

クロム鉱石の溶融還元におよぼす フラックス組成の影響

横山 誠二*・武田 光正*²・大楠 洋*³・
伊藤 公允*・川上 正博*

Effect of Flux Composition on Smelting Reduction of Chromite Ore

Seiji YOKOYAMA, Mitsumasa TAKEDA, Hiroshi OOGUSU, Koin ITO and Masahiro KAWAKAMI

Synopsis:

The smelting reduction behavior of chromite ore in molten slag of (CaO)-(SiO₂)-(Al₂O₃)-(MgO) system by carbon in liquid iron held in graphite crucible has been studied in the temperature range of 1663 K-1953 K. The reduction rate was expressed by the zeroth-order rate equation at an early stage of smelting reduction. During this stage, both (CrO) and the rate were kept constant and unaffected by the dissolution of the ore into slag with the exception that the ore in flux contained 15 mass% (Al₂O₃) and 15 mass% (MgO) was reduced at 1783 K. Accordingly, the slag was considered to be saturated with (CrO). The rate decreased with an increase in (Al₂O₃) and (MgO) contents. In particular, it decreased with the former. On the other hand, the rate increased with (CaO)/(SiO₂) ratio as it increased up to unity. When the ratio exceeded unity, the rate obtained at 1783 K was unchanged with the ratio, whereas the rate at 1903 K decreased with the ratio. The rate constant was in proportion to -0.80 power of slag viscosity.

Key words: smelting reduction; chromite ore; dissolution; saturation value.

1. 緒 言

近年、電力によらないフェロクロムやステンレス粗溶湯の新製造法として、クロム鉱石の溶融還元法が注目され、研究が行われている^{1)~4)}。筆者らもクロム鉱石を底から吹きこんで溶鉄中炭素とけい素による還元について研究を行ってきた^{5)~9)}。難溶融性なクロム鉱石の還元反応促進のために、実際の溶融還元ではフラックスが添加されている。筆者らの底吹き還元においても、溶鉄表面上にスラグを置くと、溶鉄中で還元しつくされなかった鉱石を還元できるので、クロムの回収率が增加する結果を得ている。したがって、スラグ中のクロム鉱石の溶融還元反応を研究することは重要な課題である。

本報告ではクロム鉱石溶還元の基礎研究の一環として、還元速度におよぼすフラックス組成の影響について検討した。スラグ中クロム鉱石の溶融還元反応は鉱石の

スラグへの溶解とスラグ中クロム酸化物の還元の二つの過程を経ると思われる。従来フラックス組成の還元速度におよぼす影響について調べられているが、それがどの反応過程に影響をおよぼしているかは明確ではない^{10)~14)}。そこで本報告ではクロム鉱石の溶解過程と還元過程を分けて考え、反応機構を検討した。

2. 実験方法

2.1 実験装置

実験に使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。反応管は内径 66 mm、長さ 500 mm の不透明石英管で上下に真ちゅう製の水冷キャップを取り付けてある。上部キャップにはクロム鉱石とフラックスの投入口を兼ねたスラグ試料採取口、および測温とガス導入口を兼ねた溶鉄試料採取口、そして下部キャップにはガス排出口をそれぞれ備えてある。

平成元年4月本会講演大会にて発表 平成3年3月25日受付 (Received Mar. 25, 1991)

* 豊橋技術科学大学 工博 (Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho Toyohashi 441)

*² 豊橋技術科学大学大学院 (現: (株)豊田自動織機製作所) (Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now TOYOTA Automatic Loom Works, Ltd.)

*³ 豊橋技術科学大学大学院 (現: 日新製鋼(株)) (Graduate School, Toyohashi University of Technology, Now Nisshin Steel Corp., Ltd.)

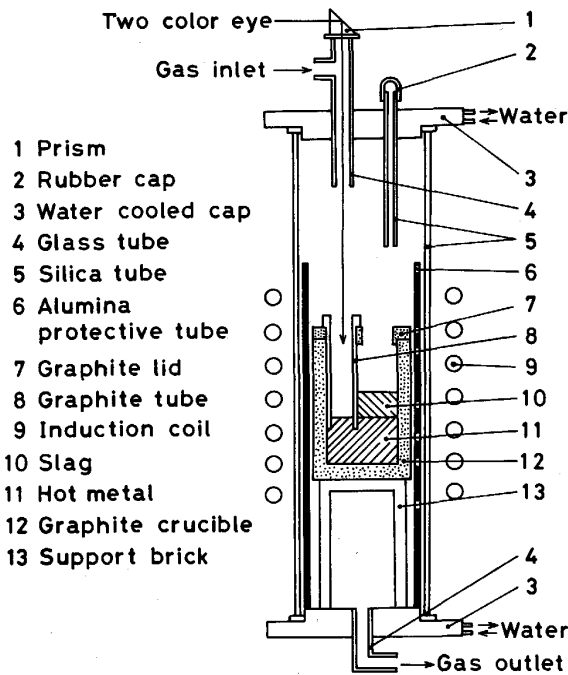


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

るつぼは、内径 38 mm、深さ 90 mm の黒鉛製で、測温用かつスラグの溶鉄試料採取管への付着防止のための外径 14 mm の黒鉛製浸漬管とそれを支える黒鉛製のふたを取り付けてある。浸漬管の長さは、その溶鉄中への浸漬深さを 8, 10, 13 mm と変えて予備実験を行った結果、浸漬深さの還元速度におよぼす影響は認められなかったもので、浸漬深さが 10 mm となるようにした。ふたには試料の投入と採取およびガスの流出・入に十分な大きさの穴を開けてある。

加熱には最大場力 10 kW のサイリスタ式高周波発振機を用い、あらかじめ検定した自動二色温度計でプリズムを通して浸漬管内の溶鉄表面温度を測定し、 ± 10 K で制御した。

2.2 クロム鉱石とフラックス

本実験に使用した南アフリカ産クロム鉱石の化学組成を Table 1 に示す。鉱石は粉碎・分級して用いたが、鉱石サイズによる化学組成に有意差は認められなかった。

難溶性クロム鉱石の還元促進とライニングの溶損防止のために、実際の溶融還元では CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO 4 元系フラックスが用いられている¹⁵⁾。そこで、フラックス組成は、Table 2 に示すように (CaO) / (SiO₂) (以後塩基度と呼ぶ) = 1 として (Al₂O₃) と (MgO) の添加量を変えたフラックス Nos. 1~8 とフラックス Nos. 5, 6 の (Al₂O₃) と (MgO) の添加量を

Table 1. Chemical composition of chromite ore (mass%).

Cr ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	C	S	P ₂ O ₅	Cr/Fe
44.8	25.3	0.8	10.3	14.5	3.0	0.019	0.007	0.007	1.56

Table 2. Chemical composition of fluxes (mass%).

Flux No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO/SiO ₂
1	45.0	45.0	5	5	1.00
2	42.5	42.5	5	10	1.00
3	42.5	42.5	10	5	1.00
4	40.0	40.0	10	10	1.00
5	42.5	42.5	15	0	1.00
6	40.0	40.0	15	5	1.00
7	37.5	37.5	15	10	1.00
8	35.0	35.0	15	15	1.00
9	36.4	48.6	15	0	0.75
10	47.2	37.8	15	0	1.25
11	26.7	53.3	15	5	0.50
12	34.3	45.7	15	5	0.75
13	44.4	35.6	15	5	1.25

基にして塩基度を変えたフラックス Nos. 9~13 を選定し、溶融還元におよぼすフラックス組成の影響を系統的に調べた。フラックスは試薬 1 級の CaO, SiO₂, Al₂O₃ と MgO を所定の割合で配合、混合し、黒鉛るつぼ中で加熱溶解後、鉄板上で急冷した。組成の均一化を図るため、さらにそれを粉碎し、溶解急冷したものを実験に使用した。

2.3 実験手順

電解鉄 (99.9 mass%) 2.3 × 10⁻¹ kg と黒鉛粉末 1 × 10⁻² kg を黒鉛るつぼ内に入れ、高周波誘導炉内に設置した。高純度アルゴン (99.995 mol%) あるいは CO (99.99 mol%) を 1.7 × 10⁻⁶ Nm³/s で流しながら加熱溶解後、溶鉄中炭素を飽和にするために所定温度で約 1.2 ks 保持した。その後、所定量のクロム鉱石とフラックスを浸漬管とるつぼの間の溶鉄表面上にこの順で 60 s 以内に添加し、実験を開始した。実験条件を Table 3 にまとめて示した。

鉱石の溶融還元挙動を溶鉄に回収されたクロム量とスラグ組成の経時変化を追跡して調査した。溶鉄試料は、

Table 3. Experimental conditions.

	Effect of flux composition	Effect of dissolution of chromite ore
Ore size (μm)	53~105	53~105, 105~210, 210~297
Ore weight / Flux weight	1.0	0.25~1.00
Flux weight (×10 ⁻² kg)	1.5	1.5
Atmosphere	Ar, CO	Ar
Temperature (K)	1663~1953	1783, 1843

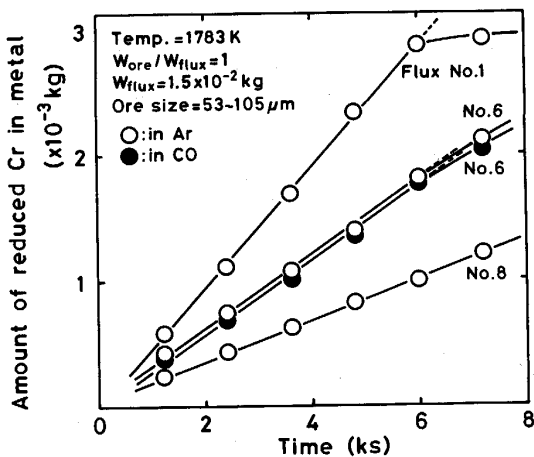


Fig. 2. Change in amount of reduced chromium in metal with time.

内径 3 mm の石英管で約 5×10^{-3} kg の溶鉄を適当な時間間隔で吸引後、水中で急冷して採取した。溶鉄中のクロムの分析は、湿式の滴定法 (JIS G 1217) で行った。鉱石中の酸化鉄が還元され溶鉄に全量回収されても、その量は大きいものでも 4.4×10^{-3} kg であるので、これによる溶鉄重量変化は無視できる。そこで、試料採取による溶鉄重量変化のみを考慮して分析値より溶鉄に回収されたクロム質量を算出した。

スラグ試料は、先端を細く加工した石英管をスラグに浸漬し、約 2×10^{-4} kg のスラグを付着させ水中で急冷して採取した。採取した試料を SEM で観察し、EPMA で組成を調べた。

3. 実験結果

3.1 溶鉄中のクロム量の経時変化と雰囲気の影響

溶鉄中に回収されたクロム量の経時変化を Fig. 2 に例示する。フラックスは添加後約 0.12 ks 以内で溶解し、その直後よりスラグは泡立ち始める。溶鉄に回収されたクロム量は実験条件によらず直線的に増大した後、増加割合は小さくなる。従来クロム鉱石の溶融還元速度は、スラグ中の全クロム量が 3 mass%¹⁶⁾ あるいは 8 mass%¹⁷⁾ 以上あれば還元反応は見かけ上 0 次反応速度式で表されることが報告されている。そこでクロム量が直線的に増大するその傾きを 0 次反応の還元速度 dCr/dt とみなし、以後評価に用いる。 $(Al_2O_3) + (MgO)$ が一番小さいフラックス No. 1 を用いた場合の還元速度が一番大きく、 $(Al_2O_3) + (MgO)$ の増大とともにそれは小さくなる。図には CO 気流中でのクロム量の経時変化もあわせて示した。溶融シリカの鉄中炭素による還元において、Ar 気流中の還元速度は CO 気流中のそれよりも約 2 倍大きいことが報告されているが¹⁸⁾、本実験で得られ

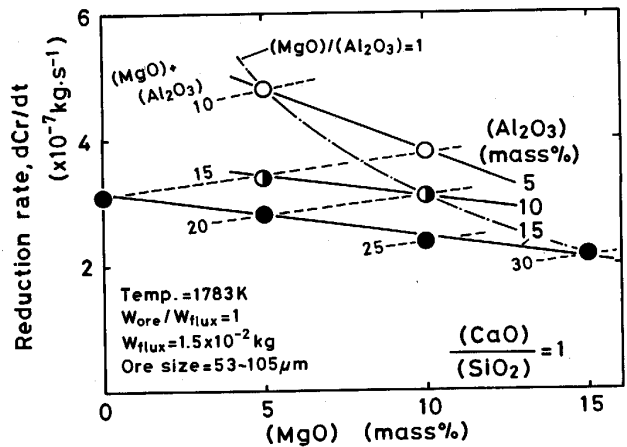


Fig. 3. Effects of (MgO) and (Al_2O_3) on reduction rate.

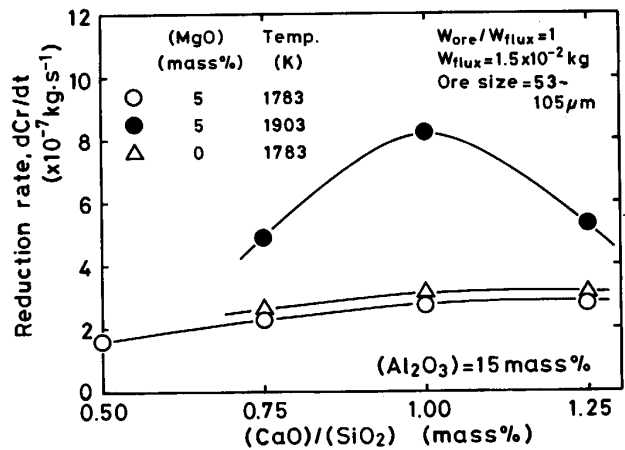


Fig. 4. Effect of $(CaO)/(SiO_2)$ on reduction rate.

た還元速度は雰囲気によらずほぼ同じであることが図よりわかる。

3.2 還元速度におよぼすフラックス組成の影響

還元速度におよぼすフラックス中の (MgO) と (Al_2O_3) の影響を Fig. 3 に示す。 (Al_2O_3) を一定に保つと、還元速度は (MgO) の増大とともに減少する。 (MgO) を一定とした場合、還元速度は (Al_2O_3) の増大とともに減少するが、その減少割合は (MgO) と比べ大きい。したがって、 $(MgO)/(Al_2O_3) = 1$ に保つと (一点鎖線) $(MgO) + (Al_2O_3)$ の増加にともなう還元速度の減少割合はさらに大きくなる。一方、 $(Al_2O_3) + (MgO)$ を一定とし (MgO) を増加させると (点線)、還元速度は大きくなる。

$(Al_2O_3) = 15$ mass%, $(MgO) = 5$ mass% と一定に保った場合の還元速度におよぼす塩基度の影響を Fig. 4 に示す。塩基度 ≤ 1 では還元速度は温度によらず塩基度と

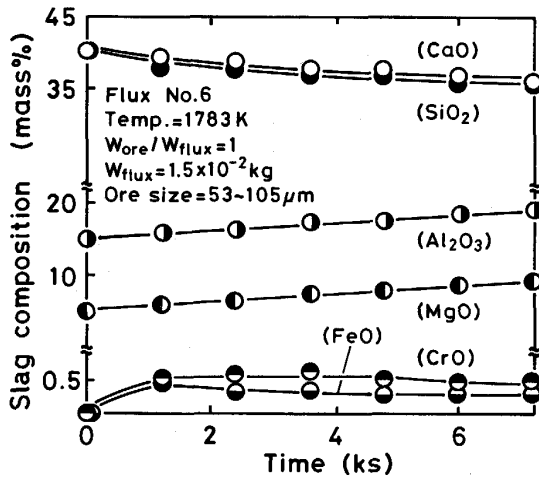


Fig. 5. Change in slag composition with time.

ともに増大する。塩基度 ≥ 1 では1783 Kでの還元速度はほぼ一定となるが、1903 Kでは減少する。比較のために(MgO)=0 mass%の還元速度も示したが、還元速度は塩基度によらず約 4×10^{-8} kg/sだけ大きくなる。

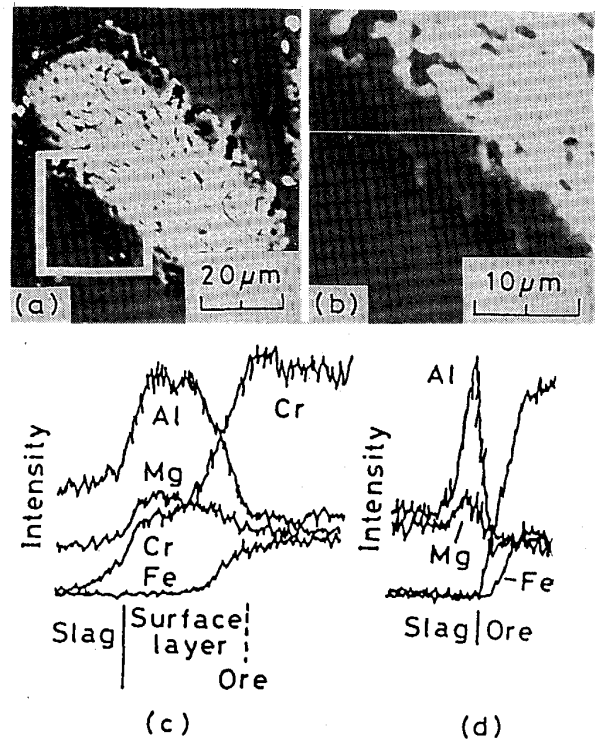
3.3 スラグ組成の経時変化

スラグ組成の経時変化の一例をFig. 5に示す。ここで、スラグ中には鉍石が分散しているので、鉍石を含まないスラグ相のみの値を図示してある。多くの実験で(CaO)と(SiO₂)は減少し、(Al₂O₃)と(MgO)は増加する。これはそれらの鉍石含有量に差があるため、後者の溶解量だけ前者は希釈されたと考えられる。一方、(Al₂O₃)+(MgO)が最大のフラックスNo. 8を用いた1783 Kでの実験では、約0.12 ksで(Al₂O₃)と(MgO)は最小かつ(CaO)と(SiO₂)は最大の値を示した後、初期組成と比べて前者は若干小さい値、後者は大きい値で一定となった。溶存クロム酸化物は、実験終了後のスラグが濃青色であったので、2価のCrOとした¹⁹⁾²⁰⁾。(CrO)は、ほぼ一定の値を示した後減少した。この一定の値を示す期間は0次反応とみなせるそれとほぼ同等であった。(FeO)はフラックス溶解直後では大きくその後減少した。

3.4 スラグ中のクロム鉍石

スラグ中のクロム鉍石の一例をPhoto. 1(a)に、またその部分拡大図をPhoto. 1(b)に示す。鉍石内とその表面には層状と球状のクロムをほとんど含まない金属鉄が認められた。スラグ中の鉍石形状は元の粉末形状を反映して角ばっており、鉍石は内部の原鉍石部と外側の表面層の2相より形成されていた。この表面層は時間とともに厚くなる傾向がみられた。

Photo. 1(c)にPhoto. 1(b)中の線に沿ったEPMAによる鉍石-スラグ界面近傍の線分析の結果を示す。Al



(a) (b) (c) Reduced at 1783 K for 2.4 ks in flux No. 6
(d) Reduced at 1783 K for 3.6 ks in flux No. 8

Photo. 1. Chromite ore in flux and intensity curves.

とMgの濃度は表面層内で一定であるが、スラグ相および原鉍石部と比べるとその値は大きい。Crは原鉍石部から表面層の中心部にかけて濃度勾配があり、表面層内のスラグ界面近傍で一定の値を示す。Feの濃度勾配は原鉍石部と表面層との境界にかけて存在し、Crの濃度勾配の存在する位置よりも内部にある。したがって鉍石中のFeはCrよりも溶解しやすいと考えられる。また表面層内にはFeはほとんど認められない。CaとSiの濃度は同図には示していないが、スラグ相中で一定の値を示し、スラグ相と表面層との界面のスラグ側でその濃度は急激に小さくなる。AlとMgの濃度の大きい表面層の生成機構としては、前述したようにスラグ中の(Al₂O₃)と(MgO)は単調に増加しているので、スラグ中のそれらの成分が鉍石表面に晶出する機構は考えにくい。したがって鉍石中のAlとMgの溶解速度がCrとFeのそれよりも小さいために、結果として表面部分のAlとMg濃度の値が大きくなったものと思われる。

Photo. 1(d)には(Al₂O₃)+(MgO)が30 mass%と最大のフラックスNo. 8を用い、1783 Kで実験した場合の鉍石-スラグ界面近傍の線分析の結果を示す。スラグおよび鉍石とは異なる灰色がかかった相がスラグ中の鉍石-スラグ界面にあったが、これはAlとMgの大きい

相で Cr と Fe はほとんどない。この相は、1843 K での実験においては認められなかった。前述した (Al₂O₃) と (MgO) の挙動から推測すると、このフラックス組成は実験温度ではスピネルが晶出する液相線組成に近いことから、鉱石とフラックス添加後の溶解時において、(Al₂O₃) と (MgO) が同じスピネル構造をもつクロム鉱石を核として晶出し、実験温度に到達後もそれらは一部溶解せずに鉱石表面に残ったと考えられる。

4. 考 察

4.1 スラグ中への鉱石への溶解過程

前述したように、多くの実験でスラグ中のクロム鉱石-スラグ界面に Al と Mg 濃度の大きい相の存在が認められたので、クロム鉱石の熔融還元反応は鉱石のスラグへの溶解過程に律速されることが予想される。もし鉱石の溶解が律速過程であるならば、還元速度と (CrO) 濃度は鉱石-スラグ界面積に依存するはずである。

鉱石サイズおよび鉱石とフラックスの重量比を変えた実験について、還元速度と鉱石-スラグ界面積との関係を Fig. 6 に示す。界面積の値は、鉱石形状を球と仮定し、

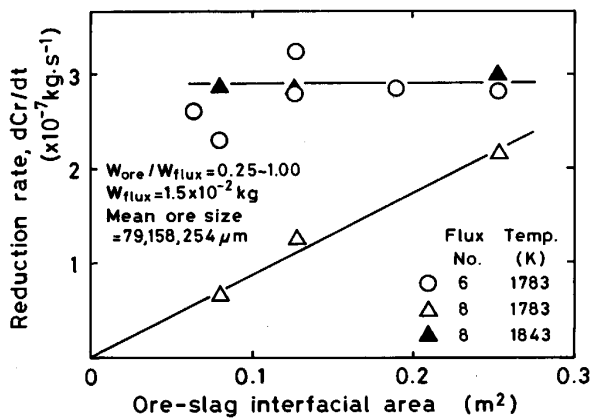


Fig. 6. Effect of ore-slag interfacial area on reduction rate.

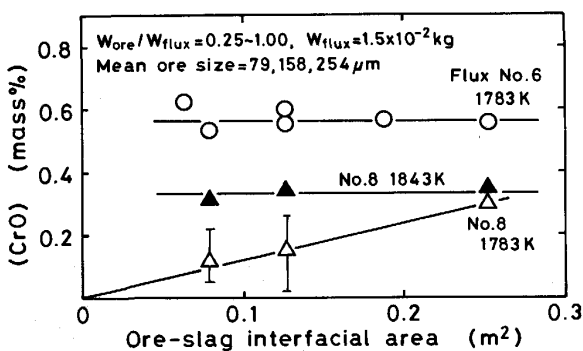


Fig. 7. Effect of ore-slag interfacial area on (CrO).

平均鉱石より算出した。1783 K では、フラックス No. 6 を用いた場合の還元速度と界面積との間には相関は認められないが、フラックス No. 8 を用いた場合の還元速度は界面積に比例して大きくなるのがわかる。同じフラックス No. 8 を用いても、温度が 1843 K の場合には還元速度の界面積依存性はなくなる。

(CrO) と鉱石-スラグ界面積との関係を Fig. 7 に示す。ここで (CrO) は 0 次反期間ではほぼ一定な値を平均して図示した。ただしフラックス No. 8 を用いて平均鉱石サイズ 158 μm 以上の鉱石を 1783 K で還元した場合、スラグは青色と白色の部分が混在し (CrO) の値はばらついたので、最大値と最小値を濃度範囲として平均値とともに示してある。1783 K では、フラックス No. 6 を用いた場合の (CrO) は界面積によらずほぼ一定な値を示すが、フラックス No. 8 を用いた場合の (CrO) は界面積に比例して大きくなる。同じフラックス No. 8 を用いても温度が 1843 K の場合には還元速度の界面積依存性はなくなる。

以上のことよりフラックス No. 6 と 1843 K でフラックス No. 8 を用いた場合の熔融還元反応は鉱石のスラグへの溶解過程に律速されないが、1783 K でフラックス No. 8 を用いた場合のそれは溶解過程に律速されていることがわかる。したがって Photo. 1(c) に示した鉱石内の Al と Mg の濃度の大きい表面層は還元反応を溶解律速とするものではなく、Photo. 1(d) に示したスラグ相内にある Al と Mg の高い相は溶解を阻害し、還元反応を溶解律速とする原因であることがわかる。このことは、前述したスラグ組成の経時変化からも裏付けられる。また、1783 K でフラックス No. 8 を用いた場合を除いて、0 次反期間の (CrO) は鉱石-スラグ界面積の影響を受けないので、飽和溶解度であると判断される。

なお、Fig. 6 に示したフラックス No. 6 を用いた場合の還元速度のばらつきは、実験終了後に測定した黒鉛-スラグ界面積のそれとよく対応していた。本実験は黒鉛-スラグ界面と黒鉛-スラグ界面の二つが挙げられる。したがって、還元速度が黒鉛-スラグ界面積により異なると考えられるが、これについては続報で述べる。

4.2 還元速度によぼす温度とスラグ粘性の影響

従来、スラグ中クロム酸化物の還元反応は、濃度の 1 次式で表されている¹⁹⁾²¹⁾。そこで、本実験での熔融還元反応速度も濃度の一次式で表されると仮定すると

$$dCr/dt = k(\%CrO) \dots \dots \dots (1)$$

となる。ここで k は速度定数である。溶鉄に回収されたクロム量が直線的に増大する間 (CrO) は時間変化し

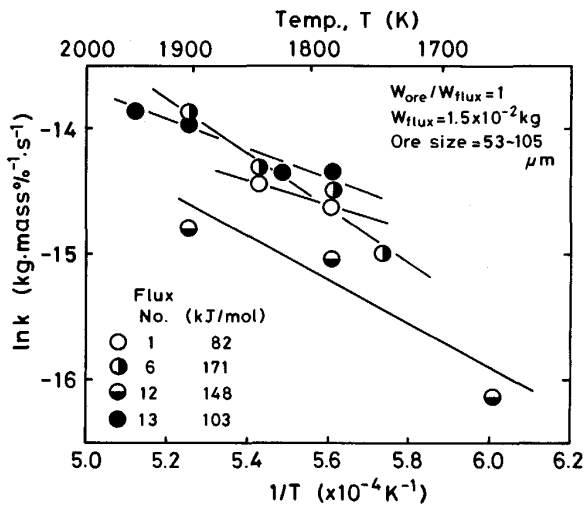
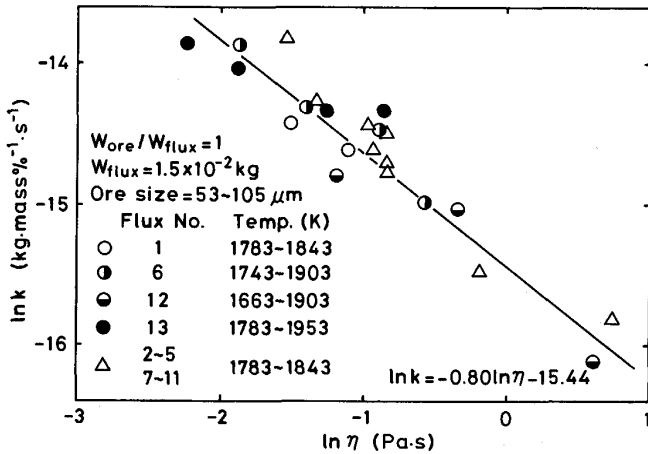


Fig. 8. Arrhenius plots of rate constants.

Fig. 9. Relation between rate constant and slag viscosity η .

ないので、それは定数として扱え反応はみかけ上 0 次反応となる。そこで式(1)より速度定数を算出し、得られた値をアレニウスプロットとして Fig. 8 に示す。すべてのフラックスではほぼ直線関係が得られ、見かけの活性化エネルギーは 100~171 kJ/mol の値となる。これらの値は、MAEDA ら²¹⁾ がスラグ側物質移動律速として得た 109 kJ/mol に近く、藤田ら¹⁴⁾ の 305 kJ/mol とはかけはなれていた。なお、ばらつきの原因としては、前述したように黒鉛-スラグ界面での反応の寄与に差があるためであると考えられる。

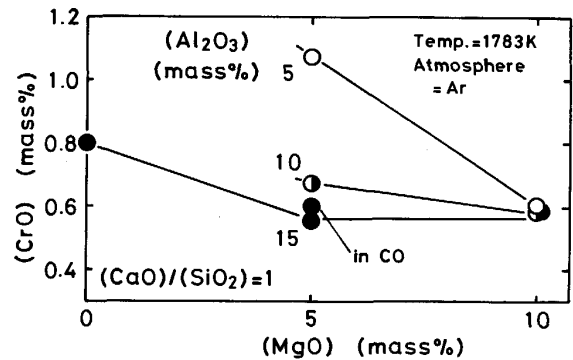
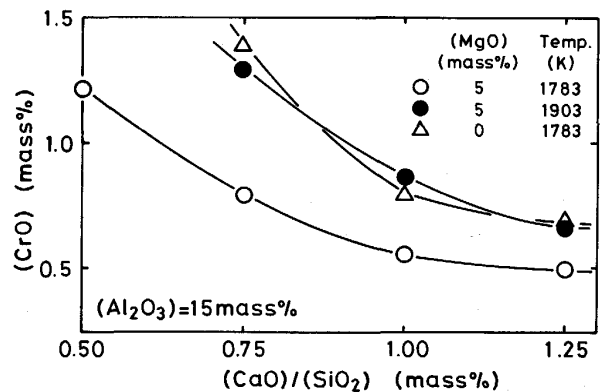
もし還元反応がスラグ側の物質移動律速であるならば、速度定数はスラグ粘性に関連があると考えられる。Fig. 9 に速度定数とスラグ粘性 η の関係を示す。ここでスラグ粘性は、MACHIN ら²²⁾ の値をもとにして推算した。また、溶解の影響を受けるフラックス No. 8 の

1783 K での値は除外してある。温度およびフラックス組成によらず速度定数はスラグ粘性と $k = 1.97 \times 10^{-7} \eta^{-0.8}$ の式で関係づけられる。藤田ら¹⁴⁾ は 1 次反応の速度定数 k_1 とスラグ粘性との間に $k_1 = 6.64 \times 10^{-4} \eta^{-0.429}$ の関係を得ている。本実験の還元速度の粘性依存性は藤田らのそれよりも約 2 倍大きい。速度定数は温度およびフラックス組成によらずスラグ粘性により一義的に表されるので、還元反応はスラグ側の物質移動律速であると推定される。

4.3 スラグ中の CrO 濃度

4.1 節で述べたように 0 次反応期間におけるスラグ中 (CrO) 濃度は、1783 K でフラックス No. 8 を用いた実験を除いてスラグへの飽和溶解度であると考えられる。そこで、飽和溶解度におよぼすフラックス組成と温度の影響について調べてみた。

(Al_2O_3) と (MgO) 濃度の影響を Fig. 10 に示す。フラックス中の (MgO) が増加すると (CrO) 濃度は低下するが (Al_2O_3) = 15 mass % で (MgO) \geq 5 mass % ではその値はほぼ一定となる。一方 (MgO) = 5 mass % では (Al_2O_3) が増大すると (CrO) は低下するが、(MgO) = 10 mass % では (Al_2O_3) 濃度によらずほぼ一定な値となった。同図には CO 気流中での実験結果もあわせ

Fig. 10. Effects of (MgO) and (Al_2O_3) on (CrO).Fig. 11. Effect of (CaO)/(SiO_2) on (CrO).

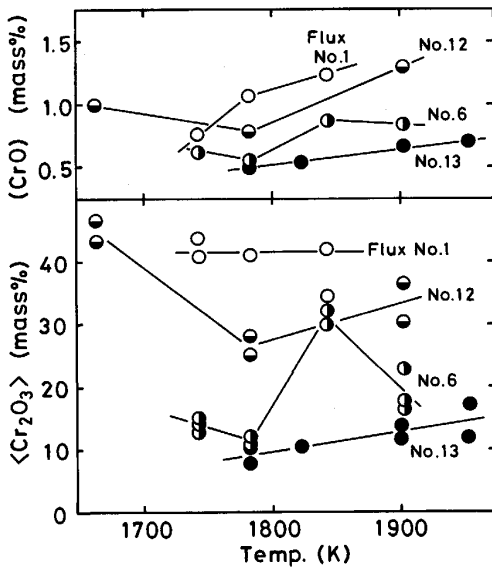


Fig. 12. Effect of temperature on (CrO) and $\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$.

て示したが、雰囲気の違いによる有意差とは認められない。

フラックス中の塩基度の影響を Fig. 11 に示す。(CrO) の値は塩基度が大きくなるにつれて小さくなるのがわかる。また温度が高くなると (CrO) の値も大きくなる。前述した (MgO) の影響が同図においても認められ、(MgO) が増加すると (CrO) の値は小さくなっている。これらのことから、CrO は塩基性成分であると考えられる。

なお、本実験で得られた飽和溶解度とフラックス組成の関係はピクロクロマイトのそれ²³⁾と定性的には一致している。

温度の影響を Fig. 12 に示す。温度が大きくなるとフラックス No. 1 とフラックス No. 13 の (CrO) は増大するが、フラックス No. 6 と No. 12 は複雑な挙動を示す。

3.5 節で述べたように鉱石中のスラグ-鉱石界面には、Al と Mg 濃度の大きい表面層があるので、飽和溶解度は鉱石内の表面層組成についてのものであると思われる。そこで、Photo. 1(c) に示した表面層内のクロム濃度がプラト-な位置の組成を EPMA で点分析して Fig. 12 にあわせてある。ここで、表面層組成は $\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$ ($\langle \rangle$ は固相を表す) が約 20 mass% 以上ではピクロクロマイト-スピネル固溶線上にあるが、それ以下ではその固溶線上より Al_2O_3 rich 側の組成になる。表面層のクロム濃度はフラックス No. 1 では温度によらずほぼ一定な値であるが、フラックス No. 13 は温度とともに増大し、フラックス No. 6 と No. 12 では温度に対して

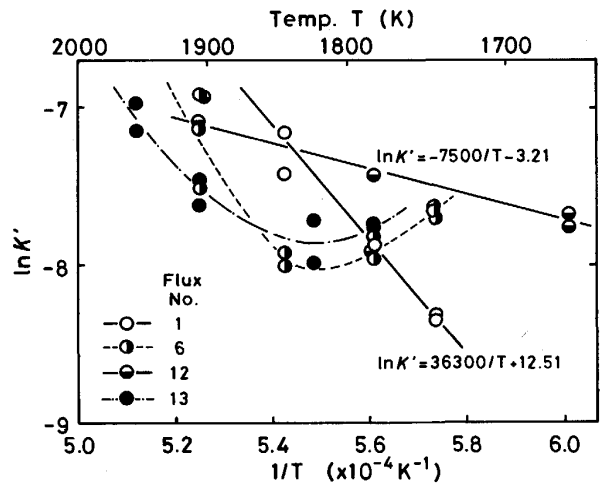
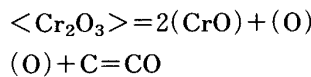


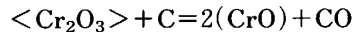
Fig. 13. Relation between apparent equilibrium constant and temperature.

複雑な挙動を示すが、その大小関係は (CrO) のそれと対応している。

そこで、溶解反応を



の素反応過程の組合せと考えると、



となる。本実験では、 $a_{\text{C}}=1$, $P_{\text{CO}}=101.53 \text{ kPa}$ が仮定できるので、みかけの平衡定数 K' は真の平衡定数を K として

$$K' \left(= \frac{N_{\text{CrO}}^2}{N_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} \right) = K \frac{\gamma_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{\gamma_{\text{CrO}}^2}$$

と変形できる。そこで $\ln K'$ を $1/T$ で整理して Fig. 13 に示す。フラックス No. 1 とフラックス No. 12 については良好な直線関係が得られ、Fig. 12 に示したフラックス No. 12 の (CrO) の挙動は表面層の $\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$ 濃度の変化で説明できる。フラックス No. 6 とフラックス No. 13 については下に凸な曲線関係となった。本解析では、活量ではなく濃度を用いていること、クロムの酸化状態を (CrO) と $\langle \text{Cr}_2\text{O}_3 \rangle$ としていることにも問題がある²³⁾²⁴⁾。またフラックス No. 6 と No. 13 で曲線関係となる原因として、表面層組成がピクロクロマイト-スピネル固溶線上より Al_2O_3 rich 側にはずれていることが挙げられるので、表面層組成と飽和溶解度の関係はさらに検討しなければならない。

5. 結 言

スラグ中クロム鉱石を炭素飽和鉄を含む黒鉛るつぼ中で還元する実験を行った。還元前期においては還元は見かけ上 0 次反応で進行する。そこでこの 0 次反応速度

におよぼすフラックス組成の影響について検討した。

得られた結果を要約して以下に記す。

(1)還元速度は (Al_2O_3) と (MgO) 濃度が、特に前者が増大すると減少した。また $(CaO)/(SiO_2)$ の増大に伴い還元速度は大きくなるが、 $(CaO)/(SiO_2) \geq 1$ では 1783 K の還元速度は $(CaO)/(SiO_2)$ によらずほぼ一定になったが、1903 K のそれは $(CaO)/(SiO_2)$ の増大とともに減少した。

(2)1783 K で $(CaO)/(SiO_2)=1$, $(Al_2O_3)=(MgO)=15 \text{ mass\%}$ のフラックスを用いると還元速度は鉍石のスラグへの溶解に律速されるが、それ以外のフラックスと温度では鉍石表面に Al と Mg 濃度の大きい表面層が存在しても還元反応は溶解に律速されない。

(3)還元反応が鉍石の溶解に影響されないとき、0 次反応期間のスラグ中の溶存クロム酸化物濃度は飽和溶解度であり、その値と鉍石中の表面層組成とからみかけの平衡定数を見積もった。

(4)速度定数 k は温度およびフラックス組成によらずスラグ粘性と $k = 1.97 \times 10^{-7} \eta^{-0.80}$ で関係づけられ、反応はスラグ側の物質移動律速と推定された。

本研究を遂行するにあたり実験に協力していただいた高柳吉樹氏 (現: 豊和工業株式会社) ならびに EPMA 分析に協力していただいた文部技官白井宏始氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. KAWAKAMI and K. ITO: Proc. 4th Japan-Nordic Countries Joint Symp., Tokyo (1986), p. 136
- 2) 高岡利夫, 菊地良輝, 河井良彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1839
- 3) 竹内透次, 仲村秀夫, 桜谷敏和, 藤井徹也, 野崎 努: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1847
- 4) 田岡啓造, 多田 睦, 山田純夫, 野村 寛, 大西正之, 馬田 一: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1863
- 5) 川上正博, 伊藤公允, 吉賀博文, 野間正泰, 奥山 優: 電気製鋼, **58** (1987), p. 4
- 6) 川上正博, 北島要春, 橋本 薫, 伊藤公允: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 820
- 7) M. KAWAKAMI, Y. KITAJIMA, K. HASHIMOTO and K. ITO: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **27** (1987), p. 176
- 8) M. KAWAKAMI, H. YOSHIGA, Y. KITAJIMA, M. NOMA and K. ITO: The Fifth International Congress, Washington, ISS-AIME (1986), p. 751
- 9) M. KAWAKAMI, Y. KITAJIMA, K. HASHIMOTO and K. ITO: Proc. Shenyang Intern. Symp. Smelting Reduction, Shenyang (1986), p. 115
- 10) 角戸三男, 稲谷稔宏, 高田至康, 片山英司, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, **69** (1983), S12
- 11) 山名 寿, 佐藤哲朗, 片桐 望, 尾上俊雄: 鉄と鋼, **71** (1985), S143
- 12) 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
- 13) 深川 信, 下田輝久: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 286
- 14) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 斉藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 680
- 15) 片山裕之, 桑原正年, 平田 浩, 八木次朗, 斉藤 力, 藤田正樹: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1855
- 16) 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
- 17) 丸川雄浄, 姉崎正治, 平田武行, 石川 稔: 学振 19 委-No. 10708 (昭和 61 年 2 月)
- 18) 川合保治, 森 克己, 坂口光司: 鉄と鋼, **56** (1970), p. 1447
- 19) C. W. McCoy and W. O. PHILBROOK: Trans. Metall. Soc. AIME, **212** (1958), p. 226
- 20) 森田一樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 2361
- 21) M. MAEDA, N. SANO and Y. MATSUSHITA: Conservation and Recycling, **4** (1981), p. 137
- 22) J. S. MACHIN and D. L. HANNA: J. Am. Ceram. Soc., **28** (1945), p. 310
J. S. MACHIN and T. B. YEE: J. Am. Ceram. Soc., **31** (1948), p. 200
- 23) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 999
- 24) C. GRESKOVICH and V. S. STUBCAN: J. Phys. Chem. Solid, **27** (1966), p. 1379