

- 3) E. W. FILER & L. S. DARKEN: J. Metals, 4 (1952), p. 253
- 4) W. OELSEN & O. OELSEN: Arch. Eisenhütt, 35 (1964), p. 381
- 5) 和田亀吉: 製鉄作業における脱硫の研究, 八幡技研研究報告, 27 (1953)

669.162.275.2:669.094.2
 669.046.582.5

(48) チタン鉍滓の還元と粘稠化についての研究

千葉工業大学 ○大野篤美
 トロント大学 H. U. Ross.

Reduction and Thickening of Titanium Bearing Slags.

Dr. Atsumi OHNO and H. U. Ross.

1. 緒 言

含チタン鉍滓の溶鉍炉製錬において、鉍滓が粘稠化し、炉内にベアー等を形成して、溶鉍炉の操業を著しく困難ならしめることは、古くからよく知られており、ベアーの化学分析にもとずいて、粘稠化の原因はチタンの窒化物、炭化物、あるいはそれらの固溶体のためと言われてきた。またチタンの低級酸化物が鉍滓の粘性を増大することも報告されている。しかしそれらの研究の多くは複雑な組成の溶鉍炉タイプ鉍滓をもとにしたもので、鉍滓の組成を単純化して、粘稠化の原因を明らかにした報告は見当らない。

著者らは先きに、TiO₂-SiO₂-CaO-Al₂O₃ 系の状態図の研究を行ない²⁾、さらにその低融点領域の組成の鉍滓の粘性について報告したが³⁾、今回はその低融点領域の組成の鉍滓について、炭素による還元、それに伴う粘性変化をしらべ、さらに鉍滓の酸素濃度と粘性の関係を追求し、チタン鉍滓の還元条件下における、粘稠化の原因について考察を行なった。

2. チタン鉍滓の炭素による還元

あらかじめ約 2000°C において真空処理せる高純黒鉛製の内径 15 mm の坩堝に、塩基度を異にする各種組成の鉍滓 5g を入れ、1500°C において Ar ガス、あるいは N₂ ガス気流中で黒鉛坩堝自体によつて還元し、生成ガスを分析して、鉍滓の還元量を求めた。Fig. 1 および 2 はその結果で、N₂ が鉍滓の還元を促進し、また塩基度も高いほうが還元されやすいことを示す。(試料鉍滓

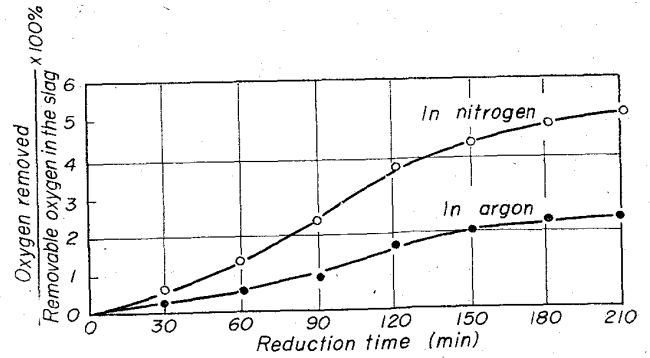


Fig. 1. Effect of nitrogen on the reduction of slag No. 4 by carbon at 1500°C.

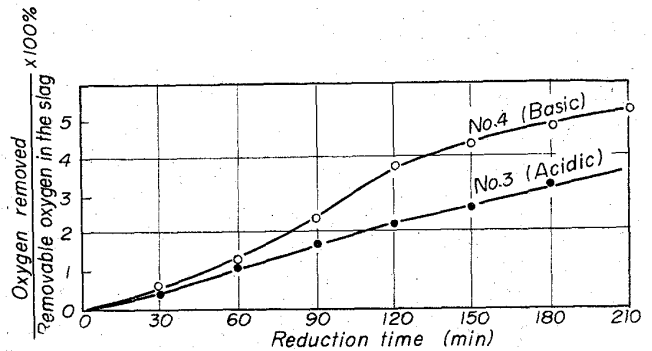


Fig. 2. Effect of basicity on the reduction of slags No. 3 and 4 by carbon in nitrogen atmosphere at 1500°C.

組成は Table 1 に示してある)。

3. TiC および TiN の生成

Ar 気流中、および N₂ 気流中で、1500°C において 30~120min 黒鉛坩堝によつて還元した試料について、それらの表面状態を肉眼的に観察し、さらに表面の皮膜を X 線によつて検討した。N₂ 気流中 120 min 還元後の試料の表面状態は、Table 1 のごとくである。

TiN は黄金色の皮膜を形成し確認は極めて容易であつた。しかし TiC は灰色を呈するので鉍滓表面に付着せる黒鉛の皮膜、鉍滓自身の色との区別はかなり困難であつた。黄金色の TiN 皮膜は、鉍滓の塩基度の高いほど容易に生成された。この傾向は TiO₂ および Al₂O₃ 量が増しても同様であつた。N₂ 気流中で得られた鉍滓表面の黄金色物質は X 線によつて TiN であることが確認された。Ar 気流中で得られた鉍滓においては、塩基度

Table 1. Colour of surface film on product.

Slag No.	Percentage composition				CaO/SiO ₂ ratio	Colour of surface film
	CaO	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃		
1	31.11	48.89	20.00	—	0.636	Dark blue
2	43.00	37.00	20.00	—	1.162	Yellow+little dark blue
3	27.20	42.80	30.00	—	0.636	Dark blue
4	37.63	32.37	30.00	—	1.162	Yellow+little dark blue
5	26.25	33.75	40.00	—	0.778	Dark blue+very little yellow
6	33.25	27.75	40.00	—	1.162	Yellow+very little dark blue
7	22.50	47.50	20.00	10.00	0.474	Blue
8	26.30	43.76	20.00	10.00	0.602	Black+very little yellow
9	35.00	35.00	20.00	10.00	1.000	Yellow+little black

の低い鉍滓において色の変化はあまりみられず、塩基度の高い鉍滓では明らかに灰色皮膜が形成された。しかし灰色皮膜の厚さが薄く、これを厚くするために、還元時間を長くすると黒鉛容器の壁に付着して分離が困難で、これのX線の検討は不可能であった。MIKHAILOV¹⁾らも TiC が塩基性鉍滓において生成しやすいことを報告しているし、これらの灰色物質が、純 TiO₂ を炭素で還元して得た場合の TiC と似ている点から、これは主として TiC からなるものと考えられる。

4. 還元にもなうチタン鉍滓の粘性変化

前報に報告したと同様の方法によつて、2. に示したと同様の組成の鉍滓の粘性を、黒鉛坩堝、およびモリブデンのプランジャーを用いて測定した。1600°C における Ar 気流中および N₂ 気流中における鉍滓の粘性変化の測定結果を Fig. 3 に示す。すなわち塩基度の高いほうが TiN, TiC の生成が多いにもかかわらず、粘性増加は緩慢であった。

5. チタン鉍滓の酸素濃度と粘性の関係

CaO 35%, SiO₂ 35%, TiO₂ 30% よりなる鉍滓中の酸素濃度を減ずるために、まず金属チタンと TiO₂ より 1500°C Ar 雰囲気における焼結拡散によつて作れる TiO により TiO₂ の一部を置換して鉍滓を作り、それらについて 1500°C における粘性をモリブデン坩堝およびモリブデンプランジャーを用い、Ar 気流中で測定した。その結果は Fig. 4 に示すごとく、鉍滓の酸素濃度の減少につれて、粘性の増大がみとめられた。

6. チタン鉍滓の粘稠化について

TiN の生成は明らかに塩基度が高くなるにつれて、より速やかであり、Ar 気流中で得られた灰色皮膜が TiC であるとすれば、これも TiN と同様の傾向を示す。このことは含チタン鉄鉍の製錬が、塩基性鉍滓よりも、酸性鉍滓によつて操業が容易であるということから、一見これらの生成が鉍滓粘稠化の直接の原因であるかのごとくにみえる。しかしながら、一般的に考えられているごとく、鉍滓の粘稠化が TiN および TiC の生成に基因するのであるならば、塩基度の高いほうが粘稠化が遅いという実験結果に反する。他方、黒鉛による還元鉍滓中の Ti₂O₃ の生成は塩基度の低い方が容易²⁾で、また高チタン鉍滓中の Ti₂O₃ の生成が CaO によつて阻止される³⁾ことが報告されている。MIKHAILOV¹⁾らは Ti₂O₃ および TiO が鉍滓の粘性を増大し、TiC によつてもかなりの増大を示したことを報告している。

これらのことは鉍滓の酸素濃度が減じ、チタンの低級 ion の生成が粘稠化に大きな役割を演ずることを暗示するもので、本研究においては、鉍滓の酸素濃度の減少が粘性を増大せしめることを明らかにした。

また鉍滓の構成々分の中、Si および Al は Polymeric ion を形成する⁴⁾ことが知られているので、チタン鉍滓の粘稠化の主なる原因は、TiN, あるいは TiC の生成のためでなく、むしろ鉍滓中のチタンの低級 ion の生成

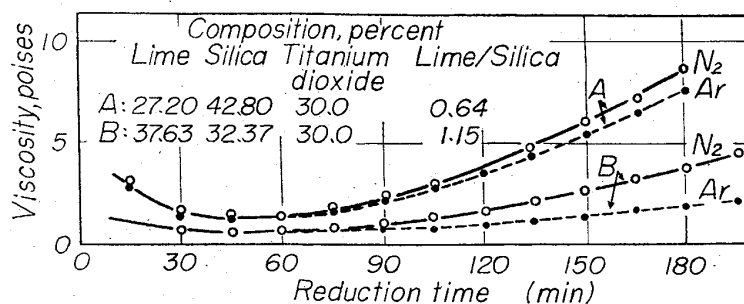


Fig. 3. Effect of nitrogen on the thickening of slag at 1600°C.

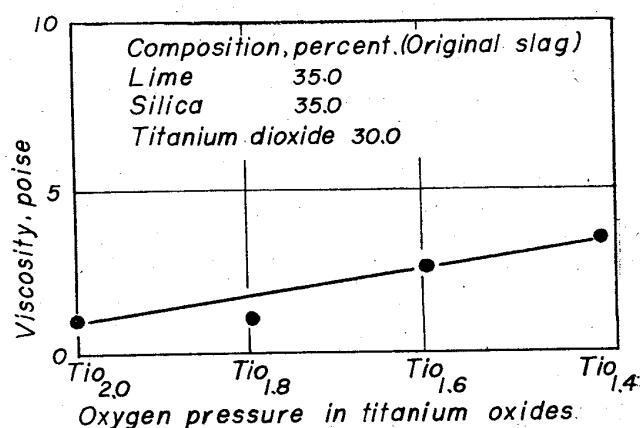


Fig. 4. Effect of oxygen pressure in titanium oxides on slag viscosity.

および酸素の欠乏によつて形成された Silicate ions および Aluminate ions の long chains のためと考えられる。

7. 結 言

チタン鉍滓の還元、それに伴う粘性変化をしらべ、次のことを明らかにした。

1. N₂ はチタン鉍滓の還元を促進する。
2. TiN, TiC は鉍滓の塩基度の高いほうが生成しやすい。
3. 粘稠化は鉍滓の塩基度の低いほうがすみやかである。
4. 鉍滓の酸素濃度の減少は粘性を増大する。
5. 鉍滓の粘稠化は TiN, あるいは TiC の生成のためでなく、むしろチタンの低級 ion の生成および鉍滓中の酸素の欠乏による Silicate ions, および Aluminate ions の long chains の形成のためと考えられる。

文 献

- 1) Mikhailov and Belyakova: Ural Met., (1939) No. 6, p. 7
- 2) 大野, Ross: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 111
- 3) 大野, Ross: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 110
- 4) 森: 鉄と鋼, 46 (1960) 5, p. 553
- 5) OYAGI et al: Denki Kagaku, (1954) 22, p. 458
- 6) MACHINE and HANNA: J. Am. Ceram. Soc., 28: (1945) 11, p. 315