固体炭素による FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 の熔融還元機構

下 尾 聰 夫* 酒 井 泰**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 3 (1990), pp. 307-314

Mechanism of Smelting Reduction of FeCr_2O_4 and MgCr_2O_4 by Solid Carbon

Toshio Shimoo* and Yasushi Sakai**

The mechanism of the smelting reduction of FeCr_2O_4 and MgCr_2O_4 by graphite has been investigated. The reduction rate has been measured by means of thermogravimetry under an argon atmosphere at 1873 K using 50%CaO-50%SiO₂ binary slag and 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO quaternary slag, and the dissolution of the oxide particles has been examined by microscopic observation and chemical analysis.

In the smelting reduction of FeCr_2O_4 , the reduction of FeO component precedes that of Cr₂O₃. Fe-Cr-C alloy adheres poorly to the graphite and is spheroidized. In the experiment with the binary slag, the division of FeCr_2O_4 particles by slag attack increases markedly the reduction rate. The low solubility of chromite in the quaternary slag leads to the moderate attack and to the slower reduction. Fe-Cr-C alloy is finely distributed in the unreacted particles, too.

MgCr_2O_4 particles are attacked severely by the quaternary slag and are divided the much smaller ones in the early stage of the reaction. The slag wets immersionally the graphite on which the carbide layer is formed. These situations are favorable for the reduction. The retard of the reduction of MgCr_2O_4 in the binary slag is contributed to a lack of the wetting of the slag to the graphite and the resistance of MgCr_2O_4 to slag attack.

(Received October 14, 1989)

Keywords: smelting reduction, chromite ore, FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4 , flux, reduction rate, reaction mechanism

調べ、反応機構の解明を試みた。

I. 緒 言

最近ステンレス鋼を始めとする Cr 含有鋼の製造コスト低減を目指した新しいフェロクロム製造プロセスとして、クロム鉱石の熔融還元製錬法の開発が進められている。種々の観点から熔融還元法について検討されている⁽¹⁾⁻⁽¹¹⁾が、反応機構に関しては未だ十分に解明されていないのが現状である。

天然のクロム鉱石は産地、銘柄によって組成が異なり、また脈石成分を含有するために、熔融還元の挙動は複雑である。著者らはフラックスとして珪酸塩スラグ、還元剤として黒鉛を用いて、各種合成クロマイトの熔融還元速度の測定および反応機構の解明を対象とした基礎的な研究を行うこととした。前報⁽¹²⁾では最も単純な反応系すなわち Cr_2O_3 粒の熔融還元について検討した。とくにフラックス組成が異なると、 Cr_2O_3 粒の溶解および還元挙動が著しく変化することを明らかにした。引き続き本研究ではクロム鉱石の重要な構成成分である FeCr_2O_4 と MgCr_2O_4 の熔融還元速度におよぼすフラックス組成の影響について詳細に

II. 実験方法

FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4 粒および珪酸塩スラグ粉末は前報に記した方法⁽¹²⁾⁽¹³⁾によって作製した。粒度の影響を調べる以外は、実験に供した FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 の粒径はそれぞれ $d_0=7.54 \times 10^{-4}$ m および 8.03×10^{-4} m である。実験方法も前報⁽¹²⁾に示したが、その概略は以下の通りである。

酸化物 2 g とフラックス 4 g を十分に混合したものを供試材とした。実験温度は 1873 K である。試料を装入した黒鉛をつばを自動天秤に吊し、タンマン炉均熱部で反応を行わせ、系の質量減少を連続測定した。雰囲気は Ar であり、炉底より 2.5×10^{-5} m³/s で流通させた。また酸化物粒の形状変化およびスラグの組成変化についても調べた。

熱天秤で測定した質量減少量 W_m から FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 の還元率 R をそれぞれ式(1)および(2)によって計算した。両式の右辺分母は FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 中 Cr_2O_3 の酸素が CO として 100%還元された場合の質量

* 大阪府立大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgical Engineering, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

** 大阪府立大学大学院生 (Graduate Student, University of Osaka Prefecture, Sakai)

減少量に相当する。

$$\%R = 100 \cdot W_m / \{W_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} \cdot (4M_{\text{CO}}/M_{\text{FeCr}_2\text{O}_4})\} \quad (1)$$

$$\%R = 100 \cdot W_m / \{W_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} \cdot (3M_{\text{CO}}/M_{\text{MgCr}_2\text{O}_4})\} \quad (2)$$

ここに、 $W_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ 、 $W_{\text{MgCr}_2\text{O}_4}$ は FeCr_2O_4 、 MgCr_2O_4 の初期質量であり、 M_x は成分 x の分子量である。なお本実験温度の 1873 K では副反応の SiC および SiO 生成の影響は無視できる⁽¹²⁾。したがって以下の還元曲線はいずれも $\%R=100$ へ漸近する。

III. 実験結果

1. 粒度の影響

熔融還元速度におよぼす酸化物粒度の影響を Fig. 1 に示す。 FeCr_2O_4 の還元速度は粒度に余り依存しない。粗粒試料はスラグの侵食によって崩壊、微細化するためである (Fig. 10)。還元生成物の Fe-Cr-C 合金は球状となっていた。これは炭素で飽和している熔融金属が黒鉛と濡れがたいためである⁽¹⁴⁾。スラグと黒鉛の接触状態も良好でない。スラグと黒鉛の構造的な相違を緩和して、濡れを促進する炭化物層が黒鉛表面に形成されないことによる。

MgCr_2O_4 の還元速度の粒度依存性は著しく大きい。粗粒試料では微細化が起らず、またスラグと黒鉛との接触状態は付着濡れであった。すなわち酸化物粒の溶解、還元の進行に不利な状態である。なお、るつぼ壁を予め Cr 炭化物で被覆すると、 Cr_2O_3 の場合⁽¹²⁾と同様に還元が著しく促進された。また 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO スラグでは粒の微細化が顕著である (Fig. 13)。還元生成物は黒鉛表面に炭化物層として形成され、またスラグと黒鉛はよく濡れていた。還元は速やかに進行する (Fig. 3)。

Fig. 1 Reduction curves of FeCr_2O_4 (a: $d_0=3.6 \times 10^{-5}$ m, b: $d_0=7.54 \times 10^{-4}$ m) and MgCr_2O_4 (c: $d_0=2.0 \times 10^{-5}$ m, d: $d_0=8.03 \times 10^{-4}$ m) in 50%CaO-50%SiO₂ slag.

2. フラックス組成の影響

Fig. 2 は FeCr_2O_4 の還元曲線を示す。 CaO-SiO_2 2 元系スラグに Al_2O_3 あるいは MgO が単独に加わると還元が促進される。しかし 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO 4 元系スラグでは還元の進行が抑制され、10 ks でも $\%R=100$ に達しない。還元曲線の形は MgO の有無によって異なる。 MgO を含有しないスラグでは反応後期に還元が速くなるのに対して、 MgO を含有するスラグでは速度が単調に減少する。

Fig. 3 は MgCr_2O_4 の還元曲線を示す。2 元系および MgO を含む 3 元系スラグでは還元がほとんど進行しない。40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ スラグでは還元が非常に速くなる。 FeCr_2O_4 の還元もこのスラグで最も速くなる。こ

Fig. 2 Reduction curves of FeCr_2O_4 in various slags. a: 50%CaO-50%SiO₂, b: 40%CaO-40%SiO₂-20%MgO, c: 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃, d: 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO.

Fig. 3 Reduction curves of MgCr_2O_4 in various slags. a: 50%CaO-50%SiO₂, b: 40%CaO-40%SiO₂-20%MgO, c: 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃, d: 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO.

れはスラグの融点が 1673 K 以下と低く、スラグの流動性がよいと推定される。これに 20% MgO が加わった 4 元系スラグでは Cr 溶解度が低い⁽¹⁵⁾ので、両酸化物とも還元が遅くなっている。以上のことはスラグ組成が①クロムスピネルの溶解のしやすさと②スラグの粘度の 2 つを通して還元速度に影響をおよぼすとの指摘⁽¹⁰⁾と対応する。

3. 酸化物粒の溶解状況の観察

還元途中の試料の顕微鏡写真を Fig. 4 に示す。 FeCr_2O_4

の溶解、還元状況は 2 元系と 4 元系スラグでは非常に異なっている。クロマイト粒は 2 元系スラグによって激しく侵食され、粒の崩壊によって微細化する。Fe-Cr-C 合金の大部分はつば底に球状で存在するが、スラグ中にも微細粒として散在している。4 元系スラグでは粒は周囲からスラグへ溶解し、微細化していない。HF 処理を行ったところ、粒内に多数の孔が認められた。すなわち粒子の表面あるいは内部の一部がスラグと反応して珪酸塩となっている。また粒内に存在する白点は Fe-Cr-C 合金であり、高

Fig. 4 Optical micrographs of particles of FeCr_2O_4 and MgCr_2O_4 reduced in slag.

(A) FeCr_2O_4 , 50% CaO -50% SiO_2 , % R =25

(B) FeCr_2O_4 , 50% CaO -50% SiO_2 , % R =75

(C) FeCr_2O_4 , 30% CaO -30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO , % R =25

(D) FeCr_2O_4 , 30% CaO -30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO , % R =75

(E) MgCr_2O_4 , 30% CaO -30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO , % R =25

(F) MgCr_2O_4 , 30% CaO -30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO , % R =75

還元率では量が多くなる。なお、この場合でも大部分の合金はるつば底に存在する。 Cr_2O_3 粒の熔融還元でも合金微粒子の生成が認められ、CO によるガス還元に基づくと推定した⁽¹²⁾。ちなみにクロム鉱石の熔融還元では、スラグ中を電子が移動し粒子の近傍でイオンが還元され金属として析出する機構が考えられている⁽⁷⁾。

MgCr_2O_4 の場合、 $\%R=25$ ですでに粒が完全に崩壊し、スラグ中に微細粒として懸濁している。黒鉛表面に炭化物層が形成されるが、還元途中では微細な炭化物粒もスラグ中に散在している。

4. スラグ中 Cr および Fe 濃度の経時変化

還元を中断した試料について、スラグ中 Cr および Fe の分析を行った。スラグ中へ溶解している (Cr) および (Fe) の定量は $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ 溶液分解-過マンガン酸カリウム滴定法によった。一方スラグ中全 Cr 濃度 T.Cr はアルカリ熔融-過マンガン酸カリウム滴定法によって定量した。T.Cr はスラグ中へ溶解している (Cr) および未溶解の酸化物から成っている。

$$\% \text{T.Cr} = \% \text{Cr as (Cr)} + \% \text{Cr as solid oxide} \quad (3)$$

分析結果を Fig. 5, 6 および 7 に示す。量的には僅かであるが、上記の定量方法ではクロマイト粒内の金属粒の一部およびスラグ相内の炭化物粒も分析されて、(Cr), (Fe) および T.Cr の値に誤差として含まれる。2 元系スラグでの FeCr_2O_4 の還元の場合 (Fig. 5), $\%R=25$ では T.Cr が減少していない。Fe-Cr-C 合金が生成していないことを意味する。還元の進行とともに (Cr) は増加し、 $\%R=75$ で約 7 % もの高濃度となる。一方 (Fe) は $\%R=25$ で最大となるが、その値は 2.2 % に過ぎず、以後減少する。Fig. 6 の 4 元系スラグの場合、反応初期から T.Cr は減少する。(Cr) は $\%R=25$ で極大値を示した後に減少する。この極大値

Fig. 5 Variation of contents of (Cr), T.Cr and (Fe) with reduction degree of FeCr_2O_4 in 50%CaO-50% SiO_2 slag. Minor amounts of metallic Cr and Fe are introduced into analytical values.

Fig. 6 Variation of contents of (Cr), T.Cr and (Fe) with reduction degree of FeCr_2O_4 in 30%CaO-30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO slag. Minor amounts of metallic Cr and Fe are introduced into analytical values.

Fig. 7 Variation of contents of (Cr) and T.Cr with reduction degree of MgCr_2O_4 in 30%CaO-30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO slag. Minor amount of metallic Cr is introduced into analytical values.

は 4.2 % であり、2 元系スラグの場合よりもかなり小さい。これは Al_2O_3 , MgO がスラグの Cr 溶解度を低める⁽¹⁵⁾ことと対応する。

MgCr_2O_4 の還元 (Fig. 7) では反応開始とともに T.Cr は減少し、一方 (Cr) は増加して $\%R=75$ で 3.3 % に達している。なお 2 元系スラグでは還元がほとんど起こらない (Fig. 3) ので、検討対象としない。

IV. 考 察

1. FeCr_2O_4 の熔融還元機構

FeCr_2O_4 の熔融還元は以下のように進行すると考える。 FeCr_2O_4 粒のスラグへの溶解

(FeO) および (Cr_2O_3) の還元

前述のごとく、還元生成物の Fe-Cr-C 合金は球状となり、るつば底に存在する。炭化物層を形成する Cr_2O_3 ⁽¹²⁾ および MgCr_2O_4 の場合と異なって、還元中スラグと黒鉛は接触している。すなわち黒鉛による還元が終始進行する。なお溶融合金中炭素による還元も同時に進行すると考えられる。黒鉛共存の高還元性雰囲気下では、 Cr^{3+} の存在量は Cr^{2+} と比較して少ないと考えられる。若干の誤差は避けられないが、スラグ中に溶解しているクロムは専ら Cr^{2+} イオンとして存在すると仮定して還元生成物のモル比を近似計算した。上記の還元反応の化学量論と還元率 %R の定義より、つぎの諸関係を得る。

$$(\% \text{FeO}) \times 10^{-2} = W_1 / [(W_{\text{FeO}} - W_2) + \{W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - W_3 \cdot (M_{\text{O}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - W_4\} + W_5] \quad (8)$$

$$(\% \text{CrO}) \times 10^{-2} = W_3 \cdot (2M_{\text{CrO}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) / [(W_{\text{FeO}} - W_2) + \{W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - W_3 \cdot (M_{\text{O}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - W_4\} + W_5] \quad (9)$$

$$(\% \text{T.Cr}) \times 10^{-2} = (W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - W_4) \cdot (2M_{\text{Cr}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) / [(W_{\text{FeO}} - W_2) + \{W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - W_3 \cdot (M_{\text{O}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - W_4\} + W_5] \quad (10)$$

$$\%R \times 10^{-2} = \{W_2 \cdot (M_{\text{CO}} / M_{\text{FeO}}) + W_3 \cdot (M_{\text{CO}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) + W_4 \cdot (3M_{\text{CO}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})\} / \{W_{\text{FeO}} \cdot (M_{\text{CO}} / M_{\text{FeO}}) + W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot (3M_{\text{CO}} / M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})\} \quad (11)$$

ここに、 W_1 : スラグ中に溶解している FeO の質量

W_2 : Fe まで還元された FeO 成分の質量

W_3 : (CrO) まで還元された Cr_2O_3 成分の質量

W_4 : Cr まで還元された Cr_2O_3 成分の質量

W_{FeO} : FeCr_2O_4 中 FeO の初期質量

$W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: FeCr_2O_4 中 Cr_2O_3 の初期質量

W_5 : スラグの初期質量

Fig. 5, 6 に示した (Fe), (Cr), T.Cr の濃度および %R 値を代入して W_1, W_2, W_3 および W_4 を計算した。その結果を Fig. 8 および Fig. 9 にモル比で図示した。

Fig. 2 によると、フラックスとして 50%CaO-50%SiO₂ 2 元系スラグを用いた場合の方が 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO 4 元系スラグより還元が速やかに進行する。この結果はクロマイト成分の溶解、還元挙動と対応する。Fig. 8 の 2 元系スラグでは FeCr_2O_4 の分解および溶解は早期に起こり、%R=25 で FeCr_2O_4 が消滅している。また FeO 成分の還元が優先し、%R=25 で約 8 割の FeO が Fe まで還元され、残余もスラグへ溶解している。したがってスラグ中の未溶解粒 (Fig. 4 (A), (B)) は Cr_2O_3 のみから成っている。 Cr_2O_3 成分については %R=25 では (CrO) まで還元されるに過ぎず、Fe-Cr-C を生成していない。%R=50 以後で急激に Cr へ還元される。この Cr は

Fig. 8 Relation between mole fraction of reaction products and reduction degree of FeCr_2O_4 in 50% CaO-50% SiO₂ slag. Mole fraction was calculated by assuming that chromium dissolved into molten slag as Cr^{2+} ion.

Fig. 9 Relation between mole fraction of reaction products and reduction degree of FeCr_2O_4 in 30% CaO-30% SiO₂-20% Al₂O₃-20% MgO slag. Mole fraction was calculated by assuming that chromium dissolved into molten slag as Cr^{2+} ion.

先行生成物の Fe-C 溶融合金中へ溶解し、Fe-Cr-C 合金となる。

Fig. 9 は 4 元系スラグにおける結果である。スラグの Cr 溶解度が小さい⁽¹⁵⁾ ために、%R=50 まで FeCr_2O_4 が残留する。2 元系スラグと比較して Cr_2O_3 の存在比率は非常に小さい。反応初期から Cr_2O_3 成分が Cr まで還元されるためである。

スラグ中の Cr_2O_3 は $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ と (Cr_2O_3) から成っているが、本実験では両者を区分することができない。スラグ中のクロムは Cr^{2+} と仮定して検討を進めてきたが、スラグが緑色を呈したことから、 (Cr_2O_3) すなわち Cr^{3+} としても溶解しているのは確実である。 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ が多量に存在す

る反応初期では Cr^{3+} が相対的に多いので、スラグは緑色である。還元が進行して $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ が減少すると、黒鉛共存下で安定な Cr^{2+} が増加し、スラグは青色となる。2 元系スラグでは $\%R=75$ において、また 4 元系スラグでは $\%R=50$ においてスラグは青色に変化した。これは Fig. 8, 9 の結果とよく対応する。また酸化鉄を含む合成クロマイトの熔融還元では緑色と青色のスラグ層が形成され、初め Cr^{3+} として存在し、その後 Cr^{2+} へ還元されるとの指摘⁽⁵⁾と一致する。

FeCr_2O_4 は粒周囲から溶解し、スラグ-黒鉛界面で還元されると仮定する。また黒鉛共存下では量的に少ないので (Cr_2O_3) を無視する。次式から平均粒径 d_{cal} を計算できる。

$$d_{\text{cal}} = d_0 \{ (W_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} - W_1 - W_2 - W_3 - W_4) / W_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} \}^{1/3} \quad (12)$$
ここに d_0 は FeCr_2O_4 粒の初期平均粒径である。

計算値 d_{cal} を測定値 d_{obs} とともに Fig. 10 に示す。 $\%R=25$ で $d_{\text{cal}} > d_{\text{obs}}$ が成立する。反応初期に FeCr_2O_4 が崩壊し、粒数が多くなることを意味する。図中の破線は $\%R=25$ を起点とした d_{cal} の推移を示す。FeO 成分の還元がほぼ終了し、 Cr_2O_3 の還元域となる $\%R \geq 50$ (Fig. 8, 9) ではスラグ組成による差が大きくなる。2 元系スラグでは $d_{\text{cal}} > d_{\text{obs}}$ となり、依然として粒が崩壊している。4 元系スラグでは $d_{\text{cal}} < d_{\text{obs}}$ となる。これは粒が崩壊しないのみならず、粒内に珪酸塩および合金粒が共存するためである (Fig. 4 (C), (D))。すなわち Cr 溶解度が低いために、スラグと反応して生成した Cr を含む珪酸塩が溶出されがたいと推定される。なおスラグ中に Cr が含まれていない反応開始時では、溶出が激しく起こり粒が崩壊する。クロマイト粒子内に液相が形成され相互連結して粒子が分割され溶解が促進される場合があるとの報告⁽⁴⁾⁽⁷⁾がある。この原因として液相線組成から離れた組成を有する場合、多

量のクロマイトを溶解することができ、その結果クロマイト粒子の細孔中にスラグが多量に侵入することを挙げている。これは本実験の 2 元系スラグの場合に相当し、還元が速やかに進行する。

2 元系スラグにおける FeCr_2O_4 の崩壊は FeO 成分の優先還元と対応する (Fig. 8)。 $\%R=25$ で FeO 成分のすべてが溶解、還元され、それ以後では Cr_2O_3 微細粒の熔融還元が起こる。Fig. 5 で (CrO) 濃度が増加するのは Cr_2O_3 の溶解速度 $>$ (CrO) の還元速度であることを示す。 Cr_2O_3 の微細化がスラグへの溶解を促進するためである。

4 元系スラグでは反応初期の微細化によって FeCr_2O_4 の溶解が促進され、(CrO) 濃度が高くなる。その後では粒の微細化が起こらないので、 FeCr_2O_4 の溶解速度 $<$ (CrO) の還元速度となり、(CrO) は減少する。

Fig. 11 は還元速度と $\%R$ との関係を示す。還元速度は一定時間間隔における質量減少量をその間の時間で除した平均速度 (dW/dt) で評価した。 dW/dt 値の推移は FeCr_2O_4 の溶解、還元挙動と密接に相関している。

2 元系スラグでは FeO 成分が優先還元される反応初期において dW/dt 値が大きい。 Cr_2O_3 の還元域になると一時的に速度は低下するが、その後 dW/dt 値は著しく増大する。これは Cr_2O_3 粒の崩壊、微細化 (Fig. 10) によってスラグへの溶解が促進され、(CrO) 濃度が増加する (Fig. 5) ためである。

4 元系スラグでは Fig. 9 の結果とよく対応する。 FeCr_2O_4 が崩壊し (Fig. 10)、FeO と Cr_2O_3 成分の同時還元される反応初期で dW/dt 値が大きい。その後の Cr_2O_3 成分単一の還元域では Cr_2O_3 粒が微細化しないので、速度は単調に減少するのみである。

Fig. 10 Variation of particle size with reduction degree of FeCr_2O_4 in slags.

a: 50%CaO-50%SiO₂, calculated.
 b: 50%CaO-50%SiO₂, observed.
 c: 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO, calculated.
 d: 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO, observed.

Fig. 11 Relation between reduction rate and reduction degree of FeCr_2O_4 in 50%CaO-50%SiO₂ (curve-a) or 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO slag (curve-b).

2. MgCr_2O_4 の熔融還元機構

MgCr_2O_4 の還元過程をつぎのように考える。

MgCr_2O_4 のスラグへの溶解

(Cr_2O_3) の還元

ここに、黒鉛共存下では炭化物は最高級の Cr_3C_2 である。佐藤⁽⁵⁾は MgCr_2O_4 の Cr 成分がすべて Cr^{2+} としてスラグへ溶解すると考えている。また森田⁽¹¹⁾によると Cr_2O_3 成分のスラグへの溶解と Cr の 3 価から 2 価への還元は同じ反応個所で同時に起こる。したがってスラグ中 Cr の形態として (CrO) のみを考えた。

反応の化学量論と %R の定義より、つぎの関係を得る。

$$(\% \text{CrO}) \times 10^{-2} = W_5 \cdot (2M_{\text{CrO}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) / \{W_5 + W_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} - W_6 \cdot (M_{\text{O}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - W_6\} \quad (16)$$

$$\%R \times 10^{-2} = \{W_5 \cdot (M_{\text{CO}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) + W_6 \cdot (3M_{\text{CO}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})\} / \{W_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} \cdot (3M_{\text{CO}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})\} \quad (17)$$

ここに、 W_5 : (CrO) に還元された MgCr_2O_4 中 Cr_2O_3 成分
 W_6 : 炭化物まで還元された Cr_2O_3 成分

熱天秤で測定した %R および (Cr) の分析値を上式に代入して W_5 および W_6 を計算した。その結果を Fig. 12 に示す。本実験温度の 1873 K ではビクロクロマイトはモル比 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}=1$ の組成となっている⁽¹⁶⁾。したがって (CrO) および Cr_3O_2 まで還元された Cr_2O_3 と当モルの MgO を生成する。 MgCr_2O_4 が存在する間では (CrO) さらには炭化物への還元が同時進行し、 (CrO) の存在比はほぼ一定である。%R=75 で MgCr_2O_4 が消滅し、以後では (CrO) の炭化物への還元のみが進行する。%R=25 および 50 のスラグには MgCr_2O_4 が懸濁し茶色に着色していた。また %R=75 のスラグは Cr^{2+} イオンによる濃青色を呈し

Fig. 12 Relation between mole fraction of reaction products and reduction degree of MgCr_2O_4 in 30% CaO -30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO slag.

ていた。

還元中 MgCr_2O_4 粒が崩壊しないことおよび MgO 成分がスラグへ直ちに溶解すると仮定して、粒径 d_{cal} を計算した。

$$d_{\text{cal}} = d_0 \cdot \left[\{W_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} - (W_5 + W_6) \cdot (M_{\text{MgCr}_2\text{O}_4}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})\} / W_{\text{MgCr}_2\text{O}_4} \right]^{1/3} \quad (18)$$

Fig. 13 は還元の進行による粒径変化を示す。%R=50 以下では $d_{\text{cal}} > d_{\text{obs}}$ である。反応初期にスラグの侵食による粒の微細化が激しく起こっている。%R=75 では $d_{\text{cal}}=0$ となり、粒が消滅する。Fig. 4(F) で認められる多数の微細粒は未溶解の MgO と推定される。すなわち上記 2 つの仮定が成立しない。以上は 4 元系スラグの結果である。50% CaO -50% SiO_2 スラグでは FeCr_2O_4 の場合と異なって還元がほとんど進行しないで、10 ks で %R=9.6 に過ぎない (Fig. 3)。顕微鏡観察によると、スラグの侵食による粒の崩壊が起きていない。

Fig. 13 Variation of particle size with reduction degree of MgCr_2O_4 in 30% CaO -30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO slag.

V. 結 言

1873 K, Ar 雰囲気下で FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 の黒鉛による熔融還元実験を行った。とくにフラックスとして 50% CaO -50% SiO_2 2 元系および 30% CaO -30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20% MgO 4 元系スラグを用いて詳細に調べた。得られた結果は以下の通りである。

1. FeCr_2O_4 の熔融還元

FeO 成分の還元が先行し、その後 Cr_2O_3 の還元が起こる。還元生成物の Fe-Cr-C 合金は球状を呈し、黒鉛と濡れていない。2 元系スラグでは粒の崩壊によってスラグへの溶解が促進される。その結果還元が速やかに進行し、とくに反応後期での速度が大きくなる。クロマイト溶解度の

小さい4元系スラグでは粒の崩壊は起こらないで、還元速度は遅い。なお還元途中のクロマイト粒内に微細な合金粒が存在する。

2. MgCr_2O_4 の熔融還元

2元系スラグでは粒が崩壊しない。またスラグは黒鉛と付着濡れを呈していた。還元はほとんど起こらない。一方4元系スラグでは粒の微細化が著しく、スラグ中に懸濁する。スラグと黒鉛はよく濡れていた。還元の進行に有利な条件が達成されている。

文 献

- (1) 伊藤公允, 川上正博, 小泉浩三, 大楠 洋: 鉄と鋼, **70**(1984), S115.
- (2) 川上正博, 北島要春, 橋本 薫, 伊藤公允: 鉄と鋼, **73**(1987), 820.
- (3) 武田光正, 横山誠二, 伊藤公允, 川上正博: 材料とプロセス, **2**(1989), 1079.
- (4) 佐藤雅幸, 片山 博: 鉄と鋼, **72**(1986), S965.
- (5) 佐藤雅幸, 数野雅則, 片山 博: 鉄と鋼, **73**(1987), S861.
- (6) 片山 博, 佐藤雅幸, 嶋影和宣: 材料とプロセス, **1**(1988), 137.
- (7) 片山 博, 佐藤雅幸, 徳田昌則: 鉄と鋼, **75**(1989), 1883.
- (8) 深川 信, 下田輝久: 鉄と鋼, **74**(1988), 262.
- (9) 北村信也, 新井貴士, 松尾充高, 佐藤宣雄, 大河平和男, 石川英毅: 鉄と鋼, **74**(1988), 672.
- (10) 藤田正樹, 片山裕之, 桑原正年, 斉藤 力, 石川英毅, 梶岡博幸: 鉄と鋼, **74**(1988), 680.
- (11) 森田一樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), 2361.
- (12) 下尾聰夫, 酒井 泰: 日本金属学会誌, **53**(1989), 898.
- (13) 下尾聰夫, 岡本龍幸, 木村 弘: 日本金属学会誌, **53**(1989), 71.
- (14) Yu. V. Naidich and A. Kolesnichenko: *Surface Phenomena in Metallurgical Process*, Consultants Bureau, (1965), 218.
- (15) 森田一樹, 井上明彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), 999.
- (16) A. Muan and E. F. Osborn: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, Addison Wesley, (1965), 43.