

東北大学工学部
富士製鉄株式会社広畑

不破 祐 萬谷 志郎
北村 修

I 緒言

ジルコニウム(Zr)は従来より強力な脱酸元素として知られてゐる。しかし脱酸平衡に関しては、 ZrO_2 の標準生成自由エネルギーから推定した数値しか報告してない。この計算値からも実測は可能と思われるので、Fe-Zr-O系の脱酸反応について実験を行へた。

II 実験方法

H_2 - H_2O 混合ガスの混合比 P_{H_2}/P_{H_2O} を $2-3 \times 10^{-3}$ 以下にするには容易でないので本実験では、十分酸素を除去したAr雰囲気中で行へた。ジルコニウム坩堝中に電解鉄120gを装入し、水銀間隙式高周波加熱により溶解し、1時間一定温度で H_2 還元した後、Arに切換え、1710°Cに温度を保持し、金属Zrを添加した。平衡に達するまで1-2時間保持した後、不透明石英管で溶鉄の一部を吸引採取し水中急冷して試料と、酸素およびZrの分析用試料とした。その後温度を下り1660°Cと1610°Cにて1-2時間保持して前記同様試料を採取した。炉中急冷して試料を脱酸生成物の同定に用いた。

III 実験結果および考察

脱酸生成物の同定は、デフラクトメーターによりX線回折を行い、ASTMカードと照合した結果、本研究の濃度範囲においては、脱酸生成物は ZrO_2 であり、従って脱酸反応は、 $Zr + 2O = ZrO_2(s) \dots (1)$ である事を確認した。第1図に $\log(\%O)$ と $\log(\%Zr)$ の関係を示す。各温度における $\log(\%O)$ と $\log(\%Zr)$ の関係と最小自乗法で求めた所、 $\log(\%O) + 0.59 \log(\%Zr) = -3.58 (1710^\circ C)$,

$\log(\%O) + 0.56 \log(\%Zr) = -4.04 (1660^\circ C)$, $\log(\%O) + 0.59 \log(\%Zr) = -4.49 (1610^\circ C)$,

が得られた。ここで平衡定数をK、見かけの平衡定数をK'とすれば、

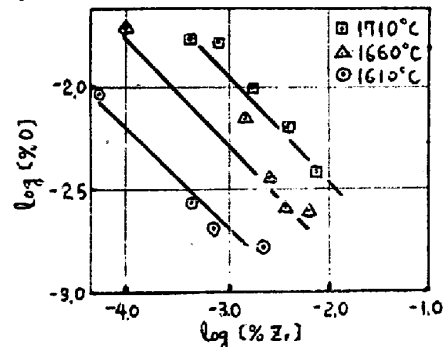
$$\log K = \log K' + \log f_{Zr}^2 + 2 \log f_O + 2 \log e_{Zr}^{(Zr)} + 2 e_{Zr}^{(Zr)} (\%O) + 2 e_O^{(Zr)} (\%Zr) \dots (2)$$

と示される。ここで $f_O = 1$, $f_{Zr} = 1$ と仮定し、 $e_{Zr}^{(Zr)} = \frac{M_Z}{M_Y} e_Y^{(Zr)}$ を用いて(2)式に代入し、整理すると、 $\log K = \log K' + 2 e_O^{(Zr)} \{ 2.85 (\%O) + (\%Zr) \}$ が得られる。

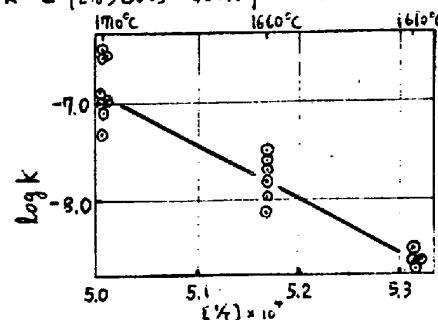
$\log K$ は一定温度で一定値であるから、 $\log K'$ と $\{ 2.85 (\%O) + (\%Zr) \}$ の勾配が1である事を求めると、1710, 1660, 1610°Cにおいて、それぞれ-2.0, -4.5, -7.0が得られた。これより平衡定数Kを求めた結果を第2図に示す。温度依存性を最小自乗法で計算した結果、 $\log K = -65,200/T + 25.98 \dots (3)$ を得た。

(3)式より平衡定数Kは、1710, 1660, 1610°Cで 1.26×10^{-7} , 1.98×10^{-8} , 2.26×10^{-9} であり、かなり温度依存性が大

きい。(3)式より(1)式の生成自由エネルギーは
 $\Delta G^\circ = 298,000 - 119T$ で与えられる。以上の結果を熱力学的計算による推定値と比較すると、 1.0×10^{-10} (推定値), 1.5×10^{-7} (本研究結果)とかなりの相違がある。



第1図 $\log(\%Zr)$ と $\log(\%O)$ の関係



第2図 $\log K$ の温度依存性