

鐵 と 鋼 第十七年 第十號

昭和六年十月二十五日發行

論 說

砂鐵に含有するヴァナジウム の還元に関する研究

(日本鐵鋼協會 第七回講演大會講演)

向 山 幹 夫

ON THE REDUCTION OF VANADIUM CONTAINED IN MAGNETIC SAND, WITH ELECTRIC FURNACE

By *Mikio Mukaiyama.*

SYNOPSIS: It is a well known fact that the addition of a very small amount of vanadium improves the quality of steel, increasing its strength as well as ductility.

Unfortunately, however, the occurrence of this precious element in its available forms of compounds is very scarce, and can not satisfy metallurgical demands.

The price of Ferro-vanadium, consequently, is very high, so that it forms an almost insurmountable obstacle in the course of developing the manufacture of vanadium steel.

The magnetic sand in Japan, without exception, contains certain quantities of V_2O_5 , which sometimes exceed 0.6% in the original ore with a high iron content. Though the physical condition of the existence of V_2O_5 in the magnetic sand has not yet been cleared, when we apply the magnetic separation for the dressing of magnetic sand, nearly all the content of V_2O_5 enters into the concentrate, resulting in a higher percentage of V_2O_5 in it than in the original ore.

From an economical point of view, the utilization of this element in the concentrate (or in the ore) affords a splendid prospect in the refining of magnetic sand, giving a superior quality to the product.

The author carried out several researches for reducing the V_2O_5 in magnetic sand with an electric furnace.

Naturally, varying degrees of reduction of V_2O_5 into the iron from the sand might give remarkable variations on the quality of the product, as well as their composition, say, phosphorus, mangan, silicon, titan and carbon.

The results of the author's research are summarized as follows:—

(1). In the direct reduction of V_2O_5 from the fused mass in the electric furnace, the slag must have certain definite ratios of SiO_2 and CaO to reduce the V_2O_5 as perfectly as possible. In this case, the TiO_2 and Al_2O_3 are considered as neutrals, and the reduction of TiO_2 must be excluded as much as possible.

(2). For the above purpose, the slag should preferably have a composition approximating Bisilicate slag.

(3). The absorption of carbon by the iron produced at certain temperature depends on the basicity of the slag and the length of time held in the furnace.

(4). The vanadium content will accelerate the absorption of carbon in the iron produced.

目 次

I. 緒 言

II. 研究の大要 (イ)實驗の方法、(ロ)試料の組成 (ハ)熔融還元

III. 實驗の結果

- (1) 各溫度に於ける還元の狀況、(イ)トリシリケート系による實驗、(ロ)バイシリケート系による實驗、(ハ)セスキシリケート系による實驗、(ニ)シグロシリケート系による實驗
- (2) 一定溫度に於て爐内に放置する時間と銑の組成との關係
- (3) 一定溫度及び時間に於けるヴァナジウム量の還元量と装填物中の五酸化ヴァナジウムの量との關係の研究
- (4) 銑鐵内に還元せらるゝヴァナジウムと炭素其他の成分との關係の研究

IV. 總括及び結論

參 考 論 文

I. 緒 言

鋼中炭素以外の成分を變化し特に之に新なる元素を加ふる時は其の性質も亦從つて變化す。この特殊なる元素を含む鋼を通常特殊鋼と稱す。例へば鋼にニッケル、クロム、タングステン又はモリブデン等を加ふる時は其の強度著しく増大し之が機械的諸性質の改善せらるゝ事頗る大となるが如し。今鋼に新にヴァナジウムを含ましむる時は其の抗張力は著しく増大し且つよく、靱性に富み優良なる鋼となると稱せらる。然るにヴァナジウムは天然には多量に集合して産出すること少なし從つて之を原料として他の元素の如く製鋼原料用合金鐵の製造を行ひ得ること少く現今其の産額稀少なり、從つて又其の價格不廉なり(今日鐵合金中最高の價格を有し40%のもの1噸6,000圓

内外なり)然るに本邦各地に産出する砂鐵は殆んど洩れなくこの貴重なるヴァナジウムの成分を含有する特性あり¹⁾²⁾。

ヴァナジウムが如何なる形態にて鑛石中に分布するかは未だ正確に分明せざるも其の含有量は五酸化ヴァナジウムとして平均0.1—0.5%なり。但し之がチタンウム又は酸化鐵と一定の比を以て含有せらるゝものと考へたるものあれ共、各地の試料に就きて求め得たる結果より推定すれば却つてこの事實は首肯し難きものあり。然れ共砂鐵は元より一般含チタン鐵鑛にもヴァナジウムを伴ふを通則とするものゝ如し。

含チタン鐵鑛中よりヴァナジウムが発見せられたるは瑞典ターベルヒ鑛山よりの鑛石を熔鑛爐を用ひて製鍊したる際にして其の銑及び鑛滓中には從來知られざる元素の含まるゝことを発見し之をヴァナジウムと名付けたり³⁾。其の後各國の含チタン鐵鑛中には、特に同様の元素が多く含まるゝことを発見するに至れり。

我國の砂鐵はチタン酸を多量に含むを特長とし尙ほヴァナジウムの幾分を含有するものなること既に述べたるが如し。其の含量最も多きものは0.6%以上の五酸化ヴァナジウムを有すと云ふ¹⁾²⁾。

ヴァナジウムが砂鐵中に含まれて存在する状態は明なるも、之を磁力を用ひて選鑛する場合には殆んど全部のヴァナジウムは捕集せらるゝ強磁性體中に入るものなりと稱せらる³⁾⁴⁾⁵⁾。從つて磁力選鑛に依つて得たる精鑛は、このヴァナジウムを相當多量含有するものとせざる可からず。

故にこの精鑛(又は原鑛)に含有せらるゝヴァ

ナジウムを還元回収し、其の製品の品質を優良ならしむることは砂鐵の製鍊操作を經濟的に遂行せしめ得る爲めに最も重要な事項の一つなりとすべし。依つて著者は電氣爐によりて砂鐵の製鍊を行ふ場合に、このヴァナジウムの還元を如何に取扱ふべきか又此の成分が他の成分假令ばチタン、燐、マンガン等の還元と如何なる關係を保ちて還元せらるゝや等に就きて研究することを必要と信ず。

又此のヴァナジウムを還元して銑中に回収するものとせば、銑鐵の性質は通常のものに比して特殊の性質を具備すべきこと想像に難からず。依つて之が如何なる影響を現はすやを研究することは砂鐵の製鍊上最も必要な事項の一つなりとすべし。

依つて著者は砂鐵中に含有せらるゝヴァナジウムの還元及び之が製品に及ぼす効果に就きて研究することとせり。

次にこの研究に関する大要を録にして報告せむとす。

II. 研究の大要

砂鐵を電氣爐に於て熔融製鍊を行ひ容易に銑鐵を作り、チタン酸を鑛滓化するを得ること及び之が工業化の可能性に就きては著者従來の研究によりて之を窺ひ知る事を得べし⁶⁾。即ちこの方法に據る時はチタン酸は完全に鑛滓化するを以て、稍之に相似たる性質を豫想せらるゝヴァナジウムも亦鑛滓化せられ易きものと信ぜられたり⁷⁾。然るに實驗の結果この方法による時は、原鑛中のヴァナジウムは其の 90% 以上を容易に還元するを得るものなること明かとなれり⁸⁾。然れども一般には之が製鍊に當りて、鑛滓組成の如何に依つ

て還元不充分なる事あるべきなり。即ち之を従來鑛滓爐にて製鍊せる例に徴するにヴァナジウムは其の一部が還元して銑中に入るも殘餘の大部分は徒らに鑛滓化せられ鑛滓中に入るものなり。而して之を任意に適當に加減すべき理論及方法は未だ明かにせられざるなり⁹⁾。只グトウインはチタン鐵鑛を電氣爐にて製鍊する際に其の鑛滓を石灰よりも珪酸に大いに富むものとなせば原鑛中のヴァナジウムの 90% 以上を還元し得るものなることを報告せることあり⁷⁾。然れ共之は未だ鑛滓組成に関する系統的研究を行ひて得たる結果にあらざるなり。

依つて著者は通常容易に電氣爐にて熔融し流出せしめ得可き鑛滓に就きて、之が還元に及ぼす影響を系統的に研究し、且つ還元せるヴァナジウムが銑鐵の組成に及ぼす影響を研究することとせり。

(イ) 實驗の方法。還元に関する實驗は従來の如く白金及ニクロム線を抵抗體とする電氣爐を用ひて之を行へり。よく混合攪拌せる試料を炭素坩堝内に入れて爐内に裝填したる後、爐内に其の所定溫度にて各 1 時間宛保持せり(但し時間を變更せるものありては所定時間のみ保持す)。爐より取出し之を其儘空中にて自然に冷却し此の試料に就きて分析及び顯微鏡的検査を行ひたり。

(ロ) 試料の組成。砂鐵は千葉産砂鐵鑛を磁力選鑛によりて撰別し其の精鑛をとれり。還元劑としてはレトルト炭素の灰分及揮發分極めて僅少なるとれり、滿俺鑛石、燐灰石及五酸化ヴァナジウムはメルク製の藥品により、其の他の熔劑は従來の如き試料によれり。この組成は第 1 表の如し。

第1表 原料の成分表

名 稱	Fe.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO.	V ₂ O ₅	CaO.	MgO.	P.
Magnetic sand.	63.43	0.80	11.35	0.14	0.15	0.23	0.02	0.16	tr.
Silica.	0.70	97.98	—	0.08	0.02	—	tr.	tr.	〃
Limestone,	0.16	0.52	—	0.03	0.01	—	54.15	0.12	〃
Limestone.	Moist.	2.31	ash.	0.79	vol.	1.87	C.	rest.	

還元率と装填物中の五酸化

ヴァナジウムとの關係

(4) 銑鐵内に還元せらるゝ

ヴァナジウムと炭素及び他

成分との關係

(ハ) 熔融還元。此の還元處理に當りては鑛石 10 瓦を採り之に對應する石灰石及び珪石を加へたるものにして鑛滓は (1) トリシリケート、(2) バイシリケート、(3) セスキシリケート及び (4) シグロシリケートとなる様計算せるものなり。其の装入及鑛滓の組成は第2表の如き豫想にて之を定めたり。

第2表 装填原料及鑛滓の組成

(1) 装填原料

鑛 滓	MnO ₂	鑛石	³ Ca P ₂ O ₅	珪石	石灰 石	炭素	V ₂ O ₅
トリシリ ケート	0.10	10.0	0.10	2.40	2.80	2.30	0.50
バイシリ ケート	0.10	10.0	0.10	2.30	3.00	2.30	0.50
セスキシ リケート	0.10	10.0	0.10	1.75	4.15	2.30	0.50
シグロシ リケート	0.10	10.0	0.10	1.35	4.75	2.30	0.50

(2) 鑛滓の組成

鑛 滓	酸性		鹽基性				中性	
	SiO ₂	V ₂ O ₅	FeO	CaO	MnO	MgO	TiO ₂	Al ₂ O
トリシリ ケート	44.95	0.25	7.15	27.20	0.29	0.85	19.45	0.62
バイシリ ケート	42.85	0.25	7.22	28.30	0.21	0.91	19.70	0.58
セスキシ リケート	33.65	0.24	7.00	28.15	0.21	1.11	19.05	0.68
シグロシ リケート	27.60	0.25	7.04	43.60	0.21	1.24	19.20	0.60

III. 實驗の結果

各種の鑛滓成分に對應する割合にて装入物を作り之を(前記の方法にて)熔融し製銑を行へり。之等の實驗の結果を分ちて次の如くす。

(1) 各溫度に於ける還元の狀況の研究

(2) 一定溫度に於て爐内に放置する時間と銑の組成との關係の研究

(3) 一定溫度及時間に於けるヴァナジウムの

以上の各項に涉りて之を研究決定せり。

(1) 各溫度に於ける還元の狀況

從來著者の行ひたる砂鐵の還元に關する研究に於ては工業的規模のものを除けば、主として木炭を還元劑とせるものにして、其の生成の順序中銑の吸炭作用は 1,400°C を超す時著しくなるものとせり⁸⁾。

然れ共還元劑を變更し又ヴァナジウム含量を増加する場合には、其の吸炭作用に可成りの差異を生ずべきこと次に述ぶる研究實驗に依りて明かとなれり(但しこの吸炭作用に就きて還元劑の影響することは別に稿を改めて報告する所あるべし)。次に各種鑛滓組成に就きて其の結果を記述すべし。

(イ) トリシリケート系による實驗の結果。

此種の鑛滓を使用する時は砂鐵は比較的低温にてよく熔融す。今回は砂鐵の外特に其の影響を擴大する爲めに、多量の五酸化ヴァナジウムを加へたるも亦よく熔解せり。熔融溫度を變化すれば、之に對應して又銑鐵の組成及回收量が變化するものなり。即ち銑鐵組成の變化を生ずるは、熔融溫度によりて還元せらるゝ元素及其の量が相違するが爲にして回收量の變化するは又熔融溫度によりて鑛滓及銑が熔融し分離する狀況及其の程度を異にするが爲めなり。

第3表はこの系に於ける熔融進行の狀況を示せるものにして第4表は之によりて得たる銑及鑛滓

組成なり。

第3表 トリシリケート系鑛滓の熔融進行状態

爐内温度	分離状態	銑鐵量	熔解進行状態
1,250°C	不良	3.50 grs	小粒状
1,300	分離良好	5.50	銑鐵
1,350	同上	5.16	同上
1,400	同上	5.70	同上
1,450	同上	5.85	同上

第4表 銑鐵及其鑛滓の成分表

(a) 銑鐵の分析結果 (白銑)

No.	V.	Ti.	Si.	Mn.	P.	S.	T.C.
イ-1	0.86	tr.	0.064	0.330	0.148	tr.	2.381
イ-2	0.917	"	0.028	0.149	0.188	"	2.634
イ-3	1.023	"	0.160	0.198	0.182	"	3.007
イ-4	1.568	0.129	0.479	0.556	0.165	"	5.168
イ-5	1.673	0.215	2.271	0.683	0.169	"	4.636

(b) 鑛滓の分析結果

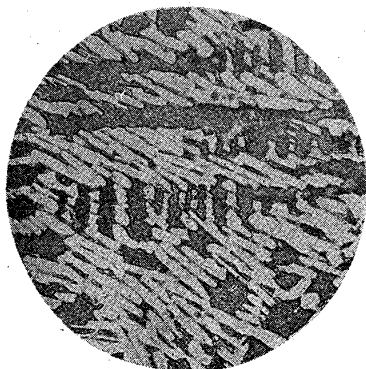
No.	SiO ₂	FeO	CaO	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	V ₂ O ₅
イ-1	41.38	12.61	28.28	1.49	18.85	4.10	2.52	0.54
イ-2	44.06	13.10	27.23	1.67	17.50	3.78	2.68	0.58
イ-3	39.81	7.18	27.84	1.32	18.80	2.59	2.59	0.38
イ-4	40.00	4.81	30.40	1.15	18.45	4.60	2.90	0.27
イ-5	44.39	4.36	30.06	0.78	18.98	2.68	3.77	0.14

之等諸表によりて明かなる如く銑鐵の組成は温度と共に變化するものにして唯原料にヴァナジウムを多量に含む時は吸炭作用極めて迅速なるを通常の場合との著しき相違とす。第1圖はこの實驗により得たる銑の組織圖なり。圖中(1)は低炭素白銑にして(2)又然り(3)に至れば炭素量は遙かに増大しレデブライトの生成を示す(4)は一層其の現はれ方著し(5)に至れば稍黒鉛の折出せるを見る。第2圖はこの系に於ける銑の組成の變化を示す。

(ロ) バイシリケート系による實驗。この系に於ても比較的低温にて熔融する鑛滓を作り得べし。著者が先きに砂鐵製鍊に使用せる所謂ユーテ

第1圖 トリシリケート系鑛滓によれる銑鐵の顯微鏡的組織圖

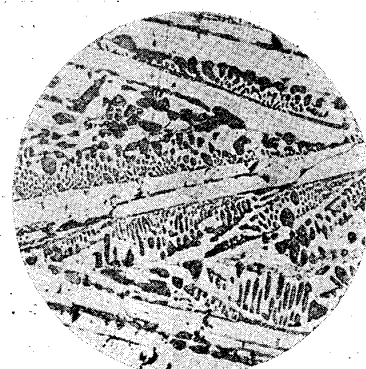
(1) 1,250 °C.



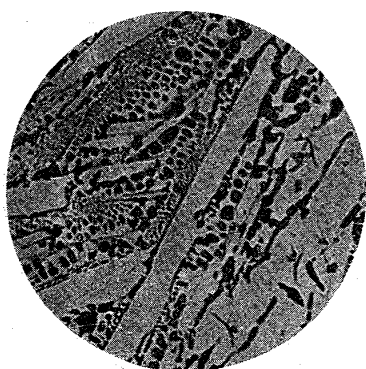
(2) 1,300 °C.



(3) 1,350 °C.



(4) 1,400 °C.



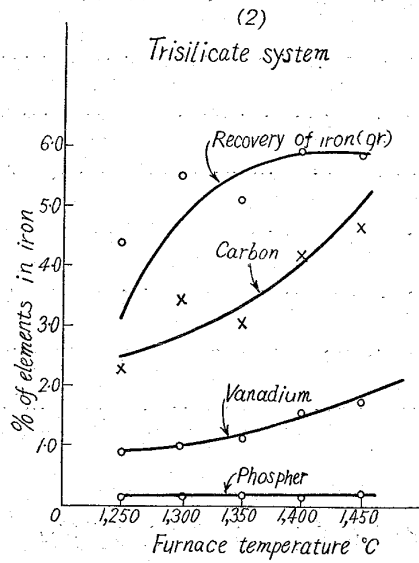
(5) 1,500 °C.



× = 120

ピクリン酸腐蝕

第2圖 各種の温度に於ける組成の變化圖



第5表 バイシリケート系鑛滓の熔融進行状態

No.	爐内温度	熔融進行状態	銑鐵量	鐵の種類
□-1	1,250°C	粒 状	3.5	海綿鐵
□-2	1,300	同 上	4.5	同上及銑鐵
□-3	1,350	分 離 良	5.0	銑 鐵
□-4	1,400	同 上	5.5	同 上
□-5	1,450	同 上	6.05	同 上

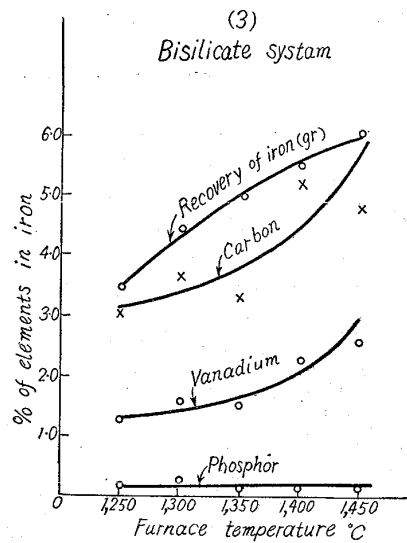
第6表 (a) 銑鐵(白銑)の組成表

No.	V.	Ti.	Si.	Mn.	P.	S.	T. C.
□-1	1.247	0.143	0.075	0.412	0.161	tr.	3.013
□-2	1.598	0.103	0.056	0.165	0.221	"	3.456
□-3	1.940	0.103	0.175	0.215	0.183	"	3.800
□-4	2.232	0.086	0.436	0.676	0.176	"	5.168
□-5	2.547	0.340	1.412	0.487	0.182	"	4.827

(b) 鑛滓の組成表

No.	SiO ₂	FeO	CuO	MnO	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅
□-1	31.84	9.51	33.33	1.98	19.73	3.03	3.59	0.66
□-2	33.07	6.69	33.34	2.17	17.90	3.19	2.32	0.54
□-3	34.01	8.33	31.26	1.37	13.30	2.55	5.62	0.40
□-4	39.97	5.14	31.69	0.90	16.25	2.81	3.32	0.20
□-5	39.46	3.69	36.31	0.60	17.75	2.71	3.80	0.22

第3圖 バイシリケート系鑛滓に於ける組成の變化圖



クチツク鑛滓は略このバイシリケート系に近きものにしてトリシリケート系との間に介在する組成なり。従つて(イ)及(ロ)に於ける實驗の結果より容易にユークチツク鑛滓の作用を推測し得べし。

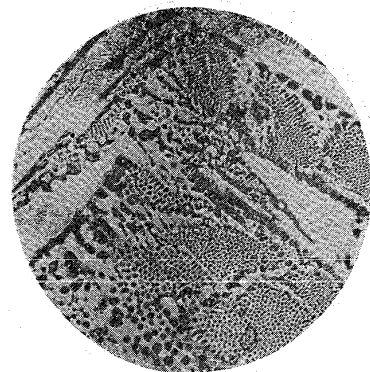
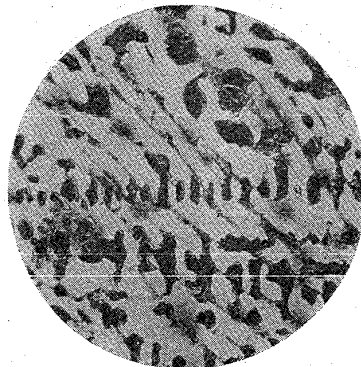
第5表はこの系による熔融進行の狀況を示せるものにして第4表は此の系に於て得たる銑及鑛滓の組成なり。之等諸表より明かなる如くその成分は温度と共に變移す。第5圖は其の狀況を曲線にて示せるものにして第4圖は組織圖なり。

第4圖 バイシリケート系鑛滓に於ける銑鐵の顯微鏡的組織圖

(1) 1,250 °C

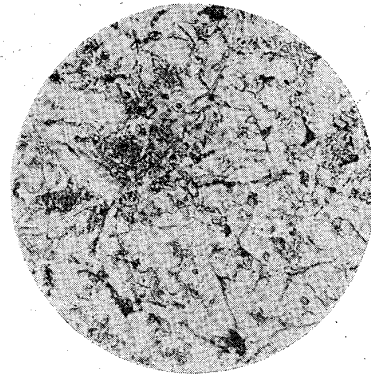
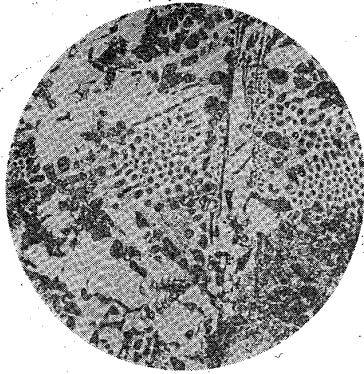
(2) 1,300 °C

(3) 1,350 °C



(4) 1,400 °C

(5) 1,450 °C



(× = 120

ピクリン酸腐蝕)

(ハ) セスキシリケート系による実験。鑛滓中に鹽基の量を増加するときには之に伴ふて吸炭せらるゝ炭素が低温度に於ても相當増加する傾向あることは既に著者⁸⁾の研究によりても明かなれ共本研究に於ける各種の実験(ハ)及(ニ)にて示す結果によりて更に新に此の事實を確め得たり。殊にヴァナジウムの量と還元剤の種類によりて其の結果は更に促進せらるゝものゝ如し。

このセスキシリケート系鑛滓は(ロ)よりも難熔なるを以て 1,350°C 以上に於て熔融する事とせり。第7表は熔融の狀況を示し第8表は其の結果得たる鑛滓及び鉄の組成なり。

第7表 セスキシリケート系鑛滓に於ける熔融進行状態

番 號	爐の温度	熔融進行状態	鐵 量	鐵の種類
ハ-1	1,300	不 熔 融	0.00	—
ハ-2	1,350	完全に分離せず	5.05	銑 鐵
ハ-3	1,400	分離良し	6.00	同 上
ハ-4	1,450	同 上	6.17	同 上

第8表 銑鐵及鑛滓の組成表

(a) 銑鐵の組成表

No.	V.	Ti.	Si.	Mn.	P.	S.	T.C.
ハ-2	3.558	0.168	0.186	0.218	0.153	tr.	3.495
ハ-3	3.979	0.271	0.310	0.231	0.124	"	5.272
ハ-4	3.915	0.645	1.056	0.297	0.142	"	5.623

(b) 鑛滓の組成表

No.	SiO ₂	FeO	CaO	MnO	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅
ハ-2	26.57	10.78	41.65	1.20	15.35	2.59	4.21	0.48
ハ-3	32.82	5.24	43.89	0.96	17.33	2.95	5.47	0.27
ハ-4	34.46	3.69	36.31	0.60	17.55	2.21	4.60	0.29

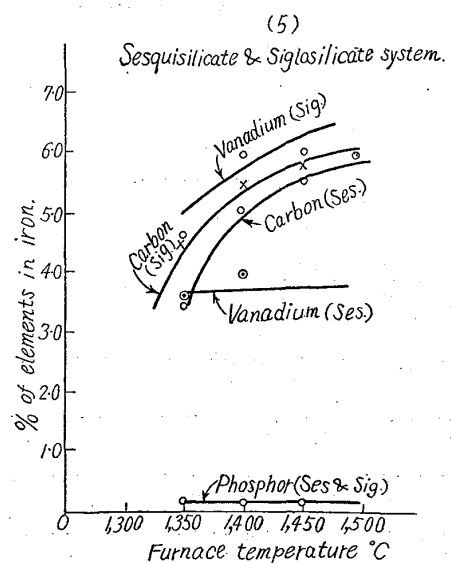
これによりて炭素が吸収せらるゝ割合の増加及

びヴァナジウムが還元回收せらるゝ事は鹽基度の増加するに従つて却て増加する事となれり。此の現象は次に述ぶる(ニ)の実験結果によりて一層明瞭なり。

第5圖は(ハ)及び(ニ)による組成の變化を、第6圖は同じく(ハ)及び(ニ)による組織の變移を示せるものなり。

(ニ) シグロシリケート系による実験。この鑛滓組成を採用する時は(ハ)よりも尙一層難熔性なり。第9表は熔融状態を表はし第10表はこの結果による鑛滓及鐵の組成なり。

第5圖 セスキシリケート系及シグロシリケート系鑛滓に於ける組成の變

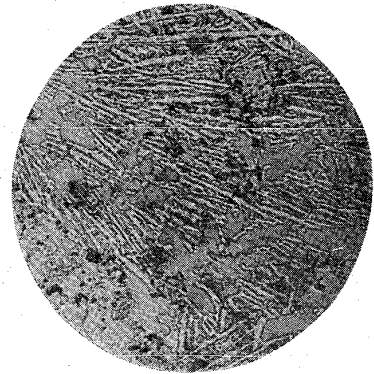
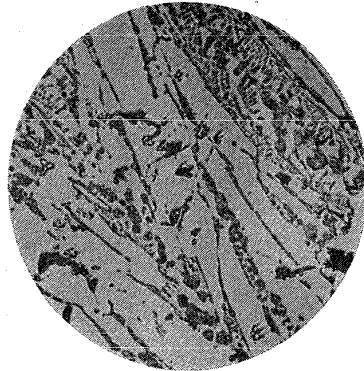


第6圖 セスキ及シグロシリケート系鑛滓に於ける鐵の顯微鏡的組織圖

(1) 1,350 °C(Ses)

(2) 1,400 °C(Ses)

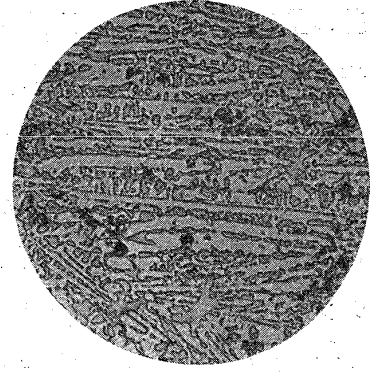
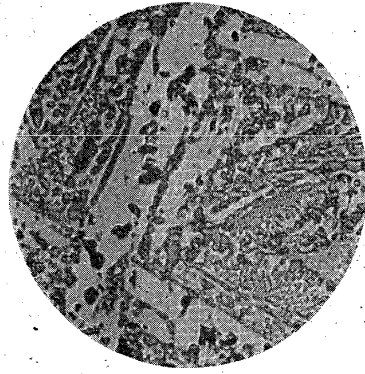
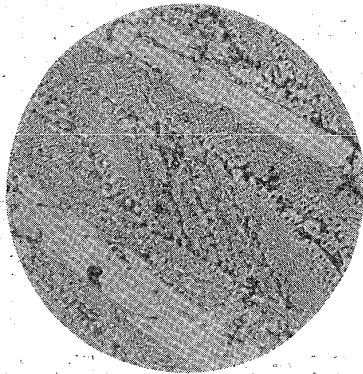
(3) 1,450 °C(Ses)



(4) 1,350 °C(Sig)

(5) 1,400 °C(Sig)

(6) 1,450 °C(Sig)



第9表 シグロシリケート系鑛滓に於ける熔融進行狀態

番 號	爐の溫度	熔融進行狀態	鐵の重量	鐵の種類
==1	1,350	完全に熔融せず	3.4 grs	海綿鐵
==2	1,400	分離良好	6.0	銑鐵
==3	1,450	同上	6.30	同上

第10表 鐵及鑛滓の組成表

(a) 鐵(白銑)の組成表

No.	V.	Ti.	Si.	Mn.	P.	S.	T.C.
==1	4.579	0.320	0.199	0.260	0.156	tr	4.452
==2	5.979	0.271	0.178	0.281	0.158	〃	5.449
==3	5.957	0.862	0.939	0.459	—	—	5.895

(b) 鑛滓の組成表

No.	SiO ₂	FeO	CuO	MnO	TiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅
==1	—	—	—	—	—	—	—	—
==2	22.61	5.65	53.14	0.78	17.28	2.90	6.33	0.28
==3	24.08	3.83	49.72	0.42	18.10	2.75	4.00	0.27

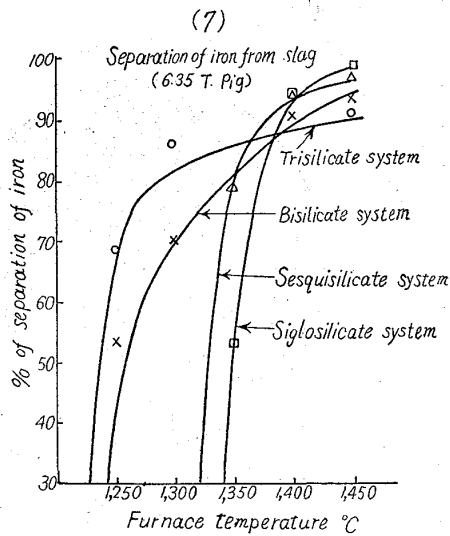
(ハ)又(ニ)を通覽し前記の如く炭素の吸収著しく且つヴァナジウムも鹽基度の増加に従つて還元する量を増加すること明かなり。これによればゴトウイン⁷⁾の所説とは却つて反對なる結果となりヴァナジウムを還元する爲には鹽基度を相

當増加せざる可からず。チタン酸の還元する狀況を見るに之も亦鹽基度大なる時によく還元することを得るものなるを以て之と相似たる性質多きヴァナジウムも同様の結果を示すことあるべきは勿論なり。本研究に於ける實驗の結果は甚だよく之を證明せり。

尙第7圖は銑が鑛滓と分離する狀況を圖示せるものにして完全に熔融する時はこの圖に示す如くよく鐵を回收することを得べし

然れ共亦この圖によりて明示せられたる如く鑛滓の組成如何によりては分離し得らるべき銑の量に自ら限度あり。銑は鹽基度大なる程多量に分離し得るも其の鹽基過度とならば却つて鑛滓がよく熔融せざるべく之が爲めに分離する量を減少するものなり。

第7圖 各種の鑛滓に於ける鐵の分離状態



(2) 一定温度に於て爐内に放置する時間と
鉄の組成との關係の研究。

本研究によりてヴァナジウムを装填物中に多量に含むときも比較的低温度に於ても多く熔融し還元することを得。又同時に其製品として炭素に富む鉄を得らる可き事を明かにするを得たり。依つて1,375°Cに於てトリシリケート、バイシリケート及びセスキシリケート三系統の鑛滓を作り製錬を行ひ爐内に保持する時間を變更し之に依る影響を検出せり。但しこの實驗操作に於ては装填物中の五酸化ヴァナジウムの量をば(1)に述べたるよりも増加し其2倍となせり。爲めに前の場合よりもヴァナジウム含量高き鉄鐵を得たり。

第11表はこの研究によりて得たる鑛滓及鉄鐵の組成なり。之れによれば鉄中のヴァナジウム及炭素の量は、時間と共に各種鑛滓何れも著しく増加す。然れ共チタニウム、珪素、滿俺、磷等は何れの鑛滓に於ても増加の率餘り大ならざる事を示せり。第8圖はヴァナジウム及炭素の増加の状況を圖解せるものなり。第9圖はこの鉄中バイシリケート系によるものゝ組織圖なり。

第11表 (1) 熔融進行状態(爐の温度1,375°C)

(a) トリシリケート系鑛滓

No.	時間	鉄重量	鑛滓重量
へ-1	30	4.40	4.5 pl. x
へ-2	60	5.30	〃
へ-3	90	5.55	8.50
へ-4	120	5.90	7.95
へ-5	150	6.05	7.55

(b) バイシリケート鑛滓

ト-1	30	5.40	8.7
ト-2	60	5.70	8.5
ト-3	90	5.80	7.9
ト-4	120	5.95	〃
ト-5	150	6.10	7.6

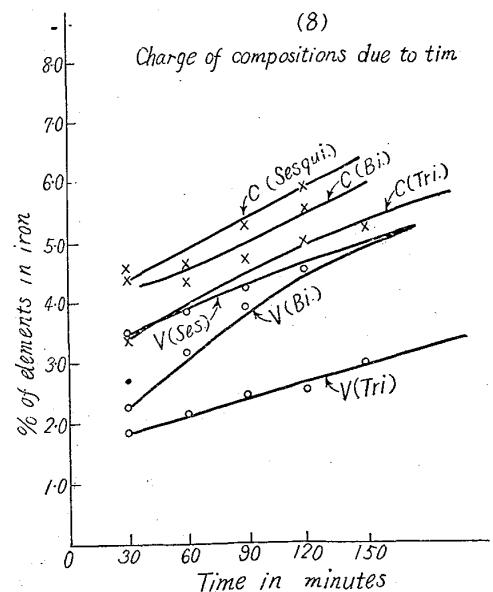
(c) セスキシリケート系鑛滓

チ-1	30	5.85	7.80
チ-2	60	5.99	7.60
チ-3	90	6.25	7.60
チ-4	120	6.40	7.35

(2) 鉄鐵(白鉄)の組成表

No.	V.	Ti.	Si.	Mn.	P.	S.	Cr.	T.C.
へ-1	1.860	0.067	0.163	0.144	0.120	Tr.	1.287	2.413
へ-2	2.118	0.190	0.176	0.333	0.136	〃	1.659	3.995
へ-3	2.534	0.214	0.266	0.435	0.142	〃	2.166	4.346
へ-4	2.948	0.271	0.391	0.450	0.202	〃	2.693	5.031
へ-5	3.463	0.285	0.483	0.652	0.245	〃	2.882	5.222
ト-1	2.318	0.086	0.093	0.233	tr.	〃	1.421	3.632
ト-2	3.778	0.214	0.194	0.508	0.011	〃	1.710	4.351
ト-3	3.930	0.178	0.126	0.643	0.128	〃	2.227	4.723
ト-4	4.607	0.192	0.501	0.652	0.134	〃	2.127	5.653
ト-5	4.630	0.231	0.083	0.640	0.140	〃	1.306	4.557
チ-1	3.534	0.102	0.093	0.350	0.068	〃	1.679	4.609
チ-2	3.848	0.257	0.113	0.620	0.188	〃	2.035	5.333
チ-3	4.763	0.343	0.147	0.634	0.183	〃	2.041	5.495
チ-4	4.500	0.378	0.150	0.644	0.185	〃	2.384	5.900

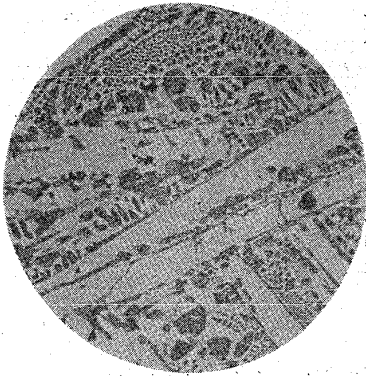
第8圖 加熱時間の變化による組成の變移



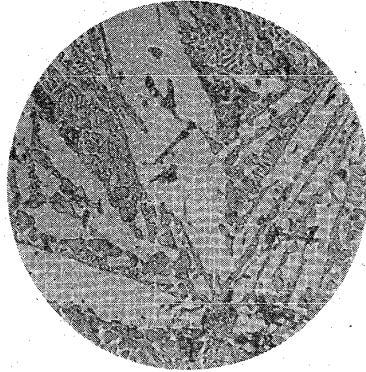
第9圖 一定溫度に於て熔融加熱時間を變更せる場合の顯微鏡組織

(A) トリシリケート系 ($\times=120$, ピクリン酸腐蝕)

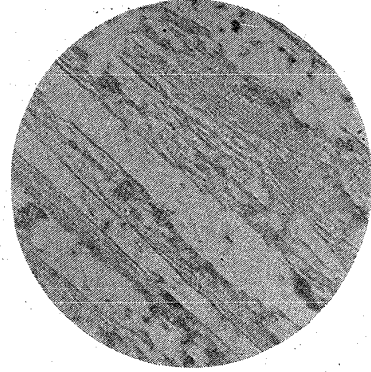
(1) 30 min.



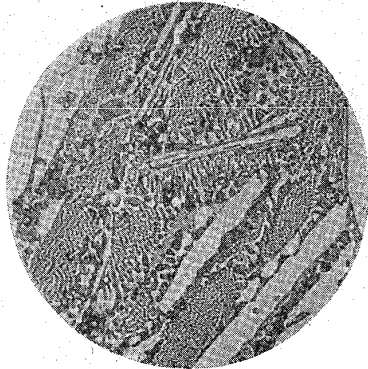
(2) 60 min.



(3) 90 min.



(4) 120 min.

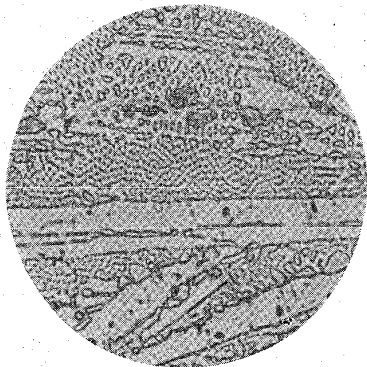


(5) 150 min.

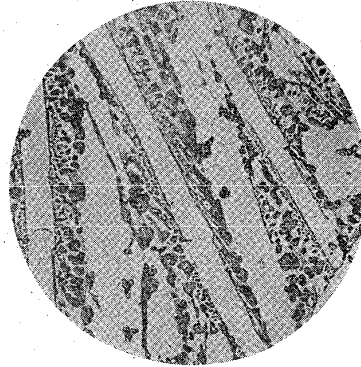


(B) バイシリケート系 (")

(1) 30 min.



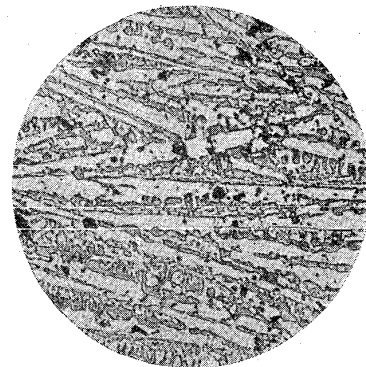
(2) 60 min.



(3) 90 min.



(4) 120 min.

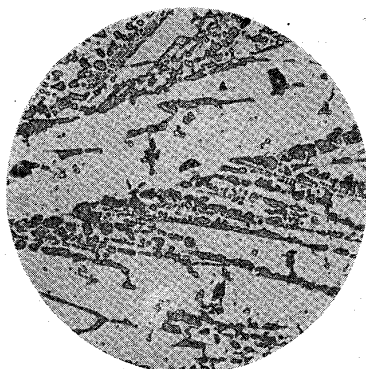


(5) 150 min.

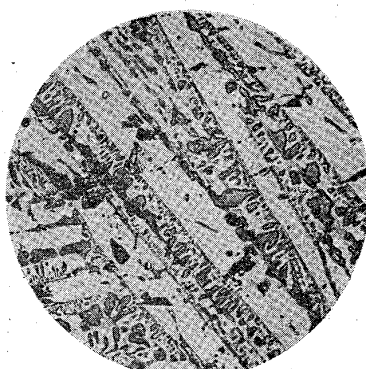


(C) セスキシリケート系 (")

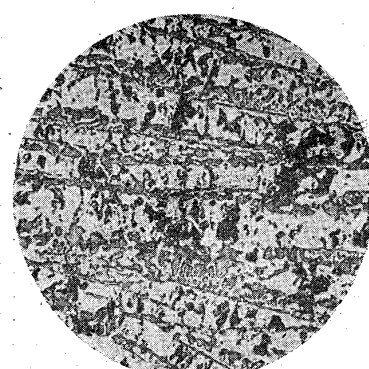
(1) 30 min.



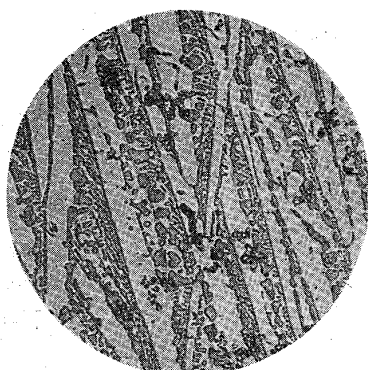
(2) 60 min.



(3) 90 min.



(3) 一定温度及時間に於けるヴァナジウム還元量と装填物中の五酸化ヴァナジウムの量との関係。



(4) 120 min.

既に述べたるが如く砂鐵中に含有せらるゝ五酸化ヴァナジウムの量は比較的少量なり。然れ共之を完全に還元回収することは本研究の主なる目的の一つとなす所なり。依つて之が爲には装填物中の含ヴァナジウム量と還元せられたるものゝ量との関係を各種の鑛滓に就きて研究決定せざる可からず。依つて著者は砂鐵精鑛 10 瓦をとり之に添加する熔劑量及炭素量を一定とし單に五酸化ヴァナジウムの量を變化し以て之が還元せらるゝ割合を研究決定せり。

この鑛滓は(ワ)トリシリケート、(カ)バイシリケート、(ヨ)セスキシリケートの3種となし 1,375 °C に於て熔融還元を行はしめたり。

第 12 表は装入及熔融の状況を示せるものにして第 13 表はこの實驗による銑の組成及ヴァナジウムの還元率を示すものなり。

又第10圖はこの状況を曲線にて示せるものなり第 11 圖はヴァナジウムの量の變化せるものゝ組織圖なり。之によりて斯る温度に於てはセメントタイトの生成頗るよく發達し高炭素白銑となることを示せり。

第 12 表 1,350°C に於ける熔融進行状態

No.	トリシリケート(装填物)						熔融進行状態	
	鐵鑛	砂鐵	V ₂ O ₅	珪石	石灰石	C	銑	鑛滓
ワ-1	15	0	0	2.8	2.3	2.3	4.99	4.35
ワ-2	5	5	0	"	"	"	5.39	—
ワ-3	0	10	0.02	"	"	"	5.25	7.40
ワ-4	0	"	0.05	"	"	"	5.30	7.30
ワ-5	0	"	0.10	"	"	"	5.45	6.75
ワ-6	0	"	0.15	"	"	"	4.80	6.45
ワ-7	0	"	0.20	"	"	"	5.47	6.25
ワ-8	0	"	0.30	"	"	"	5.40	6.40
ワ-9	0	"	0.40	"	"	"	5.45	6.49

(バイシリケート及びセスキシリケートにてはいづれもよく熔融せり。その鐵の收量は鑛石にては平均 4.95 瓦、砂鐵にては 6.0 瓦なり。

第 13 表 装入物中異なる V₂O₅ 量の

場合に於ける鐵の組成表

(1) トリシリケート系

No.	V	Mn	C	V 回過率
ワ-1	0.307	0.152	3.93	100
ワ-2	0.491	"	4.12	"
ワ-3	"	"	4.30	"
ワ-4	0.700	0.130	3.85	95.50
ワ-5	1.190	0.150	3.56	96.75
ワ-6	1.390	0.170	3.10	80.45
ワ-7	1.890	0.130	3.10	85.00
ワ-8	2.560	0.170	4.06	80.50
ワ-9	2.690	0.150	3.21	62.00

(2) バイシリケート系

カー-1	0.307	0.133	3.518	100
カー-2	0.590	0.110	3.600	"

カー3	0.693	0.13	3.74	〃
カー4	0.900	0.17	3.98	〃
カー5	1.190	0.13	3.32	95.45
カー6	1.290	〃	3.60	74.50
カー7	1.600	〃	3.31	71.45
カー8	1.780	〃	3.75	55.00
カー9	2.290	〃	3.36	55.30

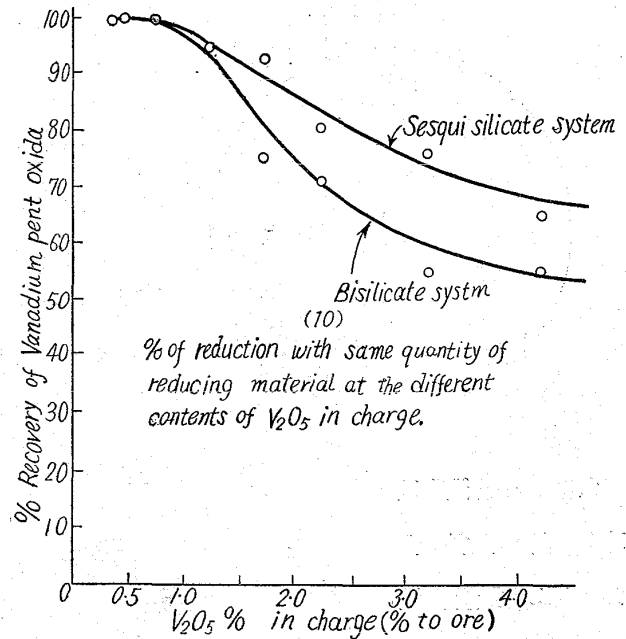
(3) セスキシリケート系

ヨ-1	0.307	0.11	3.53	100.
ヨ-2	0.700	0.34	4.88	〃
ヨ-3	0.800	0.17	3.23	〃
ヨ-4	1.190	0.17	3.67	95.45
ヨ-5	1.600	0.15	3.86	94.25
ヨ-6	1.780	0.17	3.94	80.00
ヨ-7	1.980	〃	4.31	88.90
ヨ-8	2.480	〃	4.13	76.00
ヨ-9	2.780	〃	4.00	64.60

(4) 銑鐵内に還元せらるゝヴァナジウム
と炭素及他の成分との関係の研究

以上述べたる實驗の結果に基き炭素はヴァナジウムを含有するとき著しく其含量を増す事を知るを得たり。

第10表 還元に於けるヴァナジウムの回收圖



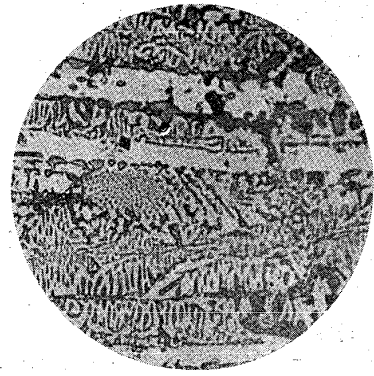
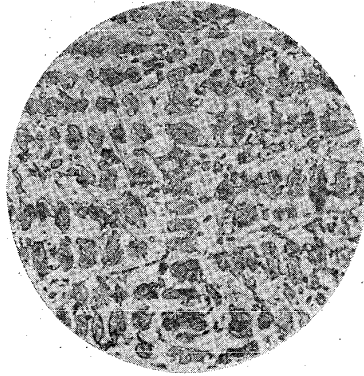
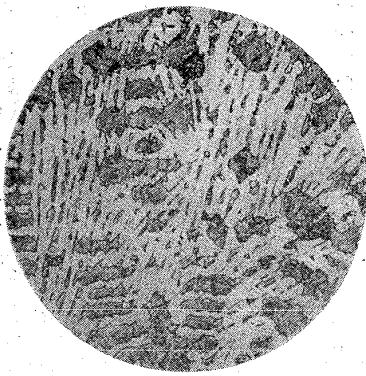
第11圖 ヲアナジウムを含む銑鐵の顯微鏡組織

($\times=120$ ピクリン酸腐蝕)

(1) $V=0.31$ $C=3.52$

(2) $V=0.41$ $C=4.30$

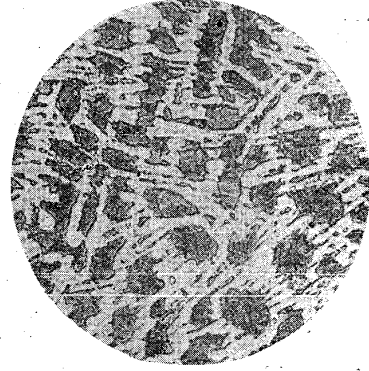
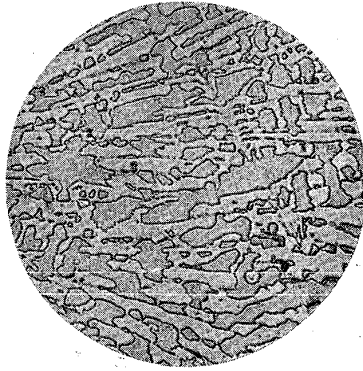
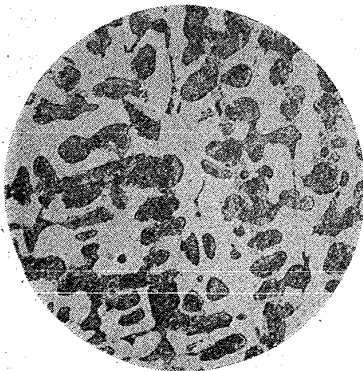
(3) $V=0.59$ $C=3.60$



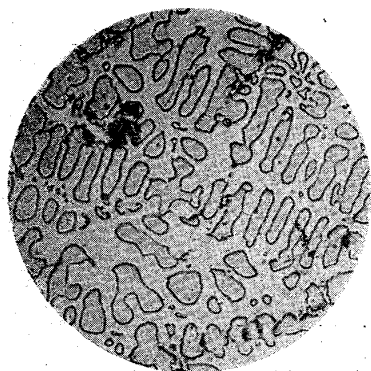
(4) $V=0.69$ $C=3.74$

(5) $V=0.90$ $C=3.98$

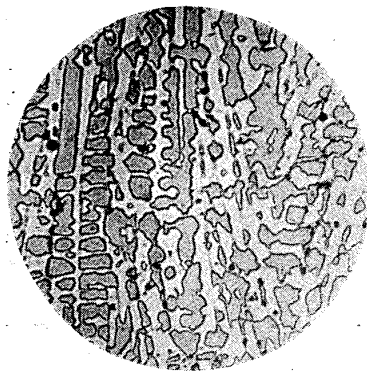
(6) $V=1.19$ $C=3.23$



(7) V.=1.29 C.=3.34



(8) V.=1.60 C.=3.31



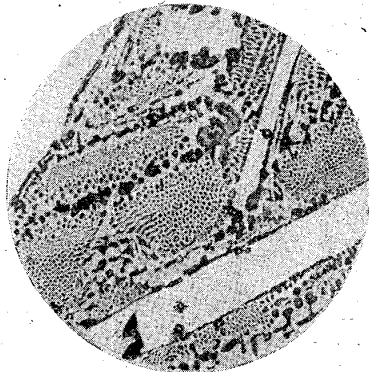
(9) V.=1.80 C.=3.75



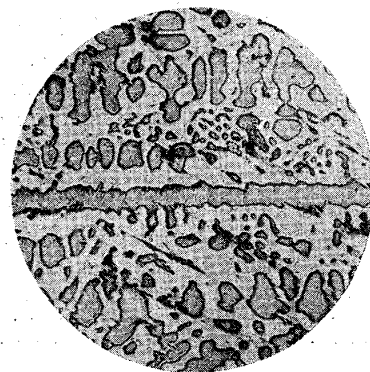
(10) V.=2.29 C.=3.36



(11) V.=2.47 C.=4.13



(12) V.=2.78 C.=4.00



之はヴァナジウムが甚だよく炭化物を作り容易に之が熔銑中に溶解するによる。又此のものは複炭化物を作り易しと稱せらる。

又第 13 表及第 11 圖によれば満俺の如き普通の銑鐵成分は一定時間に於ては殆んどその含量に變化なけれども炭素のみはヴァナジウムと共に常に變化す。

之等の事實はよく前記の説明を證明するものと云ふべし。

IV. 總括及び結論

本研究によりて得たる結果を總括するに砂鐵中に含有するヴァナジウムを還元するには

1. ヲアナジウムを還元し他元素を（主としてチタン）還元せしめざる爲には鑛滓中の鹽基度に一定の限度あり。
2. 此の目的の爲にはバイシリケート鑛滓又は之に近き組織のものを最も適當なりとす。
3. 銑鐵中に含有せらるゝ炭素量は製鍊鑛滓が鹽基度大なる程同一温度同一時間にて大となる。

4. ヲアナジウムを含む時は含炭素量を増加し低温度にても相當多量の炭素を含ましむる事を得るものなり。

附 記

本研究に関する實驗並に究研に就て常に有力なる御助言及御指導を賜りたる三菱製鐵株式會社常務取締役松田貞二郎氏、及び同會社取締役工學博士河村驍氏に深厚なる謝意を表するものなり。

又實驗に従事せる三菱鑛業研究所堀内義雄、谷内敏男兩氏に厚く感謝す。以上

参 考 文 獻

- 1) 岩瀬慶三 金屬の研究 第8卷第4號 216頁
- 2) 梅津、前田 鐵と鋼 第17年第4號299頁
- 3) G. Gin. Tr. Am. Electro-Chem. Soc. Vol. 16. p. 393. 1903.
- 4) W. Donovan 49th. Ann. Rept. Dominion Lab. New Zealand.
- 5) F. E. Bachman. Year Book Am. Iron & Steel Inst. p. 370. 1914.
- 6) 著 者 鐵と鋼 第17年 第6號
- 7) W. M. Goodwin. Hon. Adv. Coun. Soc. Ind. Rept. No. 8 Ottawa, Canada 1921.
- 8) 著 者 鐵と鋼 第17年 第1號
- 9) 同 商工省提出報文 昭和6年4月30日