

(73)

チタン酸化物に関する熱力学的研究

(溶鋼のチタン脱酸に関する基礎的研究-I)

東北大学大学院工学研究科 ○鈴木 健一郎

東北大学選鉱製錬研究所 三本木 貢治

1. 緒言 溶鋼のチタン脱酸については多くの研究が行われているが、溶鋼中のチタン、酸素間の平衡関係を明らかにするには解決すべき問題点が多い。すなわち、1) 脱酸生成物、 TiO_x の組成が溶鋼中のチタン濃度に対応して $x=2 \sim 1$ と著しく変化し、この組成領域では多くの非化学量論的チタン酸化物が存在するのに対し、その標準生成自由エネルギー、 ΔF_f° は化学量論的組成における測定値があるのみで、その精度は不十分であるため、 $Fe-Ti-O$ 系の平衡実験結果を正確に解析するのは困難であること、2) 実験的には、溶融 $Fe-Ti$ 合金の酸素ポテンシャルが低く、 TiO_x の耐火材料との反応性が大きいこと、ため平衡系を達成させることが困難であり、平衡関係を精度よく測定するには $\pm 1ppm$ 程度の高精度で試料の酸素分析を行う必要があることなどが問題点として挙げられる。著者らはこれらの問題点に関する実験的検討を平行して進めているが、ここでは一連のチタン酸化物系における平衡酸素分圧の測定結果について述べる。

2. 実験方法 TiO_2 基固溶体を固体電解質としてその両側に基準極(Fe, FeO 極など)および状態図上で隣接する $Ti-O$ 系の二相共存試料を接する酸素濃度電池を構成した。固体電解質の組成は $TiO_2-10mol\% Y_2O_3$ で Ti の硝酸塩、 Y_2O_3 と出発試料として調整し、直径15mmのタブレットに加圧成形後1900℃、6時間焼成した。チタン酸化物試料は Ti 粉末と TiO_2 粉末を配合し、直径9mmのタブレットに成形後真空中で1300~1600℃、3~10時間焼成したものである。電池は縦型シリコン坩堝中でいわゆるサンドイッチ型とし、 Ar ガスは露点-60℃以下のものを上下の電極へ Fe 製パッキングで分割して流入させ、電極近傍の Ti, Zr ゲッターでさらに洗浄した。

3. 実験結果および考察 TiO_{2n-1} ($n=1 \sim 5$)の二相共存試料と基準極の間の起電力値の温度変化を図1に示す。同図中の直線Cは直線Aおよび直線Bの差に相当する直線Hと $\pm 2mV$ で一致し、電池の動作にはかなりの再現性があることを確認した。また、直線Cとこれに対応する起電力値の従来の熱力データからの計算値、直線Gの間にはかなりの差があるが、これは直線Gの算出時に TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5 の均一相領域内における平衡酸素分圧の変化を無視したことによることは明らかである。均一相領域内の平衡酸素分圧の組成による変化は均一相領域の中が広い TiO については言うまでもなく、かなり狭い Ti_3O_5 についても無視できないことは図1における直線EおよびDから明らかであり、均一相領域の両端における平衡酸素分圧の差を1600℃で試算すると TiO, Ti_3O_5 について常用対数値でそれぞれ4.70および1.80となる。 TiO_{2-y} ($y \leq 0.2$)の平衡酸素分圧の測定結果は H_2O-H_2 混合ガスとの平衡実験によるBogdanovaらの測定値(1030℃)とよく一致していた。

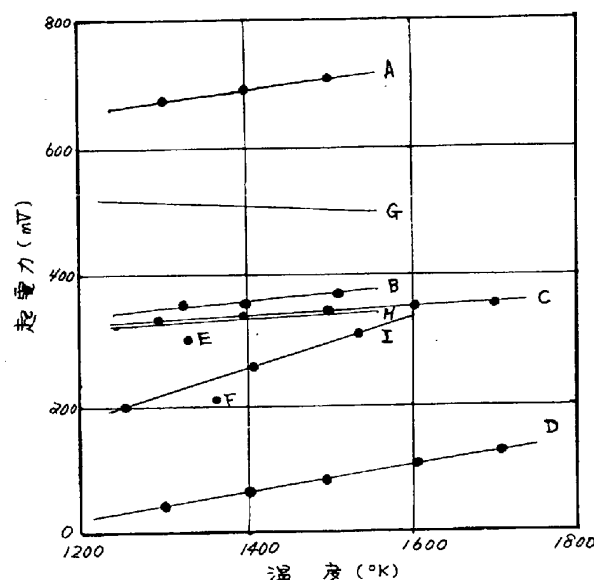


図1 一対の電池の起電力値の温度変化

A: $TiO, Ti_2O_3/SE/Fe, FeO$, B: $Ti_2O_3, Ti_3O_5/SE/Fe, FeO$
 C: $TiO, Ti_2O_3/SE/Ti_2O_3, Ti_3O_5$, D: $Ti_2O_3, Ti_3O_5/SE/Ti_3O_5, Ti_4O_7$, E: $Ti_3O_5, Ti_4O_7/SE/Fe, FeO$, F: $Ti_4O_7, Ti_5O_9/SE/Fe, FeO$, H: $Ti_2O_3, TiO/SE/Ti_2O_3, TiO$
 G: 化学量論的酸化物(TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5)に対する熱力データを用いて算出した Ti_2O_3 の相境界の平衡酸素分圧に対応する起電力値の温度変化
 H: 直線A, Bの差