

669.263.1: 661.666.2
(25) 合成クロマイトの炭素還元

豊岡工大 ○片山 博

I 緒言

天然のクロマイトは $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ なる一般式で表わされる組成の複雑なスピネル固溶体である。本研究ではその還元過程を解明する基礎データを得心することとを目的として、合成した FeCr_2O_4 および MgCr_2O_4 の炭素還元実験を行なったので、その結果について報告する。

II 試料および方法

FeCr_2O_4 試料は粉碎して 250~325 mesh とし、これに同一粒度の黒鉛粉末を 1:5.5 のモル比に混合し、内径 9 mm、深さ 9 mm の黒鉛ルツボに入れて還元した。 MgCr_2O_4 試料は粉碎後 (1 μ 前後)、黒鉛粉末 (250~325 mesh) と 1:4.5 のモル比に混合し、直径約 8 mm のプレットとして還元実験に供した。なおこの場合は試料容器として Ni 線で作ったバスケットを用いた。

還元装置は石英スプリングを用いた熱天秤であり、試料を吊り下げたまま昇降できるようになっている。試料を反応管上部に吊り下げ真空排気後 CO または Ar ガスを導入し、ついで試料を降下させ実験温度で 2 分間予熱後反応開始とした。なお予熱中の還元による重量減は別に測定し補正した。

III 実験結果

FeCr_2O_4 の還元：図-1 に Ar 気流中 (300 cc/min) および CO 雰囲気中 (非流通) の還元速度曲線を示す。Ar 気流中では管内の CO 圧が低いため還元速度は著しく遅い。各還元曲線とも還元率が 20~30% まで急上昇するが、その後の上昇は緩慢である。これは反応初期に FeO が優先還元し、その後徐々に Cr_2O_3 の還元が進行するためである。Ar 気流中 1270°C および 1240°C ならびに CO 雰囲気中 1150°C の還元では FeO の優先還元後に還元速度はいったん低下するが、その後次第に上昇する傾向を示す。この原因は FeO の還元直後の生成金属は炭素の濃度が低いから、その Cr 濃度の上昇にともなって CO による浸炭が起りはじめ、そのため試料内の CO_2 圧が高まり還元反応を抑制するものと考えられる。還元生成物は FeO の還元段階では少量の Cr を含む γ -Fe と Cr_2O_3 であり、その後 Cr_2O_3 の還元固溶体となってセメントタイトが現われ、最終的には $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ が生成する。

MgCr_2O_4 の還元：Ar および CO 雰囲気中 (ともに非流通) の還元速度曲線を図-2 に示す。Ar 雰囲気中では Cr_2O_3 と同様に還元初期に潜伏期が現われる。また初期の還元速度は MgCr_2O_4 の方がかなり遅いが、後期には逆に Cr_2O_3 より速くなる。CO 雰囲気中の還元速度は Ar 雰囲気中より遅い。とくに 1210°C は CO 1 atm のときの還元開始温度 (約 1160°C) よりかなり高温であるにもかかわらず還元率度が著しく遅いことが注目される。還元生成物は両雰囲気とも Cr_3C_2 および MgO であるが、Ar を流通させたときは Cr_7C_3 も生成した。

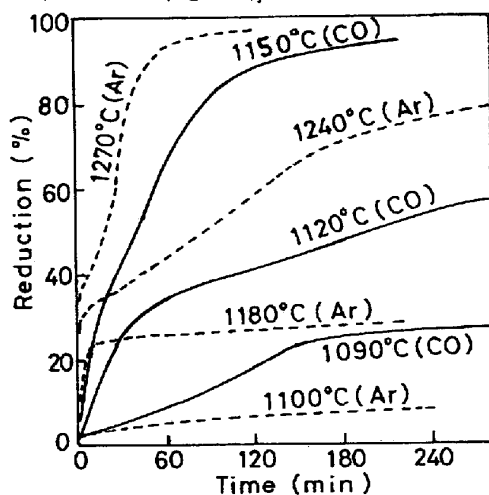


図-1 FeCr_2O_4 の還元速度曲線

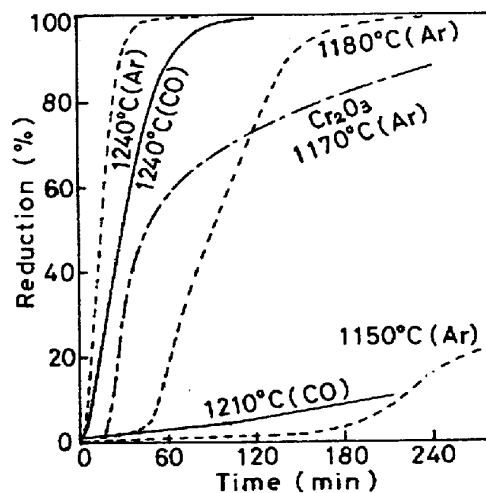


図-2 MgCr_2O_4 の還元速度曲線