

Al-Ti 脱酸により生成する Al-Ti 系酸化物の 1873 K および 1473 K での存在形態

研究代表者 東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻 講師 松浦宏行

1. 諸言

Ti 添加鋼は、Ti による成形性、非時効性、オーステナイト結晶粒成長抑止、フェライト組織微細化促進等の各種鋼材特性の性能向上や費用対効果の観点から、自動車用鋼板、船舶用厚鋼板、ステンレス鋼など様々な分野で広く用いられている。鋼材中で Ti は酸化物、窒化物、炭化物、硫化物等の種々の非金属介在物を形成し、さらに酸化物の場合は鋼組成によって Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 TiO などの様々な形態となることが知られている。

Ti は酸素との親和力が大きいため、通常は脱酸プロセスによって溶鋼中酸素を除去したのちに添加される。脱酸材の一つである Al は強力な脱酸材であり、頻繁に用いられる。Al に比較して Ti は高価な副原料であるため、Ti 脱酸反応の進行による Ti の収率低下を避けるために Al 脱酸-Ti 添加が一般的に行われている。したがって、Al-Ti 脱酸プロセスは二次精錬で頻繁に用いられるプロセスの一つである。二次精錬温度での Al 脱酸反応や Ti 脱酸反応に関する熱力学についてはこれまで詳細な研究が行われている一方、Al-Ti 脱酸反応については完全に解明されていない。Ruby-Meyer ら¹⁾は IRSID スラッグモデルをもとにした多相平衡計算コード CEQCSI²⁾を用いて 1793 K における Fe-Al-Ti 溶鋼と平衡する安定酸化物相図を計算した。状態図によると溶鋼組成によって Al_2O_3 、 Ti_2O_3 、 Al_2TiO_5 、もしくは Al_2O_3 - TiO_x 系液相酸化物が生成する。一方、Jung ら³⁾は FACT データベースと FactSage ソフトウェアを用いて 1873 K における同様の安定相図を報告しており、Ruby-Meyer らによる安定相図中に示されていない Ti_3O_5 相の安定領域を示した一方、液相酸化物の安定領域は存在しないと報告した。本安定相図は計算に用いるデータベースを再検討したうえで改めて計算され、 Al_2O_3 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、および液相酸化物の安定領域が示された⁴⁾。Kim ら⁵⁾も同様に 1873 K における Fe-Al-Ti 系溶鋼と平衡する安定酸化物相図を報告し、 Al_2O_3 、 Ti_2O_3 、および Ti_3O_5 の安定領域を示したが、他の相や液相酸化物は存在しないと報告した。以上のように、溶鋼と平衡する Al-Ti-O 系酸化物の安定相については未だ不明な点が多いのが現状である。

Ti を含有する非金属介在物の安定性は、Ti が酸化物のみならず窒化物、炭化物、硫化物およびそれらの固溶体など様々な化合物を形成することからより複雑であることが予想されるが、これらは通常二次精錬温度では観察されない。固相の鋼中における非金属介在物の挙動は鋼材組織と機械的特性の関係を理解したうえで、鋼材の各種特性を最大限引き出すために極めて重要である。しかし、現状では最も基礎的な知見となる固相の鋼中における Al-Ti-O 系酸化物の安定性について明らかにされていないのが現状である。

以上の現状をふまえ、本研究では始めに Al-Ti 脱酸反応により生成すると考えられる様々な酸化物の安定領域で、これまで報告されていない Al_2TiO_5 安定領域を 1873 K で平衡法により測定した。次に、固体鋼内の酸化物系介在物挙動を調査するため 1473 K で Fe-Al-Ti 系鋼の酸化物系介在物生成及び変化挙動を調査し、介在物組成、形状、粒径変化を考察した⁶⁾。

2. 実験方法

2.1. Al_2TiO_5 酸化物平衡実験

まず、以下の手順により様々な Al、Ti 濃度の Fe–Al–Ti 鋼試料 (Al: 0.0142~0.1088 mass%、Ti: 0.0380~0.3875 mass%) を作製した。約 150 g の電解鉄を多孔質 MgO るつぼ (ニッカトー製、外径 38 mm、内径 26 mm、高さ 123 mm) に装入し、るつぼを石英製反応管 (外径 50 mm、内径 46 mm、長さ 360 mm) 内に設置した。反応管内を Ar 雰囲気 (純度 99.9 %、流量 400 cm^3/min) に置換したのち、電解鉄を高周波誘導加熱炉で 1873 K まで昇温・溶解して 1 時間保持した。その後、金属 Al (純度 99.9 %)、金属 Ti (純度 99.9 %) を 2 分間の間隔で順に添加し、さらに 10 分間保持してからるつぼごと反応管より取り出して水冷した。

次に、特級試薬 Al_2O_3 と TiO_2 を化学量論比で 1 : 1 に秤量、混合し、約 20 g を Al_2O_3 るつぼ (外径 38 mm、内径 34 mm、高さ 45 mm) に入れ、1823 K で 24 h 焼成して Al_2TiO_5 粉末を作製した。 Al_2TiO_5 粉末を直径 18 mm、厚さ 1 mm のタブレット状に成形し、 Al_2O_3 るつぼに入れ、1823 K で 24 h 焼成して Al_2TiO_5 ペレットを作製した。

平衡実験の装置概略図を Fig. 1 に示す。Fe–Al–Ti 鋼試料約 30 g と Al_2TiO_5 ペレット約 1 g を Al_2O_3 るつぼ (外径 38 mm、内径 34 mm、高さ 45 mm) に入れ、タングステン線で吊るし、 Al_2O_3 反応管 (外径 60 mm、内径 52 mm、長さ 1000 mm) 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 混合ガスを流量 200 cm^3/min で導入し、反応管内を Ar–3% H_2 ガスで置換した後、試料をるつぼごと均熱帯に挿入し、1873 K で保持した。3 時間後、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。

各試料から鋼片約 1 g を切り出して、混酸 ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{Water} = 1 : 2 : 5$) で溶解し、不溶解物をろ過して ICP–OES (エスアイアイ・ナノテクノロジー、SPS7800) により Al および Ti 濃度を測定した。また、全酸素濃度を燃焼–赤外線吸収法 (LECO、TC600) により測定した。平衡実験前後の酸化物ペレットは理学電気社製全自動 X 線回折装置 (RINT–2500V) を用い、X 線回折法により分析した。

一部の試料で鋼中介在物、および金属–酸化物ペレット界面を SEM–EDS で観察・分析した。試料をポリエステル製樹脂に埋め込み、SiC 耐水研磨紙およびダイヤモンド懸濁液 (最小粒子径 0.25 μm) を用いて試料を鏡面研磨した。研磨面に観察される介在物組成を EDS (JEOL EX–54175JMU) で測定した。介在物の Al、Fe、Mg、Ti をそれぞれ定量分析した。

2.2. Al–Ti 脱酸鋼中介在物観察

3 種類の Fe–Al–Ti 鋼試料 (以降、試料 2–A、2–B、2–C と呼ぶ) を作製し実験に供した。以下の手順により試料を作製した。約 200 g の電解鉄を多孔質 MgO るつぼ (ニッカトー製、外径 38 mm、内径 26 mm、高さ 123 mm) に装入し、るつぼを石英反応管 (外径 50 mm、内径 46 mm、長さ 360 mm) 内に設置した。反応管内を Ar 雰囲気 (純度 99.9 %、流量 400 cm^3/min) に置換したのち、電解鉄を高周波誘導加熱炉で 1873 K まで昇温・溶解して 1 時間保持した。その後、試料 2–A、2–C の作製にあたっては金属 Al (純度 99.9 %)、金属 Ti (純度 99.9 %) を 2 分間の間隔で順に、試料 2–B の作製にあたっては金属 Ti のみを添加した。添加したのちにさらに 10 分間保持して、るつぼごと反応管より取り出して水冷した。2.1 と

同様の方法により鋼中 Al 濃度、Ti 濃度、および全酸素濃度を測定した。

作製した鋼塊より直径約 25 mm、厚さ約 10 mm の鋼片を切り出して、鋼製ワイヤーに結び付けた。電気炉に設置したムライト反応管（外径 50 mm、内径 42 mm、長さ 1000 mm）内を Ar 雰囲気（純度 99.9 %、流量 350 cm³/min）に置換した後、試料を均熱帯（1473 K）に吊り下げて保持した。1 時間もしくは 3 時間経過した後に試料を素早く反応管より取り出して水冷した。

凝固まま試料、および熱処理試料中の介在物を SEM-EDS で分析するため、2.1 と同様の方法により研磨した。研磨面に観察される介在物を SEM（JEOL JSM-6060LV）で粒径、形状および数密度を測定し、各々の介在物組成を EDS（JEOL EX-54175JMU）で測定した。介在物の Al、Fe、Mg、Ti をそれぞれ定量分析した。

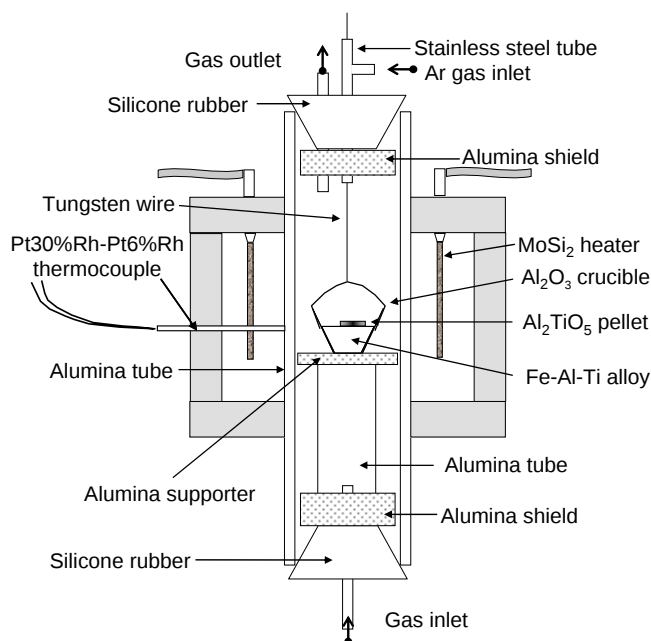


Figure 1 Schematic diagram of apparatus for equilibrium experiment.

3. 実験結果および考察

3.1. Al₂TiO₅ 酸化物平衡実験

平衡実験後の試料組成を **Table 1** に示す。いずれの実験においても実験後試料の鋼と酸化物ペレットは分離しやすい状態であったが、その配置・形状より 1873 K で保持している間は鋼と酸化物ペレットが十分に接触していたと考えられる。また、本実験では Al₂O₃ るつぼを用いているため、溶鋼は Al₂O₃ と Al₂TiO₅ の二相飽和であった。酸化物ペレットは実験前のタブレット形状を維持しており、目視では液相酸化物相の生成は確認されなかった。

溶鋼への Al₂O₃ および Al₂TiO₅ の溶解反応はそれぞれ(1)、(2)式で表される。本実験結果から溶解反応の自由エネルギー変化を計算するために用いた相互作用係数⁷⁻⁹⁾を **Table 2** に示す。

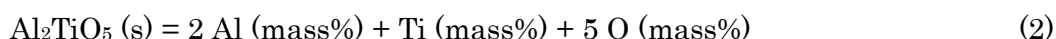
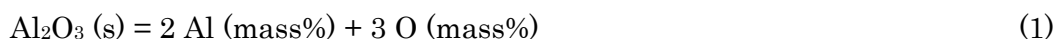


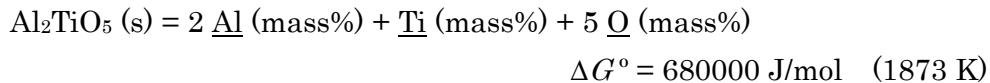
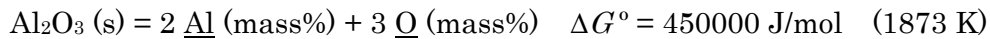
Table 1 Results of equilibrium experiments.

Exp. No.	Compositions of metal (ppm)			Equilibrium constant (-)		ΔG° of dissolution (J/mol)	
	Sol. Al	Sol. Ti	T. O	Al ₂ O ₃	Al ₂ TiO ₅	Al ₂ O ₃	Al ₂ TiO ₅
1-1	16.3	342.4	50.6	2.98×10^{-13}	2.42×10^{-19}	449000	667000
1-2	0.74	1.5	249	6.5×10^{-14}	5.6×10^{-21}	470000	730000
1-3	0.94	5.1	145	2.3×10^{-14}	2.4×10^{-21}	490000	740000
1-4	0.66	1.2	203	3.0×10^{-14}	1.4×10^{-21}	490000	750000
1-5	0.67	1.3	272	6.8×10^{-14}	6.0×10^{-21}	470000	730000
1-6	2.2	10.2	82.6	2.5×10^{-14}	1.7×10^{-21}	490000	740000
1-7	105.8	2051	60.2	1.31×10^{-11}	6.70×10^{-17}	390000	580000
1-8	48.2	878.7	46.7	1.77×10^{-12}	2.86×10^{-18}	421000	629000
1-9	17.4	286.7	54.6	4.30×10^{-13}	3.43×10^{-19}	443000	662000
1-10	19.9	359.5	38.6	1.98×10^{-13}	9.85×10^{-20}	455000	682000
1-11	84.3	1836	47.3	4.37×10^{-12}	1.29×10^{-17}	407000	606000

Table 2 Interaction parameters.

$\alpha^j (j \rightarrow)$	Al	Ti	O
Al	0.0430 ⁷⁾	0.0040 ⁹⁾	-1.98 ⁷⁾
Ti	0.0037 ⁹⁾	0.049 ⁸⁾	-1.03 ⁸⁾
O	-1.17 ⁷⁾	-0.340 ⁸⁾	-0.17 ⁷⁾

実験結果より計算された(1)、(2)式の自由エネルギー変化を Table 1 に示した。(1)、(2)式の自由エネルギー変化の平均より 1873 K における Al₂O₃、Al₂TiO₅ の溶解反応の自由エネルギー変化をそれぞれ以下のように決定した。



決定された Al₂O₃ 溶解反応の自由エネルギー変化は伊東ら ⁷⁾によって報告された自由エネルギー変化 450600 J/mol とほぼ等しい。

実験結果より決定した Al₂O₃、Al₂TiO₅ の溶解反応の自由エネルギー変化、および(3)、(4)式に示した Ti₂O₃、Ti₃O₅ の溶解反応の平衡定数 ⁸⁾より、1873 K で Fe-Al-Ti 溶鋼と平衡する Al-Ti-O 系酸化物の安定相図を計算した。**Fig. 2** に計算された安定相図を実験結果とともに示す。本実験では実験後試料の全酸素濃度を測定しているため、金属相の酸素濃度を過大評

価した可能性がある。実際に金属相の酸素濃度は計算によって予測される酸素濃度よりも大きい。

$$\text{Ti}_2\text{O}_3 \text{ (s)} = 2 \underline{\text{Ti}} \text{ (mass\%)} + 3 \underline{\text{O}} \text{ (mass\%)} \quad \log K_{\text{Ti}_2\text{O}_3} = -9.986 \quad (1873 \text{ K}) \quad (3)$$

$$\text{Ti}_3\text{O}_5 \text{ (s)} = 3 \underline{\text{Ti}} \text{ (mass\%)} + 5 \underline{\text{O}} \text{ (mass\%)} \quad \log K_{\text{Ti}_3\text{O}_5} = -16.50 \quad (1873 \text{ K}) \quad (4)$$

Fig. 3 に実験前後の酸化物ペレットの XRD 測定結果を示す。実験前ペレットでは Al_2TiO_5 相に対応するピークのみが観察されたのに対し、実験後ペレットには Al_2TiO_5 相に対応するピークとともに Al_2O_3 相に対応するピークが観察されたことから、実験後ペレットは Al_2TiO_5 と Al_2O_3 の混合物である。

一部の試料において金属－酸化物ペレット界面における酸化物組成を測定した。**Fig. 4** に金属－酸化物ペレットの界面の観察例を示す。酸化物相内には灰色部と暗灰色部が認められた。図中に各々の相の組成分析結果を、酸素を除いた Fe–Al–Ti 系で示したが、灰色部は Al を 10 mol% 程度含む TiO_x 相であるのに対して暗灰色部は Ti を 3 mol% 程度含む Al_2O_3 相であった。**Fig. 5** に金属－酸化物ペレット界面での酸化物相の分析結果例を Al–Ti 二元系への換算値で示す。実験に供した Al_2TiO_5 酸化物（Al–Ti 二元系換算での Ti 濃度は 33.3 mol%）は実験後に金属－酸化物ペレット界面で観察されず、一方 TiO_x を含む Al_2O_3 相および Al_2O_3 相を含む TiO_x 相が観察された。SEM 像からもこれらの二種類の異なる酸化物相が確認された。

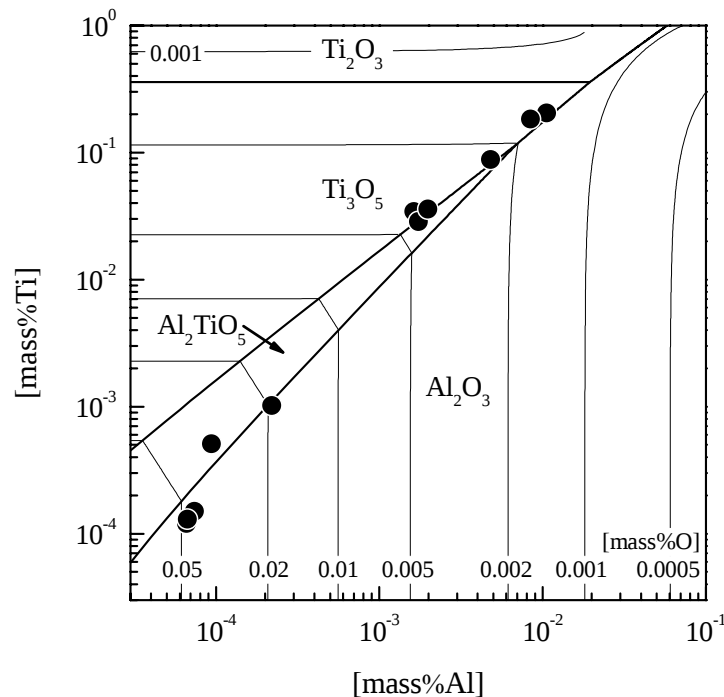


Figure 2 Compositions of metals after equilibrium on the calculated stable oxide phase diagram for the Fe–Al–Ti–O system equilibrated with molten Fe–Al–Ti at 1873 K.

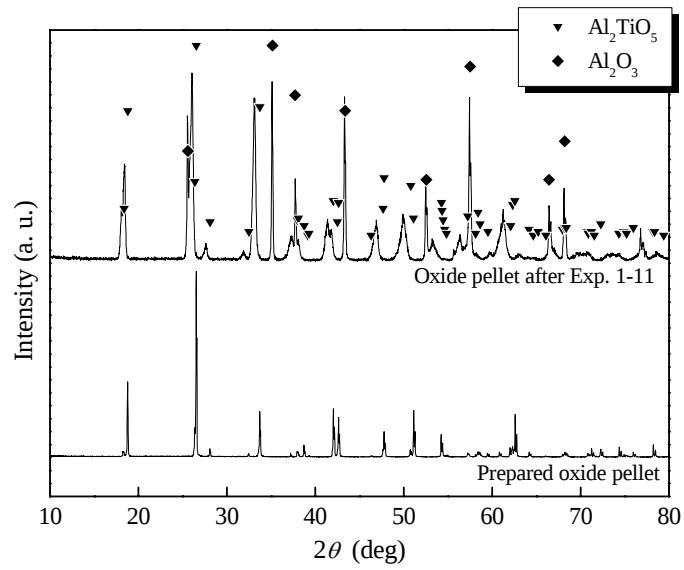


Figure 3 XRD patterns of oxide pellets before and after equilibrium experiment.

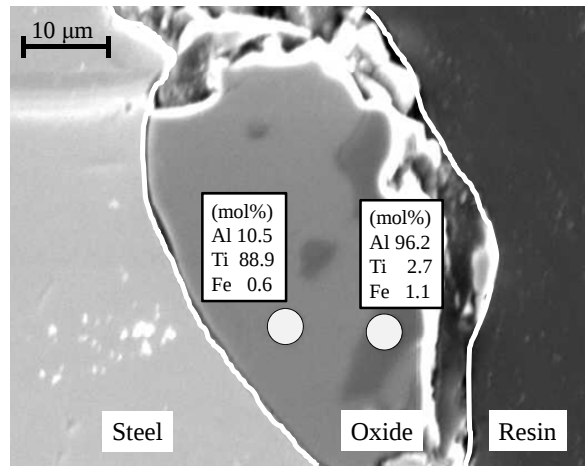


Figure 4 SEM image at the interface between metal and oxide phases, and compositions analyzed by EDS. (Exp. 1–11)

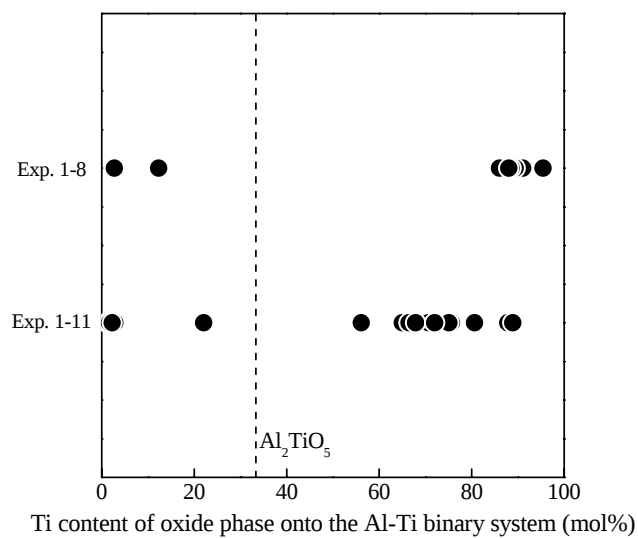


Figure 5 Compositions of oxide phase analyzed by EDS.

そこで、気相の影響を受けずに金属と十分に平衡に到達している酸化物の組成を測定するため、一部の実験後試料で金属相に分散する介在物を分析した。介在物の分析結果例を Al-Ti-Fe 三元系への換算値で Fig. 6 に示す。介在物組成が Fe の頂点に向かって並んで観察されるのは、微細介在物の EDS において母相の金属相からの X 線によって Fe 濃度が過大評価されるためであり、介在物の Fe 濃度を正確に測定することは困難であった。そこで、測定された介在物組成から便宜的に Fe を除いて Al-Ti 二元系に換算した。Fig. 7 に金属相で観察された介在物組成を Al-Ti 二元系換算値として示す。金属-酸化物ペレット界面において観察された酸化物相と同様に Al_2TiO_5 酸化物は観察されず、 TiO_x を含む Al_2O_3 相、および Al_2O_3 相を含む TiO_x 相が観察された。

Fig. 2 に示した 1873 K で Fe-Al-Ti 溶鋼と平衡する Al-Ti-O 系酸化物の安定相図からは介在物組成が予測できず、 Al_2O_3 - TiO_x 系酸化物の安定相についてさらに検討する必要があることが明らかとなった。

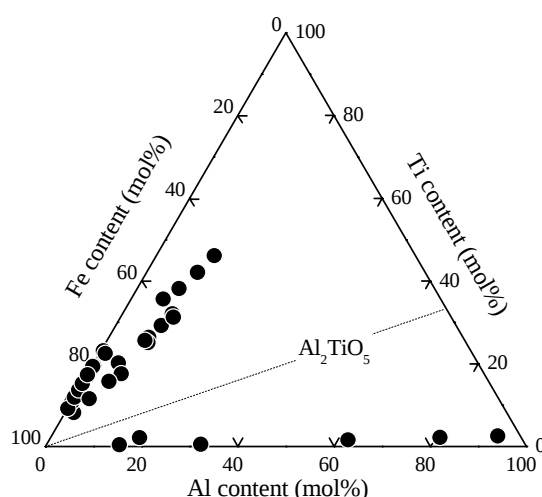


Figure 6 Projection of compositions of oxide inclusions on the Al-Ti-Fe ternary system.
(Exp. 1-10)

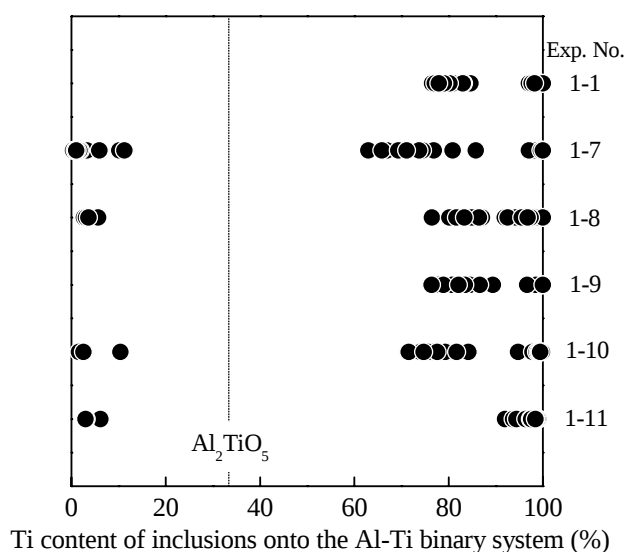


Figure 7 Compositions of oxide inclusions analyzed by EDS.

3.2. Al-Ti 脱酸鋼中介在物観察

溶解により作製した鋼塊の組成を **Table 3** に示す。Fig. 2 に示した Al-Ti-O 系酸化物の安定相図によると、試料 2-A、2-B、2-C はそれぞれ Al_2O_3 相安定領域、 Ti_3O_5 相安定領域、および Al_2O_3 、 Al_2TiO_5 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 の相安定領域境界近傍である。観察された全ての介在物の Mg 濃度は 1 mass% より小さく、したがって観察された介在物を Al_2O_3 -FeO-TiO_x 系酸化物とみなした。

Table 3 Compositions of specimens.

Exp. No.	Compositions of metal (mass%)		
	Sol. Al	Sol. Ti	T. O
2-A	0.0341	0.0444	0.0060
2-B	—	0.028	0.0007
2-C	0.0162	0.29	0.0035

(1) 試料 2-A (Al: 0.0341 mass%, Ti: 0.0444 mass%)

試料 2-A の凝固まま試料、および 1473 K での加熱試料の介在物観察例を **Fig. 8** に示す。凝固まま試料の介在物は主に球状であった。また、介在物形状に及ぼす 1473 K での加熱の影響は見られなかった。

Fig. 9 に試料 2-A 中に観察された介在物組成を Al-Fe-Ti 三元系に換算して示す。凝固まま試料中の介在物はそのほとんどが純粋な Al_2O_3 に近い組成であり、介在物の Ti 濃度は 4 mol% 未満であった。一方、Fe 濃度が最大 25 mol% 程度まで測定されたが、介在物の Fe 濃度は介在物が小さくなるほど大きくなるため、母相の金属相からの特性 X 線を測定していると考えられる。したがって、凝固まま試料中介在物組成は若干の TiO_x を含む Al_2O_3 と結論した。

試料 2-A を 1473 K で加熱した試料中の介在物組成は Al_2O_3 から加熱前試料中には観察されなかった Al-Fe-O 系や Al-Fe-Ti-O 系酸化物に変化した。1473 K で 60 分の加熱後には 3 種類の介在物、 Al_2O_3 、Al-Fe-O 系および Al-Fe-Ti-O 系介在物が観察された。ほとんどの Al-Fe-O 系介在物は Al-Fe 二元系換算で 30~40 mol% Fe を含んでいた。また、Al-Fe-Ti-O 系介在物の組成は Al-Fe-Ti 三元系換算で Fe 濃度が 35~75 mol%、および Ti 濃度が 5~20 mol% であった。

1473 K で 180 分間加熱した試料では、 Al_2O_3 は観察されず、Al-Fe-O 系や Al-Fe-Ti-O 系介在物のみであった。Al-Fe-O 系介在物の組成は広範囲に分散しており、Al-Fe 二元系換算での Fe 濃度は 30~75 mol% であった。また、Al-Fe-Ti-O 系介在物は Al-Fe-Ti 三元系換算で 10~20 mol% の Al、60~80 mol% の Fe、および 10~20 mol% の Ti を含有していた。Fe 濃度の大きな介在物の割合は加熱時間とともに増加した。以上の結果より、 Al_2O_3 介在物は 1473 K での加熱によって Al-Fe-Ti-O 系介在物に変化したと考えられる。

Fig. 10 に介在物の粒径分布を示す。加熱前後で介在物組成は大きく変化した、介在物粒径分布は大きく変化せず、加熱は介在物粒径に影響を与えないことが明らかになった。

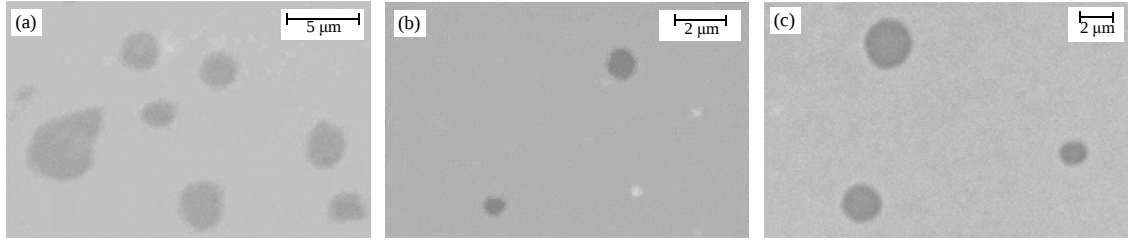


Figure 8 SEM images of typical inclusion observed in Specimen 2-A; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

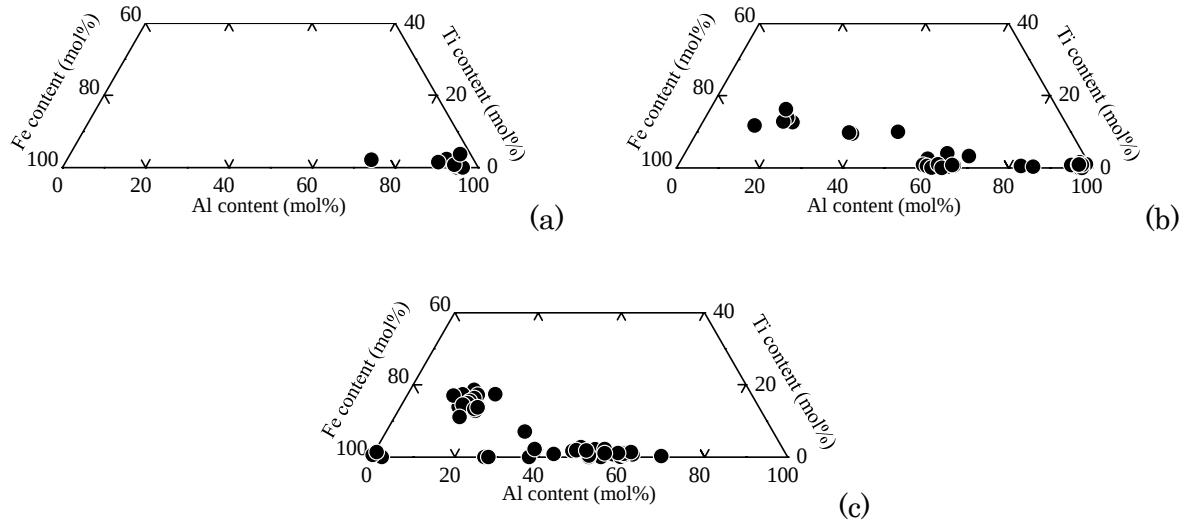


Figure 9 Composition of inclusions in Specimen 2-A; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

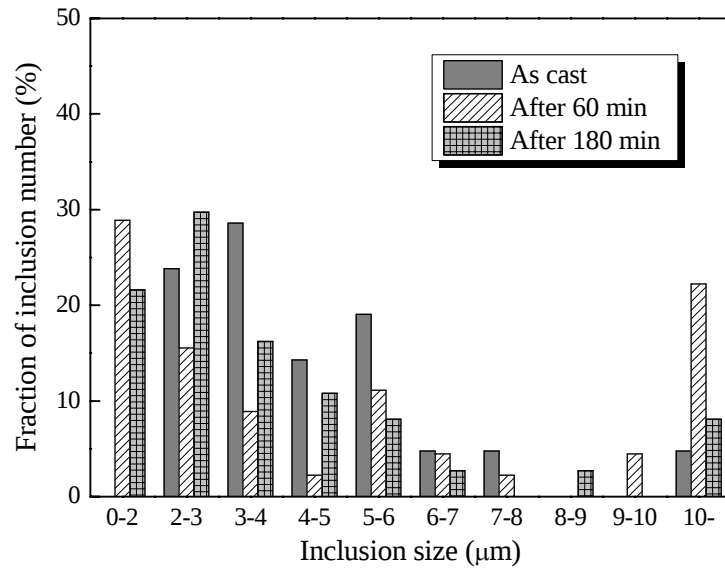


Figure 10 Size distribution of inclusions in Specimen 2-A; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

(2) 試料 2-B (Ti: 0.028 mass%)

試料 2-B の凝固まま試料、および 1473 K での加熱試料の介在物観察例を **Fig. 11** に示す。凝固まま試料の介在物は不定形状である一方、加熱試料中の介在物の多くは球状であった。介在物粒径は後述するように加熱時間が長くなるに伴い小さくなった。

Fig. 12 に試料 2-B 中に観察された介在物の組成を示す。凝固まま試料の場合、主に低濃度の Fe を含む TiO_x が観察された。一方、1473 K で加熱した後の試料中には Fe-Ti-O 系介在物が観察された。1473 K で 60 分間加熱した試料中の介在物組成は Fe-Ti 二元系換算で Fe 濃度が 50~100 mol% と分散しており、平均組成は 75 mol%Fe-25 mol%Ti であった。1473 K で 180 分間加熱した試料の場合、介在物組成が TiO_x から Fe-Ti 二元系換算で 75 mol%Fe-25 mol%Ti の組成へ変化する様子がより明瞭に観察された。

Fig. 13 に介在物の粒径分布を示す。1473 K での加熱によって介在物粒径が減少することが観察された。凝固まま試料の場合、介在物粒径は 1 μm 以下から 10 μm 以上まで大きく分散しているが、1473 K での加熱後には多くの微細介在物が観察された。180 分加熱した試料では観察した介在物の約半数が 2 μm 以上 3 μm 以下であった。

1473 K での加熱に伴う介在物組成および粒径変化の結果から、1473 K において Fe-0.028 mass%Ti 鋼中で TiO_x は安定でなく Fe-Ti-O 系酸化物が安定であるために、 TiO_x 介在物は周囲の金属相に溶解し、同時により微細な Fe-Ti-O 系介在物が晶出したと考えられる。

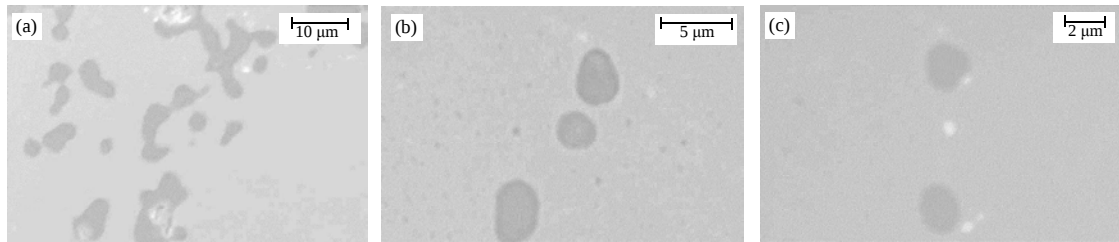


Figure 11 SEM images of typical inclusion observed in Specimen 2-B; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

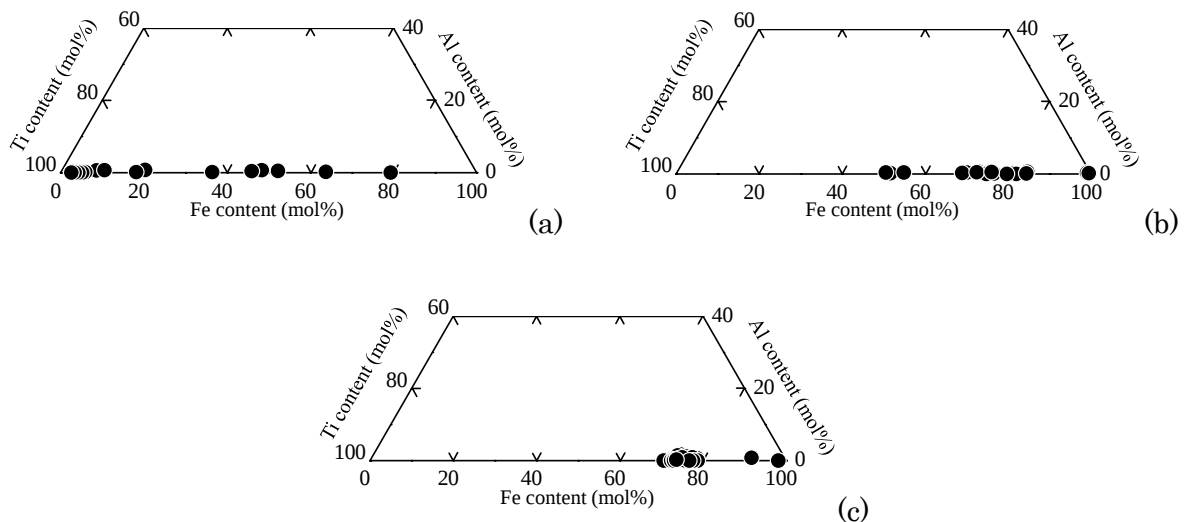


Figure 12 Composition of inclusions in Specimen 2-B; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

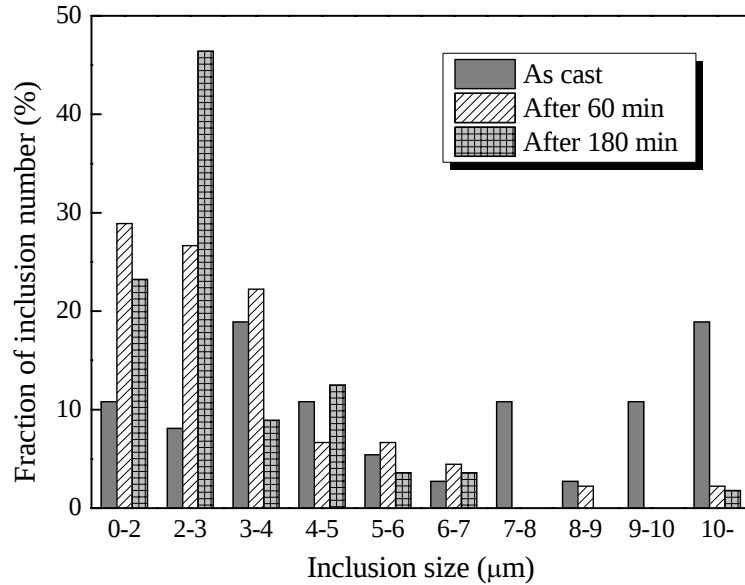


Figure 13 Size distribution of inclusions in Specimen 2-B; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

(3) 試料 2-C (Al: 0.0162 mass%, Ti: 0.29 mass%)

Fig. 14 に試料 2-C の凝固まま試料、および 1473 K での加熱試料において観察された典型的な介在物を示す。凝固まま試料中の介在物は試料 2-B と同様に不定形状であった。加熱による介在物形状の明瞭な変化は見られなかったが、1473 K で 180 分間加熱した試料では多くの介在物が **Fig. 14(c)** に示すような二相介在物となっていた。

試料 2-C 中に観察された介在物組成を Al-Fe-Ti 三元系に換算して **Fig. 15** に示す。多くの介在物は Al_2O_3 であったが、低濃度の FeO を含有する TiO_x 系酸化物や低濃度の Al_2O_3 や TiO_x を含む FeO 系酸化物など様々な介在物が同時に観測された。**Fig. 2** に示したように試料 2-C は Al_2O_3 、 Al_2TiO_5 、 Ti_2O_3 や Ti_3O_5 の安定領域の境界近傍の組成であるために様々な種類の介在物が生成し、生成した介在物が溶鋼と完全に平衡になる前に試料が急冷されたために多種類の介在物が観察されたと考えられる。

上述したように介在物組成は 2 種類の組成に変化した。このうちの一相は Al-Fe 二元系換算で約 40 mol% の Fe とわずかに Ti を含む Al-Fe-O 系酸化物相であり、他相は平均組成が Al-Ti-Fe 三元系換算で 20 mol%Al-20 mol%Ti-60 mol%Fe の Al-Fe-Ti-O 系酸化物相である。 Al_2O_3 も観察されたが、 Al_2O_3 介在物の割合は加熱によって減少した。加熱による介在物の組成変化の様子は試料 2-A の場合と同様であったが、**Fig. 14** に示したように試料 2-C では多くの介在物が二相系介在物であり、この介在物は試料 2-A では観察されなかった。

介在物の粒径分布を **Fig. 16** に示す。介在物粒径分布に及ぼす加熱の影響は明確でなかった。このことは試料 2-A の場合と同様である。

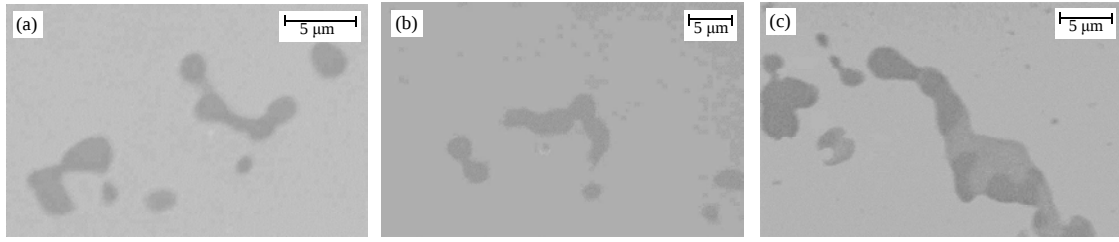


Figure 14 SEM images of typical inclusion observed in Specimen 2-C; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

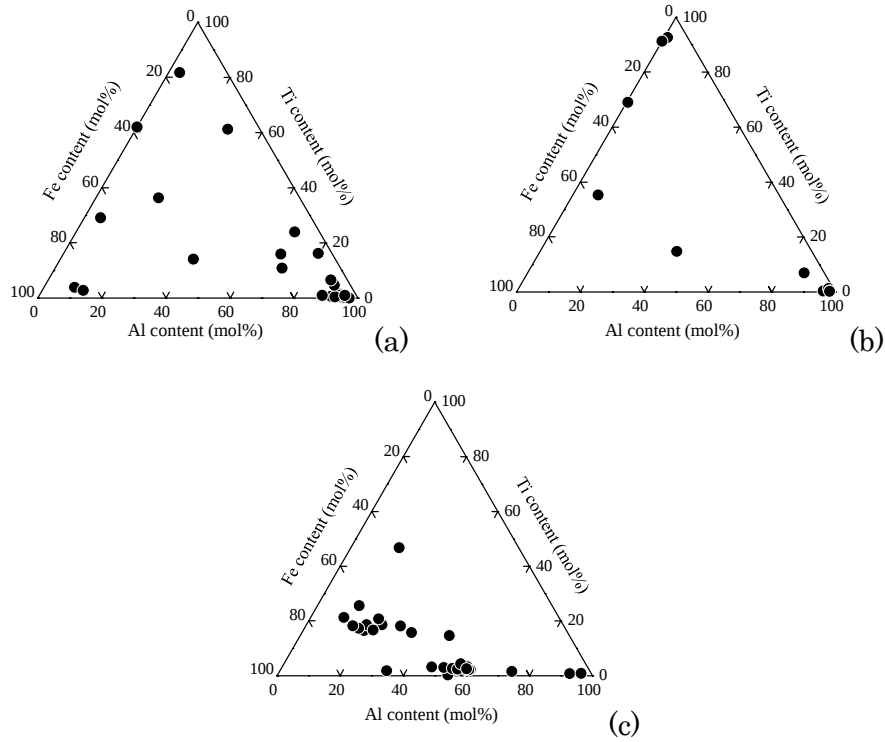


Figure 15 Composition of inclusions in Specimen 2-C; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

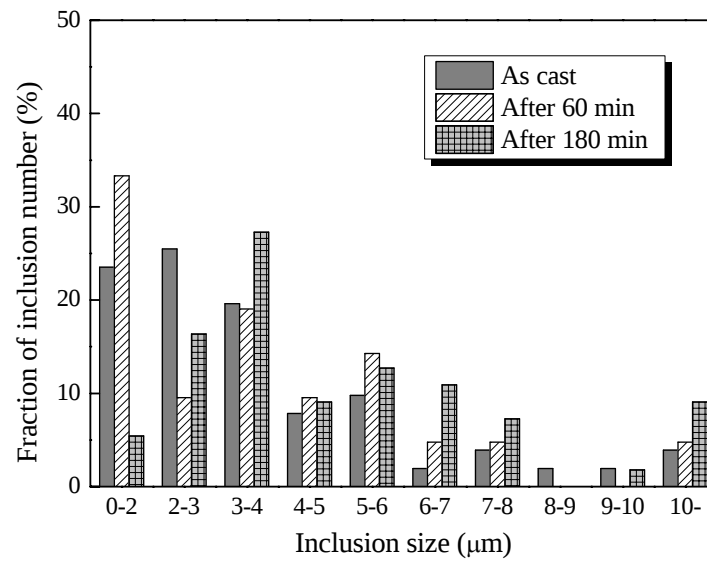


Figure 16 Size distribution of inclusions in Specimen 2-C; (a) as cast, (b) after 60 min heating at 1473 K, and (c) after 180 min heating at 1473 K.

(4) 固体鋼中介在物の組成変化および粒径変化挙動とその反応機構

3種類の異なる鋼試料について、介在物の粒径分布や組成に及ぼす 1473 K での加熱の影響を調べた。加熱の介在物粒径分布に与える影響に関しては、試料 2-B の場合加熱によって微細介在物の割合が増加したが、試料 2-A および試料 2-C の場合は変化しなかった。したがって試料 2-B の場合のみ、(5)式および(6)式で示す固相の鋼中への介在物の溶解および固相の鋼からの介在物の生成が同時に生じて微細介在物の割合が増加した。



一方、試料 2-A および試料 2-C の場合は固相の鋼中への介在物の溶解が起こらなかったため、介在物の粒径分布は変わらなかった。現時点でこの介在物挙動の差異の理由は明確でないが、一つの理由として溶解速度の違い、つまり Al_2O_3 介在物の溶解速度は TiO_x 介在物の溶解速度よりも小さいことが考えられる。

本研究では介在物に含まれる Ti の価数を測定していない。また、介在物の鉱物相も測定しておらず、さらに固相の鋼中の酸化物相の化学的安定性についてもこれまで報告されていない。よって、反応(7)の溶鉄と平衡する Ti 酸化物の自由エネルギー変化⁸⁾が固体鉄についても適用できると仮定して Ti 酸化物の化学的安定性を評価した。



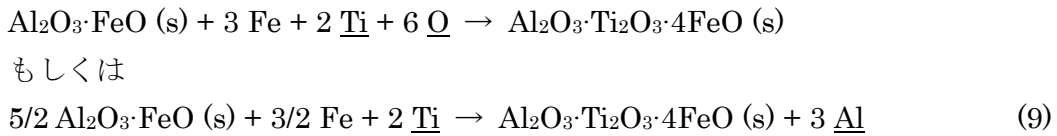
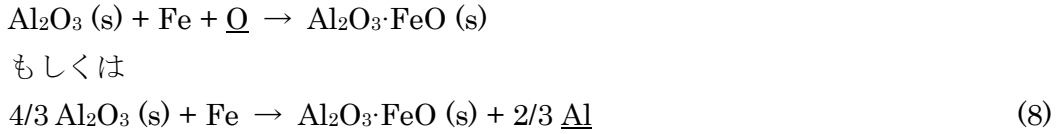
純 Ti_2O_3 および純 Ti_3O_5 が共存する場合の Fe-1 mass%Ti 基準の Ti 活量は 0.0148 と計算され、試料 2-B 中の Ti 系介在物は Ti_2O_3 であると考えられる。また、先に述べたように介在物の EDS 分析において母相である金属相からの特性 X 線によって介在物の Fe 濃度が過大に測定される傾向がある。以上の理由から試料 2-B 中の介在物の実際の平均組成はおよそ 30 mol%Ti-70 mol%Fe である。Ti 酸化物が Ti_2O_3 であると仮定すると、Fe-Ti-O 系介在物の推測組成は $4\text{FeO} \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ に対応する。

試料 2-A と試料 2-C においては、1473 K で 180 分間加熱した際の介在物組成の変化や最終組成は同様であり、Al-Fe-O 系もしくは Al-Fe-Ti-O 系酸化物であった。 Al_2O_3 系介在物はまず始めに Al-Fe-O 系介在物に変わり、次に Al-Fe-O 系から Al-Fe-Ti-O 系へと変化した。試料 2-B の場合と同様に Ti 酸化物として Ti_2O_3 の生成と EDS 分析において Fe 濃度が過大に測定されていることを仮定すると、Al-Fe-O 系酸化物（平均組成：Al-Fe 二元系換算で 60 mol%Al-40 mol%Fe）、および Al-Fe-Ti-O 系酸化物（平均組成：Al-Fe-Ti 三元系換算で 15 mol%Al-70 mol%Fe-15 mol%Ti）はそれぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ および $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{FeO}$ に対応する。ただし、このような酸化物組成は上記に述べた仮定に基づいて考えられたものであり、これらの酸化物についての鉱物相も報告されていないため、介在物組成や結晶相を明らかにするためにはさらなる研究を要する。

試料 2-A では均一な介在物が多数観察されたが、試料 2-C では一つの酸化物粒子中に二相

ある介在物が多く観察された。このような介在物形態の違いについては現時点で理由が明確でないため、より詳細な検討が必要である。

すでに述べたように試料 2-A および 2-C では加熱によって介在物の粒径分布は明確に変化しなかったため、金属相への Al_2O_3 介在物の溶解は進行しなかったと考えられる。したがって、 Al_2O_3 介在物の Al-Fe-O 系介在物、さらに Al-Fe-O 系介在物の Al-Fe-Ti-O 系介在物の変化は(8)式および(9)式で示される。



反応に必要な酸素は、鋼の組成によって金属相に溶解している酸素か Al_2O_3 の部分溶解によって生じる酸素のいずれかであると考えられる。固相の鋼中における介在物挙動をより詳細に理解するためには固相の鋼と平衡する Fe-Al-Ti-O 系安定酸化物状態図や Al、Ti、O の活量などの物理化学的性質を明らかにする必要がある。

4. 結言

Al-Ti 脱酸プロセスにより生成する酸化物を予測するために重要な酸化物安定相図を決定するため、Fe-Al-Ti 鋼と Al_2TiO_5 ペレットの平衡実験を行った。しかし、実験後の金属-酸化物界面では Al_2TiO_5 が観察されず、 TiO_x を含む Al_2O_3 相および Al_2O_3 を含む TiO_x 相が確認された。平衡実験後金属相に同様組成の酸化物介在物が観察された。そのため、本研究で報告した安定相図からは介在物組成が予測できず、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$ 系酸化物の安定相についてさらに検討する必要があることが明らかになった。

Al-Ti 脱酸鋼に含まれる非金属介在物の 1473 K での挙動を 3 種類の異なる組成の鋼試料を用いて測定した。Fe-0.0341 mass%Al-0.0444 mass%Ti および Fe-0.0162 mass%Al-0.29 mass%Ti の場合は、凝固まま試料では異なる介在物が観察されたものの、1473 K での加熱後では Al-Fe-O 系介在物と Al-Fe-Ti-O 系介在物が同様に観察され、2 つの鋼試料でのそれらの介在物組成は同じであった。また、加熱による介在物の粒径分布の明確な変化は見られなかった。Fe-0.028 mass%Ti の場合は、低濃度の Fe を含有する Ti-O 系介在物が凝固まま試料中で観察された。1473 K での加熱によって介在物は Fe-Ti-O 系介在物に変化し、微細介在物の割合が増加した。1473 K で Fe-Al-Ti 鋼と平衡する安定酸化物相は明らかにされていないが、固相の鋼中での平衡酸化物相は溶鋼温度での平衡酸化物相と異なることが予想され、固相の鋼中の介在物粒径分布、形状、および組成は熱処理によって変化したと考えられる。

謝辞

本研究は JFE21 世紀財団の 2010 年度技術研究助成によって行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

文献

- 1) F. Ruby-Meyer, J. Lehmann and H. Gaye: *Scand. J. Metall.*, **29** (2000), 206.
- 2) H. Gaye and J. Welfringer: Proc. 2nd Int. Symp. Metall. Slags and Fluxes, Metall. Soc. AIME, Warrendale, PA, USA, (1984), 357.
- 3) I. Jung, S. A. Decterov and A. D. Pelton: *ISIJ Int.*, **44** (2004), 527.
- 4) I. Jung, G. Eriksson, P. Wu and A. D. Pelton: *ISIJ Int.*, **49** (2009), 1290.
- 5) W.-Y. Kim, J.-O. Jo, C.-O. Lee, D.-S. Kim and J.-J. Pak: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 17.
- 6) W. Choi, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **51** (2011), 1951.
- 7) 伊東裕恭, 日野光元, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **83** (1997), 773.
- 8) W.-Y. Cha, T. Miki, Y. Sasaki and M. Hino: *ISIJ Int.*, **48** (2008), 729.
- 9) Y. Guo and C. Wang: *Metall. Mater. Trans. B*, **21B** (1990), 543.