

# MgO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の反応による MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの生成機構

永田 和宏\*・西脇 亮羽\*<sup>2</sup>・丸山 俊夫\*

## Mechanisms of Formation of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel from MgO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Kazuhiro NAGATA, Ryouu NISHIWAKI and Toshio MARUYAMA

### Synopsis :

The rate constant of parabolic law of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel formation from MgO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was measured during 1573 and 1873 K. The rate constant decreased according to  $-3/4$  power of oxygen partial pressure less than about 30 Pa, increased according to  $3/4$  power one more than the oxygen pressure and was constant less than 0.1 Pa. On the other hand, the electric conductivity was constant against the oxygen pressure. The interface of spinel texture grown from MgO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> divided the spinel layer in the ration of 1 : 3, respectively. Concludingly, the rate of spinel formation is limited by the diffusion of chromium vacancy in the oxygen pressure more than 30 Pa and by that of interstitial chromium ion less than 30 Pa. In the oxygen pressure less than 0.1 Pa, the concentration of interstitial chromium ion is constant because of the solubility of MgO in the spinel. Finally, the dissolution rate of the spinel into molten slag was estimated using the rate constant of spinel formation.

**Key words :** steelmaking ; chromite ore ; dissolution rate ; magnesium chromite ; spinel formation ; parabolic law ; rate constant ; defect chemistry.

## 1. 緒 言

クロム鉱石は古くから耐火物の原料として利用されてきており、またフェロクロムの原料でもある。フェロクロムの製造においては従来の電気炉での還元溶解法に対して近年、熔融還元法が開発されている。クロム鉱石の主要成分は (Fe, Mg) (Cr, Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> で表される複雑な組成のスピネル固溶体である。従って、クロム鉱石の還元やスラグへの溶解過程ではこのスピネルの分解が起こる。本研究ではクロム鉱石の還元分解過程の研究の一環として MgO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が生成するスピネル生成反応速度を測定し、スピネル中の拡散機構を明らかにした。

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネル生成速度は山口、中野、山内<sup>1)</sup> が測定し、生成速度が酸素分圧に依存しないことを示した。一方、N. SATA と K. GOTO<sup>2)</sup> は MgO-FeO (マグネシオウスタイト) 中のカチオンの相互拡散実験を 1523 から 1623 K の温度範囲で行い、相互拡散係数が酸素分圧の

1/2 から 1/5 乗に従って変化することを見出した。SATA らはこの拡散の酸素分圧依存性が Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の存在によって酸素と反応して生ずる原子空孔濃度の変化によるものと結論した。

クロムイオンには 2 価、3 価、6 価があるので Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネル中のイオンの拡散係数が酸素分圧に依存することが考えられる。スピネル生成反応速度は一般に放物線則に従い、スピネル中の成分の拡散が律速になっている。MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成速度定数の測定は 1969 年に GRESOVICH と STUBICAN<sup>3)</sup> によって空気中で行われている。彼らはさらに岩塩型結晶の MgO に固溶する Cr<sup>3+</sup> の拡散が、Mg と Cr の置換によって生ずるカチオン空孔によることを示した。一方、HOSHINO と PETERSON<sup>4)</sup> は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中の Cr のトレーサー拡散係数を測定し、これが酸素分圧の 3/16 乗に比例することから気相との反応によって生ずるカチオン空孔を Cr<sup>3+</sup> が拡散すると結論付けている。

MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系状態図<sup>5)</sup> によると MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は融点が

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 12 月 5 日受付 (Received Feb. 5, 1990)

\* 東京工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku, Tokyo 152)

\*<sup>2</sup> 東京工業大学工学部 (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology)

約 2673 K で、また広い温度範囲で MgO を固溶し 2400 K では最大約 7% 固溶する。従って、原子欠陥や電子欠陥を生じ、これらがスピネル中の成分の拡散や電気伝導に影響を及ぼすと考えられる。MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の電気伝導度の研究は BRADBURN と RIGBY<sup>6)</sup> が行っており、1173 K で  $0.1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  と比較的小さく p 型半導体の傾向を示す。

## 2. 実験方法

### 2.1 スピネル生成反応速度定数の測定

MgO は {100} 面で切り出した単結晶を用いた。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はホットプレス法により多結晶を得た。窒素ガス中、焼結温度 2123 K、荷重  $2 \times 10^5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$  で 1800 s プレスし、密度  $5200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  の焼結体を得た。理論密度は  $5230 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  である。ホットプレスに際しては黒鉛製ダイスと試料との接触によるカーバイトの生成を防ぐため試料を Mo シートで覆った。試料は約 6 mm 角の立方体に切り出し、表面を鏡面に磨いた。

スピネル生成反応の実験には MgO の {100} のへき開面を Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の焼結体で挟み、白金線で縛って固定した拡散対を用いた。MgO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の接触をさらに良くするために CrCl<sub>3</sub> をエタノールで溶き、MgO の表面に少量垂らして密着させた。CrCl<sub>3</sub> は 1273 K 程度で空气中で加熱すると酸化し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になるのでスピネル生成反応には影響を及ぼさない。

1073 K の電気炉にセットした内径 40 mm のムライト製反応管の中に拡散対を入れ管内を気密にし、アルミナの棒を用いて MgO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の界面に垂直方向に 0.3 kg の荷重を掛けた。0.8 kg の荷重までは反応層の厚みに影響を及ぼさないことを確かめた。1273 K までは毎分 4 K で昇温し、その後所定の酸素分圧になるようにガス雰囲気調整して速やかに所定の温度にした。酸素分圧は Ar、空気、CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスを毎分約  $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$  流して 21 kPa から  $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  の範囲で調整した。また、ガスの入口と出口付近には MgO 安定化ジルコニアを固体電解質に用いた酸素メーターを接続し、供給ガスと廃ガスの酸素分圧が誤差範囲内で一致していることを常時モニターした。電気炉は LaCrO<sub>3</sub> を発熱体とするもので、温度は試料の脇にセットした Pt-Pt-Rh の B 型熱電対で測定し、かつ PID 方式により  $\pm 1 \text{ K}$  に制御した。

スピネル生成反応は 1573 から 1873 K の間で  $1.26 \times 10^5$  から  $2.7 \times 10^5 \text{ s}$  行った。反応後、拡散対を毎分 5 から 8 K の割合で炉冷し、MgO とスピネル層の剥離を防止した。炉から取り出した拡散対は、そのまま瞬間

接着材で固め、界面の崩壊を防止した。界面に垂直にカッターで切断し、拡散対の断面を研磨した。

研磨した断面をふっ酸 40% 溶液に 30 s 浸し、エッチングを行った。この断面を光学顕微鏡で観察し写真から反応層の厚みを測定した。Photo. 1 に断面写真の一例を示す。一方、もう一つの研磨した断面を EPMA で分析し Cr と Mg の濃度を測定した。その濃度分布からも反応層の厚みを測定した。Fig. 1 には断面の濃度分析結果を示す。

MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの MgO 側にわずかであるが MgO の固溶が、また MgO 相中にかなりの Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の固

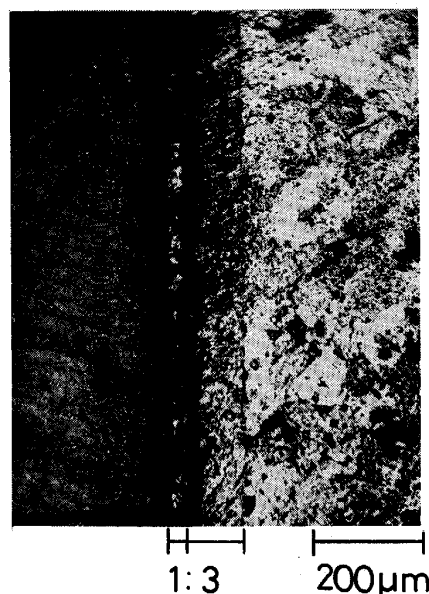


Photo. 1. Cross section of MgO/MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel diffusion couple reacted during  $1.26 \times 10^5 \text{ s}$  at 1873 K in CO/CO<sub>2</sub> gas mixture ( $P_{\text{O}_2} = 3.1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ).

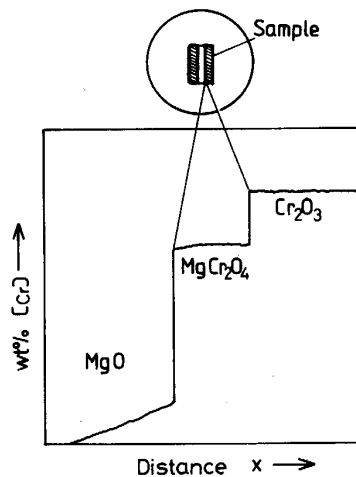


Fig. 1. Concentration profile of Cr in MgO/MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel diffusion couple.

溶が見られる。これは状態図とも一致している。

厚みの測定はいずれも数か所で行い平均を取った。両者の方法で測定した反応層の厚みは数%の誤差で良く一致した。また、反応層を剥がし、X線回折で分析したところ MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルであることが分かった。

## 2.2 電気伝導度の測定

99.9%以上の純度の MgO と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末をモル比 1:1 の割合で良く混合し、1823 K で 3.6 × 10<sup>4</sup> s 仮焼して MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルを得た。このスピネルの粉末をホットプレス法で 1923 K, 61 MPa で 600 s 焼結した。この場合も Mo 板で試料を覆い黒鉛との反応を避けた。焼結体は密度 4000 kg·m<sup>-3</sup> で、理論密度 4410 kg·m<sup>-3</sup> から計算される気孔率は 9.9% である。

焼結体は直径約 10 mm, 厚さ約 10 mm の円筒形である。この表面を研磨し、白金電極で挟み、アルミナ製のホルダーに固定した。電極と試料の間には白金ペーストを塗布し、さらにアルミナ製の棒でばねを用いて押しつけて電極と試料の接触を良くした。酸素分圧は O<sub>2</sub> と CO/CO<sub>2</sub> 混合ガスで調整した。電気抵抗の測定は交流インピーダンスブリッジで行った。

## 3. 測定結果

### 3.1 スピネル生成速度定数

Fig. 2 に空気で行った反応における反応層の厚みの時間変化を示す。厚みの 2 乗が反応時間に比例する。

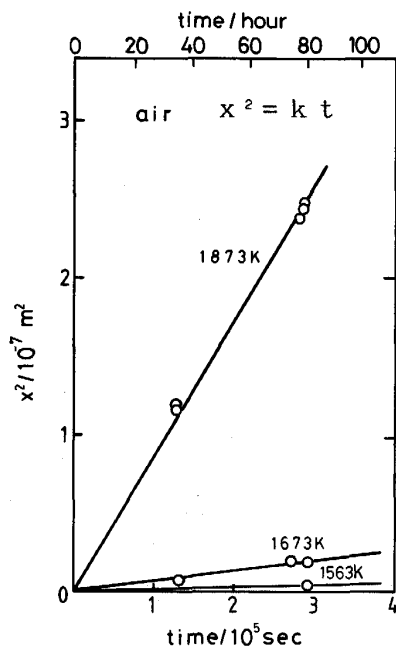


Fig. 2. Increase of the thickness of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel with time, which spinel was formed by the reaction between MgO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

すなわち、放物線則に従うことが分かる。

$$(\Delta x)^2 = 2kt \dots\dots\dots (1)$$

この傾向は酸素分圧と温度を変えても同様に得られた。この傾きから反応速度定数  $k$  が求まる。Fig. 3 には空気中で行った反応の速度定数を温度の関数で示した。これは次式で表される。

$$k = 7.58 \times 10^{-4} \exp(-38850/T) \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \dots\dots\dots (2)$$

活性化エネルギーは 323 kJ/mol であり、GRESKOVICH と STUBICAN<sup>3)</sup> の結果と非常に良く一致した。

Fig. 4 には反応速度定数の対数を酸素分圧の対数に対して示した。1673 K と 1873 K いずれの場合にも 30 Pa 以上で反応速度定数は酸素分圧の 3/4 乗に比例し、それ以下では 0.1 Pa まで -3/4 乗に比例した。0.1 Pa

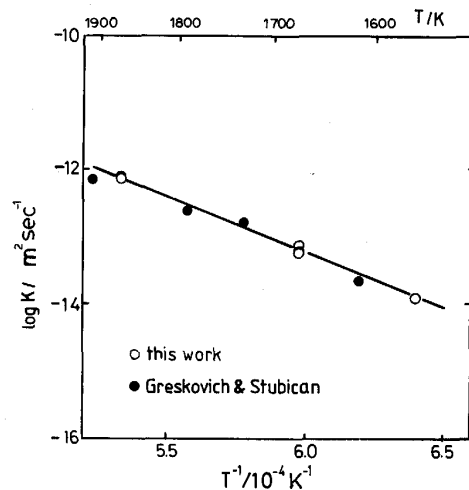


Fig. 3. Temperature dependency of the rate constant of formation of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from MgO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

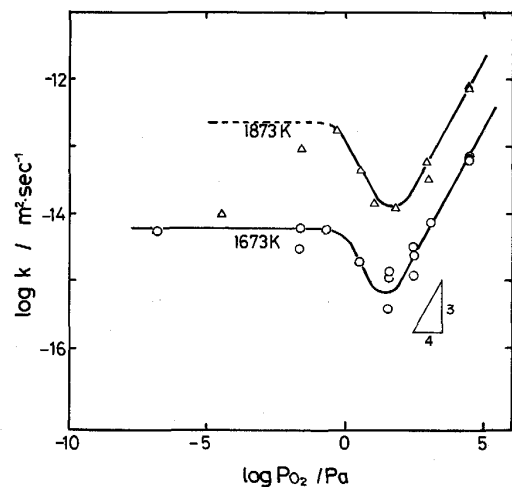


Fig. 4. Dependency of the rate constant of formation of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel from MgO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on oxygen partial pressure.

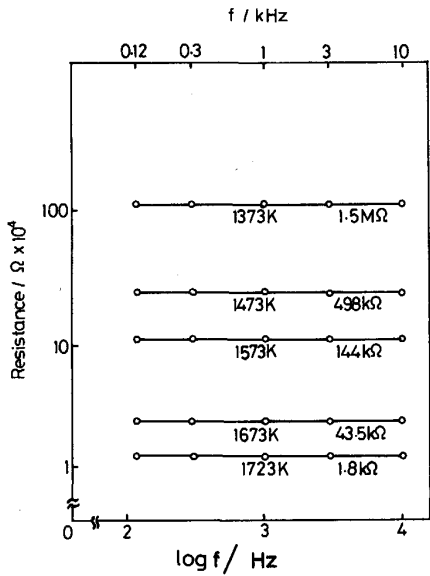


Fig. 5. Dependency of the electric resistance of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel on the cycles of alternative current.

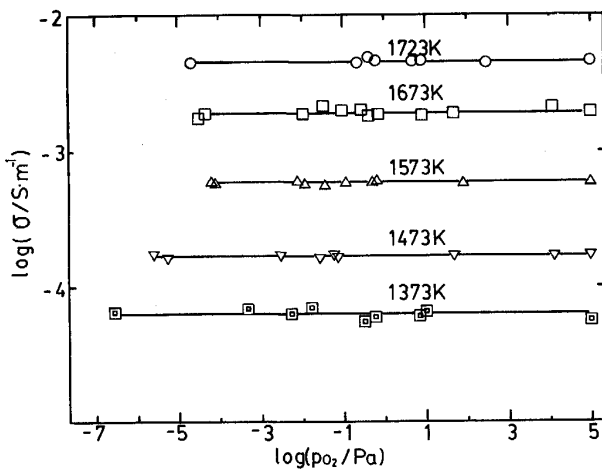


Fig. 6. Dependency of oxygen partial pressure on the electric resistance of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel.

以下では  $1 \times 10^{-7}$  Pa まで 1673 K では一定であり、1873 K では低い酸素分圧の範囲で見掛け上反応速度定数は小さくなった。

3.2 電気伝導度

Fig. 5 に試料の抵抗の周波数に対する依存性を示す。1373 から 1723 K の間では 120 Hz から 10 kHz まで周波数依存性は見られなかった。また、Fig. 6 に示すように酸素分圧に対しても 0.1 MPa から  $1 \times 10^{-7}$  Pa まで依存性がなかった。これらの結果を温度の関数として示したのが Fig. 7 である。1423 K 以上では次式で表される。

$$\sigma = 943 \exp(-26470/T) \text{ (S} \cdot \text{m}^{-1}) \dots\dots\dots (3)$$

(1373–1723 K,  $P_{O_2} = 0.1 \text{ MPa} \sim 1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ )

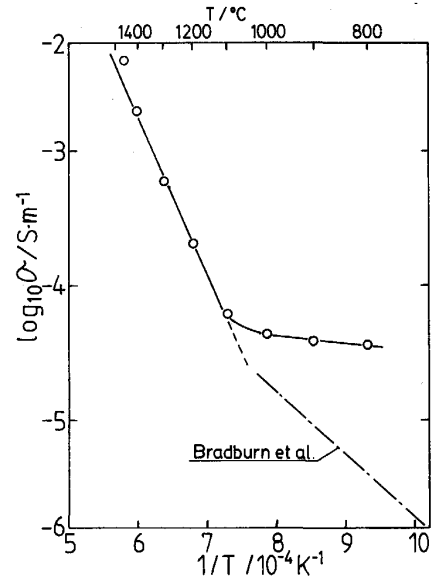


Fig. 7. Temperature dependency of the electric conductivity of MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel.

活性化エネルギーは 220 kJ/mol である。気孔率  $p$  を考慮すると気孔率ゼロに外挿した電気伝導度は

$$\sigma_0 = \sigma(1+p/2)/(1-p)^{2/3} \dots\dots\dots (4)$$

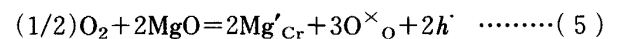
で計算され、本研究の場合、1.125 倍することになる。

4. 考 察

4.1 スピネルの電気伝導機構

BEVAN, SHELTON, ANDERSON<sup>7)</sup> は 673 から 923 K の範囲で電気伝導度の測定を行い、0.1 MPa の空気中と 13.3 Pa の空気中では後者の方が電気伝導度が小さくなることを示した。そこで彼らは MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの電導機構について正孔が伝導に寄与する  $p$  型半導体である可能性を指摘した。Fig. 7 に示すように、窒素ガス中で測定された BRADBURN と RIGBY<sup>6)</sup> の結果と本研究結果を比較すると 1300 K では良く一致している。活性化エネルギーは BRADBURN らの結果が 808 から 1273 K の範囲で 91.6 kJ/mol であり、本実験は彼らよりも高温の範囲で測定されており約 2 倍の大きさになっている。このような大きな活性化エネルギーは CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> でも得られており、電子伝導性スピネルでは、アルミネート、クロマイト、フェライトの順で大きな活性化エネルギーを示す。

本研究の場合、Fig. 7 に示すように 0.1 MPa ~  $1 \times 10^{-7}$  Pa の範囲で電気伝導度は酸素分圧に依存せず、その値は比較的大きな値を示す。MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルは MgO を固溶するので Mg<sup>2+</sup> が Cr<sup>3+</sup> と置換し正孔を生成することが考えられる。すなわち、

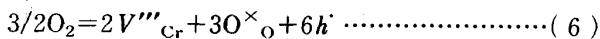


で表される。このように固溶する MgO の濃度によって正孔濃度は酸素分圧によらず一定になるので電気伝導度も酸素分圧に依存しないことになる。また、測定された抵抗が交流ブリッジの周波数にも依存しないことから、このスピネルは正孔による電子伝導性であることが分かる。

#### 4.2 MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネル中の拡散機構

このスピネルでは各イオンの半径は Mg<sup>2+</sup> が 0.065 nm, Cr<sup>3+</sup> が 0.069 nm であり、これに対して O<sup>2-</sup> は 0.140 nm と非常に大きい。その構造は酸素イオンが立方最密充填に詰まり、Cr<sup>3+</sup> は酸素 6 配位位置の 1/2 を、Mg<sup>2+</sup> は酸素 4 配位位置の 1/8 を占める。したがって Cr<sup>3+</sup> や Mg<sup>2+</sup> が動きやすいことが分かる。SCHMALZRIED<sup>8)</sup> はこのスピネルの生成反応が Mg<sup>2+</sup> と Cr<sup>3+</sup> の相互拡散によって起こると指摘している。

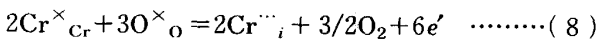
MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルは高酸素分圧側では気相中の酸素と次のように反応して Cr の空孔 V<sup>'''</sup><sub>Cr</sub> と正孔 h を生成する。



質量作用の法則より

$$[V'''_{Cr}] = K_1^{1/2} [h]^{-3} P_{O_2}^{3/4} \quad \dots\dots\dots(7)$$

が得られる。一方、低酸素分圧側では Cr の格子間イオンと電子を生成する。



質量作用の法則より

$$[Cr''_{i}] = K_2^{1/2} [e']^{-3} P_{O_2}^{-3/4} \quad \dots\dots\dots(9)$$

となる。Cr の空孔濃度と Cr の格子間イオン濃度および正孔と電子の濃度の間には

$$[V'''_{Cr}][Cr''_{i}] = K_3, [h][e'] = K_4 \quad \dots\dots\dots(10)$$

の関係がある。

電気伝導機構で説明したように MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルに MgO が固溶する場合には正孔濃度は酸素分圧によらず一定であり、また電子濃度も一定である。したがって、スピネル生成速度が Cr イオンの拡散に律速されるならばその生成速度は高酸素分圧側で酸素分圧の 3/4 乗に、低酸素分圧側で -3/4 乗に従って変化することになり、実験事実を説明できる。

気相との反応により Mg イオン空孔と格子間イオンが生成する反応を考え、スピネル生成速度が Mg イオンの拡散に律速される場合を考えることもできるが、この場合は生成速度は高酸素分圧側で酸素分圧の 1/2 乗に、低酸素分圧側で -1/2 乗に従って変化することになり、実験事実に合わない。

#### 4.3 スピネルの生成機構

以上の考察よりスピネル生成速度が Cr<sup>3+</sup> の拡散に律

速されていることが分かったが、スピネルの生成機構として次の二つの場合が考えられる。一つは Cr<sup>3+</sup> が電気的中性条件を保つために電子あるいはホールの流れを伴いながら Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相からスピネル相を通過して MgO 相との界面で MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生成している場合、もちろんこの場合は酸素が気相中を移動する。もう一つは Cr<sup>3+</sup> と Mg<sup>2+</sup> が相互に拡散して互いのスピネルとの界面で MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生成している場合である。

これを実験的に決定するためには、反応の開始時点で Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相と MgO 相との界面に不活性なマーカーを入れ、一定時間反応させた後にそのマーカーがスピネル相中のどの位置にあるかを調べる。もし、Cr<sup>3+</sup> だけの拡散による反応であるならば、マーカーはスピネル相と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の界面に見出されるであろう。一方、Cr<sup>3+</sup> と Mg<sup>2+</sup> が相互に拡散するならばマーカーはスピネル相の中に見出されるであろう。

本研究ではマーカーを入れる実験は行っていないが、エッチングによってスピネル相の中に粒界があることが分かった。Fig. 1 に示すようにその粒界は MgO 相側から 1:3 のところに見られ、MgO 相側の組織は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相側に較べて脆い。このようにスピネル相の組織が MgO 側と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相側に分かれることはこの粒界がマーカーに対応しているとして良いであろう。1:3 という相の厚みの違いは、3 個の Mg<sup>2+</sup> が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相側に移動して 3 個の MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生成し、一方、2 個の Cr<sup>3+</sup> が MgO 側に移動して 1 個の MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を生成したことを表している。

なお、Fig. 1 は酸素分圧が 30 Pa の低酸素分圧側の結果であるが、空気中での結果ではこの粒界は 1:1 近傍にある。これは Mg<sup>2+</sup> 1 個に対し 2 個の Cr<sup>3+</sup> が相互に移動していることになる。この場合電気的中性条件は正孔の移動で保証され、酸素が気相中を移動したことを示している。

#### 4.4 低酸素分圧下におけるスピネル生成反応速度

1673 K では 0.1 Pa 以下、1×10<sup>-7</sup> Pa までスピネル生成反応速度定数は一定である。スピネル中の電気的中性条件は次のように書ける。

$$3[V'''_{Cr}] + [Mg'_{Cr}] + [e'] = 3[Cr''_{i}] + [h] \quad \dots\dots\dots(11)$$

0.1 Pa 以上では電気伝導が正孔に支配されることから、

$$[Mg'_{Cr}], [h] > [V'''_{Cr}], [Cr''_{i}], [e']$$

となるので

$$[Mg'_{Cr}] = [h] \quad (P > 0.1 \text{ Pa}) \quad \dots\dots\dots(12)$$

であるが、0.1 Pa 以下では(8)式により Cr の格子間イオンが増加するので

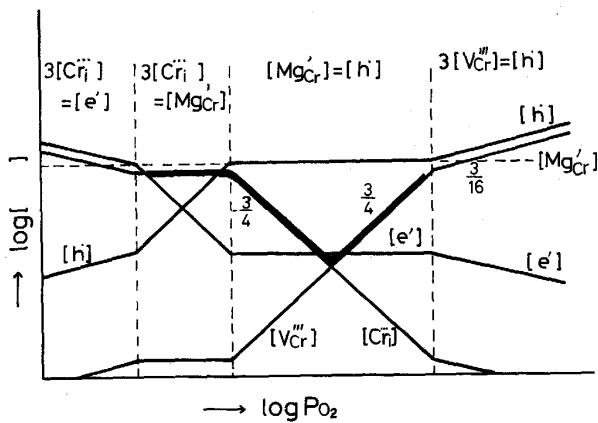


Fig. 8. Relation between oxygen partial pressure and concentrations of atomic defects and electronic defects in  $MgCr_2O_4$  spinel.

$$[Mg'_Cr], [Cr^{iii}] > [V'''Cr], [h], [e']$$

となる。この場合、 $[e']$  も増加するが相対的に小さい。結局、

$$[Mg'_Cr] = 3[Cr^{iii}] \quad (P < 0.1 \text{ Pa}) \quad \dots\dots\dots(13)$$

となり、格子間の Cr イオン濃度は固溶した MgO 濃度で決まってしまう、スピネル生成反応速度数は酸素分圧に依存しなくなると考えられる。以上の原子欠陥と電子欠陥濃度の酸素分圧依存性を模式的に Fig. 8 に示した。

さらに高温になり、1873 K では見掛け上、酸素分圧が下がると反応速度定数は小さくなる。この時、MgO の周囲に針状の結晶が成長しており、さらに MgO 単結晶自身が崩れかけていた。この針状結晶を X 回折で分析したところ、 $MgCr_2O_4$  が主な成分であるが、 $Mg_2C_3$  と  $MgC_2$  の炭化物も検出された。これは生成した  $MgCr_2O_4$  が蒸発したことを示している。したがって、スピネル相の生成速度が見掛け上小さくなったことが分かる。

4.5 スピネル中の Cr の拡散係数

SCHMALZRIED<sup>8)</sup> はスピネル中の  $i$  イオンの拡散速度がその生成速度を律速している場合について、生成速度定数が次式で与えられることを示した。

$$k = \frac{\gamma v}{RT} \int_{\mu'_{AO}}^{\mu''_{AO}} z_i C_i D_i d\mu_{AO} \quad \dots\dots\dots(14)$$

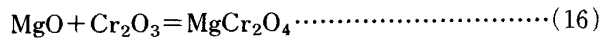
ここで  $\gamma$  はイオンの化学ポテンシャルを酸化物 AO の化学ポテンシャル  $\mu_{AO}$  に変換する際必要な係数で、ここでは  $2/3$  である。 $v$  はスピネル中を流れるイオン 1 当量あたり生成するスピネルの体積でここでは  $(2/3)V_m$  である。 $V_m$  は mol 体積である。 $z_i, C_i, D_i$  はそれぞれイオン  $i$  の電価, mol 濃度, 拡散係数である。今、Cr イオンの拡散律速なので  $C_i V_m = 2$  である。NAGATA,

SATO, GOTO<sup>9)</sup> は(14)式を検証して、イオン性のスピネルでは生成速度の実測値と理論の一致はそれほど良くないが、電子伝導性のスピネルについては良く一致することを示した。

(14)式を積分するあたり、 $D_i$  の  $\mu_{AO}$  依存性を調べなくてはならない。 $MgCr_2O_4$  スピネルには MgO が固溶するが 1873 K においてはその量はわずかである。したがって一定酸素分圧下では MgO 相と  $Cr_2O_3$  相に挟まれた生成層中の原子欠陥濃度は一定と考えて良い。すなわち  $D_i$  の  $\mu_{AO}$  依存性はない。(14)式を積分すると次式を得る。

$$k = (8/3)D_{Cr} (|\Delta G^\circ_{MgCr_2O_4}|/RT) \quad \dots\dots\dots(15)$$

ここで  $\Delta G^\circ_{MgCr_2O_4}$  は



反応の標準自由エネルギーで、

$$\Delta G^\circ_{MgCr_2O_4} = -42890 + 7.1 T (\pm 5.0 \text{ J}) \quad \dots\dots\dots(17)$$

で与えられる<sup>10)</sup>。(15)式より  $D_{Cr}$  は 1873 K, 空気中で  $1.5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  となり、コランダム構造の  $Cr_2O_3$  中の Cr の自己拡散係数  $2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>4)</sup> より 3 桁大きい。また森田, 渋谷, 佐野<sup>11)</sup> はスピネルとスラグの反応によるスピネル中の Cr と Al の濃度分布から Cr と Al の相互拡散係数  $2.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$  を得た。 $D_{Cr}$  の酸素分圧依存性は  $k$  の依存性に等しい。

4.6 スピネルのスラグへの溶解速度

クロム鉱石の熔融還元反応の段階には大きく分けると①スラグへの溶解, ②スラグ中の拡散, ③コークス表面での還元反応が考えられる。律速段階について片山, 佐藤, 徳田<sup>12)</sup> は低温域で①と②の混合律速, 高温域で①の律速としている。クロム鉱石の溶解過程では  $MgCr_2O_4$  スピネルの分解が起こる。(16)式のギブスの反応の自由エネルギーは

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{MgCr_2O_4} - RT \ln (a_{MgO} \cdot a_{Cr_2O_3}) \quad \dots\dots\dots(18)$$

である。 $MgO$  の活量は 1 を超えることはないので 1873 K で  $Cr_2O_3$  の活量が 0.15 未満であれば  $\Delta G > 0$  となりスピネルの分解が起こる。鉱石の表面に  $MgO \cdot Al_2O_3$  層ができると  $MgO$  の活量はさらに下がり 0.5 と仮定すると  $Cr_2O_3$  の活量は 0.30 未満であれば良い。しかしこの層の形成は溶解を阻害する。スラグ中の T. Cr を 0.2%<sup>13)</sup> とすると、酸素分圧が  $10^{-13} \text{ atm}$  の時スラグ中の  $Cr^{2+}/Cr^{3+}$  は 0.4<sup>14)</sup> なので  $Cr_2O_3$  の mol 濃度は約 0.07% となる。この時の活量係数は 16 ( $\gamma_{Cr_{0.15}} = 4$ <sup>14)</sup>) なので、活量は 0.01 になる。これはスピネルの分解が起こることを示している。

スピネルを球状の粒子と仮定して、その分解すなわち溶解速度を求めると、生成速度式から次式を得る。

$$-(1/n_0)dn/dt = (8r/r_0^3)D_{Cr}(|\Delta G|/RT) \dots\dots(19)$$

ここで  $n$  はスピネルの mol 数,  $r$  はスピネル粒子の半径である. 下付きの 0 は初期状態を表す. 粒度を 0.1 mm,  $D_{Cr}$  を  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$  とし上記の諸条件を用いると反応初期 ( $r=r_0$ ) では反応速度は  $5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  が得られる.

藤田, 片山, 桑原, 齊藤, 石川, 梶岡<sup>13)</sup> はスラグ中の (T. Cr) の時間変化がスラグ中の溶存クロム量に比例し, 初期では見掛け上 0 次反応に従い続いて 1 次反応に従うとしている. そして 1 次反応速度定数として投入コークス量に応じて  $3 \times 10^{-2}$  から  $6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  を得ている.

スラグへの Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解度は森田, 井上, 高山, 佐野<sup>14)</sup> らが測定した. それによるとスラグ組成によって異なるが酸素分圧が  $10^{-3}$  から  $10^{-6} \text{ atm}$  の間で最小値を取り, より低酸素分圧下では Cr<sup>2+</sup> が増加するために溶解度が大きくなることを明らかにした. このことはスピネル分解速度の酸素分圧依存性と合わせ考えると, スラグ中の炭材の量を増やして酸素ポテンシャルを低くし, スラグ中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度を小さくする方が有利であることが分かる.

## 5. 結 言

MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> スピネルの生成速度とスピネルの電気伝導度を測定し, それらの酸素分圧依存性を検討した結果, 生成機構は Cr<sup>3+</sup> と Mg<sup>2+</sup> が相互に拡散してスピネルを生成し, 酸素分圧が 30 Pa 以上では Cr の原子空孔の

拡散が律速になり, それ以下では Cr の格子間イオンの拡散が律速になることが分かった. また, 0.1 Pa 以下では生成速度定数は酸素分圧に依存せず一定になった. これはスピネルに固溶する MgO によって格子間の Cr イオン濃度が一定になるためである. また, このスピネルの分解速度を与える式を導出し, スラグへの溶解速度を見積もったところ文献値と良く一致した.

## 文 献

- 1) 山口悟郎, 中野みつ子, 山内良治: *Yogyo-Kyokai-Shi*, **79** (1971), p. 139
- 2) N. SATA and K. S. GOTO: *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (1982), p. 158
- 3) C. GRESKOVICH and V. S. STUBICAN: *J. Phys. Chem. Solid*, **30** (1969), p. 909
- 4) K. HOSHINO and N. L. PETERSON: *Comm. Am. Ceram. Soc.* (1978) Nov., C-202
- 5) A. M. ALPER, R. N. McNALLY, R. C. DOMAN and F. G. KEIHN: *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (1964), p. 30
- 6) T. E. BRADBURN and G. R. RIGBY: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **52** (1953), p. 417
- 7) D. J. M. BEVAN, J. P. SHELTON and J. S. ANDERSON: *J. Chem. Soc.* (1948), p. 1729
- 8) H. SCHMALZRIED: *Z. Phys. Chem.*, **31** (1962), p. 185
- 9) K. NAGATA, K. SATO and K. S. GOTO: *Metall. Trans. B*, **11** (1980), p. 455
- 10) E. T. TURKDOGAN: *Physical Chemistry of High Temperature Technology* (1980), p. 14 [Academic Press, N. Y.]
- 11) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 632
- 12) 片山 博, 佐藤雅幸, 徳田昌則: *鉄と鋼*, **75** (1989), p. 1883
- 13) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 齊藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 680
- 14) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 999