

キーワード：鉄鋼精錬、脱酸、平衡、介在物

1. 緒言

鋼中の酸素や窒素は介在物生成の原因となり、鉄鋼の延性や靱性を劣化させる。鉄鋼材料の高性能化が進む近年、酸素および窒素濃度低減への要求が高まっている。そこで、酸素および窒素との親和力が大きいアルミニウムやチタンを添加し、生成した酸化物および窒化物を分離するという方法が広く用いられている。酸素との親和力が大きく、実際に広く用いられているアルミニウムに比べ、チタンは高価であるが、窒素との親和力が大きいいため、アルミニウムで脱酸を行った後、チタンを添加する Al-Ti 複合脱酸が広く行われている。

しかし、Al-Ti 複合脱酸においては連続 casting 過程での頻繁な浸漬ノズル詰まりが課題となっている。その原因の一つとして Al-Ti 複合脱酸で生成する酸化物系介在物が考えられるが、溶鋼中の Al-O 平衡¹⁾や Ti-O 平衡²⁾に関する詳細な研究が行われている一方、Al-Ti-O 三元系の

溶鋼-酸化物間平衡はほとんど測定されていない。Fig.1 は溶鋼と平衡する各酸化物の平衡定数^{1,2)}、各酸化物の標準生成エンタルピー変化および標準生成エントロピー変化³⁾、Al、Ti、O 間の相互作用助係数^{1,2,4,5)}から計算した安定相状態図である。Fig.1 中の斜線部の濃度範囲で液相が生成し、Al₂TiO₅ と溶鋼は平衡しないと報告がある⁶⁾。しかし、溶鋼と Al₂TiO₅ の平衡は実験的に測定されておらず、Jung ら⁶⁾の報告のように液相が存在し、Al₂TiO₅ と平衡する組成が存在しないかは明らかでない。そこで、本研究では液相の存在の有無を実験的に確かめ、溶鋼中における(1)式の反応の溶鋼中の Al、Ti、O の関係を調べることを目的とする。

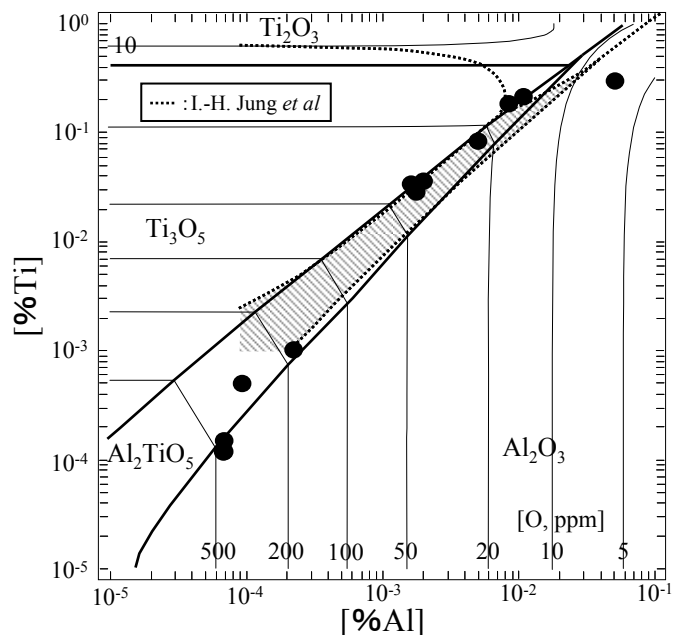
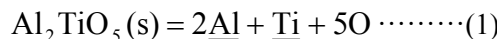


Fig.1 Oxide phase stability diagram equilibrated with molten Fe-Al-Ti-O at 1873 K.



2. 測定原理

(1)式の反応の平衡定数 $K_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}$ は(2)式で表される。

$$K_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} = \frac{a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{O}}^5}{a_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}} \dots\dots(2)$$

ここで、 a_{Al} 、 a_{Ti} 、 a_{O} は 1mass% 基準の Al、Ti、O の活量、 $a_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}$ は純物質基準の Al₂TiO₅ の活量である。Al₂TiO₅ が飽和している場合、 $a_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} = 1$ となり、(3)式が成り立つ。

$$K_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} = a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{O}}^5 \cdots \cdots (3)$$

脱酸が行われる条件では、Al, Ti, Oの濃度が一般に小さいので、活量と濃度の関係は次のように書ける。

$$a_{\text{Al}} = f_{\text{Al}}[\% \text{Al}], \log f_{\text{Al}} = e_{\text{Al}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}] + e_{\text{Al}}^{\text{Ti}}[\% \text{Ti}] + e_{\text{Al}}^{\text{O}}[\% \text{O}] \cdots \cdots (4)$$

$$a_{\text{Ti}} = f_{\text{Ti}}[\% \text{Ti}], \log f_{\text{Ti}} = e_{\text{Ti}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}] + e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}[\% \text{Ti}] + e_{\text{Ti}}^{\text{O}}[\% \text{O}] \cdots \cdots (5)$$

$$a_{\text{O}} = f_{\text{O}}[\% \text{O}], \log f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{Al}}[\% \text{Al}] + e_{\text{O}}^{\text{Ti}}[\% \text{Ti}] + e_{\text{O}}^{\text{O}}[\% \text{O}] \cdots \cdots (6)$$

ここで、 $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$, $e_{\text{Al}}^{\text{Ti}}$, e_{Al}^{O} , $e_{\text{Ti}}^{\text{Al}}$, $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$, e_{Ti}^{O} , e_{O}^{Al} , e_{O}^{Ti} , e_{O}^{O} は相互作用助係数であり、既往の研究^{1,2,4,5)}において Table1 のように測定されている。(3)式から(7)式が得られ、固体 Al_2TiO_5 と平衡する溶鋼中の Al, Ti, O 濃度を測定することで、(1)式の反応の平衡定数を求めることができる。

Table1 Interaction coefficients.

$e_i^j (j \rightarrow)$	Al	Ti	O
Al	80.5/T	0.004 at 1873 K	-9720/T+3.21
Ti	0.0037 at 1873 K	212.2/T-0.064	2.993 e_{O}^{Ti} -0.00865
O	-5750/T+1.90	701/T+0.0344	-1750/T+0.76

$$\log K_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} = (2 \log f_{\text{Al}} + \log f_{\text{Ti}} + 5 \log f_{\text{O}}) + (2 \log[\% \text{Al}] + \log[\% \text{Ti}] + 5 \log[\% \text{O}]) \cdots \cdots (7)$$

3. 実験方法

電解鉄約 150g を MgO るつぼ(外径 38mm, 内径 26mm, 高さ 123mm)に装入し、反応管に石英管を用いた高周波誘導加熱炉に設置した。Ar ガスを流量 400cm³/min で導入し、1600℃に加熱・溶解後、金属 Al を添加し、2分後に金属 Ti を添加した。10分後にるつぼごと水冷し、Fe-Al-Ti 合金を作製した。

試薬 Al_2O_3 と TiO_2 を化学量論比で 1:1 に秤量混合し、約 20g を Al_2O_3 るつぼ(外径 38mm, 内径 34mm, 高さ 45mm)に入れ、1550℃で 24h 焼成して Al_2TiO_5 粉末を作製した。 Al_2TiO_5 粉末をペレット(直径 18mm, 厚さ 1mm)に成形し、 Al_2O_3 るつぼ(外径 38mm, 内径 34mm, 高さ 45mm)に入れ、1550℃で 24h 焼成して Al_2TiO_5 ペレットを作製した。

Fe-Al-Ti 合金約 30g と Al_2TiO_5 ペレットを Al_2O_3 るつぼ(外径 38mm, 内径 34mm, 高さ 45mm)に入れ、タングステン線で吊るし、 Al_2O_3 反応管(外径 60mm, 内径 52mm, 長さ 1000mm)の上部に装入した。反応管内を Ar ガスで置換した後、Ar + 3% H_2 ガスを流量 200cm³/min で導入し、反応管内が Ar + 3% H_2 ガスで置換された後、試料をるつぼごと下ろし、1600℃に保持した。3時間経過後、るつぼごと反応管上部に引き上げ、蓋をしたまま Ar ガスを吹き付けて急冷した。ICP 発光分光分析法により合金中 Al, Ti 濃度を、不活性ガス融解赤外線吸収法により鉄中 O 濃度を分析した。

4. 結果および考察

Table2 に実験前後の Fe-Al-Ti-O 中の Al, Ti, O 濃度の分析結果および Al_2TiO_5 , Al_2O_3 の平衡定数の値を示す。ここで、 $K_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ は $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al} + 3\text{O}$ の反応の平衡定数であり、 Al_2O_3 と平衡する溶鋼中の Al, O 濃度を測定することで求めた。Fig.2 は Sample1 の実験後の Al_2TiO_5 ペレットの XRD 分析結果である。すべての実験後ペレットに Al_2TiO_5 および Al_2O_3 のピーク

が存在した。実験には Al_2O_3 りつぽを用いており、実験時に合金と固体 Al_2TiO_5 、 Al_2O_3 が共存していることを確認した。Table2 に示す実験後の Al, Ti 濃度の分析結果を Fig.1 に示す。

Table2 Composition of the Fe-Al-Ti-O before experiment.

Experimental number	Al content (ppm)	Ti content (ppm)	O content (ppm)	Al content (ppm)	Ti content (ppm)	O content (ppm)	K	
							Al_2O_3	Al_2TiO_5
Ex.1	162.2	2895.6	34.8	16.3	342.4	50.6	3.00×10^{-13}	2.41×10^{-19}
Ex.2	270.3	1830.0	40.9	0.74	1.5	249.0	2.5×10^{-14}	5.5×10^{-21}
Ex.3	326.8	1386.6	44.9	0.94	5.1	145.0	2.3×10^{-14}	2.4×10^{-21}
Ex.4	341.4	444.0	59.5	0.66	1.2	203.0	2.9×10^{-14}	1.3×10^{-21}
Ex.5	141.8	379.7	131.0	0.67	1.3	272.0	6.8×10^{-14}	6.1×10^{-21}
Ex.6	161.4	2010.6	15.5	2.2	10.2	82.6	2.5×10^{-14}	1.7×10^{-21}
Ex.7	985.0	3007.7	11.1	505.9	2803.3	50.5	1.09×10^{-10}	3.90×10^{-16}
Ex.8	985.0	3007.7	11.1	105.8	2051.4	60.2	1.31×10^{-11}	6.70×10^{-17}
Ex.9	1078.3	2875.5	27.7	48.2	878.7	46.7	1.77×10^{-12}	2.86×10^{-18}
Ex.10	1078.3	2875.5	27.7	17.4	286.7	54.6	4.30×10^{-13}	3.43×10^{-19}
Ex.11	1036.1	1672.0	8.6	19.9	359.5	38.6	2.73×10^{-14}	3.59×10^{-21}
Ex.12	1088.4	3875.1	8.0	84.3	1835.6	47.3	7.00×10^{-13}	6.07×10^{-19}

Ex.7 において、実験時間内に平衡に達しなかったと考え、Ex.7 以外の実験結果を用いて 1600°C における(1)式の反応の ΔG° の平均値を求めると、 680000 J/mol となる。この値は既往の研究の結果から求めた 684000 J/mol と良い一致を示している。

5. 結言

- ・溶鋼と固体 Al_2TiO_5 、 Al_2O_3 を平衡させ、固体 Al_2TiO_5 と平衡する溶鋼組成を測定した。
- ・固体 Al_2TiO_5 と平衡する溶鋼組成の存在を確認した。
- ・(1)式で表される反応の ΔG° は 1600°C で 680000 J/mol であった。

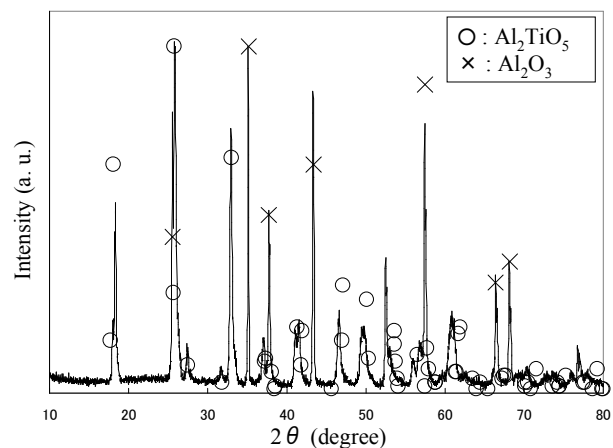


Fig.2 XRD pattern of Al_2TiO_5 pellet after experiment with JCPDS reference data for Al_2TiO_5 and Al_2O_3 .

文献

- 1) 伊東裕恭、日野光元、萬谷志郎：鉄と鋼, 83 (1997), 773.
- 2) Woo-Yeol Cha, Takahiro Miki, Yasushi Sasaki and Mitsutaka Hino: *ISIJ Int.*, 48 (2008), 729.
- 3) E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York, (1980), 5, 22.
- 4) The 19th Committee on the Steelmaking, The Japan Society for the Promotion of Science (ed): *Steelmaking Data Sourcebook*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1988), 45, 279.
- 5) Guo Yuanchang and Wang Changzhen: *Metall. Material Trans. B*, 21B (1990), 543.
- 6) In-Ho Jung, Gunnar Eriksson, Ping Wu and Arthur Pelton: *ISIJ Int.*, 49 (2009), 1290.

【論文・学会発表】

第 159 回 日本鉄鋼協会春季講演大会 「溶鋼の Al-Ti 脱酸の熱力学」(発表予定)