

溶融Siと平衡したTiO₂あるいはZrO₂を含有する 溶融CaO-SiO₂-Al₂O₃系酸化物の ナイトライドキャパシティ

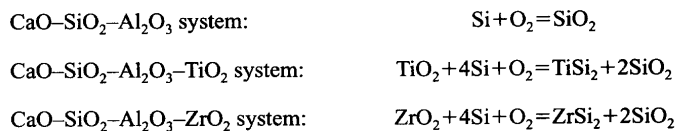
雀部 実*・山下 智司*・塩見 純雄*²・田村 剛*³・細川 弘人*⁴・佐野 謙一*⁵

Nitride Capacity of the Molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ System Containing TiO₂ or ZrO₂
and Equilibrated with Molten Si

Minoru SASABE, Satoshi YAMASHITA, Sumio SHIOMI, Tsuyoshi TAMURA,
Hirotō HOSOKAWA and Ken-ichi SANO

Synopsis : Nitride capacity of molten CaO-SiO₂-Al₂O₃ containing TiO₂ or ZrO₂ was observed. The molten oxides were equilibrated with nitrogen gas of 1013 hPa and with metallic Si to controll accurately oxygen partial pressure in the oxide phase. The experimental procedure was developed by the authors.

It is estimated that oxygen partial pressure in the molten oxide phase was controlled by the following reaction equation.



The nitride capacities measured by the procedure are comparatively same as that reported by other investigators.

Key words: nitride capacity; molten oxide; oxygen potential; TiO₂; ZrO₂; CaO; SiO₂; Al₂O₃.

1. 緒言

鋼中不純物濃度の精錬限界の変化を長い時間単位で眺めると、年とともに低下している。筆者の1人が調査したところでは、窒素の精錬限界は1991年に10 ppmに達しておりその後あまり低下していない¹⁾。これまで窒素の精錬限界を下げる努力として、鑄造時の溶鋼流をアルゴンでシールする方法などがとられてきた。しかし現状よりも厳しい精錬限界を要求された時、限界がある現状の方法に代わる他の方法を考えておかなければならない。このための方法として溶鋼表面を窒素吸収力の大きなスラグで覆う方法や、鑄造時のモールドパウダに窒素吸収力の大きいものを使用することが提案され、佐野信雄の研究グループ^{2,3)}、水渡英昭の研究グループ⁴⁻⁷⁾、Fruehanの研究グループ^{8,9)}、などが精力的な研究を展開した。スラグやモールドパウダの窒素吸収力を評価する方法としてナイトライドキャパシティが提案されている。

ナイトライドキャパシティは窒素の吸収量を酸化物組成

と雰囲気酸素分圧と窒素分圧の関数として求めるため、雰囲気酸素分圧を正確に制御することが必要である。測定装置内の酸素と窒素の分圧を制御する方法として従来、N₂/CO/CO₂混合ガスやN₂/H₂/H₂O混合ガスを用いている。反応管にセラミック耐火物を使用する場合、高温では大気中の酸素が電気化学的に耐火物中を拡散透過して装置内に洩れる。このため上記混合ガスの緩衝作用だけで反応管内を一定の低い酸素分圧に維持することが困難であるため、反応管を二重にしてその隙間に常に酸素分圧の低い不活性ガスを流すなどの工夫を必要とする場合がある。

本研究はCaO-SiO₂-Al₂O₃系をマスター酸化物とする酸化物試料にSiを共存させ、マスター酸化物中のSiO₂とSiの間の緩衝反応により酸素分圧を一定に保つ方法を試みた。このマスター酸化物にTiO₂あるいはZrO₂を添加してナイトライドキャパシティを測定した。

平成13年8月14日受付 平成13年9月19日受理 (Received on Aug. 14, 2001; Accepted on Sep. 19, 2001)

* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275-0016)

*2 元東京大学 (Formerly The University of Tokyo)

*3 千葉工業大学大学院生 (現:住友金属鉱山(株)) (Graduate Student, Chiba Institute of Technology, now Sumitomo Mining and Metals Co., Ltd.)

*4 千葉工業大学大学院生 (現:共英製鉄(株)) (Graduate Student, Chiba Institute of Technology, now Kyoei Steel Co., Ltd.)

*5 千葉工業大学大学院生 (現:鉄源(株)) (Graduate Student, Chiba Institute of Technology, now Tetsu-gen Co., Ltd.)

2. 実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。反応管は内径 50 mm, 肉厚 5 mm, 長さ 1000 mm のムライト管である。この中に外径 38 mm, 高さ 45 mm, 容量 30 ml のアルミナ製のつぼを置いた。反応管の下部から、シリカゲルと過塩素酸マグネシウムにより脱水しその後 823K に保持した金属マグネシウムチップで脱酸した N_2 を導入し、上部から排出した。排出した N_2 はヘッドを 10 mm に保った流動パラフィンを充填したブリーダーに導き、装置内圧力を 1013 hPa よりもやや正圧に保った。

装置の上部に酸素センサを保持しておき、 N_2 吸収反応中は装置の上部に引き上げておき、反応終了直前に試料内に投入し酸素分圧を測定した。酸素センサの固体電解質は MgO で安定化した ZrO_2 , 基準極は Cr と Cr_2O_3 の混合物, リード線は作用極と基準極のいずれもモリブデンという自作のものである。

マスター酸化物は $CaO : SiO_2 : Al_2O_3$ の質量比を 4:4:2 とし、これに 5, 10, 15 mass% のいずれかになるように TiO_2 または ZrO_2 を添加した。このマスター酸化物の組成は融点が比較的低いことを理由に選んだ。ただしマスター酸化物だけでの測定の場合には、上記組成よりも SiO_2 を多くした場合がある。試料の出発物質としては試薬特級の $CaCO_3, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2$, 試薬 Si を用いた。まずマス

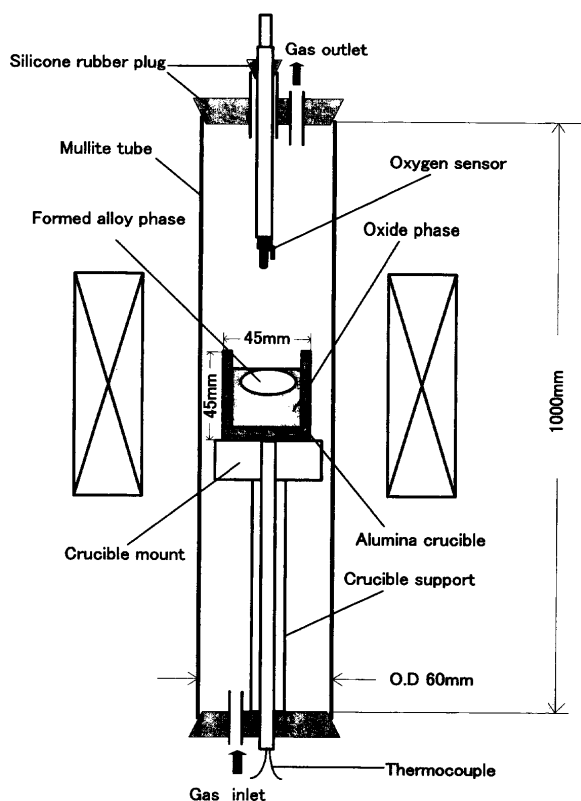


Fig. 1. Schematic illustration of vertical sectional view of experimental apparatus and shape of sample after the experiment.

ター酸化物の組成となるように $CaCO_3, SiO_2, Al_2O_3$ を量り取り、アルミナ製のつぼ中で大気溶解し空冷する。空冷試料を乳鉢中で粉碎した後、 TiO_2 あるいは ZrO_2 の所定量を添加して乳鉢中で混合した。混合酸化物を 10 g 量り取り、これに 10 g の Si 粉末を添加し、再度乳鉢中で混合してからのつぼに充填して N_2 吸収試験に供した。 N_2 吸収試験温度は 1720 から 1900K の間を選んだ。試料を入れたるつぼは所定温度に保持した反応管内に挿入する。挿入直後に炉内温度はいったん降下し、挿入後約 20 min で所定温度に戻る。所定時間経過後つぼを反応管から取り出し、1013 hPa の N_2 ガスを流し続けている冷却ポット内に置いて室温まで冷却する。

N_2 吸収試験後の試料は酸化物相と合金相とに分離して XRD 分析を行い、酸化物相はさらに化学分析を行い、その組成を確定した。窒素分析はケルダール法、CaO は JIS M 8221 に規定される過マンガン酸カリウム滴定法、 SiO_2 は JIS M 8214 に規定される重量法、 Al_2O_3 は JIS M 8220 に規定されるアルカリ分離 EDTA 垂鉛逆滴定法、 TiO_2 は JIS M 8219 に規定される重量法を採用した。 ZrO_2 濃度は試料全量から CaO, SiO_2, Al_2O_3 の量を差し引いた値とした。

3. 実験結果および考察

3.1 平衡に達するまでの時間

アルミナ製のつぼを用いているので試料にアルミナが溶解する。したがって測定は常にアルミナ飽和の状況下で行われることになる。飽和に達するまでの時間を調べた結果の例として、 TiO_2 系試料中の Al_2O_3/CaO 比および窒素濃度の時間変化を Fig. 2 に示した。Fig. 2 の横軸の時間には昇温に要する 20 min が含まれている。10 hr を経過すると十分平衡に達しているので実験時間は以後 10 hr とした。

3.2 窒素吸収実験後の試料の様相

窒素吸収実験後の試料ををつぼごと縦割りにして肉眼観

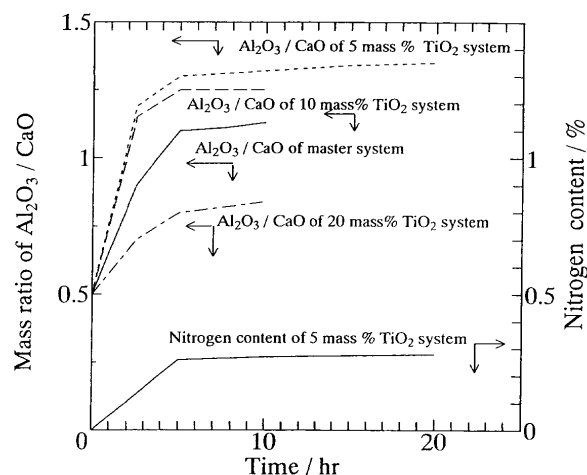


Fig. 2. Change in Al_2O_3/CaO ratio and nitrogen contents accompanied with time at 1773K.

Table 1. Experimental results of the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.

Temp. /K	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%N	logP _{O₂}	log C _{N³⁻}
1746	37.5	37.5	25.0	0.66	-18.665	-14.179
1746	36.4	36.4	27.2	0.72	-18.678	-14.151
1773	19.9	34.8	27.3	1.72	-18.626	-13.733
1773	19.9	26.0	26.1	2.05	-18.752	-13.753
1773	17.6	53.7	14.2	1.34	-18.481	-13.734
1773	23.5	51.1	23.5	1.39	-18.501	-13.732
1773	28.3	33.4	33.3	2.11	-18.716	-13.713
1841	35.9	35.9	28.1	3.85	-17.507	-12.545
1841	26.0	32.5	42.0	4.27	-17.551	-12.532
1841	31.2	36.8	43.1	3.67	-17.496	-12.557

Table 2. Experimental results of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-TiO₂ system.

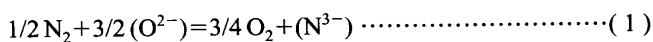
Temp. /K	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%TiO ₂	%N	logP _{O₂}	log C _{N³⁻}
1723	33.7	36.4	29.9	1.25	-	-17.574	-
1723	33.2	34.1	29.7	3.04	-	-18.006	-
1773	20.2	41.7	31.0	7.10	0.371	-17.628	-13.653
1773	22.6	36.9	33.2	7.24	0.319	-17.611	-13.705
1773	22.4	36.3	32.9	8.33	0.474	-17.769	-13.651
1773	23.0	37.9	33.1	6.20	0.257	-17.431	-13.664
1773	24.5	36.8	27.6	5.29	0.279	-17.711	-13.837
1773	21.9	35.1	32.9	1.14	0.091	-16.868	-13.692
1793	21.9	38.8	35.6	3.72	0.188	-16.989	-13.468
1793	21.6	38.7	32.3	7.40	0.241	-17.291	-13.585
1793	18.6	46.4	27.8	7.15	0.282	-17.117	-13.388
1793	16.7	42.0	29.7	11.6	0.438	-17.416	-13.421
1793	17.3	52.4	28.7	1.55	0.056	-16.349	-13.515

察をすると、測定前に微粉末として酸化物内に均等に混ぜておいたSiが、Fig. 1に模式的に示すように酸化物の上部に球形となって集っていた。これを合金相とよぶ。この合金相をアルミナ乳鉢で粉碎しXRD分析を行ったところマスター酸化物の場合にはSiだけが検出されたが、TiO₂含有酸化物系の場合にはSiとTiSi₂が、ZrO₂含有酸化物系の場合にはSiとZrSi₂が検出された。酸化物相に特定の化合物は検出されなかった。また、合金相、酸化物相のどちらにも窒素化合物は検出されなかった。

3.3 窒素吸収量と酸素分圧の関係

実験結果を Table 1 から 3 に示した。

ナイトライドキャパシティ C_{N³⁻} は気相から窒素が酸化物中に(1)式の反応にしたがって吸収されるものとして、(2)式により定義されている²⁾。



$$C_{N^{3-}} = (\text{mass}\%N) \cdot (P_{O_2})^{3/4} / (P_{N_2})^{1/2} \\ = K_{(1)} (a_{O^{2-}})^{3/2} / f_{N^{3-}} \dots\dots\dots(2)$$

ここで K₍₁₎ は(1)式の反応の平衡定数、(mass%N) は溶融酸化物中に溶解している窒素の濃度、P は分圧、a は活量、f

Table 3. Experimental results of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ system.

Temp. /K	%CaO	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%ZrO ₂	%N	logP _{O₂}	log C _{N³⁻}
1710	29.1	29.1	38.1	3.81	0.54	-18.095	-13.847
1710	27.2	27.2	38.3	7.62	0.79	-18.455	-13.929
1723	30.1	33.5	26.4	6.15	-	-17.969	-
1723	34.9	34.8	26.5	3.84	-	-17.665	-
1723	35.5	33.8	24.1	6.59	-	-17.807	-
1723	36.4	33.7	23.7	6.28	-	-17.983	-
1723	34.5	34.2	19.8	11.5	-	-18.002	-
1723	33.7	35.8	18.9	11.7	-	-18.017	-
1723	34.8	34.9	20.4	10.3	-	-17.983	-
1723	36.2	37.2	18.7	7.96	-	-17.902	-
1723	36.3	36.1	18.4	9.21	-	-18.029	-
1748	34.9	36.2	20.6	8.36	-	-17.499	-
1748	34.8	37.4	21.4	6.48	-	-17.376	-
1748	31.8	38.3	20.1	9.82	-	-17.505	-
1748	30.8	39.2	16.6	13.4	-	-17.664	-
1748	31.1	32.3	30.5	5.18	-	-17.406	-
1748	36.4	33.8	22.8	7.06	-	-17.515	-
1748	38.1	32.4	24.1	5.41	-	-17.436	-
1748	35.1	34.1	22.1	8.90	-	-17.508	-
1748	33.3	35.5	21.1	10.1	-	-17.642	-
1748	33.5	37.1	20.8	8.92	-	-17.539	-
1777	29.1	29.1	38.4	3.82	0.49	-17.083	-13.122
1777	27.2	27.2	38.1	7.64	0.85	-17.443	-13.153
1777	25.4	25.4	38.3	11.2	1.34	-17.671	-13.126
1841	29.1	29.1	38.2	3.83	0.56	-16.185	-12.152
1841	27.2	27.2	38.2	7.61	1.04	-16.545	-12.392
1841	24.5	24.5	38.4	11.2	1.51	-16.804	-12.528
1905	29.1	29.1	38.1	3.81	0.81	-15.348	-11.432
1905	27.2	27.2	38.1	7.61	1.21	-15.708	-11.702
1905	25.2	25.2	38.3	11.2	1.78	-15.942	-11.856

は活量係数を意味する。

実験により得られた酸化物中の酸素分圧と窒素濃度の関係を図. 3 から Fig. 5 に示す。この図から次の関係が読み取れる。

マスター酸化物では

$$\log \%N = -0.75 \log P_{O_2} - 44.7 \times 10^3 / T + 11.5 \dots\dots\dots(3) \\ (1746K \leq T \leq 1841K)$$

TiO₂ 含有酸化物系では

$$\log \%N = -0.75 \log P_{O_2} - 35.7 \times 10^3 / T + 6.47 \dots\dots\dots(4) \\ (1773K \leq T \leq 1793K)$$

ZrO₂ 含有酸化物系では

$$\log \%N = -0.75 \log P_{O_2} - 32.8 \times 10^3 / T + 5.58 \dots\dots\dots(5) \\ (1710K \leq T \leq 1905K)$$

直線の傾きがいずれも -3/4 であることが読み取れるので、本研究の窒素吸収は(1)式の反応で進行していることが推定される。(2)式の両辺の対数をと(3)式から(5)式それぞれを比較すると本研究では P_{N₂} = 1 なので(3), (4), (5)式中の右辺第2項以降がナイトライドキャパシティに相当する。上記をナイトライドキャパシティとして示すと以下の

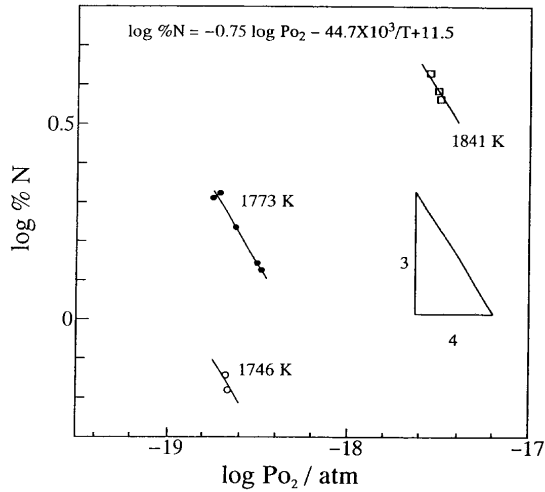


Fig. 3. Oxygen partial pressure dependence of nitrogen content of master system.

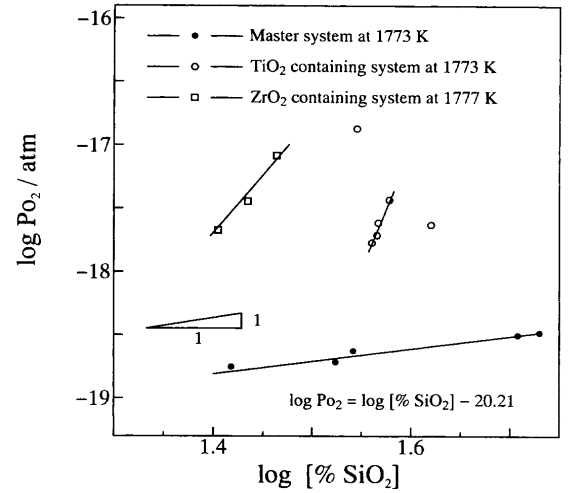


Fig. 6. Relationship between oxygen partial pressure and SiO₂ content of various systems.

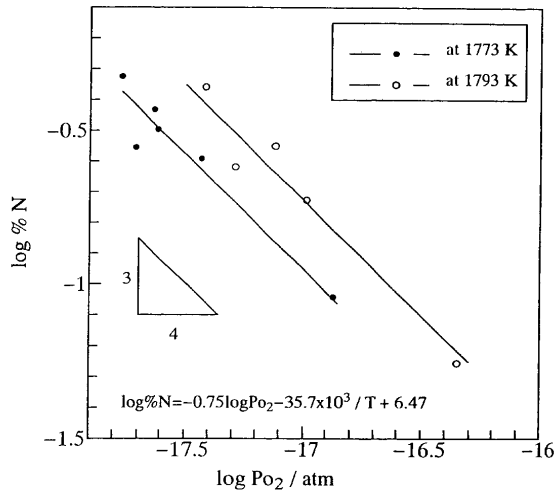


Fig. 4. Oxygen partial pressure dependence of nitrogen content of TiO₂ containing system.

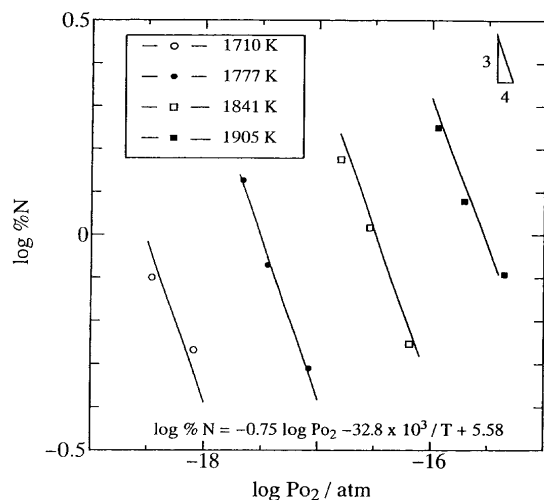


Fig. 5. Oxygen partial pressure dependence of nitrogen content of ZrO₂ containing system.

ようになる。

マスター酸化物では

$$\log C_{N^3-} = -44.7 \times 10^3 / T + 11.5 \quad (1746K \leq T \leq 1841K) \dots (6)$$

TiO₂含有酸化物系では

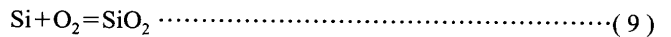
$$\log C_{N^3-} = -35.7 \times 10^3 / T + 6.47 \quad (1773K \leq T \leq 1793K) \dots (7)$$

ZrO₂含有酸化物系では

$$\log C_{N^3-} = -32.8 \times 10^3 / T + 5.58 \quad (1710K \leq T \leq 1905K) \dots (8)$$

3.4 酸化物組成と酸素分圧の関係

本研究では酸化物中のSiO₂と添加した金属Siとの間に(9)式の平衡関係が成立し、酸素分圧を一定に保つことができることを期待した。



そこで(9)式の関係が本実験条件下で成立しているかどうかを検討した。(9)式の反応の平衡定数K₍₉₎は(10)式で与えられる。

$$K_{(9)} = a_{SiO_2} / (a_{Si} \cdot P_{O_2}) \dots (10)$$

ここで a_{Si} = 1, a_{SiO₂} = f_{SiO₂} · [%SiO₂] とおくと

$$\log [%SiO_2] = \log P_{O_2} + \log K_{(10)} \dots (11)$$

となる。カギかっちは濃度を意味する(以下同様)。ここで K₍₉₎/f_{SiO₂} = K₍₁₀₎ とおいた。

(9)式で示される平衡反応で酸化物中の酸素分圧が決定されている場合には、縦軸を log P_{O₂}, 横軸を log [%SiO₂] とするグラフを作成した場合には傾きを1とする直線関係になっているはずである。この関係を1773Kで確認したものがFig. 6である。この図においてマスター酸化物の傾きをほぼ1とすることができるが、ZrO₂含有酸化物系とTiO₂含有酸化物系の傾きは1以上となる。Fig. 6からマスター酸化物中の酸素分圧は(9)式の平衡反応で決定されていると考えられる。K₍₉₎の値を文献の標準生成自由エネルギーから求め¹⁰⁾, この値を用いて酸素分圧からマスター酸化物中の

a_{SiO_2} を求めたところ0.12が得られた。この値はMoritaら¹¹⁾の求めた値よりやや小さく、KayとTailorの求めた値¹²⁾にほぼ等しい。

TiO₂含有酸化物系およびZrO₂含有酸化物系中の酸素分圧がどのような機構で決まっているのか、試行錯誤で探してみた。その結果をFig. 7およびFig. 8に示す。TiO₂含有酸化物系では(12)式の関係が、ZrO₂含有酸化物系では(13)式の関係が得られた。

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log [\% \text{SiO}_2] - \log [\% \text{TiO}_2] - 40.3 \times 10^3 / T + 5.36 \quad (1773 \text{K} \leq T \leq 1793 \text{K}) \dots (12)$$

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log [\% \text{SiO}_2] - \log [\% \text{ZrO}_2] - 41.2 \times 10^3 / T + 5.95 \quad (1710 \text{K} \leq T \leq 1905 \text{K}) \dots (13)$$

窒素吸収後のつぼ内にSiが残っているととも、TiSi₂あるいはZrSi₂が生成していることがXRD分析で確認できているので、(12)式あるいは(13)式を導くことのでき

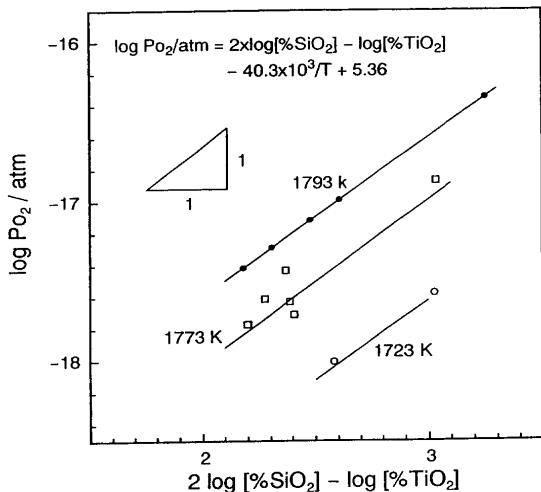


Fig. 7. Relationship between oxygen partial pressure and oxide contents of TiO₂ containing system.

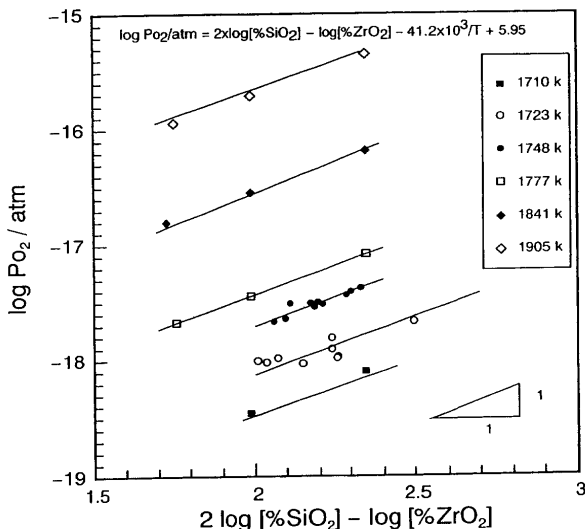
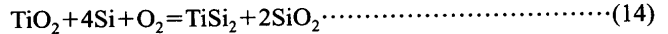


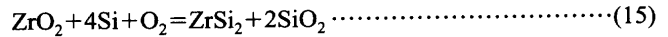
Fig. 8. Relationship between oxygen partial pressure and oxide contents of ZrO₂ containing system.

る平衡反応として(14)式あるいは(15)式を考えることができる。すなわち、

TiO₂含有酸化物系では



ZrO₂含有酸化物系では



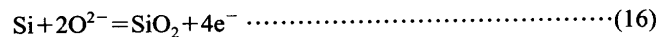
(14)式と(15)式を導くにあたってSiとシリサイドの活量は一定と仮定した。この仮定が成立するかどうかをSi-Ti 2元系およびSi-Zr 2元系状態図¹³⁾にて検討した。

TiSi₂の融点は1753Kであり、Ti-TiSi₂間には共晶反応があり、その共晶温度は1603Kである。ZrSi₂の融点は1753Kであり、Zr-ZrSi₂間には共晶反応があり、その共晶温度は1643Kである。この状態図から本研究の温度条件下ではTiO₂含有酸化物系とZrO₂含有酸化物系のどちらも実験後に得られた合金相は実験温度下では固相シリサイド+液相あるいは均一液相であったことが推定できる。均一液相と推定される条件にあった試料でも、凝固後の合金相のXRD分析がSiとシリサイドを検出しているため、均一液相中のSiの活量とシリサイドの活量は1に近いものであったと推定され、仮定に大きな誤りはないと考えられる。

3.5 ナイトライドキャパシティに与える添加酸化物の種類と塩基度の影響

C_{N⁻}とそれぞれの酸化物系の着目酸化物濃度との関係をFig. 9からFig.11に示した。これらの図を注意深く見ると、マスター酸化物系のC_{N⁻}はSiO₂濃度に依存していない、ZrO₂含有酸化物系ではわずかに右下がりの傾向にある、TiO₂含有酸化物系ではわずかに右上がりの傾向にある、とみることもできるが、いずれの系でも、C_{N⁻}は着目酸化物濃度に依存せず一定であるとみることが妥当である。このように添加酸化物の添加量の効果が明瞭に見られなかったのは、次の理由によるものと考察する。

(2)式に示す $a_{\text{O}^{2-}}$ の値は次の平衡反応で決まるものとする。



(16)式の平衡定数をK₍₁₆₎とおくと、平衡関係は(17)式で書ける。

$$K_{(16)} = a_{\text{SiO}_2} \cdot [\text{e}^-]^4 / (a_{\text{Si}} \cdot a_{\text{O}^{2-}}) \dots (17)$$

(16)式を成立させるための電気的中性条件は

$$2[\text{O}^{2-}] = 4[\text{e}^-] \dots (18)$$

である。活量は濃度に比例するものとして(18)式を(17)式に代入すると(19)式が得られる。

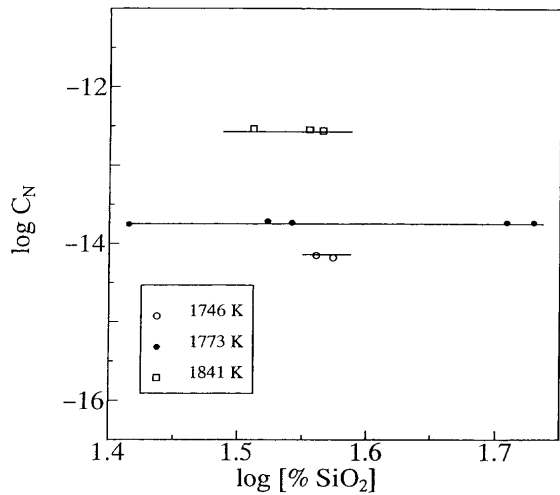


Fig. 9. Composition dependency of nitride capacity of master system.

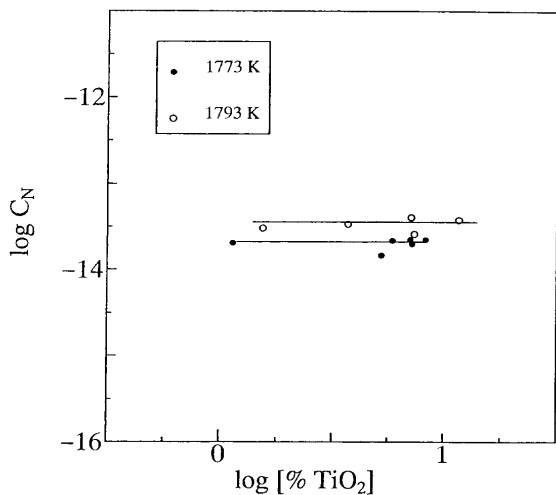


Fig. 10. Composition dependency of nitride capacity of TiO₂ containing system.

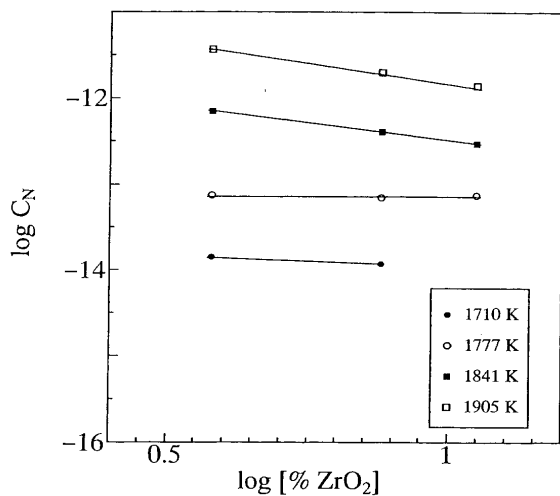


Fig. 11. Composition dependency of nitride capacity of ZrO₂ containing system.

$$K_{(16)} = (K_{(17)} \cdot a_{\text{SiO}_2} \cdot a_{\text{O}^{2-}}^2) / a_{\text{Si}} \dots \dots \dots (19)$$

ここで $K_{(17)}$ は定数である。

本研究のマスター酸化物の測定における SiO₂ 濃度の変化は最大2倍であり $a_{\text{Si}}=1$ であるから、SiO₂ 濃度の変化にともなう $a_{\text{O}^{2-}}$ の値の変動を(19)式から推定すると、0.7倍となりほぼ一定である。また、TiO₂ 含有酸化物系、ZrO₂ 含有酸化物系での測定では、これらの酸化物を添加しても SiO₂ の濃度はほとんど一定であったので $a_{\text{O}^{2-}}$ はほぼ一定と考えられる。このように $a_{\text{O}^{2-}}$ がほぼ一定であったので添加物量の変化が明瞭に観察されなかったものと考察される。すなわち Si が存在するために $a_{\text{O}^{2-}}$ がほぼ一定に保たれていたものと考えられる。

本研究で得られたマスター酸化物の $C_{\text{N}^{3-}}$ の値を他の研究者の測定値と比較するため Tomioka と Suito⁶⁾ が整理した図面上で比較すると、Tomioka と Suito の整理では $\log C_{\text{N}^{3-}}$ は -13 程度であり、本測定結果はこれと大きく異なるものではなかった。一方 Sakai と Suito の研究⁷⁾ は、 $C_{\text{N}^{3-}}$ に与える酸化物の種類による効果は TiO₂ > ZrO₂ > SiO₂ の順であり、添加酸化物の濃度の効果は $dC_{\text{N}^{3-}}/d[\% \text{TiO}_2] > dC_{\text{N}^{3-}}/d[\% \text{ZrO}_2] > dC_{\text{N}^{3-}}/d[\% \text{SiO}_2]$ の順序であると報告している。本研究では酸化物の種類による違いの効果は ZrO₂ > TiO₂ > SiO₂ の順であるがその差は大きくなく、添加酸化物の量を増加しても $C_{\text{N}^{3-}}$ はほとんど変化しなかった。他の研究者の報告と本報告との相違は次のように考える。

Sakai と Suito の研究⁷⁾ は酸化物の種類が $C_{\text{N}^{3-}}$ に与える効果を、CaO-Al₂O₃ 系をマスター酸化物として、これに SiO₂, TiO₂, ZrO₂ を個々に添加したものである。したがって TiO₂ 含有酸化物系と ZrO₂ 含有酸化物系には SiO₂ が含まれていない。この SiO₂ の有無は $a_{\text{O}^{2-}}$ の値に影響すること、および本研究では Si の存在が $a_{\text{O}^{2-}}$ の値をほぼ一定に保っていると考察されたので、本研究と Sakai と Suito の研究の相違は Si と SiO₂ の存在の有無にあるものと考えられる。

4. 結言

CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系をマスター酸化物とする熔融酸化物に Si を共存させてナイトライドキャパシティを測定した。その結果は次の通りである。
マスター酸化物では

$$\log C_{\text{N}^{3-}} = -44.7 \times 10^3 / T + 11.5 \quad (1746\text{K} \leq T \leq 1841\text{K})$$

TiO₂ 含有酸化物系では

$$\log C_{\text{N}^{3-}} = -35.7 \times 10^3 / T + 6.47 \quad (1773\text{K} \leq T \leq 1793\text{K})$$

ZrO₂ 含有酸化物系では

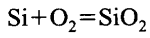
$$\log C_{\text{N}^{3-}} = -32.8 \times 10^3 / T + 5.58 \quad (1710\text{K} \leq T \leq 1905\text{K})$$

ここで測定された $C_{\text{N}^{3-}}$ は SiO₂, TiO₂, ZrO₂ の濃度の影響をほとんど受けなかった。その理由は測定時に純 Si を共存させたことおよび SiO₂ の濃度変化を大きく取っていない

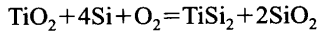
ことにあると考察された。

各系の酸素分圧は次の平衡反応で決定されているものと考察した。

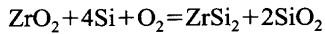
マスター酸化物



TiO₂含有酸化物系



ZrO₂含有酸化物系



Siを共存させてナイトライドキャパシティを測定するという本測定方法は、測定中の酸素ポテンシャルを一定に保つことはできるが、TiO₂やZrO₂の添加効果を明瞭に見いだす方法としては不向きであると考察された。

ケルダール分析装置の作成および保守に関して元東京大学技官の井上安太郎氏にお世話になった。また、本研究の

遂行にあたって、当時千葉工業大学金属工学科学生であった小塚隆史、西村明茂、井出泰彦、谷口ちぐさ、小岸和希、酒井勉、高見裕司、加藤豪、木村功の諸君の卒業論文作成研究としての協力があつた。記して謝意を表する。

文 献

- 1) M.Sasabe: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **4** (1999), 558.
- 2) F.Tsukihashi, F.Matsumoto, T.Hyodoh, M.Yukinobu and N.Sano: *Tetsu-to-Hagané*, **71** (1985), 823.
- 3) E.R.Martinez and N.Sano: Proc. Int. Conf. on Developments in Ladle Steelmaking and Continuous Casting, The Iron and Steel Soc. AIME, Warrendale, (1990), 88.
- 4) R.Inouye and H.Suito: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 246.
- 5) R.Inouye and H.Suito: Proc. 3rd Int. Conf. on Molten Slags and Fluxes, Inst. of Metals, London, (1989), 77.
- 6) K.Tomioka and H.Suito: *ISIJ Int.*, **31** (1991), 1316.
- 7) H.Sasaki and H.Suito: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 143.
- 8) F.Tsukihashi and R.J.Fruehan: *Metall. Trans. B*, **17B** (1986), 535.
- 9) K.Ito and R.J.Fruehan: *Metall. Trans. B*, **19B** (1988), 419.
- 10) 冶金物理化学, 日本金属学会編, 仙台, (1982), 66.
- 11) K.Morita, K.Kume and N.Sano: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 554.
- 12) D.A.R.Kay and J.Taylor: *Trans. Faraday Soc.*, **5** (1960), 1372.
- 13) Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd ed., Vol. 3, ed. by T.B.Massalski, ASM International, Materials Park, (1990), 3370, 3384.