

Fig. 1. Temperature increment of cooling water.

#### IV. 結 言

以上の結果を整理すると、

1. 水冷小型転炉でも酸素吹精により相当広範囲の成分をもつ熔銑から極軟鋼を製造することができる。
2. 水冷条件、熔銑の状態等により、問題もあるが、吹精過程は普通炉と類似の傾向を示し、より低温、低珪素の熔銑処理も可能である。
3. 酸素吹精により、酸性操業でも相当の脱硫、脱磷が認められ、脱磷をよくするためには熔渣中に多量の FeO を形成させねばならない。
4. 羽口部を水冷することにより、裏付耐火壁と同様な耐火保護層を水套面に形成し、羽口部の浸蝕、熔損による支障を生せず、寿命が大きく延長される。

#### (108) 酸化チタンを含む溶融スラッジの電気伝導度 (IV)

(CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系)

The Electrical Conductivity of Molten Slags Containing Titanium-Oxide (IV)  
(CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> System)

K. Mori

茨城大学工学部金属工学教室 森 一 美

#### I. 緒 言

著者は溶融スラッジ中の TiO<sub>2</sub> の本質的挙動を知る目的で数年来電気伝導度の測定を行なっているが、今回は CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系を取り上げた。この系は電気炉で砂鉄製錬を行なう場合の基本をなすものであるが、従来 TiO<sub>2</sub> の特異な挙動を深く掘り下げる研究は殆ど行なわれていない。先に佐藤、坂上氏は鉄坩堝および極を使用し、N<sub>2</sub> 雰囲気中でこの系の電導度測定を行なっているが(昭和 30 年 10 月電気化学協会秋季講演会)，本実験では白金坩堝および白金極を用いて測定し、その結果につき若干の考察を加えた。

#### II. 実験方法

使用した白金坩堝は径約 30 mm、深さ 34 mm のもので下部に白金線をつけておき、坩堝そのものを一方の電極とした。もう一方の電極としては 2 mm の白金棒を用いた。炉は 6 本のエレマを有する電気炉で、測温は Pt-Pt·Rh 熱電対により、スラッジ表面に保護管の先端が触れるごとくして行なつた。抵抗を測定し、容器恒数の値から比電導度を算出した。

測定した組成は TiO<sub>2</sub> をそれぞれ 19.5 mol% (系列 I) やび 30 mol% (系列 II) に一定にし CaO/SiO<sub>2</sub> を変化させたものと CaO/SiO<sub>2</sub>=1 (mol%) において TiO<sub>2</sub> の含有量を変化させたもの (系列 III) である。秤量した混合粉末試料をタンマン炉で溶かし、約 1000°C で酸化させたものを実験に供した。試料が溶解した後約 1470°C に保持し、気泡のないのを確かめ、電極を液中に 7 mm 插入し、温度を下げながら測定を行なつた。

#### III. 結果および考察

Fig. 1 や Fig. 2 に一定温度における比電導度と組成の関係を示す。TiO<sub>2</sub> 一定では電導度は CaO が高

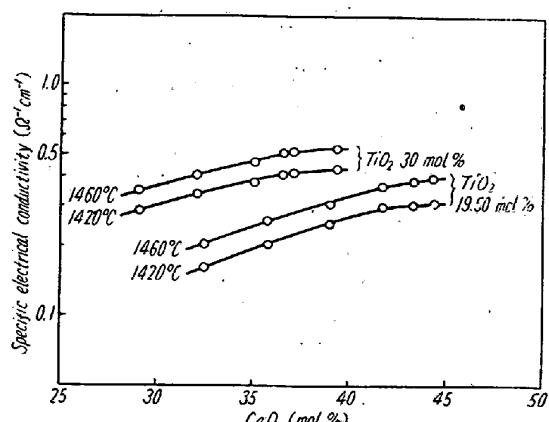


Fig. 1. Change in specific electrical conductivity with concentrations of CaO for the series TiO<sub>2</sub>=19.50 and 30 mol%.

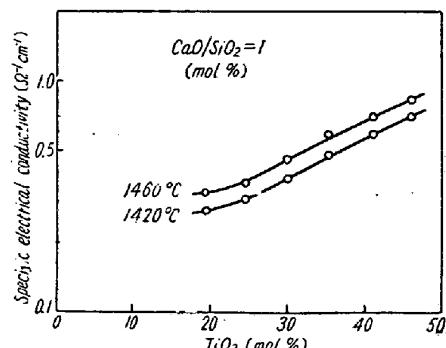


Fig. 2. Change in specific electrical conductivity with concentrations of TiO<sub>2</sub> for the series CaO/SiO<sub>2</sub>=1.

くなると共に大きくなるが、 $TiO_2 = 19\cdot50 mol\%$  では  $CaO$  約 41~42 mol% 以上で、また  $TiO_2 = 30 mol\%$  では  $CaO$  36~37 mol% 以上で電導度増加が頭打ちになる傾向が明瞭にでている。 $CaO/SiO_2$  一定では電導度は  $TiO_2$  の含有量が増すと共に大きくなっている。

$TiO_2$  が余り高くないところではイオン電導の機構が行われ、而もこのよう組成範囲では  $Ti^{4+}$  は電導に直接関与することはできないから、結局  $Ca^{++}$  が電導にあずかり、従つて  $TiO_2$  一定では  $CaO$  増加と共に電導は大きくなつてゆく。

次に  $Ca^{++}$  の易動度を考えるために系列 I, II について  $CaO$  に関する分子伝導度を計算した。比電導度と同様に  $CaO$  の少ないとところでは  $CaO$  と共に多少大きくなるが、系列 I では  $CaO$  41~42% に、また系列 II では  $CaO$  36~37% に極大を示し、それ以上では減少する傾向がある。これは  $TiO_2$  の両性的な挙動を反映したものである。

$CaO/SiO_2$  一定で電導度は  $TiO_2$  が増す程高くなっているが、これは  $TiO_2$  が Si-O 結合を切り  $Ca^{++}$  の易動度を増加させるためである：しかしこの場合  $TiO_2$  が高くなると  $TiO_2$  の半導体性質の現われることも考慮しなければならないが、詳細については明らかでない。

最後に以上の  $TiO_2$  の両性的性質、Si-O 結合を切る性質につき、粘性その他の実際上の諸問題と関連させて考察してみたい。

#### IV. 結論

(1) 白金坩堝および電極を用い  $CaO-SiO_2-TiO_2$  系溶融スラグの電導度を測定した。

(2)  $TiO_2$  一定では  $CaO$  増加と共に電導度は大きくなり、 $CaO/SiO_2$  一定では  $TiO_2$  増加と共に大きくなる。

(3) 電導は  $Ca^{++}$  によるイオン電導の機構を持っているが、特に  $TiO_2$  が高い濃度の場合は電子伝導が加わる可能性もある。

(4)  $CaO$  に関する分子伝導度を求めた。 $TiO_2 = 19\cdot50 mol\%$  では  $CaO$  41~42% に、また  $TiO_2 = 30 mol\%$  では  $CaO$  36~37% に極大の傾向が見られる。

(5) これらの結果から  $TiO_2$  の両性的挙動、Si-O 結合を切る性質が明らかにされた。

#### (109) 酸化チタンを含むスラグの塩基度

Basicity of Slags Containing Titanium-Oxide

K. Mori

茨城大学工学部金属工学教室 森 一 美

#### I. 緒言

高炉あるいは電気炉の原料として砂鉄を使用する場合、脱硫、Si の還元などはスラグ中の  $TiO_2$  の挙動と密接な関係があるが、従来この方面的研究は極めて不十分であった。その一つは塩基度の問題がある。一般にスラグの塩基度として  $CaO/SiO_2$  をとっているが、これに対して  $TiO_2$  はどのように考えたらよいか。 $TiO_2$  は両性酸化物と言われているが、これに対する定量的な数値は全く与えられていない。

一般にスラグ中の  $Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$  は一定の  $P_{O_2}$  では塩基度が大きくなる程高い値を示すことが知られている。逆に考えれば  $Fe^{+++}/Fe^{++}+Fe^{+++}$  からスラグの塩基度が与えられるわけである。本研究はこの考え方を用い、一定の  $CO_2/CO$  混合ガスと種々の組成の含チタンスラグを添加した酸化鉄スラグとを平衡させ、分析により  $Fe^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  を求め、塩基度を単純に決定しようとしたものである。

#### II. 実験方法

試料は酸化鉄に種々の組成の  $SiO_2-TiO_2$ ,  $CaO-TiO_2$  スラグを約 20% 混合させたものである。酸化鉄としては硫酸第一鉄アンモニウムを加熱分解した  $Fe_2O_3$  を純鉄坩堝で溶解した  $FeO$  を粉末にしたもの用いた。

$CO$  ガスは濃硫酸に蟻酸を滴下して発生させ洗滌したものであり、また  $CO_2$  ガスは  $CaCO_3$  を  $HCl$  で分解させたもので、この混合ガスをガス溜に入れる。炉はエレマ炉を使用し、測温は Pt-Pt-Rh 熱電対によつた。試料は約 1.5 g を 1 cc の白金坩堝に入れる。燃焼管は内径 35 mm, 長さ 60 mm のセミシンターコルンド質のものを用いた。

実験は最初上記混合ガスを  $CaCl_2$ ,  $Cu(500^\circ C)$ ,  $P_2O_5$  を通して炉外に流しておき、その間炉の温度を約  $1150^\circ C$  まで上げる。ついで試料を入れ、燃焼管を閉じ、真空に引き、コックの切換により混合ガスを管内に入れ、後迅速に温度を上昇させる。実験はすべて  $1480^\circ C$  で  $P_{CO_2}/P_{CO} = 13\cdot3$  の条件下で行なつた。混合ガスを 100 cc/mn の割合で流しつゝ約 3 時間保持した後坩堝を燃焼管底部の水冷鉄製容器におとし、試料を急冷凝固させる。