

(173) 固体金属鉄と共存するMnOの還元について

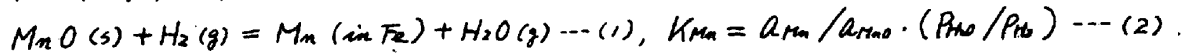
鉄鋼短期大学 ○岩井考哉, 辻野文三, 伊佐重輝
神戸製鋼所 中央研究所 中川蒲義

1. 緒言. 一般に金属酸化物が還元性雰囲気で加熱される場合, 還元によって生じた金属が共存する他の母金属に固溶または浸透すると, その活量が著しく低下し, 酸化物の還元性は大きく増大するものと考えられる. またこの還元性については酸化物の形態, 還元温度, 雰囲気ガスの組成などもその難易を左右する重要な因子である. このよるな金属酸化物の還元性に関する諸問題は, については還元性雰囲気加熱を行う高炉あるいは電気炉の炉内反応に関連するものである.

そこで筆者らはまずMn酸化物の還元反応に関する基礎的な知見を得るために, つぎに述べるような実験を行った.

2. 実験方法, 結果および考察. Mn酸化物としてMnOを用い, この一定量を純鉄粉中に混合, 圧縮成形したものを試料として, 一定の P_{H_2O}/P_{H_2} 比に調整した H_2-H_2O 混合ガス中で $800\sim 1100^\circ C$ 範囲内の一定温度に加熱保持し, 還元反応を平衡(恒量)に達せしめるとともに試料の重量変化を熱天秤法により測定し, 平衡到達時における重量減からMnOの還元量を推定し, 各温度における還元性を考察した.

さらに還元反応が平衡に達した時までには還元によって生じた金属Mnは, 共存するFe中に均一に固溶するものと仮定して, 前記熱天秤により測定した重量減から還元にもとづくMn量を算出し, Fe中のMn濃度をそれぞれ $[\%Mn]$, N_{Mn} (モル分率)を求めた. このMn濃度については実験終了後E. P. M. A.によりFe中のMn含有量を分析し確かめた. 一才本実験におけるMnOの還元反応は(1)式によって示され, 反応の平衡恒数 K_{Mn} は(2)式のようになる. K_{Mn} はこの反応に関する熱力学数値を用いて計算によ



り求めることができる. また純粋なMnOを用いると $a_{MnO} = 1$ と考えられるから, 雰囲気中の P_{H_2O}/P_{H_2} ($10^{-2.22}$)が既知であると反応が平衡に達したときの a_{Mn} は(2)式から算出できる. この a_{Mn} と上述の方法で求めた N_{Mn} の比は, 固体Fe-Mn二元合金の高温におけるMnの活量係数 γ_{Mn} を表わす. E. P. M. A. によるmatrixのMn分析の結果, 若干の濃度勾配が認められたので, この分析結果にもとづいて N_{Mn} を求めると前述の計算値よりやや大きくなった.

そこでこのE. P. M. A.の分析値にもとづいた実験結果の一部を表1に示す. この結果からMn含有量が1%前後のFe-Mn二元合金中のMnの活量は, $1000\sim 1150^\circ C$ の温度範囲ではRaoult基準から負にdeviateすることが明らかになった.

表1. MnOの還元に関する実験結果

試料番号	6	7	8
試料重量(g)	3.6500	3.6390	3.5491
試料のMnO含有量(%)	90	90	90
還元温度($^\circ K$)	1338	1398	1311
MnOの還元にもとづく減量(mg)	9.0	17.5	6.0
Fe中のMn濃度(%)	0.980	1.510	0.780
$N_{Mn} \times 10^2$	0.997	1.537	0.794
$a_{Mn} \times 10^3$	4.9643	8.4502	3.8454
γ_{Mn}	0.498	0.550	0.485