

抄 録

— 原 料 —

焼結における予熱空気の使用

(D. F. BALL, J. M. RIDGION: Proc. Blast Furn., 19 (1960) 409~428)

焼結上層部におよぼす点火の効果についてはすでに広く研究されてきたが、この問題の継続として点火直後に予熱空気を 사용하여焼結を行なう効果についても研究された。余分の熱は、焼結層の上部でガス体燃料を燃焼するか、または熱交換器中で空気を予熱することによって導入することができる。

試験鍋では層厚を 2", 6", 12" に変え、その場合の返鉱は 40%, 40%, 34% と配合した。予熱実験は焼結鍋の上部にフードを置き、270~300°C の熱風を導入した。

試験の結果、国内鉱石（リンコルンシャー、ノーザンプトンシャー）の配合原料で、焼結過程の最初の 3 分の 1 に予熱空気をを用いると、コークス必要量は 6.0% から 5.1% に 15% 減少した。また総熱必要量は 9% 引き下げられた。点火中の入熱の最適比率は、表面のスラグ化を避けるために、点火中に全入熱を凡そ 25% 低下させることが必要だった。

輸入鉱石（クリーブランド、スウェーデン、メディテレーニアン）の配合原料を焼結するとき、予熱空気の使用によつてコークス必要量が減少するかどうかは使用銘柄によつて異なつた。スウェーデン鉱では予熱空気の使用でコークスの必要量を約 20% 減少させ得たが、全熱所要量は変化しなかつた。

点前中および点火後の両方に予熱空気をを使用することは熱的には効果がなかつた。

点火前に熱風で事前乾燥する効果が調べられた。これは焼結に必要とするコークス量を減じはするが、しかしこのために余分のストランド長さが要るとが、この空気を送る動力費と節約コークス量とが相殺してしまうなど相当経済的には困難な方法と思われる。

また three layer system（点火前の予備乾燥と double flame front sintering とを組み合わせた方法。後者は燃料含有量の異なる 2 種の原料を用意し、最初底部層のものを装入点火し、その上に上部層の原料を装入点火し、同時に上と中間とより焼結を進める方法）を試験したところ、空気必要量は焼結鉱トン当たり約 20% 減少し、焼結鉱の歩留と強度も普通の方法のものと同様またはそれ以上の良い結果を得た。（下村泰人）

— 製 鉄 —

高炉およびコークス炉の熱的な問題を解析するダイレクトアナログ型計算機 (VICTOR PASCHKIS: Proc. Blast Furn., 19 (1960) 544~561)

大きなスケールの計算機には 3 つの型が良く知られている。第 1 のものはデジタル型計算機である。これは

加減乗除の 4 つの基本的操作を行ない、1 分間最大 100 万位の操作をする。これは指示を記憶し比較も行なう。第 2 のものはインダイレクトアナログ型である。これで常微分方程式も解ける。デジタル型に比しはるかに安価だが、精度が劣る。第 3 のものはダイレクトアナログ型で本論文で記述するものである。これは偏微分方程式が解け、精度もインダイレクトアナログ型と同じ位である。ダイレクトアナログ型計算機は高炉やコークス炉の操業者にとつて興味ある特性を有している。他の 2 つの型のものは、数学者や電気技術者などの専門家を必要とするが、これはあまり専門家を必要としないで、少しの練習でよい。この計算機は熱伝導、拡散、熱交換などの問題を解くのに多方面に利用され得る。

ダイレクトアナログ計算機が如何に熱の問題に応用しうるかの原理が述べられる。そうして高炉、コークス炉の熱的問題を如何に扱えばよいか、例をあげて説明する。

熱風炉に関しては 3 つの問題がある。第 1 はチェッカーの設計である。第 2 は天井の許容最高温度によつて定まる、ガス通入期の終点について。第 3 は、熱風炉を出る空気の温度を低下せしめず、一定の温度に保持する方法についてである。いずれもこの計算機で解決できる。

高炉は 1 つの大きな熱交換器であり、熱の移動、反応などを考慮してその操業を解析しうる。また高炉のレンガ積み設計も行なえる。

熔鉄の取鍋の大きさ、形、ライニング厚さは運搬中の温度低下と関係するが、これも計算によつて決められる。高炉の炉床を全部カーボンで積むことは高価なので、カーボンと普通耐火材とをいかに使えばもつとも有利かが計算機で研究された。その結果のいくつかの図が示されている。

コークス化の過程は、反応が行なわれるので計算するのはなかなか困難である。装入物の熱的な特性の知識が不足しており、将来は計算可能と思われる。（下村泰人）

Fe-S-C, Fe-Mn-S, Fe-Mn-C 系熔融合金の表面張力 (V. TSZIN-TAN, et alii: Izvestiya Akad. Nauk, SSSR, O.T.N. Met & Toplivo, (1961) No.1, 15)

Fe-S-C, Fe-Mn-S および Fe-Mn-C 系熔融合金の表面張力を定置法で測定した結果、Fe-S-C 系の表面張力 σ は炭素濃度に無関係で、S の活量 a_s の函数となる。Gibbs 式 $P = -1/RT \cdot d\sigma/d \ln a$ より求めた最大吸着量は $a_s = 0.03$ の場合であり、Fe-S 系と同じく $14 \cdot 60 \cdot 10^{-10}$ moles/cm² となる。これは Fe-S, [C] = 2.13% および [C] = 3.95% の Fe-C-S 系で、それぞれ [S] が 0.03, 0.016, 0.009% に対応する。このさい吸着層における 1 分子の吸着面積は $11 \cdot 38 \cdot 10^{-6}$ cm² であり、Fe-S 系と同様に Fe-S-C 系でも、表面層は FeS と S イオンを占める。Fe-Mn-S 系の σ は [Mn] とともに減少し、[Mn] が 0.64% より 1.07% に増加すれば最大吸着量は $13 \cdot 86 \cdot 10^{-10}$ moles/cm² より $12 \cdot 57 \cdot$

10^{-10} moles/cm² に減少し、熔鉄内部の [S] は 0.035% より 12.57×10^{-10} moles/cm² に減少し、熔鉄内部の [S] は 0.035% より 0.015% に減少し、Mn は熔鉄内部より表面層へSを追出す。本系では1分子の吸着面積は、[Mn] 0.64% および 1.07% でそれぞれ 11.98×10^{-16} cm², 13.21×10^{-16} cm² となる。FeS と MnS の分子半径より、[Mn]=0.64% では主に FeS(88.82% FeS, 16.18 MnS), [Mn]=1.07% では MnS(63.64% MnS, 36.36% FeS) が表面層を占める。Fe-Mn-C 系の σ は Mn および C 濃度の増加とともに単調に減少するが、高温 (1570°C) では Fe-Mn 系熔融合金の自由容積がきわめて大で、浸入型に溶解する炭素は表面層における Fe および Mn 原子の濃度および配列に本質的な影響を与えない。本系の σ の温度函数を求めると、1550°C に σ の極大値が認められ、 σ の温度勾配は Fe-C 系より急となる。一定 [C] では、温度上昇とともに、自由容積は大となり、Fe 原子および Mn 原子同士間の作用力に対する C の影響が小となる。

(大森康男)

溶鉄炉における天然ガスの利用

(J. C. MORELAND: Blast Furn. & Steel Plant, 49 (1961) No. 4, 317~323)

炭化水素系燃料をコークスの代りに使用することは数年前から鉄鋼関係では興味を持たれていた問題であった。Lone Star Steel Co. では 1953 年頃から溶鉄炉への天然ガス吹込について検討を加え、1959年11月以降はこれを連続的に実施している。使用している溶鉄炉は湯溜直径が 27 ft, 内容積 44,300 ft³ で、熱風炉は3基付属している。鉄石は高珪酸質のもので、石灰、コークス使用量は多く、通常 1.25% Si, 0.030% S の平炉鉄を製造している。

天然ガスの吹込方法としては、補助羽口の設置、既設羽口の改造も考えられたが、工事期間、費用などの点から、直接、送風支管内へ吹込むことにした。

80 psig の圧力の天然ガスを 4 in 配管から 1 in 不銹鋼製パイプを通じて送風支管内に吹きこむ。配管には流動制御装置、流量記録計、逆火防止用安全弁などが付属しており、また吹込パイプにはチェックバルブが付属している。吹込パイプは 3/4" インコネルパイプ 3 フィートおよび長さ 6 in 径 1/2" のインコネル製ノズルで構成されている。

炉内へ吹込まれた天然ガスは O₂ と反応して CO+H₂ を生ずる。この反応により通常はコークスと反応していた酸素が減少するので、ガス吹込を行なうときにはコークス配合量を少なくしなければならない。しかし同量の酸素の消費により発生する熱量は炭化水素の分解ならびにガスの温度を上げるための潜熱を必要とすることから、天然ガスの場合の方が少ない。そのため炉内の温度平衡を保つためには、天然ガス 1% につき熱風温度を 100°F 上げる必要がある。炉頂ガス中の H₂ および CO は天然ガスの添加により増大し、発熱量が大きくなる。そのため熱風炉の温度が上昇し、熱風温度は従来 1100°F 以上となることはほとんどなかつたのに対し、1450°F が容易に持続される。天然ガス 2% 吹込時および 3% 吹込時におのおの熱精算を試みた。その結果では所要全熱

量が 6% および 9% の低下を示した。炉頂ガス温度は従来 1100°F 以上であり、スキップ中に水を添加して 300~400°F に冷却していたが、天然ガス吹込後はこれが低下した。吹込により炉胸部における還元ガス濃度が増大し、カーボンソリューションは低下する。

天然ガス吹込操作の結果、3% の吹込、熱風温度 1312°F で、生産量は 30% 増大し、コークス比は 20% 低下、熱風温度は 25% の上昇を示した。燃料コストは 17% 低下し、総合コストは 15% の低下を示している。

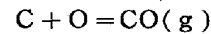
(河合重徳)

— 製 鋼 —

熔鉄中の炭素と酸素間の反応の熱力学

(A. YU. POLYAKOV, et alii: Izvestiya Akad. Nauk, SSSR, O.T.N. Met & Toplivo, (1961), No. 1, 1)

熔鉄中の炭素、酸素間の反応の ΔF°



を、さきに著者らが独立に求めた (1), (2) 式の ΔF°

$$\frac{1}{2} \underline{O}_2(g) = \underline{O} \quad \Delta F^\circ = -16990 - 6.82T \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\underline{C}(g) = \underline{C} \quad \Delta F^\circ = 2500 - 8.50T \quad \dots\dots\dots (2)$$

より次式として与え

$$\underline{C} + \underline{O} = \underline{CO}(g) \quad \Delta F^\circ = -13610 - 4.88T \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\log K (= P_{CO}/a_C \cdot a_O) = 2975/T + 1.06 \quad \dots\dots\dots (3')$$

黒鉛抵抗炉を用い CO \approx 1 atm, A = 1 atm, 真空中の各条件で次式

$$K f_C \cdot f_O = P_{CO} / [\%C][\%O] = K' \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\log f_C + \log f_O = \log K' - \log K \quad \dots\dots\dots (5)$$

の $\log K'$ と [%C] の関係を 1500°C, 1600°C および一部高炭素濃度では 1350°C の実験を行なつた。その結果 (i) 熔鉄中の酸素溶解度は $P_{CO} \approx 1$ atm, A = 1 atm, 真空中の条件の順に減少するが、炉内圧 0.05 atm 以下では酸素含量の低下は認められない。(ii) 鉄浴上の P_{CO} と C の脱酸力に関する (i) の結果は比較的炭素の低い場合で [%C] > 1.5% では炉内の P_{CO} に無関係となる。(iii) また [%C] > 1.5% では 1350~1600°C の範囲で、酸素含量は温度に無関係となる。

$\log K'$ と [%C] の関係は、[%C] < 1.5% では $P_{CO} = 1$ atm のときのみ、[%C] > 1.5% ではすべての条件で直線で与えられる。1500°C において、この直線は

$$\log K' = 2.68 - 0.19[\%C] \quad \dots\dots\dots (6)$$

著者らの測定範囲では、 $\log f_C^{(O)}$ および $\log f_O^{(O)}$ は無視しうるので

$$\log f_C = \log f_C^{(C)} + \log f_C^{(O)} = \log f_C^{(C)} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$\log f_O = \log f_O^{(O)} + \log f_O^{(C)} = \log f_O^{(O)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\text{ゆえに } \log f_O^{(C)} = -0.19[\%C] - \log f_C' \quad \dots\dots\dots (9)$$

さきに求めた (10) 式

$$\log \gamma_C = -0.21 + 4.30N_C \quad \dots\dots\dots (10)$$

(ここに γ_C は黒鉛を基準状態とした炭素の活量係数、 N_C は炭素の分子分率を表わす。)

(10) より (11) 式

$$\log f_C^{(C)} = 2.40[\%C]/12 + 0.44[\%C] \dots(11)$$

$$\begin{aligned} \text{したがって } \log f_O^{(C)} &= -0.19[\%] \\ &- 2.40[\%C]/12 + 0.44[\%C] \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

を与えている。 (大森康男)

—物理冶金—

鉄—炭素系状態図におけるオーステナイト固相線の改訂 (M. G. BENZ, J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 221 (1961) No.2, 323~331)

鉄—炭素系状態図としては, M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, 2nd. ed. (1958), [McGraw-Hill]に記載されている状態図が広くもちいられているが, その状態には尚不正確なところが多い。著者らは, オーステナイトとオーステナイト飽和融液との拡散セルをもちいてオーステナイト固相線の再測定をおこなった。試料の熔製には Mn<0.001, P=0.003, Si=0.001, S=0.004, Cu<0.001, Cr<0.003, Ni=0.008, Mo<0.004, V<0.002, Co=0.005, Sn<0.003, Al<0.003, O=0.05 (各 wt.%) の純鉄と, 分光分析により高純度の保証された炭素とをもちいた。試料は 99.7% 純度のアルミナるつば内に入れ, 乾燥純アルゴン気中におき, 温度測定は Au および Pd の融点で補正した Pt-Pt-Rh(10)熱電対と電位差計により行なつた。

測定値は最小自乗法により整理し, オーステナイト固相線はつぎの直線で表わされる。

$$t (^{\circ}C) = 1528.4 - 117.9 \times (\text{wt.}\%C), \quad (t: \text{温度})$$

この結果と従来の状態図とを比較検討し,

$$\delta (0.10\%C) + L (0.51\%C) = \gamma (0.16\%C)$$

の包晶反応温度は 1499°C とした。提示されている改訂状態図のその他の主要点はつぎのとおりである。(温度は °C で示す。)

純鉄の融点: 1536°, 純鉄の δ-γ 変態点: 1392°,

純鉄の γ-α 変態点: 911°,

共晶反応

$$\text{Fe-C系: } L(4.26 \text{ wt.}\%C) = \gamma(2.11 \text{ wt.}\%C) + C,$$

$$\text{Fe-Fe}_3\text{C系: } L(4.30 \text{ wt.}\%C) = \gamma(2.14 \text{ wt.}\%C) + \text{Fe}_3\text{C}$$

共晶反応温度

Fe-C 系: 1153°C, Fe-Fe₃C 系: 1147°C,

共析反応温度

Fe-C 系: 738°C (共析組成: 0.69 wt. %C)

Fe-Fe₃C 系: 727°C (共析組成: 0.765 wt. %C)

尚, 等活動度曲線の改訂図も示してある。(阿部秀夫)

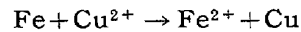
一分 析—

酸化鉄を含む鉱石, スラッグ中の金属鉄の定量

(M. G. HABASHY: Anal. Chem., 33 (1961) No.4 586~588)

酸化鉄共存の試料中の Met·Fe 定量法としては古くから HgCl₂ 法, FeCl₃ 法, CuSO₄ 法, KCuCl₂ 法などが知られているが, これらの方法では分析前あらかじめ試料を粉砕して微粉としておかねばならない。しかし粉砕の過程において Fe の損失の可能性が大である。一方粗粒の場合は試料が完全に溶解せず, いずれにしても低値を得るおそれがある。これに対し著者の方法は, CuSO₄ に触媒として Hg を加えた溶液で試料を処理し, 粗粒の場合も反応を迅速かつ完全におこなわせるようにしたもので, これによつて海綿鉄, 鋼滓, 焼結鉱等粉砕の困難な試料中の M·Fe を定量可能とした。

Met·Fe は CuSO₄ 溶液中において, つぎの如く Cu と置換



して FeSO₄ となつて溶解し, 当量の Met·Cu を折出する。しかし, 従来の方法では折出した Met·Cu が Met·Fe の表面に付着し反応の進行を妨害するために, 試料の粒子が大きいと完全に溶解し難くなる。本法のように, これに Hg を加えると析出した Met·Cu は Hg とアマルガムをつくり, Met·Fe の表面から除去されるために, 粗粒であつても反応は順調に進行し, 試料を完全に溶解することができる。

たとえば, 純 Met·Fe を飽和 CuSO₄ 溶液中に入れた場合, 時々振とうした程度では 33 日たつても完全に溶解できないが, Hg を触媒として加えれば 1 時間で完全に溶解し, 理論値と一致した結果が得られる。分析操作の概要はつぎの如くである。

試料 0.2~1g を水 20ml, 結晶 CuSO₄ 10g および Hg 1ml を加え, 加熱して煮沸するに至らせる。つぎにこれを空気と遮断し室温に冷却し, 1 時間 300 r.p.m で振とうする。濾紙をもちいて濾過し, 過剰の CuSO₄ を除去する。水で Cu イオンのなくなるまで洗浄する。著者はこの場合洗浄後の濾液 200ml を電解し, 白金極に析出する Cu が 0.0003g 以下となるまで洗浄をおこなつた。

析出した Met·Cu を含む濾紙上の沈殿は 5% HNO₃ 100ml で溶解し, Cu²⁺ 溶液とする。この溶液につき電解法で Cu を定量し Met·Fe 量を算出する。定量結果の 1 部を Table 1 に示す。(若松茂雄)

Table 1. Met·Fe 定量結果の比較

試 料	粒 度 (mm)	Metallic Fe (%)				
		HgCl ₂ 法	FeCl ₃ 法	旧 CuSO ₄ 法	KCuCl ₂ 法	本 法
海 綿 鉄	2.5~3.0	13.36	11.98	30.16	35.70	62.35
	1.0~2.0	16.52	18.11	35.25	38.18	58.33
	0.5~0.75	22.15	27.78	42.28	46.50	58.28
鋼 滓	<0.05	6.68	6.65	6.89	6.65	6.72
		6.69	6.71	6.98	6.72	6.79
		6.78	6.77	7.08	6.63	6.69