

(3) 脱酸 0.5min 以後は, T[O] が1次介在物の浮上分離によつて減少する. 1次介在物の目安として Al_2O_3 をとれば $c=c_0 \exp(-kt)$ に従い, k は Mn の存在によつて大きくなる.

文 献

- 1) 川和, 大久保, 他: 脱酸速度の研究 [Ⅲ] 本大会発表予定.
- 2) E. PLOCKINGER: J. Iron & Steel. Inst. (U. K), Spe. Rep. 77, p. 64.

(80) 溶鉄中のチタン脱酸について

八幡製鉄, 東京研究所

工博 瀬川 清・理博 常富 栄一

中村 泰・〇千野 博孝

On the Deoxidation with Titanium in Liquid Iron.

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Dr. Eiichi TSUNETOMI,
Yasushi NAKAMURA and Hirotaka CHINO

1. 緒 言

溶鉄中のチタンの脱酸に関しては, 現在まで多くの研究^{1)~5)}が行なわれてきたが, それらの結果は一致するとはいえず, さらに検討すべき点が多い. たとえば脱酸生成物について, WENTTRUP et al.¹⁾ は溶鉄中のチタン濃度の増加にしたがい, $FeO \cdot TiO_2$ (0.02~0.2% Ti), Ti_2O_3 (>0.2% Ti) が生成すると述べ, Evans et al.²⁾ は $FeO \cdot Ti_2O_3$ (低チタン濃度), $FeO \cdot TiO_2$, TiO_2 , Ti_3O_5 (0.1% Ti 前後), 少量の TiO を含む $\alpha-Ti_2O_3$ (>0.2% Ti) になると報告し, HADLEY et al.⁴⁾ は FeO を含む還元された TiO_2 (0.05~1% Ti), Ti_2O_3 (1~5% Ti), TiO (>5%) が生成すると述べている. さらに脱酸平衡値についても実験値, 計算値共に, 報告によりかなりの相違がみられる.

そこで本研究はまず1次脱酸生成物を明らかにし, ついで溶鉄中のチタン量と酸素量との関係, および溶鉄中のチタン量と浮上した1次脱酸生成物との関係を求める目的で行なつた.

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

真空管式高周波炉 (8 kW, 400kC) と水素-水蒸気調整装置およびガス精製装置を組み合わせ使用した. 用いたルツボはアルミナ製 ($Al_2O_3 > 95\%$, $SiO_2 < 5\%$) である.

2.2 実験方法

溶解はルツボに電解鉄 (約 180 g) を入れ水素で還元しながら行ない, その後規定量のチタン (純度 99.8%) を添加した. さらに水素で還元し酸化膜を完全に消してから, 水蒸気の割合を適当に調整した水素で溶鉄表面の一部に酸化膜 (1次脱酸生成物) をはらせる. ガス流量は水素 200cc/min, アルゴンガス 400cc/min で, 反応温度は 1550°C, 1600°C, 1650°C, 反応時間は 2 時間である.

2.3 測温

温度測定はアルミナ保護管に入れた PR6-30 熱電対を溶鉄中に挿入しその起電力から測定した. 同時にこの熱電対を用いて自動温度制御を行ない, $\pm 2^\circ C$ 程度に温度を調整した. なお熱電対素線への高周波誘導をさけるために, 熱電対はモリブデン製円筒で絶縁した⁶⁾.

2.4 分析試料

分析試料は次に述べる2通りの方法で採取した. 1つは溶鉄を石英管で吸い上げアルゴンガスで急冷してチタンと酸素の分析試料とした (2本吸上げた). その後ルツボごと溶鉄を反応管低温域へ引き下げ, アルゴンガスで急冷し, これより試料を切り出して, チタン, 酸素および他元素の分析に供した. またこの急冷試料の表面より脱酸生成物同定用の試料を採取した. なおチタンおよび酸素量は上記3試料の分析値の平均値を採用した.

2.5 分析方法

チタン分析はクロモトローブ酸法⁷⁾ (<0.1% Ti, 分析誤差 ± 5 ppm) と過酸化水素吸光光度法 (JIS 法 G1223, >0.1% Ti, 精度 $\pm 0.1\%$) で行なつた.

酸素分析は試料を不活性ガス中で融解し, 電気伝導度法で行なつた⁸⁾. 本実験において, 3試料の酸素分析値のばらつきは ± 3 ppm 程度であつた.

2.6 脱酸生成物の同定

浮上した脱酸生成物はX線回折で同定した. X線回折用試料の採取法は電子顕微鏡の抽出レプリカ法を応用したもので, 手法は次の通りである. まずルツボ中で凝固させた鉄塊を表面から 2~3mm の厚さに切りとる. つぎに切りとつた板の脱酸生成物の着いている面を外側に十分に折り曲げて, 酸化物を少しけば立たせておき, そこに酢酸セルローズを酢酸メチルを用いてはりつける. 十分にかわかしてから, 酢酸セルローズをはがすと, 脱酸生成物は鉄面からはくりし酢酸セルローズの面に付着する. この脱酸生成物の着いたセルローズ面にカーボン蒸着を行なつた後, 酢酸セルローズのみを酢酸メチルで溶し去る. 残つた蒸着カーボンと脱酸生成物をガラス棒にまきつけてX線回折を行なう. (Fig. 1 参照) この方法により完全に少量の浮上した1次脱酸生成物が同定し得る.

3. 実験結果および考察

3.1 一次脱酸生成物

上述の抽出レプリカ法を用いて, 鉄中のチタン濃度 0.003% より 6.70% までの1次脱酸生成物を同定した. その結果を Table 1 に示す. 0.16% チタン以下では Ti_3O_5 , 2% 以上では Ti_2O_3 , 5% 以上では TiO が認められた. 同定の詳細は次の通りである.

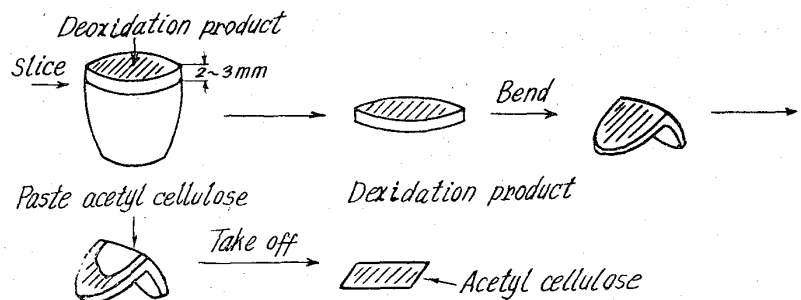


Fig. 1. Extraction replica method.

Table 1. Deoxidation products.

| Ti % in liquid iron | Gas | Temperature | Deoxidation products | |
|---------------------|-------------------------------------|-------------|---|---|
| | | | X-ray analysis | Emission spectrochemical analysis |
| 0.003 | H ₂ -H ₂ O-Ar | 1600°C | Ti ₃ O ₅ (anosovite) | Ti ⁺⁺⁺⁺⁺ , Fe ⁺⁺ , Si ⁺⁺ , Al ⁺⁺⁺ |
| 0.018 | H ₂ -H ₂ O-Ar | 1550°C | Ti ₃ O ₅ (anosovite) | |
| 0.064 | H ₂ -H ₂ O-Ar | 1550°C | Ti ₃ O ₅ (anosovite) | Ti ⁺⁺⁺⁺⁺ , Fe ⁺ , Si ⁺ , Al ⁺ , Mg ⁺ |
| 0.095 | Ar | 1600°C | Ti ₃ O ₅ (anosovite) | |
| 0.16 | Ar | 1600°C | Ti ₃ O ₅ (anosovite) | Ti ⁺⁺⁺ , Al ⁺ |
| 0.34 | Ar | 1600°C | Ti ₂ O ₃ (α -Al ₂ O ₃ type) | Ti ⁺⁺⁺⁺ , Al ⁺ , Fe ⁺ |
| 0.76 | Ar | 1600°C | Ti ₂ O ₃ (α -Al ₂ O ₃ type) | |
| 1.69 | Ar | 1600°C | Ti ₂ O ₃ (α -Al ₂ O ₃ type) | Ti ⁺⁺⁺⁺ , Al ⁺ , Fe ⁺ |
| 4.52 | Ar | 1600°C | *Ti ₂ O ₃ (α -Al ₂ O ₃ type) TiO (NaCl type) | Ti ⁺⁺⁺⁺ , Fe ⁺ , Si ⁺ |
| 6.70 | Ar | 1600°C | *TiO (NaCl type) *TiO (low temp. form) | Ti ⁺⁺⁺⁺ , Al ⁺ , Fe ⁺ , Si ⁺ , Mg ⁺ |

Emission spectrochemical analysis + < + + < + + + < + + + + < + + + + +

* Uncertain results which are under confirmation.

3.1.1 Ti₃O₅

チタン濃度が 0.003% から 0.16% の範囲での回折パターンは ASTM カード中の ZHDANOV et al⁹⁾ の求めた Ti₃O₅ (anosovite) のそれと非常によく一致する。しかし ASTM カード中の ANDERSSON et al.¹⁰⁾ の Ti₃O₅ の回折パターンとはかなり異なる。しかも ZHDANOV et al. の anosovite の結晶系は斜方系であり、ANDERSSON et al. の Ti₃O₅ は単斜系である。この相違について ASBRINK et al.¹¹⁾ は純粋の Ti₃O₅ には高温型と低温型があり、120°C 前後で早い可逆的な転移が生ずる。低温型が先に述べた ANDERSON et al の結果と同一のものであり、高温型は anosovite 型 (少し変形した単斜系に近い斜方系) で ZHDANOV et al. の結果に近いものである。この高温型 Ti₃O₅ は少量の鉄を含むことにより [(Ti_{1-x}Fe_x)₃O₅ 0.082 \geq x \geq 0.03] 室温まで安定になりうると述べている。これより推論すれば、本実験における 0.16% チタン以下の一次脱酸生成物は少量の鉄を含む anosovite 型 Ti₃O₅ と考えられる。

3.1.2 Ti₂O₃

チタン濃度が 0.34% から 1.69% の範囲での回折パターンは ASTM カード中の Ti₂O₃ (α -Al₂O₃ type, TiO_{1.515}) の回折パターンおよび ANDERSSON et al.¹⁰⁾ の Ti₂O₃ (α -Al₂O₃ type, TiO_{1.49}~TiO_{1.51}) のそれとよく一致した。

3.1.3 TiO

チタン濃度が 4.52% と 6.70% の一次脱酸生成物については、はつきりした結論が得られなかつた。その理由はチタンが多いので溶解が困難となり、かつ厚い酸化膜が生じて抽出レプリカ法による試料採取が満足に行なわれなかつたことによるものである。一応回折パターンを解析した結果から推論されることは、チタン濃度 4.52% の一次脱酸生成物は Ti₂O₃ (α -Al₂O₃ type) と

ANDERSSON et al.¹⁰⁾ の TiO (NaCl type) の共存と考えられ、6.70% チタンの一次脱酸生成物では ANDERSSON et al.¹⁰⁾ の TiO (NaCl type) と TiO (low-temp. form) の共存と思われる。

以上、鉄中チタン濃度が約 0.001% から約 0.2% までは一次脱酸生成物は Ti₃O₅ であり、約 0.2% から 2% までは Ti₂O₃ であつた。ただしチタン濃度 5% 以上では TiO ができると思われる。

3.2 脱酸平衡恒数

Fig. 2 は溶鉄中のチタン濃度 [% Ti] と酸素濃度 [% O] の関係を示したものである。図よりわかる通り、各温度共チタン濃度が約 0.001% から約 0.1% の範囲ではほぼ直線である。そこで各温度における [% Ti] と [% O] の関係式を最小自乗法で求めた結果は次式の通りである。

$$1550^{\circ}\text{C} \quad 0.586 \log [\% \text{Ti}] + \log [\% \text{O}] = -3.83$$

$$1600^{\circ}\text{C} \quad 0.588 \log [\% \text{Ti}] + \log [\% \text{O}] = -3.72$$

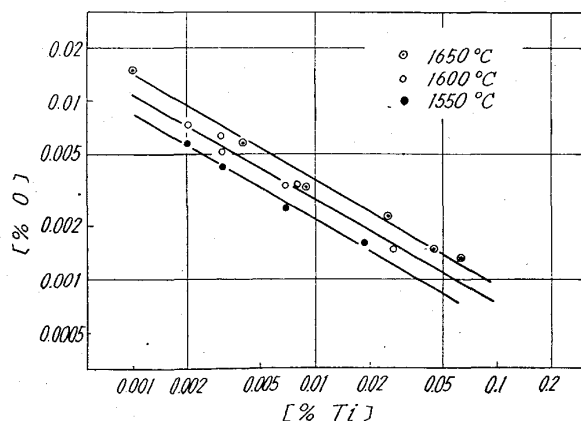


Fig. 2. Relation between titanium and oxygen in liquid iron.

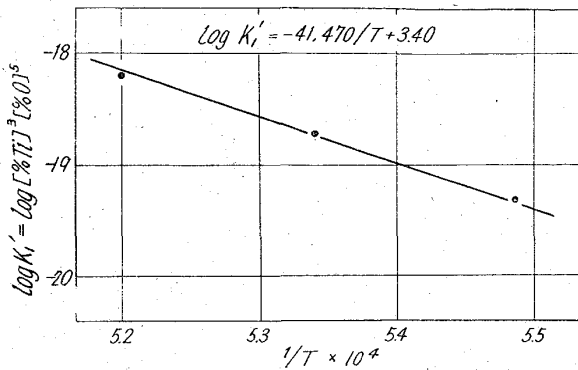


Fig. 3. Relation between $\log K_1'$ and temperature.

1650°C $0.595 \log [\% \text{Ti}] + \log [\% \text{O}] = -3.63$
 一次脱酸生成物が Ti_2O_3 ならば $\log [\% \text{Ti}]$ の係数は 0.667 , Ti_3O_5 ならば 0.60 , TiO ならば 0.50 になるはずである。上の3式の係数は Ti_3O_5 の係数に一番近い。さらに上の3式の係数のt検定を行なつたところ、 0.60 と異なるといえないという結果が得られた(係数の標準偏差 $\sigma \approx 0.03$)。前節で述べたごとく $0.001\% \sim 0.1\%$ チタン濃度範囲では、一次脱酸生成物は Ti_3O_5 であるから、平衡実験の結果と脱酸生成物同定の結果とが矛盾しないことになる。したがつて $0.001\% \sim 0.1\%$ チタン濃度範囲での溶鉄中の脱酸平衡恒数は次のごとくあらわされる。

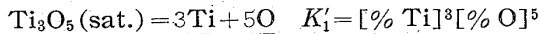
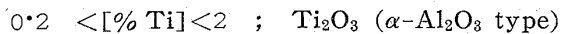
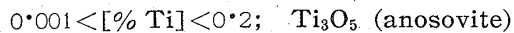


Fig. 2 の各実験値よりあらためて $\log [\% \text{Ti}]^3 \cdot [\% \text{O}]^5$ の値の平均値を求めたところ、 1550°C , 1600°C , 1650°C でそれぞれ -19.31 , -18.71 , -18.21 となる。したがつて K_1' の温度関数式は次の通りである (Fig. 3 参照)。

$$\log K_1' = \log [\% \text{Ti}]^3 [\% \text{O}]^5 = -\frac{41,470}{T} + 3.40$$

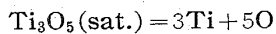
4. 結 言

溶鉄中の各チタン濃度における脱酸生成物を同定し、次の結果を得た。



なおチタン濃度が 5% までは Ti_2O_3 で 5% 以上で TiO であると考えられる。

溶鉄中のチタンと酸素の平衡関係を温度 $1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$, $0.001\% \sim 0.1\%$ チタン濃度範囲で測定し次の結果を得た。



$$\log K_1' = \log [\% \text{Ti}]^3 [\% \text{O}]^5 = -\frac{41,470}{T} + 3.40$$

文 献

- 1) H. WENTRUP and G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939/40), p. 69.
- 2) E. EVANS and H. A. SLOMAN: J. Iron and Steel Inst. (U. K.), 174 (1953), p. 318.
- 3) B. K. LJAUDIS and A. M. SAMBRIN: Doklady Akad. Nauk, SSSR, 101 (1955), p. 325.
- 4) R. L. HADLEY and G. DERGE: Trans. Met.

Soc., Amer. Inst. Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 55.

- 5) 三本木, 大森, 鈴木: 日本金属学会講演, 第55回 1964, 10.
- 6) 学振報告, 19委-7512 (1964).
- 7) 瀬川, 寺山: 学振報告, 19委-6461 (1961).
- 8) 池上, 神森, 鈴木: 金属誌投稿中.
- 9) G. S. ZHANOV and A. A. RUSAKOV: Doklady Akad. Nauk SSSR 82 (1952), p. 901.
- 10) S. ANDERSSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERN and A. MAGNELI: Acta. chem. Scand., 11 (1957), p. 1641.
- 11) S. ÅSBRINK and A. MAGNELI: Acta. Cryst., 12 (1959), p. 575.

(81) マンガン脱酸時における溶解酸素の求め方

(脱酸時における溶解酸素に関する研究—Ⅲ)
 日本鋼管, 技術研究所

○宮下 芳雄

Method for Determining Dissolved Oxygen After Addition of Manganese for Deoxidation.

(Study on dissolved oxygen after addition of deoxidizer—Ⅲ)

Yoshio MIYASHITA

1. 緒 言

脱酸反応の速度論的研究において、溶鉄中の溶解酸素を酸化物としての酸素と区別して取り扱うことは絶対必要であるが、従来このための信頼性のある方法は確立されていなかった。筆者は放射性同位元素を利用した新しい方法¹⁾によつてシリコン脱酸時における溶解酸素の挙動を求め、溶解酸素は溶鉄中の金属状シリコンとはほぼ平衡関係を保ちながら減少することを明らかにした²⁾。

シリコンよりも酸素との結合力の弱いマンガンによつて脱酸した場合の溶解酸素の挙動を求めるためには脱酸生成物が必ずしも添加したマンガンの単一酸化物とならないため、シリコンの場合に用いた方法をそのまま利用することができない。本報告では代表的な脱酸剤元素であるマンガンの脱酸した場合の溶鉄中の溶解酸素の挙動を求めるための方法を明らかにすることを目的とした。なお前方法においては一つの溶解酸素減少曲線を決定するためには少なくとも数回の溶解による実験が必要であつたが、本方法では1回の溶解だけで溶解酸素減少曲線を決定できるように改良した。

2. 溶解酸素の求め方

2.1 原理

マンガン添加後、溶解酸素を求めたいいくつかの時刻にマンガンの放射性同位元素である ^{56}Mn および鉄の放射性同位元素である $^{59}\text{Fe} + ^{55}\text{Fe}$ を同時に添加し、これが溶解して完全に混合してから試料を採取してそこに含まれる MnO と FeO を抽出し、その放射能を測定することにより溶解酸素を求める。前方法¹⁾と異なる点は同