

香港、カリフォルニア群馬燒結鐵を使用した場合には順調に操業する事ができ銑のSも0.05~0.06%に保持できたが群馬、アフリカ鐵石を使用した際にはSを低くする事ができなかつたので順調に操業を続けた期間の操業成績を比較した。これらの操業成績は第2表に示した通りである。

鐵石の種類が異なる場合には鐵分含有量、S含有量が異なる為間接還元率と出銑量との間には明らかな関係は見られない、磁鐵鐵の香港、カリフォルニアを使用した場合には出銑量は2.8~2.9 吨で3 吨高爐では普通の出銑量だが銑鐵のSi含有量が低い。赤鐵鐵のアフリカ鐵石の場合は装入鐵石/装入コークスが香港鐵石より小なるにもかかわらずの鐵石の鐵分含有量が多い為出銑量は増加した。

褐鐵鐵の群馬鐵石を使用した際には鐵石の硫黄含有量が多い為銑滓の流動性が不良であり、爐床温度は低下し且つ出銑量は減少した。又鐵石のS含有量が非常に多い為銑のS含有量もかなり高くなつた。

群馬燒結鐵石の場合は出銑量は稍少ないが爐況は順調で銑のSも低い。間接還元率は褐鐵鐵の群馬が最も良く次いで燒結、カリフォルニア、香港、ユタ、アフリカの順である。従來の説によると還元性は褐鐵鐵が最も良く、次いで赤鐵鐵が良く、磁鐵鐵が最も悪い。従つて間接還元率も褐鐵鐵が最も大きく赤鐵鐵が次に良いと言われているが當試験の結果はこの説と一致しない。そこで鐵石の粒度の影響が関係しているのではないかと考え、これ等の鐵石の粒度分布を調べると粒度の大きい鐵石を多く含むもの程間接還元率は小さい。従つて5~40mm程度の鐵石では種類よりサイズが間接還元には大きな影響を及ぼすと言える。

(b) 爐内に於ける鐵石の還元狀況

中部シャフトに於ける鐵石の還元率は大きいサイズの鐵石を多く含むもの程還元し難い。

V. 結 論

(1) 高爐間接還元促進には原料鐵石の粒度の影響が特に大きく同一種類の鐵鐵石の場合はサイズが小さい程間接還元率は増大し、出銑量は増加しコークス比は低下する。ユタ鐵石について例示すると粒度30~40mmの時には出銑量2.223kg/dayであるのに粒度を50~10mmにすると4.197kg/dayとなり出銑量は甚しく向上する。

(2) 5~40mm程度のサイズの鐵石ではその種類よりサイズが間接還元には大きな影響を及ぼす。

(3) 爐内の比較的低温の部分であるシャフトで還元

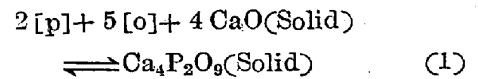
が進行する程間接還元率は大きくなる

(4) 鐵石の種類装入鐵石/装入コークスが一定の場合にはサイズが小さい程銑のSi含有量は増加する。

(63) 固體石灰による銑鐵の脱磷に関する熱力學的考察

名古屋大學教授 理博 佐野幸吉
名古屋大學講師 工〇坂尾弘

鐵鋼の脱磷の條件として強鹽基性、強酸化性、低温精鍊が望ましいことは従來よく知られている所であるが脱磷の基礎的平衡關係について殆ど報告されていない。最近 Bookey 等¹⁾は熔鐵中のP, O, (以下 [p], [o] と記す) と 1600°C 以上まで殆ど相互溶解度を有しない固體 CaO, 固體 Ca₄P₂O₉ との間の平衡關係を測定して次の様な結果を報告している。



$$K_1 = 1/a_p^2 \cdot a_o^5 \quad (1) a$$

$$\Delta F_1^0 = -349,100 + 145 \cdot 4 T \quad (1) b$$

但し a_p 及び a_o は夫々 [p] 及び [o] の活動量を表はす。

著者等はこの結果を用いて CaO で飽和した FeO-鋼滓による銑鐵 (Si を含有しない) の脱磷限度について計算を試みた。CaO で飽和した FeO-鋼滓は平衡状態では勿論銑鐵と共存することは出来ないのであるが適宜な方法により (例えば低温精鍊は不完全ではあるがその一方法) [C]+[O]→CO反應の進行を極力抑制して a_o を期待し得る最高の値即ち Ca₄P₂O₉ の共存に於いて CaO で飽和した FeO-鋼滓の解離酸素壓に達せしめることが出来たと假定する。著者等はこの條件に於ける脱磷限度を計算したのである。

(1) a より

$$\log a_p = -1/2(\log K_1 + 5 \log a_o) \quad (2)$$

Bookey¹⁾等の測定結果より log K₁ と温度との關係は次の様になる。

温度 °C	1200	1300	1400	1500
ΔF_1^0	-134,900	-120,800	-105,800	-91,300
$\log K_1$	20.02	16.73	13.82	11.26

a_o は CaO で飽和した FeO-鋼滓と平衡する熔鐵中の酸素含量に相當し之は Fischer²⁾等の測定結果即ち

$$\log [O\%] = \log a_o = -4030/T + 1.13 \quad (3)$$

なる關係より次の様に求めることが出来る。

温度 °C	1200	1300	1400	1500
log a_p	-1.61	-1.43	-1.28	-1.14
a_p	0.025	0.037	0.053	0.073

但し之等の温度では鐵は溶液ではなく Fischer²⁾ の式は成立たないが後程の計算の爲に過冷せるものとして外挿した。又 a_p は CaO で飽和した場合の値であるが Fischer によれば SiO₂ で飽和した場合と殆ど同量であるから CaO と相互溶解度を有しない Ca₄P₂O₉ が共存しても餘り變化しないものと推察される。

(2) に log K_1 及び log a_p を代入して a_p と温度との關係を求めると次の様になる。

温度 °C	1200	1300	1400	1500
log a_p	-5.99	-4.79	-3.71	-2.78
a_p	1.02·10 ⁻⁶	1.62·10 ⁻⁵	1.95·10 ⁻⁴	1.66·10 ⁻³

a_p と [P%] との間には次の様な關係が成立つものとする。

$$a_p = f_p \cdot [P\%] = f'_p \cdot f_p^O \cdot f_p^C \cdot [P\%] \quad (4)$$

但し f_p は熔鐵中に P, C, O の共存する場合の P の活動係數。 f'_p は f_p の中 P のみの寄與。 f_p^O は f_p の中 O のみの寄與。 f_p^C は f_p の中 C のみの寄與を表はす。

(i) f'_p 及び f_p^O について

Bookey¹⁾ 等の脱磷平衡の測定結果より 1540°C に於いて a_p と $f'_p \cdot f_p^O$ との關係を求めることが出来る然し $f'_p \cdot f_p^O$ と温度との關係は不明の爲 $RT \ln f_1 = bN_2^2$ なる式と假定して之を求めると次の様になる。

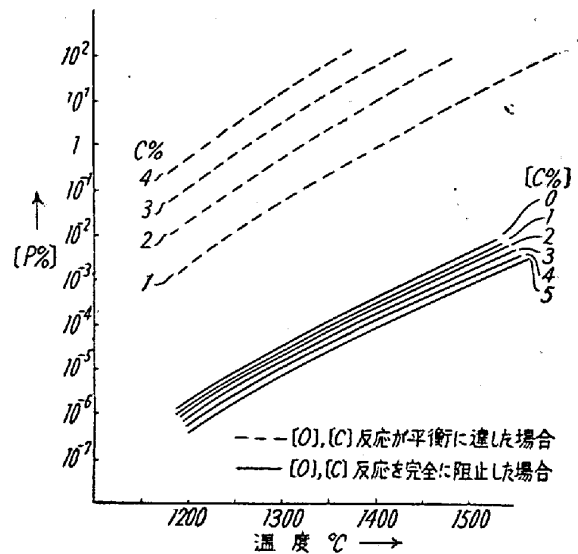
温度 °C	1200	1300	1400	1500
a_p	0.025	0.037	0.053	0.073
$f'_p \cdot f_p^O$	0.55	0.45	0.39	0.34

(ii) f_p^C について

[P] の活動係數に及ぼす C の影響については現在の所文献が見當らないので Fe-P 系状態圖と Fe-Si 系のそれとが類似している點並びに熔鐵の黒鉛溶解度に及ぼす P の影響と Si のそれとが類似している點から考へて C が P の活動係數に及ぼす影響は C が Si に及ぼす影響に等しい即ち $f_p^C = f_{Si}^C$ と假定する。 f_{Si}^C については Körber 及び Oelsen³⁾ が SiO₂ + 2[Mn] \rightleftharpoons 2MnO + [Si] なる反應の平衡に及ぼす C の影響について測定した結果より求めることが出来る。第1表は[C%]と f_{Si}^C との關係を各温度について求めた結果を示す。従つて f_p^C と [C%] との關係は次の様になる。

温度 °C	1200 ~ 1500					
[C%]	0	1	2	3	4	5
f_p^C	1.0	1.2	1.6	2.2	3.1	5.0

(4) に $f'_p \cdot f_p^O$ 及び f_p^C の値を代入して [P%] と [C%] の關係を各温度について計算すると第2表及び第1圖に示す様な結果になる之等には事實上存在しない状態例へば 1200°C で C が 0, 1, 2, 3, 5% の如き場合でも外挿値として示してある。



第1圖 熔鐵の脱磷限度に及ぼす[C]及び温度の影響

第1表 [C%] と f_{Si}^C との關係

[C%]	f_{Si}^C			
	1400°	1500°	1600°	Kitchener ⁴⁾ 1600°
0	(1.0)	1.0	1.0	1.0
1	(1.2)	1.2	1.2	1.4
2	1.6	1.6	1.6	2.0
3	2.2	2.2	2.3	2.7
4	3.1	3.1	3.3	3.6
5	5.0	4.9	—	4.7

() 内數値は外挿値

第2表 熔鐵の脱磷限度に及ぼす [C%] 及び温度の影響

[C%]	[P%]			
	1200°	1300°	1400°	1500°
0	1.85·10 ⁻⁶	3.60·10 ⁻⁵	5.00·10 ⁻⁴	4.88·10 ⁻³
1	1.54·10 ⁻⁶	3.00·10 ⁻⁵	4.17·10 ⁻⁴	4.07·10 ⁻³
2	1.16·10 ⁻⁶	2.25·10 ⁻⁵	3.13·10 ⁻⁴	3.05·10 ⁻³
3	0.84·10 ⁻⁶	1.64·10 ⁻⁵	2.27·10 ⁻⁴	2.22·10 ⁻³
4	0.60·10 ⁻⁶	1.16·10 ⁻⁵	1.61·10 ⁻⁴	1.57·10 ⁻³
5	0.37·10 ⁻⁶	0.72·10 ⁻⁵	1.00·10 ⁻⁴	0.98·10 ⁻³

以上計算した結果は熔鐵に最大限の a_0 を維持させ[C]+[O]→CO 反應を出来るだけ抑制して固體石灰により脱磷した場合の限度を示すものである。第2表より明かな様に1500°CでCを含まない熔鐵を固體石灰で脱磷する場合は0.005% P迄下げることが出来るがCを4%含む鉄鐵ではその約1/3の0.0016% P迄脱磷することが出来る。然しこの場合[C],[O]反應が起りかりに a_0 が半減したとすれば[C%]は殆ど變化しないにも拘らず熔鐵中の[P%]は5倍以上にも増加し脱磷効果はそれだけ悪くなる。更に[O]が[C]と平衡する値に迄下つた場合は a_0 は非常に小さくなり従つて脱磷限度は第1圖に示す如く問題にならない程高い値となる。然し乍らCを含有せしめることによつて被脱磷性を増大し熔融點を下げ低温精鍊を行えば脱磷限度自體が非常に低いこと並びに[C][O]の反應速度が小さいことが相まつて良好な脱磷効果を得ることが期待出来る。

尙この計算に使用した Bookey 等¹⁾の實驗結果は測定温度範圍が狭いこと(1540~1580°C)並びに計算中に設けた假定の不確實さから之等を低温に外挿する程又Cが増加する程誤差が大きくなることは明記されなければならぬ。

- 1) F. B. Bookey, F. D. Richardson & A. F. E. Welch; Jnl. Iron & Steel Inst. 171 (1952) 404.
- 2) W. A. Fischer & H. Ende; Archiv. Eisenhüttenwes. 23 (1952) 21.
- 3) F. Körber & W. Oelsen; Stahl. u. Eisen 57 (1937) 1349.
- 4) J. A. Kitchener, J. O.M. Bockris & D. A. Sprott; Trans. Faraday Soc. 48 (1952) part 7, 608.

(64) 人工ファイヤライトのガス還元について

富士製鐵 廣畑製鐵所 研究課 高橋 愛和

I. 緒言

筆者は先に種々の酸化、還元雰囲気中にて作製せる團塊試料、及び主な製鐵所にて生産せる實際の燒結鐵試料に關してその被還元性の測定を行い、被還元性と顯微鏡組織の關係について検討したが、それ等の結果よりすれば、實際の燒結鐵試料に於てはその被還元性、強度共に燒結鐵の酸化度と深い關係を有し、酸化度高きものは被還元性が良好であるが強度低く、酸化度低きものは強度が高いが被還元性悪く、強度と被還元性との間には相

反關係が存在すること、又燒結鐵の被還元性は構成する酸化鐵粒子の存在状態によつても支配されるが更に共存する matrix の影響が極めて大きいと考へられた。最近に於ける優良燒結鐵の動向としては、被還元性の良い従つてファイヤライトの如きものを生成せしむべきではないと云う方向に向ひつゝあるが、一方その強度も忽に出来ず、成可く強度を害ふことがない様にと云う要望も強い。優良燒結鐵については今後實際の燒結鐵に依る高爐作業の成績に俟たねばならぬが一方に於て、酸化鐵粒子の生成状態及び matrix を形成すると考へられる人工鐵物の鐵物學的組織とその被還元性の決定に期待する所も大きい。例へばファイヤライトを生成せしめてもその被還元性の低下は多孔質と云う性質によつて補はれ得ると云う主張の如きも、ファイヤライトの還元が如何に困難であるかと云うことを知れば、燒結鐵の多孔性と云うことを過信する危険は少いであらう。以上の如き觀點から先づファイヤライトのガス還元の舉動を検討し、順次 FeO-SiO₂-CaO 系, Fe₃O₄-SiO₂-CaO 系, Fe₂O₃-SiO₂-CaO 系等鐵の複合酸化物の鐵物學的組成及びそのガス還元の舉動を検討することは實際問題に關しても重要であるばかりでなく、鐵物學的にも興味深い課題である。

茲にはその一段階として、赤鐵鐵、磁鐵鐵、Wüstite についてその被還元性を検討すると共に、人工ファイヤライトについて 900~1,100°C に亘り CO 及び H₂ に依る還元の舉動を検討した結果について報告する。

II. 實驗方法

人工ファイヤライトについては可成く不純物の少いファイヤライトを作ること、還元試料としては可成りの大いさを有すること、高温に於ける還元中に坩堝との反應を少くすること等の點を考慮して次の如くして作られた豫め 40%CO-60%CO₂ 1,000°C にて豫備還元して作りたる Wüstite の粉末と SiO₂ (石英砂粉末)とをファイヤライトの組成に混合し、1,100°C~1,200°C; 40%CO-60%CO₂ 氣流中にて Ni ボートにて豫備燒結せしめる。一度40%粒碎し再び小さな Ni ボートに入れて1,250°C; CO-60%CO₂ 氣流中にて短時間熔融せしめ、酸化を防ぎつゝ冷却する。Ni ボートを外してカーボラダムにて長さ15mm, 幅6mmの板狀に約1gになる迄削り落して成形する。それを細い Ni 線にて結びそのまま石英紐を用いて石英スプリングバランスに垂し、N₂ 氣流中で加熱して所定の還元温度に加熱し、50c.c./minのCO又はH₂を通じて還元を行い、讀取顯微鏡にてスプリングの伸びの變化を讀んで還元曲線を求める。酸化鐵の試料も