

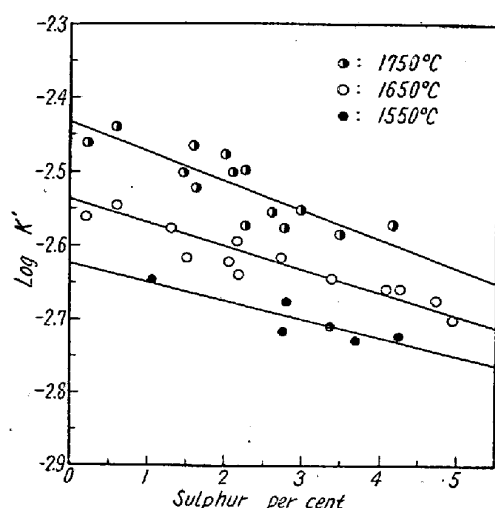


Fig. 3. Relation between  $\log K'$  and  $\% S$   
 $\log K'$  と  $\% S$  との関係は大体において直線で表わされ、 $\log K'$  を 0  $\% S$  迄内挿すれば真の平衡恒数  $K$  の値がえられる。

また硫黄の活量係数  $f_s$  は次式により求められる。

$$\log f_s = \log K' - \log K$$

Fig. 4 はかくして求めた  $\log f_s$  と  $\% S$  との関係を示したもので、著者らの求めたものは、Sherman, Elvander および Chipman 等の結果と大体において一致しているようである。

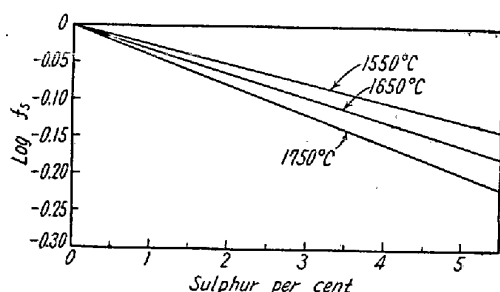


Fig. 4. Relation between  $\log f_s$  and  $\% S$

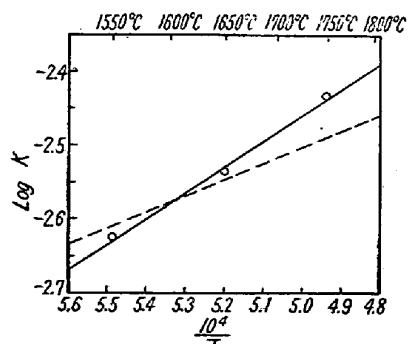


Fig. 5. Relation between  $\log K$  and  $1/T$

また Fig. 5 は  $\log K$  と  $1/T$  との関係を示す。図中実線は著者らの結果を表わし、破線は Sherman, Elvander および Chipman の結果を示す。著者らの結

果は次式によつて表わされる。

$$\log K = -3500/T - 0.710$$

#### IV. 結 言

(1) 炭素管抵抗炉を用いて、1550°C, 1650°C, 1750°C における  $H_2S-H_2$  混合ガスと熔鉄中の硫黄との平衡を 0~5%  $S$  の範囲内において測定した。

(2) 平衡恒数と温度との関係、活量係数などを求めたが、著者らの結果は Sherman, Elvander および Chipman の結果と比較的よく一致した。

### (33) 含チタン鉍滓と熔鉄の反応について

#### Reactions between Molten Slags Containing $TiO_2$ and Pig Iron

R. Sato.

日曹製鋼, 技術部 工 佐 藤 良 吉

#### I. 緒 言

含チタン鉄鉍 (titaniferrous iron ore) は、世界各地に大鉍床の発達がみられ、これを製鉄原料として利用することは興味ある問題である。わが国においても、塩基性母岩の胚胎した砂鉄が 5~15% の  $TiO_2$  を ilmenite ( $FeO \cdot TiO_2$ ) の形で含有するものが多く、その製錬に種々の困難があることは周知の事実である。含チタン鉄鉍の高炉製錬は、すでに 19 世紀末ごろから試みられているが、いずれも鉍滓中の  $TiO_2$  が増加すれば、その流動性がいちじるしく低下し、羽口の汚損、閉塞等の障害を起し、遂に操業不能の状態に至ることを報告している。これは高炉に装入された  $TiO_2$  が、炉内を降下するにつれて還元され、高融点の  $Ti$  の窒化物、炭化物、シアン化物等を生成するために起る現象であり、高炉に限らず電気炉製鉄においても、強塩基性鉍滓を使用すれば全く同様な障害を起す。これらの製錬上の困難を解決し安定な製錬操業を可能ならしめるためには、含チタン鉍滓と熔鉄の間の冶金反応を解明する必要がある。しかしながら現在の所、含チタン鉍滓の物理化学的性質、あるいはそれと熔鉄との化学平衡等に関してはほとんど研究が見当たらない。したがって著者はこの問題について、まず電気製鉄炉および試験用小型高炉を用いて含チタン砂鉄の製錬試験を行い、その結果について化学平衡論的および数理統計学的考察を加え、含チタン鉍滓と熔鉄の反応を推論し、さらに鉍滓の顕微鏡組織、熔融状態の電気

伝導度の測定等の実験室的研究により含チタン鉍滓の性状を考察した。この報告では、まず製鍊試験結果から製鍊反応について考察する。

## II. 電気製鉄炉および小型高炉による製鍊試験

CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 系を基礎とする製鍊鉍滓について、鉍滓組成と熔銑成分の関係を明らかにするため、著者は 1,000 KVA 単相電気製鉄炉により、含チタン砂鉄、Dungun 赤鉄鉍、石灰石装入量を種々の割合に変化せしめて 25 日間にわたり連続製鍊試験を実施した。砂鉄はすべて、酸性白土 3~5% を粘結剤として約 30×50 mm の卵型の団鉍に圧縮成型した後、700°C 附近で焼成したものを使用し、還元剤としては灰分 18~20% のコークスブリーズを鉍石トン当たり 220~290 kg 使用した。石灰石装入量、砂鉄団鉍と赤鉄鉍の装入比を種々変化させて連続操作を行い、4~5 h ごとに出銑し、銑鉄および鉍滓を分析する。また TiO<sub>2</sub> の還元のため操作困難となつた場合は、そのつど珪砂、赤鉄鉍を投入してふたたび操作を安定化し、製鍊試験を継続した。

著者はさらに、電気炉製鍊と高炉製鍊の難易を比較するため、赤鉄鉍に対して約 4 t/日 の能力を有する小型高炉により同様に製鍊試験を実施した。小型高炉は電気炉にくらべて、はるかに操作が困難であり、鉍滓の流動性がきわめて悪く、羽口の閉塞を起し易く、しばしば出銑困難となつたが、赤鉄鉍およびマンガン鉍の装入により炉況の回復を計り、試料採取の可能であつた 70 回の出銑について熔銑と熔滓を分析し、製鍊反応を考察することにした。

## III. 製鍊反応に関する二、三の考察

### 1. 電気炉における製鍊反応

炉内では、むろん常に還元反応が進行し、化学平衡に到達することはありえない。しかし炉床内において、多量の熔滓が熔銑と共存し、熔滓中の酸化鉄の還元がほとんど完了する程度迄進行する事実は、熔銑と熔滓の組成が準静的変化 (quasi-static process) に近い状態に変化するためと考えられる。したがって著者は、炉内反応に近似する化学平衡系を仮想し、相律を適用して独立変数の数を定め、製鍊試験によりえられた熔銑と熔滓の分析値を重相関統計により解析し、これにより炉内反応を推論した。電気炉製鍊試験の結果から、熔銑成分  $\underline{S}$ ,  $\underline{Si}$ , 鉍滓の  $\text{CaO/SiO}_2 = v$ , TiO<sub>2</sub> の間の関係は次の回帰方程式で示される。ただし、各成分の濃度はすべて重量% で示す。

$$\log \underline{S} = 1.50 \log (1/v) - 0.386$$

$$\log \text{TiO}_2 - 0.772 \log \underline{Si} - 1.516 \dots \dots \dots (1)$$

重相関係数  $r=0.78$

また鉍滓中の FeO も  $\underline{S}$  と同様に、 $v$ , TiO<sub>2</sub>,  $\underline{Si}$  の函数として表わされるが、 $\underline{S}$  との直接単相関も求められる。

$$\underline{S} = 0.013 \text{ FeO} - 0.0164 \dots \dots \dots (2)$$

Fig. 1 はそれぞれ図に附記した  $v$ ,  $\underline{Si}$ , TiO<sub>2</sub> の分析値範囲の中央値を (1) 式に代入してえられる一変系推定曲線と、製鍊試験結果とを図示したものである。

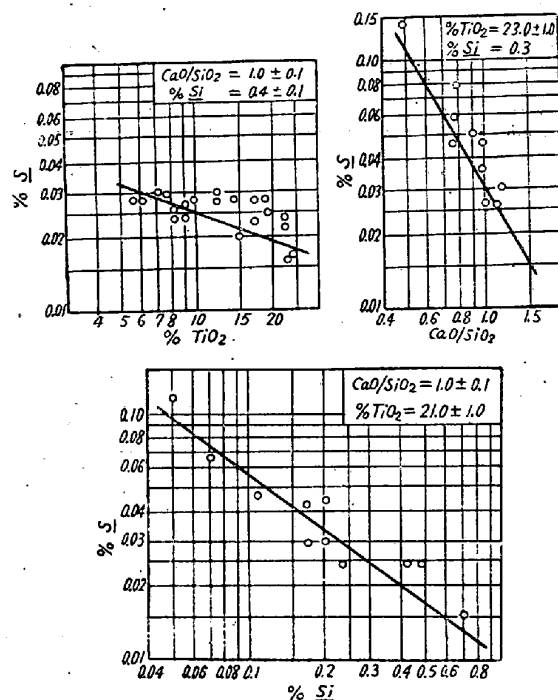


Fig. 1. Independent relationships of CaO/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and  $\underline{Si}$  with  $\underline{S}$  in electric furnace smelting.

これらの結果ならびに製鍊操作の観察から、電気炉製鍊における製鍊反応は次のごとく要約しうる。

熔滓中の TiO<sub>2</sub> は強力な両性酸化物であり、特に  $\text{CaO/SiO}_2 = 0.6 \sim 1.1$  の酸性鉍滓中では強力な塩基として作用し、SiO<sub>2</sub> の活量をいちじるしく低下せしめ、CaO の活量を大ならしめるため、SiO<sub>2</sub> の還元が阻止されて  $\underline{Si} = 0.02 \sim 0.4\%$  の低珪素銑がえられ、しかも相当な脱硫能を示す。さらに TiO<sub>2</sub> は FeO に対して SiO<sub>2</sub> と同様に酸性酸化物として作用し、FeO の活量を低下させるため、鉍滓中に 2~6% の FeO が残存しても高炭素低珪素の熔銑が安定に共存しうる。しかもこの FeO は  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiC}$  の還元を阻止し、安定な炉操作を可能ならしめる。しかし  $\text{CaO/SiO}_2 > 1.2$  となれば、鉍滓中の FeO の活量大となり、その還元消費とともに  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{TiC}$  の還元が起り、遂に操作不能となる。またこの範囲では SiO<sub>2</sub> と TiO<sub>2</sub> の作用が飽和点

に達し、 $\text{TiO}_2$  は  $\text{CaO}$  と結合し、 $\text{TiO}_2$  の活量もかなり大きく、 $\text{TiC}$  を生成し易い。しかし  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.6 \sim 1.1$  の範囲でも、 $\text{TiO}_2 > 35\%$  となれば、 $\text{TiO}_2$  の活量増加を防止しえず、 $\text{TiC}$  の生成が見られる。したがって、著者は製鉄鉾滓として  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.8 \sim 1.1$ 、 $\text{TiO}_2 < 33\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3=5 \sim 12\%$  の組成を標準として採用し、現在の電気炉製鉄を可能ならしめることができた。

## 2. 小型高炉における製鉄反応

製鉄反応の一般的推移は何等電気炉の場合と異なる所はない。しかし含チタン砂鉄の高炉製鉄は、電気炉製鉄にくらべていちじるしく困難が多く、 $\text{TiO}_2=5 \sim 10\%$  の鉾滓においても、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.0$  となれば安定操作が困難となり、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0.8$  の場合に辛うじて操作しうるにすぎない。(3) 式および Fig. 2 は小型高炉の結果からえられたもので、鉾滓の脱硫能は電気炉製鉄にくらべていちじるしく弱く、測定点のばらつきが多い。

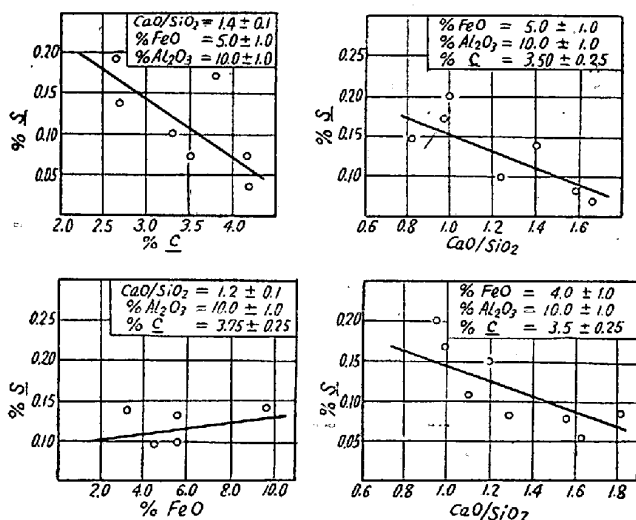


Fig. 2. Independent relationships of  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$  and  $\text{C}$  with  $\text{S}$  in blast furnace smelting.

$$\text{S} = 0.00366 \text{ FeO} - 0.108v + 0.00124 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.0777 \text{ C} + 0.5022 \dots \dots \dots (3)$$

重相関係数  $r=0.724$

高炉製鉄が困難なる最大の理由は、羽口附近が局部的に高温となり、温度上昇による  $\text{TiO}_2$  の活量増加が顕著なため、その還元を防止しえず、しかも送風中の  $\text{N}$  のため、 $\text{TiC}$  のみならず、窒化物、シアン化物の生成が促進されることにある。

## IV. 結 言

著者は含チタン砂鉄の電気炉および小型高炉による製鉄試験の結果から、化学平衡論的および統計的考察を行い、含チタン鉾滓と熔鉄の反応の一般的推移を明かにし、

さらに含チタン鉄鉾の高炉製鉄と電気炉製鉄の難易、優劣について考察した。これらの鉾滓中の  $\text{TiO}_2$  の特異な挙動は、顕微鏡組織、熔滓の電気伝導度、ひいてはそのイオン構造等から考察しても興味ある結果がえられるが、これについては別に報告する。

## (34) 随伴元素の変動に伴う銑鉄におよぼす Ti の影響の差異について

(C, Si, Mn, P, S, N<sub>2</sub> の影響)

Variation of Ti-effect on Pig Iron by the Content of Various Elements

(Effect of C, Si, Mn, P, S, N<sub>2</sub>)

B. Etô.

富士製鉄、室蘭製鉄所 ○恵 藤 文 二

## I. 結 言

銑鉄または鑄鉄に対する Ti の影響については Mol-denke の研究以来数多くの報告がなされているが、その脱酸脱窒性、黒鉛化促進作用、黒鉛微細化作用、安定な Ti-炭化物の生成作用等についてはほとんど一致した結論がえられているようである。したがって、これら Ti の特性により Ti を含有する鑄鉄の諸性質も金相学的推理に応じて変化する。

筆者は数年来鑄物銑に関する研究を行なってきたが、鑄物銑中の Ti はその含有量が同一であつても母銑鉄の種類によりそれらを再熔解して作成した鑄物の諸性質におよぼす影響に差異があることを知り、この原因は恐らく各鑄物銑中に含有される微量随伴元素により鑄鉄におよぼす Ti の影響が変化するためであると考えた。

以上の推理に基づき銑鉄におよぼす Ti の影響をより明確にするとともに、いわゆる“銑鉄の遺伝性”を解明する一助にするため銑鉄または鑄鉄に対し、C, Si, Mn, P, S および微量の Al, As, Bi, Cr, Cu, Ca, Ni, Mg, Sn, Sb, Pb, Zn, V 等が如何に作用するかについて研究することにした。

本報においては鑄鉄の抗張力、硬度、衝撃値、チル化の傾向、顕微鏡組織および破面等について実験方法の再現性および C, Si, Mn, P, S, N<sub>2</sub> が Ti の影響に対し如何に作用するかについて調べた結果について報告する。

## II. 実験方法およびその再現性

使用銑鉄はコーコス高炉銑は銑鉄ナマコを切断してそのまま使用し、純銑鉄としては高周波電気炉で電解鉄に