



Fig. 1. Effect of rapid and slow cooling.

析出を防止して置けば、以後は徐冷によつて工業的に有利に作業しようと考えられる。この方法は、本研究室において実施せるロータリーキルンによる中間工業化試験に採用して所期の目的を達することができた。

(2) 酸素の吸着

還元焼鉄の特性として、活性がきわめて強く弱酸化鉄に触れても急速に不活性化して、Ni 抽出率を低下するが、この点については CARON<sup>2)</sup>が、鉄分高き Ni 鉄は還元によつて生ずる Fe-Ni alloy に酸素を吸着して不働化するとして述べている。本研究の対象とするラテライトは Fe 分高く Ni 分低い原料であるから、この点に関しても注目すべきである。

本実験においては、還元鉄を大気中にとりだす温度を検討したが、焼鉄は急激に高温酸化する現象があり、また所定温度にて大気中にとり出して、比較的緩徐に酸素を吸着して不働化する低温酸化の現象を認めた。

(3) 通気浸漬法

酸素吸着により不働化した焼鉄と、徐冷によりα鉄を析出せる焼鉄を、長時間抽出液に浸漬すれば抽出率を回復する。この理由は明かでないが、CARONは不働化した Fe-Ni alloy の鉄の一部が、第1鉄として溶解し第2鉄に酸化するに際して、溶液と alloy の表面に吸着している酸素を奪つて表面を活性化し、Ni 抽出を増加する<sup>2)</sup>と述べている。

浸漬法を考察するに、浸漬液に溶存する酸素を中性ガスまたは還元ガスをもつておだしつつ、浸漬を行なえば、焼鉄に吸着する酸素の離脱を促進すると考えられる。

本実験は、かような見地になつてガス吹込の下に、弱い攪拌によつて浸漬を行なつて、浸漬時間の短縮と抽出率の回復がえられた。

IV. 結 言

以上の実験結果を総括すれば、およそ次のごとくなる。

(1) 還元-酸化-再還元法と還元-酸化法は、処理

Fe-O 系状態図で良く知られている<sup>5)</sup>。570°C の  $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$  の共析変態を示すものと思われる。この点について追究すると例えば Fig. 1 は徐冷開始の温度と焼鉄の酸化鉄成分の酸化ならびに Ni 抽出率の関係を表わすものである。

結局ウスタイトの共析変態点である 570°C を徐冷するとき、α鉄を析出して Ni の抽出率を減少するので、この温度附近まで急冷することによつてα鉄の

後徐冷が可能であるのは有利である。

(2) 急冷-徐冷法を案出した。これはウスタイトの共析変態点を利用して、570°C 以下まで急冷してα鉄の析出を防止し、以後は徐冷によつて常温にもたすことができる工業的に有利な処理法である。

(3) 還元焼鉄は、所定温度で大気中にとりだせば低温酸化して抽出率が減退する。

(4) (3) 項における減退した抽出率を、浸漬法によつて恢復することができる。

(5) 浸漬法を追究して通気浸漬法を考案した。

文 献

- 1) G. D. VAN ARSDALE: Hydrometallurgy of Base Metals, 24 (1953)
- 2) N. H. CARON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1951), P. 67~90
- 3) Brit. Patent: No. 646,488 (1950) International Nickel Co. of Canada
- 4) U.S.A. Patent: No. 2,473,795 (1949) Nicaro Nickel Co.
- 5) J. O. EDSTRÖM: Iron & Steel Inst., Spec. Rep. (U.K.), No. 53, 10, Mar. (1955)

669,183,4,054,83 = 669,53

(53) 平炉ダスト還元時の亜鉛の挙動について

富士製鉄釜石製鉄所研究所 1304~1307  
庄野四朗・理博 伊藤建三・○大友正美

On the Behavior of the Zinc in Open Hearth Dust during Reducing Process.

Shirō SHŌNO, Dr. Kenzō ITO and Masami ŌTOMO

I. 緒 言

平炉ダストの脱亜鉛については、これまで幾多の試験りがなされてきたが、いずれも満足すべき結果がえられていない。これは、平炉ダスト中の亜鉛が主としてフランクリナイト ( $ZnFe_2O_3$ ) として存在<sup>1)</sup>し、このフランクリナイトがきわめて安定な上にヘマタイトと密雑に共生しているためである。このため上記脱亜鉛試験の外に高温における直接還元が研究<sup>2)4)5)</sup>されている。

そこで、従来の脱亜鉛法とやや趣を異にした方法を検討する資料として、このダストを低温還元した場合の本鉄物の挙動とこれに対する  $CaCl_2$  添加の影響を調べるため若干の実験を行なつたのでその概要を報告する。

II. 脱亜鉛試験

文献にみられる研究と同様に各種の脱亜鉛試験を行なつた。結果は Table 1 に示すが、前記したダストの鉄物組成から予想されるように、いずれも満足すべきものではない。

III. 低温還元試験

1) 試料と実験方法

実験に供した試料は平炉煙突下より採取した赤褐色の微細な粉末で、ヘマタイトとフランクリナイトを主成分

Table 1. Results of various tests.

Method of tests			Raw (%)		Concentrate (%)		Concentrate yield (%)	Fe-yield (%)	Removal of zinc (%)		
			T. Fe	Zn	T. Fe	Zn			True	Apparent	
Magnetic separation	Dry	Regenerator (Upper part)	58.93	2.95	55.42	2.88	83.5	78.5	18.5	2.4	
		Regenerator (Lower part)	52.19	5.73	49.74	4.57	5.0				
		Reversing valve (Bottom)	49.06	6.60	55.82	4.18	12.5				
		Chimney (Bottom)	47.85	9.45	44.49	5.52	0.9				
	Wet	Regenerator (Upper part)	61.38	3.09	60.25	3.91	37.0	36.3	54.0	-26.5	
		Regenerator (Lower part)	52.75	5.96	51.70	5.66	1.6				
		Reversing valve (Bottom)	49.65	3.87	60.39	3.03	4.2				
		Chimney (Bottom)	49.65	9.96	57.70	2.81	0.6				
Acid soln. test (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	10% soln.	Regenerator (Upper part)	59.84	2.77	54.51	2.72	97.0	88.4	4.7	1.8	
		Regenerator (Lower part)	52.74	5.77	58.18	5.85	88.0	97.1	10.4	-1.4	
		Reversing valve (Bottom)	47.98	6.38	58.04	5.23	81.0	98.0	29.1	18.0	
	2% 4 6 8 10	Chimney (Bottom)	47.71	9.50	56.54	6.37	79.0	94.8	46.8	33.0	
			47.71	9.50	56.82	5.44	79.0	95.2	54.7	42.8	
			47.71	9.50	57.22	7.63	80.0	97.2	35.8	19.7	
			47.71	9.50	57.63	7.82	79.0	96.6	34.9	17.7	
			47.71	9.50	57.63	7.82	78.0	95.4	35.8	17.7	
Alkali soln. test ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Regenerator (Upper part)		59.41	1.42	60.08	1.49	99.0	100.1	-3.9	-4.9	
	Regenerator (Lower part)		51.91	2.89	57.00	2.89	91.0	99.9	9.0	0	
	Reversing valve (Bottom)		47.83	3.49	56.53	2.64	85.0	100.5	35.8	24.4	
	Chimney (Bottom)		47.16	4.72	55.46	3.83	85.0	100.0	30.9	18.9	

Table 2. Results of reducing test using H<sub>2</sub> gas.

M <sup>d)</sup>	S <sup>3)</sup>	T <sup>1)</sup> T <sup>2)</sup>	400			500			600		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3
Hematite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Raw		++	+							
	2eq.*		++	+							
	3eq.**		+++	++	+						
Magnetite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Raw		++	++	+	+					
	2eq.		+	++	++	++					
	3eq.			+	+	++	+				
Wüstite FeO	Raw								+		
	2eq.								++		
	3eq.								++	+	
Ferrite α-Fe	Raw		+	++	+++	+++	++++	++++	++++	++++	++++
	2eq.				+	++	+++	+++	+++	+++	+++
	3eq.				+	++	+++	+++	+++	+++	+++
Franklinite ZnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Raw		+++	+++	+++	+++	++	+			
	2eq.		+++	+++	+++	+++	+++	+++	++		
	3eq.		+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+	
Zincite ZnO	Raw					++	+	++	++	++	+
	2eq.										
	3eq.										
Sphalerite β-ZnS	Raw					+	+	+	+	+	+
	2eq.								++	+++	+++
	3eq.								++	+++	+++

\* Raw material+2 equivalent CaCl<sub>2</sub> chemicals. \*\* Raw material+3 equivalent CaCl<sub>2</sub> chemicals.T<sup>1)</sup> Temp.(°C), T<sup>2)</sup> Time(h), S<sup>3)</sup> Sample, M<sup>d)</sup> Mineral

Table 3. Results of reducing test using CO gas.

M <sup>d)</sup>	S <sup>3)</sup>	T <sup>1)</sup> T <sup>2)</sup>	500			600			700		
			1	2	3	1	2	3	1	2	3
Hematite Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Raw		+++	++	+						
	2eq.*		+++	++	+						
	3eq.**		+++	++	+						
Magnetite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Raw			+	++						
	2eq.			+	++	+++	++				
	3eq.			+	++	+++	++		++		
Wüstite FeO	Raw					++			++		
	2eq.					+	++	+++	+		
	3eq.							+++	+	++++	++++
Ferrite $\alpha$ -Fe	Raw					+++	++	+	++++	+++	++
	2eq.							++	+	++++	++++
	3eq.							+		+	+
Franklinite ZnFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Raw		+++	+++	+++	++					
	2eq.		+++	+++	+++	+++	++	+	+		
	3eq.		+++	+++	+++	+++	++	+	+++	++	+
Zincite ZnO	Raw					+	++	++	++	++	++
	2eq.										
	3eq.										
Sphalerite $\beta$ -ZnS	Raw					+	++	++	++	++	++
	2eq.					+	++	+++	+++	+++	+++
	3eq.					+	++	+++	+	+++	+++
Fe <sub>20</sub> C <sub>9</sub>	Raw						+	++++			
	2eq.										
	3eq.										
Cementite Fe <sub>3</sub> C	Raw					++	+++	++	++	+++	++++
	2eq.										
	3eq.										

\* Raw material+2 equivalent CaCl<sub>2</sub> chemicals. \*\* Raw material+3 equivalent CaCl<sub>2</sub> chemicals.

T<sup>1)</sup> Temp.(°C), T<sup>2)</sup> Time(h), S<sup>3)</sup> Sample, M<sup>d)</sup> Mineral

とするものである。

この試料の単味, および含有亜鉛当量の2倍, 3倍のCaCl<sub>2</sub>を添加したものを, H<sub>2</sub>とCOによつて所定の条件(温度, 時間)で還元しそれぞれの生成物の鉱物組成をX線粉末回折法によつて調べた。なお, X線回折に先だつて添加したCaCl<sub>2</sub>を除去するため還元鉱物を水洗した。

#### 還元条件

装置: 学振法による粒状鉱石還元試験装置

試料: 5 g

還元ガス流量: H<sub>2</sub>, COともに150cc/mn

還元温度: H<sub>2</sub>: 400, 500, 600°C

CO: 500, 600, 700°C

還元時間: H<sub>2</sub>, COともに.1, 2, 3h

#### X線回折条件

装置: ガイガーフレックス

Fe-K $\alpha$  (マンガンフィルター) 40kV p, 8mA

8-1-4, 1°-1°-0.4mm, 2°/mn

#### 2) 実験結果

実験の結果えられた各還元鉱物の鉱物組成をTable 2~

3に一括して示す。

#### 1) 単味還元試験時の鉱物変化

##### H<sub>2</sub>還元

400°C: ヘマタイトの還元のみ進行し, 3hではほとんど $\alpha$ -Feとなり少量のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を残すのみとなる。フランクリナイトは全く変化しない

500°C: 1hの場合に少量のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を残すのみで, ヘマタイトはすべて $\alpha$ -Feに還元される。フランクリナイトの分解もある程度進みZnO,  $\beta$ -ZnSを生ずる。

600°C: 1hの場合少量のFeOを残すのみで, ヘマタイトは完全に $\alpha$ -Feに還元される。フランクリナイトはもはや残存しないが, すべての亜鉛が金属状態になるほどには還元されない。

##### CO還元

500°C: ヘマタイトのFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への還元のみ進行し, フランクリナイトは変化しない。

600°C: 1hでヘマタイトはFeOと $\alpha$ -Feに還元され, その後炭化してFe<sub>20</sub>C<sub>9</sub>とFe<sub>3</sub>Cを生ずる。フランクリナイトの分解も進みZnOと $\beta$ -ZnSを生ずる。

700°C : 600°C の場合とほぼ同様の変化を示す。ただし  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$  は生成しない。

以上の結果、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  いずれの場合もフランクリナイトの還元性は他の酸化鉄物に比して悪く、それらの還元が進行した後にはじめて分解されるが、今回行なつた実験の範囲内では、すべての亜鉛が金属状態になるほどには還元されず、なおかなりの  $\text{ZnO}$  が残存し、一部が試料中の硫黄と結合して  $\beta\text{-ZnS}$  を生ずることがわかつた。

#### ii) $\text{CaCl}_2$ 添加の影響

##### $\text{H}_2$ 還元

Table 2~3 に示されるごとく、酸化鉄物も、フランクリナイトも、ともに単味還元ときにはすでに消滅する条件下でもなお存在し、 $\alpha\text{-Fe}$  の生成がおくれることから  $\text{CaCl}_2$  の添加はこれらの鉄物の還元を促進せず、逆に反応をおくらせるように作用していることが知られる。

ただこの場合、単味還元時にあらわれる  $\text{ZnO}$  が全く生成されず  $\beta\text{-ZnS}$  がかなり多量に生成される点から、 $\text{CaCl}_2$  の添加はフランクリナイトの分解そのものには効果はないが、分解に際して生ずる  $\text{ZnO}$  には強く作用してこれを分解させるといえる。

##### $\text{CO}$ 還元

この場合の影響も前記  $\text{H}_2$  還元時と全く同じである。なお、単味  $\text{CO}$  還元にあられる鉄の炭化物が全くあらわれず、その生成を抑制することが附加的な影響として認められる。

#### IV. 結 言

以上を要約して結論とする。

- 1) フランクリナイトの還元性は、他の酸化鉄物に比して悪く、それらの還元が進行した後にはじめて分解される。
- 2)  $\text{CaCl}_2$  の添加は、酸化鉄物やフランクリナイトの還元を促進せず、むしろ抑制する。
- 3) しかし、フランクリナイトの還元に際して生ずる  $\text{ZnO}$  には強く作用してこれを分解する。

#### 文 献

- 1) 下瀬, 他: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 453
- 2) 土居ノ内, 他: 鉄と鋼, 46 (1962) 3, p. 270
- 3) 下瀬, 他: 鉄と鋼, 47 (1961) 3, p. 286
- 4) 国井, 他: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 452
- 5) 天沼, 他: 日本鉄業会誌, 74, 253 (1958)

### 69,13-539,434-669,16 (54) 各種の原料鉄鉄から作つた鑄鉄の耐熱衝撃に関する特性 62224

(高純度砂鉄鉄を原料とする各種鑄鉄の特性—Ⅲ)

日曹製鋼製品開発部 工博 高井 清  
" 技術部 工博 佐藤 祐一郎

Studies on the Heat Crack of Cast Irons Made from Various Pig Irons.

(Properties of various cast irons made from high-purity iron sand pig—Ⅲ)

Dr. Kiyoshi TAKAI and Dr. Yuichiro SATO.

#### I. 結 言

鋼塊鑄型廃却の理由である鑄型のきつ甲割れ、初期割れの原因は比較的高温の燃にさらされしかも繰返しの加熱、冷却の熱作用をうけるために生ずるものである。また、熱間圧延ロールの表面においても、加熱された鋼材および冷却水によつて激しい繰返しの熱衝撃を受け、チル面に応力割れが発生し、これが肌あれあるいははく離などの原因となつてロールの寿命を短くすることが知られている。このような鑄型あるいはロールの熱き裂を防ぐにはその材質をどのように選べばよいかということが非常に重要であり、かつ困難な問題である。

本報においては各種の原料鉄鉄から作つた熱衝撃試験片に繰返しの加熱、冷却を加えることによつて、その耐熱衝撃におよぼす鑄鉄の不純物元素の含有量の影響について調べた。さらに P, S, Ti など 2, 3 の有害不純物元素の影響を定量的に調査して、高純度砂鉄鉄の耐熱衝撃に関する特性について検討を加えた。

#### II. 実験材料および実験方法

高純度砂鉄鉄, スエーデン木炭鉄, T木炭鉄, Kダクタイル鉄 Yノジュラー鉄および Mコークス鉄各 4 kg をクリプトル焔に装入し、約 30mn 間で、1,400°C に加熱溶解する。そして高純度ベースメタル, フェロシリコン, フェロマンガンを加えて成分を調整した後、1,450°C に温度を上昇し、10mn 間保持してから試験片鑄造装置 (図省略) の湯だめ内に溶湯を注入する。湯だめの溶湯の温度が 1,300°C に達したら、ストッパーを静かに、しかも急速に引き抜いて、その周囲の 4 個所に放射線状に配置され、下部に冷し金を備えた生砂型に 30φ × 60mm の丸棒として鑄造する。

このようにして各種の原料鉄鉄から作つた鑄鉄および球状黒鉛鑄鉄のチル試験片を作製し、この試験片を第 1 回だけは 60mn 間で 700°C に加熱し、700°C に 30mn 間保持した後水焼入を行ない、第 2 回目以後は 20mn 間で 700°C に加熱し、700°C に 30mn 間保持した後水焼入を行なう。すなわちこのような加熱、冷却を繰返すことによつて試験片に熱衝撃を加える。そして試験片のチル面に発生したき裂の状況を観察し、実物幻燈機により 10 倍に拡大して複写し、そのき裂発生長さの正確に測定する。同時にチル面のショアー硬度 ( $H_s$ ) の変化を調べた。さらに熱衝撃によつてチル面に発生するき裂の長さにおよぼす 2, 3 の有害不純物元素の影響を調べるために、高純度砂鉄鉄に P, S および Ti をそれぞれ単独に添加してチル試験片を作製し、同様の方法で試験を行ない、高純度砂鉄鉄の耐熱衝撃に関する特性について検討を加えた。

#### III. 実験結果および考察

(1) C 3.3%, Si 0.6% および Mn 0.6% の化学成分をもつ熱衝撃試験片では高純度砂鉄鉄, スエーデン木炭鉄, T木炭鉄, Yノジュラー鉄, Kダクタイル鉄および Mコークス鉄の順序にき裂の発生長さが増加する (Fig. 1) C, Si および Mn 以外の不純物元素の含有量の多い鑄鉄ほどき裂の発生は大となる。そして P, S, Cu, Cr, V, Ti, As および Sn などの不純物元素の含有量が 0.2% を越えると、チル面に発生するき裂の長さは著しく増加することが認められた。また熱衝撃の