

(68) スラグ中3価および4価チタンの熱力学

東京大学工学部

伊藤公久 佐野信雄

1. 緒言 高炉スラグ中チタンの挙動を解明するための熱力学データとして、前報¹⁾では、 $P_{CO}=1\text{atm}$ 、 1500°C 、C共存下における、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグ中のチタンの平衡濃度を報告した。本報ではさらに、スラグ中 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 濃度を分別定量することにより、平衡 Ti^{3+} 濃度および平衡 Ti^{4+} 濃度を決定し、その組成依存性と温度依存性について検討した。

2. 実験方法 平衡濃度は前報と同様の手法により決定した。実験終了後の試料を、 Ar 気流中で、 $(\text{FeCl}_3+\text{HCl})$ 水溶液を用いて溶解し、 $\text{Fe}^{3+}+\text{Ti}^{3+}=\text{Fe}^{2+}+\text{Ti}^{4+}$ の反応により生じた Fe^{2+} を、吸光光度法により分析して Ti^{3+} の定量を行った。また、全チタン濃度と、 Ti^{3+} 濃度の差を Ti^{4+} 濃度とした。

3. 実験結果および考察 図1に $P_{CO}=1\text{atm}$ 、 1500°C における、 $\text{Al}_2\text{O}_3=10\text{wt}\%$ の、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの平衡 Ti^{3+} 濃度および平衡 Ti^{4+} 濃度と、塩基度との関係を示す。図中には、熱力学データ²⁾を用いて計算した $\text{TiO}_{1.5}$ および TiO_2 の活量係数の値が右側の軸に記入してある。塩基度が高くなるにつれて、平衡 Ti^{3+} 濃度は単調に減少する。しかし、平衡 Ti^{4+} 濃度は、塩基度の上昇とともに減少して行くが、 $\text{CaO/SiO}_2 \approx 1.0$ の附近を境にして逆に増加している。これは、 $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系融体の電導度が $\text{CaO/SiO}_2=1$ の附近で最小値を持つという現象と非常に類似している³⁾。以上の結果から、スラグ中のチタンは、低塩基側では Ti^{3+} および Ti^{4+} という陽イオンとして存在し、互に $\text{Ti}^{4+}+\frac{1}{2}\text{O}^{2-}+\text{C}=\text{Ti}^{3+}+\frac{1}{2}\text{CO}$ の平衡関係を満足しているが、高塩基側では、 Ti^{3+} は、そのまま陽イオンとして存在し、 Ti^{4+} は、陽イオンではなく、チタン酸(TiO_3^{2-})の様な陰イオンとして存在していると考えられ、上記の反応は、 $\text{TiO}_3^{2-}+\frac{1}{2}\text{C}=\text{Ti}^{3+}+\frac{1}{2}\text{CO}+\frac{1}{2}\text{O}^{2-}$ と書き換えられる。このように、 Ti^{4+} (TiO_2)の両性挙動が説明できる。さらに、 $50\text{CaO-50Al}_2\text{O}_3$ のスラグについて、平衡濃度を測定したところ、 $\text{Ti}^{3+}=0.30\text{wt}\%$ 、 $\text{Ti}^{4+}=4.00\text{wt}\%$ であり、これに $\text{SiO}_2=10\text{wt}\%$ を加えると、 $\text{Ti}^{3+}=0.25\text{wt}\%$ 、 $\text{Ti}^{4+}=2.55\text{wt}\%$ であった。この結果は、非常に塩基性のスラグでは、 Ti^{4+} が陰イオンとして存在している事を示しているだけでなく、 Ti^{3+} も陰イオンとして存在する事を示唆している。 $(50\text{CaO-40SiO}_2\text{-10Al}_2\text{O}_3)\text{-MgO}$ スラグの平衡チタン濃度を、 1500°C において測定したところ、 MgO の増加に伴って、最初は減少し、 $\text{MgO}=10\text{wt}\%$ からは、逆に増加した。これも、 Ti^{4+} (TiO_2)の両性挙動によるものであると思われる。 $50\text{CaO-40SiO}_2\text{-10Al}_2\text{O}_3$ スラグの平衡 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 濃度の温度依存性を $1400^\circ\text{C} \sim 1550^\circ\text{C}$ の範囲で測定したところ、平衡濃度は、いずれも温度の上昇に伴って急激に減少し、 1500°C での値は、 1400°C での値の約 $\frac{1}{20}$ であった。また、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の値は、温度の上昇とともに増大した。なお、平衡実験終了後のスラグ試料を、EP R測定に供したところ、常温の測定で、 Ti^{3+} のものと思われる信号を確認した。

4. 結言 1) $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(MgO)}$ 系スラグ中における $\text{TiO}_{1.5}$ 、 TiO_2 の活量係数を求めた。2) スラグ中で Ti^{4+} (TiO_2)は、両性挙動を示すことを熱力学的に確認した。

・文献 1) 伊藤, 佐野, 松下; 鉄と鋼 '79 PS-7

2) KUBASCHEWSKI; Metallurgical Thermochemistry

3) 森永ら; 金属学会誌 38 658 (1974)

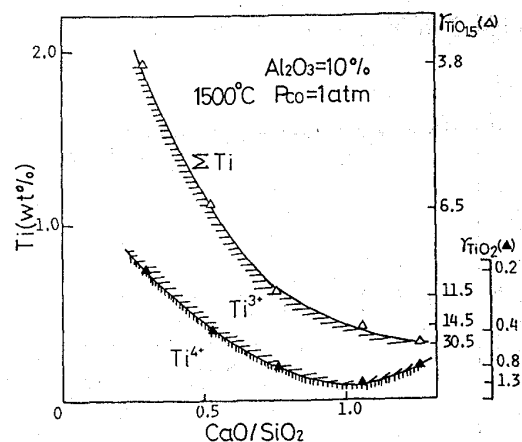


図1. 平衡 Ti^{3+} 、 Ti^{4+} 濃度と塩基度との関係。