

(126) 溶融鉄-チタン合金と平衡する酸化物について

名古屋大学工学部

小島康 井上道雄

・大井淳一

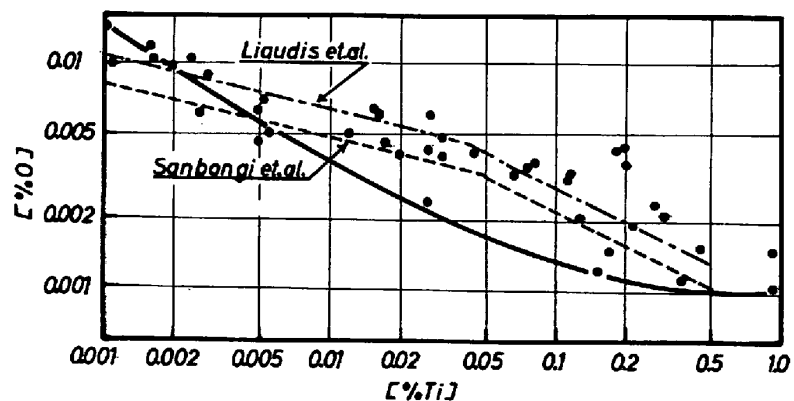
I. 緒言 溶鉄中のチタンと酸素の平衡に関しては、これまで多くの研究が行われてきたが、それらの結果は必ずしもより一致を示していない。そこで著者らは、1600℃で、溶鉄中のチタンと酸素との平衡および溶鉄と平衡する酸化物の組成を測定した。

II. 実験方法

電解鉄220gをアルミナ坩堝中、Ar-H₂雰囲気中で高周波炉により溶解した。電解鉄溶解後、5~30分溶鉄を還元した。溶鉄を所定の温度/600℃に安定させた後15分経過してから、板状金属チタン(99.8%)を添加した。チタン添加により溶鉄表面に酸化物の薄膜が生じた。チタン添加後30分、所定温度に保持し平衡を達せしめた後、石英管で溶鉄を吸い上げ水中に急冷し試料を採取した。その後再び金属チタンを添加、30分後さらに試料を採取した。同様な操作を1溶解に最大3回行った。最終の試料採取直後に木綿糸でつるした冷し金(軟鋼棒、18mmφ、100mmL)を上部のがス導入口から静かに投入して、溶鉄面上の酸化膜を押さえこむと同時に炉の電流を切断して急冷した。炉内温度は2色温度計を用いて溶鉄表面を連続的に測定した。試料のチタン分析はクロモトローフ酸法(<0.1%Ti)、および過酸化水素吸光光度法(>0.1%Ti)により、また酸素分析は真空抽出法により行った。冷し金の底面と溶鉄部との界面に存在する平衡酸化物をE.P.M.A.によりチタンと鉄の定量分析した。

III. 実験結果および考察

溶鉄中チタン濃度と酸素濃度の関係を第1図に示した。この図から明らかに、これまで報告された Liquidis の値とよく一致し、三本木らの値よりわずかに酸素濃度が高い結果を得た。これまでの研究者によれば、この関係を基にして両成分の活量を求め、平衡する酸化物を $2\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ ($\text{Ti} < 0.04\%$)、 Ti_2O_3 ($0.04\% < \text{Ti} < 0.5\%$) であることを推定した。しかし、いわゆるサントイッチ法により採取した平衡酸化物をE.P.M.A.により分析した結果、溶鉄中のチタン濃度が0.001%においても、FeO濃度は5%以下であった。もし平衡する酸化物が $2\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ であればFeO濃度は59%になる。すなわち平衡する酸化物はFeOを全く含まないチタン酸化物であることを示している。また千野らのX線回折の研究によれば0.001~0.1%Tiと平衡する酸化物は Ti_2O_3 であり $2\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ の存在を認めていない。このように平衡実験から推察される酸化物と、平衡酸化物の直接測定とは一致しない。ここで平衡酸化物を Ti_2O_3 と仮定する。平衡恒数は $K = a_{\text{Ti}_2\text{O}_3} / a_{\text{FeO}}^2$ であるから種々の相互作用係数を用いることによって計算し得る。 $\log a_{\text{O}} \text{ vs } \log a_{\text{Ti}}$ の直線の勾配が $-1/2$ となるべく f_{O}^{Ti} を求めると、 $\log f_{\text{O}}^{\text{Ti}} = -0.35[\% \text{Ti}]$ となる。求めた f_{O}^{Ti} を用いて $[\% \text{O}]$ と $[\% \text{Ti}]$ の関係を逆算して第1図に実線で示した。また先に千野らが示したように平衡酸化物が Ti_2O_3 であると直線の勾配は $-1/2$ となるから同様に $\log f_{\text{O}}^{\text{Ti}} = -0.71[\% \text{Ti}]$ となる。この様に相互作用係数の値によって勾配が変わる。したがって今後さらに詳細に検討する必要がある。



第1図 溶鉄中のチタン-酸素の関係