

論 文

UDC 669.14-404 : 669.295 : 669.784 : 541.123.3

炭素飽和溶融 Fe-Ti 系合金中のチタンと炭素の溶解度測定*

角戸三男**・槌谷暢男***・岡部俠児***・三本木貢治***

Measurement of Carbon and Titanium Solubilities into Molten Fe-C_{sat}-Ti Alloys

Mitsuo SUMITO, Nobuo TSUCHIYA, Kyoji OKABE, and Koji SANBONGI

Synopsis:

The solubilities of titanium and carbon in Fe-C_{sat}-Ti alloys were determined at temperatures from 1300°C to 1500°C. Some of the previously reported solubility values of titanium were determined by measuring the acid-soluble titanium contained in rapidly cooled samples in which the sedimentation of titanium carbide was inevitable. This sedimentation resulted in the difficulty in determining the accurate solubility of titanium. In order to overcome the difficulty, two methods were newly devised to measure the total titanium content in rapidly cooled samples.

The results obtained were as follows:

(1) The solubility of titanium at temperatures from 1300°C to 1500°C was expressed as,

$$\log [\%Ti] = (-6760/T) + 3.965$$

(2) By the use of the carbon solubility at different contents of titanium, the temperature dependence of interaction coefficient, e_{Ti}^C , at temperatures from 1350°C to 1500°C was determined as,

$$e_{Ti}^C = (-221/T) - 0.072$$

(3) The change of standard Gibbs free energy for the reaction, $Ti + C_{sat} = TiC(s)$, was obtained as $\Delta G^\circ = -30500 + 13.3T$

1. 緒 言

高炉内への Ti の装入目的は、主として Ti ベア生成による炉底保護にあるが、反面、その装入量によつては滴下帯のコークス粒子表面への Ti(N, C) の析出によつてスラグ流動性が悪化する可能性もある。しかし、スラグが生成し始める融着帯から炉底に至る領域での Ti の挙動はいまだに明らかではなく、これを解明するには、特に炉下部領域での Ti(N, C) 生成条件を熱力学的に明らかにすることが必要である。他方、高炉の操業状態を判定する指数として、炉床部でのスラグとメタルへの Si, S, Mn および Ti の分配比を適用できるが^{1)~3)}、そのためには分配比の熱力学的計算が前提になる。したがつて、信頼性の高い熱力学的数値が必要であるが、Ti に関しては Fe-C-Ti 系、Fe-C-Ti-N 系での C, Ti および N の溶解度、元素間の相互作用係数、Ti(N, C) 生成反応の標準自由エネルギー変化などの基礎的な数値に既存のデータが少なく、測定者によつて大き

く異なる数値もあり、確定的な数値が得られているとはいえない。

本報では、メタル系でのこれらの熱力学的数値について、精度の高い値を求める目的に適した測定方法と、この方法を用いた Fe-C_{sat}-Ti 系での Ti と C の溶解度およびその結果を用いて求めた C 飽和での C の Ti に対する相互作用助係数 e_{Ti}^C 、TiC 生成反応の標準自由エネルギー変化について述べる。

2. 炭素飽和 Fe-Ti 系での Ti および C の溶解度測定法

2.1 Ti 溶解度の測定方法

2.1.1 実験装置

銑鉄の Ti 溶解度は、従来ほとんどがメタル急冷後に酸溶解 Ti を分析する測定法を採用しており、急冷の過程で酸不溶解の Ti(N, C) の析出が完全に防止できたか否かに疑問があつた。著者らはこの問題点を避けるため、本実験ではメタル浴上に TiC タブレットを接触さ

* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 54 年 8 月 6 日受付 (Received Aug. 6, 1979)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

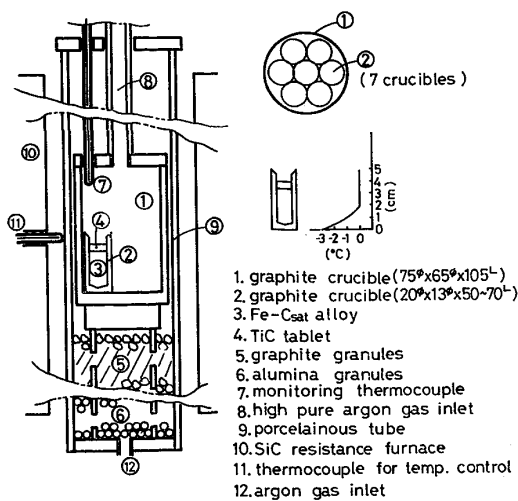


Fig. 1. Schema of experimental apparatus for measuring Ti solubility into molten Fe-C_{sat}-Ti alloys.

せて長期間所定温度に保持して Ti をメタル側に拡散させ、急冷後のメタル中 Ti の全量を測定する方法（以下静置拡散法と呼ぶ）を用いた。この方法ではメタル中 Ti 濃度の経時変化を追跡し、Ti 濃度が一定値に達した時点が平衡時であることから、その時の値を溶解度とした。実験装置を Fig. 1 に示す。あらかじめ調製した Fe-C 合金を 28 g ずつ 7 個の黒鉛るつぼ ($20\phi \times 13\phi \times 50, 60, 70\text{L}$) に入れ、炉芯管内の均熱部に置いた黒鉛容器 ($75\phi \times 65\phi \times 105\text{L}$) の中に図のように配置し、アルゴン雰囲気下で所定温度に昇温した。るつぼ位置での温度分布は、メタルの上面よりも下面の方が 2°C 低くなるように設定した。昇温後、炉内で予熱した TiC タブレット 1.5 g ($10\phi \times 5\text{L}$) をメタル浴上に静置し、13 ないし 21 日間保持し、その間所定日毎に 1 個ずつるつぼを取出してるつぼのまま水中で急冷した。

平衡実験中の雰囲気は、炉芯管下部から 20 l/min のアルゴンガスを流し、さらに黒鉛容器内には 0.5 l/min の高純度アルゴンガス (99.9995% 以上) を黒鉛管を通して連続供給して調整した。一方温度は、制御用の他にモニター用熱電対 (PR6-30) を常時黒鉛容器内の所定位置に挿入して連続監視し、温度変動はおよそ $\pm 0.2^\circ\text{C}$ であった。

2.1.2 採取試料の顕微鏡観察と分析試料の作成

所定日ごとに採取した試料はるつぼごと水中で急冷したのち、るつぼ底面に垂直に半切し (Photo. 1), 切断面を顕微鏡観察した。TiC タブレット内部では (Photo. 2), その気孔中にメタルが浸透しているため、顕微鏡視野では無数の TiC 粒子がメタル上部で浮遊しているように見える。この TiC 粒子群とメタルとの境界は明瞭に判

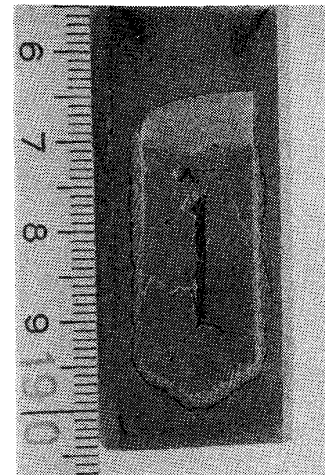


Photo. 1. Polished section of rapidly cooled sample (diffusion method).

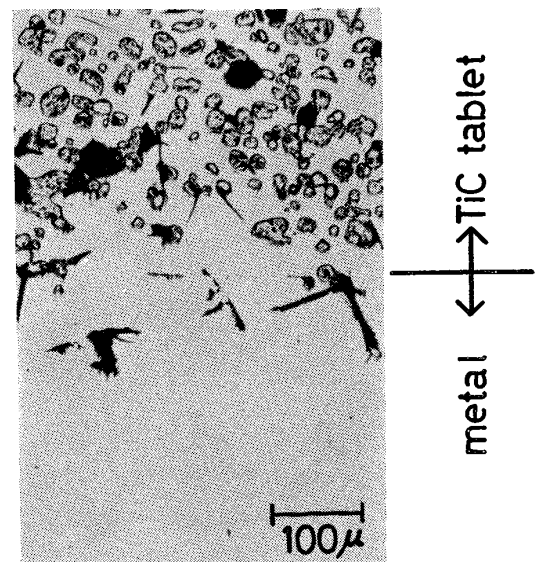


Photo. 2. Typical micrograph of TiC tablet-metal boundary of rapidly cooled sample (diffusion method, 1450°C , 13 days).

定でき、これらの TiC 粒子のメタル側への混入は見られなかった。

一方、Fig. 2 に試料切断面を概念的に示したように、メタルを中心部、中間部および壁面近傍とに分割すると、各部分で析出状態の異なつた TiC 粒子が見られる。中心部、中間部では、Photo. 3 に示すように、メタル冷却時の凝固過程で析出した C 相と隣接して析出している $3\sim 10\mu$ の TiC 粒子と、メタル中間部で比較的多量に単独で析出している $1\sim 3\mu$ の粒子群のふたつのタイプがある。これらの TiC 粒子が仮りに冷却時ではなく平衡実験中に析出したのであれば、メタル中全 Ti 分析での誤差原因となる。したがって、これらの粒子の析出時期を調べるため、各試料について詳細に顕微鏡観察した結果、冷却時のメタル凝固過程で析出したことを示

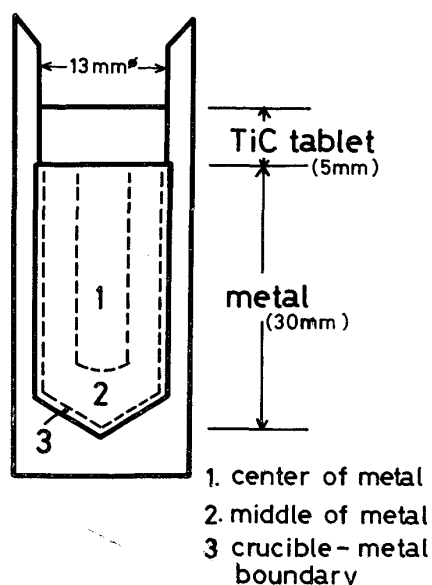
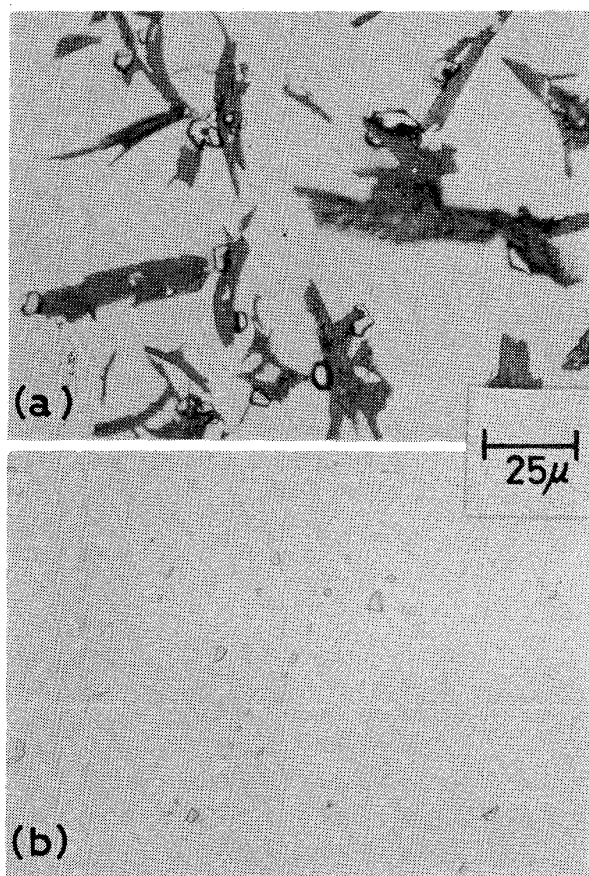


Fig. 2. Schematic sketch of the section of rapidly cooled sample.



(a): observed both at the center and at the middle of metal
(b): observed only at the middle of metal

Photo. 3. TiC grain in metal of rapidly cooled sample (diffusion method, 1450°C, 10 days).

す次のような特徴が得られた。

(1) メタル中心部, 中間部で凝固過程で析出したC相があるところでは, TiC粒子は必ずこのC相と接したメタル相から析出している (Photo. 3(a)). 固相Cと隣接する領域では TiC の核成長が容易と推定される。

(2) 上記 TiC 粒子と, メタル中間部で比較的多量に析出している TiC 粒子群 (Photo. 3(b)) は実験初期に採取した Ti が未飽和の合金試料でも観察される。これらの粒子が未飽和の Ti 濃度下で, わずかな温度変動により析出することは考えがたい。

(3) これら析出 TiC 粒子の量を各温度で比較すると, 温度が高いほど多量に析出しており, この傾向は TiC の析出量がメタルの凝固するまでの時間に依存することを示唆している。

上記推論の確証を得るため, メタルの凝固過程で析出

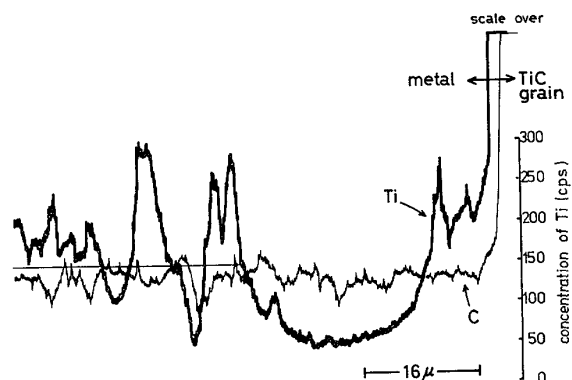


Fig. 3. Line analysis near metal-TiC grain boundary by electron micro-probe analyser. A straight line shows the level of the Ti concentration in the matrix of metal. (Sample kept at 1450°C for 10 days).

crucible $\longleftrightarrow$ metal

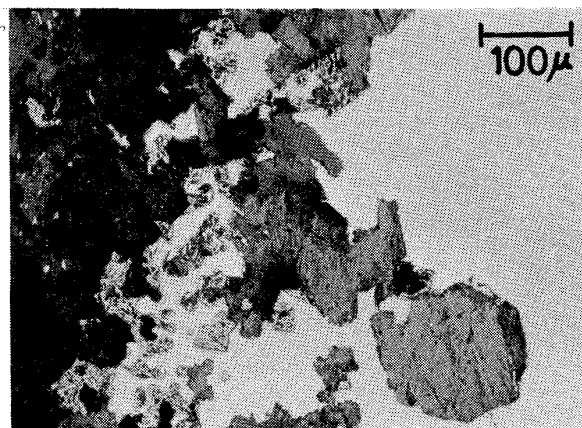


Photo. 4. TiC and C grain growth observed near crucible-metal boundary in rapidly cooled sample (diffusion method, 1304°C, 17days).

したC相と隣接して析出している TiC 粒子近傍のメタルの EPMA によるライン分析を行った。結果を Fig. 3 に示す。TiC 粒子近傍（この場合、界面からおおよそ 8μ 以上、 32μ 以内の範囲）のメタル中 Ti 濃度は、マトリックスでの濃度レベルに比べ低下している。粒子界面からおおよそ 8μ までの部分とマトリックスのところどころで Ti 濃度が高くなっているのは、試料の EPMA 走査面直下の TiC 粒子に感応するためである。またメタル中間部で比較的多量に見られる TiC 粒子群近傍でも、EPMA による定量分析により Ti 濃度が低下していることが分かった。以上の結果より、これらの TiC 粒子はメタルの凝固過程で析出したと断定した。

他方、るつぼ壁面近傍では Photo. 4 に示すように、成長した TiC 粒子と C相が析出している。この TiC 粒子の大きさは、たとえば 1304°C の場合 $50\sim 60\mu$ で、メタル中心部、中間部で見られる粒子の 10 倍以上である。また実験初期に採取した試料にはこのような TiC 粒子は全く見られないのに対し、Ti 濃度が平衡値に達して以後の実験後期で析出が認められる。さらにるつぼ壁面は外部の温度変動の影響を受けやすいことを考えると、これらの粒子は実験中 Ti 濃度が平衡に達してから後にわずかな温度変動により析出、成長したものと推察される。この場合も C相の共存が特徴である。壁面での TiC 粒子析出によりメタル中で減少した Ti は、メタル上部の TiC タブレットより供給されて平衡が維持されると推定される。

なお、壁面に生成する TiC 粒子の大きさは、 1450°C と 1501°C の場合 $5\sim 15\mu$ でメタル中心部、中間部で見られる粒子より若干大きい程度であるのに対し、 1348°C の場合は $10\sim 30\mu$ 、 1304°C では $50\sim 60\mu$ と温度が低くなるほど大きくなる傾向がある。この現象は高炉底部カーボンレンガ面での Ti 化合物 ($\text{Ti}(\text{N}, \text{C})$) 析出の解釈に重要な示唆を与えると考えられ、今後さらに実験を重ね検討したい。

以上の観察結果より、分析試料を作成する方法として、まず凝固試料から TiC タブレットをタブレット-メタルの境界からメタルバルク側に 5mm 入ったところで切断除去してメタル中に TiC 粒子の混入がないことを検鏡で確認し、さらにるつぼ壁面近傍から内部方向に約 1.5mm をグラインダーで完全に切削、除去したのち 100mesh 以下に粉碎した。全 Ti は原子吸光法により分析した。

2.2 炭素溶解度の測定方法

2.2.1 実験装置

前節の Ti 溶解度測定実験での試料を C 溶解度の検討

にも用いようとしたが、同一試料での繰り返し分析値のばらつきが大きく、信頼できる値が得られなかった。これは試料の冷却時の凝固過程で溶解 C が析出し、試料内部に偏析することに原因があり、この現象を防止するために試料の凝固速度を可能な限り大きくする必要があることが明らかとなったため以下の実験法を考案した。

実験装置は Ti 溶解度測定実験に用いた装置を一部手直して使用した。Fe-C_{sat}-Ti 系溶融合金は Fe-C 合金 1200g を黒鉛るつぼ ($70\phi \times 60\phi \times 105\text{L}$) に入れ、アルゴン雰囲気下で所定温度に昇温したのち所定量の TiC を投入し、黒鉛棒による攪拌で TiC を完全に溶解させて調製した。

実験手順は TiC が完全に溶解した後、同一 Ti 濃度で各所定温度にステップ状に昇温して後述する方法でサンプリングを行い、さらに所定量の TiC を追加して同様の実験を繰り返した。なお TiC 添加量は Ti 溶解度の測定結果から得られた値を参考にして決定し、Ti 溶解度の $58\sim 84\%$ 以内に設定した。また添加 TiC を完全に溶解させるため、TiC を投入するたびに $5\sim 10$ 日間断続的に攪拌した。実験中の雰囲気調整と温度制御は Ti 溶解度測定法の場合と同様である。

本実験での試料の急冷法は次のとおりである。Fig. 4 に示すように、上端に注射筒を取りつけた石英管 ($8\sim 12\phi \times 1000\text{L}$) の先端部に $30\sim 50\text{g}$ の溶融試料を吸引採取し、液面直上に一度引きあげた直後さらに急速吸引し、石英管内壁面で瞬時に凝固させる方法（以下急速吸引急冷法と呼ぶ）を用いた。試料は約 0.5mm 厚の円筒状である。

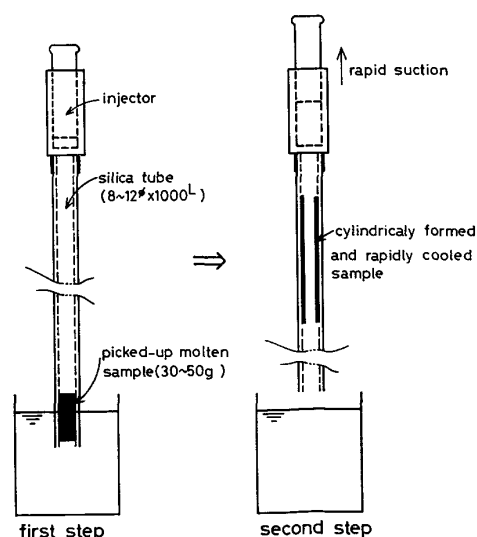


Fig. 4. Rapidly-sucked cooling method of molten Fe-C_{sat}-Ti alloys for measuring C solubility.

2.2.2 採取試料の顕微鏡観察と分析試料の作成

急速吸引急冷法で採取した円筒状試料を切断し、断面を顕微鏡で観察した。凝固過程でのC析出量と偏析は従来の円柱状で採取するサンプリング法に比べて著しく減少している。また未溶解のTiCも認められなかったが、これは後述のように、ステップ状の昇温過程で金属中Ti濃度に変動がなかったことと合わせて、添加TiCが完全に溶解していることを裏付けている。分析試料は円筒試料表面を研磨し、0.5~1mmの大きさに破碎してC分析(電気伝導度法)に供し、100 mesh以下に粉碎して全Ti分析(原子吸光法)に供した。

3. 測定結果

1304~1501°Cの各温度で、静置拡散法により所定日ごとに採取した試料中のTi濃度の経時変化をTi溶解度の測定結果としてFig. 5に示した。一方、C溶解度は1350~1500°Cの各温度で急速吸引急冷法で採取した試料中C濃度をTi濃度に対してプロットし、Fig. 6 (Table 1)に示した。Fig. 6にはSCHENCKらの1550, 1680°Cでの測定データ⁴⁾も併記した。なお、C溶解度は同一試料について5~10回の分析の平均値を用いた。繰り返し分析の標準偏差の平均値は0.028%であり、従来の急冷法による円柱状試料の場合の約0.1%に比べてかなり小さく、Fe-C_{sat} 2元系でのC溶解度について本測定値と既存の値⁵⁾とを比べるとよく近似した。

4. 考 察

4.1 炭素飽和 Fe-Ti 系での Ti 溶解度とその妥当性

4.1.1 Ti 溶解度の決定

Fig. 5に示すように、1304~1501°Cの各温度で、金属中Ti濃度が一定値に達したのち少なくとも5日間以上(1501°Cの場合3日間)不変であることを確認し、反応系が平衡に達していると判断した。このことは以下に述べるEPMAによる測定結果からも裏付けられ

た。Fig. 7に1348°Cと1450°Cの試料について、TiCタブレットと金属の境界から金属下部までのTi濃度変化を特性X線のカウンタ数で示した。高さ方向の濃度は、1348°C、3日目の試料では境界から下方に向かって減少しているが、10日目と20日目の試料では金属下部まで境界でのTi濃度と同じ値を示し、同様

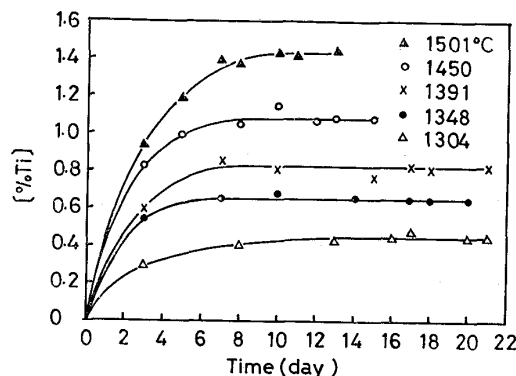


Fig. 5. Variation in Ti concentration in Fe-C_{sat}-Ti alloys during holding time at different temperatures.

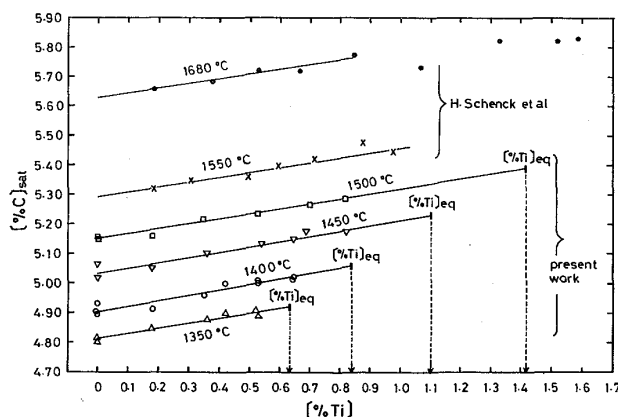


Fig. 6. Carbon solubility change in molten Fe-C_{sat}-Ti alloys with Ti% and temperature. ([%Ti]_{eq} shows the equilibrium percentage of Ti in carbon saturated iron with TiC(s)).

Table 1. Carbon solubility into molten Fe-C_{sat}-Ti alloys.

1350°C		1400°C		1450°C		1500°C	
[%Ti]	[%C] _{sat}	[%Ti]	[%C] _{sat}	[%Ti]	[%C] _{sat}	[%Ti]	[%C] _{sat}
0.00	4.80	0.00	4.89	0.00	5.01	0.00	5.15
0.00	4.82	0.00	4.90	0.00	5.06	0.00	6.16
0.18	4.85	0.00	4.93	0.18	5.05	0.18	5.16
0.36	4.88	0.18	4.91	0.36	5.10	0.35	5.22
0.42	4.90	0.35	4.96	0.54	5.13	0.53	5.24
0.52	4.91	0.42	5.00	0.65	5.15	0.70	5.27
0.53	4.89	0.53	5.00	0.69	5.17	0.82	5.29
		0.53	5.01	0.82	5.17		
		0.64	5.01				
		0.65	5.02				

に 1450°C, 10 日目の試料でも一定値を示している. すなわち, 1348°C と 1450°C ではともに 10 日目ですでに平衡に達していることが分かり, 原子吸光法によって測定した Ti 濃度の経時変化ともよく対応している. したがって, Fig. 5 に示した各温度での平衡値を Fe-C_{sat}-Ti 系での Ti 溶解度とした. 各平衡値は一定値に達した時点から以後の各測定点の平均値で表した. 1304°C : 0.46%, 1348°C : 0.66%, 1391°C : 0.82%, 1450°C : 1.09% および 1501°C : 1.43% となり, その温度依存性を数式化し (1) 式を得た.

$$\log[\%Ti] = (-6760/T) + 3.965 \dots\dots\dots (1)$$

4.1.2 本測定値の妥当性の検討

本測定値を他の測定値^{6)~9)}と比較し, Fig. 8 に示し

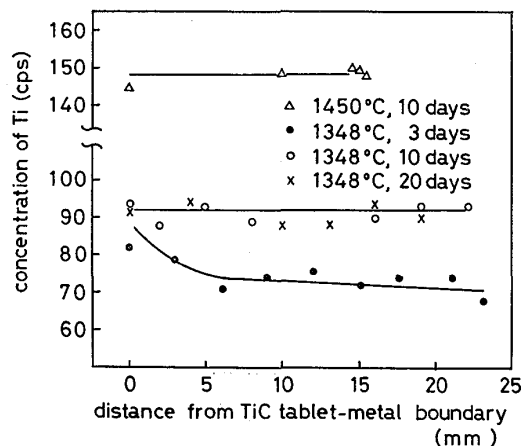


Fig. 7. Observation of variation in Ti concentration in Fe-C_{sat}-Ti alloys with distance from TiC tablet-metal boundary to metal bulk by EPMA. (beam diameter : 30 μφ, scanning time : 100s).

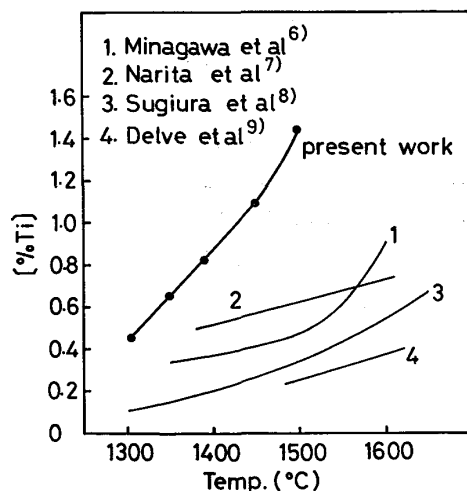


Fig. 8. Comparison of Ti solubility into molten Fe-C_{sat}-Ti alloys among present work and those already reported.

た. 本測定値は他の値よりも高い. 本測定値の妥当性を検討するため, 最近皆川らが用いた手法, すなわち過剰に加えた Ti をけんだく TiC として浮上させる方法⁶⁾ (以下過剰 TiC 浮上法と呼ぶ) に注目し, 静置拡散法とは逆の方向から反応を進めるこの測定法による結果が静置拡散法の結果と一致するか否かを調べた. Fig. 9 に示す条件下で測定し, その測定結果を静置拡散法による測定値と対比して Fig. 10 に示した. Ti 濃度は時間と共に低下し, 2 日目以後一定値を示している. 時間を追って各試料の断面を顕微鏡観察すると, 降温によつて析出した過剰 TiC が時間と共に試料上層に浮上していく様子が見られ, Fig. 10 に示した Ti 濃度の経時変化によく対応している. また一定到達値は静置拡散法による平

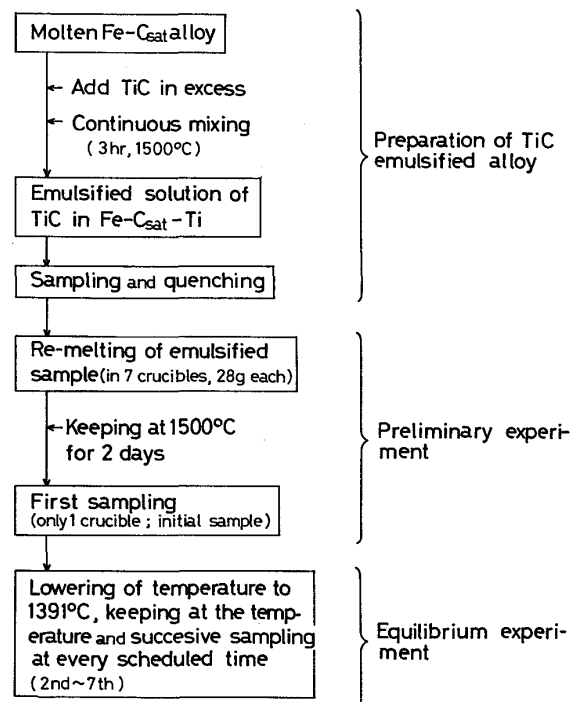


Fig. 9. Measurement of Ti solubility into molten Fe-C_{sat}-Ti alloy by excess TiC flotation method.

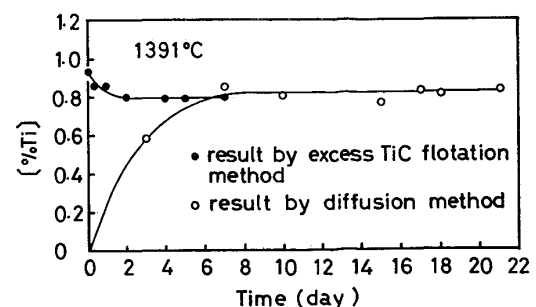


Fig. 10. Comparison of variation in Ti concentration in Fe-C_{sat}-Ti alloy between excess TiC flotation method and diffusion method.

衡値とよく一致しており、静置拡散法による測定値の妥当性が裏付けられた。

4.2 炭素飽和での相互作用助係数 e_{Ti}^C の計算

Fig. 6 より、1350~1500°C の各温度で、C溶解度は Ti 濃度の増加とともに直線的に増加している。最小 2 乗法により求めた勾配より、Fe-C_{sat}-Ti 系での C 溶解度は 1350°C で $4.81 + 0.178[\%Ti]$ 、1400°C で $4.90 + 0.186[\%Ti]$ 、1450°C で $5.03 + 0.181[\%Ti]$ 、1500°C で $5.15 + 0.171[\%Ti]$ で表される。これらの測定値から各温度での $-(\partial \ln N_C / \partial N_{Ti}) = \omega_{Ti}^C$ を求め、(2)~(4)式¹⁰⁾より C 飽和での相互作用助係数 e_{Ti}^C を計算した。

$$\varepsilon_{Ti}^C = \omega_{Ti}^C (1 + \varepsilon_{Ti}^C N_C) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$e_{Ti}^C = 0.00434 \left(N_{Fe} + N_C \cdot \frac{M_C}{M_{Fe}} \right) \times \left\{ (\varepsilon_{Ti}^C - 1) \cdot \frac{M_{Fe}}{M_{Ti}} + \varepsilon_{Ti}^C \cdot N_C \cdot \left(1 - \frac{M_{Fe}}{M_{Ti}} \right) + 1 \right\} \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$e_{Ti}^C = \frac{e_{Ti}^C - e_{Ti}^C \cdot \frac{C_C}{100} - 0.00434 \left(1 - \frac{M_C}{M_{Ti}} \right)}{\frac{M_C}{M_{Ti}} \left(1 - \frac{C_C}{100} \right)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

N : モル分率, C_C : 炭素の重量パーセント

M : 原子量, ε : 相互作用母係数

e : 相互作用助係数

(2)~(4)式で用いる ε_{Ti}^C , e_{Ti}^C は C 飽和での値とした。
 ε_{Ti}^{C*} は (5) 式の関係から求め、1350~1760°C の温度範囲での値として 10.0 を用いた。

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^0 \quad (\text{あるいは } \ln \gamma_C^A) + \varepsilon_{Ti}^C \cdot \Delta N_C \quad \dots\dots\dots (5)$$

この際、無限希釈での C の活量係数 γ_C^0 は $\log \gamma_C^0 = (1180/T) - 0.87^{13)}$ 、オーステナイト飽和での活量係数 γ_C^A はオーステナイト固相領域での活量¹⁴⁾から求めた値を用い、C 溶解度のモル分率 N_C は本測定値を用いた。また e_{Ti}^C は SCHENCK らの換算式¹⁰⁾を用いて ε_{Ti}^C より求め、同温度範囲での値として 0.13 を用いた。

e_{Ti}^C の計算結果を Fig. 11 に示す。1350°C で -0.205, 1400°C で -0.209, 1450°C で -0.200, 1500°C で -0.195 となり、その温度依存式は (6) 式で表すことができる。

$$e_{Ti}^C = (-221/T) - 0.072 \quad \dots\dots\dots (6)$$

一方、既存の e_{Ti}^C としては SCHENCK らが 1550~

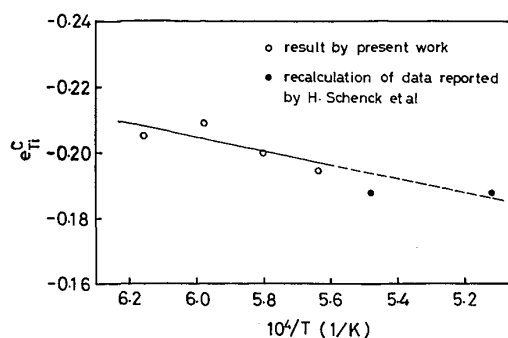
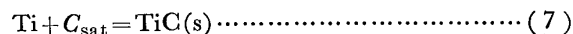


Fig. 11. Dependence of interaction coefficient, e_{Ti}^C , on temperature.

1680°C での値を -0.229¹⁵⁾と報告しているが、その測定データ (Fig. 6 参照) を用い、本報で使用した熱力学的数値により計算直すと -0.188 となり、著者らの値の外挿値とよく一致した (Fig. 11 参照)。

4.3 TiC 生成反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° の計算

いま、(7)式の反応に関する平衡を考えると、(8)式が成立する。



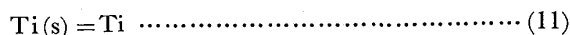
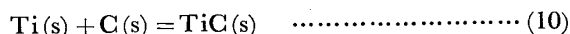
$$\begin{aligned} \ln K &= \ln (a_{TiC} / a_{Ti} \cdot a_C) \\ &= \ln (a_{TiC} / f_{Ti} \cdot [\%Ti] \cdot a_C) \\ &= -\Delta G^\circ / RT \quad \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

したがって、 $\Delta G^\circ = A + BT$ を仮定し、 $a_{TiC} = 1$, $a_C = 1$ とすると (8) 式から (9) 式の関係が得られる。

$$\begin{aligned} \log [\%Ti] + \log f_{Ti} &= (\Delta G^\circ / 2.303RT) \\ &= (A / 2.303RT) + (B / 2.303R) \\ \therefore \log [\%Ti] + \{e_{Ti}^C [\%Ti] + e_{Ti}^C [\%C]\} &= (A / 2.303RT) + (B / 2.303R) \quad \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

エンタルピー変化 $A(\Delta H^\circ)$ は、 e_{Ti}^C の温度依存性を無視すれば、C, Ti の溶解度と温度の関係から求まる。Fig. 12 に示す直線の勾配から A の値を求めると -3.05×10^4 cal となつた。(9) 式中 e_{Ti}^C は鈴木¹⁶⁾らが求めた 0.042 を用い、他の数値は本測定実験で得られた値を用いた。一方、エントロピー変化項 B も (9) 式の関係から求め、13.3 となつた。したがって、(7) 式の反応の ΔG° として $-30500 + 13.3T$ cal を得た。

ここで、参考のため他研究者による 1600°C での実験から求めた ΔG° を Table 2 に示す。これらの ΔG° は (10) 式の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG_1° と (11) 式の反応の標準自由エネルギー変化 ΔG_2° の差から求めた。



ΔG_1° は ELLIOTT らの値 $-44400 + 3.41T$ ¹⁷⁾を用い、

* RIST ら¹¹⁾と SCHENCK ら¹²⁾は 1760°C までの全液相温度範囲で $\log \gamma_C$ と N_C の間にはほぼ直線関係が成り立つことを見出している。したがって、C 飽和領域において (5) 式が適用できるとして ε_{Ti}^C を計算した。

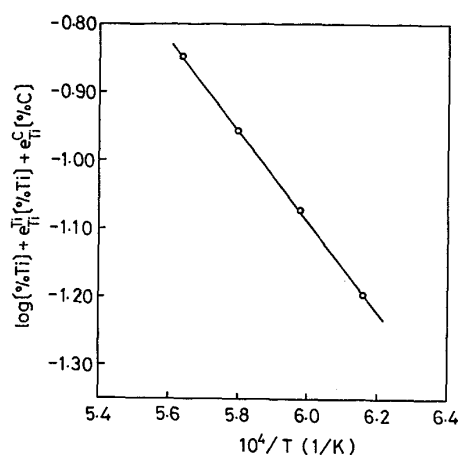


Fig. 12. Relation between temperature and $\log[\% \text{Ti}] + e_{\text{Ti}}^0[\% \text{Ti}] + e_{\text{C}}^0[\% \text{C}]$. $[\% \text{Ti}]$, $[\% \text{C}]$ are Ti and C solubilities into molten Fe-C_{sat}-Ti alloys at each temperature.

Table 2. Comparisons among ΔG_2° ($\text{Ti(s)} = \text{Ti}$) and among ΔG° ($\text{Ti} + \text{C}_{\text{sat}} = \text{TiC(s)}$).

Reference	$\Delta G_2^\circ = A_2 + B_2 T$	$\Delta G^\circ = A + B T$
SAWAMURA et al. ¹⁸⁾	$-13\,170 - 8.84 T$	$-31\,230 + 12.25 T$
CHINO et al. ¹⁹⁾	$-12\,690 - 8.84 T$	$-31\,710 + 12.25 T$
CHIPMAN ²⁰⁾	$-13\,100 - 10.7 T$	$-31\,300 + 14.11 T$
SUZUKI et al. ¹⁶⁾	$-15\,390 - 8.84 T$	$-29\,010 + 12.25 T$
HURUKAWA et al. ²¹⁾	$-15\,166 - 8.84 T$	$-29\,234 + 12.25 T$
Present work	—	$-30\,500 + 13.3 T$

ΔG_2° は CHIPMAN の値を除いては正則溶液と仮定した場合の計算式、 $\Delta G_2^\circ = RT \ln \gamma_{\text{Ti}} \cdot 0.5585 / M_{\text{Ti}}$ から求めた^{16) 18) ~ 21)}。本実験から求めた A の値、 $-3.05 \times 10^4 \text{ cal}$ と B の値 13.3 をこれらの値と比較した結果、よい一致をみた。

5. ま と め

Fe-C_{sat}-Ti 系溶融合金での Ti と C の溶解度を、それぞれに適した測定方法を考案し、アルゴン雰囲気下で測定した。以下にその結果を総括する。

(1) 静置拡散法を用いたアルゴン雰囲気下での Fe-C_{sat}-Ti 系の Ti 溶解度は、 $1\,304^\circ\text{C}$ で 0.46% 、 $1\,348^\circ\text{C}$ で 0.66% 、 $1\,391^\circ\text{C}$ で 0.82% 、 $1\,450^\circ\text{C}$ で 1.09% 、 $1\,501^\circ\text{C}$ で 1.43% であり、温度依存性は次式で表される。

$$\log[\% \text{Ti}] = (-6760/T) + 3.965$$

なお、本測定値の妥当性は逆方向からの反応を用いた実

験結果とよく一致することから裏付けられた。

(2) 静置拡散法でつぼごと水中急冷した試料のメタル断面に見られる析出 TiC 粒子の生成原因を、顕微鏡観察と EPMA によるライン分析から詳細に検討した結果、これらの粒子は冷却時の凝固過程で析出したと断定した。また、黒鉛るつぼ壁面近傍に認められた粒子は平衡到達後に析出、成長したものであると判断したが、この場合、低温ほど結晶粒子の成長が大きく、高炉炉底での Ti(N, C) 成長を検討する上での手掛りになると考えられる。

(3) 急速吸引急冷法を用いたアルゴン雰囲気下での Fe-C_{sat}-Ti 系の C 溶解度は、 $1\,350^\circ\text{C}$ で $4.81 + 0.178[\% \text{Ti}]$ 、 $1\,400^\circ\text{C}$ で $4.90 + 0.186[\% \text{Ti}]$ 、 $1\,450^\circ\text{C}$ で $5.03 + 0.181[\% \text{Ti}]$ 、 $1\,500^\circ\text{C}$ で $5.15 + 0.171[\% \text{Ti}]$ である。

(4) メタル中 Ti 濃度と C 溶解度の関係より、C 飽和状態下での相互作用助係数 e_{Ti}^0 を計算すると、 $1\,350^\circ\text{C}$ で -0.205 、 $1\,400^\circ\text{C}$ で -0.209 、 $1\,450^\circ\text{C}$ で -0.200 、 $1\,500^\circ\text{C}$ で -0.195 となり、その温度依存性は次式で表される。

$$e_{\text{Ti}}^0 = (-221/T) - 0.072$$

(5) 本測定実験より得られた熱力学的数値を用いて、 $\text{Ti} + \text{C}_{\text{sat}} = \text{TiC(s)}$ 反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° を計算し、 $-30\,500 + 13.3 T \text{ cal}$ を得た。

文 献

- 1) 樋谷暢男, 田口整司, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 63(1977), p. 1791
- 2) 田口整司, 樋谷暢男, 高田至康, 岡部俠児: 鉄と鋼, 64(1978), p. 691
- 3) 加藤 明, 樋谷暢男, 岡部俠児, 河合隆成, 田口整司, 高橋博保, 田村 栄: 鉄と鋼, 65(1979), S89
- 4) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Giesserei, 14 (1962), p. 21
- 5) F. NEUMANN, H. SCHENCK, and W. PATTERSON: Giesserei, 23 (1959), p. 1217
- 6) 皆川俊則, 井上 亮, 徳田 昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 63(1977), S572
- 7) 成田貴一, 尾上俊雄, 佐藤義智, 宮本 学: 鉄と鋼, 61(1975), S9
- 8) 杉浦三郎, 徳田昌則, 大谷正康, 佐藤良吉: 鉄と鋼, 52(1966), S10
- 9) F. D. DELVE, H. W. MEYER, and H. N. LANDER: Phys. Chem. of Process Metallurgy-Part 2, (1961), p. 1111
- 10) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Wirkungsparemeter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen (1968), p. 23, 20, 26 [Verlag Stahleisen m. b.

- H., Düsseldorf]
- 11) A. RIST and J. CHIPMAN: *Rev. Met.*, 53 (1956), p. 796
 - 12) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, E. STEINMETZ, and B. RUTENBERG: *Arch. Eisenhüttenw.*, 33 (1962), p. 223
 - 13) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: *Trans. Faraday Soc.*, 49 (1953), p. 171
 - 14) S. BAN-YA, J. F. ELLIOTT, and J. CHIPMAN: *Met. Trans.*, 1 (1970), p. 1313
 - 15) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: *Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenslösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen* (1968), p. 39 [Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf]
 - 16) 鈴木健一郎, 三本木貢治: 鉄と鋼, 58(1972), p. 1594
 - 17) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: *Thermochemistry for steelmaking* 2 (1963), p. 619 [Addison-Wesley]
 - 18) 沢村 宏, 盛 利貞, 津田昌利: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 560
 - 19) 千野博孝, 中村 泰, 常富栄一, 瀬川 清: 鉄と鋼, 52(1966), p. 959
 - 20) J. CHIPMAN: *Trans. of the Metallurgical Society of AIME*, 218 (1960), p. 767
 - 21) 古川 武, 加藤栄一: 鉄と鋼, 61(1975), p. 3060