

© 1984 ISIJ

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

論 文

片山 博*・徳田 昌則*²・大谷 正康*²

The Compositional and Structural Changes in Chromite during Reduction with Carbon

Hiroshi G. KATAYAMA, Masanori TOKUDA and Masayasu OHTANI

Synopsis:

Russian chromite particles reduced to various stages of reduction with graphite were subjected to the analyses by an X-ray diffractometer and an electronprobe microanalyser.

At 1 100°C, the chromite was reduced only to a slight extent. At the temperatures between 1 150° and 1 250°C, metallic beads were formed on the surface of a chromite grain. Their Cr content was relatively low. The grain was divided into the core of almost unreduced chromite and the outer layer depleted in Fe and rich in Al and Mg.

At 1 300°C or above, metallic beads with a higher content of Cr were formed around the grain. In the later stage of reduction, the grain was divided into three zones, i.e., the outer layer mainly consisted of $MgAl_2O_4$, the inner layer depleted in Fe only, and the core of almost unreduced chromite. Metallic beads were formed in the outer layer and the inner layer separately and a darker doughnut-like zone was observed between them in a coarser grain (above 100 μm). A considerably large content of MgO was observed in this zone. Metallic phase formed in the inner layer was vein-like and rich in Fe.

At 1 250°C or above, the transfer of Si from gangue into chromite grains was observed, which was considered to be the main reason of the acceleration of the reduction rate of chromite ore with SiO_2 .

1. 緒 言

フェロクロムの製錬において、現行法とくに予備還元法^{1)~4)}の技術的改善あるいは最近注目されている電熱によらない熔融還元法^{5)~9)}の開発をおし進めるためには、基礎的知見として鉱石中の含クロム鉱物であるクロマイトの還元機構の解明がぜひとも必要である。

そのため、従来よりクロム鉱石および天然クロマイトの炭素還元に関して数多くの研究がなされてきており^{10)~24)}、また著者らも各地産のクロマイトに加え、単純組成から複雑組成にわたる種々の合成クロマイトの炭素還元挙動を明らかにし、それらの結果の比較検討および熱力学的考察を行ってきた^{25)~29)}。

しかしながら、それらの研究の多くはクロマイト中の各成分の還元順位、各種クロマイトの被還元性に及ぼす組成の影響、還元用炭材の反応性などを検討したものであり、還元過程におけるクロマイト粒子の微視的組成および構造の変化の解明を目的とした研究は少ない²³⁾²⁴⁾。そのため、クロム鉱石の還元速度解析を行う場合の適切

な反応モデルを立てることができず、またその難還元性の原因を根本的に解明することも困難な状況である。

本研究においては、種々の段階まで還元した天然クロマイト粒子についてX線回折およびEPMAによる分析を行い、その還元過程における組成および構造の変化を還元温度の高低およびクロマイト粒子径の大小別に明らかにするとともに、その結果に基づきクロマイトの被還元性に及ぼす構造的要因を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

試料はソ連産のクロム鉱石を 150 ムッシュ以下に粉碎したもの（以下、鉱石試料という）と、さらに HCl-HF 混酸溶解法²⁶⁾により脈石を除去したもの（以下、クロマイト試料という）との 2 種類である。それらの化学組成を Table 1 に示す。クロマイト試料の SiO_2 含有量は少量であり、脈石の含有量も少ないとみなせる。鉱石試料は約 4% の揮発分を含むので、あらかじめ N_2 雰囲気中約 900°C にて 1 h 加熱したのち還元実験に用い

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 3 月 23 日受付 (Received Mar. 23, 1984)

* 室蘭工業大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto-cho Muroran 050)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

Table 1. Chemical composition of Russian chromium ore and chromite separated from it (wt%).

Sample	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig.loss*
Chromium ore	47.40	8.21	3.56	7.32	7.44	1.44	18.15	3.95
Chromite	61.91	8.64	4.47	0.10	8.81	0.43	14.26	0.26

* At 900°C under N₂ atmosphere.

た。

還元剤は高純度の電極棒を325メッシュ以下に粉碎した黒鉛粉末で灰分は0.10%以下である。

黒鉛粉末の配合量は鉍石およびクロマイトの両試料とも20%とした。混合物試料は2gを内径15mm、深さ17mmの黒鉛るつぼに入れ還元実験に供した。

2.2 実験方法

還元装置はたて型管状電気炉を用い反応管の上方に試料昇降用ガラス管をとりつけたもので、その操作方法は前報²⁶⁾²⁷⁾に述べたとおりである。N₂-35%CO混合ガスを反応管の底部から上方に向け400Nml/minで流した。還元温度は1100°Cから50°Cおきに1350°Cまでとし、各温度で30minないし120min還元した。還元率は還元前後の質量減少率から求めた。

還元後の試料のうち+200メッシュおよび-325メッシュのもの(以下、便宜的に前者を粗粒、後者を細粒という)についてX線回折試験を行った。また主として粗粒試料を樹脂に埋めこみ研磨したのち、EPMA(加速電圧15kV、吸収電流0.02μA)によりCr, Fe, Al, Mg, Siの5元素を対象に面分析および線分析を行った。線分析の結果は標準試料(Cr, Fe, Al₂O₃, MgO, SiO₂)に対する相対強度(%)で図示した。

3. 実験結果

3.1 X線回折結果

Fig. 1および2に各温度で120min還元したクロマイトおよび鉍石試料のX線回折結果と還元率(R)を示した。各相の回折強度(I_a)は記録紙の目盛単位で示してある。なお、MgOの場合は第1順位の回折ピークが(Cr, Fe)₇C₃の第2順位のそれと重複するため第2順位の回折ピークを用いている。

Fig. 1, (a)において、還元率は1100~1200°C間で上昇した後1200~1250°C間では停滞し、1250°Cを超えると再び急上昇する。このような還元率の段階的上昇と対応して、クロマイト相および生成相の(Cr, Fe)₇C₃の回折強度はそれぞれ段階的低下および上昇を示している。またクロマイトの粒径による回折強度の変化を見ると、細粒の方がクロマイト相の回折強度は常に

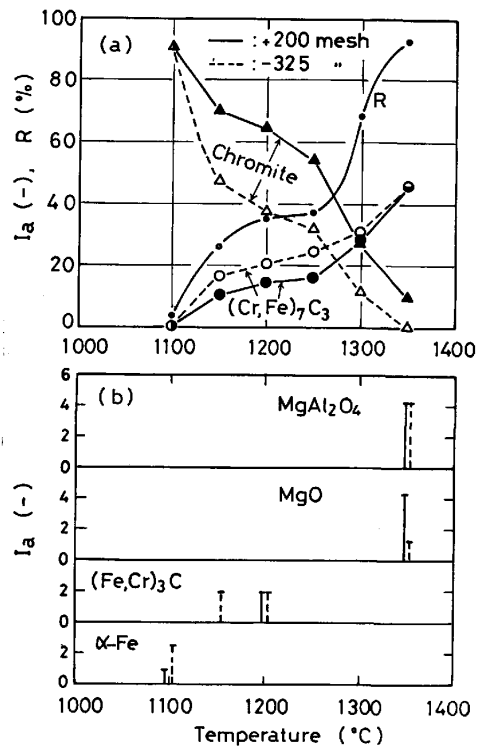


Fig. 1. X-ray analysis of Russian chromite reduced at various temperatures for 120 min.

低く、逆に(Cr, Fe)₇C₃のそれは高く、還元の前進行が速いことを示す。

その他の生成相として、Fig. 1 (b)に示されるように金属鉄が1100°C、セメントイトが1150~1200°C付近で少量検出された。MgOおよびMgAl₂O₄相は1350°Cの還元試料にのみ同定された。ここで注目すべきは、還元がより進んでいる細粒のものより還元がおこなわれている粗粒の方にいつそう多くMgOが含まれていたことである。

鉍石試料の場合は、Fig. 2 (a)に示されるように温度の上昇に伴う還元率の単調な上昇と対応して、クロマイトおよび(Cr, Fe)₇C₃相の回折強度も単調に変化している。また細粒のものは粗粒より還元が進んでおり、1300°Cにおいてすでにクロマイト相が消失している。

ソ連産クロム鉍石の主な脈石は蛇紋石であり²⁵⁾²⁶⁾、これは高温では脱水、分解してフォルステライト(Mg₂SiO₄)とエンスタタイト(MgSiO₃)になる³⁰⁾³¹⁾。本実験の還元条件下では、Fig. 2 (b)に示されるようにエンスタタイトは1200°Cを超えると消失するが、フォルステライトは高温ほど回折強度が高くなる。ただし1350°Cの高温ではフォルステライトも回折強度がいく分低下し、一部還元されたことをうかがわせる。

MgOおよびMgAl₂O₄相は1300°Cにおいてすでに

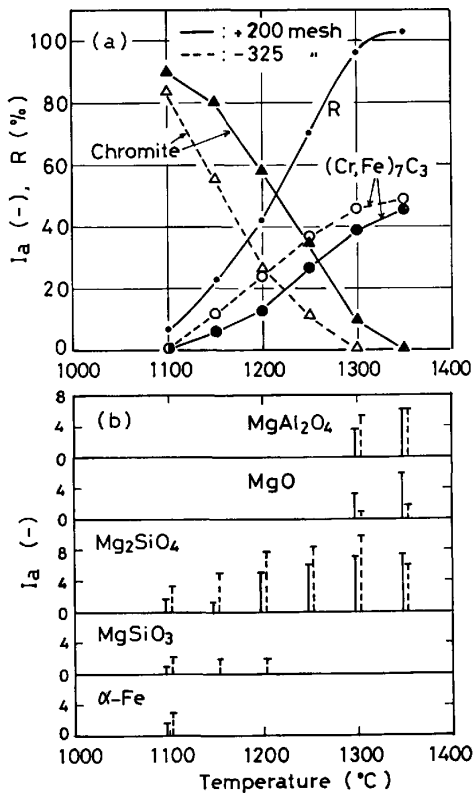


Fig. 2. X-ray analysis of Russian chromium ore reduced at various temperatures for 120 min.

に同定され、鉍石試料の方がクロマイト試料より還元が進行したことを示す。MgOの回折強度はクロマイト試料の場合と同様に細粒より粗粒の方が高く、還元の進行から推定される傾向とは相反する結果である。

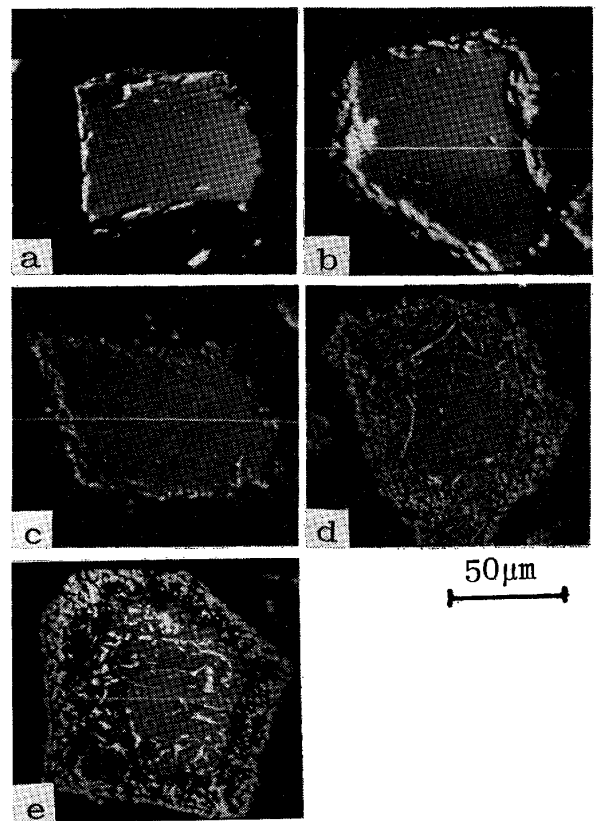
3.2 EPMAによる分析結果

3.2.1 クロマイト試料

Photo. 1は種々の温度で還元したクロマイト粒子の断面の反射電子像を示す。またそれらの標線に沿つての線分析結果をFig. 3に示す。

1100°Cで120min還元したクロマイト粒子は、Photo. 1(a)のように構造の変化がほとんどなく、ただFig. 3(a)において表面にFe濃度の高い金属相がわずかに認められるにすぎない。なお、Photo. 1(a)において粒子のへりの白色部は金属ではなく反射の具合によるものである。

1150°Cで120min還元したクロマイト粒子と1200°Cで30min還元したものは類似の断面組織を呈し、内部の組織はほとんど変化せず表面にのみ金属相が生成している(Photo. 1(b))。この金属相のFe/Cr濃度比はFig. 3(b)に示されるように未還元クロマイトのそれより著しく高い。クロマイト相の組成は粒子の中心部ではほとんど変化がなく、各成分とも原試料に相



(a) 1100°C, 120 min (b) 1200°C, 30 min
(c) 1250°C, 120 min (d) 1300°C, 120 min
(e) 1350°C, 120 min

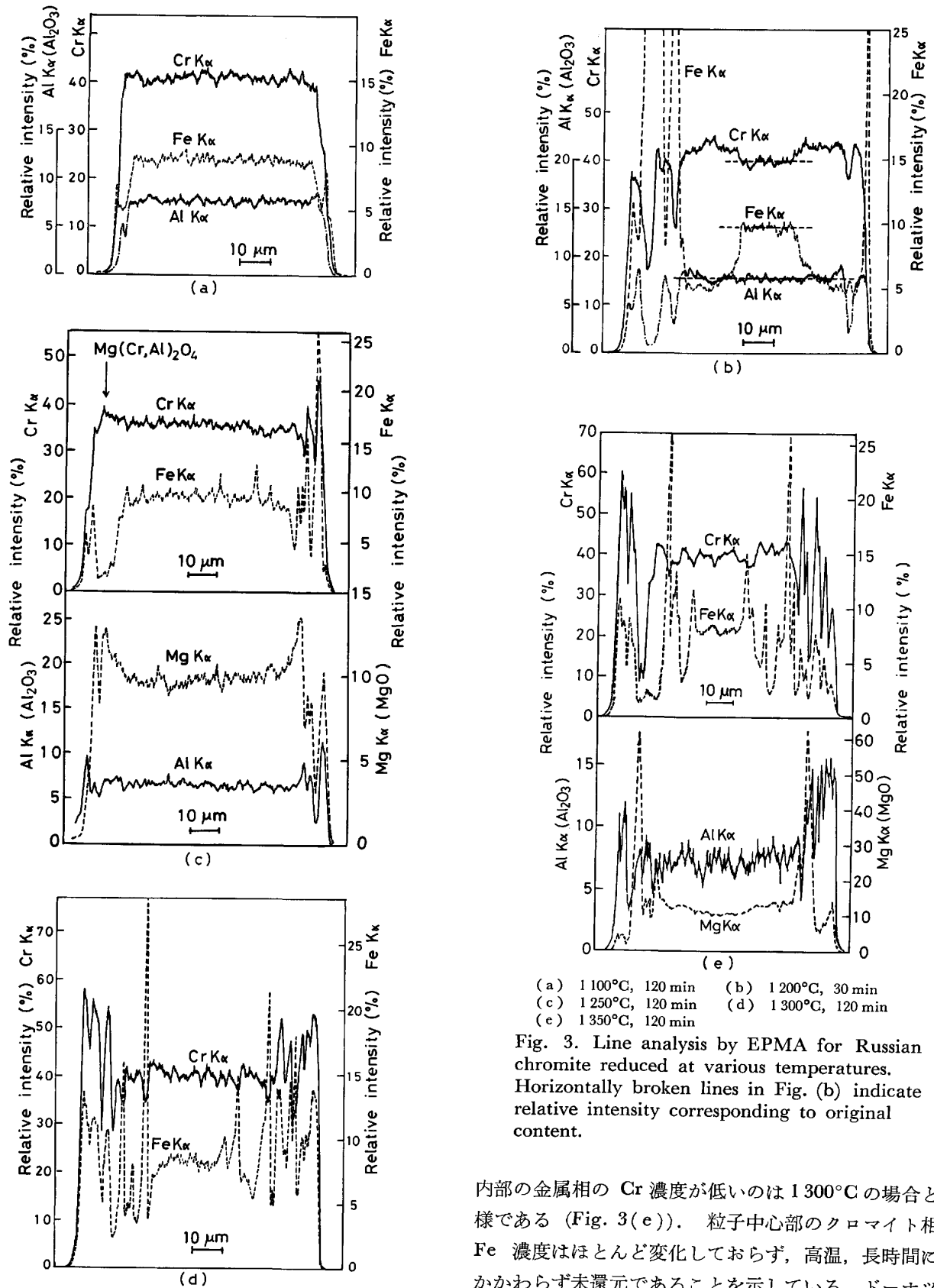
Photo. 1. Reflective electron images of Russian chromite reduced at various temperatures.

当する相対強度を示す。これに対して、周辺部ではFe濃度が低下し、逆にCr濃度が上昇している。また、Al₂O₃の濃度も粒子の表面近くでは少し高まっている。

1200°Cおよび1250°Cで120min還元したクロマイト粒子は表面の金属相のCr濃度がかなり高まり、また内部にも金属相が脈状に生成している(Photo. 1(c), Fig. 3(c))。クロマイト相の組成は粒子の周辺部ではFe濃度がますます低下し、逆にMgOおよびAl₂O₃が濃縮してMg(Cr, Al)₂O₄に近い組成になっている。しかし、内部ではFeは原試料に近い濃度でほとんど還元されていない。

1300°Cで30min還元したクロマイト粒子は金属相が表面にのみ生成しているが、その組成は1250°C以下における短時間還元の試料とは異なりCr濃度が比較的高い。同温度で120min還元した場合は、粒子の表面のみならず内部にもかなり多くの金属相が脈状に生成する(Photo. 1(d))。粒子表面の金属相のCr濃度は著しく高まり、相対的にFe濃度が低下している(Fig. 3(d))。一方、内部の金属相はFe濃度が高く、Feが優先還元されたことを示す。

1350°Cで120min還元したクロマイト粒子では、

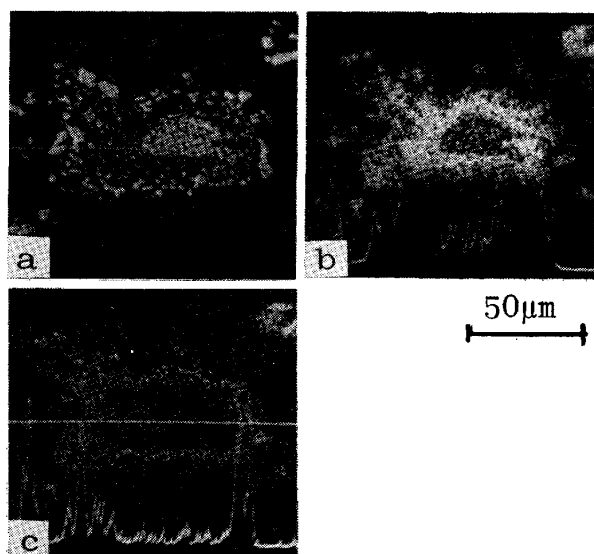


(a) 1100°C, 120 min (b) 1200°C, 30 min
 (c) 1250°C, 120 min (d) 1300°C, 120 min
 (e) 1350°C, 120 min

Fig. 3. Line analysis by EPMA for Russian chromite reduced at various temperatures. Horizontally broken lines in Fig. (b) indicate relative intensity corresponding to original content.

金属相がその表面と内部に生成し、中間に暗黒層が介在する (Photo. 1(e)). 表面の金属相は Cr 濃度が高く

内部の金属相の Cr 濃度が低いのは 1300°C の場合と同様である (Fig. 3(e)). 粒子中心部のクロマイト相の Fe 濃度はほとんど変化しておらず、高温、長時間にもかかわらず未還元であることを示している。ドーナツ形の暗黒層には MgO が相対強度 60% 以上と非常に高濃度に含まれることが注目される (Fig. 3(e)). Al₂O₃ は粒子の表面に近づくほど濃度が高く、表層部では



(a) RE (b) MgK α (c) SiK α

Photo. 2. Reflective electron (RE) and characteristic X-ray (MgK α and SiK α) images of chromite grain in Russian chromium ore reduced at 1350°C for 120 min.

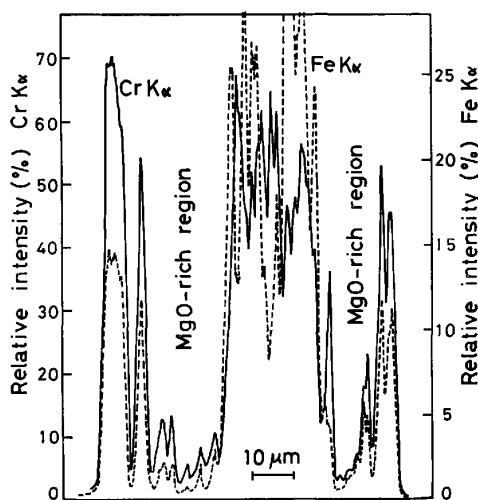


Fig. 4. Line analysis by EPMA for Russian chromium ore reduced at 1350°C for 120 min.

MgAl₂O₄ 相として存在することがX線回折の結果から推定された。

以上は、比較的粗粒の還元クロマイト粒子の EPMA による分析結果である。これに対して、細粒についての結果はとくに図示しなかつたが相違する。たとえば、粒径が 50 μm 程度の粒子は 1300°C で 120 min の還元により中心までクロマイト相の Fe 濃度は低下し金属相が生成している。さらに細粒のものでは線分析を行わなかつたが、粒度別の X 線回折の結果および還元率から判断して、中心まで Fe のみならず Cr の還元も進行している。

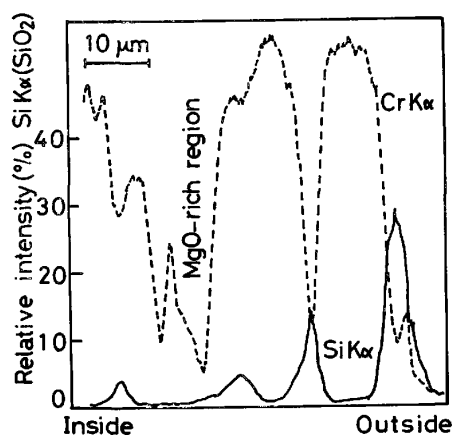


Fig. 5. Line analysis of outer layer of chromite grain in Russian chromium ore reduced at 1350°C for 120 min.

3.2.2 鉍石試料中のクロマイト

鉍石試料の場合は脈石中の SiO₂ の高温域における挙動の追跡に重点をおいて分析した。

Photo. 2 は 1350°C で 120 min 還元した鉍石試料中のクロマイト粒子の反射電子像と Mg および Si の特性 X 線像であり、同一粒子についての線分析結果を Fig. 4 および 5 に示す。同一条件で還元したクロマイト試料の場合と同様に、金属相はドーナツ形の MgO 濃縮層により内外に分割されているが、還元が終了しているため組織の変化はさらに著しく、粒子の中心部にもクロマイト相は残っていない。内部の金属相は Fig. 4 に示されるように Fe 濃度の高いものと低いものが混在し、Fe の優先還元により生じた組成の不均一をなお残している。

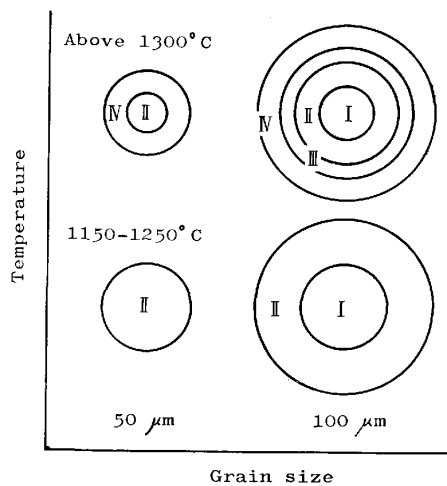
MgO は線分析結果を図示しなかつたが、ドーナツ形暗黒層 (Photo. 2(a), (b)) に相対強度 80% 以上と非常に高濃度に集積し、表面と内部には比較的少ない。

SiO₂ は Photo. 2 (c) の特性 X 線像に示されるように、粒子の表面近くに全面に分布している。Fig. 5 は粒子の表面層を拡大して線分析した結果であるが、SiO₂ は金属粒子の間隙をかなり内部まで侵入しており、MgO および Al₂O₃ とのけい酸塩を形成しているものと推定される。なお、SiO₂ は 1250°C においてすでにクロマイト粒子内に侵入することが観察された。

4. 考 察

4.1 クロマイト粒子の還元過程における組織変化と粒径の影響

Fig. 6 は上述の分析結果ならびに前報^{28) 29)}における熱力学的検討結果に基づいて、クロマイト粒子の還元過程を温度および粒径別に図解したものである。温度は還



- I : Almost unreduced core
 II : Mg(Cr, Al)₂O₄ and low chromium metal
 III : MgO
 IV : MgAl₂O₄ and high chromium metal

Fig. 6. Schematic illustration of zoning distribution of oxide phases formed during reduction of chromite.

元率の段階的上昇と対応させて (Fig. 1), 1150°~1250°C と 1300°C 以上とに区分し, 粒径は 50 μm 以下と 100 μm 前後とに分けて示してある。

1150°~1250°C では, FeCr₂O₄ 成分までの還元のみが進行するので, Fe 濃度が低下したクロマイト相 (最終的には Mg(Cr, Al)₂O₄ 相) と Fe 濃度が比較的高い金属相とが混在した反応層 (II) が形成される. この層は連続的に組成を変化する²⁸⁾ことから気孔率および気孔径が小さく (Photo. 1(b), (c)), ガス拡散にとり大きな抵抗を有すると推定され, 粗粒のクロマイト粒子は長時間還元後にも未反応内核 (I) を残す。

1300°C 以上では, FeCr₂O₄ 成分に続いて MgCr₂O₄ 成分の還元も進行するので, クロマイト粒子の表面には MgAl₂O₄ 相と Cr 濃度の高い金属相とが混在した還元終了層 (IV) を形成する. X線回折によれば, MgAl₂O₄ のピークは Mg(Cr, Al)₂O₄ とは独立に不連続的に現れるので, MgAl₂O₄ は独立相として生成し, 気孔率も相対的に大きいことが推定される. このため, 細粒のクロマイト粒子は長時間還元すれば, IV層は中心部にまで及ぶが, 還元途上では内部に II層が形成される. これに対して, 粗粒のクロマイト粒子は長時間還元後にも II層の内側に未反応内核を残し, その上 IV層と II層の中間に MgO 濃縮層 (III) が発達した多層組織となる。

すなわち, クロマイト粒子の還元過程は, 高温においても粒径の影響を強く受け, ある臨界粒径以上では, それ以下の細粒のものとは反応機構を異にし, 多層構造をとる複雑な進行状態を示し, 還元速度は著しく低下す

Table 2. P_{Mg} and P_{CO_2}/P_{CO} ratio of gaseous phase for various stages of reduction of chromite ($P_{CO} + P_{CO_2} = 0.35$ atm).

Reduction stage	1300°C		1350°C	
	P_{CO_2}/P_{CO}	P_{Mg} (atm)	P_{CO_2}/P_{CO}	P_{Mg} (atm)
Reduction of MgO	1.26×10^{-4}	0.81×10^{-5}	0.84×10^{-4}	3.54×10^{-5}
Reduction of FeO component	3.67×10^{-3}	2.77×10^{-7}	3.98×10^{-3}	7.47×10^{-7}
Reduction of Mg Cr ₂ O ₄ component	0.82×10^{-3}	1.24×10^{-6}	0.88×10^{-3}	3.38×10^{-6}

る. この臨界粒径は, 本研究で用いた試料と反応条件では, 50~100 μm の範囲内にあり, クロマイトの固相還元速度の向上には, それ以下への細粒化が極めて重要であることを示唆する。

4.2 MgO 濃縮層の形成機構

比較的粗粒のクロマイト粒子を 1300°C 以上の高温で長時間還元すると, IV層とII層の中間に MgO 濃縮層が発達することを見出した. この層の形成機構として, 反応後期になると粒子の表面では気相の P_{CO_2}/P_{CO} 比が低下するために MgO が還元され, 生成した Mg 蒸気は内部に向かって拡散していき, II層の前面にいたつて再酸化され MgO として析出するという機構を考えた。

まず, MgO の炭素還元平衡 P_{Mg} を KUBASCHEWSKI らが集録した熱力学値³²⁾を用いて 1300°C および 1350°C について求めると, Table 2 に示すようになり高い値である. 一方, II層の前面における気相の P_{CO_2}/P_{CO} 比は, 粒子の内部でいかなる成分の還元が進行しているかによつて変化する. そこで, FeO および MgCr₂O₄ 成分の還元段階についての $P_{CO} + P_{CO_2} = 0.35$ atm における平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比を推算し[†], それと平衡する P_{Mg} を求めた結果も Table 2 に示した。

MgO の炭素還元平衡 P_{Mg} に比べて, FeO 成分 (したがつて FeCr₂O₄ 成分) の還元段階における P_{Mg} は 2 オーダ近く, また MgCr₂O₄ 成分の還元段階の P_{Mg} は約 1 オーダ低い. したがつて, 粒子の表面で生成した Mg 蒸気は内部に拡散していき, II層の前面で大半が再酸化されると考えられる. ただし, 粒子の表面における MgO の還元が必ずしも平衡に達していないことや II層の前面の P_{CO_2}/P_{CO} 比が表面からのガス拡散により Table 2 に示した値より低下することを考慮すると, 未反応内核が消失し粒子の内部において主に MgCr₂O₄ 成分の還元が進行するようになれば, 粒子内外の P_{Mg} の差はかなり小さくなるので, Mg 蒸気の再酸化は起こり

† 前報²⁸⁾で推定した各成分の活量値を用いて算出した. なお, FeO の優先還元により遊離する Cr₂O₃ の還元平衡 P_{CO_2}/P_{CO} 比は FeO のそれとほとんど同じなので²⁸⁾, 省略した。

にくいものと考えられる。

一方、細粒のクロマイト粒子は還元率が高いので、MgO の遊離量も多いはずであるが、Fig. 1 および 2 に示されるように MgO 相はむしろ少なく、また MgO 濃縮層も観察されなかつた。この原因は細粒では粒子の中心まで FeCr_2O_4 成分、さらには MgCr_2O_4 成分の還元が終了し、気相の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が低下しているため、Mg 蒸気が再酸化し得る場所が粒子内にはなくなり、もつばら MgO の還元だけが起こるためであろう。

このようにして細粒のクロマイトから発生した Mg 蒸気は、一部は試料充てん層の表面から流通雰囲気中に逸出するが、多くは粗粒のクロマイト粒子の内部に拡散していき、上述のように再酸化され MgO として析出する。したがって、粗粒のクロマイト粒子内にはそれ自体の還元によつて遊離した MgO のみならず、細粒のクロマイトの MgO も移行してくるので、異常に高濃度の MgO 濃縮層が形成され得る。

RANKIN²³⁾および KUDRYAVTSEV ら²⁴⁾は種々の段階まで還元したクロマイト粒子の X線回折および EPMA による分析を行っているが、MgO 濃縮層を見出していない。

その原因として、RANKIN の場合は MgCr_2O_4 成分の少ない南阿産クロマイトを用いているので、還元により遊離する MgO が少ないことがあげられる。一方、KUDRYAVTSEV らは MgCr_2O_4 成分の多いソ連産クロム鉱石から製造した炭材内装ペレットを用いているが、粘結剤として添加された水ガラスによつて MgO のスラグ化が促進されている可能性がある。その他、還元条件も影響し、とくに RANKIN の場合は Ar 雰囲気中で炭素還元しており、Mg 蒸気の再酸化が起こりにくい条件になっている。

MgO 濃縮層が形成されるための基本的条件は、先に考察したようにクロマイト粒子の大小および粒子内の位置により気相の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が相違し、MgO の還元と Mg 蒸気の再酸化が別々に進行することである。本研究においては、 $P_{\text{CO}}=0.35$ atm の場合のみならず、CO 雰囲気中でも MgO 濃縮層が形成されることを確認している。このことから反応ガス圧がある程度高い場合に上記の条件が満足されやすく、したがって CO 圧の高い実炉中では、クロマイト粒子の細粒化 (約 $50\ \mu\text{m}$ 以下) を行わなければ、反応後期に MgO 濃縮層が形成されるものと推定される。

4.3 SiO_2 の挙動

脈石中の SiO_2 は、前報²⁶⁾においても指摘し、Fig. 1 と 2 の比較にもみるとおり、高温では還元促進作用を有

している。

還元の進行に伴い、 SiO_2 がクロマイト粒子内に侵入すること (Fig. 5) およびフォルステライトのピークが強くなること (Fig. 2) より、 SiO_2 は高温においてクロマイト粒子内で MgO とさらには Al_2O_3 ともけい酸塩を形成すると考えられる。けい酸塩相の組成は、それが微細に過ぎるため EPMA によつても定量困難であるが、それが熔融状態になれば還元阻害作用をする高融点物質のフラックス化に SiO_2 が寄与することになる。

一方、KUDRYAVTSEV ら²⁴⁾は、粒子内に形成されたけい酸塩相がクロマイト粒子にき裂を発生させることを観察している。これが還元促進作用と結びつくとすれば、いつたん熔融したけい酸塩相が温度変動あるいは MgO の富化や還元進行に伴う組成変化により高融点相を晶出し、それがき裂をもたらすことにより、還元が促進されるという機構が考えられる。

高温における SiO_2 のこのようなフラックス化挙動は、クロマイトの還元促進を考える上で重要な示唆を与えるものである³³⁾。

5. 結 言

種々の段階まで還元したクロマイトおよびクロム鉱石試料について、X線回折および EPMA による分析を行い、還元機構の解明をはかつた。得られた結果を以下に要約する。

(1) 1100°C 以下の還元では、クロマイト粒子の組成および構造はほとんど変化しない。 $1150^\circ\sim 1250^\circ\text{C}$ では、 FeCr_2O_4 成分までの還元のみが進行するので、クロマイト粒子の表面に低 Fe クロマイト相と低 Cr 金属相から成る反応層 (II) が形成され、粗粒のものは長時間還元後にもほとんど未反応の内核 (I) を残す。

(2) 1300°C 以上では、 MgCr_2O_4 成分の還元も進行するので、クロマイト粒子の表面には MgAl_2O_4 相と高 Cr 金属相が混在した還元終了層 (IV) が形成されるが、粒子の内部では MgCr_2O_4 成分の還元が遅れ II 層が形成される。粗粒の場合は、長時間還元後にも中心部に未反応内核を残すとともに、IV 層と II 層の中間に MgO 濃縮層 (III) が発達した多層組織となる。

(3) MgO 濃縮層の形成機構としては、Cr および Fe の還元が終了した部分では気相の $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ 比が低下するため MgO が還元されて Mg 蒸気を発生し、これが粗粒のクロマイト粒子内に拡散していき II 層の前面で再酸化されて MgO として析出するものと推定した。

(4) 脈石中の SiO_2 は還元の進行に伴つてクロマイト粒子内に侵入していき、MgO および Al_2O_3 とのけ

い酸塩相を形成することを見出した。

おわりに、本研究の実施にあたり種々ご協力いただいた東北大学選鉱製錬研究所井上博文助教授はじめ大谷研究室の各位ならびに EPMA の分析操作を担当された同所佐藤雄孝技官に謝意を表す。また、本研究は日本学術振興会の昭和 55 年度流動研究員研究に採択されて実施した研究の成果の一部であることを付記する。

文 献

- 1) 市川和男, 小沢晨哉, 牛山和久, 山中 稔: 日新製鋼技報, 26 (1972), p. 78
- 2) 太田隆美, 芳賀秀夫, 杉田喜四郎, 豊田敏夫, 佐々木清和, 森玉直徳: 鉄と鋼, 61 (1975), S41
- 3) 米花昭二, 杉田喜四郎, 木村義行, 古井健夫, 福田充美: 鉄と鋼, 61 (1975), S40
- 4) V. Ya. BELOGUROV, L. M. IZRAILEV, V. S. KUDRYAVTSEV, V. V. PONOMARENKO and S. A. PCHELKIN: Steel in USSR (1972) No. 7, p. 511
- 5) 金属の新還元プロセスに関するテクノロジー・アセスメント—鉄及びフェロアロイ溶融還元法—(日本産業技術振興会編) (1982), p. 59
- 6) 角戸三男, 稲谷稔宏, 高田至康, 片山英司, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, 69 (1983), S12
- 7) 小坂橋寿光, 浜田尚夫, 片山英司, 稲谷稔宏, 高田至康, 角戸三男, 槌谷暢男: 鉄と鋼, 69(1983), S13
- 8) 片山英司, 高田至康, 角戸三男, 稲谷稔宏, 浜田尚夫, 槌谷暢男: 鉄と鋼, 69 (1983), S14
- 9) 川上正博, 吉賀博文, 野間正泰, 伊藤公充: 鉄と鋼, 69 (1983), S15
- 10) A. N. MOROZOV, S. S. LISNYAK and A. M. BELIKOV: Stahl in English (1963) No. 2, p. 119
- 11) W. L. HUNTER and D. L. PAULSON: U. S. Bur. Mines, Rep. Invest., 6755 (1966)
- 12) 杉浦精治, 飯島 繁, 高島利夫: フェロアロイ, 15 (1966), p. 381
- 13) 高島利夫, 飯島 繁: 鉱物学雑誌, 8 (1967), p.251
- 14) 山岸一雄, 佐賀淳一: フェロアロイ, 18 (1969), p. 196
- 15) 山岸一雄, 佐賀淳一: フェロアロイ, 21 (1972), p. 6
- 16) N. A. BARCZA, P. R. JOCHENS and D. D. HOWAT: Elect. Furn. Conf. Proc., 29 (1971), p. 88
- 17) Kh. N. KADARMETOV: Russian Metall. (1975) 6, p. 78
- 18) L. B. McRAE and F. K. SIEBRITS: National Institute for Metallurgy, Rep. No. 1724(1975)
- 19) N. L. WOOLLACOTT and J. B. SEE: National Institute for Metallurgy, Rep. No. 1950(1978)
- 20) C. A. PICKLES, S. S. WANG, A. McLEAN, C. B. ALCOCK and R. S. SEGWORTH: Trans. ISIJ, 18 (1978), p. 369
- 21) R. H. NAFZIGER, J. E. TRESS and J. I. PAIGE: Metall. Trans., 10B (1979), p. 5
- 22) W. J. RANKIN: Trans. Inst. Min. Metall., 88 (1979), C107
- 23) W. J. RANKIN: Arch. Eisenhüttenwes., 50 (1979), S373
- 24) V. S. KUDRYAVTSEV, L. P. KOSTENENKO, L. F. SHCHUGAREVA, V. Ya. BELOGUROV and L. L. ZAV'YALOVA: Russian Metall. (1975) 6, p. 5
- 25) 片山 博, 田中章彦: 室蘭工業大学研究報告, 8 (1973), p. 75
- 26) 片山 博, 田中章彦: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 1289
- 27) 片山 博: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 207
- 28) 片山 博, 徳田昌則: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 331
- 29) H. G. KATAYAMA and M. TOKUDA: Trans. ISIJ, 20 (1980), p. 154
- 30) 白水晴雄: 鉱物学雑誌, 4 (1959), p. 82
- 31) 荒井康夫, 永井彰一郎: 化学と工業, 16 (1963), p. 59
- 32) O. KUBASCHEWSKI, E. LL. EVANS and C. B. ALCOCK: Metall. Thermochem. (1967), p. 421 [Pergamon Press]
- 33) 片山 博, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 67 (1981), S665