

Table 2. Relation between Ti, Sb and Bi on the formation of spheroidal graphite.

Mark	Si%	Ti%	Sb%	Bi%	Spheroidal graphite (%)	Pearlite in matrix (%)
T0S3	2.72	0.010	0.004 <sub>2</sub>	No addition	100	95
T0S4	2.80	0.013	0.013	//	80	100
T4S2	2.56	0.040	0.004 <sub>1</sub>	//	90	90
T4S4	2.72	0.042	0.021	//	50	100
T8S2	2.67	0.084	0.004 <sub>2</sub>	//	80	85
T8S4	2.66	0.073	0.023	//	20	100
T0B3	2.77	tr.	No addition	0.001 <sub>5</sub>	90	80
T0B4	2.85	tr.	//	0.002 <sub>8</sub>	70	85
T2B3	2.94	0.021	//	0.001 <sub>8</sub>	80	70
T4B3	2.76	0.042	//	0.001 <sub>7</sub>	60	80
T6B3	2.98	0.060	//	0.002 <sub>1</sub>	30	90
T8B3	2.68	0.062	//	0.002 <sub>1</sub>	30	90
T8B4	2.82	0.078	//	0.003 <sub>8</sub>	5	100

Sb の順に弱くなっている。また肉厚によつても相当左右される。

2. Sb, Pb 及び Bi の球状化阻害作用は Ti 含量の増加と共に強く影響されることが実験的に確められた。

### (6) 高炉々床における Ti 化合物の挙動について

(Ti-ベアーの作成とその熔解)

Study on the Behaviour of Ti-compounds in Blast Furnace.

(Making of the Ti-Bear in Laboratory and its Fusion.)

B. Etō.

富士製鉄, 室蘭製鉄所 恵藤文二

#### I. 緒言

普通の含 Ti 高炉鉄中の Ti は殆んど総て TiC の形で存在するが或る種の鋳物または高炉々床固結物中には屢々 Ti の窒化物またはシアン化物が発見される。高炉々床

における Ti-化合物の挙動については高炉原料として砂鉄を使用する研究に伴つて内外に多くの研究があり、高炉に装入した TiO<sub>2</sub> は炉内を降下するにつれ還元され、炉床に難溶性の固結物を生成して高炉操業を不能にするとしている。即ち従来の研究では高炉に装入された TiO<sub>2</sub> が還元されしかもその量が一定量以上になれば Ti-ベアーが生成し、このものは一度生成すると仲々溶解除去する事が困難であると考えられている。本報においては実験室的に Ti-ベアー類似の固結物を作成し、これを種々の雰囲気あるいは試験条件の下に試験してその挙動を調べると共に、Ti-ベアーの成因についても検討した結果、その成因について一応の結論をうると共に Ti-ベアーの溶解除去法についても興味ある事実を知つたので報告する。

#### II. 試料

##### a. 鋳滓

考察の複雑化をさけるため Table 1 に示す如き SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 系人工鋳滓に TiO<sub>2</sub> を添加したものをタンマン電気炉を用いて作成した。Table 1 に示すものは還元性雰囲気中で C-棒を用い攪拌しながら作成し

Table 1. Chemical compositions of the slag containing Ti-lower oxides.

Sample No.		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Ti (as TiO <sub>2</sub> )
1-A	Addition	32 g	17 g	40 g	6 g	—
	Analysis	33.40%	19.56%	41.50%	5.81%	—
3-A	Addition	32 g	17 g	40 g	6 g	0.2 g
	Analysis					0.153%
4-A	Addition	32 g	17 g	40 g	6 g	0.5 g
	Analysis					0.420%
5-A	Addition	32 g	17 g	40 g	6 g	1.0 g
	Analysis					0.835%
6-A	Addition	32 g	17 g	40 g	6 g	2.0 g
	Analysis					1.55%
7-A	Addition	32 g	17 g	40 g	6 g	3.0 g
	Analysis					2.52%
8-A	Addition	32 g	17 g	40 g	6 g	5.0 g
	Analysis					4.54%

た含 Ti 低級酸化物鉍滓であるが、この外に同一組成の含  $TiO_2$  鉍滓も作成した。鉍滓は総て 80 メツシュ以下に粉碎して試料とした。

#### b. 銑鉄

電解鉄、電極層、Fe-Si、Fe-Mn を用い高周波電気炉により Table 2 の如き成分の純銑鉄を作成し、これを 40 メツシュ以下 20%、80 メツシュ以下 80% に粉碎して試料とした。

Table 2. Chemical analysis of the pure pig iron.

C	Si	Mn	P	S	Ti
3.23%	2.58%	0.40%	0.014%	0.021%	nil.

### III. 実験方法

鉍滓粉 10g と銑鉄粉 20g をよく混合してアルミナ製ボートに入れ、エレマ電気炉中にて各種雰囲気中で加熱溶解した。加熱は炉内を完全に試験雰囲気にした後 1200°C 迄は 75分 で昇温し、1200~1400°C は 60分 間で昇温した。1400°C になるとこの温度に 60分 間保つた後スイッチを切り、試験雰囲気中で常温迄冷却した。試料は銑鉄と鉍滓の分離状況、色沢等を調査した後、分離銑鉄の化学成分および顕微鏡組織を調べた。

なお全試験を通じて  $N_2$  は常に  $H_2$  で還元した Cu とピルガロール苛性加里溶液を用い 0.00~%  $O_2$  以下の純度にしたものを 0.32l/mn 流し、 $H_2$  はポンペのものを 0.50l/mn 流した。

### IV. 実験結果

1)  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$  系鉍滓に Ti 低級酸化物を含有せしめたものと純銑鉄とを純  $N_2$  気流中で 1400°C-1h 加熱する時は鉍滓中の Ti 含有量が増加するにつれ鉍滓の流動性が低下し、銑鉄と鉍滓の分離が悪くなり、高炉々床に生成する Ti-ベアーと推定される固結物が生成する。Fig. 1 はその状況を示すものである。

2) 上記 Ti-ベアーは  $N_2$  気流中に少量の  $O_2$  が存在する時は生成しない。また一度生成した Ti-ベアーはこれに少量の  $O_2$  を送入することにより比較的容易に除去できる、2.0%  $TiO_2$  を添加した含 Ti 低級酸化物鉍滓より作成したものは 0.04l/mn で 40 分間、3.0%  $TiO_2$  を添加したものでは 0.07l/mn で 20 分間の  $O_2$  送入で完全に溶解除去できる。Fig. 2 は 7-A 鉍滓により作成した Ti-ベアー(7A-1)について  $O_2$  送入試験を行なった結果を示す。

3) Ti-ベアーが  $O_2$  添加により溶解される時の色沢

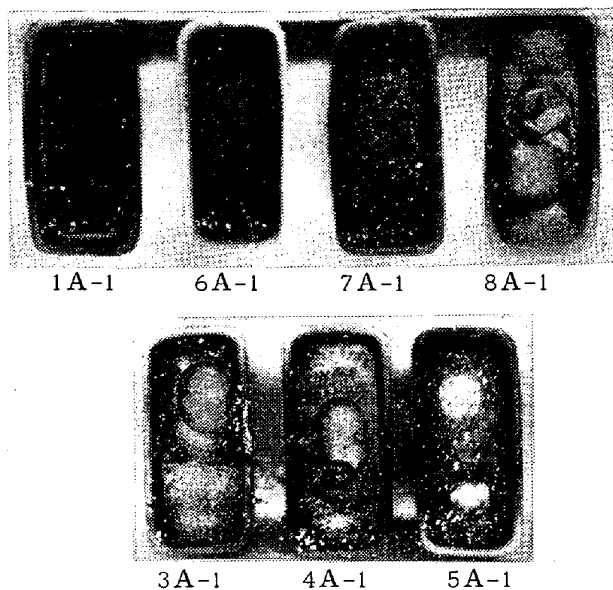


Fig. 1. Showing the distribution of pig iron grains in the slag containing Ti-lower oxides. Samples were heated in pure  $N_2$  at 1400°C-1h.

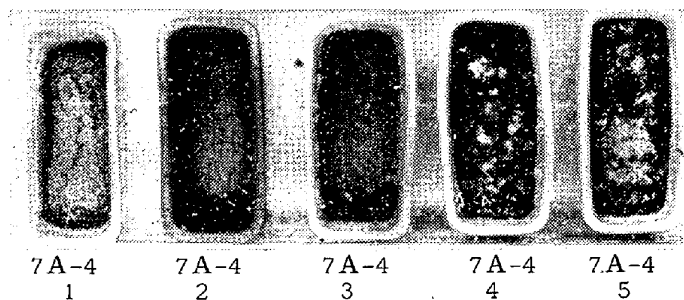


Fig. 2. Showing the fusion test series of 7A-1 Ti-bearing owing to oxygen addition.

Test No.	Oxygen enriched	
	Volume l/mn	Time (mn)
7A-4~1	0.005	5
7A-4~2	0.04	5
7A-4~3	0.04	20
7A-4~4	0.07	20
7A-4~5	0.08	20

の変化は赤銅色(又は焦茶色)→黄色→白色(又は帯緑白色)→茶(又は褐)の如くであり、滓質の変化は素焼質→熔岩質(又は岩石質)→中間質→ガラス質の如くである。

4) Ti-ベアーの成因は試験の際の色沢の変化、重量変化、実験条件、試験後の試料の状況等から鉍滓中に生成する  $TiN$  または Ti-シアン化物が鉍滓の流動性を害し銑鉄の分離を困難にするためであることは確である。

5) 含 Ti 低級酸化物のみを純  $N_2$  気流中で加熱しても  $TiN$  または Ti-シアン化物は生成せず、従つて流動性は良い。Ti-ベアーの生成には触媒としての Fe の存在

が必要なようである。

6)  $N_2$  の存在しない純  $H_2$  気流中では鉍滓中に Ti-低級酸化物が存在しても Ti-ベアーは生成しない。すなわち Ti-低純酸化物は Ti-ベアーの成因とはならない。

7) 銑鉄の黒鉛組織は  $N_2$  気流中で含 Ti 低級酸化物鉍滓と共に溶解する時は鉍滓中の Ti% の増加に従って片状から共晶微細黒鉛に変化するが、含  $TiO_2$  鉍滓と共に溶解する時はこれと反対の傾向を示すようである。

8) 鉍滓中の Ti-含有量が増加し、従って銑鉄中の Ti% が増すと鉍滓中の  $SiO_2$  は還元され易くなり、銑鉄中の Si% は増加する傾向を示す。

## V. 結 論

以上の実験結果により Ti-ベアーの生因を確かめると共に Ti-ベアーが  $O_2$  送入により容易に溶解除去されることを知つたが、この事実は最近の高炉富酸素送風による高炉ガス中の  $N_2$  濃度の減少または金森氏等の高炉々底吹精法等により Ti-ベアー生成の抑圧または除去の可能性を生むものと考えらる。

## (7) 高珪酸焼結鉍の被還元性と強度に関する研究

### Study of Reducibility and Strength of High Siliceous Sintered Iron Ore Lumps.

T. Ikeno, et alii.

富士製鉄, 室蘭製鉄所研究所

理○池野輝夫・理 林 高朗・鈴木敬啓

## I. 研究要旨

褐鉄鉍は磁鉄鉍と異り、結晶水を有し熱間収縮が著しく、十分な強度を有する焼結鉍を製造するためには燃料の配合量を多くせねばならずその結果典型的な溶融型の

焼結鉍となり、含鉄珪酸の生成量多く被還元性が劣化するといわれ、これに反し磁鉄鉍は拡散型の焼結鉍がえられ易く少量の燃料で強度ならびに被還元性が共に良好な焼結鉍がえられるといわれている。

当室蘭製鉄所は立地条件より褐鉄鉍の使用量が多く、また珪酸の高い褐鉄鉍は富鉍に比較しその埋蔵量はかなり多い。然るに前記の如く褐鉄鉍を原料とした焼結鉍に強度と被還元性を共に要求することは困難であるため、原料中にどの程度の珪酸量が強度ならびに被還元性にどの位の影響を与えるか、また磁鉄鉍と褐鉄鉍の配合原料の場合にはどうなるかを実験により明らかにした。実験方法は既知の珪酸量の褐鉄鉍単味原料及び当所に準じた配合原料を 30 kg 焼結試験鍋により燃料量を変えて種々の焼結鉍を作り、落下強度と  $H_2$  による塊状焼結鉍の被還元性測定実験の結果、褐鉄鉍単味の場合は、 $SiO_2$  6・20%, コークス 8% 以上で明らかに所謂珪酸鉄が X 線分析により認められ、 $SiO_2$  の増加、コークスの増加に従い強度は増すかわりに被還元性が急激に劣化し 60% 以上の強度とゴア 2" 鉍石と同程度の被還元性を有する焼結鉍をうることは困難である。

$SiO_2$  6・20% 以下の場合には明らかでない。これに反し当所の如く磁鉄鉍系原料 56%, 硫酸滓 7・0%, 褐鉄鉍 37% の配合原料の場合にはその褐鉄鉍の最大  $SiO_2$  24・4% でも 60% 以上の強度とゴア 2" と同程度の被還元性をうる事ができる。また配合原料の場合に 6% のコークス比でいわゆる珪酸鉄は X 線分析に認められなかつた。

以上の如く高珪酸褐鉄鉍を焼結原料とする場合に磁鉄鉍系の返粉、砂鉄、輸入粉、スケールと配合することにより強度の高いかつ良好な被還元性の焼結鉍を製造しうる可能性を確認した。

## II. 実験方法

焼結原料には Table 1 に化学成分を示す 4 種類の褐鉄鉍と当所で使用している配合原料を用い、単味試験の

Table 1. Type and analysis of ores investigated.

District	Type	C.W.	T.Fe	$SiO_2$	Mn	P	S	$Al_2O_3$	MgO	CaO
Akanuma Tokushun- betsu Asari Karurusu	Goethite	2・60	50・88	6・20	0・03	0・124	0・632	5・69	0・18	0・12
	〃	14・3	48・16	13・95	0・02	0・059	0・240	2・59	0・34	0・06
	〃	8・16	45・29	26・40	0・05	0・043	0・387	2・05	0・04	0・03
	〃	15・04	49・51	10・10	—	0・057	0・402	2・49	0・38	0・05
Larrap	Magnetite	2・52	55・34	9・70	—	0・137	1・60	2・51	2・45	2・01
	Sand iron	—	60・87	2・00	—	0・047	0・062	—	—	—
	Pyrite cinder	1・20	58・40	9・60	—	0・020	0・967	—	—	—
	Mill scale	0・59	73・40	0・29	—	0・023	0・048	—	—	—
	Return	1・03	69・42	6・90	—	0・069	0・175	—	—	—