

研 究 速 報

溶鉄中におけるバナジウムと酸素との平衡*

成田貴一**・小山伸二***・川口二三一***

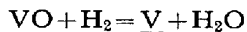
The Equilibrium between Vanadium and Oxygen in Liquid Iron

Kiichi NANITA, Sinji KOYAMA, and Fumikazu KAWAGUCHI

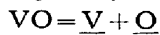
Synopsis:

The equilibrium between vanadium and oxygen in liquid iron is examined. As the results, it is recognized that VO is formed as the deoxidation product in liquid iron containing vanadium more than 4~5% at 1550°~1650°C.

In such case the chemical reactions and the equilibrium constants are represented as follows;



$$\log K_1 \{ = [\% \text{V}] (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) \} = -8550/T + 3.492$$



$$\log K_2 \{ = [\% \text{V}] \cdot a_0 \} = -15530/T + 6.663$$

(Received Nov. 25, 1969)

1. 結 言

溶鉄中におけるVとOとの反応の平衡に関しては、すでにいくつかの研究が報告されており^{1)~4)}、ほぼ信頼しうる平衡定数がきめられている⁵⁾。また平衡する酸化物相に関しては、比較的到低V濃度域ではFeV₂O₄が生成し、V濃度が高くなるとV₂O₃が生成することがあきらかにされている。しかしながら、SAMARINら⁶⁾は0.3%V以上の濃度域では平衡酸化物としてV₂O₃が生成することを報告している。それに対して、著者ら⁷⁾の研究では1600°Cにおいてすくなくとも2~3%V濃度まではV₂O₂の生成は認められなかつた。この問題を確かめるために、さらに高V濃度域において検討をおこなつたところVOの生成およびその生成領域がほぼあきらかになつたので、その結果をかんとんに報告する。

2. 実 験 方 法

実験は一般によくもちいられる方法、すなわち溶鉄中のVと酸化物およびH₂-H₂O混合ガスとの反応を測定する方法をもちいておこなつた。実験装置および方法の詳細はさきの報告⁸⁾におけるのと同じである。ただし測温には光高温計をもちいたが、V濃度が高い場合には溶鉄表面の有効放射率が溶融純鉄の値とはことなるおそれがある。そこで同時に熱電対による測温および焼結したAl₂O₃質の熱電対保護管の内底部を光高温計で測温する方法をもちいて調べた。

平衡酸化物相の同定は、H₂-H₂O混合ガスとの平衡測定後できるかぎりすみやかに冷却凝固させた試料(鑄塊)から、(i)溶鉄表面に生成していた酸化物をはく離したものの電子線回折、および(ii)中性電解液(5%Na₃C₆H₅O₇-1%KBr-0.6%KI-1%(NH₂)₂·H₂SO₄水溶液)をも

ちいて電解抽出した残渣のX線回折によつておこなつた。

3. 実験結果および検討

溶鉄表面に酸化物の生成が認められた試料について、V濃度とH₂-H₂O混合ガスの分圧比との関係を求めた結果はFig. 1に示すとおりである。

本実験の範囲では、log(P_{H₂O}/P_{H₂})とlog[%V]との関係は勾配のことなる2つの直線で表わされる。すなわち、0.4~4%Vの範囲では直線の勾配はほぼ-2/3になり、従来より報告されているように平衡酸化物として生成するV₂O₃の化学量論比によく対応している。またその平衡関係もさきに報告した結果⁹⁾とよく一致している。一方、4~5%V以上の範囲では直線の勾配が明りように変化し、その値はほぼ-1になり、平衡酸化物としてVOの生成が示唆される。

つぎに、H₂-H₂O混合ガスとの平衡測定後の試料から電解抽出した残渣のX線回折をおこなつた結果の一例をFig. 2に示す。

回折線に若干のずれが認められるが、これはひとつにはVOが立方晶(NaCl型)の非化学量論的化合物であり、その組成のわずかな変化にともなつて格子定数が変化することに対応しているものと考えられる。また、1, 2の不明な回折線も認められるが、主要な回折線の一致から考えて脱酸生成物としてVOが生成していると考えられる。一方、溶鉄表面に生成した酸化物の電子線回折をおこなつた結果はPhoto. 1に示すとおりであり、V

* 昭和44年11月25日受付

** (株)神戸製鋼所中央研究所 理博工博

*** (株)神戸製鋼所中央研究所

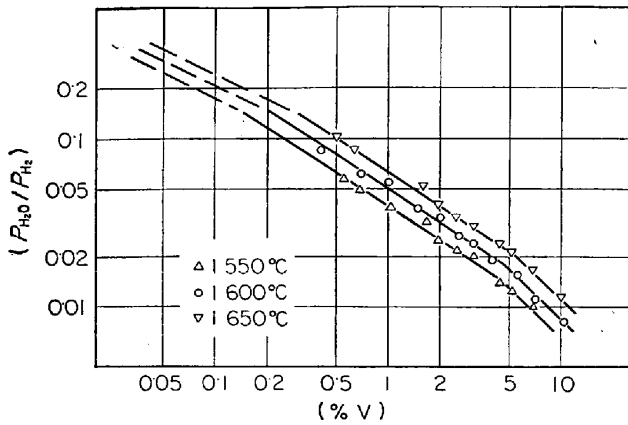


Fig. 1. Equilibrium on the reaction of H₂-H₂O mixed gas with vanadium in liquid iron and vanadium oxide. (The broken line represents the equilibrium relation experimented by K. NARITA³⁾, when FeV₂O₄ is formed as the reaction product.)



Photo. 1. Electron diffraction pattern of the oxide on the surface of liquid Fe-V containing 5.5%. (Identified as VO)

のVと H₂-H₂O 混合ガスおよび酸化物との反応は(1)式で表わされる。測定結果から(1)式の反応の平衡定数を求めると(2)式に示すとおりである。

$$\text{VO} + \text{H}_2 = \text{V} + \text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots (1)$$

$$\log K_1 \{ = [\%V] (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}) \} = -8550/T + 3.492 \dots \dots \dots (2)$$

著者らがさきに求めた溶鉄中のOと H₂-H₂O 混合ガスとの反応の平衡定数⁴⁾と(2)式の値とを組み合わせ(3)式で示される溶鉄中でのVとOとの反応の平衡定数を求めた結果は(4)式に示すとおりである。

$$\text{VO} = \text{V} + \text{O} \dots \dots \dots (3)$$

$$\log K_2 \{ = [\%V] \cdot a_{\text{O}} \} = -15530/T + 6.663 \dots \dots (4)$$

4. 結 言

溶鉄中におけるVとOとの反応について検討した結果高V濃度域において平衡酸化物としてVOが生成すること、およびその生成領域をあきらかにした。あわせてVOが生成する場合の脱酸反応の平衡定数を求めた。

文 献

- 1) J. CHIPMAN and M. N. DASTUR: Trans. AIME, 191 (1951), p. 111
- 2) R. A. KARASEV, A. Yu. POLYAKOV, and A. M. SAMARIN: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekh. Nauk., (1952). p. 1360
- 3) 成田: 日本化学雑誌, 79 (1958), p. 866
- 4) K. NARITA and S. KOYAMA: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 53
- 5) 佐野, 坂尾: 学振-7617 (1964)

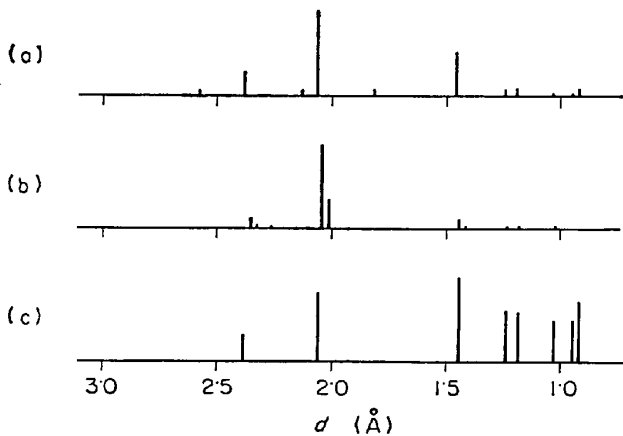


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of vanadium oxide. (a) Electrolytically extracted residue from 5.5% V-Fe alloy. (b) Synthesized VO from V and V₂O₃ by arc-melting in Ar atmosphere. (c) Reference to ASTM-card (Identified as VO_{0.9} by KLEMM and GRIMM in Z. Anorg. Allg. Chem., 250 (1942), p. 42)

Oの回折像によく一致する。

以上の結果から、1550~1650°C において4~5%V以上の濃度範囲において平衡する酸化物は基本的にはVOであると考えられる^{注)}。したがってその場合の溶鉄中

注) 生成酸化物のX線および電子線回折結果は ASTM カードに記載されているKLEMMらが報告している VO_{0.9} に一致するが、その組成がVOに比較的に近いので基本組成はVOであると考えて反応式および平衡定数を求めた。