

(78) 鉄-珪素-酸素系への酸素濃淡電池の適用性について

(溶鋼中酸素の迅速測定に関する研究—Ⅲ)

東北大学選鉱製錬研究所

○井上 博文・工博 三本木 貢治

工博 大谷 正康・工博 大森 康男

Some Problems on the Application of the Oxygen Concentration Cells to the Fe-Si-O System

(A study on the rapid determination of oxygen content dissolved in molten steel by EMF measurements—Ⅲ)

Hirobumi INOUE, Dr. Koji SANBONGI

Dr. Masayasu OHTANI and Dr. Yasuo OMORI

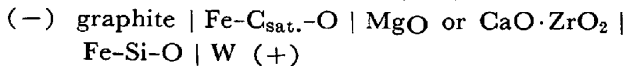
1. 緒 言

溶融鉄中の酸素の測定に固体電解質を応用する試みが各国^{1)~6)}で盛んに行なわれている。1例として、V. P. LUZGIN⁴⁾は固体電解質に MgO を用いて Fe-C-O 系の酸素の相互作用係数さらには種々の脱酸素元素の脱酸素を測定し、脱酸素数の温度関数を求め従来の結果と比較しているが、実験結果の解析について検討する余地があるように思われる。著者らは前報²⁾において Fe-C-O 系融体中の酸素量を測定することができることを報告したが、各国の現状をみても Fe-C-O 系を除き脱酸素元素を含む系さらには脱酸素時における酸素の挙動を把握するまでにはいたっていない。この酸素濃淡電池が任意の系に対して適用できるかどうかを知ることははなはだ興味のあることである。

今回はシリコン投入脱酸においてシリコン添加30~60 sec 以後では金属状シリコンと溶解酸素とは一定で平衡値を示すという報告⁷⁾⁸⁾をもとに脱酸素元素としてシリコンをとりあげ EMF と溶解酸素との対応性を検討したので以下報告する。

2. 実験装置および実験方法

溶鉄中の酸素の測定には下記の電池を用いた。



電池に用いた電解質は MgO(31×21×150)またはCaO・ZrO₂(15×8×200) (いずれも市販)の一端閉管で、その中に炭素飽和鉄(20g)とそのリードの黒鉛棒を挿入する。被検側の Fe-Si-O 融体はあらかじめ Ar 気流中、マグネシアルツボで溶解した電解鉄約 800g に下記の方法でシリコンを添加したもので溶解は 35kVA 水銀間隙式高周波による黒鉛外筒加熱法で Ar 流量は 2~5 l/min である。

シリコンの添加方法

(i) 溶鉄中に基準極を挿入し 5~10 min 間十分に予熱し安定した EMF が得られたことを確認したのち 0.5 または 1.0% シリコンを添加。

(ii) あらかじめシリコンを添加後 15~30 min 保持し、脱酸生成物である SiO₂ を十分に浮上させたのち溶鉄中に基準極を浸漬する。

(iii) Fe-C-O 系融体に基準極を浸漬したのち 0.5% シリコンを添加

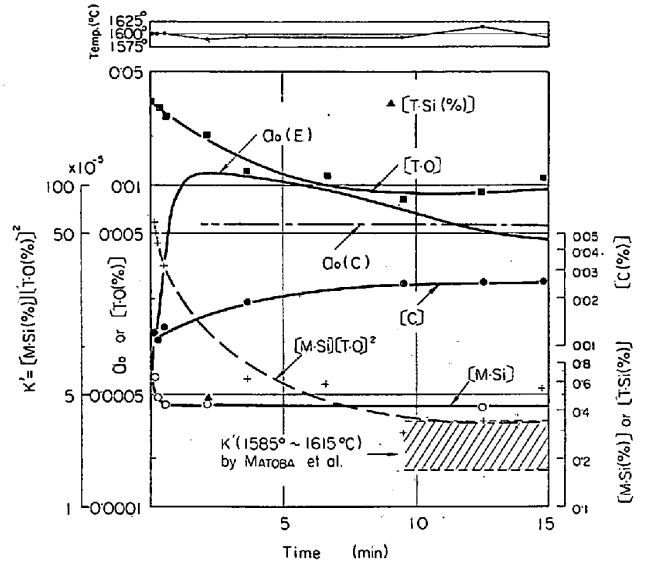


Fig. 1. Change of the activity of oxygen estimated by EMF in the process of 0.5% Si deoxidation—I. (MgO as an electrolyte)

温度は Pt-13% Rh-Pt 熱電対により測定し溶鋼温度は全実験を通じ 1600±15°C に保持した。リードとしての W が溶解することによる溶解酸素への影響は無視すると考えられる。EMF から a₀ を算出するにあたっては G-W の熱起電力を補正し前報の Fe-C-O 系のデータを利用した。シリコンおよび酸素の分析試料は 5 mm φ の不透明石英管で吸引採取し金属状シリコンの分析は B.I.S.I. により決定された方法⁹⁾で行ない酸素は真空溶融法ならびに自家製アルゴン送気法によつた。

3. 実験結果および考察

(A) 条件 (i) による場合:

Fig. 1 に 0.5% シリコン投入脱酸したときの脱酸経過を示す。金属状シリコン, [M-Si(%)] はシリコン投入後 30 sec から一定 (0.44% Si) となり、全酸素濃度, [T-O(%)] は 0.032% から一様に減少し 9 min 後に一定値 0.009% に落ち着く。一方濃度積, [T-O(%)]² [M-Si(%)] は図の破線のごとく 10 min 後に平衡値に近づく。シリコン投入後短時間における EMF の複雑な挙動は Fe-Si-O 系で本電池の EMF が溶解酸素のみに依存することが明らかになつたうえで検討すべきであると考えられる。

いま、Si と O が平衡を保ちながら脱酸が進行するとすれば、[M-Si(%)] が一定である範囲において溶解酸素量も一定であるから

$$[\text{O}(\%)]^2 [\text{M-Si}(\%)] = 2.24 \times 10^{-5} \quad (1600^\circ\text{C})$$

$$[\text{M-Si}(\%)] = 0.44 \quad \text{のとき} \quad [\text{O}(\%)] = 0.0072$$

となる。

一方、脱酸生成物が SiO₂ であるとするれば、溶解酸素は

$$[\text{O}(\%)] = [\text{T-O}(\%)] - \frac{32}{28} \{ [\text{T-Si}(\%)] - [\text{M-Si}(\%)] \}$$

として求めることができるが、実際には Si 投入後 2 min の時点における右辺第 2 項、すなわち SiO₂ としてのシリコン量を [T-O(%)] と [O(%)] より計算すると 0.012(%) となり少なくとも脱酸後 2 min の時点では T-

Si(%) の分析精度に相当するのでシリコン投入後30 sec から 2 min までの間の溶解酸素を除き 2 min 以後ではこの計算によつて求めることはできない。したがつて、 $[M \cdot Si(\%)]$ が一定であるところをもつて溶解酸素が一定であるという仮定のもとに的場らの平衡値を用いて a_0 を算出 ($a_0(C)$ とあらわす) し、EMF から得られる a_0 ($a_0(E)$ とあらわす) との関係調べた。

$a_0(E)$ は図から明らかなごとくシリコン添加後急激に減少し 2 min 後には 0.012 に回復し以後時間の経過とともに徐々に減少し 15 min で 0.0045 となる。一方 $a_0(C)$ はシリコン投入後 30 sec から 0.0056 と一定値を示す。この $a_0(E)$ 減少の原因は (イ) 外熱用黒鉛ルツボの影響 (ロ) 固体電解質/溶鉄界面相の変化が主なものと考えられる。(イ) については溶鉄中の C 濃度は 0.0025% が最大で溶鉄中の酸素に影響するほどではなくこれにより a_0 の減少を説明することはできない。さらに脱酸過程について詳細に検討するため上記と同様の実験を行なつた結果を Fig. 2 に示す。

シリコン脱酸 10 min 後における $[T \cdot O(\%)]^2 [M \cdot Si(\%)]$ を図に+印で示したが、 Si と O とは大略平衡に到達していることが認められる。シリコン投入 1 min 以後 $[M \cdot Si(\%)]$ は一定であり $a_0(C)$ を図示すると実線のごとくなるのに対し $a_0(E)$ はシリコン投入後急激に減少し約 2 min 後にわずかに増加するが時間の経過とともに徐々に減少している (曲線 (a))。また同図に 1% シリコンを投入したときの $a_0(E)$ および $a_0(C)$ を示す。破線 (b) で示すごとくシリコン添加直後 $a_0(E)$ は急激に減少しその後ただちに増加するが、5 min 後からは 0.0067, $a_0(C)$ は 0.0035 でその差を EMF に換算すると約 40 mV となる。

0.5% シリコン脱酸の状況を示す Fig. 1, 2 の $a_0(E)$ は Fig. 1 では $a_0(E)$ が $a_0(C)$ の近くにある場合であり、Fig. 2 (a) は $a_0(C)$ よりかなり低い場合を示す。また Fig. 2 (b) に示した 1% 脱酸における $a_0(E)$ は

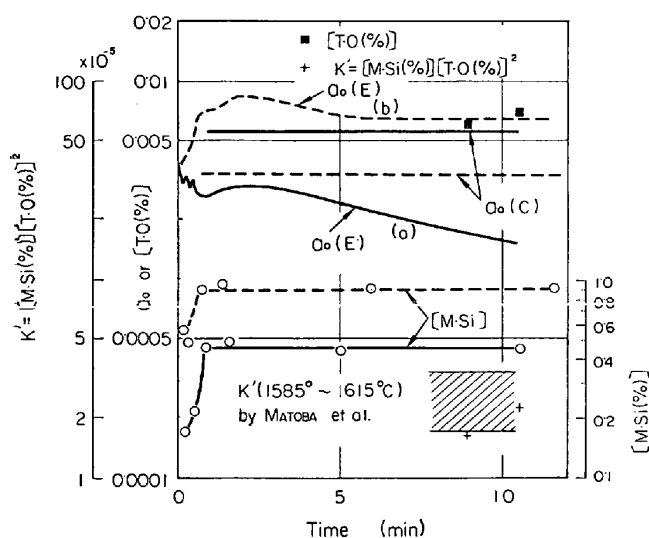


Fig. 2. Changes of activities of oxygen estimated by EMF in the process of 0.5%Si (line(a)) and 1.0%Si (dotted line (b)) deoxidations—II. (MgO as an electrolyte)

$a_0(C)$ よりかなり高い値を与えている。さらに Fig. 2 からわかるように 0.5% シリコン脱酸の方が 1% シリコン脱酸より $a_0(E)$ が低い。

(B) 条件(ii)による場合:

シリコン脱酸のとき生ずる脱酸生成物が溶鉄/固体電解質界面を覆うことによりまた脱酸反応過程で界面条件が変わるのを防ぐ目的でシリコン投入後 20 min で SiO_2 が完全に浮上したと推定される時点での EMF と a_0 の関係は Fig. 3 のごとく $[M \cdot Si(\%)]$ より $a_0(C)$ は 0.0063 と計算される。それに対し $a_0(E)$ は 0.0026 ~ 0.0014 まで減少している。Fig. 4 は電解質に $CaO \cdot ZrO_2$ を用いた場合であり $a_0(E)$ は $a_0(C)$ より一桁小さい値を示している。

(C) 条件(iii)による場合:

Fe-C-O 系で EMF と a_0 とは指数関係で求められたが、Fe-Si-O 系では何ら対応性は認められなかつた。Fe-C-Si-O 系で $[M \cdot Si(\%)]$ が一定で $[C(\%)]$ が変化するときの EMF と a_0 の対応性を調べた。Fig. 5

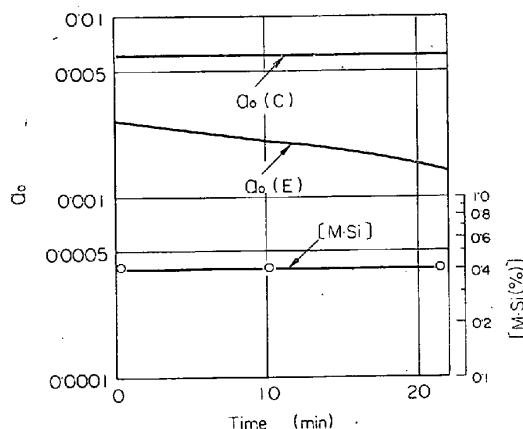


Fig. 3. Change of the activity of oxygen estimated by EMF in the melt containing 0.4% Si with the lapse of time. (MgO as an electrolyte)

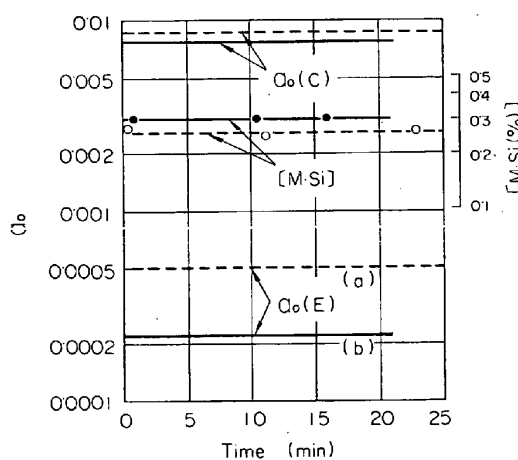


Fig. 4. Activities of oxygen estimated by EMF in the melts containing 0.26%Si (dotted line (a)) and 0.3% Si (line (b)). (CaO·ZrO₂ as an electrolyte)

669.046.546.2
:669.046.517-982
:669.15:543.51

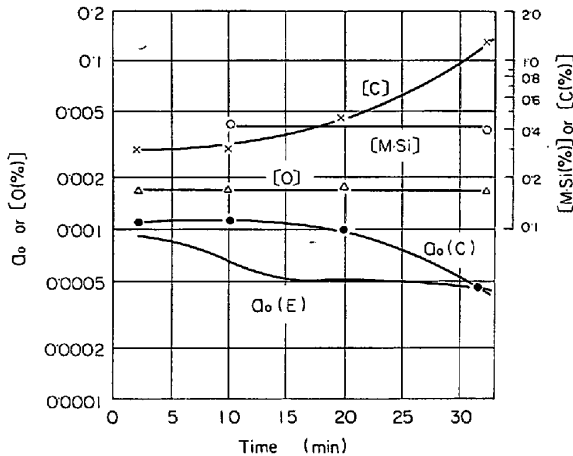


Fig. 5. Comparison of the activity of oxygen estimated by EMF with that calculated from Si, C and O content in the Fe-C-Si-O melt.

のように約 3 min, 31 min の時点では比較的良好一致を示しているが, 10 min と 20 min では $a_0(E)$ は $a_0(C)$ の約 1/2 となる. 本計算では C, O, Si の間に平衡が成立しているという仮定のもとで求めているのでこの結果からは本電池の Fe-C-Si-O 系への適用の適否を判断することはできないが, Fe-Si-O 系とは異なり Fe-C-Si-O 系では $a_0(E)$ と $a_0(C)$ とは傾向が類似している.

4. 結 言

Fe-C-O 系ではかなりよく EMF と a_0 とは対応しているが, Fe-Si-O 系では EMF と a_0 は対応していない. その理由は現在不明であるが, Fe-C-O 系と Fe-Si-O 系との異なつた挙動は溶鉄/固体電解質界面相における O^{2-} の輸率の変化や界面での electron の受授の差異に起因すると思われる. つまり分極作用が考えられる. したがって今後この方面の研究を進めるにあたっては, 溶鉄/固体電解質界面の構成および固体電解質の伝導度の変化という点もあわせて究明しなければならないと考える.

文 献

- 1) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 22
- 2) K. SANBONGI, M. OHTANI, Y. OMORI and H. INOUE: Trans. I.S.I.J., 6 (1966), p. 76
- 3) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827
- 4) V. P. LUZGIN, A. F. VISHKAREV and V. I. YAVOISKY: Izvestia VUZ Chernaya Metallurgiya No. 5 (1963), p. 44, No. 9 (1963), p. 50, Automatika: Priborstr., Nauchn.-Tekhn, Sb(3), (1962), p. 18
- 5) R. BAKER and J. M. WEST: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), March (1966), p. 212
- 6) W. A. FISCHER and W. ACKERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 9 (1965), p. 643, 10(1965), p. 695
- 7) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 507
- 8) 川和, 大久保, 井樋田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1859
- 9) J. Iron & Steel (U.K.), 165 (1950), p. 430
- 10) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1328

(80) 真空溶融による鉄合金の脱硫機構の質量分析的研究

早稲田大学工学部 工博 加藤 栄一
早稲田大学大学院 ○福部 義人
Mass Spectrometric Study on the Desulfurization of Some Iron Alloys by Vacuum Melting

Dr. Eiichi KATO and Yoshito FUKUBE

1. 緒 言

真空溶解の精錬反応の研究は, 従来, 溶解時における真空炉内の圧力変化, 試料中の成分の変化から, 熱力学的, 速度論的な考察によりなされている. しかしこれらの方法のみでは溶融金属から反応生成物が蒸発することによりなされると考えられる真空溶解の精錬機構の解明には不十分であり, 溶解時に蒸発する反応生成物がどのような形態であるかを直接的な方法で確認することが望ましいと考えられる. 著者らはこの目的のために質量分析を用いることを試みた. 特に溶融金属から蒸発する反応生成物を蒸発直後の形態において捕捉するために, 質量分析計のイオン源にきわめて近接して小型の炉を設け溶融金属から蒸発した反応生成物をただちにイオン源に導き, イオン化し質量分析ができるようにした. 今回はその一部として Fe-C-Si-S 合金, Fe-C-S 合金の真空溶解時の脱硫に関する放出物質について質量分析を行ない, その脱硫機構について考察した. なおこれらの合金については本間, 大野^{1)~3)}ら, FISHER and HOFFMANN⁴⁾その他により鉄合金に C, Si が含まれた場合, 脱硫が起こることが報告されており, 平衡論的, 速度論的考察がなされ, S, S₂ の生成の他に CS, CS₂, SiS, SiS₂ などの生成する化学反応により脱硫が起こることが推定されている.

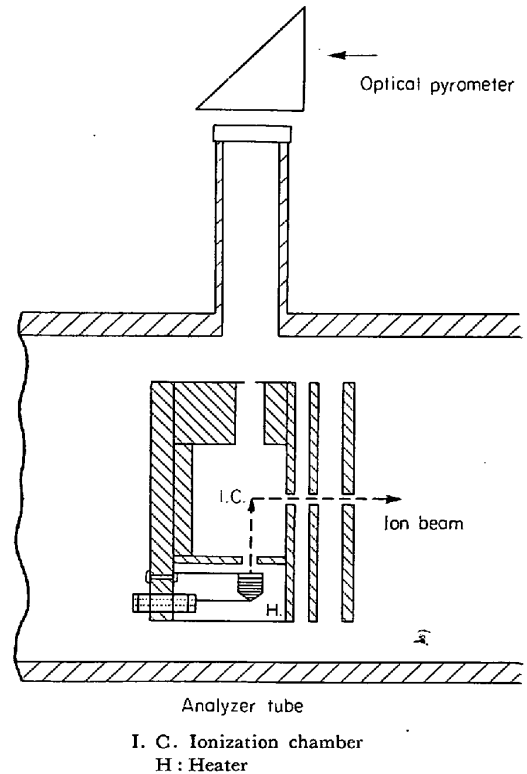


Fig. 1. Ion source and heater.