複クロマイト ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 の溶融還元機構

下 尾 聰 夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 1 (1991), pp. 50-57

Mechanism of Smelting Reduction of Complex Chromite ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4

Toshio Shimoo*

The reduction rate of ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 melted in a graphite crucible with the silicate slag was measured by means of thermogravimetry under an argon atmosphere at 1873 K. The dissolution of ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 into the slag was examined by microscopic observation and chemical analysis.

The reduction of the FeCr_2O_4 component precedes that of the MgCr_2O_4 component, and the FeO component is preferentially reduced during the reduction of the former. The reduction of chromite in CaO-SiO_2 binary slag is sluggish, because of poor contact of the slag with the graphite and less dissolution of chromite into the slag. In the silicate slag containing Al_2O_3 or/and MgO , the reduction rate is significantly increased by both the good wettability of the slag to the graphite and the refinement of chromite particles in the slag.

It is considered that the rate of the smelting reduction of ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 is controlled by the dissolution of the chromite particles into the flux.

(Received October 8, 1990)

Keywords: smelting reduction, complex chromite, ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 , silicate slag, graphite, reduction rate, reaction mechanism

I. 緒 言

フェロクロムおよびステンレス粗溶鋼の新しい溶製法として、クロム鉱石の溶融還元製錬法が注目されている。この製錬方式を確立するためには還元機構等についての情報を蓄積する必要がある。最近、この分野の研究が種々の観点から行われている⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。多くの成果が得られているが、なお検討を要すべき点があると考えられる。溶融還元ではクロム鉱石が媒溶剤としての石灰、珪砂および熱源、還元剤としての炭材とともに還元炉に装入される。クロマイト粒子は珪酸塩系スラグへ溶解し、炭材-スラグ界面およびスラグ-メタル界面で還元される。とくに前者の還元過程が重要であるとされている。

著者らは炭材-スラグ界面での反応過程を明らかにするために、スラグ中酸化クロムの固体炭素による還元について一連の研究を行った⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。引き続きクロマイト粒の溶解過程を含めた溶融還元機構の解明を行うこととした。これまで基礎的研究として珪酸塩スラグ存在下での Cr_2O_3 粒⁽¹¹⁾、 FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 粒⁽¹²⁾の固体炭素による溶融還元について速度論的検討を行った。本研究では合成複クロマイト ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 の固体炭素による溶融還元速度を測定し、反応機構の解明を行った。

II. 実験方法

供試材の複クロマイト合成法は前報⁽¹³⁾に記した通りである。粒度の影響を調べる場合に平均粒径 $d_0=2.8\times 10^{-5}$ m の微細粒試料を用いた以外は、平均粒径 $d_0=9.2\times 10^{-4}$ m の粗粒試料で溶融還元実験を行った。また合成したクロマイト ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 は $x=0.25, 0.5$ および 0.75 の3種類であり、 Fe/Cr 比の影響を調べる実験以外は $x=0.5$ のものを供した。フラックスとして用いた各種珪酸塩スラグは前報⁽¹¹⁾に示した方法によって溶製した。

クロマイト粒 2 g とフラックス粉末 4 g を十分に混合し、黒鉛のつぼ(内径 26 mm, 深さ 50 mm)に装入する。自動天秤に接続後、1873 K に調整したタンマン炉灼熱部に吊し反応を行わせた。以後、還元の進行に伴う質量減少量を連続測定した。雰囲気は Ar であり、炉底より 2.5×10^{-5} m³/s の流量で流通させた。測定終了後、スラグと黒鉛との接触状態の観察、クロマイト粒の還元状況の顕微鏡観察およびスラグ中 Cr, Fe 成分の化学分析を行った。

合成複クロマイト ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 の還元率 $R(\%)$ は次式によって求めた。

$$R=100\cdot W_m/W_{100} \quad (1)$$

ここに W_m は熱天秤で測定した質量減少量である。また

* 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)

W_{100} は MgO 成分を除いた酸素がすべて CO として還元除去されるとした場合の質量減少量であり、式(2)で示される。

$$W_{100} = W_{(\text{FeMg})\text{Cr}_2\text{O}_4} \cdot (3+x) \cdot M_{\text{CO}} / M_{(\text{FeMg})\text{Cr}_2\text{O}_4} \quad (2)$$

ここに、 $W_{(\text{FeMg})\text{Cr}_2\text{O}_4}$: クロマイトの初期質量

$M_{\text{CO}}, M_{(\text{FeMg})\text{Cr}_2\text{O}_4}$: CO, クロマイトの分子量

III. 実験結果

Fig. 1 は種々の塩基度の CaO-SiO₂ 2 元系スラグ存在下での (Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr₂O₄ の溶融還元曲線を示す。塩基度 $B=0.72$ および 1.01 では還元がほとんど起こらない。測定終了後の試料と黒鉛との接触状態は付着濡れであった。また接触面積はそれぞれ $A=2.73 \times 10^{-4}$ および $2.52 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ に過ぎなかった。一方 $B=1.32$ のスラグでは還元がかなり進行する。FeCr₂O₄ 成分が完全に還元された場合に相当する還元率 $R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}=57.14\%$ を越えると、還元速度は急激に低下する。接触状態は付着濡れであったが、前二者と比較して接触面積は $5.31 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ と大きい。

スラグ中の Fe および Cr の分析を行って、後記の計算法に基づいて FeO および Cr₂O₃ 成分の還元状況を調べた。その結果を Table 1 に示す。FeO 成分のほとんどすべてがスラグ中に溶解するか、あるいはメタルまで還元されて

いる。一方 Cr₂O₃ 成分は $B=1.32$ ではその一部がメタルまで還元されるが、 $B=0.72$ および 1.01 では (CrO) としてスラグ中に溶解しているに過ぎない。

クロマイトはスラグへ溶解し、その後スラグ-黒鉛界面で還元される。CaO-SiO₂ 系スラグでは溶融還元速度は遅い。この原因は溶解過程と還元過程のいずれに求められるかを調べた。Fig. 2 は細粒試料 ($d=2.8 \times 10^{-5} \text{ m}$) を普通に溶融還元した場合 (b) および黒鉛のつば壁に予め Cr 炭化物層を形成させて粗粒試料を溶融還元した場合 (c) の結果を示す。細粒では還元が促進され、接触面積も $1.63 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ と大きい。つば壁に炭化物層を形成させた場合は、接触面積が $1.45 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ と大きいにもかかわらず、還元がそれほど速くならない。これよりクロマイト粒子のスラグへの溶解過程が還元速度を大きく支配していることがわかる。

ところで (c) の結果は Cr₂O₃ の溶融還元⁽¹¹⁾ の場合と異なる。これは還元生成物の生成状況の相違に基づいている。Cr₂O₃ の溶融還元では、固体の Cr 炭化物が生成される。還元は黒鉛のつば壁に形成された炭化物層を介して進行する。(c) の実験条件では反応面積が大きくなるので、溶融還元の進行に有利となる。一方、(Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr₂O₄ の溶

Fig. 1 Effect of slag basicity on reduction rate of (Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr₂O₄ in CaO-SiO₂ binary slag.

Fig. 2 Reduction curves of (Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr₂O₄ in 50%CaO-50%SiO₂ slag. a: no treatment, $d=9.2 \times 10^{-4} \text{ m}$, b: no treatment, $d=2.8 \times 10^{-5} \text{ m}$, c: crucible wall coated with carbide, $d=9.2 \times 10^{-4} \text{ m}$.

Table 1 Reduced products of (Fe_{0.5}Mg_{0.5})Cr₂O₄ in CaO-SiO₂ binary slag at 1873 K ($\Sigma N_{\text{Fe}} + \Sigma N_{\text{Cr}} = 1$).

Basicity	%R	FeO in (Fe _{0.5} Mg _{0.5})Cr ₂ O ₄			Cr ₂ O ₃ in (Fe _{0.5} Mg _{0.5})Cr ₂ O ₄			
		Mole fraction of Fe, N _{Fe}			Mole fraction of Cr, N _{Cr}			
		Metallic Fe	(FeO)	FeO(s)	Metallic Cr	(CrO)	Cr ₂ O ₃ (s)	MgCr ₂ O ₄ (s)
0.72	10.6	0.067	0.100	0	0	0.176	0.490	0.167
1.01	7.7	0.079	0.065	0.023	0	0.167	0.499	0.167
1.32	69.0	0.150	0.017	0	0.297	0.153	0.216	0.167

融還元では、後述するように FeO 成分の還元が先行し、金属鉄は侵炭溶解して球状となるとともにスラグと黒鉛は直接接触している。FeO 成分の黒鉛および溶鉄中炭素による還元が進行する。これに対して (c) の状態は還元の進行に不利である。すなわち還元剤としては Cr 炭化物より黒鉛の方が有効である。また金属鉄は炭化物層に固溶され、溶鉄中炭素による還元が抑制される。溶融合金中炭素による還元が進行するには、FeO 成分がさらに還元され、Cr/Fe 比が低下して炭化物層が溶融・離脱する必要がある。

Fig. 3 は $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ の溶融還元速度におよぼすスラグ組成の影響を示す。50%CaO-50%SiO₂ では還元がほとんど起こらない。40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ 3 元系スラグでは還元が促進されるが、 $R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}=57.14\%$ を越えたと還元が停滞する。スラグは低融点で流動性が良いために、黒鉛との接触面積は $A=1.76 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ と非常に大きい。40%CaO-40%SiO₂-20%MgO 3 元系スラグでは $R=75\%$ まで還元はほぼ一定の速度で進行し、約 3 ks で終了している。一方、30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO 4 元系スラグの場合には還元が抑制され、さらに $R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}=57.14\%$ 以降で還元速度は低下する。両者の場合ともスラグと黒鉛は浸漬濡れであり、それぞれ $A=1.35 \times 10^{-3}$ および $1.27 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ であった。

FeCr₂O₄ と MgCr₂O₄ の配合比が異なる合成複クロマイトの還元曲線を Fig. 4 に示す。Cr/Fe 比が小さいほど還元は速い。Cr/Fe=8/3 のクロマイトの還元速度は MgCr₂O₄ と同程度の大きさである。Cr/Fe=4 および 8 の複クロマイトの還元速度はその構成成分の FeCr₂O₄, MgCr₂O₄ のいずれの場合よりも遅い。測定終了後の接触面積は Cr/

Fig. 3 Reduction curves of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ in various slags.

a: 50%CaO-50%SiO₂,
b: 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃,
c: 40%CaO-40%SiO₂-20%MgO,
d: 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO.

Fig. 4 Reduction curves of various chromites in 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO slag.

a: $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})\text{Cr}_2\text{O}_4$, b: $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$,
c: $(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{Cr}_2\text{O}_4$, d: FeCr₂O₄, e: MgCr₂O₄.

Fe=8, 4 および 8/3 において、それぞれ $A=1.59 \times 10^{-3}$, 1.27×10^{-3} および $1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ であった。Cr/Fe 比が小さいほど A が小さくなる。還元を中断した試料の観察結果によると、Cr/Fe=8 の場合、 $R=25\%$ で既に炭化物の薄層がるつぽ壁に形成され、その後、厚さおよび拡がり方向に成長する。なお金属粒はほとんど認められなかった。Cr/Fe=4 の場合には初期では金属粒が生成され、 $R=50\%$ で炭化物層が形成された。さらに Cr/Fe=8/3 では還元生成物のほぼすべてが合金粒となっていて、 $R=75\%$ 以後で極く薄い炭化物層が形成されるに過ぎない。後に検討するように FeO 成分の還元が先行するので、還元初期の生成物は低融点である。炭素飽和の溶融合金は黒鉛と濡れ難い⁽¹⁴⁾ ために、るつぽ壁に付着しないで球状となって存在する。還元後期の生成物は Cr 含有量が多く高融点であるので、溶融離脱しないで炭化物層としてのるつぽ壁に形成されると考えられる。また、この炭化物層を介してスラグと黒鉛が濡れることになる。

還元を中断試料についてスラグ中の (Cr), T.Cr および (Fe) を分析し、還元の進行に伴う濃度変化を調べた。T.Cr はスラグ中に溶解している Cr と未溶解の酸化物中 Cr の和である。40%CaO-40%SiO₂-20%MgO 3 元系および 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO 4 元系スラグを用いた場合についてそれぞれ Fig. 5 および 6 に示す。当然ながら還元は進行とともに T.Cr は減少する。(Fe) 濃度は還元初期の $R=25\%$ に高く、以後減少する。一方、(Cr) は $R>25\%$ で高濃度となり、とくに 3 元系スラグでは 7.6% (Cr) になる。4 元系スラグでは (Fe) および (Cr) の両者とも非常に低い。

Fig. 7 はクロマイト粒のスラグへの溶解と還元状況の顕微鏡写真である。還元がほとんど起こらなかった 2 元

Fig. 5 Variation of (Cr), (Fe) and T. Cr with reduction degree of ($\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$) Cr_2O_4 in 40%CaO-40%SiO₂-20%MgO slag.

Fig. 6 Variation of (Cr), (Fe) and T. Cr with reduction degree of ($\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$) Cr_2O_4 in 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO slag.

系スラグ(Fig. 1)では粒は角張っている(B). しかし FeO 成分のすべてが金属鉄へ還元されるかあるいはスラグ中へ溶解し(Table 1), クロマイト粒内にスラグが浸透している. 還元が活発に起こったスラグでは崩壊した微細粒と未崩壊の粗大粒が混在している(C). 後者の粒はその周囲から溶解し, 丸味を帯びている. また粒内にスラグが浸透して, 粒全体が崩壊しかけている. さらに還元が進行すると, すべての粒子が崩壊して微細粒となる(D). この粒の微細化現象は組成の異なるスラグ(E)およびクロマイト(F)でも認められる. なお還元生成物の炭化物あるいは合金はるつぼ壁に層状(D)あるいはスラグ中に球状(E)となって存在する.

Fig. 8 はクロマイト粒の平均粒径と還元率との関係を

示す. 還元の進行とともに粒が溶解・微細化する. この挙動は FeCr_2O_4 の場合⁽¹²⁾と類似し, MgCr_2O_4 のように還元初期での急激な崩壊・微細化⁽¹²⁾が起こらない. また還元が遅い Al_2O_3 含有スラグでの粒径が終始大きくなっている.

IV. 考 察

合成複クロマイト ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 の溶融還元機構について検討する. Cr_2O_3 ⁽¹¹⁾, FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 ⁽¹²⁾ の場合と同様に粒子のスラグへの溶解と黒鉛界面での還元過程から成る.

① クロマイト粒子のスラグへの溶解過程

② (FeO), (Cr_2O_3) の炭素還元過程

還元生成物の Fe, Cr は炭化物および溶融合金となっている. また黒鉛以外に, 溶融合金中炭素および CO ガスによる還元も起こり得る. 従来の報告⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾では, スラグ-炭材界面での還元が重要である.

1. 酸化物および還元生成物の存在形態の変化

$R(\%)$ の定義および上記諸反応の化学量論より下記の諸式を得る.

$$(\% \text{FeO}) \times 10^{-2} = \frac{W_1}{[(W_{\text{FeO}} - W_2) + \{W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - W_3\} \times (M_0/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - W_4] + W_5} \quad (9)$$

$$(\% \text{CrO}) \times 10^{-2} = \frac{W_3 \cdot (2M_{\text{CrO}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})}{[(W_{\text{FeO}} - W_2) + \{W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - W_3 \cdot (M_0/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - W_4\} + W_5]} \quad (10)$$

$$(\% \text{T. Cr}) \times 10^{-2} = \frac{(W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - W_4) \cdot (2M_{\text{Cr}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})}{[(W_{\text{FeO}} - W_2) + \{W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - W_3 \cdot (M_0/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) - W_4\} + W_5]} \quad (11)$$

$$R \times 10^{-2} = \frac{\{W_2 \cdot (M_{\text{CO}}/M_{\text{FeO}}) + W_3 \cdot (M_{\text{CO}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) + W_4 \cdot (3M_{\text{CO}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})\}}{\{W_{\text{FeO}} \cdot (M_{\text{CO}}/M_{\text{FeO}}) + W_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot (3M_{\text{CO}}/M_{\text{Cr}_2\text{O}_3})\}} \quad (12)$$

ここに, W_1 : スラグ中に溶解している FeO 成分の質量

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} : ($\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$) Cr_2O_4 中 FeO 成分の初期質量

$W_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$: ($\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$) Cr_2O_4 中 Cr_2O_3 成分の初期質量

W_s : スラグの初期質量

これらの諸式に (Fe), (Cr), T. Cr の分析値および R の値

Fig. 7 Optical micrographs of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (photo(A)-(E)) and $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})\text{Cr}_2\text{O}_4$ (photo(F)) melted with slag. (A) original particles, (B) 42%CaO-58% SiO_2 , $R=11\%$, (C) 30%CaO-30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20%MgO, $R=25\%$, (D) 30%CaO-30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20%MgO, $R=75\%$, (E) 40%CaO-40% SiO_2 -20%MgO, $R=50\%$, (F) 30%CaO-30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20%MgO, $R=60\%$.

を代入して W_1 , W_2 , W_3 および W_4 を求めた。なお、分析値に含まれる微量の金属 Fe, Cr (Fig. 7) の影響については無視した。またスラグへ溶解している 3 価のクロムについても黒鉛共存の高還元性雰囲気下では量的に少ないので、前報⁽¹²⁾と同様に考慮しなかった。

Fig. 9 は各種合成複クロマイトから生成された合金中の Cr と Fe のモル比の変化を示す。フラックスは 30%CaO-30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20%MgO 4 元系スラグである。FeCr₂O₄ 成分の還元段階では Cr/Fe < 2 であることより、FeO 成分の還元が先行している。 $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})\text{Cr}_2\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ および $(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{Cr}_2\text{O}_4$ において FeCr₂O₄ 成分の 100% 還元に対応する R はそれぞれ

$R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 30.77, 57.14$ および 80.00% である。 $R \geq R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ において Cr/Fe > 2 となることより、FeCr₂O₄ 成分が優先的に還元され、その後 MgCr₂O₄ 成分の還元段階へ移行することがわかる。これらの推移と対応して還元速度も変化する。**Fig. 10** は還元速度と還元率との関係を示す。還元速度は一定時間間隔での質量減少量をその間の時間で除した平均質量減少速度で評価した。図より明らかなように $R \geq R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ すなわち MgCr₂O₄ の還元段階になると、還元速度は急減している。

Fig. 11 は 30%CaO-30% SiO_2 -20% Al_2O_3 -20%MgO 4 元系スラグ存在下での還元の進行に伴う酸化物および生成物の変化をモル比で示した。複クロマイト $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{Cr}_2\text{O}_4$

Fig. 8 Variation of particle size with reduction degree of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ in 40%CaO-40%SiO₂-20%Al₂O₃ (curve-a) and 40%CaO-40%SiO₂-20%MgO (curve-b).

Fig. 9 Variation in Cr/Fe ratio of Fe-Cr alloy with reduction degree of chromites in 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO slag. a: $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})\text{Cr}_2\text{O}_4$, b: $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$, c: $(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Fig. 10 Relation between reduction rate and reduction degree of chromites in 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO slag. Broken line represents $R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ (%). a: $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})\text{Cr}_2\text{O}_4$, b: $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$, c: $(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{Cr}_2\text{O}_4$.

Fig. 11 Relation between mole fraction of reaction products and reduction degree of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$ in 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO slag.

では x が 0~1 の値を取り得る。 $R=25\%$ で FeO 成分がすべてメタルまで還元されているかあるいはスラグへ (FeO) として溶解している。したがってその時点で $x=0$ となり、複クロマイトは消滅し MgCr_2O_4 が出現する。この場合 FeO 成分に対してモル比で 2 倍の Cr_2O_3 成分が分離するので、スラグ中へ溶解し得ないものは $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ として存在する。 FeCr_2O_4 成分の還元がほぼ終了した時点 ($R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}=57.14\%$) から MgCr_2O_4 成分の還元が開始するために、 $R=75\%$ で MgO が現われる。すなわち Fig. 7(C), (D) に存在する酸化物相は MgCr_2O_4 および Cr_2O_3 である。また $R=25\%$ でクロマイト粒から FeO 成分が除去されるために、粒は崩壊あるいはその寸前にある。

4 元系スラグ存在下での $(\text{Fe}_{0.25}\text{Mg}_{0.75})\text{Cr}_2\text{O}_4$ および $(\text{Fe}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{Cr}_2\text{O}_4$ の溶融還元についても同様な検討を行った。前者では $R=25\%$ で複クロマイトは消滅するとともに MgCr_2O_4 の還元が開始する。なおスラグ中の (CrO) の溶解量は少ない。一方後者の場合には複クロマイトは $R=75\%$ まで存在し、これ以後で MgCr_2O_4 の還元が起こる。またスラグ中の (CrO) の溶解量は大きい。これらは Fig. 9, 10 の結果と良く対応している。

以上のことから程度の差はあるが FeCr_2O_4 成分のスラグへの溶解と還元が優先的に進行し、引き続き MgCr_2O_4 成分が溶解・還元される。また FeCr_2O_4 の還元段階では FeO 成分の還元が先行する。

Fig. 12 Comparison between calculated and observed values of particle size of $(\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Cr}_2\text{O}_4$.

2. クロマイト粒子の溶解挙動

Fig. 12 は種々の還元段階におけるクロマイト粒の粒径の計算値 d_{cal} と実測値 d_{obs} との比較を示す。 d_{cal} は粒が崩壊しないで周囲から単純溶解するとして次式から計算した。

$$d_{\text{cal}} = d_0 \cdot \left\{ \frac{(W_{(\text{FeMg})\text{Cr}_2\text{O}_4} - W_1 - W_2 - W_3 - W_4)}{W_{(\text{FeMg})\text{Cr}_2\text{O}_4}} \right\}^{1/3} \quad (13)$$

ここに、 d_0 : 複クロマイトの初期平均粒径

$B=0.72$ および 1.01 の CaO-SiO_2 2 元系スラグでは $d_{\text{cal}} = d_{\text{obs}}$ であり、粒が崩壊していないことを意味する。このことはクロマイト粒が原粒とほぼ相似の形状を保っている顕微鏡観察結果 (Fig. 7) と一致する。この場合、還元がほとんど進行しなかった (Fig. 1)。一方 Al_2O_3 , MgO を含有する 3 元系および 4 元系スラグでは $d_{\text{cal}} \gg d_{\text{obs}}$ であり、粒の崩壊が起こっている。このためクロマイトのスラグへの溶解が促進され、ひいては還元も速やかに進行する (Fig. 3) と推定される。この推定と還元速度におよぼす粒度の影響に関する Fig. 2 の結果とを考え併せて、溶融還元速度に対して溶解過程が大きな影響を与えていると言える。

片山ら⁽⁷⁾はクロマイト粒子の溶解挙動に 2 種類あることを認めている。粘度が比較的低く、かつ液相線組成から大幅に離れた組成のスラグは粒子内の細孔に浸透し溶解を促進すると考えている。本実験でフラックスとして用いたスラグの液相線温度は $40\% \text{CaO}-40\% \text{SiO}_2-20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ において約 1600 K と低い以外はいずれも $1773 \sim 1873 \text{ K}$ の範囲にある⁽¹⁸⁾。液相線温度の高低と粒の微細化ひいては還元速度との相関は明確ではない。しかしスラグの粘性と還元速度には相関があるようである。2 元系スラグでは最も低粘性の $B=1.32$ において還元が良く進行している。また迅速に還元された $40\% \text{CaO}-40\% \text{SiO}_2-20\% \text{MgO}$ の粘性も低い⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。 (CrO) は網目形成体として作用する⁽²⁰⁾ ので、

Cr を溶解した $B=0.72$ および 1.0 のスラグの粘性値は高い。 (CrO) は専らクロマイト粒内へ浸透しているスラグ (Fig. 7(B)) 中へ溶解しているものと推定される。粒内のスラグは高融点かつ高粘性であるため、粒が崩壊するに至っていない。なおクロマイト粒外のスラグへ (CrO) が溶解しているのであれば、他の組成のスラグの場合と同様に還元が速やかに進行するはずである。ちなみに周囲のスラグが浸透してクロマイト粒内にスラグ層を形成することについては片山ら⁽⁷⁾によって示されている。

3. 溶融還元の律速段階

クロマイトの溶融還元は次の過程を経て進行する⁽⁷⁾。

- (i) クロマイト粒子のスラグ中への溶解
- (ii) 反応界面 (黒鉛表面, 合金粒子表面あるいは CO 気泡表面) への物質移動
- (iii) 還元反応
- (iv) 合金相の生成と成長

深川ら⁽³⁾はクロム鉱石に媒溶剤を添加して焼成した焼結鉱の黒鉛による溶融還元を行い、(iii) の過程によって律速されると推定している。藤田ら⁽⁵⁾はクロム鉱石の溶融還元の律速段階は条件によって変化し、また混合律速にもなりうると考えている。さらに (ii) と (iii) のいずれかの過程による律速⁽²¹⁾ あるいは (ii) の過程による単一律速⁽²²⁾ も報告されている。一方、片山ら⁽⁷⁾は非攪拌条件下での溶融還元の律速段階は温度域によって変化し、低温域では (i) と (ii) の混合律速そして高温域では (i) の過程の単一律速と推定している。以下に本実験結果に基づいて、合成複クロマイトの溶融還元の律速過程について検討する。

還元速度におよぼすスラグ組成の影響が大きいことより (iv) の過程は律速段階とはならない。 (i) の過程については既に検討した。その際 (ii) の過程に密接に関連するスラグの粘性の影響についても言及した。しかし粘性は (ii) より (i) のクロマイト粒子の溶解過程に影響をおよぼすと考えられる。 (iii) の反応速度に対するスラグ組成の影響はクロマイトの溶解度を介してである。ところで CaO-SiO_2 2 元系スラグへの Al_2O_3 および MgO 添加によって Cr 溶解度は減少する⁽²³⁾⁽²⁴⁾。また MgO のもつ MgCr_2O_4 の溶解に対する負の効果が Al_2O_3 の添加により打ち消されるとされている。本実験では、これから予想されることとは逆の結果が得られた。 Al_2O_3 を含むスラグにおいて、 MgCr_2O_4 成分の還元段階の速度は低下している。また MgO のみを含むスラグにおいて還元速度が最も大きく、 MgCr_2O_4 成分の還元段階でも還元が迅速に進行している (Fig. 3)。

これはスラグ中溶存 Cr 量を考えることによって説明できる。藤田ら⁽⁵⁾は還元速度を次式で表わせることを示した。

$$-d(\text{T.Cr})/dt = k \cdot (\text{スラグ中溶存 Cr 量}) \quad (14)$$

スラグ中溶存 Cr 量はスラグの Cr 溶解度と還元速度との組合せとして決まると考えられている。上式から (CrO) 溶

存量の多い40%CaO-40%SiO₂-20%MgO 3 元系スラグ (Fig. 5) では還元が速く進行することになる。また FeCr₂O₄ 成分が消滅 ($R \geq R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} = 57.14$) しても高 (CrO) 濃度が維持されているので還元速度は低下しないで、高還元率域まではほぼ直線的にかつ迅速に還元が進行する (Fig. 3)。一方 (CrO) 溶存量の少ない 30%CaO-30%SiO₂-20%Al₂O₃-20%MgO 4 元系スラグ (Fig. 6) では還元は遅く、また還元率が $R_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ を越えて MgCr₂O₄ の還元段階になると急激に速度が低下する (Fig. 3)。いずれにせよ、スラグ中 (CrO) は飽和濃度に達していないので、クロマイト粒子のスラグへの溶解速度が還元速度より遅いことになる。したがって、前節に検討したように (i) の過程によって溶融還元速度が支配されている。一般に酸化物のスラグへの溶解はスラグ中での拡散速度によって支配される場合が多い⁽²⁵⁾。クロマイト粒のスラグの溶解についても類似の機構が考えられる。この場合、スラグへの粘性が還元速度に大きな影響をおよぼすことになる。この観点からも、前述の還元速度とスラグの粘性との関係は溶融還元がクロマイト粒子の溶解過程によって律速されていることを示す。

V. 結 言

Ar 雰囲気, 1873 K において、珪酸塩スラグ存在下での合成複クロマイト ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) Cr_2O_4 の黒鉛による溶融還元速度を測定し、反応機構について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) CaO-SiO₂ 2 元系スラグでの還元は遅い。黒鉛との接触面積は小さかった。またクロマイト粒の微細化は起こっていない。
- (2) Al₂O₃, MgO を添加すると、還元が促進された。とくに MgO の促進効果が大きい。いずれも黒鉛との濡れは良好であり、しかもクロマイト粒の崩壊が認められた。
- (3) FeCr₂O₄ 成分の多い程、複クロマイトの還元速度が大きい。FeCr₂O₄, MgCr₂O₄ 単独の場合より還元性は劣る。
- (4) FeCr₂O₄ 成分の還元が先行し、引き続き MgCr₂O₄ 成分の還元が起こる。FeCr₂O₄ の還元段階では FeO 成分が優先還元される。
- (5) CaO-SiO₂-MgO 3 元系以外のスラグでは MgCr₂O₄ 成分の還元段階の速度が遅くなる。

- (6) 溶融還元速度はクロマイト粒子のスラグへの溶解過程によって支配されている。

文 献

- (1) 金子恭二郎, 佐野信雄: 鉄と鋼, **69**(1983), 401.
- (2) 川上正博, 北島要春, 橋本 薫, 伊藤公充: 鉄と鋼, **73**(1987), 820.
- (3) 深川 信, 下田輝久: 鉄と鋼, **74**(1988), 262.
- (4) 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.
- (5) 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.
- (6) 森田一樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), 2361.
- (7) 片山 博, 佐藤雅幸, 徳田昌則: 鉄と鋼, **75**(1989), 1883.
- (8) 下尾聰夫, 磯部 勤, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **50**(1986), 168, 646.
- (9) 下尾聰夫, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **50**(1986), 811.
- (10) 下尾聰夫, 安藤 繁, 木村 弘: 日本金属学会誌, **50**(1987), 439.
- (11) 下尾聰夫, 酒井 泰: 日本金属学会誌, **53**(1989), 898.
- (12) 下尾聰夫, 酒井 泰: 日本金属学会誌, **54**(1990), 307.
- (13) 下尾聰夫: 日本金属学会誌, **54**(1990), 911.
- (14) Yu. V. Naidich and G. A. Kolesnichenko: *Surface Phenomena in Metallurgical Process*, Consultants Bureau, New York, (1965), 218.
- (15) 角戸三男, 稲谷稔宏, 高田至康, 片山英司, 浜田尚夫, 植谷暢男: 鉄と鋼, **69**(1983), S12.
- (16) 桑原正年, 片山裕之, 石川英毅, 藤田正樹, 佐々木俊明: 鉄と鋼, **70**(1984), S116.
- (17) 興沼昌平, 森田一樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **70**(1984), S114.
- (18) A. Muan and E. F. Osborn: *Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking*, Addison Wesley, (1965), 36, 92, 95, 133.
- (19) 斉藤恒三, 佐伯啓三: 鉄と鋼, **51**(1965), 1851.
- (20) 南 悦郎, 天辰正義, 佐野信雄: 鉄と鋼, **73**(1987), S871.
- (21) 米田信幸, 山内 隆, 長谷川守弘: 材料とプロセス, **1**(1988), 1088.
- (22) 武田光正, 横山誠二, 伊藤公充, 川上正博: 材料とプロセス, **2**(1989), 1079.
- (23) 森田一樹, 渋谷知生, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), 632.
- (24) 森田一樹, 井上昭彦, 高山直樹, 佐野信雄: 鉄と鋼, **74**(1988), 999.
- (25) E. T. Turkdogan: *Physicochemical Properties of Molten Slag and Glasses*, The Metals Society, (1983) 363.