

論 文

UDC 669.162.275.2 : 669.162.263.45 : 669.295 : 536.7

黒鉛共存下における溶融スラグ中チタンの熱力学

伊藤 公久*・佐野 信雄*²

The Thermodynamics of Titanium in Molten Slags Equilibrated with Graphite

Kimihisa ITO and Nobuo SANO

Synopsis :

The equilibrium concentrations of Ti^{3+} and Ti^{4+} in the molten $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ system with TiC , C and atmospheric CO were determined in the temperature ranging from 1400° to $1550^\circ C$ in order to clarify the mechanism of the formation of titanium carbonitride at the hearth of a blast furnace. The $\gamma_{TiO_{1.5}}$ and γ_{TiO_2} values were calculated from the determined concentrations as well.

The Ti^{4+} ion in slags is found to behave amphoterically with the critical CaO/SiO_2 equal to unity. The Ti^{3+} ion behaves basic except in highly basic slags such as in the $CaO-Al_2O_3$ system, where it turns out to behave acidic.

It is indicated by the thermodynamic calculation including the data of the present work that the actual blast furnace slag contains titanium abundantly enough to form $Ti(CN)$. In view of the sluggish formation of TiC from slags and graphite, the protective titanium bear on the hearth is likely to form on the reaction in which hot metals take part.

1. 緒 言

チタンは高炉操業の際、炉底においてチタンペア (チタン炭窒化物, $Ti(C, N)$) を形成し、炉壁ライニングを保護する効果があると言われている。またチタンは、強力な nitride former であることから、その溶銑中濃度によつて溶銑の、さらには溶鋼の N レベルを支配する元素であるとも言われている。しかし、高炉内でのチタンの挙動は十分に解明されておらず、特にチタンペアが高炉内のどの部分で、いかなる機構で生成しているのかは、まだ十分理解されていないのが現状である。

スラグ中チタン酸化物の活量係数に関する従来の研究としては、 $1517^\circ C$, $P_{CO}=1 \text{ atm}$, C 共存下での齊藤ら¹⁾による測定例があるが、スラグ中のチタン酸化物をすべて TiO_2 と考えて γ_{TiO_2} を求めている。本研究では、齊藤らと同様高炉スラグからの $Ti(C, N)$ の析出の可能性を調べるために、 $1400\sim 1550^\circ C$, $P_{CO}=1 \text{ atm}$, C 共存下における、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-(MgO)$ 系スラグ中チタンの TiC との平衡チタン濃度 (ΣTi) を測定すると同時に、湿式分析による3価のチタン (Ti^{3+}) および4価のチタン (Ti^{4+}) の定量を行い、おのおのの平衡濃度

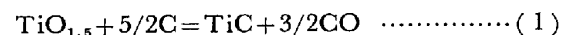
を決定し、活量係数を求めた。

広範な組成にわたつて、スラグ中チタンについて熱力学的知見を得ることは、高炉内のチタンの挙動を解明する基礎となるばかりでなく、スラグの塩基度およびスラグの構造の解析に対しても、有益な情報を与えるであろうと思われる。

2. 実験方法

2.1 平衡濃度の決定法

本実験では、スラグ中チタン酸化物の炭化物生成反応 ((1), (2) 式) を右向きに行わせる



ことにより、平衡 Ti^{3+} および平衡 Ti^{4+} 濃度を求めた。(1), (2) 式の反応により生成した TiC は、スラグ表面に析出し、スラグ中に懸濁したり、他のスラグ成分との複合炭化物を作らないことを、EPMA による観察および、熱力学計算により確認した。Fig. 1 は、表面付近の EPMA による線分析の結果であるが、スラグ表面にのみ、 TiC の存在が認められる。

$1500^\circ C$ 付近におけるスラグ中からの炭化物生成反応

昭和 55 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 1 月 12 日受付 (Received Jan. 12, 1981)

* 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku 113)

*² 東京大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo)

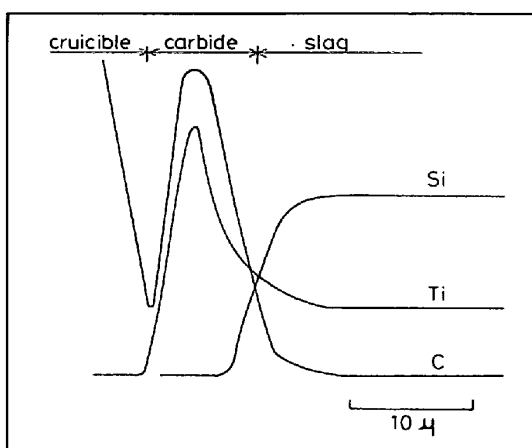


Fig. 1. EPMA analysis demonstrating the formation of TiC at the interface between slag and graphite.

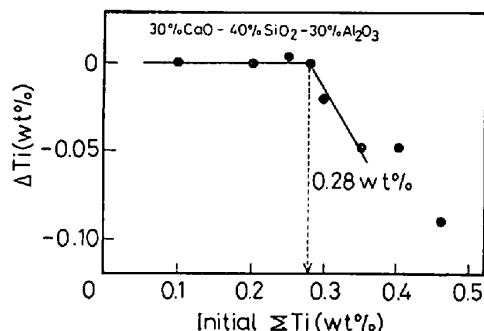


Fig. 2. The principle of determination of the equilibrium concentration of Σ Ti.

は非常に遅いため、種々の初期チタン濃度のスラグについて実験を行い、次の方法によつて平衡濃度を決定した。すなわち、平衡濃度以上のチタンがスラグ中に存在すれば、(1)、(2)式に従つて過剰のチタンは黒鉛るつぽと反応して 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、実験前後のチタンの濃度変化はない。そこで実験後、化学分析により実験前後のチタンの濃度変化を求め、TiC の析出し始めた濃度を平衡チタン濃度とした。実際には1つの平衡濃度を決定するのに約20個の試料について実験を繰り返した。Fig. 2は、30%CaO-40%SiO₂-30%Al₂O₃スラグについての平衡濃度決定方法を例として示したものである。

2.2 実験方法

実験には、高温保持が容易なタンマン炉(雅慶電機製, STAF-F 2000-C型)を用い、温度はPIDコントローラーにより $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に制御した。

予想される平衡濃度近傍のチタン濃度を持つスラグ(0.7g)を黒鉛るつぽ(10mm ϕ ×10mm)に入れ、こ

のるつぽをさらに大きな黒鉛るつぽ(30mm ϕ ×50mm)中に6個まとめて入れて実験試料とした。タンマン炉を所定温度に保持し、十分に安定したところで均熱帯を測定し、試料位置を決定した。その後、実験試料を炉上部より装入し、シリコンゴムで栓をして、Arガスで炉内を置換した。Arガスによる置換が完了した後、炉内をCOガスで置換し、流量を50ml/minにして24h保持した。24h経過後、試料を取り出して急冷し、ダイヤモンドカッターを用いて表面に析出したTiCを削り取り、ボールミルを用いて粉碎して分析に供した。

2.3 試料

所定の組成のCaO-SiO₂-Al₂O₃-(MgO)系のスラグとなるように、試薬特級CaCO₃、SiO₂、Al₂O₃、MgOを精秤し、十分混合した上で、黒鉛るつぽにてAr気流中で溶解した。冷却後、ダイヤモンドカッターを用いて表面を研磨し、ミルを用いて-200meshに粉碎した。この試料をマスタースラグとし、化学分析により組成を決定した。また、作成したマスタースラグの半量に、予想される平衡チタン濃度の2~4倍の濃度となるように、試薬TiO₂を十分に混合した後、マスタースラグと同様の方法でチタン入りスラグを作成し、化学分析によりチタン濃度を決定した。

このチタン入りのスラグを、チタンを含まないマスタースラグで薄め、必要なチタン濃度のスラグ(0.7g)となるように精秤し、ミキサーミルで十分に混合した後、実験に供した。

2.4 Ti³⁺、Ti⁴⁺分析

1400~1550°C、 $P_{\text{CO}}=1\text{ atm}$ 、C共存下という本実験の酸素分圧は、 $10^{-16}\sim 10^{-17}\text{ atm}$ であり、この場合に存在すると思われるチタンの酸化物はTiO_{1.5}とTiO₂の2つであり、TiO_{0.5}、TiO等の酸化物は考えられない。実験終了後のスラグをEPR測定に供したところ、Fig. 3に示す吸収ピークが認められた。このピークは、チタンを含まないスラグ(マスタースラグ)には認められず、しかもTi(acac)₃(チタンアセチルアセトナート)のアセトン溶液が示すピークと同一のものであつた。Ti⁴⁺はEPRの測定の対象にならないことから考えて、スラグ中にはTi³⁺が存在しているのは明らかである。そこで、塩化第二鉄を用いて $\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$ の反応を行かせた後、反応によつて生じたFe²⁺をO-フェナントロリン吸光度法を用いて定量し、Ti³⁺の濃度を決定した。この方法を用いることにより、従来の、バナジン酸アンモン逆滴定法²⁾および、重クロム酸カリ逆滴定法³⁾に比べて、はるかに低濃度($\approx 0.1\text{ wt}\%$)のTi³⁺を定量することができた。なおこの方法は、0.5

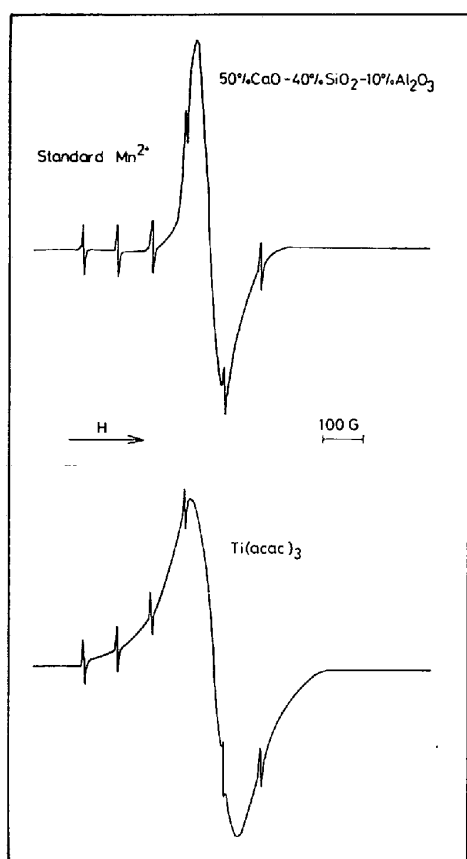


Fig. 3. EPR signals of $Ti(acac)_3$ and 50%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃ slag containing Ti.

~5 wt%Ti³⁺ の範囲のスラグについて、従来の滴定法との間に十分な整合性があることを確認した。

スラグ中の ΣTi 濃度は、過酸化水素吸光光度法を用いて決定し、 ΣTi 濃度と Ti^{3+} 濃度との差を Ti^{4+} 濃度とした。

3. 実験結果

Fig. 4 に、CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系スラグの 1500°C における平衡 $TiO_{1.5}$ 等濃度線、Fig. 5 には TiO_2 の等濃度線を示す。 $TiO_{1.5}$ 濃度は、等 Al_2O_3 濃度の場合、CaO/SiO₂ が高いほど、また、CaO/SiO₂ が等しい場合、 Al_2O_3 濃度が高いほど低い値となっている。 TiO_2 濃度は、CaO/SiO₂ < 1 の領域では、 $TiO_{1.5}$ の場合と同様の傾向を示しているが、CaO/SiO₂ > 1 の領域では、等 Al_2O_3 濃度では CaO/SiO₂ が高いほど、高い値となり、 $TiO_{1.5}$ と逆の傾向を示している。Fig. 6 は、この $TiO_{1.5}$ 、 TiO_2 の挙動を明確にするため、 $Al_2O_3=10\%$ の場合を書き直したものである。CaO/SiO₂ の上昇に伴って、平衡 Ti^{3+} ($TiO_{1.5}$) 濃度は減少するが、平衡 Ti^{4+} (TiO_2) 濃度は減少した後、CaO/SiO₂=1 付近で増加し始める。

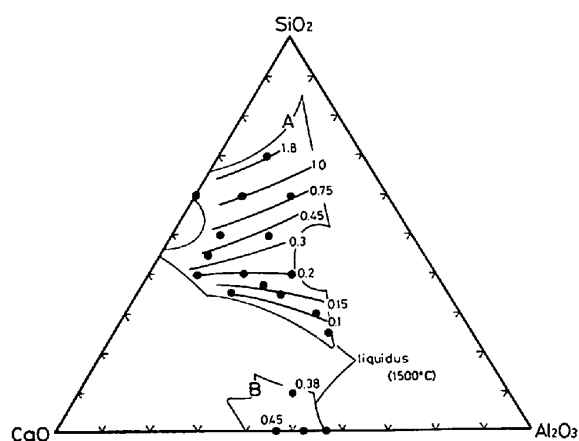


Fig. 4. Isoconcentration lines of $TiO_{1.5}$ (wt%) for the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1500°C.

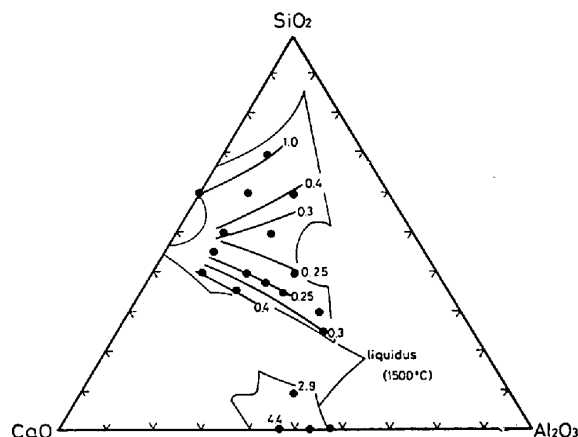


Fig. 5. Isoconcentration lines of TiO_2 (wt%) for the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system at 1500°C.

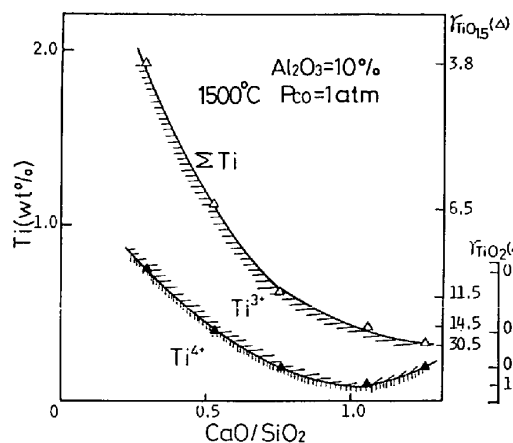


Fig. 6. Ti^{3+} , Ti^{4+} (wt%), $\gamma_{TiO_{1.5}}$, γ_{TiO_2} shown as a function of CaO/SiO₂.

Fig. 7 は、1500°C における、CaO-Al₂O₃ 系の平衡 Ti^{3+} および Ti^{4+} 濃度の CaO 濃度依存性を示したものである。CaO 濃度の上昇に伴って、 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 濃度はともに増加している。

Fig. 8 は、1550°C における $CaO/Al_2O_3=0.67$

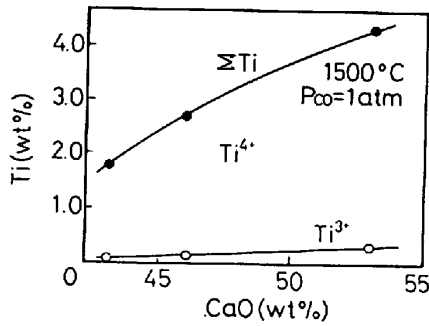


Fig. 7. Σ Ti, Ti^{3+} and Ti^{4+} (wt%) shown as a function of CaO (wt%).

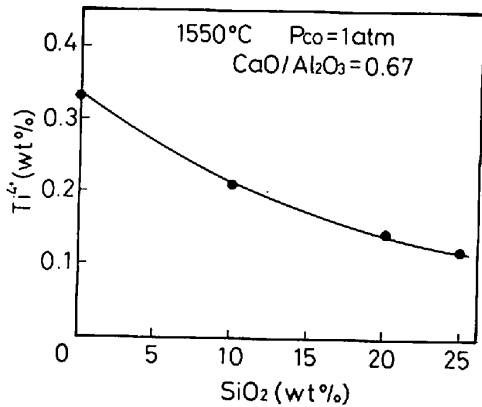


Fig. 8. Ti^{4+} (wt%) shown as a function of SiO_2 (wt%).

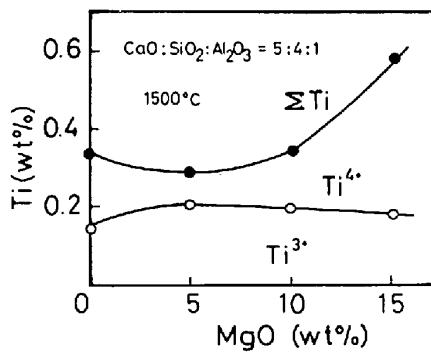


Fig. 9. Effect of MgO (wt%) on ΣTi , Ti^{3+} and Ti^{4+} (wt%).

のslag中平衡 Ti^{4+} 濃度と SiO_2 濃度との関係を示す。 SiO_2 の増加に伴って平衡 Ti^{4+} 濃度は減少している。なおこれらのslagでは Ti^{3+} 濃度は、0.02 wt% 以下であった。

Fig. 9 は、1500°C における、(50%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃)-MgO slagの平衡 Ti^{3+} , Ti^{4+} 濃度と MgO 濃度との関係を示したものである。MgO 濃度の上昇とともに、 Ti^{3+} 濃度は減少し、 Ti^{4+} 濃度は増加している。

Fig. 10 は、50%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃ slagの平衡 Ti^{3+} , Ti^{4+} 濃度と温度との関係を示したものであ

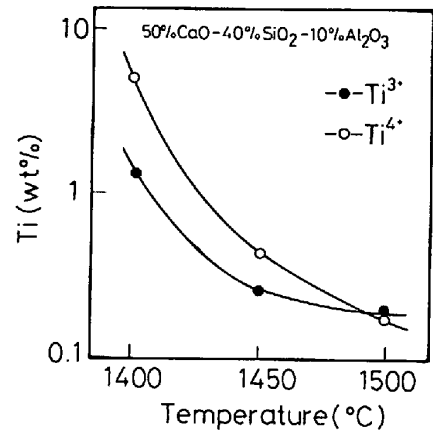


Fig. 10. Temperature dependency of Ti^{3+} and Ti^{4+} (wt%).

る。温度の上昇に伴っていずれの平衡濃度も減少している。

4. 考 察

4.1 スlag中チタンの性質

本実験では、(1), (2)式に従う炭化物反応を行わせ、slag中チタン酸化物の平衡濃度を測定した。ここで、温度一定、 $P_{CO}=1 \text{ atm}$ の条件下では、 $a_C=1$, $a_{TiC}=1$ であるから、 TiC と平衡するslag中チタン酸化物の活量は、slag組成に関係なく一定の値をとる。すなわち、3価チタン酸化物を $TiO_{1.5}$, 4価を TiO_2 とすれば、各温度における $a_{TiO_{1.5}}$, a_{TiO_2} の値を、おのおののslagの $N_{TiO_{1.5}}$, N_{TiO_2} (平衡濃度のモル分率) で除することにより、 $\gamma_{TiO_{1.5}}$, γ_{TiO_2} を求めることができる。なお、計算に用いた(1), (2)式の反応の自由エネルギー変化はそれぞれ、

$$\Delta G^\circ = 94725 - 59.09T \text{ cal/mol} \quad \dots\dots\dots (3)$$

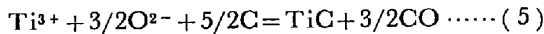
$$\Delta G^\circ = 120485 - 80.52T \text{ cal/mol} \quad \dots\dots\dots (4)$$

である。これから1500°C, $P_{CO}=1 \text{ atm}$ では、 $a_{TiO_{1.5}}=5.78 \times 10^{-2}$, $a_{TiO_2}=1.79 \times 10^{-2}$ と計算される。

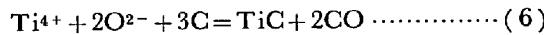
Fig. 6 には、 $Al_2O_3=10\%$ の場合の、 $\gamma_{TiO_{1.5}}$ および γ_{TiO_2} と CaO/SiO_2 との関係も示してある。 CaO/SiO_2 が上昇するに従って、 $\gamma_{TiO_{1.5}}$ の値は増加していくが、 γ_{TiO_2} の値は増加した後、 $CaO/SiO_2=1$ を境に減少している。この結果と、Fig. 4, 5 に示した平衡 Ti^{3+} , Ti^{4+} 濃度の組成依存性から、slag中における Ti^{3+} (3価のチタン) と Ti^{4+} (4価のチタン) の挙動を次のように説明することができる。

1500°C における $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系slagの液相は、 $CaO-SiO_2$ 2元系の一部を含む、状態図の上側のA領域 (Fig. 4 中のA) と、 $CaO-Al_2O_3$ 系の一部を含む、状態図の下側のB領域 (Fig. 4 中のB) の2つの領

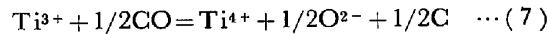
域がある。まず、A 領域において、3 価のチタンは、CaO/SiO₂ の上昇に伴い、平衡濃度が減少している。この結果から考えて、3 価のチタンは、この領域では常に塩基性酸化物としてふるまっていると思われる。すなわち、CaO/SiO₂ の上昇をスラグ中酸素イオンの活量の上昇とみなすと、3 価のチタンが Ti³⁺ イオンの形で存在すると考えた(5)式を考慮することによつて、実験結果をうまく説明することができる。



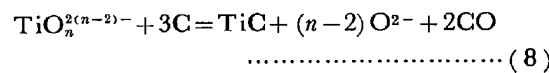
一方、4 価のチタンは、Fig. 5,6 からわかるように、低塩基側 (CaO/SiO₂ < 1) では、CaO/SiO₂ の上昇に伴い、平衡濃度が減少している。この結果は、3 価チタンと同様に、4 価チタンがスラグ中で塩基性酸化物としてふるまい、Ti⁴⁺ イオンの形で存在すると考えた(6)式を考慮することによつて説明できる。



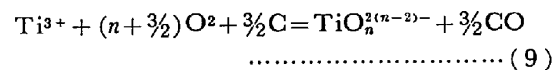
そして、3 価のチタンと、4 価のチタンとの関係は(7)式で表される。



また、高塩基側 (CaO/SiO₂ > 1) では、CaO/SiO₂ すなわち酸素イオンの活量の増加とともに、平衡濃度は増大している。この結果は、4 価のチタンがスラグ中で酸性酸化物としてふるまい、TiO₃²⁻ イオン (チタン酸イオン) のような、酸素との錯イオンの形で存在すると考えた(8)式を用いて説明できる。



そして、3 価のチタンと 4 価のチタンとの関係は(9)式で表される。



(7)式および(9)式の平衡定数を K₁, K₂ とすると、固体炭素共存により a_C = 1, また P_{CO} = 1 atm から

$$K_1 = a_{\text{Ti}^{4+}} a_{\text{O}^{2-}}^{1/2} / a_{\text{Ti}^{3+}} \dots\dots (10)$$

$$K_2 = a_{\text{TiO}_n^{2(n-2)-}} / a_{\text{Ti}^{3+}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^{(n+3/2)} \dots\dots (11)$$

ここで γ_{Ti³⁺}, γ_{Ti⁴⁺}, γ_{TiO_n²⁽ⁿ⁻²⁾⁻} が、スラグ組成によつて変動がないと仮定すれば、N_{TiO_n²⁽ⁿ⁻²⁾⁻} ∝ N_{Ti⁴⁺} なので、

$$N_{\text{Ti}^{3+}} / N_{\text{Ti}^{4+}} \propto a_{\text{O}^{2-}}^{1/2} \dots\dots (12)$$

$$N_{\text{Ti}^{3+}} / N_{\text{Ti}^{4+}} \propto 1 / a_{\text{O}^{2-}}^{(n+3/2)} \dots\dots (13)$$

という関係が成立する。すなわち、CaO/SiO₂ < 1 の領域では、log a_{O²⁻} で定義した塩基度の上昇とともに N_{Ti³⁺} / N_{Ti⁴⁺} の値は増加し、CaO/SiO₂ > 1 の領域では、塩基度の上昇とともに N_{Ti³⁺} / N_{Ti⁴⁺} の値は減少する。Fig. 11 は、Al₂O₃ = 10% における、N_{Ti³⁺} / N_{Ti⁴⁺} の値と、CaO/SiO₂ との関係を示したものであるが、(12), (13)式から

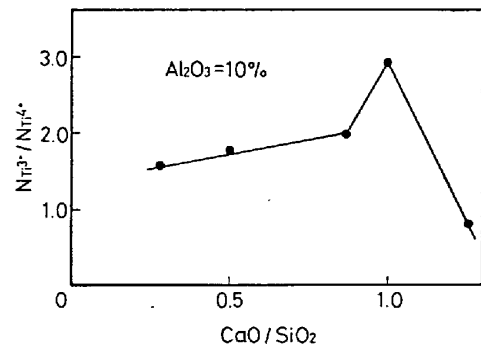
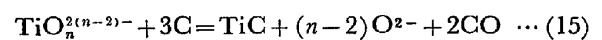
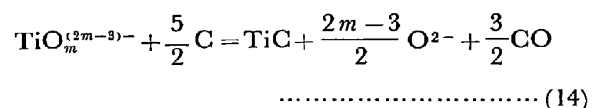


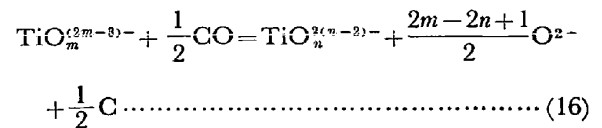
Fig. 11. Relation between N_{Ti³⁺} / N_{Ti⁴⁺} and CaO/SiO₂.

推測された傾向とよく一致している。4 価のチタンが高塩基度のスラグ中では、酸性酸化物としてふるまうことは、また、1550°C において、CaO/SiO₂ = 0.67 のスラグの平衡 Ti⁴⁺ 濃度が、SiO₂ 濃度の減少、すなわち、スラグが塩基性になるに従つて、増加している、るとい Fig. 8 に示された結果によつても確認できる。

A よりもより塩基性と考えられる B の領域では、3 価のチタン、4 価のチタンともに、その平衡濃度が、A の領域では最も塩基性であると思われるスラグの平衡濃度よりも高い値になつており、3 価および 4 価のチタンが両方とも酸性酸化物としてふるまっていることを示唆している。Fig. 7 に示した CaO-Al₂O₃ 2 元系スラグでは、Al₂O₃ の増加、すなわち塩基度の低下に伴い、平衡 Ti³⁺ および平衡 Ti⁴⁺ 濃度は、いずれも減少している。この結果は、3 価のチタンも TiO₂ のような錯イオンとして存在していると考えた(14)式および、4 価のチタンに関する(15)式を用いて説明できる。



そして 3 価のチタンと 4 価のチタンとの間の関係は、(16)式で表される。

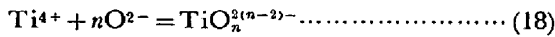


ここで一例として m ≥ n の場合を考えると、

$$N_{\text{Ti}^{3+}} / N_{\text{Ti}^{4+}} \propto a_{\text{O}^{2-}}^{2m-2n+1/2} \dots\dots (17)$$

となり、N_{Ti³⁺} / N_{Ti⁴⁺} の値が、CaO の増加 すなわち、a_{O²⁻} の増加により、3.8 × 10⁻², 4.2 × 10⁻², 7.5 × 10⁻² と、大きくなっているという結果に対応している。

以上、4 価のチタンは両性の挙動を示したことが、Ti⁴⁺ と TiO_n²⁽ⁿ⁻²⁾⁻ の間には(18)式のような平衡を保ちつつ共存する。



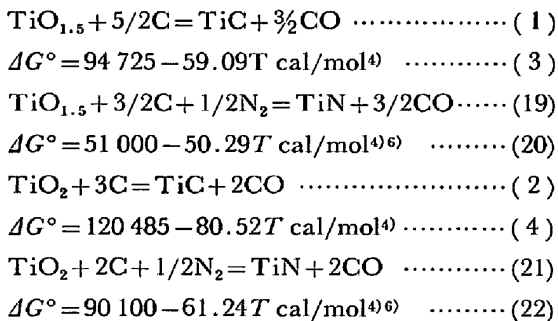
(18)式からわかるとおり、塩基性では $\text{TiO}_n^{2(n-2)-}$ が、酸性では Ti^{4+} が、有力なイオン種になる。4価のチタンの両性挙動の境界(等電点⁹⁾)となる CaO/SiO_2 の値は、森によつて与えられているが⁶⁾、森は、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.42$ という値を提出している。しかし、この測定には、供試用 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系スラグ 20 mol% に対して、 FeO 80 mol% が添加されており、その結果、スラグが、本実験で用いたスラグよりも、等しい CaO/SiO_2 の値では、より塩基性になつているために、本実験の結果である $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ よりも、小さな値になつたと考えられる。

3価のチタンについても、4価のチタンよりも高塩基度を臨界値として両性挙動をすることがわかつた。当然 Ti^{4+} に比べてイオン半径の大きい Ti^{3+} の方が酸素との親和力が小さく、従つて周りに酸素を配置した錯イオンが形成しにくいために、等電点がより高塩基側にシフトしたと考えられる。森によればこの値は、4価のチタンに比べ 0.9 だけシフトし、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.3$ と推定されている。

50%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃ スラグでの $\gamma_{\text{TiO}_{1.5}}$, γ_{TiO_2} の値には、はつきりとした温度依存性は認められなかつた。活量係数の値が温度によつて多少異なるのは、低温ほど平衡チタン濃度が高く、1400°C では 6 wt% にもなるので、活量係数に及ぼすチタン自身の相互作用の影響が現れたためと思われる。

4.2 スラグからの Ti(C,N) の析出

測定した平衡濃度から、スラグ中の $\gamma_{\text{TiO}_{1.5}}$, γ_{TiO_2} の値を各組成のスラグについて求めることができる。この活量係数の値を用いて、以下の式により、高炉内において Ti(C, N) が析出するスラグ中 $\text{TiO}_{1.5}$ および TiO_2 濃度の限界値が計算できる。



実験および計算の対象としたスラグは、現場の高炉スラグで、組成は 42%CaO-35%SiO₂-15%Al₂O₃-7%MgO-0.75%ΣTi であつた。現場の高炉スラグ中には、Fe, Mn, S 等の元素が存在しており、酸化還元反応を用いた Ti^{3+} の定量が適用できないので、 $P_{\text{CO}}=1 \text{ atm}$ 下で、平衡 $\text{Ti}\Sigma$ を実験的に 0.26 wt% と決定した後、高

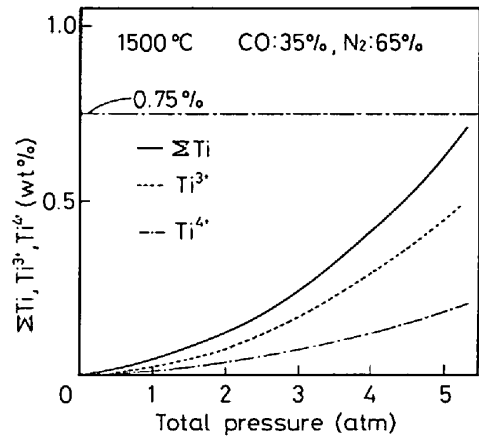
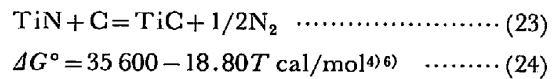


Fig. 12. Equilibrium concentrations of Ti^{3+} , Ti^{4+} and ΣTi as a function of the total pressure of the gas containing 35%CO and 65%N₂.

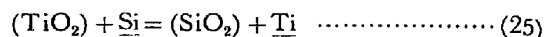
炉スラグ中の Ti^{3+} と Ti^{4+} の存在比が、50%CaO-40%SiO₂-10%Al₂O₃ スラグと等しいと仮定して、 $\gamma_{\text{TiO}_{1.5}}$, γ_{TiO_2} を計算した。その結果 $\gamma_{\text{TiO}_{1.5}}=59.6$, $\gamma_{\text{TiO}_2}=0.97$ であつた。

CO と N₂ 分圧は、羽口前生成ガス中 CO と N₂ の濃度をそれぞれ 35%, 65% と仮定し⁷⁾、これに送風圧を乗じて算出した。TiC, TiN の活量は Ti (C, N) が理想固溶体であることを前提に⁹⁾、次の反応式を用いて計算した。



1500°C における計算結果を Fig. 12 に示す。図から低送風圧の炉ほど (C, N) が析出しやすいことがわかる。また、試料中に含まれる $\Sigma\text{Ti}=0.75\%$ という値は、全圧 5.4 atm における平衡濃度に相当する。本実験で用いたスラグを排出した高炉の内容積から推算すると⁹⁾、送風圧は 5.1 atm (絶対圧) となる。スラグ層上部の気体圧力は、圧力損失を考慮して送風圧の 85%¹⁰⁾ であると見積るとこの高炉の羽口下部の圧力は約 4.3 atm, したがつて前述の仮定により $P=1.5 \text{ atm}$, $P_{\text{CO}}=2.8 \text{ atm}$ と推定される。これは実際の高炉スラグ中には、Ti (C, N) との平衡濃度にほぼ等しいか、やや多い目のチタンが含まれていることを示唆している。

溶銑中のチタンとシリコン濃度が非常によい相関を示すことは、よく知られている¹¹⁾¹²⁾。また著者らの予備実験では、TiC を生成すべく黒鉛をつばに、本研究の平衡値の約 20 倍の $\Sigma\text{Ti} (\approx 8\%)$ を含むスラグと、炭素飽和鉄を共存させたところ、TiC の生成が非常に遅いため、(25)式の反応が優先的に進み、このためチタンを多量に含むスラグとメタルを共存させることが可能であつ



た。これらの事実は、溶銑中の Ti 値は Si の挙動によつて制御されており、イルメナイト還元のごとく、 TiO_2 の偏析した部分が溶け落ちる場合を除き¹³⁾、炉床部でスラグから直接 Ti (C, N) が生成する可能性よりも、むしろスラグからいつたん Si 等で溶銑中に還元された Ti が、炉底でチタンペアを生成すると考えた方が自然であろう。

5. 結 言

1) 種々の組成の $CaO-SiO_2-Al_2O_3-(MgO)$ 系スラグにおいて、 $1400\sim 1550^\circ C$ 、 $P_{CO}=1\text{ atm}$ の条件下での平衡 Ti^{3+} 濃度および Ti^{4+} 濃度を測定した。

2) 強還元雰囲気下では、スラグ中 3 価のチタンは、 $SiO_2 \geq 20\%$ の領域では塩基性酸化物として、また $CaO-Al_2O_3$ 系のような強塩基性スラグ中では、酸性酸化物としてふるまう。4 価のチタンは、 $CaO/SiO_2 \approx 1$ を境に、低塩基側では塩基性酸化物として、高塩基側では酸性酸化物としてふるまう。

3) 高炉スラグ中のチタン濃度は、 Ti (C, N) との理論平衡濃度よりやや高めないし、ほぼ同じ程度の値になっている。

最後に、本研究のために貴重な助言を与えられた東京大学名誉教授松下幸雄、川崎製鉄(株)技術研究所榎谷暢男両博士に感謝いたします。

なお、本研究費の一部は、日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会高炉内反応部会より援助いただいたことを付記する。

文 献

- 1) 斎藤健志, 佐野信雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 61 (1975) 12, S391
- 2) L. E. MACARDLE: Anal. Chem., 23 (1951), p. 1196
- 3) 大八木要, 四津田政雄, 長谷川吉美: 電気化学, 22 (1954), p. 458
- 4) O. KUBASCHEWSKI and C. B. ALCOCK: Metallurgical Thermochemistry (1979), p. 383 [Pergamon Press]
- 5) 森 一美: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 466
- 6) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and R. RAMAKRISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, 2 (1962), p. 157 [Addison-Wesley Publishing Company, Inc]
- 7) 高田至康, 田口整司, 榎谷暢男, 岡部俠児, 高橋洋光, 才野光男, 田中 周, 山田孝雄: 鉄と鋼, 63 (1977) 4, S48
- 8) F. D. DELVE, H. W. MEYER, and H. N. LANDER: Physical Chemistry of Process Metallurgy, part 2 (1961), p. 1111 [Interscience Publishers]
- 9) 鉄鋼便覧第三版 II 製銑・製鋼: 日本鉄鋼協会編, (1979), p. 308 [丸善]
- 10) 榎谷暢男, 田口整司, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 1791
- 11) P. MEHTA and V. G. PARANJPE: Indian Inst. Metals., 10 (1957), p. 51
- 12) W. HESS, S. MAYER, H. R. SCHULZ: Stahl u. Eisen, 93 (1973), p. 107
- 13) 成田貴一, 前川昌大, 北村雅司, 金山宏志, 堀口貢: 鉄と鋼, 62 (1976) 11, S388