

## 溶鉄中のチタン脱酸\*

千野博孝\*\*・中村 泰\*\*\*・常富栄一\*\*\*・瀬川 清\*\*\*\*

## The Deoxidation with Titanium in Liquid Iron.

Hirotaka CHINO, Yasushi NAKAMURA, Eiichi TSUNETOMI and Kiyoshi SEGAWA

## Synopsis:

The interrelations among titanium, oxygen in liquid iron and deoxidation products at 1550°, 1600° and 1650°C were studied.

In this experiment, two effective techniques were developed. One is the use of a thermocouple protected from high frequency interference by an Mo tube inserted for the automatic temperature control and measurement. The other is the application of the Peeling method for the sampling of the deoxidation products for identification.

The following results were obtained.

## (1) Primary deoxidation products:

Corresponding the contents of titanium in liquid iron, a few kinds of the primary deoxidation products were identified as follows.

$Ti_3O_5$  (anosovite) :  $0.001 < [\%Ti] < 0.2$

$Ti_2O_3$  ( $\alpha$ - $Al_2O_3$  type) :  $0.2 < [\%Ti] < 2$

At higher titanium contents  $TiO$  seems to be produced.

## (2) Deoxidation equilibrium constant:

In the range of 0.001 to 0.1% Ti and at 1550° to 1650°C, the reaction was as follows.

$$Ti_3O_5(s) = 3Ti + 5O$$

$$\log K' = -\frac{41,470}{T} + 3.40$$

(Received 20 Sept. 1965)

## 1. 緒 言

鉄鋼精錬において、チタンは鋼の脱酸剤として、また合金元素として重要な元素であり、これの溶鉄中の脱酸力を知ることは非常に大切である。しかし、溶鉄中のチタンの脱酸に関しては、現在まで多くの研究<sup>1)~5)</sup>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関しては、WENTRUP et al.<sup>1)</sup>は溶鉄中のチタン濃度が増加するにしたがい、 $FeO \cdot TiO_2$  (0.02~0.2%Ti),  $Ti_2O_3$  (>0.2%Ti) が生成すると述べており、EVANS et al.<sup>2)</sup>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.<sup>4)</sup>は  $TiO_2$  ( $FeO, Ti_2O_3$ ,  $TiO$  を少量含む) (0.05~1%Ti),  $Ti_2O_3$  (1~5%Ti),  $TiO$  (>5%Ti) が生成すると述べている。さらに脱酸平衡値についても、後述するように実験値、計算値共に報告によりかなりの相違がみられる。

そこで本実験は、まず脱酸生成物を明らかにし、溶鉄中のチタン量と酸素量との関係およびチタン量と浮上し

た一次脱酸生成物との関係を求める目的で行なった。

## 2. 実験方法

## 2.1 実験装置

本装置は真空管式高周波発振器 (8kW), 水素-水蒸気調整装置, ガス精製装置 (Fig. 1a) および反応炉体 (Fig. 1b) より成り立っている。

## 2.1.1 水素-水蒸気混合ガス調整装置 (Fig. 1a)

種々の水蒸気分圧を得るため恒温槽内には2つの水蒸気飽和系列を設け、必要とする水蒸気分圧に応じて純水 ( $P_{H_2O}/P_{H_2} > 0.03$ ) または  $LiCl$  飽和水溶液 ( $P_{H_2O}/P_{H_2} < 0.03$ ) の水蒸気混合装置を用いた。混合装置出口側の水蒸気分圧を測定した結果は次の通りであった。

(1) 純水系 恒温槽温度が 60°C までは飽和水蒸気圧表<sup>6)</sup>より計算した値と ±1% 以内で一致した。

\* 昭和40年4月本会講演大会にて発表

昭和40年9月20日受付

\*\* 八幡製鉄(株)東京研究所

\*\*\* 八幡製鉄(株)東京研究所 理博

\*\*\*\* 八幡製鉄(株)東京研究所 工博

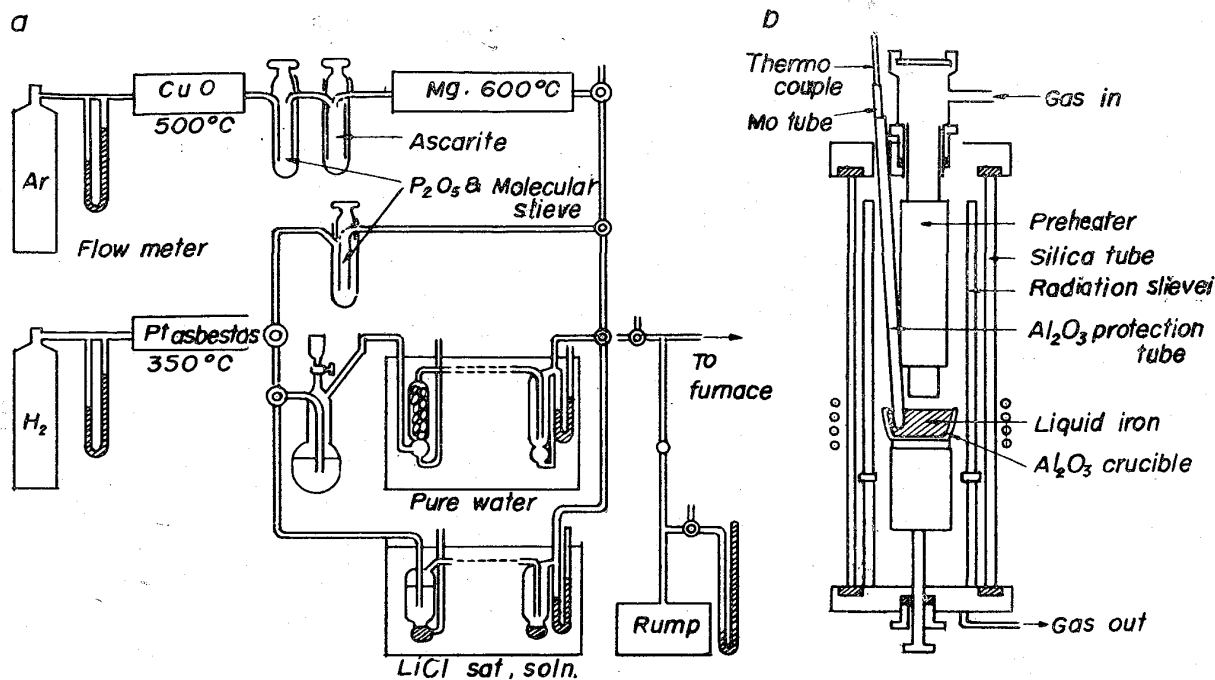


Fig. 1. Experimental apparatus.

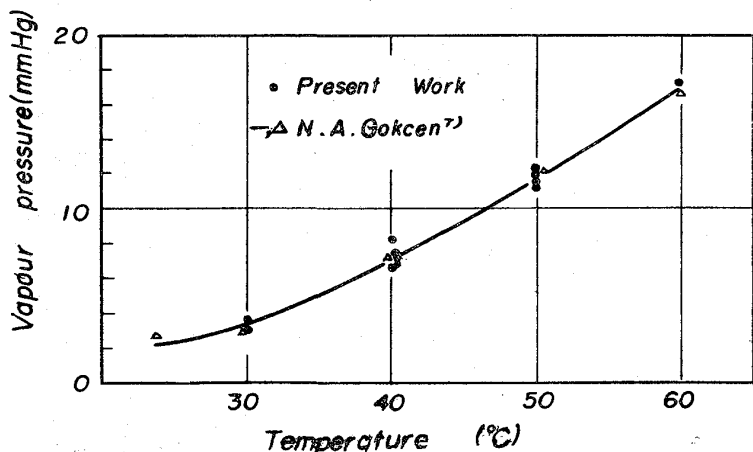


Fig. 2. Vapour pressure of water on the sat. LiCl aq. soln.

(2) LiCl 飽和水溶液系 恒温槽温度 30°C, 40°C, 45°C, 60°C の4点での水蒸気圧を測定した。結果はFig. 2に示した通り, GOKCEN<sup>7)</sup>の結果とよく一致した。

2.1.2 反応炉体 (Fig. 1 b)

反応管は内径 74 mm, 長さ 800 mm の透明石英管で上部キャップにはガス導入口(のぞき窓), 熱電対挿入口がある。反応管内のガス導入管は内径 15 mm のアルミナ管でガス予熱のためモリブデン線(1200°~1300°C)を巻いてある。ルツボは内径 43 mm, 高さ 55 mm のア

ルミナルツボ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>95%, SiO<sub>2</sub><5%) を使用した。

2.2 試料

2.2.1 電試鉄

使用した電解鉄の分析値は, Table 1 に示した。

2.2.2 チタン

市販の 99.8% スポンジ状金属チタンを使用した。定性発光分析の結果, 他金属元素として Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Ni, Pb, Si, Sn が痕跡程度認められた。

2.3 測温方法

熱電対 (PR6-30) は, Fig. 3 a に示すようにモリブデン薄板 (厚さ0.15 mm) を管状に巻いたものの中に挿入し, それごとアルミナ保護管 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>95%) に入れて使用する。この際, 熱電対の接点はモリブデン管の外へ出ないように注意する。測定中モリブデン管は接地し, 熱電対は Fig. 3 b に示すように PID 自動温度調節器および自動温度記録計に接続する。このようにした熱電対による測温が, 使用可能か否かをみるために Fig. 1 b の反応炉を用い水素-アルゴン雰囲気中において次の事項を検討した。

Table 1. Composition of electrolytic iron.

Element	C	P	S	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Mg	Mn	Mo	Ni	Si	V
Conc. (ppm)	50	50	40	10	30	90	10	30	20	40	10	70	10	1

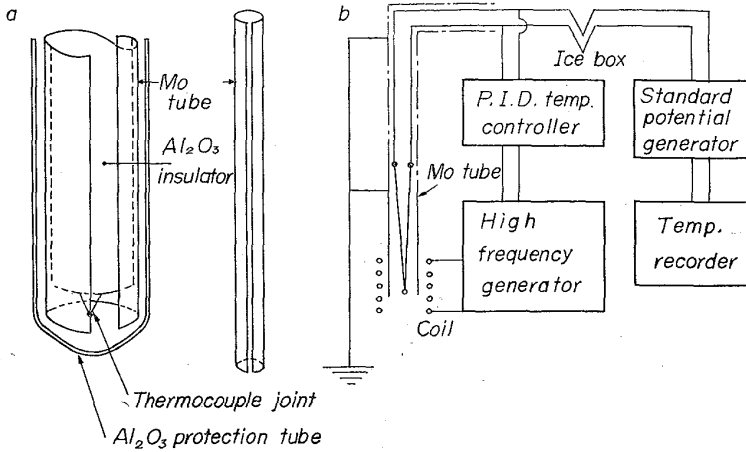


Fig. 3. Apparatus for temperature control and measurement.

Table 2. Measurement of emf by wire method. (Pd pt)

Experiment	mV	Temperature (°C)
1	10.68	1549
2	10.68	1549

Pd pt. = 1552°C

- (1) ワイヤー法による熱起電力検定(パラジウム点)
- (2) 保護管挿入深度による熱起電力の指示変化
- (3) 熱電対の劣化

ここで(2)(3)は、純鉄の溶融点(1535°C)における熱起電力から検討した。また、この温度測定法およびPID温度調節器による自動温度制御を行って、Fe-O系平衡反応を測定した。以上の結果は次の通りである。

2.3.1 ワイヤー法による起電力検定

ワイヤー法の結果は Table 2 に示した。この結果より熱電対はモリブデン管で保護することによって高周波の影響を受けず、若干低め(3°C)ではあるが妥当な起電力を示すことがわかった。さらに実験中に高周波電源を切った瞬間の起電力が急激な変動をしないことから高周波の影響がないことがわかった。

2.3.2 保護管挿入深度による熱起電力の指示変化

保護管挿入深度による熱電対起電力の変化の一例を Fig. 4 a に示した。本実験系列の熱電対保護管挿入深度は約30 mm に選んだので真温度と読みの差は3°C程度である。そこで次のような補正を行なった。各実験ごとに純鉄の凝固点を読み、

それと 10.53 mV(1535°C) の差だけ温度調節器内の設定電圧を低めにとつて溶鋼温度を目標値にあわせた。したがって、これによる目標温度からのずれは高々 2°C 程度と考えられる。

2.3.3 劣化試験

水素-水蒸気雰囲気中では、水素ガスはアルミナ保護管内に浸入してきて、熱電対の劣化を起こすと考えられる。そこで Fig. 1 b の反応炉で熱電対を水素-アルゴン雰囲気中 1600°C に保ち、各時間ごとに純鉄の融点を読みで熱起電力の低下を調べたところ、Fig. 4 b の結果が得られた。これより、3hr 1600°C 保持で 3°C 程度の熱起電力の低下があることがわかった。それゆえ、1hr ごとに温度調節器の設定電圧の補正を行なった。これによる誤差は 1°C 以下と考えられる。

2.3.4 Fe-O 系平衡実験

前記の測温および自動温度制御法を用いて、Fe-O 系と水素-水蒸気混合ガスの平衡実験を 1600°C で行なった。その際の溶鉄温度の相対的変動は ±2°C 以内であった。結果は Fig. 5 に示した。これより本実験値は学振推奨値<sup>9)</sup>とよく一致することがわかった。

以上の結果を総合して、当測温ならび自動温度制御法は平衡実験に十分使用できることが証明された。

2.4 実験方法

電解鉄 (Table 1) 180 g をアルミナルツボに入れて Fig. 1 b のように設置する。次に反応管中を 5 mmHg 以下に排気し、アルゴンガスを導入する。同操作を 3 回くり返し、完全に反応管内をアルゴンガスで置換する。その後、アルゴンガスと水素ガスを流しつつ溶解する。溶け落ち後、再び凝固させて予熱管 (1200°~1300°C) の先端と溶鉄表面との距離を 5 mm 程度に定める。再

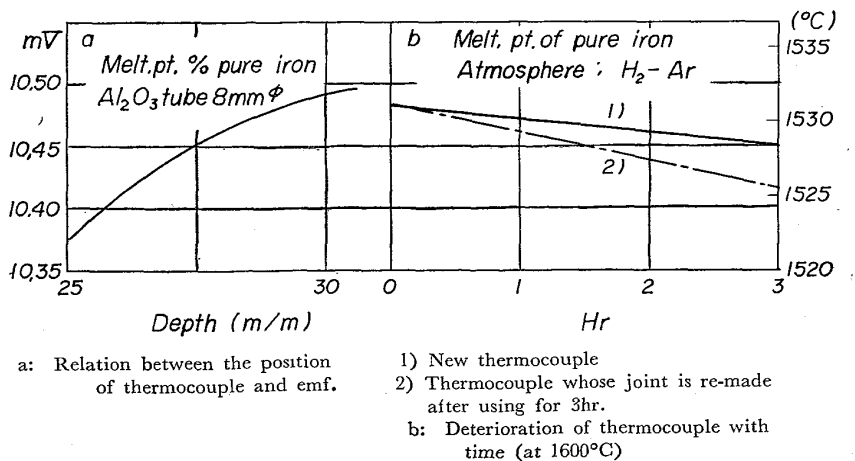
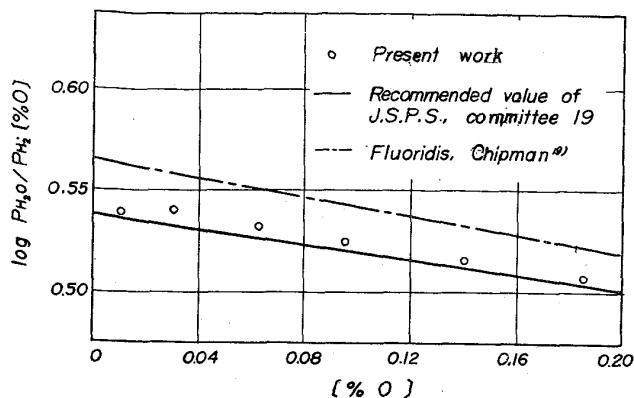


Fig. 4. Calibration of thermocouple. (PR. 6-30)



Exp. Condition Time: 3hr, Temp.: 1600°C  
 Gas flowrate H<sub>2</sub> 150cc/min,  
 Ar 350cc/min  
 Final analysis: [%Al]<0.005, [%Si]<0.015, [%C]<0.002

Fig. 5. Experimental result of Fe-O system.

溶解して先に述べた熱電対を挿入し、純鉄の融点を測定してそれを基準とする。自動温度調節器を作動させ一定温度にしてから、上部キャップよりスポンジ状金属チタンを添加する。表面に浮いた酸化膜は水素-アルゴン混合ガスで十分還元し膜が完全に消えた状態にした後、コックを切り換えて水素-水蒸気-アルゴン混合ガスを導入する。恒温槽の温度をしだいに上昇させ、溶鉄表面に酸化膜ができ始める温度で一定にする。恒温槽の温度変化は  $\pm 0.05^\circ\text{C}$  以内であった。なお水素流速は約 150cc/min に、アルゴンガス流速は約 300cc/min に保持した。2hr 後に石英管で、チタンと酸素の分析試料を 2 本吸い上げ、アルゴンガスで急冷する。吸い上げの際、溶鉄温度は自動温度制御しているので、ほとんど変化しない。吸い上げ直後、ルツボを反応炉下部の低温域へ引き下げ、アルゴンガスを吹きつけて急冷し、脱酸生成物の同定およびチタン、酸素、その他の元素分析の試料とした。同操作により溶鉄は 4~5sec で凝固する。

チタン濃度が 0.1% 以上の範囲では、水素-水蒸気混合ガスで平衡されることは水蒸気分圧が非常に低くなり、実験が困難となるので、アルゴンガス雰囲気中で実験を行なった。この場合もチタン添加後水素-アルゴンガスで十分に還元し、酸化膜を消してから、水素-水蒸気混合ガスであらたに酸化膜を表面全体に張らせた後、アルゴン雰囲気とした。ただしチタン濃度が 2% 以上になると、水素で酸化膜を還元することができないためにあらかじめ目標値以上のチタンを電解鉄に混ぜ、それを溶解し冷却させた後に上部酸化膜のある部分を切り取り、再溶解して試料とした。しかし、なお厚い酸化膜が生成し、健全な試料を得ることは困難であった。

## 2.5 チタンおよび酸素分析方法

前述の通りチタン、酸素分析は吸い上げ試料 2 本と急冷試料と計 3 試料について行ない、その平均値を採用した。

チタンの分析は、チタン濃度 0.1% 以下ではクロマトロブ酸法<sup>9)</sup>(分析誤差  $\pm 5$  ppm) により、0.1% 以上では過酸化水素吸光光度法(JIS 法, 分析誤差  $\pm 0.01\%$ ) により行なつた。

酸素分析は、神森らの報告した方法<sup>10)</sup>(不活性ガス溶融法)で行なつた。当方法の空実験値は 10ppm/min 程度である。次に当方法による分析値と真空溶融法の分析値を比較してみると、東研標準試料 (No. 3) の分析値は前者では平均 27 ppm, 後者では 28 ppm, また軟鋼 A の分析値は前者では平均 43 ppm, 後者では 46 ppm とよい一致をみせている。さらに N.B.S. No. 1042 (標準値 0.017%) の分析値は平均 0.0185% であつた。なお本平衡実験において、前記 3 試料の酸素分析値のばらつきは  $\pm 3$  ppm 程度であつた。

## 2.6 脱酸生成物の同定方法

平衡反応において、溶鉄の表面に浮上した脱酸生成物を同定するために、ルツボ中に急冷した試料の表面より、剝離法(電子顕微鏡のレプリカ法を变形した方法で、当所坂田の提案による)で脱酸生成物をはがしこれを X 線回折により解析した。剝離法による試料調整の操作は次の通りである。(Fig. 6 参照)

ルツボ中に固まらせた試料を Fig. 6 a のように表面から 2~3 mm の厚さに切りとる。切りとつた試料(Fig. 6 b) の脱酸生成物のついている面に 20 mm 平方位の酢酸セルローズの薄膜(0.034 mm) を酢酸メチルではりつけ、溶媒が揮発し去つた後にピンセットでこれを引きはがす。この操作は表面についた「ごみ」「さび」等を除くためである。次に試料を脱酸生成物のついている面を外側にして Fig. 6 c のように十分に折りまげて酸化

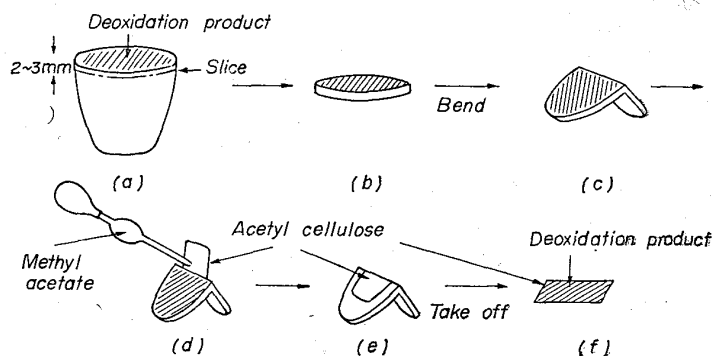


Fig. 6. Separation of deoxidation products by the Peeling method.

物を少しだけばたせておく。この折り曲げた部分に、再び酢酸セルローズを酢酸メチルではりつけ、乾いた後に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。この酢酸セルローズを、脱酸生成物のついている面を上にしてガラス板上におき、周囲をセロテープではりつけて真空蒸着処理を行なう（カーボン蒸着）。試料としては、酢酸セルローズ上の脱酸生成物の多く着いている個所を採取した。別に用意したガラス板の小片を加熱し、その上に低融点パラフィンを0.1~0.3 mmの厚さに融解塗付し、固化しないうちに、このレプリカ膜の蒸着膜側を貼りつける。次に、これを酢酸メチル中にガラス板ごと浸漬すると、1hr程で蒸着膜についた脱酸生成物はガラス板から離れ浮遊する。これを細いガラス棒にまきつけて、X線試料とする。また浮遊した蒸着膜についた脱酸生成物をカーボン棒上にとり発光分光分析も行なった。当法の利点は、母鉄の混入なしに脱酸生成物のみを、はがしうることにある。

この剝離法による試料採取法が適切か否かをみるために、まず脱酸生成物が明確にされているFe-V-O系について予備実験を行なった。その結果は、Table 3の通りである。

この結果は、学振推奨値案<sup>11)</sup>となつている成田<sup>12)</sup>のX

線回折で求めた脱酸生成物と一致する。また酸素の値もよく一致しており、Fe-O系の結果と合せて考えると、以上の実験方法により脱酸生成物と溶鉄中の酸素の関係を明らかにできると思われる。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 脱酸生成物

剝離法を用いて、鉄中のチタン濃度0.003%から6.70%までの脱酸生成物を同定した。結果はTable 4に示した。これより0.16%チタン濃度以下ではTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>、0.2%以上ではTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5%以上ではTiOが認められた。その詳細は次の通りである。

##### 3.1.1 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

Table 4よりわかる通り、チタン含有量が0.003~0.16%の範囲では、一次脱酸生成物はTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>であつた。本実験で得られた回折パターンは、ZHDANOV et al.<sup>13)</sup>が求めたアノソサイトのパターンに非常によく一致する。しかしANDERSSON et al.<sup>14)</sup>のTi<sub>3</sub>O<sub>5</sub>のパターンは上記のそれと異なる。一例をTable 5に示す。そしてアノソサイトの結晶は斜方系(Orthorhombic)で後者は単斜系(Monoclinic)である。この相違については、ÅSRINK et al.<sup>15)</sup>は次のように説明している。純粋な

Table 3. Primary deoxidation product in Fe-V-O system.

Content in liquid iron		Atmosphere	Temperature (°C)	Primary deoxidation product	
[%V]	[%O]			X-ray analysis	Emission spectro chem. anal.
0.87	0.021	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Ar	1600	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sup>+++</sup> , Fe <sup>+++</sup> , Al <sup>++</sup> , Si <sup>++</sup>

Emission spectro chemical analysis + < ++ < +++ < +++ < +++  
X-ray patterns of Al and Fe oxides could not be observed.

Table 4. Primary deoxidation products in Fe-Ti-O system.

[%Ti]	Atmosphere	Temperature (°C)	Primary deoxidation products	
			X-ray analysis	Emission spectrochem. analysis
0.003	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Ar	1600	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (aosoovite)	Ti <sup>+++</sup> , Fe <sup>++</sup> , Si <sup>++</sup> , Al <sup>+++</sup>
0.018	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Ar	1550	//	—————
0.064	H <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Ar	1550	//	Ti <sup>+++</sup> , Al <sup>+</sup> , Fe <sup>+</sup> , Si+Mg+
0.095	Ar	1600	//	—————
0.16	Ar	1600	//	Ti <sup>+++</sup> , Al <sup>+</sup>
0.34	Ar	1600	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> type)	Ti <sup>+++</sup> , Fe <sup>+</sup> , Al <sup>+</sup>
0.76	Ar	1600	//	—————
1.69	Ar	1600	//	Ti <sup>+++</sup> , Al <sup>+</sup> , Fe <sup>+</sup>
4.52	Ar	1600	* Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> type) TiO (NaCl type)	Ti <sup>+++</sup> , Fe <sup>+</sup> , Si <sup>+</sup>
6.70	Ar	1600	* TiO (NaCl type) TiO (low-temp. form)	Ti <sup>+++</sup> , Al <sup>+</sup> , Fe <sup>+</sup> , Mg <sup>+</sup>

\* Further confirmation is needed.

Table 5. X-ray diffraction pattern of  $Ti_3O_5$ .

$Ti_3O_5$ ANDERSSON et ali. (ASTM 11-217)		$Ti_3O_5$ SHDANOV et ali. (ASTM 9-309)		Present work			
				[%Ti]=0.018%		[%Ti]=0.16%	
$d \text{ \AA}$	$I/I_1$	$d \text{ \AA}$	$I/I_1$	$d \text{ \AA}$	$I$	$d \text{ \AA}$	$I$
9.42	20	4.78	60	4.84	M	4.86	M
4.72	10	3.46	100	3.45	S	3.48	S
4.279	60	2.70	100	2.72	S	2.72	S
3.539	100	2.42	60	2.42	W	2.44	W
3.437	20	2.37	40	2.38	VW	2.39	W
3.346	40	2.17	60	2.18	W	2.18	M
3.329	40	2.14	20	1.95	M		
3.307	40	1.93	80	1.86	M	1.95	M
3.146	60	1.85	100			1.86	M
2.846	20	1.81	40	1.74	W	1.83	W
2.676	60	1.73	60	1.64	M		
2.611	40	1.65	80	1.62	M	1.64	M
2.378	40	1.62	80	1.59	W	1.62	W
2.364	40	1.58	20	1.56	M		
2.189	80	1.54	100	1.53	M	1.54	M
2.102	80	1.53	80				
1.901	80	1.37	40				
1.689	60	1.35	60				
		1.29	60				
		1.26	60				
		1.24	60				

Table 6. X-ray diffraction pattern of  $Ti_2O_3$ .

$Ti_2O_3$ $\alpha$ - $Al_2O_3$ type (ASTM 10-63)		$Ti_2O_3$ $\alpha$ - $Al_2O_3$ type ANDERSSON et ali. <sup>10)</sup>		Present work			
				[%Ti]=0.34%		[Ti]=1.69%	
$d \text{ \AA}$	$I/I_1$	$d \text{ \AA}$	$I/I_1$	$d \text{ \AA}$	$I$	$d \text{ \AA}$	$I$
3.732	25	3.743	M	3.74	M	3.75	M
2.712	50	2.715	M	2.71	M	2.72	M
2.572	60	2.579	M	2.57	M	2.58	M
2.238	35	2.248	W	2.24	W	2.25	W
2.116	11	2.124	VW	2.12	VW	2.05	VW
1.865	35	1.867	W	1.87	W	1.88	W
1.704	100	1.706	VS	1.707	S	1.710	S
1.634	11	1.640	VW	1.64	VW	1.515	VW
1.510	30	1.512	W	1.51	VW	1.49	W
1.483	45	1.488	M	1.48	W		
1.306	25			1.305	VW		
1.2849	17			1.28	VW		
1.2432	11			1.24	VW		
1.2146	7			1.215	VW		
1.1613	17			1.16	W		
1.1192	25			1.119	W		
1.0603	11			1.060	W		

$Ti_3O_5$  には高温型と低温型があり、 $120^\circ C$  前後で早い可逆的な転移が生ずる。低温型のものが、先に述べた ANDERSSON et ali.<sup>14)</sup> の結果と同一のものであり、高温型はアノソバイト型 (少し変形した単斜系に近い斜方系) で ZHDANOV et ali. の結果に近いものである。この高温型  $Ti_3O_5$  は少量の鉄を含むことにより  $[(Ti_{1-x}Fe_x)_3O_5, 0.03 \leq x \leq 0.08]$  室温まで安定になりうると述べている。以上から本実験の 0.16% チタン濃度以下の脱炭

生成物も少量の鉄を含む  $Ti_3O_5$ , すなわち  $(Ti_{1-x}Fe_x)_3O_5$  と考えられる。したがって、Ti と O の比は  $0.6 (= 3/5)$  というよりはむしろ  $0.582 (x = 0.03)$  程度であり溶鉄中のチタン濃度の低い範囲では、この比もいくらか低くなると推定される。しかし本報では、一応  $Ti_3O_5$  とみなしてすべてを取り扱うことにした。

### 3.1.2 $Ti_2O_3$

溶鉄中のチタン濃度が 0.33~1.6% の範囲では、一次

脱酸生成物は  $Ti_2O_3$  であった。得られたX線回折パターンは、ASTM カード中の  $Ti_2O_3(\alpha-Al_2O_3$  型,  $TiO_{1.515})$  および ANDERSSON et al.<sup>14)</sup> の  $Ti_2O_3 (TiO_{1.49} \sim TiO_{1.51})$  のパターンとよく一致した。その一例を Table 6 に示す。

### 3.1.3 TiO

溶鉄中のチタン濃度が 4.52% と 6.70% の一次脱酸生成物については、はつきりした結論は得られなかった。理由として、チタンが多くて溶解困難となり、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ったことによるものである。また、 $TiO_{0.5} \sim TiO_{1.4}$  の範囲の酸化物は、空格子をもつ NaCl 型結晶といわれ<sup>14)</sup>、酸素量により格子定数がかなり変る上に、混合物と思われるパターンが生じ、完全な解析を行なうことができなかつた。一応推論されることは、溶鉄中のチタン濃度が 4.52% の一次脱酸生成物は上記の  $Ti_2O_3$  と TiO (NaCl 型, ANDERSSON et al.<sup>14)</sup>) が共存していると考えられ、6.70% チタン濃度の一次脱酸生成物では TiO (NaCl型) と TiO (低温型, ANDERSSON et al.<sup>14)</sup>) が共存していると考えられる。

以上まとめると、溶鉄中のチタン濃度が約0.001~0.2%の範囲では一次脱酸生成物は  $Ti_3O_5$  であり、約0.2~2%の範囲では  $Ti_2O_3$  であった。また、溶鉄中のチタン濃度が5%以上になると TiO が生成すると思われる。

## 3.2 脱酸平衡恒数

### 3.2.1 脱酸平衡恒数

本実験で得た結果より、溶鉄中のチタン濃度 [%Ti] と酸素濃度 [%O] との関係を図 7 に示した。これより 0.001~0.1% チタン濃度範囲では、各温度共ほぼ直線であることがわかる。0.1% チタン濃度以上になると酸素濃度が分析できなくなり、チタン濃度と酸素濃度の関係を求めることが不可能であった。ここで0.001~0.1%チタン濃度範囲での各温度における [%Ti] と [%O] の関係を最小自乗法で定めるところ、次式が得られた

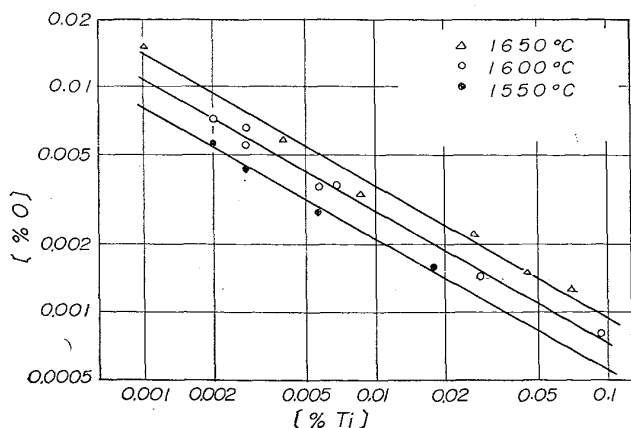


Fig. 7. Relation between [%Ti] and [%O].

$$\begin{aligned} 1550^\circ\text{C} & \quad 0.586 \log [\%Ti] + \log [\%O] = -3.83 \\ 1600^\circ\text{C} & \quad 0.588 \log [\%Ti] + \log [\%O] = -3.72 \\ 1650^\circ\text{C} & \quad 0.595 \log [\%Ti] + \log [\%O] = -3.63 \end{aligned}$$

ここで一次脱酸生成物が  $Ti_2O_3$  ならば、上3式の  $\log [\%Ti]$  の係数は 0.667 である、 $Ti_3O_5$  ならば 0.60 であり、 $TiO_2$  ならば 0.50 となる。上3式の係数は  $Ti_3O_5$  の係数に一番近いことがわかる。次に、これらの係数の t 検定を行なつたところ、0.60 と異なるとはいえないという結果が得られた (係数の標準偏差  $\sigma = 0.03$ )。前節で調べた通り、溶鉄中のチタン濃度が 0.001~0.1% の範囲では、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。したがって、溶鉄中のチタン濃度が 0.001~0.1% の範囲での脱酸平衡恒数は次式で示される。

$$\begin{aligned} Ti_3O_5(s) &= 3Ti + 5O \\ K' &= [\%Ti]^3 [\%O]^5 \end{aligned}$$

本実験結果より、あらたに  $\log [\%Ti]^3 [\%O]^5$  の値の平均値を求めたところ、1550°C, 1600°C, 1650°C において各々 -19.31, -18.71, -18.21 となつた。したがって、 $K'$  の温度関数式は次の通りである。

$$\log K' = \log [\%Ti]^3 [\%O]^5 = -41,470/T + 3.40$$

Fig. 8 に  $K'$  と  $T$  の関係を示した。

### 3.2.2 他報告値との比較

ここで本実験結果と他報告の結果を比較してみる。Fig. 9 には、1600°C におけるチタン脱酸力についての、種々の報告値を図示した。図からわかる通り、本実験値は他の報告値に比べて、酸素溶解度が非常に低い。最近の SAMARIN et al.<sup>3)</sup> および三本木ら<sup>5)</sup> の実験結果は、従来の WENTRUP et al.<sup>1)</sup>, EVANS et al.<sup>2)</sup>, HADLEY et al.<sup>4)</sup> らの実験値にくらべて、かなり酸素溶解度は低くなつている。しかし、この SAMARIN et al. および三本木らの結果よりも、本実験値は低くなつている。この原因は現在のところ不明である。いずれにせよ、チタンの脱酸力は

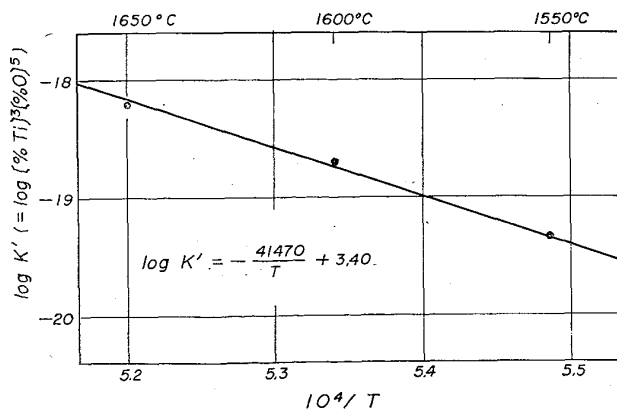


Fig. 8. Temperature dependency of  $\log K'$ .

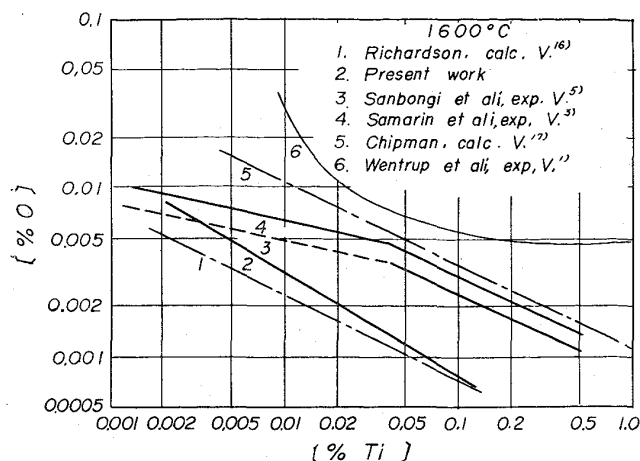


Fig. 9. Comparison with other investigations.

従来報告されている以上に強力であるといえよう。

### 3.3 活量係数

本実験より得た各温度における  $\log K'$  の値と,  $Ti_3O_5$  の生成熱<sup>20)</sup>を用いて熱力学的計算<sup>17)</sup>より  $\gamma_{Ti}^{\circ}$  (ラウール基準の無限希薄時の活量係数)を推定したところ, 次の値を得た。

$$1550^{\circ}\text{C} \quad \gamma_{Ti}^{\circ} = 0.020$$

$$1600^{\circ}\text{C} \quad \gamma_{Ti}^{\circ} = 0.033$$

$$1650^{\circ}\text{C} \quad \gamma_{Ti}^{\circ} = 0.060$$

この  $\gamma_{Ti}^{\circ}$  の値については, CHIPMAN が HADLEY et al.<sup>4)</sup>の結果を使用して  $\gamma_{Ti}^{\circ} = 0.011$  (1627°C), 三本木ら<sup>5)</sup>は  $\gamma_{Ti}^{\circ} = 0.007$  (1600°C) と報告している。本実験の結果は, CHIPMAN が最初に仮定した  $\gamma_{Ti}^{\circ} = 0.05$ <sup>17)</sup>に近い値になり, 温度依存性がかかなりある結果を得た。

## 4. 結 言

以上, チタン脱酸に関する結果をとりまとめると次の通りである。

### 4.1 実験方法

本実験を行なうに際し, 2つの有効な実験手法を用いた。一つは測温方法であり, ほかの一つは脱酸生成物同定用試料の採取法である。

#### 4.1.1 測温方法

モリブデン管で高周波絶縁をした熱電対を使用して測温し, 同時に自動温度制御も行なった。

#### 4.1.2 脱酸生成物同定用試料の採取法

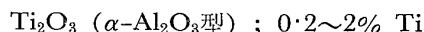
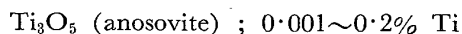
X線回折用の試料として, 鉄の表面に付着した一次脱酸生成物を, 電子顕微鏡のレプリカ法を変形した剝離法で採取した。

### 4.2 実験結果

#### 4.2.1 一次脱酸生成物

溶鉄中の各チタン濃度における一次脱酸生成物を同定

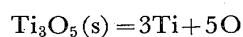
し, 次の結果を得た。



さらに高チタン濃度では, 正確な結論は得られなかったが, チタン濃度が5%までは  $Ti_2O_3$  が生成し, 5%以上では  $TiO$  が生成すると考えられる。

#### 4.2.2 脱酸平衡恒数

溶鉄中のチタン量と酸素量の平衡関係を, 1550°C ~ 1650°Cの温度範囲, 0.001 ~ 0.1%のチタン濃度範囲で測定し, 次の結果を得た。



$$\log K' = \log [\%Ti]^3 [\%O]^5 = -41470/T + 3.40$$

この結果は, 他報告のチタン脱酸力よりも, はるかに強力であることを示している。

終りにのぞみ, この研究を行なうにあたって貴重なご助言を下された東北大学工学部不破祐教授, および東北大学選鉱製錬研究所大森康男助教授に, 深く感謝致します。

## 文 献

- 1) H. WENTRUP and G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939), p. 69
- 2) E. L. EVANS and H. A. SLOMAN: J. Iron and Steel Inst., (U.K.), 174 (1953), p. 318
- 3) B. K. LJAUDIS and A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk SSSR, 101 (1955), p. 325
- 4) R. L. HADLEY and G. DERGE: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., 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) International Critical Tables, vol. III McGraw-Hill (1928)
- 7) N. A. GOKCEN: J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951), p. 3789
- 8) 沢村, 的場: 学振報告19委 7265
- 9) 瀬川, 寺山: 学振報告19委 6461 (1961)
- 10) 神森, 鈴木: 学振報告19委 6193 (1961)
- 11) 佐野, 坂尾: 学振報告19委 7507 (1964)
- 12) 成田: 日化誌, 79 (1958), p. 866
- 13) G. S. ZHDANOV and A. A. RUSAKOV: Doklady Akad. Nauk SSSR, 82 (1952), p. 901
- 14) S. ANDERSSON, B. COLLÉN, U. KUXLENSTIERNA and A. MAGNÉLI: Acta. Chem. Scand., 11 (1957), p. 1641
- 15) S. ÅSBRINK and A. MAGNÉLI: Acta. Cryst., 12 (1959), p. 575
- 16) F. D. RICHARDSON: J. Iron and Steel Inst. (U.K.), 166 (1950), p. 137
- 17) Basic Openhearth Steelmaking AIME., (1951)
- 18) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 767
- 19) T. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958) p. 549
- 20) K. K. KELLEY and A. D. MAH: U. S. Bur. Mines Report of Investigations, 5490 (1959)