

金材技研 1974

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

高温加圧流動法による粉鉄鉱石の還元

現行製鉄プロセスは環境、エネルギー問題に直面しており、このため、これらの問題の比較的小さい核熱エネルギーを利用した製鉄の可能性の検討が続けられている。

製錬研究部においては以前から、直接製鉄法として粉鉄鉱石のガス還元に関する研究を進めてきたが、昭和46年度からはその一環として、高温加圧流動還元技術の開発を目的とする研究を行なっている。その特徴は、流動還元法の問題点である還元鉱粒子の還元過程における焼結と低いガス利用率を解決するために、粗粒鉱石を原料として高温加圧多段流動還元法を行なっていることにある。例えば、1.0~0.1mm径の粒度範囲の濠州ハーマスレイの粗粒鉄は、900~950℃の水素による流動還元において焼結現象は認められない。また低ガス利用率対策としての多段化については、向流多段、連続多室の両方式の組合せ多段化を計画している。図1は上下2段流動層の各段に分離板を使用した組合せ4段のコールドモデルの連続実験の結果を示す。縦軸は還元鉱石をトレーサーとして用いた

場合の排出鉱石中のトレーサー濃度を示す。実験値と計算値が比較的良好一致を示していることから、この方式に用いる溢流管および分離板の有効なことがわかる。これらの結果にもとづき、流動還元実験プラントが昭和48年3月完成した。その大要を図2に示す。以後空気、窒素による常温常圧、常温加圧および高温加圧化の連続実験を順次実施し、さらに本年1月から水素による還元実験を行なっている。得られた結果の一部を表に示す。

表 還元実験結果

ガス流速	100cm/sec
炉内圧	7.0kg/cm ²
還元温度	第1段 900℃ 第2段 600℃
酸素吹込量	1.3% (水素循環量比)
成品還元率	97%以上
生産量	1.0t/日

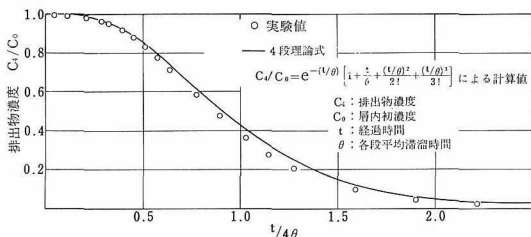


図1 分離板使用による上下各2段の効果

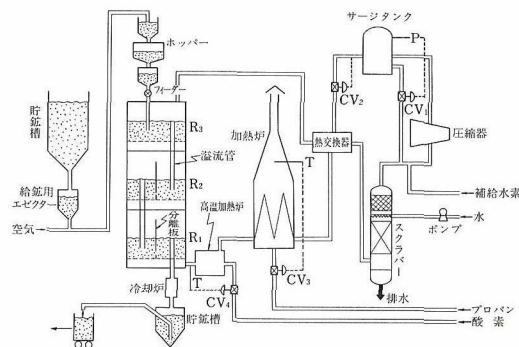
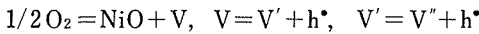


図2 流動還元実験プラント模式図

NiO中のNi²⁺イオンの拡散

金属の高温酸化に関しては従来 Wagner の放物線則に合う理想系についての研究が多かったが、生ずる酸化物の性質によっては、成長過程で割れたり下地金属から剥離したりして保護性を失ない、放物線則からずれることも多い。したがって最近では酸化物の性質や構造に重点をおいた研究が多く行なわれるようになってきた。しかし生ずる酸化物の性質がどのようなものであれ、その成長過程で拡散が果たす役割はもっとも基本的なものであり、拡散データの集積が望まれている。

酸化速度の解析において Wagner 理論では通常、拡散に寄与する空孔を 1 種類しか考えていないが、一般には数種の空孔が酸化物中に存在する。そしてそれらは酸素圧によって存在比が変り、拡散にも影響を与えるはずである。金属化学研究部では NiO について、その電導度および Ni²⁺ の拡散係数の酸素圧依存性を測定し、NiO 中に存在する 2 種のカチオン空孔の拡散に対する寄与を同時に考慮して解析した。NiO 中のカチオン空孔と雰囲気中の酸素との間には次のような平衡関係がある。



ここで V は正孔 (h[•]) 2 個とまた V' は正孔 1 個と会合した空孔、V'' は全く会合していない空孔である。これらの式と電気的中性条件 [V'] + 2[V''] = [h[•]] ([] は濃度を表わす) とから、空孔が全部 V' なら空孔濃度、正孔濃度、拡散係数、電導度はいずれも P_{O₂}^{1/4} (P_{O₂}: 酸素分圧) に比例し、全部 V'' なら

P_{O₂}^{1/6} に比例することが導びかれる。

ところが実測結果は、電導度が P_{O₂}^{1/4} ~ P_{O₂}^{1/6} 間の酸素圧依存性を示す (図 1) のに対し、拡散係数の酸素圧依存性は 1/6 乗以下であった (図 2; ○印) この不一致は次のように説明できる。

電導度の酸素圧依存性から見て、カチオン空孔としては正孔 1 個と会合した V' が多いと考えられる。しかし V'' も平衡関係から少量存在する。このような条件下では [V'] および [h[•]] の酸素圧依存性は 1/4 乗に近いが [V''] のそれは 1/6 乗よりはるかに小さくなる。一方正孔と会合している V' より、していない V'' の方が易動度は大きいであろう。拡散係数は空孔濃度と易動度との積に比例するから、V'' はたとえ量が少なくても易動度が大きいため拡散への寄与が大きくなることが考えられる。そして V'' の寄与が大きい領域では拡散係数の酸素圧依存性は非常に小さくなるであろう。

この様な考察にもとづいて、2 種の空孔 V' と V'' が同時に拡散に寄与するとして計算した拡散係数は、図 2 の曲線の様になり実測値とよく一致した。この結果は前記の仮定が正しいことを示唆している。しかしこの解析において、もう 1 種の空存 V の拡散への寄与は考慮されていない。V は正孔 2 個と会合しているのもその易動度は小さく、また濃度も小さいと計算されるので、拡散への寄与は無視できるほど小さいであろう。

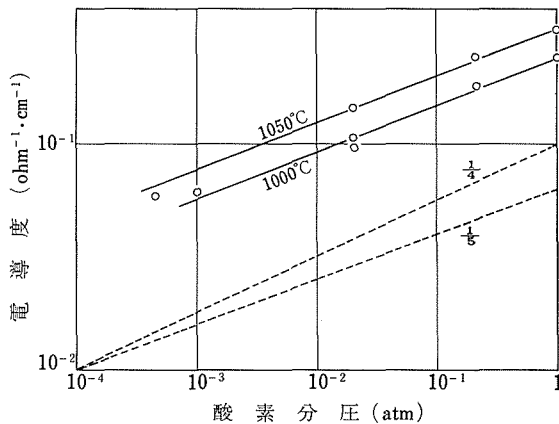


図 1 電導度の酸素分圧依存性。(勾配は 1/4 と 1/6 の間にある)

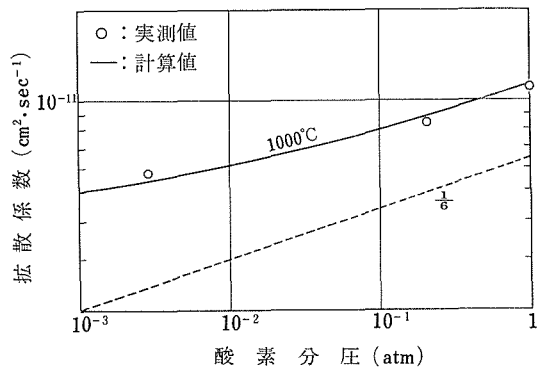


図 2 拡散係数の酸素分圧依存性。(勾配は 1/6 以下である。)

17Crステンレス鋼板に生ずるリッジングについて

17Crステンレス鋼板は、比較的成形加工性がよいことから、絞り加工用途に向けられることが多い。しかし、この種の板にはリッジングといわれる現象がしばしば発生する。引張り変形を受けた部分に、圧延方向に沿って平行なしわが発生する現象である。これはステンレスの用途からみて表面美観を損うため、歓迎されない現象であり、この解決策に関する研究は古くから多数報告されている。歴史が古いわりには決定的な策もなく今日にいたっていたが、最近ふたたび問題視されるようになってきた。製造冶金研究部では、この理由として、17Cr鋼が本来、柱状晶を生成しやすい性質をもっている上に、さらに最近、連続鍛造により製造されることが多くなってきたことと関連があると考え、リッジングと凝固組織との関係について研究を行なっている。

リッジング発生原因の初期の考えは、 δ フェライト・炭化物・非平衡相などが圧延方向に沿ってバンドを形成しているためと考えられていた。しかしそれらの相が関与しない高純度試料を用いた実験でも発生することを見出した。ついで、柱状晶の形状とその成長方向に対する圧延方向の効果を検討した。鑄塊から図1aに示したような3種の板を切出し圧延し、実験した結果、リッジングは圧延に伴う柱状晶の形状変化と特定な関係がある

ことを見出した。圧延により柱状晶の形状は図1bのように変化し、 P_N と P_R 板にはリッジングが生じ、これに対し P_T 板には生じなかった。すなわち、リッジングの現出は圧延によって長軸体が形成される場合と対応しており、この対応は焼鈍などの中間工程を加えた場合にも維持される。これらの結果は、リッジングが凝固組織の遺伝と関係することを示唆するものである。この点は今まであまり考慮されなかった側面である。

実際の市販鋼の場合、その長軸体の観察は困難である。しかし、熱延方向に対する冷延方向の角度を変える実験により、熱延状態の市販鋼における長軸体の存在を確かめることができる。結果の一例を図2に示した。 $\phi=0^\circ$ 、すなわち冷延を熱延方向と平行に行なった場合、リッジングはもっとも強く現われ、 ϕ が大きくなるにしたがいそれは減少し、 $\phi=90^\circ$ すなわち熱延方向に対し直角な方向へ冷延した場合にはそれは消滅した。リッジングが ϕ の関数であるというこの結果は、熱延板にも熱延のさいに形成された長軸体が存在することを示唆していると考えられる。

集合組織を構成する各種成分の組合せが問題であるとする今日の大方向の見解を検討しながら、結局、リッジング現象は、圧延方向に伸延されたそれぞれの結晶粒がすべり回転を生起し、表面に起伏を呈した現象であろうと結論された。

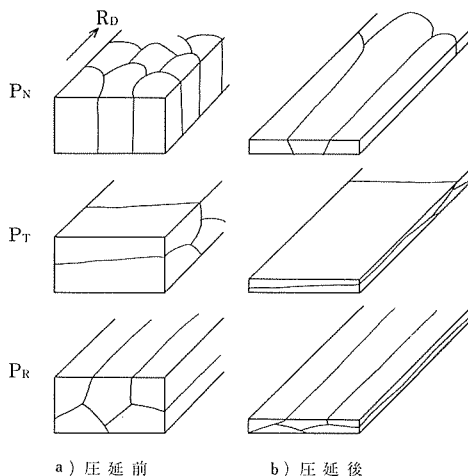


図1 柱状晶とその圧延による形状変化

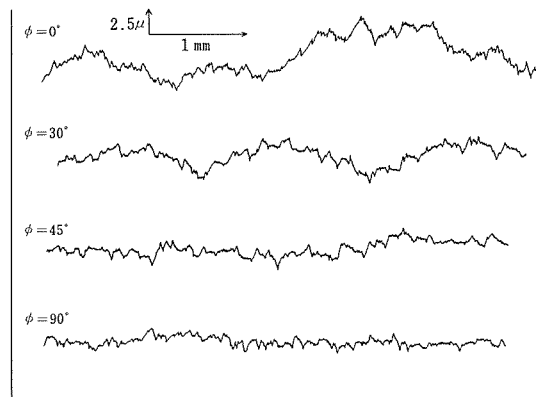


図2 熱延方向と冷延方向の間の角度(ϕ)と表面粗さとの関係 (90%冷延後に20%引張試験した試片の中方向での粗さ)

【特許紹介】

懸濁電極による金属電解製錬法

チタン脱酸による快削鋼

特公昭49-9283 (昭和49年3月4日)

発明者 亀谷 博

特公昭48-41805 (昭和48年12月8日)

特許 730043

発明者 荒木 透, 山本 重男

切削性の優れた硫黄快削鋼や鉛快削鋼が精密工業、自動車工業等で使用されているが、この快削鋼は高速切削域(60~300m/分)では十分な快削性をもたない。本発明のチタン脱酸快削鋼はそれを改善したもので、中速から高速の切削域にかけ工具摩耗の抑制に顕著な効果を有す。

この快削鋼は溶鋼をチタン又はチタン合金で脱酸しチタンを含む酸化物を鋼中に分散させた鋼で、Ti, Mn, 酸素, 可溶性アルミニウム, 窒素, 硫黄の含有量を所定範囲に調整したものである。また脱酸の時、チタン等にカルシウムを併用し快削性への寄与を期待できる。

超硬工具中のTiC及びβ相と強い親和力をもつチタン系の脱酸生成物を快削鋼中に分散させることによって、切削中に切屑及び加工材に対する工具の接触面にチタンを含む酸化物附着物層を形成させ、工具面の直接擦過を妨げ工具摩耗を防ぐようにした。図1はS35Cの溶鋼の硫黄、酸素量を調整後Si, Al, Tiで同一条件の脱酸をし、焼準処理後、切込深さ1.5mm, 送り0.25mm/rev, 切削距離1000m, 工具材料P10種の工具摩耗試験結果である。チタン脱酸鋼は、アルミニウム脱酸鋼の約3分の1から4分の1の工具摩耗量で、高速度切削域で優れた切削性を有す。

金属塩の水溶液を電解し金属を析出させる方法は広く行われているが、銅電解の例では、多数の陰極銅種板と陽極粗銅板を交互に懸吊して電解している。電流は樹枝状結晶による電極間の短絡を防ぐため数アンペア/dm²に抑えられる。電解速度は電流密度と電解面積の積に比例するが、現行法では自らこれが制限され、電極板の出入れも電解終了毎に行う。本発明は、全く新しい観点から出発し、水溶液中に懸濁させた金属粒子を電極として該粒子表面の電解を行い、電解面積の極度な増大と、金属粒子の連続的な装入排出によって従来の欠点を解決しようとする懸濁電極による金属電解製錬法である。

この発明は図2に原理的説明図を示したように容器の電解液を隔膜により仕切り、陽極を備えた一方の陽極部には原料金属粒子を個々に分散する程度に装入し、電解液の攪拌によって陽極と接触して正に帯電した原料金属粒子の溶解を行う。陰極を備えた他方の陰極部には純金属粒子を懸濁する程度に装入し、電解液の攪拌により電極と接触して負に帯電した純金属粒子表面の電解析出を行わせ金属粒子を成長させる。両極部では粒子と電極との接触が繰返し行われ、金属の電解が進行する。この発明の大きな特徴は、電解表面積と電流の増大による電解速度の増大、電解の連続化と自動化、陽極ガス発生の場合の密閉型電解槽によるガス回収等を行うことができる。

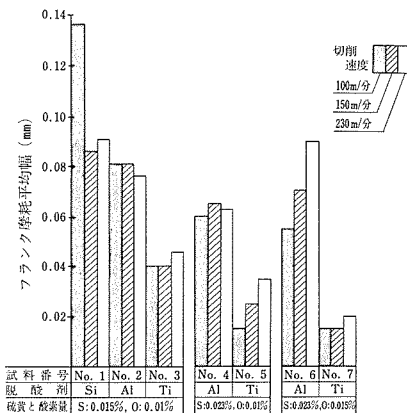


図1 Si, Al, Ti各脱酸鋼の工具摩耗試験結果

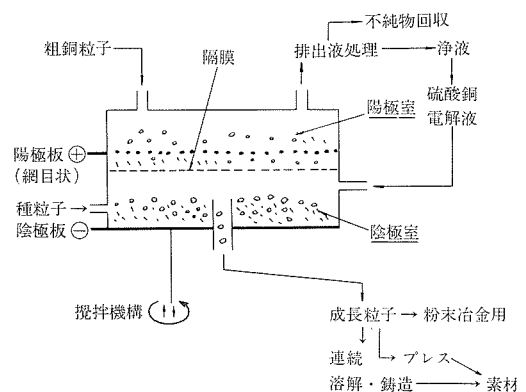


図2 懸濁電解製錬の原理的説明図

日本金属学会	11.3-11.5	5. 80Ni-20Cr-(Si)合金の酸化膜の密着性におよぼす酸素分圧の影響	金属化学		
		6. 炭素鋼中セメントタイトの定電位電解抽出におけるクエン酸系およびEDTA系電解液の検討	"		
		7. 熱処理条件を変えた場合の炭素鋼中セメントタイトの定電位電解抽出条件の検討	"		
		8. 原子吸光分析法による高合金鋼中の微量リンの定量	"		
		9. Acoustic Emissionと材料特性に関する一考察	鉄鋼材料		
		10. 加工したFe-Cu-Al二相合金の機械的性質	"		
		11. リューダース変形と塑性不安定性	"		
		12. NiTi相の引張り性質におよぼす熱処理の影響	非鉄金属材料		
		13. β 型Ti-Nb 2元系合金の相変化について	"		
		14. Al-Cu合金の凝固中のデンドライト形態の変化	"		
		15. Nb-2at%Mo単結晶中の転位挙動の連続観察	"		
		16. Mg-La合金のひずみ時効	"		
		17. 置換型溶質原子による水素のトラップ効果	"		
		18. Nb-V-H合金の核磁気共鳴	"		
		19. 80Ni-20Cr合金の1000°Cクリープ挙動におよぼすWの影響	特殊材料		
		20. 炭素とニッケル合金の固相反応について	"		
		21. 開管法によるGa _x In _{1-x} Sb気相成長に対する熱力学的考察	電気磁気材料		
		22. Pr(Co _{1-x} Cu _x) ₅ の結晶磁気異方性	"		
		23. Pr(Co _{1-x} Cu _x) ₅ の保磁力に関する一考察	"		
		24. 圧延された(111)[$\bar{1}\bar{1}2$]方位純bcc金属のガスとアンチガス方位再結晶粒の形成機構について	"		
		25. 気相還元法によるNb ₃ Geの作製とその超電導特性	"		
		26. 融体からの高速急冷によって生ずるZr-Rh系合金の準安定相と超電導特性	"		
		27. V-FeおよびV-Mo合金の機械的性質	原子炉材料		
		28. Mo, Zrを含むNb合金の延性-脆性遷移温度と高温引張特性	"		
		29. 化学蒸着法によるバナジウムのモリブデン被覆(第2報)	"		
		30. CuZn単結晶の塑性変形	材料強度		
		31. 17-7PHステンレス鋼の応力-ひずみ曲線に及ぼす静水圧の影響	"		
		32. 合金鋼の延性におよぼす静水圧の影響	"		
		日本分析化学会	11.3-11.5	1. スパークイオン源質量分析法による金属中の水素の定量(その1)	金属化学
		応用磁気学術講演会	11.5-11.6	1. 非晶質体の強磁性共鳴	金属物理
		日本塑性加工学会	11.13-11.15	1. 遊星圧延機の圧延荷重におよぼす圧延条件の影響	製造冶金
		炭素材料学会	11.19-11.21	1. 高分解能電顕で見たリグニン系およびピッチ系炭素繊維の微構造 2. 高分解能電顕で見た炭素繊維のニッケルによる接触黒鉛化	特殊材料
自動制御連合講演会	11.21-11.23	1. パルス列関数発生器	金属物理		
粉体粉末冶金協会	11.26-11.28	1. W-Cr合金の耐酸化性を与えるPd添加の影響	製造冶金		

◆短 信◆

●海外出張

太刀川恭治 電気磁気材料研究部長

1974年度超電導利用に関する会議ならびに超電導体の利用に関する調査のため昭和49年9月16日から昭和49年10月9日までアメリカ合衆国、他へ出張した。

平田 俊也 非鉄金属材料研究部主任研究官

耐熱ニッケル、アルミニウム合金の時効硬化に関する研究のため昭和49年9月27日から昭和50年10月2日まで英国シェフィールド大学へ出張した。

福富 勝夫 原子炉材料研究部研究員

原子炉用耐熱被覆材料に関する研究のため昭和49年9月30日から昭和50年8月29日までアメリカ合衆国原子力委員会エームズ研究所へ出張した。

金沢 健二 疲れ試験部主任研究官

高温疲れ試験に関する研究ならびに調査のため昭和49年10月1日から昭和50年9月30日まで英国ケンブリッジ大学へ出張した。

通巻 第190号

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

編集兼発行人 林 弘

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号

印刷 株式会社 ユニオンプリント

電話 東京(03)719-2271(代表)

東京都大田区中央8-30-2

郵便番号 (153)

電話 東京(03)753-6969(代表)