- (7) Y. Tada, M. Harada, M. Tanigaki and W. Eguchi: Rev. Sci. Instrum., **49** (1978), 1305; I & EC Fundamentals, **20** (1981), 333.
- (8) J. L. Bates: Thermal Diffusion and Electrical Conductivity of Molten and Solid Slags, Battelle Pacific Northwest Lab. Report, (1976),
- (9a) G. J. Janz (editor): *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York, (1967).
- (9b) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann: *Introduction to Ceramics, 2nd. Ed.*, Jhon Wiley & Sons, New York, (1975), 630.
- (10) たとえば, 山内二郎, 森口繁一, 一松 信: 電子計算機のための数値計算法 I, 培風館, (1967), 160.
- (11) Y. S. Touloukian (editor): *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*, Vol. 1, Macmillan Press, London, (1967), 768.
- (12) 日本鉄鋼協会編: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, (1972), 23.
- (13) Y. Takahashi, H. Yokokawa, H. Kadokura, Y. Sekine and T. Mukaido: J. Chem. Thermodyn., **11** (1979), 379.
- (14) 萩野和巳, 西脇 醇, 羽原康裕, 水口敬一: 鉄と鋼, **67** (1981), S821.
- (15) 桜谷敏和, 江見俊彦, 太田弘道, 早稲田嘉夫: 鉄と鋼, **68** (1982), S19.

日本金属学会誌 第 46 巻 第 12 号 (1982) 1138-1144

ガス分析法による MnO の炭素熱還元に関する研究*

寺 山 清 志** 池 田 正 夫**

J. Japan Inst. Metals. Vol. 46, No. 12 (1982), pp. 1138-1144

Study on the Reduction of MnO with Carbon by the Effluent Gas Analysis Method

Kiyoshi Terayama** and Masao Ikeda**

The present study is concerned with the kinetics of carbon reduction of MnO and the identification of Mn carbide formed in this reduction process by the effluent gas analysis method. The results are as follows:

- (1) At the earlier stage of reduction, Mn carbide (Mn_7C_3) was formed, and the activation energy of 217 kJ/mol which is nearly equal to that for the Boudouard's reaction was obtained.
- (2) When carbon was consumed entirely, the reaction between MnO and Mn_7C_3 to yield metallic manganese occurred, and the activation energy of 259 kJ/mol which corresponds to the reaction of CO_2 with Mn_7C_3 was obtained.
- (3) Mn carbide formed in the reduction process of MnO was identified to be Mn_7C_3 phase, by the effluent gas analysis method using the He- O_2 mixture. In addition, EPMA and X-ray diffraction examinations showed the presence of Mn_7C_3 phase in this reduction product.

(Received June 24, 1982)

I. 緒 言

Mn 酸化物の炭素熱還元の場合生成する金属 Mn の蒸気圧は 1473 K では約 95 Pa⁽¹⁾ で Fe あるいは Cr などの 10⁴ 倍程度で極めて高く、化学的にも活性であるため取扱い上困難な点が多く、熱天秤を使用した従来の熱重量法では生成した金属 Mn の揮発損失を生ずる可能性があるため、測定精度に問題があるように思われる。

従来 MnO の炭素熱還元に関する研究としては Baukloh-Ziebell ら⁽²⁾ の真空中での還元, Ashin ら⁽³⁾ の 1593~1653 K での還元, Singleton ら⁽⁴⁾ の 1373~1458 K における還元があるが、これらの研究ではすべて熱重量法を採用して

いる。Baukloh らは揮発によって容器の低温部に付着した Mn 量と試料中に残存する Mn 量の比から Mn の揮発量を求めている。Singleton らは水分, O_2 , N_2 を除去した He 雰囲気中の重量損失から Mn の還元率を求め、あわせて生成する CO を分析して揮発によって生じる Mn の損失は 1573 K, 3.6 ks で 0.7%, 1373 K, 3.6 ks で 0.1% であると報告している。

流出ガス分析法を熱分解反応に応用した研究例としては水谷ら⁽⁵⁾ のシュウ酸カルシウムの熱分解反応の研究, 斉藤ら⁽⁶⁾ のランタン硫酸塩の熱分解の研究がある。

ガスクロマトグラフによるガス分析法を還元反応に応用した研究例としては Hockings⁽⁷⁾ の水素によるヘマタイト

** 富山大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

* 1978 年 4 月日本金属学会東京大会に一部発表

の還元の動力学的研究, Jabojskij ら⁽⁸⁾のヘマタイトの炭素熱還元の研究がある。最近, 寺山-池田ら⁽⁹⁾は MnO_2 の MnO までの炭素熱還元の研究をおこない, 還元過程において同時に進行する MnO_2 と Mn_2O_3 の熱分解反応の O_2 を測定し, 還元反応と熱分解反応をそれぞれ分離して検討している。

本報告では前報⁽⁹⁾と同様に Mn 鉱の還元に関する知見を得るためガス分析法によって MnO の炭素熱還元, 還元過程において生成する Mn 炭化物の組成の分析などの一連の研究をおこなった結果を報告する。

II. 実験方法

実験に使用した MnO は試薬 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ を水に溶解後再結晶をくり返し, 空気中で加熱分解して得た MnO_2 を 1273 K で 86.4 ks 水素還元して作成した。

炭素は高純度グラファイトカーボンを He 中 1473 K で焼成後粉碎し粒度を調整して使用した。

Mn 炭化物は予備実験によって炭化物だけが生成する条件 ($\text{MnO}/\text{C}=1/1.5$) で MnO と炭素を配合し十分混合した後, He 雰囲気中 1423 K で 8 ks 加熱還元して作成した。

Fig.1 に示すような流出ガス分析装置を使用して MnO の等温および昇温過程の炭素熱還元実験をおこなった。予備実験においてガスクロマトグラフを使用して還元過程の流出ガスを分析した結果, CO だけで CO_2 は認められなかった。したがって Fig.1 に示すように熱伝導度検出器 (TCD) 一台を使用し, 各還元過程において流出するガス (CO) を測定した。ガスクロ用標準ガスの検量面積を基準とし, 圧力, 温度の補正⁽⁹⁾をおこなって CO を定量した。この CO を酸素量に換算し, 時間 t までの除去酸素量を求め, 理論除去酸素量に対する比を還元率 α として表示した。

また還元過程で生成する Mn 炭化物は He と O_2 の混合

Fig.1 Experimental apparatus.

ガスを使用した流出ガス分析法⁽⁵⁾により定量分析をおこない, さらに粉末法による X 線回折, EPMA による組成分析とあわせて検討した。

試料ポートは発光分析用炭素棒より作成し, あらかじめ 1473 K, He 気流中で加熱し揮発分を十分に除去した。還元に伴う Mn の揮発損失を防止するため, 同材質の蓋をして生成した金属 Mn を試料ポート内に残し, CO だけを TCD に導いて測定できるように工夫した。この試料ポートを使用して MnO を 1373 K で 18 ks および 1473 K で 7.2 ks 加熱還元した。反応終了後試料を急冷し, 自動滴定法により全 Mn 量を求めた結果, 1373 K では約 0.08%, 1473 K では約 0.12% の Mn の揮発損失が認められたが, いずれの場合も Mn の収率は 99.8~99.9% となり, 本実験の条件では Mn の揮発損失は極めて少ないと考えられる。

III. 実験結果ならびに考察

1. 等温過程の炭素熱還元について

等温過程における MnO の還元反応に対する He の流速の影響について検討した。Fig.2 に示すように He の流速が増加するほど MnO の還元反応ははやくなるが, $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 以上では He の流速の影響は認められなくなったので, 本実験では He の流速として $2.17 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ の条件を採用した。

Fig.3 に 1423 K における MnO の還元反応過程に対する炭素の配合比の影響を示す。炭素の配合比がモル比で $\text{MnO}/\text{C}=1/1$ より大きい場合, 還元終了後も未反応の MnO が残留するのが認められた。

Fig.4 に示すように炭素の粒度を $10.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ から $-1.05 \times 10^{-4} \text{ m}$ まで変えて実験をおこなった結果, 炭素の粒度が小さくなるほど MnO の還元反応は促進されることがわかった。本実験では $1.49 \sim 1.25 \times 10^{-4} \text{ m}$ に粒度調整した炭素を使用した。

Fig.5 に 1423 K, $\text{MnO}/\text{C}=1/1$ における MnO の還元過程を示す。この過程で $\alpha=0.4, 0.7$ および 1.0 に対応する点より急冷した試料の X 線回折の結果を Fig.6 に示す。

Fig.2 Effect of He flow rate on the reduction of MnO with carbon.

Fig.3 Effect of molar ratio (MnO/C) on the reduction rate of MnO.

Fig.4 Effect of particle size of carbon on the reduction rate of MnO.

Fig.5 Products during the reduction of MnO with carbon at 1423 K.

Fig.6(A)から明らかなように、MnOの炭素熱還元初期ではMn炭化物の生成反応が進行し、少量のMn炭化物とMnO、炭素が認められる。還元過程の $\alpha=0.7$ の点(Fig.6(B))では遊離炭素が消失し、MnOとMn炭化物になる。以後MnOとMn炭化物間の反応が進行し、Fig.6(C)に示すように金属Mnが生成することがX線的に確認され、この結果はSingletonら⁽⁴⁾の実験とも一致する。

Fig.6 X-ray diffraction patterns of the product during the reduction of MnO with carbon at 1423 K.

また過剰に炭素を配合したMnO/C=1/2.5の場合、Fig.6(D)に示すように還元終了後の反応生成物はすべてMn炭化物になる結果が得られる。

このようなMnOの炭素熱還元過程に対して、還元初期のMn炭化物の生成反応と還元後期のMnOとMn炭化物間の反応について検討した。

(1) Mn炭化物の生成反応について

Fig.7にMnO/C=1/1におけるMnOの還元過程に対する温度の影響を示す。還元初期において反応の停滞が認められ、全体としてS字形の還元挙動を示している。このような反応の停滞は潜伏期と考えられ、還元温度の低い1343 Kの場合は一層顕著で、還元温度が高くなるほど停滞時間は短くなる。

この還元過程に対し、化学反応律速式を適用して整理した結果をFig.8に示す。 α が約0.2~0.7の範囲で直線関係が満足され、Fig.9に示すように速度定数の温度依存性からみかけの活性化エネルギーの値として約217 kJ/molが得られる。この値はFe₂O₃あるいはMnOの炭素熱還元過程におけるBoudouard反応についての値⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾(約233 kJ/mol)と近似している。したがって次式(2)のBoudouard反応を介して連鎖的におこる2段階還元機構により、総括反応として式(3)で表わされるMnOの還元反応が進行するものと推定される。

Mn-C系にはMn₇C₃、Mn₅C₂、Mn₃C、Mn₁₅C₄、Mn₂₃C₆の

5つの化学量論的炭化物⁽¹¹⁾⁽¹²⁾と高温(1263 K以上)で安定な広い非化学量論的炭化物,すなわち ϵ 炭化物相⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾,があり Benz⁽¹³⁾はその組成範囲を $\text{Mn}_4\text{C}_{1+x}$ ($x = -0.30 \sim 0.06$)と報告している. このように ϵ 炭化物相は非化学量

論的組成範囲が広く, それにともない結晶の格子定数も変化する.

従来 Mn_7C_3 , Mn_3C などの Mn 炭化物の X 線のデータは ASTM カードでも明らかではなく, Ashin ら⁽³⁾, Singleton ら⁽⁴⁾の研究でもこれらをどのようにして決定したかは明確にされていない. ここでは従来の研究にしたがって Mn 炭化物を Mn_7C_3 のかたちで記述し, 組成に関する詳細な検討結果を後方にあらためて述べることにしたい.

(2) MnO と Mn 炭化物間の反応について

Fig.6(B)および(C)に示すように, 炭素の配合比の少ない ($\text{MnO}/\text{C} = 1/1$) の場合, 還元過程の後期では MnO と Mn 炭化物間の反応により金属 Mn が生成する.

Fig.10 に MnO と Mn 炭化物間の反応過程における Mn_7C_3 の配合比の影響を示す. $\text{MnO}/\text{Mn}_7\text{C}_3 = 1/1$ では MnO の還元速度ははやく, $\text{MnO}/\text{Mn}_7\text{C}_3 = 6/1$ の場合 α が約 0.5 以降は還元反応の進行がほとんど認められず, 未反応の MnO が残ることがわかる. 本実験では $\text{MnO}/\text{Mn}_7\text{C}_3 = 1/1$ の配合比を採用し, 種々の温度における等温還元実験をおこなった.

Fig.11 に MnO と Mn_7C_3 間の反応における α におよぼす温度の影響を示す. MnO-C 系 (Fig.7) の反応の場合と異って, 還元の初期に反応の停滞はみうけられず, 高温ほど MnO の還元反応ははやくなる. 1428 K の場合約 4.5 ks で

Fig.7 Effect of temperature on the reduction rate of MnO with carbon.

Fig.8 Relation between time and $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ for the reduction of MnO with carbon.

Fig.9 Arrhenius plots for the reduction of MnO with carbon and the reaction between MnO and Mn_7C_3 .

Fig.10 Effect of molar ratio ($\text{MnO}/\text{Mn}_7\text{C}_3$) on the rate of the reaction between MnO and Mn_7C_3 .

Fig.11 Effect of temperature on the rate of the reaction between MnO and Mn_7C_3 .

Fig.12 Relation between time and $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ for the reaction between MnO and Mn_7C_3 .

α はほぼ 1.0 に達する。この還元過程に化学反応律速式を適用して整理した結果は Fig.12 に示すように α が 0 ~ 約 0.7 の範囲で直線関係が満足される。Fig.12 より MnO と Mn_7C_3 間の反応の速度定数を求め、MnO-C、MnO- Mn_7C_3 の両者の $\log k - 1/T$ の関係を Fig.9 に比較して示した。これより MnO と Mn_7C_3 間の反応のみかけの活性化エネルギーの値として約 259 kJ/mol が得られる。この値は Cr の酸化物と炭化物間の反応についての近藤らの値⁽¹⁵⁾ (251.9 kJ/mol) と近似している。したがって MnO と Mn_7C_3 間の反応は式 (4) で示される CO-CO₂ ガス相を介した還元による連鎖反応⁽¹⁵⁾ を律速過程として進行し、総括反応としてみかけ上式 (5) で表わされる 2 段階還元機構により MnO の還元反応が進行するものと考えられる。

2. 還元過程において生成する Mn 炭化物の組成分析

Mn 炭化物だけが生成する条件 (1423 K, MnO/C=1/1.5) で MnO を完全に還元して作成した Mn 炭化物試料を組成分析に使用した。混合ガス (He+28.6%O₂) の流速 $2.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 、昇温速度 0.03 K/s の条件におけるこの Mn 炭化物および還元剤として使用した炭素の酸化反応にともなう流出ガス分析曲線の比較を Fig.13 に示す。図の横軸からガス流出開始、終了温度、曲線の面積からガス流出量を知ることができる。Fig.13 から Mn 炭化物の酸化反応は約 789 K から進行し、893 K 付近で最大になり、Mn 炭化物は酸化されて Mn_2O_3 になることがわかる。一方遊離の炭素は約 853 K (Fig.13) からゆっくり燃焼し、その後生成した Mn_2O_3 の熱分解反応によって Mn_3O_4 が生成することがわかる。

本実験の場合 MnO の還元温度は 1373~1473 K で、還元生成物は主として Mn_7C_3 に近い組成であることが Fig.6 に示す X 線回折の結果より認められるが、各 Mn 炭化物の安定温度領域⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ を考慮すると Mn_7C_3 以外の炭化物の生成も検討する必要があるように思われる。

He と O₂ の混合ガスを使用した流出ガス分析法により

Fig.13 Effluent gas analysis curves for the Mn carbide and free carbon. (He+28.6%O₂, 0.03 K/s)

Fig.14 Effluent gas analysis curves for the products during the reduction of MnO with carbon. (953 K, He+28.6%O₂, $2.13 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)

MnO の還元過程で生成する Mn 炭化物の組成分析をおこなった。1423 K, MnO/C=1/1 における MnO の各還元段階 ($\alpha=0.4, 0.6, 0.8$) に相当する点より急冷した試料の 953 K における流出ガス分析曲線を Fig.14 に示す。この温度における Mn 炭化物の酸化反応は急速に進行して約 2 ks までに終わるが、還元剤として使用した炭素の酸化反応は Fig.14 (A), (B) に示すように非常におそく 6~6.5 ks におよぶのでそれぞれ明確に判別できる。遊離炭素は $\alpha=0.7$ の点で消失していることが X 線回折 (Fig.6 (B)) により認められている。したがって、Fig.14 (C) に示すように、 $\alpha=0.8$ の点では MnO と Mn 炭化物間の反応が進行し金属 Mn を生成するため、Mn 炭化物の量は $\alpha=0.6$ の点 (Fig.14 (B)) より少なくなる。また $\alpha=1.0$ の点では金属 Mn が生成

し、この金属 Mn は酸化されて Fig.13 に示すように Mn_2O_3 になる。

一方過剰に炭素を配合した $\text{MnO}/\text{C}=1/2$ の場合 Fig.14 (D) に示すように還元終了後の生成物は Mn 炭化物と遊離炭素になり、この遊離炭素の酸化反応による CO_2 も流出ガス中に認められる。

Mn 炭化物の酸化反応に伴う CO_2 はアスカライトトラップにより分離し、酸化反応の前後における混合ガス中の酸素消費量を TCD で測定した。酸素消費量を CO_2 量に換算し、この CO_2 量から Mn 炭化物中の炭素含有量を求め、Mn 炭化物の組成を解明した。その結果 $\alpha=0.4, 0.6, 0.8$ の各点に相当する Mn 炭化物の組成、すなわち Mn 炭化物を MnC_x と表わした場合の $x=0.43$ の値が求められ、この値は Mn_7C_3 の化学量論的組成と一致している。

また MnO の還元過程 (1423 K , $\text{MnO}/\text{C}=1/1$) より急冷した試料をポリエステル樹脂に埋込み、ダイヤモンドベーストを使用して十分に研磨した試料について EPMA による観察をおこなった。 $\alpha=0.4$ と 0.6 の点に対応する試料の反射電子像と特性 X 線像を **Photo.1** に示す。試料中の

Mn 炭化物層について点分析をおこない Mn と C の濃度を求めた結果、 $\text{Mn}=92.04\%$, $\text{C}=8.96\%$ (wt%) の値が得られた。この分析値は Mn_7C_3 の量論的組成 ($\text{Mn}=91.43\%$, $\text{C}=8.57\%$) と近似している。したがって本実験の場合、MnO の還元過程で生成する Mn 炭化物は Mn_7C_3 と考えられる。このことは各 Mn 炭化物の安定領域を比較した場合、 Mn_7C_3 は最も高温 (1613 K) まで安定に存在し、 Mn_5C_2 および Mn_{23}C_6 はそれぞれ 1363 K と 1293 K であり、 Mn_3C の安定領域は非常にせまく $1223\sim 1323\text{ K}$ であるとする Kuo-Persson ら⁽¹⁶⁾ や Choudary-Chang ら⁽¹⁸⁾ の報告ともよく一致している。

このように炭素を十分配合した MnO の炭素熱還元の場合、炭素と平衡する Mn_7C_3 が生成することは Mn-C 系の状態図⁽¹⁴⁾からも明らかである。MnO と Mn_7C_3 間の反応により金属 Mn を生成する過程において、その他の炭化物相、たとえば Mn_5C_2 や ϵ 炭化物相が 2 次的に生成することも考慮されるが、 ϵ 炭化物相は 1263 K 以下では存在しないと考えられている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。本実験の場合これらの生成量が少ないため X 線回折ならびにガス分析の結果において検出されなかったものと推定される。

Photo.1 Electron scanning image and characteristic X-ray micrograph of the Mn carbide formed in the reduction process of MnO with carbon. (1423 K , $\text{MnO}/\text{C}=1/1$)

IV. 結 言

流出ガス分析法により MnO の炭素熱還元ならびに還元過程において生成する Mn 炭化物の組成について検討し、次の結論を得た。

(1) MnO の等温還元過程 ($\text{MnO}/\text{C}=1/1$) の初期では流出ガス中に CO が認められ、Mn 炭化物の生成反応が進行することがわかる。この過程では化学反応律速式が適用されてみかけの活性化エネルギーの値として約 217 kJ/mol が得られ、Boudouard 反応を律速過程とするガス相を介した 2 段還元機構により MnO の還元反応が進行すると考えられる。

(2) $\text{MnO}/\text{C}=1/1$ の場合、MnO の還元の進行に伴い遊離炭素が消失すると、MnO と Mn 炭化物間の反応により金属 Mn が生成することがわかる。みかけの活性化エネルギーの値として約 259 kJ/mol が得られ、CO-CO₂ ガス相を介した連鎖反応により MnO の還元反応が進行すると推定される。

(3) 過剰に炭素を配合した $\text{MnO}/\text{C}=1/2.5$ の場合、反応生成物はすべて Mn 炭化物になることが認められる。

(4) He と O₂ の混合ガスを使用した流出ガス分析法により Mn 炭化物の定量分析をおこない、EPMA および X 線回折とあわせて検討した結果、MnO の還元過程で生成する Mn 炭化物は Mn₇C₃ と考えられる。

本研究の遂行にあたり終始有益な御助言をいただいた東京工業大学工学部 加藤誠軌教授ならびに谷口雅男教授に深甚な謝意を表します。

文 献

- (1) O.Kubashewski, E.L.L.Evans and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, New York, (1967).
- (2) W.Baukloh and O.Ziebell: *Z.Anorg. Allg.Chem.*, **233** (1937), 424.
- (3) A.K.Ashin, S.T.Rostovtsev and V.F.Andreev: *Izv. VUZov. Cher. Met.*, [10] (1964), 13.
- (4) E.L.Singleton, A.E.Morries and R.V.Lundquist: *U.S. Bur. Mines. Bull.*, No.6567, (1964).
- (5) 水谷惟恭, 北沢章生, 加藤誠軌: 日本化学会誌, (1972), 81.
- (6) 斉藤安俊, 品田 豊, 横田京子, 三浦耕太郎: 日本金属学会誌, **38** (1974), 997.
- (7) W.A.Hockings: *Blast Furn. Coke Oven & Raw Mat. Comm. Proc.*, **19** (1960), 170.
- (8) A.V.Jabojiskij, A.A.Zhuhobickij and V.A.Grigorjan: *Zav.Lab.*, [7] (1971), 802.
- (9) 寺山清志, 池田正夫: 日本金属学会誌, **45** (1981), 901.
- (10) E.T.Turkdogan, V.Koump, J.Vinters and T.F.Perzak: *Carbon*, **6** (1968), 467.
- (11) R.Benz: *Met. Trans.*, **5** (1974), 2217.
- (12) 田中 皓, 岸田靖雄, 山口照雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **35** (1971), 997.
- (13) R.Benz, J.F.Elliott and J.Chipman: *Met.Trans.*, **4** (1973), 1449.
- (14) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, (1958), 368.
- (15) Y.Maru, Y.Kuramasu, Y.Awakura and Y.Kondo: *Met. Trans.*, **4** (1973), 2591.
- (16) K.Kuo and L.E.Persson: *J.Iron Steel Inst.*, **178** (1954), 39.
- (17) F.D.Richardson: *ibid.*, **175** (1953), 33.
- (18) U.V.Choudary and Y.A.Chang: *CALPHAD*, **2** (1978), 169.