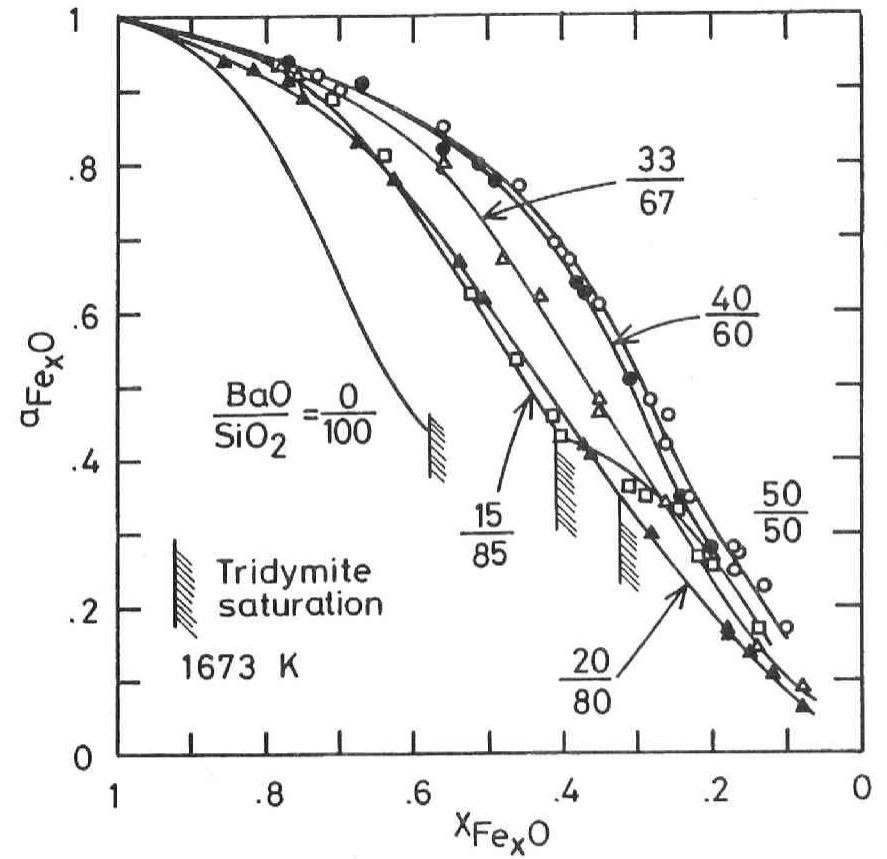


図4-18-(2) 1673[K]におけるBaO+SiO₂+Fe_xO₃元系の活量測定結果
 $x_{\text{BaO}}/x_{\text{SiO}_2} \leq 50/50$ の場合

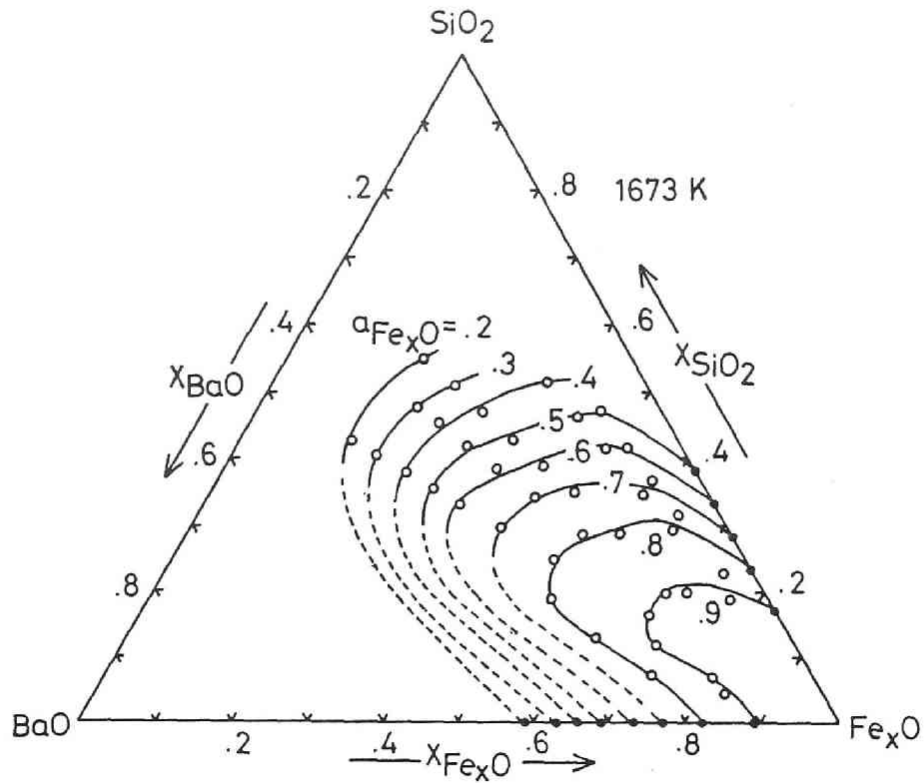


図4-19 1673[K]におけるBaO+SiO₂+Fe_xO 3元系均一液体スラグ中のFe_xOの等活量曲線

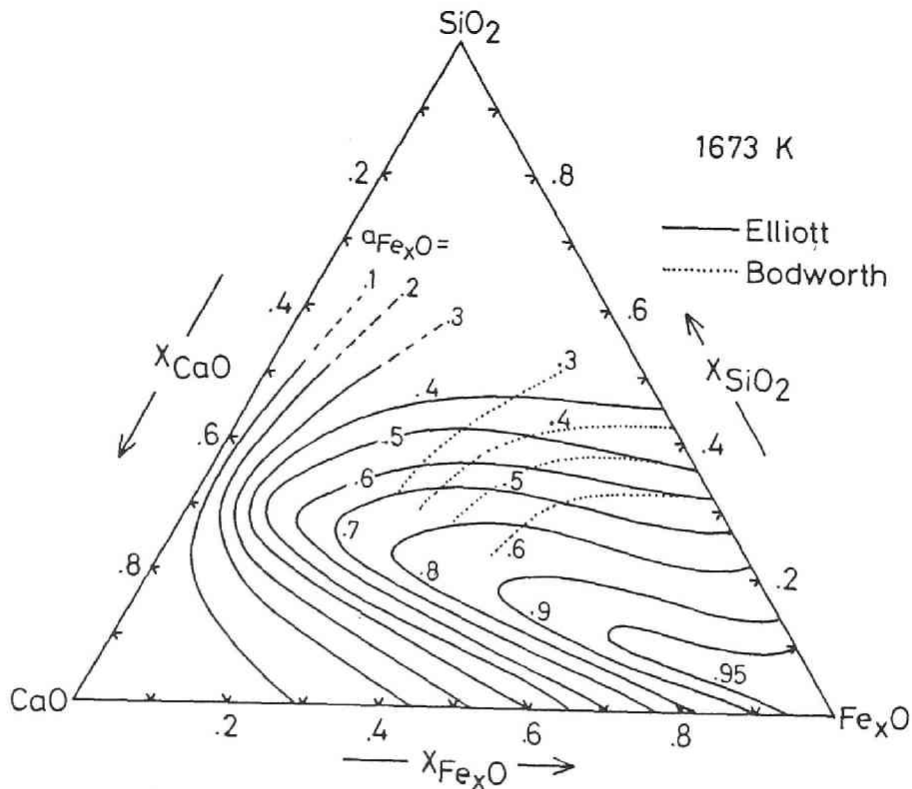


図4-20 1673[K]におけるCaO+SiO₂+Fe_xO 3元系均一液体スラグ中のFe_xOの等活量曲線^{3), 31)}

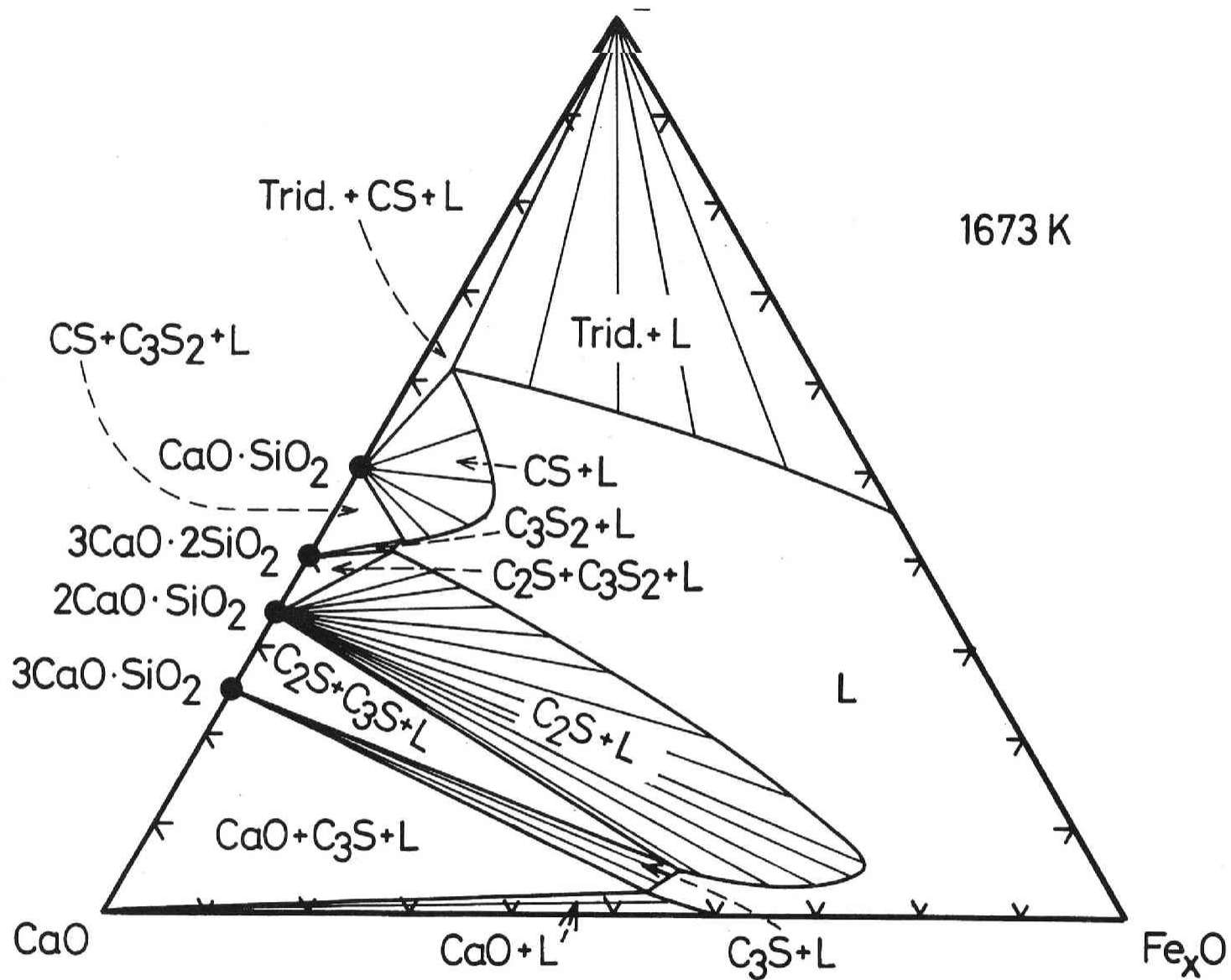


図4-21 CaO+SiO₂+Fe_xO系状態図³²⁾の1673[K]における等温断面図

Trid. = トリジマイト、CS:CaO·SiO₂、C₃S₂:3CaO·2SiO₂、

C₂S:2CaO·SiO₂、C₃S:3CaO·SiO₂

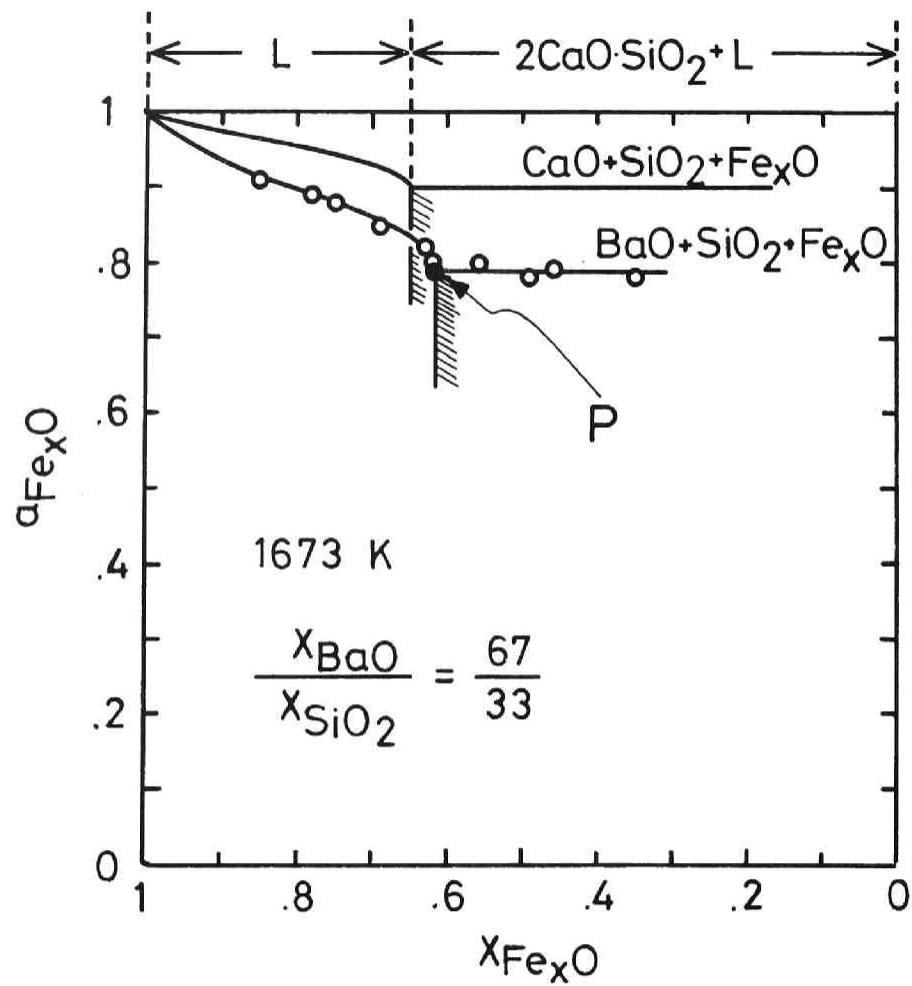


図4-22-(1) $2MO \cdot SiO_2 + Fe_xO$ ($M=Ca, Ba$)の擬二元系における Fe_xO の活量曲線

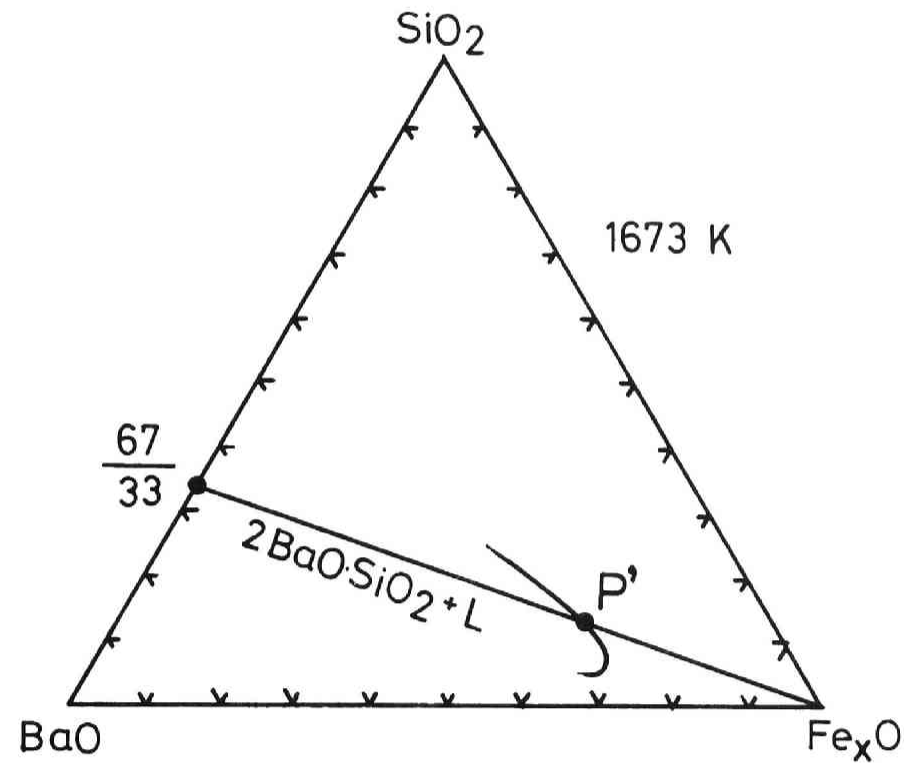


図4-22-(2) $BaO + SiO_2 + Fe_xO$ 3元系の組成3角形上に示した $2BaO \cdot SiO_2$ 飽和組成

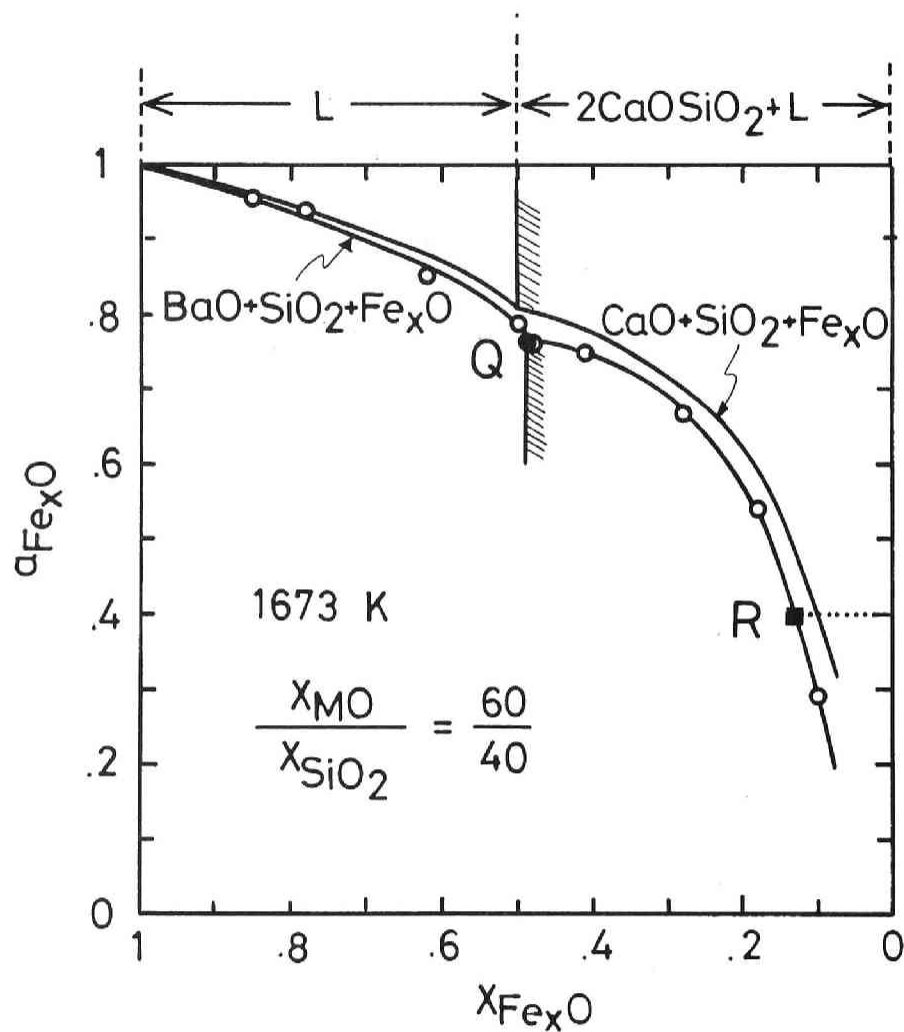


図4-23-(1) $3\text{MO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{Fe}_x\text{O}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}$)の擬二元系における Fe_xO の活量曲線

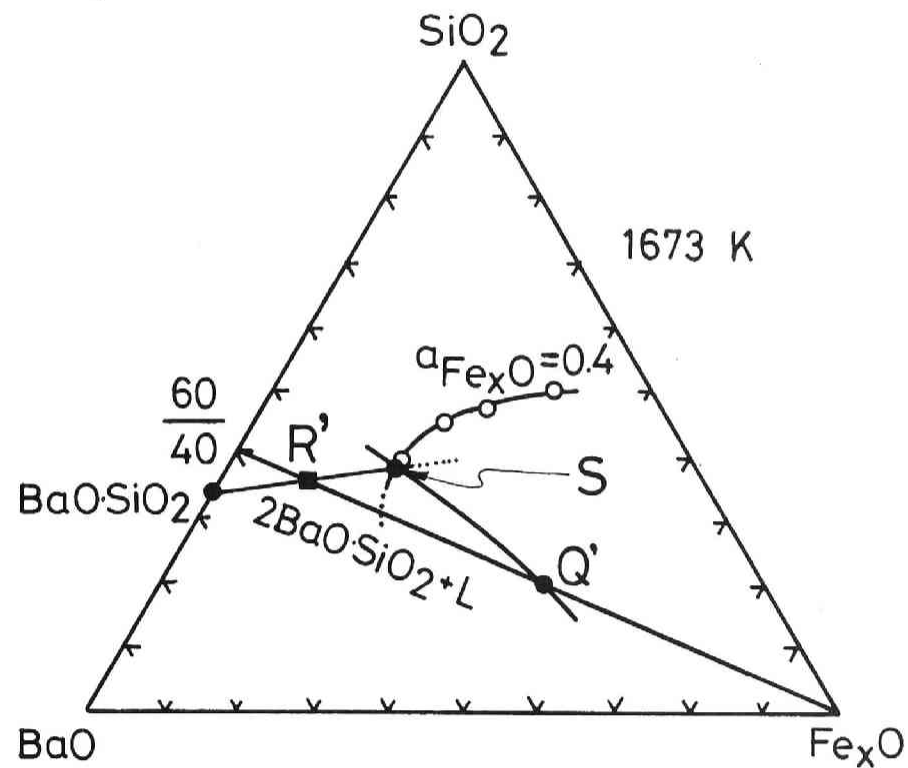


図4-23-(2) $\text{BaO} + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_x\text{O}$ 3元系の組成3角形上に示した $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ 飽和組成

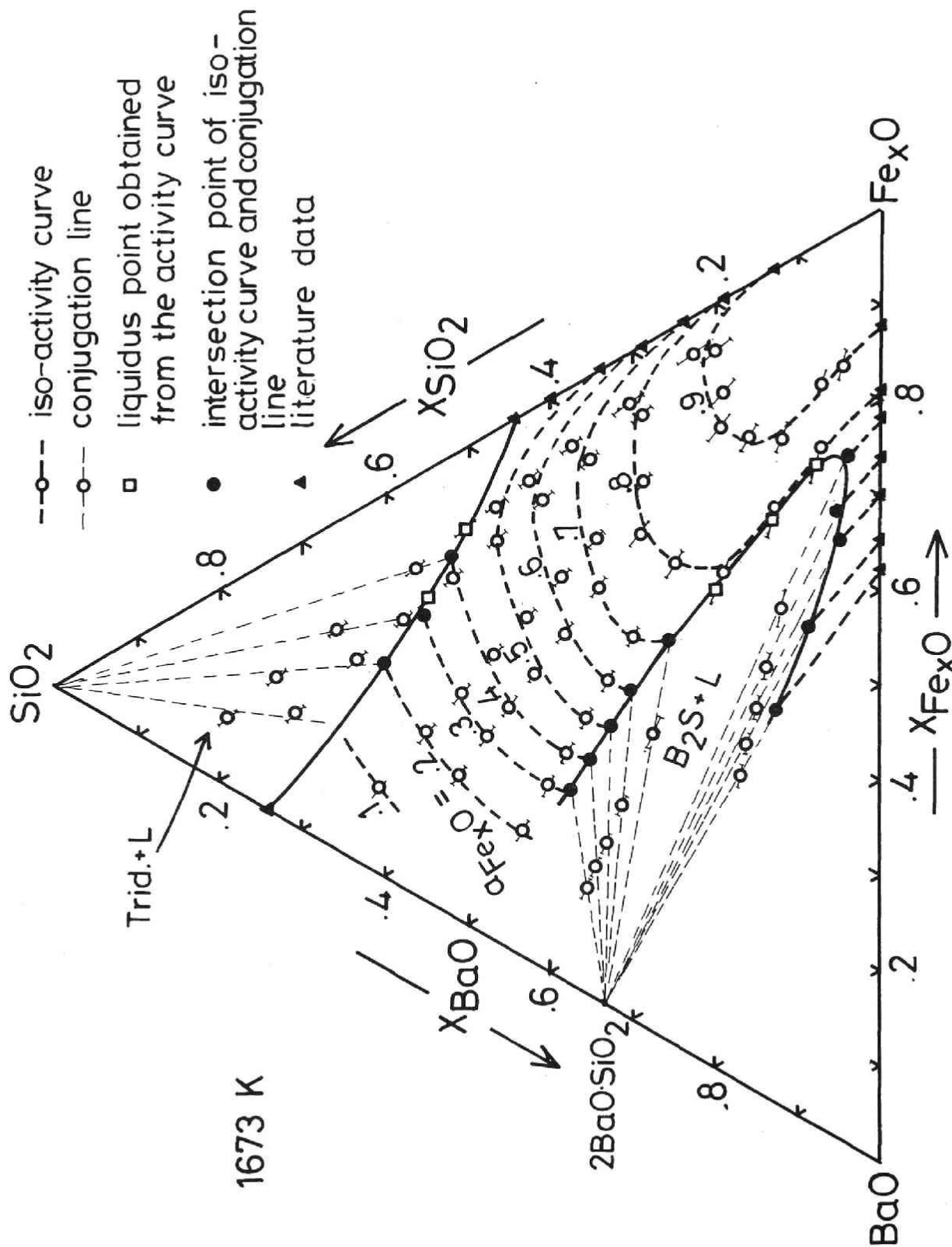


図4-24 BaO+SiO₂+Fe_xO₃ 系三元系の組成3角形上に示した2BaO·SiO₂およびトリジマイトの飽和組成

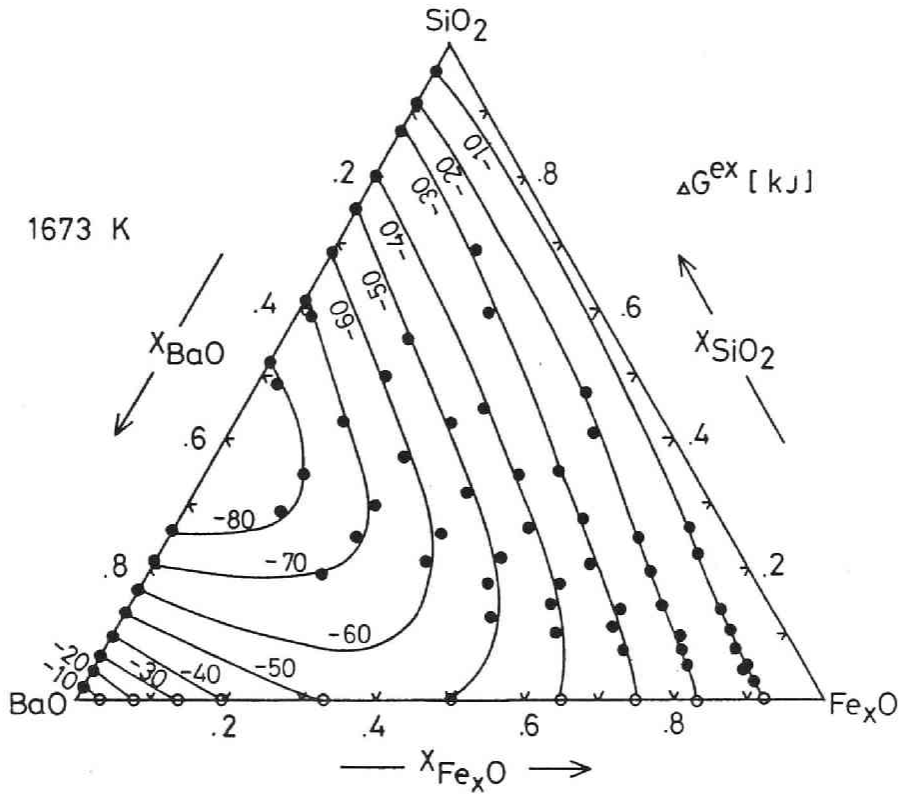


図4-25 BaO+SiO₂+Fe_xO三元系の仮想的均一液相中の混合にともなう過剰のギブスエネルギー面

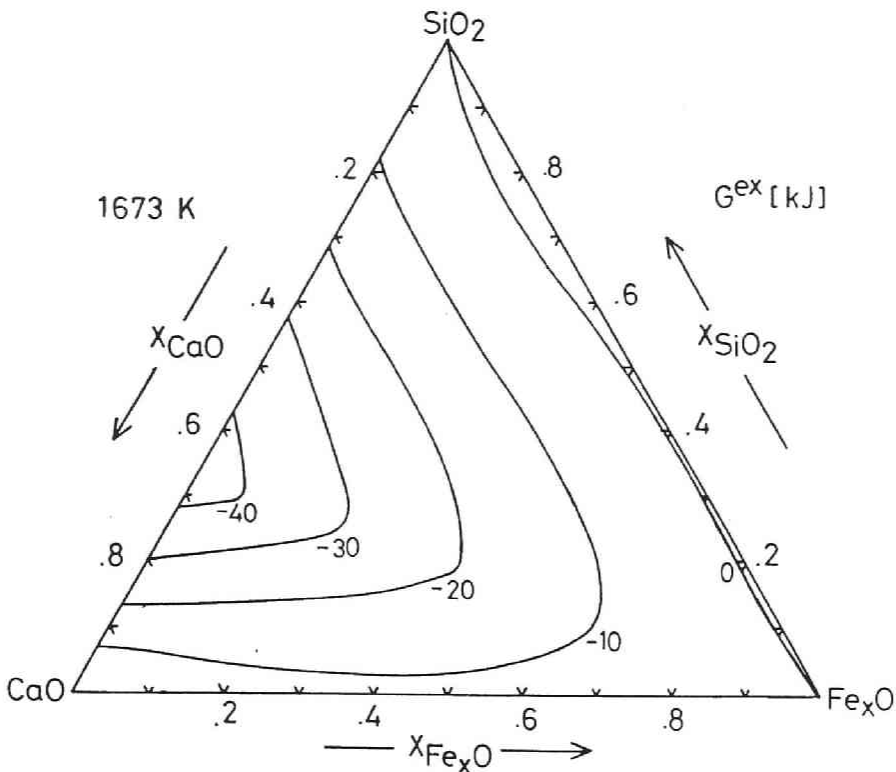


図4-26 CaO+SiO₂+Fe_xO三元系の仮想的均一液相中の混合にともなう過剰のギブスエネルギー面³²⁾

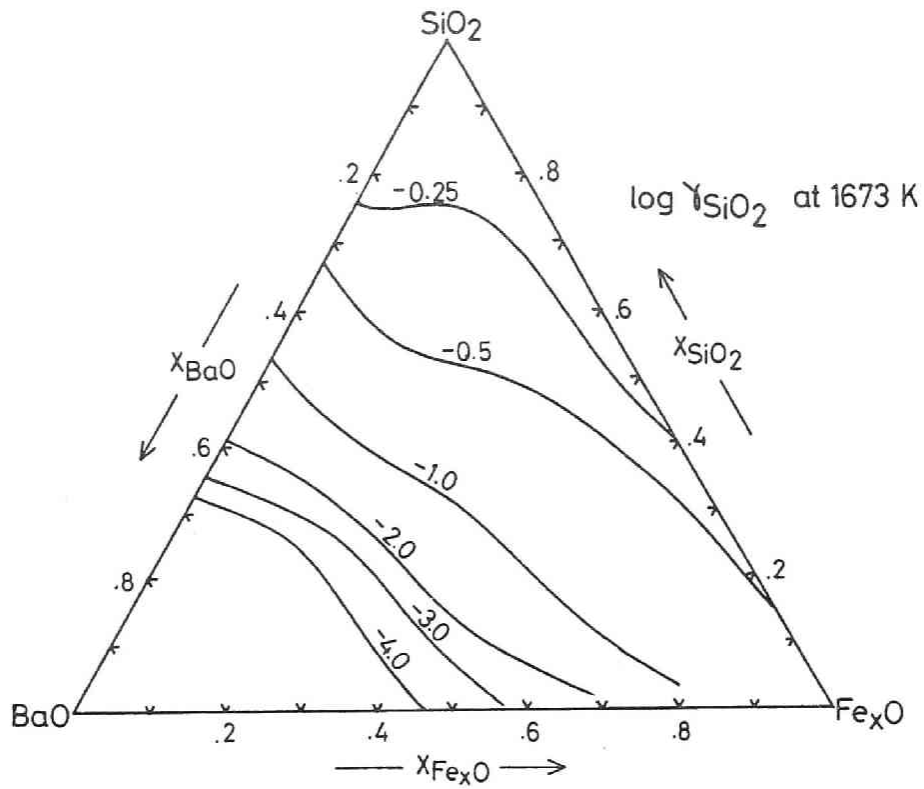


図4-27 1673[K]における 等 $\log \gamma_{\text{SiO}_2}$ 曲線

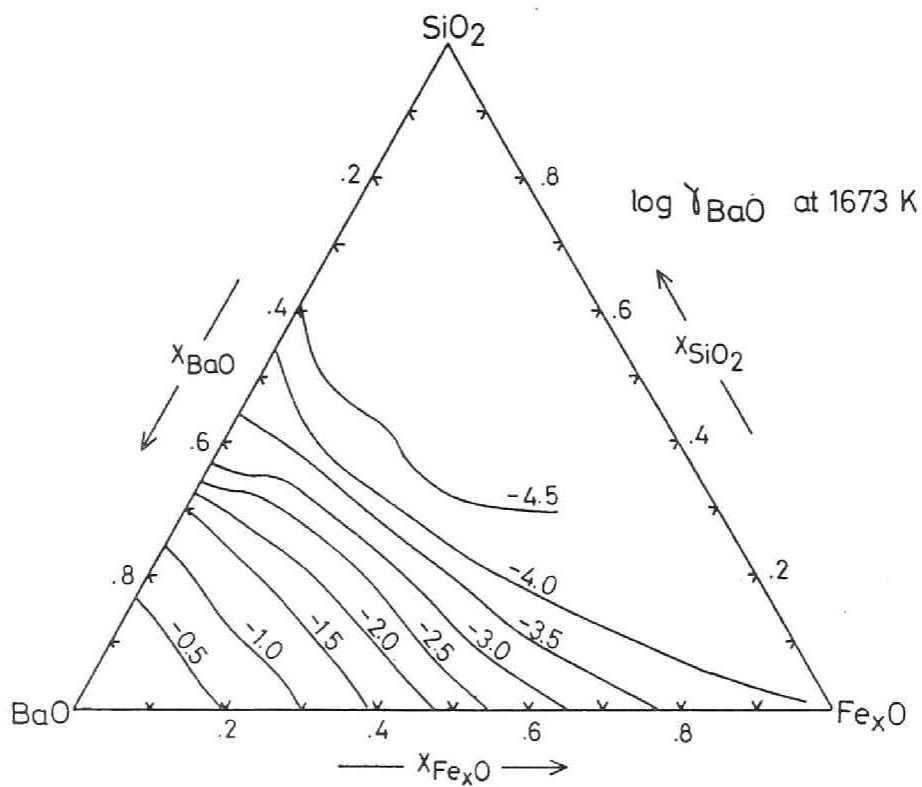


図4-28 1673[K]における 等 $\log \gamma_{\text{BaO}}$ 曲線

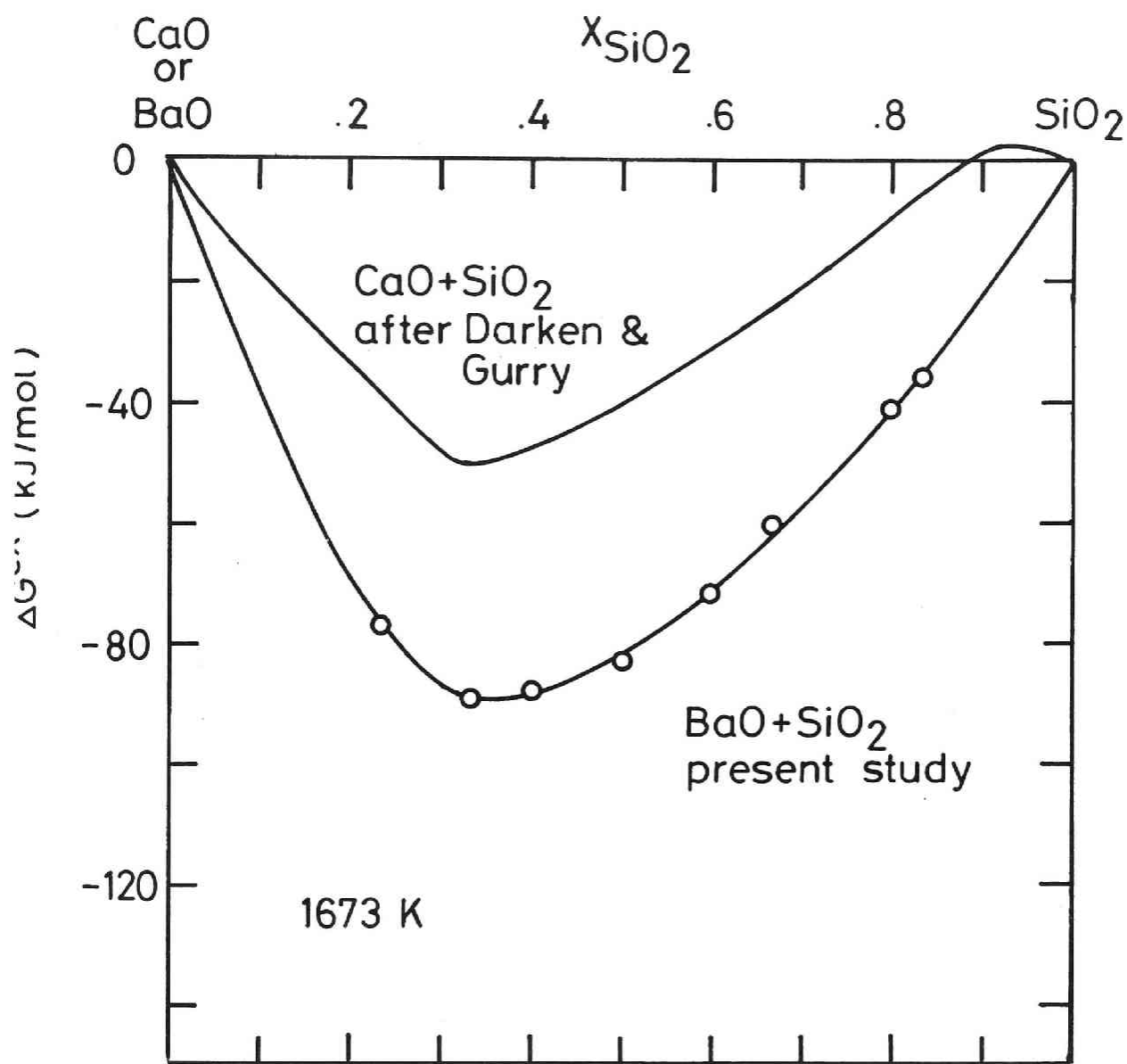


図4-29 BaO+SiO₂ 2元系の混合に伴う過剰のギブスエネルギー曲線

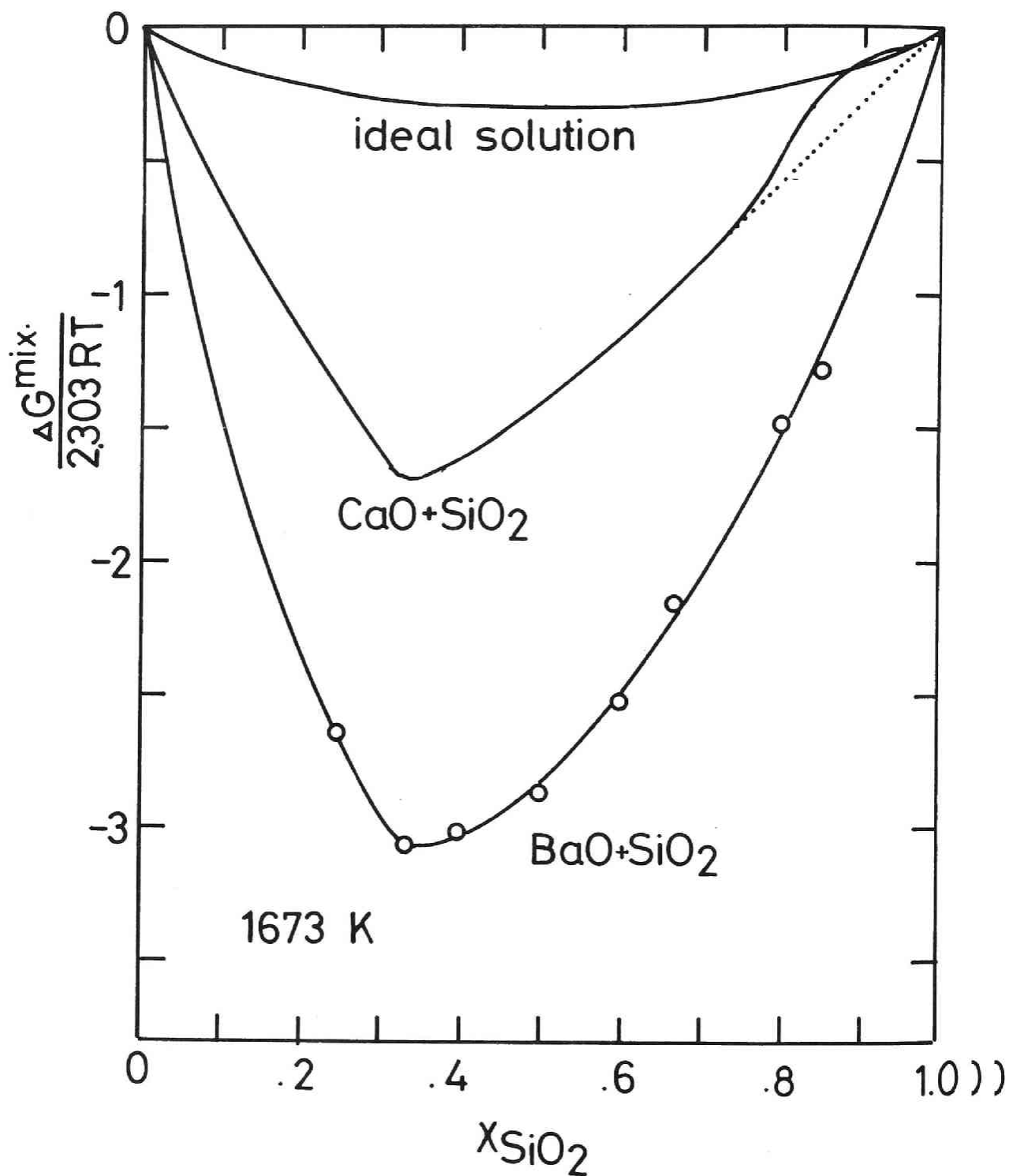


图4-30 $\Delta G^{\text{mix}} / (2.303RT)$

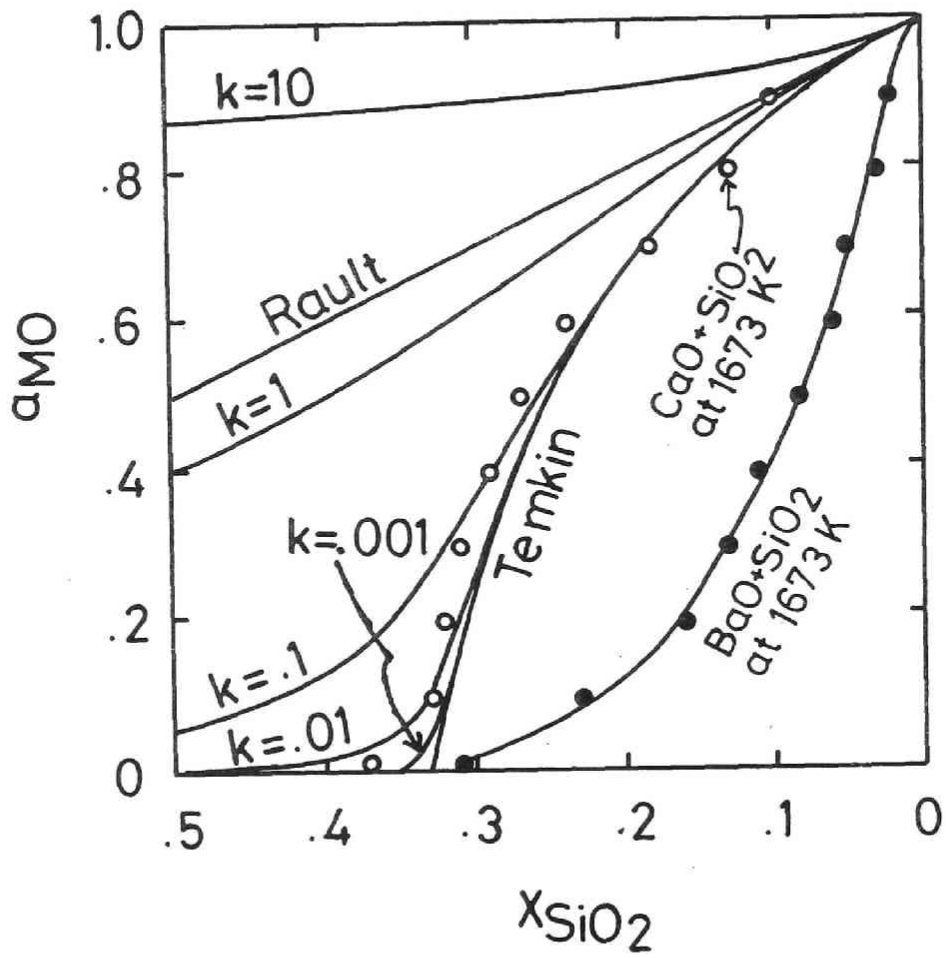


図4-31 BaO+SiO₂ 2元系スラグ中のBaOの活量計算結果とMassonモデル³⁸⁾の比較

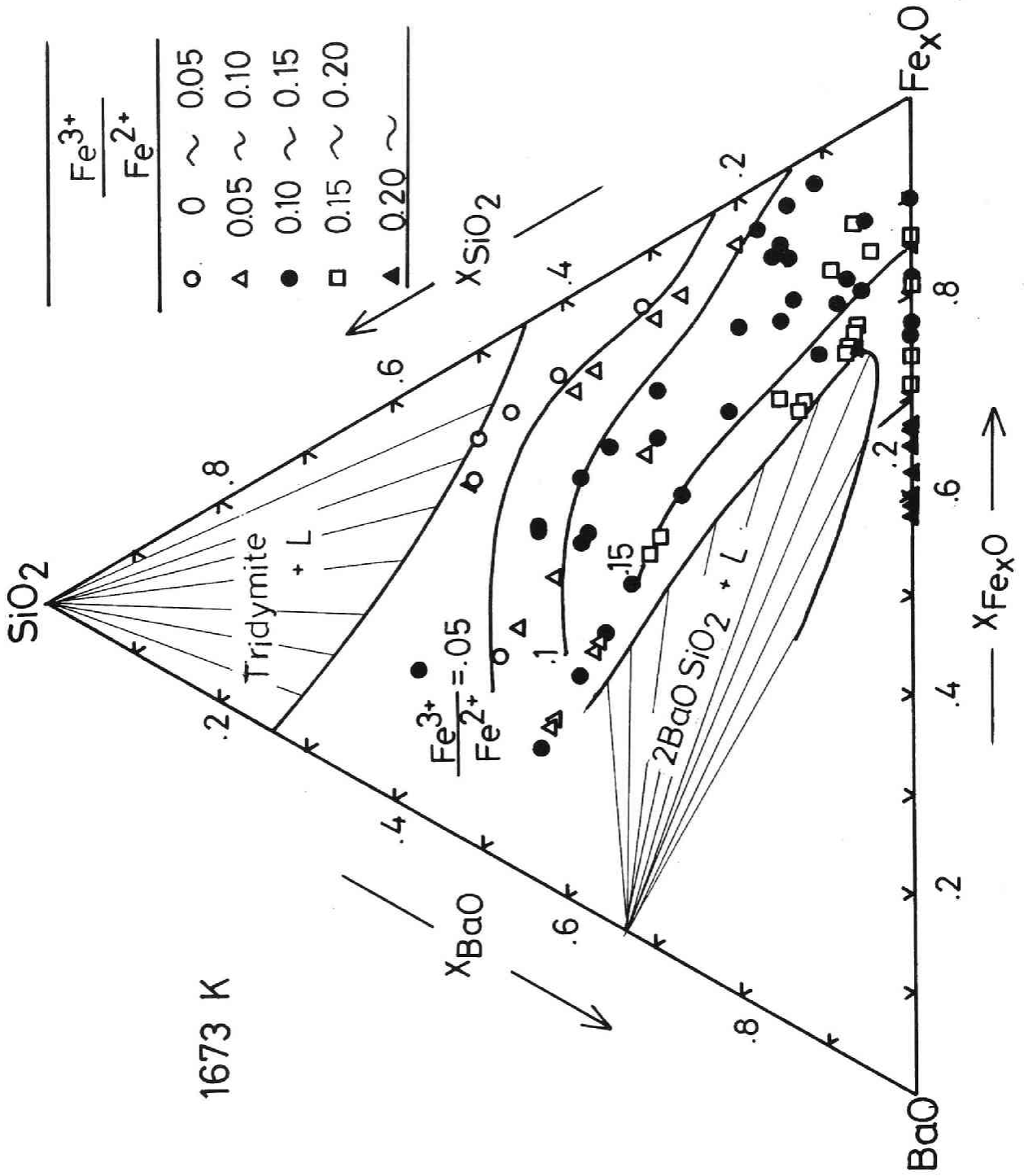


表4-1 純鉄坩堝の化学成分（重量ppmで表記）

C	Si	P	Mn	S	Al	N	O
20	30	20	20	20	10	15	52

表4-2-(1) 1473[K]における $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Fe_xO の活量測定結果

No.	EMF [mV]	$a_{\text{Fe}_x\text{O}}$	$X_{\text{Fe}_x\text{O}}$	x	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	Remark
FB2- 1	128.9±4.5	0.252±0.022	0.514±0.004	0.998	0.004	L
FB2- 2	144.5±2.2	0.197±0.010	0.453±0.001	1.000	0.000	L ₁ + L ₂
FB2- 3	160.4±1.6	0.154±0.006	0.369±0.000	1.000	0.000	L ₁ + L ₂
FB2- 4	157.4±1.5	0.161±0.006	0.382±0.005	1.000	0.000	L ₁ + L ₂
FB2- 5	106.0±0.4	0.362±0.007	0.563±0.002	1.000	0.000	L
FB2- 6	41.7±0.4	0.997±0.019	0.762±0.003	0.967	0.074	L
FB2- 7	39.6±0.4	1.032±0.018	0.809±0.008	0.963	0.084	L + Fe _x O
FB3- 1	107.5±0.4	0.354±0.007	0.616±0.001	0.976	0.053	L
FB3- 2	61.9±1.5	0.725±0.027	0.698±0.001	0.975	0.054	L
FB3- 3	40.9±1.3	1.011±0.032	0.783±0.007	0.954	0.106	L + Fe _x O
FB3- 4	60.5±1.6	0.742±0.028	0.714±0.002	0.971	0.064	L
FB3- 5	90.6±1.6	0.462±0.018	0.625±0.000	0.992	0.016	L
FB3- 6	124.7±0.3	0.270±0.005	0.535±0.005	0.998	0.003	L
FB3- 7	120.9±2.3	0.286±0.014	0.537±0.001	0.994	0.013	L
FB8- 1	152.9±0.2	0.173±0.003	0.012±0.001	1.000	0.00	L ₁ + L ₂
FB8- 2	152.2±2.7	0.175±0.010	0.020±0.000	1.000	0.000	L ₁ + L ₂
FB8- 3	151.3±1.3	0.177±0.006	0.077±0.000	1.000	0.000	L ₁ + L ₂
FB8- 4	152.1±1.6	0.172±0.007	0.429±0.002	0.989	0.023	L ₁ + L ₂
FB8- 5	133.1±3.1	0.236±0.015	0.520±0.000	0.990	0.020	L
FB8- 6	99.2±2.8	0.403±0.023	0.611±0.003	0.984	0.034	L
FB8- 7	73.2±0.1	0.607±0.009	0.654±0.003	0.982	0.037	L
FB8- 8	53.3±0.1	0.831±0.011	0.736±0.000	0.950	0.118	L
FB8- 9	40.7±0.3	1.013±0.017	0.806±0.002	0.931	0.175	L + Fe _x O
FB8-10	41.3±0.7	1.004±0.023	0.822±0.003	0.938	0.154	L + Fe _x O

表4-2-(2) 1573[K]における $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Fe_xO の活量測定結果

No.	EMF [mV]	$a_{\text{Fe}_x\text{O}}$	$A_{\text{Fe}_x\text{O}}$	x	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	Remark
FB5- 1	172.3±2.2	0.176±0.008	0.077±0.000	0.964	0.080	L ₁ + L ₂
FB5- 2	153.0±1.5	0.234±0.009	0.550±0.001	0.991	0.019	L
FB5- 3	153.3±0.4	0.232±0.005	0.544±0.000	0.689	9.198	L
FB5- 4	134.7±1.3	0.306±0.010	0.596±0.002	0.990	0.020	L
FB5- 5	114.4±0.6	0.413±0.009	0.637±0.006	0.989	0.023	L
FB5- 6	98.1±2.3	0.525±0.025	0.688±0.001	0.974	0.055	L
FB5- 7	84.6±0.9	0.641±0.017	0.721±0.003	0.959	0.094	L
FB5- 8	67.5±0.6	0.824±0.017	0.783±0.002	0.950	0.117	L
FB5- 9	54.8±0.0	0.994±0.012	0.849±0.002	0.948	0.124	L
FB5-10	51.0±0.0	1.051±0.012	0.896±0.000	0.946	0.129	L + Fe_xO
FB7- 1	53.4±0.1	1.015±0.013	0.896±0.002	0.942	0.139	L + Fe_xO

表4-2-(3) 1673[K]における $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系スラグ中の Fe_xO の活量測定結果

No.	EMF [mV]	$a_{\text{Fe}_x\text{O}}$	$A_{\text{Fe}_x\text{O}}$	x	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	Remark
FB1- 1	77.1±0.2	0.846±0.013	0.824±0.003	0.957	0.100	L
FB1- 2	98.0±0.6	0.633±0.013	0.740±0.004	0.966	0.075	L
FB1- 3	125.0±0.0	0.433±0.006	0.664±0.002	0.985	0.031	L
FB1- 4	151.7±0.4	0.298±0.006	0.594±0.002	0.987	0.027	L
FB1- 5	172.6±1.4	0.222±0.008	0.608±0.004	0.946	0.130	L
FB1- 6	183.6±0.1	0.190±0.003	0.496±0.001	0.992	0.017	L ₁ + L ₂
FB1- 7	187.1±0.9	0.181±0.005	0.526±0.004	0.954	0.106	L
FB1- 8	187.2±0.4	0.181±0.004	0.462±0.000	0.983	0.035	L ₁ + L ₂
FB1- 9	145.0±0.4	0.327±0.006	0.590±0.006	0.981	0.040	L
FB6- 1	190.5±0.3	0.172±0.003	0.048±0.000	0.960	0.090	L ₁ + L ₂
FB6- 2	192.6±3.5	0.167±0.011	0.204±0.003	0.946	0.130	L ₁ + L ₂
FB6- 3	181.6±0.0	0.195±0.003	0.502±0.001	0.997	0.006	L
FB6- 4	163.6±1.6	0.252±0.009	0.559±0.003	0.995	0.011	L
FB6- 5	142.6±0.7	0.338±0.008	0.619±0.000	0.968	0.070	L
FB6- 6	119.0±1.8	0.471±0.018	0.659±0.003	0.990	0.021	L
FB6- 7	99.1±0.4	0.623±0.011	0.725±0.002	0.967	0.073	L
FB6- 8	80.3±0.1	0.811±0.010	0.813±0.003	0.952	0.112	L
FB6- 9	74.6±0.1	0.877±0.012	0.845±0.009	0.951	0.115	L
FB6-10	68.5±0.5	0.956±0.018	0.908±0.003	0.951	0.116	L

表4-3 1473[K]におけるBaO+SiO₂+Fe_xO₃元系スラグ中のFe_xOの活量

No.	EMF [mV]	$a_{\text{Fe}_x\text{O}}$	$X_{\text{Fe}_x\text{O}}$	x	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	Remark
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 15/85$						
SY4-01	191.7 ± 1.7	0.169 ± 0.007	0.133 ± 0.002	0.929	0.180	Trid.*)+ L
SY4-02	142.1 ± 1.6	0.340 ± 0.013	0.236 ± 0.002	0.961	0.087	Trid.+ L
SY4-03	157.5 ± 0.1	0.274 ± 0.005	0.215 ± 0.011	0.958	0.097	Trid.+ L
SY4-04	161.3 ± 0.1	0.260 ± 0.004	0.202 ± 0.001	0.957	0.100	Trid.+ L
SY4-05	140.9 ± 0.9	0.346 ± 0.009	0.291 ± 0.002	0.975	0.053	Trid.+ L
SY4-06	124.7 ± 1.0	0.434 ± 0.012	0.403 ± 0.000	0.986	0.029	Trid.+ L
SY4-07	127.9 ± 0.7	0.415 ± 0.010	0.366 ± 0.002	0.981	0.039	Trid.+ L
SY4-08	73.9 ± 0.8	0.885 ± 0.021	0.709 ± 0.001	0.967	0.074	L
SY4-09	69.5 ± 0.0	0.941 ± 0.011	0.779 ± 0.005	0.959	0.094	L
SY4-10	80.1 ± 0.5	0.811 ± 0.016	0.635 ± 0.001	0.982	0.039	L
SY4-11	97.8 ± 0.9	0.633 ± 0.016	0.524 ± 0.003	0.979	0.044	L
SY4-12	121.0 ± 0.2	0.457 ± 0.008	0.413 ± 0.001	0.984	0.033	L
SY4-13	108.9 ± 0.5	0.542 ± 0.011	0.462 ± 0.001	0.983	0.036	L
SY4-14	138.6 ± 0.5	0.357 ± 0.008	0.307 ± 0.001	0.974	0.057	Trid.+ L
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 20/80$						
SY5-01	263.0 ± 5.0	0.061 ± 0.006	0.081 ± 0.003	0.872	0.417	Trid.+ L
SY5-02	207.3 ± 2.2	0.136 ± 0.007	0.146 ± 0.019	0.813	0.853	Trid.+ L
SY5-03	224.0 ± 0.8	0.107 ± 0.003	0.116 ± 0.003	0.871	0.421	Trid.+ L
SY5-04	150.5 ± 1.3	0.302 ± 0.010	0.279 ± 0.002	0.986	0.028	Trid.+ L
SY5-05	192.8 ± 1.8	0.167 ± 0.007	0.179 ± 0.017	0.791	1.122	Trid.+ L
SY5-06	193.8 ± 0.8	0.164 ± 0.005	0.177 ± 0.007	0.845	0.583	Trid.+ L
SY5-07	128.0 ± 0.3	0.415 ± 0.008	0.374 ± 0.004	0.978	0.047	L
SY5-08	94.2 ± 0.1	0.666 ± 0.010	0.542 ± 0.001	0.972	0.061	L
SY5-09	128.3 ± 0.3	0.413 ± 0.008	0.362 ± 0.001	0.974	0.057	L
SY5-10	82.5 ± 0.1	0.784 ± 0.011	0.627 ± 0.006	0.965	0.079	L
SY5-11	99.7 ± 0.6	0.617 ± 0.013	0.509 ± 0.005	0.964	0.080	L
SY5-12	78.3 ± 0.1	0.832 ± 0.011	0.668 ± 0.001	0.961	0.088	L
SY5-13	73.5 ± 0.6	0.890 ± 0.018	0.751 ± 0.004	0.958	0.096	L
SY5-14	70.6 ± 0.5	0.926 ± 0.018	0.818 ± 0.004	0.954	0.106	L
SY5-15	69.5 ± 0.5	0.941 ± 0.018	0.863 ± 0.003	0.944	0.134	L
SY5-16	70.8 ± 0.8	0.924 ± 0.021	0.770 ± 0.001	0.950	0.119	L
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 33/67$						
M6-01	70.2 ± 0.3	0.932 ± 0.015	0.784 ± 0.004	0.941	0.145	L
M6-02	81.1 ± 0.3	0.800 ± 0.013	0.560 ± 0.012	0.953	0.108	L
M6-03	120.9 ± 0.4	0.458 ± 0.009	0.348 ± 0.002	0.951	0.116	L
M6-04	206.2 ± 3.5	0.138 ± 0.009	0.141 ± 0.001	0.955	0.103	L
M6-05	240.0 ± 1.0	0.085 ± 0.003	0.080 ± 0.003	0.934	0.165	L
M6-06	93.3 ± 0.6	0.674 ± 0.014	0.476 ± 0.006	0.944	0.133	L
M6-07	142.2 ± 0.6	0.340 ± 0.008	0.261 ± 0.001	0.957	0.099	L
M6-08	117.9 ± 1.0	0.478 ± 0.013	0.351 ± 0.003	0.953	0.108	L
M6-09	99.3 ± 0.6	0.620 ± 0.013	0.430 ± 0.006	0.941	0.143	L
M6-10	70.9 ± 0.4	0.923 ± 0.016	0.763 ± 0.005	0.944	0.134	L

*) Trid. = トリジマイト

表4-3 1473[K]におけるBaO+SiO₂+Fe_xO系スラグ中のFe_xOの活量(続き)

No.	EMF [mV]	$a_{\text{Fe}_x\text{O}}$	$X_{\text{Fe}_x\text{O}}$	x	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	Remark
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 40/60$						
SY1-01	69.8 ± 0.1	0.937 ± 0.013	0.773 ± 0.001	0.952	0.112	L
SY1-02	79.5 ± 0.0	0.818 ± 0.010	0.557 ± 0.003	0.952	0.112	L
SY1-03	71.8 ± 0.1	0.911 ± 0.012	0.669 ± 0.002	0.953	0.110	L
SY1-04	80.9 ± 0.6	0.802 ± 0.017	0.508 ± 0.002	0.954	0.105	L
SY1-05	97.3 ± 1.2	0.638 ± 0.019	0.375 ± 0.004	0.949	0.121	L
SY1-06	83.1 ± 0.1	0.778 ± 0.011	0.485 ± 0.001	0.959	0.094	L
SY1-07	97.7 ± 0.2	0.634 ± 0.010	0.371 ± 0.004	0.951	0.115	L
SY1-08	139.6 ± 0.8	0.352 ± 0.009	0.236 ± 0.003	0.973	0.058	L
SY1-09	114.0 ± 0.4	0.505 ± 0.010	0.311 ± 0.001	0.968	0.072	L
SY1-10	155.9 ± 2.1	0.280 ± 0.012	0.198 ± 0.000	0.978	0.047	L
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 50/50$						
M2-01	72.8 ± 0.4	0.898 ± 0.016	0.699 ± 0.006	0.944	0.134	L
M2-02	76.7 ± 0.4	0.851 ± 0.015	0.579 ± 0.001	0.946	0.129	L
M2-03	84.0 ± 0.1	0.768 ± 0.011	0.466 ± 0.002	0.949	0.121	L
M2-04	94.0 ± 0.9	0.668 ± 0.017	0.391 ± 0.005	0.929	0.180	L
M2-05	120.3 ± 3.3	0.462 ± 0.028	0.263 ± 0.011	0.970	0.067	L
M2-07	165.2 ± 1.6	0.246 ± 0.009	0.169 ± 0.007	0.960	0.090	L
M2-08	100.9 ± 1.0	0.606 ± 0.016	0.350 ± 0.008	0.940	0.146	L
M2-09	71.2 ± 0.1	0.919 ± 0.012	0.731 ± 0.001	0.954	0.108	L
M2-10	92.0 ± 0.6	0.687 ± 0.015	0.412 ± 0.002	0.935	0.161	L
M3-01	117.4 ± 0.1	0.481 ± 0.007	0.277 ± 0.003	0.958	0.096	L
M3-02	127.2 ± 0.9	0.419 ± 0.011	0.259 ± 0.008	0.945	0.132	L
M3-03	140.5 ± 2.6	0.348 ± 0.018	0.228 ± 0.004	0.952	0.113	L
M3-04	158.7 ± 1.3	0.269 ± 0.009	0.161 ± 0.002	0.972	0.061	L
M3-05	171.6 ± 0.4	0.225 ± 0.005	0.129 ± 0.002	0.941	0.145	L
M3-06	191.9 ± 7.9	0.169 ± 0.021	0.099 ± 0.004	0.938	0.153	L
M3-07	155.8 ± 0.6	0.281 ± 0.007	0.166 ± 0.002	0.955	0.103	L
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 60/40$						
M7-01	69.9 ± 0.4	0.935 ± 0.017	0.782 ± 0.005	0.937	0.157	L
M7-02	76.8 ± 0.1	0.849 ± 0.012	0.619 ± 0.001	0.937	0.156	L
M7-03	86.0 ± 0.1	0.747 ± 0.010	0.413 ± 0.009	0.930	0.177	B ₂ S ^{**} + L
M7-04	109.5 ± 0.3	0.537 ± 0.009	0.184 ± 0.003	0.924	0.198	B ₂ S + L
M7-05	152.6 ± 0.5	0.293 ± 0.006	0.107 ± 0.005	0.941	0.144	B ₂ S + L
M7-06	82.4 ± 0.4	0.785 ± 0.014	0.504 ± 0.004	0.930	0.176	L
M7-07	93.9 ± 0.1	0.669 ± 0.010	0.267 ± 0.008	0.937	0.155	B ₂ S + L
M7-08	84.8 ± 0.4	0.760 ± 0.014	0.483 ± 0.003	0.930	0.176	B ₂ S + L
M7-09	69.0 ± 0.4	0.947 ± 0.017	0.842 ± 0.003	0.927	0.188	L

**) B₂S = 2BaO·SiO₂ あるいは Ba₂SiO₄。ダイバリウムシリケート。

表4-3 1473[K]におけるBaO+SiO₂+Fe_xO₃元系スラグ中のFe_xOの活量(続き)

No.	EMF [mV]	$a_{\text{Fe}_x\text{O}}$	$X_{\text{Fe}_x\text{O}}$	x	$\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$	Remark
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 67/33$						
SY2-01	71.6 ± 0.1	0.914 ± 0.012	0.850 ± 0.001	0.947	0.125	L
SY2-02	73.2 ± 0.4	0.893 ± 0.016	0.778 ± 0.002	0.941	0.145	L
SY2-03	76.4 ± 0.1	0.854 ± 0.012	0.692 ± 0.002	0.940	0.147	L
SY2-04	74.5 ± 0.4	0.877 ± 0.016	0.747 ± 0.002	0.940	0.147	L
SY2-05	79.8 ± 0.2	0.815 ± 0.012	0.628 ± 0.002	0.929	0.181	L
SY2-06	80.7 ± 0.4	0.804 ± 0.014	0.555 ± 0.001	0.934	0.165	B ₂ S ^{**} + L
SY2-07	81.1 ± 0.7	0.800 ± 0.018	0.622 ± 0.010	0.936	0.158	L
SY2-08	83.4 ± 0.6	0.775 ± 0.016	0.485 ± 0.001	0.931	0.174	B ₂ S + L
SY2-09	82.6 ± 0.4	0.783 ± 0.014	0.350 ± 0.003	0.935	0.163	B ₂ S + L
SY2-10	82.4 ± 0.3	0.785 ± 0.013	0.462 ± 0.006	0.891	0.325	B ₂ S + L
$X_{\text{BaO}}/X_{\text{SiO}_2} = 75/25$						
SY6-01	147.5 ± 0.7	0.315 ± 0.008	0.324 ± 0.004	0.862	0.469	B ₂ S + L
SY6-02	109.3 ± 2.0	0.539 ± 0.022	0.420 ± 0.002	0.890	0.327	B ₂ S + L
SY6-03	87.5 ± 0.7	0.731 ± 0.016	0.592 ± 0.002	0.921	0.206	B ₂ S + L
SY6-05	89.0 ± 0.7	0.716 ± 0.016	0.593 ± 0.004	0.921	0.207	B ₂ S + L
SY6-06	82.4 ± 0.1	0.785 ± 0.011	0.708 ± 0.003	0.918	0.219	L
SY6-07	79.9 ± 0.1	0.813 ± 0.011	0.707 ± 0.002	0.927	0.186	L
SY6-08	78.8 ± 0.1	0.826 ± 0.011	0.725 ± 0.001	0.929	0.181	L
SY6-10	84.7 ± 0.3	0.761 ± 0.013	0.586 ± 0.001	0.938	0.151	B ₂ S + L
SY6-11	81.7 ± 0.7	0.793 ± 0.018	0.712 ± 0.002	0.926	0.191	L
SY6-12	78.2 ± 0.1	0.833 ± 0.011	0.730 ± 0.002	0.935	0.163	L
SY6-13	74.5 ± 0.6	0.877 ± 0.018	0.779 ± 0.003	0.939	0.150	L
SY6-14	72.5 ± 0.3	0.902 ± 0.015	0.817 ± 0.002	0.937	0.155	L

***) B₂S = 2BaO·SiO₂ あるいは Ba₂SiO₄。ダイバリウムシリケート。

第5章 総括

近年の鉄鋼精錬プロセスは、内外の諸事情から大きく変貌を遂げている。この鉄鋼精錬プロセス、特に製鋼プロセスの進歩の方向は集約すれば以下の3点であると考えられる。つまり、

- ①製品の品質化（ステンレス鋼、高マンガン鋼、極低P、S鋼）
- ②省力化、自動化
- ③鉄源の多様化、低品位化

である。このような課題に対処するため、近年めざましく進歩した精錬技術としては

- ①溶銑予備処理
- ②2次精錬
- ③溶融還元
- ④上底吹き転炉

などがあげられる。1980年代から各鉄鋼所で溶銑予備処理設備の本格的な導入が行われ、現在ではほとんどすべての一貫製鉄所において何らかの予備処理を行っており、一部の製鉄所では溶銑の全量を処理している。予備処理銑は製鋼工場の上底吹き転炉により吹錬される。上底吹き転炉法は、転炉上部のランスから酸素を吹き込むのに加え、強力な攪拌を行うためAr、CO₂、O₂ガスを炉底から吹き込む方法である。また、新たな鉄源の確保、操業の自由度の増大、遊休転炉の利用などを目標とした溶融還元プロセスは、操業技術として確立されつつあり、一部の製鉄所ではフェロクロムの全量を溶融還元によって溶製している。さらに従来、脱ガスを目的としていたRH、AODなどの真空処理は多様化し、フラックスのインジェクションによる脱Sなどの精錬機能を付加した2次精錬が実施されている。

本研究ではこのような新しい製鋼技術の導入にともなって従来広く使用されることのなかったフラックス系におけるP₂O₅、Cr₂O₃、Fe_xOと言った鉄鋼精錬において重要な役割を担う酸化物の活量測定を行った。第2章から第4章で得られた知見を要約すると以下の通りである。

- ①アルカリ土類酸化物+塩化物+P₂O₅系フラックス中のP₂O₅の活量が溶融スラグ中の塩素イオン濃度に関わらず酸素イオン濃度と良好な対応を示すこと、すなわち、溶融スラグ中の塩素イオンは酸素イオンの希釈剤としての働きをし

ているにすぎない。

- ② $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ の生成自由エネルギーを測定し、CaO系フラックスによる脱燐限界を示した。
- ③ CaOと $\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ が飽和するときの Cr_2O_3 の活量を求め、CaO系フラックスによる含クロム溶銑からの酸化脱燐がきわめて不利であると示した。
- ④ $\text{BaO}+\text{BaCl}_2+\text{Cr}_2\text{O}_3$ フラックス中の Cr_2O_3 の活量測定を行い、 Cr_2O_3 の活量は酸化剤として用いることができる程高い値であり、この系のフラックスによる含クロム溶銑からの酸化脱燐が熱力学的に可能であることを示した。
- ⑤ $\text{Fe}_x\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$ 系の Fe_xO の活量測定から $\text{Fe}+\text{B}+\text{O}$ 系の相平衡関係を酸素分圧をパラメーターとして表し、溶融フェロボロン合金はほとんど純粋な B_2O_3 と熱力学的に平衡することを明らかにした。
- ⑥ $\text{BaO}+\text{SiO}_2+\text{Fe}_x\text{O}$ 3元系スラグ中の Fe_xO 活量から、1673[K]におけるトリジマイトおよび $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ の飽和組成を決定した。また、 Fe_xO の活量から混合の自由エネルギーを求め、溶融珪酸塩スラグ中においてBaOがCaOよりさらに強力な塩基性成分として働くことを確認した。

このような熱力学的研究の成果を実際の鉄鋼精錬に適用するためには、反応速度に関する議論が全くできないこと、実際の多成分系に関する情報はその複雑さ故に採取し整理することがほとんど不可能であること、などの問題ある。しかしながら、このような限定された有効性ではあるが、熱力学によってもたらされる情報は精錬プロセスを解明し、その限界を知る上で最も重要な位置を占め得ると考える。

現在のところ複雑な多成分系の反応を取り扱う場合には、種々の仮定をおいて単純な系の性質から複雑な多成分系の情報を予測するという手段を用いている。つまり、単純な成分系を対象に実測された熱力学的情報は、未知の多成分系フラックスの熱力学的情報を推察するための基礎として、また、多成分系の情報を導く理論を構築するための材料として有効である。

このような観点から、今後とも熱力学的な情報を実験的に決定し、それをもとに精錬プロセスを解明、発展させていくことは極めて重要であると考え。本研究の成果は、これまで未知であった多くの熱力学的な情報を提供した点において、さらなる鉄鋼精錬プロセスの発展に寄与することができるものと考え。

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導、御助言をいただいた当研究室スタッフの方々に心からの謝意を表します。特に、本論文の作製にあたって懇切な助言を賜った一瀬英爾教授に、また、学部4回生の時より6年間の長きにわたって直接熱心な指導を賜りました岩瀬正則助教授に心から謝意を表します。また、本研究の一部をともに取り組み日夜実験を行い、頭を悩まし合った当研究室の卒業生、修了生の諸先輩並びに後輩の皆様には感謝の意を表します。本研究で行った多くのX線分析を行っていただき、かつ、多くの助言を賜った木村訓氏に感謝します。

