

論 文

UDC 669.162.212.2 : 666.76.018.8 : 546.821 : 666.762.8

高炉炉床部におけるチタン化合物の生成*

成田 貴一**・前川 昌大***・尾上 俊雄***

佐藤 義智***・宮本 学***

Formation of Titanium Compounds, So-called Titanium-Bear,
in the Blast Furnace Hearth

Kiich NARITA, Masahiro MAEKAWA, Toshio ONOYE,

Yoshitomo SATOH, and Manabu MIYAMOTO

Synopsis:

Titanium compounds, so-called titanium-bear, are generally formed in the blast furnace hearth, because iron ore contains more or less titanium oxide. Physico-chemical examinations on the titanium compounds picked up from the blown-out blast furnace hearth were carried out.

It was found that the titanium compounds are TiC-TiN solid solution and a section surface of the crystal seems to be an annual ring consisting of many layers, of which color changes corresponding to the carbon/nitrogen concentration ratio. This is also related to the condition of circumstances, such as the temperature, partial pressure of nitrogen, and motion of molten iron, at which the crystal grew. Therefore, the titanium compounds, which had grown over long period, reflect the course of operation of the blast furnace.

1. 緒 言

近年の鉄鋼生産量の増大にともない鉄鉱石の需要は急増しており、今後、資源対策上、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 などを多量に含有する鉄鉱石の利用も考えなければならぬという勢にある。したがって、このような Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 などの含有量の高い鉄鉱石を高炉に使用したときの炉内現象におよぼす影響を明らかにし、その適正な使用方法および操業技術を確認しておく必要がある。従来の報告によれば TiO_2 を多量に配合した場合、羽口破損、炉底の隆起、流銑現象、溶銑・溶滓の流動性悪化による出銑滓作業の困難など操業上のトラブルの原因になることが知られている^{1)~6)}。また一方では、炉床部耐火物の局部侵食の防止対策として有効であることが確かめられている⁷⁾。現在では通常操業における TiO_2 装入量は経験的に、ほぼ10 kg/t-pig ironを最大に設定しているところが多い⁸⁾。ところが、鉄鉱石には多かれ少なかれ TiO_2 が含まれており、とくに TiO_2 含有量

の高い鉄鉱石を使用しなくとも、炉床部にチタン化合物を主成分とした赤銅色物質、いわゆるチタンベアが生成される。チタンベアについては各製鉄所で高炉解体に際してたびたび発見され調査されている⁷⁾⁹⁾¹⁰⁾が、その本質および生成機構については、いまだ十分には解明されていない。

本研究は、以上のような観点から高炉炉床部に生成されるチタン化合物の特性および生成機構、さらには炉底侵食におよぼす影響などについて明らかにすることを目的とし、高炉解体時に炉床各所より採取したチタン化合物について物理化学的に調査した結果であり、従来の報告にみられなかつた多くの知見を得たので以下に報告する。

2. 実験方法

本実験に用いた試料は、1973年9月に吹き止められた神戸製鋼所・神戸製鉄所3号高炉(内容積1850 m³、操業期間7年)および1974年9月に吹き止められた加

* 昭和49年4月、50年4月本会講演大会にて発表 昭和50年8月25日受付 (Received Aug. 25, 1975)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd.)

*** (株)神戸製鋼所中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel Ltd., 1-3-18 Wakihama-cho Fukiai-ku, Kobe 651)

古川製鉄所 1 号高炉 (内容積 2843 m³, 操業期間 4 年 1 カ月) の解体時に炉床部より採取したチタン化合物, 銑鉄および炉底シャモット・レンガである。

チタン化合物の結晶構造および格子定数は X 線回折ピークから Nelson-Riley 関数¹¹⁾を用いて外挿法により求めた。DUWEZ ら¹²⁾によれば, TiC と TiN とは全率固溶体を形成し, 固溶体の格子定数は Vegard の法則に従うことが知られている。この関係を用いて, 格子定数から Ti(C, N) の組成を導いた。さらに, Ti(C, N) 結晶内部の組成変化を詳細に調べるために, EPMA により C および N 濃度の定量をおこなった。EPMA 定量用標準試料は Table 1 に示す 4 種類の組成をもつた粉末状試薬 (カナダ・KENNAMETAL 社製) を超高圧発生装置を用いて, 56000 気圧, 2400°C, 4 min 間の条件にて成型したものである。成型試料表面をエメリー紙研磨バフ研磨により十分平滑に仕上げて標準試料に供した。これらの標準試料を用いて作製した検量線を Fig. 1 に示す。C については濃度と X 線強度がほぼ直線関係にあるが, N については大きく負に偏移を示す。これは N の K_α 線 (n=1, 31.603 Å) のごく近傍に Ti の L_I 線 (n=1, 31.36 Å) が存在するための影響と考えられる。このようにして作製した C および N についての検量

Table 1. Chemical composition of synthetic titanium compounds used as standards for EPMA.
() : stoichiometric composition

	wt% C	wt% N
TiN	0.6 (0)	20.7 (22.6)
Ti(C, N) 30/70	6.0 (5.9)	15.1 (16.0)
Ti(C, N) 50/50	9.6 (9.8)	11.2 (11.5)
TiC	19.7 (20.0)	tr. (0)

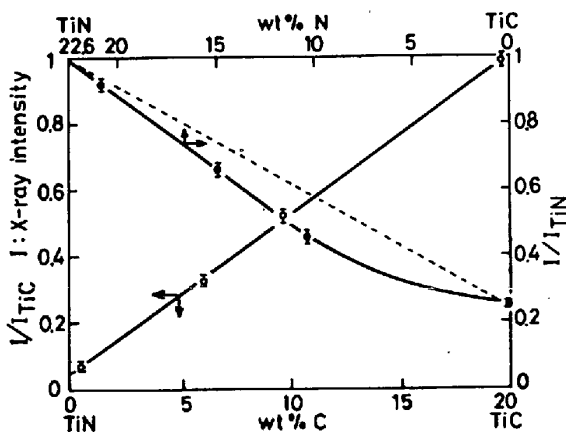


Fig. 1. Calibration curves for determination of Ti(C, N) composition.

線を用いて, 炉床部より採取した Ti(C, N) 結晶の組成の定量をおこなった。組成の決定にあたっては, まず結晶内部の C, N それぞれの定量をおこない, 結晶が完全に化学量論的組成である TiC_xN_{1-x} の形になっていると仮定して, C および N それぞれの定量値から x の値を求め, その平均値を採用することにより Ti(C, N) の組成を求めた。なお, Ti-C 系¹³⁾, Ti-N 系状態図¹⁴⁾によれば, TiC, TiN はいずれも広範囲の非化学量論的組成域をもつが, 炉床部における溶銑は C および N でほぼ飽和していると考えられるので, 炉床部のチタン化合物は化学量論的組成をもつと考えた。実験的にも炉床部に相当する温度では短時間で化学量論的組成に近づくことが確認されている。

Ti(C, N) 結晶の色調は, Xe ランプを光源としたオリンパス光学顕微鏡 (PMG-II) により観察し, JIS Z 8721 標準色標により決定した。また, HCl(1+1) により抽出した Ti(C, N) 結晶の走査型電子顕微鏡による観察, ならびに X 線透過ラウエ法による結晶表面の方位の測定をおこなった。

3. 結 果

3-1 高炉吹き止め時のチタン化合物の生成状況

神戸製鉄所 3 号高炉および加古川製鉄所 1 号高炉吹き止め時の炉底の状況を Fig. 2 に示す。神戸製鉄所 3 号高炉の場合, 炉底の大型カーボン・レンガ (C₁, C₂, C₃ 部) は鉄皮近傍を除いて 3 段とも消失しており, 出銑口より約 1 m 下の炉壁侵食部 (T 部) には炉壁に沿ってチタン化合物を多量に含有したドーナツ状のチタンベア (断面積約 0.5 m²) が観察された。その他の場所にはチタンベアの顕著な生成は見られなかった。一方, 加古川製鉄所第 1 号高炉の場合には, 炉底シャモット・レンガは 6 段 (S₁~S₆) のうち上 3 段が消失しており, 銑鉄中に黄橙ないし赤銅色を呈したチタンベア (チタン化合物) が Fig. 2 に斜線で示した領域, すなわち, 炉壁カーボン・レンガ侵食部 (T₁), サラマダー中 (T₂), 3 段目シャモット・レンガ上面層 (T₃) および 3 段目シャモット・レンガが目地 (T₄) に認められた。これらの外観は Photo. 1 に示したとおりであり, T₁ および T₂ は赤銅色, T₃ および T₄ は黄橙色を呈していた。3 段目シャモット・レンガ上面のチタンベア (T₃) は 1~2 cm の幅に成長し, かなり広範囲にわたって平滑であり, 操業中の稼働面であつたと考えられる。なお銑鉄は 1 段目シャモット・レンガ目地上部まで侵入していたが, チタン化合物は 2 段目シャモット・レンガ目地部以下においては顕微鏡によりわずかに観察されたにすぎない。

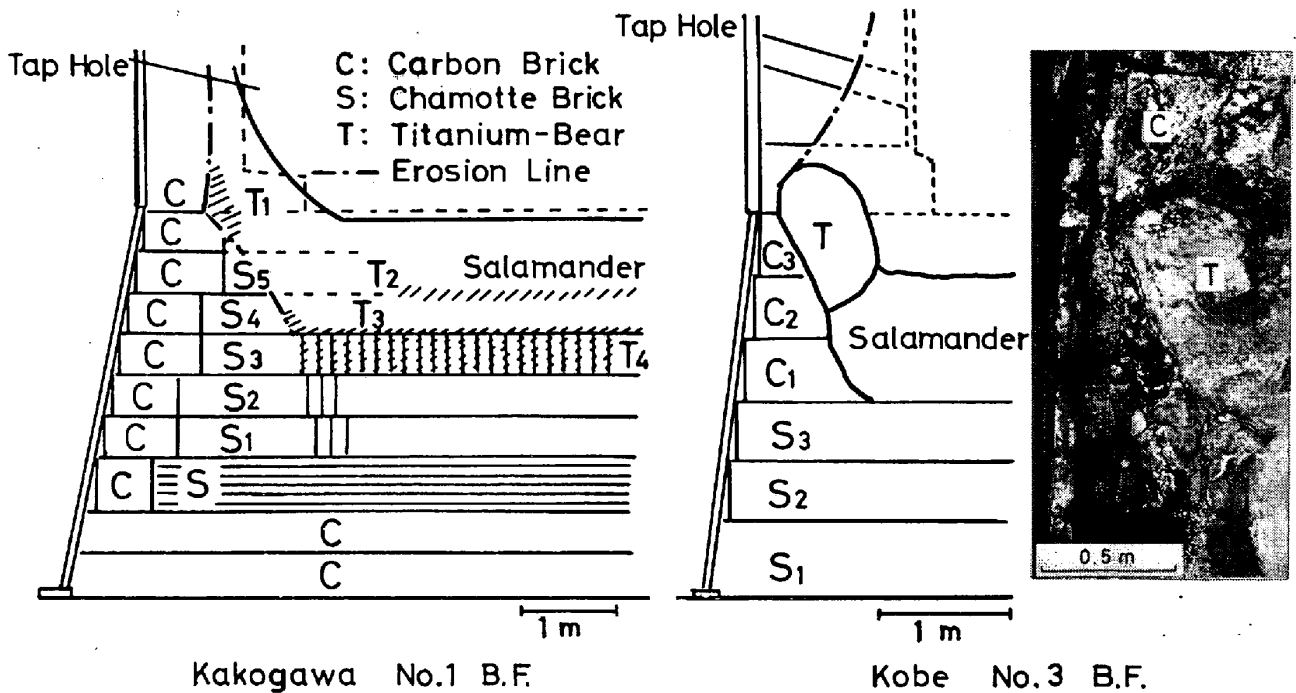


Fig. 2. Position of titanium-bear formed in the blast furnace hearth.

Table 2. Chemical composition of pig iron penetrating into the joint of chamotte brick of the furnace bottom (wt%).

Position		C	Ti	Si	Mn	P	S
The joint of 3rd layer	Upper part	3.65	14.70	—	—	—	—
	Lower part	3.35	8.89	0.22	0.25	0.027	0.054
The joint of 2nd layer	Upper part	1.77	0.06	—	—	0.016	—
	Lower part	0.10	0.01	0.002	<0.003	0.025	0.017
The joint of 1st layer	Upper part	0.014	0.004	<0.01	<0.003	0.70	0.020

Table 3. Chemical composition of tapped and salamander-tapped pig iron (wt%).

	C	Si	Mn	P	S	Ti
Tapped pig iron (in August, 1972)	4.28	0.52	0.73	0.158	0.039	0.11
Salamander-tapped pig iron	4.15	0.68	0.59	0.086	0.11	0.075

3.2 炉底レンガ目地に侵入した銑鉄

加古川製鉄所1号高炉炉底シャモット・レンガ目地には、銑鉄が1段目シャモット・レンガ(S₁)の上部まで侵入していた。炉底シャモット・レンガ目地の高さ方向による侵入銑鉄の化学組成の変化はTable 2に示したとおりであり、CおよびTi濃度はいずれもレンガ目地の下方ほど低くなっている。また、銑鉄侵入最先端部でP濃度が異常に高くなっており、Photo. 2に示したように非常に大きな非金属介在物が多数認められた。この非金属介在物はBence-Albeeの補正法¹⁶⁾¹⁷⁾を用いたEPMA定量分析により3FeO・P₂O₆と同定された。な

お、比較のために、通常操業時およびサラマンダー・タップにおける銑鉄の化学成分組成を示すとTable 3のとおりであり、レンガ目地に侵入した銑鉄は炉床部の溶銑に較べて、銑鉄侵入最先端部のP濃度を除いてC, Si, Mn, PおよびS濃度はいずれも低くなっている。通常操業時とサラマンダー・タップの銑鉄の化学成分組成に大きな差は認められず、炉床部の溶銑が出銑滓作業などにより、十分流動していたことを示していると考えられる。

3.3 炉底シャモット・レンガ

加古川製鉄所1号高炉吹き止め時に残存していた炉底

1 段目および 3 段目シャモット・レンガ内部の顕微鏡観察によると、Photo. 3 に示すように炉内の溶銑に接している 3 段目シャモット・レンガの気孔にはすべて溶銑が侵入している。これら炉底シャモット・レンガ各段の X 線回折による同定の結果を示すと Fig. 3 のとおりであり、上方のレンガほど SiO_2 (α -クリストバライト, α -トリジマイト) の回折強度は急激に低下しており、3 段目レンガでは SiO_2 のピークは全く消失し、ムライトとレンガの気孔に侵入した鉄のピークしか認められない。

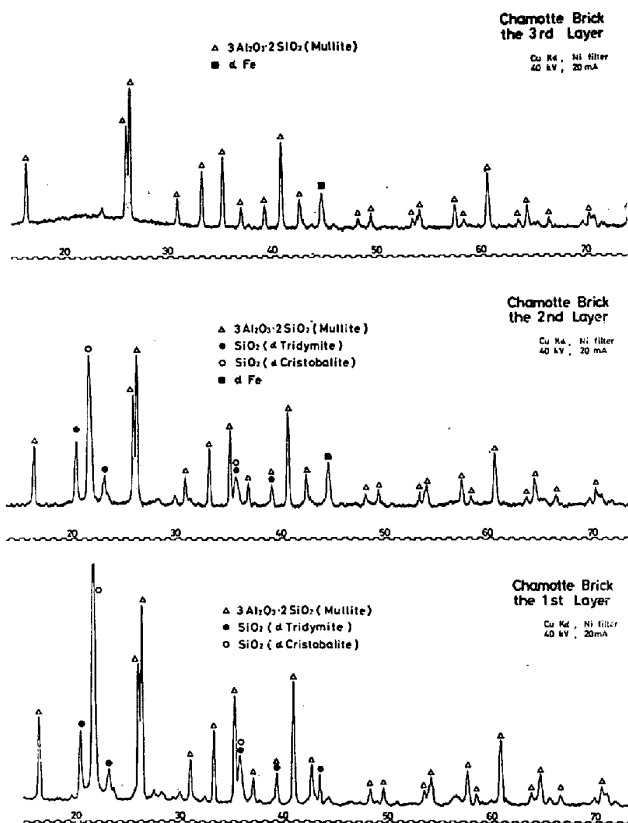


Fig. 3. X-Ray diffraction pattern of chamotte brick of the furnace bottom.

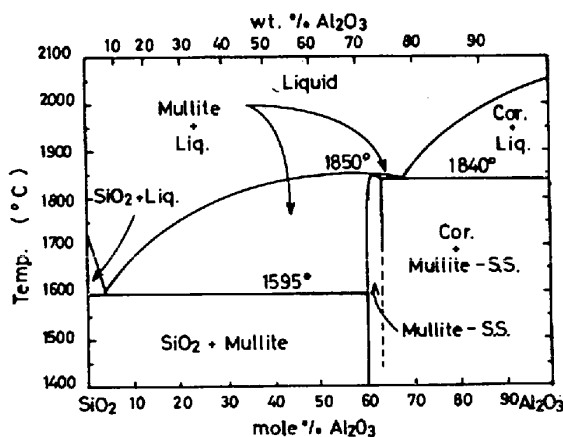


Fig. 4. Phase diagram for system Al_2O_3 - SiO_2 .

炉底のシャモット・レンガの組成は約 40 wt% Al_2O_3 - SiO_2 であり、Fig. 4 に示す SiO_2 - Al_2O_3 系の状態図¹⁸⁾によれば、1595°C 以下で SiO_2 とムライトの二相が共存する。しかしながら共晶温度以上になると SiO_2 は溶融消失し、ムライトと液相になり、この状態から SiO_2 が結晶化しない程度の速さで冷却されると、ムライトとガラス相になる。したがって、操業時に湯留り部の溶銑に接していた 3 段目シャモット・レンガは共晶温度以上に加熱され、半溶融状態であったと考えられる。また、共晶温度については、 SiO_2 - Al_2O_3 二元系では 1595°C であるが、シャモット・レンガ中には TiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O など 3% 以上の不純物を含有しており、また、操業時に Fe などの他成分の侵入も考えられ、共晶温度はかなり低下していると予想される。

3.4 チタン化合物

3.4.1 組成および形態

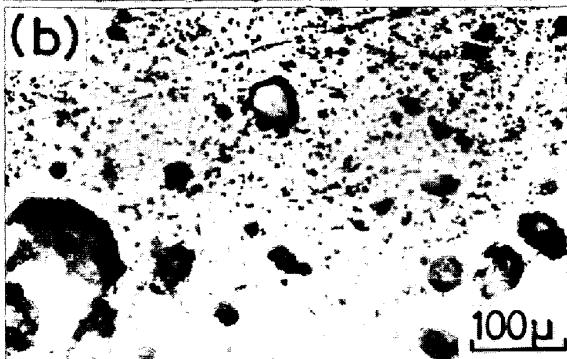
神戸製鉄所 3 号高炉炉底壁侵食部より採取したチタンベア中の $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 結晶の光学顕微鏡写真は Photo. 4 に示したとおりであり、結晶表面はファセット状を呈し、結晶内部には黄橙色、赤紫色、青紫色などの色調の変化が結晶表面に平行に層状に認められる。この色調の変化の周期性および層の厚さの規則性は全く認められないが、近傍に晶出している結晶同志では結晶の最外側からの色調の変化はよく対応しているようである。結晶中の色調の変化と組成の関係を明らかにするために、Photo. 4 の $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 結晶の色調の変化が左右対称になっている矢印の方向に、EPMA により Ti, C, N について、それぞれ K_α 線を用いて線分析をおこなったところ Fig. 5 に示すように色調と組成の間に非常に良い対応がみられる。すなわち、C と N の濃度は相反した挙動を示しており、黄橙色部では TiN、青紫色部では TiC に富んだ組成をもっていることがわかる。また、前述のチタン化合物を標準試料として定量した結果では、黄橙色部で 10 mol% TiC、赤紫色部で 17 mol% TiC、青紫色部で 31 mol% TiC であつた。さらに、X 線回折法により求めた格子定数は 4.262 \AA であり、VEGARD の法則によれば組成は 18 mol% TiC に相当する。実際には、EPMA 線分析結果で見られるように $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 結晶内部は色調の変化に伴い C および N 濃度が変化するので、格子定数により求めた組成値はあくまで、その平均値を示すものである。なお、X 線回折および EPMA のいずれの方法によつても純 TiC、純 TiN の存在は認められなかつた。

HCl(1+1) で抽出した $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 結晶を銀ペースト上において走査型電子顕微鏡により観察した結果は Photo.



(a) In salamander (T_2) and in the joint of furnace bottom brick (T_4).
 (b) On the furnace bottom brick (T_3).

Photo. 1. Titanium-bear formed in Kakogawa No. 1 B.F. hearth.



(a) The 3rd layer (b) The 1st layer

Photo. 3. Optical micrographs of chamotte brick of the furnace bottom.

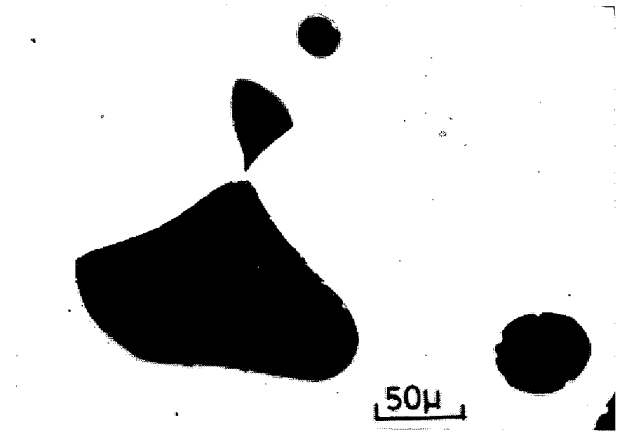


Photo. 2. Iron phosphate ($3FeO \cdot P_2O_5$) inclusion found in iron penetrating into the joint of chamotte brick.



Photo. 4. Optical micrograph of $Ti(C, N)$ single crystal.

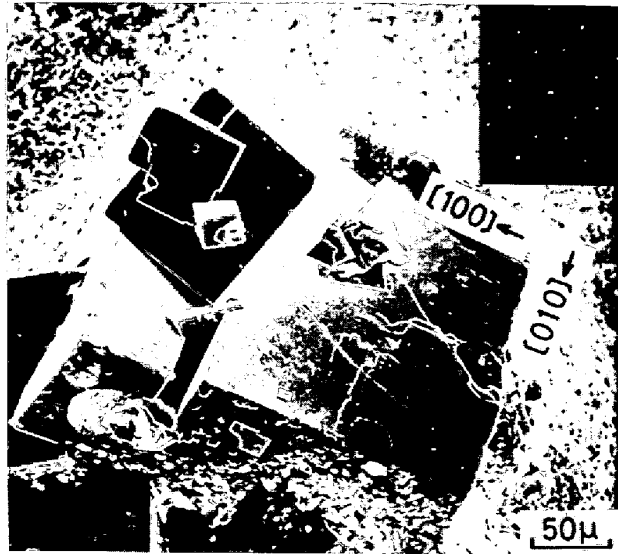
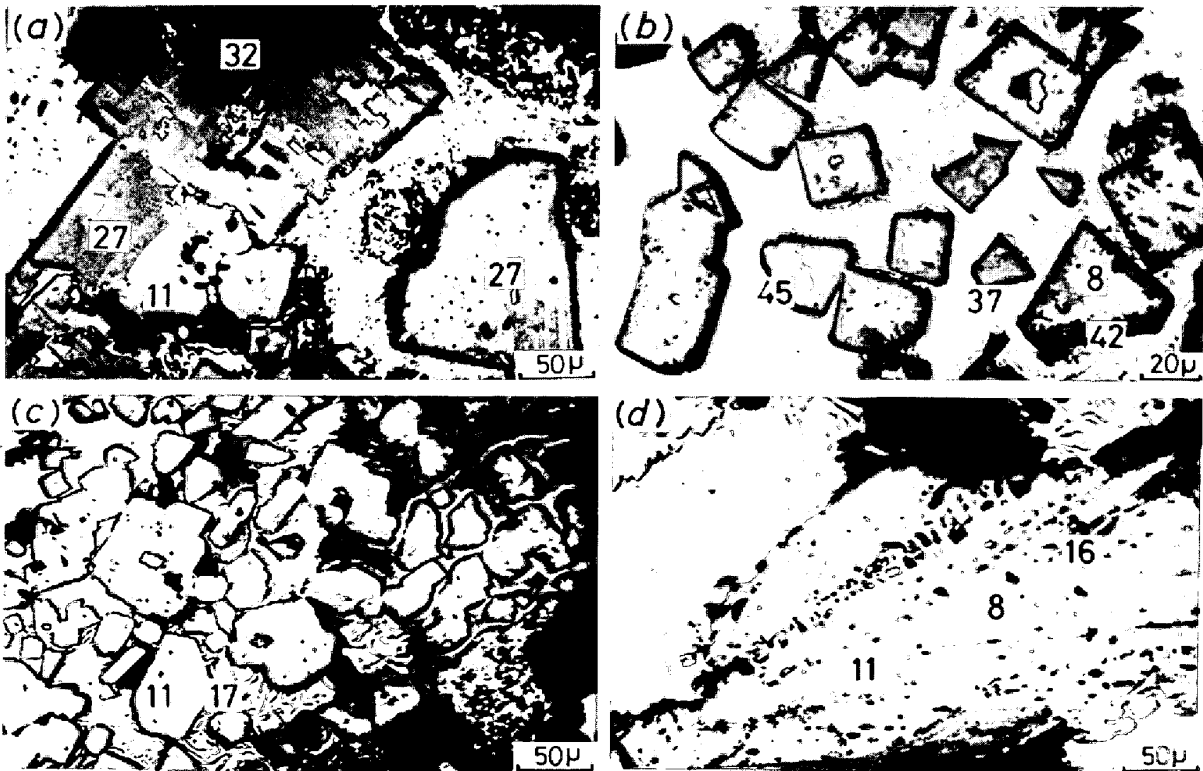


Photo. 5. Scanning electron micrograph and Laue photograph of Ti(C,N).



(a) In eroded area of the side wall of the hearth
 (b) In salamander
 (c) On chamotte brick of the furnace bottom
 (d) In the joint of chamotte brick of the furnace bottom
 Numbers indicate mol% of TiC in Ti(C,N)

Photo. 6. Optical micrographs of Ti(C,N) crystals.

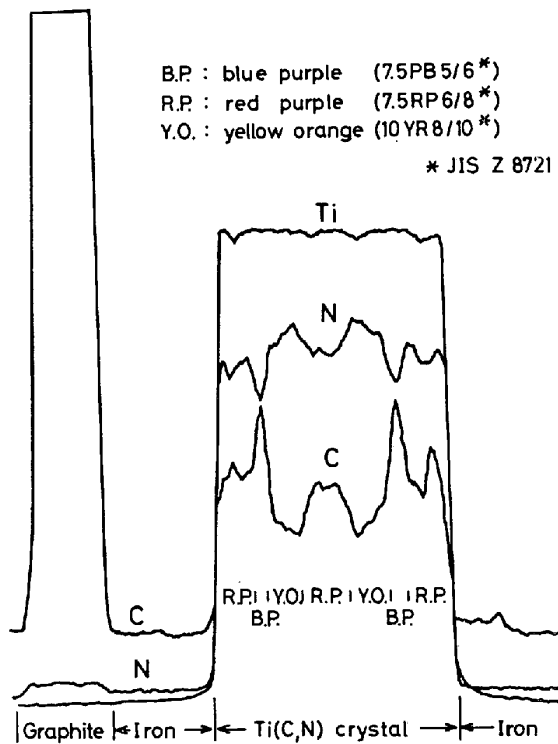


Fig. 5. Ti, C and N concentration profiles through Ti(C,N) crystal.

5に示したとおりであり、Ti(C,N)結晶は明らかに立方体あるいは直方体をしており、結晶表面はかなり平滑である。表面の一部には新しい層の形成される様子がみられる。入射ビームが結晶表面に対し垂直で、結晶の稜の方向がフィルムの上左方向となるようにして撮影したX線透過ラウエ図形を Photo. 5 にあわせて示したが、結晶は NaCl 型構造をとり、結晶表面の方位は (100) 面であり、稜の方向は <100> 方向であることが確認された。このように、Ti(C,N)結晶はあたかも年輪のように立方体のそれぞれの (100) 面がほぼ同一条件のもとに新しい層を形成しつつ、面に垂直な方向に成長して、さらに大きな立方体になるものと考えられる。

3.4.2 生成場所との関連性

加古川製鉄所1号高炉炉床部に生成したチタンペア中の Ti(C,N) 結晶の光学顕微鏡写真は Photo. 6 に示したとおりであり、炉壁カーボン・レンガ侵食部およびレンガ目地には 500 μ 以上の粗大な Ti(C,N) 結晶が成長しており、その結晶内部には層状に色調の変化が存在する。一方、3段目シャモット・レンガ上面層およびサラマンダー中では 5 μ 以下の微細な結晶が数多く成長している。これら結晶内部の色調の変化に対応した部分の EPMA 定量分析の結果では、写真の中の数字 (Ti(C,N) 中の TiC の mol%) で示すように、黄橙色部では約 10 mol% TiC, 赤紫色部で 15~25 mol% TiC, 青紫色部で約 40

mol% TiC の組成をもっている。3段目シャモット・レンガ上面層およびレンガ目地に成長した Ti(C,N) 結晶では、結晶内部の組成は約 10 から 20 mol% TiC であり、TiN に富んだ組成の黄橙色を呈している部分が多いが、炉壁カーボン・レンガ侵食部では 11 から 32 mol% TiC までの広範囲の組成を有する。さらに、サラマンダー中の Ti(C,N) 結晶では、結晶中心部が約 10 mol% TiC であるのに対して、その周辺部は約 40 mol% TiC と大きな組成変化を示す。また、他のものでは色調の変化に規則性がないが、サラマンダー中の結晶では、ほとんどのものが結晶中心部が黄橙色 (約 10 mol% TiC) を呈している。

4. 考 察

4.1 チタン化合物の晶出温度

従来の文献にみられる鉄中でのチタン化合物の形態に関する報告では、TiC, TiN あるいは Ti(C,N) として存在する^{10)19)~21)}など統一的な見解が出されていないが、本調査結果から、鉄中では純 TiC, あるいは純 TiN としてではなく、Ti(C,N) 固溶体として存在することが明らかになった。

そこで、溶鉄中で生成する Ti(C,N) の平衡組成を熱力学的諸数値を用いて計算により求め、調査結果と比較検討をおこなった。炭素および窒素飽和溶鉄中で [Ti]・[N] および [Ti]・[C] の溶解度積は温度降下に伴って著しく小さくなり、過飽和な Ti は Ti(C,N) として溶鉄中に晶出する。TiC, TiN の標準生成自由エネルギー ΔF° は次式で表わされる。

$$\text{Ti(s)} + \text{C(gr.)} = \text{TiC(s)} \quad \Delta F_1^\circ = -44\,400 + 3.41T^{22} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Ti(s)} + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{TiN(s)} \quad \Delta F_2^\circ = -80\,000 + 22.21T^{22} \dots\dots\dots (2)$$

また、Ti の溶鉄中への溶解自由エネルギーは (3) 式で表わされる。

$$\text{Ti(s)} = \underline{\text{Ti}}(\%) \quad \Delta F_3^\circ = -13\,100 - 10.7T^{22} \dots\dots\dots (3)$$

したがって、炭素および窒素飽和溶鉄中での Ti(C,N) の生成反応は次式で与えられる。

$$\underline{\text{Ti}}(\%) + \text{C(gr.)} = \text{TiC(s)} \quad (\text{in Ti(C,N)}) \dots (4)$$

$$\underline{\text{Ti}}(\%) + \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) = \text{TiN(s)} \quad (\text{in Ti(C,N)}) \dots (5)$$

(4), (5) 式の反応の自由エネルギー変化は、グラファイトの活量 (a_{C(gr.)}) を 1 と考えてよいので、

$$\Delta F_4^\circ = \Delta F_1^\circ - \Delta F_3^\circ = -RT \ln \frac{a_{\text{TiC}}}{a_{\text{Ti}}} \dots\dots\dots (4)'$$

$$\Delta F_6^{\circ} = \Delta F_2^{\circ} - \Delta F_3^{\circ} = -RT \ln \frac{a_{TiN}}{a_{Ti} \cdot \sqrt{P_{N_2}}} \dots (5)'$$

したがって、Ti(C, N) 化合物について(6)式がえられる。

$$\Delta F_1^{\circ} - \Delta F_2^{\circ} = RT \ln \frac{a_{TiN}}{a_{TiC} \cdot \sqrt{P_{N_2}}} \dots (6)$$

ここで、TiC と TiN が理想固溶体を形成するとすれば、TiC と TiN の活量の比はモル分率の比に置き換えられるので、

$$a_{TiN}/a_{TiC} = N_{TiN}/N_{TiC} = (1 - N_{TiC})/N_{TiC}$$

したがって(6)式から、Ti(C, N) 固溶体の組成は TiC モル分率として次式で与えられる。

$$N_{TiC} = 1 / (1 + \sqrt{P_{N_2}} \cdot 10^{7781/T - 4.11}) \dots (7)$$

(7)式から計算した Ti(C, N) 組成と温度および窒素分圧の関係を Fig. 6 に示す。なお、図中の○および△印はシリコニット炉を用いて、カーボンルツボ中で Ti を含有した炭素飽和溶鉄を各温度で 5 hr 溶解平衡後、石英管吸引サンプリング法で急冷した試料から HCl(1+1) で抽出したチタン化合物を X線回折法により求めた格子定数から導いた組成である。図から明らかなように、実験値は 1500°C 以上で、熱力学的諸数値から求めた計算値より TiC 側に急激な偏移を示し、高温で晶出する Ti(C, N) 組成は TiC に富み、低温で晶出する Ti(C, N) 組成は TiN に近づく。また窒素分圧の影響としては、窒素分圧が大きくなるほど TiN に富んだ組成のものが晶出する。このように C および N で飽和した溶鉄中に生成する Ti(C, N) の組成は平衡論的には、温度と窒素分圧によって決定される。したがって成長をつづける結晶も、温度あるいは窒素分圧が変化したときには溶鉄と接している結晶表面はその時の平衡組成に近づくものと考えられる。

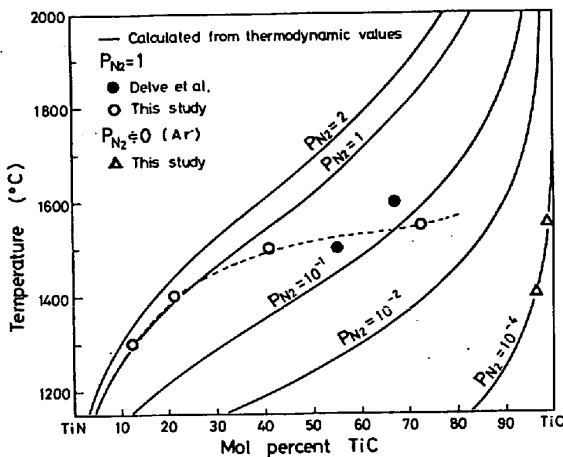


Fig. 6. Effect of temperature and P_{N_2} on Ti(C, N) composition in C-N-saturated liquid iron.

ところで平衡論的には、Ti(C, N) は均一な固溶体を形成して結晶内の層は消失する方向にむかうが、その速度は NaCl 型構造をもつた固溶体内の C および N の拡散速度に依存すると思われる。調査結果では、高炉内で 1400°C 前後の高温に長時間保持されたにもかかわらず明瞭な層として残っており、C および N の濃度変化が存在することからも、この温度での Ti(C, N) の固体内拡散速度はかなり小さいものと考えられる。そこで、チタン化合物が炉内のその位置で生成したと仮定すると、その組成を求めることにより生成した時の条件すなわち炉床部における温度分布あるいは温度変化を推定できる。

加古川製鉄所 1 号高炉の場合、通常操業時で送風圧は約 3 kg/cm² であり、このときの炉床部における窒素分圧は約 2 atm と考えられる²³⁾²⁴⁾が、休風などの場合には窒素分圧が低下する。そこで、窒素分圧 2 atm および 1 atm を仮定して、チタン化合物の組成と Fig. 6 に示した関係から炉床および炉底に生成したチタン化合物の晶出温度を求めた。その結果は Table 4 に示したとおりである。チタン化合物が通常操業時 ($P_{N_2} = 2$ atm) あるいは休風時に生成されたかによって推定晶出温度は異なるが、炉底面および炉底シャモット・レンガ目地のチタン化合物は 1230°C ~ 1400°C の温度範囲で成長したものと推定される。一方、サラマンダー中に生成したチタン化合物の青紫色を呈する結晶周辺部は、計算値によれば P_{N_2} が 2 atm および 1 atm の場合、それぞれ 1515°C ~ 1580°C および 1585°C ~ 1650°C の温度範囲で成長したことになり、これに対して、実験値では $P_{N_2} = 1$ atm の場合、1480°C ~ 1505°C で成長したことになる。これは、すでに Fig. 6 に示したとおり、実験値による平衡組成は 1500°C 以上になると計算値に比較して TiC 側に偏移していることによるものであり、この差は Ti(C, N) を理想固溶体と仮定したことなどが考えられる。したがって、この場合には、晶出温度を推定する尺度として実験値を採用する方が妥当であると考え、サラマンダー中のチタン化合物の晶出温度は $P_{N_2} = 1$ atm の場合、1500°C 前後であり、 $P_{N_2} = 2$ atm の場合には、この温度より若干高くなると考えられる。このように、炉床および炉底における温度分布とチタン化合物の組成から推定される温度とは比較的良好に対応している。したがって、チタンペアの主成分であるチタン化合物の組成は、それが生成するときの条件、すなわち、窒素分圧および温度によって決まると考えられる。このことから、年輪状に成長したチタン化合物の組成を知ることにより、操業時の温度および窒素分圧の情報ならびに湯の動きなどを間接的に知ることが可能となり、

Table 4. Relation among color, composition and crystallization temperature of Ti(C, N).

Position of Ti(C, N)	Color	Composition (mol% TiC)	Estimated crystallization temp. (°C)		
			$P_{N_2}=2^*$	$P_{N_2}=1^*$	$P_{N_2}=1^{**}$
In eroded area of the side wall of the hearth	A. Yellow orange (10YR8/10)	11	1 325	1 280	1 280
	B. Purple (5P7/4)	27	1 500	1 440	1 440
	C. Purple (5P7/4)	27	1 500	1 440	1 440
	D. Blue purple (10PB6/6)	32	1 540	1 475	1 465
In salamander	A. Yellow (2.5Y8/10)	8	1 275	1 230	1 230
	B. Blue purple (7.5PB6/6)	42	1 625	1 555	1 500
	C. Blue purple (7.5PB6/6)	37	1 585	1 515	1 480
	D. Blue purple (7.5PB6/6)	45	1 650	1 580	1 505
On chamotte brick of the furnace bottom	A. Yellow orange (10YR8/10)	11	1 320	1 275	1 275
	B. Red purple (5RP7/8)	17	1 405	1 355	1 360
In the joint of chamotte brick of the furnace bottom	A. Red purple (5RP7/8)	16	1 390	1 340	1 345
	B. Yellow (2.5Y8/10)	8	1 280	1 230	1 230
	C. Yellow (2.5Y8/10)	11	1 325	1 280	1 280

* Calculated from thermodynamic data

** Estimated from experimental data

炉内状況の変化の履歴をふり返つてうかがい知ることができるようになった。

4.2 チタン化合物の生成機構

高炉に装入される鉄鉱石中にはわずかではあるがチタンの酸化物が含有されており、炉内において炉床部に至るまでに還元されて溶銑中に Ti として溶解する。その量は装入物中の TiO_2 量に応じて変化する。この溶銑が低温部に移動したり、操業条件の変化あるいは休風などにもなう温度および窒素分圧の変化によつて、チタン濃度が過飽和になれば Ti(C, N) としても晶出する。炉床部の局部侵食部のように湯流れの比較的少ない部分では、このようにして生成した Ti(C, N) 結晶は炉外へ排出されずに残り大きく成長し、チタンベアを形成するようになる。

加古川製鉄所1号高炉の場合には、とくに炉底レンガ目地に多量のチタン化合物が生成しており、炉壁カーボン・レンガ侵食部とともに 500μ 以上の粗大な Ti(C, N) 結晶が成長している。これは、炉壁カーボン・レンガ侵食部は操業初期にかなりの侵食を受け（この部分は他の場所に較べて熱負荷が大きいと言われて²⁵⁾、この侵食部分の湯流れは防波堤内の湾のような状態になり、湯留り部のそれより比較的緩慢となるために結晶が大きく成長したものである。また、レンガ目地中の場合も、目地モルタルの侵食あるいは熱負荷などによつて発生した目地部の隙間に侵入した溶銑は湯留り部と比較して明らかに湯の動きは小さいと考えられる。これらの場所においては、チタン化合物は操業条件の変化にもなう温度ならびに濃度変化による Ti, C および N の湯留り部からの拡散によつて、ひじょうにゆつくりと

500μ 以上の粗大な結晶にまで成長したものと考えられる。また、目地中のチタン含有量は約 15% に達しており、溶銑中のチタンの溶解度は窒素分圧 1 atm, $1400^\circ C$ では 0.3% を越えない²⁶⁾²⁷⁾ ことを考慮すれば、これらのチタン化合物が一時に成長したものと考えるがたい。したがつて、レンガ目地部に生成した結晶は、高炉解体時に観察された位置で長期間にわたつて成長したものであつて、湯留り部で成長したものが目地に移動したのではないこと、また大部分は吹き止めの冷却過程に晶出したものではないことは、結晶の組成、形態および量から明らかである。

一方、炉底面（3段目シャモット・レンガ上面層）とサラマダー中の Ti(C, N) は大部分が 50μ 以下の比較的小きな結晶であるが、これらの場所では出銑滓などによる溶湯の流れの影響を受けて、大きく成長できなかったためと考えられる^{28)~30)}。サラマダー中の場合を除いて、Ti(C, N) 結晶の組成から推定した晶出温度はその場所の温度に相当すると思われるが、サラマダー中の結晶はほとんどのものが中心部が黄色で、周辺部が青紫色を呈しており、これらの結晶が成長初期では低温域で存在していたものが、その後、かなり高温域にもたらされて成長したことを示している。すなわち、サラマダー中の Ti(C, N) 結晶は比較的低温の低い炉壁あるいは炉底面近傍で生成したものが、出銑滓などによる湯の流れによつて湯留り中央部へ巻き込まれて、さらにこの場所で成長したものと考えられる。

以上のように、高炉炉床部において晶出する Ti(C, N) 結晶の組成および形態はその場所の温度、窒素分圧および湯流れの状態に対応していると考えられる。

4-3 炉底レンガ目地に侵入した銑鉄

炉底シャモット・レンガ目地に侵入した銑鉄の組成は Table 2 に示したように、C および Ti 濃度は 2 段目シャモット・レンガ目地以下で急激に減少している。2 段目シャモット・レンガ目地上部では C は 1.77% であり、この銑鉄の融点は約 1400°C に相当する。また、1 段目シャモット・レンガ目地の銑鉄は純鉄に近い組成をもち、融点はさらに高いと考えられる。一方、Table 4 に示したように、レンガ目地に生成したチタン化合物の晶出温度から、3 段目シャモット・レンガ目地の温度は 1230°C ~ 1390°C であつたと推定される。したがつて、操業中、3 段目シャモットレンガ目地の銑鉄は溶融しているが、2 段目以下のレンガ目地の銑鉄は固体状態になつていたために上方からの Ti の拡散が少なく、2 段目以下ではチタン化合物の生成量が急激に減少したものと考えられる。一方、2 段目および 1 段目のレンガ目地の銑鉄中の C 濃度が低い原因として、Soret 効果による銑鉄成分の熱拡散が考えられている¹⁰⁾。すなわち、温度勾配によつて濃度偏析が生じる現象であり、定常状態では次式で表わされる³¹⁾。

$$\frac{Q_i}{RT^2} = - \frac{d \ln N_i}{dT}$$

ここで、 Q_i : 成分 i の輸送熱 (cal/mol),

N_i : 成分 i のモル分率

R : 気体定数, T : 温度 (°K)

この効果によつて低温部で溶銑が亜共晶組成になり、溶銑から約 2% C のオーステナイト (γ -Fe) が析出することは考えられる¹⁰⁾。しかしながら、本調査結果の場合、2 段目レンガ目地の C 濃度は 1.77% から 0.10% と大きな変化を示している。 γ -Fe として存在しているとし、 $Q_i = -1 \text{ kcal/mol}^{32)}$ とすれば、1000°C において $Q_i/RT^2 = -3.11 \times 10^{-4}$ となり、 $\Delta T = 400^\circ\text{C}$ の温度差があるとしても $N_h/N_c = 1.13$ (N_h : 高温部の成分 i のモル分率, N_c : 低温部の成分 i のモル分率) となり、濃度変化は 13% と小さい。したがつて、Soret 効果によつては、2 段目レンガ目地の C 濃度分布を説明しがたい。レンガ目地の銑鉄は操業のかなり初期に侵入したと考えられ、Si, Mn, Ti などがいずれも非常に減少していることを考えあわせると、操業前にモルタルおよびレンガの気孔などに存在していた酸素との反応により C 濃度が低くなつたと推定される。また、目地に侵入した銑鉄は下方ほど細くなつていくために、酸化も下方ほど速く進行したと考えられる。

P については、前述のように銑鉄侵入最先端部で大きな非金属介在物 $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ が多数認められた。一般に

は、鉄中の P はりん化合物としてはしばしば認められているが、りん酸塩としては存在しがたいと考えられている。しかしながら、URAZOVA ら³³⁾は Fe-P-O 合金において、0.6% P で $3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ を認めており、本実験の場合の生成条件と異なるが、よく対応している。モルタルおよびレンガ中には P はほとんど含まれておらず、その供給源については明らかでなく、また、地鉄中の酸素量が不明であるので厳密に生成機構について言及しがたいが、つぎのように推定できる。P は Si, Mn に較べて酸化力が弱く、試料中に Si および Mn の酸化物が存在しないことを考えあわせると、同じような時期に酸化されたとは考えにくい。すなわち、侵入した銑鉄中の C, Si, Mn などが酸化されたのち、さらに拡散によりなんらかの形でもち込まれた固体鉄中の P が酸化し、液体状のりん酸塩 ($3\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) を生成したものと考えられる。

4-4 チタン化合物の炉底保護作用

一般に高炉操業において炉床部の異常侵食などが生じた場合にチタン源を装入し、これに対処することが経験的におこなわれている。とくにこのような目的で操業をおこなつたわけではないが、チタンペアの生成状況をもとに、その炉底保護作用について考察を試みた。

操業時の炉底面に相当する 3 段目シャモット・レンガの上面には、チタンペア (チタン化合物) が 1~2 cm の幅をもつて形成していた。このチタンペアは融点が約 3000°C のチタン化合物の結晶が密に成長したものであり、半溶融状態になつた 3 段目シャモット・レンガの表面をおおつて、出銑滓のときの溶銑の攪拌作用による侵食から防御する役目をはたしていると考えられる。逆に、このチタンペアの層が全くなかつた場合には、半溶融状態になつたレンガは溶銑によつて容易に侵食されると考えられる。すなわち、炉底シャモット・レンガは操業のかなり初期に 6 段目から侵食を受けるが、その間に目地部にチタン化合物がある程度成長し、炉底からの冷却も相まつて、3 段目で侵食がとまつたと考えられる。このことは 2~3 段目の横目地にも量的には少ないがチタン化合物が認められ、たとえ 3 段目上のチタン化合物がなんらかの原因で崩壊浮上し、3 段目レンガの侵食が起きたとしても 2~3 段目の横目地に生成したチタン化合物が 2 段目以下のレンガの侵食を防止することが考えられる。炉壁カーボン・レンガ付近の侵食に対しては、加古川製鉄所 1 号高炉、神戸製鉄所 3 号高炉いずれの場合も、チタンペアの生成により、それ以上の侵食は停止していたと考えられる。このようにチタンペア (チタン化合物) の生成は炉壁、炉床部に対し保護作用を有する

と考えられる。一方、従来から言われている炉底隆起現象²⁾については炉床の侵食状況からは考えにくく、むしろチタンを多量に装入した場合には生成するチタン化合物による溶銑・溶滓の粘度上昇などへの影響が考えられる。

炉底保護作用については、数多くの高炉について解体調査をおこない、データを蓄積するとともに、今後さらに検討してゆく必要がある。

5. 結 言

神戸製鉄所3号高炉および加古川製鉄所1号高炉解体に際して、炉床部より採取したチタン化合物について物理化学的に検討した結果、つぎのような知見を得た。

(1) チタン化合物は外観が赤銅色ないしは黄橙色を呈しており、炉壁レンガ侵食部(出銑口より下)、サラマンダー中および炉底レンガ目地に生成していた。

(2) これらのチタン化合物はファセット状に成長したTi(C,N)結晶であり、その内部は黄橙色、赤紫色、青紫色、灰色などの色調の変化が結晶表面(100)面に平行に層状に存在する。この色調の変化に対応してCおよびN濃度が異なり、EPMA定量分析の結果によると、黄橙色部は約10 mol% TiC、赤紫色部は15~25 mol% TiC、青紫色部は約40 mol% TiCの組成を示す。

(3) Ti(C,N)結晶の組成から推定される晶出温度は結晶の生成場所の温度分布と比較的よく対応している。また、溶銑の流動が少ない場所ほど粗大な結晶が成長している。

(4) Ti(C,N)結晶内部の色調の変化は装入物中のTiO₂量の変化、休風などによる窒素分圧および温度変化により成長条件が変化したために生じたものであり、あたかも年輪のごとく、高炉操業の履歴を表わしている。

(5) チタン化合物が多量に生成した場合には、炉底の隆起までは起こらなくとも、溶銑中に混入して溶銑の流動性および溶銑・溶滓の分離性などに悪影響をおよぼし操業トラブルの原因になるが、他方、半熔融状態になった炉底シャモット・レンガの周囲に生成したチタン化合物の層は溶銑の流動による機械的侵食からレンガを防御する効果があると考えられる。

以上の調査結果と熱力学的数値とを組合せて考察した結果、高炉解体時に炉底および炉床部から採取した色調の変化を伴うチタン化合物の組成を知ることによつて、操業時の炉内状況の変化の履歴をうかがい知ることが可能となった。すなわち、生成したチタン化合物はあたかも年輪のように高炉の歴史をきざみこんだ結晶であり、炉内状況を知る一つの貴重な手がかりとなる。

文 献

- 1) 児玉惟孝: 製鉄研究, (1961) 234, p. 3208
- 2) 河西健一, 今尾義雄: 鉄と鋼, 41, (1955) 9, p. 943
- 3) 森永孝三, 城本義光, 恵藤文二, 奥野嘉雄: 鉄と鋼, 49 (1963) 10, p. 1289
- 4) 若林敬一, 江崎 澁, 神原健二郎, 宮川一男, 金森 健, 荳木勝彦: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 357
- 5) E. HOUDREMONT: Stahl u. Eisen, 58 (1938) 44, p. 1185
- 6) S. V. SHAVRIN, V. V. FROLOV, I. N. ZAKHAROV, B. V. IPATOV, A. V. GUSTOMESOV, G. G. PASHKEEV, and Yu. A. LEKONTSEV: Stal', 26 (1966), p. 392
- 7) 城本義光, 恵藤文二, 金山有治, 奥野嘉雄, 磯山正: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1713
- 8) 児玉惟孝, 重見彰利, 緒方年満, 堀尾竹弘: 鉄と鋼, 48 (1962) 4, p. 347
- 9) 久田清明, 城本義光, 恵藤文二: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1616
- 10) T. INATANI, F. ARATANI, N. TSUCHIYA, M. KONDO, and K. OKABE: Stahl u. Eisen, 94 (1974) 2, p. 47
- 11) B. D. CULLITY: X線回折要論(松村源太郎訳), (1970), p. 332 [アグネ]
- 12) P. DUWEZ and F. ODELL: J. Electrochem. Soc., 97 (1950) 10, p. 299
- 13) I. CADOFF and J. P. NIELSEN: Trans. AIME, 197 (1953), p. 248
- 14) A. E. PALTU, H. MARGOLIN, and J. P. NIELSEN: Trans. ASM, 46 (1954), p. 312
- 15) 新居善三郎, 林 宏, 中村専一, 東 伸行: 名古屋工業技術試験所報告, 11 (1962) 2, p. 119
- 16) A. E. BENICE and A. L. ALBEE: J. Geology, 76 (1968), p. 382
- 17) A. L. ALBEE and L. RAY: Anal. Chem., 42 (1970) 12, p. 1408
- 18) S. ARAMAKI and R. ROY: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962), p. 229
- 19) 森永孝三, 恵藤文二: 日本金属学会誌, 26 (1962) 4, p. 278
- 20) W. HUME-ROTHERY, G. V. RAYNEN, and A. J. LITTLE: JISI, 145 (1942), p. 129
- 21) 沢村 宏, 津田昌利: 鉄と鋼, 43 (1957) 4, p. 471
- 22) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and R. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steel-making. Vol. 2 (1962)
- 23) 桑野芳一, 山本誠一, 大谷啓一, 本田紘一, 張東植, 中根千富: 鉄と鋼, 58 (1972) 9, p. 1203
- 24) J. TAYLOR: JISI, 202 (1964), p. 420
- 25) 平谷達雄, 西山哲司, 市原 勲: 鉄と鋼, 60 (1974) 10, A79
- 26) F. D. DELVE, H. W. MEYER, and H. N. LANDER: Physical chemistry of process metal-

- lurgy, part 2. (Ed. by G. R. St. Pierre),
p. 1111 [Int. Publ.]
- 27) 岡部 俠児, 槌谷 暢男, 荒谷 復夫: 学振 54 委,
1323 (1974)
- 28) K. BUXMANN: Metall, 25 (1971), p. 127
- 29) W. C. JOHNSTON, G. R. KOTLER, and W. A.
TILLER: Trans. AIME, 227 (1963), p. 890
- 30) F. C. LANGENBER, G. PESTEL, and C. R.
HONEYCUTT: Trans. AIME, 221 (1961),
p. 993
- 31) R. G. WARD: Trans. AIME, 227 (1963),
p. 102
- 32) P. SHEWMON: Acta Met., 8 (1960), p. 605
- 33) V. A. URAZOVA, N. P. LEVENETS, and A. M.
SAMARIN: Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally,
(1966) 6, p. 24
-