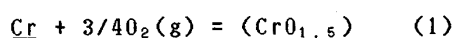


(134) 還元雰囲気下1600℃における熔融MgO-SiO₂-CaO-CrO_x系スラグ中 および固体クロマイト中のクロム酸化物の活量

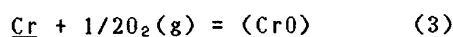
東京大学大学院 ○森田一樹 井上明彦
東京大学工学部 佐野信雄

【緒言】 前報¹⁾²⁾では、最適熔融還元スラグ組成の追求を考え、MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaO系スラグ中へのピクロクロマイトMgO·Cr₂O₃の溶解度を空気雰囲気から還元雰囲気にわたって1600℃で測定した。本研究では酸素分圧やスラグ組成の変化によるスラグ中へのクロマイトの溶解度の変化を熱力学的に解析するため、還元雰囲気下1600℃で熔融スラグ中および固体クロマイト中のクロム酸化物の活量測定を行った。

【実験方法】 クロム酸化物の活量 $a_{CrO_{1.5}}$ 、 a_{CrO} は、MgO坩堝中所定酸素分圧下1600℃でスラグおよびクロマイトと平衡させたNi-Cr合金またはCu-Cr合金中のCr濃度からCrの活量を得、(2)、(4)式に従って求めた。



$$a_{CrO_{1.5}} = K_1 \cdot a_{Cr} \cdot P_{O_2}^{3/4} \quad (2)$$



$$a_{CrO} = K_3 \cdot a_{Cr} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 K_i :(i)式の平衡定数。なお、Ni中Crの活量係数には $\chi_{Cr} < 0.05$ では予め1600℃所定酸素分圧下で固体Cr₂O₃と平衡させ求めた値 $\gamma_{Cr}^{Ni-Ni} = 0.421$ を用い、 $\chi_{Cr} > 0.05$ ではKubaschewskiらの各濃度での $\bar{G}_{Cr}^{Ni}$ の値³⁾を内挿して用いた。Cu中Crの活量係数にはTimbergらが測定したイオン強度比のグラフ⁴⁾を積分して得た値を用いた。

【結果および考察】 前報²⁾で示したように、MgO-SiO₂-CrO_x系スラグ(2MgO·SiO₂ satd.)では酸素分圧の低下によりクロマイトMgO·Cr₂O₃の溶解度は増加した。それに伴うスラグ中クロム酸化物の活量係数の変化をFig.1に示す。 γ_{CrO} はほぼ一定であるのに対し、 $\gamma_{CrO_{1.5}}$ は酸素分圧の低下とともに下がる。このために低酸素分圧下でクロマイトの溶解度が増加したことがわかる。

$P_{O_2} = 2.11 \times 10^{-9}$ atmにおいてMgO-SiO₂-CrO_x系スラグ(2MgO·SiO₂ satd.)にCaOを添加した場合、クロマイトの溶解度、CrO濃度はともに下がったが、これもFig.2に示すようにCaO添加に伴う $\gamma_{CrO_{1.5}}$ 、 γ_{CrO} の変化によることがわかる。CaO濃度を0から14wt%に増加することにより $\gamma_{CrO_{1.5}}$ は約2.5倍に、 γ_{CrO} は約10倍に増加する。

Al₂O₃を含むスラグと平衡するクロマイトはその一部のCrがAlに置換されMgO·(Cr_xAl_{1-x})₂O₃となっている。クロマイトの組成変化に伴うクロム酸化物の活量変化をFig.3に示す。MgO·Cr₂O₃とMgO·Al₂O₃は理想混合からやや負に偏倚した固溶体を作り、Muanによる報告⁵⁾とほぼ一致している。

【文献】 1)森田、渋谷、佐野：鉄と鋼、71(1985)S141

2)森田、高山、佐野：鉄と鋼、72(1986)S115

3)O.KUBASCHEWSKI and C.B.ALCOCK: Metall. Thermochem., (1979), p.408 [Pergamon Press]

4)L.TIMBERG and J.M.TOGURI: J.Chem. Thermodynamics, 14(1982), p.193

5)A.MUAN: Proc. 1st. Cong. Appl. Min., (1983), p.325

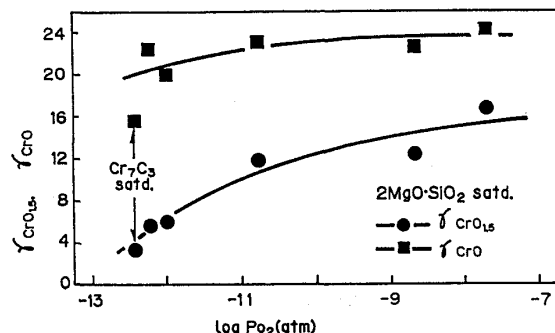


Fig.1 Effect of oxygen partial pressure on the activity coefficients of CrO_{1.5} and CrO for the MgO-SiO₂-CrO_x system at 1600°C.

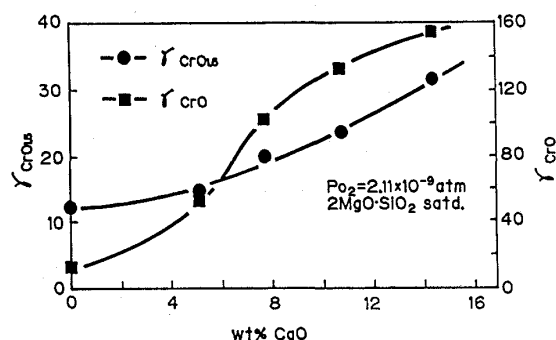


Fig.2 Effect of CaO addition on the activity coefficients of CrO_{1.5} and CrO for the MgO-SiO₂-CaO-CrO_x system at 1600°C.

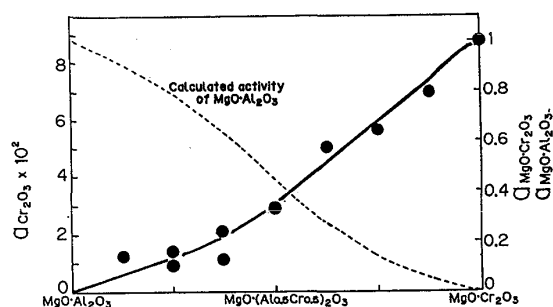


Fig.3 Relationship between spinel composition and activities of Cr₂O₃ and MgO·Cr₂O₃ at 1600°C.