

予備還元クロム鉱石の溶融還元挙動

片山 博*・宮内 克行*²・出倉 直樹*³・桃野 正*・平井 伸治*

Smelting Reduction Behavior of Prerduced Chromite Ore

Hiroshi G. KATAYAMA, Katsuyuki MIYAUCHI, Naoki DEKURA, Tadashi MOMONO and Shinji HIRAI

Synopsis : Chromite ores prerduced to various stages of reduction were reduced by carbon at 1550 and 1600°C in the presence of molten slag of CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system.

Chromium became liable to dissolve in the form of Cr²⁺ rather than Cr³⁺ in slag during the smelting reduction of chromite ores prerduced at 1200°C or above, even when the ores had higher iron content. This seemed to be mainly attributed to the fact that the dissociation oxygen pressure of chromite was decreased by preferential reduction of iron oxide in prerduction stage.

Metal produced in prerduction stage melted and flowed out to liquid droplets in the vicinity of chromite grain during the smelting reduction. As a result, indentations and pores were formed on the surface and inside of chromite grain, respectively.

The rate of smelting reduction increased with increasing the degree of reduction in prerduction stage. This seemed to be attributed to the increases in number and size of the indentations and pores as well as the change of oxidation state of chromium from Cr³⁺ to Cr²⁺.

Key words : ironmaking ; steelmaking ; smelting reduction ; prerduced chromite ore ; dissolution in silicate slag ; reduction mechanism ; oxidation state of chromium.

1. 緒言

近年、フェロクロムおよびステンレス鋼の製錬において、熱源として高価な電力の代わりに石炭系燃料を用いるクロム鉱石の溶融還元法が注目され、その基礎研究が種々の観点から数多く行なわれている^{1)~9)}。しかし、その場合の原料として予備還元鉱石を用いた試験研究が多いにもかかわらず、溶融還元挙動に及ぼす予備還元の影響についてはほとんど検討されていない。

ところで、各種合成クロマイトおよびクロム鉱石の溶融還元挙動は、1600°Cにおける還元進行状況およびクロムのスラグ中への溶解形態(酸化状態)に基づき、鉄クロマイト型、ピクロクロマイト型および混合型に分類することができる¹⁰⁾。鉄クロマイト型の溶融還元特性は、還元が終始ほぼ一定の速度で進行し、クロムがスラグ中にCr³⁺として溶解しやすいことである。一方、ピクロクロマイト型は、初めは還元が比較的遅いが途中から速やかになり、クロムはCr²⁺として溶解しやすい。混合型は還元の進行状況がピクロクロマイト型に類似し、スラグ中クロムの酸化状態が鉄クロマイト型に類似する。各クロマイトおよび鉱石がいかなる型

の溶融還元挙動を示すかは、主として化学組成によるものであり、酸化鉄含有量の高いクロム鉱石は鉄クロマイト型の挙動を示す。したがって、鉄クロマイト型の鉱石を予備還元することによって、その溶融還元挙動がピクロクロマイト型に変化することが予測される。

本研究では、種々の段階まで予備還元したクロム鉱石を1550および1600°Cにおいて溶融還元し、溶融還元速度に及ぼす予備還元の影響を検討した。また、鉄クロマイト型のクロム鉱石が予備還元によってピクロクロマイト型の溶融還元挙動を示すに至るかを確認し、その原因を考察した。

2. 試料および実験方法

2・1 試料

本実験では、鉄クロマイト型に属する南アフリカ産鉱石およびインド産T鉱石とピクロクロマイト型のフィリピン産R鉱石の3種を74~149μmに整粒して用いた。それらの化学組成をTable 1に示す。インド産T鉱石は他の鉱石よりFe₂O₃含有量がとくに高いが、X線回折の結果ゲーサイト(FeO(OH))が同定された。いずれも多少の揮発分を含む

平成4年8月31日受付 平成5年1月8日受理 (Received on Aug. 31, 1992; Accepted on Jan. 8, 1993)

* 室蘭工業大学 (Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

* 2 室蘭工業大学大学院 (現: 松下電子部品(株)) (Graduate School, Muroran Institute of Technology, now Matsushita Electronic Components, Ltd.)

* 3 室蘭工業大学 (現: 住友金属工業(株)) (Muroran Institute of Technology, now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of chromite ore used. (Wt%)

Chromite ore	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Ig. loss
S. African	45.91	20.72	6.13	14.47	10.90	—	1.72	0.14
Indian T	47.42	1.71	16.01	14.38	10.05	0.56	6.38	3.93
Philippine R	52.57	13.14	2.82	11.11	15.24	0.56	3.76	1.36

Table 2. Reduction degree of chromite ore prereduced at various temperatures.

Chromite ore	1000°C	1200°C	1350°C
S. African	20.1~21.8%	41.9~46.5%	61.0~65.0%
Indian T	27.9~29.9%	43.3~48.6%	60.4~62.5%
Philippine R		35.4~36.1%	

Table 3. Chemical composition and liquidus temperature of slag used.

Slag	Wt%				Liquidus temperature
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
A	45	15	40	0	a. 1350°C
B	45	15	20	20	a. 1420°C

ので、Ar雰囲気中900°Cにて約60minか焼した後用いた。

予備還元試料は次のようにして作製した。鉱石試料2gを内径27mm、深さ12mmのニッケル皿に入れ、1000、1200、1350°Cの各温度にてH₂ガスで還元した。H₂ガスの流量は800 Ncm³/minであり、還元時間は240minとした。予備還元試料の還元率は質量減少率から求めたが、それらの値をTable 2に示す。このように、異なる温度で比較的長時間還元して予備還元試料を作製したが、これは本研究の目的を達成する上から予備還元率をできるだけ広範囲に変化させるとともに、同一の予備還元条件における還元率のばらつきを小さくするためである。なお、予備還元の温度が相違しても、本実験の温度範囲では焼結がほとんど起こらないので、その溶融還元挙動に及ぼす影響はあまりないものと考えられる。

スラグ試料はAおよびBの2種類で、その目標組成および液相線温度¹¹⁾をTable 3に示す。これらは特級試薬のCaCO₃、MgO、Al₂O₃とシリカガラス粉末の所定比混合物を黒鉛るつぽに入れ、高周波誘導炉で溶融して作製した。

溶融還元実験用の試料容器としては、内径18mm、深さ23mmのモリブデン製のつぼを使用した。その中にクロム鉱石試料2g（またはその予備還元物）とスラグ試料5gを順番に入れ、その上に粒径0.84~1.19mmの黒鉛粒0.6gを載せた。

2・2 実験方法

溶融還元実験に用いた超高温用縦型電気炉および実験操作は前報⁵⁾と同じである。還元実験中はCOガスの発生量を湿式ガスメータにより連続的に測定するとともに、還元前後の質量減少量を測定した。なお、前者の全発生量は質量減少量から求めたCOガス量といくぶん相違したので、後者を基準として補正した。

還元率(R)は次式により求めた。

$$R(\%) = V_t 100 / A + R' \dots\dots\dots (1)$$

ここで、V_t：未還元試料1g当りの標準状態における各時点のCOガス発生量 (cm³/g)、A：未還元鉱石試料1g中のCr₂O₃、FeOおよびFe₂O₃が完全に還元されたときに生成するCOガスの標準状態における体積 (cm³/g)、R'：予備還元の還元率(%)。

溶融還元後の試料はるつぽごと上下方向に中心面で切断し、炭化珪素紙で粗研磨、ダイヤモンドペーストで仕上げ研磨した後、肉眼および顕微鏡観察ならびにEPMAによる分析を行なった。

3. 実験結果

3・1 溶融還元速度

初めに、溶融還元時のCOガスの発生量に及ぼす予備還元の影響の一例をFig. 1に示す。なお、試料は南アフリカ産鉱石で、Aスラグ中1550°Cにて溶融還元した場合の結果である。図の縦軸は鉱石1g当りの標準状態に換算したCOガス発生量 (cm³/g)であり、横軸は試料を反応管の中心部まで降下させた時点を基準にとった時間である。

図示されるように、予備還元なしの試料はCOガスがほぼ一定の速度で発生した。これに対して、1200°C以上の温度で予備還元した試料は、初めはCOガスの発生が遅いが、1200°Cの予備還元試料では約20min後、1350°Cの予備還元試料では数分後にCOガスの発生が速やかになり、長時間後には再び遅滞した。この遅滞は被還元酸素量が最も少ない1350°Cの予備還元試料の場合にとくに顕著であった。1000°Cで予備還元した試料は、予備還元なしと1200°C予備還元との中間

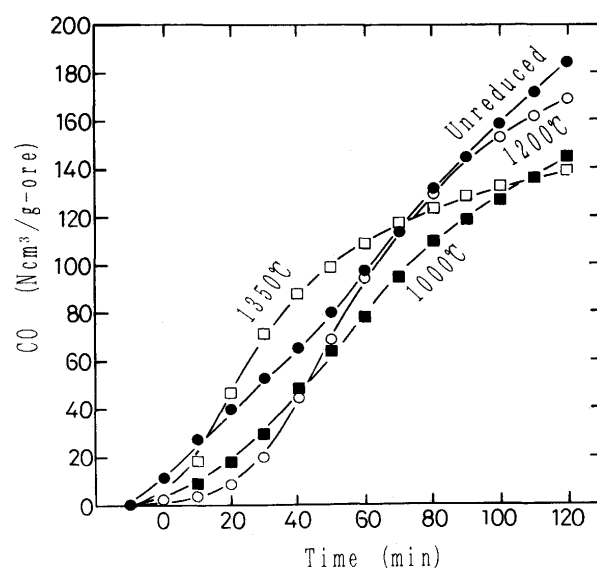


Fig. 1. CO generation curves when South African ore prereduced at various temperatures was reduced at 1550°C in slag A.

的なCOガス発生曲線を示した。

次に、南アフリカ産鉬石とその予備還元試料の1550°Cにおける還元率曲線をFig. 2に示す。Aスラグ中にて溶融還元した場合 (Fig. 2, a)), 1200°C以上の温度での予備還元試料は、初めは還元が遅いが途中から速やかに進行した。しかし、1000°Cの予備還元試料は予備還元なしの場合と同程度の還元速度であり、予備還元の効果がほとんど認められなかった。Bスラグを用いた場合 (Fig. 2, b)) は、各試料ともAスラグ中に比べて還元が遅かった。また、1200°C以上の予備還元試料でも溶融還元はわずかに促進されなかった。

南アフリカ産鉬石については、1600°Cにおける溶融還元実験も行なった。得られた還元率曲線はとくに図示しなかったが、その傾向は1550°Cの場合とほぼ同じであった。ただし、還元速度は一層大きく、1200°C以上の温度で予備還元した試料はA、B両スラグ中とも反応後期に還元率が100

%を大幅に超えた。これはスラグ中のSiO₂の還元がかなり進行したためと考えられる。

インド産T鉬石についての1550°Cにおける溶融還元曲線をFig. 3に示す。Aスラグ中では、1000°Cの低温で予備還元した試料でも還元の後半には還元速度が増大し、予備還元の反応促進効果が認められた。これに対して、Bスラグ中では1350°Cの予備還元試料のみがわずかに還元が促進され、1200°C以下の予備還元試料はむしろ遅滞の傾向を示した。

Fig. 4は、ピクロクロマイト型のフィリピン産R鉬石とその1200°Cの予備還元試料をA、B各スラグ中1550°Cにて溶融還元したときの還元曲線を示す。1200°Cの予備還元試料はAスラグ中では速やかに還元されたが、Bスラグ中では予備還元の促進効果はまったく認められなかった。

3・2 スラグ相中のクロムの存在形態

Cr³⁺を含むスラグは緑色を呈し、Cr²⁺を含むと青色または青紫色を呈することが知られている¹²⁾。そこで、種々の温度

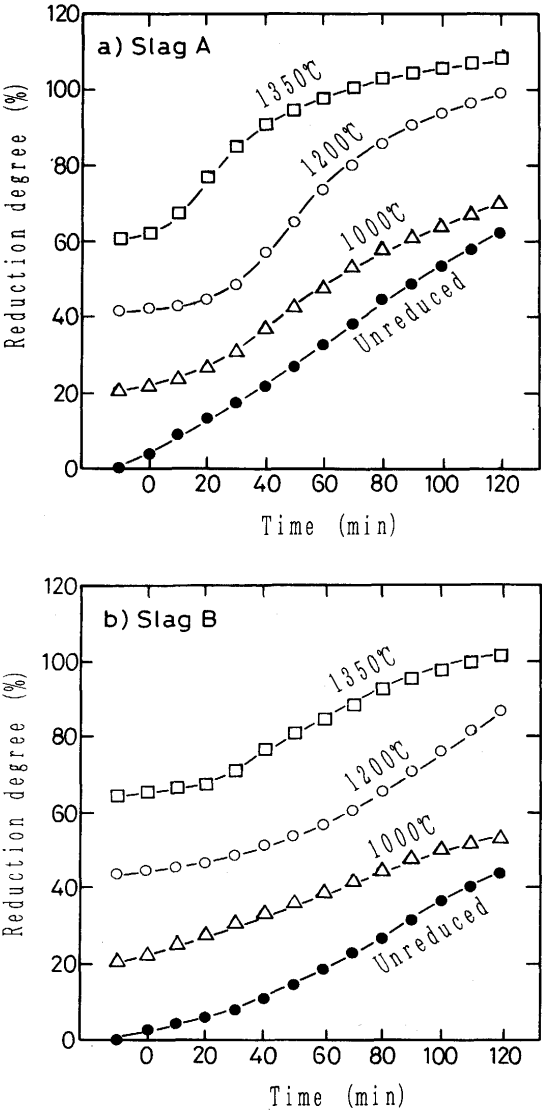


Fig. 2. Smelting reduction curves at 1550°C in slags A (a) and B (b) for South African ore pre-reduced at various temperatures.

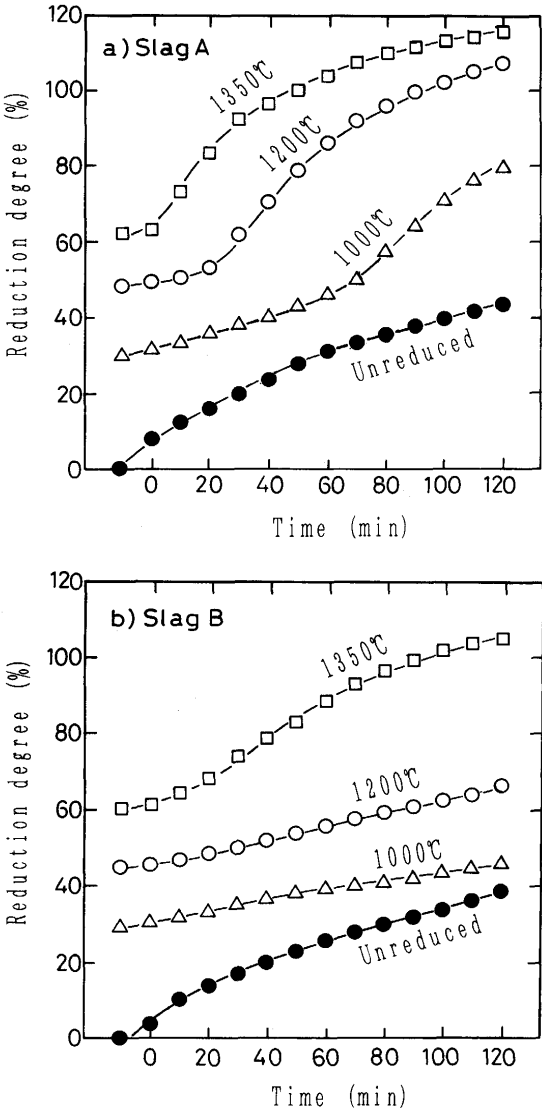


Fig. 3. Smelting reduction curves at 1550°C in slags A (a) and B (b) for Indian T ore pre-reduced at various temperatures.

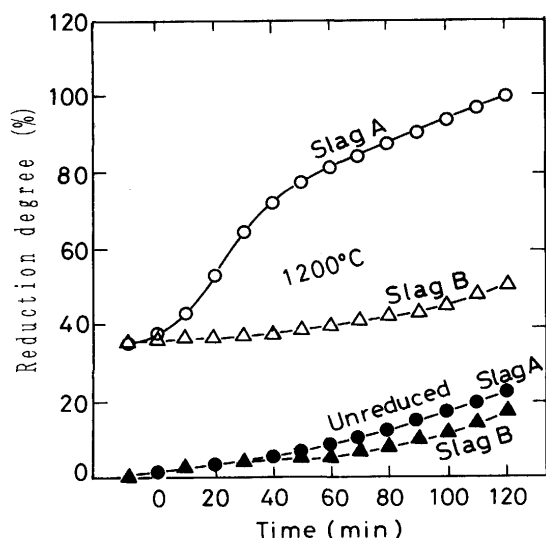


Fig. 4. Smelting reduction curves at 1550°C in slags A and B for Philippine R ore and its pre-reduction product at 1200°C.

で予備還元した南アフリカ産鉱石およびインド産T鉱石をA, B両スラグ中1550°Cにて60min(インド産T鉱石では30min)および120min溶融還元したときに得られたスラグ相の色を観察した。その結果をTable 4に示す。南アフリカ産鉱石は, Aスラグ中の溶融還元では予備還元の有無に関係なくすべての試料が青色のスラグ相を形成した。一方, Bスラグ中では

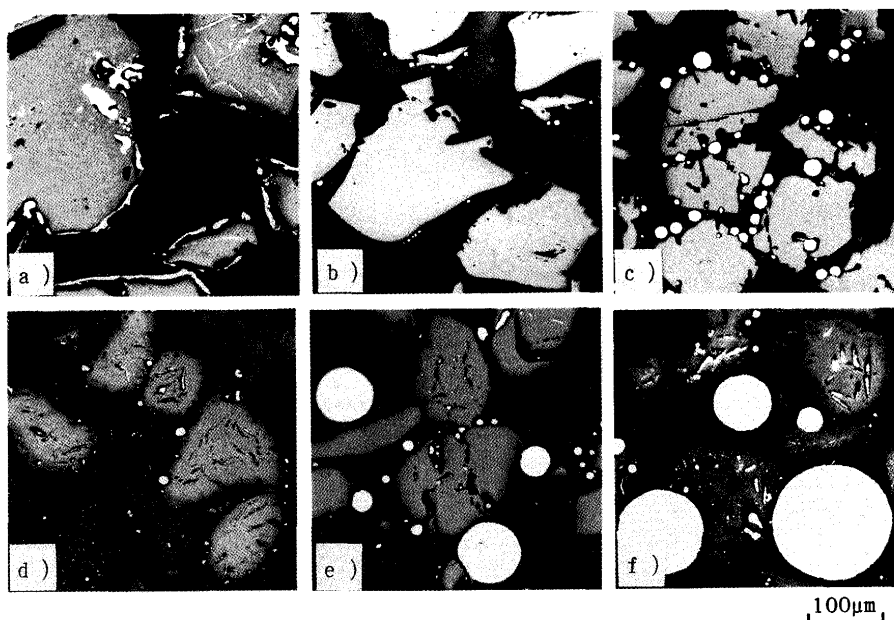
Table 4. Slag phase formed after smelting reduction at 1550°C.

Chromite ore	Prereduction temperature	Slag A		Slag B	
		60 min	120 min	60 min	120 min
S. African	Unreduced	II	II	I, II	I, II
	1000°C	II	II	I, II	II
	1200°C	II	II*	II	II
	1350°C	II	II*	II	II
Indian T	Unreduced	30 min	I, II	—	I, II
	1000°C	I', II	II	—	I, II
	1200°C	I', II	II*	—	I, II
	1350°C	—	II*	—	II*

I : Green slag I' : Only a small portion of green slag
II : Blue slag * Chromite grain disappeared

1200および1350°Cの予備還元試料の場合は青色のスラグ相のみが形成されたが, 予備還元しない試料は60minおよび120minの溶融還元において, また1000°Cの予備還元試料は60minの溶融還元において, 緑色と青色の両スラグ相が形成された。

予備還元しないインド産T鉱石は, Aスラグ中にて120minの長時間溶融還元後も青色スラグ相とともに緑色スラグ相が形成された。しかし, 1000°C以上の温度で予備還元した試料は30minの溶融還元では鉱石層の上部に緑色スラグ相がわずかに認められたが, 120min後には青色スラグ相のみとなった。これに対して, Bスラグ中の溶融還元では120min後でも1350°Cの予備還元試料を除く全ての試料において緑



White : metal Gray : chromite Dark gray : slag or resin Black : void

- a) As prereduced at 1350°C
- b) Without prereduction. After smelting reduction in slag A.
- c) Prereduced at 1000°C and then smelted in slag A.
- d) Prereduced at 1000°C and then smelted in slag B.
- e) Prereduced at 1200°C and then smelted in slag A.
- f) Prereduced at 1350°C and then smelted in slag B.

Fig. 5. Photomicrograph of South African ore and its prereduction product after smelting reduction for 60 min at 1550°C in slag A or B.

色と青色の両スラグ相が形成された。

3・3 クロマイト粒子の構造および組成の変化

南アフリカ産鉬石の予備還元試料および種々の条件で溶融還元した試料の顕微鏡組織をFig. 5に示す。(a)は1350°Cにて予備還元したままのクロマイト粒子の断面組織である。金属相は粒子の表面に層状に、また内部には脈状に生成していた。なお、1200°Cの予備還元試料では粒子内部の脈状金属が少なく、1000°Cの予備還元試料では金属相は粒子内部にはまったく存在せず、表面に少量認められるだけであった。

このような状態の予備還元試料を溶融還元すると、その金属が溶融し、クロマイト粒子の近傍で球状に凝集した。この金属球は予備還元の温度が高いほど多く、かつ大きくなった。

Aスラグ中で溶融還元した場合は、予備還元時に生成した金属がほとんどクロマイト粒子から流出して、その外側に凝集した。その結果、1000°Cの予備還元試料ではクロマイ

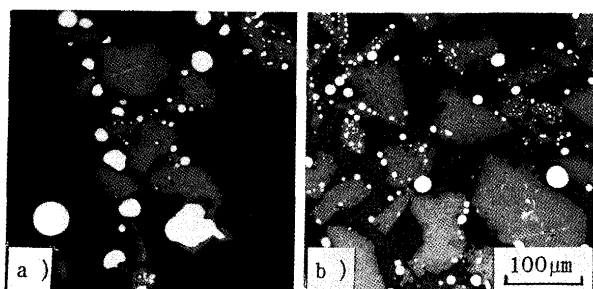


Fig. 6. Photomicrograph of Philippine R ore which was prerduced at 1200°C and then reduced at 1550°C for 120 min in slags A (a) and B (b).

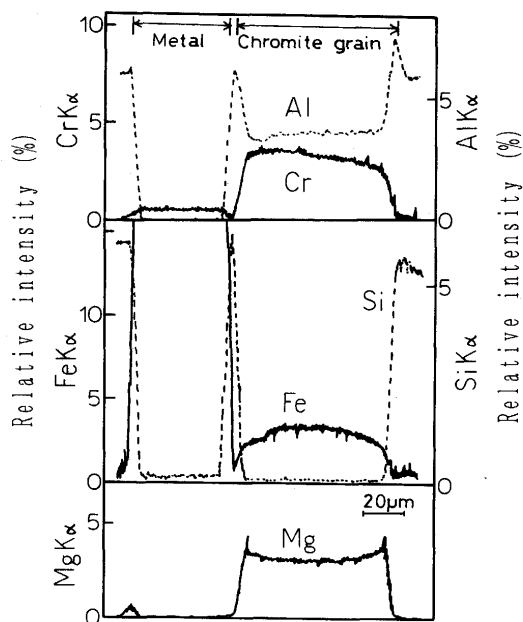


Fig. 7. Line analysis by EPMA for South African ore which was prerduced at 1200°C and then reduced at 1550°C for 60 min in slag A.

ト粒子の表面に金属の流出によりくぼみが形成され(c), また1200°Cの予備還元試料では粒子の内部まで空隙が発達しスラグが浸透した(e)。これに対して、Bスラグ中の溶融還元では、粒子内からの金属の流出が不十分で、空隙もあまり形成されなかった(dおよびf)。

Fig. 6は1200°Cで予備還元したフィリピン産R鉬石を1550°Cにて120min溶融還元した後の顕微鏡組織である。Aスラグ中の溶融還元では南アフリカ産鉬石と同様の組織であるが、Bスラグ中の場合はクロマイト粒子内に多数の小さな金属粒子が流出せずに残っており、またクロマイト粒子の外側の金属も凝集による粒成長があまり進行していなかった。

Fig. 7は1200°Cで予備還元した南アフリカ産鉬石をAスラグ中1550°Cにて60min溶融還元した後のEPMAによる分析結果を示す。クロマイト粒子に近接してFeを主成分とする金属相が存在するが、これは前述の顕微鏡観察の結果から予備還元時に生成した金属相が溶融、凝集して形成された金属粒子であると考えられる。クロマイト粒子の内部には各成分の濃度勾配が認められた。すなわち、FeおよびCrの濃度は粒子の表面に向かうほど低下し、一方、AlおよびMgは表層部に濃縮し、スラグ中への溶解が遅いことを示した。

4. 考察

南アフリカ産鉬石は、1200°C以上の温度で予備還元することにより、A、B両スラグ中において溶融還元挙動が鉄クロマイト型からピクロクロマイト型に変化した。インド産T鉬石は、Aスラグ中では1000°C以上の温度で、Bスラグ中では1350°C以上で予備還元することにより、ピクロクロマイト型に変化した。また、各鉬石とも、とくにAスラグ中において予備還元による溶融還元速度の増大効果が認められた。以下においては、これらの変化の原因について考察する。

4・1 スラグ中クロムの酸化状態の変化

溶融還元時におけるスラグ中のクロムの酸化状態は、クロマイトのスラグ中への溶解速度とスラグ中での $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ の還元速度の相対比ならびにスラグ中の Cr^{3+} および Cr^{2+} の安定性により左右される。そして、その影響因子としては、スラグの組成および物性、クロマイトの組成および性状、反応系の酸素ポテンシャル等が考えられるが、なかでも酸素ポテンシャルの影響が大きいことが知られている¹⁰⁾。

Fig. 8は、1550°Cにおける種々のクロマイトの解離酸素圧と各酸素分圧下でスラグ中に溶存し得るCrOの活量を推算し比較した結果を示す(付録)。 FeCr_2O_4 および FeCr_2O_4 成分を含むクロマイトは、解離酸素圧が 10^{-9} atm前後とかなり高く、この酸素分圧下ではスラグ中に溶存し得るCrOの活量は極めて低い。一方、酸化鉄を含まないクロマイトの解離酸素圧は 10^{-13} atm程度と低く、この酸素分圧下で平衡するCrOの活量はかなり高い。

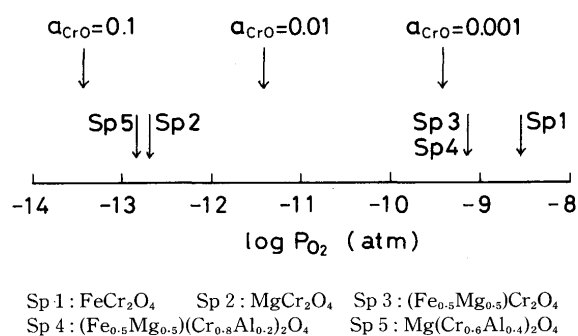


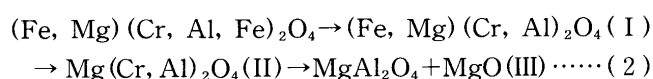
Fig. 8. Comparison of dissociation oxygen pressure of various chromites with activity of CrO capable of existing in solution in slag at 1550 °C.

Table 5. Reduction degree of each reduction stage. (%)

Chromite ore	R ₁	R ₂	R ₃
S.African	11.7	76.4 (88.1)	11.9 (100)
Philippine R	5.5	51.9 (57.4)	42.6 (100)

R₁, R₂, R₃: Reduction degree of stage I, II and III, respectively.
 (): Cumulative reduction degree.

ところで、鉱石中のクロマイトは予備還元時に次のように段階的に還元される¹³⁾¹⁴⁾。



なお、段階 I はクロマイト中の Fe_3O_4 成分の還元段階であり、II は FeCr_2O_4 成分、III は MgCr_2O_4 成分の還元段階である。

南アフリカ産鉱石およびフィリピン産 R 鉱石について、各還元段階までの積算還元率を求めた結果を Table 5 に示す。なお、インド産 T 鉱石は前述のようにクロマイト以外にゲーサイト (か焼後は Fe_2O_3) を含むが、その含有量が不明のため各クロマイト成分の還元段階に相当する還元率を求めることができなかった。Table 5 の積算還元率を Table 2 の予備還元率と比較すると、1000 °C の予備還元では Fe_3O_4 成分の還元が終了し FeCr_2O_4 成分の還元がわずかに起こり始めた状態である。1200 °C 以上の予備還元では FeCr_2O_4 成分の還元がかなり進行するが、1350 °C においても終了していない。ただし、還元はクロマイト粒子の表面から内部に向かって進行することを考慮すると、1200 °C 以上では粒子の表層部は FeCr_2O_4 成分の還元がほぼ終了し、 $\text{Mg}(\text{Cr, Al})_2\text{O}_4$ に近い組成になっているものと考えられる。

以上より、予備還元時に酸化鉄成分が優先還元されるためにクロマイトの解離酸素圧が低下し、その結果溶融還元時にクロムはスラグ中に Cr^{2+} として溶解しやすくなると説明できる。なお、予備還元試料でもクロマイト中のクロムは Cr^{3+} として存在するが、スラグ中への溶解の直後に $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ の還元が起こると考えられる。この反応の機構として森田

ら⁴⁾はスラグ中を電荷が移動することによることを実証している。

4・2 溶融還元の促進効果

予備還元の還元率が高くなると溶融還元速度が増大した。この原因として、第一に予備還元により生成した金属相が溶融還元時に溶解しクロマイト粒子から流出するため、その表面に多数のくぼみが形成され、さらには粒子の内部まで空隙が発達することが挙げられる。すなわち、本実験の条件下ではクロマイト粒子のスラグ中への溶解とスラグ中の物質移動の混合律速⁵⁾とされているが、これらのくぼみおよび空隙内にスラグが浸入して前者の過程が促進されるためと考えられる。ところで、B スラグ中より A スラグ中還元の方が予備還元による溶融還元の促進効果が顕著に認められたが、これは Fig. 5 から知られるように A スラグ中では B スラグ中より予備還元時に生成した金属相のクロマイト粒子外への流出が起こり易く、その結果クロマイトの溶解が促進されるためである。なお、このようなスラグによる溶解挙動の相違は、前報⁵⁾で考察したように粘性や表面張力等の物性よりも、むしろスラグの組成が実験温度において液相線組成からどれだけ離れているかに起因する。すなわち、 $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系状態図¹¹⁾によれば、B スラグの組成は液相線組成に比較的近いが、A スラグの組成はそれからかなり離れている。したがって、A スラグの方が空隙内でクロマイトを溶解しつつ内部へと浸入でき、その結果、予備還元時に生成した金属相のクロマイト粒子外への流出およびクロマイトの溶解が促進される。

第二の溶融還元促進の原因として、予備還元の還元率が高くなるとクロムがスラグ中に Cr^{2+} として溶解しやすくなることが挙げられる。すなわち、 Cr^{3+} はスラグ中への溶解度が著しく低い¹⁵⁾が、 Cr^{2+} は溶解度がかなり高い¹⁵⁾ので、予備還元率が高くなるとクロムがスラグ中により高濃度に溶解するようになり、その結果スラグ中のクロムの物質移動速度が増大するためと考えられる。

5. 結言

種々の段階まで予備還元したクロム鉱石を 1550 および 1600 °C においてスラグ共存下で溶融還元した。得られた結果を要約すると次のようである。

1) 酸化鉄の多いクロム鉱石の溶融還元では、クロムはスラグ中に Cr^{3+} として溶解しやすいが、予備還元後には Cr^{2+} として溶解しやすくなった。この主な原因は酸化鉄の優先還元によりクロマイトの解離酸素圧が低下するためであることを熱力学的検討により明らかにした。

2) 予備還元により生成した金属は、溶融還元時にクロマイト粒子の近傍で溶融・凝集して液滴を形成した。またクロマイト粒子の内部から流出して空隙を形成し、そこにスラグが浸入した。

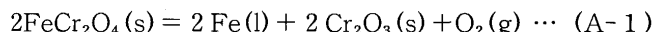
3) 予備還元還元率が高くなると、溶融還元速度が増大した。この原因は、金属の流出によりクロマイト粒子の外に形成されたくぼみおよび空隙へのスラグの浸入によりクロマイト粒子のスラグ中への溶解が促進されるとともに、クロムがスラグ中に Cr^{2+} としてより高濃度に溶解するため、スラグ中のクロムの物質移動速度が増大するためと考察した。ただし、液相線組成に近い組成のスラグを用いた場合は、クロマイト粒子からの金属の流出が不十分で、予備還元による溶融還元の促進効果が比較的小さかった。

文 献

- 1) M. Kawakami and K. Itoh : Proc. 4th Japan-Nordic Joint Symposium, Tokyo, (1986), p.136
- 2) S. Fukagawa and T. Shimoda : Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 27 (1987), p.609
- 3) 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
- 4) 森田一樹, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 74 (1988), p.2361
- 5) 片山 博, 佐藤雅幸, 徳田昌則 : 鉄と鋼, 75 (1989), p.1883
- 6) 下尾聰夫 : 日本金属学会誌, 55 (1991), p.50
- 7) 下尾聰夫, 小西芳広 : 日本金属学会誌, 55 (1991), p.667
- 8) 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
- 9) 横山誠二, 武田光正, 伊藤公允, 川上正博 : 鉄と鋼, 78 (1992), p.224
- 10) H.G. Katayama, M.Satoh and M.Tokuda : 7th Process Technology Conf. Proc., Toronto, (1988), p.125 [Iron Steel Soc. AIME]
- 11) Slag Atlas, ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Germany, (1981), p.82, p.129 [Verlag Stal-eisen m.b.H.]
- 12) 大谷正康 : 鉄と鋼, 42 (1956), p.1095
- 13) 片山 博, 田中章彦 : 鉄と鋼, 60 (1974), p.1289
- 14) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康 : 鉄と鋼, 70 (1984), p.1559
- 15) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄 : 鉄と鋼, 74 (1988), p.999
- 16) K. T. Jacob and C. B. Alcock : Metall. Trans. B, 6 (1975), p.215
- 17) K. T. Jacob : J. Electrochem. Soc., 124 (1977), p.1827
- 18) D. Janke and W. A. Fisher : Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975), p.755
- 19) A. Muan : 1st Int. Cong. Appl. Min., (1983), p.325
- 20) E. T. Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, New York, (1980), p.10 [Academic Press]

付 録

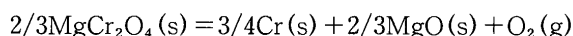
酸化鉄を含むクロマイトの解離酸素圧は、反応(A-1)の標準自由エネルギー変化¹⁶⁾から求めた。



$$\log K = -34536/T + 8.393 \cdots (\text{A}-2)$$

この場合、Sp 3 および Sp 4 の FeCr_2O_4 成分の活量はモル分率(0.5)に等しいと仮定した。また各クロマイトの場合ともスラグ中の Cr_2O_3 の活量が必要である。本実験の条件下ではスラグ中の(%Cr)は0.9~2.8%程度⁵⁾と比較的低濃度であるが、 Cr_2O_3 のスラグ中への溶解度が著しく低く、かつ活量係数がかなり大きいこと¹⁵⁾を考慮して、その活量を0.1と仮定した。

酸化鉄を含まないクロマイトの解離酸素圧は、反応(A-3)の標準自由エネルギー変化¹⁷⁾¹⁸⁾から求めた。

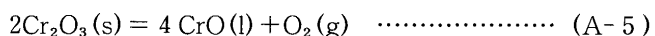


$$\cdots (\text{A}-3)$$

$$\log K = -39082/T + 8.278 \cdots (\text{A}-4)$$

この場合、 MgO の活量は文献値¹¹⁾に基づき0.2と仮定した。また、Sp 5 の MgCr_2O_4 成分の活量はMuan¹⁹⁾にしたが³⁾いモル分率(0.6)に等しいとしたが、森田ら¹⁵⁾の最近の研究においてもモル分率からやや負に偏奇するだけである。

スラグ中に溶存し得る CrO の活量と酸素分圧の関係は反応(A-5)の平衡関係から検討した。



$$\log K = -46150/T + 12.507 \cdots (\text{A}-6)$$

その際に必要な CrO および Cr_2O_3 の熱力学データは、Turkdoganの集録値²⁰⁾を用いた。スラグ中のクロムの大半が CrO として存在する条件として $a_{\text{CrO}}/a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 20$ と仮定し、 $a_{\text{CrO}} = 0.001, 0.01, 0.1$ の各場合の酸素分圧を求めた。