

FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃スピネル固溶体の成分活量

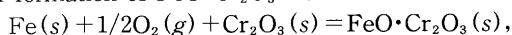
日野 光元*・樋口 謙一*²・長坂 徹也*・萬谷 志郎*³

Activities of Constituents in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ 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 spinel, saturated with Cr₂O₃, was determined at 1573 K, by the equilibrium measurement of iron dissolved in liquid silver held in the spinel crucible with CO-CO₂ gas mixture, to clarify the thermodynamic properties of chromium ores used in ferrochromium industry.

The solubility of Cr₂O₃ in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ spinel phase was found to be negligibly small. The free energy of formation of FeO·Cr₂O₃ was determined as follows;



$$\Delta G^\circ = -307600 + 66.82T \quad (\text{J/mol}).$$

(1423-1723K)

The activities of constituents in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ spinel solid solution coexisted with Cr₂O₃ showed negative deviation from ideality. It was observed that the spinel solid solution took regular solution behavior, and α -function of FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ system was determined as follows;

$$\alpha_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = RT \ln \gamma_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} / (1 - N_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3})^2 = \alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = RT \ln \gamma_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} / (1 - N_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3})^2 = -12800 \quad (\text{J}).$$

Key words : iron chromite ; magnesium chromite ; spinel ; FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ ; 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、転炉にてクロム鉱石から直接ステンレス鋼を製造する試みが行われている¹⁻³⁾。このクロム鉱石の溶融還元に関連する基礎的研究としては現在までに、固体クロム鉱石の還元挙動に関する研究⁴⁻⁷⁾、炭材によるクロム鉱石の溶融還元挙動に関する研究⁸⁻¹¹⁾、溶融還元用スラグに関する研究¹²⁻¹⁸⁾等が行われている。しかしながら、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、わずかに2例¹⁴⁾¹⁹⁾のみ行われているに過ぎない。

クロム鉱石の熱力学的性質を明らかにするには、まず、クロム鉱石の主成分であるFeO·Cr₂O₃の熱力学的考察が必要である。FeO·Cr₂O₃の生成自由エネルギー変化に関してはいくつかの報告²⁰⁻²⁷⁾が見受けられるものの、それらの値にはかなりのばらつきがあり、正確な確定値を得るには至っていない。さらに、クロム鉱石の第2の成分であるMgO·Cr₂O₃が固溶したFeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃擬2元系の活量測定に関しては、未だに全く報告されていないのが現状である。

そこで本研究では、FeO·Cr₂O₃の生成自由エネルギー変

化、および、1573KにおけるFeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃擬2元系での各成分の活量の測定を行った。本研究結果は溶融還元プロセス、とりわけ予備還元プロセスにおける適正な操業条件の決定に寄与するものである。

2. 実験

2.1 実験方法

実験装置の概略をFig. 1に示す。実験装置は、ガス精製装置、ムライト製反応管(0.07^{OD}×0.06^{ID}×1^m)、および試料加熱溶解用垂直型シリコニット電気抵抗炉より成り立っている。実験温度の測定は、Pt-Pt·13%Rh熱電対を溶解用るつぼの直下に設置して行い、実験温度の制御は、同種の熱電対を反応管の側壁に設置して行った。

実験操作は、Arガスを反応管下部から導入し、試料をMo線に吊り下げ、均熱帯まで降下させ、ガス導入管を試料直上まで降ろし、CO-CO₂混合ガスを試料に吹きつけ、所定の時間まで一定温度に保った。その後、試料をアルミナ保護るつぼごと炉外に取り出し、水中急冷した。

FeO·Cr₂O₃の生成自由エネルギーの測定では、Cr₂O₃とFeOを、化学量論的組成のFeO·Cr₂O₃よりもCr₂O₃が20mol

平成5年11月29日受付 平成6年4月8日受理(Received on Nov. 29, 1993; Accepted on Apr. 8, 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)

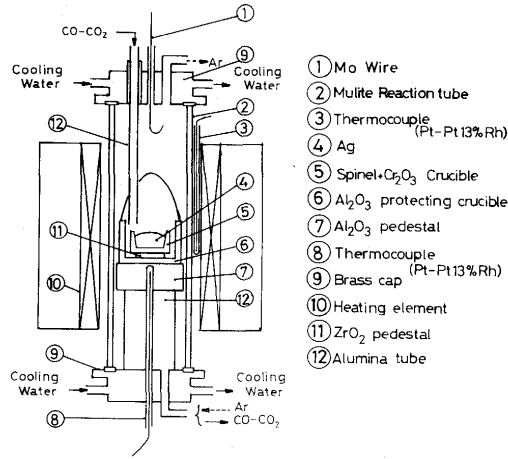


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

%過剰になるよう混合し、タブレット状に成型したものを、1573Kで6時間Ar雰囲気中で2回繰返し焼結し、引続き1573Kで6時間、CO-50%CO₂雰囲気中(P_{O₂}=10⁻⁵Pa)、焼結を2回繰返して作成した。このCr₂O₃過剰の鉄クロマイト系スピネル試料を、るつぼ型(0.016^{OD}×(0.01-0.014)^{ID}×0.01^Hm)に成型したもののうち、純銀3×10⁻³kgを溶解して一定混合比のCO-CO₂混合ガスと平衡させた。この実験で銀中の鉄の活量がわかればFeO・Cr₂O₃の生成自由エネルギーを求めることができる。

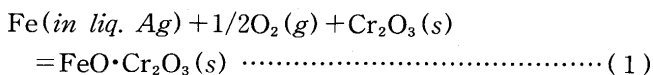
FeO・Cr₂O₃-MgO・Cr₂O₃擬二元系の活量測定では、FeO・Cr₂O₃とMgO・Cr₂O₃を所定の組成になるよう配合し、さらにCr₂O₃を20mol%過剰に加えて、タブレット状に成型したものを1573Kで6時間、CO-50%CO₂雰囲気中での焼結を2回繰返して作成した。この試料を、るつぼ型に成型したもののうち、純銀3×10⁻³kgを溶解し一定混合比のCO-CO₂混合ガスと平衡させた。

銀中の鉄の活量を知るためには溶融銀中の鉄の飽和溶解度を測定する必要がある。この測定では、厚さ0.002mの電解鉄を母材とした鉄るつぼ(0.017^{OD}×0.013^{ID}×0.004^Hm)を使用し、その中に純銀6×10⁻³kgを入れて、所定温度下、Ar雰囲気中で平衡させた。

急冷して得られた銀試料は、硝酸に溶かし、ICP発光分光分析法を用い、銀中の鉄濃度を定量した。鉄クロマイト系スピネル試料中のスピネル相とそれと平衡するCr₂O₃相は、X線マイクロアナライザー(EPMA)により、分析した。

2.2 測定原理

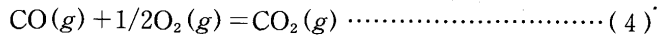
Cr₂O₃飽和の鉄クロマイト系スピネルにて作成したるつぼ中にて、溶融銀を一定温度のもと、CO-CO₂混合ガスで酸素分圧を制御して平衡させると、(1)式のような平衡関係が成立する。



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

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1 \quad (\text{J/mol}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $a_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3}$ 、 $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ 、 a_{Fe} はそれぞれの純固体状態を活量の基準とする。また、(4)式を適用して、使用するCO-CO₂混合ガスの組成からP_{O₂}が計算できる。



$$\Delta G_4^0 = -280658 + 85.298 T^{28} \quad (\text{J/mol}) \quad (1000-2000\text{K}) \dots\dots\dots (5)$$

銀中への鉄の溶解度は小さいので、銀中での鉄の純固体基準の活量にはHenry則が成り立つことが予想され、(6)式が成立する。

$$a_{\text{Fe}(s)}^{(Ag)} = \gamma_{\text{Fe}(s)}^{O(Ag)} \cdot N_{\text{Fe}}^{(Ag)} = \text{const} \cdot N_{\text{Fe}}^{(Ag)} \dots\dots\dots (6)$$

ここで $\gamma_{\text{Fe}(s)}^{O(Ag)}$ は無限希薄溶液における固体鉄の活量係数、 $N_{\text{Fe}}^{(Ag)}$ は銀中の鉄濃度である。

純固体鉄と銀が平衡している時、銀中の純固体基準の鉄の活量は1に等しいので、銀中の固体鉄の飽和溶解度を $N_{\text{Fe}(s)}^{(Ag)}$ と表わすと、(7)式が成り立つ。

$$a_{\text{Fe}(s)}^{(Ag)} = N_{\text{Fe}}^{(Ag)} / N_{\text{Fe}(s)}^{(Ag)} \dots\dots\dots (7)$$

よって、一定CO/CO₂混合ガス比の下で、純FeO・Cr₂O₃と純Cr₂O₃とを共に銀と平衡させた時、あらかじめ溶融銀中の鉄の飽和溶解度を測定しておけば、銀中の鉄濃度を測定することで(7)式から鉄の活量が求まり、これを(2)式に代入すれば、(3)式からFeO・Cr₂O₃の生成自由エネルギーが求まる。

同じように一定CO/CO₂混合ガス比の下で、固溶体(Fe, Mg)O・Cr₂O₃と純Cr₂O₃とを共に銀と平衡させ、銀中の鉄の溶解度を測定すれば、やはり(2)式から本固溶体中のFeO・Cr₂O₃の活量が求まる。

3. 実験結果および考察

3.1 溶融銀中の鉄の溶解度

鉄るつぼを用いて純銀をAr気流中で溶解し、1273~1673Kにおける溶融銀中の固体鉄の飽和溶解度を測定した。平衡時間は10時間であった。Fig. 2にその結果を示す。著者らの研究室において、同様の方法で以前に測定された、辻田²⁹⁾、王³⁰⁾の結果、およびSwartzendruber³¹⁾によって示された状態図からの読み取り値をFig. 2中に示した。本研究結果は辻田、王の測定値と良く一致した。

鉄の融点1809K以下での本研究結果と辻田、王による結果をすべて統計処理して、銀中への固体鉄の溶解度を温度の関数として表わすと(8)式のようにになった。

$$\log N_{\text{Fe}(s)} = 1.262 - 6090/T \quad (1273-1809\text{K}) \dots\dots\dots (8)$$

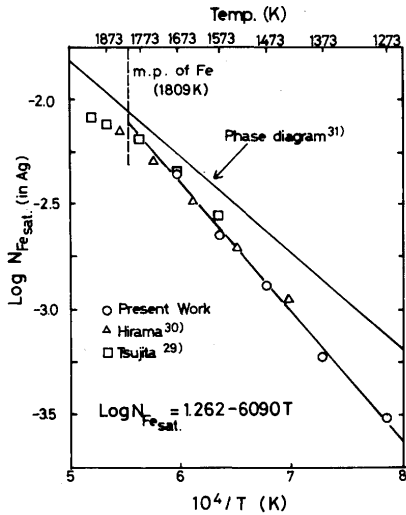


Fig. 2. Solubility of Iron in liquid silver.

3・2 FeO·Cr₂O₃の生成自由エネルギー

(2)式によれば、純FeO·Cr₂O₃と純Cr₂O₃が一定温度下で溶融銀と平衡している時、銀中の鉄の活量がHenry則に従うならば、log N_{Fe}とlog P_{O₂}との間に-1/2の傾きが見られるはずである。そこで、本実験温度範囲、酸素分圧範囲でこれらの仮定が成り立つことを確認するため、1423-1723Kにおける、銀中の鉄濃度の酸素分圧依存性を測定した。なお、平衡時間は、予備実験の結果から40時間とした。その結果をFig. 3に示す。

これによれば、1423~1723Kにおいて本実験の酸素分圧範囲 (P_{O₂} = 10⁻¹⁰-10⁻³Pa)では、log N_{Fe}とlog P_{O₂}の間に-1/2の傾きがあることが認められ、本実験において、純FeO·Cr₂O₃と純Cr₂O₃が平衡しており、さらに銀中の鉄の活量がHenry則に従っていることが確認できた。図中の破線は先に測定した各温度での溶融銀中への鉄の飽和溶解度である。Katsura and Muan²⁴⁾は1573Kにおいて、log P_{O₂} = -8.6 (Pa)でFe-FeO-Cr₂O₃-Cr₂O₃の3相が共存すると報告しているが、これは本研究結果と良く一致している。

1573Kにおける平衡実験後の試料をEPMAで観察して、

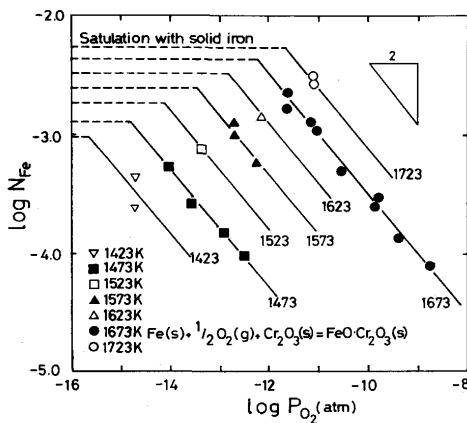


Fig. 3. Relationship between log P_{O₂} and log N_{Fe} in liquid silver equilibrated with FeO·Cr₂O₃-Cr₂O₃.

Table 1. Experimental result in FeO·Cr₂O₃-Cr₂O₃ system, and free energy of formation of FeO·Cr₂O₃(s) from Fe(s), O₂(g) and Cr₂O₃(s).

Heat No.	Temp. (K)	%CO ₂ in CO-CO ₂	logP _{O₂} (Pa)	Fe in Ag(l) (mass ppm)	ΔG ₁ ⁰ (kJ/mol)
7	1423	3.00	-9.68	223	-209.5
11	1423	3.00	-9.68	127	-216.1
6	1473	3.00	-8.98	277	-208.4
603	1473	4.99	-8.52	137	-210.5
602	1473	9.88	-7.87	78	-208.2
601	1473	14.81	-7.47	49	-208.4
5	1523	3.00	-8.32	386	-205.6
4	1573	3.00	-7.71	664	-199.8
10	1573	3.00	-7.71	506	-203.4
607	1573	4.99	-7.25	306	-203.1
2	1623	3.00	-7.13	725	-199.7
163	1673	3.00	-6.59	1148	-194.4
164	1673	3.00	-6.59	871	-198.2
606	1673	4.99	-6.13	666	-194.6
1610	1673	5.81	-5.99	564	-194.8
166	1673	9.48	-5.52	257	-198.2
1611	1673	18.64	-4.85	132	-196.6
167	1673	19.71	-4.78	155	-193.4
168	1673	28.47	-4.37	70	-197.9
1612	1673	44.27	-3.75	41	-195.4
8	1723	3.00	-6.07	1587	-190.6
1	1723	3.00	-6.07	1352	-192.9

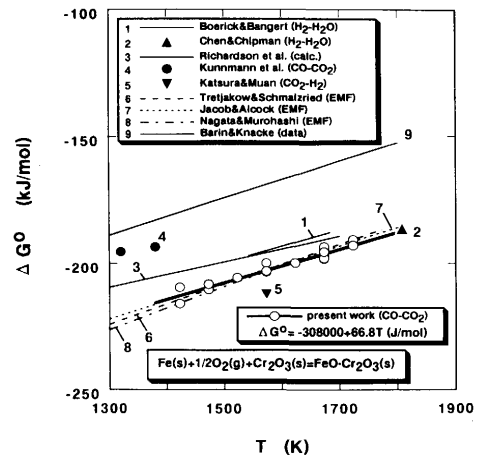
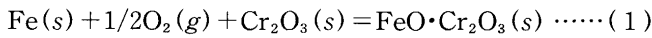


Fig. 4. Free energy of formation of FeO·Cr₂O₃.

平衡するスピネル相とCr₂O₃相のそれぞれの組成を測定した結果、FeO·Cr₂O₃は純Cr₂O₃と平衡しており、(2)式においてCr₂O₃の活量を1とした仮定は妥当であることを確認した。FeO·Cr₂O₃へのCr₂O₃の溶解度は若干認められ、本実験条件下でCr₂O₃と平衡するFeO·Cr₂O₃は(FeO)_{0.49}·(Cr₂O₃)_{0.51}と表わされる非化学量論的組成のスピネルである。本論文では、これを化学量論的組成のスピネルと近似して取り扱った。

Table 1, Fig. 4に1423-1723KにおけるFeO·Cr₂O₃の生成自由エネルギーの測定結果を示す。ΔG₁⁰-T図中では、1671Kにおいて、Feのγからδへの変態に伴う屈折が表われるはずであるが、本測定結果からは、明確に、屈折する様子が認められなかった。これは、この変態による自由エネルギー変化が極めて小さいためであり、以降、この変態による

影響を無視して取り扱った。よって、この結果を統計処理して、(1)式の自由エネルギー変化を(9)式のように決定した。



$$\Delta G_1^0 = -307600 + 66.82T (\sigma = 6800) \quad (\text{J/mol}) \dots\dots (9)$$

(1423-1732K)

図中にて、この値を他の研究者による報告値^{20)~27) 32)}と比較した。それによると、本研究結果はJacob and Alcock²⁶⁾による報告値と良く一致した。

3・3 FeO・Cr₂O₃-MgO・Cr₂O₃系固溶体中のFeO・Cr₂O₃の活量測定

(Fe, Mg)O・Cr₂O₃と純Cr₂O₃とを銀と、一定温度、一定CO/CO₂混合ガス比の下で平衡させ、銀中への鉄の溶解度を測定することにより、(9)式の標準自由エネルギーの値を基準にして、FeO・Cr₂O₃-MgO・Cr₂O₃系固溶体中のFeO・Cr₂O₃の活量を測定した。実験温度は1573Kであり、主にCO-3%CO₂ガスを用いたのでlogP_{O₂} = -7.8(Pa)である。

本系は(Fe, Mg)O・Cr₂O₃で記述される複雑な酸化物系であるため、平衡に到達しにくいものと考えられたので、初期値として、予想される平衡銀中の鉄濃度を与えて、溶解時間を40時間として行った。まず、本系を、異なるP_{O₂}の下で平衡させて銀中の鉄濃度を測定した。その結果をFig. 5に示す。この結果、純FeO・Cr₂O₃を用いた時と同様、logN_{Fe}とlogP_{O₂}間には-1/2の傾きが認められたので、本測定条件においても、測定原理における仮定を満足していることが確認された。なお本実験では、熔融銀中へのMg溶解度は最大でも15massppmと小さかったので、これを無視した。

平衡実験後の試料をEPMAで観察して、平衡するスピネル相と、Cr₂O₃相のそれぞれの組成を測定した。その結果をTable 2に、得られた1573KでのCr₂O₃-FeO・Cr₂O₃-MgO・Cr₂O₃擬三元系状態図をFig. 6に示す。なお、本実験条件下におけるMgO・Cr₂O₃へのCr₂O₃の溶解度はAlperらの測定³³⁾によればゼロとされているのでCr₂O₃と平衡するMgO・Cr₂O₃スピネルは化学量論的スピネルであるとした。これより、クロマイトスピネルはどの組成においても、純Cr₂O₃と平衡

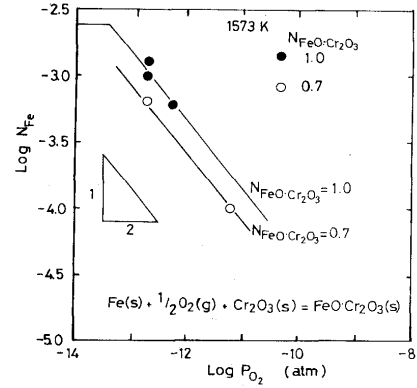


Fig. 5. Relationship between logP_{O₂} and logN_{Fe} in liquid silver equilibrated with (Fe, Mg)O・Cr₂O₃-Cr₂O₃.

しており、(2)式においてCr₂O₃の活量を1とした仮定は妥当であるといえる。また、本系固溶体中へのCr₂O₃の溶解度は、Fig. 6に示すようにほとんどなく、本系固溶体は、どの組成においてもほぼ化学量論的組成のスピネルである。なお、本スピネル相中へのCr₂O₃の固溶度に関する報告は、これまでにされていない。

Table 2, Fig. 7に1573Kでの本系固溶体中のFeO・Cr₂O₃の活量測定結果を示す。

次に、得られた活量の測定結果をもとに本系固溶体中の活量の定式化を試みた。Darken and Gurry³⁴⁾が定義したα

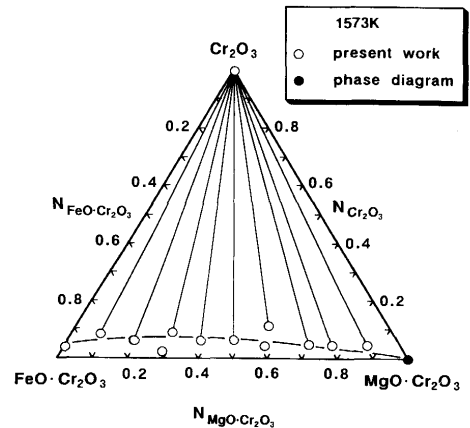


Fig. 6. Phase diagram of Cr₂O₃-FeO・Cr₂O₃-MgO・Cr₂O₃ system at 1573K.

Table 2. Experimental result in (Fe, Mg)O・Cr₂O₃-Cr₂O₃ system at 1573K.

Heat No.	Temp. (K)	%CO ₂ in CO-CO ₂	logP _{O₂} (Pa)	Fe in Ag(l) (mass ppm)	spinel phase						Cr ₂ O ₃ phase		
					N _{FeO}	N _{Cr₂O₃}	N _{MgO}	N _{FeO·Cr₂O₃}	a _{FeO·Cr₂O₃}	a _{MgO·Cr₂O₃}	N _{FeO}	N _{Cr₂O₃}	N _{MgO}
1002	1573	2.99	-7.71	294	n.o.	n.o.	n.o.	0.600	0.538	0.281	n.o.	n.o.	n.o.
1005	1573	3.01	-7.70	333	0.389	0.516	0.095	0.804	0.614	0.104	n.o.	n.o.	n.o.
1006	1573	3.01	-7.70	155	0.131	0.512	0.356	0.269	0.286	0.681	0.003	0.996	0.001
1007	1573	3.01	-7.70	172	0.179	0.530	0.291	0.382	0.317	0.536	0.001	0.997	0.001
1008	1573	3.01	-7.70	340	0.330	0.524	0.147	0.692	0.625	0.193	0.005	0.994	0.001
1101	1573	3.01	-7.70	230	0.290	0.516	0.194	0.599	0.423	0.282	0.004	0.994	0.001
1301	1573	3.06	-7.69	51	0.048	0.512	0.440	0.097	0.096	0.895	0.000	0.998	0.001
1304	1573	3.06	-7.69	62	0.098	0.512	0.390	0.201	0.117	0.768	0.001	0.998	0.001
1307	1573	3.06	-7.69	141	0.197	0.511	0.292	0.403	0.264	0.509	0.002	0.996	0.001
1601	1573	2.92	-7.73	203	0.240	0.517	0.244	0.495	0.362	0.397	0.002	0.996	0.001
1701	1573	2.92	-7.73	523	0.436	0.522	0.042	0.912	0.933	0.390	0.006	0.993	0.001
1901	1573	2.92	-7.73	343	0.388	0.516	0.096	0.802	0.612	0.106	0.005	0.994	0.001
1401	1573	14.95	-6.20	52	0.351	0.506	0.143	0.710	0.546	0.177	0.005	0.994	0.001

n.o.: not observed

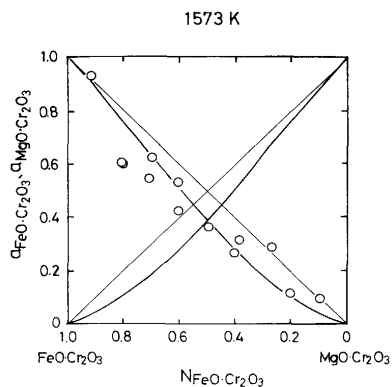


Fig. 7. Activities of FeO·Cr₂O₃ and MgO·Cr₂O₃ in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ system at 1573K.

関数を次式により求めた。

$$a_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} = RT \ln \gamma_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3(s)} / (1 - N_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3})^2 \quad \dots\dots (10)$$

ここで $\gamma_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3(s)}$ は純固体基準の FeO·Cr₂O₃ の活量係数である。Fig. 8 にその結果を示すが、本系では α 関数は組成によらずほぼ一定値をもつとみなすことができる。従って本系は、正則固溶体とみなせ、本系の α 関数は次式のように表わせた。

$$a_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} = a_{\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} = -12800 \quad (\text{J}) \quad \dots\dots (11)$$

この値を用いて本系の両成分の活量を計算すると、前述の Fig. 7 中に示した実線のようになり、FeO·Cr₂O₃ の活量の測定結果と良く一致した。

本系の活量測定結果から、(12)式を用いて本系の混合の自由エネルギー変化を求めた。

$$\Delta G_{\text{MIX}} = N_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot RT \ln a_{\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} + N_{\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot RT \ln a_{\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3} \quad \dots\dots (12)$$

計算結果を Fig. 9 に示す。これより、本系の混合の自由エネルギー変化は理想混合の場合よりも負に偏倚し、ほぼ対称系であることがわかる。

次に、本系固溶体中の FeO, MgO の活量を求めた。この

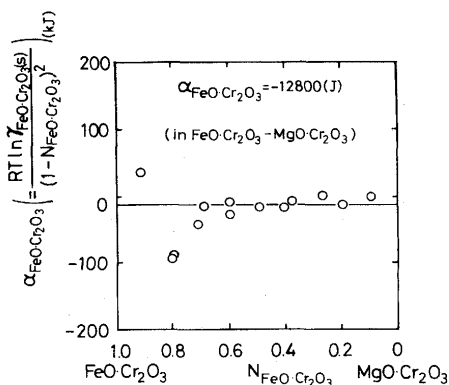


Fig. 8. α function in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ system.

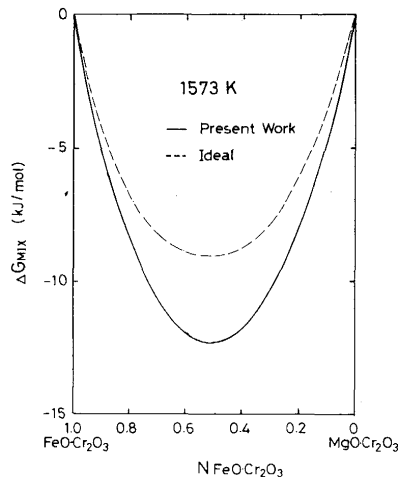
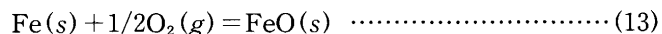
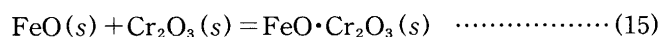


Fig. 9. Free energy of mixing in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ system at 1573K.

時、(13)、(14)式を(1)、(9)式で示す本結果と組み合わせて(15)、(16)式を導出した。



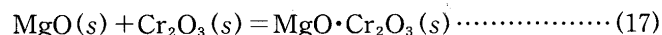
$$\Delta G_{13}^0 = -269894 + 62.974 T^{28} \quad (\text{J/mol}) \quad \dots\dots (14) \quad (1000-1650\text{K})$$



$$\Delta G_{15}^0 = -37706 + 3.846 T \quad (\text{J/mol}) \quad \dots\dots (16) \quad (1423-1650\text{K})$$

本実験では、Cr₂O₃(s) 飽和 ($a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(s)} = 1$) での固溶体中の FeO·Cr₂O₃(s) の活量値を測定しているため、(15)、(16)式から固溶体中の FeO(s) の活量を算出できる。

固溶体中の MgO の活量も同様の方法で求めた。この時、(17)、(18)式に示す MgO·Cr₂O₃ の酸化物からの標準生成自由エネルギー変化としては、次に示す Barin と Knacke による集録値³²⁾から算出した値を用いた。



$$\Delta G_{17}^0 = -30221 - 19.945 T \quad (\text{J/mol}) \quad \dots\dots (18) \quad (1000-1800\text{K})$$

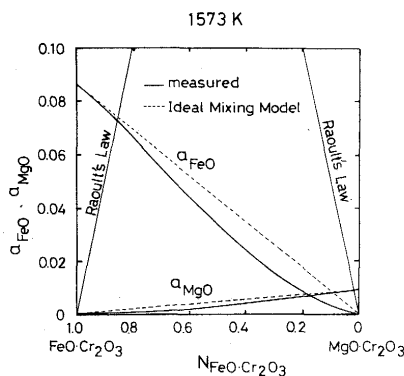


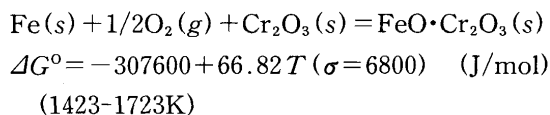
Fig. 10. Activities of FeO and MgO in FeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃ system at 1573K.

以上のようにして求めた本系固溶体中のFeO, MgOの活量をFig.10に示す。この結果からFeO, MgOは共にRaoult則から大きく負に偏倚し、本系固溶体中でかなり安定に存在し、その安定度は同程度であることがわかった。また、これらの値は、Fig.10に示すようにRichardsonが提案したIdeal Mixing Model³⁵⁾により計算した値よりもやや負に偏倚した。

4. 結言

(Fe, Mg)O·Cr₂O₃鉄クロマイト系スピネルと銀を一定温度、一定酸素分圧下で平衡させて、次の結果を得た。

1) FeO·Cr₂O₃の生成自由エネルギー変化が次のようになり、この結果はJacob and Alcockによるものと良く一致した。



2) 1573KにおけるFeO·Cr₂O₃-MgO·Cr₂O₃系固溶体中のFeO·Cr₂O₃の活量は、Raoult則からやや負に偏倚している。得られた結果から、Darken and Gurryが定義した α 関数を計算したところ、 α 関数は組成に依存せず、次式のような一定値を示し、本系に正則固溶体の関係が成り立つことが判明した。

$$\alpha_{\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = \alpha_{\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3} = -12800 \quad (\text{J})$$

この値を用いて本系の活量を計算すると、測定結果と良く一致した。

最後に当り、本実験に協力して下さいました酒井宏明(現：東北大学大学院生)、鷺巣敏(現：東北大学大学院生)各工学士、ならびに砂金照、須田恭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 陸, 山田純夫, 野村 寛, 大西正之, 馬田一: 鉄と鋼, **76**(1990), p.1863
- 4) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **65**(1979), p.331
- 5) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, **70**(1984), p.1559
- 6) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **71**(1985), p.1094
- 7) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, **71**(1985), p.1607
- 8) 下尾聰夫, 磯部 勤, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **50**(1986), p.168, p.646
- 9) 森田一樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), p.2361
- 10) 横山誠二, 武田光正, 大楠 洋, 伊藤公允, 川上正博: 鉄と鋼, **78**(1992), p.215
- 11) 横山誠二, 武田光正, 伊藤公允, 川上正博: 鉄と鋼, **78**(1992), p.223
- 12) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), p.632
- 13) 瀧口新市, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), p.809
- 14) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), p.999
- 15) 松尾 亨, 真屋敬一, 亀川憲一: 鉄と鋼, **78**(1992), p.231
- 16) 中島義夫, 向 政登: 鉄と鋼, **78**(1992), p.878
- 17) E.B.Pretorius and A.Muan: J.Amer. Cer. Soc., **75**(1992), p.1364
- 18) E.B.Pretorius, R.Snellgrove and A.Muan: J.Amer. Cer. Soc., **75**(1992), p.1378
- 19) H.-T.Tsai and A.Muan: J.Amer. Cer. Soc., **75**(1992), p.1407
- 20) F.G.Boericke and W.M.Bangert: U.S.Bureau of Mines, (1945), Report No.3813
- 21) H.M.Chen and J.Chipman: Trans. A.S.M., **38**(1946), p.70
- 22) F.D.Richardson, J.H.E.Jeffes and G.Withers: J.Iron Steel Inst., **166**(1950), p.213
- 23) W.Kunnmann, D.B.Rogers and A.Wold: J. Phy. Chem. Solids, **24**(1963), p.1535
- 24) T.Katsura and A.Muan: Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), p.77
- 25) J.D.Tretjakow and H.Schmalzried: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **69**(1965), p.396
- 26) K.T.Jacob and C.B.Alcock: Met. Trans., **6B**(1975), p.215
- 27) 永田和宏, 室橋雷多: 材料とプロセス, **3**(1990), p.940
- 28) M.W.Chase, Jr., C.A.Davies, J.R.Downey, Jr., D.J.Frurip, R.A.McDonald and A.N.Syverud: JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., Amer. Chem. Soc. & Amer. Inst. of Pys. for National Bureau of Standards, (1985)
- 29) 辻田健二郎: 東北大学修士学位論文, (1989)
- 30) 王 潮, 平間 潤, 長坂徹也, 萬谷志郎: 鉄と鋼, **77**(1991), p.353
- 31) L.J.Swartzendruber: Bull. Alloy Phase Diagrams, **5**(1984), p.560
- 32) I.Barlin and O.Knacke: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, (1973), [Springer-Verlag, Berlin]
- 33) A.M.Alper, R.N.McNally, R.C.Doman and F.G.Keihn: J. Amer. Cer. Soc., **47**(1964), p.30
- 34) L.S.Darken and R.W.Gurry: Physical Chemistry of Metals, (1953), p.264[McGraw-Hill, Kogakusha]
- 35) F.D.Richardson: Trans. Faraday. Soc., **52**(1956), p.1312