

© 1988 ISIJ

寄 書

# 固体クロマイトと平衡する Fe-Cr-C 合金の熱力学

森 田 一 樹\*・佐 野 信 雄\*<sup>2</sup>

## Thermodynamics of Fe-Cr-C Alloy in Equilibrium with Solid Chromite

Kazuki MORITA and Nobuo SANO

### Synopsis:

The equilibrium between chromite and Fe-Cr-C alloy under CO atmosphere was studied at 1500-1650°C. Higher temperature and lower  $P_{CO}$  were found to be favorable for the reduction of chromite. Experimental results demonstrated that 1 wt% C-18 wt% Cr crude stainless steel may be directly produced under  $P_{CO} = 1$  atm at 1600°C on smelting reduction.

In case of using chromium ore as chromite, the results were almost same as those with  $MgO \cdot Cr_2O_3$  saturated with MgO. This indicates that the latter can be used in thermodynamic simulation of the reduction of chromium ore.

**Key words:** smelting reduction; chromium; ferrochromium; chromite; stainless steel.

## 1. 緒 言

近年試みられているクロム鉱石の溶融還元プロセスでは、過剰のークスを還元剤および熱源として供給するため、生成する金属は必然的にほぼ炭素飽和に近い Fe-Cr-C (wt% C = 6~7) 合金となる。しかし後の VOD 法や AOD 法による脱炭工程での負担を軽減するためには、炭素濃度のより低い Fe-Cr-C 合金の溶製が望ましい。本研究では溶融還元で低炭素合金が直接製造できるか否かの熱力学的可能性を検討する目的で、CO 雰囲気下での固体クロマイトと Fe-Cr-C 合金間の平衡、すなわち合金中の炭素濃度とクロム濃度の関係を測定した。

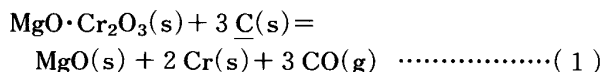
実際のクロム鉱石中には FeO や  $Al_2O_3$  が含まれており、その鉱物組成は  $(Fe, Mg)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3$  と表されるが、還元過程では酸化鉄の優先還元に伴い  $MgO \cdot (Cr, Al)_2O_3$  が生成する。ここでは、熱力学的な整理を容易にするためにクロマイトとして主に  $MgO \cdot Cr_2O_3$  (一部では天然クロム鉱石) を対象とした。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 実験原理

溶融 Fe-Cr-C 合金と人工的に作成したクロマイト  $MgO \cdot Cr_2O_3$  または天然クロム鉱石とを MgO るつぼ中 CO 雰囲気下で (1) 式に従って平衡させ、合金中の炭

素濃度とクロム濃度との関係を調べた。



ここで  $\underline{\quad}$  はその元素が金属相中にあることを表す。また、クロマイト中の Mg は一部 Fe で置換されている可能性はあるが、本実験のような還元雰囲気下では FeO の活量は低く、(例えば 1600°C,  $P_{CO} = 1$  atm,  $a_C = 0.02$  で純 Fe と平衡する FeO の活量  $a_{FeO} = 0.02$ ) クロマイト中での Fe の存在は考慮に入れなかつた。

### 2.2 試料

クロマイト  $MgO \cdot Cr_2O_3$  には化学量論量より 20% 過剰の試薬 MgO と試薬  $Cr_2O_3$  とを配合して作成したものを、天然クロム鉱石には南アフリカ産 Table 1 のものを用いた。鉄およびクロムには電解試薬を、グラファイトには高純度グラファイトブロックの切削屑を用いた。

### 2.3 実験装置および実験操作

るつぼには MgO 製のもの (外径 20 mm, 内径 16 mm, 高さ 30 mm または外径 10 mm, 内径 7 mm, 高さ 40 mm) を用い、鉱石を用いた一部の試験では  $Al_2O_3$  るつぼ (外

Table 1. Composition of chromium ore in South Africa (wt%).

T. Cr	T. Fe	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	CaO	P	S
30.48	20.68	9.56	16.50	2.08	0.42	0.002	0.004

昭和 63 年 2 月 3 日受付 (Received Feb. 3, 1988)

\* 東京大学大学院 (Graduate School, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku, Tokyo 113)

\*<sup>2</sup> 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

径 10 mm, 内径 6 mm, 高さ 40 mm) を使用した。

所定組成に秤量した Fe-Cr-C 合金粉末 5 g (または 2 g) およびクロマイト 1 g (または 0.2 g) を上記のつぼに入れ, アルミナ製のホルダーに固定した後, 設定温度に保たれたタンマン炉に挿入し, CO ガスまたは CO-Ar 混合ガスを 70 ml/min 流しながら 15 h 保持した。本実験においては (1) 式の反応が平衡に到達後も若干の脱炭反応が見られ, 時間を追って平衡到達を確認することはできなかつたが, メタル 5 g を用いた実験では, 12 h の実験終了後のメタル中の Cr 濃度と C 濃度との関係が C-Cr グラフ上で 1 本の線にほぼ収束したので, (1) 式の反応は 15 h で十分平衡に到達しているものと考えた。試料を取り出し Ar ガスを吹き付け急冷した後, 合金の組成分析を行った。なお, クロム鉱石を用いて行った実験の一部では, 実験後の鉱石中の鉄分析や X線回折による酸化物相の同定を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 CO 雰囲気下でクロマイト $MgO \cdot Cr_2O_3$ を用いた実験

1550°C, 1600°C, 1650°C で CO 1 気圧のもとで行った実験結果を Fig. 1 に示す。合金中の炭素濃度の増加とともにクロム濃度が増加している。また, 同じクロムレベルを得るのに必要な炭素量は高温ほど少なくてすむこともわかる。例えば, 18 wt% Cr 粗鋼を 1600°C, CO 1 気圧で得るためには, 炭素濃度は約 1.0 wt% で足りることになる。実際のクロム鉱石の熔融還元においては, スラグ相の容積が大きいため還元の主反応はスラグ-バルクメタル界面からかなり離れたコークス-スラグ界面で進行すると考えられている。従って, スラグ-バルクメタル界面を局部的に攪拌してスラグ中の酸化クロムによる脱炭反応を促進させることができればより炭素濃度の低いステンレス粗鋼が得られるものと考えられ

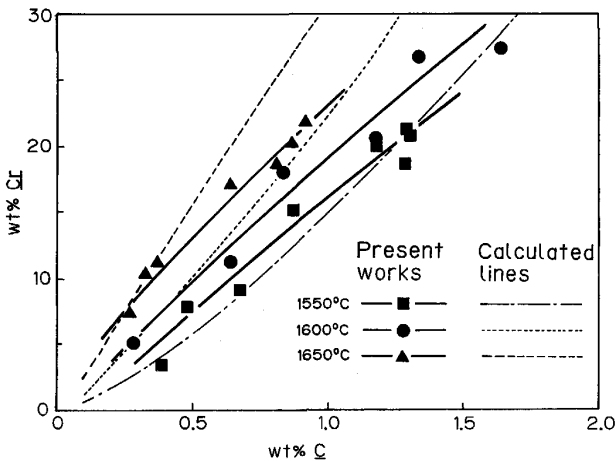


Fig. 1. Relationship between carbon and chromium contents in molten iron equilibrated with  $MgO \cdot Cr_2O_3$  ( $MgO$  satd.) under  $P_{CO} = 1$  atm.

る。

また, 図中に理論計算値を点線で示し比較した。各温度での計算値は測定結果と比較的よく一致しているが, 1600°C, 1650°C の高 Cr 濃度範囲 (wt% Cr > 10) では理論計算値より低 Cr (高 C) 側にずれている。これは後述する計算で用いた Cr, C の活量データが 1540°C のものであり, その温度補正をしていないためと考えられる。理論計算は以下のように行った。本実験では前述 (1) 式の反応が平衡に到達しており, その平衡定数は (2) 式で与えられる。

$$K_1 = a_{MgO} \cdot a_{Cr}^2 \cdot P_{CO}^3 / (a_{MgO \cdot Cr_2O_3} \cdot a_C^3) \dots\dots (2)$$

ここで, 前報<sup>1)</sup> で求めた  $MgO(s) + Cr_2O_3(s) = MgO \cdot Cr_2O_3(s)$  の生成自由エネルギー ( $\Delta G^\circ = -126800 + 47.3 T$  (J/mol)) および  $Cr_2O_3(s), CO(g)$  の標準生成自由エネルギー<sup>2)</sup> から (1) 式の自由エネルギー  $\Delta G^\circ_1$  を求めると, (3) 式が得られる。

$$\Delta G^\circ_1 = -RT \ln K_1 = 893700 - 551.9 T \text{ (J/mol)} \dots\dots (3)$$

また, (2) 式において  $a_{MgO} = a_{MgO \cdot Cr_2O_3} = P_{CO} = 1$  なので, 各温度で (4) 式~(6) 式の関係が得られる。

$$a_{Cr}^2 = 1664 a_C^3 \quad (1550^\circ C) \dots\dots (4)$$

$$a_{Cr}^2 = 8033 a_C^3 \quad (1600^\circ C) \dots\dots (5)$$

$$a_{Cr}^2 = 35710 a_C^3 \quad (1650^\circ C) \dots\dots (6)$$

クロムの固体基準の活量および炭素の固体グラファイト基準の活量係数には大谷<sup>3)</sup> の 1540°C での測定値を用いて, (4) 式~(6) 式を満足するような [wt% C] と [wt% Cr] との関係求めた。

RICHARDSON ら<sup>4)</sup> による CO 1 気圧下で  $Cr_2O_3$  と平衡する鉄中のクロム濃度と炭素濃度との関係の 1600°C での測定結果を, Fig. 2 に本実験結果と比較して一点鎖線で示す。両者の差は, 彼らの実験では  $a_{Cr_2O_3} = 1$  であるのに対し, 本実験では  $a_{MgO \cdot Cr_2O_3} = 1, a_{MgO} = 1$  より  $a_{Cr_2O_3} = 0.088^1)$  であることに起因する。本実験結果から  $a_{Cr_2O_3} = 1$  の場合を予測した計算結果を図中点線で示すが, これと RICHARDSON らの値はほぼ一致している。

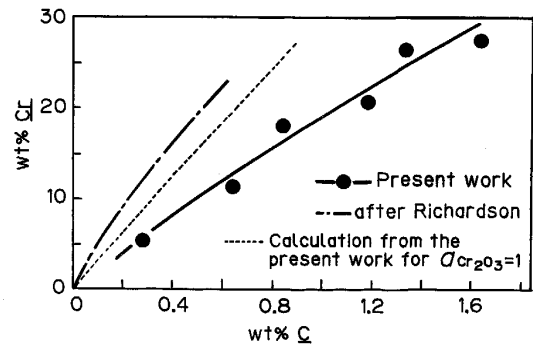


Fig. 2. Comparison between present work (equilibrated with  $MgO \cdot Cr_2O_3$  and  $MgO$ ) and the data of RICHARDSON (equilibrated with  $Cr_2O_3$ ).

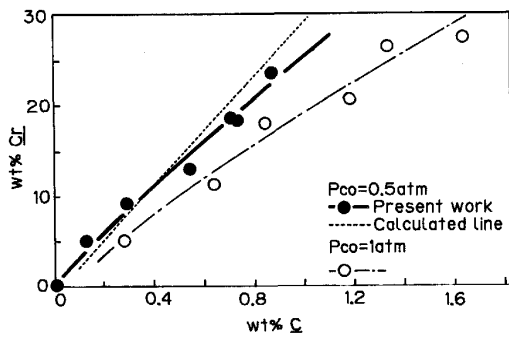


Fig. 3. Relationship between carbon and chromium contents in molten iron equilibrated with  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{MgO}$  satd.) under  $P_{\text{CO}} = 0.5$  atm at  $1600^\circ\text{C}$ .

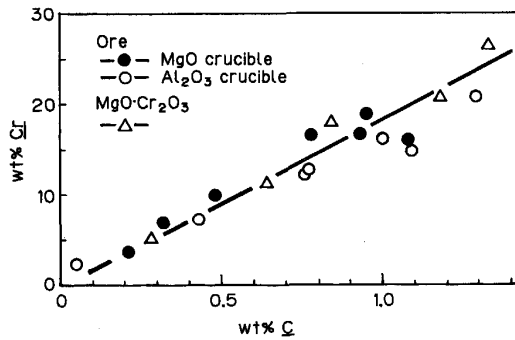


Fig. 4. Relationship between carbon and chromium contents in molten iron equilibrated with chromium ore under  $P_{\text{CO}} = 1$  atm at  $1600^\circ\text{C}$ .

次に  $P_{\text{CO}} = 0.5$  atm,  $1600^\circ\text{C}$  で行つた実験結果を,  $P_{\text{CO}} = 1$  atm の場合と比較して Fig. 3 に示す. 18 wt% Cr 合金を得るために必要な炭素濃度は,  $P_{\text{CO}} = 1$  atm の場合 1 wt% であつたのに対し,  $P_{\text{CO}} = 0.5$  atm の場合は 0.7 wt% であることがわかる. 図中破線は Fig. 1 に示した  $1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 1$  atm における本研究の実験結果から得られた  $a_{\text{Cr}}^2$  と  $a_{\text{C}}^3$  の間の直線回帰による関係式を  $P_{\text{CO}} = 0.5$  atm の場合に変換して求めた予測結果である. 本実験結果と予測計算結果とはよく一致している.

### 3.2 CO 雰囲気下で天然クロム鉱石を用いた実験

$1600^\circ\text{C}$ , CO 1 気圧下で固体クロマイトとして天然クロム鉱石を用いた実験結果を Fig. 4 に示す.  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  を用いた場合とほぼ同じ曲線になっている. 共存するクロム鉱石中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量が前述の 0.088 を超えた場合には  $\text{MgO}$  るつぽと反応して  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  を生成し  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量が 0.088 まで下がる可能性がある. その現象の有無を検証するためにそのような反応の可能性のない  $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぽを一部の試験で用いた. これは,  $\text{MgO}$  るつぽを用いた際, るつぽ表面で  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  が生成するほど鉱石中の  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$

が大きければ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  るつぽの使用により同一炭素濃度で  $\text{MgO}$  るつぽを用いた場合よりも高い Cr 濃度の合金が得られると予想されたためである. 実際には Fig. 4 のとおりるつぽ材による差異は認められず,  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  の生成反応は起こっていないものと判断した.

最近, HEALY<sup>5)</sup>は各種クロム鉱石を炭素還元した場合,  $1600^\circ\text{C}$  で 1.2 wt% C-30 wt% Cr 粗鋼が得られるという計算結果を示しており, これによれば本実験結果 (1.7 wt%) より低炭素濃度の合金が得られることになる. 彼は鉱石中の  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  等のスピネル型固溶体が理想混合をすると仮定しているが, 実際は前報<sup>1)</sup>の測定結果のとおり理想混合から負に偏倚した固溶体をつくるので, 彼の  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量の推定値の誤差が本実験結果との差となつて現れたものと判断できる.

また, 実験後の鉱石中の酸化鉄はほとんど還元されており, X線回折等の結果からも実験後共存したクロマイトは  $\text{MgO}\cdot(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$  であることがわかつた. クロマイト中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が混入し  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量が下がっているにもかかわらず, 純粋な  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  を用いた場合とほぼ同じ結果が得られているのは,  $\text{MgO}$  るつぽを用いても実際のクロマイト中の  $\text{MgO}$  の活量が 1 に達していないので  $\text{MgO}$  が共存する場合に比べて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量が上がり, 結果として  $\text{MgO}$  と  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  が共存する 3:1 の場合と同じ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量の値 (0.088) となつたためと推測できる.

## 4. 結 言

固体クロマイトと Fe-Cr-C 合金間の平衡を CO 雰囲気下  $1550\sim 1650^\circ\text{C}$  で測定した結果, CO 分圧を下げ高温にするほどクロムの還元反応は進行し,  $1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 1$  atm,  $\text{MgO}$  飽和の  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  共存下で, 炭素濃度が 1 wt% 以下の 18 wt% Cr 粗鋼を熔融還元により直接得る可能性を熱力学的に明らかにした.

また, 天然クロム鉱石中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の活量は  $\text{MgO}$  で飽和した  $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  中のそれ (0.088) とほぼ等しいことがわかつたので, 実際の鉱石の還元反応平衡を模擬試験する場合, 前者の合成クロマイトを用いてもよいと判断できる.

## 文 献

- 1) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 999
- 2) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 7, 10 [Academic Press]
- 3) M. OHTANI: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Ser. A, 8 (1956), p. 337
- 4) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: J. Iron Steel Inst., 175 (1953), p. 257
- 5) G. W. HEALY: Iron Steelmaker, 14 (1987) Dec., p. 51