- (11) E.Münster : IEEE Trans., **Mag-7**(1971), 263.
- (12) S.Keitoku, T.Hashimoto and E.Tatsumoto : J.Phys. Soc. Japan, **32**(1972), 1666.
- (13) N.G.Nakhodkin and A.I.Shaldervan : Soviet Phys. Solid State, **13**(1972), 1627.
- (14) T.Hashimoto, K.Hara, T.Hashimoto, K.Okamoto and H. Fujiwara : J.Phys. Soc. Japan, **34**(1973), 1415.
- (15) H.Konno : J.Phys. Soc. Japan, **40**(1976), 955.
- (16) K.Hara, H.Fujiwara, T.Hashimoto, K.Okamoto and T.Hashimoto : J.Phys. Soc. Japan, **39**(1975), 1252.
- (17) T.Hashimoto, K.Hara, K.Okamoto and H. Fujiwara : J.Phys. Soc. Japan, **41**(1976), 1433.
- (18) 藤原 浩, 原 一博, 岡本邦人, 橋本 隆 : 日本金属学会誌, **41**(1977), 584.
- (19) K.Okamoto, K.Hara, H.Fujiwara and T. Hashimoto : J.Phys. Soc. Japan, **40**(1976), 293.
- (20) K.Hara, H.Fujiwara, K.Okamoto and T. Shigeoka : J. Sci. Hiroshima Univ., Ser.A **39**(1975), 283.
- (21) D.M.Evans and H.Wilman : Acta Cryst., **5**(1952), 731.
- (22) H.R.Nelson : J. Chem. Phys., **5**(1937), 252.
- (23) R.D.Heidenreich and F.W.Reynolds : *Structure and Properties of Thin Films*, Ed. by C.A.Neugebauer, John D.Newkirk and David A.Vermilyea, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1959), 408.
- (24) A.Yelon, J.R.Asik and R.W. Hoffman : J. Appl. Phys., **33**(1962), 949.

各種金属酸化物の共存下における 酸化クロムの炭素還元について*

北田 杲三** 宮下文彬*** 宮谷 義六***
三宅 敏夫**** 金子 豪**** 松岡 山彦****

Kozo Kitada, Fumiyoshi Miyashita, Giroku Miyatani, Toshio Miyake, Tuyoshi Kaneko and Yamahiko Matuoka : On the Reduction of Chromium Oxide by Carbon in the Coexistence of Other Metallic Oxides. The present studies were concerned with the processes of carbothermic reduction of chromium oxide to metallic chromium and the effect of additions of various oxides such as Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , and CaO on the formation of chromium.

The experimental results obtained were as follows :

(1) The progress of the reduction process (reaction) was determined by the increase in the pressure in the reaction tube. The pressure change was independent of the kind of oxides added. As the number of the added oxides increased, the temperature of reaction became higher.

(2) The system consisting of more than one additive oxide exhibited two peaks in the pressure-time curves, different both in height and in width. The result showed that each process of oxide reduction was thought to be very active.

(3) The vaporization of metallic chromium was observed in the system containing no additives, which was particularly remarkable in the system of Fe_2O_3 addition.

(4) It was recognized that even a very small quantity of oxides added had a marked influence on the formation of chromium by the carbo-thermic reduction of chromium oxide, and the addition of Fe_2O_3 only promoted the formation of chromium.

(5) The formation of metallic chromium was strongly influenced by the quantity of SiO_2 or MgO added.

MgO retarded the formation of chromium in this reaction when the quantity of added MgO was smaller than that of MgO contained in chromite.

(Received July 4, 1977)

** 関西大学工学部, 現在 : 大阪成蹊学園 (Faculty of Engineering, Kansai University, Suita. Present address : Osaka Seikei Gakuen, Osaka)

*** 関西大学工学部 (Faculty of Engineering, Kansai University, Suita)

**** 栗村金属工業株式会社 (Awamura Metal Industry Co., Uji)

* 1976 年 4 月日本鉱業会春季大会に一部発表 ; 酸化クロムの真空炭素還元に関する研究 (第 2 報)

I. 緒 言

クロム鉱石は天然に広く分布しているが、クロム単体として産出することはない。鉱石として最も重要なものは、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Chromite) であるが、鉱石としてのクロマイトは Fe, Cr の一部をそれぞれ Mg, Al で置換したものが多く $\{(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4\}$ を主成分とし、相当量の Al_2O_3 および MgO を脈石として含有する複雑な鉱石⁽¹⁾⁽²⁾である。従来、酸化クロムを用いた、クロム還元機構について数多くの研究^{(3)~(5)}が行なわれているが、クロム鉱石の炭素還元反応において、クロマイトから直接その反応機構を推察することは、その複雑な成分のため困難なことはいうまでもなく、未だ詳細な検討は行なわれていない。著者等は前報⁽⁶⁾において、クロマイト還元機構を推察する第1段階として、反応系の単純化をはかり、酸化クロム-炭素系(以下2成分系という)の還元実験を行ない、酸化クロムの還元過程解明につとめた。前報⁽⁶⁾の2成分系、および一部ソ連産のクロマイトについて直接炭素還元を行なったことを基礎として、本報ではクロマイト中に共存する主要5成分について各種合成試料を作製し、還元時における試料の被還元性におよぼす脈石成分などの影響について検討した。以下その結果を報告する。

II. 試料および方法

1. 試 料

本研究用に作製した試料はその基本をソ連産のクロマイトを参考にしたもので、その化学組成を **Table 1** に示す。

Table 1 Composition of ore.

Component	Cr_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	CaO
Weight percent	53.38	9.46	4.33	18.43	14.00	1.00

Table 2 Surface area of components (m^2/g).

Component	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	CaO
Surface area	13.88	—*	13.73	13.11	25.76

* It was impossible to measure the surface area of the powder of SiO_2 owing to its irregularity in the property of the crystal.

Table 3 Volatile matter and density of materials.

	Cr_2O_3	C	Al_2O_3	SiO_2	MgO	Fe_2O_3	CaO
Volatile matter %	0.53	0.05	0.62	0.50	0.51	0.52	0.65
Density $\text{kg}/\text{m}^3 (\times 10^3)$	4.77	1.98	3.76	2.54	3.15	4.41	2.28

試料として用いた酸化クロムおよび還元剤としてのグラファイトは試薬一級品である。その他の成分はすべて特級試薬である。ただし、試薬一級品の不純物の種類と含有量は、本実験にはとくに影響を及ぼさないレベルである。

上述の試薬を配合、混合して試料を作製した。まず、**Table 4** より試料中の添加成分(共存酸化物)を決定し、**Table 1** より共存酸化物の混合比を決定した。

本実験では、反応は、まず接触界面反応(拡散反応)が起こると考えられるので、試料中の空隙率や粒子の比表面積⁽⁷⁾が還元反応の程度に影響を与えと考えられる。そこで各試料粒度(比表面積)を BET の装置(京大式)により測定した。その結果を **Table 2** に示す(ただし、 $\text{C}, \text{Cr}_2\text{O}_3$ の粒度については前報参照)。また、これらの試料の揮発分および密度を **Table 3** に示す。揮発分は 1000°C の真空中に 1h 保持した重量減少率である。密度は比重ビン法にて測定した。団鉱は添加した炭素量により2種類ある。すなわち、1つは2成分系に脈石成分を添加した場合の団鉱中の全酸素量を考慮し、この酸素量を CO として脱酸するのに必要な炭素を加えた団鉱であり、1つは他の添加成分中の酸素量を無視して2成分系のみの酸素量を脱酸するのに必要な炭素を加えた団鉱である。この2種類の団鉱を **Table 4** の(A)~(H)の系で作製した。団鉱の大きさは油圧式プレス(2.45 Pa)により直径 10mm、高さ $11 \pm 1 \text{ mm}$ に圧粉成形した。団鉱1個の重量は約 2g である。熱天秤に供した団鉱は直径 10mm、高さ約 1.5mm で、その重量は約 0.3g とした。これらの団鉱を約 120°C に乾燥後デシケーター中に保存し実験に供した。

Table 4 Component systems.

- A) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C-Fe}_2\text{O}_3$
- B) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C-Al}_2\text{O}_3$
- C) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C-MgO}$
- D) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C-SiO}_2$
- E) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C-CaO}$
- F) $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-C-(Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO)}$
- G) (F)- Fe_2O_3
- H) (G)- CaO

2. 装置および計算

実験装置および実験方法は前報⁽⁶⁾に詳述した通りである。ただし、本報において最高のクロム還元率を示した 1300°C の還元温度で実験を行なった。

還元実験の結果これらの系の重量減少率(x)は、重量減少をすべて CO ガス発生によるものとみなし、試料各成分

中の酸素量と還元剤としての炭素量の和に対する重量パーセントと定義する。例えば、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{SiO}_2$ 系の場合の重量減少率(x)は式(1)で表示される。

$x =$

$$\frac{(W_0 - W_1) \times 100}{W_0 \{ (\% \text{Cr}_2\text{O}_3) (3/2 \text{Mo}_2 / \text{M}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) + (\% \text{SiO}_2) (\text{Mo}_2 / \text{M}_{\text{SiO}_2}) + (\% \text{C}) \}} \quad (1)$$

クロム還元率(R)は試料(W_0)中に含まれる金属クロムと還元金属クロムの割合である。式(1)の表示例と同じ系について(R)を求めること次式(2)を得る。

$$R = \frac{\text{還元金属クロム量}}{W_0 (\% \text{Cr}_2\text{O}_3) (2 \text{M}_{\text{Cr}} / \text{M}_{\text{Cr}_2\text{O}_3})} \times 100 (\%) \quad (2)$$

ただし、 M_{Cr} , Mo_2 , $\text{M}_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, M_{SiO_2} ; Cr , O_2 , Cr_2O_3 , SiO_2 の式量, W_0 , W_1 : 還元前後の試料の重量

なお、還元反応の時系列変化を知るために熱天秤による重量変化の測定および反応ガス生成にともなう真空度変化の測定を行ない、かつ還元反応後の試料についてはX線回折装置を用いて反応生成物質の同定および半定量分析を行った。

III. 熱力学的考察

本研究の基礎となる Cr-O-C 系の各種反応系の標準自由エネルギー変化(ΔG°)⁽⁸⁾は前報ですでに報告した。本報ではクロマイト中の主要成分について炭素還元反応およびその他の諸反応が金属クロム還元に対してどのような挙動を示すか推察するために、これらの標準自由エネルギー変化を検討した。

標準自由エネルギー変化(ΔG°)⁽⁸⁾⁽⁹⁾と温度の関係を Fig.1(A)に示した。Fig.1(A)より反応系にガスを伴う反応式において相互に固体成分が固溶体を作らないときは活量は1とみなされる。したがって反応に関する物質の中で活量に変化するのは CO ガス, SiO ガスおよび O_2 ガス等である。反応式①~⑬の CO ガス, SiO ガスの平衡分圧を計算して平衡分圧—絶対温度の関係を Fig.1(B)に示した。この図よりわかることは本実験の圧力温度範囲における被還元成分は Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO および SiO_2 である。そのうち Fe_2O_3 , MgO は反応系⑦⑧⑨, ③④⑤に示すようにクロム生成の中間生成物としての各種炭化物 Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 を熱力学的(前報⁽⁶⁾)の Cr-O-C 系と比較してに生成しやすくする方向に働いているものと考えられる。なお、CaO の還元は本実験条件下ではほとんど起こらないと考える。

鉱石(クロマイト)の主要成分の中で最も還元反応を起こしやすい成分に Fe_2O_3 がある。 Fe_2O_3 は熱力学的にも Cr_2O_3 より炭素還元反応が優先して起こると考えられる。実際、本実験においても、 Fe_2O_3 の優先的な影響は確認された。さらに Fe_2O_3 は MgCr_2O_4 と同様に FeCr_2O_4 を形成すると考えられるが、 Fe_2O_3 は Cr_2O_3 よりも優先的に還元することから $\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgCr}_2\text{O}_4$ の反応系とは異

Fig.1(A) ΔG° vs temperature.

(B) $\text{Log } P_{\text{CO}}$, $\text{Log } P_{\text{SiO}}$ vs temperature.

なり, 例えば, $2\text{FeO}(\text{or } 2\text{Fe} + \text{O}_2) + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeCr}_2\text{O}_4$ が生成し, その後のクロム炭化物生成を促進させ, さらに金属クロムを生成すると推察する. しかし, 天然のクロマイトは MgCr_2O_4 や FeCr_2O_4 のように単純組成ではなく複雑な複合体であり難還元性を示すと考える.

SiO_2 は本実験条件下であれば, Si 単体までの還元が可能である. ただし, 中間生成物としての SiC を生じる可能性が大きく, また, SiO の生成量は熱力学的にわずかであると推定される. その結果, SiO によるクロム還元反応(反応式 ⑩ ⑪ 参照)は SiO を生成する 1500°C 以上で初めて活発に起こると考えられる.

IV. 実験結果および考察

1. 反応開始温度, 連続重量減少および圧力変化の測定

昇温による反応変化(昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)の実験におい

て昇温時の反応管内の圧力変化および連続重量減少量を熱天秤装置で測定した結果を Fig. 2 (A) (B) (C) (D) (F) (G) に示す. これらの図より反応開始までの時間と温度との関係を観察すると (D) (F) の成分系を除いて真空度が低下している時間は 30 分間までで, この時の温度は $220 \sim 500^\circ\text{C}$ 前後であった. これらの真空度の低下は混合試料中の揮発分および吸着ガス等の除去によるものと考えられる. 成分系 (A), (B) においては両者とも重量減少率は低かった. (B) は本実験中最低値 (30%) を示した. (D) においては試料中の揮発成分等による顕著な真空度の低下は観察されなかった. そして, 還元反応開始温度は約 930°C であった. その後, 約 1200°C で活発な反応が生じ, 圧力を約 13.3 Pa まで上昇させた. (C) においては MgO 中の揮発成分および吸着ガス等の脱着が 200°C 付近にあると考えられる. そしてその後, 1000, 1100 および 1200°C と明確な真空度

Fig.2 Relationship between pressure and continuous weight loss during heating.

の低下が観察された。連続重量減少率においては本実験中約50%と最高の値を示した。(F),(G)の5,6成分系においては反応が顕著に2つに分かれている。前者では880°Cと1270°C、後者では1010°Cと1260°Cである。(F)の880°Cは3つの酸化物成分 SiO_2 , MgO , および Al_2O_3 の脱炭反応が影響していると考えられる。(G)においては Fe_2O_3 の他の成分に優先する還元反応の結果、圧力変化にあたえる影響は大きいと推察される。また、団鉱中に添加した酸化物成分の団鉱に占める割合が増加し、酸化物成分の脱炭反応量が、団鉱中の Cr_2O_3 の還元反応の結果生じた脱炭反応量をうわまわったと考えられる。成分系(C)や(F)そして(G)においては、その圧力の変化が顕著に3つあるいは2つに分かれている。これらの反応も脱炭反応と思われるが、いかなる反応であるかは今後解明する予定である。

2. 還元温度 1300°C における重量減少率および金属クロム還元におよぼす時間の影響

重量減少率およびポーラログラフ分析にて測定した金属クロム還元率を Fig. 3 (A) (B) ~ (H) に示す。(図中の④は反応に寄与する炭素量を Cr_2O_3 の還元に必要なだけ配合したもの、⑤は鉱石中の主要成分をすべて脱炭するのに必要な炭素量を考慮した場合である)。

3成分系{Fig.3(A)~(D)}の内(A)において金属クロムの還元率は反応時間の経過に伴って減少する傾向にある。これは金属クロム自身の蒸発によるものと考えられる。重量減少率が100%を越えるのはFig.3(A)に示すように Fe_2O_3 添加の場合のみである。熱力学的に Fe_2O_3 は炭素によって充分還元される。ゆえに Fe_2O_3 が存在すれば炭素量を考慮しなければならない。 Fe_2O_3 添加の場合、金属クロムの還元率は反応時間 0 h† において最高約 75%

Fig.3 Effect of reaction time vs weight loss and reduction rate of Cr.

† 反応時間 0 h とは目的温度まで炉温が到達後ただちに冷却した場合の処理。

を示した。その後保持時間の経過に伴って還元金属クロムは減少の傾向にある。このことは前述のごとく、 Fe_2O_3 にクロム還元を促進する効果があると考えられる。Fig. 3(B) に示すように Al_2O_3 添加の場合、本実験中最低のクロム還元率を示し 4h にて、約 20%、重量減少率も 80% 前後を示した。後述の $\text{MgO}+2\text{C}$ 系の反応と同様 $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{C}$ 系の反応による重量減少率は④と⑤との差にはほぼ等しかった。鉬石中の脈石成分である MgO や Al_2O_3 は MgCr_2O_4 および MgAl_2O_4 として存在すると考えられる。そこで MgO を添加した成分系(C) (F) では $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の反応により Cr_2O_3 の分離、すなわちクロム成分の濃縮⁽¹⁰⁾ が起こると考えられる。現段階では推察にすぎず(F), (G), (H) の結果と関連して説明できない。今後の問題と考える。

Fig. 3(C)のごとく MgO 添加の場合、反応時間の経過に伴って重量減少率は直線的に増加している。④と⑤の重量減少率の差は $\text{MgO}+2\text{C}$ の反応系で消費する脱酸反応の結果生じる重量減少にほぼ等しかった。金属クロム還元率は炭素量の多い⑤のときは 6h で約 30% であり炭素量の少ない④の方が高く 6h で約 50% を示した。 Cr_2O_3 と MgO のそれぞれと炭素との反応は熱力学的に比較すると前者の Cr_2O_3 が先に還元され、その後に MgO の炭素還元が進行すると考えられる。しかし MgO は炭素による還元反応よりも MgCr_2O_4 を生成しやすく、その後③④⑤式{Fig. 2(B) 参照}の反応によってクロム還元反応を促進するのではないかと考えられるが、実際のクロム還元率は向上を示さなかった。以上のことから次の結果が推察される。 Cr_2O_3 の炭素還元よりも $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{MgO} \rightarrow \text{MgCr}_2\text{O}_4$ の反応が優先し、 MgCr_2O_4 が生成されるが、 MgCr_2O_4 の還元反応である③④⑤の反応は反応速度が遅く、 Cr_2O_3 が MgO によって希釈されたものと考えられる。また炭素量の多い⑤においてはマグネシウムの炭化物が生成され酸化クロム還元用の炭素量が消費されたためと考えられる。Fig. 3(D) に示すように SiO_2 添加の場合、④と⑤の重量減少率の差は、前述の $\text{Al}_2\text{O}_3+3\text{C}$ 系と同様であると考えられる。④、⑤の金属クロム還元率は約 53% と約 57% であった。これらの値は 2 成分系⁽⁶⁾ のそれと比較すると 25~30% の減少であった。反応時間 4h 以上において金属クロムは微量であるが減少の傾向を示した。

Fig. 3(E) に示すように CaO 添加の場合、④、⑤においては炭素量を異にするがその量は微量であり、成分的に大差はない。また、重量減少においても両者とも同じような傾向を示した。その値は 3h で約 30% を示した。一方、クロム還元率は反応時間の経過に伴って増加しており 4h で約 60% を示した。この値は 2 成分系と比較すると約 20% の減少であった。

3. クロマイト鉬石中の各主要成分 0.1 モル添加の場合の重量減少率および金属クロム還元率への影響

前章までは $\text{Cr}_2\text{O}_3-3\text{C}$ 系の 2 成分系中にクロマイト鉬石

中の主要成分、すなわち脈石成分をクロマイト鉬石中の含有割合になるように団鉬中に添加して還元実験を行ない考察してきた。しかし、鉬石中の含有量の割合での団鉬への添加量であれば、鉬石比の各主要成分は一定の量的関係で含まれておらず、それぞれの添加した主要成分の相互の量的な関係を推察することは困難である。ゆえにそれぞれの主要成分の量的関係を知るための一応の目安としての添加量を 0.1 モルと選定した。0.1 モル比で添加した場合の還元実験から添加した主要成分の定量的な検討を行なった。ただし、この実験の炭素添加量は Cr_2O_3 1 モルに対して 3C モルの割合とした。その実験結果を Fig. 4 に示す。重量減少率より考察すると MgO (約 87%)、 SiO_2 (約

Fig. 4 Relationship between reduction rate of Cr and weight loss. (at 1300°C, 3 h)

78%), CaO (約 75%), Fe_2O_3 (約 74%), Al_2O_3 (約 61%) の順に重量減少率は低下した。これらの添加成分中その蒸気圧より金属としての蒸発を考慮しなければならない元素は Mg , Ca , Al の順である。 Fe は本実験条件では蒸発せず重量減少率に寄与しないが、 Fe_2O_3 の酸素解離圧を考慮しなければならない。クロム還元率を塩酸抽出溶液中のクロム量より測定すると SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO の順に高く、 CaO では数パーセントであり Al_2O_3 の場合は金属クロムは検出されなかった。

クロマイト鉬石の脈石成分を $\text{Cr}_2\text{O}_3-3\text{C}$ 系に、鉬石の含有割合で加えた場合と、0.1 モル比の添加とした場合とをクロム還元率について比較すると、 MgO 成分以外の成分において、後者の成分比の還元率が前者のそれよりも大であった。そこで Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 の添加量を増大するとクロム還元率は低下した。 SiO_2 を 0.1 モル比で添加した場合は、鉬石中の量を基準とした場合の約 3 倍の添加量になるが増加による影響はほとんどなかった。逆に MgO の 0.1 モル比添加の場合は、鉬石基準の約 40% 減の添加量となり重量減少率は高いがクロム還元率は低下することが示された。 CaO を 0.1 モル比で添加した場合は鉬石基準の約 10 倍の添加量であるが重量減少率は高くなった。 Fe_2O_3 0.1 モル添加の場合は鉬石基準の約 2.3 倍の量である。熱力学的にクロム還元反応よりも Fe_2O_3 の炭素還元反応は起こりやすく、そのためクロム還元用の炭素が不足すると考える。その結果重量減少率が高いにもかかわらず、クロム還元率が低いと考えられる。ゆえに、 Fe_2O_3 添

Table 5 Apparent intensity of diffraction lines of reaction components.

(A)

Sample	Time	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr	Fe*	Fe-C	Fe ₂ O ₃	C
Ⓐ	0 h	15	2	2	6.5	43	—	0	0	5
	1	20	1.5	1.5	8	37	—	0	0	2
	2	15	2	1.5	6	31	—	0	0	1.5
	3	15	2	1.5	6.5	45	—	0	0	2
	4	20	2	1.5	8.5	35	—	0	0	2
Ⓑ	0	3	1.5	2.5	2.5	47	—	0	0	0
	1	3.5	2	3.5	2	47	—	0	0	0
	2	4	0	1.5	2.5	52	—	0	0	0
	3	5	0	0	3	47	—	0	0	0
	4	3	0	0	3	43	—	0	0	0

*The diffraction line position of Fe was too close to that of Cr to measure.

(B)

Sample	Time	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr	Al-Cr	Al-Cr	Al ₂ O ₃	Al-C	Al	C
Ⓐ	0 h	15	0	4	9.5	11	7.5	5.5	6	**	0	0
	1	11	0	2	9	21	2	11	4		0	0
	2	19	0	0.5	8	20	6.5	18	4		0	0
	3	8	0	0	4	21	0	7	7		0	0
	4	9	0	0	3	20	0	0	8		0	0
Ⓑ	0 h	16	0	7	10.5	8	7	11	7		0	9
	1	6	0	6	8	12.5	10.5	20	5		0	4
	2	3	0	5	6	18	4.5	20	5		0	1
	3	0	0	3	4	21.5	0	22	5.5		0	0
	4	0	0	3.5	3	21	0	20	6		0	0
	6	0	0	3	3.5	20	0	26	8		0	0

**In this system, diffraction lines did not appear.

(C)

Sample	Time	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr	SiC	SiO ₂	Si	C
Ⓐ	0 h	30	8	5.5	15	16	0	4.5	0	23
	1	15	1.5	2	5.5	42	0	3.5	0	19
	2	11	2	2	4.5	63	0	3.5	0	17
	3	13	0	0	5	53	0	3.5	0	18
	4	15	0	0	7.5	52	0	4.0	0	15
Ⓑ	0	12	5	1	8	14	0	2	0	14
	1	11	3	1	5	26	0	2	0	17
	3	7	1.5	1	5	48	0	3	0	18
	6	7	1.5	1	3.5	46	0	3	0	8

(D)

Sample	Time	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr	Mg-C	MgO	MgCr ₂ O ₄	Mg	C
Ⓐ	0 h	3.5	0	2	2.5	13	11	78	7.5	3	0.5
	1	2	0	0	2	15	9.5	59	8	4	0.5
	2	0	0	0	1	22	11	89	4	4	0
	3	0	0	0	0	25	10	98	6	3	0
	4	0	0	0	0	32	6.5	67	6	2	0
Ⓑ	0	1	0	2.5	1.5	13	2.5	2	55	1.5	0.5
	1	3	0	1.5	2.5	14	1.5	6	62	0	0
	2	2	0	0	2	11	1.5	6	51	0	0
	3	3	0	0	2	11	1.5	5	48	0	0
	4	3	0	0	2	13	3	7	53	0	0

(E)

Sample	Time	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr	CaC ₂	Ca	CaO	C
A	0 h	11.5	5	4.5	6.5	19.5	***			3
	1	8	2	2	5	28				2.5
	2	4	1	2	4	40				1.5
	3	6	0	3	5	48				0
	4	6	0	1	2.5	46.5				0
	6	3	0	0	0	47				0
B	0	13.5	4.5	2.5	8	24.5				0
	2	6	15	1	3	45				0
	3	7	1	1.5	4	52				0
	5	6	1	0	3	46				0

***Diffraction lines did not appear.

(F)

Sample	Time	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr	SiO ₂	Si-C	MgO	Mg-C	MgCr ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	Al-C	C
A	0 h	3.5	10	1.5	1.5	23	2.5	0	96	2.5	21	7	0	2.5
	1	4	2	1	1	39	0.5	0	84	1	20	6.5	0	3
	2	3.5	1	1	1	33	1	0	52	1	14.5	4	0	1
	3	6	1.5	1	1	33	1	0	50	1	11.5	7	0	1
	4	7	5	1	1	38	1	0	53	1	17	4.5	0	3
	6	5	2.5	1	1	32	1	0	53		16	4	0	1
B	0	1	3	4	4.5	16	1.5	0	48	0	3	2	0	25.5
	1	1	3	4	4.5	16	1	0	33	0	2	3	0	17
	2	1.5	3	4	4.5	14	3	0	32	0	2.5	1.5	0	17
	3	1	6.5	1.5	4	26	2	0	38	0	2.5	1.5	0	5.5
	4	1	5	2	5.5	27	2.5	0	30	0	4	1.5	0	5.5
	6	2.5	1	2	5	23	1.5	0	29	0	4	2	0	1.5

(G)

Sample	Time	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr*	SiO ₂	MgO	Mg-C	MgCr ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	****	C
A	0 h	1.5	7	5	3	21	2.5	65	10	8	6	Si-C	2
	1	1	2.5	4.5	2	36	1	57	5	8.5	3	Al-C	3
	2	2.5	2.5	2	1	40	1.5	60	8.5	8	3	Fe	2.5
	3	1	1	1	1	36	4.5	52	8	6	5	Fe-C	3.5
	4	1	1	1	1	40	1	36	6	5.5	3.5	Fe ₂ O ₃	2
	6	1	1.5	1	2	31	0	33	5.5	5.5	2		0
B	0	2.5	0	10.5	5.5	6	1.5	24	0	3.5	2		3.5
	1	2	0	14	4	4	1.5	23	0	3.5	2		9.5
	2	2	0	14	5.5	5	1	25	0	4	2		18.5
	3	1.5	0	15	5	6	1	27	0	5.5	3.5		13.5
	4	1	0	13	5	5	1.5	25	0	5	3		10
	6	1.5	0	12.5	4.5	5	1.5	24	0	4	3		7

****For the same reason as, *diffraction lines of Fe did not appear.

(H)

Sample	Time	Cr ₂ O ₃	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr	SiO ₂	MgO	MgCr ₂ O ₄	Al ₂ O ₃	****	C
A	0	3	3.5	1	3	13	0	86	13	7	Si-C	2.5
	1	1	1	0.5	0.5	22	0	56	14	4.5	Mg-C	1
	2	0.5	1	1	0.5	23.5	0	65.5	11.5	6.5	Al-C	6
	3	0.5	2	1	0.5	28	0	68	12	6	Fe	1
	4	1	1	0.5	0.5	25	0	57	14.5	6	Fe ₂ O ₃	1
	6	1.5	1	1.5	0.5	23	0	63	12.5	5	Fe-C	1
B	0	1.5	3.5	3.5	3.5	16	0.5	16	0	1.5	CaO	8
	1	1	2	2	3.5	18	0.5	27	0	2	CaC ₂	4.5
	2	1	2	2	4	18	1	29	0	3.5		5
	3	1	2.5	1	3	17.5	1	35	0	3		3.5
	4	1.5	2.5	2.5	4	18.5	1.5	28	0	1.5		2
	6	1.5	3.5	2	4.5	18.5	2	31	0	2.5		2.5

加によるクロム還元促進効果を上げるためには添加する Fe_2O_3 量のある一定量までに制限しなければならない。 Al_2O_3 0.1 モル比添加は鉱石基準の約 2 倍の添加量であるが、重量減少率、クロム還元率共に悪く、特にクロム還元率は 1 パーセント以下であった。

4. 還元試料の X 線回折

種々の条件で配合 (IV.3 以前の配合) した団鉱を温度一定 (1300°C) で還元し、その試料の X 線回折⁽¹¹⁾を行ない還元生成物を同定した。さらに粉末法による X 線回折線の相対強度 (記録紙の目盛を単位とする) より各成分の濃度変化を推定し、Table 5 (A), (B) ~ (H) に示した。

これらの結果を考察すれば次の通りである。Table 5 (A) の Fe_2O_3 添加の場合: ④⑤ 共に反応時間 0 h において、すでに Fe_2O_3 の存在は認められなかった。このことは前述のごとく Cr_2O_3 よりも反応速度が早く、 Fe_2O_3 はほとんど Fe に還元されたものと考え、また、ポーラログラフ分析により試料中の Fe 量を測定した結果、約 100% 還元した状態で存在することが確認された。この結果、前述の熱力学的考察で推定されるように金属 Fe の蒸発はないことが明らかとなった。

炭素量の少ない④においては未反応炭素 (遊離炭素) が各反応時間で微量であるが存在した。④は⑤よりも炭素量不足による反応量の減少を示すもので、未反応の Cr_2O_3 も多量に存在した。しかし、⑥では、 Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , および Cr_{23}C_6 について観察すると反応時間 2 h, 3 h において Cr_3C_2 , Cr_7C_3 等がすでに消失している。

Table 5 (B) の Al_2O_3 添加の場合: ④⑤ 共に $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$ 系であれば、本実験条件で確認された回折線 (Al, Al_2O_3 , C 以外の回折線: 著者等は Al-C 系の物質と考える) が本系においてはほとんど認められなかった。しかし、Cr と Al の化合物 (Al_5Cr_3) と考えられる物質が一部認められた。これらの物質は反応時間の増加に伴って消失する。遊離炭素は④においては反応保持時間 0 h, ⑤においては 3 h で消失している。 Cr_7C_3 においては炭素量の少ない④の場合、2 h で消失しているが未反応の Cr_2O_3 を残しており炭素量の不足していることは充分に考えられる。金属クロムの還元量は④⑤共にほとんど同じであった。また、このことは化学分析でも確認された。

Table 5 (D) の MgO 添加の場合: 顕著な Mg の炭化物 (MgC or MgC_2) が現われる。この炭化物は炭素量の少ない④においては反応時間の経過に伴って、やや減少の傾向にある。⑥においては各保持時間を通じて、ほぼ一定値を示した。④においては Cr_3C_2 と C は反応保持時間 3 h で消失しているが各保持時間を通じて MgCr_2O_4 を生成しており、 Cr_2O_3 の還元反応の終了を示すものではない。熱力学的に前述のごとく Cr_2O_3 と MgCr_2O_4 を炭素で還元する場合、後者の方が還元されやすいと考えられる。⑥では炭素量増加による影響のためか MgCr_2O_4 は反応保持時間 0 h を除いて生成されなかった。ポーラログラフ分析⁽¹²⁾において金属クロムを測定した場合、 MgCr_2O_4 生成の④の方が高いクロム還元値を示した。このことは X 線回折の波高測定でも同じ結果を得た。MgO の波高は高い値を示した。

Table 5 (D) SiO_2 添加の場合、SiC も充分に生成すると考えられるが④⑤共に SiC の相対強度は低く認めることはできなかった。④では 3 h の保持時間で Cr_3C_2 , Cr_7C_3 は消失しているが④⑤共に未反応の Cr_2O_3 や遊離炭素が残っており反応の遅れを示すものである。

Table 5 (E) の CaO 添加の場合: $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 3\text{C}$ の 2 成分系では反応保持時間 1 h 以上では現われなかった炭化物 Cr_3C_2 を④, ⑤において確認した。また、④においては未反応炭素も残っており、CaO の添加はクロム還元反応を遅らせるのではないかと考えられる。しかし、本実験では CaO の添加量が少なく、実際のクロム還元への影響度は小さかったのか、金属クロムは④⑤共に反応保持時間 3 h において高い値を示した。これらは化学分析の結果と一致した。理論的には CaC_2 の生成が考えられる。しかし、 CaC_2 , Ca および CaO 等の成分は X 線回折図に認められなかった。

Table 5 (F), (G), (H) は 3 成分系にさらに 3~5 成分を添加した場合を示す。ゆえに、複雑な反応系を生ずるものと考えられ簡単に推察することは困難である。(F), (G), (H) のそれぞれの⑥においては Mg-C, Cr_3C_2 , MgCr_2O_4 の生成物を反応保持時間 0 h で認めることはできなかった。

V. 総 括

得られた結果を総括すると次のようになる。

(1) 本実験の還元反応の際に発生するガス量は反応管内の急激な圧力変化より求められた。この圧力変化 (主反応) までの反応時間は添加物の種類には無関係である。添加成分の種類が多くなるにしたがって反応温度は高くなる。

(2) 3 成分以上の多成分系になると主反応と副反応との 2 つの反応を観察した。ただし、両者の詳細については今後さらに解明する必要がある。

(3) 3 成分系においても 2 成分系⁽⁶⁾と同様に金属クロムの蒸発は認められた。その内 Fe_2O_3 添加の場合金属クロムの蒸発量は特に著しかった。

(4) 各種添加した酸化物成分 (Al_2O_3 , MgO, SiO_2 , CaO および Fe_2O_3) はすべて Cr_2O_3 の還元に影響をおよぼした。 Fe_2O_3 のみの添加系はクロムの炭素還元に対して促進効果を示した。

(5) Fe_2O_3 は Cr_2O_3 よりも炭素還元の際、優先的に反

応して炭化物を生成するが炭素量が充分にあれば Cr_2O_3 の炭素還元をさまたげることはない。

(6) 添加成分の中で Al_2O_3 , CaO は特にクロム還元の下をまねく影響を与えた。ただし、 CaO は鋳石中に含まれる程度の添加量であれば、他の成分と比較して、その影響は少ない。

(7) SiO_2 , MgO は還元率の低下を示し、その添加量による影響が大きいと考えられる。 SiO_2 は鋳石中に含まれる量の3倍までは、その還元率に大差がなかった。 MgO は鋳石中に含まれる量よりも少ないと還元率の低下を示した。熱力学的には MgCr_2O_4 を生成し、クロム還元の促進効果を示すと考えられるが本実験条件では顕著な効果を示さなかった。

このことより $\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{C}$ 系において③④⑤の反応は起り難いと推察される。

文 献

(1) 工業レアメタル：アルム出版社，50(1972)，106。

- (2) 加瀬 董：実験化学講座 10，丸善，(1973)，287。
- (3) W.L.Hunter and D.L.Paulson：U.S.Bur Miness. Rep. Invesst 6755(1966)。
- (4) 西条邦夫，西村山治，近藤良夫：日本金属学会誌，31(1967)，833。
- (5) 田中 皓，岸田靖雄，山口昭雄，森山徐一郎：ibid., 35(1971)，523。
- (6) 北田杲三，宮下文彬，宮谷義六，三宅敏夫，松岡山彦，上山純生：ibid., 40(1976)，34。
- (7) 中川有三，久保輝郎，早川宗八郎，水渡英二：粉体理論と応用，丸善，(1973)，132。
- (8) O.Kubaschewski, E.L.I.Evans and C.B. Alcock 共書，丹羽貴知蔵，横川敏夫，中村義男：金属熱化学，産業図書，(1969)，347。
- (9) J.D.Tretjakow u.H.Schmalzried：Ber Bunsenges. Physik. Chem., 69(1965)，5, 396。
- (10) 片山 博，田中章彦：鉄と鋼，9(1974)，1296。
- (11) Index to X-ray Powder Data File(1962)，ASTM Special Technical Publication。
- (12) 品川 睦：ポーラグラフ分析法，共立全書，(1951)，264。

一方向凝固した Al-Cu および Al-Mg 合金の凝固組織と偏析に及ぼす回転磁界による溶湯流動の影響

森 信 幸* 内 山 幹 夫**
大 城 桂 作* 松 田 公 扶*

Nobuyuki Mori, Mikio Uchiyama, Keisaku Ōgi and Kimio Matsuda: Effect of Fluid Flow on the Solidification Structure and the Macroseggregation of Vertically Solidified Al-Cu and Al-Mg Alloys. In this paper, the influence of the flow velocity of bulk liquid on structures and segregations of Al-5.5% Cu and Al-14% Mg alloys were investigated. The cylindrical specimens were vertically solidified under controlled freezing conditions in a rotating electromagnetic field. The magnetic field caused bulk liquid to flow round, and the flow velocity (U) was changed within the range of 0~20 cm/s by varying the voltage on the electromagnetic stirring device.

Specimens solidified under the temperature gradient more than 10°C/cm were composed of only columnar crystals independent of U . At a smaller temperature gradient of 3°C/cm, the equiaxed crystals appeared on the upper part of the specimens and the amount became larger with increasing U . The flow refined crystal grains and made the columnar crystals tilt to the upstream. The angle (θ) between the direction of columnar crystals and that of the thermal flow was expressed as follows: $\theta = a + b \log U + c \log R$, where U was the flow velocity, R was the solidification rate, a, b, c were experimental constants depending on the species of solute and the temperature gradient.

In all specimens, normal segregation appeared as macroseggregation. As far as the specimens with the columnar structures were concerned, the effective distribution coefficient (K_e), the ratio of the solute concentration in the solid to that in the bulk liquid, decreased

* 九州大学工学部(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学大学院，現在：日本鋼管株式会社福山製鉄所(Graduate School, Kyushu University, Fukuoka). Present address: Fukuyama Works, Nippon Kokan K.K., Fukuyama)