

ス気流中で 1550°~1700°C の範囲で CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグを用いた。

2) SiO₂ 還元による溶鉄中の Si の増加量は時間とともに直線的に増加する。

3) SiO₂ の還元速度は CaO-SiO₂ 系スラグの場合より低く Al₂O₃ の添加量が 0, 10, 20% のスラグについて SiO₂ 還元の活性化エネルギーはおのおの 45, 55, 70 kcal/mol であった。

文 献

- 1) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 370
- 2) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1345
- 3) 吉井, 谷村: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 833
- 4) J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 209 (1957), p. 769

(45) 起電力法による溶鋼の脱酸速度の測定について

(高温における酸素濃淡電池の研究—Ⅶ)

東京大学工学部 工博○後 藤 和 弘
工博 松 下 幸 雄

On Measurement of Deoxidation Rate of Liquid Steel by EMF Method.

(Study on oxygen concentration cells at high temperature—Ⅶ)

Ph., D. Kazuhiro, GOTŌ
and Dr. Yukio MATSUSHITA.

1. 緒言および測定原理

著者などは既報のごとく^{1)~6)}, 高温にて純粋なる酸素アニオン電導性を示す。固体電解質 ZrO₂·CaO を用いた種々の酸素濃淡電池に関して研究を行ない, 本誌に発表してきた。特に前報⁶⁾においては溶鉄中の酸素量を起電力より測定する方法について発表を行なった。この起電力法によると, 溶鉄中に原子状態で溶解している酸素量のみを決定することができ, 従来の酸素分析法のごとく, 溶鉄中に SiO₂, Al₂O₃, FeO, あるいは MnO として Suspending している各種酸化物中の酸素を含めた, いわゆる全酸素量の測定と根本的に異なっている。この起電力法による酸素量の測定における特性は, 溶鋼の脱酸反応の微細機構の解明に一つの有力なる情報を与えるのではないかと考えられる。

近年脱酸反応に関する速度論的研究は数多くなされていく。しかるに 2, 3 の研究⁷⁾⁸⁾を除いては, 脱酸速度というものの明確なる定義を与えることなく, 単に溶鋼中に Al, Si, Mn などの強制脱酸剤を添加し, その後随時急冷試料をとり, その試料の total oxygen analysis を行なつて, 酸素量と経過時間のカーブより, いわゆる脱酸反応の各段階の定量的考察を行なっている。このような研究は実際の鋼の生産においても, また脱酸反応の解析においても非常に重要な研究ではあるが, より厳密には溶鉄中における脱酸反応速度とは, 溶鉄中のある座表点 (x, y, z) における微小体積 $dx dy dz$ (cm³) の溶鉄中より原子状態で溶解している酸素が, 時間 dt (sec) の

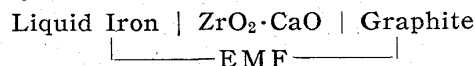
間に $d Mo$ モルだけ mass transfer があるいは化学反応により減少したとすると, この溶鉄中の座表点 (x, y, z) における脱酸反応速度 r_d は次のごとく定義される。

$$r_d = \frac{d Mo}{dt} \cdot \frac{1}{dx \cdot dy \cdot dz} \quad (\text{モル数} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3})$$

ゆえに, このような定義をすると熱力学的に別相として存在する脱酸生成物である SiO₂, MnO, あるいは Al₂O₃ などは, それらが単分子として存在していても, あくまで Chemical bonding であるかぎり, その溶鉄中の点における脱酸反応は終了したということになり得る。脱酸反応生成物である熱力学的には溶鉄と別相の酸化物の分離浮上は, 純粋な物理現象であつて, この化学反応と物理現象をはつきりと分離して脱酸反応を研究し, その結果を総合考察することが, 脱酸反応の微細機構の解明の1つの方法であると考えられる。

強制脱酸剤添加後の溶鉄中に存在する酸素 (free oxygen) 量の変化を測定した研究は, わずかに宮下芳雄⁹⁾による放射性同位元素を用いた研究があるにすぎない。

本実験における測定原理は下記のごとき酸素濃淡電池を用いる。



このような電池の起電力 E は下記のごとく示される。

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{Po_2^{1/2}(\text{in Liquid Iron})}{Po_2^{1/2}(\text{at Graphite Electrode})}$$

ここで R はガス恒数, T は絶対温度, n は O⁻イオンの電価, F はファラデー恒数である。ところで Graphite Electrode の周囲における平衡酸素分圧は $C(\text{Graphite}) + 1/2 O_2 = CO$ なる化学反応の平衡恒数が精密に求められている。

ゆえに, 上記のごとき電池の起電力 E を測定すれば, 溶鉄中の酸素分圧がわかる。溶鉄中の酸素分圧と溶解酸素量に関する研究は非常に多くあるが, たとえば $1/2 O_2 (g) = O (\%) \log K = 6120/T + 0 \cdot 15$ なるデータ⁹⁾ を用いれば, 溶鉄中の酸素分圧より溶解酸素量が計算されることになる。

ゆえに, 本実験のごとき酸素濃淡電池の起電力より求められる酸素量は, 溶鉄中に溶解している free oxygen の量のみを示し, 鉄中に酸化物として suspending している酸素量は関係がなくなる。この原理を脱酸過程に用いれば, 脱酸剤添加後の溶鉄中の free oxygen の量を測定することができる。

2. 実験装置および実験操作

本実験に用いた酸素濃淡電池と反応管の概略は, 前報⁶⁾で説明してあるが, 加熱炉は SiC スパイラル抵抗体の発熱体を有するもので, 反応管は管 HB であり, 外径 55mm 長さ 600mm であり上下に水冷つきの Brass Caps がついている。鉄の溶解にはシリカルツボ, 一部アルミナルツボを用いた。

温度の測定には Pt-13% Rh-Pt 熱電対を用い, アルミナ保護管に入れ溶鉄中に浸漬し, その温度を測定した。

一方固体電解質は, 外径 8mm 内径 5mm 長さ 100mm の ZrO₂·CaO 一端閉管を用いた。黒鉛棒を外径 5mm

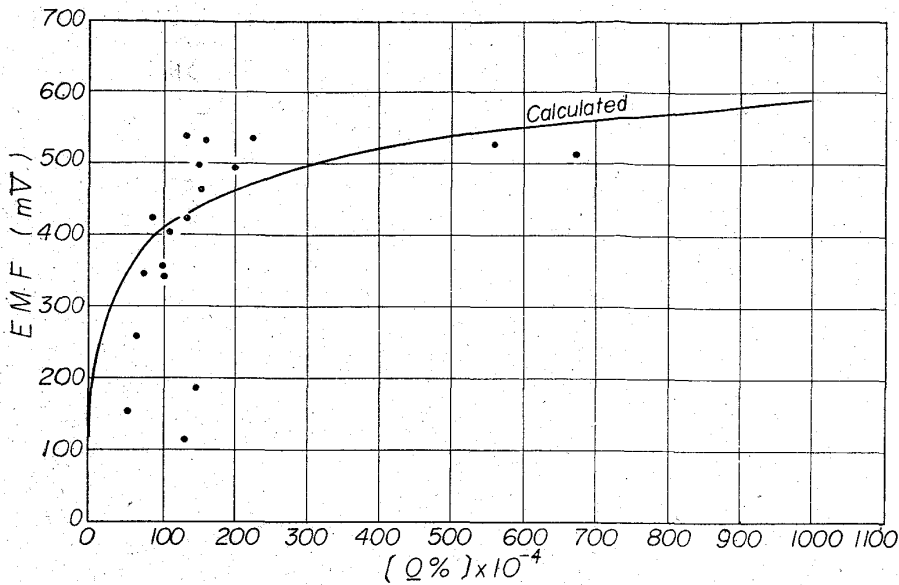


Fig. 1. Relation between EMF and oxygen content in liquid iron at 1550°C.

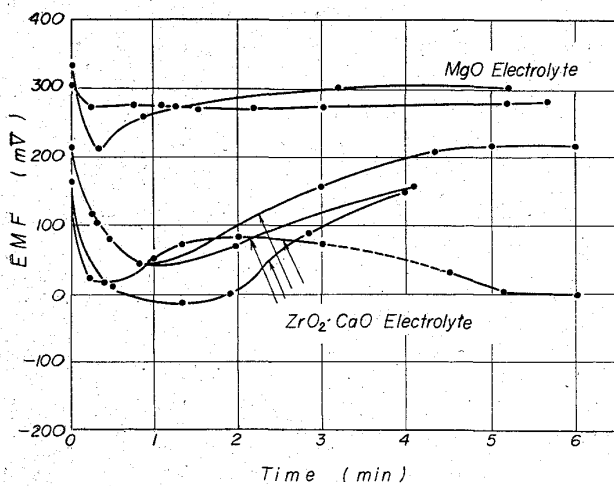


Fig. 2. Change of EMF after addition of Si at 1550°C.

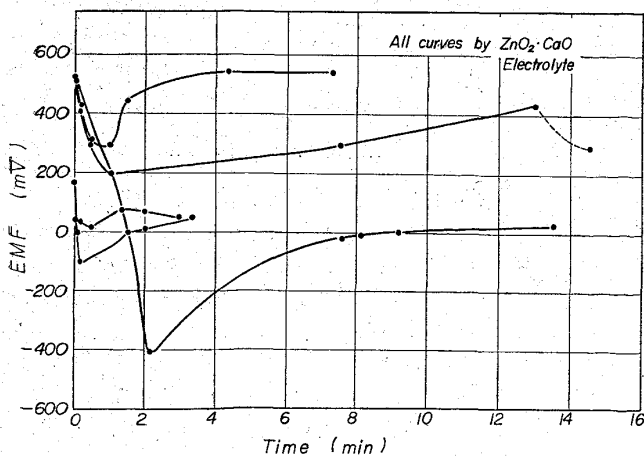


Fig. 3. EMF change after addition of deoxidizer, Al at 1550°C.

にけずり、少量の黒鉛粉末とともに $ZrO_2 \cdot CaO$ 一端閉管の内部に差し込んだ。反応管内に流したアルゴンは、市販高純度アルゴンガスを H_2SO_4 , Cu & Ti 炉, $CaCl_2$, P_2O_5 の清浄系列を通した後、反応管の下部キップより送入了。

実験操作は、まず 150g 程度の電解鉄をシリカルツボに入れ、反応管中央部にセットする。反応管内を上記アルゴンガスにて置換した後、加熱をはじめ、電解鉄を溶解し 1550°C に保持する。浴面が鏡のごとく清浄なのをたしかめてから、内部に標準極として黒鉛棒を入れた、 $ZrO_2 \cdot CaO$ 一端閉管を静かにゆつくり、溶鉄の中に入れる。一方、直径 2mm の純鉄棒を入れ、これと黒鉛棒との間の起電力を外部ガルバノメーターを用

いてポテンシオメーターにて数回測定記録する。温度も同時に測定記録する。その後内径 5mm ほどの石英管で溶鉄を吸い上げ、水中に急冷する。脱酸剤の Si, Al あるいは Mn は重量にして 0.2~0.5% 程度添加し、それと同時に、20 sec ごと位に起電力を十数分間連続的に測定記録する。数分後、もし余裕があれば酸素分析用の試料を吸い上げ、水中に急冷する。

脱酸実験終了後は熱電対と $ZrO_2 \cdot CaO$ 管、純鉄棒を溶鉄中より抜きとり、炉の電源を切り、凝固後数本のインゴットにつき、その上面と下面をみがき、脱酸生成物である介在物の写真を撮影した。

脱酸実験の一部は MgO 固体電解質を用いた。その場合は内径 30mm 外径 40mm 長さ 120mm 位の市販の MgO ルツボの外側にびつたり合うような黒鉛ルツボを作り、それを標準極に用いた。

石英管による吸上げ試料の酸素分析はスパイラル黒鉛抵抗加熱による真空溶融マイクロオルザット法(いわゆる学振法)によつて行なつた。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 には真空溶融法による溶鉄中の酸素分析の結果と平衡起電力の関係を示す。図中の実線は $1/2 O_2 = O$ (%) の $\log K = 6120/T + 0.15$ より計算した理論値である。

実際の酸素分析の結果のバラツキはサンプリングの適正でなかつたことと分析誤差によるものと考えられる。

Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 には 1550°C においてそれぞれ Si, Al および Mn を添加した後の起電力の変化を示してある。

Si および Mn による脱酸の場合は MgO 電解質兼ルツボの実験データも示してある。

MgO ルツボの場合は脱酸前の溶解酸素量が SiO_2 ルツボの場合より大である。Si, Al, Mn いずれの場合も EMF は 30sec~60sec で最小になり(場合によつては負の起電力に迄下る),それがルツボ内壁やガス相中より酸素がまたもどるにしたがつてもとにもどりがける。

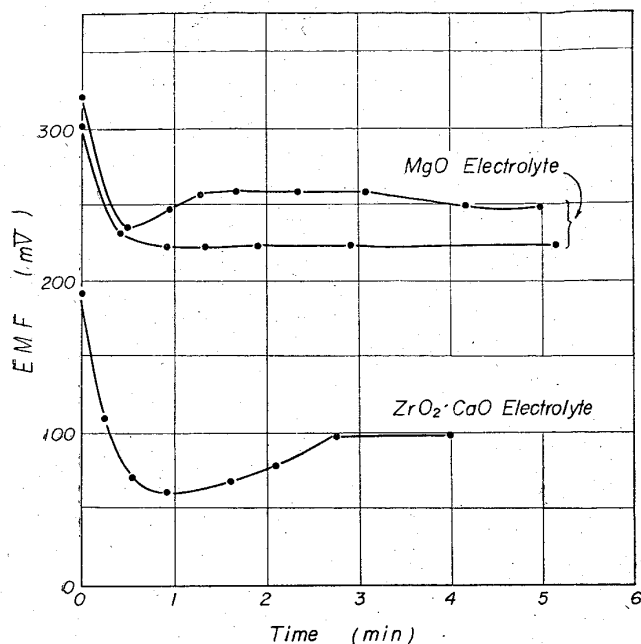


Fig. 4. EMF change after addition of deoxidizer, Mn at 1550°C.

脱酸剤添加後の各時間における EMF がわかれば上記の測定原理の説明の項で記述したごとく、その時間における酸素分圧が計算される。ゆえに、脱酸剤添加後の溶鉄中の酸素分圧と時間の関係図が描かれる。さらに酸素分圧の変化より、溶鉄中に溶解している酸素量と時間の関係が求められる。

ところで、熱力学的異相が析出する場合の nucleation and growth の定量的理論は BECKER, DÖRING, VOLMER, HOLLOMAN らにより発展されたが、脱酸剤添加の場合の酸化物の析出については BOGDANDY¹⁰⁾ が次式を与えている。

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln(C/C_s)}$$

$$\Delta G = \frac{4\pi r^{*2}}{3} \sigma = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 (\ln C/C_s)^2}$$

r^* は embryo が核に生成する場合の臨界半径、 σ は溶鉄と析出酸化物 $MmOn$ の間の界面張力、 M は $MmOn$ の分子量、 ρ は同じく $MmOn$ の密度、 R はガス恒数、 T は絶対温度、 C/C_s は反応系物質の過飽和度、 ΔG^* は臨界半径の核の生成の場合の自由エネルギーの変化である。

佐野信雄、塩見純雄、松下幸雄⁷⁾ は脱酸生成物が MnO , SiO_2 , $FeO-MnO-SiO_2$ の場合の臨界粒の大きさを計算している。それによると例えば SiO_2 の場合 C/C_s が 1.5 と過飽和度の非常に小なる場合 (実際には 100 以上ではないかと考えられるが) 59Å 、 C/C_s が 100 の場合には 7.4Å と計算している。 SiO_2 一分子の半径は 2.2Å 位であるから $C/C_s=100$ のところでは $(7.4/2.2)^3=38$ 個の SiO_2 分子よりできている。またこの臨界核の大きさは過飽和度や脱酸生成物の種類によつてあまり変動しないことがわかった。また、HOLLOMAN による絶対反応速度論を適用して核の生成速度 (個/cm³·sec) を計算すると、 10^{20} 個/cm³·sec という非常に大きい核生成速

度が得られる。ゆえにこれらのことを考えると理論の上では、脱酸剤添加後、瞬間的に核が生成することになる。

一方、本実験の EMF の変化は Fig. 2~Fig. 4 に示してあるごとく、かなり急激に減少している。Fig. 1 の EMF と $O\%$ の関係図より $O\%$ の減少をみると、この減少は対数関係から非常に急速に 0.0010% ~ 0.0001% まで下つている。この実験結果は宮下芳雄⁸⁾ の実験結果とともに、BOGDANDY¹⁰⁾ あるいは佐野信雄⁷⁾ の理論 (強制脱酸の場合の微細機構の解析) が実際の過程をよく説明していることを、証明しているものと考察される。なお MgO ルツボ (同時に電解質として用いている) の場合 EMF が $ZrO_2\cdot CaO$ の場合ほど下らないのは MgO ルツボの Oxygen Potential の影響をうけているものと考えられる。

4. 結 言

固体電解質 $ZrO_2\cdot CaO$ を用いた酸素濃淡電池 Graphite | $ZrO_2\cdot CaO$ | Liquid Iron を用いて、Si, Al あるいは Mn などの強制脱酸剤を溶鉄中に投入した場合の EMF の変化より、溶鉄中に溶解している free oxygen がどのような速さで減少するかということ測定することに成功した。

その結果、 $O\%$ は数十秒間で極小値に達し、脱酸生成物の核は瞬間的に生成されるという従来の推定理論をある程度実験的に証明されたと考えられる。

文 献

- 1) 後藤和弘, George R. St. PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1873
- 2) 後藤和弘, George R. St. PIERRE: 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, p. 470
- 5) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1818
- 6) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1821
- 7) 佐野信雄, 塩見純雄, 松下幸雄: 鉄と鋼, 51 (1965) p. 19, 51 (1965), p. 170
- 8) 宮下芳雄: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 507, 509, 51 (1965) 4, p. 788, 790
- 9) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKISHNA: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II. (1963) Addison-Wesley Publishing Co.
- 10) L. Von BOGDANDY: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) 7, p. 451, 32 (1961) 5, p. 287