

# 還元雰囲気下 1600°C における MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 系スラグ中への MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度

論 文

森田 一樹\*・井上 明彦\*・高山 直樹\*<sup>2</sup>・佐野 信雄\*<sup>3</sup>

## The Solubility of MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO Slag at 1600°C under Reducing Conditions

Kazuki MORITA, Akihiko INOUE, Naoki TAKAYAMA and Nobuo SANO

### Synopsis :

The solubility of MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO slags and the activities of chromium oxide in the slags were measured at 1600°C under reducing conditions. For MgO-SiO<sub>2</sub> melts which were saturated with 2MgO·SiO<sub>2</sub>, the solubility of MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increased with decreasing oxygen partial pressure, because of decrease in  $\gamma_{CrO_{1.5}}$ . When CaO is added to the melts mentioned above, soluble total chromium content decreased because  $\gamma_{CrO_{1.5}}$  and  $\gamma_{CrO}$  increased with increasing CaO content in the melts.

Under a fixed oxygen partial pressure, activities of chromium oxides in the chromite MgO·(Cr<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were also measured by equilibrating them with Ni-Cr alloys for which the activity coefficient  $\gamma_{Cr}^{\circ}$  (at 1600°C) was determined as 0.421 in this study. It was found that the free energy change of the reaction : MgO(s) + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) = MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) is expressed by  $-126800 + 47.3T$  (J/mol) and that MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> form a solid solution which exhibits negative deviation from ideal behavior at 1600°C.

**Key words :** slag ; solid solution ; solubility ; activity ; chromite ; smelting reduction.

## 1. 緒 言

クロム鉱石の溶融還元によるフェロクロムの製造において、反応開始後の初期段階では、クロマイトのスラグ中への溶解がクロムの還元反応を律速していると考えられている<sup>1)</sup>。前報<sup>2)</sup>ではクロマイトの溶解度が大きいスラグ組成を模索する目的で、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 系スラグへのピクロクロマイト MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度を、1600°C にて空気雰囲気下で測定した。しかし、クロムは2価、3価、6価等多種の価数を持ち、前報の測定結果では高塩基性スラグの場合多くが6価として存在することがわかった。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いために6価のクロム酸化物 CrO<sub>3</sub> の存在は考えにくく、むしろ2価のクロム酸化物 CrO の出現が予想される。本研究では、1600°C において雰囲気酸素分圧を空気のそれから順次下げ、酸素分圧がクロマイトの溶解度に及ぼす影響と2価のクロムの出現の有無を調べ、低酸素分圧下において溶解度のスラグ組

成への依存性を測定した。一部の試料については、スラグ中あるいはクロマイト中のクロム酸化物の活量の測定を行った。

スラグおよびクロマイトの活量測定には Ni-Cr 合金(一部 Cu-Cr 合金)を用いたが、その測定に先立ち1600°C において Ni 中の Cr の希薄領域での活量係数  $\gamma_{Cr}$  を求める実験を行った。

## 2. 実験方法

実験方法の詳細は前報<sup>2)</sup>に述べたとおりであるが、本報の実験は主に低酸素分圧下で行ったため、白金るつば以外に MgO るつばとモリブデンるつばを使用してクロマイトの溶解度の測定を行った。酸素分圧は主に CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスおよび空気-Ar 混合ガスを用いそれらの混合比を変えることにより制御した。しかし、混合比の調節精度上 CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスにより制御できる酸素分圧には限界があるため、より低い酸素分圧は CO 雰囲気中において Fe-C 合金浴上に試料の入った MgO

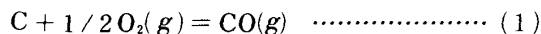
昭和 61 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 7 月 10 日受付 (Received July 10, 1987)

\* 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 (現:東京エレクトロン(株)) (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Now Tokyo Electron Ltd.)

\*<sup>3</sup> 東京大学工学部工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

るつばを浮かべ、その合金中の炭素濃度を 0.14~0.77 wt% の範囲で変えることにより制御した。すなわち(1)式の反応に基づき(2)式の  $a_c$  を変化させて  $P_{O_2}=4.4 \times 10^{-11} \sim 5.8 \times 10^{-13}$  atm の範囲で酸素分圧を制御した。

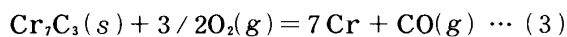


$$P_{O_2} = (K_1 \cdot a_c)^{-2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

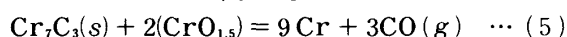
ここで  $K_n$  は (n) 式の平衡定数、 $P_i$ 、 $a_i$  はそれぞれ  $i$  成分の分圧と活量、 $\underline{\quad}$  はメタル中を表し、以下でも同様に用いる。なお、本方法で制御された酸素分圧が所定の値となつているかを確認するための固体電解質電池による測定は行っていないが、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスにより制御した酸素分圧と C-CO 平衡法により制御した酸素分圧とが重複する範囲では、両者の溶解度の測定結果がほぼ一致したことなどから、C-CO 平衡法によつても酸素分圧は十分な精度で制御されていたものと考えられる。

スラグおよびクロマイト中のクロム酸化物の活量は、スラグあるいはクロマイトと主に Ni-Cr 合金を所定の酸素分圧下で平衡させ、実験後の Ni-Cr 合金中の Cr 濃度を分析することにより求めた。ここで用いる  $\gamma_{Cr}$  の値については 3.3 で述べる。

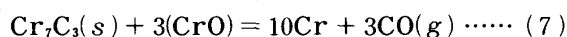
クロマイト相が存在し得る酸素分圧の限界、およびその酸素分圧下でのスラグ中へのクロマイトの溶解度を測定するために、CO 雰囲気下で Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> を共存させた実験も行った。このときの  $P_{O_2}$  は共存させた Cu-Cr 合金中の Cr 濃度から  $a_{Cr}$  の値を求めて(4)式により算出した。



$$K_3 = a_{Cr}^7 \cdot P_{CO} / (a_{Cr_7C_3} \cdot P_{O_2}^{3/2}) \quad \dots\dots\dots (4)$$



$$K_5 = a_{Cr}^9 \cdot P_{CO}^3 / (a_{Cr_7C_3} \cdot a_{CrO_{1.5}}^2) \quad \dots\dots\dots (6)$$



$$K_7 = a_{Cr}^{10} \cdot P_{CO}^3 / (a_{Cr_7C_3} \cdot a_{CrO}^3) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで ( ) はスラグ中を表し、以下でも同様に用いる。なお、Cu 中の Cr の活量係数には TIMBERG らが同一温度で測定した質量分析器のイオン強度比のグラフ<sup>3)</sup> を GIBBS-DUHEM の関係に基づき積分して得た値を用いた。また、(5)、(7)式の反応に基づく(6)、(8)式に従いクロム酸化物の活量  $a_{CrO_{1.5}}$ 、 $a_{CrO}$  をそれぞれ求めた。しかし、本方法では  $P_{O_2} \propto a_{Cr}^{14/3}$ 、 $a_{CrO_{1.5}} \propto a_{Cr}^2$ 、 $a_{CrO} \propto a_{Cr}^{10/3}$  と  $a_{Cr}$  の誤差が増幅され、 $P_{O_2}$ 、 $a_{CrO_{1.5}}$ 、 $a_{CrO}$  の値に関しては 20~30% 程度の誤差は避けられない。

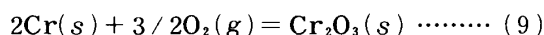
成分分析は前報<sup>2)</sup>と同様に湿式で行い、一部のスラグ中のクロムについては 2 価と全 Cr をそれぞれ分析する

ことにより、2 価と 3 価を分別定量した。なお、2 価のクロム濃度は、Ar 気流中で HCl+HF 溶液 (10+1+10) に試料を加熱溶解後 1/100 N 重クロム酸カリウム溶液で滴定 ( $3Cr^{2+} + Cr^{6+} \rightarrow 4Cr^{3+}$ ) することにより、 $\pm 0.01$  wt% の誤差範囲で定量した。

### 3. Ni 中 Cr の活量測定

#### 3.1 原理

Ni-Cr 合金を用いてスラグ中およびクロマイト中のクロム酸化物の活量を求めるためには、Ni-Cr 合金中の Cr の熱力学的性質を知る必要がある。本測定では、熔融 Ni と固体クロム酸化物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を所定の酸素分圧下 1600°C にて平衡させ Ni 中の Cr 濃度を求めて、以下に述べる方法でクロムの活量係数を求めた。



$$\Delta G_r^\circ = -1110140 + 247.3 T \text{ (J/mol)}^4) \quad \dots (10)$$

$$a_{Cr} = K_9^{-1/2} \cdot P_{O_2}^{-3/4} \quad \dots\dots\dots (11)$$

(9)の反応式において温度  $T$  と酸素分圧  $P_{O_2}$  を決定すれば、固体 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共存 ( $a_{Cr_2O_3}=1$ ) なので(10)、(11)式より固体基準の Cr の活量  $a_{Cr}$  が決定され、その時の Ni 中の Cr 濃度  $X_{Cr}$  を知るにより Cr の活量係数  $\gamma_{Cr}$  を求めることができる。

#### 3.2 実験手順

アルミナ製タンマン管 ( $\phi 16 \times 12 \times 40$  mm) に Ni-Cr 合金 5 g と試薬の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 0.3 g を入れ、 $1600 \pm 2^\circ C$  に制御したタンマン炉中で、CO-CO<sub>2</sub> 混合ガスを流すことにより決定される所定の酸素分圧の下に 24 h 溶解平衡させた。取り出した試料は Ar 気流中で急冷後、Ni-Cr 合金中の Cr を分析した。また、実験終了後の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を X 線ディフラクトメーターで同定することにより、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の相 (NiO, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> etc.) が存在しないことを確認した。

#### 3.3 実験結果

CO/CO<sub>2</sub> 混合比を 4/1~25/1 に変え、すなわち  $P_{O_2}$  を  $1.07 \times 10^{-8} \sim 2.73 \times 10^{-10}$  atm と変化させることにより  $a_{Cr}$  を  $9.06 \times 10^{-4} \sim 1.42 \times 10^{-2}$  の範囲で変化させた。Fig. 1 にその結果を示す。Cr のモル分率:  $X_{Cr}$  (以下  $i$  成分のモル分率を  $X_i$  と表す) と  $a_{Cr}$  の間には直線関係が得られ、この直線の傾きから 1600°C における熔融 Ni 中の固体基準の Cr の無限希薄状態における活量係数  $\gamma_{Cr}^\circ$  は 0.421 であることがわかった。この値は、FRUEHAN の起電力法による測定値 0.972 ( $X_{Cr}=0.109$ , at 1600°C)<sup>5)</sup> に比べ小さいが、KUBASCHEWSKI らの  $X_{Cr}=0$  における  $\Delta \bar{G}_{Cr}^E$  (Ni 中の Cr の過剰部分モルギブスエネルギー) の値  $-15376$  J/g-atom<sup>6)</sup> から算出した値

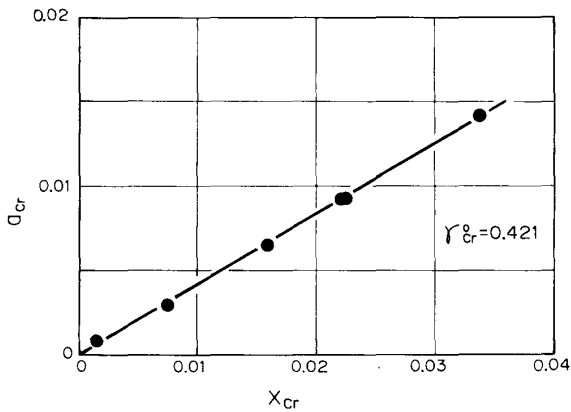


Fig. 1. Relationship between mole fraction and activity of chromium in nickel at 1600°C.

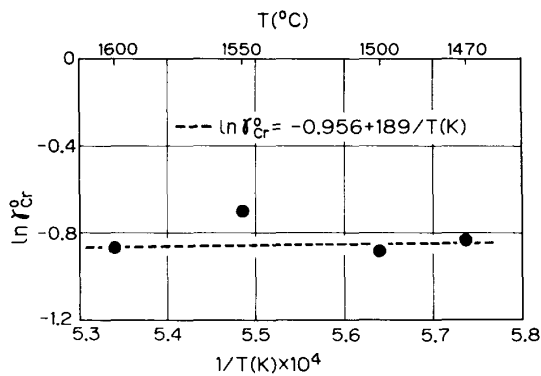


Fig. 2. Temperature dependence of the activity coefficient of chromium in nickel.

0.425 とよく一致している。前者の値は Cr 濃度が 10 mol% 以上の領域での測定値であり、ヘンリーの法則が成立する濃度範囲を超えているため、無限希薄状態における活量係数としては用いることはできないものと判断される。したがって以後の大部分の測定データについての Cr の活量の計算には本測定値の  $\gamma_{Cr}^0 = 0.421$  を用い、一部の  $X_{Cr} > 0.03$  の場合のみ、KUBASCHEWSKI らの各 Cr 濃度における  $\Delta G_{Cr}^E$  の値を内挿して求めた  $\gamma_{Cr}$  を用いた。各温度における  $\gamma_{Cr}^0$  の測定結果を Fig. 2 に示す。図中の破線は正則溶液近似を仮定して 1600°C の  $\gamma_{Cr}^0$  の値から導いた  $\gamma_{Cr}^0$  の温度依存式 ( $\ln \gamma_{Cr}^0 = -0.956 + 189/T$ ) を示す。なお、この場合 Cr の基準状態をいつたん液体基準に変換してから正則溶液の式を適用し、その後再び固体クロム基準に変換して導いた。1470~1600°C の温度範囲では  $\gamma_{Cr}^0$  の測定値は破線とよく一致するので、正則溶液近似の仮定は妥当であると考えられる。したがって以後の温度を変えた実験では本近似式を用いることにした。

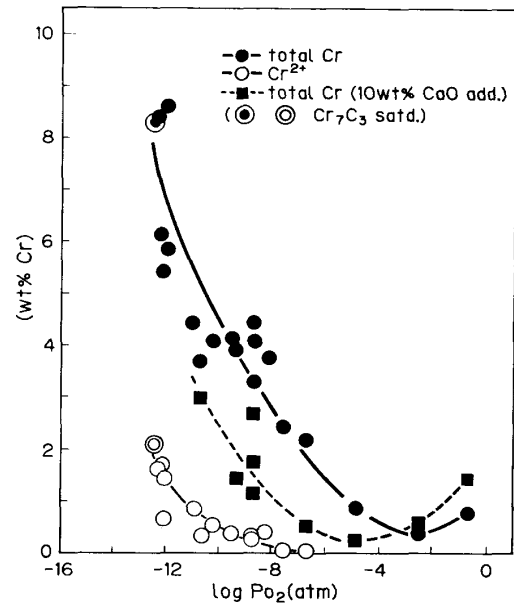


Fig. 3. Oxygen partial pressure dependence of the solubility of MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in MgO-SiO<sub>2</sub> (-CaO)-CrO<sub>2</sub> melts (2MgO·SiO<sub>2</sub> satd.) at 1600°C.

## 4. 実験結果

### 4.1 MgO-SiO<sub>2</sub> 系スラグ中へのクロマイト MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度の酸素分圧依存性

MgO-SiO<sub>2</sub> 系スラグへの空気雰囲気下 1600°C における MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度は前報<sup>2)</sup>で測定し、2MgO·SiO<sub>2</sub> 飽和組成では 1.1 wt% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.75 wt% Cr) であった。本実験では、同一スラグの 2MgO·SiO<sub>2</sub> 飽和組成において空気雰囲気から酸素分圧を下げたときの MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度の変化を調べた。Fig. 3 の実線はスラグ中の全 Cr 濃度および Cr<sup>2+</sup> 濃度の酸素分圧依存性を示す。酸素分圧の低下に伴い、スラグ中の Cr 濃度すなわち MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度はいつたん減少し、 $P_{O_2} = 10^{-3}$  atm で最小値を示した後は増加し続けた。Fig. 4 に  $P_{O_2} = 2.73 \times 10^{-10}$  atm における同一系スラグの MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の飽和溶解度線を空気雰囲気でのデータ<sup>2)</sup>とあわせて示す。この図からも酸素分圧の低下により液相領域は拡大することがわかる。この現象は、金属 Cr が共存するような強還元雰囲気ではシリケート融体が空气中に比べはるかに大きなクロム酸化物の溶解度を持つとする COLLINS らの報告<sup>7)</sup>と一致する傾向を示している。また、クロム鉱石の熔融還元において鉱石のスラグ中への溶解が律速段階とされている 0 次反応領域での反応速度定数がスラグ中に多量 (10 wt% 以上) のコー

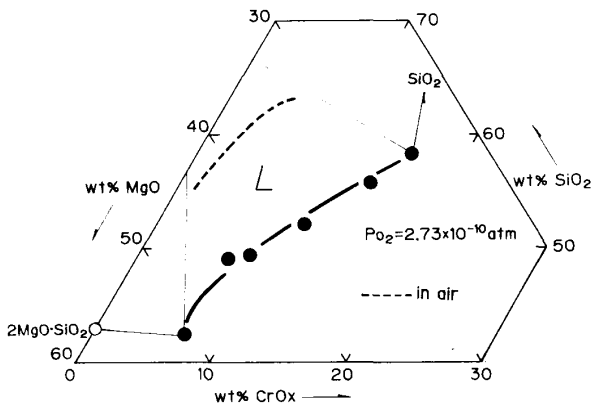


Fig. 4. Solubility of  $MgO \cdot Cr_2O_3$  in  $MgO-SiO_2(-CrO_x)$  melts at  $1600^\circ C$  under a lower oxygen partial pressure.

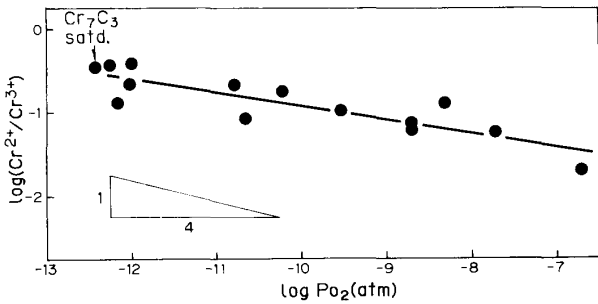
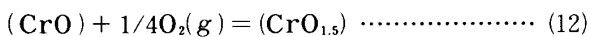


Fig. 5. Oxygen partial pressure dependence of  $Cr^{2+}/Cr^{3+}$  ratio in  $MgO-SiO_2(-CrO_x)$  melts ( $2MgO \cdot SiO_2$  satd.) at  $1600^\circ C$ .

クスの存在により大きくなっており<sup>8)</sup>, この理由の一つとして, スラグ中に混在するコークス量の増加にともないスラグの酸素分圧が下がり鉍石の溶解度が增大することが挙げられる。

Fig. 3 に示すように,  $P_{O_2} = 10^{-6}$  atm 以下では 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。Fig. 5 に酸素分圧の対数とクロムの 2 価/3 価の濃度比の対数の関係を示す。その勾配を最小自乗法により求めた結果は  $-0.17$  であり, この値は (12) 式の反応に基づく (13) 式の勾配 ( $-1/4$ ) とはやや相違する。この原因は  $\gamma_{CrO}/\gamma_{CrO_{1.5}}$  が酸素分圧にともなうて変化するためである。



$$\log \frac{\gamma_{CrO} \cdot X_{CrO}}{\gamma_{CrO_{1.5}} \cdot X_{CrO_{1.5}}} = -1/4 \log P_{O_2} - \log K_{12} \dots (13)$$

一部の実験では Ni-Cr 合金, Cu-Cr 合金とも平衡させ, 前述の方法で酸素分圧の変化に伴う  $\gamma_{CrO_{1.5}}$  (固体  $CrO_{1.5}$  基準),  $\gamma_{CrO}$  (液体 CrO 基準) の変化も測定した。

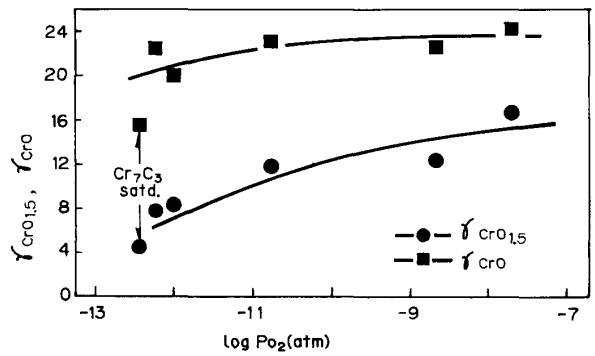


Fig. 6. Effect of oxygen partial pressure on the activity coefficients of  $CrO_{1.5}$  and  $CrO$  in  $MgO-SiO_2(-CrO_x)$  melts ( $2MgO \cdot SiO_2$  satd.) at  $1600^\circ C$ .

測定結果を Fig. 6 に示す。酸素分圧が  $10^{-8}$  気圧から  $10^{-12}$  気圧に下がると,  $\gamma_{CrO}$  が約 0.9 倍とやや小さくなるのに対し,  $\gamma_{CrO_{1.5}}$  は約 2 分の 1 に大きく減少している。したがって上述の  $\gamma_{CrO}/\gamma_{CrO_{1.5}}$  が低酸素分圧ほど大きくなるのは, 酸素分圧の低下にともない塩基性酸化物である CrO が出現しその割合も増加するが, 弱酸性酸化物である  $CrO_{1.5}$  の活量係数  $\gamma_{CrO_{1.5}}$  が下がる程度の方が,  $CrO_{1.5}$  の濃度の増加により  $\gamma_{CrO}$  が下がる程度よりもはるかに大きいためと考えられる。またこの事実は Fig. 3 において酸素分圧の低下に伴いスラグ中 3 価のクロム濃度が増加する現象を説明できる。

#### 4.2 CaO 添加の影響

上記スラグの  $2MgO \cdot SiO_2$ ,  $MgO \cdot Cr_2O_3$  両相飽和組成に, 空気雰囲気中ではその添加が有効であることが判明した CaO を全体量の 10 wt% 添加して, 同様にクロマイトの溶解度の酸素分圧依存性を調べた。その結果は Fig. 3 に破線で示したように CaO を添加しない場合と同様の傾向が得られたが, 溶解度の最低値は低酸素分圧側にシフトした。すなわち空気雰囲気中では CaO の添加により溶解度が増加したのに対し, 低酸素分圧下では溶解度は減少した。低酸素分圧下 ( $P_{O_2} = 2.11 \times 10^{-9}$  atm) でスラグ中の CaO 濃度とクロマイトの溶解度およびクロムの 2 価/3 価濃度比の関係を調べた結果を Fig. 7 に示す。CaO 濃度の増加に伴い溶解度, 2 価/3 価濃度比ともに下がっている。この理由を調べるために一部の試料については, 前述のように Ni-Cr 合金とも平衡させ, スラグ中の  $CrO_{1.5}$  および CrO の活量ならびに活量係数を求めた。実験後の Ni 中の Cr 濃度は  $0.28 \sim 0.32$  wt% とほぼ一定であることから, (9) 式および CrO に対する同様の式から  $a_{CrO_{1.5}}$ ,  $a_{CrO}$  の値はそれぞれ  $0.42 \sim 0.48$ ,  $0.060 \sim 0.068$  とほぼ一定となり,

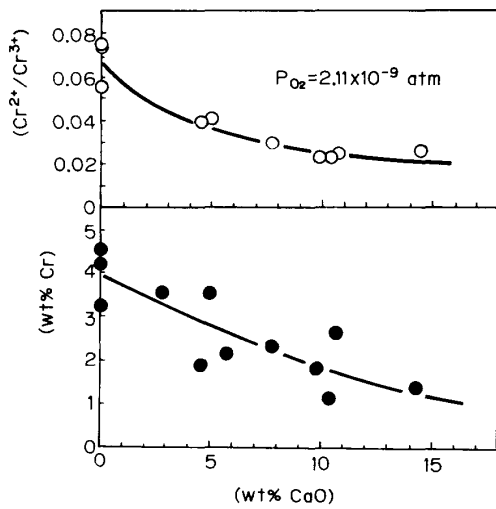


Fig. 7. Effect of CaO content on the solubility of MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> ratio in MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO(-CrO<sub>x</sub>) melts (2MgO·SiO<sub>2</sub> satd.) at 1600°C.

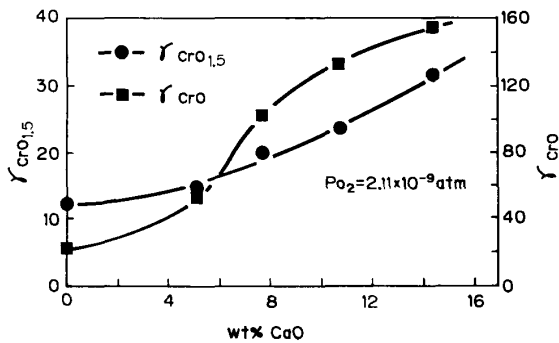


Fig. 8. Effect of CaO content on the activity coefficients of CrO<sub>1.5</sub> and CrO in MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO(-CrO<sub>x</sub>) melts (2MgO·SiO<sub>2</sub> satd.) at 1600°C.

さらに  $a_{\text{CrO}_{1.5}}$  と後述の (16) 式の生成自由エネルギー変化を表す (17) 式を用いると  $a_{\text{MgO}}$  の値も 0.49 ~ 0.38 とほぼ一定であることがわかる。したがって、上述の溶解度の低下を反映して、 $\gamma_{\text{CrO}_{1.5}}$ 、 $\gamma_{\text{CrO}}$  は Fig. 8 に示すように CaO 濃度の増加に伴い大幅に増加し、CaO 濃度が 0 から 14 wt% になると  $\gamma_{\text{CrO}_{1.5}}$ 、 $\gamma_{\text{CrO}}$  はそれぞれ 2.5 倍、7 倍になる。したがって、CaO 添加による溶解度の減少の主因は CrO<sub>1.5</sub>、CrO の活量係数が大きくなるためであり、2 価の割合が下がるのは  $\gamma_{\text{CrO}}/\gamma_{\text{CrO}_{1.5}}$  の値が CaO 濃度の増加とともに大きくなるためである。なお、CaO が  $\gamma_{\text{CrO}_{1.5}}$  を増大させる結果は 4.1 で CrO<sub>1.5</sub> が弱酸性酸化物であると述べたこととやや矛盾するが、 $\gamma_{\text{CrO}_{1.5}}$  を減少させる効果のある CrO の含有量も大幅に減少することで定性的に説明可能であ

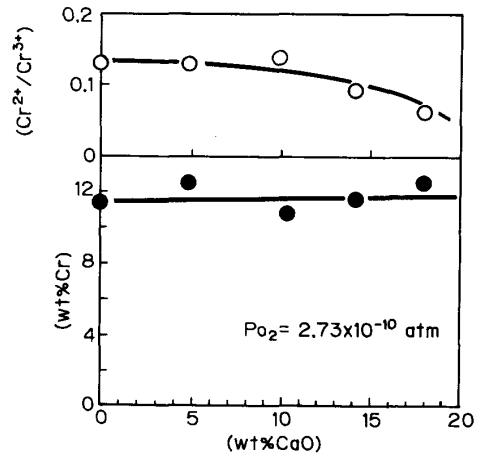


Fig. 9. Effect of CaO content on the solubility of MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> ratio in MgO-SiO<sub>2</sub>-CaO(-CrO<sub>x</sub>) melts (SiO<sub>2</sub> satd.) at 1600°C.

る。

次に、本系スラグの SiO<sub>2</sub> 飽和条件下で CaO 添加の影響を調べた。酸化消耗の激しいモリブデンのつばを使用するため酸素分圧をさらに下げ、 $P_{\text{O}_2} = 2.73 \times 10^{-10}$  atm で実験を行ったが、Fig. 9 に示すように溶解度ならびに 2 価のクロムの割合には CaO 添加による影響がほとんど見られなかった。SiO<sub>2</sub> 飽和条件下では CaO を添加しても、スラグ中 O<sup>2-</sup> イオンの活量や 2 価、3 価のクロムイオンの活量係数に変化を与えないことがわかる。また、同一酸素分圧下での本系スラグの 2MgO·SiO<sub>2</sub> 飽和組成の場合に比べて、クロマイトの溶解度は 2.7 倍に、クロムの 2 価/3 価濃度比も 2.1 倍になっており、本条件下では酸性成分である SiO<sub>2</sub> 濃度を高くすることがクロマイトの溶解にとって重要である。

#### 4.3 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 系

実際のクロム鉱石の熔融還元時に得られる本スラグ系について、wt% MgO = 20, wt% CaO/wt% SiO<sub>2</sub> = 1 と一定条件下での、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度とクロマイトの溶解度の関係を Fig. 10 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の増加にともない溶解度が減少しており、この傾向は図中に点線で示す空気雰囲気下での測定結果<sup>2)</sup>と一致しているが、低酸素分圧下における方が 2 価のクロムの出現により溶解度はやや増加している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度の増加により溶解度が減少する理由は、スラグ中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在する場合前報<sup>2)</sup>で示したようにクロマイト中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は一部 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に置換され、後述するように MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量が下がるためと考えられる。また、2 価のクロムの割合は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度が 10 wt% を超えるあたりから急激に増加している。この理由として、両性酸化物である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が本系スラグ

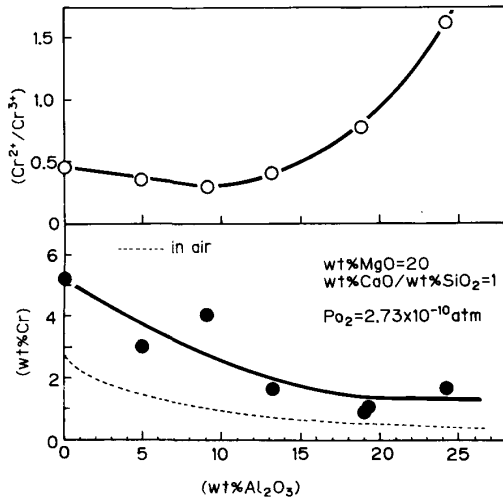


Fig. 10. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the solubility of MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> ratio in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO(-CrO<sub>2</sub>) melts at 1600°C.

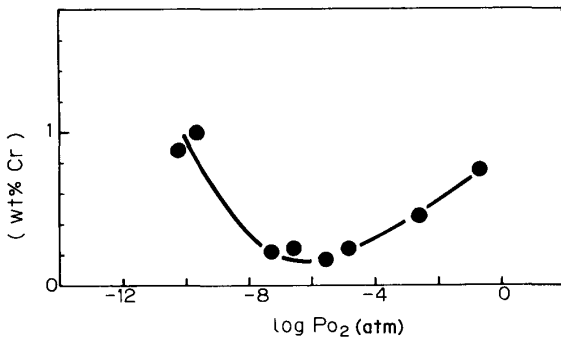


Fig. 11. Oxygen partial pressure dependence of the solubility of MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 20wt% MgO-20wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30wt%SiO<sub>2</sub>-30wt%CaO melts at 1600°C.

では酸性的に働き、 $\gamma_{CrO}$ を下げる事が考えられる。  
 また本系スラグについて  $CrO_x$  以外の重量組成比が 20 MgO-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30SiO<sub>2</sub>-30CaO の場合についてクロマイトの溶解度の酸素分圧依存性を測定した結果を Fig. 11 に示す。MgO-SiO<sub>2</sub>-10 wt% CaO 系 (2MgO·SiO<sub>2</sub> 飽和) の場合と同様に  $P_{O_2}=10^{-5} \sim 10^{-6}$  atm で溶解度に最小値が存在し、 $P_{O_2}=10^{-9} \sim 10^{-10}$  atm 付近と空気中での溶解度とはほぼ一致している。類似した組成のスラグを用いた梶岡らの熔融還元実験では初期段階におけるスラグ中の Cr 濃度は 1.5~2.0 wt% と一定であり<sup>9)</sup>、前報<sup>2)</sup> に示した空気中での溶解度 (0.7 wt%Cr) よりも高かったことから、彼らの熔融還元実験の初期段階における未溶解鉍石近傍のスラグの酸素分圧は  $10^{-11}$  atm 以下と推定できる。

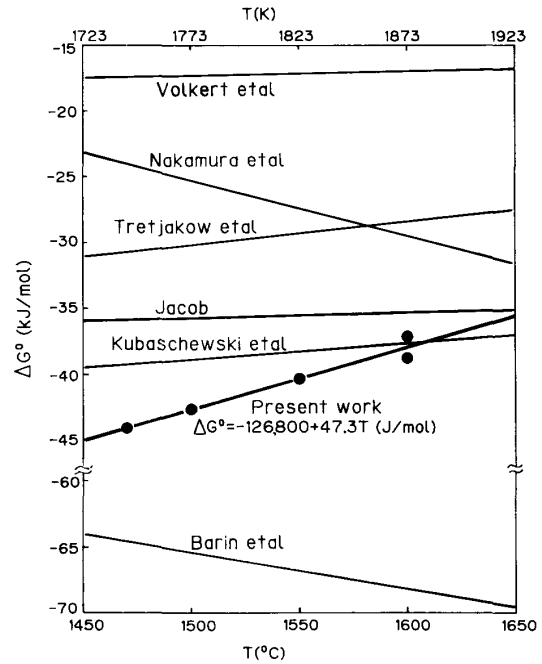
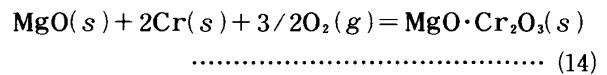


Fig. 12. Temperature dependence of the free energy change of the reaction : MgO(s)+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s)=MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s).

#### 4.4 ピクロクロマイトの生成自由エネルギー変化およびクロマイト中クロム酸化物の活量測定

前報<sup>2)</sup> で報告したように Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む系のスラグと平衡するクロマイトの Cr は一部 Al により置換されている。そこで Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むクロマイト中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量の測定を Ni-Cr 合金を用いて試みた。測定に際し、MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量計算に必要な MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成自由エネルギー変化を以下のように測定した。実験に用いたクロマイトは、MgO 飽和を保つため化学量論組成より 20% 多く MgO を配合して作成したものを用いた。



$$\Delta G_{14}^\circ = -RT \ln \frac{a_{MgO \cdot Cr_2O_3}}{a_{MgO} \cdot a_{Cr}^2 \cdot P_{O_2}^{3/2}} \quad \dots \dots \dots (15)$$



(15) 式において  $a_{MgO \cdot Cr_2O_3} = a_{MgO} = 1$  であり、所定の温度 (T)、酸素分圧 ( $P_{O_2}$ ) の下で平衡させた Ni 中の Cr 濃度から  $a_{Cr}$  を求めることにより  $\Delta G_{14}^\circ$  の値が求められる。さらに (10) 式に示した  $\Delta G_9^\circ$  を差し引くことにより、(16) 式の生成自由エネルギー変化  $\Delta G_{16}^\circ$  が (17) 式のように得られた。

$$\Delta G_{16}^\circ = -126800 + 47.3 T \quad (J/mol) \quad \dots \dots (17)$$

本結果を他のデータ<sup>6)10)~14)</sup> と比較して Fig. 12 に示

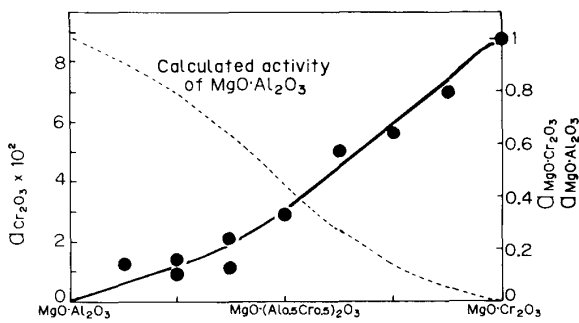


Fig. 13. Relationship between chromite composition and activities of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1600°C.

す。本実験で得られた 1600°C での  $\Delta G^\circ$  の値は KUBASCHEWSKI らの値とよく一致しているが、温度依存性が異なっている。

次に、同様にして MgO 過剰（飽和）のクロマイト MgO·(Cr<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量を求め、(17) 式で得た  $\Delta G_{16}^\circ$  を用いて MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量を算出した。結果を Fig. 13 の実線に示す。また MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量は GIBBS-DUHEM の式により求め図中に破線で示す。MUAN らは MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はほぼ理想混合の固溶体を作るとしているが<sup>15)</sup>、本実験結果では両成分の活量がやや負に偏倚した固溶体を作ることがわかった。

## 5. 結 言

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO 系スラグ中への 1600°C における還元雰囲気下でのクロマイト MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度とクロマイトおよびスラグ中のクロム酸化物の活量を測定した結果、以下の知見を得た。

(1) クロマイト MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の溶解度は酸素分圧に大きく依存し、酸素分圧の低下に伴い 2 価のクロムの生成割合は増加し、溶解度は飛躍的に増大した。

(2) MgO-SiO<sub>2</sub> 系スラグにおいて CaO の添加は、2MgO·SiO<sub>2</sub> 飽和組成では 2 価のクロムの生成割合を下

げ  $\gamma_{CrO_{1.5}}$ ,  $\gamma_{CrO}$  を大きくすることにより溶解度を低下させたが、SiO<sub>2</sub> 飽和組成ではまったく影響を及ぼさなかった。

(3) クロマイト MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が混入した場合、MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が固溶体を作るといふ希釈効果により、MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> すなわち Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量が下がり、さらにその固溶体の MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分の活量は理想混合の値からやや負に偏倚する結果、溶解度が低下する。

(4) 以上の結果からクロマイトの溶解度を大きくするには、酸素分圧をできるだけ低くし、酸性成分である SiO<sub>2</sub> の濃度を上げて 2 価のクロムの出現を促し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度を減少させて、クロマイト中の MgO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活量を上げることが有効であるとわかった。

## 文 献

- 1) 榎戸恒夫, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70** (1984), S 117
- 2) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 632
- 3) L. TIMBERG and J. M. TOGURI: J. Chem. Thermodynamics, **14** (1982), p. 193
- 4) E. T. TURKDOGAN: Physical Chemistry of High Temperature Technology (1980), p. 10 [Academic Press]
- 5) R. J. FRUEHAN: Trans. Metall. Soc. AIME, **243** (1968), p. 2007
- 6) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition (1979), p. 280, 292, 294, 408 [Pergamon Press]
- 7) H. COLLINS and A. MUAN: Abst. Bull. Am. Ceram. Soc., **61** (1982), p. 333
- 8) 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 石川 稔, 石田博章, 岡村祥三: 鉄と鋼, **73** (1987), A 39
- 9) 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), S 922
- 10) J. D. TRETJAKOW and H. SCHMELZRIED: Ber. Bunsengesellschaft, **69** (1965), p. 396
- 11) Y. NAKAMURA and M. UCHIMURA: 3rd Joint Symp. USSR-Jap. Phys. Chem. Met. Processes (1970), p. 45
- 12) G. VOLKERT and K. D. FRANK: Metallurgie der Ferrolegierungen (1972), p. 303 [Springer-Verlag]
- 13) I. BARIN and O. KNACKE: Thermochemical Properties of Inorganic Substances (1973), p. 459 [Springer-Verlag]
- 14) K. T. JACOB: J. Electrochem. Soc., **124** (1977), p. 1827
- 15) A. MUAN: Proc. 1st. Int. Cong. Appl. Min. (1983), p. 325