

論 文

UDC 669.14-404 : 669.046.552 : 669.046.558.5 : 669.295

溶鋼のチタン脱酸に関する基礎的研究*

鈴木健一郎**・三本木貢治**

A Fundamental Study of Titanium Deoxidation of Steel

Ken-ichirō SUZUKI and Koji SANBONGI

Synopsis:

Liquid iron-titanium-oxygen equilibria has been established by equilibrium measurements between liquid iron-titanium alloys and synthesized titanium oxide crucibles and by the thermodynamic data reported previously by the authors.

The results obtained are summarized as follows:

1) It has been shown to be necessary to consider solid solubility of iron into, and nonstoichiometric behaviour of deoxidation products for the estimation of titanium deoxidation equilibria and activity coefficient of titanium and interaction parameter between titanium and oxygen in liquid iron.

2) Relation between titanium content and deoxidation products has been found to be as follows;

[%Ti] < 0.01; titanium oxides (O/Ti = 1.7 ~ 1.87, [%Fe] < 13)

[%Ti] = 0.013 ~ 0.25; Ti₃O₅ ([%Fe] < 1.2)

[%Ti] = 0.25 ~ 4.8; Ti₂O₃

[Ti] > 4.8; TiO

Besides, deoxidation products have been found to change its composition in its existing range in O/Ti ratio and/or iron content corresponding titanium content in liquid iron.

3) Interaction parameters and activity coefficient have been deduced;

e_{O}^{Ti} = 0.31, e_{Ti}^{O} = -0.93, $\gamma_{\text{Ti}}^{\text{O}}$ = 0.016, $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$ = 0.042

4) A simplified equation for oxygen solubility is;

$\log[\% \text{O}] = -0.60 \log[\% \text{Ti}] - 3.22$, at 1600°C, and 0.013 ~ 0.25[%Ti].

(Received Nov. 30, 1971)

1. 緒 言

製鋼過程において、脱酸による鋼中酸素量の調整は鋼塊の性状、品質を支配する重要な因子であり、各種の脱酸元素による脱酸反応については平衡論的研究が数多く行なわれるとともに、脱酸過程に含まれる多数の複雑な要因が順次明らかにされつつある。

しかしながら、各種の元素の溶鋼中における脱酸平衡知見は必ずしも十分ではなく、とくに強脱酸元素として知られる Al, Ti, Zr, Ca, 希土類元素については検討すべき点が多い。これらの元素はいずれも酸素に対する親和力ならびに反応性に富んでいるため、その脱酸反応を解明するには実験方法を再検討するとともに、溶鋼中の脱酸元素濃度の変化に対応する平衡酸化相の組成変化を明らかにすることにより、実際に生起する反応とその平衡関係を明確に把握する必要があると考えられる。

本研究は酸素、窒素、イオウ、炭素との化学親和力が大きく、溶鋼の脱酸剤ならびに合金元素として広く用いられているチタンについて、酸素との相関的な挙動を知ることがを目的とするもので、Ar 気流下におけるチタンの脱酸平衡についての著者らの実験結果¹⁾を参考として、前述の測定上の問題点について十分検討し、つぎに示す一連の実験を行なった。

1) H₂, H₂O 混合ガスと溶鉄中の酸素間の平衡の測定²⁾。

2) ThO₂ 基固体電解質を用いた酸素濃淡電池による種々のチタン酸化物の熱力学量の測定³⁾。

3) 種々の組成のチタン酸化物と溶融 Fe-Ti 合金間の平衡の測定ならびに 1), 2) の実験結果に基づくチタン脱酸の平衡関係の検討。

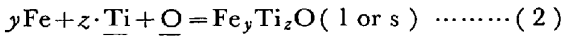
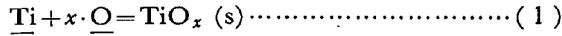
* 昭和46年11月30日受付 ** 東北大学選鉱製錬研究所 現川崎製鉄(株)技術研究所 工博

本報告においては、3) について述べる。

2. チタン脱酸の平衡測定上の問題点

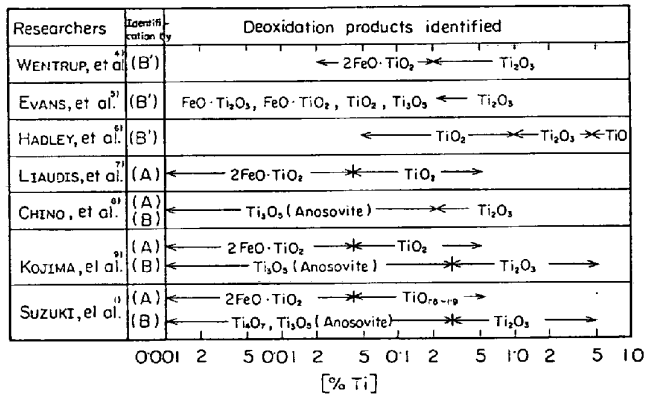
2.1 従来の研究結果の総括

チタン脱酸の平衡関係は次式



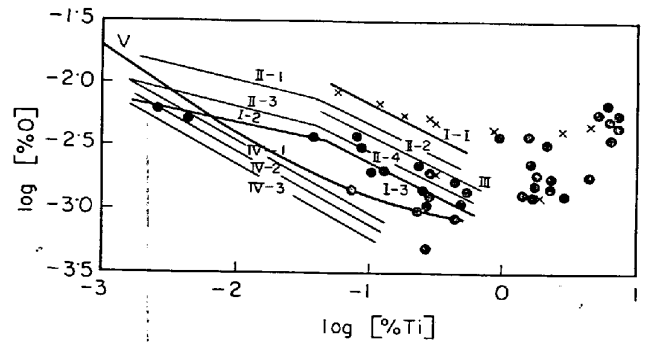
により表わされる。ここで(1)式は脱酸生成物中への鉄原子の固溶あるいはチタン酸化物との間の化合物生成が無視できる場合で、簡略化のため(1)式を用いることとする。(1)式中のxは溶鉄中のチタン濃度の変化に対応して、おおよそ2~1と変化することが知られている。前報³⁾に示したように、 $2 \geq x \geq 1$ に存在するチタン酸化物種は多く、TiO、Ti₂O₃ 相には広い均一相領域がある。したがって、脱酸生成物とチタン濃度の間には複雑な関係があることが予測される。

従来の実験結果を一括して Fig. 1, Fig. 2 に示す。最初の平衡測定は WENTRUP ら⁴⁾により行なわれ、溶鉄中の Ti と酸素間の関係が定性的に示された。すなわち、溶鉄中のチタン濃度が 0.02% まで増加するにともない酸素濃度は急激に減少し、50 ppm 程度となるが、1% Ti 以上ではむしろ増加する傾向を示し、非金属介在物もチタン濃度に対応して、2FeO·TiO₂, FeO·TiO₂, TiO₂, Ti₂O₃ と変化するというチタン脱酸の基本的特徴



A : Analysis of equilibrium data
 B : X-ray diffraction of deoxidation products
 B' : X-ray diffraction of inclusions in ingots

Fig. 1. Titanium deoxidation products reported up to data.



I-1: (TiO₂) 1700°C, I-2: (2FeO·TiO₂) 1600°C, I-3: (TiO₂) 1600°C, ● 1600°C, × 1700°C; SUZUKI et al.¹⁾
 II-1: (2FeO·TiO₂) 1650°C, II-2: (TiO₂) 1650°C, III-3: (2FeO·TiO₂) 1600°C, III-4: (TiO₂) 1600°C; LIAUDIS and SAMARIN⁷⁾
 II : (TiO₂) 1600°C; CHIPMAN¹⁰⁾ calculated value
 IV-1: (Ti₃O₅) 1650°C, IV-2: (Ti₃O₅) 1600°C, IV-3: (Ti₃O₅) 1550°C; CHINO et al.⁸⁾
 V : KOJIMA et al.⁹⁾

Fig. 2. Equilibrium relations between titanium and oxygen in liquid iron.

が明示されている。この後、EVANS ら⁵⁾, HADLEY ら⁶⁾による脱酸平衡の測定が行なわれているが、この時点までの研究は凝固後の介在物を脱酸生成物とみなしているほか、酸素分析精度、平衡時間などの点で問題が多く、Fig. 2 には示していない。

これに対し、LIAUDIS ら⁷⁾, 千野ら⁸⁾は溶融 Fe-Ti 合金の酸素溶解度を H₂, H₂O 混合ガスとの平衡測定により求めるとともに、前者は後述する熱力学的手法、後者はさらに表面酸化物の X 線回折を加えて、脱酸生成物として、2FeO·TiO₂, TiO₂ あるいは Ti₃O₅, Ti₂O₃ を一定のチタン濃度範囲に対して与えている。

著者らは Ar ガス気流中での平衡測定により、チタン、酸素濃度間の相関から熱力学的に予測される脱酸生成物と溶解試料急冷後の表面酸化物の X 線回折結果が著しく異なるという結果をえた。同様の現象は小島ら⁹⁾によつても確認されている。FRUEHAN¹⁰⁾は相互作用助係数の測定にあたって Fe-Ti 合金の酸素溶解度を求めているが、脱酸生成物に対する配慮が不十分で、溶解度曲線の最小値が 0.9% Ti, 0.004% O と従来の研究に比較して著しく高い。また CHIPMAN らによる熱力学計算^{11)~13)}があるが、脱酸生成物として TiO₂ を仮定したもので溶鉄中の Ti, O 間の平衡を十分記述しうるものではない。

Table 1. ΔG° for the reaction : $\underline{\text{Ti}} + x\underline{\text{O}} = \text{TiO}_x \text{ (s)}$

Researchers	TiO _x assumed	[% Ti]	ΔG° cal/ mol	K ₁ , 1600°C
LIAUDIS, et al. ⁷⁾	TiO ₂	0.04~0.5	140 500-47.3T	8.83 × 10 ⁻⁷
SUZUKI, et al. ¹⁾	TiO ₂	0.04~0.5	140 000-45.8T	3.63 × 10 ⁻⁷
CHINO, et al. ⁸⁾	Ti ₃ O ₅	<0.2	189 700-15.5T	1.95 × 10 ⁻¹⁹
KOJIMA, et al. ⁹⁾	Ti ₃ O ₅	<0.3		3.71 × 10 ⁻¹⁸

Table 2. Activity coefficient, r_{Ti}^0 reported.

Researchers	r_{Ti}^0 (1 600°C)	Remarks
CHIPMAN ¹¹⁾	0.05	Estimated value
CHIPMAN ¹⁴⁾	0.011	Calculated from Hadley's data using ΔG_f^0 (TiO), $\Delta G_{O_2}^0$
SUZUKI, et al. ¹⁾	0.0071	Calculated from experimental data using ΔG_f^0 (TiO), $\Delta G_{O_2}^0$
CHINO, et al. ⁸⁾	0.033	Calculated from experimental data using ΔG_f^0 (Ti ₃ O ₅), $\Delta G_{O_2}^0$
AVERIN, et al. ¹⁵⁾	0.007~0.011	
SAWAMURA et al. ¹⁶⁾	0.029	Vapor pressure measurement
FRUEHAN ¹⁰⁾	0.033	Determined by EMF measurements and ΔG_f^0 (TiO)

ΔG_f^0 : Standard free energy of formation of—, $\Delta G_{O_2}^0$: Standard free energy for the reaction; $O_2=2O$.

Table 3. Interaction parameters, $e_O^{(Ti)}$ reported.

Researchers	$-e_O^{(Ti)}$	Temp.(°C)	Remarks
CHIPMAN ¹⁴⁾	0.187	1 623	Calculated data by Hadley's data in TiO range.
SUZUKI, et al. ¹⁾	0.158	1 610	Experimental determination
SUZUKI, et al. ¹⁾	0.160	1 600	Calculated by experimental data in TiO range
KOJIMA, et al. ⁹⁾	0.37	1 600	Calculated by experimental data in Ti ₃ O ₅ , Ti ₂ O ₃ range
FRUEHAN ¹⁰⁾	1.12	1 600	Determined by EMF measurements
FISCHER, et al. ¹⁷⁾	0.45	1 600	Determined by EMF measurements
AVERIN, et al. ¹⁵⁾	0.60	1 600	$e_O^{(Ti)}$ for Fe-5% Cr melts

Table 1 はチタン脱酸反応の標準自由エネルギー変化, 平衡定数などに関する従来の実験結果を示したもので, この場合, 脱酸生成物の活量はすべて1として算定されている。

Table 2, 3 にそれぞれ溶融 Fe-Ti 無限希薄合金中のチタンの活量係数, r_{Ti}^0 および相互作用助係数, $e_O^{(Ti)}$ に関する従来の研究結果を示す, いずれも研究結果の不一致が大きい。

2.2 平衡測定上の問題点

脱酸生成物の組成とチタン濃度間の関係については, Fig. 1 に明らかなように研究者の見解に一致が見られず, 同一研究者でも同定法により異なる結果を与えている。Ar 気流下での著者らの平衡実験¹⁾ の場合, X 線回折結果から脱酸生成物は, Ti₅O₉, Ti₄O₇, Ti₃O₅ ([%Ti] < 0.31), Ti₂O₃ ([%Ti] 0.31~5.0), TiO ([%Ti] > 5) となり, 反射光下の顕微鏡観察結果も大略これを支持するが, 表面酸化物の色調, 多色性, 内部反射, 透過光下の特徴などの変化は複雑であり, チタン濃度に対応する脱酸生成物の形態の変化のほか同一形態での組成の微小変化をも考慮する必要があると考えられる。

一方, (1)式の反応の平衡測定を行ない, みかけの平衡定数を K_O' とすれば

$$\log [\%O] = (\log K_O' - \log [\%Ti])/x \dots\dots (3)$$

したがって, x および TiO_x の活量が一定とみなしうるチタン濃度範囲では(3)式より x を定めうる。

LIAUDIS らはこの方法により x をつぎのように定めている ($x=4$, 2 FeO·TiO₂ ([%Ti] < 0.04), $x=2$, TiO₂ ([%Ti] = 0.04~0.5)。しかしながら, 著者らの再計算によればそれぞれ, $x=5.3$, 2.3 となる。一方, 著者らの前報の結果からは, $x=4.5$ ([%Ti] < 0.04), 1.82 ([%Ti] = 0.04~0.5) となり, 小島らの報告と同様 X 線回折結果との一致は見られない。したがって(3)式による x の導出の際の仮定についても検討を加える必要があろう。

さらに, r_{Ti}^0 , $e_O^{(Ti)}$ の不一致の原因としては, 熱力学計算に際して脱酸生成物あるいはその熱力学量について非化学量論的性質を無視する仮定を設けなければ計算が進展しないこと, 実験上の隘路のため十分な精度での測定が行ないがたいことの二点が挙げられよう。したがって, チタン脱酸の特徴を明示する下記の(1)~(4)の問題点を考慮し, 実験方法を定めた。

1) 脱酸生成物の形態と溶鋼中のチタン濃度間の関係; 脱酸生成物はチタン濃度の増加にしたがい, 順次低級酸化物へと移行することは確認されているが, その具

体的な内容については不明の点が多い。

2) 脱酸生成物の組成とチタン濃度間の関係；一定のチタン濃度範囲では脱酸生成物の形態変化はないが、その組成変化は Ti_2O_3 , TiO などの非化学量論的酸化物において大きく、無視できない。

3) Ti-O 系の熱力学関数の不備；熱力学関数は TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , TiO_2 について化学量論組成について与えられているのみであり、その精度は ΔG_f° で $\pm 8 \sim 30$ kcal と十分ではない。

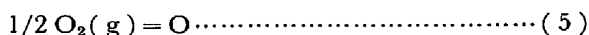
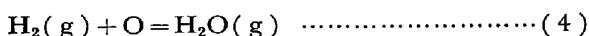
4) 実験方法について；アルミナなどのるつぼ中で Fe-Ti 合金を溶融し、Ar あるいは H_2 , H_2O 混合ガス下で脱酸生成物との平衡を達成させる場合には、脱酸生成物の量は少なく、その形態および組成を精度よく決定することが困難であるほか、るつぼ材料との反応による脱酸生成物の活量低下などが問題となるが、これは実験的に評価しうる因子ではない。

行なつた実験は 1. 緒言に示すとおりである。

3. 溶鉄中におけるチタン-酸素間の平衡関係

3.1 溶融 Fe-O 合金中の酸素濃度と平衡酸素分圧の関係

簡単な熱力学計算により、溶融 Fe-O 系における酸素濃度と平衡酸素分圧の関係を求めた。すなわち(4)式の反応についての著者らの平衡測定結果²⁾より水性ガス反応の標準自由エネルギー変化¹⁸⁾をへて(5)式の反応の平衡定数を算定し、(6)式をえた。



$$\log K = 5730/T + 0.38, (=3.44, 1600^\circ C) \dots (6)$$

(6)式に示す $\log K$ は学振推奨値となつている坂尾ら¹⁹⁾

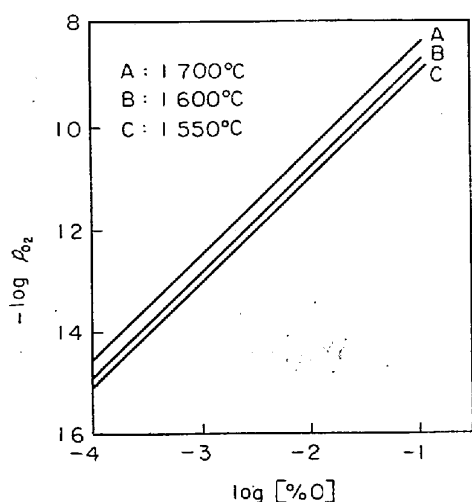


Fig. 3. Relation between oxygen partial pressure and oxygen content in pure liquid iron.

の報告より算定した式と比較して温度係数がやや小さいが、 $1550 \sim 1700^\circ C$ について、相対誤差 $\pm 1.0\%$ 以内で一致する。

一方、溶鉄中の酸素の濃度と平衡酸素分圧、 p_{O_2} の関係は(7)式で与えられ、これに $\log K$ の計算結果および相互作用助係数、 e_O^O についての著者らの測定結果²⁾、(8)式を代入して Fig. 3 を得た。

$$\log p_{O_2} = 2 \log a_O - 2 \log K = 2 e_O^O [\%O] + 2 \log [\%O] - 2 \log K \dots\dots\dots (7)$$

$$e_O^O = -3890(\pm 30)/T + 1.994(\pm 0.014) \dots (8)$$

同図中の直線は酸素濃淡電池を用いて溶鉄中の酸素濃度を決定する場合に最も重要な関係であり、その導出過程から、相対誤差で $\pm 1\%$ 以内の精度を有するものと考えられる。

3.2 チタン酸化物の平衡酸素分圧測定結果による平衡関係の推定

一般に溶融鉄合金中の酸素の平衡分圧は脱酸元素濃度と1対1の対応関係を示す。脱酸生成物と溶融 Fe-Ti 合金間の平衡を考慮すれば両相の平衡酸素分圧が等しいことから、一定の組成を有するチタン酸化物と平衡する溶融 Fe-Ti 合金中の酸素濃度を算定することができる。計算結果を Table 5 に示す。計算順序は、まずチタン酸化物の平衡酸素分圧測定結果³⁾より、 $1550, 1600^\circ C$ の p_{O_2} を種々の酸化物組成について求め、(9)式で与えられる溶融 Fe-Ti 合金中の p_{O_2} と等置する。

$$\log p_{O_2} = 2 \log a_O - 2 \log K (=a_O/p_{O_2}^{1/2}) = 2 e_O^O \cdot [\%O] + 2 e_O^{Ti} \cdot [\%Ti] + 2 \log [\%O] - 2(5730/T + 0.38) \dots (9)$$

ここで、 $\log K$, e_O^O については Table 4, (8)式に示した著者らの測定結果を用いた。 e_O^{Ti} の数値は(9)式による計算にあつては、とくに高チタン濃度において重要な因子となるため、その実験的な検討については後述することとし、ここでは(9)式中の $e_O^{Ti} \cdot [\%Ti]$ の項が無視しうるチタン濃度範囲、 $[\%Ti] < 0.05 (e_O^{Ti} \cdot [\%Ti] > -0.02)$ についての溶鋼相とチタン酸化物間の平衡関係を求めた。同表より、 $[\%O]$ に対応して一連のチタン酸化物が平衡相として共存しうるということがわかる。さらに平衡相組成の上限は O/Ti 比で 1.925 程度と考えられる。Table 4 の計算結果を前報²⁰⁾(Fe/FeO 極を基準極とする濃淡電池の起電力測定結果よりの計算値)と比較する、一定のチタン酸化物に対する $[\%O]$ はやや低値を示すことがわかる。

また、一組の二相共存酸化物と平衡する溶融 Fe-Ti 合金中の酸素濃度は温度の増加により著しく増加することが予測される。しかしながら、実際の平衡関係を把握す

12.1~14.2 および O/Ti 比 = 2.40~2.45, [% Fe] = 23.1~24.7 への二相分離が起きた。後者は FeO·TiO₂ の組成とほぼ一致し、したがって Fig. 4 で点 B および C が共存するが、この場合には金属鉄は共存相としては認められないため、脱酸生成物中への鉄の固溶限は B 点より鉄濃度がやや少ない点を終点とする曲線 A により表わされるものと考えられる。これに対し HADLEY ら⁶⁾の介在物の分析結果よりチタン酸化物中への鉄の固溶量を計算した結果を同図中に曲線 D にて示すようにやや高酸素側へずれている。また最近の岩本ら²¹⁾の研究も本研究結果と同様の見解を示している。

3.4 チタン酸化物中へ固溶した鉄原子の平衡関係への影響

鉄を 0.15~0.28% 固溶したチタン酸化物および FeO-TiO₂ 系酸化物試料については起電力測定を行ない、チタン酸化物中の鉄の影響を評価した。起電力測定は著者らの前報³⁾と同様の実験手法により行なっており、測定結果を Fig. 5 および 6 に示す。Fig. 5 より固溶した Fe の存在により平衡酸素圧は増加し、その影響は温度が低いほどまた O/Ti 比の大きいほど著しいことがわかる。これを平衡酸素分圧の変化に換算すると、log p_{O₂} (atm) で 0.04~0.11 となり、1600°C への外挿値により酸素溶解度の変化量を求める。

- TiO_{1.712}, Fe 0.15%; [ppm O] = 155 → 165
- TiO_{1.725}, Fe 0.28%; " = 155 → 177
- TiO_{1.815}, Fe 0.22%; " = 269 → 289

一方、FeO-TiO₂ 系酸化物の起電力測定結果によれば、FeO-TiO₂ 系酸化物の平衡酸素分圧は 1200°C で

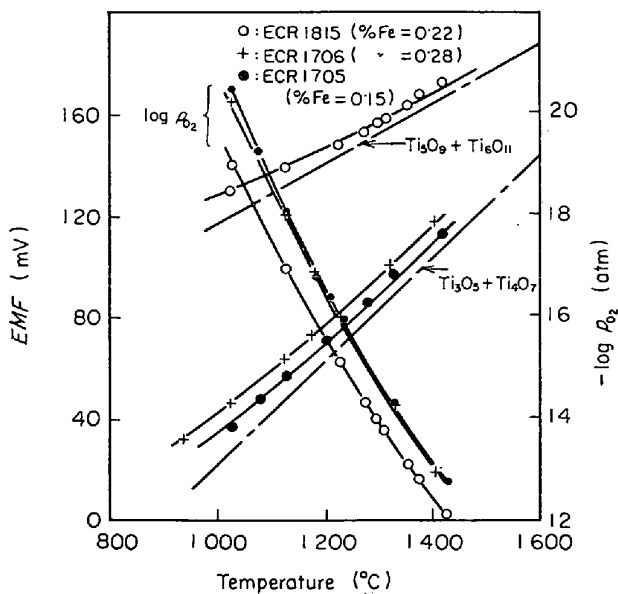
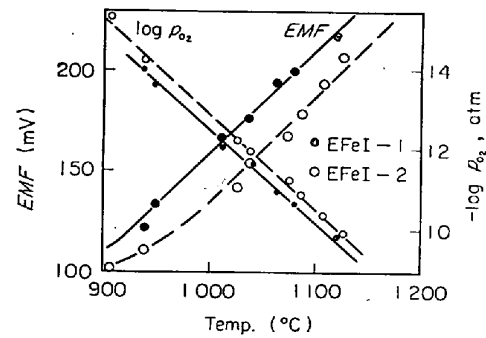


Fig. 5. Oxygen partial pressures of titanium oxides containing iron.



EFe I-1: FeO·TiO₂+2FeO·TiO₂
EFe I-2: FeO·2TiO₂+FeO·TiO₂

Fig. 6. Oxygen partial pressures in FeO-TiO₂ system.

10⁻⁸ 以上となり、従来より低チタン濃度において脱酸生成物相とされていた 2FeO·TiO₂, FeO·TiO₂, FeO·2TiO₂ などのチタン酸化物は平衡相としては存在しえないことが明らかである。

さらに FeO-TiO₂ 系状態図中の FeO-2TiO₂ と TiO₂ 間の組成を有する試料についても起電力測定を行なったが、測定結果に十分な再現性は得られなかった。この原因は Fe, Ti, O の相対的な濃度比の微小変化により平衡酸素分圧が著しく変化するためと考えられる。

3.5 溶融 Fe-Ti 合金中のチタン、酸素間の相互作用助係数, e_O^(Ti)

e_O^(Ti) を求めるため (10) 式の電池を構成し、1420~1585°C における起電力測定を行なった。



電解質としてはるつぼ状に成形後、1600°C, 8hr 焼成した ThO₂-CaO (94/6) あるいは ThO₂-Y₂O₃ (90/10) の電解質 (外径 12, 内径 8, 高さ 10mm, 底部の厚さ 5mm) を使い、約 2g の Fe-Ti 合金を溶解し、これにチタン酸化物を焼結付着させた Mo 棒 (2mm φ) を浸漬し、測定起電力より Mo-Pt 間の熱起電力を除いて以下の計算を行なった。測定は昇温、降温について行ない、測定後ただちに He ガスにより急冷し、急冷試料を酸化物相の EPMA 分析および合金相の Ti, 酸素分析に供した。

起電力測定結果およびチタン酸化物の ΔG_{O₂}³⁾ を用いて溶融 Fe-Ti 合金中の平衡酸素分圧を算出し、(9) 式に [%Ti], [%O] を代入して e_O^(Ti) を求めた。この結果を Fig. 7 に示す。ここでチタンおよび酸素濃度としては急冷後の試料の化学分析値を用いるため、e_O^(Ti) には必然的に誤差が生じ、EFeTi-1 では低温側、EFeTi-2, 3 では高温側の値の方が信頼度が高い。また EFeTi-1 の実験結果は EFeTi-2, 3 に比較して絶対値がやや小

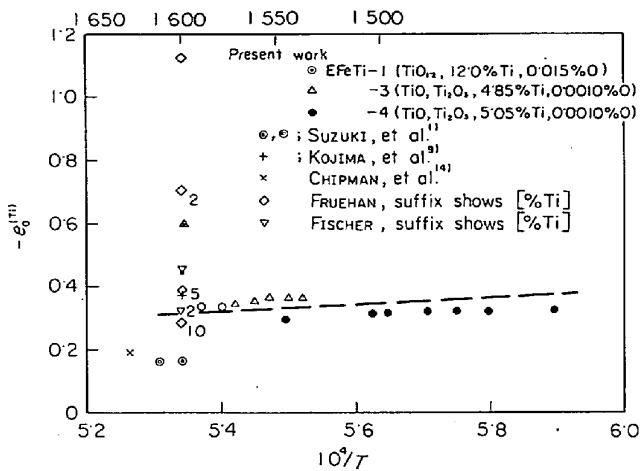


Fig. 7. Interaction parameters, $e_0^{(Ti)}$.

さいが、これは EFeTi-1 では [%Ti]=12.0 であり、かなりの濃厚溶液となつてゐるためと考えられる。 $e_0^{(Ti)}$ の温度係数は実験結果についてほぼ等しいとみられ、 $1/T$ に対して直線回帰して(11)式を得た。

$$e_0^{(Ti)} = -1.040/T + 0.245 (\pm 0.023) \dots\dots (11)$$

これに対し、従来の研究結果は $-0.15 \sim 1.12$ と大きく分散している。FRUEHAN, FISCHER らは、本実験と同様 $e_0^{(Ti)}$ がチタン濃度に依存するとしており、この点を考慮すると Fig. 7 に示されるように、本実験結果は FRUEHAN ら、FISCHER らの報告とほぼ一致する。しかしながら、FRUEHAN, FISCHER らとも実験上不可避免的に生ずる脱酸生成物に対する配慮が不十分で、FRUEHAN が同時に提出した溶融 Fe-Ti 合金の酸素溶解度が従来の研究結果に比較してかなり高酸素側に位置すること、FISCHER らの場合には電子伝導の存在が危惧される ZrO_2-CaO を固体電解質を用いているなどの問題点がある。とくに FRUEHAN の報告に見られる $e_0^{(Ti)}$ の著しい濃度依存性についてはさらに検討の余地がある。Fig. 7 のうち $e_0^{(Ti)} > -0.02$ の測定点は 2.2 に述べたように実験上あるいは計算上の問題点に帰因する誤差が大きいものと考えられる。

3.6 溶鉄中のチタンの活量係数の評価

簡単な熱力学計算によりチタンの活量係数、 γ_{Ti}^0 を求めた。すなわち、(1)式の反応の標準自由エネルギー変化、 ΔG^0 を(12)~(15)式の反応の ΔG^0 より求める。

$$Ti + x \cdot O = TiO_x(s), \Delta G_1^0 \dots\dots (1)$$

$$Ti(s) + x/2 \cdot O_2(g) = TiO_x(s), \Delta G_2^0 \dots\dots (12)$$

$$Ti(s) = \underline{Ti}(\%), \Delta G_3^0 = 16100 + 8570 \log \gamma_{Ti}^0 \dots\dots (13)$$

$$1/2O_2(g) = \underline{O}, \Delta G_4^0 = -29500, 1600^\circ C \dots\dots (14)$$

$$\Delta G_1^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_3^0 - x \Delta G_4^0 \dots\dots (15)$$

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K = 8570(\log [\%Ti])$$

$$+ x \log [\%O] + e_{Ti}^{(Ti)} [\%Ti] + e_{Ti}^{(O)} [\%O] + x \cdot e_0^{(Ti)} [\%Ti] + x e_0^{(O)} [\%O] \dots\dots (16)$$

ここで計算に使用した実験結果は 3.3 に述べた二相共存のチタン酸化物のつぼでの溶解試験結果；

$$TiO + Ti_2O_3; [\%Ti] = 4.71, [\%O] = 0.0029$$

$$Ti_2O_3 + Ti_3O_5; [\%Ti] = 0.23, [\%O] = 0.0012$$

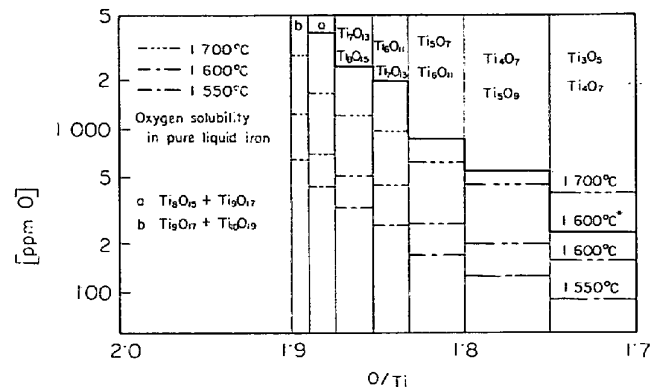
を用い、その他の定数としては $e_0^{(Ti)} = -0.31$, $e_{Ti}^{(O)} = -0.93$, $e_0^{(O)} = -0.08$ などの著者らの値を採用した。計算結果はそれぞれ $\gamma_{Ti}^0 = 0.011_3$ および 0.015_5 であるが、低チタン濃度の実験結果に対する計算値、 0.15_5 を採用することとする。

$\gamma_{Ti}^0 = 0.016$ なる値は沢村らの蒸気圧測定結果¹⁸⁾、千野らの熱力学計算値⁸⁾、それぞれ 0.029 および 0.033 に比較し、やや低値となつてゐるが、AVERIN ら²⁹⁾、CHIPMAN ら¹⁷⁾の値 0.011 に近い。このような γ_{Ti}^0 の値に対する計算結果の相違は $e_0^{(Ti)}$ の場合と同様に、脱酸生成物の非化学量論的挙動を無視したこと起因するものと考えられる。本実験においてはこの点を除外し、低チタン濃度における鉄の固溶の影響を避けるため、 Ti_3O_5 と Ti_2O_3 , Ti_2O_3 と TiO が共存する場合に対応する実験点を用いている。

$\gamma_{Ti}^0 = 0.016$ より溶融 Fe-Ti 合金が正規溶液であることを仮定して、 $e_{Ti}^{(Ti)} = \partial \ln \gamma_{Ti} / \partial N_{Ti} = 8.3$ したがつて $e_{Ti}^{(O)} = 0.042$ なる妥当な値をえた。

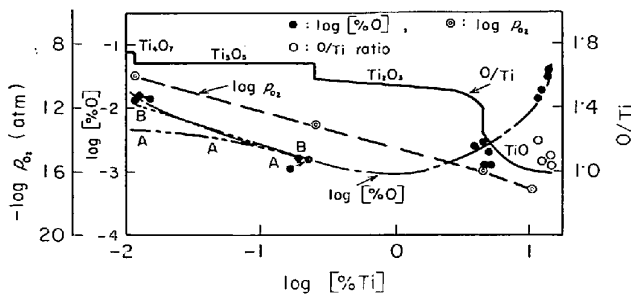
3.7 溶鉄中におけるチタン、酸素間の平衡関係

以上の実験結果を総括し、溶鉄中におけるチタン、酸素間の平衡関係として、Fig. 8 および 9 を与えた。Fig. 8 は [%Ti] < 0.01 における平衡関係を溶鉄中の酸素濃度と脱酸生成物組成との関係で示したもので、 $1600^\circ C$ については脱酸生成物中へ固溶した Fe の影響をも示した。同図は(10)式および Fig. 4 および 5 に示



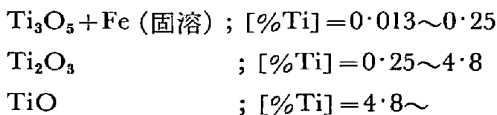
* Equilibrium relation when effects of iron in titanium oxides are considered.

Fig. 8. Equilibrium relations in Fe-Ti-O system, [%Ti] < 0.01.



A : SUZUKI, et al.¹⁾ B : Approximated line
 Fig. 9. Equilibrium relations in Fe-Ti-O system, [%Ti] > 0.01.

した実験結果より作成したもので、Feの固溶により、酸素の溶解度は著しく増加し、O/Ti比 ≥ 1.87 以上のチタン酸化物は溶鉄と平衡しえないことが推測される。また Fig. 9 は [%Ti] > 0.01 における平衡関係を示すもので、3.3の実験結果をも同図中に示した。Fig. 9より、溶融 Fe-Ti 合金中の酸素の平衡分圧は [%Ti] に対して直線的に変化するのに対し、[%O] は溶鋼中における Ti, O 間の相互作用により [%Ti] > 0.5 においては増加する傾向を示す。また [%Ti] < 0.1 では、チタン酸化物中へ固溶した Fe の影響が現われ、[%O] の溶解度曲線の傾きは [%Ti] が低いほど増加する傾向を示す。さらに Fig. 9 中には(10)式および前報³⁾の Ti-O 系の $\Delta\bar{G}_{O_2}$ 測定結果より脱酸生成物組成を推定した結果を示しており、脱酸生成物と [%Ti] の関係はつぎのようになる；



一方、脱酸生成物は上記のチタン濃度範囲ではその形態は変化はないが、組成変化は著しく、[%Ti]の増加により O/Ti 比は減少する。TiO 組成において、O/Ti の実験結果が計算値と一致しないのは、 e_{O}^{Ti} が [%Ti] の増加に伴い減少することを反映しているものと考えられる。

以上に述べたように、本系の脱酸反応式ならびにその熱力学的な表現を従来の方法により行なうことは脱酸生成物の非化学量論性およびチタン酸化物中への Fe の固溶を考慮すれば妥当ではないが、実際の脱酸作業に適用するにはできるだけ簡便な式であることが望ましいため、実際上最も重要と考えられる、[%Ti] = 0.011 ~ 0.25, 脱酸生成物が Ti_3O_5 の場合について(17)式を得た。

$$\log [\% \text{O}] = -0.60 \log [\% \text{Ti}] - 3.22 \quad \dots (17)$$

この場合の誤差は低チタン濃度において大きく、[%O]

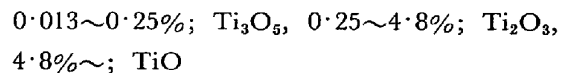
で最大 0.004 程度となるが、[%Ti] = 0.018 ~ 0.25 では $\log [\% \text{O}]$ で 0.03 以内である。

この場合の脱酸定数は $[\% \text{Ti}]^3 \cdot [\% \text{O}]^5 = 10^{-16.1}$ で、千野らの値 $10^{-18.43}$ に比較してかなり大きい³⁾が、KOJIMA et al. が $a_{\text{Ti}}^3 \cdot a_{\text{O}}^5$ に対して提示した値、 $10^{-17.43}$ とほぼ同等であると考えられる。一方、Fig. 9 中の曲線 A は著者らが Ar ガス気流中での平衡実験結果で、直線 B に対して [%Ti] = 0.01 ~ 0.05 についてかなり低酸素側へずれているが、この原因としては曲線 A の導出にあつては平衡系の達成が困難であったためと考えられる。

4. 結 言

溶融 Fe-Ti-O 系は実験上の困難、ならびに脱酸生成物相の複雑な挙動のため平衡関係が不明確であった。本研究は溶融 Fe-Ti 合金と種々の組成の合成チタン酸化物のつぼとの平衡測定により、脱酸生成物相の非化学量論的挙動および Fe の固溶について十分考慮した上で平衡関係を確立したもので、平衡関係の導出にあつては著者らの提示した Ti-O 系の熱力学数値を使用した。得られた結果を要約すると

(1) Fe-Ti-O 系の平衡を明示した。すなわち、[%Ti] < 0.01 では Fe を含む O/Ti 比 1.7 ~ 1.87 のチタン酸化物がみかけ上溶鉄中の酸素濃度に対応してその組成を変化させる。[%Ti] > 0.01 でのチタン濃度と脱酸生成物の関係は



であり、 Ti_2O_3 , TiO 相は上記のチタン濃度範囲でチタン濃度に対応する組成の微小変化がある。

(2) 従来脱酸生成物とされていた TiO_2 , FeO-TiO_2 系酸化物はいずれも溶鉄とは平衡しえないことを明示した。また脱酸生成物中への Fe の固溶限は O/Ti 比とともに増加し、最大 13% (O/Ti 比 1.87) となる。

(3) チタン、酸素間の相互作用助係数を起電力法により求めるとともに、活量係数、 r_{Ti}^{O} を算定した。

$$\begin{aligned} e_{\text{O}}^{\text{Ti}} &= -1.040/T + 0.245, \quad e_{\text{Ti}}^{\text{O}} = -0.93 (1600^\circ\text{C}) \\ r_{\text{Ti}}^{\text{O}} &= 0.016, \quad e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = 0.042 \end{aligned}$$

(4) 実際操作に適用しうる近似式としては

$$\begin{aligned} \log [\% \text{O}] &= -0.60 \log [\% \text{Ti}] - 3.22, \\ 1600^\circ\text{C}, & [\% \text{Ti}] = 0.013 \sim 0.25 \end{aligned}$$

最後にのぞみ、本研究を遂行するにあたり、ご懇篤なるご指導、ご鞭達を賜わつた東北大学選鉱製錬研究所、斉藤恒三教授、大谷正康教授、大森康男教授、東北大学工学部不破祐教授に深謝するとともに EPMA 分析を担当された東北大学選鉱製錬研究所、佐藤史生、佐藤雄孝

技官に謝意を表わす。

文 献

- 1) 鈴木, 大森, 三本木: 東北大学選研彙報, 23 (1967), p. 137
- 2) 大森, 鈴木, 荒谷, 三本木: 東北大学選研彙報, 23 (1967), p. 129
- 3) 鈴木, 三本木: 鉄と鋼, 58 (1972), 12, p. 1579
- 4) H. WENTRUP u. G. HIEBER: Archiv Eisenhüttenw., 13 (1939), p. 69
- 5) E. T. EVANS and H. A. SLOMAN: JISI, 174 (1953), p. 318
- 6) R. L. HADLEY and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 203 (1955), p. 55
- 7) B. K. LIAUDIS and A. M. SAMARIN: Doklady Akad. Nauk. SSSR, 101 (1955), p. 325
- 8) 千野, 中村, 常富, 瀬川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 959
- 9) Y. KOJIMA, M. INOUE, and J. OHI: Arch. Eisenhüttenw., 40 (1969), p. 667
- 10) R. J. FRUEHAN: Met. Trans., 1 (1970), p. 3403
- 11) J. Chipman: Basic Open Hearth Steelmaking, (1950), p. 670, [John Willy and Sons] New York
- 12) F. D. RICHARDSON: JISI, 166 (1950), p. 137
- 13) 沢村, 盛, 津田: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 560
- 14) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 217
- 15) V. V. AVERIN: 第1回日ソ製鋼物理化学シンポジウム (Moscow) 論文集, 1967, 日本鉄鋼協会, 東京
- 16) 沢村, 花井: 第20回鉄鋼協会九州支部講演会, (1968)
- 17) W. A. FISCHER and D. JANKE: Arch. Eisenhüttenw., 42 (1971), p. 691
- 18) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER, Editor: Thermochemistry for Steelmaking, Addison Wesley Pub., (1963)
- 19) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 667, 671
- 20) K. SUZUKI and K. SANBONGI: The 2nd Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Process (Tokyo, 1969) The Iron and Steel Inst, Tokyo, 1971
- 21) 岩本, 吉田, 足立: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1646