クロムテッ鉱の2,3の性質*

Some Properties of Chromite Ore

高 畠 利 夫 (Toshio Takabatake)**

飯 島 繁 (Shigeru Iijima)**

1. ま え が き

高炭素フェロクロームの製造原料として輸入されているクロムテッ鉱々石には産地によってかなり性状の異なる色々な種類のものがあり、その性状の違いが電気炉内での製錬反応に大きな影響を及ぼす。即ち炭素加熱還元の初期に比較的還元反応を受けにくい難溶性鉱石と呼ばれる鉱石があり、これは未還元の酸化クロム分を多く含んだまま連続操業中の炉床近くまで達しそこに蓄積されつゝある炭化クロム鉄溶湯と反応して脱炭反応を生じ、製品メタル中の炭素含有量を飽和点以下の適宜な値に規制する作用を有する点でむしろ好ましい影響を及ぼす。これに対し比較的還元反応を受けやすい易溶性鉱石と呼ばれている鉱石があり、これは還元反応が速かに進行して炭化クロム鉄の生成を促進する。従って、例えば炭素含有量規格が6%以下の高炭素フェロクロームを製造する場合、安定した連続操業を行なうためには鉱石の性質を明らかにしそれらの適正な組合せを決定することが一つの重要なポイントになっている。

本研究は以上の観点から鉱石固有の鉱物学的特徴とそれらの鉱石が製錬過程で示す性質(難, 易溶性)との関連性を明らかにすることを目的として、産地の異なる数種のクロムテッ鉱々石につき鉱物組成を決定すると共に還元試験を行ないその化学変化の過程を明らかにした。こゝではそのうち特に現場経験的に難溶性, 易溶性およびそれらの中間的性質を示す代表的な3銘柄の輸入鉱石についての実験結果を報告する。

* 1966年10月8日 四学会連合学術大会にて講演

** 日本電工株式会社金沢工場

2. 実験方法

2.1 試料

試料としてイラン鉍 2 種類, 南阿鉍およびインド鉍各 1 種類の計 3 銘柄 4 種類の鉍石を採った。いずれも塊状鉍石で製錬工程ではそれぞれ難溶性, 中性, 易溶性を示す鉍石である。化学組成を第 1 表に示した。

第 1 表 試料鉍石の化学分析値 (%)

試 記 号	料 産 地	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. loss	Total	製錬過程で 示す性質
A-1	イラン	47.41	6.47	11.82	8.30	0.82	19.40	5.31	99.53	混合状態で 難溶性
A-2	イラン	56.74	1.74	13.79	9.31	0.59	15.25	1.76	99.18	
B	南 阿	45.82	6.84	12.90	11.52	2.11	15.53	3.67	98.39	中 性
C	インド	49.45	6.06	21.32	5.98	2.11	14.40	1.86	101.18	易溶性

(註) Ig. loss 測定条件は 900°C, 2hr

第 1 表でイラン鉍 A-1, A-2 は同一入荷ロットの中から破面の違いをみて 2 つのグループに分けたものである。A-2 は A-1 より Cr 分がかなり高い。又, 南阿産の試料 B は Al が高く, インド産の試料 C は Fe が高いのが特徴である。

2.2 鉍物組成の決定

鉍物組成の決定方法としては第 1 表に示した試料の化学分析のほか, 試料薄片を顕微鏡観察して鉍物の集合状態を調べ, 又, X 線粉末法による解析を行なって顕微鏡観察結果と対比した。

更に重液選鉍法を用いて鉍石中の主成分である chromite と脈石とを分離しそれらの各々を化学分析して試料による違いを調べた。重液は Clerici の液を使用した。

chromite と脈石をきれいに分離する操作はなかなかむずかしく, 又, 試料鉍石の種類によって重液選鉍上の処理条件を変えなければならなかった。一般的な処理条件は粉碎粒度は結晶の大きいイラン鉍では 100~120 mesh, 結晶の細かい南阿鉍, インド鉍では 150~200 mesh とし, 重液の比重は 2.95~3.85 間で選択し, 重液の温度は 50°~65°C 間で選択保持して行なった。

分離状態の良否のチェックは **chromite** の場合は顕微鏡による残留脈石の観察と、**chromite** 中には含まれないで脈石中にのみ含まれる SiO_2 分の分析値から判定した。脈石を採取する場合は顕微鏡観察によったが **chromite** と脈石との分離状態の良否は分析値から判定した。

2.3 還元試験

還元試験は試料鉱石およびコークスを 100 mesh 以下に粉碎し、鉱石 100 g に理論必要量の 20% 増しのコークスを添加し、この混合物を黒鉛のつぼに入れ 15 kW 高周波加熱炉中で加熱した。還元温度は 1200°, 1400°, 1600°C の 3 点で、保持時間は各温度につき 20, 40, 60 min の 3 通りで実験を行った。

以上の条件で 4 種類の試料につき還元試験を行ない、その生成物を形態分析して Cr および Fe についての還元率を求め試料鉱石の被還元性を調べた。又、生成物を X 線粉末法により解析し還元過程での化学変化の状態を調べた。

3. 実験結果

3.1 薄片の顕微鏡観察

各試料薄片の顕微鏡写真の例を第 1 図～第 4 図に示した。

第 1 図はイラン産の試料 A-1 の写真で、**chromite** 粒子は大きく且つわれ目がありその中にも脈石が貫入している。灰色を呈している脈石の多くは **serpentine** であるが明るい色調の部分に少量の **olivine** がみられ、又各所に **olivine** が風化して **serpentine** に変わりつゝあると思われる部分を伴っている。なお開放ニコルにしたときの **chromite** の色調は暗赤色である。

第 2 図に見られるようにイラン産の試料 A-2 では **chromite** 粒子は極めて大きくわれ目は殆どない。**chromite** が鉱石の大部分を占め脈石の量が少いのが特徴である。又 **chromite** は開放ニコル下で暗赤色を呈し、且つ 1 個の粒子の内部に色彩の濃淡がみられ化学成分的に均質でないことが想像される。試料 A-2 のもう一つの特徴は第 2 図に見られるように脈石の中に緑色の **uvarovite** ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) を伴っていることである。第 2 図で一番明るい部分は **serpentine** で脈石の主成分であるが少量のせんい状の **talc** も見られる。そのほかの脈石鉱物では **pyroxene** がかなり存在し、これは

第1図 試料 A-1 (イラン鉱) の顕微鏡写真。直交ニコル, $\times 20$

第2図 試料 A-2 (イラン鉱) の顕微鏡写真。開放ニコル, $\times 20$

第3図 試料 B (南阿鉱) の顕微鏡写真。直交ニコル, $\times 20$

第4図 試料 C (インド鉱) の顕微鏡写真。直交ニコル, $\times 20$

enstatite 系のものと思われた。

第 3 図に示したように南阿産の試料 B はイラン鉱に比べ chromite が非常に細かく且つかどばった形状をしているのが特徴である。開放ニコル下での chromite の色調はイラン鉱より赤色が強い。第 3 図で見られる脈石の大部分は carbonate であるが他の脈石鉱物としては talc および serpentine を伴っている。

インド産の試料 C では chromite は細粒で粒子が丸みを帯びている特徴があり、又 第 4 図の例でもみられるように分布状態が一樣でなく疎密がある。開放ニコル下での chromite の色調は殆ど黒に近い。脈石は第 4 図の褐色にみえる部分が carbonate で恐らく siderite に近い成分のものと思われる。青色にみえる部分は serpentine である。

3.2 X 線解析結果

X 線粉末法による各試料の回折チャートの略図を第 5 図に示した。各試料とも chromite の回折線は当然殆ど同じパターンで現われているが脈石鉱物の違いは明瞭である。

試料 A-1 と A-2 では脈石鉱物は serpentine のみが認められ他の微量鉱物は検出されなかった。又 A-2 は A-1 に比べ脈石の包含量が少いことを示している。

試料 B の脈石鉱物は talc と dolomite の線が強く検出され serpentine よりも量的に多いと推定される。

試料 C では脈石鉱物として serpentine のみが強く検出され量的にも多いことを示している。

以上の X 線回折による解析結果は前述の顕微鏡観察の結果とほぼ一致し例えば試料 B の薄片で観察された carbonate が dolomite であることなどが確認された。しかし若干一致しない点もあり、顕微鏡下で量的にかなり多くみられた試料 C の carbonate は X 線的に検出されなかった。これは X 線試料として代表的なデーターをとるために数十 Kg の大きなサンプルロットから縮分採取したのに対し、顕微鏡観察は限られた数個の試料によったためである。

3.3 X 線回折データーから求めた chromite の格子定数

各試料の chromite の回折線も詳細に測定するとそれらの回折角度に微小

第5図 試料鉱石の X 線回折図

第 2 表 顕微鏡観察および X 線解析による鉱物組成一覧表

試料	A-1 (イラン鉱)			A-2 (イラン鉱)			B (南阿鉱)			C (インド鉱)		
	鉱物	状態	状態	鉱物	状態	状態	鉱物	状態	状態	鉱物	状態	状態
1. 顕微鏡組織	(1) chromite:	粒子が大 きくわれ 目がある	粒子が大 きい	(1) chromite:	粒子が大 きい	粒子が大 きい	(1) chromite:	細粒状で かたはつ ている	細粒状で かたはつ ている	(1) chromite:	細粒で丸 みをおび ている	細粒で丸 みをおび ている
	(2) serpentine:	脈石の主 成分をな す	脈石の主 成分をな す	(2) serpentine:	脈石の主 成分をな す	脈石の主 成分をな す	(2) carbonate:	脈石の主 成分をな す	脈石の主 成分をな す	(2) serpentine:	脈石の主 成分をな す	脈石の主 成分をな す
	(3) olivine:	少量存在 する	少量存在 する	(3) pyroxene:	少量存在 する	少量存在 する	(3) serpentine:	少量存在 する	少量存在 する	(3) carbonate:	少量存在 する	少量存在 する
				(4) uvarovite:	少量存在 する	少量存在 する	(4) talc:					
				(5) talc:								
2. X 線の組成	(1) chromite	VS	VS	(1) chromite	VS	VS	(1) chromite	VS	VS	(1) chromite	VS	VS
	(2) serpentine	S	W	(2) serpentine	W	W	(2) serpentine	S	S	(2) serpentine	VS	VS
3. chromite の 格子定数 a_0		8.331	8.320		8.320	8.341		8.350				
	各種 spinel の 格子定数 a_0	MgO·Al ₂ O ₃ 8.066	FeO·Al ₂ O ₃ 8.067	MgO·Cr ₂ O ₃ 8.316	FeO·Cr ₂ O ₃ 8.358	MgO·Fe ₂ O ₃ 8.368	FeO·Fe ₂ O ₃ 8.375	(K. W. Andrews)				

な差があり, これは同じ $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ のスピネル型結晶であるが各元素の構成比が試料により異なるためである。chromite の各格子面からの回折角から求めた格子定数 a_0 の平均値 $\bar{a}_0$ を各試料毎に求めた結果, 8.320 から 8.350 の間で差があり, それらを Andrews¹⁾ が求めた各種スピネルの格子定数と比較するとイラン鉱では $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 (a_0=8.316)$ に近く, 南阿鉱, インド鉱の順に $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 (a_0=8.358)$ に近い値を示した。

以上に述べた顕微鏡観察および X 線回折による実験結果を総括して第 2 表に示した。

3.4 chromite と脈石の分離および個別分析結果

各試料を前述した方法で chromite と脈石に分離しその各々を化学分析した結果を第 3 表に示した。

第 3 表 Chromite と脈石の分離による個別分析結果 (%)

	試 料	成 分							
		Cr_2O_3	SiO_2	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	Ig. loss	Total
chromite	A-1 (イラン鉱)	60.30	0.20	13.79	9.20	0.54	14.29	(+)0.15	98.17
	A-2 (イラン鉱)	59.35	0.25	13.64	9.75	0.34	14.51	(+)0.24	97.60
	B (南阿鉱)	54.13	0.60	16.80	13.08	0.49	13.08	—	98.18
	C (インド鉱)	62.51	0.51	25.02	6.05	0.17	7.92	(+)0.84	101.34
脈 石	A-1 (イラン鉱)	2.30	29.70	2.56	1.26	3.94	38.31	21.98	100.05
	A-2 (イラン鉱)	9.59	23.25	3.10	5.81	6.96	27.99	21.52	98.22
	B (南阿鉱)	13.34	19.70	4.39	6.02	8.01	25.31	22.06	98.83
	C (インド鉱)	7.45	27.30	2.98	5.92	2.67	17.58	17.58	81.48

第 3 表の結果から明らかなように chromite の方はほぼ純粋に分離採取できたが, 脈石の方はまだ若干の Cr 分が残っており chromite が完全には除去されていないことを示している。但し試料 A-1 の脈石は最も良く分離されており, 又 試料 A-2 は前述したように脈石中に Cr 化合物である uvarovite を伴うので脈石中の Cr 分析値は高いがそれがすべて chromite の分離除去不良に起因するものではない。顕微鏡による観察の結果では分離状態はむしろ良好であった。試料 B の脈石が最も分離が悪く試料 C の脈石も良くないが, これはイラン鉱に比べてこの 2 種類の鉱石は結晶粒子が細かいために 150 mesh 以下に粉碎した後もなお脈石に chromite の微粒子が附着

した粒子が残っているためである。

又一般に脈石の方が chromite よりも純粋に分離採取しにくいのは重液選鉱の性質から沈降部分を採取する chromite の場合はよい結果が得られるが、浮上部分を採取する脈石の場合は表面張力の影響などによって液より比重の大きい chromite 粒子の一部が脈石と共に浮上して残り、完全分離されないためと考えられる。

次に 第 3 表の内容に注目すると同じイラン産である 試料 A-1 と A-2 の chromite は非常に類似した組成をもっており FeO が低く MgO が高いのが特徴である。もとの鉱石の分析結果では A-1 は Cr 分が低く A-2 は高かったが、この結果と対比すると chromite の組成には殆ど差がなく、A-2 は A-1 に比べて脈石の含有量が極めて少ないということがわかる。

南阿産試料 B の chromite は Cr 分 が最も低く Fe はイラン鉱より高い。又 Al_2O_3 が他の試料に比し最も高いのが特徴である。

インド産試料 C の chromite は Cr 分は最も高いが Fe も極めて高く Al_2O_3 , MgO が低いことが特徴である。

脈石の成分は、試料 A-1 は SiO_2 と MgO が主成分で MgO は他試料に比べ最も高い。試料 A-2 は SiO_2 , MgO のほかに Cr_2O_3 と CaO が若干高くなっているがこれは uvarovite ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) に対応するものと考えられる。

試料 B の脈石は Cr_2O_3 がかなり高いがこれは分離不十分のため chromite の残留によるものと考えられる。又 CaO が高いのは脈石中に dolomite を多く含むことに対応する。

試料 C の脈石の組成は SiO_2 に対する MgO の量比が非常に小さく 0.7 以下となっており、他試料に比べて脈石がかなり低融点組成に寄っているのが大きな特徴である。

その他第 3 表の結果から明らかになった事実は、鉱石の灼熱減量はすべて脈石に起因しており chromite ではなく、又鉄は殆ど chromite 中に含まれていて脈石中には少ないことなどである。

3.5 還元試験結果

還元試験生成物の化学分析結果を第 4 表に示した。第 4 表の結果をみると一般に還元温度が高くなるにつれ還元反応が促進され、還元された形の Cr,

第4表 コークスによる還元試験結果

還元 温度・℃	試 料		A-1 (イラン鉱)				A-2 (イラン鉱)				B (南阿 鉱)				C (インド鉱)							
	保持時間 min		成 分		20		40		60		20		40		60		20		40		60	
1200	total Cr (%)		32.22	32.81	32.55	33.17	33.88	34.76	28.18	28.79	29.24	30.97	30.89	31.15								
	metallic Cr		5.42	16.17	10.11	2.79	3.57	3.35	3.78	7.94	6.62	6.45	8.48									
	total Fe		10.25	10.45	10.16	9.46	9.58	9.76	9.30	9.66	15.23	15.47	15.35									
	metallic Fe		5.57	7.43	6.27	4.55	3.52	6.25	5.10	6.23	7.24	9.35	10.77									
	SiO ₂		6.75	7.02	6.82	2.85	2.75	2.80	3.66	3.70	4.86	6.22	5.86									
	CaO		0.92	1.27	3.06	0.54	0.48	0.60	2.05	2.17	0.97	1.09	1.21									
	Al ₂ O ₃		8.06	8.35	7.50	7.96	8.29	8.18	10.35	10.92	9.37	5.84	5.84									
1400	MgO		18.12	19.44	17.60	13.45	13.15	13.67	15.01	15.01	13.53	12.31	13.00									
	C		12.26	10.01	10.88	15.54	14.88	14.40	12.33	12.12	11.56	14.05	13.24									
	total Cr (%)		36.94	39.34	39.07	41.74	42.09	38.13	31.06	35.71	34.48	34.32	36.96	37.40								
	metallic Cr		28.10	37.41	36.27	30.73	30.90	19.72	17.23	33.37	32.12	20.33	32.56	33.79								
	total Fe		11.03	11.61	11.32	11.98	12.22	11.14	10.15	12.60	12.02	16.43	18.91	18.96								
	metallic Fe		9.64	11.15	10.92	11.09	5.97	8.95	8.63	12.26	11.90	14.44	18.70	18.84								
	SiO ₂		7.94	8.42	8.52	3.39	3.60	3.19	9.20	10.47	8.35	7.61	8.83	9.07								
1600	CaO		1.10	1.10	1.04	0.95	1.43	0.83	2.78	2.53	2.29	0.96	1.20	1.32								
	Al ₂ O ₃		8.67	9.20	9.09	9.48	9.38	8.07	9.60	12.50	13.34	7.77	7.90	8.19								
	MgO		22.00	22.92	23.13	16.69	17.04	15.04	15.53	17.62	18.50	13.70	13.61	15.27								
	C		7.21	5.34	5.43	8.77	8.82	11.39	10.78	5.16	6.62	10.53	7.83	7.35								
	total Cr (%)		40.16	41.03	41.66	46.19	45.84	46.89	36.85	36.77	37.65	42.24	42.33	41.18								
	metallic Cr		39.13	40.11	41.14	43.29	42.78	45.75	35.36	35.36	36.92	40.72	40.19	38.96								
	total Fe		11.90	12.19	12.48	13.47	12.76	14.09	12.81	12.93	21.15	21.03	20.42	20.42								
1200	metallic Fe		10.92	11.96	12.02	12.66	12.66	14.07	10.20	11.33	12.89	19.83	18.42	18.13								
	SiO ₂		9.02	8.60	8.55	3.72	4.02	3.88	9.46	9.68	9.42	9.00	9.34	9.34								
	CaO		1.27	1.27	1.16	1.33	1.21	1.09	2.54	2.66	2.54	1.69	1.57	1.81								
	Al ₂ O ₃		9.41	9.51	9.30	10.73	10.95	11.28	14.27	14.27	9.84	7.77	7.59	7.59								
	MgO		24.05	23.89	23.64	17.79	18.84	17.79	19.64	19.64	19.55	16.40	16.23	16.58								
	C		4.30	4.05	4.35	5.75	5.37	4.95	4.41	4.07	4.29	4.43	4.69	4.69								
	配 合	鉱 石 コークス		100 21.6		100 25.7		100 21.3		100 25.2												

Fe 分が増加するとともに配合した炭素は減少し又他の諸成分も濃縮されて含有率が増加している。しかし例外的な変化を示す部分もみられ、又同一温度で時間に対する変化も試料によりかなり異なる。そこで第 4 表の結果から各還元条件における Cr と Fe の還元率を求め、それぞれ第 6 図および第 7 図にグラフで示した。

$$\text{Cr の還元率} = \frac{\text{metallic Cr \%}}{\text{total Cr \%}} \times 100 (\%)$$

第 6 図 コークスによる試料鉬石の Cr 還元率

$$\text{Fe の還元率} = \frac{\text{metallic Fe \%}}{\text{total Fe \%}} \times 100 (\%)$$

第 7 図 コークスによる試料鉬石の Fe 還元率

先ず第6図のCr還元率をみると1200°Cでは試料によって被還元性により差を生じ、試料A-2が最も還元されにくく、試料A-1は経時的に還元率が減少している部分があるが全般的には還元されやすいとみられる。他の2試料は中間的な値を示している。

1400°Cでは短時間では試料により還元率に差を生じ試料A-1が被還元性が最もよいが40 min以上経過すると試料A-2以外はすべて90%以上還元され試料による差は小となる。試料A-2は経時的に還元率が減少しているが全般的に還元されにくい傾向を示している点は1200°Cのときと同じである。

1600°CではCrの還元は急速に進み、20 minですべて90%以上還元され試料による差は殆どみられない。

次に第7図のFe還元率に注目すると一般に低温度短時間の条件での還元率はCrの場合よりかなり高い。試料A-2は1200°Cおよび1400°Cで経時的に一度還元率が減少し再び上昇しており、又一般に他の試料より還元率が低い。他の試料は各温度で試料による還元率の差は大きくなく、1400°C～1600°Cでは20 minで80%以上に達している。

3.6 還元生成物のX線解析結果

還元試験生成物のX線粉末法による回折図を第8図～第10図に示した。

第8図は1200°C 60 minの場合で各試料とも元のchromite組織がまだ多量に残っており、一方chromium carbideも生成して還元反応が進みつつある段階を示している。又元の脈石鉱物の組織は完全にこわれて消滅しており、新しくforsteriteとspinelが生成しかけている。但し試料A-2ではforsteriteは検出されず、試料Bではspinelが他の試料よりやや強く現われている。

第9図は1400°C 60 minの場合で、元のchromite組織は殆ど消滅しかけておりchromium carbideは多量に生成して還元反応が完了しかけていることを示している。又forsteriteおよびspinelも増加している。

第10図は1600°C 60 minの場合で、元のchromiteは完全に消滅しspinelは増加している。又この温度下では新しい二次的な鉱物としてpericlaseが強く現われていることが特色である。

以上の還元生成物のX線解析結果を一覧表にまとめて第5表に示した。試料による差異を詳細に観察すると、1200°Cでは試料A-2は元のchromite

第8図 還元生成物の X 線回折図 (1200°C, 60 min)

試料A-1 (イロニル)

○ Chromite
X (Cr,Fe)₃C₂
△ Spinel
* Forsterite

試料A-2 (イロニル)

試料B (南阿ニル)

試料C (インドニル)

回折角 (θ°) target: Co, filter: Fe

第9図 還元生成物の X 線回折図 (1400°C, 60 min)

第 10 図 還元生成物の X 線回折図 (1600°C, 60 min)

第5表 還元生成物の X 線解析結果一覧表

試料	還元条件	X線解析結果				
		magnesio-chromite (Mg·Fe)O· (Cr·Al) ₂ O ₃	chromium-carbide Cr ₇ C ₃	spinel MgO·Al ₂ O ₃	periclase MgO	forsterite 2MgO·SiO ₂
A-1 (イラン鉱)	1200°C 60 min	S	M	VW	N	VW
	1400 60	VW	S	W	N	W
	1600 60	N	M	M	VVS	VW
A-2 (イラン鉱)	1200 60	VS	W	VW	N	N
	1400 60	VW	S	W	N	W
	1600 60	N	M	M	S	N
B (南阿鉱)	1200 60	M	M	W	N	VW
	1400 60	VW	S	M	N	W
	1600 60	N	M	S	S	VW
C (インド鉱)	1200 60	S	M	VW	N	VW
	1400 60	VW	S	W	N	W
	1600 60	N	M	W	VS	N

(註 Target Co, Filter Fe)

が多量に残っている一方, chromium carbide の生成が少なく, 前述の被還元性が悪かった事実と符合している。又 1600°C で 試料 A-1 は periclase が極めて強く現われるがこれは元の鉱石中の MgO が高いことと対応し, 試料 B と C の spinel の生成量が前者が多く後者が少く検出されているのもそれぞれ元の鉱石の Al_2O_3 含有量の多寡と一致している。

4. 考 察

以上の実験結果により, 現場経験的にそれぞれ難溶性, 中性, 易溶性を示す違ったクロムテッ鉱々石についてそれぞれどのような鉱物学的組成を有し, 又粉状で炭素加熱還元された場合どのような被還元性を示すか, 更にその還元過程の各ステップでどのような化学的变化をたどるかなどがほぼ明らかになった。

クロムテッ鉱々石の鉱物学的組成を明らかにする上で, 鉱石そのままを化学分析するほかに chromite と脈石を分離し個別分析することは極めて有効である。なぜならクロムテッ鉱々石のように主成分である chromite が Fe, Mg, Cr, Al などの原子が互に置換しあった spinel 型結晶からなり, 脈石中にも又 Mg, Al, Cr 等を含む鉱物を伴う鉱石では, 鉱石そのままの化学分析だけでは鉱物組成の定量的な決定は不可能だからである。試料 A-1 と A-2 は現場的には混合状態で難溶性とされているが, 破面の違いから分類され, 上記の分離実験の結果 chromite の組成は両試料とも殆ど同一で, A-1 の脈石含有量が A-2 の数倍も多い点で異っていることが明らかになったのである。鉱石の難, 易溶性を左右する因子の一つとしてこの脈石の包含量が考えられるが, この点については後述する。

還元試験の結果について総合的に考察すると, 1200°C 程度の比較的低温段階で鉱石中の Fe 分の過半量と Cr 分の一部が還元され, 試料によって還元速度が若干異なるが, その差は Cr, Fe 分とも 10~20% 程度で, 1400°C , 1600°C と高温になると急速に還元が進み試料による差はわずかになる。従って鉱石が炉内で還元されてゆく速さの差異は比較的低温度の段階で生じることが予想される。但しこれは鉱石を粉状にし炭材とよく接触させた場合の実験結果で, 塊状鉱石を塊のままで使用する製錬炉内では又かなり違った状態が生じるものと考えられる。

還元生成物の X 線解析結果について一考してみると, 製錬炉内で還元溶融

される物質は高炭素フェロクロームの場合最終的に 1700°C 以上に達するが、実験では 1600°C までで、還元生成物はまだ完全には溶融せず、焼結した状態で、生成した金属の小粒子が点々と附いた状態である。そして前述のようにこの物質を X 線解析すると二次的な鉍物として periclase が多量に生成していた。一方製錬炉から溶融状態で排出されるスラグを X 線解析するとその主成分は spinel と forsterite であり、periclase は存在しない。これらの事実から前記の periclase は還元過程における中間生成物であり、更に高温に至って脈石中の珪酸分その他と結合、溶融しスラグを生成してゆくものと考えられる。

クロムテッ鉍石の難、易溶性を決定する要因は多数あってそれらが相互に影響し合うと考えられるので、適確に指摘することは困難であるが、今回の実験結果をもとに関連すると思われる諸要素を摘出し 第 6 表に示してみた。

第 6 表では難、易溶性に影響すると考えられる要因を 3 項目に大別してみたが、chromite の影響は鉍石の主成分をなすことから最も大きいと考えるのが妥当と思われる。chromite 粒子の状態は塊鉍石が炭素加熱還元を受ける過程で異った状態変化を経る原因の一つと考えられるし、研究結果では難溶性のイラン鉍の chromite 粒子は粗大であることが特徴の一つであった。

chromite の組成は要因の一つと考えられるが、特に MgO/FeO 比は MgO が低く FeO が高い chromite 程還元変化を受け易いと考えられるので難易溶度を決定する尺度の一つになるとみてよい。

脈石の影響は特に塊鉍石の場合、長沢氏の研究²⁾などでも知られているように製錬過程で発汗現象を生じるので、脈石の分布状態、含有量および組成、特に MgO/SiO_2 比などが大きな影響をもつものと考えられる。今回の研究結果では易溶性のインド鉍石は著しく MgO/SiO_2 比が低いことがわかった。又脈石の含有量は鉍石によって著しい差があり、一般に脈石が多い程加熱変化を受けやすく、易溶性の原因になると考えられる。試料 A-1 と A-2 は混合使用した場合難溶性を示すのであるが、第 6 表に示した脈石含有量の違いからみて、恐らく A-2 は極めて強い難溶性を示し A-1 はそれよりかなり易溶性を示すものと推定される。但しこの点については確認していない。

その他の原因の項に挙げた鉍石の物理的諸性質は電気炉による現場操業において、製錬反応に大小の影響を及ぼすものと考えられるが、未調査のため今後の課題として取り上げてゆきたい。

5. む す び

高炭素フェロクロームの製造に際し、鉍石の難溶度という特性はかなり広範囲な性質を指す尺度であるために、今回の実験結果だけからその判定規準を適確に割り出すことは困難であるが、その大まかな関連性を明らかにすることができた。従って今後の課題としては更に多種類の鉍石についてその鉍物学的な特性を明らかにするとともに、現場経験的事実との関連性を求め、更にその理論づけを行なうことが必要と考えられる。

終りに臨み本研究に多大の御助力を頂いた金沢大学理学部の杉浦精治教授および中野寿教官、それぞれ専門の立場から助言を頂いた駒井聡吉、中村 毅の両氏および常に実験に協力された高槻松夫君、上山靖二君、宗広健吾君に深甚の意を表する。

(1967 年 1 月 30 日受理)

文 献

- 1) K. W. Andrews; Trans, Brit. Cer. Soc. 50, 47-74 (1951)
- 2) 長沢四郎; フェロアロイ, 12, No. 5-6 (1963)