

製鋼温度における Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系 酸化物状態図の決定

溝口 利明*・上島 良之*

Determination of the Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 Phase Diagram at Steelmaking Temperature

Toshiaki MIZOGUCHI and Yoshiyuki UESHIMA

Synopsis : In order to make the basis of oxide inclusion study containing titanium in the calcium treated steel, Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 phase diagram was investigated by diffusion couple experiments and high temperature equilibrium experiments. Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 phase diagram has been determined at 1600°C and 1550°C, under $P_{\text{O}_2} = 10^{-14}$ - 10^{-15} atm, which corresponds to dissolved oxygen content in deoxidized molten steel. In this system, liquid phase region, possibly forming plastic spherical inclusion, becomes narrower when Ti_2O_3 content is more than approximately 20 wt%. This region is also notably diminished when the temperature drops from 1600 to 1550°C. The reliability of the results measured in this work was confirmed by a good agreement of liquidus line and solid solubility with previous works.

Key words: phase diagram; inclusion; titanium oxide; Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 .

1. 緒言

Al脱酸溶鋼をCa処理することにより、介在物を低融点のカルシウムアルミネートに制御し、アルミナクラスターを無害化することは良く知られている¹⁾。しかしながら、この鋼中にTiを含む場合に生成する Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系介在物に関する状態図の研究は少なく、極めて限定された組成範囲での報告^{2,3)}しかない。そこで、本研究では脱酸溶鋼の酸素分圧下で、製鋼温度における本系の液相と固相の平衡関係を全組成範囲で測定した。また、得られた結果を従来報告と比較し、妥当性を検討した。

2. 実験方法

(1) 拡散対実験と高温平衡実験

タンマン炉を使って拡散対実験と高温平衡実験を行った。実験中は炉内に純度99.998%以上のArガスを5L/minで導入した。

拡散対実験における試料の模式図をFig. 1(a)、実験条件をTable 1に示す。 Al_2O_3 飽和域では以下に述べる Ti_2O_3 - Al_2O_3 - CaO プリメルト酸化物2gを外径6mm、内径4mm、高さ100mmの純 Al_2O_3 管に入れた。 Ti_2O_3 あるいはCaO飽和域ではプリメルト酸化物2gを直径1~2mmの純 Ti_2O_3 または純CaO 0.5~1gと混合してから、外径9mm、内径6mm、高さ85mmの黒鉛管に装入した。これらの拡散対を外径25mm、内径20mm、高さ145mmの密閉黒鉛

ホルダー内に入れた。溶鋼中の酸素分圧下において、1600°Cで5時間接触させた後、Arガスで急冷した。Arガス冷却した理由は、CaOは吸湿性があり、水と反応するためである。用いた Ti_2O_3 - Al_2O_3 - CaO 酸化物組成は $\text{Ti}_2\text{O}_3=0\sim80$ wt%, $\text{CaO}=20\sim60$ wt%, $\text{Al}_2\text{O}_3=0\sim55$ wt%の範囲であり、1600°Cで完全熔融する組成領域である。純 Al_2O_3 または黒鉛の細管を使用したのは、熔融酸化物の熱対流抑制と固液2相共存時の重力偏析抑制のためである。反応後の拡散対の断面を鏡面研磨して、SEM-EDSで生成相を同定した。

高温平衡実験における試料の模式図をFig. 1(b)、実験条件をTable 2に示す。所定組成の Ti_2O_3 - Al_2O_3 - CaO プリメルト酸化物20gを、拡散対実験と同様、密閉黒鉛ホルダー内に入れ、1650°Cで一旦熔融させた。その後、5°C/分で1550°Cまたは1600°Cまで冷却し、3時間加熱した後、Arガスで急冷した。 Ti_2O_3 - Al_2O_3 - CaO プリメルト酸化物の組成は、 $\text{Ti}_2\text{O}_3=6\sim85$ wt%, $\text{CaO}=10\sim60$ wt%, $\text{Al}_2\text{O}_3=0\sim65$ wt%の範囲である。実験後の試料を破碎後、断面を鏡面研磨し、SEM-EDSとX線回折で生成相を同定した。

平衡到達時間の決定には61 wt% Ti_2O_3 -32 wt% CaO -7 wt% Al_2O_3 プリメルト酸化物を使用した。前述のように1650°Cに一旦加熱後、1600°Cまで冷却し、0~5時間保持後に、密閉黒鉛ホルダーごと炉外に取り出し、Arガスで急冷した。一部の実験ではArガス冷却の代わりに水冷した。実験後の試料を破碎後、断面を鏡面研磨し、SEM-EDSで晶出相のサイズと組成を分析した。

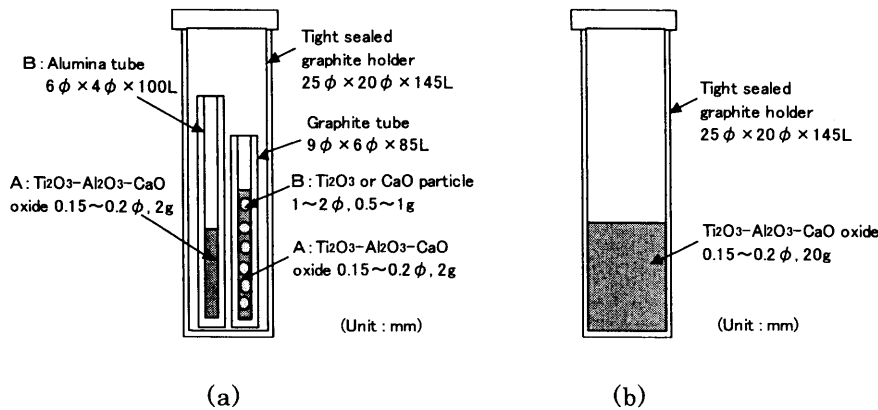


Fig. 1. Schematic view of (a) diffusion couple experiment and (b) high temperature equilibrium experiment.

Table 1. Experimental conditions for diffusion couple experiment.

Temperature	1600±1°C
Holding time	5hrs
Diffusion couple A-B	
: oxide A	Ti ₂ O ₃ -CaO-Al ₂ O ₃ oxide, 2g (0~80wt%)Ti ₂ O ₃ - (20~60wt%)CaO- (0~55wt%)Al ₂ O ₃
: oxide B	Al ₂ O ₃ tube, Ti ₂ O ₃ or CaO particles
P _{O₂} of atmosphere in graphite holder	10 ⁻¹⁴ ~10 ⁻¹⁵ atm
Quench	Ar gas cooling

Table 2. Experimental conditions for high temperature equilibrium experiment.

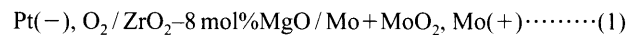
Temperature	1600±1°C, 1550±1°C
Holding time	3hrs
Oxide composition	(6~85wt%)Ti ₂ O ₃ - (10~60wt%)CaO- (0~65wt%)Al ₂ O ₃
weight	20g
P _{O₂} of atmosphere in graphite holder	10 ⁻¹⁴ ~10 ⁻¹⁵ atm
Quench	Ar gas cooling

プリメルト酸化物は以下の通り作製した。Fig. 1(b) に示す高温平衡実験と同様の密閉黒鉛ホルダー内で、所定組成に混合した Ti_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 粉末を 1700°C で 30 分保持して一旦熔融させた。その後、ホルダーごと炉外に取り出し、直ちに Ar ガスで急冷した。得られた急冷粉末を 125 メッシュ以下に粉碎して、粒径 0.15~0.2 mm に調整した。原料の酸化物粉末の純度は Ti_2O_3 が 99.8% 以上、 Al_2O_3 が 99.975% 以上、 CaO が 99.9% 以上で、いずれも市販の試薬を用いた。

(2) 密閉黒鉛ホルダー内の P_{O_2} 測定

密閉黒鉛ホルダー内の雰囲気酸素分圧をジルコニア酸素センサーにより測定した。高温平衡実験と同様に、Ar 雰囲気下で 1600°C に保持したタンマン炉内の密閉黒鉛ホルダーに酸素センサーを 2 分間入れ、酸素分圧を測定した。密閉黒鉛ホルダーは予め 1600°C で 2 時間加熱し、酸素センサーの先端がホルダー底から 10 mm 上部の試料中心位置になるように調整した。用いた酸素センサーの電池構成は (1) 式であり、固体電解質は $\text{ZrO}_2\text{-8 mol}\%\text{MgO}$ 、参照極は

Mo/MoO_2 である。参照極側の電極は Mo、測定極側の電極は Pt である。



3. 結果と考察

(1) 密閉黒鉛ホルダー内の P_{O_2}

Mo-Pt 間の熱起電力値 E_{th} ((2) 式) を除いた小型酸素センサーによる密閉黒鉛ホルダー内の起電力真値 E は、2 回の測定で 135 mV と 149 mV であった。起電力は測定が安定した 1~2 分の平均値を使った。

起電力真値 E から、以下の式を用いて雰囲気中の P_{O_2} を求めた。

$$E_{th} \text{ (mV)} = -22.1 + 0.040T \cdots \cdots (2)^{(4)}$$

$$E = RT/F$$

$$\ln((P_{\text{O}_2}(\text{Mo/MoO}_2)^{1/4} + P_e^{1/4}) / (P_{\text{O}_2}(\text{g})^{1/4} + P_e^{1/4})) \cdots \cdots (3)^{(5)}$$



$$\log P_{\text{O}_2}(\text{Mo/MoO}_2) = -26619.3/T + 6.774 \cdots \cdots (5)^{(4)}$$

$$\log P_e = -85000/T + 29.2 \quad \text{for } \text{ZrO}_2\text{-8 mol}\%\text{MgO} \cdots \cdots (6)^{(6)}$$

ここで、 E は酸素濃度電池の起電力真値、 R はガス定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 $P_{\text{O}_2}(\text{g})$ は密閉黒鉛ホルダー内の P_{O_2} 、 $P_{\text{O}_2}(\text{Mo/MoO}_2)$ は Mo/MoO₂ 参照極の P_{O_2} 、 P_e は電子伝導パラメーターである。

今回測定した起電力真値 E の 135 mV と 149 mV から見積った酸素分圧は、(3) 式~(6) 式から $P_{\text{O}_2} = 2.5 \times 10^{-14}$ atm と 4.3×10^{-15} atm であり、この酸素分圧は溶鉄中 2~6 ppm⁽⁷⁾ の溶存酸素濃度に相当することを確認した。

一方、溶鋼の Ti 脱酸において、溶鋼中の Ti 濃度が約 0.02 wt% の場合に Ti_2O_3 が生成することが分かっている⁽⁸⁾。そこで、純度 99.8% 以上の粉末 Ti_2O_3 試薬を、1600°C の同

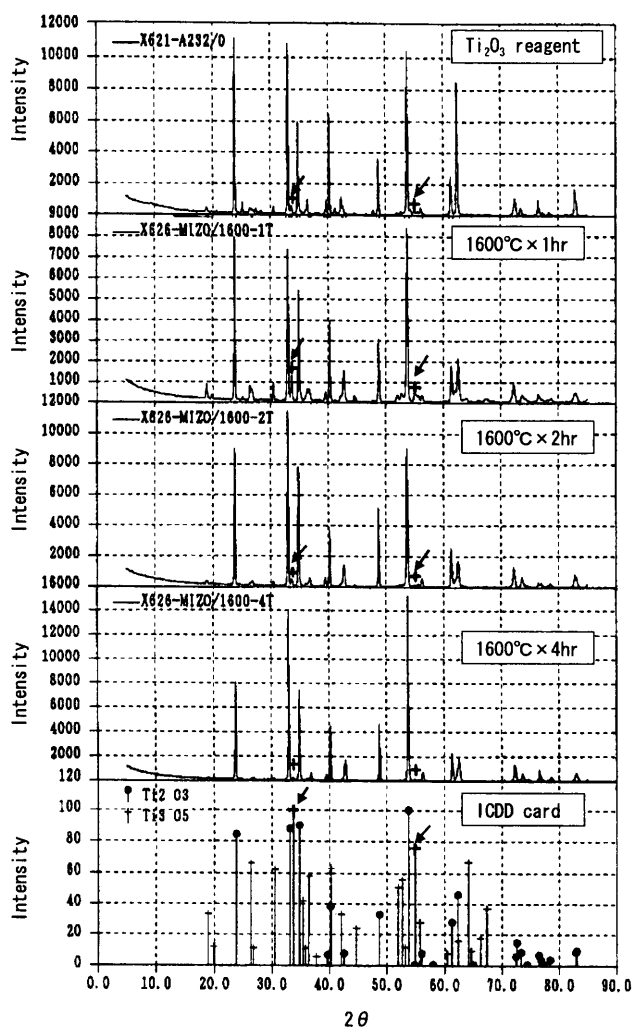


Fig. 2. Stability of Ti_2O_3 in tight sealed graphite holder. (●: Ti_2O_3 , +: Ti_3O_5 , +: first and second peaks of Ti_3O_5).

じ密閉黒鉛ホルダー内で保持して、 Ti_2O_3 相の安定性を調査した。加熱前と加熱後4時間まで保持した場合のX線回折ピークをFig. 2に示す。試薬には Ti_2O_3 粉末中に若干の Ti_3O_5 が含まれるが、この Ti_3O_5 は 1600°C 、4時間の加熱で分解して全量 Ti_2O_3 に変化した。この結果からも、本実験の密閉黒鉛ホルダー内では脱酸溶鋼中の酸素分圧が実現できていたことが確認できた。

(2) 高温平衡実験における平衡到達時間の決定

61 wt% Ti_2O_3 -32 wt% CaO -7 wt% Al_2O_3 酸化物を 1650°C に一旦加熱後、 1600°C に冷却、保持し、Arガス急冷した実験後の試料断面をFig. 3に示す。どの保持時間においても、粗大な均一組織の固相と微細急冷組織が観察された。前者を初晶、後者を 1600°C における液相と判断した。保持時間が長くなると初晶サイズは増大したが、1時間以降はほぼ一定であった。初晶は $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 相で組成は保持時間に依らず一定であった。液相組成は1時間以降ほぼ一定であった。以上の結果から、 1600°C 保持後、1時間で平衡に到達していたと考えられるが、十分な平衡状態を得るため、高温平衡実験での保持時間は3時間とした。なお、ガス冷却と水冷で平衡相の同定結果は同じであった。

(3) Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系酸化物の相平衡

拡散対実験後の試料断面と生成相の観察結果の例をFig. 4に示す。組織は試料高さ方向で均一であった。本試料では60 wt% Ti_2O_3 -20 wt% CaO -20 wt% Al_2O_3 プリメルト酸化物と純アルミナを 1600°C で5時間接触させた (Fig. 4(d)のP点とC点)。図中のA相は、Fig. 4(c)に示すとおり微細急冷組織であったので液相と判断した。B相、C相は均一組織の固相であり、組成からそれぞれ $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 であった。また、各相の組成は各相中で均一であった。これらの相を状態図上にプロットしてFig. 4(d)に示す。ここで、

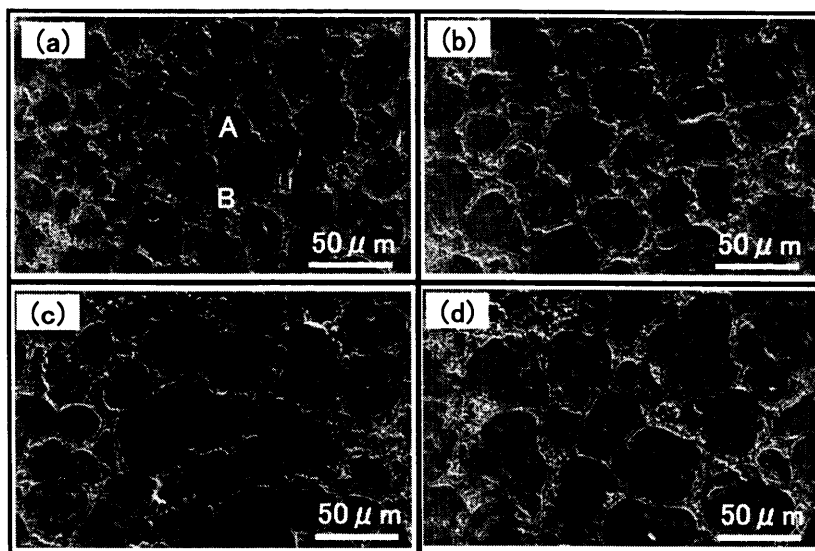


Fig. 3. Microstructure of samples, having a composition of 61 wt% Ti_2O_3 -32 wt% CaO -7 wt% Al_2O_3 , obtained by high temperature equilibrium experiment with holding time of (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 5 h at 1600°C . Samples were quenched by Ar gas. Region A and B correspond to $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ and liquid phases existing at 1600°C . In region B, fine microstructure was observed.

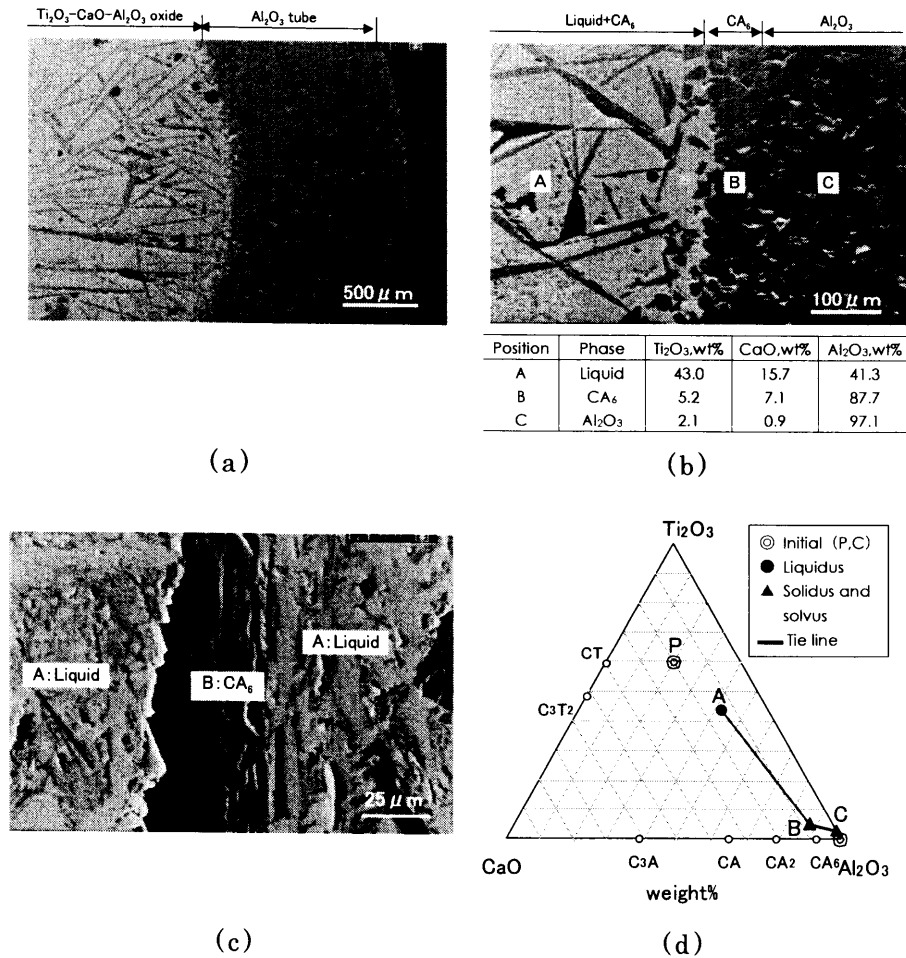


Fig. 4. Observed phases in a sample with two phase equilibrium after the diffusion couple experiment of 60 wt% Ti_2O_3 -20 wt% CaO -20 wt% Al_2O_3 oxide and pure Al_2O_3 at $1600^\circ\text{C} \times 5\text{h}$ under $P_{\text{O}_2} = 10^{-14}$ - 10^{-15} atm. (a) Polished section of a specimen. (b) Enlarged image of Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 oxide/ Al_2O_3 tube boundary. (c) Enlarged image of the liquid+ CA_2 region. (d) Plots of initial and measured phase compositions.

隣接するA相とB相，B相とC相間に共軛線を結ぶことができる。同様に測定した純 Ti_2O_3 または純 CaO との拡散対結果を合せてFig. 5に示す。液相組成の50 wt% Ti_2O_3 -13 wt% CaO -37 wt% Al_2O_3 と Ti_2O_3 ， $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ の各固溶体間の3相平衡以外は，隣接2相で共軛線を引いた。3相平衡の拡散対試料断面をFig. 6に示す。Fig. 6(b)に示すように，3相平衡の領域では針状の粗大な Ti_2O_3 と $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ が観察された。その周りは微細急冷組織であり，この部分を2相平衡の場合と同様に液相と判断した。

次に高温平衡実験後の試料断面と生成相の観察結果の例をFig. 7に示す。組織は試料採取位置に依らず均一であった。本試料はFig. 7(b)中P点の初期組成59 wt% Ti_2O_3 -30 wt% CaO -11 wt% Al_2O_3 であり， 1600°C で3時間保持した後，急冷したものである。A相は粗大な均一組織の固相，B相は微細急冷組織であった。組成からA相が $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ ，B相が液相の2相平衡と判断した。従って，共軛線はFig. 7(b)のように示される。このように決めた 1600°C と 1550°C における高温平衡実験の全ての結果をFig. 8に示す。

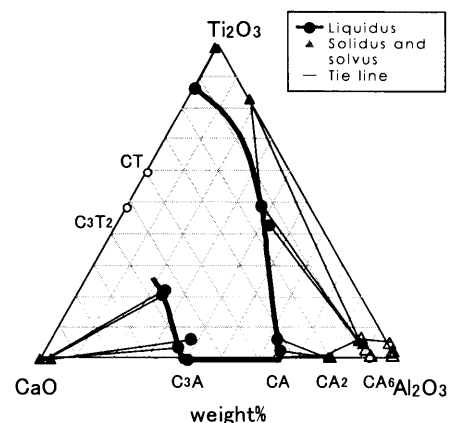


Fig. 5. Result of diffusion couple experiments at 1600°C under $P_{\text{O}_2} = 10^{-14}$ - 10^{-15} atm.

拡散対実験と高温平衡実験の結果を合せてFig. 9に示す。 1600°C における拡散対実験で決めた液相線と高温平衡実験の液相線は矛盾が無く，両方の結果を合せて相境界を決定した。本結果から Ti_2O_3 が約20%以上含有すると軟質球形介在物をつくる液相1相範囲が狭まること，さらに

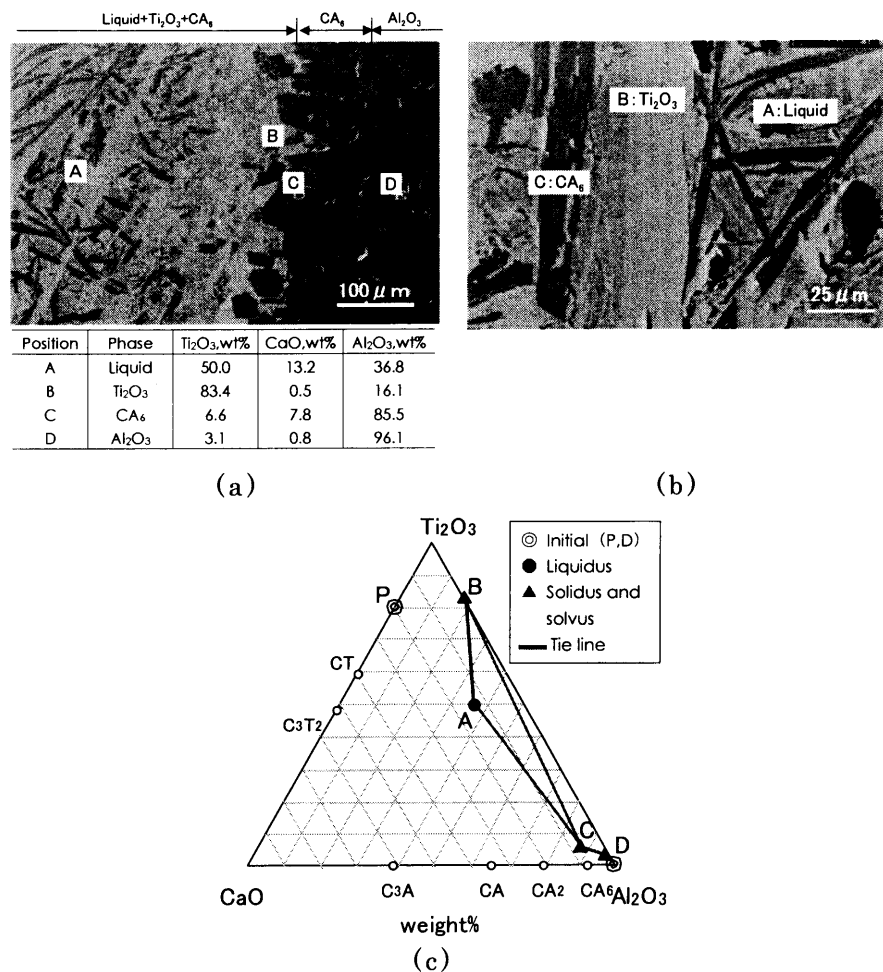


Fig. 6. Observed phases with three phase equilibrium after the diffusion couple experiment of 80 wt%Ti₂O₃-20 wt%CaO oxide and pure Al₂O₃ at 1600°C×5 h under $P_{O_2}=10^{-14}$ - 10^{-15} atm. (a) Polished section of a specimen. (b) Enlarged image of the liquid+Ti₂O₃+CA₆ region. (c) Plots of initial and measured phase compositions.

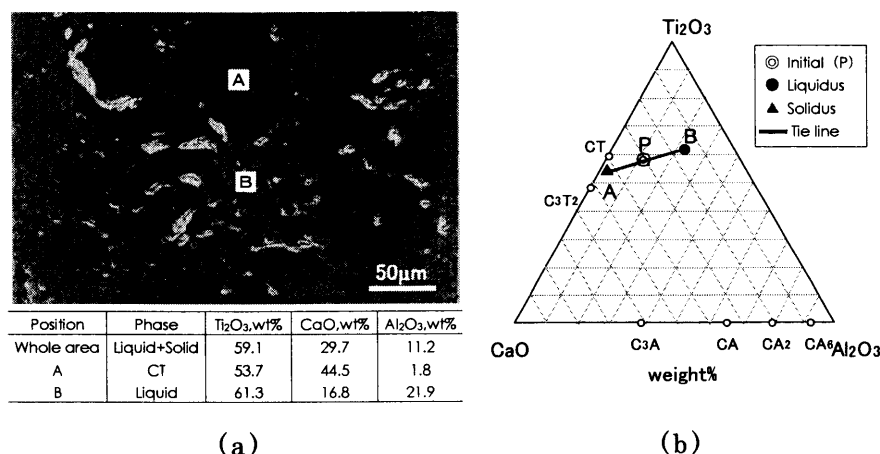


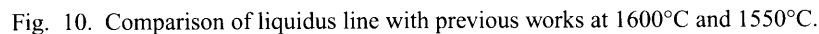
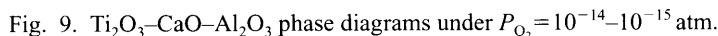
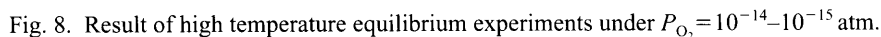
Fig. 7. Observed phases in a sample after a high temperature equilibrium experiment of 59 wt%Ti₂O₃-30 wt%CaO-11 wt%Al₂O₃ at 1600°C×3 h under $P_{O_2}=10^{-14}$ - 10^{-15} atm. (a) Polished section of a specimen. (b) Plots of initial and measured phase compositions.

温度低下すると顕著に縮小することが分かった。

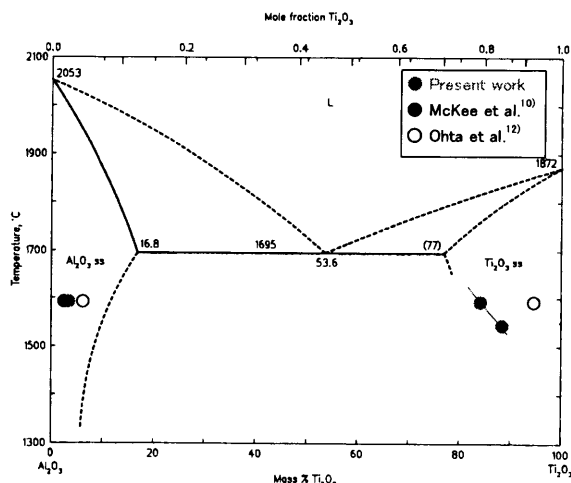
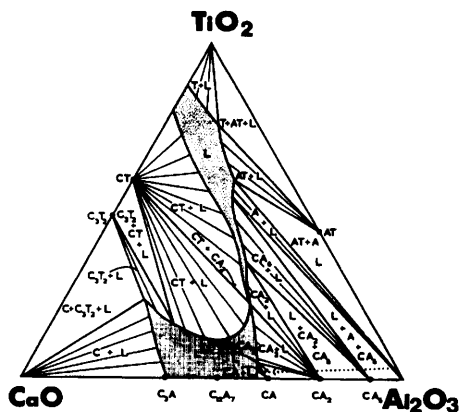
(4) 従来研究との比較

限られた組成範囲ではあるが、Ti₂O₃-CaO-Al₂O₃系の1600°Cと1550°Cの液相線がNityanandら²⁾とUedaら³⁾によって報告されている。Fig.10に本研究との比較を示

す。今回得られた結果は、Ti₂O₃が7~15 wt%、CaOが40~48 wt%、Al₂O₃が44~48 wt%の範囲で良く一致した。一方、CaO・TiO₂相へのAl₂O₃の溶解度は、今回の結果が1600°Cと1550°Cにおいて4~6 wt%であり、Imlachら⁹⁾の結果の5~7 wt%と一致した。



$P_{O_2}=10^{-14}\text{--}10^{-15}\text{ atm}$ で測定した本結果を、空气中で測定された $\text{TiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系酸化物状態図⁹⁾ (Fig.12)と比較する。 $\text{TiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ 系では TiO_2 が 20 wt% 以上では液相領域

Fig. 11. Ti_2O_3 - Al_2O_3 phase diagram.¹¹⁾Fig. 12. TiO_2 - CaO - Al_2O_3 phase diagram at 1600°C.⁹⁾

域は僅かであるが、 Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系では広がった。また、 TiO_2 - Al_2O_3 線上に存在する中間化合物 TiO_2 - Al_2O_3 相は Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系では観察されなかった。これは、Belon

ら¹¹⁾の Ti_2O_3 - Al_2O_3 系の報告と一致する。 TiO_2 - CaO - Al_2O_3 系では Al_2O_3 固溶体が液相と平衡するが、 Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系では液相と平衡する Al_2O_3 固溶体は存在しないことが分かった。

以上、限定された範囲ではあるが、本研究は従来報告と良く一致することが分かった。従って、今回の測定結果は妥当と考えられる。

4. 結言

Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系の酸化物拡散対と高温平衡実験により、脱酸溶鋼中の酸素分圧である $P_{\text{O}_2}=10^{-14}$ - 10^{-15} atmの下で、製鋼温度における Ti_2O_3 - CaO - Al_2O_3 系酸化物状態図を決定した。 Ti_2O_3 を約20 wt%以上含有すると液相1相領域が狭まることが分かった。また、液相線と固溶体の溶解度を従来報告と比較し、今回の測定結果は妥当であることを確認した。

文 献

- 1) 例えば、梶岡博幸：取鍋精錬法，地人書館，東京，(1997)，200.
- 2) N.Nityanand and H.A.Fine: *Metall. Trans. B*, **14B** (1983), 685.
- 3) S.Ueda, K.Takemoto, T.Ikeda and M.Maeda: *ISIJ Int.*, **40** (2000), Suppl., S92.
- 4) M.Iwase, M.Yasuda and T.Mori: *Electrochim. Acta*, **24** (1979), 261.
- 5) H.Schmalzried: *Z. Phys. Chem.*, **38** (1963), 87.
- 6) M.Sasabe, J.Z.Hua, C.Furuta, H.Matsushige, T.Nagatsuka, Y.Kikuchi, T.Takaoka and Y.Kawai: *Tetsu-to-Hagané*, **78** (1992), 53.
- 7) 製鋼反応の推奨平衡値，改訂増補，昭和59年11月，日本学術振興会製鋼第19委員会編，254.
- 8) Y.Ueshima, H.Yuyama, S.Mizoguchi and H.Kajioka: *Tetsu-to-Hagané*, **75** (1989), 501.
- 9) J.A.Imlach and F.P.Glasser: *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **67** (1968), 581.
- 10) W.D.McKee, Jr. and E.Aleshin: *J. Am. Ceram. Soc.*, **46** (1963), 51.
- 11) L.Belon and H.Forestier: *C. R. Acad. Sci. Paris*, **258** (1964)27, 4282.
- 12) M.Ohta and K.Morita: *ISIJ Int.*, **42** (2002), 474.