

くなると共に大きくなるが、 $\text{TiO}_2=19.50 \text{ mol}\%$ では CaO 約 41~42 mol% 以上で、また $\text{TiO}_2=30 \text{ mol}\%$ では CaO 36~37 mol% 以上で電導度増加が頭打ちになる傾向が明瞭にでている。 CaO/SiO_2 一定では電導度は TiO_2 の含有量が増すと共に大きくなっている。

TiO_2 が余り高くないところではイオン電導の機構が行われ、而もこのような組成範囲では Ti^{4+} は電導に直接関与することはできないから、結局 Ca^{++} が電導にあずかり、従つて TiO_2 一定では CaO 増加と共に電導は大きくなつてゆく。

次に Ca^{++} の易動度を考えるために系列 I, II について CaO に関する分子伝導度を計算した。比電導度と同様に CaO の少ないところでは CaO と共に多少大きくなるが、系列 I では CaO 41~42% に、また系列 II では CaO 36~37% に極大を示し、それ以上では減少する傾向がある。これは TiO_2 の両性的な挙動を反映したものである。

CaO/SiO_2 一定で電導度は TiO_2 が増す程高くなっているが、これは TiO_2 が Si-O 結合を切り Ca^{++} の易動度を増加させるためである。しかしこの場合 TiO_2 が高くなると TiO_2 の半導体性質の現われることも考慮しなければならないが、詳細については明らかでない。

最後に以上の TiO_2 の両性的性質、Si-O 結合を切る性質につき、粘性その他の実際上の諸問題と関連させて考察してみたい。

IV. 結 論

(1) 白金坩堝および電極を用い $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系溶融スラッグの電導度を測定した。

(2) TiO_2 一定では CaO 増加と共に電導度は大きくなり、 CaO/SiO_2 一定では TiO_2 増加と共に大きくなる。

(3) 電導は Ca^{++} によるイオン電導の機構を持っているが、特に TiO_2 が高い濃度の場合には電子伝導が加わる可能性もある。

(4) CaO に関する分子伝導度を求めた。 $\text{TiO}_2=19.50 \text{ mol}\%$ では CaO 41~42% に、また $\text{TiO}_2=30 \text{ mol}\%$ では CaO 36~37% に極大の傾向が見られる。

(5) これらの結果から TiO_2 の両性的挙動、Si-O 結合を切る性質が明らかにされた。

(109) 酸化チタンを含むスラッグの塩基度

Basicity of Slags Containing Titanium-Oxide

K. Mori

茨城大学工学部金属工学教室 森 一 美

I. 緒 言

高炉あるいは電気炉の原料として砂鉄を使用する場合、脱硫、Si の還元などはスラッグ中の TiO_2 の挙動と密接な関係があるが、従来この方面の研究は極めて不十分であつた。その一つは塩基度の問題がある。一般にスラッグの塩基度として CaO/SiO_2 をとつているが、これに対して TiO_2 はどのように考えたらよいか。 TiO_2 は両性酸化物と言われているが、これに対する定量的な数値は全く与えられていない。

一般にスラッグ中の $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}+\text{Fe}^{+++}$ は一定の P_{O_2} では塩基度が大きくなる程高い値を示すことが知られている。逆に考えれば $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}+\text{Fe}^{+++}$ からスラッグの塩基度が与えられるわけである。本研究はこの考え方を用い、一定の CO_2/CO 混合ガスと種々の組成の含チタンスラッグを添加した酸化鉄スラッグとを平衡させ、分析により Fe^{++} , Fe^{+++} を求め、塩基度を単的に決定しようとしたものである。

II. 実験方法

試料は酸化鉄に種々の組成の $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$, $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ スラッグを約 20% 混合させたものである。酸化鉄としては硫酸第一鉄アンモンを加熱分解した Fe_2O_3 を純鉄坩堝で溶解した FeO を粉末にしたものを用いた。

CO ガスは濃硫酸に蟻酸を滴下して発生させ洗滌したものであり、また CO_2 ガスは CaCO_3 を HCl で分解させたもので、この混合ガスをガス溜に入れる。炉はエレマ炉を使用し、測温は Pt-Pt-Rh 熱電対によつた。試料は約 1.5 g を 1 cc の白金坩堝に入れる。燃焼管は内径 35 mm, 長さ 60 mm のセミジクターコールド質のものを用いた。

実験は最初上記混合ガスを CaCl_2 , $\text{Cu}(500^\circ\text{C})$, P_2O_5 を通して炉外に流しておき、その間炉の温度を約 1150°C まで上げる。ついで試料を入れ、燃焼管を閉じ、真空に引き、コックの切換により混合ガスを管内に入れ、後迅速に温度を上昇させる。実験はすべて 1480°C で $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}=13.3$ の条件下で行なつた。混合ガスを 100 cc/mn の割合で流しつゝ約 3 時間保持した後坩堝を燃焼管底部の水冷鉄製容器におとし、試料を急冷凝固させる。

試料を坩堝から取り出し、HCl 溶解，過マンガン酸カリ溶液滴定により全鉄と Fe^{++} を分析し，その差から Fe^{+++} を求めた。

III. 結果および考察

Table 1 および 2 は酸化鉄にそれぞれ SiO_2 - TiO_2 系スラッグおよび CaO - TiO_2 系スラッグを加えた場合の結果である。すでに知られているように、 $Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$ は一般に添加スラッグは同じものでも，その量によつて変つてくるので，厳密にはそれを考慮する必要があるが，今この多少の変化を無視して表を概観してみるとつぎの事実が明らかにされる。すなわち

Table 1. Effect of SiO_2 - TiO_2 slags on $Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$ in equilibrium with CO_2/CO gas at $1480^\circ C$.

Composition of added slag (mol fraction)		Concentration of added slag (%)	$Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$
SiO_2	TiO_2	(%)	
1.00	0	17.67	0.284
0.75	0.25	19.16	0.315
0.50	0.50	19.48	0.329
0.375	0.625	20.28	0.310
0.25	0.75	21.50	0.291
0	1.00	21.83	0.304

Table 2. Effect of CaO - TiO_2 slags on $Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$ in equilibrium with CO_2/CO gas at $1480^\circ C$.

Composition of added slag (mol fraction)		Concentration of added slag (%)	$Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$
CaO	TiO_2	(%)	
1.00	0	16.28	0.535
0.75	0.25	17.68	0.443
0.50	0.50	19.31	0.419
0.25	0.75	21.43	0.350

(1) SiO_2 , TiO_2 , CaO 各々単独の場合には $Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$ はそれらの酸，塩基の強さに対応した値である。 SiO_2 , TiO_2 は酸性酸化物で， TiO_2 は SiO_2 に比べて多少酸性が弱い。

(2) SiO_2 - TiO_2 系では SiO_2 に TiO_2 を加えてゆくと約 50 mol% までは塩基度が SiO_2 , TiO_2 各単独の場合よりも大きくなるが，それ以上でまた減少し，最後に多少増加して純粋な TiO_2 に対する値になる。これはスラッグ中の酸性，塩基性の挙動を考える上に極めて注目すべきことである。

(3) CaO - TiO_2 系では二つの成分から予想されるように CaO に TiO_2 を加えてゆくと塩基度は単純に

減少してゆく。

TiO_2 は両性酸化物であつて， CaO に対しては酸性を示し，また SiO_2 に対しては TiO_2 の濃度の低いところでは塩基性としての挙動を持ち，高濃度になると次第に TiO_2 本来の酸性としての作用を持つようになってゆく。この事実は丁度著者が前に Na_2O - SiO_2 - TiO_2 系の電導度の測定結果から予想したことと一致し，また SiO_2 - Al_2O_3 系の電導度からみて，一般に両性酸化物に共通な性質と思われる。実際問題として，砂鉄製錬から高チタンスラッグ製造までの TiO_2 の広い濃度範囲のスラッグの脱硫作用などを一貫して考える場合の基礎的な考え方を示している。なお TiO_2 の挙動についてはさらに CaO/SiO_2 による影響も考えなければならず，これについては逐次実験を進める予定である。

IV. 結 論

(1) TiO_2 を含むスラッグの塩基度を知る目的で含チタン二元系スラッグを酸化鉄に混合させたものを $1480^\circ C$ で $CO_2/CO=13.3$ の混合ガスと平衡させ，分析によつて $Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$ を調べた。

(2) SiO_2 - TiO_2 系では TiO_2 は濃度が低いところでは塩基性として動き，濃度が高くなると TiO_2 本来の酸性の働きをするようになる。

(3) CaO - TiO_2 系では TiO ははつきりと酸性の作用を持っていることが分つた。

(110) 低純酸素の極軟鋼々質におよぼす影響について

Influence of Oxygen of Low Purity on the Properties of the Mild Steel

A. Ono et alii.

富士製鉄，広畑製鉄所製鋼部

工 土肥 正治・工 O 大野 章

研究所 工博 鶴野 達二・工 赤松 泰輔

I. 結 言

近時平炉作業における酸素の消費量が急激に増加してきたため既設の酸素発生機の能力では賄い切れない状態に立到り，平炉作業の能率向上に対する大きな障害となつている。このため最近低純酸素の利用が考慮されつつあるが，しかしその使用に当つては先ず低純酸素の鋼質におよぼす影響の大きさを充分把握しておく必要がある。当所は深絞り用薄鋼板を製造している関係上，この中特に低純酸素の鋼浴室素含有量ならびに成品薄板の時