

(97)

スラグにおけるCrイオンの光吸収の挙動
(スラグ中イオンの状態研究-IV)

大阪大学工学部 巻野勇喜雄 岩本信也 萩野知己

1. 緒言

鉄鋼製錬、とくに不銹鋼の製錬の基礎的研究として、溶滓中のクロムイオンの状態に関する研究は種々の方法によって行なわれているが、その詳細は明らかにされていない。従来の研究は主として平衡論的な取扱いが多く、状態分析を主目的とした研究は数少ない。本研究においては、このような観点から光吸収などの物理的手段を主な方法として、Cr₂O₃-CaO-SiO₂系におけるクロムイオンの状態について考察を下した。

2. 実験方法

本実験は低クロム含有領域で行ったが、大気中の実験では25wt%までCr₂O₃を含む試料を扱った。低酸素分圧はH₂とCO₂を所定の比に混合した混合ガスを用い、H₂/CO₂比が1/1~1/5の領域で実験した。各試料は1600°Cで処理し、1hr保持後水冷水中に急冷した。粉末試料ならびに溶液(JN-HCL処理)による光吸収測定は日立製作所製分光計(EP537型)によって行なった。

3. 実験結果ならびに考察

従来の研究によると、色調および顕微鏡組織などからCr²⁺イオンの存在を予想し、あるいはCaO/SiO₂<1の領域においてはクロムイオンはCrOとして存在すると考えられている。本研究においては、いわゆる塩基度に対応するCaO/SiO₂比と酸素分圧(P_{O₂})を両軸としてクロムイオンの状態を決定することが行なわれた。光吸収の実験結果を図1および図2に示す。α-Cr₂O₃は360μm, 460μm, 600μm付近に吸収領域をもち、本実験の試料においては、この吸収域のうち一領域または二領域があらわれ、三領域ともあらわれるものは存在しなかった。本実験の結果を総括すれば以下のようなになる。

(1) CaO/SiO₂比が低い試料では、長波長側の吸収があらわれやすくなり、また吸収のピークは長波長側に移行する傾向をもち、(図3参照)

(2) 酸素分圧が低くなるにしたがって長波長側の吸収があらわれ、短波長側の吸収は消失する。

本実験の結果から、クロムイオンは本質的にはCr³⁺イオンの状態と思われるが、低CaO/SiO₂比、低酸素分圧の条件ではA_{2g}→T_{2g}遷移に対応すると考えられる吸収のみがあらわれることから、ふつうのCr³⁺イオンの状態とはかなり違った状態と考えられる。Cr²⁺イオンに近い状態になったとも考えられるが、さらに種々の方法によって考察することが必要である。これらの結果をさらに検討するため、現在X-ray emission peak shift研究を引き続き行っている。

4. 参考文献

(1) A. Neuhaus ; Z. Kristallogr., Bd.113, S.195-233 (1960)
(2) J. S. Reed ; J. Am. Ceram. Soc., Vol.54 202-204 (1971)
(3) M. G. Froberg et. al. ; Arch. Eisenhüttenwes. Bd.39 799-802 (1968)

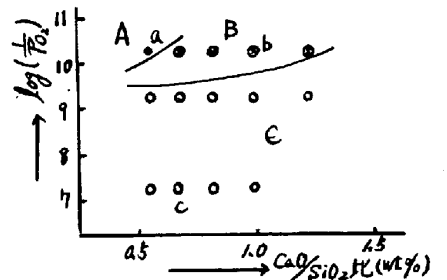


図1. クロムイオンの状態に関する状態図 (Cr₂O₃ 1 wt%)

- A ; 吸収域 630 μm 付近のみ
- B ; 吸収域 630 μm と 440 μm 付近
- C ; 吸収域 440 μm 付近のみ

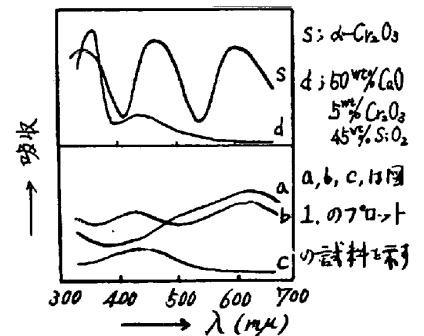


図2. Cr₂O₃-CaO-SiO₂系の吸収スペクトル

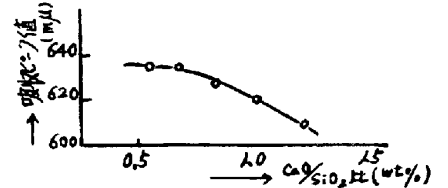


図3. 630μm 付近の吸収ピークの変化