

(BaO+CaO)-(BaF₂+CaF₂)系溶融フラックスの炭酸ガス溶解度と高炭素鉄クロム合金液体に対する脱りん能力

原 茂太*・菅野 浩至*²・荻野 和己*³

Solubility of Carbon Dioxide in Molten (BaO+CaO)-(BaF₂+CaF₂) Fluxes and Their Dephosphorization Ability to High Carbon Ferrochromium Liquid Alloy

Shigeta HARA, Hiroshi SUGANO and Kazumi OGINO

Synopsis : Solubility of carbon dioxide to melts in the system (BaO+CaO)-(BaF₂+CaF₂) was measured at 1673K by using the thermo-balance method. It was found that solubility of CO₂ in the melts does not change proportionally with initially mixed BaO content in fluxes, since an reciprocal reaction, (BaO)+(CaF₂)=(CaO)+(BaF₂) may be established in the melts. Assuming that the equilibrium constant, K_p is 6.7 for the reciprocal reaction, solubility of carbon dioxide in the melt proportionally depends on BaO content in the melts calculated by using K_p=6.7. It is also shown that experimental works on dephosphorization of Fe-2%C-15%Cr liquid alloy by BaO-CaO-CaF₂ and NaF-CaF₂ fluxes reported by Inoue et al. can be interpreted with consideration of the reciprocal reaction.

Key words : BaO-CaO-BaF₂-CaF₂ ; melt ; solubility of CO₂ ; reciprocal salt ; dephosphorization ; Fe-2%C-15%Cr liquid alloy.

1. 緒言

強塩基性成分であるNa₂OやBaOを含む融体は精錬作用に優れており、溶鋼の二次精錬用のフラックスとしての利用が期待されている^{1)~4)}。この場合、強塩基性成分としてのNa₂OやBaOの特性を十分に生かすためには溶媒の選択が重要となる。1703KでLi₂O-CaF₂系の活量測定を行ったOvcharenko⁵⁾によれば、Li₂Oの活量はCaF₂融体中では急激に低下する。すなわち、このような置換塩をなす系ではLi₂Oの高い塩基性を活用するための溶媒としてはCaF₂は好ましくないと言えよう。Table 1には、1700Kにおける熱力学データ⁶⁾により求められる、アルカリ金属またはアルカリ土類金属酸化物を溶媒中に加えた場合の置換反応の平衡定数K_pの値を示す。このような置換塩を作る系において、K_pが1より大きいものは右辺の化合物が安定であることを示しており、CaF₂やMgF₂などを溶媒としてNa₂OやBaOを加えた場合、Na₂OやBaOの持つ精錬作用は大きく低下するのではないかと推察される。

著者らは前報⁷⁾においてこのような置換塩を作らないBaO-BaF₂系融体の熱力学的性質を炭酸ガス溶解度の測定から調査し、報告した。本報では、Ca²⁺イオンを含むBaO-BaF₂系融体、いわゆる置換塩系を構成する場合の融体の特性を炭酸ガスの溶解度を用いて調べた。さらに、この結果を用

Table 1. Equilibrium constant of various oxide-alkaline-earth metal halide systems at 1700K, calculated by thermo chemical data⁶⁾.

reciprocal reaction system	K _p
Li ₂ O(s)+CaF ₂ (l)=CaO(s)+2LiF(l)	386
Na ₂ O(l)+CaF ₂ (l)=CaO(s)+2NaF(l)	21300
Na ₂ O(l)+CaCl ₂ (l)=CaO(s)+2NaCl(l)	6×10 ⁷
MgO(s)+CaF ₂ (l)=CaO(s)+MgF ₂ (l)	1.65×10 ⁻³
BaO(s)+CaF ₂ (l)=CaO(s)+BaF ₂ (l)	101
BaO(s)+CaCl ₂ (l)=CaO(s)+BaCl ₂ (l)	4360
Li ₂ O(s)+BaF ₂ (l)=BaO(s)+2LiF(l)	1.08×10 ⁻³
Na ₂ O(l)+BaF ₂ (l)=BaO(s)+2NaF(l)	210

いて、井上ら⁴⁾により報告された酸化物-ハロゲン化物系フラックスによる高炭素鉄クロム合金液体の脱りんに関する実験の結果に対して考察を試みた。

2. 実験方法

炭酸ガス溶解度の測定に用いた装置および方法は前報で示したものと基本的には同じである。融体への炭酸ガス溶解度は、BaF₂、CaF₂、BaCO₃およびCaCO₃(レアメタリック社製純度99.9%以上)を出発原料とし、Ar-CO₂混合ガスを用いて気相のCO₂分圧を制御した炉内で測定温度まで加熱し、その温度で保持した際の試料の重量変化から決定した。

平成5年1月20日受付 平成5年6月4日受理 (Received on Jan. 20, 1993; Accepted on June 4, 1993)

* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

* 2 大阪大学大学院生 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate Student, Osaka University, now Nippon Steel Corp.)

* 3 大阪大学工学部 (現: 香川職業訓練短期大学) (Faculty of Engineering, Osaka University, now Kagawa Polytechnic College)

炭酸ガス溶解度の表現には、式(1)および(2)で示す溶解した炭酸ガスのモル分率、 X_{CO_2} および溶解したCO₂が全てBaCO₃の形で融体中に存在すると仮定した炭酸バリウムのモル分率、 X_{BaCO_3} とを用いた。

$$X_{CO_2} = N_{CO_2} / (N_{BaO} + N_{CaO} + N_{BaF_2} + N_{CaF_2} + N_{CO_2}) \quad \cdots (1)$$

$$X_{BaCO_3} = N_{BaCO_3} / (N_{BaCO_3} + N_{BaO} + N_{CaO} + N_{BaF_2} + N_{CaF_2}) \quad \cdots (2)$$

ここで、 N_i は融体中での成分*i*のモル数を示す。また、 X_i は融体中の成分*i*のモル分率を示し、BaCO₃、CaCO₃がBaOおよびCaOと変化してもモル数に変化がないことから、試料の重量変化から融体中のCO₂のモル数を知れば、式(1)より X_{CO_2} は計算される。なお、 X_{CO_2} と X_{BaCO_3} との間には、式(3)の関係が成立する。

$$X_{BaCO_3} = X_{CO_2} / (1 - X_{CO_2}) \quad \cdots (3)$$

3. 結果および考察

3・1 BaO-BaF₂系への炭酸ガスの溶解度

Fig. 1 a, bには、それぞれ1673K, 1573Kにおいて測定されたBaO-BaF₂系融体への炭酸ガス溶解度を示す。ここで、横軸は配合したBaOのモル分率、縦軸は一定 P_{CO_2} 分圧(以下で、分圧は P_{CO_2} (Pa)/ 1.013×10^5 の値を示す)のもとでの X_{BaCO_3} の値を示している。また、破線は配合したBaOのすべてがBaCO₃と変化した場合、すなわち溶解度の限界値を示す。このように、BaO-BaF₂系における X_{BaCO_3} の値は、最初に配合されたBaO濃度に依存して決まることが分かる。

3・2 BaO-CaO系への炭酸ガスの溶解度

BaO-CaO系での1673Kにおける X_{BaCO_3} の変化をFig. 2に示す。実線は同一条件でBaO-BaF₂系融体で得られた X_{BaCO_3} の変化を示している。BaOの一部をCaOで置き換えると、 X_{BaCO_3} は減少し、BaO-CaO系におけるCaOは、BaO-BaF₂系融体中におけるBaF₂と同様に、主として希釈剤として働き、CaCO₃を形成して炭酸ガスの溶解度に影響を与えることは少ないと考えられる。

3・3 (BaO+CaO)-(BaF₂+CaF₂) 系への炭酸ガスの溶解度

出発試料中に配合する酸化物の濃度を一定に保持し、($X_{CaO} + X_{BaO} = 0.25$)、カチオン分率 $Ba^{2+} / (Ba^{2+} + Ca^{2+})$ のみを変えた場合の1673Kにおける X_{CO_2} の変化をFig. 3に示す。炭酸ガスを溶解する前の融体中のO²⁻イオン濃度が一定であっても、 X_{CO_2} は Ba^{2+} の分率と共に増加するが、その変化は単調ではない。これは、融体中で次の平衡関係が成立しているためだと考えられる。

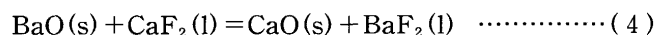


Table 1では、純粋物質を基準として計算される反応(4)の

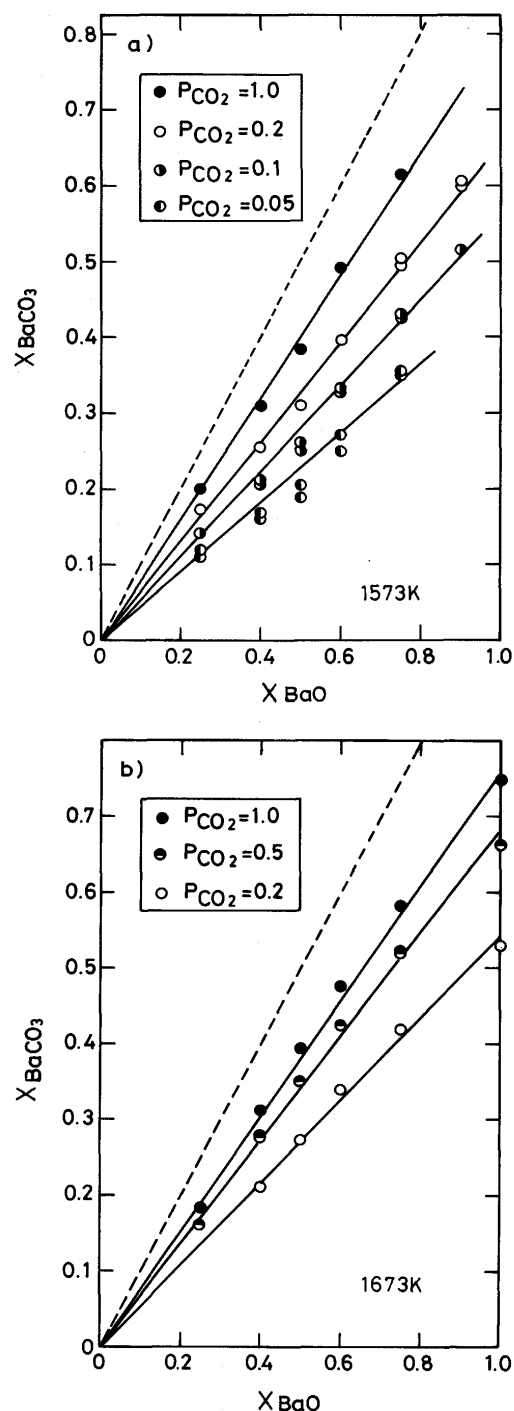


Fig. 1. Relationship between X_{BaCO_3} and X_{BaO} in BaO-BaF₂ melts under various P_{CO_2} (Pa/ 1.013×10^5) at 1573K(a) and 1673K(b). The broken line shows the maximum solubility of carbon dioxide.

平衡定数 K_p は1700Kにおいては101であることをすでに示した。いま、 $K_p = 101$ として計算される融体中のBaOのモル分率、 X'_{BaO} の関数として X_{CO_2} を示すとFig. 4となる。この仮定のもとでは、炭酸ガス溶解度を整理できないことを示している。これは、融体中の K_p はTable 1の値とは異なることを示唆している。そこで、置換塩系を成さないBaO-BaF₂系の炭酸ガス溶解度の測定結果を考慮して、置換塩系を形成

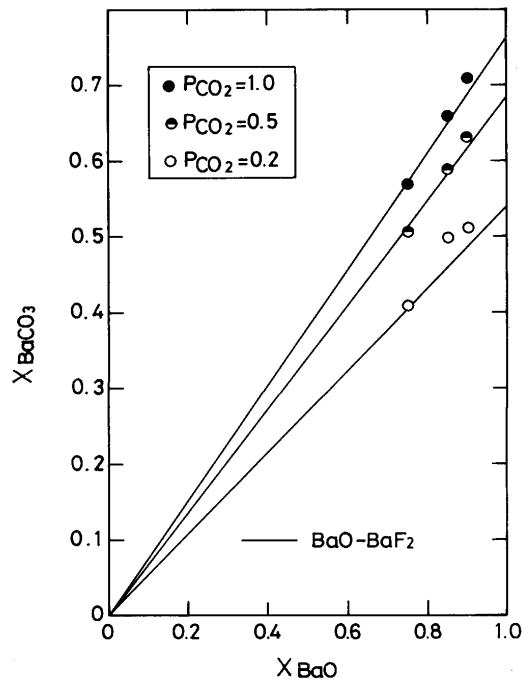


Fig. 2. Relationship between X_{BaCO_3} and X_{BaO} in BaO-CaO system under various P_{CO_2} (Pa/ 1.013×10^5) at 1673K.

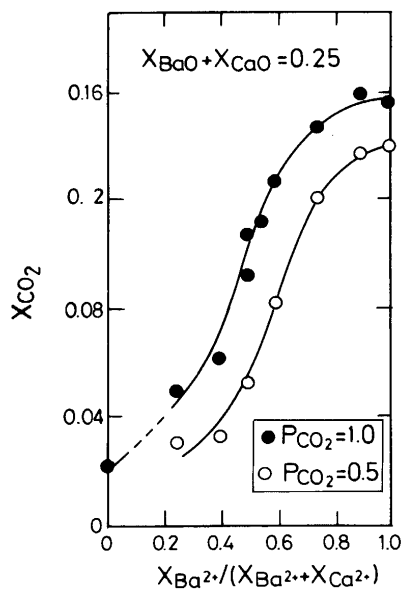
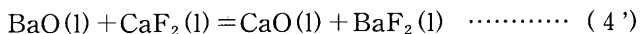


Fig. 3. Solubility of CO₂, X_{CO_2} in (BaO, CaO)_{0.25} (BaF₂, CaF₂)_{0.75} melts as a function of a ratio, $X_{Ba^{2+}}/(X_{Ba^{2+}} + X_{Ca^{2+}})$ at 1673K.

する (BaO+CaO) - (BaF₂+CaF₂) 系の結果を整理できるような K_p の値を試行錯誤により推定した。その結果、反応 (4') の K_p の値を 6.7 とすると、上記の要件を満たすことが分かった。



なお、 $K_p (=X_{CaO} \cdot X_{BaF_2} / X_{BaO} \cdot X_{CaF_2})$ を 6.7 とし、BaO, CaF₂, BaF₂, CaO の配合モル分率をそれぞれ A, B, C, D

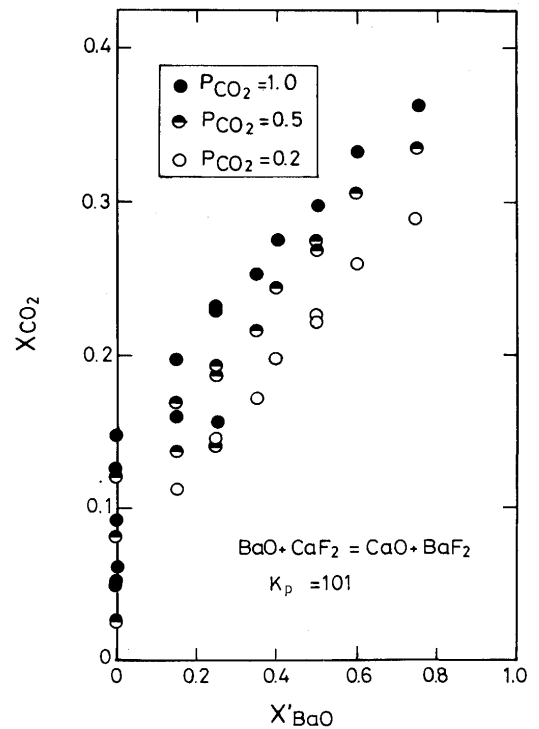


Fig. 4. Relationship between X_{CO_2} and calculated BaO content, X'_{BaO} in BaO-CaO-BaF₂-CaF₂ melts under various P_{CO_2} (Pa/ 1.013×10^5) at 1673K, when $K_p = 101$.

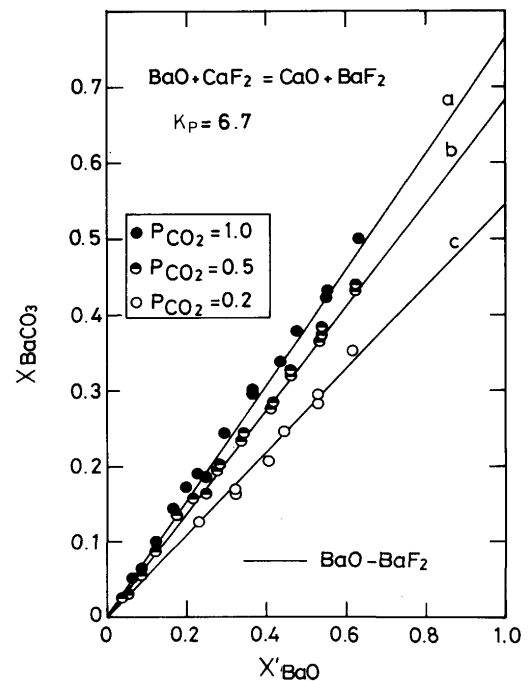


Fig. 5. Relationship between X_{BaCO_3} and calculated BaO content, X'_{BaO} in BaO-CaO-BaF₂-CaF₂ system under various P_{CO_2} (Pa/ 1.013×10^5) at 1673K, when $K_p = 6.7$.

とすると炭酸ガスを吸収する前の融体中の BaO 濃度, X'_{BaO} は次式を解くことから求められる。

$$K_p = (C+X) * (D+X) / (A-X) * (B-X) = 6.7$$

$$\dots\dots\dots (5)$$

$$X'_{BaO} = A - X \dots\dots\dots (5')$$

計算された X'_{BaO} に対して、1673Kにおいて一定のCO₂分圧のもとで測定された X_{BaCO_3} を示すとFig. 5となる。ここで、実線は置換反応を伴わないBaO-BaF₂系融体について得られた結果を示し、a, b, cはそれぞれ気相の炭酸ガス分圧(P_{CO₂}(Pa)/1.013×10⁵)が1.0, 0.5, 0.2の場合である。したがって、式(4')のような融体中での置換反応を考慮すれば、(BaO+CaO)-(BaF₂+CaF₂)系融体への炭酸ガス溶解度は X'_{BaO} とP_{CO₂}との関数として整理できることが分かる。式(4)の $K_p=101$ と比較して式(4')の $K_p=6.7$ は約1/15である。このような成分の濃度で表した見かけの平衡定数の相違は、その温度で安定な固体BaOと液体CaF₂から固体CaOと液体BaF₂を生成するとした場合と融液を形成した場合とはこれら成分の活量係数の値に大きな相違があるためであると考えられる。

3・4 CaO-BaO-CaF₂系, CaO-NaF系フラックスによる高炭素鉄クロム合金液体の脱りん平衡の置換塩としての解析

最近、井上⁴⁾は5 mass%Cr₂O₃を含むCaO-BaO-CaF₂系およびCaO-NaF系のいくつかの組成のフラックス500gを用いる5 kgの高炭素鉄クロム合金液体(C=2 mass%, Cr=15mass%)の脱りん実験を行い、1693Kにおける脱りん率を求めて報告している。そこで、本研究で得られた式(4')の平衡値 K_p の値を用いて、この結果を解釈できるのではないかと考えた。

BaO-CaO-CaF₂系フラックスでは置換反応(4')の存在により融体中のBaO濃度は配合濃度とは大きく変化しており、脱りんには配合されたBaO濃度ではなく、融体を形成したとき、式(4')の置換反応の結果として存在するBaOのみが有効に作用していると考えた。いま K_p の値として炭酸ガス溶解度の測定から求められた6.7を採用し、初期配合組成とこの置換反応(4')の平衡値を用いて融体中に生成するBaO濃度、 X'_{BaO} を計算して、脱りん率に対して描くとFig. 6を得る。測定点18の内、aからfで示す6組成のフラックスを除き、他の12組成のフラックスによる脱りん率は X'_{BaO} に比例して変化することが分かる。ところで、組成fのフラックスは明らかに固体である。他の5組成のフラックスについては、BaO-CaO-CaF₂3元系の状態図に関する情報が知られていないので必ずしも明確ではないが、1693KにおけるCaF₂へのCaOの溶解度から推察すると、固体もしくは固液共存状態にあると考えられる。したがって、メタル浴との平衡の到達が容易な均一融体を作ると考えられるフラックス組成では、脱りん率は配合されたBaOの量ではなく、融体中における式(4')の平衡を考慮して計算される有効なBaO濃度により支配されていると言えよう。同じ仮定の

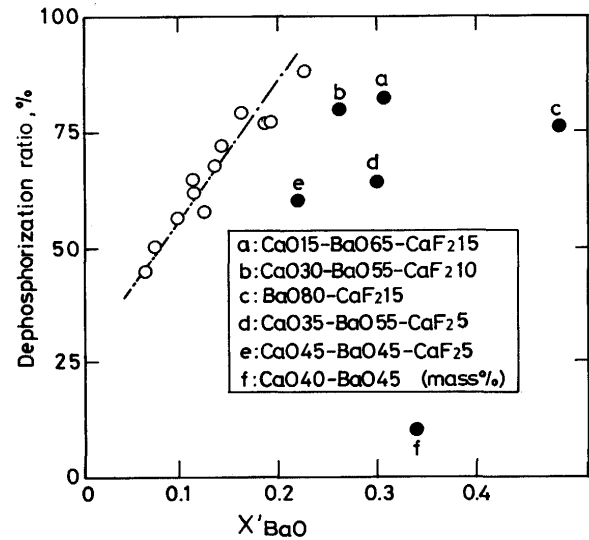


Fig. 6. Dephosphorization ratio(%) of Fe-2%C-15%Cr liquid alloy by CaO-BaO-CaF₂-5mass%Cr₂O₃ fluxes at 1693K as a function of calculated BaO content, X'_{BaO} in the melts on the assumption of $K_p=6.7$.

もとで、5%Cr₂O₃を含むCaO-BaF₂系粗溶鋼を脱りんした場合について、脱りん率を試算してFig. 7に示す。BaF₂を溶媒としてCaOを加えたフラックス系では、最高脱りん率は約25mass%CaOの場合に得られ、他方、CaF₂を溶媒としてBaO配合したフラックス系では、30mass%BaOまでは脱りんは困難であり、それ以上では平衡が達成されれば急激な脱りん率の向上が期待される。さらに好ましい組み合わせは、 K_p の値の小さいBaF₂もしくはNaFを溶媒とし、BaOを添加したフラックス系が考えられる。

同様な考え方はCaO-NaF系のフラックスについても適用できると思われる。この場合、置換反応は式(6)で示される。

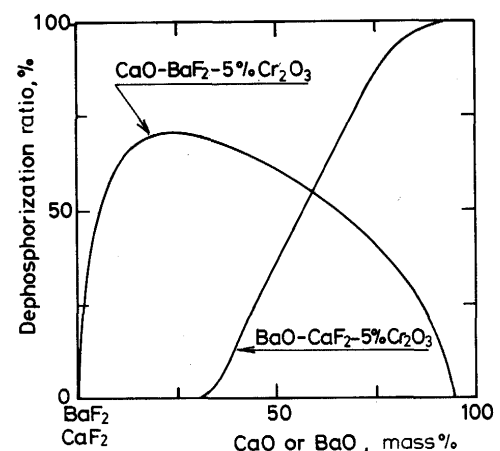
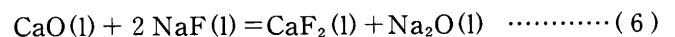


Fig. 7. Estimation of dephosphorization ratio(%) of Fe-2%C-15%Cr liquid alloy(5kg) by CaO-BaF₂-5mass%Cr₂O₃ or by BaO-CaF₂-5mass%Cr₂O₃ fluxes (500g) at 1693K.

この反応の K_p はCaO, Na₂Oなどをその温度での純物質を標準状態とすればTable 1に示すように 4.7×10^{-5} となるが、融液の場合については不明である。そこで、BaO-CaF₂系の場合と同様に、融液の中では15倍程度変化するとして、 $K_p = 7 \times 10^{-4}$ を仮定した。式(6)より計算される X'_{Na_2O} に対し、井上らにより報告された脱りん率を描くとFig. 8となる。この系においても、100%Na₂Oの場合を除き、ほぼ X'_{Na_2O} の増加と共に脱りん率は単調に増加する。Fig. 6とFig. 8とを比較すると、脱りん率50%が達成されるためには融体中に生成されるBaO濃度10mol%を要するのに対し、Na₂Oでは1mol%で十分である。この結果は、脱りん剤としてNa₂Oの作用はBaOに比して10倍程度強力であることを示唆している。また、NaF100%添加の場合に見られる約30%の脱りん率はNa₂Oが不純物として存在するか、もしくは反応 $6 NaF + Cr_2O_3 \rightarrow 2 CrF_3 + 3 Na_2O$ の結果として、NaFが0.7mol%のNa₂Oを含んでおれば達成される。この関係を用いて求められたCaO-NaF系フラックスの初期配合組成と脱りん率の関係をFig. 9の実線で、井上らによる測定値を黒丸で示す。すなわち、置換反応(6)を考慮すると、CaO-NaF系フラックスによる高炭素鉄クロム合金の最高の脱りん率はCaO-70mass%NaFの近傍にあり、その組成でも脱りん率は50%を大きく越えることはないと言えよう。したがって、さらに脱りん率を向上させるためには、NaFを溶媒として数%のNa₂Oを配合したフラックス系が有望であることを示

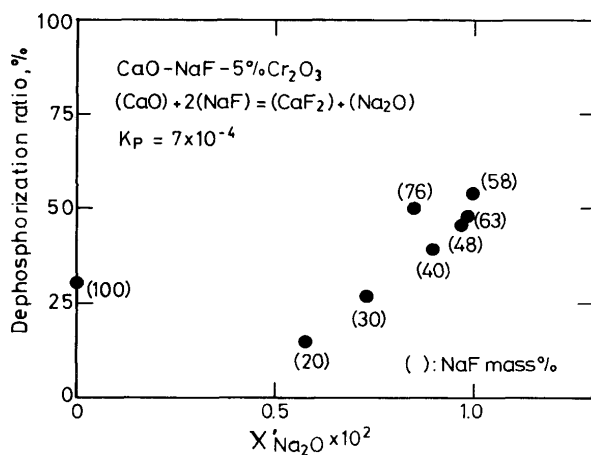


Fig. 8. Dephosphorization ratio(%) of Fe-2%C-15%Cr liquid alloy(5kg) by CaO-NaF-5mass%Cr₂O₃ fluxes(500g) at 1693K as a function of calculated Na₂O content, X'_{Na_2O} , when $K_p = 7 \times 10^{-4}$ is assumed for a reaction, $(CaO) + 2(NaF) = (CaF_2) + (Na_2O)$. (numbers in parenthesis indicate are mass% of NaF content, mixed initially.)

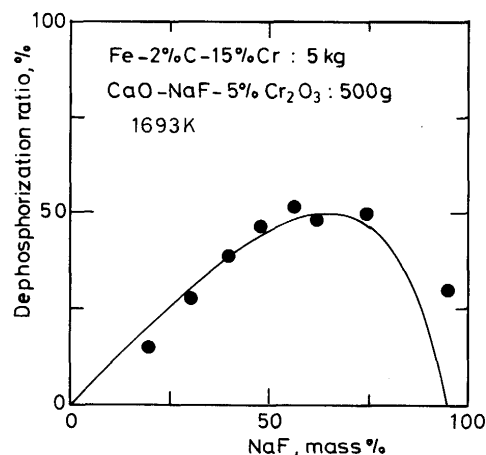


Fig. 9. Estimation of dephosphorization ratio(%) of Fe-2%C-15%Cr liquid alloy(5kg) by CaO-NaF-5mass%Cr₂O₃ fluxes(500g) at 1693K (solid line) in comparison with those reported (solid circles)³⁾.

唆するものである。

4. まとめ

(BaO+CaO) - (BaF₂+CaF₂) 系への炭酸ガスの溶解度を熱天秤法により1674Kで決定した。その結果、この系に対する炭酸ガスの溶解度は最初に配合されたBaO濃度には依存せず、BaO(l) + CaF₂(l) = CaO(l) + BaF₂(l)で示される置換反応の平衡値 K_p で決まる融体中のBaO濃度に比例して変化することが分かった。この考え方を拡張してBaO-CaO-BaF₂系およびCaO-NaF系フラックスによる高炭素鉄クロム合金液体の脱りんに関して報告された結果に検討を加えた。このような酸化物-ハロゲン物系フラックスにおいては、炭酸ガスの溶解度の場合と同様に、これらが置換塩系を作ると仮定すると、配合フラックス組成と脱りん率との関係が整理できることを示した。

文 献

- 1) 松尾 亨, 池田隆果, 亀川憲一, 阪根武良: 鉄と鋼, 72 (1986), A33
- 2) 国定京治, 岩井彦哉: 鉄と鋼, 72 (1986), A45
- 3) 山田浩太郎, 尾上俊雄, 牧野武久, 荒川高治, 岡村正義: 鉄と鋼, 72 (1986), A37
- 4) 井上 茂, 碓井 務, 山田健三, 高橋謙治: NKK技報, (1989) 125, p.52
- 5) G.I.Ovcharenko, B.M.Lepinckii, V.I.Ryabov and A.V. Zaichev: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metalli, (1977) 2, p.74
- 6) 熱物性学会 熱力学データベース作業グループ: MALT (Materials-oriented Little Thermodynamic Data Base for Personal Computers), (1986), [科学技術社]
- 7) 原 茂太, 石田哲夫, 菅野浩至, 荻野和己: 鉄と鋼, 78 (1992), p.1666