

論 文

UDC 669.15'295 : 669.786 : 532.73 : 541.127 : 546.82'171.1

溶融 Fe-Ti 合金の窒素溶解度ならびに Ti 窒化物生成平衡*

森田 善一郎**・国定 京治***

Solubility of Nitrogen and Equilibrium of Ti-nitride Forming Reaction in Liquid Fe-Ti Alloys

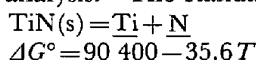
Zen-ichiro MORITA and Kyoji KUNISADA

Synopsis:

The solubility of nitrogen and the equilibrium of the Ti-nitride forming reaction in liquid Fe-Ti alloys under the presence and absence of Ti-nitride were studied by the sampling method at 1 600, 1 650 and 1 700 °C in the concentration range of 0~0.5% Ti.

The results are summarized as follows:

- 1) Solubility of nitrogen markedly increased with increasing titanium concentration, and Ti-nitride was formed at very low concentration of titanium in the liquid Fe-Ti alloys.
- 2) The interaction parameters, $e_N^{(T)}$ were found to be -0.60 at 1 600°C, -0.49 at 1 650°C and -0.44 at 1 700°C, and $e_{Ti}^{(N)}$ have been deduced as 0.53 (1 600°C), 0.29 (1 650°C), and 0.26 (1 700°C).
- 3) The Ti-nitride which appeared in the liquid Fe-Ti-N system was identified as cubic TiN by X-ray diffraction analysis. The standard free energy of decomposition was determined as



1. 緒 言

溶融鉄合金中に含まれる一連の遷移金属-窒素間の相互作用の解明は、冶金物理化学的な面からも、また製鋼過程における諸元素の制御などの実用的な面からもきわめて重要であり信頼性の高い熱力学的データが必要とされている。このような観点から著者らは先に遷移金属として Va 族元素の Nb, Ta に注目し、これらを含む溶融鉄合金の窒素溶解度ならびにそれらの窒化物生成反応の平衡関係について報告した¹⁾²⁾。

一方、製鋼過程において Ti は従来 Al, Zr などと同様有効な脱酸剤、脱窒剤として使用されてきたが、最近では添加元素としても注目されており鋼の機械的諸性質を向上改善する目的で使用される場合も多い。しかしながら Ti は、窒素、酸素および炭素などに対する親和力がきわめて強いいため製鋼過程におけるその制御は重要であると同時に難かしく、この過程での上記元素の挙動を確実に把握するために熱力学的データを始めとする多くの情報が必要とされている。このような観点からも従来溶融 Fe-Ti 合金の窒素溶解度や Ti 窒化物生成反応に関する研究がいくつか行なわれてはいるが、この系での実験技術上の困難さなどのためかそれらの結果（たとえ

ば相互作用助係数など）は他の系では見られない程度測定者によつて大きく異なつており、信頼性の点で十分であるとはい難い。

そこで本研究では、溶融 Fe-Ti 合金の窒素溶解度を Ti 窒化物生成および未生成条件下で間接法により測定し、酸素の影響についても検討を加え、さらに従来の諸結果と比較検討した。また Ti-N 間の相互作用、結合性などについても考察した。

2. 実 験

実験装置は前報¹⁾²⁾とほぼ同一であるが、次の点につき改良を加えた。すなわちガス浄化系の酸素除去能力を上げるため従来当研究室で使用されてきた窒素ガス浄化系にさらに酸素ゲッターとして銅ネットを加えた。また試料の脱酸を容易に、かつ迅速に行なえるように従来の Ar-10% H₂ ガス、N₂ ガス浄化系に加えて H₂ ガス系を別個に設けた。ルツボは高純度の再結晶アルミナ質 (SSA-S) のものを使用し、これは本実験の温度範囲 (1 600~1 700°C)、Ti 濃度範囲 (<0.5%) では十分使用に耐えるものであつた。

実験操作も前報と同様である。ただし、水素による試料の脱酸は金属 Ti を添加する前後で長時間 (2 h 以上)

* 昭和 51 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 1 月 27 日受付 (Received Jan. 27, 1977)

** 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

*** 大阪大学大学院 (現: 鉄鋼短期大学鉄鋼工学科) (Iron and Steel Technical College, Ishida Nishikoya Amagasaki 661)

Table 1. Chemical composition of experimental specimens (wt %).

	Fe	C	S	P	Si	Mn	O
Iron	99.97	0.001	0.005	0.003	0.005	0.005	0.04
	Fe	N	H	O			
Titanium	0.10	0.05	0.0011	0.007			

行なつた。本実験では所定窒素分圧 ($\sqrt{P_{N_2}}=0.2, 0.4, 0.6$) の反応ガスに切換えて約 60 min 後に平衡が達成されることをあらかじめ確認したので以後は 120 min 後にサンプリングを行なつた。また Ti 窒化物が生成された場合はこれを 90 min 後とした。なおガスの切換やサンプリングなどの場合には酸素が混入しないよう留意するとともに反応ガス中の酸素ポテンシャルを固体電解質 (CaO 安定化 ZrO₂) を用いて適宜測定し、これを 10^{-18} atm 以下とした。

実験試料としては電解鉄、金属 Ti を用いた。それらの化学組成を Table 1 に示す。この電解鉄は酸素を約 0.04% 含むが溶解後 H₂ ガス還元により約 0.003% まで低下することができた。

試料の窒素分析は不活性ガス-熔融熱伝導度測定法、Ti の分析は過酸化水素吸光度法によつた。窒素および Ti の分析精度はそれぞれ ± 3 ppm, $\pm 0.010\%$ であつた。また Ti 窒化物はこれが生成された試料について熔融状態から水素を吹付けて急冷凝固させ、これを (1+1) 塩酸により抽出分離し、このようにして得た試料を粉末法による X 線回折を行なつて同定した。

3. 実験結果と考察

3.1 実験結果に及ぼす酸素の影響

RAO ら³⁾は熔融 Fe-Ti 合金の窒素溶解度の研究において実験中熔融試料表面上に TiO₂ が生成され、この除去に還元を必要とし、また一方多くの実験は失敗したがいくつかは満足するものであつたと報告している。以上のことから彼らの実験条件は必ずしも良好なものではなかつたように思われる。一方、本実験では測定精度に特に留意し、実験条件について厳しい検討を加えているので従来の諸結果に比して測定精度はかなり高いものと思われる。しかし、この Fe-Ti-N 系の平衡では特に酸素の影響を十分考慮する必要がある、そこでこの酸素の影響を明らかにする目的で試料中の酸素量を求め検討を加えた。その結果を Fig. 1 に示す。

従来、溶鉄中の窒素溶解度に及ぼす酸素の影響につい

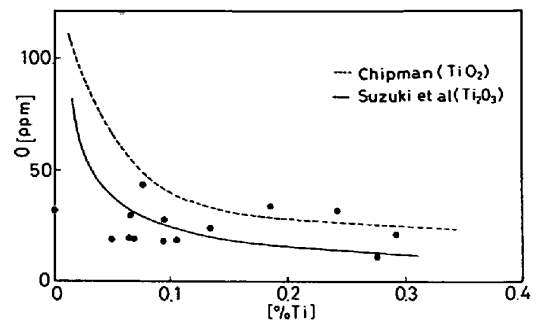


Fig. 1. Oxygen concentration in samples at 1600°C.

ては、その溶解度を増加させる⁴⁾⁻⁶⁾とも減少させる⁷⁾⁻⁹⁾とも報告されておりその傾向は一致していないが、いずれにせよ Fig. 1 から明らかなように本実験における試料中の O は 50 ppm 以下であり窒素の溶解度に及ぼす O の影響は無視できる程小さいものと思われる。

ところで Fig. 1 中に CHIPMAN¹⁰⁾ および鈴木ら¹¹⁾が報告している Ti 酸化物の平衡濃度がそれぞれ点線および実線で示されているが、この曲線を越えている一部の試料については実験において確認できないような微細な Ti 酸化物が生成されていた可能性がある。しかし、このような場合でも次に述べる理由により酸化物の影響も考慮する程のものではないように思われる。すなわち本実験では生成された Ti 窒化物を同定するためにこれらの試料を粉末法による X 線回折を行なつているが、その結果からは Ti 酸化物に相当するようなピークは見出せず、仮に Ti 酸化物が存在していたとしてもそれはきわめて微量であるものと思われる。したがつて以後の Ti 窒化物生成平衡の熱力学的取扱においてはこの影響を考慮しないことにする。

3.2 熔融 Fe-Ti 合金の窒素溶解度

3.2.1 溶鉄中の窒素の活量係数に及ぼす Ti の影響

溶鉄への窒素溶解反応 ($1/2N_2(g) = N$) における平衡定数 K_1 の温度依存性を従来の結果¹⁾⁸⁾¹²⁾⁻¹⁷⁾とともに Fig. 2 に示した。本結果は次式によつて示すことができる。

$$\log K_1 = -941/T - 0.841 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta G_1^\circ = 4310 + 3.85T \quad \dots\dots\dots (1)'$$

本結果は 1600°C あたりでは PEHLKE ら⁸⁾や不破ら¹⁶⁾の結果とよく一致しているが、温度依存性が大きいため、より高温では従来のものに比してやや高い値となつている。

熔融 Fe-Ti 合金の窒素溶解度と Ti 濃度との関係を Fig. 3 に示す。窒素溶解度は Ti 濃度の増加にともない Ti 窒化物が生成されるまで増加し、これが生成された

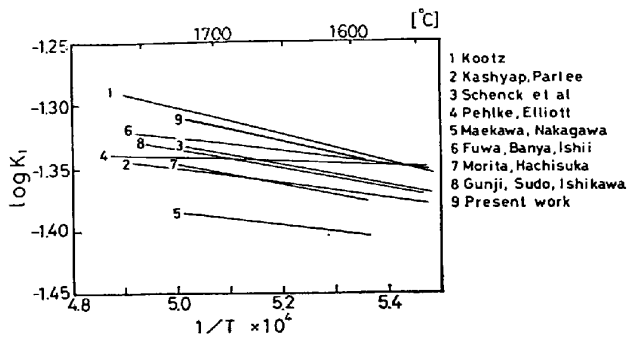


Fig. 2. Temperature dependence of $\log K_1$.

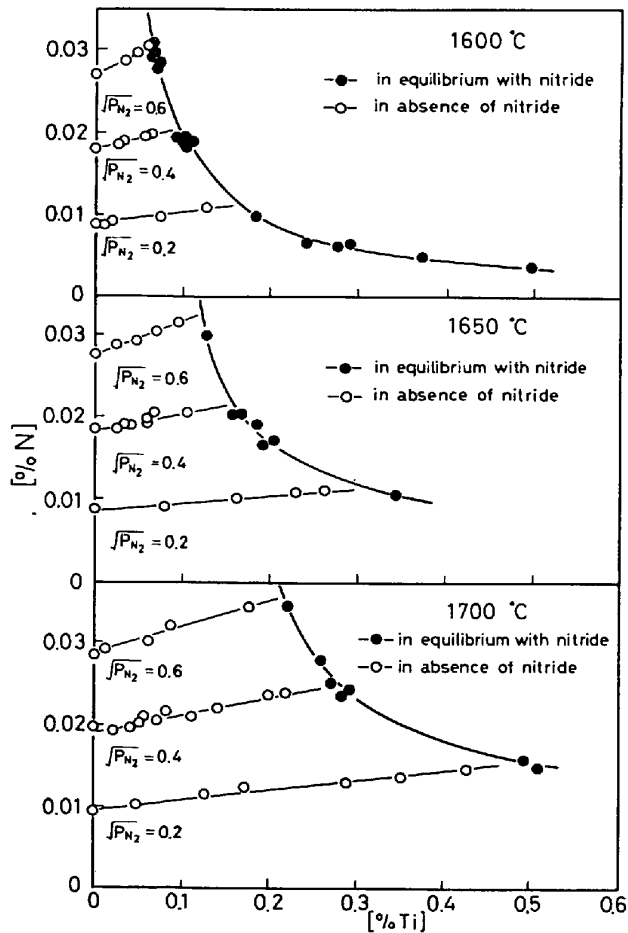


Fig. 3. Solubility of nitrogen in liquid Fe-Ti alloys.

場合は減少している。

本実験における窒素分圧, Ti 濃度では SIEVERTS の法則に従い, 溶融 Fe-Ti 合金中の窒素の活量係数 f_N は同一温度同一窒素分圧の場合, 相互作用係数 $f_N^{(T)}$ に等しく, 次式で示される。

$$f_N = f_N^{(T)} = \frac{[\%N] (\text{pure iron})}{[\%N] (\text{alloy})} \quad \dots \dots \dots (2)$$

測定値より(2)式を用いて求めた $\log f_N^{(T)}$ と Ti 濃度との関係を Fig. 4 に示す. 同図において, 低 Ti 濃度の場合には取扱う数値が小さいためバラツキが大きくなつ

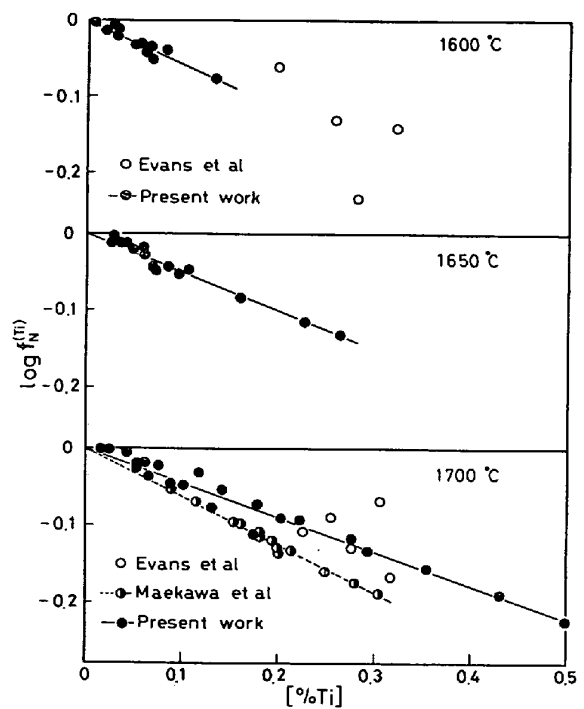


Fig. 4. Relation between $\log f_N^{(T)}$ and [%Ti].

ているが, $\log f_N^{(T)}$ は Ti 濃度の増加にともなつて直線的に減少している. したがつて $\log f_N^{(T)}$ は, WAGNER の多元系希薄溶液理論の一次の相互作用のみを考慮することにより近似的に次のごとく表わすことができる。

$$\log f_N^{(T)} = e_N^{(T)} [\%Ti] \quad \dots \dots \dots (3)$$

$e_N^{(T)}$: 窒素に対する Ti の相互作用助係数

そこで, Fig. 4 より(3)式の関係を求めると次のようになる。

$$\log f_N^{(T)} = \begin{cases} -0.60 [\%Ti] & (1600^\circ\text{C}) \\ -0.49 [\%Ti] & (1650^\circ\text{C}) \dots \dots \dots (4) \\ -0.44 [\%Ti] & (1700^\circ\text{C}) \end{cases}$$

また, Fig. 4 中には比較のため前川ら⁴⁾と EVANS ら¹⁸⁾の結果をプロットして示した。

(4)式により示される $e_N^{(T)}$ の温度依存性を従来の諸結果³⁾⁴⁾¹⁸⁾¹⁹⁾とともに Fig. 5 に示した. また, この関係は次式によつて示すことができる。

$$e_N^{(T)} = -5700/T + 2.45 \quad \dots \dots \dots (5)$$

Fig. 5 において本結果は, 広い温度範囲の測定を行なつた EVANS ら¹⁸⁾の値に近く, その温度依存性は彼らの傾向とよく一致している. ただし彼らの結果は Fig. 4 から明らかになごとく, 測定点が少ないうゑに $\log f_N^{(T)}$ の [%Ti] 依存性にバラツキが大きく, その点で誤差をかなり含むものと考えられる. また FISCHER ら¹⁹⁾は 1600°C において $e_N^{(T)} = -0.53$ と本結果より幾分小さい値を報告しているが, この値を導出するにあつて,

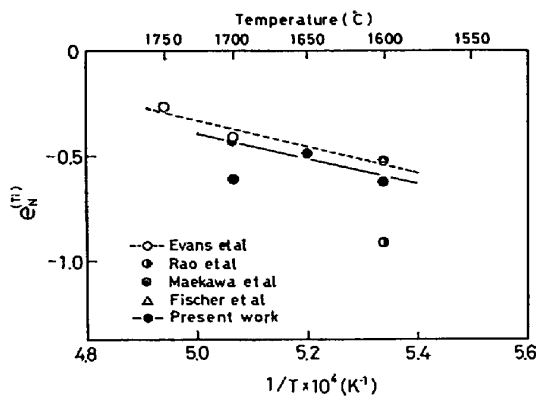


Fig. 5. Temperature dependence of e_N^{Ti} .

CHIPMAN²⁰⁾の熱力学的データを用いて逆計算していることや、 $f_{Ti}^{(Ti)}$ 、 $f_{Ti}^{(N)}$ 、 $f_{N}^{(Ti)}$ については考慮せず $f_N^{(Ti)}$ に含まれていることから検討すべき点も多い。一方、RAO ら⁹⁾は 1600°C において $e_N^{Ti} = -0.93$ 、前川ら⁴⁾は 1700°C において $e_N^{Ti} = -0.63$ と本結果より相当大きい値を報告しているが、RAO らの結果は彼らの実験条件が必ずしも十分ではないことを考えると妥当とは思われずまた前川らのものも測定上に問題があり再検討の必要性を彼ら自身が指摘していることからして十分確かなものとはいえない。これらに反して本研究では実験条件を良好にした上で酸素の影響についても検討を加えていることや、各温度において測定を数多く行なっていること、また 1700°C においては従来よりも高 Ti 濃度 (0.5%) まで測定を行なっていることなどを考慮すれば本結果は十分信頼性の高いものと思われる。

3.3.2 溶鉄中の Ti-N 間の相互作用, 結合性

これまでに求められた溶鉄中の窒素に対する合金元素 j の相互作用係数 e_N^j 、 e_N^j を他の物理量や熱力学的諸量と対比整理して、これまで求められてない系とか本系のように実験の実施が技術的に困難な系について、それらの値を予測したり、これを理論的に導出する試みが従来からいくつかなされているが、1600°C における e_N^{Ti} 、 e_N^{Ti} の値については次のようである。すなわち SCHENCK ら²¹⁾は e_N^j と j の原子番号とを整理してその規則性より $e_N^{Ti} = -26$ とし、大谷ら²²⁾は同様な取扱いで $e_N^{Ti} = -0.2 \sim -0.3$ と予測している。一方、和田ら²³⁾は溶鉄成分の相互作用母係数を準化学的方法を用いて構成元素の熱力学的性質から演繹的に導出しており、彼らの理論式に窒素 (侵入型) ならびに Ti (置換型) の諸数値を代入し算出すると $e_N^{Ti} = -25$ となり、これは本実験値 $e_N^{Ti} = -118$ と一致しない。また著者ら²⁾は e_N^j と酸素に対する合金元素 j の相互作用助係数 e_0^j との間に二次の相関関係が存在していることを経験的に見出し、 e_0^j 、

e_N^j 相互の予測式として

$$e_0^j \times 10^2 = -0.278 [e_N^j]^2 \times 10^4 + 0.994 \dots \dots \dots (6)$$

を導いているが、この (6) 式に最近鈴木ら¹¹⁾が示した $e_0^{Ti} = -0.31$ を代入して逆計算すると $e_N^{Ti} = -0.11$ となる。これは本結果 ($e_N^{Ti} = -0.60$) と大きく相異している。以上のように他の系で予測できる方法も Ti に対しては適用できず、窒素に関して Ti は一連の遷移金属の中でも特異な存在であり、その相互作用は予測よりも数倍大きくなっている。また、和田らの方法は純粋状態が凝縮相である場合を対象としており、これを窒素にまで適用した点に問題はあるが、彼らの式より算出した理論値と実験値との相異の原因は regular solution を仮定した準化学的手法に無理があるものと考えられる。これらのごとより、溶融 Fe-Ti 合金中において窒素原子はきわめて稀薄に存在している Ti 原子の囲りに多く引き付けられて一種の短範囲規則配列をなしているように思われる。

従来、短範囲規則の存在を、和田らは Fe-Cr-N 系²⁴⁾、Fe-V-N 系²⁵⁾でまた著者らは Fe-Nb-N 系¹⁾、Fe-Ta-N 系²⁾で予測しているが、これは窒素の部分モル溶解熱 $4\bar{H}_N$ により評価することができる。Fe- j -N 系において、 $4\bar{H}_N$ が大きな負の値をとるような系では Fe-N 結合力よりも j -N 結合力が強いことを意味しており、窒素が Fe よりも j の囲りに多く集まっている状態が予測されるわけである。したがって種々の元素について Fe-N 結合力を基準としたこの値を比較することにより窒素との結合性や短範囲規則の度合を比較できると思われる。そこで、LUPIS-ELLIOTT²⁶⁾の表示式

$$e_N^j = h_N^j / 2.3 RT - s_N^j / 2.3 R \dots \dots \dots (7)$$

における相互作用エンタルピー係数 h_N^j 、および相互作用エントロピー係数 s_N^j を用いて短範囲規則の度合を検討する。ここで h_N^j は CHIPMAN²⁷⁾の過剰エンタルピーと等価なものであり、Fe- j -N 系における j の無限稀薄における窒素のグラム原子当りの溶解熱に相当する。従来なされた多くの合金系での窒素溶解度の研究結果より得られた種々の元素についての e_N^j 、 h_N^j 、 s_N^j の値を Table 2 に示した。なおこれらのうち h_N^j の値は主として CHIPMAN²⁸⁾の報告を引用した。また、同表中著者らによる諸数値はいずれも (5) 式より求めたものである。

ところで、Fe- j -N 系溶液において N と j との間に正則性が成り立つものとする (7) 式中 $s_N^j = 0$ であり次の関係が得られる。

$$e_N^j = h_N^j / 2.3 RT, \\ h_N^j / e_N^j = 2.3 RT = 8570 (1600^\circ C) \dots \dots \dots (8)$$

Table 2. Values of $e_N^{(j)}$, $h_N^{(j)}$, $s_N^{(j)}$, $h_N^{(j)}/e_N^{(j)}$, $s_N^{(j)}/e_N^{(j)}$ of liquid Fe-j-N system.

Group	j	$e_N^{(j)}$ (at 1600°C)	$h_N^{(j)}$ (Kcal)	$s_N^{(j)}$ (e. u.)	$h_N^{(j)}/e_N^{(j)}$ (cal)	$s_N^{(j)}/e_N^{(j)}$	Ref.
IV a	Ti	-0.60	-26.1	-11.2	43 500	18.7	Present work (18)
		-0.53	-28.2	-12.6	53 200	23.8	
	Zr	-0.63	-18.6	-7.0	29 500	11.1	(9)
V a	V	-0.093	-1.63	-0.445	17 500	4.78	(18)
		-0.094	-1.52	-0.384	16 200	4.09	(29)
		(-0.109)	-2.26	-0.707	20 700	6.49	(25)
		-0.100	-1.44		14 400		(28)
	Nb	-0.089	-3.7	-1.51	41 600	17.0	(1)
		-0.063	-1.14	-0.336	18 100	5.33	(18)
		-0.067	-1.34	20 000		(28)	
Ta	-0.058	-3.31	-1.47	57 100	25.3	(2)	
	-0.034	-0.695	-2.205	19 400	6.03	(18)	
	-0.034	-0.60		17 600		(28)	
VI	Cr	-0.045	-0.70		15 600		(28)
		-0.045	-0.70		15 600		(30)
		(-0.045)	-0.683	-0.156	15 100	3.45	(24)
Mo	-0.011	-0.31		28 200		(28)	
W	-0.002	-0.04		20 000		(28)	
VII a	Mn	-0.02	-0.40		20 000		(28)
		-0.023	-0.45		19 600		(31)
VIII	Co	0.011	0.13		11 800		(28)
	Ni	0.010 (0.011)	0.10 0.042	-0.028	10 000 3 890	-2.59	(28) (24)

() ; extrapolated value

また, CHIPMAN ら²⁷⁾²⁸⁾は経験的に次式のような関係を見出し, 過剰エンタルピーと過剰自由エネルギーの間に密接な対応があることよりエントロピーに関するある種の規則性を示唆しているが,

$$\begin{cases} h_N^{(j)} = 15\,000 e_N^{(j)}, & h_N^{(j)}/e_N^{(j)} = 15\,000 \\ s_N^{(j)} = 3.44 e_N^{(j)}, & s_N^{(j)}/e_N^{(j)} = 3.44 \end{cases} \dots\dots\dots (9)$$

これら(8)式, (9)式の関係についても検討する意味で $h_N^{(j)}/e_N^{(j)}$, $s_N^{(j)}/e_N^{(j)}$ の値をそれぞれ表中の第6列, 第7列に示した. これらの値は $e_N^{(j)}$ の値が小さい場合, 大きい誤差を含む点に留意する必要がある.

同表より $e_N^{(j)}$, $h_N^{(j)}$ および $s_N^{(j)}$ の値はともに同一周期では原子番号の小さい方が, また同族では周期の小さい方が負に大きくなる傾向が見出され, この傾向に応じて窒素との結合力は強くなるものと考えられる. 本研究の対象である Ti についてみれば, 同表からも明らかなように $h_N^{(j)}$, $s_N^{(j)}$ は負に最大で, しかも短範囲規則の存在が前述の予測された諸元素 (V, Cr, Nb, Ta など) についての値よりも数倍大きくなっている. この点からすれば

Ti-N 結合力についても, また短範囲規則の度合についても同様に数倍大きいものと考えられる.

一方, (8)式の関係が適用されうる元素としては Co, Ni などがあり, このことは Co, Ni と Fe との類似性よりある程度予測されるところである. また(9)式の関係は IV a 族, V a 族の元素においてはおおむね成り立っているとみなすことができるが, これらのうち著者らの報告による Nb, Ta の値は明らかにこの関係を満足しておらず, Nb についてはこの点に関して前報¹⁾において検討を加えた.

IV a 族の元素については(9)式における値とは全く異なり, $h_N^{(j)}/e_N^{(j)}$, $s_N^{(j)}/e_N^{(j)}$ とともに数倍大きい値となっている. したがって窒素との結合力がきわめて強い元素については CHIPMAN らの経験則が成り立たず, これらの元素を含む溶融鉄合金においては彼らが(9)式より導出した任意溶鉄合金中の窒素の活量係数の予測式は妥当ではないように思われる.

3.3 溶融 Fe-Ti 合金の Ti 窒化物生成平衡

3.3.1 実験技術上の検討

本実験では試料を高周波溶解しているため生成浮上している Ti 窒化物の微細なものについてはこれを溶鉄中に巻き込んでいる可能性がある。また成田ら³²⁾は炭素飽和溶鉄の Ti 溶解度の研究でサンプリングから急冷までの時間(急冷度)により酸可溶 Ti が変化することを示し、Ti 溶解度を求めるためにはかなりの急冷を必要とすることを指摘しているが、炭素同様 Ti と親和力の強い窒素についてもこの点は問題であり、本実験では試料の吸引から水中急冷までに少なくとも 2~3 sec 経過していることからして Ti 窒化物の存在する高窒素分圧、高 Ti 濃度の条件下の場合その影響が考えられる。

これらの点を検討するために Ti 窒化物存在下でのサンプリング試料の横断面を EPMA により Ti-line analysis を行なった。その結果、Fig. 6 に示すような Ti の偏析が急冷度の小さいと思われる一部の限られた試料だけに認められた。しかしながらこれらの結果では EPMA による強度比が純 Ti の 1~4% に相当し、完全な Ti 窒化物の形態をなしておらず*、したがってこれらは Ti 窒化物の溶鉄中への巻き込みによるものではなく、それらの試料の急冷度が小さいがために偏析したものと思われる。しかしながら、本実験では次に述べる理由によりこれらの実験結果に及ぼす影響はきわめて小さいものと思われる。

i) EPMA により Ti の偏析が認められたのは一部の試料であり、しかも偏析している Ti は局所的で微細(約 10 μ 程度)、微量である。

ii) 窒素分析は不活性ガス溶融熱伝導度測定法で行なっており、試料中の全窒素量を求めている。

iii) Ti 分析は一試料について数回行ない、 $\pm 0.010\%$ Ti 内で再現性のある極力大きい値を採用することで偏析による影響を小さくした。

iv) このようにして得た N 、 Ti の分析値と本研究で求めた熱力学的データとを用いて計算した $\log a_N$ と $\log a_{Ti}$ との関係は、Fig. 7 に示すごとくほぼ直線関係となり、しかもこの直線の傾きは $-1.00(1600^\circ\text{C})$ 、 $-1.01(1650^\circ\text{C})$ 、 $-1.01(1700^\circ\text{C})$ で約 -1 となることから生成した Ti 窒化物が TiN と断定でき、後述する X 線回折の結果と一致した。

3.3.2 Ti 窒化物の同定

Ti 窒化物の生成反応を熱力学的に考察する場合、反応によつて生成した Ti 窒化物の化学組成を明確にする必

* もし、TiN なる窒化物を析出しているものとすれば強度比は 50% になるはずである

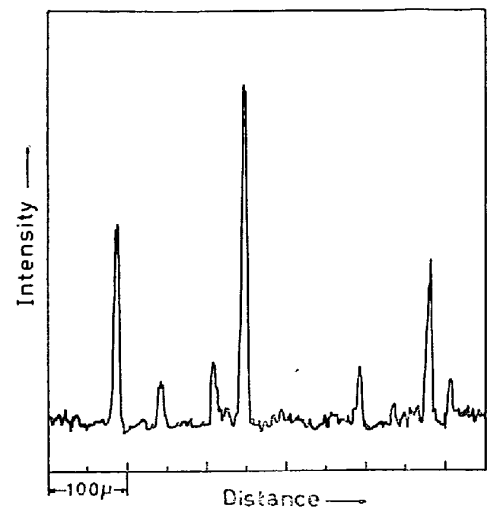


Fig. 6. The line analysis of Ti in the sample by EPMA.

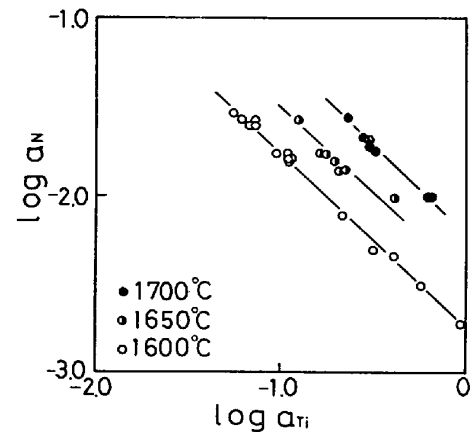


Fig. 7. Relation between $\log a_N$ and $\log a_{Ti}$.

Table 3. Comparison of lattice spacing for TiN.

(hkl)	$d\text{\AA}$	
	This work	ASTM
(111)	2.447	2.44
(200)	2.120	2.12
(220)	1.500	1.496
(311)	1.279	1.277
(222)	1.225	1.223
(400)	1.061	1.059
(331)	0.974	0.972
(420)	0.949	0.948
(422)	0.866	0.865
a_0	4.239	4.240

要があるが、従来の研究では RAO ら³³⁾は Ti 窒化物生成下で平衡している系の Ti と N とのマスバランスを考え、熱力学的な方法により $Ti_{1.7}N$ と決定している。一方、EVANS ら¹⁸⁾は Debye Scherrer 粉末法による X 線回折を行ない TiN と同定しており両者は一致していない。本研究では前記のように粉末法による X 線回折を

実施し, Ti 窒化物の同定を行なった. その結果, Table 3 に示すように各回折ピークより求めた格子面間隔, および格子定数はともに ASTM 標準カードの TiN とよく一致した. したがって本実験で生成される Ti 窒化物は立方晶の TiN と同定して十分であると思われる.

3.3.3 Ti 窒化物生成平衡

Ti 窒化物が生成された場合の N, Ti の平衡濃度は前掲の Fig. 3 に示した. 本実験では溶鉄中の N, Ti, TiN の間に次のような平衡が成立していると考えられる.

$$\begin{aligned} TiN(s) &= Ti + N \\ \log K_2 &= \log(a_{Ti} \cdot a_N / a_{TiN}) \\ &= \log a_{Ti} \cdot a_N \\ &= \log \{ f_{Ti}^{(Ti)} \cdot f_{Ti}^{(N)} [\%Ti] \} \{ f_N^{(N)} \cdot f_N^{(Ti)} [\%N] \} \\ &= e_{Ti}^{(Ti)} [\%Ti] + e_{Ti}^{(N)} [\%N] + \log [\%Ti] \\ &\quad + \log f_N^{(Ti)} + \log [\%N] \dots \dots \dots (10) \end{aligned}$$

(10)式において $\log f_N^{(Ti)}$ は(4)式で与えられ, $e_{Ti}^{(N)}$ は次式により求められる.

$$\begin{aligned} e_{Ti}^{(N)} &= e_N^{(Ti)} \cdot M_{Ti} / M_N + 4.34 \times 10^{-3} \\ &\quad (M_N - M_{Ti}) / M_N \dots \dots \dots (11) \\ M_{Ti}, M_N: & Ti \text{ および窒素の原子量} \end{aligned}$$

そこで(10)式中実験的に決定できる項を(12)式のように $\log K_2'$ とおくと

$$\begin{aligned} \log K_2' &= e_{Ti}^{(N)} [\%N] + \log [\%Ti] + \log f_N^{(Ti)} \\ &\quad + \log [\%N] \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

(10)式および(12)式の関係より次式を導びくことができる.

$$\log K_2 = \log K_2' - e_{Ti}^{(Ti)} [\%Ti] \dots \dots \dots (13)$$

そこで実験値から求めた $\log K_2'$ と $[\%Ti]$ との関係を示すと Fig. 8 のようになり, この関係を示す直線の勾配から $e_{Ti}^{(Ti)}$ の値を, またその直線の $[\%Ti]=0$ における切片の値より $\log K_2$ を求めることができる.

すなわち, Fig. 8 の関係は

$$\log K_2' = \begin{cases} -2.760 - 0.53 [\%Ti] & (1600^\circ C) \\ -2.514 - 0.29 [\%Ti] & (1650^\circ C) \\ -2.225 - 0.26 [\%Ti] & (1700^\circ C) \end{cases} \dots \dots \dots (14)$$

で示され, これより

$$\log K_2 = \begin{cases} -2.760 & (1600^\circ C) \\ -2.514 & (1650^\circ C) \\ -2.225 & (1700^\circ C) \end{cases} \dots \dots \dots (15)$$

$$e_{Ti}^{(Ti)} = \begin{cases} 0.53 & (1600^\circ C) \\ 0.29 & (1650^\circ C) \\ 0.26 & (1700^\circ C) \end{cases} \dots \dots \dots (16)$$

が得られる.

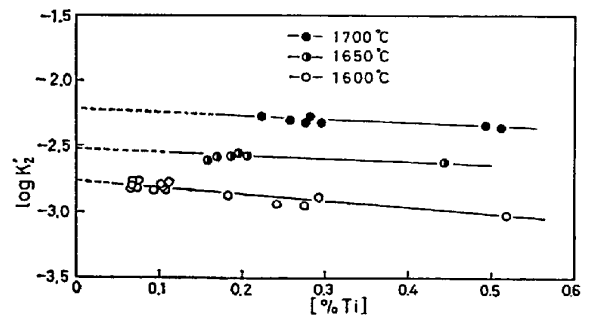


Fig. 8. Relation between $\log K_2'$ and $[\%Ti]$.

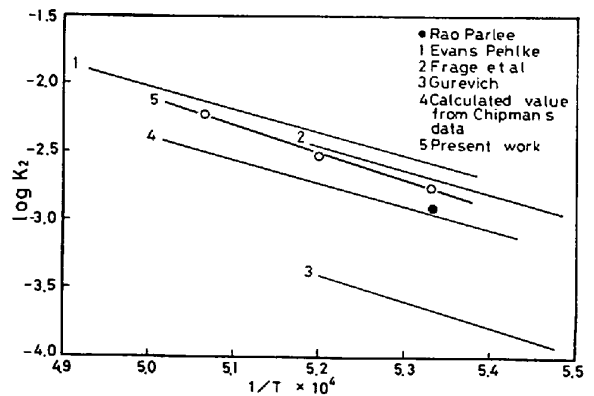


Fig. 9. Temperature dependence of $\log K_2$

さて $e_{Ti}^{(Ti)}$ の値については Fe-Ti-N 系の従来の研究では求められていないが, Fe-Ti-O 系の研究ではこれまでにいくつか報告されている¹⁰⁾¹¹⁾³³⁾³⁴⁾. これらによれば 1600°C において $e_{Ti}^{(Ti)}=0.042\sim 0.048$ であり(16)式の本結果の値とは定性的には一致するが数値的には本結果よりもおよそ一桁小さな値を示しており, 定量的にはかならずしも良い一致であるとはいえない. そこでこれらの精度について若干検討してみることにする.

まず本実験での $e_{Ti}^{(Ti)}$ の精度を求めるために Fig. 8, (14)式の $\log K_2'$ に対する $e_{Ti}^{(Ti)} [\%Ti]$ の寄与率 ($(e_{Ti}^{(Ti)} [\%Ti] / \log K_2') \times 100$) を考えてみると $e_{Ti}^{(Ti)} [\%Ti]$ は 1600°C (最大 Ti 濃度 0.5%) においては 8.8%, また 1700°C (最大 Ti 濃度 0.5%) では 5.5% となり平均するとほぼ 7% 程度となる. この種の実験では一般に $\pm 5\%$ 程度の誤差が考えられるので上述の $e_{Ti}^{(Ti)} [\%Ti]$ の寄与率 7% から考えてみると本研究で得られた $e_{Ti}^{(Ti)}$ の値 (16式) はかならずしも十分精度の高いものとは断言できない.

一方, Fe-Ti-O 系から求められた他の研究者の結果については, それらの導出過程において Fe-Ti 系を正則溶液と仮定して γ_{Ti}^0 から $e_{Ti}^{(Ti)}$ を求めたり, あるいは導出の実験精度が明確でないものなどもあり, また数値が絶対値において本結果よりもさらに一桁小さいことなどを考えるとこれらの結果も精度的にはかならずしも

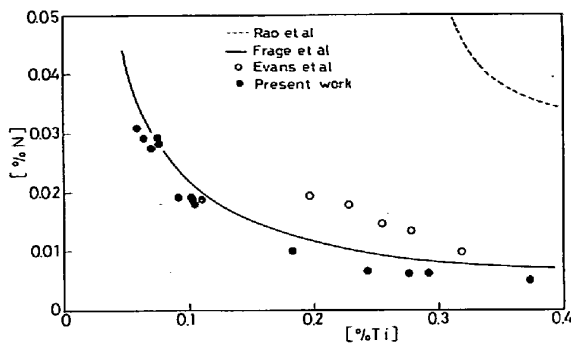


Fig. 10. Solubility of nitrogen in the presence of Titanium-nitride at 1600°C.

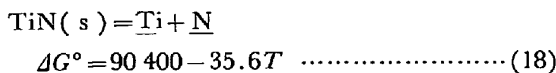
正しいものとは断言できないように思われる。つまり $e_{Ti}^{(N)}$ の値に関する本研究結果と従来の結果との差異は実験精度や導出過程の相異によるがいずれも数値の精度に問題があり現時点では著者らの結果を含めていずれの結果が妥当であるかを断言することは困難であり、これらの点については今後さらに精細な検討が望まれる。

次に(15)式の $\log K_2$ と $1/T$ との関係を従来の結果³⁾¹⁸⁾²⁰⁾³⁵⁾³⁶⁾とともに Fig. 9 に示す。本結果は良い直線性を示し、また従来の結果とよく一致している。これは導出過程での誤差が少ないことや、取扱っている Ti 濃度、窒素濃度がともに限られた範囲で、しかもきわめて小さいことによるためであると思われる。しかしこれを逆に考えれば $\log K_2$ に表わされた他の研究結果とのわずかな差でも、これを [%N], [%Ti] の関係でみれば Fig. 10 に示すように相対的には大きく異なるということになる。

Fig. 8 の本結果は次式で表わすことができ

$$\log K_2 = -19800/T + 7.78 \dots\dots\dots (17)$$

これより Ti 窒化物の標準解離エネルギーの温度式を次のように求めることができた。



4. 結 言

0~0.5%Ti を含む溶融 Fe-Ti 合金の窒素溶解度を Ti 窒化物生成および未生成下で 1600°C, 1650°C, 1700°C の各平衡温度において間接法により測定し考察を加えた。その結果を要約すれば次のごとくである。

1) 窒素溶解度に及ぼす酸素の影響は無視できる程小さいものであった。

2) 溶鉄中への窒素溶解反応の平衡関係は次のように表わすことができた。

$$1/2\text{N}_2(g) = \text{N} \quad \log K_1 = -941/T - 0.841$$

3) 溶鉄中の Ti は窒素溶解度を著しく増大させ、き

わめて稀薄 Ti 濃度で Ti 窒化物を生成することがわかった。

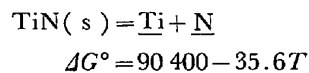
4) 窒素に対する Ti の相互作用助係数は、 $e_N^{(Ti)} = -0.60(1600^\circ\text{C}), -0.49(1650^\circ\text{C}), -0.44(1700^\circ\text{C})$ と求められ、これを次のように表わすことができた。

$$e_N^{(Ti)} = -5700/T + 2.45$$

また、これらの値は従来の研究で経験的に予測された値や理論的に算出された値とは一致せず、数倍大きい値となった。

5) 種々の元素についての相互作用エンタルピー係数 h_{ij}° 、相互作用エントロピー係数 s_{ij}° を比較検討し、溶融 Fe-Ti-N 合金中では Ti-N 結合力がきわめて強くその短範囲規則の存在が予想され、しかもその度合は極めて大きいものと推察された。

6) 本実験条件下で生成される Ti 窒化物は粉末法による X線回折の結果、立方晶 TiN と同定され、この標準解離エネルギーの温度式を次のように表わすことができた。



7) 溶鉄中の Ti の自己相互作用助係数 $e_{Ti}^{(Ti)}$ を次のように求めることができた。

$$e_{Ti}^{(Ti)} = 0.53(1600^\circ\text{C}), 0.29(1650^\circ\text{C}), 0.26(1700^\circ\text{C})$$

終りに当たり本研究における試料の分析に際しまして種々ご便宜を賜りました川崎製鉄株式会社西宮工場の関係者の各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 森田善一郎, 蜂須賀邦夫, 岩永祐治, 足立 彰: 日本金属学会誌, 35(1971), p. 831
- 2) 森田善一郎, 岩永祐治, 浜田省三, 足立 彰, 鉄と鋼, 59(1975), p. 214
- 3) M. M. RAO and N. PARLEE: Mem. Sci. Rev. Met., LVI(1961), p. 52
- 4) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 46(1960), p. 1438
- 5) 不破 祐, 萬谷志郎, 石井不二夫: 学振 19 委, 7686(1964)
- 6) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 831
- 7) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG and H. GRAF: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 673
- 8) R. D. PEHLKE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 1088
- 9) V. P. FEDOTOV and A. M. SAMARIN: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 122(1958), p. 597
- 10) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 767
- 11) 鈴木健一郎, 三本木貢治: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1594
- 12) T. KOOTZ: Arch. Eisenhüttenw., 15(1941), p. 77

- 13) V. KASHYAP and N. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 86
- 14) H. SCHENCK and M. G. FROHBERG: Arch. Eisenhüttenw., 30(1959), p. 533
- 15) 前川静弥, 中川義隆: 鉄と鋼, 46(1960), p. 748
- 16) 不破 祐, 萬谷志郎, 石井不二夫: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1834
- 17) 郡司好喜, 須藤興一, 石川英次郎: Japan-USSR Joint Symposium, Special Report, (1973), p. 185
- 18) D. B. EVANS and R. D. PEHLKE: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1620
- 19) W. A. FISCHER and H. FRYE: Arch. Eisenhüttenw., 43(1972), p. 291
- 20) J. CHIPMAN: "Basic Open Hearth Steel-making", 2nd Ed.
- 21) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungsparmeter von Begleitmenten flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, 2erg. Aufl. Stahleisen Sonderberichte Hef 7(1968), p. 1
- 22) M. OHTANI and N. A. GOKCEN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 533
- 23) 和田春枝, 齊藤恒三: 日本金属学会誌, 25(1961), p. 159
- 24) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, 32(1968), p. 933
- 25) 和田春枝, 郡司好喜, 和田次康: 日本金属学会誌, 33(1969), p. 720
- 26) H. P. LUPIS and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 829
- 27) J. CHIPMAN and D. A. CORRIGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 233(1965), p. 1249
- 28) J. CHIPMAN: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1477
- 29) N. M. El. TAYEB and N. A. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 929
- 30) J. C. HUMBERT and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 1076
- 31) S. Z. BEER: Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961), p. 2
- 32) 成田貴一, 尾上俊雄: 鉄と鋼, 61(1975), S9
- 33) 鈴木健一郎, 大森康男, 三本木貢治: 東北大学選研究報, 23(1967), p. 137
- 34) D. JANKE and W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 47(1976), p. 195
- 35) N. R. FRAGE, Yu. G. GUREVICH and V. I. TOMILOV: Izv. VUZov, Cher. Met., 6(1974), p. 13
- 36) Yu. G. GUREVICH: Steel in USSR, May(1972), p. 365