

(115) MgO·Cr₂O₃ のスラグ中への溶解度に及ぼす酸素分圧の影響

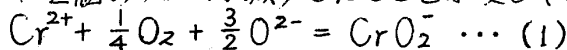
東京大学 工学部

○森田一樹 佐野信雄
高山直樹(現 東京エレクトロン)

1. 緒言 クロム鉻石の溶融還元実験を試みた結果, CaO, SiO₂等を添加してスラグ中に残留するスピネル MgO·Cr₂O₃の溶解を促すことにより, 速やかなクロムの還元と歩留りの向上がもたらされることが判明したので¹⁾, MgO·Cr₂O₃の溶解度の大きいスラグ組成を模索する目的で, 空気雰囲気下1600°Cで様々なスラグ組成にわたってその溶解度の測定を行ってきた²⁾。しかし, クロムは2価, 3価, 6価等, 多種の価数を持ち, 実際, 空気雰囲気下での測定結果では, 特に高温基性スラグの場合, 多くのクロムが6価として存在した。過剰の炭材が共存する溶融還元時には, 酸素分圧は非常に低く, 6価のクロムCrO₃は存在せず, むしろ2価のクロムCrOの出現が予想される。本研究では, 空気雰囲気から酸素分圧を下げ, その溶解度に及ぼす影響, 2価のクロムの出現の有無を調べ, 空気雰囲気下で有効であったCaO添加の影響を低酸素分圧下で検討した。

2. 実験方法 MgOるつぼ(内径15mm, 高さ30mm)の底にスピネルMgO·Cr₂O₃を敷き, その上に試薬を混合して作成したスラグをのせ, 1600°Cタンマン炉中で18時間溶融平衡させて, 取り出したスラグの組成分析を行った。酸素分圧は主にCO-CO₂混合ガスを用いて制御したがP_{O₂} ≃ 10⁻¹⁰ atm以下ではガス混合の精度に問題があるので, CO雰囲気下のFe-C合金(%C=0.14~0.70)浴上に前記るつぼを浮かせて, 同合金中の炭素濃度により雰囲気中の酸素分圧を調整した。

3. 実験結果 MgO-SiO₂-Cr₂O₃ 3元素スラグのMgO·Cr₂O₃と2MgO·SiO₂ 両相飽和の点において, 空気雰囲気から酸素分圧を下げたところ, Fig.1の実線で示すように, 酸素分圧の低Fに伴い, 一端, 溶解度は減少し, P_{O₂} ≃ 10⁻³ atmで最小値を示しその後は増加し続けた。また, 2価のクロムの出現も確認され, その割合は酸素分圧の低下に伴い増加した。2価のクロムの存在がスピネルの溶解度の増加に大きく影響を及ぼしているものと考えられる。次に, 本系スラグにCaOを添加しその影響を調べた。CaOを全体量の10wt%添加し, 同様に酸素分圧依存性を調べたところ, Fig.1の破線で示すように同様の傾向が得られたが, 最小値の位置は低酸素分圧側にシフトし, 空気雰囲気中ではCaO添加により溶解度は増加したのに対し, 低酸素分圧下では溶解度は減少した。P_{O₂} = 2.2 × 10⁻⁹ atmにおいてCaO濃度による溶解度の変化を示したのがFig.2である。CaO濃度の増加とともに, 溶解度, 2価のクロムの割合ともに下がっている。このことは2価のクロムイオンCr²⁺と3価のクロムの錯イオンCrO₂⁻の間の平衡が(1)式で表わされ, 塩基度の増加に伴い, 2価のクロムが減少したことを示唆している。



4. 結言 スピネルMgO·Cr₂O₃の溶解度は酸素分圧に大きく依存し, 2価のクロムの割合の増加に伴いスピネルの溶解度は飛躍的に増加した。空气中で有効であったCaOの添加も還元雰囲気下では, 2価のクロムの割合を下げ, スピネルの溶解度を減少させてしまうことが判明した。

1) 興格, 森田, 佐野: 鉄と鋼 70(1984) S114, 2) 森田, 渋谷, 佐野: 鉄と鋼 71(1985) S141

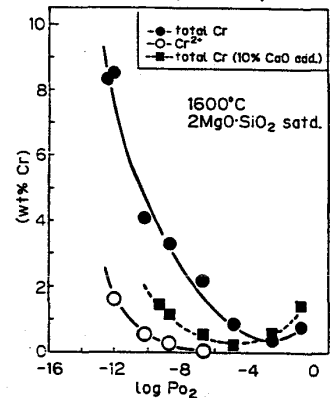


Fig.1 Oxygen partial pressure dependence of the solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO-SiO₂-CrO_x melts.

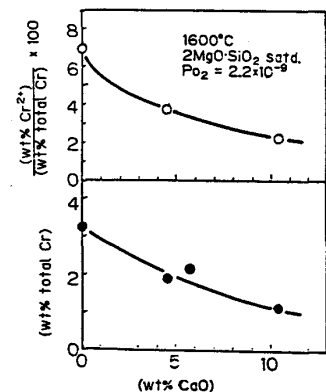


Fig.2 Effect of CaO content on the solubility of MgO·Cr₂O₃ under reducing conditions.