

或はこれより *Si* 含有量大なる合金は僅かに炭素を吸収するが *MnSi* (*Si* 33.81%) 或はこれより以上のものは炭素を吸収しない。

4. *Fe-Si* 系合金の熔融状態に於ける炭素吸収量は *Si* 含有量の増加と共に減少し, *Si* 20% 以上となれば炭素の吸収は殆ど起らない。

5. *Mn-Fe* 系合金の炭素吸収量は *Mn* 側に於て著しく, *Fe* 含有量が増すに従ひ漸減し, *Mn-C* 系から *Fe-C* 系へと移行する。

6. *Mn-Fe-Si* 系合金の熔融状態に於ける炭素吸収量は *Si* 含有量が一定の場合, *Mn* 含有量が増すにつれ増加し, *Fe-Si* 系より *Mn-Si* 系の炭素吸収量の関係に移る。

7. *Mn-Si* 合金と *MnO-SiO₂* 系及び *MnO-CaO-SiO₂* 系鑛滓との反応は反応温度の高い程盛んにして, *MnO* の還元が大である。

8. *Mn-Si* 合金と鑛滓の反応は徐々に進行する。従つて

MnO の *Si* に依る還元は時間の経過と共に増して来る。

9. *Mn-Si* 合金と鑛滓の反応に於て鑛滓の酸度高き場合, *Si* に對し *MnO* が 2.5 倍以上ある時合金中の *Mn* 成分が略一定となる。鑛滓の酸度が低い場合は *Si* に對し *MnO* が約 5.5 倍存在する時合金中の *Mn* 成分が最高となり且略一定となる。鑛滓が鹽基性の時は *MnO* が *Si* の 4~4.5 倍存在する時反応に依る *Mn* 成分の増加が最大であるが, それより鑛滓量が増すと *Mn* が減少して来る。

10. 鑛滓中の *CaO* は *Mn-Si* 合金と鑛滓の反応を促進させる。 *CaO* の量が著しく多くなれば *MnO* の減じる結果として多少 *MnO* の還元が減じるがその割合は小である。 *Si* 量の少ない *Mn-Si* 合金との反応に於ては *CaO* の無い方が *MnO* の還元が大である。

終りに臨み本研究は文部省科學研究費を以て行ひたることを記して感謝の意を表します。

直接製鋼の方式(I)

(日本鐵鋼協會第 25 回講演大會講演 昭 16. 4. 東京)*

筋 益 太 郎*

ON A NEW DIRECT METHOD OF RAW IRON PRODUCTION

Masutarō Azami

SYNOPSIS:—The direct method of producing iron and steel was introduced, in which the iron ores, especially powdered hematite or magnetite mixed with carbon, were reduced in a long, shallow electric furnace by means of low or high frequency alternate current at high voltage.

This method has been already known as "KOSYUHA DENGKEI Method" and is supposed to be superior to the other kinds of smeltings in the following points:

1. The iron ore charged in the furnace was reduced in a short interval of about 8~15 min., supplying high voltage source to the ends of the furnace, and therefore the impurities included in the steel thus made is perhaps very little.

2. The powdered ores, especially powdered magnetite are more suitable for this method.

3. The reduced agglomerates are taken off from the furnace as soon as the reduction is over, and the other unreduced mixture lies still in the furnace which awaits for the next similar process. Thus the mixture protect the furnace from the thermal corrosion.

In the present paper the theoretical investigation of the aforementioned method was first reported from the aspect of chemical metallurgy.

As any other basic oxides were not added, the reaction was usually operated in the presence of an acidic slag (*MnO-SiO-FeO* system) and therefore phosphorous and sulphur contents of the raw iron were rather high (0.1~0.37% each).

For the purpose of slag formation, other basic oxides as *CaO*, *MnO* were added, and (K_{Mn}), and reaction temperature were calculated according to the Körber and Ölsen's formula of acidic slag.

目 次

I. 緒 言 操作方法について

II. 基礎研究の部

實際條件

(A) からみについて

(1) からみ重量と還元劑量 (2) からみの滓部

(B) 塊鐵について

(1) 塊鐵と還元劑 (2) 塊鐵と鑛石の種類 (3) 塊鐵の形状及び品位について (4) 見掛けの還元率について

(C) 爐中に於ける滓の構成について

(1) *CaO* 添加による還元反應 (2) *MnO* 添加による還元反應 Free Oxides について *MnO* 添加による塊鐵品位の變化 (3) *CaO-MnO-SiO₂-FeO* 系滓の生成

III. 結 言

* 筆者の都合により講演は取止めとなりたり

** 日本高周波重工工業城津研究所

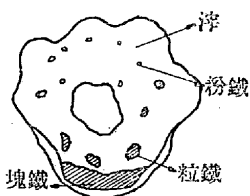
I. 緒言

ここに掲ぐる直接製鋼方式の特徴は長方形の爐中に還元剤と鐵鑛石との混合物を装入し自身を爐床としその爐の兩端より高壓高周波電流或は單に高壓電流を通じ 8~15mm 電流を供給し生じたる還元塊狀物質を爐外に取り出し、之より金屬鐵を分離して行く方法にして單時間を單位としてその時間に還元せられたる所謂單時間還元鐵塊を集めこの鐵に價値を見出して發展せし方法であり各還元塊鐵は各々 8~15mm の熱的履歴を経たるものみの聚合であり從來高周波電擊製鍊法として稱へられたるものについてである。直接法として各種の方法が現在まで擧げられてゐるが本方式の他の特徴としては鑛石に對する適應性に富み粉鐵、特に砂鐵の還元に適すること、之はその爐床の損傷の甚だ少いことから特に砂鐵の如き滓を構成するもの還元には好適であり高融點を有する還元生成物の採取には適してゐる。以下第一報として本方式の化學冶金的なる基礎研究結果を略述報告せんとす。

操作方法について

先づ操作方法について一言するに先にも述べたるごとく本反應は鐵鑛石に必要量の還元剤を添加混合し爐の長さの方向より之に高壓を以て電熱源を供給し或時間反應を遂行せしむるときその電流の通ずる範圍はその原料中の一部分、殊に電流の通じ易い兩端間の最小なる距離に反應が起り、その線を中心軸として次第に反應が進行する。

例へば 4m の距離より之に電流を通ずれば反應は長さ 4m の線を軸として圓柱狀なる還元體を生ずる。之を反應

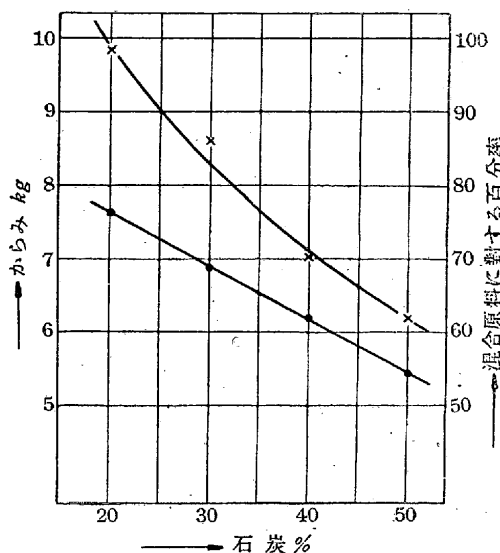


第 1 圖

が平衡に達したるときに電流を中斷して、冷却後爐外に取り出す。このものを検討するに重き金屬鐵は底部に集結して塊狀に聚合し上部に反應にあづかりたる之の塊鐵とほぼ平衡に達したる滓を生成してゐる。之を圖示せば第 1 圖の如し。

而してこの塊鐵の品位 (C 量) 及び收量は還元剤の量によつて増減することと炭素量低い塊鐵を得る反應に於ては Fe_2O_3 よりも Oxide として安定なる金屬の酸化物が反應時に共存してゐても塊鐵中に保有せらるゝことは極少いことを通例とすることよりして特にその反應の主要なる部分には“過剩鑛石がオアリングにつかはれてゐる”ことを物語つてゐると推する。即ち具體的に云へば若し低炭素鋼を得

んとして還元劑量を減じて反應を行はせれば還元劑量に對比して過剰なる鐵鑛石は一部還元生成塊鐵のオアリングに使用せられて C 量を低下すると同時に FeO より安定なる MnO, Cr_2O_3 は塊鐵中に一部還元されることがあつても二次的に再酸化して滓部に上昇し平衡に達して止む。この根源的なる反應機構が最も多くこの反應系には想像せらるゝのであるが、之が持つ他の諸特徴を生かし適當なる還元劑



第 2 圖

及び鑛石の種類を選択するに於ては直接法として、甚だ興味ある方法であると思惟するものである。以下細部に涉りて反應を検討することにする。

II. 基礎研究の部

實驗條件 200 疋電擊爐, 爐長 6m, 還元時間 10mn,

使用鑛石(利原)

T.Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	P	S	Cu
51.70	21.50	1.50	0.50	0.15	0.100	0.03	0.02

還元剤(遊仙炭)

水分	揮發分	固定炭素	灰分	磷	硫黃(揮發性)
1.56	48.32	41.41	10.30	0.016	0.350 (0.136)

(A) からみについて

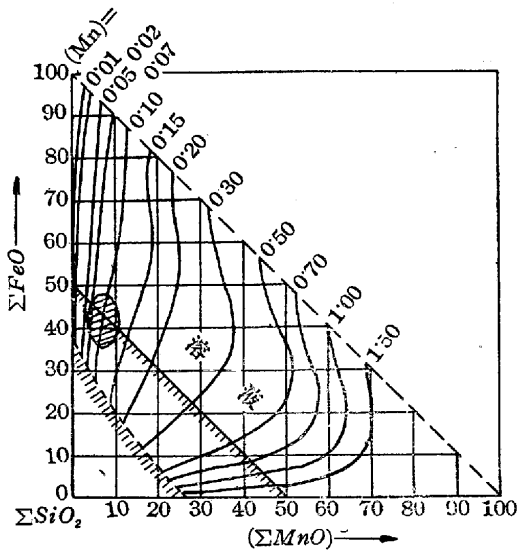
1. からみ (還元塊狀物を以後この名稱で記す) 重量と還元劑量 收得“からみ”の重量と還元剤の量について實驗せるに次の如き結果を得てゐる。第 2 圖により明かなる如く還元剤の増加につれて 1 回當り收得量は減少して行く。之は還元剤の増加は單位重量中 (混合物の) に存在する鐵濃度 [Fe] を減少せしむることと、も一つ還元が進展してゐることを示すものと解すべきである。

“からみ”中の鐵濃度 [Fe] を還元剤の増加について示すと第3圖の如くなる。

2. “からみ”の滓部 からみより塊鐵を分離せる滓部の成分は還元劑量により變化し又鑛石の種類によつて變化し一様でないが利原鑛石を使

用し遊仙炭 35% を還元劑として使用せしときに付きては
 SiO_2 FeO MFe MnO CaO P_2O_5 MgO Al_2O_3
 40~45 40~45 5~10 1.0> 1.0> 0.05~0.1 2~3 2~3
 にして SiO_2 -FeO-MnO 系滓として見れば固相の SiO_2 を有する範圍となり次圖中の斜線部に示される點の位置に相當する。

この滓中に存在する金屬鐵の量は 5~10% 程度であつて他の鐵分は主として FeO (Fe^{++}) であり (FeO)₂ SiO_2 ,



第3圖 B

(MnO)₂ SiO_2 及び (SiO_2) を主成分として三元滓を構成してゐると見て差支ない。

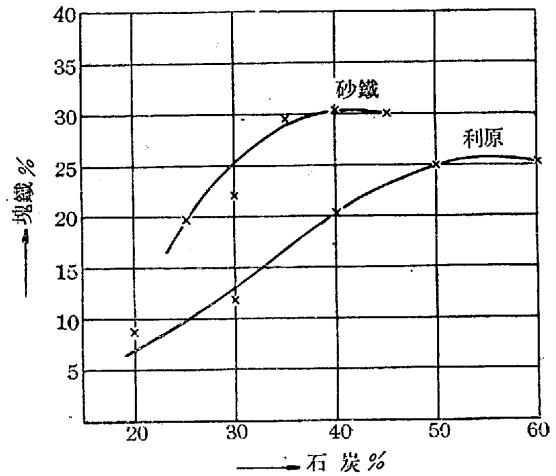
B. 塊鐵について

1. 塊鐵と還元劑 電擊爐中にて還元し還元劑量に對する塊鐵の量的検討を行ひたるに下記の如くこのやうな操作に於ては還元劑量約 40% に於て塊鐵の收得重量は増加量を減ずる。之以上の還元劑量の増加は生ずる鋼の品位に著しき變化を及ぼし(炭素量以外) 例へば本研究に使用せる

利原鑛石の如く SiO_2 20% 近く存在する鑛石に於ては SiO_2 の還元は次第に誘發せられ C の吸収量に比例して鋼中の Si 量を増加せしめ直接法としての價値を失する惧あり、依つてこの種還元劑を使用するには自らその最大量限度として 35~40% を取るべきである。勿論鐵含有は 50% を目標とせる結果なるを以て附言して置く(第1表及び第4圖)。

第1表

品名	收得からみ量	塊鐵	“からみ”中塊鐵の比率	混合量からの“からみ”收率比
利原-60%	5.06kg	1.26kg	25.0%	59.0%
-50	5.44	1.31	25.0	57.0
-40	6.3	1.28	20.2	63.0
-30	6.6	0.78	11.8	68.0
-20	7.4	0.65	8.8	76.6
砂鐵-45%	4.95	1.52	30.2	52.5
-40	4.80	1.45	30.4	45.0
-35	5.90	1.70	29.5	52.8
-30	6.60	1.37	22.0	73.0
-25	6.75	1.34	19.9	65.1



第4圖

2. 塊鐵と鑛石の種類 本還元方式に於て用ひられる還元劑量の調整は塊鐵の品位を決定する大なる因子であるが、こゝに見逃せない他の因子としては使用する鑛石の種類である。砂鐵に於ては TiO_2 の含量多く SiO_2 量は僅に 5% 前後のものが大部分であるに反し利原鑛石の如きは SiO_2

第2表 塊鐵中の炭素, 珪素の還元増加の割合

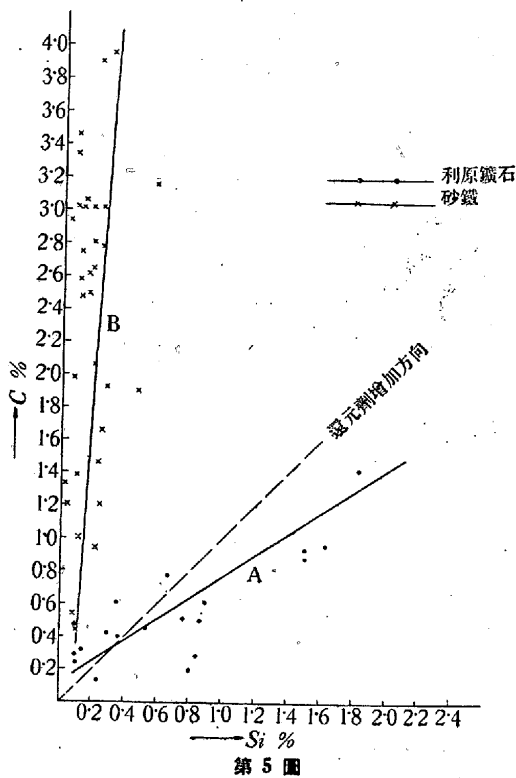
↑還元劑增加方向	(利原鑛石)				
	C	Mn	Si	P	S
	0.96	痕跡	1.64	0.250	0.126
	0.88	—	1.50	0.261	0.120
	0.91	—	1.52	0.241	0.116
	0.76	—	0.90	0.212	0.121
	0.49	—	0.87	0.200	0.161
	0.44	—	0.53	0.210	0.101
	0.32	—	0.5	0.167	0.125
	0.30	—	0.10	0.171	0.105
	0.24	—	0.10	0.152	0.092
	0.12	—	0.08	0.152	0.086

(砂 鐵)

C	Mn	Si	P	S
1.32	0.01	0.05	0.318	0.116
0.20	0.02	0.40	0.412	0.086
1.20	0.03	0.25	0.096	0.033
1.38	0.03	0.10	0.144	0.123
1.46	0.02	0.22	0.134	0.123
0.92	0.02	0.23	0.086	0.062
1.22	0.01	0.04	0.075	0.171
0.54	0.02	0.09	0.062	0.121
3.18	0.02	0.57	0.103	0.079
1.64	0.02	0.26	0.108	0.158
1.72	0.03	0.07	0.119	0.165
1.92	0.01	0.02	0.099	0.179

20% 前後の珪酸質鑛石であり之が還元に當つては砂鐵の場合に比してその中に包含せらるゝ各金屬の塊鐵中に還元する量に大なる變化を來すこと當然である。今その一例として砂鐵及び利原鑛石を使用するとき還元劑量の變化と品質についての結果を記載して見る(第2表)。

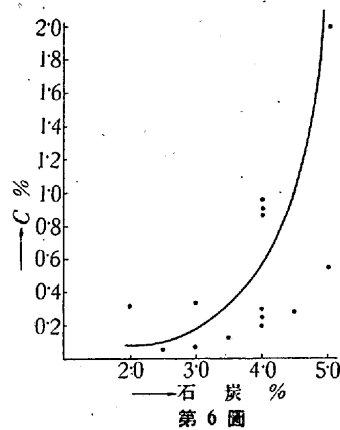
之等を要約すると第5圖に示す通り利原鑛石に於ては還元劑量の増加に従つてAの如き變化をなし、Si-Cはほぼ



比例的に増加す。一方Bは砂鐵の場合にして塊鐵中のCの増加に比しSiの還元量の増加は甚だ僅少であつてSiの還元する機會は殆ど利原鑛石の場合に比して問題でない。之はかゝる2種類の鑛石を選んで本方式の使用鑛石とした場合にはこの方式が直接法としての本性に制せらるゝ限り還元劑の量は或程度の限度を有するものであり、單に還元劑量と收量とのみによつて決定せらるべきでないことを

物語つてゐるものである。即ち具體的に云つて見れば利原鑛石の場合は35~40%還元劑の點に於て塊鐵中のSi量は1%以下である。之以上の還元の増加はその塊鐵の品位に決定的なる不都合を生ぜしめる。しかるに砂鐵の場合にはSi量から來るべき制限は殆どなく、收量の増加するやうに、又塊鐵のC量の目標のみに主點を置いて還元爐を操作すれば可なることとなる。こゝに注意すべきは砂鐵の場合に於けるC量の増加速度は甚だ大であることである。

(3) 塊鐵の形狀及び品位について 塊鐵の品位は主とし

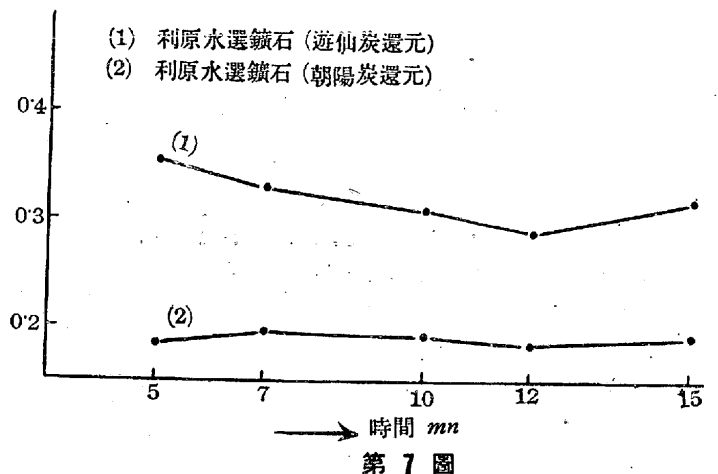


て使用還元劑量及び鑛石の種類に依り異り第6圖にて見らるゝやうに40%石炭を使用せるとき品位としてC%は1.0~0.8%となり第5圖よりしてSi量もこのとき1%内外の點を示すやうである。他に他の成分即ちP, S, Mn等については表に示すど

とく還元劑量によつては大なる變化を認めず大略に於てPもSも0.2~0.3%附近の比較的大きな値を示し本塊鐵の特徴となつてゐる。之は滓の部で述べるが本方式が酸性方式であり然も滓の量が甚だ増加せる轉爐法の反應に似てゐる點があるからである。

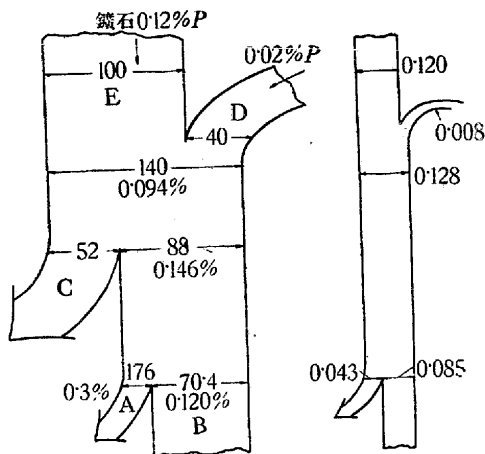
第3表 P, Sの還元劑量による變化

還元劑	C	Si	Mn	P	S
20%	0.15	0.20	0.01	0.230	0.005
	0.20	0.07	0.02	0.360	0.013
25%	0.12	0.07	0.01	0.306	0.026
	0.38	0.28	0.01	0.325	0.126
30%	0.44	1.26	0.02	0.360	0.150
40%	0.96	0.80	0.02	0.300	0.168



又還元時間の長短によつて塊鐵中に於ける P, S の變化については第7圖の如く其の大なる因子は時間の差に非ずしてむしろ還元劑の種類によることも分る。

因みに利原鑛石 100 量に遊仙炭 40 量を添加還元せるとき塊鐵其他に於ける P の分布について略示すれば第8圖の如くなる。



鑛石利原水選鑛
A 塊鐵 D 還元劑
B 殘鑛 E 鑛石
C 還元損
數字は重量比及び磷の%

第8圖

次に Mn 量であるが之は原鑛石には 1% MnO 内外である。塊鐵中には 0.1 以上存在することは稀である。假令塊鐵中に數パーセント存在して居ても 0.5% C 以下の塊鐵を生成する反應には Mn が還元して多量に含有してゐることは至難である。

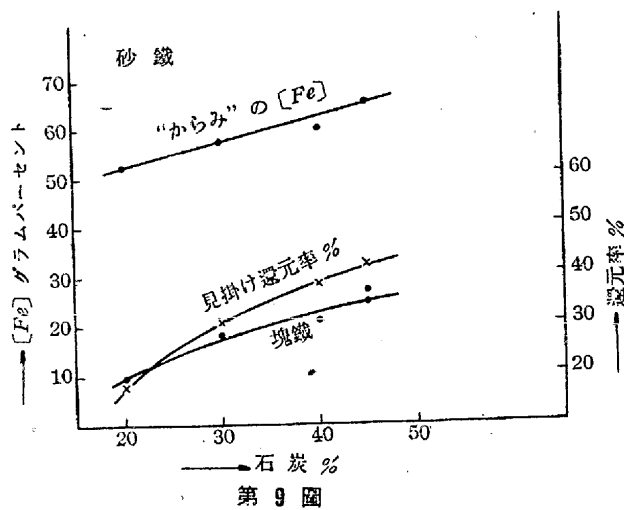
この理由としては 0.5% C 以下の塊鐵を得るには還元劑を減ぜしめて反應を行はしめねばならぬし従つて過剰の Fe₂O₃ が一旦還元せられた Mn を再び酸化せしめるやうに働くためと思ふ。詳細には滓の部に於て述べる。

4. 見掛けの還元率について 第3圖及び第4圖より見掛けの還元率即ち塊鐵を主體とせる還元率を計算して見る

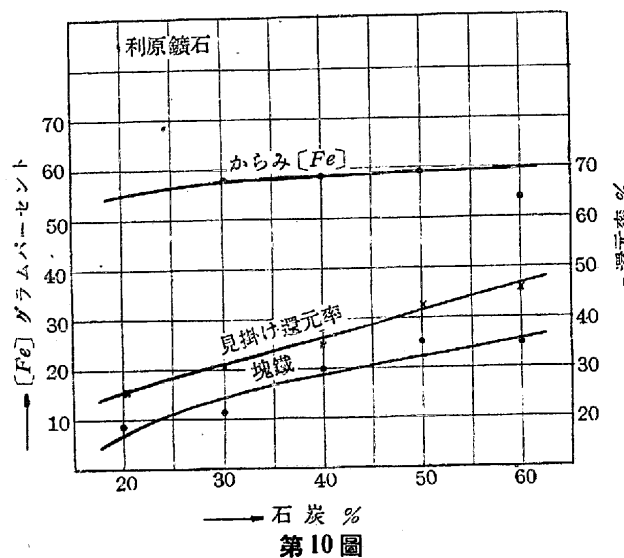
第4表

還元劑量	混合物からの からみ收得率	からみ中 の鐵濃度	塊鐵 收得率	鐵 還元率
砂鐵—45%	52.5%	Fe69.0%	30.2	43.8%
—40	45.0	83.5	30.4	36.4
—35	52.8	73.2	29.5	40.2
—30	73.0	54.6	22.0	40.3
—25	65.1	64.0	19.9	31.2
利原—60%	59.0	54.2	25.0	46.0
—50	57.0	59.7	25.0	42.1
—40	63.0	57.9	20.2	35.0
—30	68.0	57.9	11.8	20.3
—20	76.6	55.5	8.8	15.8

と第4表及び第9圖、第10圖の如くなる。



第9圖



第10圖

之は勿論塊鐵以外にもからみ中に包含せられる金屬鐵其他最後の段階にまで到達しない中間的還元過程の鐵酸化物も多量に存在するを以て收得塊鐵のみの重量を以て直ちに還元率測定の唯一の基礎となすことは不可である。しかしこゝは單に最終目的の塊鐵のみを目標として還元率を測定し之を見掛けの還元率として表示する。

C. 電擊爐中に於ける滓の構成について

1. 石灰添加による還元反應 前述の如く本還元方式の特異なる點は從來何等の滓の構成をも考察せず單に還元劑の調整にのみ主眼を置きたる方法であつたが生成する塊鐵の品位、ことに P, S の低下を目的とするときには當然滓の構成を考へねば居れない。第5表は CaO を原鑛石 100 量に對して逐次添加増量せるときの滓の成分及び其他の變化を示すものである。先づ滓中の金屬鐵の増減について示せば第11圖の如くで、圖に於て明かなごとく CaO の

第 5 表

%CaO	利原-40 滓中の金属鉄量	利原粉-30	利原粉-25
0	5.12%	7.85%	—%
3	5.28	16.72	7.30
5	7.74	10.78	11.79
7	11.90	14.48	4.49
10	15.49	12.91	8.31
12	16.67	17.41	8.53
15	16.72	16.95	18.30
18	18.63	22.78	14.90
20	25.59	27.95	14.93

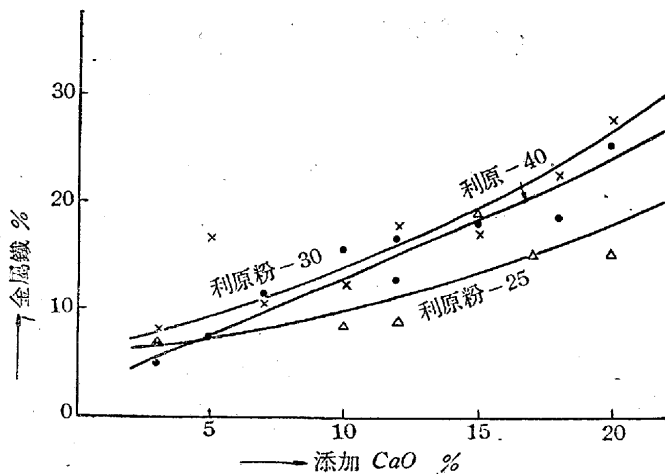
利原-40% 塊鐵品位

混合 CaO 量	C	Mn	Si	P	S
0	0.15	痕跡	0.40	0.28	0.159
3	0.30	—	0.08	0.230	0.015
5	0.26	0.01	0.11	0.260	0.005
7	0.17	痕跡	0.31	0.220	0.008
10	0.37	0.01	0.10	0.195	0.013
12	0.25	0.01	0.08	0.195	0.005
15	0.43	"	0.20	0.159	0.008
18	0.20	"	0.04	0.150	0.010
20	0.47	"	0.03	0.163	0.020

利原-40 (金属鉄を除きたる滓成分)

混合 CaO 量	SiO ₂	FeO	CaO	P ₂ O ₅
0	49.50	46.60	—	—
3	55.90	36.60	1.93	0.079
5	54.20	36.50	2.90	0.067
7	55.80	29.00	3.15	0.097
10	49.30	27.20	3.25	0.126
12	48.2	27.2	11.81	0.152
15	56.8	18.4	13.70	0.132
18	53.0	15.0	14.40	0.096
20	50.7	17.0	17.50	0.202

之を圖示すると第 12 圖の如く CaO 添加量が増加するにつれて (ΣFeO) は減少し FeO-SiO₂-CaO 三成分系に

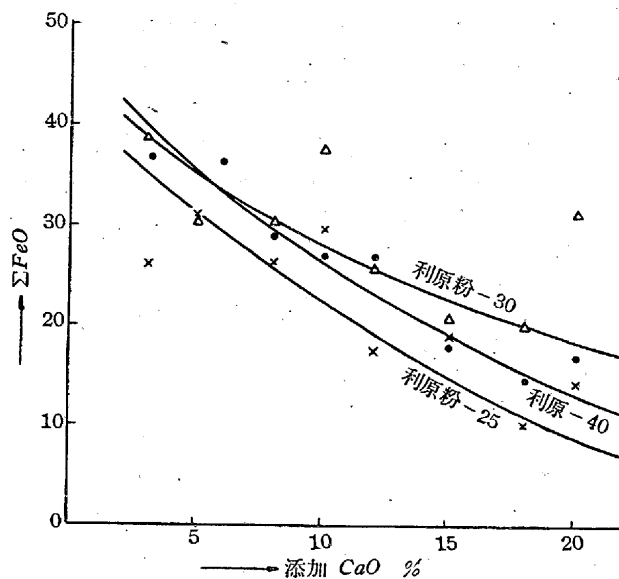


第 11 圖

添加により次第に滓部に於ける M. Fe は増加の傾向をたどる。之は主として滓の粘性が増加して微粒の金属鉄を下部の塊鐵に吸収出来ないか或は還元率の上昇を意味するやうに思はれるが、事實は粘性の増加に起因すると思ふ。ただ本反應に於ける CaO の添加還元が FeO の SiO₂ との化合する機會、殊に (FeO)₂ SiO₂ 或は FeO, SiO₂ 等低融點の珪酸鹽を形成せぬ前に CaO, SiO₂ が生成する機會を與へ而して遊離 (FeO) 濃度が滓の内部に於て上昇する事が望ましいのである。かゝる方面の作用を CaO が分擔せば還元率の上昇も考へ得られるが之は將來の研究として殘して置く。又一方滓部の (ΣFeO) について検討して見るのに CaO の添加により第 6 表の如く變化してゐる。

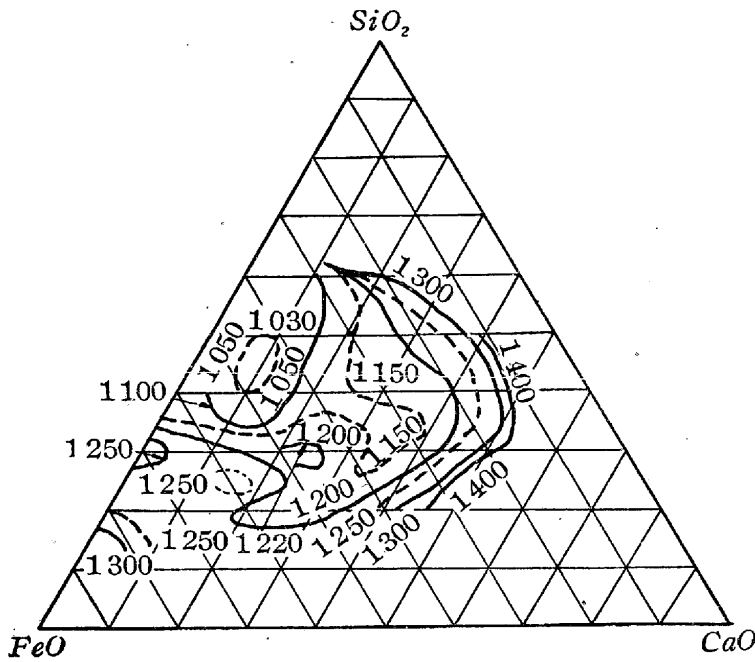
第 6 表 利原-40%

%CaO	SiO ₂ %	FeO %	CaO %	P ₂ O ₅ %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	M. Fe %
0	47.02	44.26	0.21	0.070	2.05	1.45	5.06
3	53.95	34.72	1.83	0.075	2.50	2.65	5.28
5	50.03	33.78	2.67	0.053	2.60	2.15	7.74
7	49.21	25.56	5.56	0.078	2.80	3.55	11.90
10	41.57	23.03	9.71	0.107	2.75	5.20	15.49
12	40.12	22.67	9.85	0.127	3.10	5.12	16.67
15	45.73	15.31	11.40	0.110	4.25	6.25	16.72
18	44.65	12.16	11.68	0.078	3.70	8.20	13.53
20	37.74	12.63	13.09	0.162	2.45	5.16	25.59



第 12 圖

於て滓の成分は次第に右方に變化して行き最低 15.0% 附近まで下る。こゝに鹽基性酸化物類は CaO に加算し酸性酸化物類は SiO₂ に加へ FeO 濃度に純%を取つてある。圖に見るとく利原-40 の他、利原粉-30、利原粉-25 に於ても夫々同様なる傾向を示してゐることを知る。第 13 圖に照してこの滓の融點を検討して見るに、その變化の方向は次第に融點を高くする方向に向つてゐる。即ち添加 CaO 3~5% 位の滓ではその融點は 1,050~1,100°C にあるに比して CaO 15~20% の場合には融點は 1,200~1,400°C に變化して行くことが明かである。之はその粘性が増加



第13圖

第7表 利原粉-30

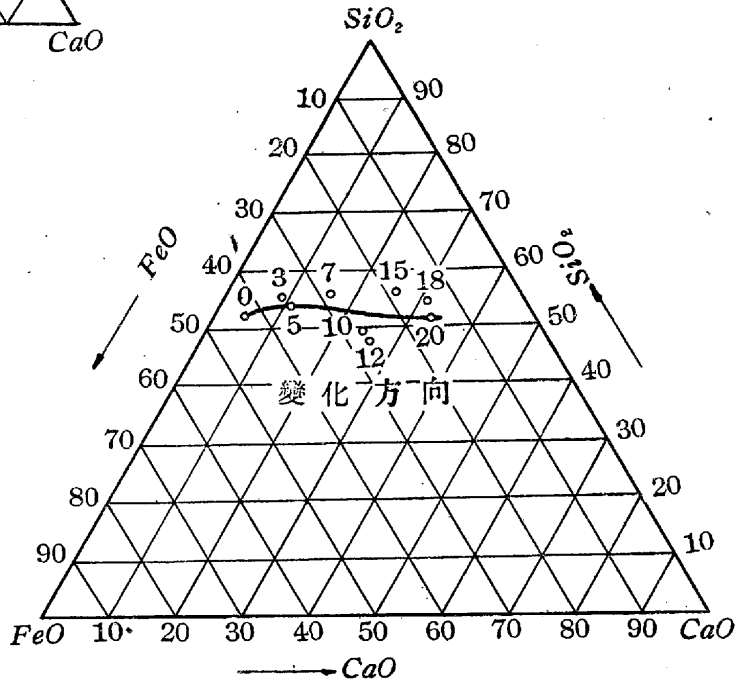
金屬鐵を除きたる各滓成分

%CaO	FeO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
0	21.20	63.20	0.91	7.93
3	26.20	56.20	4.55	5.51
5	31.00	51.70	5.35	5.43
7	26.40	56.50	8.05	6.13
10	29.80	53.25	6.95	4.60
12	17.90	50.01	14.11	8.75
15	19.30	51.30	14.60	7.75
18	10.47	53.60	19.30	7.96
20	14.21	49.20	17.60	8.85

塊鐵成分

%CaO	Si	Mn	P	S	C
3	0.43	痕跡	0.396	0.005	0.20
5	0.11	—	0.367	0.013	0.13
7	0.21	—	0.363	0.021	0.17
10	0.19	—	0.270	0.007	0.08
12	0.20	—	0.224	0.007	0.06
15	0.08	—	0.248	0.005	0.15
18	0.19	—	0.218	0.013	0.19
20	0.14	—	0.210	0.010	0.11

して、金屬鐵粒を滓に吸収する可能性を指示するものであると思ふ。利原粉-30(45% Fe)の場合について同様な滓成分を附記して置く。



第14圖 利原粉-40

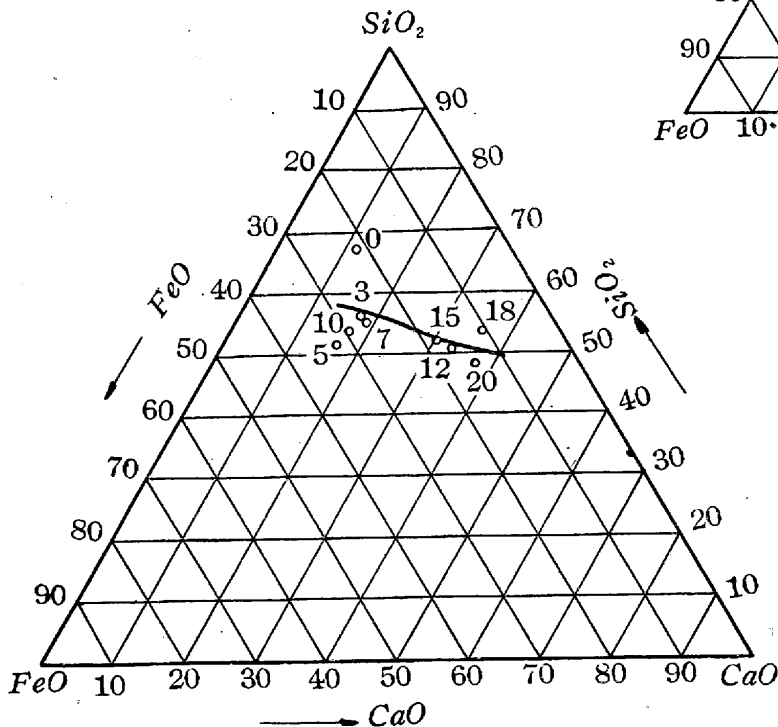
第8表 利原粉-25

金屬鐵を除きたる滓成分

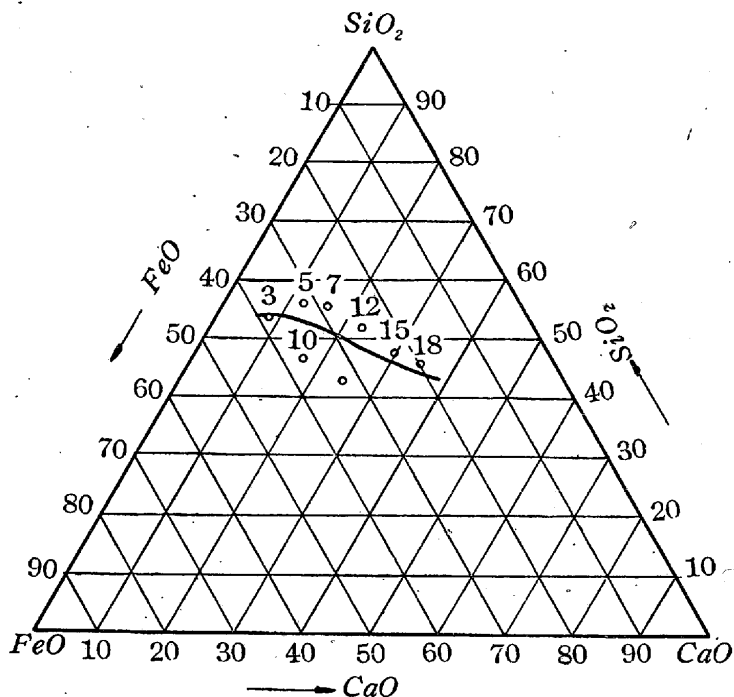
%CaO	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅
3	53.60	38.60	3.56	2.10	—
5	56.50	30.30	4.82	4.95	—
7	55.20	29.82	6.52	7.50	—
10	47.90	37.60	4.96	5.85	—
12	50.75	25.90	7.55	12.00	—
15	47.75	21.15	7.86	14.29	—
18	45.00	20.01	7.70	14.80	—
20	42.30	31.70	6.65	12.58	—

塊鐵成分

%CaO	Si	Mn	P	S	C
3	1.93	0.032	0.24	0.010	1.59
5	1.23	0.010	0.32	0.012	0.81
7	0.08	0.010	0.35	0.008	0.83
10	0.19	—	0.35	0.010	0.54
12	6.79	0.043	0.19	0.012	2.51
15	0.17	痕跡	0.32	0.017	0.91
18	0.12	”	0.23	0.012	0.90
20	0.41	”	0.12	0.010	0.24

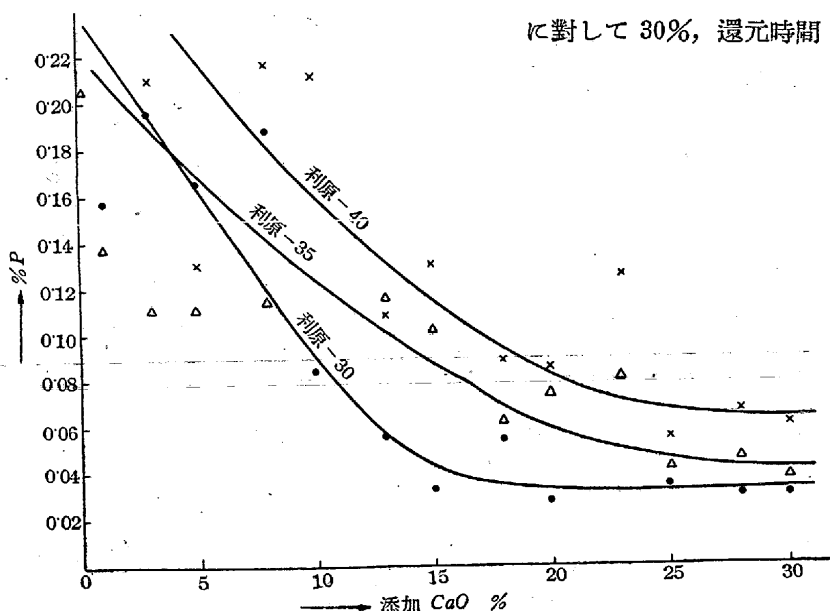


第15圖 利原粉-30



利原粉-25
第16圖

石灰の増加に対する塊鐵の品位變化は次の第17圖の如く利原-40, 利原-35, 利原-30 について三種實驗せるに還元剤の増加する程同値の[P]の値まで減少するのに添加石灰量は増加せねばならない。即ち40%の場合には0.06~0.04% P に低下するのに25% CaO を添加還元するを要するに反して35% では既に17~20% CaO, 30% では15% CaO に於て同じ効果を生ずる。之は還元剤の増加が滓中のFeO濃度を減じ従つて滓量を低下せしことか或は還元温度並に還元作用の旺盛となりしを指すものと思惟するものである。



第17圖

この結果を表示すれば第9表の如くなる。

第9表

CaO%	利原-40% P%	-35% P%	-30% P%
3	0.207	0.195	0.112
5	0.130	0.165	0.118
7	0.218	0.189	0.116
10	0.211	0.083	0.168
12	0.108	0.055	0.114
15	0.131	0.034	0.100
18	0.089	0.055	0.063
20	0.086	0.028	0.074
23	0.123	0.063	0.080
25	0.054	0.032	0.041
28	0.066	0.028	0.046
30	0.060	0.030	0.038

2. マンガン鑛石の添加の場合 鐵鑛石の還元に當り豫め之に MnO_2 鑛石を添加し之を次第に増加せしめ還元せしときの滓と之に平衡にある塊鐵の品位の變化は興味あることであり之の反應の冶金學的解釋はこの MnO_2 の添加により甚だ明かになると思ふ。今塊鐵の品位を添加 MnO_2 鑛石量 (鑛石に對す

添加 MnO_2 %	C	Mn	Si	P	S
MnO_2 5	0.27	0.028	0.21	0.340	0.169
	0.12	0.050	0.23	0.329	0.014
	0.17	0.018	0.18	0.279	0.056
MnO_2 7	0.17	0.019	0.19	0.335	0.189
	0.15	0.018	0.19	0.313	0.061
	0.25	0.028	0.24	0.284	0.048
MnO_2 10	0.26	0.062	0.24	0.278	0.072
	0.10	0.060	0.22	0.314	0.041

る百分比) について追つて見るに上記の如く MnO_2 の添加は塊鐵中の [Mn] 濃度に多少の變化を來すが他の成分には變化を認めず、この反應の滓成分を列記すれば第10表の如し。但鑛石は利原鑛石を用ひ還元剤混合量は鑛石100量に對して30%, 還元時間10mn.

第 10 表

		滓の成分%									
		SiO ₂	T.Fe	M.Fe	ΣFeO	MnO	P ₂ O ₅	(ΣN,K)(Mn)	(K _{Mn})		
MnO	5	37.21	39.04	8.27	39.60	3.20	0.137	11.58	0.025	0.347	
		38.38	36.40	5.40	40.00	4.40	0.105	11.31	0.050	0.455	
		46.20	30.01	4.32	34.30	4.99	0.071	10.19	0.018	0.124	
		40.23	38.50	8.93	37.91	3.26	0.205	—	0.028	0.332	
		41.66	35.20	6.64	36.68	4.48	0.149	—	0.050	0.412	
	41.57	36.40	7.73	36.82	3.65	0.160	—	0.018	0.181		
MnO ₂	7	41.16	33.36	4.82	36.70	6.40	0.092	10.83	0.019	0.109	
		38.78	36.02	5.28	39.60	5.84	0.094	10.41	0.018	0.122	
		34.90	42.95	4.68	49.30	3.61	0.140	7.33	0.028	0.298	
		43.10	30.60	2.92	35.56	6.82	0.087	—	0.019	0.099	
		44.44	27.60	4.35	30.95	8.00	0.094	—	0.018	0.131	
	38.99	35.50	9.59	33.45	6.52	0.156	—	0.028	0.142		
MnO ₂	10	45.81	27.97	3.78	30.00	10.05	0.078	10.30	0.062	0.184	
		38.87	33.29	4.43	37.20	8.49	0.112	10.90	0.060	0.264	
		35.83	—	5.58	40.60	7.45	0.140	—	0.062	0.338	
		37.93	—	5.63	36.53	7.92	0.149	—	0.060	0.276	

以上表示せる結果よりかりにこの反應の Mn 平衡を測定することが可能なりとし、今こゝに (ΣN,K) を中性成分の總和であり、[Mn], [P] はこの滓と平衡にある塊鐵中の Mn, P の濃度であるとすれば既に Körber u. Ölsen の發表せる酸性滓の (K_{Mn}) の溫度衡數を参照せば即ち

$$\log K_{Mn}^S = \log \frac{(\Sigma FeO) [Mn]}{(\Sigma MnO)} = -\frac{79.40}{T} + 3.172$$

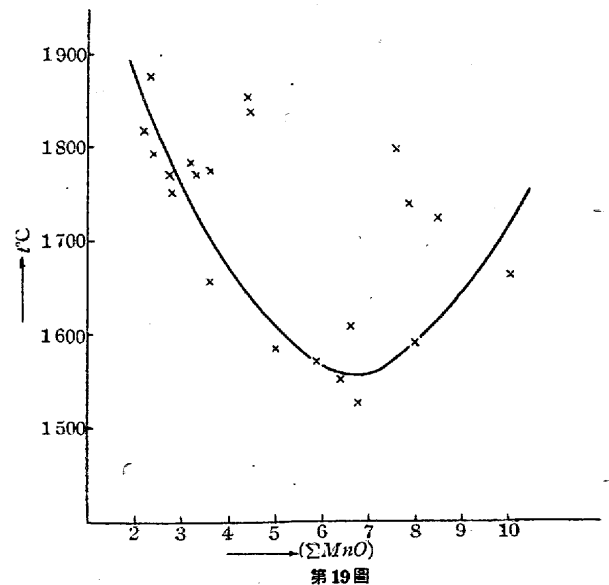
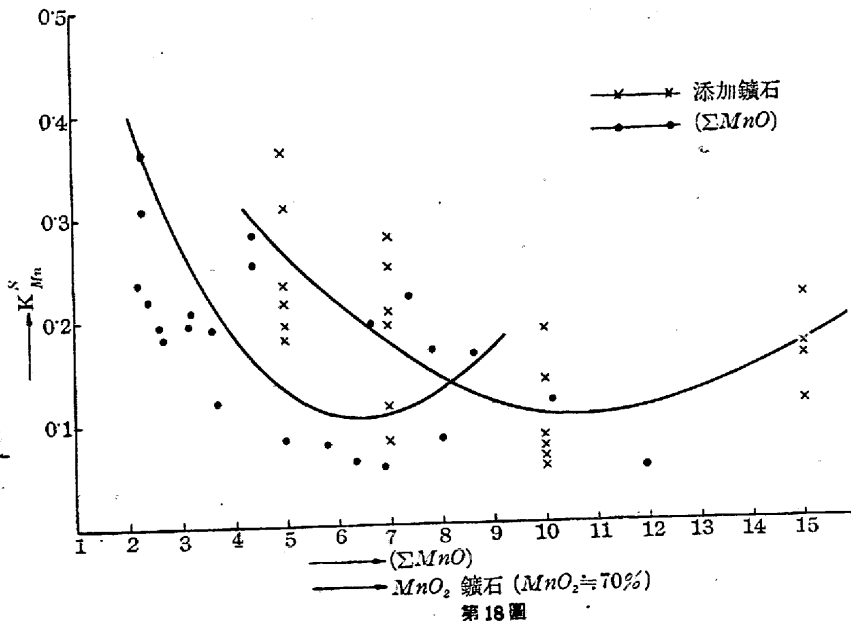
K_{Mn}^S は反應の Mn 平衡恒數であり、(ΣFeO), (ΣMnO) は滓中の FeO, MnO 成分の濃度である。依つて既に計算的に算出せる上表の (K_{Mn}) 値をこの溫度係數の式に代入せば式中の T 即ち反應溫度の計算を可能とするわけであり、本反應の如く溫度測定の困難なる反應爐中の溫度の推定には至極便利であると思ふ。こゝに注意を要することは上記の (K_{Mn}) 値は塊鐵中の成分元素殊に P が 0.1~0.3%

も含有せられてゐる本塊鐵に於てはこの滓に対する標準の値とするには補正を要する。H. Schenck の補正值に從つて之を行つた結果は第 11 表の如くなる。

第 11 表

		(K _{Mn})	[P]	γ(補正值)	K _{Mn} ^S	T(°K)	°C
MnO ₂	5	0.347	0.340	1.67	0.207	2,059	1,786
		0.455	0.329	1.62	0.281	2,132	1,859
		0.124	0.279	1.55	0.080	1,859	1,586
MnO ₂	7	0.109	0.355	1.66	0.066	1,824	1,551
		0.122	0.313	1.60	0.076	1,850	1,577
		0.208	0.284	1.57	0.190	2,046	1,773
MnO ₂	10	0.184	0.278	1.54	0.119	1,938	1,665
		0.264	0.314	1.61	0.164	2,006	1,733
MnO ₂	5	0.332	0.344	1.67	0.199	2,050	1,777
		0.410	0.329	1.62	0.253	2,112	1,839
		0.181	0.279	1.55	0.117	1,934	1,661
MnO ₂	7	0.099	0.355	1.66	0.059	1,804	1,531
		0.131	0.313	1.60	0.082	1,864	1,591
		0.142	0.284	1.57	0.091	1,884	1,611
MnO ₂	10	0.338	0.278	1.54	0.219	2,072	1,799
		0.276	0.314	1.61	0.172	2,017	1,744
MnO ₂	5	0.462	0.274	1.52	0.305	2,153	1,880
		0.381	0.319	1.62	0.235	2,088	1,815
		0.306	0.350	1.70	0.180	2,027	1,754
		0.299	0.279	1.54	0.194	2,044	1,771
		0.540	0.252	1.48	0.365	2,199	1,926
		0.309	0.363	1.71	0.216	2,069	1,796

即ち上表の如く K_{Mn}^S は滓中の MnO 濃度が 5.0~7.0% のときに 0.10 附近であり、その兩端に於て上昇してゐる。いづれにせよ (K_{Mn}) が 0.1~0.3 附近を示すことは酸性滓としての特色として注目し得る。H. Schenck は (ΣMnO) - (ΣSiO₂) - (ΣFeO) 系の状態圖 (第 3 圖 B 参照) を研究し之に平衡する [Si] [Mn] 量の變化を表してゐるがこの



値に徴して見ると本反應がその反應域に於て $[Mn]$ 0.01 ~ 0.05 内にある塊鐵を持つてゐる事實に徴しても之の 3 成分滓の平衡反應が酸性滓と同じ状態にて作用してゐることが解る。即ち一種の酸性反應である。

次に之に對應せる反應溫度の計算上からの値を圖示せば第 19 圖の如く最低は 1,500~1,600°C に於て平衡に達してゐることがわかる。勿論本反應の初期に於ては粒間のスパークに依り相當なる高温を誘致することはたしかであるが結局反應が大體に於て終了して平衡に達したと思推する状態に於ては上記の溫度と見て大差ないと思ふ。本反應は必ずしも低温還元法ではないことを示すものである。

3. 滓中に含有せらるゝ遊離酸化物について 本反應の滓の成分を検討して見るに H. Schenck の説によつて當然遊離酸化物は存在してゐると見られる。いづれにしてもこの遊離酸化物の計算的測定により後述の計算に必要なことあるを以て、遊離酸化物 (FeO), (SiO_2), (MnO) の各 3 成分に就てしらべて見る。

先づ平衡に達したる滓成分の代表的なる數値を次の値と反應平衡し溫度を 1,860°K と取る。

$(\sum SiO_2)$	$(\sum FeO)$	$(\sum MnO)$	$(\sum N, K)$	$(\sum P_2O_5)$
48.70	36.0	5.21	10.00	0.080

$$\log D_{(FeO)_2SiO_2} = \frac{-11,230}{T} + 7.76 = 1.71$$

$$\therefore D_{(FeO)_2SiO_2} = 51.29$$

$$\log D_{(MnO)_2SiO_2} = \frac{-18,880}{T} + 10.77 = 0.62$$

$$\therefore D_{(MnO)_2SiO_2} = 4.169$$

而してこの滓成分を基として次の三方程式を得る

$$(\sum Fe) = 0.78 (FeO) + \frac{(FeO)^2(SiO_2)}{1.82 D_{(FeO)_2SiO_2}} \quad (1)$$

$$(\sum MnO) = (MnO) + \frac{(MnO)^2(SiO_2)}{1.42 D_{(MnO)_2SiO_2}} \quad (2)$$

$$(\sum SiO_2) = (SiO_2) + \frac{(FeO)^2(SiO_2)}{3.39 \cdot D_{(FeO)_2SiO_2}} + \frac{(MnO)^2(SiO_2)}{3.36 \cdot D_{(MnO)_2SiO_2}} \quad (3)$$

(1) より

$$(Fe) = 0.78(FeO) + \frac{(FeO)^2(SiO_2)}{1.82 \times 51.29} = 28 \quad (1')$$

$$(\sum MnO) = (MnO) + \frac{(MnO)^2(SiO_2)}{1.42 \cdot 4.17} = 5.21 \quad (2')$$

$$(\sum SiO_2) = (SiO_2) + \frac{(FeO)^2(SiO_2)}{3.39 \cdot 51.29} + \frac{(MnO)^2(SiO_2)}{3.36 \cdot 4.17} = 48.7 \quad (3')$$

(1)(2)(3) を解きて

$$(SiO_2)^2 - 31.49(SiO_2) + 16.462 - 0.2091 \times \sqrt{5,300 + 10,450(SiO_2)} - 0.2115 \times \sqrt{35.15 + 1,235(SiO_2)} = 0 \quad (4)$$

この方程式を二分して

$$(SiO_2)^2 - 3,149(SiO_2) + 16462 = A \quad (5)$$

$$0.2091\sqrt{5,300 + 10,450(SiO_2)} + 0.2115 \times \sqrt{35.15 + 1,235(SiO_2)} = A \quad (6)$$

(5), (6) は等しき解を有すべきにより之を圖より求むれば

$$(SiO_2) = 35.06\%$$

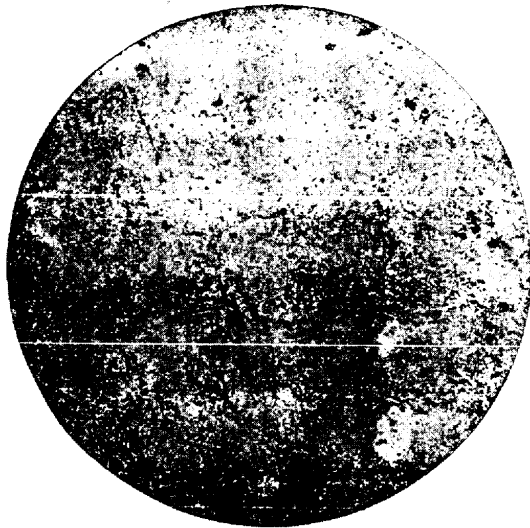
$$\text{従つて } (FeO) = 7.66$$

$$(MnO) = 0.856$$

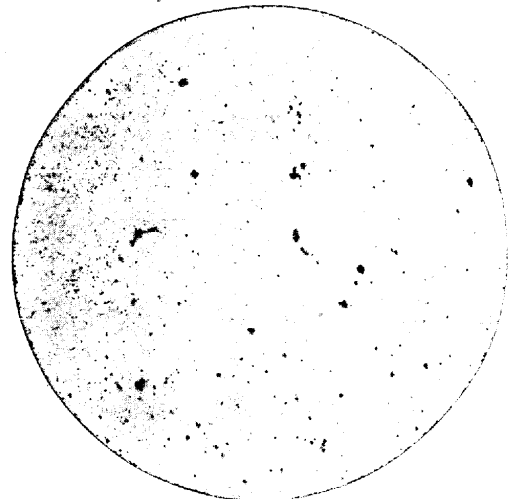
依つてこの滓は遊離酸化物として上記の酸化物を 1,860°K に於て保有することを示してゐる。之を他の滓の成分について行つても大略同程度の遊離酸化物の濃度が算定出来る。

MnO 添加による塊鐵品位の變化について

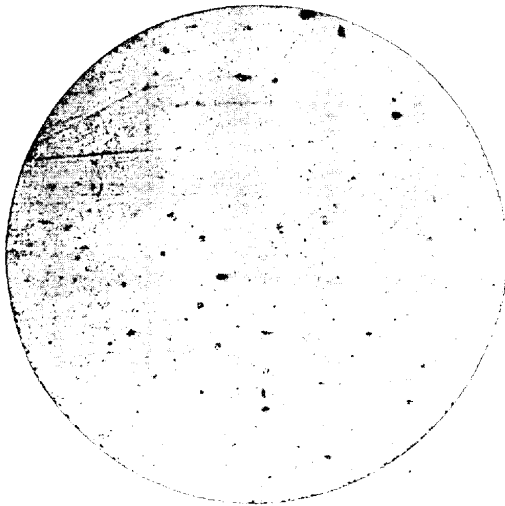
上記程度の MnO の添加による還元を行つた結果にては塊鐵の $[Mn]$ には大差ないと見てよい。ことに滓中に於ける 5~10% の MnO の存在は分析上から見て矢張り 0.02~0.03% の Mn を塊鐵中に含有してゐるに過ぎない。然し之を内容的に検討するに塊鐵中の非金属介在物の點に於て甚だ異つてゐる。即ち非金属介在物の減少は極めて目立つてゐる。後述する石灰-マンガン兩酸化物の添加による場合にも之の問題が相當顯著にあらはれる。依つて MnO は一單塊鐵中に還元保有せらるゝが二次的に Fe_2O_3 により酸化して他の SiO_2 等の非金属介在物を伴つて滓化するものと思つて差支なく塊鐵中の非金属介在物の量を減ずるに役立つのであらう。かゝる酸化物を含む滓を以て還元反應を行ふときは塊鐵の品位性状の向上は見るべきものあり、従つて MnO の添加は大きな役割を持つものと見て注目すべきである。因に非金属介在物の状態を例示して置く (第 20 圖)。



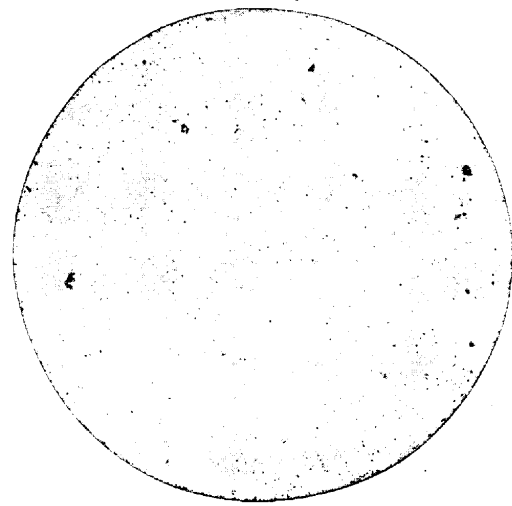
低炭素 添加物なし × 100



高炭素 添加物なし × 100



(MnO) 5% 添加 × 100



(MnO) 5-(CaO) 10 × 100

第 20 圖

4. $CaO-MnO-SiO_2-FeO$ 系滓の生成 上記 MnO 添加滓と同様 CaO を更に添加還元せるときの變化は第 12 表の如くなる。

第 12 表 滓 の 成 分

SiO_2	$T.Fe$	$M.Fe$	FeO 計算	MnO	CaO	P_2O_5	(K_{Mn})
38.89	20.96	0.84	25.9	6.15	20.86	0.252	—
34.25	23.51	2.16	27.5	5.33	19.49	0.227	0.123
40.00	19.77	1.82	23.1	6.43	20.17	0.201	0.115
37.31	27.32	8.19	24.6	5.08	15.26	0.217	0.185
40.67	17.96	2.73	19.7	6.42	20.88	0.201	0.074
39.74	23.01	6.45	21.2	5.53	17.84	0.211	0.092
38.50	19.94	1.26	24.1	6.35	20.49	0.197	0.124
40.40	17.97	3.15	19.1	5.90	21.57	0.240	0.163
39.46	22.35	7.09	19.8	5.48	17.95	0.245	0.094

C	Mn	Si	P	S	C	Mn	Si	P	S
0.93	0.092	0.21	0.114	0.065	0.11	0.032	0.08	0.126	0.048
0.37	0.024	0.10	0.098	0.058	0.26	0.032	0.09	0.179	0.063
0.33	0.032	0.16	0.118	0.033	0.40	0.024	0.07	0.157	0.044
0.67	0.031	0.10	0.100	0.030	0.16	0.022	0.08	0.137	0.055

以上の如く K_{Mn} 値は CaO 20% 程度の滓に於ても 0.2 以下であり Mauer u. Bischof 氏の値に似てゐる。

III. 結 言

以上述べたる諸性質を直接法の價値の點に立脚して要約せば

1. 本還元方式は還元剤の量を増減することにより或程度塊鐵の品位を變化出來ると同時に他の一方使用鑛石の如何によりその品位に制限をうける。
2. 又他方採算の見地よりして收得量を増加するに當り還元剤の増加即ち還元率の上昇を考慮せねばならぬが又鑛石の種類により制限せられ單に還元劑量の見地からのみ之を決定することは出來ない。
3. 本爐は長方形の開放爐中に自鑛を抵抗として通電す

る方式であるから或程度の抵抗が使用原料にあることを要求せらる。ことに SiO_2 量もその一つであるが利原鑛の品位である SiO_2 20% 前後も含有する鑛石は餘り適當でない。鑛石品位は高い程收得率の點から有利であるが上記の點を考察せねばならぬ。

4. 本方式の見掛けの還元率は 45~50% 程度であり眞の還元率について測定困難なり。最高 70% 程度であらう。

5. かゝる操業方式による塊鐵の品位の特徴としては P, S が大略に於て 0.2% と云ふ高値であり Mn が 0.01~0.02 と云ふ特殊なる成分であつてクルツプレ法によるルツペ中の不純物成分の程度とほぼ一致してゐる。之はルツペも相當なる酸性で操業してゐるし又本還元法に於ても 20% 程度の CaO を添加したるものすら相當酸性の方に傾いてゐることから當然なる結果である。Schackmann und Kring 兩氏の報告によれば例へば 1,525°C, $[P]=0.2\%$ (FeO)=10% なる滓に於て FeO の吸収する (P_2O_5) 即ち $(P_2O_5)_{FeO}$ の生成量は

$$\log(P_2O_5)_{FeO} - 0.05(P_2O_5)_{FeO} = \log \frac{[P](FeO)^8}{[Fe]} = -14.46$$

$$(P_2O_5)_{FeO} = 3.3 \times 10^{-15}\%$$

となり FeO が吸収する (P_2O_5) の量は 10^{-15} の次數と

なると云ふ。本還元爐に於ても反應溫度は 1,500°~1,800°C になり (FeO) も 10% 附近なりと思推せらるゝ (計算値参照) を以て $(P_2O_5)_{FeO}$ の生成の可能性もほぼ同量なることは推せられる。即ち塊鐵中に $[P]$ の大なる理であると思ふ。 Mn 量の僅少なることは同じ理由でこの反應方式に影響せらるゝところ大であるが原鑛石ことに利原鑛には殆ど 1.0% 以下 (MnO) であることにもよる。

いづれにもせよ Mn, P, S の特色は之を原料とする製鋼作業に大なる影響を及ぼすものであることは言を俟たない。

6. 然し本方式が採用する操作法を冶金的に検討せば爐壁の損傷を少くして、而も高品位の鐵、鋼 (低炭素) を製造するに便利であり、單時間に小單位の鐵量を還元せるものより逐次取り出し行く方法なるを以て、こゝに自ら生ずる特殊性を發見せずには居られない。この點からもかゝる直接鋼が次の之を原料とせる製鋼法及び鋼の質に及ぼす影響は注意に値する。

次報にこの塊鐵を原料として使用すべき工業的製産方式の點と之を用ひたる製鋼について述べるつもりである。

本研究に助力を願ひたる日本高周波城津研究所各位に深謝する次第である。

鑄物砂の基礎的研究 (I)¹⁾

(日本鐵鋼協會第 26 回講演大會講演昭. 16. 10. 東京)

河上益夫*

FUNDAMENTAL STUDIES ON THE FOUNDRY SAND (I)

Masuo Kawakami, Rigakuhakusi

SYNOPSIS:—The author's investigation was to cover the permeability, heat conductivity and other properties of the foundry sand, of which the present study concerned the permeability. It was presumed in the investigation that the sand layer consists of an aggregates of capillaries and each capillary is of the same diameter. (1) The diameter, (2) the length and the distributive density of the capillary were taken as the inner-structure constants of the sand layer. The author dealt with the method of determining the three constants and measured experimentally the inner-structure constants relating to each of sand layers discriminated by passing through a sieve and the binary layer of their systematic mixtures. Besides, the author measured the acrial permeability through each of the sand layers, comparatively studied on its relation to the inner-structure constant and referred to the permeability of an aggregate of the "perfect globules."

第一章 砂層の流體透過性

¹⁾ 東京工業大學々報 5(昭 11.99;7(昭 13)357 に發表の「流體透過物に関する研究」を綜括改編の上新に一部補足

* 東京工業大學