

第 54 回講演大会講演大要

(Preprint of the 54th Grand Lecture Meeting of the
Iron and Steel Institute of Japan)

(1) 含チタン鈳滓の顕微鏡組織 (I)

(CaO-TiO₂-SiO₂ 系鈳滓の顕微鏡組織)

Microstructure of Slags Containing TiO₂. (I)

(Microstructure of the Slag System CaO-TiO₂-SiO₂)

R. Sato.

日曹製鋼, 技術部 工 佐藤良吉

I. 緒 言

著者は前に CaO-TiO₂-SiO₂ 系を基礎とする製錬鈳滓と熔銑の反応について考察したが, さらに鈳滓の性状を明らかにするため, その顕微鏡組織を観察した. むろん凝固後の鈳滓組織は, 直接熔融状態の性状をあらわすものではない. しかしながら鈳滓組織中に認められる安定な化合物が融点附近の熔融状態においてもある程度その性状を保持したまま熔融中のイオンを構成していることは, 当然考えられる所であり, またこのような現象を仮定して熔融鈳滓中の成分の活量変化を説明し得る場合も多い. 従つて熔融と熔銑間の製錬反応, あるいは熔融状態における諸性質との関連性に注意しつつ, 凝固後の鈳滓の鈳物学的性状を考察することは, 少くとも熔融の性状の推論の一助となり得るであろう.

II. 実験方法

CaO, TiO₂ はいづれも一級試薬を, SiO₂ は水晶粉末を HCl 溶液中で煮沸したものを使用した. これを一定比率に混合し, 黒鉛坩堝に入れ, 30KVA タンマン炉で迅速に熔融し鈳滓試料とした. ただし, 還元性雰囲気において少量の Ti₂O₃, TiO 等の低級酸化物の生成が予想されるため, 炉冷後 20~30 メッシュに粉碎し, 空气中で 800~1,000°C に長時間加熱したものを顕微鏡試料とした. 合成試料は Ti₂O₃=tr., FeO=tr. ~0.3% であり, ほとんど純粋な

CaO-TiO₂-SiO₂ 系鈳滓とみなしてよい. 試料はカーボランダム, 酸化クロム, 羅紗の順に研磨し, 主に反射顕微鏡により検鏡したが, 識別の困難な鈳物組織の判定には偏光顕微鏡を併用した. 腐蝕液はグリセリン中に HNO₃ および HF を各々 20% 混合したものを主用したが, そのほか必要に応じ, 5%HF 水溶液, (1% HF + 1.5% HCl + 2.5% HNO₃) 水溶液も併用した.

III. 実験結果

著者の実験の目的は, 含チタン鈳滓の各組織成分の顕微鏡特性を知り, 製錬鈳滓の組織からその熔融状態の性状を推論するに在る. したがつて CaO-TiO₂-SiO₂ 系の完全な平衡状態図の決定を意図するものではなく, 主に組織図の決定に重点を置いた. Fig. 1 に示す CaO-TiO₂-SiO₂ 系平衡状態図は, 著者の顕微鏡組織の観察と, 別に著者等が行つた熔融状態から凝固後までの温度範囲の電気伝導度の測定による融点の推定から著者がその大要を推定したものである. この状態図により CaO-TiO₂-SiO₂ 系鈳滓の組織と大凡の融点を知ることができる. 各成分の顕微鏡特性および組織上の特徴は, 紙面の都合上この講演大要では省略する.

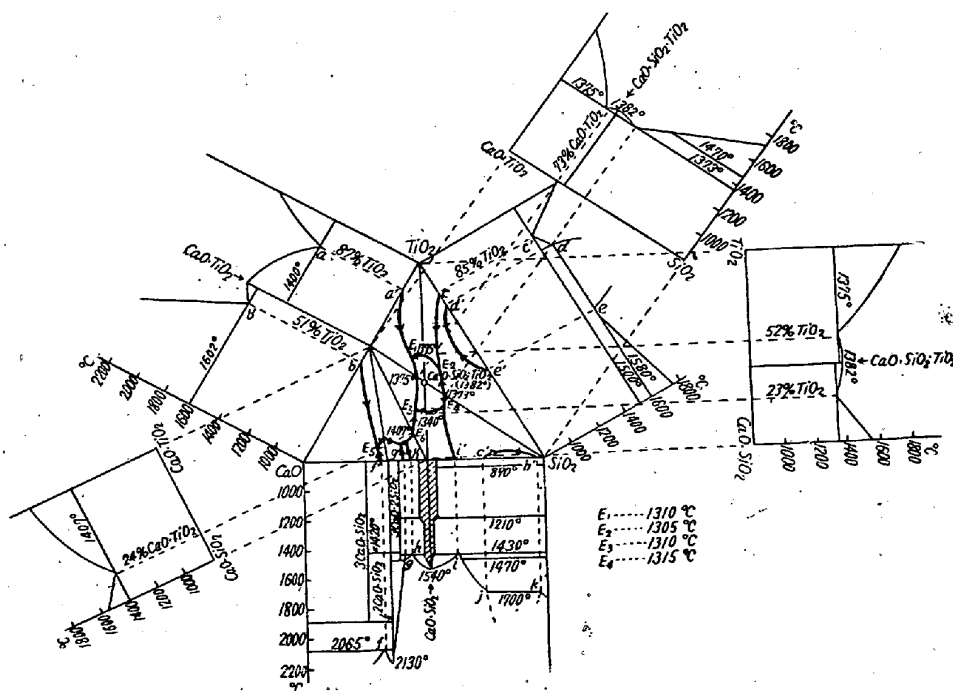


Fig. 1. The system CaO-TiO₂-SiO₂.

IV. 考 察

(1) 鉍滓の融点

製鉄炉の出鉄温度は一般に、1300~1400°C であり、これと共存する熔滓の融点は製錬上きわめて重要である。CaO/SiO₂=0.7~1.2, TiO₂=15~35% の鉍滓組成は、この系における低融点範囲を示し、1,300~1,360°C でようやく CaO·TiO₂·SiO₂(titanite), CaO·SiO₂ 等が初晶として析出するにすぎない、換言すれば CaO/SiO₂ が比較的低い鉍滓に適量の TiO₂ を添加することは、何等鉍滓の融点を高め、あるいは流動性を害するものではなく、むしろ逆に融点の低下と粘性の低下に役立つ。しかしながら、CaO, SiO₂ の含有量がおのおのいちじるしく多くなれば、それぞれの初晶面上を融点が上昇し、また CaO/SiO₂=0.7~1.2 の範囲でも、TiO₂ が増加すれば高融点の CaO·TiO₂ (perowskite), または TiO₂ の析出が起る。

(2) 鉍滓組織と製錬反応の関連性

CaO/SiO₂=1.2~3.0 の鉍滓は、TiO₂ 含有量が 7~10% 以上となれば、CaO·TiO₂ が初晶として析出し、TiO₂>60% では TiO₂ の初晶も認められる。この範囲の鉍滓は融点がかかなり高く、しかも CaO と TiO₂ の結合が熔融状態において弱いため、還元製錬反応における TiO₂ の活量が相当大きくなる。すなわち前に報告する如く、TiO₂>7% となれば電気炉製錬において TiC を生成しやすく、鉍滓が流動性を失い、操業困難となる。

CaO/SiO₂=0.7~0.3 の鉍滓では SiO₂ の初晶が認められ、TiO₂ が 35% 以上に達すれば、組織中に TiO₂ が介在する。従つて熔融状態においても完全な酸性鉍滓の性状を呈し、鉍滓の脱硫能がいちじるしく低下する。TiO₂ 含有量が 35% 以下ならば、遊離の TiO₂ が認められず、CaO·TiO₂·SiO₂ が検鏡されるにすぎず、この範囲では脱硫能が低いままで安定操業が可能であるが、TiO₂>35% となり遊離 TiO₂ が組織中に現われると次第に製錬が困難となる。

CaO/SiO₂=0.8~1.2, TiO₂=0~35% の鉍滓では、大部分の TiO₂ が CaO·TiO₂·SiO₂ の形で組織に現われ、少量の CaO·TiO₂ が共晶組織中に認められるにすぎない。この範囲の鉍滓は、著者が製錬試験の結果から決定した安定操業可能な組成範囲 CaO/SiO₂=0.8~1.1 TiO₂<35% と完全に一致する。また実際の製錬において、TiO₂ の還元が阻止され、Si 0.05~0.3% の低珪素鉄が得られ、しかも相当な脱硫が可能なることから、熔融状態では、TiO₂ と SiO₂ の結合が TiO₂ と CaO のそ

れよりかなり強く、換言すれば Ti⁴⁺ イオンが Ca²⁺ イオンよりも優先的に (SiO₄)⁴⁻ の 4 面体網目構造を破壊して強固な珪酸塩構造をとり、これが冷却凝固するにあたり CaO·TiO₂·SiO₂ として析出すると考えられる。しかもこの範囲の鉍滓は前述の如く融点も低い。要するに鉍滓の顕微鏡組織からも、著者が前に報告した含チタン鉍滓と熔鉄の反応の一般的推移を説明することができる。

V. 結 言

著者は CaO-TiO₂-SiO₂ 系人工鉍滓の組織および平衡状態図の概要を明らかにし、その結果から鉍滓組織と製錬反応の関連性について考察した。実際の製錬鉍滓はさらに、Al₂O₃, MgO, FeO 等を含有するため、これらの成分の影響を考慮せねばならぬ。この問題については次の報告で論ずることにした。

(2) 含チタン鉍滓の顕微鏡組織 (II)

(鉍滓組織におよぼす Al₂O₃ および MgO の影響)
Microstructure of Slags Containing TiO₂ (II)

(Effect of Al₂O₃ and MgO on Microstructure of Slags)

R. Sato et alius.

日曹製鋼, 技術部 工〇佐藤良吉

〃 大島工場 工安井正人

I. 緒 言

含チタン砂鉄の製錬鉍滓は不純物として、Al₂O₃=4~12%, MgO=3~12%, FeO=1.5~6% を含有する。著者は前報の実験に引きつづき、さらに CaO-SiO₂-TiO₂-Al₂O₃ 系および CaO-SiO₂-TiO₂-MgO 系の各 4 元系人工鉍滓の顕微鏡組織を観察し、各 4 元系の組織図を決定した。また実際の製錬鉍滓の顕微鏡組織にも検討を加え、含チタン砂鉄の製錬反応における Al₂O₃, MgO, FeO の挙動を考察した。

II. 実 験 方 法

実験方法は全く前報と同様であり、CaO-TiO₂-SiO₂ 系に 0~16% の Al₂O₃ および MgO を添加して合成した鉍滓試料について、反射および偏光顕微鏡組織を観察し、一部の化合物の識別には X 線粉末写真を併用した。また社内新発田工場の 3,000KVA 電気製鉄炉の通常操業における含チタン砂鉄の製錬鉍滓 10 種について顕微鏡組織を観察した。腐蝕液は 20% HNO₃ と 20% HF をグリセリン中に溶解したもの、ならびに 2% HF