

論 文

溶鉄中の酸素分圧の測定について*

(高温における酸素濃淡電池の研究—V)

後藤和弘**・松下幸雄**

On the Measurement of Oxygen Pressure in Liquid Iron.

(Study on the oxygen concentration cells at high temperature—V)

Kazuhiro Gotō and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

The following four measurements have been carried out by the oxygen concentration cells with the solid electrolyte, $ZrO_2 \cdot CaO$ at the temperature range of $1000^\circ C \sim 1550^\circ C$.

- (1) Oxygen pressure in the iron equilibrated with Fe_xO by
 $Ni + NiO | ZrO_2 \cdot CaO | Iron + Fe_xO$.
- (2) Oxygen pressure in the liquid iron saturated with graphite by
 $Ni + NiO | ZrO_2 \cdot CaO | Liquid Iron + Graphite$.
- (3) Oxygen pressure in the liquid iron of intermediate carbon range by
 $Graphite | ZrO_2 \cdot CaO | Liquid Fe-C-O$ System at $1550^\circ C$.
- (4) Change of Oxygen pressure in liquid iron during deoxidation by Al, Si, or Mn at $1550^\circ C$ by
 $Graphite | ZrO_2 \cdot CaO | Liquid Fe-O$ System.

From the results of these measurements, the following conclusions have been obtained;

(a) The standard free energy for formation of Fe_xO calculated from the measured EMF agreed very well with the data in literatures. This agreement suggested a 100% ionic conduction at least up to $1550^\circ C$ for the $ZrO_2 \cdot CaO$ electrolyte ($P_{O_2} = 10^{-8}$ atm at $1550^\circ C$).

(b) The measured EMF was smaller than the calculated EMF for the iron saturated with graphite, possibly due to some electronic conduction.

(c) This cell can be used to determine the oxygen content dissolved in liquid iron of intermediate carbon range at steel-making temperature.

(d) From the very rapid decrease of the EMF after the addition of deoxidizers, it was known that the rate-determining step of deoxidation of steel was separation of the reaction products, such as Al_2O_3 , SiO_2 and $FeO-MnO$.

In addition, the solid electrolyte MgO was used to compare the performance as an anion conductor.

(Received 26 Oct. 1965)

1. 緒言および測定原理

著者らは ZrO_2 に CaO を固溶した ZrO_2-CaO 固体電解質を用いて種々の酸素濃淡電池を作製して研究を行なつて来た^{1)~10)}.

ZrO_2 結晶中において Zr は何パーセント Ionic Bonding しているかわからないが, Ionic Bonding の場合電価は +4 であろうと考えられる. その中に電価が +2 であると考えられる Ca^{++} イオンが固溶されると, この電価の相違を accomodate するため酸素格子欠陥濃度が大きくなり, 酸素イオン電導体となる. ゆえに一般論として酸素格子欠陥濃度が大きであり, かつその移動が容易

な酸化物, あるいはその固溶体は酸素濃淡電池の固体電解質として使用されることになる.

ThO , Y_2O_3 , あるいは CaO との固溶体が $ZrO_2 \cdot CaO$ と同様に使用される可能性もあると考えられている¹¹⁾.

鉄の融点 $1539^\circ C$ 以上の温度にて, 一定の酸素分圧を有するガス相, 例えば $CO-CO_2$ や H_2-H_2O 混合ガスと溶鉄とを長時間共存せしめれば, 溶鉄中の酸素分圧は

* 昭和39年10月, 昭和40年10月本会講演大会において発表.

昭和40年10月26日受付

** 東京大学工学部 工博

ガス相中の分圧と同一になる。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に平衡に達し二相の酸素分圧は同一になる。しかるに今平衡状態という条件無しに溶鉄中の微小部分における、ある時間における酸素分圧は、その点における温度、全圧、酸素溶解量、共存元素濃度によつて決る。

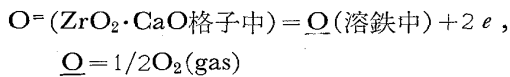
このような酸素分圧を電気化学的に測定したのが本報告でありその測定原理は次のごとく考えられる。

使用された電池は、溶鉄 $[\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}]$ Graphite という単純なものであり、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。

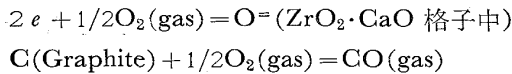
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}(\text{Graphite})}{P_{\text{O}_2}(\text{溶鉄極})}$$

ここで R はガス恒数、 T は絶対温度、 F はファラデー恒数、 P_{O_2} は酸素分圧を示す。

また溶鉄と $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 電解質の界面においては次の反応が考えられる。



また Graphite と $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 電解質の界面では



1000°C 以上にて Graphite と平衡するガス相中の CO_2 と O_2 の含有量は非常に小であるため、一定温度で酸素分圧は安定して得られる。

ゆえに上記のごとく両極の酸素分圧の差を電氣的ポテンシャルの差としてとり出すことができ、Graphite 極の平衡酸素分圧は精度よく文献に出ている¹²⁾ので、溶鉄中の酸素分圧が決定されることになる。

標準極は Graphite でなくても良く、 $\text{Ni}(\text{s}) + \text{NiO}(\text{s})$ の粉末混合体でもよく、要するに一定温度で一定の酸素分圧を示す異相平衡を利用すれば良い。

溶鉄 $(+\underline{\text{O}}) | \text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO} | \text{Graphite}$, なる酸素濃淡電池は溶鉄中の酸素が $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ 固体中を $\text{O} =$ として移動し Graphite を酸化する、すなわち $\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$ という燃焼反応のエネルギーを電気エネルギーとしてとり出すことに用いられるので燃料電池の一種とも考えられる。燃料電池の研究は最近外国、国内において盛んになつて来ており、固体電解質 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ も種々用いられているようである。

本研究においては、まず Fe と Fe_xO との平衡酸素分圧を $\text{Ni} + \text{NiO}$ 標準極にて測定し、次に炭素飽和溶鉄中の酸素分圧を測定し、次に中炭素領域の溶融 Fe-C-O 系中の平衡酸素量を測定している。さらに、溶鉄中に Si , Al , Mn のごとき強制脱酸剤を添加した場合の溶鉄

中の酸素分圧の変化を測定し、強制脱酸反応の微細機構に一考察を与えている。

なお溶鉄中の酸素含有量を電気化学的に測定しようとする独創的な研究は数年以前より三本木、大谷、大森¹³⁾により MgO 固体電解質を用いて行なわれてきた。 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ を電解質に用いた本研究結果からもある程度、現場的応用の可能性もあると考えられるが、 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{CaO}$ が溶融製鋼スラグに対して安定でない点が問題として残っている。

2. 実験装置および実験方法

Fig. 1 に反応管と加熱炉の概略を示す。

加熱に使用した炉は 20 kVA のタンマン炉と 6 kVA の円管型 SiC 抵抗体の炉の二種類であり、前者は Fe_xO 飽和の鉄中の酸素分圧の測定に用い、後者は、炭素飽和溶鉄中、中炭素領域溶鉄中、あるいは脱酸剤添加後の溶鉄中の酸素分圧の測定に用いられた。

反応管は両開端きのシタールミナ管であり外径 55 mm、長さ 60 cm であり、上下に水冷つきの Brass Caps がついている。反応管内はアルゴンガス雰囲気にしたが、使用したアルゴンは市販高純度アルゴンガスを conc. H_2SO_4 , 600°~700°C 加熱の Cu および Ti 炉, conc. H_2SO_4 , CaCl_2 , P_2O_5 の清浄系列を通した後、反応管の下部キャップより送入した。

温度の測定は Pt-13\%Rh-Pt 熱電対を溶鉄中に浸漬

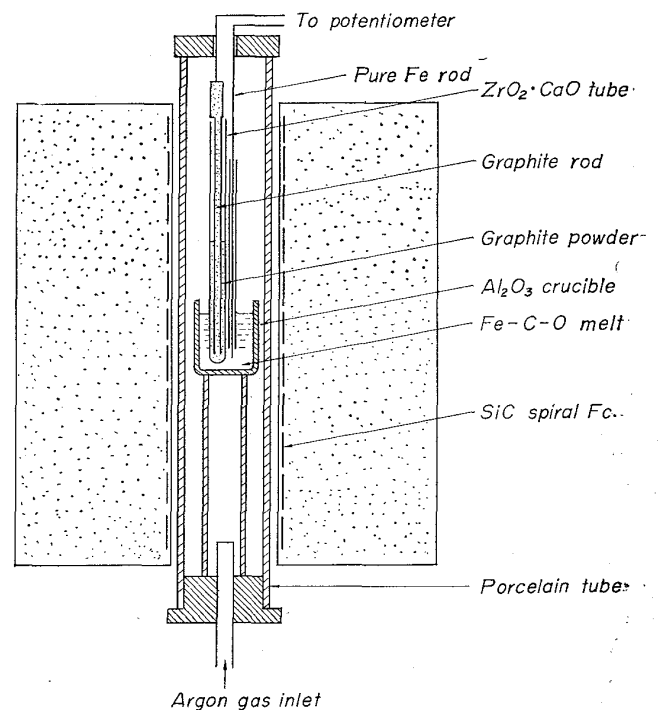


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

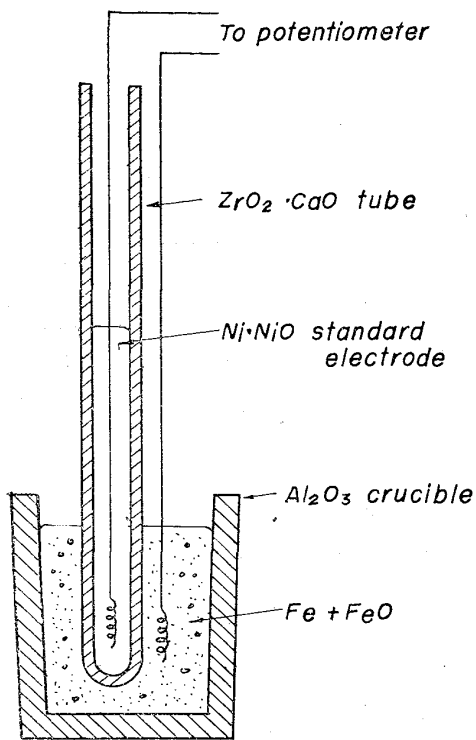


Fig. 2. Structure of the cell, Ni+NiO|ZrO₂·CaO|Fe+Fe_xO.

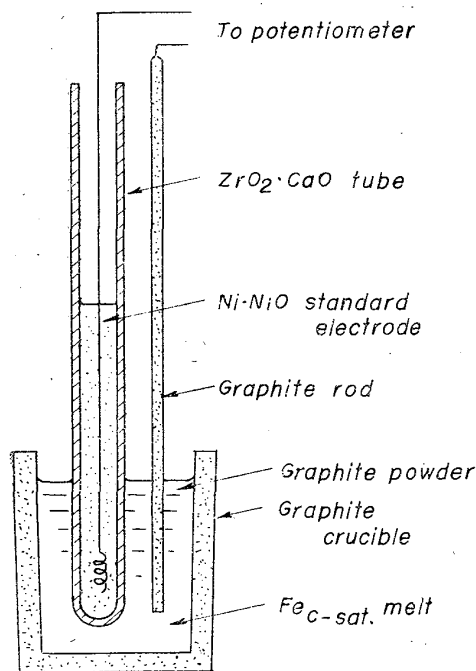


Fig. 3. Structure of the cell, Ni+NiO|ZrO₂·CaO|Fe+C(carbon saturation).

して行なつた。また炉の自動温度調整は加熱用抵抗体に接する別の熱電対を用いて行なつた。

本研究に用いた電池の構造は Fig. 2~Fig. 7 に示す。ZrO₂·CaO 固体電解質は外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 100 mm の一端閉管で内部に、一定温度で一定酸素分圧

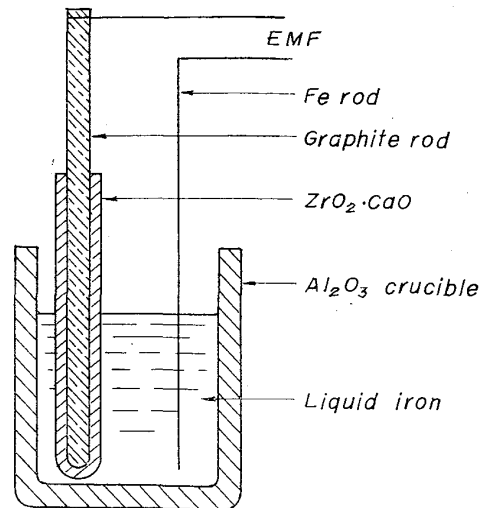


Fig. 4. Structure of cell, Fe-O-C|ZrO₂·CaO|Graphite used to measure oxygen potential in liquid iron.

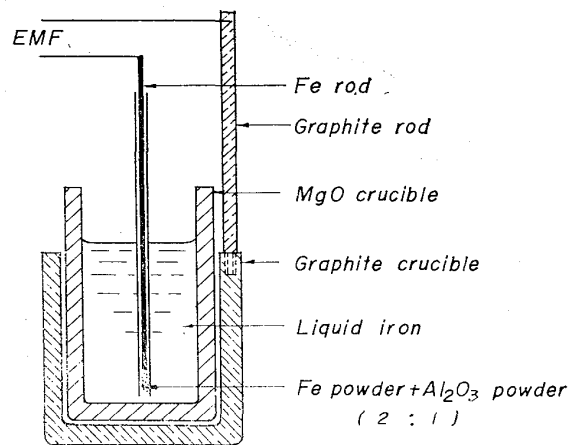
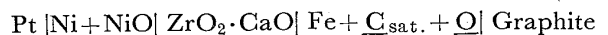


Fig. 5. Structure of cell, Fe-O|MgO|Graphite used to measure EMF change after addition of Si, Al, or Mn.

を示す標準極を有する。Fig. 2 に示した電池は、Pt|Ni+NiO|ZrO₂·CaO|Fe+Fe_xO|Pt の構成であり、その作製にはまず ZrO₂·CaO 一端閉管に Ni+NiO 粉末混合体を 0.5 mm φ の Pt のリードワイヤーとともにスタンプし、Al₂O₃ ルツボ中に同様に Fe と FeO 粉末混合物をスタンプし、その中に ZrO₂·CaO 一端閉管をさし込む。Fig. 3 に示した電池は、



なる構成であり、標準極は上記と同じく作り、それを Graphite ルツボ中につめた Fe+C 粉末混合体の中にさし込む。上記二種の電池の EMF 測定には、まず電池を反応管の中央にセットしアルゴンガスを送りながら加熱し、電池の温度が 1000°C 以上になった場合、温度を任意の温度に 20 min 間程一定にし、温度と EMF が

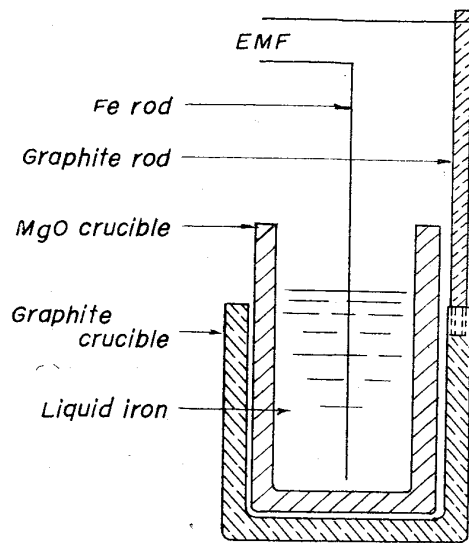


Fig. 6. Structure of the cell, Fe-O-C | MgO | Graphite.

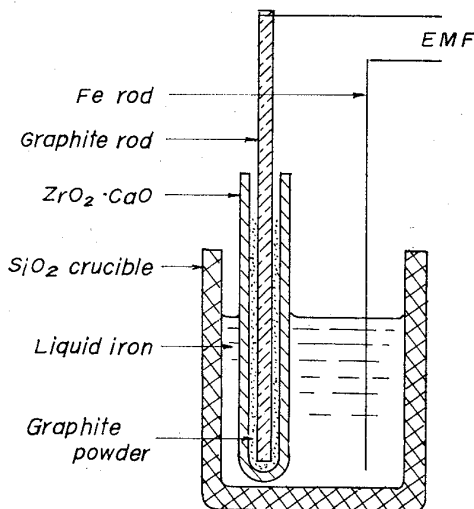


Fig. 7. Structure of the cell, Fe-O | ZrO₂·CaO | Graphite used to measure EMF change after addition of Si, Al, or Mn.

安定した後測定を行ない、1000°C ~ 1550°C の温度範囲で測定をくりかえした。

また、炭素飽和の場合は黒鉛ルツボに電解鉄を溶解し、温度が一定になった後に上記のごとき標準極を有する ZrO₂·CaO 一端閉管と黒鉛電極棒をしっかりと浸漬し EMF が安定してから測定を行なった場合もある。

Fig. 4 の電池は Liq. Fe-C-O | ZrO₂·CaO | Graphite (+1/2O₂=CO) の構成であり、中炭素領域の溶鉄中の酸素分布と急冷吸上げ試料の酸素分析とを測定するため用いられたものであり、ルツボはシリカルツボとアルミナルツボの両方を用いた。

電解質は上記と同じ ZrO₂·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 200 gr の電解鉄と少量の Fe-C_{sat.} alloy をシリカルツボで溶解し、温度が 1550°C ± 10°C になったら上記のごとく用意した ZrO₂·CaO 管と純鉄線を静かに浸す。EMF と温度が数分して安定した所で数回測定記録する。また溶鉄中の温度はシスターアルミナ保護管の中に入れた Pt-13%RhPt 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、水中で急冷し真空溶融法の酸素分析に供した。このような操作が一回終るとつづいて Fe-C_{sat.} Alloy を 10 gr ほど添加し溶鉄中の酸素分圧を下げて (O% を下げて) 上記と同上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出来た。酸素分析はマイクロオルザットによる真空溶融法によつて行なつた。

Fig. 5, Fig. 6 および Fig. 7 は Al, Si, Mn による脱酸速度の測定に用いた電池の構造を示す。

実験操作はまず 150 gr 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。浴面が鏡面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 ZrO₂·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 2 mm 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。温度も同時に測定する。その後内径 5 mm 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 ごと位に起電力の変化を十数分間連続的に測定記録する。数分後、もし時間的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 ZrO₂·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。

また、MgO ルツボを電解質に用いた場合は内径 30 mm, 外径 40 mm, 長さ 120 mm 位の市販の MgO ルツボの外側にぴったり合うような黒鉛ルツボを作り、それを標準極として用いた。その他の実験操作は上記の場合と同じである。

本実験に使用した Ni, Fe および NiO は化学薬品特級のものを使用し、その粒度は 100 mesh 以下であつ

た. また FeO は修酸第一鉄より実験室的につつた粉末を使用した.

黒鉛ルツボおよび黒鉛粉末は C=99.99% 以上の鋼の酸素分析用ルツボおよびその粉末を用いた.

なお本実験に使用したポテンシオメーターの感度は ± 0.01 mV であった.

3. 実験結果および考察

Fig. 8 は電池 Ni·NiO|ZrO₂·CaO|Fe (Satd. with Fe_xO) の平衡可逆起電力と温度との測定結果を示す.

なお測定結果の直線の折目は Fe_xO (Fe と平衡している Fe_xO の 1371°C における %O は Fe_xO が固体の場合は 23.16% 液体の場合は 22.91% である¹⁴⁾ の溶解点であり, 直線の傾斜の差より Fe_xO 溶解のエントロピー変化が計算される. また, Fe_xO と NiO の標準生成自由エネルギーをそれぞれ ΔF_{FeO}° と ΔF_{NiO}° で示すと測定された起電力 E との関係は次のごとく示される.

$$nFE = \Delta F_{NiO}^\circ - \Delta F_{FeO}^\circ$$

ここで n は O⁼ の電価で 2, F はファラデー恒数である.

Fig. 9 は ΔF_{NiO}° に ELLIOTT and GLEISER¹²⁾ の表よりとつた値を用いて計算した測定結果の ΔF_{FeO}° (実線) と, ELLIOTT and GLEISER¹²⁾ の表に出ている ΔF_{FeO}° (点線) とを比較のため示した.

図中 2 直線が非常に良く一致していることは, 少なくとも 1550° までは実験に用いた ZrO₂·CaO 固体電解質が完全な酸素アニオン電導体であることを示していると考えられる.

Fig. 10 は Fe と Fe_xO 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 $P_{O_2} = 10^{-17}$ 位より 10^{-9} atm. へと次第に大きくなっていく.

Fig. 11 は酸素濃淡電池 Ni·NiO|ZrO₂·CaO|Fe (Satd. with Graphite) の平衡可逆起電力と温度との測定結果を示す. 図中の点線は CO(gas) と NiO(solid) の標準生成自由エネルギーの値¹²⁾ より計算した計算値である.

この図において測定された EMF が計算値の EMF より下に来ている原因として次の実験誤差が考えられる.

(1) 溶鉄が Graphite で完全に飽和されていない, 特に ZrO₂·CaO 電解質の界面迄完全に飽和されていないと, その部分の酸素分圧は高くなり Ni·NiO の平衡分

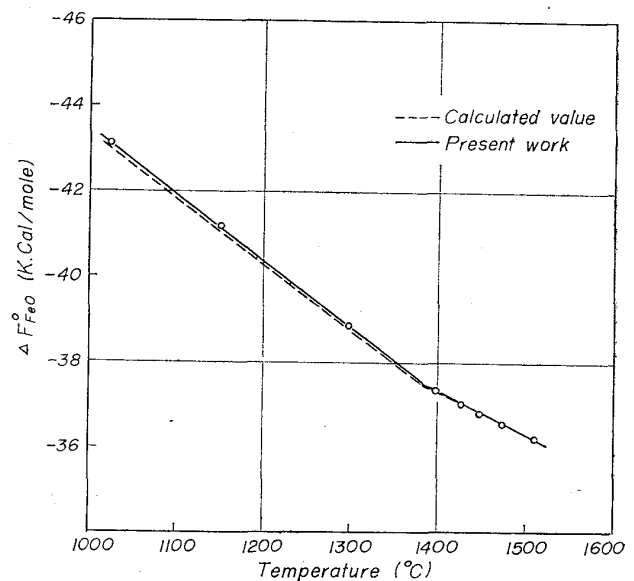


Fig. 9. Standard free energy for formation of Fe_xO.

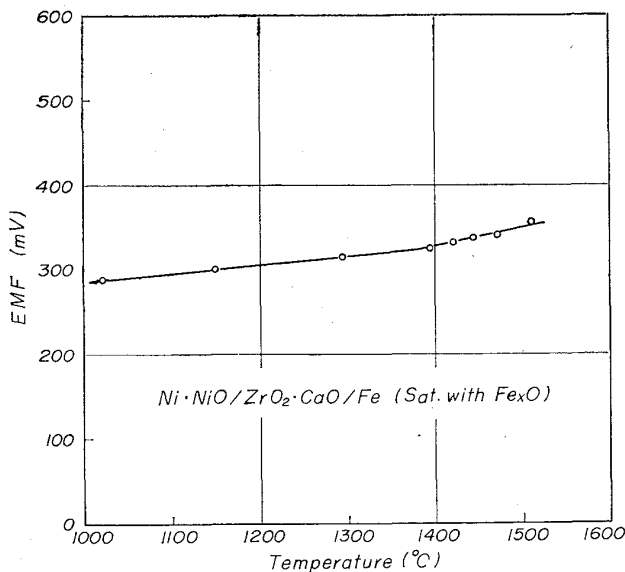


Fig. 8. Relation between EMF and temperature.

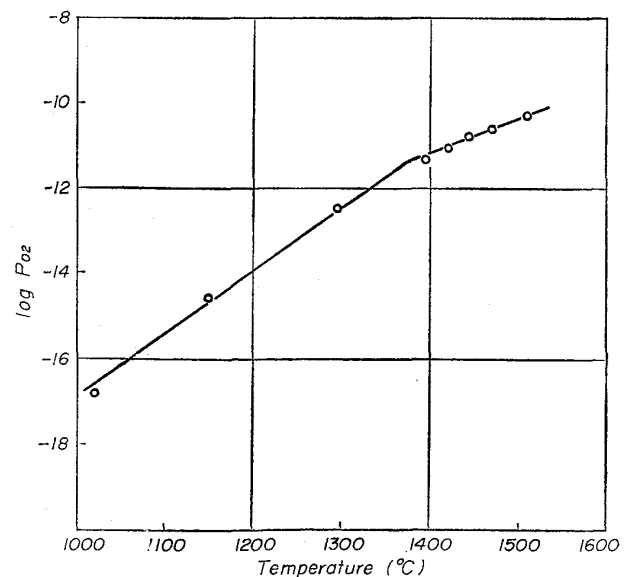


Fig. 10. Oxygen pressure in iron equilibrated with Fe_xO.

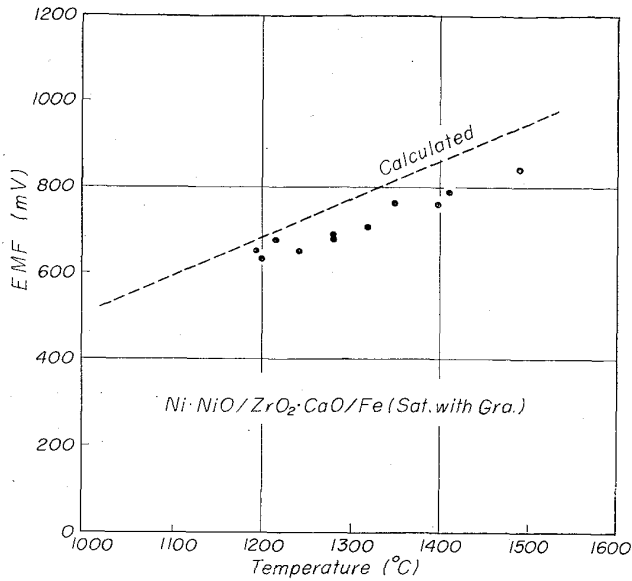


Fig. 11. Relation between EMF and temperature.

圧に近くなり EMF が少なく測定される。

(2) 電池の温度を真の温度より高く測定した。ゆえに起電力が計算値より小になった。

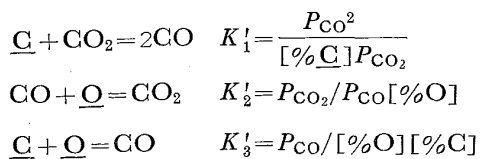
(3) 温度が高く、かつ酸素分圧が低いので electronic conduction がおこり、そのため測定起電力が小になった。

以上、色々な実験誤差が考えられるが、最も大きな原因は (1) の誤差ではないかと考えられる。

Fig. 12 は炭素飽和溶鉄中の酸素分圧と温度の関係を示す。中炭素鋼中の酸素分圧は A. MUAN and E. F. OSBORN¹⁵⁾ が示すごとく Fig. 10 と Fig. 12 の間の値を示すことになる。

炭素飽和の場合の起電力は約 500 mV (1000°C) より温度が高くなるにしたがって大になり 1550°C で約 1000 mV に達するようであるが、標準極に用いた Ni の溶解温度約 1450°C 以上では Pt のリードワイヤーと溶け合つてデータがバラッキを示したのではないかと考えられる。

次に中炭素溶鉄中の酸素分圧の測定についてであるが、この場合次の化学平衡を考えねばならない。



この平衡については古くから多くの研究者によつて溶鉄と CO-CO₂ 混合ガス平衡実験により研究が行なわれて来た。本邦においては、万谷¹⁶⁾ が測定を行ない日本学術振興会第 19 委員会製鋼

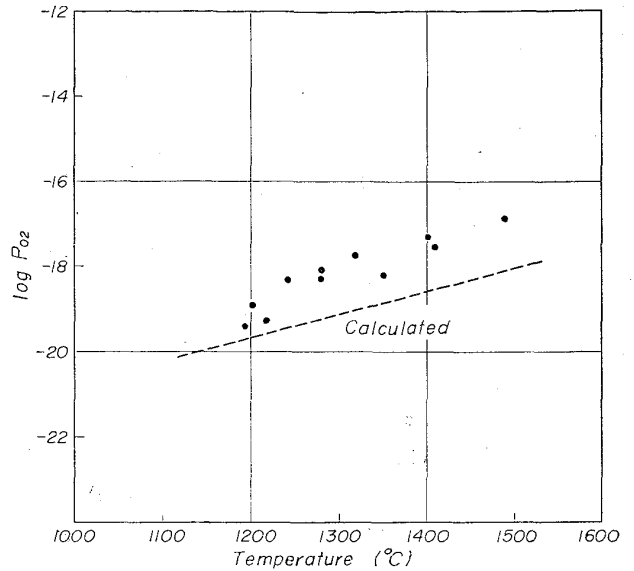


Fig. 12. Oxygen pressure in iron equilibrated with carbon.

反応協議会ではその推奨値を決定している¹⁷⁾。また、三本木、大谷、大森、井上¹⁸⁾ は各種成分の溶鋼中の %O と a_O、%C と a_C の conversion charts を発表している。しかし、C% 0.1% 位の範囲では O の活量におよぼす C および O の影響は一応無視されると思われるので、ELLIOTT, GLEISER and RAMAKISHNA¹⁹⁾ の表より次の式を用いて Fig. 13 の関係を求めた。

$$\frac{1}{2}O_2 = \underline{O}(\%) \quad \log \frac{P_{O_2}^{1/2}}{[\%O]} = \frac{6,120}{T} + 0.15$$

Fig. 14 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 Fig. 13 に基いて計算した曲線である。実際の酸素分析の結果のバラッキはサンプリングが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。

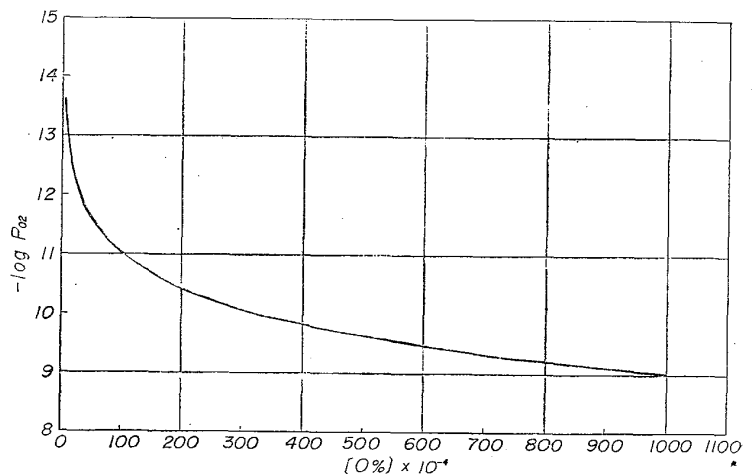


Fig. 13. Relation between oxygen pressure and oxygen content in liquid iron at 1550°C (calculated).

Fig. 13 と Fig. 14 を用いると, Graphite $[ZrO_2 \cdot CaO]$ Liquid Fe-O-C なる電池の $1550^\circ C$ における起電力 E を求めることにより溶鉄中の酸素分圧と酸素溶解量が読

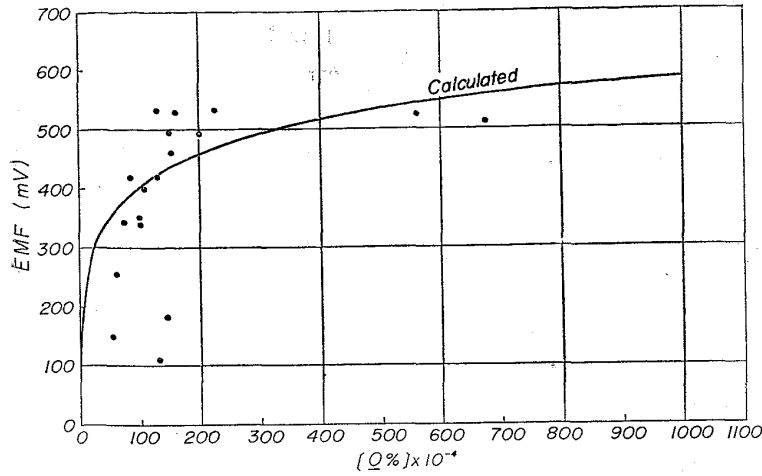


Fig. 14. Relation between EMF oxygen content in liquid iron at $1550^\circ C$.

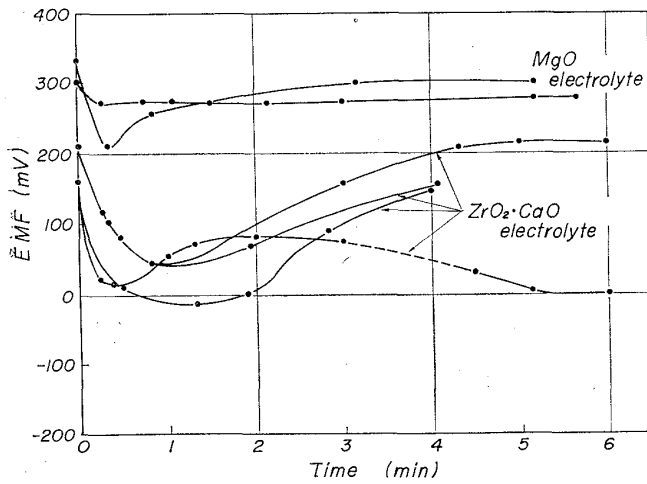


Fig. 15. Change of EMF after addition of Si at $1550^\circ C$.

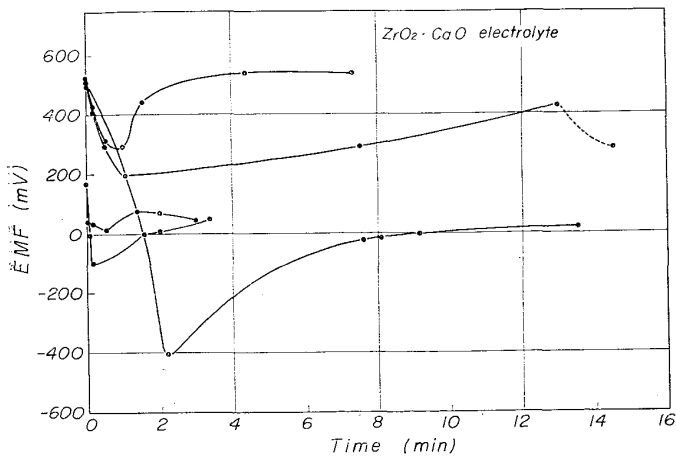


Fig. 16. EMF change after addition of deoxidizer, Al.

みとることができることになる。

この考え方を発展させると, この EMF 測定により脱酸素速度の測定が行なわれることが容易に考えられる。

Fig. 15, Fig. 16, および Fig. 17 は $1550^\circ C$ の熔融電解鉄にそれぞれ Si, Al, および Mn を添加した後の起電力の変化を示している。

Si および Mn による脱酸の場合は MgO を電解質兼ルツボに用いた場合の実験データを示している。

MgO ルツボの場合は脱酸前の溶解酸素量が SiO_2 ルツボより大である。Si, Al, Mn いずれの場合でも EMF は 30~60 sec で最小値を示し, (場合によつては負の起電力にまで下る) 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またもとにもどりかける。

もつと厳密に言えば, 添加された Si, Al, Mn などの脱酸剤は溶鉄に融け, 溶鉄中よりも拡散速度の速いと考えられる $ZrO_2 \cdot CaO$ と溶鉄の

界面を拡散し $ZrO_2 \cdot CaO$ の界面で脱酸反応が急速に進行し EMF を下げる。溶鉄内部も $ZrO_2 \cdot CaO$ 界面と状況は異なると思うが, それと同様に多少の時間的づれを以つて脱酸反応が進行すると考えられる。添加した Si, Al, Mn が脱酸反応に用いられつくすと, また溶鉄中か $ZrO_2 \cdot CaO$ 界面の酸素分圧が少しづつ上り EMF はもとに可逆的にもどりかけるわけであると考えられる。

脱酸生成物である介在物は浮上分離しなくとも, それらが溶鉄と異相である限り, 溶鉄中の酸素分圧は下る。

Fig. 18 は浮上分離しなかつた介在物中の酸素量を含

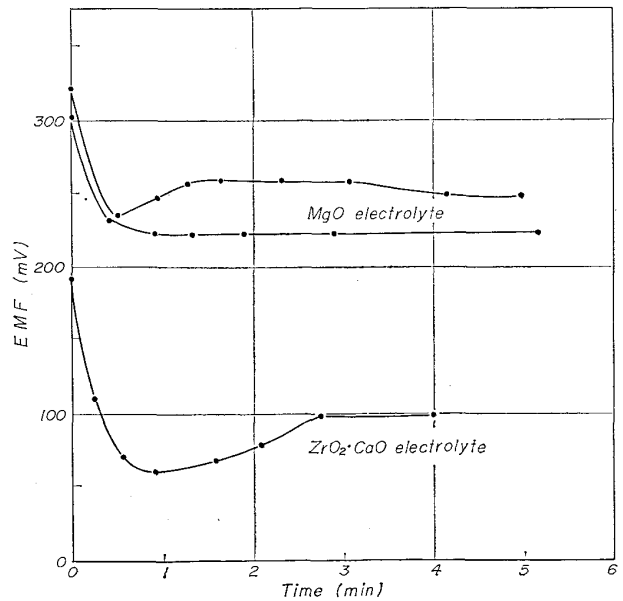


Fig. 17. EMF change after addition of deoxidizer, Mn.

めた全酸素分析結果より計算した EMF と実測による EMF の変化を Al 脱酸の場合の二つの例について示した。

吸上げサンプル中には Al_2O_3 などの脱酸生成物ははまだ浮上分離していないので酸素分析値は EMF の実

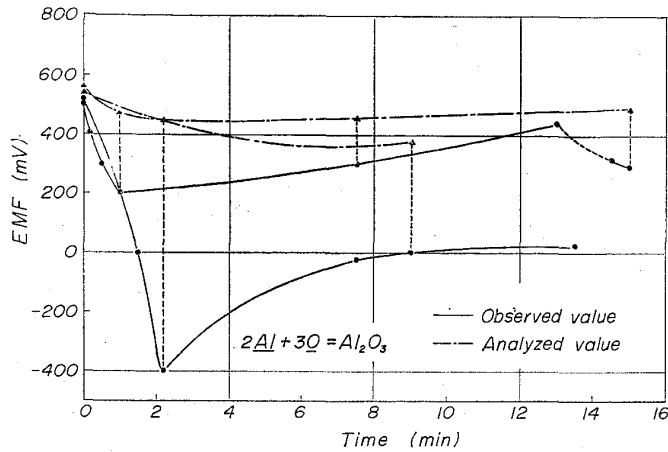


Fig. 18. Comparison of the observed EMF and the calculated EMF from the vacuum fusion analysis of oxygen content in liquid iron at 1550°C .

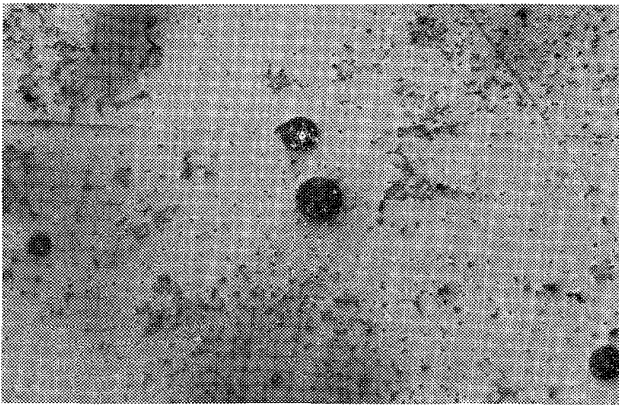


Photo. 1. Picture of the deoxidation product, SiO_2 after the measurement of the EMF change.

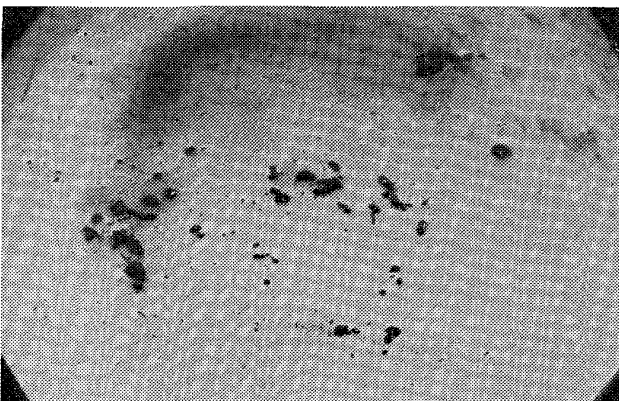


Photo. 2. Picture of the deoxidation product, Al_2O_3 after the measurement of the EMF change.

測より大になつていゝと考へられる。

このことは、Photo. 1, Photo. 2 および Photo. 3 に示すごとく脱酸実験終了後のインゴットをみがいて顕微鏡で観察すると脱酸生成物がみられることよりも推察がつくと考へられる。Photo. 1 は典型的な SiO_2 介在物と考へられ半透明な球形介在物である。Photo. 2 は Al_2O_3 介在物と考へられ、点々とくずれた形の粒子が分散している。Photo. 3 は MnO 介在物として典型的にまつくろで形は角ばつた球形をしている。なお介在物の組成は Al_2O_3 , SiO_2 , MnO などと単純なものでないことは最近の川和、大久保、井植田²⁰⁾らの X-線マイクロプローブアナライザーによる研究で明らかになつてゐる。

脱酸剤添加後の各時間における EMF がわかれば、測定原理の所で記述したごとく、その時間における溶鉄中の酸素分圧がわかる。ゆゑに、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、熱力学的異相が折出する場合の nucleation and growth の定量的理論は BECKER, DÖRING, VOLMER, HOLLÖMAN ら多くの研究者によつて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 BOGDANDY ら²¹⁾が次式を与へてゐる。

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

r^* : 臨界核の大きさ, σ : 溶鉄と酸化物の界面張力, ρ : 密度, T : 絶対温度, M : 分子量, C/C_s : 過飽和度, 佐野, 塩見, 松下²²⁾はこの式を用いて脱酸生成物として SiO_2 , MnO , FeO-MnO-SiO_2 が生成する場合の臨界核の大きさを計算している。Table 1 にこの結果を示す。

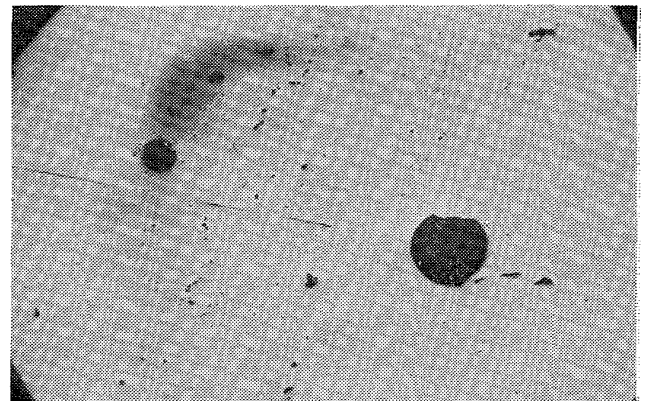


Photo. 3. Picture of the deoxidation product, MnO after the measurement of the EMF change.

Table 1. Calculated nucleus sizes and nucleation rates.

Products	Interfacial energy σ	Nucleus size and nucleation rate	C/C_s supersaturation degree				
			1.5	3	5	10	100
SiO ₂	420	r^* I	59 10^{-760}	22 10^{-102}	16 3×10^{-37}	11 2×10^2	7.4 10^{21}
MnO	620	r^* I	24 5×10^{-196}	9.1 50	6.1 7×10^{20}	4.6 2×10^{27}	3.1 3×10^{32}
FeO-MnO-SiO ₂	700	r^* I	42 10^{-820}	16 3×10^{-79}	9.1 1.2×10^{-16}	7.5 2×10^{10}	5.0 2×10^{25}

r^* in Å, I in nuclei/cm³·sec, σ in erg/cm².

この表より、例えば SiO₂ の場合 C/C_s が 1.5 と非常に小なる場合 (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 と計算されている。

また Table 1 よりわかるごとく、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大きく変化しないことがわかる。SiO₂ 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 $(7.4/2.2)^3=38$ 個位の SiO₂ 分子よりできていくことがわかる。

Table 1 の核の生成速度 I (nuclei/cm³·sec) は POPELI²³⁾ が HOLLOMAN²⁴⁾ の式を適用して下記のごとく計算した結果である。

$$I = A e^{-\Delta G^*/kT}$$

$$A = n' \left(\frac{\sigma}{kT} \right)^{1/2} \left(\frac{2V}{9\pi} \right)^{1/3} n \frac{kT}{h}$$

$$\Delta G^* \left(= \frac{4\pi r^{*2}}{3} \sigma \right): \text{核生成の活性化エネルギー}$$

n' : 臨界核の表面の原子数

n : 溶鉄 1cm³ の原子数

h : Plank の常数

佐野、塩見、松下²²⁾は Si, Mn などの脱酸剤を投入した場合の過飽和度 $C/C_s=100$ (Siの場合) と $C/C_s=5$ (Mnの場合) が普通であると考えている。ゆえに、いづれの場合でも $I > 10^{20}$ nucleus/cm³·sec という非常に大きな核生成速度が得られる。

これらの計算より、Si, Al, Mn などの強制脱酸剤が溶鉄中に投入されると、それらが溶解していく途中で、瞬間的に核が生成されると考えられる。

ゆえに溶鉄中には Free の酸素として溶解している O は瞬間的に減少し、酸素分圧は急速に下る。この状態を示しているのが Fig. 15, Fig. 16, Fig. 17 の EMF の変化のカーブであり、これら EMF のカーブの下り方が一見ゆるやかであるようであるが、Fig. 13, Fig. 14 より明らかのごとく $O\%$ は非常に急激に減少している。

特に EMF が負の値を示す場合は carbon 飽和溶鉄中の平衡酸素量より $O\%$ が下つたことを意味し、本実験に用いた ZrO₂·CaO 固体電解質が可逆的に酸素アニオン電導体として働いていることがわかる。

この事実は、溶鉄中の酸素が脱酸反応終了後 (脱酸生成物の分離上浮終了後という意味でなく)、ルツボ内壁やガス相より再び酸素が溶解して P_{O_2} が高くなり EMF が可逆的にゆつくりもどることによつても明らかである。

一方 MgO 電解質を用いた場合 EMF が下らず、また多少下つた EMF がまたもとにもどらないという原因は下記のごとく考えられる。

(1) MgO の 1600°C における平衡酸素分圧は約 10^{-19} 気圧のオーダーであり、この oxygen potential は CaO, ZrO₂, BeO, Al₂O₃ に比較してかなり高い値である。

(2) しかし、もし脱酸剤を添加して MgO 表面の酸素分圧が下つたとすれば少なくとも 10^{-19} 気圧程度は下るはずである。(それ以上 P_{O_2} が下ると MgO が還元されるので下らない) ゆえに Fig. 13, Fig. 14 の関係図よりわかるごとく EMF が 0 位になつても良いはずである。

(3) それ下らず、また EMF がもとにもどらない原因として考えられるのは、ルツボの表面が FeO-MgO 二元系の相で覆われており、(したがつて P_{O_2} も高い) 脱酸剤を添加しても FeO の還元に使われ、酸素分圧はあまり下らないと考えられる。

(4) 一方溶鋼の内部では MgO 表面の FeO-MgO 相と関係なく脱酸が進行していると考えられる。

(5) また、MgO-FeO 表面では例えば Si 脱酸の場合、脱酸剤添加により一部の FeO を還元し MgO-FeO-SiO₂ 三元系相として (一種の熔融スラグ相として) 吸着し、MgO の酸素アニオン電導体としての完全な機能

を無くしてしまうのではないかと考えられる。

(6) このことは $ZrO_2 \cdot CaO$ 表面でも同様であろうと考えられるが、 $ZrO_2 \cdot CaO$ 表面の物理化学的性質が MgO と異なり脱酸生成物である、 $FeO-SiO_2$ などの吸着がおきにくいためかなり時間的にいつまでも完全な酸素アニオン電導体としての機能を保持し、EMFが溶鉄中の酸素分圧の増大にしたがつて、またEMFも可逆的にもどつたものと考えられる。

宮下²⁵⁾は放射性同位元素を用いて脱酸剤を添加した場合の脱酸生成物中の $O\%$ と free oxygen の $O\%$ を明確に分けて脱酸速度を測定している。

溶鉄の脱酸速度をこのように free oxygen と介在物の酸素と分けて測定を行なつた研究は他に類例が無く脱酸反応機構の解析に一つの有力な情報を与えていると考えられる。この宮下の研究によると、やはり free oxygen は数十秒で極小になり、Total oxygen は介在物の分離浮上にしたがつてゆつくりと下つていることを示している。

EMF の変化より考えられる free oxygen の下り方は宮下の測定より大きい、これは $ZrO_2 \cdot CaO$ 表面の下り方であつて溶鉄内部の下り方と定量的に比較は出来ないが、本研究の結果と宮下の研究結果とは定性的に一致しているのではないかと考えられる。

4. 結 言

固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ を使用し、標準極 | $ZrO_2 \cdot CaO$ 電解質 | 溶鉄極という型の酸素濃淡電池を用い、 $1000^\circ C \sim 1550^\circ C$ の温度範囲にて (1) Fe_xO と平衡している鉄中の酸素分圧、(2) Graphite と平衡している溶鉄中の酸素分圧、(3) $1550^\circ C$ における中炭素濃度範囲の溶鉄中の酸素分圧、(4) $1550^\circ C$ の溶鉄中に Si, Al, Mn などの強制脱酸剤を添加した場合の酸素分圧の変化、を測定することにより下記のことがわかつた。

(a) Fe_xO と平衡している鉄中の酸素分圧は温度が高くなるにしたがつて大になり、EMF測定により求めた酸素分圧は従来の文献に出ている Fe_xO の標準生成自由エネルギーの値より計算した酸素分圧と良く一致した。

(b) 両者の一致から固体電解質 $ZrO_2 \cdot CaO$ は少なくとも $1550^\circ C$ の高温まで完全な酸素アニオン電導体であると考えられる。

(c) Graphite と平衡している溶鉄中の酸素分圧を EMF法で測定した所 CO の標準生成自由エネルギーより計算した酸素分圧より大であつた。

(d) この差違の原因は 2, 3 考えられるが最も大き

な原因は $ZrO_2 \cdot CaO$ 電解質表面の溶鉄が Graphite によつて完全に飽和していなかつたためと考えられる。

(e) 中炭素濃度の溶鉄中の酸素分圧を EMF で測定し、一方その溶鉄の溶解酸素量をマイクロオルザット真空溶融法で分析して EMF と溶解酸素量の関係図を求めた。その結果本実験で用いた酸素濃淡電池の原理は一般に鋼中の酸素の迅速分析に応用出来る可能性のあることがわかつた。

(f) 溶鉄中に Si, Al, Mn 等の強性脱酸剤を添加したところ EMF は急速に低下し、場合によつては負の値に迄下り、後、脱酸反応終了後またルツボ内壁やガス相中より酸素がもどり EMF はしだいに可逆的にもとの値にもどつた。

(g) この結果より脱酸反応の律速段階を種々考察した結果、Si, Al, Mn などの強制脱酸剤を添加した場合しゆん間的に核が生成し、free oxygen の量は数十秒で極小になる。ゆえに脱酸反応の律速段階はこれら数十ミクロン程の微小な介在物が生長、浮上分離する段階ではないかと考えられる。

(h) MgO 固体電解質を用いて Si などの強制脱酸剤を溶鉄中に添加すると MgO 表面に $MgO-FeO-SiO_2$ 系の相が吸着し EMF は低下せず、完全なアニオン電導体としての機能を害するのでは無いかと考えられた。

(i) このような状態は程度の差こそあれ、酸化物を酸素アニオン固体電解質として用いている限りおこり得る可能性があると考えられた。

最後に本研究において真空溶融法の鋼中酸素分析に御協力下さつた東京大学工学部冶金学科塩見純雄氏に感謝いたします。

また本研究の一部費用は第3回東洋レーヨン科学研究助成金によつて援助されたものであり、ここに著者らは感謝の意を表する。

文 献

- 1) 後藤, George R. St. PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1873
- 2) 後藤, George R. St. PIERRE: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1760
- 3) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 49 (1963) 3, p. 1436
- 4) 呉, 後藤, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 470
- 5) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1818
- 6) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1821
- 7) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1825
- 8) Y. MATSUSHITA and K. GOTO: Tetsuto-Hagané Overseas, 4 (1964) 2, p. 129
- 9) Y. MATSUSHITA and K. GOTO: J. Faculty of Engineering, University of Tokyo(B), 27(1964), p. 217
- 10) Y. MATSUSHITA and K. GOTO: Symposium on

- Thermodynamics by International Atomic Energy Agency at Wien, Austria, July 22~27 (1965)
- 11) Wayne L. WORRELL: Measurement of the Thermodynamic Stabilities of the Niobium and Tantalum Oxides Using a High-Temperature Galvanic Cell (June) 1965 by Private Communication
 - 12) J. E. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, 1 (1960), Addison-Wesley Publishing Co.
 - 13) 三本木, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p.22
 - 14) L. S. DARKEN and R. W. GURRY: J. Am. Chem. Soc., 68 (1946), p. 798
 - 15) A. MUAN and E. F. OSBORN: Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking, Addison-Wesley, Massachusetts (1965)
 - 16) 万谷, 的場: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 925
 - 17) 日本学術振興会製鋼第19委員会: $O + CO = CO_2$, $C + CO_2 = 2CO$, $C + O = CO$ 反応の平衡に関する推奨値, 昭和36年7月
 - 18) 三本木, 大谷, 大森, 井上: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1828
 - 19) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER and V. RAMAKISHNE: Thermochemistry for Steelmaking Vol. II (1963) Addison-Wesley Publishing Co.
 - 20) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859
 - 21) L. von BOGDANDY and W. MEYER: Arch. Eisenhüttenwesen, 32 (1961) 7, p. 451
 - 22) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51(1965), p. 19
 - 23) С. И. Попель: Из Вуз (Чернал МеТаллургия), 4 (1962), p. 5
 - 24) HOLLOMAN: Progress in Metal Physics, 4 (1953), p. 343 Pergamon Press
 - 25) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1963) 3, p. 507, p. 509, 51 (1965) 4, p. 788, p. 790

低炭素鋼および極低炭素2%アルミ鉄の変形抵抗 におよぼす温度とひずみ速度の影響*

五 弓 勇 雄**・木 原 諄 二***

On the Temperature and Strain-Rate Dependence of Low Carbon Steels and an Ultra Low Carbon 2% Aluminum Iron.

Isao GOKYU and Junji KIHARA

Synopsis:

The authors measured resistances to deformation, " K_f ", of low carbon steels, with contained 0.02~0.09% carbon, 0.0~0.9% nickel and 0.0~1.5% chromium, and of an ultra low carbon 2% Al iron at various temperatures i. e. from room temperature to 1,000°C. The order of strain rate was of 10²/sec. Deformation was done by a "Counter-blowing" type forging tester.

The results are as follows.

- (1) Below 500°C., the strain-rate and temperature dependence of the " K_f " are large. The value of $\Delta \log K_f / \Delta \log \dot{\epsilon}$ is about 0.2. The difference of " K_f " between at room temperature and at 500°C. reaches 25~30 kg/mm². It is concluded that this phenomenon has the same nature as that of yield and flow stress of iron below room temperature at low strain rate i. e. 10⁻⁴~10⁻³/sec. It is also found that the temperature dependence of " K_f " of some 0.05% carbon steels containing nickel, 0.02% carbon steel and 2% Al iron decreases between 100°C and room temperature. However, the reason is yet unknown.
- (2) From 500°C to 600°C, " K_f "-temperature curves show a peak in the case of carbon steel. It

* 昭和40年11月1日受付 本論文は本会編集委員会よりの依頼論文であります。

** 東京大学工学部 工博 *** 東京大学工学部