

Fig. 3. Reduction of iron sand (contained 6.0% CaCO_3) with natural gas (50cc/mn)

の変化は少ないが CaCO_3 では 6.0% で最高になり、それ以上の添加に於いて同じ程度の効果を期待出来なかつた。かかる状態の反応進行過程の例として CaCO_3 6% 添加の場合について示すと Fig. 3 の如くであつた。又分解反応を認めた各測定値を比較すると、何れの場合も 70cc/mn になつてゐることからガス雰囲気の平衡点を知ることが出来る。故に、この気相に達してから反応の進行度から雰囲気一時間関係を求めることも出来る。

Na_2CO_3 添加の場合は予期に反し、砂鉄の還元反応は遅滞し、酸化第二鉄に比較して極めて不良であるが、終了後試料を検すると、このものだけは焼着状態を呈し、僅か表面のみ還元されているのみであつた。

なお砂鉄の還元に対する各添加物の効果を還元率で示すと Table 2 の如くである。

Table 2. Effects of added agents on reduction of iron sand with natural gas.

agent amount(%)	Na_2CO_3	CaCO_3	CaO
4.0	13.3	64.2	75.3
6.0	24.5	81.3	76.8
10.0	35.5	80.3	77.3

(numerical value shows degree of reduction)

以上から本実験の条件下では、還元はまず還元力の弱い炭化水素自体によつて進められ、このため被還元性の大なるものがより還元の進行を示すが、既に述べた炭化水素の分解反応の進行が始まると、更にこの強力な還元ガスによる還元が進行することになり、砂鉄の場合にこれがよく認められる。

又取上げた添加剤は何れも炭素の還元力に対する正触媒であるが、これ等は天然ガスの場合にも有効であつた。即ち、その反応過程から直接添加物が天然ガス中の炭化水素の反応を支配するというより、添加物の作用で或る程度還元が進行し、その生成物の触媒作用による炭化水素の分解を促進することが迅速還元の結果を示すとも考えられる。

IV. 総 括

以上の還元試験から得た結果を総合すると、

1. 反応時間の経過に伴つて還元は進むが、進行度は被還元性の大なるもの程大きく、還元の進行はやがてガスの分解反応を惹起し、還元は飛躍的に進行する。

2. Na_2CO_3 , CaCO_3 , CaO を添加すると還元は著しく進み、酸化第二鉄ではガスの分解反応の進行に比較し還元の進行が目立ち、砂鉄では還元とガスの分解の相互関係が明瞭に示される。

3. 添加物の量的関係は 6~10% 位迄は量の増加に応じて還元は進むが、それ以上は特別効果の向上を示さない。ただ鉍石によつては添加物のため焼着状態を惹起す様な場合は反応は著しく阻害される。

(9) TiO_2 を含む熔融スラッグの電気伝導度 (II)

(The Electrical Conductivity of Molten Slags Containing TiO_2 (II))

Kazumi Mori

茨城大学工学部金属工学教室 森 一 美

I. 緒 言

最近実際の方面で問題になつてゐる TiO_2 を含むスラッグは種々の点で特異な性質を示すものであるが、その本性を明らかにするには電気伝導度の測定は極めて有効である。 TiO_2 を含む熔融スラッグの電気伝導度に関しては J. L. Wyatt, J. W. Tomlinson の研究があるが、それらの結果に関しては互に矛盾した解釈が下されてゐる。即ち前者は TiO_2 を含むスラッグの電気伝導度は極めて大きいとしている。これに反し後者の研究者は TiO_2 は電気伝導度に関しては SiO_2 , Al_2O_3 と同様の挙動を示すとの見解を述べてゐる。この矛盾は TiO_2 の本性について夫々一面のみを問題にしているためである。本報告は前報に続いて TiO_2 を含む基礎的な 2 種類のスラッグの電導度を測定し、これらの問題を解決せんとしたものである。

II. TiO_2 を含む珪酸ソーダの電導度

前報に於いては $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.5$, TiO_2 0~20mol% の組成について電導度を測定したが、今回更に $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.40$ 及び 0.61 の組成範囲に測定を拡張した。方法は前と同様に交流ブリッジ法で抵抗を測定し、導線

抵抗を差引き、別に 0.1N-KCl 溶液で測定した容器恒数の値を用いて比電導度を算出した。電極としては純鉄棒に Ni 鍍金を行なったものを使用した。エレマ炉を用い緻密なアラシダム坩堝中でスラッグを溶解した。

結果の一例として $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.40, 0.50$ 及び 0.61 に於いて TiO_2 を 40mol% まで増加して行つた場合の比電導度の変化を 1200°C について示したものが Fig. 1 である。各系列とも電導度は 10mol% までは余り大きな変化はないが、15mol% になると急に減少し、以下ゆるやかな減少を示し、40mol% ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.50, 0.61$) になつて僅かの増加を示している。

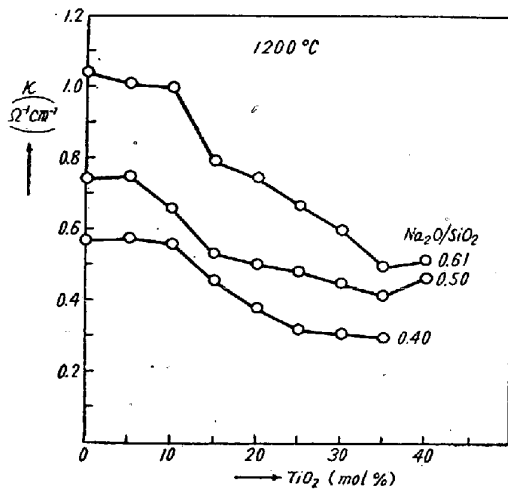


Fig. 1. Change in specific electrical conductivity with concentration of TiO_2 in sodium-silicate.

一般に電導度は二つの因子に依つて左右されるものである。即ち電気を運ぶイオン又は電子の数とその易動度である。 $\text{TiO}_2 = 0$ の原組成では Na^+ が電導に関与しているが $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ を一定にして TiO_2 を加えていくとこの Na^+ の濃度が減少する。従つて若し Ti^{4+} が電導に直接関与しないとすれば、これが TiO_2 の増加と共に電導度の減少する一つの理由として考えられる。次にイオンの易動度を考えるために Na_2O に関して分子電導度を計算した。分子電導度は TiO_2 約 10mol% まで増加し、15mol% で減少し、以下比電導度の場合よりも更にゆるやかに減少する。これはそのまま Na^+ の易動度の変化を示しているわけである。一方珪酸ソーダに TiO_2 を加えていくと粘性は減少する。これらの事実を総合すると、結局この種のスラッグに於いては TiO_2 は Ti^{4+} となり、これが珪酸の四面体の Si-O 結合を切るが、一方 Ti^{4+} は電導には直接関与せず、その濃度が高くなつた場合は逆に Na^+ を束縛するような作用を持つものと説明される。これは Ti^{4+} のイオン半径 (0.64\AA)

とイオン価に由来するものであり、又 TiO_2 の“両性”にも関係しているであろう。

尚 TiO_2 45, 50mol% になると電導の温度に依る変化は複雑な様子を示し、 TiO_2 がそれ以下の場合と比べて電導の機構が異なつてくるものと思われる。

III. FeO- TiO_2 系の電導度

本系の熔融状態に於ける電導度の測定はその比電導度の値が極めて大きいこと、及び侵蝕性の強いことに依つて通常の方法では困難である。今回 H. Inouye 等が Wüstite 融液の測定に用いた“4-terminal method”を適用して電導度の測定を行なった。測定容器は Fig. 2 に示すように純鉄坩堝を一方の極とし、他方の極には

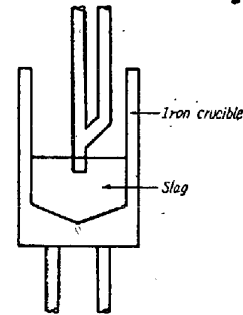


Fig. 2. Conductivity Cell.

純鉄 (径 4mm) の棒を使用した。図に於いて上方の中心極に附いている純鉄棒及び坩堝下部の純鉄棒のいずれか一方はブリッジの検流計に連絡される導線の役目をするものである。得られた抵抗値に含まれているものはスラッグそれ自身の抵抗の他に中心電極の先端及び坩堝の抵抗がある。従つて後者を導線抵抗として差引いたものに対し 0.1N-KCl 溶液に依つて測定した容器恒数の値を用いて比電導度を算出した。

試料の FeO としては予め鉄坩堝中で酸化第二鉄から $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeO}$ の反応に依つて生成されたものを用いた。加熱、溶解、測定及び冷却に約 12 時間を要したが、その間 N_2 ガスを通じて置く。坩堝に純鉄を使用しているために、スラッグの熔融点の関係から連続した組成範囲について測定することは出来なかつた。 TiO_2 40~70% で比電導度は $25 \sim 50 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の大きさであつた。この比電導度の値は FeO-SiO₂ と比較してみると著しく大きい。これは TiO_2 と SiO_2 との著しい差違を示しているものであるが、その電導度の大きさからみて、FeO- TiO_2 系ではイオン電導ではなく、半導体的な電子伝導が主役を演じていることは明らかである。元来固体状態に於いて FeO (Wüstite), TiO_2 は夫々 P 型, N 型の半導体として知られているから、FeO- TiO_2

系が電子伝導をすると考えられるのは極めて妥当なことである。J.L. Wyatt の測定した高チタンスラグの電導度の大きいのは実にこの型の電導に依るものであり又前節の最後に述べたように TiO₂ 含有量の高い場合に電導度と温度の関係が複雑であるのも電子伝導が関与している為であろう。

IV. 総 括

以上2種類のスラグの電導度を比較してみると、珪酸ソーダに TiO₂ を加えて行つた場合は TiO₂ は直接電導に関与せず電導度が下り、又 FeO に TiO₂ を加えたスラグの電導度は極めて大きい。このように TiO₂ の電導度に及ぼす影響は場合に依つて極めて異なつており、これが又 TiO₂ の一つの特異性を示していることになるが、この性質は Ti が遷移元素であること、従つてその電子構造が周囲の事情に依り種々に変化することに依るものである。

最後に第II節で述べたように TiO₂ が Na⁺ を束縛する傾向のあること、TiO₂ 含有量の高いスラグは一般に半導体的な電導を行う可能性のあること、及び FeO-TiO₂ 系の電導度が大きいことは実際問題とも関連のある事項として、実際面よりの検討が望まれる。

(10) 熔銑の改良に関する研究 (II) (各種ガス吹込について)

Studies on the Improvement of Molten Pig Iron (II)

(On the blowing of various gases into molten iron)

Tomojiro Tottori.

富士製鉄 K. K. 釜石製鉄所 工 鳥 取 友 治 郎

I. 緒 言

鑄鉄に及ぼすガスの影響を調べるために行われた熔銑への種々なガス吹込についての現在までの研究の多くは鑄物の巣その他の欠陥に及ぼすガスの影響¹⁾並びにガス含量²⁾に関するものであり、最近飯高氏³⁾は熔銑へ H₂,

O₂, Air, Cl₂ をバブリングさせ鑄鉄の遺伝性について報告しているが、いまだ鑄鉄の破面及び性質に及ぼす各種ガス吹込の影響に関する系統的な研究はなされてない。著者は組成並びに性質の異なる木炭銑及び高炉銑2種について N₂, C (コークスガス), H₂, Air, CO₂, O₂ 等のガス吹込みによる破面、組織、機械的性質、流動性並びに Mg による黒鉛球状化能を調べ、銑鉄の種類とその遺伝性等について考察した。

II. 試料及び実験方法

使用原料銑は木炭銑及び高炉銑2種を用いその代表的組成は Table 1 に示すごとく木炭銑は低 Si で且つ P, Ti 等不純物の少ないものであり高炉銑2種のうち W 銑は P, Ti 含量高く K 銑は比較的低い。

銑鉄約 1kg を黒鉛ルッポ (2番) 中にてクリプトル炉を用いて約 1350°C で溶解し約 13l/mn の割合にて 9mmφ シリカチューブを用いて熔銑中に N₂, C, H₂, Air 及び CO₂ ガスをそれぞれ約2分間吹込んで後約 1300°C にて 25mmφ の乾燥砂型に鑄造して分析、破面、組織及び機械試験用試料を採取した。O₂ 吹込処理については先に報告⁴⁾したごとく前述と同様な条件で3分間吹込後 Fe-Si 及び Fe-Mn 合金を用いて 1.1% Si, 0.2% Mn 添加し約 1300°C で鑄造した。流動性試験については森田氏⁵⁾と同様な方法で一辺 7mm の三角溝を有する金型を用いた。この際の鑄込温度は M 銑 1200°C, K 銑 1220°C, W 銑 1200°C で行つた。次に各種ガス吹込後の Mg による黒鉛球状化能を調べるために上述と同条件にてガス吹込後約 1350°C にて Mg 0.1%~0.6% 処理を行い黒鉛球状化程度を調査した。

III. 実験結果及び考察

各種ガス吹込みによる破面、組織、流動性及び機械的性質の変化について調べた結果を総括して Table 2 に示した。

(1) 破面、組織及びその他の性質について

木炭銑及び高炉銑に各種ガス吹込みを行うとそれぞれ異つた性質の変化がみられ、一般に C, H₂ ガス等の還

Table 1. Chemical composition of pigs.

Pig	mark	C	Si	Mn	P	S	Ti	Cr	As	Cu	Al	V
Charcoal pig	M	3.75	0.98	0.44	0.05 ₆	0.02 ₄	0.01 ₈	0.01 ₆	0.01 ₀	0.09 ₁	0.03 ₁	0.01 ₈
B.F. pig-1	K	3.96	2.48	0.54	0.16 ₂	0.02 ₂	0.13 ₄	0.01 ₀	0.02 ₅	0.16 ₀	0.03 ₅	0.03 ₉
B.F. pig-2	W	3.90	1.74	0.52	0.21 ₆	0.02 ₁	0.21 ₆	0.03 ₆	0.05 ₇	0.09 ₄	0.05 ₃	0.02 ₁