

炭素共存下における CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系溶融 スラグ中クロム酸化物の熱力学

論文

前田正史*・佐野信雄*

Thermodynamics of Chromium Oxide in Molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Slags Coexisting with Solid Carbon

Masafumi MAEDA and Nobuo SANŌ

Synopsis :

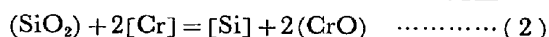
The equilibrium concentrations of Cr in the molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system with Cr₃C₂, C, and one atmosphere of CO were determined at 1500°C and 1650°C. Chromium in the slag was found to exist as CrO from a thermochemical consideration. The activity coefficients of CrO, γ_{CrO} were calculated from the determined concentrations. The Cr²⁺ ion in the melts was found to behave amphotericly with a critical (SiO₂) concentration of 30 wt%. In the CaO-Al₂O₃-SiO₂ melts, Al₂O₃ was observed to increase γ_{CrO} in the region where chromium oxide behave as base. Therefore the equilibrium concentration of chromium decreased with increasing (Al₂O₃) at constant CaO/SiO₂. In the system of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, the effect of (Al₂O₃) was complicated, because of the existance of MgO. The γ_{CrO} values were found to have close relationship with $\gamma_{TiO_{1.5}}$ and γ_{MnO} .

1. 緒 言

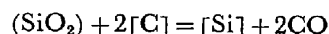
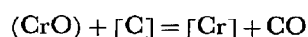
ステンレス鋼あるいは、その副原料であるフェロクロムの製錬において、スラグ中クロムの熱力学的性質は、クロム歩留り、製錬反応に大きな影響を与えると考えられる。しかしながら過去の研究は、ほとんどが速度論的研究であり、一部行われた熱力学的研究もスラグ-メタル間のクロム分配に対して行われている。KÖRBER¹⁾ らは (SiO₂) 飽和の条件下で

$$\frac{(\% \Sigma Cr)^2}{[\% Cr]^2} \cdot [\% Si] = 0.95 \quad \dots \dots \dots (1)$$

の関係を見出している。また McCoy²⁾ らは、スラグ-るつぽ界面における Cr 炭化物の生成を抑止するため、回転黒鉛るつぽを用いて含クロムスラグと炭素飽和鉄を接触反応させ、還元速度を求めている。また不完全ながら



の反応を考慮し、(%CaO)/(%SiO₂) > 0.6 のスラグでは、(%Cr)/[%Cr] が、0.04 以下になることを示した。(Cr)/[Cr] が、(CaO)/(SiO₂) の上昇に伴い低下することも示している。しかし(2)式の平衡を考えていながら、分配比 (Cr)/[Cr] で整理している点で問題がある。(2)の反応が平衡になつたととしても、



の2つの反応が平衡になっているわけではない。McCoy等は、これらの平衡を仮定して (Cr)/[Cr] を一つの指標として用いているようである。

新実³⁾ らは含クロムスラグと銑鉄を接触させ (Cr)/[Cr] のスラグ組成依存性を求めているが、McCoyらと全く同様に、クロム分配比に対する (SiO₂) 還元の影響を無視しているため、熱力学的には問題がある。

最近 RANKIN⁴⁾ らは、鉄とクロム、シリコンとクロムのそれぞれの酸化物の交換反応に着目し、合金中各成分の活量係数を無視した平衡定数の解析からクロムは CrO_{1.07} の形でスラグ中に存在すること、および定性的な CrO_{1.07} の活量係数の算出を試みている。

以上のように、ほとんどの研究がスラグ-メタル反応を利用して行われている。

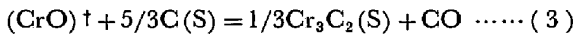
スラグ-メタル反応は、実際の製錬反応では最も一般的であるが、熱力学的測定をスラグ-メタル系で実現することは多くの場合困難である。つまりスラグおよびメタルに存在する全元素が反応に関与してくるために、注目する元素の挙動のみを追つていても真の平衡は成立しないか、平衡成立までに非常に長い時間が必要となる。またかりに平衡が成立したとしても、メタル側に分配される諸元素、スラグ各成分の正確な活量データが必要とな

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 6 月 16 日受付 (Received June 16, 1981)

* 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku 113)

る。つまり自己完結形の測定にはならない。さらにスラグとメタルを同時に溶解するために、るつぼによる制約も大きくなり、対象スラグの組成も自由には選べない。

以上の理由から本研究では



の反応を利用した。この場合 CrO 以外はすべて純物質であるため、熱力学的に非常に簡明である。また黒鉛るつぼを用いるため広い組成範囲で実験が可能であり、温度の制約もない。

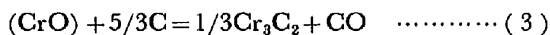
さらに応用面からいえば、フェロクロムスラグなどの含クロム鉱物からクロムを回収する場合、本実験で求めた値がそのまま、還元剤として固体炭素を用いた時の回収限界値となるだろう。

2. 実験方法

2.1 実験原理

Appendix に示したように、本実験の場合スラグ中クロムと固体炭素が共存するため、スラグ中クロムはほとんどが 2 価であると考えられる。したがって、本論文では、スラグ中クロムをすべて CrO と表記した。

平衡反応としては、緒言で述べたように、



の反応に着目した。右から左への反応は非常に遅いことが予備実験により明らかとなった。これは反応界面に炭素が析出し、それ以上の炭化物の分解を妨げるためである。本実験では、(3)の反応を右向きに進行させ、クロム炭化物 Cr_3C_2 と平衡するスラグ中クロム濃度を求めた。つまりあらかじめ平衡値以上のクロムがスラグに存在すれば反応は右向きに進行し、過剰のクロムは本実験条件下で最も安定な炭化物 Cr_3C_2 としてスラグ-黒鉛るつぼ界面に析出する。したがってスラグ中のクロム濃度は減少することになる。初期クロムを漸次低くしてゆき変化のなくなった点を平衡値とする。CO 分圧は 1 atm とし炭素としては黒鉛るつぼを用いた。

Photo. 1, Fig. 1 は $(\% \text{CaO})/(\% \text{SiO}_2) = 0.93$, $(\% \text{Al}_2\text{O}_3) = 10$, のスラグに、0.3%Cr を初期に添加したスラグを、CO/atm, 1500°C で、24 h 反応させた後の EPMA 面および線分析結果である。Photo. 1 は Cr についてスラグ-黒鉛るつぼ界面を分析した結果であるが、界面に Cr が濃化していることがわかる。炭素については、炭化物中の炭素と黒鉛るつぼとの判別が困難であったため線分析を行い、Fig. 1 を得た。左端の炭素のピークは黒鉛るつぼである。左側のシリコンのピークは、試料研磨の際に樹脂にもぐり込んだスラグと考えられ

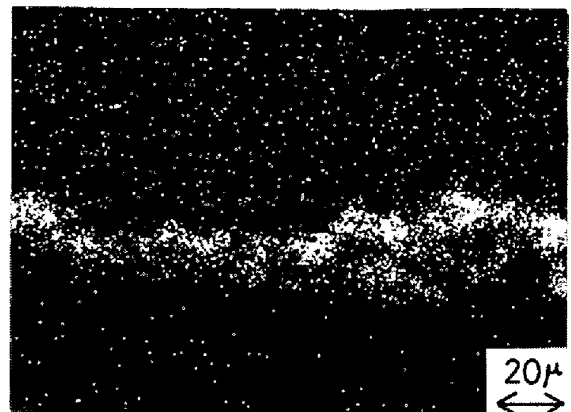


Photo. 1. EPMA image analysis demonstrating the precipitation of chromium carbide.

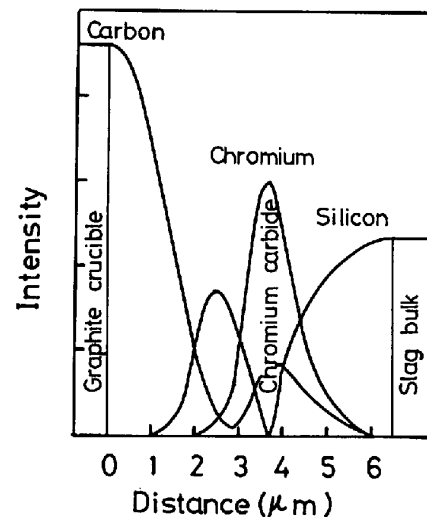


Fig. 1. EPMA line analysis of the slag-graphite interface after equilibration for 24 hours. The slag ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.93$, $(\% \text{Al}_2\text{O}_3) = 10$) contained 0.3 wt% of Cr.

る。中央部では、クロムと炭素が同位置でピークを示していることからクロム炭化物の存在が推定される。右端のシリコンのピークはスラグ母相である。

以上の観察結果から、クロム炭化物は他の炭化物（この場合 SiC）と固溶していないこと、および炭化物はるつぼとスラグの界面のみで生成し、スラグ内部では、生成しないことがわかる。また析出物を X 線回折した結果、 Cr_3C_2 であることがわかった。

次に副反応について考えてみると、スラグ中の酸化物から各炭化物が独立に析出する^{†2}と仮定すれば、可能性のあるのは SiC のみである⁶⁾。本実験条件下では、 $a_{\text{SiO}_2} \geq 0.27$ の領域で、SiC の析出の可能性はある。しかし、かりに SiC が析出したとしても、前に述べたように、 Cr_3C_2 とは固溶しないため、 Cr_3C_2 の活量は 1 と

† Appendix 参照

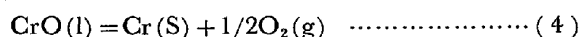
†2) ほとんどの炭化物は互いに固溶しない⁶⁾。

して差し支えない。以上のように他の副成炭化物の影響は無視できることがわかる。

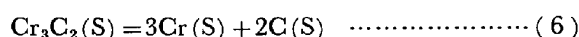
酸化物の中スラグの組成変動を引き起こす可能性のあるのは、SiO₂ の発生であるが、20 h 程度では実験の前後で組成に変化がないことを確認している。

以上の予備実験、考察から、スラグ中クロムは CrO の形で存在し、黒鉛るつぼ内で CO 1 atm で反応させた場合には平衡値以上のクロムは純 Cr₃C₂ として析出することが明らかになった。

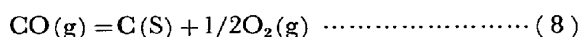
(3) 式の平衡が成立すると、以下の熱力学的数値⁵⁾ から



$$\Delta G_{(4)}^\circ = 79\,880 - 15.25T (\pm 200) \text{ (cal mol}^{-1}\text{)} \quad \dots\dots\dots (5)$$



$$\Delta G_{(6)}^\circ = 18\,900 + 4.22T (\pm 3\,000) \text{ (cal mol}^{-1}\text{)} \quad \dots\dots\dots (7)$$



$$\Delta G_{(8)}^\circ = 27\,340 + 20.50T (\pm 100) \text{ (cal mol}^{-1}\text{)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

(3) 式の標準自由エネルギー変化 $\Delta G_{(3)}$ は、

$$\Delta G_{(3)}^\circ = 46\,240 - 37.16T \text{ (cal mol}^{-1}\text{)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

となる。実験条件 $a_{\text{C}}=1$, $P_{\text{CO}}=1$, $a_{\text{Cr}_3\text{C}_2}=1$, を考慮すれば、

$$a_{\text{CrO}} = \exp[23\,271/T - 18.72] \quad \dots\dots\dots (11)$$

となり、平衡 CrO 濃度と温度を決めれば、CrO の活量係数がただちに求められる。

2.2 実験装置および試料

2.2.1 実験用スラグの作成

CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, MgO, (すべて試験特級) を精秤し、よく混合した後、Ar 雰囲気中で 1500~1650°C で溶融する。急冷の後、めのもう製粉砕機で混合粉砕する。クロムを含むスラグは以下のとおりである。1%Cr となるように Cr₂O₃ を精秤し、めのもう製ミキサーミルを用いてクロムを含まないスラグとよく混合する。これを 3~5 g のボタン状に圧縮成形した後、高純度アルミナれんが上で酸水素炎を用いて一部ずつ溶解し、完全に溶融している部分だけを再び粉砕混合して使用する。このようにしてできた 1%Cr スラグをクロムを含まないスラグと 1:10 の割合で混合し、このスラグを上記溶解法で溶融し、0.1%(Cr) スラグを作成する。同様に 0.01%(Cr) スラグについても上記方法で作成し、分析を行った。これらのスラグを精秤しクロムを含まないスラグで 1:1~1:10 に希釈して初期クロム濃度を調整した。

2.2.2 実験炉, るつぼ, その他

出力 20 kVA のタンマン炉を用い、PID コントローラーにより温度を ±1°C の範囲で制御した。

外径 10 mm 内径 9 mm 高さ 10 mm の黒鉛製るつぼを黒鉛製ホルダーに 4~8 個装入し、これらの試料を一度に溶解し平衡実験に供した。CO ガスはムライト製管のノズル (外径 6 mm 内径 4 mm) を用いて試料直上に吹きつけるようにした。なお CO ガスは市販の高純度品を用いた。

2.3 実験方法

適当な (Cr) 濃度のスラグを 0.8 g 黒鉛るつぼに入れ、ホルダーと共にあらかじめ昇温してある炉内に装入する。炉内を Ar で置換した後、Ar を CO で置換する。実験中は約 0.3 l/min の CO を流しつづけた。20~24 h 保持した後黒鉛るつぼからスラグを取り出し、るつぼ-スラグ界面に付着したクロム炭化物をダイヤモンドグラインダーで完全に削り落とす。水洗、乾燥の後、めのもう製ミルで粉砕して、(Cr) 分析を行い、実験前後の (Cr) 濃度変化を求めた。分析法としては、(Cr) については、ジフェニルカルバジド比色法を、他の成分については JIS 標準法を用いた。

平衡決定の例を Table 1 に示した。初期 (Cr) 濃度が平衡値以上で平衡値に近いものは一定値に収束し、平衡値以下のものは変化していない。スラグ No. 5 の平衡値は 129 ppm, No. 8 のそれは 165 ppm と判断した。分析精度が測定値の ±1%, すなわち ±2 ppm 前後であることを考えれば、この値は妥当であると考えられる。各スラグについて 5~20 回、同様の実験を繰り返し、平衡値を求めた。

3. 実験結果

3.1 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系 (1500°C)

平衡クロム濃度 (Cr)_{eq} を求めた結果を Fig. 2 に示す。(SiO₂) = 30~50, (Al₂O₃) ≤ 30, の領域では、(Cr)_{eq} は (Al₂O₃) の影響を受けず、主に (SiO₂) のみによっている。(SiO₂) ≥ 50 になると、(Al₂O₃) の影響が出始め、同じ (SiO₂) ならば、(Al₂O₃) の高い方が (Cr)_{eq} は低くなるようになる。

Table 1. An example of determining the equilibrium concentration of chromium (ppm).

Slag No. 5		Slag No. 8	
Initial (ppm)	Final (ppm)	Initial (ppm)	Final (ppm)
300	→144	300	→167
200	→130	200	→165
150	→129	135	→135
102	→104	104	→107

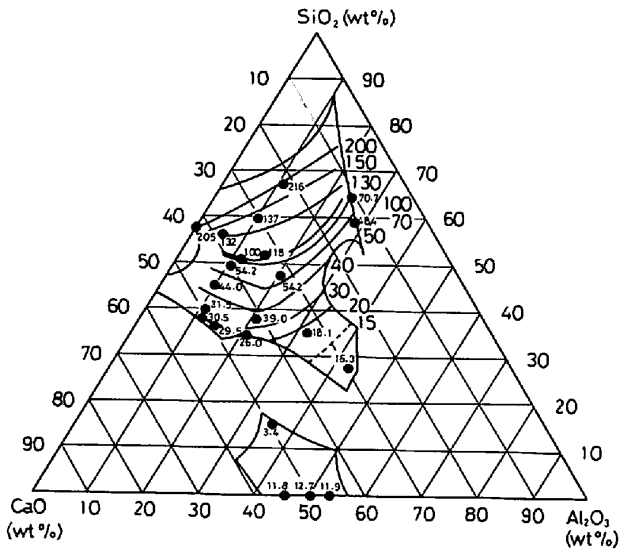


Fig. 2. Contour lines of the equilibrium chromium content, $(Cr)_{eq}$, (ppm) in $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ melts ($1500^\circ C$).

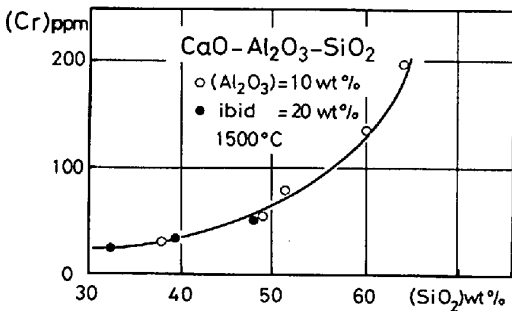


Fig. 3. Effect of (SiO_2) on $(Cr)_{eq}$ at constant (Al_2O_3) contents ($1500^\circ C$).

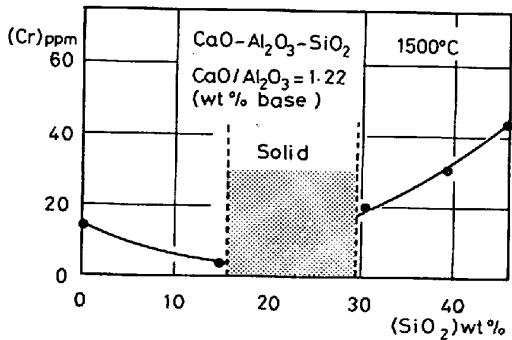


Fig. 4. Effect of (SiO_2) on $(Cr)_{eq}$ at constant CaO/Al_2O_3 ($=1.22$).

3.1.1 (SiO_2) の影響

$(Al_2O_3) = 10, 20$, と一定とした場合の $(Cr)_{eq}$ の (SiO_2) 依存性を Fig. 3 に示した. この領域では (SiO_2) の増加に伴って $(Cr)_{eq}$ は増加しており, $(SiO_2) = 30$ のとき $(Cr)_{eq} \approx 30$ ppm, $(SiO_2) = 65$ のときには $(Cr)_{eq} \approx 200$ ppm であり, 平衡値はフェロクロム製造時のスラグ中残留クロム濃度と比較して非常に低い値

である.

Fig. 4 に $(CaO)/(Al_2O_3) = 1.22$ と一定にし, $(SiO_2) = 0 \sim 45$ と変化させた場合の $(Cr)_{eq}$ を示した. 図中のハッチ部は, $1500^\circ C$ では固相の領域である. $(SiO_2) = 0$ から増加して行くと, 固相域に到達するまでは (SiO_2) の増加とともに $(Cr)_{eq}$ は減少している. 固相域を抜けると, つまり $(SiO_2) \geq 30$ になると逆に (SiO_2) の増加に伴い $(Cr)_{eq}$ は増加している.

3.1.2 (Al_2O_3) の影響

Fig. 5 に $(CaO)/(SiO_2)$ を一定とした場合の (Al_2O_3) と $(Cr)_{eq}$ の関係を示した. いずれの $(CaO)/(SiO_2)$ 比の場合にも (Al_2O_3) の増加とともに $(Cr)_{eq}$ は減少している.

3.2 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 四元系 ($1500^\circ C$)

上記四元系状態図の (Al_2O_3) を一定とした断面における等 $(Cr)_{eq}$ 線を Fig. 6, 7, 8 に示した.

$(Al_2O_3) = 10$ の断面を概観すると, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系と同様に (SiO_2) の増加とともに $(Cr)_{eq}$ は増加している. また $(SiO_2) < 60$ で, $(MgO) <$

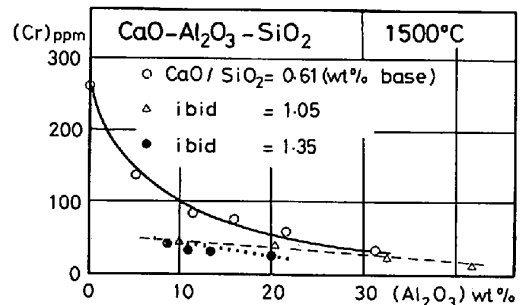


Fig. 5. Effect of (Al_2O_3) on $(Cr)_{eq}$ at constant CaO/SiO_2 .

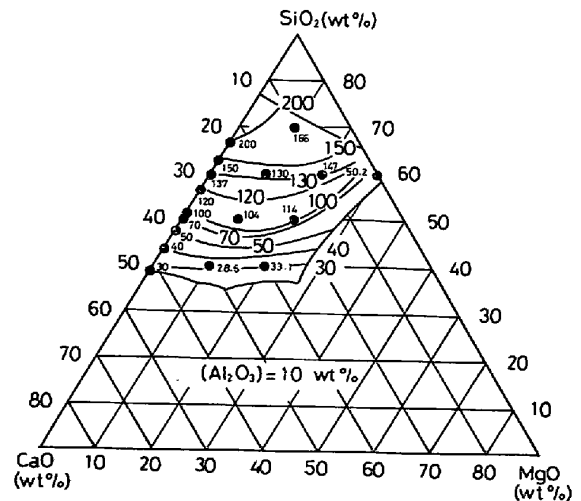


Fig. 6. Contour lines of $(Cr)_{eq}$ in $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ melts ($1500^\circ C$).

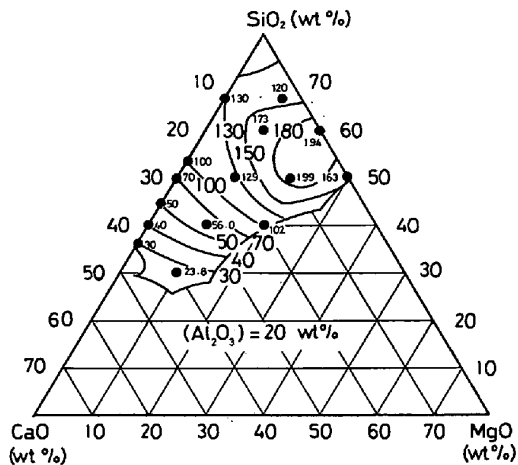


Fig. 7. Contour lines of $(Cr)_{eq}$ in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts (1500°C).

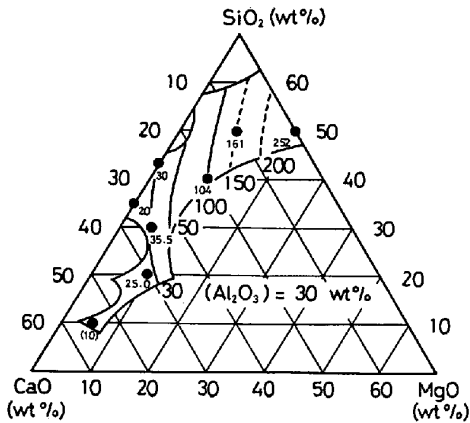


Fig. 8. Contour lines of $(Cr)_{eq}$ in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts (1500°C).

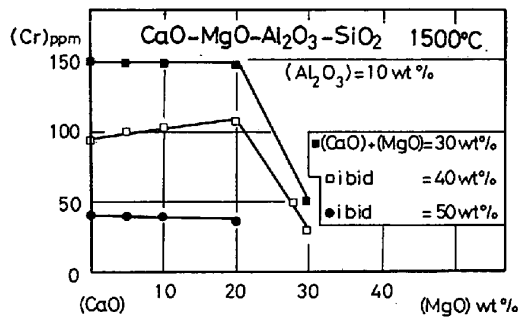


Fig. 9. Effect of the replacement of (CaO) by (MgO) on $(Cr)_{eq}$ at constant $(\%Al_2O_3)$ (=10), and (SiO_2) .

20 であるような領域では $(\%CaO)$ と $(\%MgO)$ は $(Cr)_{eq}$ に対して等価である。(Fig. 9)

$(\%Al_2O_3) = 20$ の場合にも $(\%SiO_2)$ の増加に伴い、全体としては $(Cr)_{eq}$ は増加の傾向にある。しかし (MgO) の影響は $(\%Al_2O_3) = 10$ の場合とは異なっている。 (CaO) を (MgO) で置換して行くと $(Cr)_{eq}$ は、ある所までは増加し、その後低下する。(Fig. 10)

$(\%Al_2O_3) = 30$ の場合、実験点が少ないが、次のこと

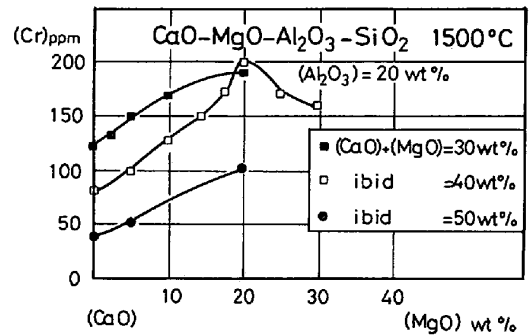


Fig. 10. Effect of the replacement of (CaO) by (MgO) on $(Cr)_{eq}$ at constant $(\%Al_2O_3)$ (=20), and (SiO_2) .

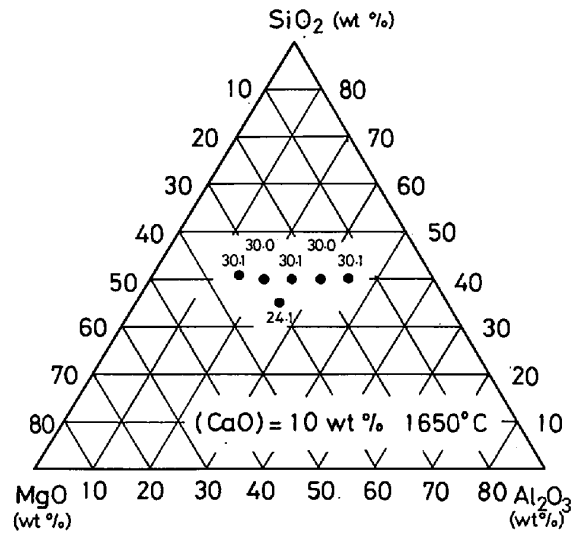


Fig. 11. Equilibrium concentrations of Cr in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts (1650°C).

が言えよう。 $(\%MgO)$ の $(Cr)_{eq}$ に対する影響は、 $(\%Al_2O_3) = 20$ のときより大きくなる。 $(\%SiO_2)$ が大きい程、その影響も大きい。 $(\%SiO_2)$ が同じならば、 $(\%MgO)$ の増加に伴い、 $(Cr)_{eq}$ は増加する。また $(\%MgO)$ が同一なら、 $(\%SiO_2)$ の上昇とともに $(Cr)_{eq}$ も増加している。

3.3 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 四元系 (1650°C)

高炭素フェロクロム製造時の基本的なスラグ系として $(\%CaO) = 10$ 一定とし、 $(\%MgO)$ 、 $(\%Al_2O_3)$ 、 $(\%SiO_2)$ を変化させ、1650°C で平衡させた。結果を Fig. 11 に示した。 $(\%SiO_2) = 40$ と一定にし、 (MgO) と (Al_2O_3) を置換しても $(Cr)_{eq}$ はほとんど変化せず、約 30 ppm である。しかし $(\%SiO_2) = 35$ とすると平衡濃度は減少している。

これらの組成は実際の高炭素フェロクロム製造時のスラグに最も近いものであるが、これらのスラグを炭素還元すれば、30 ppm(Cr) まで還元が可能であることを示している。これは現在廃出されているスラグ中 (Cr) 濃

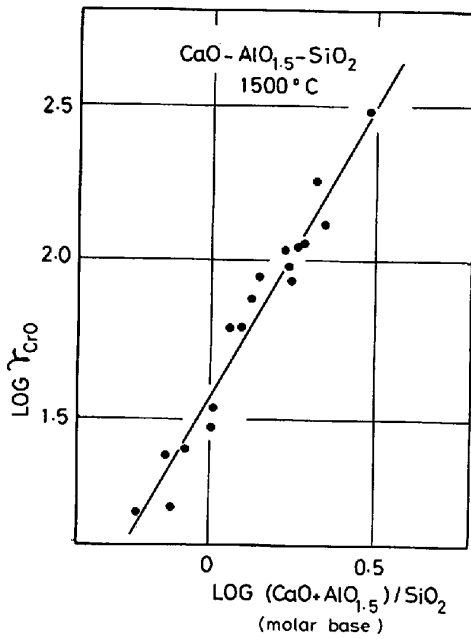


Fig. 12. Relation between γ_{CrO} and molar $(CaO + AlO_{1.5})/SiO_2$.

度 2~3% のほとんどが回収可能であることを示している。

4. 考 察

4.1 CrO の活量係数

(11)式にあるように温度を決めれば a_{CrO} は決定する。1500°C では

$$a_{CrO} = 3.79 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \gamma_{CrO} = 1/N_{CrO} \times 3.79 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (12)$$

1650°C では

$$a_{CrO} = 1.34 \times 10^{-3}$$

$$\therefore \gamma_{CrO} = 1/N_{CrO} \times 1.34 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (13)$$

となる。アルミニウム酸化物については、 $AlO_{1.5}$ としてモル分率を計算した^{†3}。

等 γ_{CrO} 線は、みかけ上ほとんど等 $(Cr)_{eq}$ 線と同一になるので、ここでは省略する。CaO- Al_2O_3 - SiO_2 系については、 γ_{CrO} を $\{(CaO) + (AlO_{1.5})\}/(SiO_2)$ (それぞれモル分率) で整理した結果おおむね直線的な結果を得た。(Fig. 12)

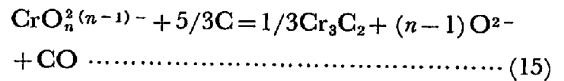
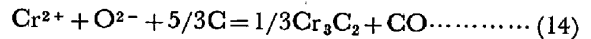
RANKIN ら⁴⁾ は定数項 C' を含む $C'\gamma_{CrO}$ を CaO- Al_2O_3 - SiO_2 系で求めている。彼らの結果と本実験結果は高塩基領域で食い違ってくる。これは、彼らの実験条件が $P_{O_2} = 10^{-2}$ (atm) 程度で、高塩基側ではかなりの

Cr^{3+} を含むためと考えられる。また $C'\gamma_{CrO}$ を求める場合、かなり高いクロム濃度 (10 wt%) まで γ_{CrO} が一定としている。ここにも誤差の原因があるだろう。

4.2 スラグ中クロムの存在形態

Fig. 4 に示すように、低塩基側では酸性成分である (SiO_2) の増加に伴って $(Cr)_{eq}$ が増加しているが、高塩基側では (SiO_2) の増加とともに $(Cr)_{eq}$ は減少している。この結果を、前述のように、存在するクロムはすべて 2 価であると考えた上で、以下に定性的に議論することにする。

クロムの存在形態としては、 Cr^{2+} の陽イオン形と、 $CrO_n^{2(n-1)-}$ の陰イオン形が考えられる。それぞれの形態について平衡関係を示すと



の二式で表される。(14)式にしたがえば、酸性成分の増加すなわち O^{2-} の減少に伴い (Cr) は増加し、(15)式によれば、逆に酸性成分の増加により、(Cr) は減少する。したがって Fig. 4 における $(Cr)_{eq}$ の塩基度依存性は、高塩基側では $CrO_n^{2(n-1)-}$ のような陰イオンつまり酸として、低塩基側では Cr^{2+} のような陽イオンつまり塩基として存在するとする Cr イオンの両性的性質で説明される。

4.3 CaO- Al_2O_3 - SiO_2 系における CrO の活量係数 と他の金属酸化物の活量係数の比較

伊藤ら⁷⁾ は、TiC と Ti 酸化物の平衡で $TiO_{1.5}$ について、Fig. 13 に示すように $\gamma_{TiO_{1.5}}$ を求めている。このスラグ組成領域では Ti は、 Ti^{3+} の形態で存在していることも示した。 γ_{CrO} についても (SiO_2) の関数として Fig. 14 に示したが、 γ_{CrO} も $\gamma_{TiO_{1.5}}$ と同様 (SiO_2) について単調な関数である。なおこの場合のスラグ中クロムの形態は、そのほとんどが Cr^{2+} の陽イオンである。

各元素の存在形態を考慮に入れて、各酸化物をイオン

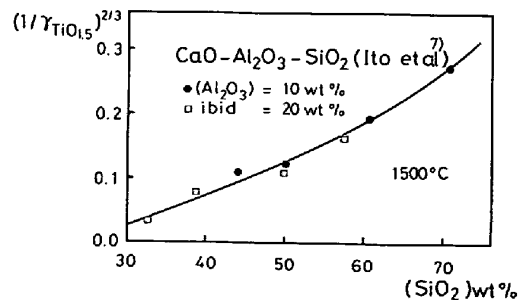


Fig. 13. Relation between $\gamma_{TiO_{1.5}}^{2/3}$ and $(SiO_2)_2$ in CaO- Al_2O_3 - SiO_2 melts.

^{†3} この場合、1g 当たりの総モル数は、実験組成では 0.01756~0.01732 モルとなり、組成依存性はあまりない。したがって概算としては $N_{CrO} = (\text{ppm Cr}) \times 1.11 \times 10^{-6}$ においても大きな誤差は出ない。ただし以下の議論では厳密に各成分のモル分率を計算して、 γ_{CrO} を求めている。

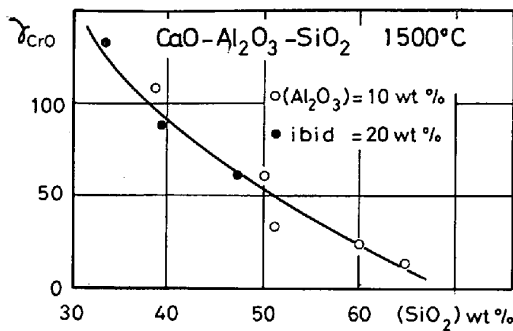


Fig. 14. Activity coefficients shown as a function of (%SiO₂).

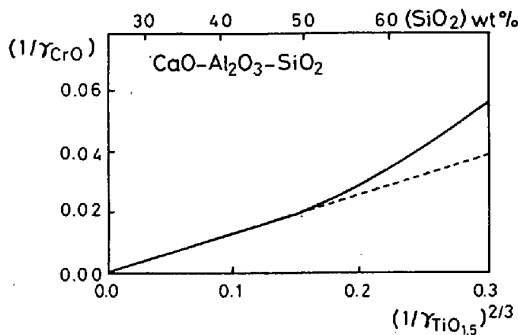


Fig. 15. Relation between $1/\gamma_{CrO}$ and $(1/\gamma_{TiO_{1.5}})^{2/3}$.

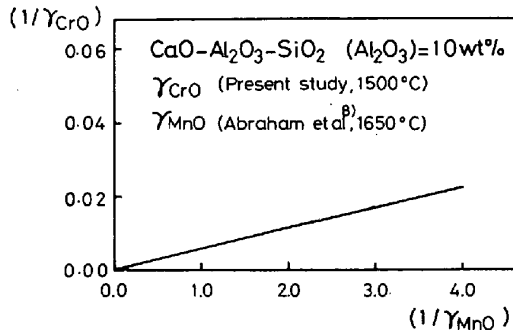
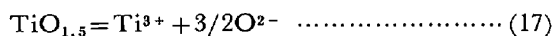
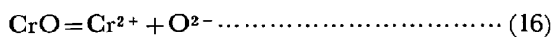


Fig. 16. Relation between $1/\gamma_{CrO}$ and $1/\gamma_{MnO}^{\delta}$.

式で書けば,



活量係数は定義により

$$\gamma_{CrO} = \gamma_{Cr^{2+}} \cdot a_{O^{2-}} \dots \dots \dots (18)$$

$$\gamma_{TiO_{1.5}} = \gamma_{Ti^{3+}} \cdot a_{O^{2-}}^{3/2} \dots \dots \dots (19)$$

Ti 系, Cr 系のそれぞれにつき同じバルク組成のスラグを考えると, (18), (19)式から $a_{O^{2-}}$ を消去して

$$\frac{1}{\gamma_{CrO}} = \frac{(\gamma_{Ti^{3+}})^{2/3}}{\gamma_{Cr^{2+}}} \cdot \frac{1}{(\gamma_{TiO_{1.5}})^{2/3}} \dots \dots \dots (20)$$

となる. したがって $1/\gamma_{CrO}$ と $(1/\gamma_{TiO_{1.5}})^{2/3}$ をプロットした Fig. 15 における直線部分は, $(\gamma_{Ti^{3+}})^{2/3}/\gamma_{Cr^{2+}}$ が一定であることを示している.

ABRAHAM ら⁸⁾は γ_{MnO} を求めているが, Ti と同様に解析すれば Fig. 16 のように $1/\gamma_{CrO}$ と $1/\gamma_{MnO}$ には直線関係が成立している. したがって $\gamma_{TiO_{1.5}}$, γ_{MnO} について (SiO_2) が比較的少ない領域で, しかもこれらの酸化物が塩基的挙動をしている場合, Fig. 15, Fig. 16 の勾配の値を読みとつて, 以下の関係が成立する.

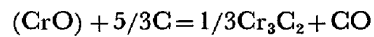
$$\gamma_{TiO_{2.5}} = 4.9 \times 10^{-2} \cdot (\gamma_{CrO})^{2/3} \dots \dots \dots (21)$$

$$\gamma_{MnO} = 5.9 \times 10^{-3} \cdot \gamma_{CrO} \dots \dots \dots (22)$$

これらの関係を使えば, 本実験結果から $\gamma_{TiO_{1.5}}$, γ_{MnO} を予測することも可能である.

5. 結 論

本実験では CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CrO 系スラグと固体 Cr₃C₂ を平衡させ, 平衡クロム濃度 (Cr)_{eq} を求めた. 平衡反応は



で示され, $a_{Cr_3C_2} = 1$, $a_C = 1$, $P_{CO} = 1$ atm, 温度 1500°C, 1650°C で平衡を達成した. その結果 (Cr)_{eq} は 3~200 ppm と非常に小さく, スラグ中クロムを炭素で還元すれば, ほぼすべてのクロムが還元されてしまうことを示した.

(Cr)_{eq} を組成の関数として求め以下の結論を得た.

(1) CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系においては, (%SiO₂) = 30 の点を境として CrO は両性挙動をする. つまり (%SiO₂) > 30 の領域では (SiO₂) の増加に伴い (Cr)_{eq} は増加し, (%SiO₂) < 30 では逆の傾向を示す.

(2) CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系では, 同じ (%SiO₂) ならば, (%Al₂O₃) の高いものほど (Cr)_{eq} は低い.

(3) CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 四元系の場合 (CaO) を (MgO) で置換して行くと, (%Al₂O₃) = 10 の場合は (Cr)_{eq} はほとんど変化しないが (%Al₂O₃) = 20, 30 の場合 (Cr)_{eq} は増加し, (Al₂O₃) が高いほどその効果は大きい. また (%CaO) を 10 以下にすると, (%Al₂O₃) のいかに問わず (Cr)_{eq} が急に減少する.

(4) 1650°C で (%CaO) = 10, (%SiO₂) = 40 とし (MgO) と (Al₂O₃) を置換して行つても (Cr)_{eq} は約 30 ppm で変化がなかつた. 高炭素フェロクロム製造の場合, かなりクロムがスラグに残存するのは, 熱力学的要因以外によるものと考えられる.

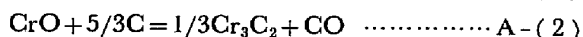
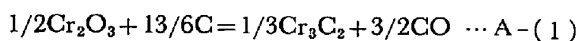
本研究を行うにあたり有益な助言をいただきました, 松下幸雄東京大学名誉教授に感謝いたします. また, 山岸一雄氏 (日本鋼管) には, しばしば討論に参加していただきました. 本研究の一部に協力していただいた宮嶋基守氏 (富士通) に感謝いたします. 最後に本研究は, 昭 53, 54 年度, 文部省特定研究環境科学, 科学研究費

および昭和 54 年度日本鉄鋼協会石原, 浅田研究助成金によりその一部が行われたことを付記いたします。

Appendix スラグ中クロムの形態について

クロムは遷移元素であるため, 酸素ポテンシャルに応じて Cr^{6+} から Cr^+ までの価数を取る。クロムを含む鋼の転炉吹錬などではスラグに Cr^{6+} が認められることがある⁹⁾。このような強酸化性雰囲気, 強塩基的な操業以外では酸化性雰囲気である限り Cr^{3+} の酸化物が最も安定である。さらに酸素ポテンシャルを下げ, 固体炭素と共存する程度にすると 2 価のクロムが安定になる。KÖRBER¹⁾ らは SiO_2 飽和の条件で含クロム銑鉄とスラグを接触し (FeO) が十分低ければスラグに含まれる Cr がほとんど 2 価であることを化学分析により明らかにしている。また McCoy ら²⁾ も炭素飽和鉄クロム合金とスラグを接触し広範囲の組成でスラグ中 Cr が 2 価であることを示している。これらの実験中の酸素分圧は $10^{-15} \sim 10^{-16}$ atm であったと推定される。さらに ROBISON ら¹⁰⁾ は, Fe-Si-Cr 合金と共存するスラグにも (FeO) が 0.5% 以下の場合にはほとんどの (Cr) が 2 価であることを示した。このときの酸素分圧は粗く近似して 10^{-14} atm である。本研究では 1500°C を例に挙げると $a_{\text{C}}=1, P_{\text{CO}}=1$ atm から $P_{\text{O}_2}=2.5 \times 10^{-16}$ atm である。この程度の酸素分圧では以上の知見からスラグ中 Cr の存在形態は Cr^{2+} が支配的であると考えられる。

熱力学的に考察してみよう。2 価と 3 価のクロムが存在した場合本研究における平衡関係は次の式で示される。



ここで実験条件, $a_{\text{Cr}_3\text{C}_2}=1, a_{\text{C}}=1, P_{\text{CO}}=1$ atm, 1500

$^\circ\text{C}$ を考慮し, それぞれの化合物の標準生成自由エネルギー変化⁵⁾から

$$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 3.92 \times 10^{-16} \dots \text{A-(3)}$$

$$a_{\text{CrO}} = 3.79 \times 10^{-3} \dots \text{A-(4)}$$

を得る。スラグ中 Cr の活量係数についての報告は無いが FINN らの結果¹¹⁾ および Cr_2O_3 の溶解度¹²⁾ から $\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \approx 1 \sim 30$ と推定される。したがつてもし 3 価のクロムが存在できるとしてもモル分率で $10^{-15} \sim 10^{-16}$ と予想され, 2 価のクロムの活量係数が極端に大きく (10^{12} 程度) ない限りは, 存在するクロムのほとんどは 2 価のクロムであると考えられる。

文 献

- 1) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt.Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch, 21 (1935), p. 231
- 2) C. W. MCCOY and W. O. PHILBROOK: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 226
- 3) 新実稔生, 松下幸雄, 金森九郎: 鉄と鋼, 41 (1955), p. 1075
- 4) W. J. RANKIN and A. K. BISWAS: Trans. Inst. Min. Met. C, 87 (1978), p. 60
- 5) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), [Academic Press]
- 6) 片山 博: 日本金属学会会報, 16(1977), p. 851
- 7) 伊藤公久, 佐野信雄: 鉄と鋼, 66(1980), S666, および鉄と鋼, 67 (1981), p.2131
- 8) K. P. ABRAHAM, M. W. DAVIES, and F. D. RICHARDSON: JISI (1960), p. 82
- 9) H. F. MARSTON and D. KNIGHT: Analyst, 102 (1977), p. 745
- 10) J. W. ROBISON Jr and R. D. PEHLKE: Met. Trans., 5 (1974), p. 1041
- 11) C. FINN and D. B. WELLBELOVED: Proc. 3rd International Meeting on Solid State Ionics and Galvanic Cells (1980), p. 156, Tokyo
- 12) R. G. WARD; An Introduction to the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking (1962) [Edward Arnold Co.]