

FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃系 スピネル固溶体の成分活量

日野 光元*・樋口 謙一*²・長坂 徹也*・萬谷 志郎*³

Activities of the Constituents in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ Spinel Solid Solution

Mitsutaka HINO, Ken-ichi HIGUCHI, Tetsuya NAGASAKA and Shiro BAN-YA

Synopsis : The activity of iron chromite in solid FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ spinels, saturated with (Cr,Al)₂O₃, was determined at 1573 K, by the equilibrium of iron dissolved into liquid silver in the spinel crucible with CO-CO₂ gas mixture, to clarify the thermodynamic properties of chromium ores used in ferrochromium industry.

The phase relation between (Cr,Al)₂O₃ and FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ spinel phase was studied, and the solubility of (Cr,Al)₂O₃ in FeO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃, MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ and FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ spinel phases was found to be small.

The activity of FeO·Cr₂O₃ in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ spinel solid solution coexisted with (Cr,Al)₂O₃ shows negative deviation from ideality. It was observed that the spinel solid solution took regular solution behavior, and α -function of each pseudo-binary in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ system was determined as follows ;

$$\alpha_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3} = -92,000 \text{ (J)},$$

$$\alpha_{\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3} = -30,000 \text{ (J)}.$$

Key words : iron chromite ; magnesium chromite ; aluminium chromite ; spinel ; FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ ; solid solution ; activity ; thermodynamics.

1. 緒言

最近、熱源を電力ではなくコークスに求め、転炉でクロム鉱石から直接ステンレス鋼を製造する試みが行なわれている^{1)~3)}。しかし溶融還元プロセスを熱力学的に考察する際に不可欠である、クロム鉱石自体の熱力学的性質の測定は僅かに1例⁴⁾行なわれているに過ぎない。

著者らは前報⁵⁾で、クロム鉱石の熱力学的性質を明らかにするべく、クロム鉱石の主成分であるFeO·Cr₂O₃の生成自由エネルギー、及び第二成分であるMgO·Cr₂O₃が固溶した、Cr₂O₃飽和FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃擬二元スピネル固溶体の1573Kにおける成分活量測定を行ない、本二元系が正則固溶体とみなせることを明らかにした。実際にはクロム鉱石中クロマイトはFe₃O₄、FeO·Cr₂O₃、MgO·Cr₂O₃、MgO·Al₂O₃からなるスピネル固溶体であるが、炭素還元により、Fe₃O₄は容易に還元されてしまうので、還元過程においては、クロマイトは残りのFeO·Cr₂O₃、MgO·Cr₂O₃、MgO·Al₂O₃からなるスピネル固溶体として存在していると考えられる。Fig. 1は、各銘柄のクロム鉱石の組成をFeO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃組成四面体中にプロットしたものであるが、いずれの

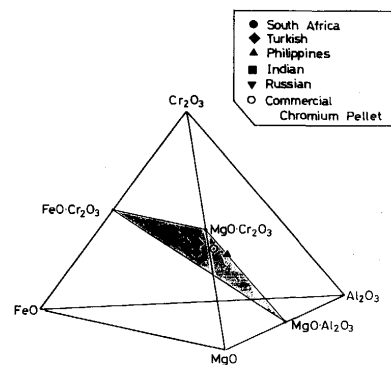


Fig. 1. Typical composition of chromite ore in the world.

鉱石組成もFeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃擬三元系の面上に分布している。

そこで本報では、(Cr,Al)₂O₃と平衡する、FeO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃擬二元系、FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃擬三元系固溶体中のFeO·Cr₂O₃の活量を1573Kで測定し、本系に二乗形式を適用し、他成分の活量の算出を試みた。

平成6年5月2日受付 平成6年9月2日受理 (Received on May 2, 1994; Accepted on Sep. 2, 1994)

* 東北大学工学部 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980-77)

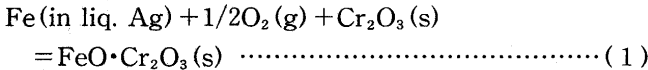
* 2 東北大学大学院生 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate Student, Tohoku University, now Nippon Steel Corp.)

* 3 東北大学工学部 (現: 秋田工業高等専門学校) (Faculty of Engineering, Tohoku University, now Akita National College of Technology)

2. 実験

2.1 測定原理

(Cr,Al)₂O₃飽和の鉄クロマイト系スピネル固溶体と熔融銀とを一定温度で、CO-CO₂混合ガスで制御した一定酸素分圧下で平衡させる時、(1)式の平衡関係が成立し、その自由エネルギー変化は著者ら⁵⁾の測定により(3)式のように求められている。



$$K_1 = a_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} / (a_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_1 = -307,600 + 66.82T \text{ (J/mol)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで $a_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3}$, a_{Fe} , $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ は、それぞれの純固体状態を活量の基準とする。

熔融銀中への鉄の溶解度は小さく、銀中での鉄の純固体基準の活量にはHenry則が成立することを前報⁵⁾で確認したので、(4)式が成立する。

$$a_{\text{Fe(s)}}^{(\text{Ag})} = \gamma_{\text{Fe(s)}}^{(\text{Ag})} \cdot N_{\text{Fe(s)}}^{(\text{Ag})} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで $\gamma_{\text{Fe(s)}}^{(\text{Ag})}$ は熔融銀無限希薄溶液における固体鉄の活量係数、 $N_{\text{Fe(s)}}^{(\text{Ag})}$ は熔融銀中の鉄のモル分率であり、 $\gamma_{\text{Fe(s)}}^{(\text{Ag})}$ は前報⁵⁾で決定済みの値である。よって (Fe,Mg)O · (Cr,Al)₂O₃ と (Cr,Al)₂O₃ とを、熔融銀と共に、CO-CO₂混合ガスと平衡させた時、銀中の鉄、及び (Cr,Al)₂O₃ 中のCr₂O₃の活量が既知であれば、(2)式から本固溶体中のFeO · Cr₂O₃の活量が求まることになる。

2.2 実験方法

実験方法は前報⁵⁾と同様であり、前報で詳述したので、本報告ではその要点のみを記述する。

FeO · Cr₂O₃ - MgO · Al₂O₃ 擬2元系スピネル固溶体の活量測定では、所定組成に配合したFeO · Cr₂O₃ とMgO · Al₂O₃ に、更にそれと平衡する組成の(Cr,Al)₂O₃を等モル量加えたものをタブレット状に成型し、出発試料とした。これを1573Kで48h、CO-50%CO₂雰囲気中で焼結して(Cr,Al)₂O₃飽和のスピネルを作成した後粉碎し、ラバープレス法を用いてるつぼ型に成型した。このるつぼ中にAg-Fe合金約3gを装入し、一定混合比のCO-CO₂雰囲気下、電気抵抗炉で1573Kに加熱保持してスピネルと銀を平衡させた。銀中の平衡鉄濃度より、前記の原理でスピネル中のFeO · Cr₂O₃の活量を求めることができる。

FeO · Cr₂O₃ - MgO · Cr₂O₃ - MgO · Al₂O₃ 擬3元系固溶体の活量測定では、FeO · Cr₂O₃ とMgO · (Cr,Al)₂O₃を所定の組成になるように配合し、それと平衡すると思われる組成の(Cr,Al)₂O₃を等モル量加えて、タブレット状に成型したものを出発試料とした。これを1573KでCO-50%CO₂雰囲気中で24h焼結し、上記と同様の方法により固溶体中のFeO · Cr₂O₃の活量を測定した。

平衡到達後、急冷した銀試料中の鉄濃度は、硝酸で溶解後、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP)により定量した。るつぼ中のスピネル相の組成はEPMA法で決定した。るつぼ中の(Cr,Al)₂O₃相は、組織が微細過ぎてEPMA法による組成分析が不可能であったので、X線回折法を用いて格子定数を求め、格子定数と(Cr,Al)₂O₃の組成との関係⁶⁾から、(Cr,Al)₂O₃相の組成を決定した。

なお、本実験で使用した各種のスピネルは、特級試薬並びにFe粉とFe₂O₃とを等モル混合しAr雰囲気中で実験室で焼結し粉碎したFe₂O₃を原料にして、次のように作成した。FeO · Cr₂O₃はFe₂O₃とCr₂O₃を等モル混合し、ハンドプレスで1 ton/cm²でタブレット状に圧粉し、1573KでAr雰囲気下、6h焼結し、冷却後粉碎しこの操作を再度行なった。(Cr,Fe)₂O₃相の生成を回避するため、粉碎後タブレット成型し、1573Kで6h、CO-50%CO₂雰囲気(P_{O₂} = 10⁻⁵Pa)で更に焼結を2回繰り返した。MgO · Al₂O₃はMgOとAl₂O₃を等モル混合しタブレット状に成型し、1573K、Ar雰囲気中で36h焼結した。MgO · Cr₂O₃はMgOとCr₂O₃を等モル混合し、上記と同方法により1573K、Ar雰囲気中で5h、焼結を2回繰り返した。MgO · (Cr,Al)₂O₃はMgO · Cr₂O₃とMgO · Al₂O₃を所定の割合で混合し、1573K、Ar雰囲気中で24h、焼結を2回繰り返した。(Cr,Al)₂O₃はCr₂O₃とAl₂O₃を1573K、Ar雰囲気中で24h焼結した。ただし(Cr_{0.5}Al_{0.5})₂O₃は24hでも生成しなかったため、再度粉碎し、タブレット状に圧粉後、同条件で焼結を繰り返した。

3. 実験結果

3.1 (Cr,Al)₂O₃飽和FeO · Cr₂O₃ - MgO · Al₂O₃系固溶体中のFeO · Cr₂O₃の活量

銀中に予め予想される鉄濃度を初期値として与えて平衡到達時間を測定した結果、溶解時間は40hとした。

(Cr,Al)₂O₃飽和の、 $N_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.3$ の組成の本系スピネル固溶体を、異なる酸素分圧下で熔融銀と平衡させ、銀中

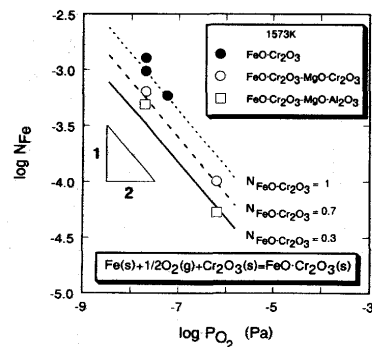


Fig. 2. Relationship between $\log P_{\text{O}_2}$ and $\log N_{\text{Fe}}$ in liquid silver equilibrated with (Cr,Al)₂O₃ saturated FeO · Cr₂O₃ - MgO · Al₂O₃ system compared with that in Cr₂O₃ saturated FeO · Cr₂O₃, FeO · Cr₂O₃ - MgO · Cr₂O₃ system at 1573K after Hino *et al.*⁵⁾

Table 1. Experimental result in FeO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ spinel solid solution saturated with (Cr,Al)₂O₃ at 1573K.

Heat No.	%CO ₂ in CO-CO ₂ gas mixture	in liquid Ag			spinel phase							(Cr,Al) ₂ O ₃ phase		
		Fe (mass ppm)	Cr (mass ppm)	N _{Fe}	N _{FeO}	N _{Cr₂O₃}	N _{MgO}	N _{Al₂O₃}	N _{FeO·Cr₂O₃}	a _{FeO·Cr₂O₃}	a _{MgO·Al₂O₃}	d116* (Å)	N _{Cr₂O₃}	a _{Cr₂O₃}
1903	2.92	265	9.5	0.00050	0.24	0.31	0.24	0.21	0.54	0.229	0.154	1.638	0.45	0.50
1904	2.92	256	5.7	0.00049	0.11	0.18	0.38	0.33	0.29	0.123	0.514	1.616	0.18	0.27
2001	15.10	28	0.4	0.00005	0.12	0.19	0.37	0.32	0.31	0.082	0.487	1.616	0.18	0.28
2002	3.00	406	n.o.	0.00078	0.38	0.42	0.10	0.10	0.81	0.529	0.017	1.661	0.78	0.71

n.o. : not observed

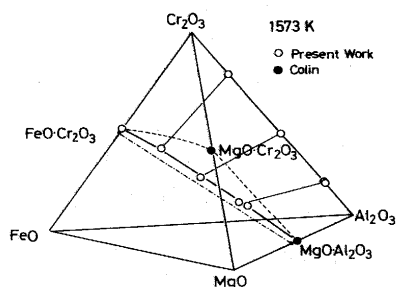
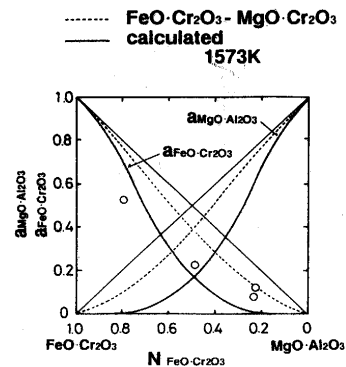
* : lattice constant

の鉄濃度を測定した。結果はFig. 2に示すように、 $\log N_{Fe}$ と $\log P_{O_2}$ の間の勾配は -0.63 となり、これは(1)式から予想される理論値、 $-1/2$ とほぼ一致した。従って、Cr₂O₃飽和FeO·Cr₂O₃、FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃系固溶体⁵⁾と同様に、本系でも(1)式に基づく測定原理を満足しているものとみなした。

本系での実験結果をTable 1に、本実験で確認した(Cr,Al)₂O₃と(Fe,Mg)·(Cr,Al)₂O₃の相平衡関係をFeO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃ 4元系に表わしたものをFig. 3に示した。なおTable 1, Fig. 3中の(Cr,Al)₂O₃相中Cr₂O₃濃度は、前述したようにX線回折により同相の格子定数を測定し、Tsai and Muan⁶⁾の測定による同相のCr₂O₃濃度による格子定数の変化と対比して決定した。Fig. 3より本系スピネル固溶体中への(Cr,Al)₂O₃の溶解度は若干認められ、この固溶体は非化学量論的組成であることが判明した。この溶解度線をMgO-Al₂O₃ 2元系に外挿すると、Colin⁷⁾による1573KでのMgO·Al₂O₃へのAl₂O₃の溶解度の報告値とほぼ一致した。なお本スピネル相中への(Cr,Al)₂O₃の固溶度に関する報告はこれまでない。

本系スピネル固溶体は(Cr,Al)₂O₃と平衡するので、実験原理で述べたようにFeO·Cr₂O₃の活量を算出するには、(Cr,Al)₂O₃中のCr₂O₃の活量を知る必要がある。この場合スピネル中のFeO·Cr₂O₃の活量測定の場合と同様、熔融銀中のCr活量とCr₂O₃の生成自由エネルギーとからこれを測定することが考えられる。しかし本実験条件下では銀中のCr濃度が最大でも10mass ppmと低過ぎて分析精度が悪いため、上述のように測定した格子定数からCr₂O₃濃度を決定し、更にJacob⁸⁾によるCr₂O₃-Al₂O₃系固溶体中の成分活量と組成の関係を引用し、Table 1中に示したように決定した。

以上のようにして求めた1573Kでの(Cr,Al)₂O₃飽和本固溶体中FeO·Cr₂O₃の活量をTable 1とFig. 4に示した。FeO·

Fig. 3. Phase relation in Cr₂O₃-FeO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃-Al₂O₃ system at 1573K.Fig. 4. Activity of FeO·Cr₂O₃ in FeO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃ system at 1573K.

Cr₂O₃の活量はRaoult則から大きく負に偏倚しており、前報⁵⁾で測定したCr₂O₃飽和FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃系固溶体中の場合と比べると、より大きく負に偏倚していた。本系のMgO·Al₂O₃の活量については後述する。

3·2 (Cr,Al)₂O₃飽和FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃擬3元系固溶体中のFeO·Cr₂O₃の活量測定

MgO·(Cr,Al)₂O₃への(Cr,Al)₂O₃の溶解度をEPMAを用いて1573Kで測定した。結果をTable 2,並びにMgO-Al₂O₃-Cr₂O₃ 3元系状態図としてFig. 5に示す。Table 2, Fig. 5におけるMgO·(Cr,Al)₂O₃と平衡する(Cr,Al)₂O₃の組成は、前述同様、格子定数の測定値から決定した。Fig. 5からMgO·(Cr_xAl_{1-x})₂O₃への(Cr,Al)₂O₃の溶解度はX>0.5ではほとんどなく、本組成域ではMgO·(Cr_xAl_{1-x})₂O₃は化学量論組成のスピネルとして存在していることが判明した。しかしX<0.5ではXが小さいほど溶解度は大きくなり、MgO·(Cr_xAl_{1-x})₂O₃は非化学量論組成として存在することが明らかとなった。なお、Greskovich and Stubican⁹⁾は、1973Kにおける本系の相関係を報告しているが、MgO·(Cr_xAl_{1-x})₂O₃への(Cr,Al)₂O₃の溶解度についての傾向は本実験結果と完全に一致している。

次に(Cr,Al)₂O₃と平衡するFeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃擬3元系スピネル固溶体の相関係を測定した。

Table 2. Phase relation in MgO·(Cr,Al)₂O₃-(Cr,Al)₂O₃ system at 1573K.

Heat No.	spinel phase			(Cr,Al) ₂ O ₃ phase	
	N _{Cr₂O₃}	N _{MgO}	N _{Al₂O₃}	d116* (Å)	N _{Cr₂O₃}
MAC1	0.41	0.52	0.07	1.661	0.78
MAC2	0.29	0.51	0.20	1.642	0.51
MAC3	0.15	0.48	0.37	1.608	0.08

* : lattice constant

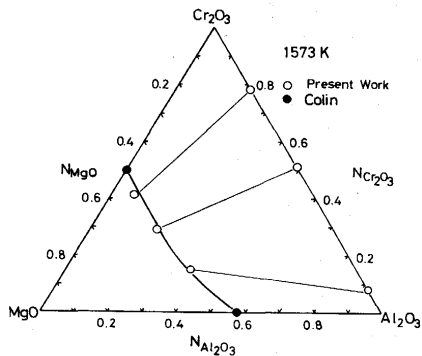


Fig. 5. Phase relation in Cr_2O_3 - MgO - Cr_2O_3 - MgO - Al_2O_3 - Al_2O_3 system at 1573K.

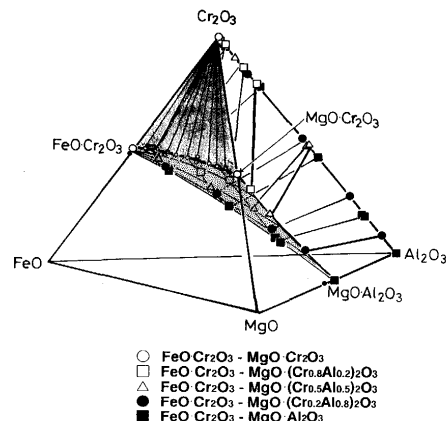


Fig. 6. Phase relation in Cr_2O_3 - FeO - Cr_2O_3 - MgO - Cr_2O_3 - MgO - Al_2O_3 - Al_2O_3 system at 1573K.

実際には $(Cr,Al)_2O_3$ で飽和している, $FeO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot (Cr_xAl_{1-x})_2O_3$ 擬 2 元系固溶体を考え, $X=0.8, 0.5, 0.2$ の 3 つの擬 2 元系での相関係を測定し, 結果を Table 3 と FeO - MgO - Cr_2O_3 - Al_2O_3 4 元系として Fig. 6 に示した。Table 3, Fig. 6 中のスピネル相と平衡する $(Cr,Al)_2O_3$ の組成は同様に格子定数から決定した。この時, スピネル相中のおのこの構成成分は, $(Cr,Al)_2O_3$ と平衡する非化学量論的組成のスピネルを取り扱うことになる。すなわち厳密には, $FeO \cdot Cr_2O_3$ は前報⁵⁾の結果から $(FeO)_{0.49} \cdot (Cr_2O_3)_{0.51}$ であり, $MgO \cdot Cr_2O_3$ は Alper らによる状態図¹⁰⁾から $(MgO)_{0.5} \cdot (Cr_2O_3)_{0.5}$ とした。Fig. 5 に示した結果より, $MgO \cdot Al_2O_3$ は $(MgO)_{0.47} \cdot (Al_2O_3)_{0.53}$ である。従って, $(FeO)_{0.49} \cdot (Cr_2O_3)_{0.51} - (MgO)_{0.5} \cdot (Cr_2O_3)_{0.5} - (MgO)_{0.47} \cdot (Al_2O_3)_{0.53}$ 擬 3 元系面内に正確に本測定組成を示すと, Fig. 7 のようになった。Table 1 及び Table 3 中に示した $FeO \cdot Cr_2O_3$ の濃度は, 全てこの非化学量論的擬 3 元系スピネル中での濃度である。Fig. 7 中で, $(FeO)_{0.49} \cdot (Cr_2O_3)_{0.51} - (MgO)_y \cdot ((Cr,Al)_2O_3)_{1-y}$ 擬 2 元系を示す線が湾曲しているのは, Fig. 6 に示した FeO - MgO - Cr_2O_3 - Al_2O_3 4 元系の立体中のねじれている曲面を平面上に表わしたためである。なお, 本スピネル相中への $(Cr,Al)_2O_3$ の固溶度に関する報告は, これまでにされていない。

次に, これらの $(Cr,Al)_2O_3$ 飽和 $FeO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot Al_2O_3$ 擬 3 元系スピネル固溶体中での $FeO \cdot Cr_2O_3$ の活量の測定結果を Table 3 と, Fig. 8 に示した。Fig. 8 では,

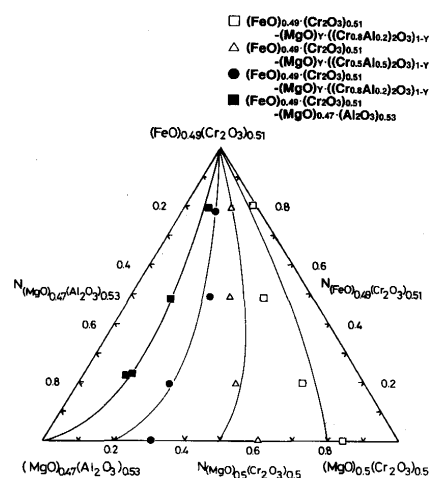


Fig. 7. Phase relation in $(FeO)_{0.49} \cdot (Cr_2O_3)_{0.51} - (MgO)_{0.50} \cdot (Cr_2O_3)_{0.50} - (MgO)_{0.47} \cdot (Al_2O_3)_{0.53}$ system saturated with $(Cr,Al)_2O_3$ at 1573K.

本系を $(Cr,Al)_2O_3$ 飽和の $FeO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot (Cr_xAl_{1-x})_2O_3$ 擬 2 元系固溶体と考えている。なお図中では横軸として, 前述のように $FeO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot Al_2O_3$ 擬 3 元系中の $FeO \cdot Cr_2O_3$ のモル分率を取っている。いずれの系でも $FeO \cdot Cr_2O_3$ の活量は Raoult 則から大きく負に偏倚しており, その偏倚の程度は, 前報で報告した Cr_2O_3 飽和 $FeO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot Cr_2O_3$ 系固溶体中のものと, 上述の $(Cr,Al)_2O_3$ 飽和 $FeO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot Al_2O_3$ 系固溶体中のもの間にあり,

Table 3. Experimental result in $FeO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot Cr_2O_3$ - $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel solid solution saturated with $(Cr,Al)_2O_3$ at 1573K.

Group	Heat No.	%CO ₂ in CO-CO ₂ gas mixture	in liquid Ag			spinel phase						(Cr,Al) ₂ O ₃ phase		
			Fe (mass ppm)	Cr (mass ppm)	N _{Fe}	N _{FeO}	N _{Cr₂O₃}	N _{MgO}	N _{Al₂O₃}	N _{FeO·Cr₂O₃}	a _{FeO·Cr₂O₃}	d ₁₁₆ [†] (Å)	N _{Cr₂O₃}	a _{Cr₂O₃}
4A X=0.8	2302	2.96	72	7.4	0.00014	0.10	0.42	0.40	0.09	0.20	0.102	1.665	0.86	0.78
	2301	3.00	162	7.0	0.00031	0.24	0.44	0.25	0.08	0.49	0.281	1.672	0.97	0.95
	2304	2.96	345	11.3	0.00067	0.38	0.49	0.10	0.02	0.80	0.611	1.673	0.99	0.98
4B X=0.5	2201	3.00	126	11.4	0.00024	0.10	0.33	0.40	0.18	0.19	0.124	1.642	0.52	0.54
	2401	2.96	230	n.o.	0.00044	0.24	0.38	0.25	0.14	0.49	0.383	1.671	0.95	0.92
	2202	3.00	390	11.4	0.00075	0.39	0.47	0.10	0.03	0.79	0.676	1.672	0.97	0.95
4C X=0.2	2402	2.97	174	n.o.	0.00034	0.10	0.23	0.39	0.28	0.20	0.119	1.623	0.27	0.38
	2303	2.96	242	6.8	0.00047	0.24	0.36	0.24	0.15	0.50	0.237	1.644	0.53	0.54
	2403	2.97	448	n.o.	0.00086	0.38	0.43	0.10	0.09	0.79	0.768	1.672	0.97	0.95

n.o. : not observed * : lattice constant

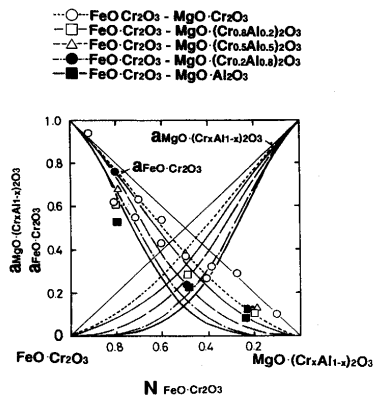


Fig. 8. Comparison of the observed activities of (FeO)_{0.49}·(Cr₂O₃)_{0.51} in (FeO)_{0.49}·(Cr₂O₃)_{0.51}-MgO·(Cr_xAl_{1-x})₂O₃ system saturated with (Cr,Al)₂O₃ and those estimated by regular solution model at 1573K.

MgO·(Cr,Al)₂O₃においてCr₂O₃がAl₂O₃に置換されるに従って大きくなる傾向があった。本擬二元系スピネル固溶体における他成分MgO·(Cr_xAl_{1-x})₂O₃の活量をGibbs-Duhem式で求めてFig. 8中に同時に示した。

4. 考察

Cr₂O₃飽和のFeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃系スピネル固溶体に前報⁵⁾で二乗形式¹¹⁾を適用したところ、正則固溶体として取り扱えることを明らかにし、この系の成分活量の定式化に成功している。そこで、本報でも(Cr,Al)₂O₃飽和のFeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃擬三元系スピネル固溶体にも二乗形式を適用して各成分活量の評価を試みる。

Fig. 8に示したFeO·Cr₂O₃の活量の組成依存性の形状から、前報で明らかにしたCr₂O₃飽和FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃系固溶体同様、(Cr,Al)₂O₃飽和のFeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃擬三元系固溶体も正則固溶体として取り扱えることが十分期待できる。二乗形式表示の特殊解の1つである正則溶液モデルを多元系溶液に適用すると、純物質基準の成分iの活量係数γ_iは次式で表わされる。

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j \alpha_{ij} N_j^2 + \sum_{j,k} (\alpha_{ij} + \alpha_{ik} - \alpha_{jk}) N_j N_k \quad (J) \quad \dots \dots \dots (5)$$

ここでα_{ij}はi-j2成分系のα関数で、成分i, j間の相互作用エネルギー(J)を表わしており、N_jは成分jのモル分率で、i≠j, j≠k, k≠iである。

(Cr,Al)₂O₃飽和FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃(①-②-③)擬三元系に本モデルを適用すると、(6)式を得る。

$$RT \ln \gamma_i = \alpha_{12} N_2^2 + \alpha_{13} N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) N_2 N_3 \quad (J) \quad \dots \dots \dots (6)$$

これらのα₁₂, α₁₃, α₂₃の内、α₁₂のみが前報⁵⁾の結果から(7)式のように既知である。

$$\alpha_{12}(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3) = -12,800^5) \quad (J) \quad \dots \dots \dots (7)$$

そこで(6)式について、未知項と既知項を分けて整理すると(8)式が得られる。

$$\begin{aligned} \alpha_{13} - \alpha_{23} N_2 / (N_2 + N_3) &= \alpha_{13} - \alpha_{23} YN \\ &= (RT \ln \gamma_1 - \alpha_{12} N_2^2 - \alpha_{12} N_2 N_3) / (N_2 N_3 + N_3^2) \\ &\equiv YA \quad (J) \quad \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

もし本系スピネル固溶体が正則固溶体として取り扱えるならば、YAとYN(≡N₂/(N₂+N₃))との間には直線関係が得られ、その切片からα₁₃が、勾配から-α₂₃が得られる。この関係をFig. 9に示した。Fig. 9から、YAとYNとの間には直線関係が認められたので、本固溶体も正則固溶体として取り扱えることが判明した。これよりα₁₃, α₂₃は以下のように決定できた。

$$\alpha_{13}(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = -92,000 \quad (J) \quad \dots \dots \dots (9)$$

$$\alpha_{23}(\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) = -30,000 \quad (J) \quad \dots \dots \dots (10)$$

各α関数は、分析精度を考慮に入れれば、±20kJ程度の誤差を含んでいると考えられる。

ところでMgO飽和MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃系に関しては、森田ら⁴⁾による1873Kにおける活量測定の結果がある。そこで彼らの結果から、この系での(11)式で示したMgO·Cr₂O₃のα関数を算出してみた。

$$\alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = RT \ln \gamma_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3(s)} / (1 - N_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3})^2 \quad \dots \dots \dots (11)$$

その結果、(11)式で示したα関数は組成によらず-30,000(J)と一定値であった。従って、MgO·Cr₂O₃とMgO·Al₂O₃間の相互作用エネルギーは次の値となる。

$$\alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = -30,000 \quad (J) \quad \dots \dots \dots (12)$$

この値は本研究においてモデルで算出した(Cr,Al)₂O₃飽和FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃でのα₂₃(MgO·Cr₂O₃-MgO·Al₂O₃)値と完全に一致していた。森田と佐野¹²⁾

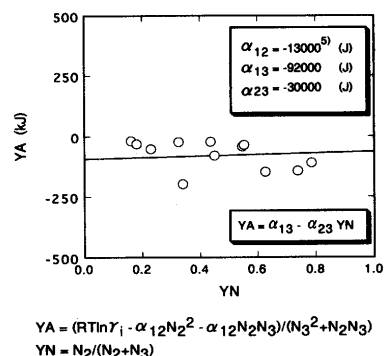


Fig. 9. Relation between YA and YN.

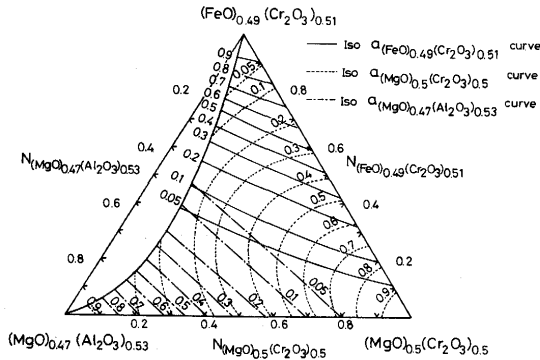


Fig. 10. Activities of the constituents in $(\text{FeO})_{0.49}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.51}-(\text{MgO})_{0.50}(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{0.50}-(\text{MgO})_{0.47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.53}$ system saturated with $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ at 1573K.

は、1873Kで Cr_2O_3 等濃度において $\text{MgO} \cdot (\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 中の Cr_2O_3 の活量が MgO 飽和側と $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 飽和側で同じ値であると報告している。本考察より、 MgO 飽和と $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 飽和の両系固溶体における α 関数が完全に一致することは、彼らの報告を良く説明している。

以上の考察から $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ と平衡する $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 擬三元系スピネル固溶体中の $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の活量を本モデルにより算出すると、(6), (7), (9), (10)式から(13)~(15)式となった。

$$RT \ln \gamma_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = -12,800 N_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3}^2 - 92,000 N_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^2 - 74,800 N_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{J}) \quad \dots \quad (13)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = -12,800 N_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3}^2 - 30,000 N_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^2 + 49,200 N_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \quad (\text{J}) \quad \dots \quad (14)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = -92,000 N_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3}^2 - 30,000 N_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3}^2 - 109,200 N_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} \quad (\text{J}) \quad \dots \quad (15)$$

(15)式で算出した $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 飽和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 固溶体中の1573Kでの両成分の活量をFig. 4中に、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の活量値をTable 1中に示した。また(13)~(15)式から算出した、 $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 飽和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 擬三元系スピネル固溶体中の1573Kでの各成分の等活量線図をFig.10に示す。更に1573Kにおける結果を、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot (\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ 擬二元系として表わし、本モデルから計算した $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の活量値を本実測結果と比較してFig. 8中に曲線で示す。Fig. 8より、両者はほぼ一致していることがわかる。

5. 結言

$(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 飽和 $(\text{Fe,Mg})\text{O} \cdot (\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 鉄クロマイト系スピネル固溶体と溶融銀を1573Kで、 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガス雰囲気下で平衡させ、次の結果を得た。

- 1) $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 飽和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 系固溶体中の $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の活量はRaoult則から大きく負に偏倚しており、 Cr_2O_3 飽和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系固溶体中の $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の活量に比べてより負に偏倚していた。
- 2) $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 飽和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot (\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 系固溶体中の $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の活量はRaoult則から負に偏倚していた。 $\text{MgO} \cdot (\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ において Cr_2O_3 が Al_2O_3 に置換されるに従い、その偏倚の程度は大きくなる傾向が認められた。
- 3) $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ 飽和 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 擬三元系に正則固溶体モデルを適用した結果、次の α 関数が求まった。

$$\alpha_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = -92,000 \quad (\text{J})$$

$$\alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} = -30,000 \quad (\text{J})$$

この結果より得られる $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 擬三元系中の各構成成分の活量の計算値は実測値とほぼ一致した。

最後に当り、本実験に協力して下さいました鷲巢 敏(現：東北大学大学院生) 工学士、並びに砂金 照、須田泰三各技官に感謝致します。また、本研究費の一部は日本鉄鋼協会平成二年度石原・浅田研究助成金、ならびに平成三年度文部省科学研究費奨励研究(A)に依った。記して謝意を表わします。

文 献

- 1) 竹内秀次, 仲村秀夫, 桜谷敏和, 藤井徹也, 野崎 務: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1847
- 2) 片山裕之, 桑原正年, 平田 浩, 八木次郎, 斎藤 力, 藤田正樹: 鉄と鋼, **76** (1990), p.1855
- 3) 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
- 4) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p.999
- 5) 日野光元, 樋口謙一, 長坂徹也, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **80** (1994), p.501
- 6) H.T.T.Tsai and A.Muan: J.Amer.Ceram.Soc., **75** (1992), p.1412
- 7) F.Colin: Rev.Int.Hautes.Temp.Refract, **5** (1968), p.269
- 8) K.T.Jacob: J.Electrochem.Soc., **125** (1978), p.175
- 9) C.Greskovich and V.S.Stubican: J.Amer.Ceram.Soc., **51** (1968), p.43
- 10) A.M.Alper, R.N.McNally, R.C.Doman and F.G.Keihn: J.Amer.Ceram.Soc., **47** (1964), p.30
- 11) L.S.Darken and R.W.Gurry: Physical Chemistry of Metals, (1953), [McGraw-Hill, Kogakusha]
- 12) 森田一樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74** (1988), p.2212