

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,

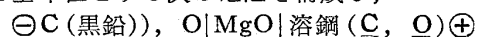
Dr. Yasuo OMORI and Hirobumi INOUE.

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¹⁾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¹⁾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

で、外側を黒鉛ルツボで覆い 35 kVA 水銀間隙式高周波炉で溶解する。基準極は十分に予熱したのち測定直前に溶鋼中に浸漬する。一方被検側に 3mm φ の鉄リードを挿入して他方の導線とし、両リード間に生ずる起電力を自記平衡電位差計により測定自記させる。基準極を溶鋼中に浸漬したのち被検側の酸素ポテンシャルを変化させるために逐次炭素を添加した。本電池の起電力-酸素ポテンシャルの測定に Fe-C-O 系融体を採用した理由は他の脱酸剤を使用することにより、その脱酸生成物によつて浸漬された固体電解質の界面の条件が変化することを避けるためである。温度測定には補正した Pt-13% Pt-Rh 熱電対を使用し、溶鋼温度は全実験を通じ 1600 ± 10°C に保持した。

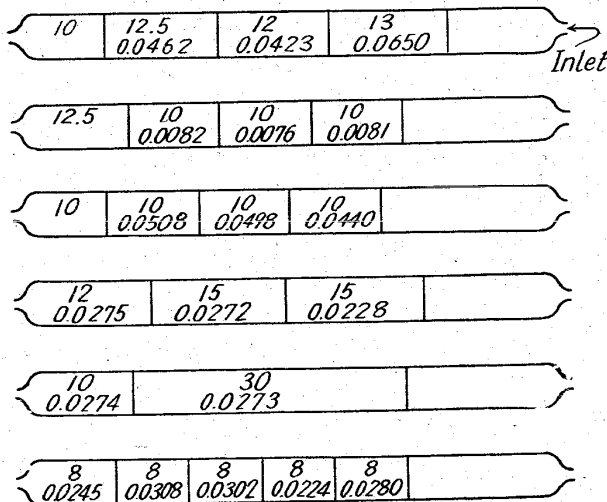
酸素および炭素の分析試料は溶鉄に炭素添加後約 3~5min 間保持し、5mm φ の不透明石英管の先端を約 1mm にしぼり、その中に試料採取量の約 0.5% Al を挿入した採取管でサンプリングし、ただちに水冷した。試料における酸素の偏析状況は Fig. 1 に示すとおりで、ほとんど偏析が認められなかつたので両端約 20mm を炭素分析用とし、残りの部分を酸素分析に供した。酸素分析は学振真空溶融法により行ない、Al の蒸着によるガス吸着のために酸素分析値の低下を防止する目的で、黒鉛ルツボ直上に Mo フードを設け²⁾ 抽出温度は 1800°C 以上で行なつた。また炭素分析は JIS による重量法によつた。

III. 実験結果および考察

1) 酸素ポテンシャルと起電力との関係

Fe-C-O 系融体における本実験結果から [%C] と [%O] との関係を見ると、Fig. 2 に図示したように本系の平衡測定を行なつた万谷・的場の曲線³⁾と VACHER & HAMILTON 曲線⁴⁾にきわめて近い。図において I は万谷・的場による $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$, 1600°C における [%C] と [%O] との関係³⁾を、II は ELLIOTT⁵⁾ により提出された次式、

$$\log [\%C] \cdot [\%O] = 0.22 [\%C] + 0.31 [\%O] + \log P_{CO} - 2.643 \quad (1600^\circ\text{C})$$



Upper: Length of sample for analysis of oxygen (mm)
Lower: Oxygen content by vacuum fusion analysis (%)

Fig. 1. Oxygen content in each part of the samples.

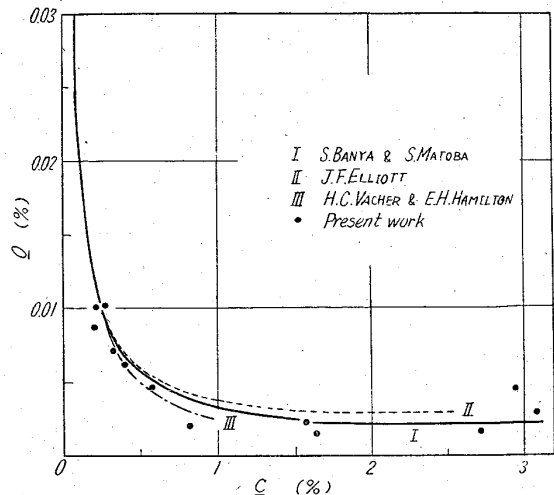


Fig. 2. Relation between carbon and oxygen in the Fe-C-O melts at 1600°C.

で $P_{CO} = 1 \text{ atm}$ として概算した値であり、III は VACHER & HAMILTON⁴⁾ による $P_{CO} = 1 \text{ atm}$, 1600°C における平衡関係 $\%C \cdot \%O = 0.0025$ を示すものである。Fig. 2 に示す結果より本実験において C と O とは大略平衡に近いものと推定される。

いま酸素の活量の基準を無限稀薄溶鉄にとり、万谷・的場の求めた酸素の活量係数 $f_0^3)$ を用いて本実験結果より起電力 E に対し a_0 で図示すれば、Fig. 3 のごとき直線となり $\log a_0$ の E (mV) への回帰線を求めると (1) 式が得られる。

$$\log a_0 = 0.00720 E \text{ (mV)} - 3.945 \quad (1600 \pm 10^\circ\text{C}) \quad (1)$$

酸素濃度と a_0 との関係を図 4, I に・印実線で示した。この図より Fe-C-O 系融体で起電力を測定し、3 の起電力- a_0 曲線より a_0 を知れば、Fig. 4 よりそのときの酸素濃度を求めることができる。

つぎに各元素が平衡にある Fe-C-Xi-O 系融体における酸素濃度を図式的に求める方法を考えてみる。

C と O とが平衡にある Fe-C-O 系での酸素濃度を [%O]^(C), 各元素が平衡にある Fe-C-Xi-O 系での酸素濃度を [%O]^(Xi) とあわせれば酸素の活量は (2), (3) 式であらわされ、

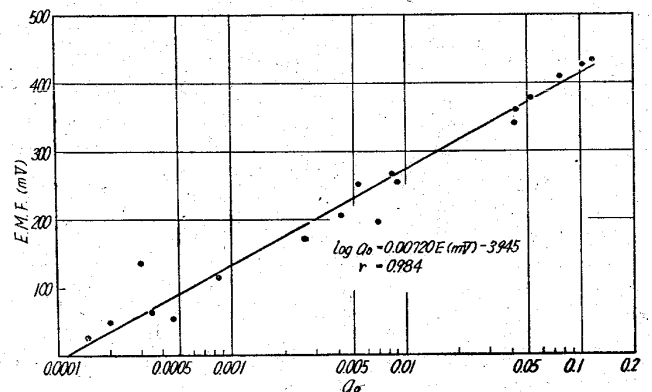


Fig. 3. Relation between the activity of oxygen in the Fe-C-O melts and electromotiveforce at 1600 ± 10°C.

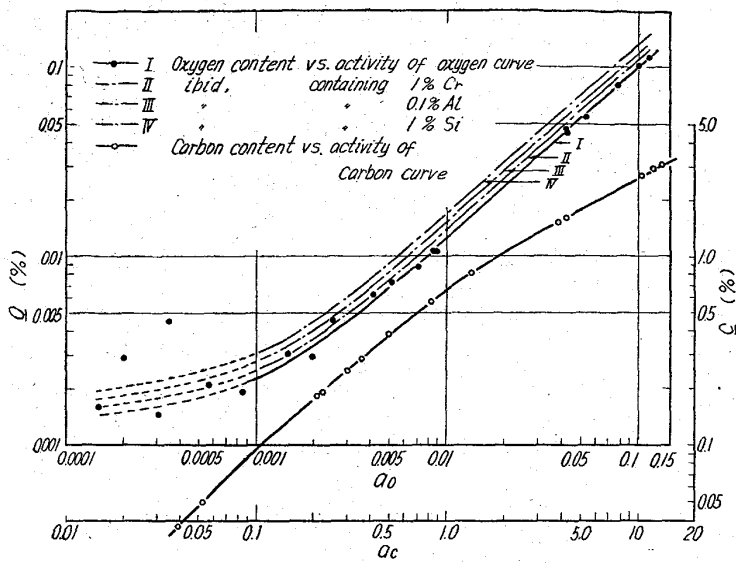


Fig. 4. A conversion chart of the activity of oxygen to oxygen content and the activity of carbon to carbon content in the Fe-C-O melts.

$$a_o = f_o \cdot f_o^{(C)} [\%O]^{(C)} \dots\dots\dots (2)$$

$$a_o = f_o \cdot f_o^{(C)} \cdot f_o^{(Xi)} [\%O]^{(Xi)} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 f_o , $f_o^{(C)}$, $f_o^{(Xi)}$ はそれぞれ酸素の活量係数に
およぼす酸素、炭素、Xi 元素の影響をあらわす。

(2), (3) 式を等しいとおくと,

$$\log [\%O]^{(Xi)} = \log [\%O]^{(C)} - \log f_o^{(Xi)} \dots\dots (4)$$

(4) 式が得られる。

Fig. 4 に示した I, III, IV の鎖線はそれぞれ 1%Cr, 0.1% Al, 1% Si が溶鉄中に含まれているとき、(4) 式に諸家の相互作用助係数⁹⁾を代入して求めた a_o -[%O] の関係をあらわす。すなわちこの図より、起電力を測定し、Fig. 4 より a_o を求めそのときの $\log [\%O]^{(C)}$ に Xi 元素による補正項 $-\log f_o^{(Xi)}$ を加えたものが求める $\log [\%O]^{(Xi)}$ である*。

2) 炭素の活量と起電力との関係

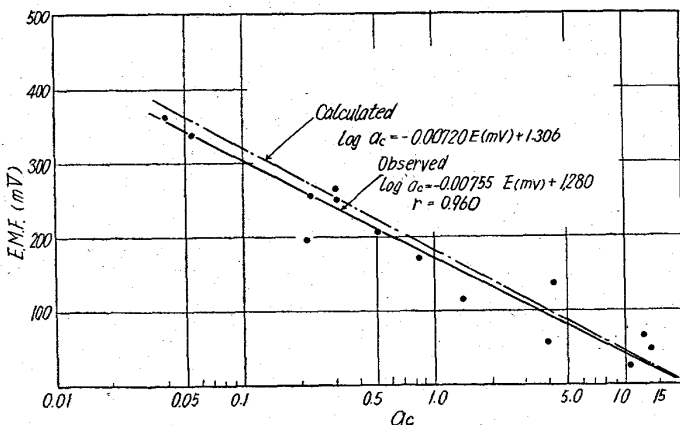


Fig. 5. Relation between the activity of carbon in the Fe-C-O melts and electromotive force at 1600±10°C.

* この点に関しては検討中であり、詳細に関しては続報にゆずる。

最近、LUZGIN⁷⁾らは前報¹⁾で述べたと同様の構成電池により溶鋼中の炭素の定量について報告している。

いま活量の基準を溶質の無限稀薄溶鉄にとり万谷・的場の炭素の活量係数 $f_c^{(3)}$ を用いて起電力 E と a_c の関係を求めると Fig. 5 のとおりで、 $\log a_c$ の E (mV) への回帰線を求めると (5) 式が得られる。

$$\log a_c = -0.00755 E \text{ (mV)} + 1.280 \quad (1600 \pm 10^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (5)$$

溶鉄中の炭素、酸素および CO, CO₂ 間に次の平衡関係、

$$C + O = CO: K_1 = P_{CO}/a_o \cdot a_c \dots\dots (6)$$

$$CO + O = CO_2: K_2 = P_{CO_2}/P_{CO} \cdot a_o \dots\dots\dots (7)$$

がなりたつものと仮定し、(1) 式と (6), (7) 式とを組み合わせ、 $P_{CO} + P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$, $a_o = 0.0001 \sim 0.1$ で概算すれば、

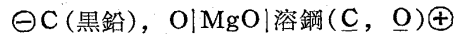
$$\log a_c = -0.00720 E \text{ (mV)} + 1.306 \quad (1600 \pm 10^\circ\text{C}) \dots\dots\dots (8)$$

(8) 式となり、これより E と a_c との関係を図. 5 の鎖線で示した。実験的に求めた (2) 式と計算により求めた (8) 式とを比較すると本実験の精度を考慮すれば大略一致しているとみなしてよい。さらに Fig. 4 に炭素濃度と a_c との関係を○印で示した。

以上のことより溶鋼中の炭素が同時に測定できる。

IV. 結 言

つきのごとき電池を構成し、



C と O とがほぼ平衡にある Fe-C-O 系融体における a_o , a_c と起電力との関係を求めた。また起電力を測定し起電力- a_o 曲線より a_o を求め、 a_o -[%O] 曲線より酸素濃度を算出する方法を作図した。

文 献

- 1) 大谷正康, 三本木貢治: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 22~29
- 2) 小泉武二, 津金不二夫, 鎌倉正孝: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 47~53
- 3) 万谷志郎, 的場幸雄: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925~932
- 4) H. C. VACHER und E. H. HAMILTON: Stahl u. Eisen, 51 (1931), p. 1033~1034
- 5) J. F. ELLIOTT: The physical chemistry of steelmaking. John Wiley & Sons, Inc., New York, (1956), p. 37~41
- 6) V. P. LUZGIN, A. F. VISKAEV and V. I. YAVOISKII: Avtomatika i Priborstr., Nauch.-Tekhn. Sb. (3) (1962), p. 18~20
- 7) Electric furnace steelmaking, II (1963), p. 128