

Fundamentals of High Temperature Processes

Methanol Synthesis from Blast Furnace Off GasBy A. MURAMATSU *et al.*

高炉からのCO₂排出量は、高炉への天然ガス吹き込みおよび排出ガスからのメタノール合成を伴った高炉操業の実現によって抑制することができる。天然ガス吹き込みは、高炉排出ガス中のCOおよびCO₂濃度を下げ、H₂濃度を増加させる。これは、高炉排出ガスからのメタノール合成反応に対して有利である。従来のメタノール合成産業で使用されているCu-ZnO/Al₂O₃系の触媒組成では、ごく少量のメタノールが生成されたのみであったが、この系の触媒は高炉排出ガスからのメタノール合成に対して活性を示すことがわかった。従来使われているものよりもCu、Zn含有量の高い触媒では、より高い活性およびメタノール選択率が得られ、メタノール選択率は90%に達した。触媒の還元温度もメタノール収率に対して顕著な影響を示した。Cu-ZnO/Al₂O₃系において最も高い活性を示した組成の触媒は、優れた耐久性を示した。

Effect of CO Gas Formation on Reduction Rate of Iron Oxide in Molten Slag by GraphiteBy M.S. BAFGHI *et al.*

グラファイトによるFeO含有スラグ中のFeOの還元によって生成したCOガスを多孔質グラファイトを介して真空吸引して除去した。これにより、FeOの直接還元と間接還元的重要性を比較検討した。基本スラグの組成は20.5%Li₂O-38.4%CaO-41.1%SiO₂(モル比1:1:1)である。溶融スラグ中の初期FeO濃度は1.5~12.5%の間で変化させた。実験はアルゴン雰囲気下、1300℃で行った。多孔質グラファイト管の回転速度は100rpm一定に保った。

反応界面におけるガス生成は、ガスが界面近傍を攪拌することによる反応(物質移動)促進効果と占有することによる抑制効果を持つ。真空吸引により生成COガスを除去した場合、これらの2つの効果の相対的寄与が変化する。初期FeO濃度が約2%以下の場合、真空吸引した場合としない場合で還元速度は変化しないが、これは2つの効果が互いに相殺されることによる。一方、初期FeO濃度が約2%以上では、真空吸引することにより還元反応が増加する。これより、グラファイトによるFeOの直接還元への寄与がCOガスを介したFeOの間接還元への寄与より大きいと推定される。

Kinetic Studies on the Dissolution of Nitrogen into Molten Iron by ¹⁴N-¹⁵N Isotope Exchange ReactionBy A. KOBAYASHI *et al.*

溶鉄中への窒素の溶解反応速度定数を、1823~1923Kの温度範囲で、同位体交換反応法により測定した。この方法の特徴は、液相内の物質移動の影響なく化学反応速度を測定できることである。実験により、窒素の溶鉄への溶解反応が、窒素分圧についての一次反応であることを確認した。また、高純度溶鉄中への溶解反応速度定数が次式により表され、窒素の溶解反応の活性化エネルギーとして95.0kJ/molが得られた。 $\log k(\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}) = -4960/(\pm 1350)/T - 1.83(\pm 0.03)$ 気相中に含まれる非常にわずかの酸素が反応速度に著しい影響を及ぼすことがわかった。

Ironmaking-Reduction**Feasibility Study on Blast Furnace Ironmaking System Integrated with Methanol Synthesis for Reduction of Carbon Dioxide Emission and Effective Use of Exergy**By T. AKIYAMA *et al.*

高炉の羽口より天然ガスを吹き込むことによってエネルギー源としてのコークス装入量を減じ、排出ガス中のCO、CO₂濃度を低下させるとともに水素濃度を増加させる。この排出ガスからメタノール合成を行うことは、CO₂排出削減に効果的である。本稿では製鉄システムにおけるCO₂排出削減と省エネルギー推進のため、高炉にメタノール合成プロセスを付設した複合システムの操業評価を行った。操業データは熱・物質収支に基づく数学的モデルによって計算され、コークス置換量およびメタノール合成が温室効果ガス排出量やエクセルギー損失量におよぼす影響を検討した。結果として、コークス置換量およびメタノール転化率の増加による温室効果ガスの排出量の低減を定量的に示した。

In-flight Reduction of Fe₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂ and Al₂O₃ by Ar-H₂ and Ar-CH₄ PlasmaBy T. KITAMURA *et al.*

プラズマ中の水素と炭素の還元力を明確にするため、高周波により発生させたAr-H₂、Ar-CH₄プラズマによるFe₂O₃、Cr₂O₃、TiO₂、Al₂O₃のインフライト還元を行った。

Ar-H₂プラズマでは、Fe₂O₃とCr₂O₃を金属に、TiO₂はTi₂O₃とTi₃O₅に還元することができた。Al₂O₃は還元できなかった。プラズマ中での反応機構は、実験結果と熱力学的検討、熱伝導解析から以下のように結論した。①Fe₂O₃、Cr₂O₃は、プラズマ中で原子状の蒸気となり、これが急冷され不定形状の金属粒子として析出する。②

TiO₂、Al₂O₃はTiOやAlO、Al₂Oなどの酸化物で蒸発する。これらの蒸気は急冷され不定形状粒子として析出し、冷却中に安定な酸化物に酸化される。③完全に蒸発しなかった粒子は液体状態から冷却され球状粒子として得られる。

Ar-CH₄プラズマによる還元ではFe₂O₃、Cr₂O₃を金属まで還元できる。Cr₂O₃やTiO₂の還元では、炭化物が得られた。Al₂O₃は還元されなかった。反応機構は、Ar-H₂プラズマ中での機構と同一である。炭化物の生成は、酸化物の金属への炭素還元を困難にする。

Mathematical Modelling of Reversed Flow and Heat Transfer in the Combustion Chamber of the LB FurnaceBy H. GOU *et al.*

A mathematical model has been developed to describe the turbulent and reversed flow with combustion reaction and radiation heat transfer in a cylindrical combustion chamber. Measured gas velocity and tracer concentration in the cold flow compared well with the mathematical modelling results, and by using the same model for the high temperature reacting flow enables the correct trends in overall heat transfer rates to be predicted. The model was applied to the design of the combustion chamber of the LB furnace. The influences of the location of the combustion air inlet and the preheating temperature of air on the overall heat transfer rate from the flame to the reduction tube, where heat is required, were investigated for process optimization. Through modelling work it is found that 1) radiation dominates the overall heat transfer process in the chamber, 2) the heat transfer rate to the reduction tube in the chamber may be greatly enhanced by adjusting the gas flow and combustion pattern through selecting the air inlet location and preheating the combustion air, and 3) the model is useful as a design tool.

Kinetics of Gaseous Reduction of Iron Ore FinesBy S.K. DUTTA *et al.*

Unsintered beds of blue dust of varying thicknesses were subjected to reduction in flowing reducing gases. The temperature range was 898 to 1123 K for hydrogen reduction and 1073 to 1373 K for reduction by carbon monoxide. Reduction by CO was carried out in two-stages, and only the data of second stage (wustite iron) were analysed further. Several approaches to data analysis were attempted. The most satisfactory one

was to take the slope of the initial linear region of fractional reduction versus time curve as a measure of rate constant (k). Extrapolation of k vs. bed depth data to hypothetical zero bed depth for H_2 -reduction and to 0.4 mm depth for CO -reduction allowed determination of chemical rate constants (k_c). In k_c vs. $1/T$ plots were not straight lines. This and other anomalous behaviours were attributed to structural changes in the bed during reduction.

Steelmaking-Refining

Effects of Sponge Iron on the Electric Arc Furnace Operation

By M. MERAIKIB

Data obtained on a 70-ton UHP electric arc furnace have been used for studying the effects of the sponge iron proportion in the metallic charge on important technological parameters of the steelmaking operation. The results obtained show that an increase in the sponge iron proportion leads to an increase in the consumptions of electric power, graphite electrodes, furnace refractories, lime and deoxidizers. The metallic yield decreases, whereas the slag weight per ton of liquid steel, the total ferrous oxide in the slag and the oxygen content of the bath increase with increasing sponge iron in the charge. The effects of metallization of the direct reduced pellets on power consumption and metallic yield are the reverse of the effects of the sponge iron proportion. The levels of the residual metals Cu, Ni and Cr, and the concentrations of the impurities P and S decrease with increasing sponge iron in the furnace feed. The use of sponge iron also improves the segregation of C, S and N in the steel. The yield point and tensile strength of hot-rolled plain steel bars decrease slightly, whereas elongation increases with increasing sponge iron in the charge. The

actual steelmaking time decreases when the sponge iron proportion grows.

Casting and Solidification

Effect of Chemical Composition on Apparent Viscosity of Semi-Solid Alloys

By M. HIRAI *et al.*

半凝固金属の粘度におよぼす合金成分の影響を調査し、以下の結果を得た。

(1) 各合金とも、固相率とみかけ粘度の関係は凝固速度 C と剪断速度 $\dot{\gamma}$ に影響され、凝固速度が小さいほど、また剪断速度が大きいほどみかけ粘度が低く流動限界固相率は大きくなる傾向があった。

(2) 半凝固金属の粘度は懸濁結晶の形状パラメーターと流動限界固相率の関数で整理でき、みかけ粘度と凝固速度および剪断速度の関係は、各合金とも次の粘度式で統一的に整理できた。

$$\eta_a = \eta_{\tau a} \left\{ 1 + \frac{\alpha \rho_m C^{1/3} \dot{\gamma}^{-4/3}}{2 \left(\frac{1}{f_s} - \frac{1}{0.72 - \beta C^{1/3} \dot{\gamma}^{-1/3}} \right)} \right\}$$

(Pa · s)

$\alpha = 2.03 \times 10^2 (X/100)^{1/3}$

$\beta = 19.0 (X/100)^{1/3}$

(3) 合金成分の濃度 X が大きいほど、 α 、 β の値が大きくなり粘度が高くなる傾向がみられた。これは合金濃度が大きいほど懸濁結晶の形状パラメーター値および結晶内にトラップされた液相量が大きくなるためと考えられる。

Physical and Mechanical Properties

Effects of Strengthening Mechanisms on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Strength Steels

By H. ASAHII *et al.*

低強度鋼の硫化物応力割れ(SSC)は非金属介在物との関係で考えられることが多

いが、本質的な金属学的因子との関係は明らかにされていない。本研究では定荷重引張型SSC試験を用いて、SSC抵抗性におよぼす細粒化、析出、固溶体強化の影響をフェライト・パーライト鋼を使用し、転位強化の影響を細粒フェライト鋼を使用して検討した。SSC破断限界応力(σ_{th})は、強化機構の種類、結晶粒径にかかわらず、粒内硬さの上昇と共に高くなる。さらなる解析の結果、 σ_{th} はホール・ペッチの関係式中の σ_0 と良い相関があることが明らかとなった。従って、 σ_{th} と降伏強度の比は結晶粒径が大きくなるに従い高くなる。この事実は高強度の場合と異なる。この差は、低強度鋼のSSCは粒内割れであるのに対し、高強度鋼のSSCは粒界割れを伴って起こることから生じると考えられる。

Materials Characterization and Analysis

Crystallographic Analysis of Electrodeposited Zinc Crystals on Fe Substrate

By Y. OMORI *et al.*

鉄基板上に電析した η -亜鉛結晶の形態と結晶学を主として走査電子顕微鏡法及びX線背面ラウエ法によって検討した。 η -亜鉛結晶の形態は電流密度の増加につれて薄い層状の板状からデンドライト状へと変化する。層状結晶は鉄基板状へ $\{110\}$ $\alpha \parallel (0001)$ η および $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ $\alpha \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle$ η で表されるバーガースの方位関係の一つのバリエーションとして生成する。これら層状結晶の平均寸法は $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ $\alpha \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle$ η 稠密方向と基板表面の間の角が減少するとともに大きくなる。これらの結晶学的様相は η -結晶が基板表面のステップに核生成するとして説明できる。

第127回春季講演大会プラズマプロセッシング指定テーマによる講演募集

プラズマ中の化学反応とプロセス応用

プラズマの化学活用を利用した合成、分解、その他種々の物質変換プロセスが検討されています。その応用は金属製精錬をはじめ、高機能材料の製造、環境問題対応、資源リサイクルなど広範な分野に広がっています。今回はプラズマの基礎と応用の第2回テーマとして、反応にかかわるプラズマの特徴を取り上げます。基礎的研究から応用まで、新知見、疑問点、技術課題の提示、新しいプロセス開発などについて、講演を広く募集します。なお指定テーマ以外のプラズマ関連研究についても、あわせて議論することが討論をさらに深めることになるとおもいますので、奮って応募ください。

依頼講演：「熱プラズマコーティングプロセスにおけるラジカル種の役割」

(仮題) 東京大学 工学部 金属工学科 吉田 豊信 教授

「冶金プロセスにおける水素の効果」

東京工業大学 原子炉工学研究所 鈴木 正昭 助教授