

669,18,046,558,5 = 669,15'26 = 669,15'292 = 669,15'295

(46) 溶融鉄-クロム, 鉄-バナジウム
および鉄-チタン系合金の酸素
の活量について

(特殊脱酸剤の脱酸限度と脱酸生成物の
形態に関する研究—Ⅰ)

東北大学選鉱製錬研究所

工博 三本木貢治・工博 大森 康男

Activity of Oxygen in Liquid Iron-
Chromium, Iron-Vanadium and Iron-
Titanium Alloys.

(Study on the deoxidizing limit of special
deoxidizers and the form of deoxidation
products—Ⅰ)

Dr. Koji SANBONGI and Dr. Yasuo OMORI.

I. 緒 言

クロム, バナジウムおよびチタンを含む鉄合金は不銹鋼, 耐熱鋼その他広く特殊鋼材料の添加元素として使用されており, その精錬および脱酸過程におけるこれら元素と酸素の挙動については多くの興味もたれている。

溶融鉄-クロム合金中の酸素の活量については既に, Chen & Chipman, Turkdogan および佐野, 坂尾らによる測定があるが, それらの結果は必ずしも一致せず, 溶融鉄-バナジウム合金についても Dastur & Chipman および Karasev, Polyakov & Samarin の結果が報告されているが, 主に 1.0% 以下の低濃度における測定である。溶融鉄-チタン合金については酸化物の析出する条件で行なつた Liaudis & Samarin の結果のみ報告されているが, その結果の解析方法には多少疑問の点なしとしない状態である。

著者らは多元系鉄合金の特殊脱酸剤による被脱酸限度と脱酸生成物の形態を明らかにする目的で, まずスピネル型酸化物を生成するクロム, バナジウムおよびチタンと酸素との溶鉄中における相互作用およびこれら元素の酸化反応の熱力学数値を決定することとし, 本報告は著者らがさきに測定した溶融純鉄-水素-水蒸気間の平衡測定に引続いてクロム, バナジウムおよびチタンを添加した系について同様の測定をおこない, 酸素の活量におよぼすこれら元素の影響について求めた結果である。

II. 実験装置および方法

実験装置は著者らの前報¹⁾とほぼ同様であるが, 大略つきのごとくである。(i) 混合ガス調整系については, 水素に対する水蒸気の飽和度は純水の場合, 恒温槽温度 55°C 以下で理論値と一致し, 理論値よりの測定値の偏差は $\pm 0.5\%$ であり, LiCl_2 飽和溶液の場合, 測定値の標準偏差は $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 3.8 \sim 9.3 \text{ mmHg}$ において 0.020 以下であり, 結果は Hüttig & Reuscher および的場, 郡司, 桑名の結果とよい一致を示す。(ii) 反応系は Fig. 1 に示すごとくであり, 内径 6mm ϕ のアルミナ管を溶鉄面上 2~5mm に保持するよう, 坩堝支持台により試料を上下し, 予熱管はモリブデン線により 1350°C に加熱して熱分離効果の防止を図つた。(iii) 光高温計は電解鉄を水素気流中で溶解し, 清浄 Ar に切換えた後, 純鉄の凝固点を 1535°C として補正された Pt-Pt-Rh

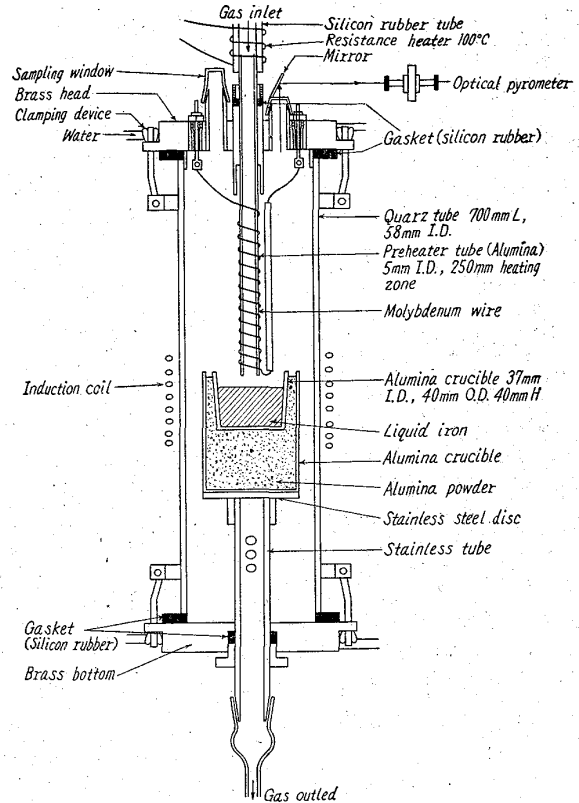


Fig. 1. Reaction chamber.

熱電対を溶融鉄合金に挿入して, 1535°~1950°C 迄補正を繰返し行なつたものを使用した。溶融鉄-クロムおよび鉄-バナジウム合金はそれぞれ $[\text{Cr}] < 12\%$, $[\text{V}] < 3.5\%$ まで純鉄の見掛けの emissivity, E_{Fe} と一致すると見做すことができた。

実験方法としては, 混合ガス調整系を所定の条件にしたのち, 反応管内を水素にて置換し, アルミナ坩堝(溶融鉄-クロム合金の場合 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 96\%$, 溶融鉄-バナジウム, 鉄-チタン合金の場合 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$ の市販半溶融製)内で 90~120 g の真空溶解純鉄 ($\text{C } 0.003\%$, $\text{Si } 0.009\%$, $\text{Mn } 0.004\%$, $\text{V } 0.001\%$, $\text{S } 0.006\%$) およびクロムの場合, 真空溶解純鉄と電解クロムより予め溶製した Fe-Cr 母合金を 35 kVA 水銀ギャップ式高周波発振装置で溶融し, 予熱管を昇温した後, 水素, Ar 混合ガスに切換え, その凝固点により光高温計の補正值を確認する。水素を飽和系に切換えて 1610°C に 2~4 h 間保持し, 先づ溶融純鉄-水素, 水蒸気平衡系の試料を約 13~17 g 採取する。試料の採取法は予め採取管内を Ar ガスにて置換しておき, 採取後水銀中に急冷して酸化を完全に防止しえた。ついで合金元素(溶融鉄-バナジウム合金の場合 $\text{V} > 99\%$ の金属バナジウム, 溶融鉄-チタン合金の場合 $\text{Ti} > 99.1\%$ の純チタン板)を添加して, 混合ガス調整系, 保持温度など同一条件のもとにさらに 4~6 h 保持した後試料を採取した。予備実験において平衡達成に要する時間は酸化還元の両方向より反応を進め, 時間の経過と共に試料を採取して酸素含量を求めた結果, 本研究の測定範囲(溶融鉄-クロム合金の場合, $[\text{Cr}] < 12\%$, 溶融鉄-バナジウム合金の場合 $[\text{V}] < 3.5$

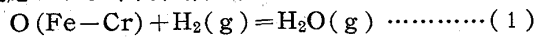
%, $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.017\sim 0.042$ の範囲) では 2h で平衡に達することを確認しているが、実際の反応時間は 4~6h である。

採取した急冷試料はいずれも表面を研磨した後、酸素分析は真空溶融法(酸素含量に応じ、学振法酸素分析装置, NRC ガス分析装置の何れかを使用)により行なつたが、分析値の相対的偏差は大部分 $\pm 3\%$ 以内であつた。クロム分析は過硫酸アンモン-KMnO₄ 法, バナジウム分析は KMnO₄-硫酸第 1 鉄アンモン法により行ない、分析値の相対的偏差はそれぞれ $\pm 0.8\%$, $\pm 0.5\%$ 以内であつた。

III. 実験結果ならびに考察

(1) 酸素の活量係数におよぼすクロムの影響

溶融鉄-クロム合金中の酸素と水素, 水蒸気混合ガスとの反応および平衡恒数に表わしうる。



$$K'_0 = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot [\%O] \dots\dots\dots (2)$$

$$K = P_{H_2O}/P_{H_2} \cdot a_0 \dots\dots\dots (3)$$

酸素の活量 a_0 の標準状態として無限希釈溶液をとり、酸素の重量百分率 [%O] との関係を表式で表わしうるものとする。

$$a_0 = f_0' \cdot f_0^{(Cr)} \cdot [\%O] \dots\dots\dots (4)$$

ここで f_0' は溶融鉄-酸素系溶液の酸素の活量係数, $f_0^{(Cr)}$ は酸素の活量係数におよぼすクロムの影響を表わす。

(2), (3), (4) 式より,

$$\log f_0^{(Cr)} = \log K_0' - \log K_0 - \log f_0' \dots\dots\dots (5)$$

K_0 および f_0' について著者らは前報により,

$$\log K_0 = 7.710/T - 3.580 \dots\dots\dots (6)$$

$$\log f_0' = 0 \quad (1550\sim 1650^\circ C \quad P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.078 \sim 0.357) \dots\dots\dots (7)$$

1610°C, [Cr]=0~12% の範囲において測定した K_0' の値から $\log f_0^{(Cr)}$ とクロム含量の関係を求めると Fig. 2 の実線となる。同図には比較のため、従来他の測定者により報告されている結果も示したが、著者らの結果は佐野, 坂尾の結果とよい一致を示し, $\log f_0^{(Cr)}$ とクロム含量は直線関係を示さず, クロム含量の増加と共にその絶対値が小となる。直線関係で示される範囲 [Cr]<6.4

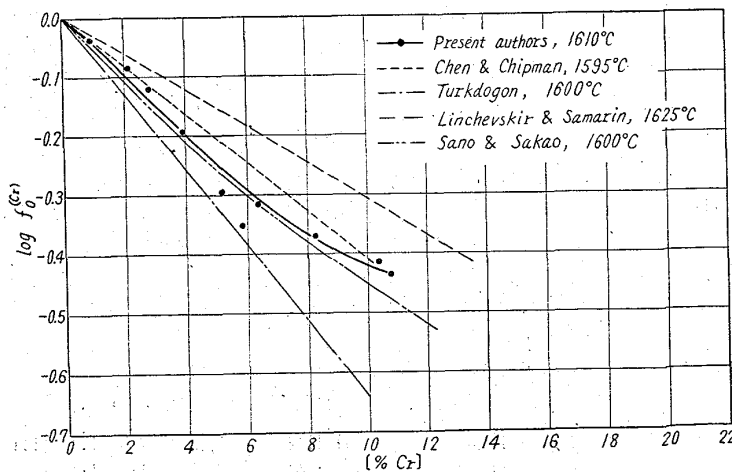


Fig. 2. Effect of chromium on the activity coefficient of oxygen in liquid iron-chromium alloys.

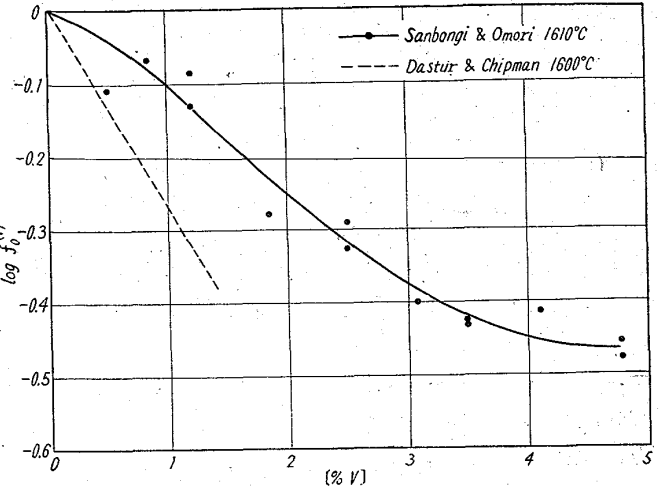


Fig. 3. Effect of vanadium on the activity coefficient of oxygen in liquid iron-vanadium alloys.

%において, 相互作用助係数 $e_0^{(Cr)}$ を求めると次式のごとくである。

$$e_0^{(Cr)} (= \partial \log f_0^{(Cr)} / \partial [\%Cr]) = -0.0495 [Cr] < 6.34\% \dots\dots\dots (8)$$

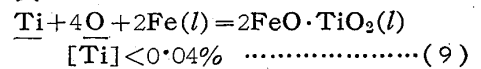
(8) 式より, 相互作用助係数 $e_{Cr}^{(O)}$ および相互作用係数 $\epsilon_0^{(Cr)}$ を求めれば, それぞれ -0.161 , -10.6 となる。

(2) 酸素の活量係数におよぼすバナジウムの影響

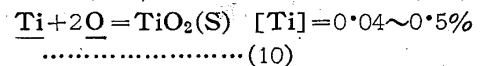
溶融鉄-クロム系と同様に 1610°C において [V]=0~3.5% の範囲で測定した K_0' の値から $\log f_0^{(V)}$ とバナジウム含量の関係を求めると Fig. 3 のごとくになる。同図には Dastur & Chipman の結果も示したが, 著者らの結果では, 前者の値に比しバナジウムによる酸素の活量係数の低下割合が可成り小さい。直線関係で示される範囲 [V]<2.5% において, $e_0^{(V)}$ を求めると -0.140 となる。この値より $e_V^{(O)}$ および $\epsilon_0^{(V)}$ を求めればそれぞれ -0.446 , -29.4 となる。

(3) 酸素の活量係数におよぼすチタンの影響

溶融鉄-チタン合金の酸素溶解度を測定した Liadis & Samarin は溶鉄のチタンによる脱酸式として (9) および (10) 式



$$\log K_{Ti}' (= [\%Ti][\%O]^4) = 64,860/T - 22.79 \dots\dots\dots (9-a)$$



$$\log K_{Ti}'' (= [\%Ti][\%O]^2) = 30,800/T - 10.38 \dots\dots\dots (10-a)$$

を与えている。これより 1610°C, $P_{H_2O}/P_{H_2} = 0.0065$ において, 酸化物の析出しない範囲で測定可能なチタン濃度は 0.3%迄に限られ, 著者らは [Ti]<0.3% を目標に実験を行なつたが, かかる低い酸素ポテンシャルにおける Ar の窒素および酸素の除去が困難なこと, アルミナ坩堝の不純物の存在などで, 結果のばらつき大きく, 現在, Ar ガス清浄法, ライム坩堝, ベリリヤ坩堝の使用など溶解条件の再検討を行なつているが, その

詳細は省略する。

文 献

- 1) 三本木貢治, 大森康男: 鉄と鋼 47 (1961) 10, p. 94~96.

669, 046, 517-982: 669, 778

(47) 真空溶解による溶鉄の脱砒について

富士製鉄釜石製鉄所 62227
 工博 鳥取友治郎・○江島 瑞男 1294-1295

Removal of Arsenic in Liquid Iron by Vacuum Melting.

Dr. Tomojiro TOTTORI and Mizuo EJIMA.

I. 緒 言

溶鉄および鋼の脱砒については、これまで多くの研究者により追求されているが、いまだ、有効な方法は見出されていない。近年、M. OLETTE¹⁾, W. A. FISCHER²⁾らにより、真空溶解による脱砒の可能性が論じられてきたが、これらも多量の鉄の蒸発損失のため、工業的に有利な方法ではない。たとえば、M. OLETTE によれば鋼中の砒含有率を半分に減少させるためには 20% の鉄の損失を覚悟しなければならぬといわれている。

本実験はこのことを確認した上、さらにこの脱砒に Si, P, Sn, Cu などの元素がどのような影響を与えるかを調べるために行なわれたものである。

II. 実験方法

装置としてはガス分析用真空溶解装置を用い、ルツボは純黒鉛製、内径 18mm 深さ 40mm のもので、最大の溶解量は約 50g である。真空度はマクレオード・ゲージを用いて測定し、温度は光温度計によつた。実験にあつての時間と温度および圧力の関係の典型的な一例は Fig. 1 に示すごとくである。

実験に供した試料は関東化学 K. K. 製粒状電解鉄に単体の砒素、珪素、銅、錫または燐鉄などを適当量添加して、二元系、または三元系の合金としたものであり、分析試料は不透明石英管を用い、金属の溶融ときに吸い上げ採取した。砒素の化学分析は JIS 法³⁾によつた。

III. 実験結果

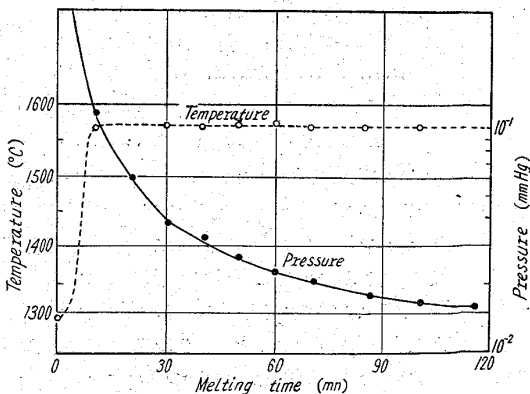


Fig. 1. Typical example of the experimental conditions.

a) Fe-As 合金の真空溶解

最初の実験として、0.46~0.47%As の Fe-As 合金を作り、最高温度 1600°C 圧力 $7.6 \sim 0.85 \times 10^{-2}$ mmHg で真空溶解させた。黒鉛ルツボを使用しているため、温度上昇とともに滲炭が起り、約 1300°C で溶解しはじめる。このときから高周波誘導を停止するまでの時間を溶解時間とし合金の溶解前後の砒素含有率の差を溶解前の含有率で除し、100 倍したものを脱砒率とすると、溶解時間と脱砒率との関係は Fig. 2 の A 曲線に示されるごとくである。この図から明らかなように、30 分以上の溶解では時間の経過にもかかわらず、ほとんど脱砒率が一定で、30% 以上の脱砒は不可能であつた。溶解前後の試料の重量差より求めた鉄の蒸発損失は試料の重量の 1~5% 程度であつた。

b) 真空脱砒に対する他元素の影響

M. OLETTE によれば、鋼の真空脱砒に際して、鋼中に存在する銅および錫が脱砒を促進させるのではないかと述べられている。本実験はこれらの元素に燐を加えてその影響を調べたものである。

1.06~1.16% Sn の Fe-Sn-As 合金 (0.29~0.37% As) および 1.04~1.07% Cu の Fe-Cu-As 合金 (0.26~0.34% As) についての実験結果はそれぞれ Fig. 2 の B および C 曲線のごとくである。この両者が、Fe-As 合金のものに比し、時間の経過に対して立ち遅れている理由は、錫および銅が真空中では非常に蒸発し易い元素であるため、溶解開始ときに温度および圧力を Fig. 1 に示した条件よりも幾分緩慢に変化させたためであろう。これを考慮すれば含有率 1% 程度の錫および銅は脱砒にほとんど影響を与えていないことがわかる。

Fig. 2 の D, E, F 曲線はそれぞれ 3.2%~3.8% Si, 0.9~1.5% Si, 0.1~0.3% Si の Fe-Si-As 合金 (0.48~0.65% As) を真空溶解させた結果であり、これらより、3.2~3.8% Si のものは非常に脱砒率が向上し、60 分の溶解で 48.5% に達していることがわかる。また 0.1~0.3% Si のものは前述した Fe-As 合金 (0.02% Si 程度) よりも若干良好であるが、0.9~1.5% Si のものは、上の両者とは逆に脱砒率が低下している。このこ

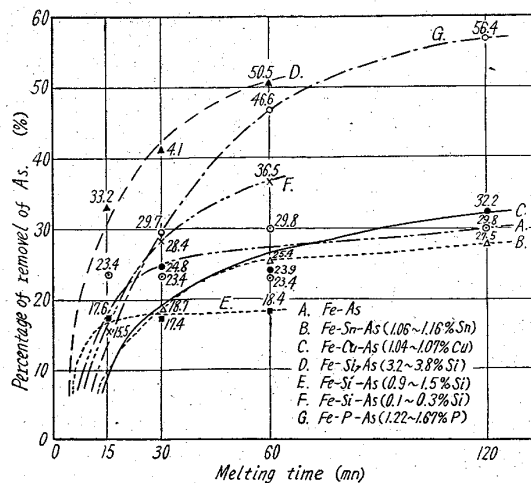


Fig. 2. Effects of additional elements on the removal of arsenic.