

(12) クロマイトの炭素還元過程における組成および構造の変化

室蘭工大の片山 博, 東北大選研 徳田 昌則

I. 目的: 鉻石中のクロマイトは $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_4$ なる式で表わされる組成の複雑なスピネル固溶体であるため, その還元挙動も複雑となり, 今なお十分明らかにされていない。本研究では種々の還元段階の試料について EPMA 分析を行い, 還元の進行にともなうスピネル相および生成金属相の組成および構造の変化を追跡し, また脈石中のけい酸の還元挙動も調査した。

II. 実験方法: 試料はソ連産のクロム鉻石とそれから脈石を除去して作製したクロマイト試料の2種類であり, 前者は150メッシュ以下, 後者は100メッシュ以下に粉碎した。還元剤は325メッシュ以下の高純度黒鉛粉末であり, その配合量は20%とした。混合物試料は内径15mm, 深さ17mmの黒鉛るつぼに入れ, N_2 -35% CO 混合ガスを400 cc/minで流しながら1100~1350°C間の各温度で還元した。

還元後の試料は比較的粗粒のものを樹脂に埋めこみ, 炭化けい素紙およびダイヤモンドペーストにより研磨し, EPMAによる面分析および線分析を行った。

III. 実験結果:

- (1) 還元率の温度による変化: クロマイト試料を各温度で120 min還元したときの還元率を図1に示す。これより還元率は温度とともに単調に上昇せず, 合成クロマイトの場合¹⁾と同様に段階的に上昇し, 図中に破線で示す MgCr_2O_4 成分の還元段階には1300°C以上にならないと到達しない。
- (2) EPMA分析の結果: 1100°Cでは還元率が低いために, クロマイト粒の表面に金属鉄がごく少量生成するにすぎない。

1150~1250°Cで還元した場合, クロマイト粒の表面に金属相が点在し, そのCr濃度は比較的低い。クロマイト相は内部は組成がほとんど変化していないが, 表面付近では写真1, a)にみられるようにFe濃度がかなり低下し, それに対応してCr, Mg, Alの濃度は高くなっている。とくにMg, Alは還元の進行にともない次第に周辺部に濃縮していく。図1において1150~1250°Cで還元率の上昇割合が低下するのは, 還元後期になるとこのMgおよびAlの濃縮層を通しての固相拡散が律速するためと考えられる。

1300°C以上では還元初期から比較的Cr濃度の高い金属相がクロマイト粒の表面に粒状に生成し, 還元の進行にともない内部にも脈状または針状に生成するようになる。還元後期では写真1, b)に示されるように金属相は表面と内部に分れて生成しており, その中間に暗色のドーナツ状の層が観察される。この層には MgO が著しく高濃度に存在し, 一対 Al_2O_3 は表面近くの金属粒間に濃縮されている。内部には未還元試料に近い濃度のFe, Crを含むクロマイト相が残っている。なお表面と内部では生成金属の形状が相違するので, 組成のみならず生成機構も異なることが推測され, 今後, さらに検討する予定である。

脈石を含む鉻石試料の場合は1250°C以上になると粒表面の全面にSiが分布し, 高温ほどその量は多く, かついっそう深く内部に侵入している。

1) H.G. Katayama and M. Tokuda: Trans. ISIJ, 20 (1980), P.154.

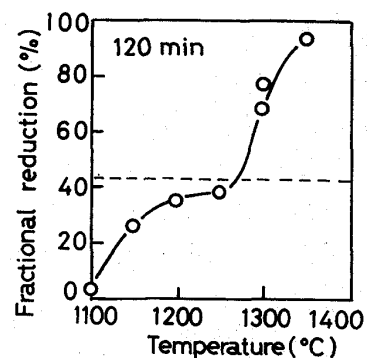
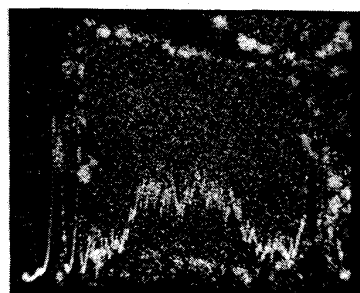
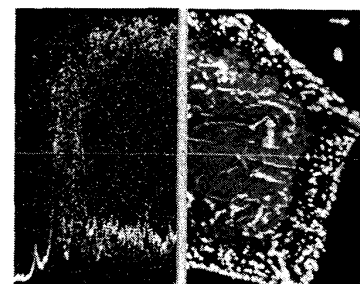


図1 還元率の温度変化



a) 1150°C, 120 min, Fe Kα



Mg Kα RE
b) 1350°C, 120 min.
写真1 EPMA走査像