

論文

MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO 系スラグへの空气中
1600°Cにおけるクロマイトの溶解度森田 一樹*・渋谷 知生*²・佐野 信雄*³The Solubility of the Chromite in MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO
Melts at 1600°C in Air

Kazuki MORITA, Tomoki SHIBUYA and Nobuo SANO

Synopsis:

The solubility of the microchromite MgO·Cr₂O₃ into MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts were measured at 1600°C in air, to understand the behavior of smelting reduction of chromite ore. The solubility of microchromite were 1.1-4.5wt% Cr₂O₃ in MgO-SiO₂-Cr₂O₃ melts. In MgO-CaO melts, they were as much as 40-55wt% Cr₂O₃, although more than 50% of chromium exists as Cr⁶⁺ in the high CaO and low MgO region. The solubility of the microchromite increased from 0.2-0.8wt% Cr₂O₃ to 0.5-2.6wt% Cr₂O₃ by adding CaO to the MgO-Al₂O₃-SiO₂ melts. For Al₂O₃ containing melts, the chromium in the chromite MgO·Cr₂O₃ was substituted by aluminum in proportion to Al₂O₃ content in the melt.

Key words: slag; phase diagram; chromite; solubility; smelting reduction.

1. 緒 言

ステンレス鋼の装入原料となるフェロクロムは現在、電気炉を用いて製造されているが、近年電気エネルギーを用いない新製造法として熔融還元によるフェロクロムやステンレス粗鋼の溶製が試みられている^{1)~21)}。著者らはプラズマ溶解炉を用いて溶銑にクロム鉱石を添加し、ステンレス粗鋼の直接製造を試みた結果、スラグ中に残留する未還元クロムを主にピクロクロマイト MgO·Cr₂O₃ と同定し、CaO, SiO₂ 等の添加でスラグ中へのピクロクロマイト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可能であることを明らかにした³⁾。また、榎戸らの結果では、熔融還元反応開始後数十分は反応速度は0次反応で整理でき、クロマイトの溶解速度、溶解度がクロムの還元反応を律していると考えられている⁶⁾。クロムは鉱石中で (Fe, Mg)O·(Cr, Al, Fe)₂O₃ の複合スピネル型固溶体で存在し²²⁾²³⁾、還元過程での Fe の優先還元に伴い、MgO·(Cr, Al)₂O₃ が生成する。従つて、クロム鉱石中の特にクロムの熔融還元に適したスラグとしてはクロマイト MgO·

(Cr, Al)₂O₃ の溶解度が大きいものを選ぶ必要があるが、Cr₂O₃, MgO および Al₂O₃ を含む系の状態図の報告は少なく、上記クロマイトの溶解度はあまり知られていない。

本研究ではクロマイトの溶解度が大きいスラグ組成を探索する目的で、クロム鉱石中の脈石成分 (MgO, Al₂O₃, SiO₂ etc.) と添加フラックス (CaO, SiO₂) から考えられる MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO 系スラグ中へのピクロクロマイト MgO·Cr₂O₃ を主体とするクロマイトの溶解度を空气中 1600°C で測定した。

2. 実験方法

2.1 試料作成

MgO·Cr₂O₃ は試薬 MgO と Cr₂O₃ を、CaO·Cr₂O₃ は試薬 CaCO₃ を焼成して得た CaO と Cr₂O₃ をそれぞれモル比 1:1 で均一に混合粉碎したものを約 15 t/cm² で圧縮成形し、1620°C で 12 h 焼成して得た。これらの化合物は、X線ディフラクトメーターにより同定、確認した。

スラグは、CaO には上記のものを、その他の成分に

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 5 月 8 日受付 (Received May 8, 1987)

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

*² 東京大学工学部 (現: 住友金属工業(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

については特級試薬を用い、所定組成に秤量して均一に混合した後実験に供した。

2.2 実験手順

2.1 で作成したクロマイト試料 1.5 g とスラグ 4 g を白金るつば (内径 20 mm, 高さ 25 mm) に入れる。クロマイト以外に、MgO, CaO を飽和させる場合には、それぞれ、MgO るつばの破片とバインダーとして 1 wt% Cr₂O₃ を添加して焼成した塊状 CaO を共存させた。

試料は PID コントローラーで 1600±2°C に制御したタンマン炉の均熱帯に挿入し、あらかじめ平衡到達を確認した 18 h ないし 21 h 空気雰囲気下で熔融平衡させた。実験時間については以下のように定めた。Al₂O₃ を含まない系のスラグでは、粘性の高い 35 wt% CaO-65 wt% SiO₂ の組成の初期スラグを用いた結果 15 h でスラグ組成が一定に達したので、実験時間を 18 h とした。Al₂O₃ を含む系のスラグでは、初期組成 20 wt% MgO-30 wt% Al₂O₃-50 wt% SiO₂ のスラグを用いた結果 18 h でクロマイト中濃度分布は存在するものの、スラグ組成は見かけ上一定に達したので、クロマイト-スラグ界面近傍では平衡が成立しているものと考え、実験時間を 21 h と定めた。取り出した試料は急冷後、熔融したスラグ相と共存酸化物相 (主にクロマイト) とに分離し、スラグ中クロム濃度を分析して溶解度を求めた。

スラグの組成分析には、Cr は過マンガン酸カリウム酸化還元滴定法、Ca, Mg は EDTA キレート滴定法、Si, Al は重量法を用い、特に Cr に関しては全 Cr と 6 価 Cr を分別定量し、3 価および 6 価のクロム酸化物量を求めた。なお、6 価 Cr は、アルゴン気流中希硫酸で試料を加熱することにより、6 価 Cr を抽出し、そのまま滴定に供して定量した。また、X線ディフラクトメーターにより飽和酸化物相の同定も一部行つた。

3. 結果および考察

3.1 MgO-SiO₂ 系

空気雰囲気下における本系状態図は既に KEITH により報告されている²⁴⁾。その状態図によると 1600°C では液相領域は非常に狭く、MgO·Cr₂O₃ の飽和溶解度は 1~4 wt% Cr₂O₃ である。そこで本実験の溶解度測定方法の妥当性を検討する意味で、本スラグ系における MgO·Cr₂O₃ の飽和溶解度を測定し比較を行つた。Fig. 1 に示すように、本研究の測定結果は液相線温度の測定による KEITH の結果とほぼ一致し、溶解度は 1.1~4.5 wt% Cr₂O₃ であつた。このことから本測定方法は妥当であることがわかる。

溶解度は MgO 濃度の増加とともに下がっている。こ

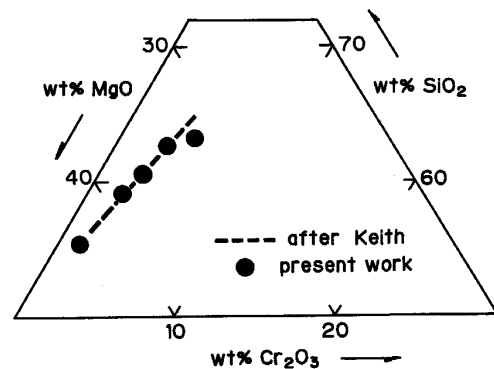


Fig. 1. Solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO-SiO₂ melts at 1600°C in air.

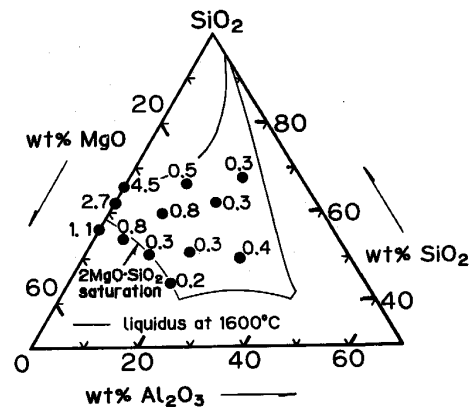


Fig. 2. Solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO-Al₂O₃-SiO₂ ternary melts at 1600°C in air (The number denotes wt% Cr₂O₃).

の事実は (1) 式のクロマイトの溶解反応を考えると、 $a_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = 1$ の MgO·Cr₂O₃ 固相と平衡する熔融スラグの MgO と Cr₂O₃ の活量の積 $a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ は (2) 式より温度一定では常に一定値をとるので、スラグ相の MgO 濃度の増加により a_{MgO} が大きくなると、それに反比例して $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ が小さくなることで定性的に説明がつく。

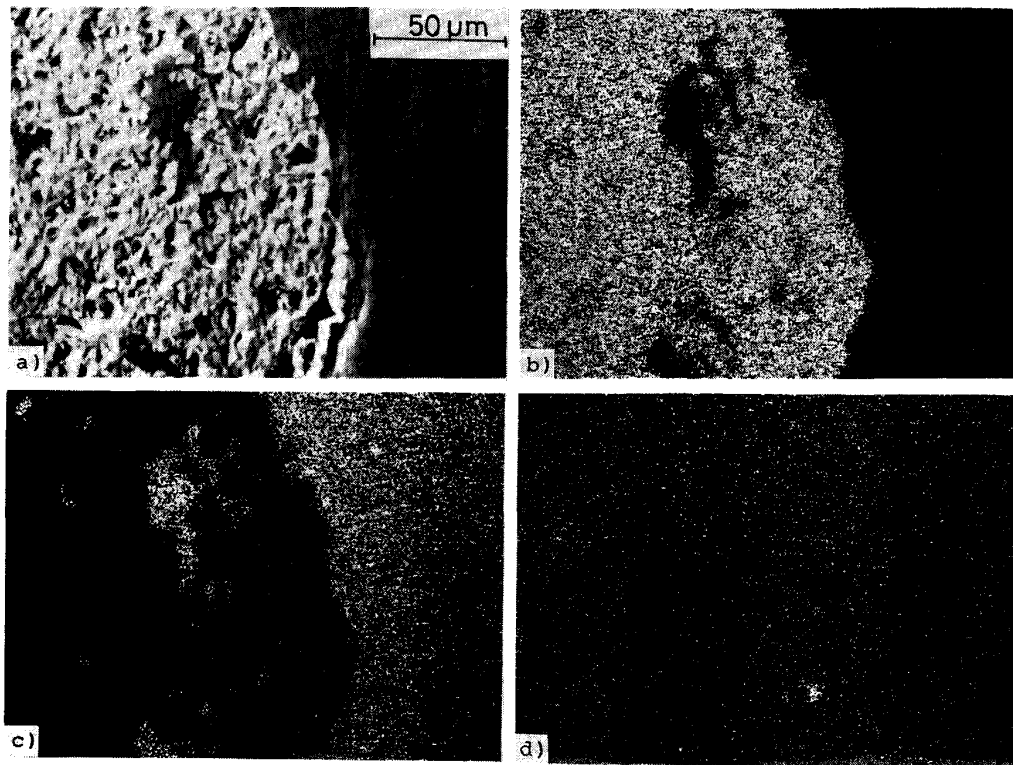
$$\langle \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle = (\text{MgO}) + (\text{Cr}_2\text{O}_3) \dots \dots \dots (1)$$

$$K = a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} / a_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} \dots \dots \dots (2)$$

ここで K : (1) 式の平衡定数, a_i : i 成分の活量, $\langle \rangle$: 純粋固体, $()$: 熔融スラグ中の成分, を表す。なお、本系スラグ中 Cr はすべて 3 価として存在した。

3.2 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系

クロム鉱石中には、Cr₂O₃ 以外に脈石成分として、MgO, Al₂O₃, SiO₂ が多く含まれており、その熔融還元時に、CaO 等のフラックスなしに得られるスラグは 3.1 の系に Al₂O₃ を加えた本系である。溶解度の結果を MgO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系状態図上に wt% Cr₂O₃ の値として Fig. 2 に示した。Al₂O₃ 濃度の増加とともに溶



a) S.E. b) Cr c) Si d) Al

Photo. 1. EPMA image across the interface between slag and chromite.

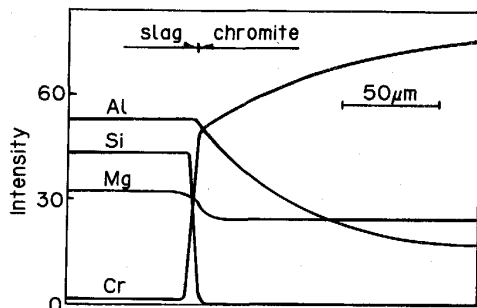
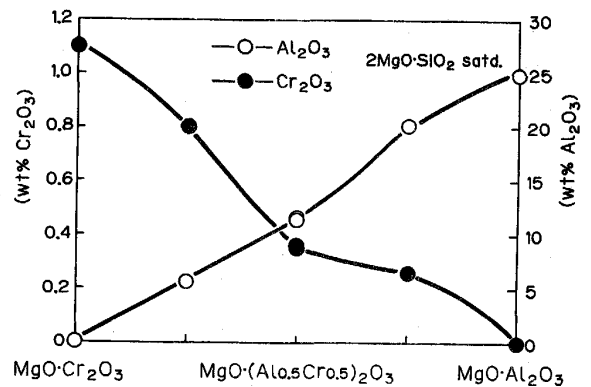


Fig. 3. EPMA line analysis across the interface between slag and chromite.

解度は大幅に減少し、1 wt% Cr_2O_3 以下となった。また、本系スラグ中でも Cr はすべて3価として存在した。

また、 Al_2O_3 を含む本系スラグと平衡するクロマイトは、純粋な $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ではなく一部の Cr が Al に置換され $\text{MgO}\cdot(\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ の形になっている。なお、上記の x が 0.5 より小さい場合はスピネル、0.5 より大きい場合はクロマイトとすべきであるが、ここでは両方の場合ともクロマイトと呼称することにする。Photo. 1 に実験後のクロマイト-スラグ界面の EPMA による面分析結果を、Fig. 3 に同線分析結果を示す。クロマイト相中で Al が Cr を置換しながら拡散していく様子

Fig. 4. Relationship between chromite and slag compositions in $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ melts at 1600°C in air.

がわかる。そこで、本系スラグにおいてクロマイト相中の Al の置換の割合とそれに平衡するスラグ中の Cr_2O_3 濃度および Al_2O_3 濃度との関係を Fig. 2 の $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 飽和線上の組成で調べた。実験には所定組成に合成したクロマイトを用い、初期スラグ組成を種々に変えて実験を繰り返した。このようにして、実験終了後も組成の変化がない場合を平衡スラグ組成とした。Fig. 4 に示すように、クロマイト相中の Al の置換の割合の増加に伴い、それと平衡するスラグ中の Cr_2O_3 濃

度の減少, Al₂O₃ 濃度の増加が見られた. 本実験結果および MUAN が MgO·Cr₂O₃ と MgO·Al₂O₃ はほぼ理想混合の固溶体をつくるとしている²⁵⁾ ことから, 本系スラグにおいて Al₂O₃ 濃度が増加するとクロマイト相中の MgO·Cr₂O₃ の活量は下がりその溶解度も低下することが説明できる.

さらに, Fig. 3 において強度と濃度が比例すると仮定して 1600°C におけるクロマイト相中の Al, Cr の相互拡散係数 D_{Al-Cr} を見積もることができる. 固体酸化物中の拡散は十分に遅く, 非定常状態の平板半無限方向への拡散と考えられるので, (3)式が適用できる.

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Al-Cr} \cdot t}}\right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで x : クロマイト-スラグ界面からの距離 (m), t : 時間 (s), $C(x, t)$: x, t におけるクロマイト相中 Al 濃度, C_1 : クロマイト-スラグ界面のクロマイト相中 Al 濃度, C_0 : 無限大の距離におけるクロマイト相中 Al 濃度 (=0) を表す. 従つて, D_{Al-Cr} は Fig. 5 に示す $\operatorname{erf}^{-1}\left(1 - \frac{C(x, t) - C_0}{C_1 - C_0}\right)$ vs. x のグラフの傾き $2\sqrt{D_{Al-Cr} \cdot t}$ より求めることができる. なお, 本試料の実験時間は 21 h なので t の値として 7.56×10^4 (s) を用いた. x が大きくなると D_{Al-Cr} の値が大きくなる傾向を示すが, これは Photo. 1 の 2 次電子像からわかるように, クロマイト相中の拡散距離 50 μm 以内でのスラグの一部の混在が避けられず, その部分からの Al の拡散の影響が現れているものと考えられる. 従つて, D_{Al-Cr} のおよその値を $2.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ と見つめることができる. この値は 1600°C の Al₂O₃ 中 Al の自己拡散係数 $1.4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ²⁶⁾, Cr₂O₃ 中 Cr の同 1 ×

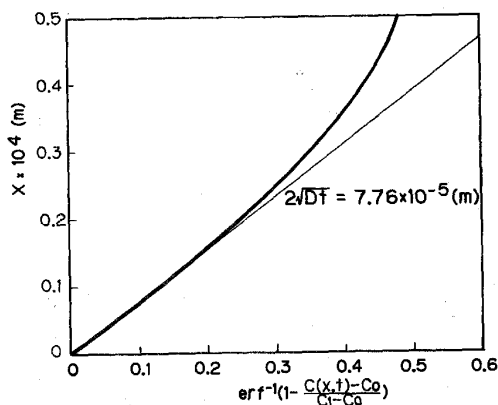


Fig. 5. Relationship between $\operatorname{erf}^{-1}\left(1 - \frac{C(x, t) - C_0}{C_1 - C_0}\right)$ and x .

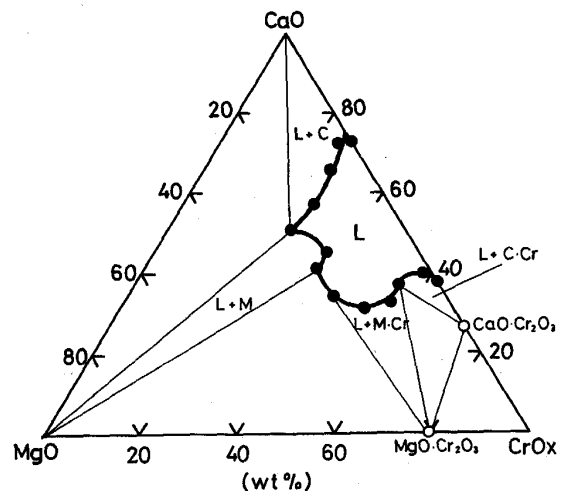
$10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ²⁷⁾ のほぼ中間的な値であり, このことから, 固体状態でのクロム酸化物の還元において, 純粋な Cr₂O₃ に比べ実際の鉍石 (Al₂O₃ を含むクロマイト) の還元速度は約 30 分の 1 程度とはるかに低くなるとする山名らの結果²⁾ をよく説明できる.

3.3 MgO-CaO 系

熔融還元時にフラックスとして添加される CaO の影響を調べる目的で, 3:1 の系の SiO₂ を CaO に代えて溶解度の測定を行った. MgO-CaO-CrO_x 系は FORD らの低温域での平衡相図²⁸⁾ しか知られておらず, 1600°C での液相領域がわからないため, 次のような方法で測定した. それぞれの二元系状態図によると, MgO-Cr₂O₃ 系²⁹⁾, MgO-CaO 系³⁰⁾ では 1600°C で液相は出ないが, CaO-Cr₂O₃ 系³¹⁾ ではかなり広域な組成範囲で液相が現れる. そこで, 初期スラグ組成を, wt% CaO/wt% Cr₂O₃=1, wt% MgO=10~20 として実験を行った.

また, 本系のような CaO の活量の高いスラグでは, 安定な化合物である CaO·Cr₂O₃ の存在も考えられるので, MgO·Cr₂O₃ 以外に CaO·Cr₂O₃ の飽和溶解度, 両相共存での飽和溶解度の測定も行った. さらに本系スラグの 1600°C での液相領域を調べるため, MgO, CaO についても各酸化物を飽和させることにより溶解度の測定を行った.

結果を Fig. 6 に示す. なお, スラグ中では Cr は 3 価および 6 価の状態で存在するので, クロム酸化物を CrO_x で示す. また, 各飽和溶解度線の交点は両酸化物が同時に飽和している点を表す. Fig. 1 に示す MgO-SiO₂ 系に比べて MgO·Cr₂O₃ の溶解度は 40~55 wt% CrO_x と大幅に増加し, 液相領域も広がった.



L: Liquid M: MgO C: CaO Cr: Cr₂O₃
Fig. 6. Liquidus for the MgO-CaO-CrO_x ternary system at 1600°C in air.

CaO-CrO_x 二元系に関しては、FORD ら測定の状態図³¹⁾によると、CaO 飽和組成では 22 wt% Cr₂O₃、CaO·Cr₂O₃ 飽和組成では 60 wt% Cr₂O₃ であるが、本実験結果では CaO 飽和組成が 23.4 wt% CrO_x (8.8 wt% Cr₂O₃, 14.6 wt% CrO₃)、CaO·Cr₂O₃ 飽和組成が 61.0 wt% CrO_x (22.6 wt% Cr₂O₃, 38.4 wt% CrO₃) であり、彼らのデータでは Cr を 3 価で表示しているものの、ほぼ一致した結果が得られた。

しかし本系は高塩基性スラグであり空気雰囲気下での測定のため、6 価のクロム酸化物 CrO₃ が多く存在し、特に高 CaO 域、低 MgO 域では、50% 以上の Cr は 6 価として存在した。Cr₂O₃ の融点が 2265°C²⁹⁾³⁰⁾ であるのに対し、CrO₃ の融点が 196~198°C³²⁾ と非常に低いことから、CrO₃ そのものがクロマイトを溶解する溶媒として大きく寄与しているものと考えられる。また、CO-CO₂ 混合ガス比を制御し酸素分圧を下げて実験を行った結果、P_{O₂} = 10⁻⁵ atm では本系スラグにおいて液相は確認されなかつた。従つて、コークス等の共存する熔融還元時には酸素分圧はさらに低いので、本系の状態図はこのままでは適用できない。

3.4 MgO-CaO 系への SiO₂ 添加の影響

MgO-CaO-CrO_x 系に SiO₂ を全体量の 5 wt%、15 wt%、25 wt% と段階的に添加し、そのクロマイトの溶解度に及ぼす影響を調べた。SiO₂ 以外の合計を 100 wt% とし三元系状態図上に MgO·Cr₂O₃ の飽和溶解度線を示したのが Fig. 7 である。なお溶解度線の両端はそれぞれ、MgO または CaO·Cr₂O₃ とも飽和している組成である。SiO₂ が 25 wt% に達すると溶解度は非常に小さくなり、SiO₂ の添加はクロマイトの溶解にネ

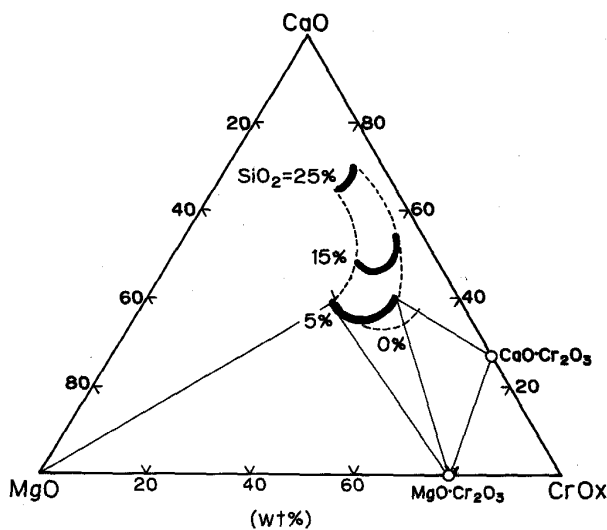
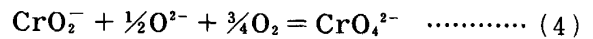


Fig. 7. Effect of SiO₂ on the solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO-CaO melts at 1 600°C in air.

ガティブに働いている。これは、SiO₂ の添加で酸性酸化物である Cr₂O₃ の活量係数が上がったことや、スラグの塩基度の低下による 6 価の Cr の減少が大きく影響しているものと考えられる。Fig. 8 に CaO と SiO₂ のモル分率の比で定義した塩基度 (x_{CaO}/x_{SiO₂}) と Cr の 6 価/3 価の比の関係を示す。塩基性スラグ中では、3 価の Cr は CrO₂⁻、6 価の Cr は CrO₄²⁻ として存在すると IRMANN は報告しており³³⁾、これらイオン種間の反応は(4)式で表される。従つて、塩基度の増加とともに 6 価の Cr の割合が Fig. 8 に示すように増加することが説明できる。



3.5 MgO-CaO 系への Al₂O₃ 添加の影響

3.4 と同様にして、MgO-CaO-CrO_x 系に Al₂O₃ を段階的に添加し、クロマイトの溶解度に及ぼす影響を調べた。Al₂O₃ を除く三元系状態図上に、Al₂O₃ 濃度別に

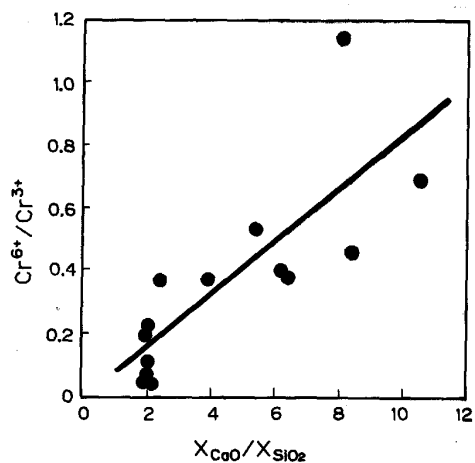


Fig. 8. Basicity dependence of Cr⁶⁺/Cr³⁺ ratio in MgO-SiO₂-CaO-CrO_x melts at 1 600°C in air.

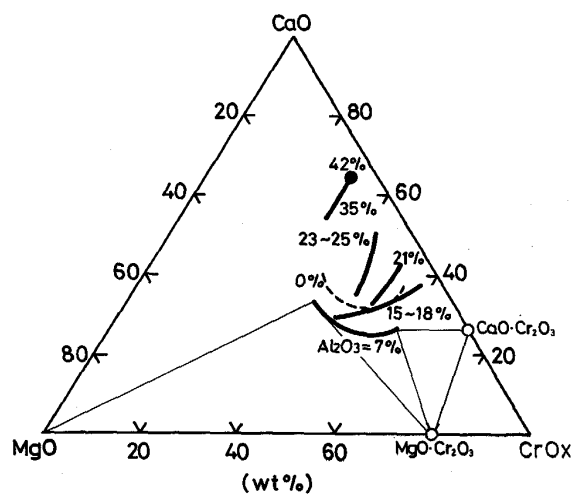


Fig. 9. Effect of Al₂O₃ on the solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO-CaO melts at 1 600°C in air.

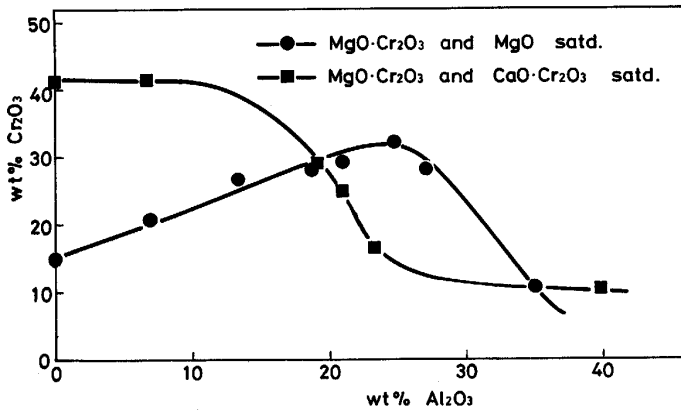


Fig. 10. Effect of Al₂O₃ on Cr₂O₃ content of the composition at double saturation with MgO·Cr₂O₃ and MgO or MgO·Cr₂O₃ and CaO·Cr₂O₃ in MgO-Al₂O₃-CaO-CrO_x melts at 1600°C in air.

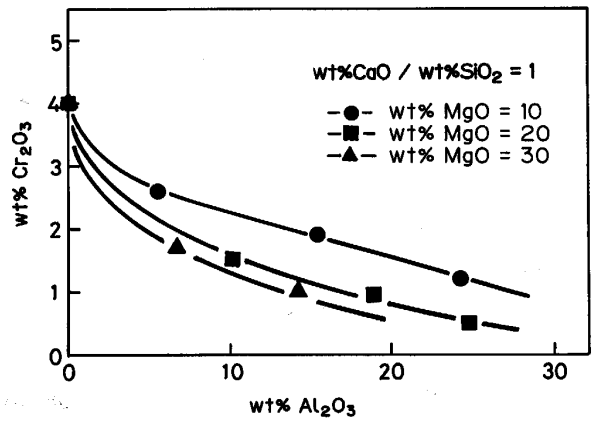


Fig. 11. Effect of Al₂O₃ on the solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO melts at 1600°C in air.

MgO·Cr₂O₃ の飽和溶解度線を Fig. 9 に示した。Al₂O₃ 濃度を 7 wt%, 15~18 wt%, 21 wt%, 23~25 wt%, 35 wt%, 42 wt% と変化させたが, 20 wt% を超えると溶解度の低下が見られる。また, 飽和溶解度線は図中でほぼ水平であったのが, Al₂O₃ 濃度の増加と共に傾きが急になってくる。すなわち, MgO の持つ MgO·Cr₂O₃ の溶解に対するネガティブな効果が, Al₂O₃ の添加により打ち消されることがわかる。これをよく表したのが Fig. 10 であり, Fig. 9 中の MgO·Cr₂O₃ の飽和溶解度線の両端の 2 点 (一方は MgO 飽和, 他方は CaO·Cr₂O₃ 飽和) のスラグ中 Al₂O₃ 濃度と Cr₂O₃ 濃度の関係を示したものである。MgO 飽和の場合は, Al₂O₃ 濃度が約 25 wt% のところで最大値が存在する。これに対し, CaO·Cr₂O₃ 飽和の場合は, Al₂O₃ 濃度が約 15 wt% まではほぼ一定でそれ以上の Al₂O₃ 濃度で急激に下がる。また, MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系の場合と同様に, スラグ中 Al₂O₃ 濃度の増加に伴いクロマイト相中 Al₂O₃ 濃度も増加するため, クロマイト相中の MgO·Cr₂O₃ の活量が下がっている。

なお, 本系でも高 CaO 領域では 50% 以上の Cr は 6 価として存在し, Al₂O₃ の添加による Cr の 6 価/3 価比への影響はほとんど見られなかった。

3.6 MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO 系

本系は, 実際の溶解還元時にフラックスとして CaO を添加して得られるスラグに類似しているもつとも現実的なスラグ組成である。多成分系であるため, まず, wt% CaO/wt% SiO₂=1 と一定にし, Al₂O₃ および MgO 濃度を変えて溶解度の測定を行つた。その結果を Fig. 11 に示す。Al₂O₃ 濃度および MgO 濃度の増加とともに MgO·Cr₂O₃ の溶解度は減少しているが, 3.2 で述べた

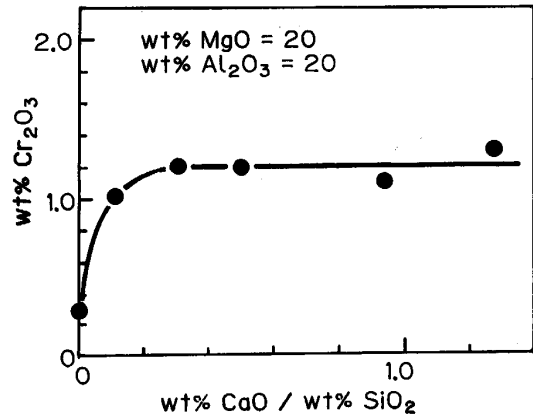


Fig. 12. Basicity dependence of the solubility of MgO·Cr₂O₃ in MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO melts at 1600°C in air.

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系に CaO を SiO₂ と等量添加することにより, 溶解度は CaO を含まない場合の 3~4 倍に増加していることがわかる。

本スラグは梶岡らによる溶融還元実験⁸⁾ の組成範囲と一致している。その結果によれば, 還元速度が 0 次反応で整理できる領域ではスラグ中に溶けたクロム酸化物濃度は 1.5~2.0 wt% Cr とほぼ一定に保たれていることから, 彼らのスラグもクロム酸化物で飽和しているものと考えられる。Fig. 11 に示す本実験結果では, 彼らの実験組成に近い 20 wt% MgO-20 wt% Al₂O₃-30 wt% SiO₂-30 wt% CaO スラグ中へのクロマイトの溶解度は約 1.0 wt% Cr₂O₃ であり, 彼らの値の 2~3 分の 1 となっている。この理由は, 彼らの実験が炭材の共存するような強還元雰囲気下であるので, 酸素分圧の溶解度に及ぼす影響が現れたためと考えられる。

次に, wt% MgO=20, wt% Al₂O₃=20 でともに一定

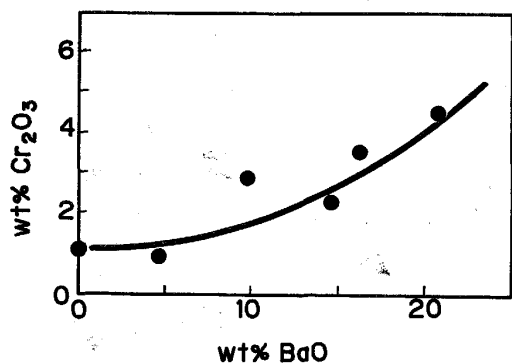


Fig. 13. Effect of BaO addition on the solubility of $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ in $20\text{MgO}\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30\text{SiO}_2\text{-}30\text{CaO}$ melts at 1600°C in air.

にし、 $\text{wt}\% \text{CaO}/\text{wt}\% \text{SiO}_2$ を変えて溶解度を測定した。Fig. 12 に示すように、 $\text{wt}\% \text{CaO}/\text{wt}\% \text{SiO}_2=0$ を除いて溶解度はほぼ変わらず、塩基度の向上による溶解度の上昇は見られなかった。なお、本スラグでは Cr はすべて 3 価として存在した。

3.7 BaO 添加の影響

実際の溶融還元スラグの組成に近い $20 \text{ wt}\% \text{MgO}\text{-}20 \text{ wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}30 \text{ wt}\% \text{SiO}_2\text{-}30 \text{ wt}\% \text{CaO}$ のスラグに高塩基性酸化物である BaO を添加し、 $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶解度に及ぼす影響を調べた。結果を Fig. 13 に示す。BaO 濃度の増加と共に溶解度は向上した。これは、高塩基性酸化物の添加により酸性酸化物である Cr_2O_3 の活量係数が下がったためと考えられる。従って、この他にも Na_2O あるいは K_2O といったアルカリ金属酸化物の添加も有効と考え、測定を試みたが、実験中の蒸発減少が防げず、精確な結果は得られなかった。

4. 結 言

$\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{CaO}$ 系スラグ中への $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の飽和溶解度を空気雰囲気下 1600°C で測定し、以下の知見を得た。

(1) $\text{MgO}\text{-}\text{SiO}_2$ 系では、本研究で得られた $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の飽和溶解度は KEITH の結果と一致し、 $1.1\sim 4.5 \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ であった。これに対して、 SiO_2 を CaO に置き換えた $\text{MgO}\text{-}\text{CaO}$ 系では、 $40\sim 55 \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ と溶解度は大幅に増加した。高 CaO、低 MgO の組成では 50% 以上の Cr は 6 価として存在した。

(2) $\text{MgO}\text{-}\text{CaO}$ 系スラグにおいて SiO_2 、 Al_2O_3 を添加すると、 SiO_2 は 15 wt%、 Al_2O_3 は 20 wt% を超えると $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶解度の大幅な減少が見られた。

(3) クロム鉱石の溶融還元時のスラグ組成に近い $\text{MgO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$ 系では、 $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ の溶解度は

$1 \text{ wt}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ 以下と非常に小さかったが、CaO を加えた四元系ではその溶解度は三元系の数倍に増大した。

(4) Al_2O_3 を含むスラグと平衡するクロマイト相中の Cr は一部 Al に置換され、その割合はほぼスラグ中 Al_2O_3 濃度に比例する。クロマイト相中の Al, Cr の相互拡散係数として $D_{\text{Al-Cr}}=2.0\times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ を得た。

(5) 以上の結果からクロマイトの溶解度を大きくするには、脈石成分である MgO 、 Al_2O_3 の濃度を下げ、CaO 等の塩基性酸化物の添加で Cr_2O_3 の活量係数を下げることが有効であることがわかった。しかし、一部の試料中で存在した 6 価の Cr は、溶融還元の操業条件下では存在せず、むしろ出現の予想される 2 価の Cr による溶解度への影響の検討が必要である。

最後に、本研究を行うにあたり適切な御助言をいただきました東京大学講師月橋文孝博士に深く感謝致します。

文 献

- 岡村祥三, 末安正信, 古城 栄, 岡根幸司, 中島英雅, 姉崎正治: 鉄と鋼, **68** (1982), S843
- 山名 寿, 片桐 望, 小山伸二, 成田貫一: 鉄と鋼, **69** (1983), S833
- S. KOUROKI, K. MORITA and N. SANO: Proc. Int. Conf. Recent Advances in Mineral Science and Technology (1984) 3, p. 847 [Mintek]
- 伊藤公允, 川上正博, 小泉浩三, 大楠 洋: 鉄と鋼, **70** (1984), S115
- 桑原正年, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70** (1984), S116, S118
- 榎戸恒夫, 片山裕之, 桑原正年, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70** (1984), S117
- 仲村秀夫, 竹内秀次, 原田信男, 桜谷敏和, 藤井徹也, 垣生泰弘: 鉄と鋼, **71** (1985), S142
- 梶岡博幸, 石川英毅, 片山裕之, 桑原正年, 藤田正樹: 鉄と鋼, **71** (1985), S922
- 佐藤宣雄, 新井貴士, 武田欣明, 青木裕幸, 平林史光: 鉄と鋼, **71** (1985), S927
- 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 石川 稔: 鉄と鋼, **71** (1985), S928
- 石川 稔, 加藤木健, 丸川雄浄, 姉崎正治: 鉄と鋼, **71** (1985), S929
- 渋谷悌二, 福島 勤, 川崎 清, 佐々木貞行: 学振 19 委-No. 10705 (昭和 61 年 2 月), 54 委-No. 1780 (昭和 61 年 2 月)
- 高岡利夫, 菊地良輝, 河井良彦: 鉄と鋼, **72** (1986), S111
- 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 加藤木健, 石川 稔: 鉄と鋼, **72** (1986), S112
- 川上正博, 北島要春, 橋本 薫, 伊藤公允: 鉄と鋼, **72** (1986), S113
- 平田 浩, 片山裕之, 瀧 保成: 鉄と鋼, **72** (1986), S114
- J. G. CHANG, P. WENGUO, T. BORINDER and S. GUSTAFSSON: Proc. Int. Ferrous Metall. Prof. Sem. (1986 年 11 月), p. 174
- Z. Y. LONG, W. GUANGWEI, L. HUIZHEN and H. TSE-CHIANG: Proc. Int. Ferrous Metall. Prof. Sem.

- (1986年11月), p. 384
- 19) 佐藤雅幸, 片山 博: 鉄と鋼, **72** (1986), S965
- 20) 竹内秀次, 仲村秀夫, 藤井徹也, 野崎 努: 鉄と鋼, **72** (1986), S968
- 21) 高岡利夫, 菊地良輝, 河井良彦: 鉄と鋼, **72** (1986), S969
- 22) 吉木文平: 耐火物工学 (1962), p. 396 [技報堂]
- 23) 片山 博, 田中章彦: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 1289
- 24) M. L. KEITH: J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954), p. 490
- 25) A. MUAN: Proc. 1st Int. Cong. Appl. Min. (1983), p. 325
- 26) A. E. PALADINO and W. D. KINGERY: J. Chem. Phys., **37** (1962), p. 957
- 27) W. H. RHODES and R. E. CARTER: J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966), p. 244
- 28) W. F. FORD and W. J. REES: Trans. Brit. Ceram. Soc., **48** (1949), p. 291
- 29) A. M. ALPER, R. N. MCNALLY, R. C. DOMAN and F. G. KEIHN: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964), p. 30
- 30) R. C. DOMAN, J. B. BARR, R. N. MCNALLY and A. M. ALPER: J. Am. Ceram. Soc., **46** (1963), S313
- 31) W. F. FORD and J. WHITE: Trans. Brit. Ceram. Soc., **48** (1949), p. 417
- 32) 理化学辞典 (1982), p. 512 [岩波書店]
- 33) F. IRMANN: J. Am. Chem. Soc., **74** (1952), p. 4767