

抄 録

—原 料—

水素による鐵鋼の還元は企業として成立つか

(P. E. Cavanagh & H. W. Mcquaid; Metal Progress (1951) Apr. 523)

水素ガスによる鐵鐵石の還元が、商業的に可能かどうかと言う問題について、Cavanagh は悲觀的な、又 Mcquaid は樂觀的な意見を夫々次の様に述べている。

悲觀説——之迄にも適當な温度の水素ガスで鐵鐵を還元する事の特許や専門的報告はあるが、これは強い吸熱反應である所に最も難點があり、例えばバーナーで外部から加熱すると爐壁附近が高温になつたり粘性の強い生成物が固着して爐を閉鎖する様になる。スウェーデン式の Wiberg Soderford 法の様に水素と一酸化炭素の混合ガスを利用するものでさへも温度の降下により具合が悪い。假りに低温で鐵石を還元するとしても今日迄の所實驗的規模と特殊の大きさの鐵石を利用した例しか見當らない。若し M. Mcquaid の言う様に低い温度での還元が合理的に行えらるとしても、之に適する鐵粉を作るのが問題である。E. Smith は直接還元用の最良の爐は鹽基性平爐であるとさえ言っているが、私は實によい助言だと思ふ。

樂觀説——Udy 及び Lorig は水素ガスで鐵鐵を商業的に還元させる事は可能であり、或温度と鐵石の大きさでは高率の還元を短時間に行ふ事が出来るといつているが、私は何度も 500 封度の鐵石を 30 分以内に還元したし、之が 5000 封度の量に適應されないとはいえない。多くの研究の結果では鐵石が磁鐵鐵又は黃鐵鐵で、80 メッシュより細かく、珪石分が少ない事を条件とすれば Udy 等の方法で、外部のバーナーからは必しも加熱の要がなく、更に之をあまり固くない團鐵にして置く事と相俟つて低い温度で容易に完全に還元を進め得る。利用する水素は安價でないと困るが之には天然ガスが適當する。E. Smith の言う事は理論的にはたやすく證明される事を認めるが、この方法には或限度のある事を見逃してはならない。

(内山 道良)

—銑鐵及鐵合金の製造—

擴散によつてコントロールされる 鐵酸化物の還元反應 (S. E. Woods Discussions of Faraday Society (1948) 4, 184)

鐵酸化物のガスによる還元の中、氣體擴散によつてコントロールされる反應では、反應系のみでなく使用した實驗法の系をも吟味すべきことを強調し、2, 3 の代表的な實驗例をあげて考察を加えた。

(1) 鐵石のベッドの還元

この場合には未還元鐵と還元生成物が管状の壁を作り、その内側に厚み d の静止層があり、更にもその中が均一組成のガスの流れる心になつていて、その速度も均一である。且つこのガス・フィルムと多孔性還元生成物の中に出来た氣孔部をみたますガスを通しての擴散が反應速度を決定する。Fe₂O₃ が CO によつて順次に Fe₃O₄ → FeO → Fe と還元される模様を簡単に式示すると

$$V(dC/dl) = DS\{(C_e - C)/d\}$$

V : 單位時間當りのガス容積, D : ガス中の CO₂ の擴散係数, S : 管状壁の單位長さ當りの表面積, dl : ガス心殻の微小厚さ, C, C_e : ある段階における CO₂ 濃度並びに平衡濃度

これを書き直すと

$$(C_e - C)/(C_e - C_0) = e^{-(L - L_0)/L_0}$$

こゝに $L_0 = Vd/DS$ で、ベッドの深さが L_0 の時にこれを完全に還元するに充分な CO 當量を含むガス容積を V_0 とし、 $L/L_0, V/V_0$ を兩軸として Fe₂O₃ の還元圖を作つた。またこれを多少書き直して、Marek, Bogrow & King の實驗によく合うと述べた。

(2) 鐵石切片の還元

上記の事項は鐵石粒子自體の還元には知識を與えてくれない。鐵石粒の半径を r_0 , 未還元鐵の半径を αr_0 として、部分還元率 $(1 - \alpha^3)$ に到る時間 t を求めると

$$t r_0 / M = \{3/4\pi D(C_e - C_0)\}$$

$$\left[\left(\frac{1 - \alpha^2}{2} - \frac{1 - \alpha^3}{3} \right) / \beta + \{f/(r_0 + f)\} \{ (1 - \alpha^3) / 3 \} \right]$$

M : H₂ 還元によつて完全に反應の終るまでに生成した H₂O の總量, C_e & C_0 : H₂O の平衡濃度並びに氣流中の H₂O 濃度, D : 氣流中の H₂O の擴散係数, βD : 還元生成物の氣孔部を通しての H₂O の擴散係数, ($\beta < 1$), f : 粒子周囲の假想的ガス静止層の厚さ (パラメーター)

次に Joseph の實驗を引用して、 tl/M (t : 90% 還元に要する時間, l : 鐵石粒の稜長) を求め見掛比重に對してプロットすると、 tl/M は t それ自身よりずつと揃

つており、その値の高いほど比重が大きく鉄分が低い。亦これから β を求めると最も多孔性のもので約 0.1、もつとも密なものでは約 0.05 になった。更に Lewis の実験にもふれ、最後に磁性ボート中の粉碎鐵の還元をも述べた。

(3) マグネタイトの還元

Udy & Loring の実験を引用して考察した。565°C 以下では $Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ になるが、565°C 以上では中間固溶體 FeO が生成されて、FeO-Fe 界面のおそい固體擴散によるガスの流れのため、全體の反應速度の低下することを説明した。

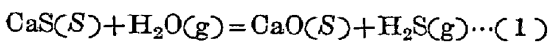
おわりに討論を附し、多孔質系をモデル化して扱った。(松下 幸雄)

—鋼及鍊鐵の製造—

CaS + H₂O \rightleftharpoons CaO + H₂S 反應の熱力學的研究及び CaO に依る脱硫 (T. Rosengvist; J. Metals, 3 (1951) 535)

實際の溶鐵、溶鋼の脱硫反應は複雑であるが、これを明らかにするためには、いくつかの基礎的な簡単な反應に分けて研究することが先ず大切である。それについては溶鐵中の S の “escaping tendency” 及びスラッグの “硫黃の capacity” を決定する必要がある。スラッグ中では CaO が脱硫に對して最も大切な成分であるので、本研究は先づ標準状態における CaO の脱硫力を決定し、CaO を含むスラッグの脱硫力を計算する基礎を與えんとしたものである。

以上の目的のために先づ $CaS + H_2O = CaO + H_2S$ 反應の平衡を決定する実験を行つた。この反應の副反應は過剰の H₂ の存在下では除くことが出来る。固體の CaO 及び CaS の混合物に (H₂+H₂O) を通じて反應させ、反應管より出てくるガス中の H₂S の濃度 (H₂S) を沃度滴定法に依つて決める。反應前のガス中の H₂O の濃度 (H₂O) が分つているから平衡状態の H₂S/H₂O は (H₂S)/(H₂O) - (H₂S) から決められる。測定は 750°~1425°C において行なわれた。



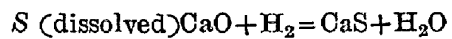
に對して

$$\Delta H = 15,650 \text{ cal}, \Delta F^\circ = 15,650 - 0.87 \cdot T \text{ cal}$$

が得られた。これらの値は 1150°~1425°C で成立するものであるが、この反應の ΔC_p は小さいから、約 1000°C の製鋼温度でも成立するものと考えてよい。

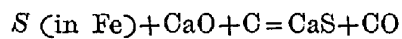
熔融金屬中の S の “escaping tendency” は $S(\text{dissolved}) + H_2 = H_2S$ で表わされる。この式と (1) 式

を組合せると次の式になる：



低濃度では S の活量は S の濃度に比例するから、平衡状態ではこの S の濃度と H₂O/H₂ は比例する筈である。これについては溶鋼に對して 1200°C の実験で確かめられた。

溶鐵爐スラッグと溶鐵の間の S の分配を理論的に計算するためにはスラッグ中の成分の活量の値を知る必要がある。(1) 反應、水性ガス反應及び Sherman 等の求めている $S(\text{in Fe}) + H_2 = H_2S$ 反應のデータから



に對して

$$\Delta F^\circ = 27,050 - 27.55 \cdot T \text{ cal}$$

が求められる。1500°C においては

$$K = (a_{CaS} \cdot p_{CO}) / (a_{CaO} \cdot [S] \cdot f_s \cdot a_c) = 490$$

$p_{CO} = 1, a_c = 1, f_s = 5.8$ を代入すれば

$$a_{CaS} / a_{CaO} = 2842 [S] \dots \dots \dots (2)$$

CaO-SiO₂ 系の CaO の活量は Darken に依れば CaO/SiO₂ = 1 に對して $a_{CaO} \approx 0.010$, CaO/SiO₂ = 1.5 に對しては $a_{CaO} = 0.025$ である。これらの値と Hatch 及び Chipman の S の分配のデータから (2) 式に依つて a_{CaS} が計算された。

最後にスラッグのイオン説に基づいて考察し $a_{CaO} \cdot S / a_{CaS} = a_{O^{2-}} / \gamma_{S^{2-}}$ はスラッグの “硫黃の capacity” を表わすことを示した。(森 一美)

酸化鐵を含む系に於ける平衡關係 (P. Murray & J. White: Discussions of Faraday Society No. 4 (1948) 287)

スラッグ——メタル間の平衡關係を正しく理解するためには、反應に與る成分の活量値を知る事が必要である。

液相中の溶質の活量を求める一般的な方法としては、電氣化學的方法によるものを別とすると、次の3つのものが考へられる。

(1) その蒸氣壓の測定。(2) 純粹乃至は殆んど純粹と考へられる固相と平衡状態にあるその飽和濃度。

(3) 平衡状態にある第2の相中の濃度。

本報では、以前著者の1人が行つた酸化鐵の解離平衡、及び之に及ぼす CaO, SiO₂ の影響に就いての実験と、次式で求めた、飽和濃度にある溶質の活量を用いて、先づ色々な化合物の解離恒数を求めた。

$$\log x = \frac{L}{4.575} (1/T_m - 1/T)$$

x は T なる温度で飽和状態にある液相中の溶質の活

量, L , T_m は純溶質の溶融熱と融点を表わす。

求められた解離恒数を示すと,

| °C | $Fe_2O_3^*$ | Fe_3O_4 | $CaO \cdot Fe_2O_3$ |
|-------|-------------|-----------|---------------------|
| 1600† | 0.385 | 0.239 | 0.0422 |
| 1700 | 0.992 | 0.251 | — |

| $2CaO \cdot Fe_2O_3$ | $FeO \cdot SiO_2$ | $2FeO \cdot SiO_2$ | $M_N O \cdot SiO_2$ |
|----------------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| 0.142 | 1.000 | 0.114 | 0.100 |
| — | 0.661 | 0.160 | 0.086 |

| $2M_N O \cdot SiO_2$ | $CaO \cdot SiO_2$ | $2CaO \cdot SiO_2$ |
|----------------------|-------------------|--------------------|
| 0.00243 | 0.017 | 0.0050 |
| 0.00283 | 0.0223 | 0.0072 |

* 酸素圧は cm Hg 単位。

† 1592°C の実験結果を名目上 1600°C とした。

次に、これ等の恒数を用いて、 $CaO-SiO_2$ 二元系に於ける兩成分の活量、及び $CaO-SiO_2$, $FeO-SiO_2$, $M_N O-SiO_2$ 二元系の SiO_2 飽和の液相線を求め、Lo Ching Chang の $CaO-SiO_2$ 二元系の SiO_2 の活量の電氣化学的な實測値、乃至は従來の状態圖の實測と比較して、良く一致する事を確めた。(坂上 六郎)

—加 工—

Cr 鋼の焼戻 (R. W. Balluffi, M. Cohen and B. L. Averbach; Trans. of A. S. M. 43 (1951) 497.)

著者は鋼の焼戻に於ける第 1, 第 2 段階に就いて先に報告したが、(B. L. Averbach and M. Cohen; T. A. S. M. 41 (1949) 1024) 此の論文では一連の高 C 低 Cr 鋼に就いて第 2~4 段階の過程を研究して居る。実験方法は膨脹及び磁氣測定、炭化物の電解抽出、光學並びに電子顯微鏡に依る組織検査等を併用した。205~315°C に現われる第 2 段階では、残留オーステナイトの分解が起り、之の生成物は一次オーステナイトの等温變態生成物と全く同じもので、只焼戻マルテンサイトの存在によつて之の變態は著しく加速される。C 1.1%, Cr 4.11% の鋼では 1 次オーステナイトの T-T-T 曲線圖に所謂中間段階の C 曲線が明瞭に現われるが、之の場合には残留オーステナイトに就いても C 曲線が得られる。焼戻の第 3 段階 (205°C より始まる) 中のセメンタイトの生成を磁氣變態點の測定に依つて調べたが、之れに依ると最初生ずるセメンタイトは、 Fe_3C よりも Fe に富んで居り焼戻の進行と共に Fe_3C の組成に近づいて行く。而して

此の段階に於ける變化を膨脹計に依つて定量的に調べ、1.0% C 鋼に對し活性化エネルギー 42,300cal/mol. 1.0% C, 1.5% Cr 鋼に對しては 57,500cal/mol. を得たが、之等は α 鐵中に於ける C の擴散の活性化エネルギー 18,100cal/mol よりも著しく大きく従つて C の擴散は此の段階の律速因子ではない。

540°C で始まる第 4 段階では先に生じた Fe_3C が α -鐵中に再溶解して、別の場所に新たに $(Cr, Fe)_7C_3$ が析出する。Cr は第 3 段階に於ける Fe_3C の成長を抑制するので焼戻軟化を遅らせる効果を持つが、微細板狀の Fe_3C に代つて、比較的粗く且つ球狀の $(Cr, Fe)_7C_3$ が析出するに及んで鋼は次第に軟化して行く。

(小高 良平)

—鐵及鋼の性質、物理冶金—

不銹鋼のオーステナイトの安定性 (C. B. Post, W. S. Eberly; T. A. S. M. Preprint 1946, No. 5 21).

不銹鋼 301, 202, 304, 307, 308, 310, 316, 321, 347, 及び 6 種の特殊鋼の焼鈍状態及び 90% 迄の冷間加工状態に於ける透磁率を精密なパーミアメーターを用いて、 $H=50, 100, 150, 200$ エルステッドの各々の場合に就て常温で測定した。約 80% の冷間加工をすれば焼鈍したオーステナイトから測定出来る位の量のマルテンサイトを析出する様な安定なオーステナイト鋼の抗張力は、Ni 含有量がオーステナイト組織にする爲に Cr に比して十分であるならば、一定の冷間加工度では C 量に比例する。計算量とその鋼を安定にするに必要な實際量との Ni 含有量の差は安定性の因子であつて經驗式では A で表している。フェライト生成能は Mo は Cr の 1.5 倍で、Mn は Ni の 0.5 倍である。オーステナイト生成能は C は Ni の 35 倍である。(篠田 暲)

Fe-C 合金の磁氣分析 (マルテンサイト及び残留オーステナイトの焼戻) (J. Crangle and W. Sucksmith; J. of the Iron and Steel Inst. 168, (1951) 141)

高純度 Fe-C 合金の焼戻過程に於て生ずる相變化を、強磁場の下で定量的な磁氣分析を行つて詳細に追求して居る。試料は高純度の壓延鐵板をガス滲炭し種々の含炭量の超共析鋼を作り、1.9mm ϕ ×3mm の圓筒狀、重さ 60mg. 以下として實驗に供している。

得られたる主な結果は、

(1) 焼戻の第 1 段階、100°C 附近の飽和磁氣の減少は主として Fe_3C とは異なる或る種の強磁性炭化物がマルテンサイトより析出することに基因する。

(2) 第2段階、200°C附近の飽和磁氣の増加は、残留オーステナイトが強磁性物質に分解することに依る。之の際の生成物は同温度に於てマルテンサイトから轉化して来た生成物と同一物であるという事が實測曲線から推論されるが、オーステナイトがその焼戻過程に於て一旦マルテンサイトの状態を通るものかどうかは判らない。尙オーステナイトの分解が略々終熄する250°C附近では既に少量のセメンタイトが析出して居る。之は第1段階とは異つた過程でマルテンサイトから析出したものと思われる。

(3) 300°C へ焼戻すと、 Fe_3C の外に iron percarbide ($Fe_{20}C_9$) (結晶構造は複雑で今日猶明かでない。) と非常に良く似た組成及び磁氣的性質を有する炭化物の存在することが結論された。然し 250°C から 300°C に至る所謂第3段階の磁性的減少は此の $Fe_{20}C_9$ の磁氣變態に基因するものか、或は、若し第1段階に於ける析出物が ϵ -相炭化物であるとすれば、之れが $Fe_{20}C_9$ に分解して行く爲であるかは明かでない。

而して 300°C 以上では前述の $Fe_{20}C_9$ が次第に平衡状態の Fe_3C に分解して行く爲、磁性は徐々に減少して行き、500°C 以上で漸く焼鈍状態に近似して来る。

(小高 良平)

焼入鋼から電解的に分離されたマルテンサイトの構造 (M. P. Arbutov; Doklady Akademii Nauk S. S. S. R. 74 (1950) 1085.)

鋼の焼戻に依つて析出する炭化物を研究する爲に屢々之を電解的に抽出することが行われるが、之の際、時としてマルテンサイトの微粒が残渣として同時に得られることがある。本研究は先づこのマルテンサイトを遊離せしむる条件を確めた後、得られた微粒に就いてX線解析を行つた。0.80, 0.98, 1.16, 1.38, 及び 1.51% C の5種の炭素鋼をオーステナイト領域から焼入し電解液には鹽酸又は鹽化カリとクエン酸の水溶液を用いて電解抽出して、得られた残渣に就いてX線解析を行い、塊狀試片の結果と比較した。

α -マルテンサイトを電解的に遊離せしむる爲には若干量のオーステナイトの存在が必要であつた。之はオーステナイトの電溶壓がマルテンサイトの之れよりも高い爲であろう。 α -マルテンサイト残渣と塊狀試片とのX線寫眞の根本的な相違は後者の廻折線が著しく擴がつて居ることである。之は塊狀試片内の α -マルテンサイト結晶が弾性應力を受けて居る爲で、微粒に分離され

ると此の應力の大部分が解消するものと考えられる。又、格子常数は残渣及び塊狀試片とも、實驗誤差の範囲内で殆ど相等しく、此の事からマルテンサイトの tetragonality が鋼中での弾性應力に基づくものでなく、Fe 及び C の本質的な結晶型式に依るものであることが解る。
(小高 良平)

1000~2000°C における物理化學的測定の實驗技術に関する注意 (J. A. Kitchener & J. O'M. Bockris: Discussions of Faraday Soc., (1948) 4, 91)

1000~2000°C の高温實驗は使用する耐火材料によつて左右されることが多い。たとえば窒化ボロンのような超耐火物が切望されている。この論文では高温度用の加熱爐、高温度測定法及び耐火材料としての Mo の有用性を述べた、まづ第1に 1000~2000°C の實驗に用いられる加熱爐を若干挙げ、その中で Mo 抵抗爐の利點を強調した。著者が溶融珪酸鹽の電導測定や電解に用いた Mo 爐の中、(a) 管狀爐及び (b) グリッド巻きの Mo 爐の2つを圖解した。且つ新しく作つた爐のスタートとその維持について詳細に説明した。第2に高温度測定については主に光高温計と $P_t - P_c \cdot R_n$ (R_n 13%) 熱電對を比較した。光高温計としては偏光型に較べファイラメント消失型の方が約 1650°C において3倍ほど觀測間の一致が宜しい。ことに溶融スラッグになると約 1500°C 以上で蒸發するフェームのため測温が邪魔されるので、その時は Mo 管を挿入してスラッグ表面に接觸せしめ、その管底部からの輻射をみれば、白金熱電對に對し 1600°C まで $\pm 5^\circ C$ の一致が得られた。最後に $MgO - Cr_2O_3 - Al_2O_3$ 系耐火材料にふれ、内容物の侵蝕に對する防禦對策を述べた。又スラッグによつても Mo に關して、その溶接法を説明し、引拔によつても小さなコップは作れるが、前者に比して格別な利點はないと言つている。酸化鐵のないスラッグには非常に丈夫である。例えば 35% CaO, 65% SiO_2 系スラッグを毎回 2~3 時間 1800°C に保ち、加熱冷却を4回くり返しても MoO_3 の含量は 0.08% に過ぎなかつた。この Mo の物理的、化學的性質をまとめて表示している。たとえば $\log(\text{蒸發速度}) = 17.11 - 38,600/T - 1.76 \log T$ gr./cm²/sec, 比電氣抵抗 = $41.2 \times 10^{-6} \Omega/\text{cm}^2$ (1648°C) であり、 H_2 , NH_3 及び CO には極めて安定であり、 N_2 は 1000~1200°C で作用するともしないとも言われるが、 H_2O に對しては常温で極くゆつくり反應し、700°C で酸化物を作るから注意を要する。
(松下 幸雄)