

## PS-5

## 熔融スラグ中チタンの熱力学

東京大学工学部 ○伊藤公久 佐野信雄  
松下幸雄

1. 緒言 チタンは炉底保護及び、製鋼過程での必要性から、高炉操業において制御されている元素である。しかし、基礎的数値の不足のために、高炉内でのチタンの挙動は、十分解明されているとは言えない。そこで前回の報告<sup>1)</sup>に引きつぎ、高炉内におけるチタンの挙動を解明する手掛りとするために、1500℃、CO分圧1気圧、C共存下で、 $\text{SiO}_2\text{-CaO-}\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スラグにおける平衡チタン濃度を測定し、スラグ中に存在すると思われるチタン酸化物の活量係数を求めた。

2. 実験方法 熔融スラグ中でのチタンの平衡濃度は、 $\text{TiO}_{1.5} + \frac{1}{2}\text{C} = \text{TiC} + \frac{3}{2}\text{CO}$  の反応及び、 $\text{TiO}_2 + 3\text{C} = \text{TiC} + 2\text{CO}$  の反応を用いて、温度、 $a_{\text{C}}$ 、 $a_{\text{TiC}}$ 、 $P_{\text{CO}}$ 、スラグ組成を決めることにより求める事が出来る。しかしながらこの反応は非常に遅く、特に左向き反応はほとんど進行しない。そこで本実験では右向き反応のみに注目したが、その反応も比較的遅いので、次の操作を行って平衡濃度を測定した。すなわち、様々な組成の  $\text{SiO}_2\text{-CaO-}\text{Al}_2\text{O}_3$  系スラグを作製し、これに任意量の  $\text{TiO}_2$  を混合し熔融後粉碎して作ったスラグ1gを、黒鉛ルツボ(10mmφ×13mm)に入れ、タンマン炉を用いて1500℃、CO分圧1気圧、C共存下で24時間保持した。スラグ中に平衡濃度以上のチタンが存在すると、過剰のチタンは黒鉛ルツボと反応してTiCを生成し、スラグ表面に析出して、チタン濃度は減少するが、スラグ中のチタン濃度が平衡濃度以下の場合、実験の前後のチタンの濃度変化はない。そこで、実験後スラグ表面を研磨し、化学分析により実験前後のチタン濃度変化を求め、TiCの析出し始めた濃度を、平衡濃度とした。

3. 結果 表1に、各スラグ組成に対して求めた平衡チタン濃度を示した。No.1の組成のスラグ(45 $\text{SiO}_2\text{-}45\text{CaO-}10\text{Al}_2\text{O}_3$ )を平衡に到達させた後、化学分析<sup>2)3)</sup>によりスラグ中の  $\text{Ti}^{3+}$  と  $\text{Ti}^{4+}$  の比を求めたところ4:1であった。これより本実験では、 $\text{TiO}_{1.5} + \frac{1}{2}\text{C} = \text{TiC} + \frac{3}{2}\text{CO}$  と、 $\text{TiO}_2 + 3\text{C} = \text{TiC} + 2\text{CO}$  の2つの反応が起きていると考えられる。本実験下での  $\Delta G^\circ$  をそれぞれ  $-9005 \text{ cal/mol}$ 、 $-16408 \text{ cal/mol}$  とすると、 $a_{\text{TiO}_{1.5}} = 7.79 \times 10^{-2}$ 、 $a_{\text{TiO}_2} = 9.56 \times 10^{-3}$  となる。チタン酸化物が、 $\text{TiO}_{1.5}$  である場合と  $\text{TiO}_2$  である場合の活量係数を、これより計算して求め、同時に表1に示した。また、図2に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度と平衡チタン濃度との関係を示した。塩基度を一定とすると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が増加する程、平衡チタン濃度は減少する事がわかる。

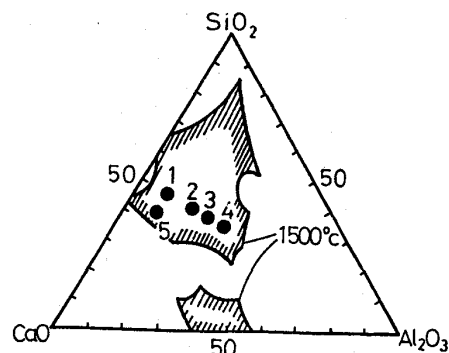


図1. スラグ組成

表1. 平衡Ti濃度と活量係数

No.	Ti wt%	$\gamma_{\text{TiO}_{1.5}}$	$\gamma_{\text{TiO}_2}$
1	0.43	14.32	1.76
2	0.35	16.79	2.06
3	0.26	22.01	2.71
4	0.20	28.02	3.44
5	0.33	18.73	2.30

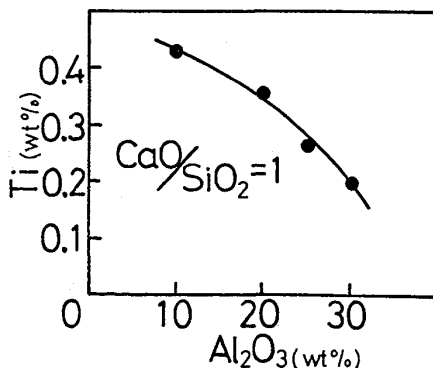


図2. 平衡Ti濃度と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との関係

1) 斎藤ら: 鉄と鋼 61 (1975) 12 5391

2) L.E. Macardle: Anal. Chem. 23 1169 (1951)

3) 大八木ら: 電気化学 22 458 (1954)