

NO. 2

金材技研

1969

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

キューボラによる半還元鉬利用操業法の開発

最近のキューボラ溶解技術の現状をみると、その出湯温度は次第に高温となり、しかも炉内におけるコークスの燃焼率は次第に低下し、CO 富化の操業に移行している。そこで、この CO 富化の炉内ガスを高炉と同じように酸化鉄の還元を使用することができれば、鑄造業界で現在問題となっている技術的、経済的な課題も大巾に解決することができる。この考え方に立脚し、製造冶金研究部と工業化研究部では久保田鉄工㈱と共同で半還元鉬のキューボラによる還元の問題を採り上げ、約3ヶ年にわたり研究し、1968年末に工業化のための技術を確立した。

研究に当っては 2 t/hr 及び 7 t/hr の熱風水冷キューボラを使用した。半還元鉬としては粉鉄鉬をロータリー・キルンで或る程度還元、焼結した還元度47.5%のものをを用いた。操業条件としては半還元鉬80%，戻り銑20%，コークス比29%，スラグの塩基度1.5，熱風温度 300～500℃である。これにより得られた溶湯の化学組成は表に示すようである。従って製鉄用銑と同程度の組成の溶湯を得ることができる。ただ、この溶湯は炭素が高

く、珪素が低いので前炉において成分調整を行なう必要がある。このような調整を行なっても、溶湯の価額は非常に低下し、従来の普通キューボラ操業のものに比較して24～30%低減される。

このように半還元鉬をキューボラ用鉄原料として利用 写真 2t/hrキューボラの出湯状況
できる技術的基盤を確立したが、溶湯の材質が均質でなければ、工業的にはメリットがない。そこで、このキューボラ操業に際しては毎回その操業のプロセス解析を実施し、溶湯の化学組成の変動に対して影響を及ぼす因子の検出を行なった。その結果、操業条件のうち熱風温度、送風中の酸素濃度及びスラグの塩基度が有意な因子であり、これらを管理することにより溶湯の組成を均質にできることを明らかにした。また、この研究を発展し、半還元鉬を用いたキューボラ操業のコンピュータ制御についても、その技術を開発中である。

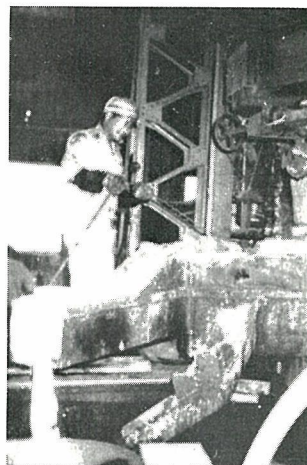


表 溶湯の化学組成 %

C	Si	Mn	P	S
4.0～4.1	0.5～0.7	0.2～0.3	0.04～0.05	0.05～0.06

加圧下の酸化ニッケル、酸化ゲルマニウムの水素還元

従来の製錬に関する操業や研究は、ほとんど1気圧またはそれ以下で行なわれてきた。しかし製鉄においては溶鉱炉の加圧操業が実施され、著しく生産性が向上した。非鉄の分解では加圧ということを溶解浸出に用いてきたが、製錬研究部乾式製錬研究室では、これを乾式処理一般に適用し、その利点をとらえるために、はじめに酸化物の水素還元を試みこれを確認した。

NiOは緑色粉末で、200メツシ以下のものを、800°C、5時間焼いて用いた。装置は横型加圧還元炉で、石英ボートに入れた試料を炉の均熱帯に送り、200~240°C、水素圧1~30気圧で実験し、還元前後の重量変化からその効果を求めた。加圧になるに従がい、初期に見られる誘導期間が短縮し、速度も増加して還元終了時間が減少した。この場合の実験結果の1例を図1に示す。

GeO₂は半導体級、300メツシアンダー粉を、600°C、3時間焼いて用いた。還元過程は20気圧まで可能な、石英スプリング内蔵式の装置で追跡した。450~600°C、1~20気圧水素の範囲で実験を行なった。

(1) 反応開始温度は約450°Cで、加圧により低温にずれる効果は認められない。(2) 主反応期(還元率約10~90%)の還元速度と水素圧を検討したところ、500°Cの場合を例にとると、5気圧程度の加圧で反応速度は十分促進され飽和状態に近づいた。また誘導期間は $\frac{1}{2}$ に、反応完結時間は $\frac{1}{3}$ に短縮された。この加圧の効果は高温になるほど顕著であり、反応速度の増大が認められる圧力範囲も高圧側へ拡大される。(3) 15気圧下では流動系でも密閉系でも還元速度はほとんど変わらぬことが確認され、加圧による反応の促進が著しい。(4) 800°Cでの試料200mgに対する昇華性GeOの発生量をみると、1気圧の場合が33.3mgであるのに対し、15気圧流動系では4.9mg、密閉系では8.4mgでもともに加圧下では著るくしく軽減されることがわかった。

なお予備実験の段階であるが、MoO₃、WO₃に対しても加圧水素の効果は認められた。このような還元においては、装還内に適当な乾燥剤ないし水分凝縮系さえ設ければ、極めて短時間に、しかも水素の損失も少なく、比較的簡単な機構で、酸化物の還元による金属製造ができるものであることがわかった。つぎに還元機構に関する問題であるが、えられた還元曲線を、 $\{1 - (1 - R)^{\frac{1}{2}}\} = Kt$ (Rは還元率、tは時間、Kは見掛けの速度定数)の、トポケミカル化学反応律式に当てはめると、10~90%までNiO、GeO₂の何れの場合も当てはまる。これはこれら粉体還元機構が、化学

反応律速であることを示している。また90%還元率以上では、上記の式から偏倚し、還元金属層を通してのガス拡散が、化学反応の上に加わることを表わしている。また加圧の大になるにしたがい、化学反応の上に幾分拡散効果の重なることも、無次元時間を考慮した解析法から推定された。

またこの両者について、見掛け速度Kと水素圧は $K = aP_{H_2} / (1 + bP_{H_2})$ なるラングミュア型曲線で示され、GeO₂の側を図2に示した。このことから、化学反応の内容が吸着平衡、活性化、水分離脱などをへる過程と解釈される。

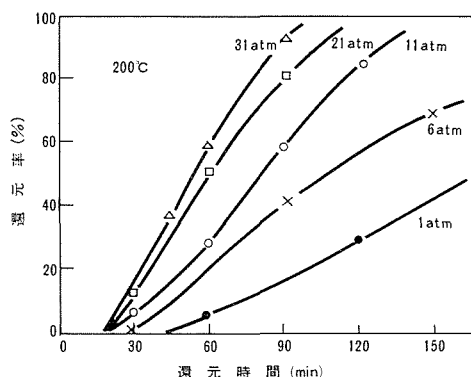


図1 種々の圧力下におけるNiOの還元曲線

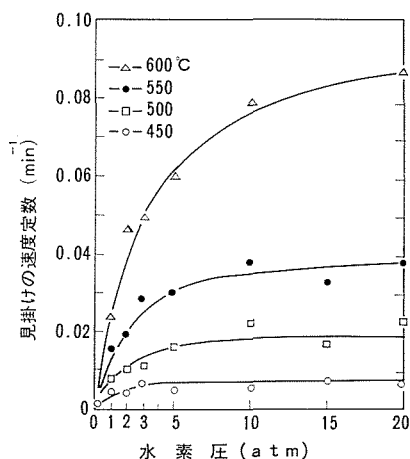


図2 GeO₂の水素還元にあつた圧力の影響

耐 熱 用 パ ラ ジ ウ ム ろ う

ろう付は比較的低い温度で金属を接合するのが特徴であるが、その反面継手の耐熱性については必ずしも十分といえないのが常識であった。しかし最近では耐熱性のすぐれたろう材がいろいろと開発されており、かなり高温で使用される継手にもろう付が応用できるようになった。

耐熱ろうとして有名なのはニッケル基のろう材であって、航空機、ロケット、化学機械、原子力関係などに広く使用されている。溶接研究部ではさらに特徴のある耐熱ろうとしてパラジウムを含む耐熱ろうの性質を研究中である。

パラジウムを含むろうは、必ずしも新しいものではないが、大別して2つの考え方があるようである。1つは銀ろうのぬれを良くし、性質を改善するためにパラジウムを添加したものである。パラジウムは周期律表ではNiの真下にあり、4d遷移金属の一種なので、Ni、Fe、Ccとは合金性が極めてよい。また一方、銀とも合金性がよい性質がある。したがって銀ベースのろうに添加すればニッケルや鉄に対するろうのぬれを著しく改善する。とくに、真空ろう付用のAg-Cu共晶合金をベースとし、それにパラジウムを添加したタイプのろうは、電子管などの真空ろう付にすぐれた性能を示す。

パラジウムろうの第2のグループは、純粋に耐熱性を目的としたもので、Pd-Ni-Mn、Pd-Ni-CrあるいはPd-Ni-Mn-Crなどが基合金となる。パラジウムはNiの同属元素として融点を下げ、耐酸化性も増す作用がある。この種のろうの融点は1,100~1,200°C程度である。

現在われわれがおもに研究の対象としているのは後者の耐熱ろうである。その一つの例として21%Pd-48%Ni-31%Mn合金の顕微鏡組織と、それによる316Lステレンレス鋼継手の組織を写真1、2に示す。この合金は明瞭な3元共晶組織を示し、融点は1,120°Cである。

ニッケルろうにくらべて継手が硬くならず、もろくないのも特徴の一つである。ろう材自身の硬度は、室温、as-cast状態でHv300程度、600°CでHv150~200程度であり、継手の最高硬度でも

室温で Hv 400 程度である。拡散層の硬化はない。

パラジウムろうによる継手のクリープラプチャ強さについては現在数種のろうについて測定中である。データが全部出そろうのは約1年後となるう。

パラジウムろうの応用面での最大の制約は経済性であろう。パラジウムの価格は約500円/gで金の約7割、銀の20倍である。当所では現在高速増殖炉材料の接合材としての可能性を検討しているが、当分は使用分野としては原子力、航空宇宙関係、その他とくに高い耐熱性が要求される個所に限られるものと想像される。

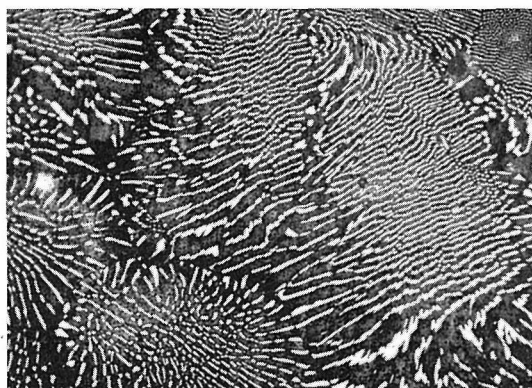


写真1 21%Pb-48%Ni-31%Mn 合金の as cast 組織 ($\times 180 \times \frac{9}{10}$)

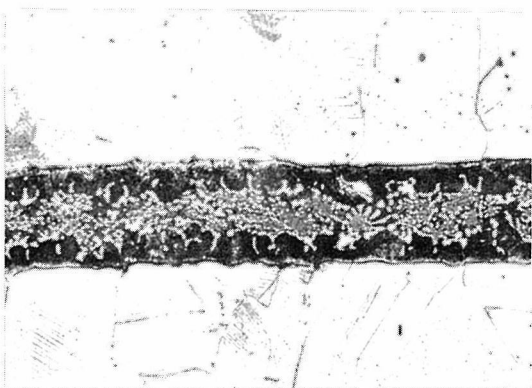


写真2 21%Pb-48%Ni-31%Mn 合金によるろう付継手組織、母材は 316L ($\times 180 \times \frac{9}{10}$)

国際電気化学会議に出席して

工業化研究部長 田中龍男

昭和43年9月22日から27日までの6日間、デトロイト市で開催された第19回国際電気化学会議には、当所から原子炉材料研究部の河村和孝室長が論文「溶融した硝酸リチウム中の銀イオンの2, 3の、動力学的性質について」を提出していたので、私は代理出席のため約2週間渡米した。大会実行委員長は Dr. S. E. Beacom (General Motors Corp.) で、参加者は U. S. A. 169名をはじめ24ヶ国270名で、日本からは滞米者を含め11名であった。会議は最初の3日間が招待講演のシンポジウムで、次の2日間が一般講演会であった。予め Extended Abstract 集が配布されていて、講演は同時通訳なしの英語で行い、5分間のディスカッションには特に司会者が自ら演壇に立ち質問者と活発な討議がなされた。

この機会に近郊の大学、研究所等を視察したので簡単に紹介したい。

ミシガン大学：デトロイト市の西方約55kmの Ann Arbor という町に在り、アメリカでも最大の規模を誇る州立大学である。AFS Trans. にキューボラ操業に関する論文を發表しているのので、Dept. of Chemical and Met. Engrg. に Prof. Robert D. Pehlke を訪ねて、各研究室を見学したが、日本の伝統ある古い大学の実験室を参観しているような錯覚を覚えた。2t のキューボラと150kg の転炉を持ち「塩基性転炉内の酸素ジェットの浸透性と浴運動」などの研究や、溶融鉄合金中への N_2 や H_2 の溶解能についても多くの研究を実施していて、教授はある実験装置を示し「現在いろいろ試作組立中であるが旨いかぬ。しかし UTA (溶接研究部) が来れば必ず旨くやって呉れるでしょう」と大いに期待していた。

The Paul D. Merica Rsch. Lab. (INCO) : ニューヨーク市の西北約65km の Sterling Forest に



在り、広大な森のまっただ中に唯一つの研究所写真だけが建っている。1964年に創立され、最新の設備と素晴らしい環境にめぐまれた、所員300名の研究所である。この研究所は、Mg 処理による球状黒鉛鑄鉄の発明でも有名な International Nickel Co. の冶金学者であり社長でもあった Dr. Merica の名譽のため名付けられている。INCO は世界のニッケルの生産高の大部分を占める会社である性格上、研究所の目的はすこぶる明確で、Ni を含む鉄鋼および非鉄新合金の開発と、Ni を利用する新技術の開発を目的としている。鑄造部主任の Dr. R. D. Schelleng に案内され見学したが、例えば Ni 1.5% を含む耐熱ダクタイル鑄鉄は Ni を4.0% に増せば引張強さを低下させることなく著しく靱性を改善しようと云う。

Dearborn Speciality Foundry (Ford Motor Co.) : デトロイト市の郊外 Dearborn にあるフォードがもつ2つの鑄物工場の1つで従業員1,300人である。

隣接地に溶鋳炉が3基林立し、鋼材、鑄物、ガラス製品等自動車部品に必要なあらゆる製品をフォードで生産しているという。この工場は15t 熱風ノーライニング・キューボラ4基をダクタイル鑄鉄のクランクシャフト用に、他の2基を合金鑄鉄 (Cr 0.95~1.25%) のカムシャフト用に稼動し、シェルモールド鑄造法で完全な流れ作業方式で生産している。地金は鋼屑と返り材の等量配合で、コークス比15%、熱風温度 $500^{\circ}C$ 、カーバイドスラグで出湯の S は0.008~0.012% である。出湯の保温に低周波炉を使用し、Mg 処理には Mg 5%、Ce 0.5% の Fe-Si 系合金を1%添加している。

(通巻 第122号)

編集兼発行人 佐々木 武
印刷 奥村印刷株式会社
東京都千代田区西神田 1-1-4

発行所 科学技術庁 金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 東京 (03) 719-2271 (代表)
郵便番号 (153)