

氏名	ふじ 藤 原 ひろ やす 康
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 1172 号
学位授与の日付	平成 3 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科冶金学専攻
学位論文題目	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

(主 査)
論文調査委員 教授 一瀬英爾 教授 小野勝敏 教授 朝木善次郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、最近、高純度鋼生産のために盛んに使用されるようになりながら、その熱力学的性質のほとんど知られていないフラックス系や、新しい精錬法を想定したフラックス系のうち、燐酸あるいはクロム酸を含むアルカリ土類金属の酸化物-ハロゲン化物系フラックスや、酸化鉄を含む珪酸塩系およびほう酸塩系フラックスの熱力学的性質を明らかにし、また、いくつかの精錬法の熱力学的評価を行った結果をまとめたもので、5章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の目的、論文の構成ならびにジルコニア固体電解質起電力法の特徴について述べている。

第2章では、まず種々のフラックスの脱燐能の評価方法を比較検討し、フラックス中の中性分子種である P_2O_5 の活量による評価が最も合理的であると示し、ついで本研究で開発した、フラックスと溶銅間で燐を分配平衡させ、平衡酸素ポテンシャルをジルコニア固体電解質起電力法により測定し、 P_2O_5 の活量を決定する方法を述べている。さらに、この方法を用いてアルカリ土類金属、Mg, Ca, Ba の酸化物、ハロゲン化物および P_2O_5 を含有するフラックスの P_2O_5 活量の測定を行い、 P_2O_5 活量あるいはフォスフェートキャパシティーの組成依存性を明らかにした。またこの系では塩素イオンが単に酸素イオンの希釈剤としてのみ働き、酸化物/塩化物比にかかわらず P_2O_5 活量は酸素イオン濃度のみで記述し得ることを示した。さらに、燐酸カルシウムの生成自由エネルギーの測定を行い、従来値より約 100kJ 低い値を得た。これらの熱力学的諸量から、従来、現場的には可能でありながら熱力学的には不可能とされてきた CaO 系フラックスによる溶銑脱燐が熱力学的にも可能であることを示し、それを理場データから実証した。

第3章では、脱燐用フラックスとして高い脱燐能を有することが明らかとなった、アルカリ土類金属酸化物+ハロゲン化物系フラックスの、含クロム溶銑脱燐への適応性を検討するため、この系にクロム酸化物 Cr_2O_3 を加えた系の熱力学的検討を行った。まず、フラックスと溶銅間での Cr の分配平衡時の酸素ポ

テンシャルを、ジルコニア固体電解質による起電力法で測定することによって、 Cr_2O_3 の活量を決定する方法を確立した。この方法を用いて Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーおよびCu-Cr合金中のCr活量を決定した。ついで、各種フラックス中の Cr_2O_3 活量の組成依存性を明らかにし、またCaO-CaCl₂- Cr_2O_3 三元系にはCaO+CaO· Cr_2O_3 +融液および Cr_2O_3 +CaO· Cr_2O_3 +融液の二つの3相三角形の存在することを明らかにした。以上の熱力学的検討の結果、アルカリ土類金属としてCaよりもBaを含む系の方が Cr_2O_3 の活量が高く、Ba系フラックスが含クロム用銑の脱燐に適することを明らかにした。

第4章では、BaO-SiO₂-Fe_xO三元系およびB₂O₃-Fe_xO二元系を取り上げている。まずこれらの系の高温における酸化鉄の活量測定を行い等活量線図を作成した。また、活量測定結果からトリジマイトおよび2BaO·SiO₂の液相線を決定し、BaO-SiO₂-Fe_xO三元系の状態図の一部を作成した。ついで、Fe-B-O三元系状態図およびその等酸素分圧線図を作成した。また、B₂O₃-Fe_xOに現れるいくつかの中間化合物の生成自由エネルギーを求めた。さらに、溶融還元法によりフェロボロン合金を製造する場合、実現容易な酸素分圧下でスラグ中の酸化鉄は完全に還元され、Bのモル分率0.2程度のフェロボロン合金が得られることを明らかにした。

第5章では、以上で得られた結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

鉄鋼材料の高品質化への要求に対応するため、種々のフラックスを用いる新しい精錬法が開発されている。本論文は、燐酸あるいはクロム酸を含むアルカリ土類金属の酸化物-ハロゲン化物系フラックスや、酸化鉄を含む珪酸塩系およびほう酸系フラックスの熱力学的性質を明らかにし、また、いくつかの精錬法の熱力学的評価を行ったもので、得られた主な結果は次の通りである。

1. フラックスと溶銅間の燐分配の平衡酸素ポテンシャルをジルコニア固体電解質起電力法により測定し、P₂O₅の活量を決定する方法を開発し、さらに、各種フラックスのP₂O₅活量の測定を行い、その組成依存性を明らかにした。またP₂O₅活量は酸化物/塩化物比にかかわらず酸素イオン濃度のみで記述し得ることを示した。

2. 燐酸カルシウムの生成自由エネルギーの測定を行い、CaO系フラックスによる溶銑脱燐法の熱力学的検討を可能にした。

3. フラックスと溶銅間のCrの分配平衡を利用した固体電解質起電力法による Cr_2O_3 活量の測定法を開発し、 Cr_2O_3 の標準生成自由エネルギーおよびCu-Cr合金中のCr活量を決定した。

4. Cr_2O_3 を含む各種フラックス中の Cr_2O_3 活量の組成依存性を明らかにし、またCaO-CaCl₂- Cr_2O_3 三元系内のいくつかの相関係を明らかにした。以上の熱力学的検討の結果、Ba系フラックスが含クロム溶銑の脱燐に適することを明らかにした。

5. BaO-SiO₂-Fe_xO三元系およびB₂O₃-Fe_xO二元系フラックスの酸化鉄活量を測定し、等酸化鉄活量線図、状態図、等酸素分圧線図などを作成した。B₂O₃-Fe_xO系の中間化合物の生成自由エネルギーを求めた。

6. 溶融還元法によるFe-B合金製造法の熱力学的検討を行い、得られる合金品位の限界を示した。

以上要するに、本論文は新しい鉄鋼精錬技術の開発と評価を目的として、種々のフラックスの熱力学的性質を明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認めた。

また、平成3年2月13日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。