

6691-154:543,2721:669,787

(108) 溶鉄中の酸素分圧について

(高温における酸素濃淡電池の研究—Ⅵ)

東京大学工学部

工博○後藤 和弘・工博 松下 幸雄

On Oxygen Pressure in Liquid Iron.

(Study on the oxygen concentration cells at high temperature—Ⅵ) PP/821~/823

Dr. Kazuhiro Goto and Dr. Yukio MATSUSHITA.

I. 緒言および測定原理

鉄の融点 1539°C 以上の温度にて、一定の酸素分圧を有するガス相、例えば CO-CO<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスと溶鉄を長時間共存せしめれば、溶鉄中の酸素分圧は平衡酸素含有量に達するとガス相のそれと同一になる。同様なことは溶融スラグと溶鉄を一定温度で共存せしめると二相は熱力学的平衡に達し二相の酸素分圧は一定になりそれに相当する酸素を溶鉄中に溶解する。

以上のような平衡実験により溶鉄中の酸素の熱力学的性質については多くの研究があり、かなりよく研究結果が報告されている。

特に溶鉄中の酸素の活量におよぼす他の元素の影響は近年多くの研究発表がある。

一方著者らは既報<sup>1)~3)</sup>のごとく固体電解質 ZrO<sub>2</sub>·CaO を用いた酸素濃淡電池によつて、ガス相中、溶融スラグ中、溶融合金中、あるいは固体混合物中の酸素分圧を測定し種々の熱力学的数値、あるいは反応速度の測定などを研究してきた。ゆえに、今この酸素濃淡電池の原理を溶鉄中の酸素に関して適応してみることは、学問的にも、また工業的にも興味あることと考えられる。

溶鉄中の酸素分圧、あるいはケミカルポテンシャルは、もし仮りに溶鉄が Isolated system と考えるならば、温度、全圧、および溶鉄中に溶解している酸素量と合金元素量によつて決まる。この酸素分圧を実験的に測定するには上記のごとき異相平衡実験が従来行なわれてきた。しかるに電気化学的にこの溶鉄中の酸素分圧を測定しようとした研究報告は今まで完全な酸素アニオン伝導体(高温まで使用できうるような固体)がなかつたため行なわれなかつたと考えられる。

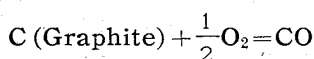
三本木、大谷<sup>4)</sup>および大森らは実用的見地より溶鉄中の酸素含有量を電気化学的に決定しようとする非常に独創的研究を発表されている。その研究によると MgO の固体電解質を使用し溶鉄中の含有酸素量と起電力の検量線を確定し、それを現場における酸素の迅速分析に応用せんとするものである。

一方本論文における溶鉄中酸素分圧の測定原理は下記のごとくである。

使用せる電池は、溶鉄 | ZrO<sub>2</sub>·CaO | Graphite, という単純なもので、その測定される平衡可逆起電力 E は次式によつて示される。

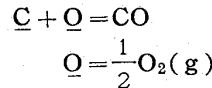
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(\text{Graphite})}{P_{O_2}(\text{溶鉄極})}$$

Graphite 極における酸素分圧は下記の反応平衡により決る。



特に 1000°C 以上の高温ではガス相中の CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 含有量は非常に小であるため酸素分圧は安定して得られる。

一方溶鉄中の酸素分圧は、含有酸素量によつてほぼ決まるわけであるが本研究においては Fe-C-O 系を用いたので含有炭素量と酸素量により下記のごとく決まる。



高温で Graphite と平衡する酸素分圧は精度よく文献<sup>5)</sup>に出ているので起電力 E と温度を測定することによつて決定されることになる。

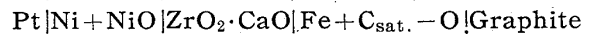
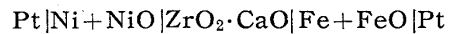
酸素の移動は例えばガス相中より、溶鉄に溶解し、その酸素 O は固体電解質 ZrO<sub>2</sub>·CaO 格子中の酸素格子欠陥に O<sup>=</sup> として入る。固体電解質 ZrO<sub>2</sub>·CaO 中の酸素格子欠陥の移動方向と正反対に O<sup>=</sup> は移動し他極のグラフアイトを電解質の界面で電子 2 コを放出して 1/2O<sub>2</sub> となる。

II. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。

使用した炉は 20 KVA のタンマン炉と 6 KVA の円筒型 SiC 抵抗体の炉の二種類であり、後者はもつぱら炭素飽和あるいは酸素飽和でない溶鉄中の酸素分圧の測定に用いた。

反応管は両端開きのシターアルミナ管を使用した。また、反応管内雰囲気は脱酸素したアルゴンガスを用いた。酸素飽和および炭素飽和鉄中の酸素分圧の測定には下記の電池を用いた。



電池に用いた電解質は外径 8mm, 内径 5mm, 長さ 100mm の一端閉管で内部に標準極の Ni+NiO 粉末混合物を Pt のリードワイヤーとともにスタンプした。酸素飽和の場合は FeO と共存せしめ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ルツボ中に Fe 粉とともに入れた。炭素飽和の場合は黒鉛ルツボに電解鉄をとかし、その中に黒鉛電極と上記のごとく作成した電池を入れた。

一方炭素飽和あるいは酸素飽和でない溶鉄の場合には

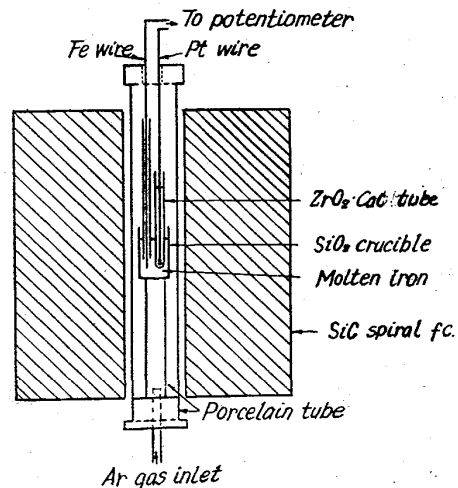


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

次のとき電池を用いた。

Graphite|ZrO<sub>2</sub>·CaO|溶鉄(Fe-C-O系)|純鉄線

電解質は上記のとき ZrO<sub>2</sub>·CaO 一端閉管であり、その内側にピッタリ入るように黒鉛の棒を加工し、そう入する。

一方約 200g の電解鉄と少量の Fe-C<sub>sat.</sub> alloy をシリカルツボで溶解し、温度が 1550°C±10°C になったら上記電池と純鉄線を静かに浸す。EMF が数分して安定した所で数回測定記録する。またそのときの溶鉄中の温度はシスターアルミナ保護管の中に入れて Pt-13% Rh-Pt 熱電対を溶鉄中に浸けて測定した。

EMF と温度の測定が完了した所で直ちにシリカチューブで分析用のサンプルを吸上げ、水中で急冷し酸素分析に供した。このような操作が一回終るとつづいて Fe-C<sub>sat.</sub> Alloy を 10g ほど添加し溶鉄中の酸素分圧を下げつづいて上記と同一の操作をくり返した。このようにして一回の溶解により 6~8 コの EMF とサンプルをとることができた。

酸素分析はマイクロオルザトによる真空溶融法によつて行なつた。

なお EMF の測定に用いたポテンシオメーターの感度は ±0.00001 Volts であつた。

### III. 実験結果および考察

Fig. 2 に上記のごとくして求めた FeO (Solid or Liquid) の標準生成自由エネルギーと温度の関係が示してある。本実験結果と ELLIOTT and GLEISER<sup>(7)</sup> の表の値とよく一致していることは、このような高温においても ZrO<sub>2</sub>·CaO が完全な酸素アニオン伝導体であることを示していると考えられる。

なお図中直線の折目は FeO の溶解により、直線の傾斜の差は FeO 溶解のエントロピー変化量である。また本実験の測定範囲では鉄は固体である。また起電力は 285.64mV(1021°C) より 354.38mV(1510°C) と直線的に増加している。

Fig. 3 は Fe と FeO が共存した場合の平衡酸素分圧を示している。図より明らかなごとく酸素分圧は温度が高くなるにしたがつて P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-17</sup> から 10<sup>-10</sup>atm へ

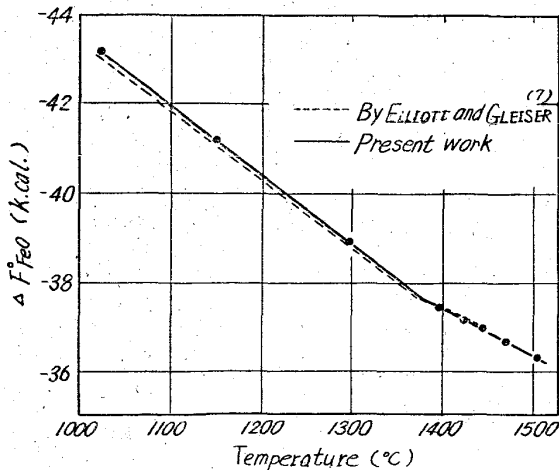


Fig. 2. The relation between temperature and the standard free energy of formation of wüstite.

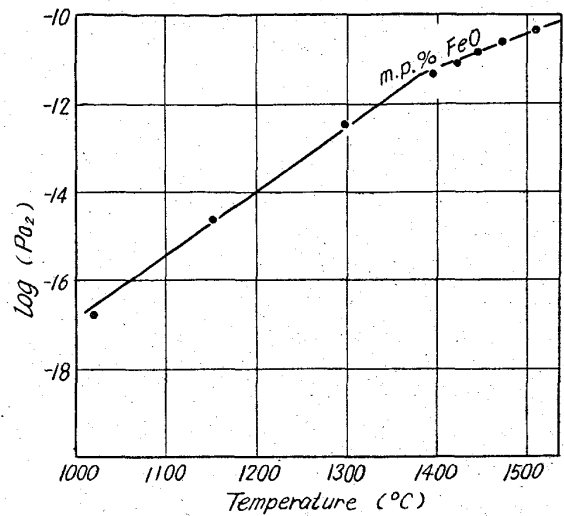


Fig. 3. The relation between temperature and oxygen pressure in iron equilibrated with wüstite.

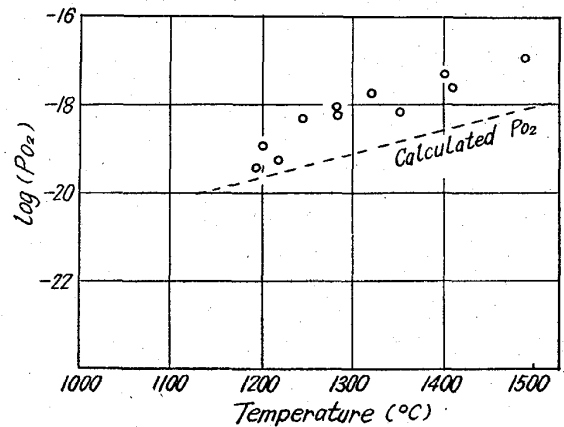


Fig. 4. The relation between temperature and oxygen pressure in iron saturated with carbon.

と次第に大になつて行く。

Fig. 4 は炭素飽和溶鉄中の酸素分圧と温度の関係であるが実測値の酸素分圧は計算値より大になつている。

この差の原因は色々考えられるが、もつとも大きな原因としては溶鉄が完全に炭素によつて飽和されておらずしたがつて酸素分圧が高かつたのではないかと考えられる。炭素飽和でない一般の Fe-C-O 系溶鉄の酸素分圧は Fig. 3 と Fig. 4 で示した酸素分圧の間になることがわかる。なお炭素飽和の場合の EMF は 500mV から温度が上るにしたがつて 900mV 位まで直線的に増加する。また標準極の Ni の融点以上では EMF はバラツキが大になつた。

Fig. 5 は溶鉄中の酸素パーセントと Graphite|ZrO<sub>2</sub>·CaO|Fe-C-O の電池の起電力の関係を示す。

EMF は 1550°C における炭素飽和溶鉄中に含有される酸素パーセントで零になるはずであり、炭素量が減少するにしたがつて、すなわち酸素量が増大するにしたがつて EMF は増大する。

図中の測定点がバラついているのは、酸素分析のバラ

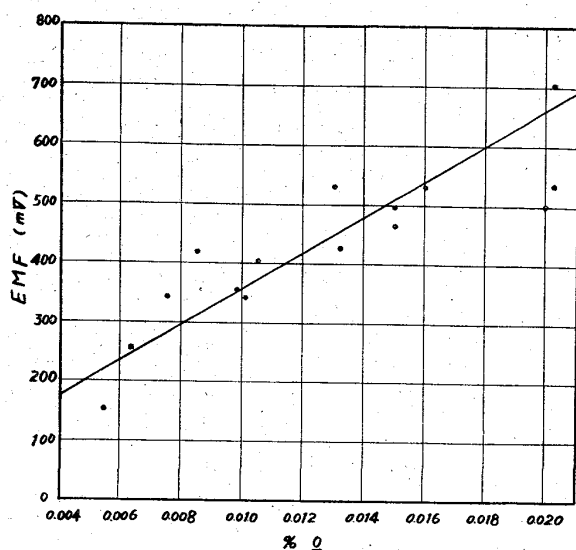


Fig. 5. Relation between % O in liquid iron and EMF at 1550°C.

ツキであると考えられる。すなわち、サンプリング法があまりうまくいかず良好な分析試料がとれなかつたためではないかと考えられる。

なお、共存元素である炭素の酸素の活量におよぼす影響を考慮に入れて、溶鉄中の酸素活量と EMF がどのように対応しているかということを検討すべきであるが本研究においては一応溶鉄中の酸素パーセントと EMF の関係を図示した。

Fig. 2 および Fig. 3 によりわかるごとく、固体電解質  $ZrO_2 \cdot CaO$  は 1500°C 以上まで完全な酸素アニオン伝導体であるが、それにもかかわらず Fig. 5 のデータがバラツクのは酸素分析用のサンプルの採取法に問題があつたのではないかと考えられる。

ゆえに著者らは EMF の値がかなり安定しているので、真の溶鉄中の酸素ポテンシャル、したがって酸素含有量を示していると考えている。

本研究のごとき方法を現場の酸素の迅速分析に応用するには、より一層の研究をしなければならないが、原理の可能性は証明できたと考えられる。

#### IV. 結 言

固体電解質  $ZrO_2 \cdot CaO$  を用いた酸素濃淡電池を用い、酸素飽和鉄中、炭素飽和溶鉄中、および溶融鉄-炭素-酸素合金中の酸素ポテンシャルを測定し、その測定結果より次のことがわかつた。

(1) 固体電解質  $ZrO_2 \cdot CaO$  は 1500°C 以上の高温まで完全な酸素アニオン伝導体である。

(2) 酸素飽和鉄中および炭素飽和溶鉄中の酸素分圧は温度が高くなるにしたがって増大する。

(3) 溶融鉄-炭素-酸素合金中の酸素含有量と EMF の関係を 1550°C $\pm$ 10°C で測定したところ、溶鉄中の酸素量が増大するほど、EMF は増大した。

(4) 本実験原理を溶鉄中の酸素分析に応用することは可能である。

#### 文 献

- 1) 後藤和弘, ジョージ R. St. ピェール: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1873

- 2) 後藤和弘, ジョージ R. St. ピェール: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1760
- 3) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 1436
- 4) 呉裕慶, 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, 1436
- 5) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964), 10, p. 1818
- 6) 大谷正康, 三本木貢治: 鉄と鋼, 49 (1963), 22
- 7) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: "Thermochemistry for Steelmaking" Addison-Wesley Publishing Company. (1960)

### 66714-1541543, 272, 1541, 134 (109) 起電力法による鉄-炭素-酸素系融体における酸素量の測定

(溶鋼中酸素の迅速測定に関する研究—II)

東北大学選鉱製錬研究所 No. 64277

工博 三本木貢治・工博 大谷 正康

工博 大森 康男・井上 博文

Determination of Oxygen Dissolved in the Fe-C-O Melts by Electromotive-force Measurement. pp. 1823~1825  
(A study on the rapid determination of oxygen dissolved in molten steel by electromotive force measurement—II)

Dr. Kōji SANBONGI, Dr. Masayasu OHTANI,

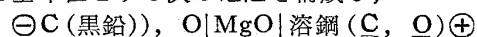
Dr. Yasuo OMORI and Hirobumi INOUE.

#### I. 緒 言

溶鋼中の酸素を迅速かつ連続的に測定することは、鉄鋼製錬の基礎研究ならびに現場作業の管理上きわめて重要である。

大谷・三本木は前報<sup>1)</sup>で、基準極に炭素飽和溶鉄、固体中間電解質にマグネシアを採用し、炭素の濃淡電池として電気化学的に溶鋼中の酸素量を連続的に求める方法を報告したが、酸素の定量に本装置を利用するには精度の点や高温における基準極の安定性など問題がある。

いま温度が一定でブルドワー平衡が成立するかぎり炭素飽和溶鉄極、炭素粉末を用いた極のいずれにおいても酸素分圧は同一であると考えられる。したがって本研究では高温における中間電解質の耐久性などの点から炭素粉末を基準極とする次の電池を構成し、



ほぼ平衡にある Fe-C-O 系融体の酸素および炭素の活量と起電力との関係を求めた結果について報告する。

#### II. 実験方法

実験装置および方法は前報<sup>1)</sup>において詳細に述べたのでその概略の説明にとどめる。

基準極には固体中間電解質に電融マグネシアルツボ (31×21×150mm) を用いその中に炭素粉末 5g, および黒鉛棒を挿入し一定の圧力で圧縮, 黒鉛棒から一方の導線を取り出し, 上部から常に一定量の Ar を流した。被検側には八幡製鉄製純鉄 (0.002% C, 0.005% Si, 0.01% Mn, 0.007% P, 0.008% S) 約 800g をマグネシアルツボに入れ, 湯洩れ防止と加熱を迅速にする目的