

(51)

### 溶鉄のジルコニウムによる脱酸平衡

日本鋼管 技術研究所  
東北大学 工学部

○山村 稔  
不破 祐

Ⅰ 緒言：ジルコニウムは、カルシウム、マグネシウム、チタンなどと同時に、酸素との強い親和力をもち、溶鉄中での強力な脱酸が期待できる。ジルコニウムによる溶鉄の脱酸平衡に関する研究としては J. Chipman による計算値<sup>1)</sup>、Z. Buzěk<sup>2)</sup> および本研究室北村ら<sup>3)</sup>、また黄<sup>4)</sup>による実験研究があるにすぎない。しかし、これらの結果にはかなりの不一致がみられる。そこで本実験では、測定温度範囲およびジルコニウムの濃度範囲を広くとり、より正確な値が求められるように考慮して脱酸平衡を測定した。

Ⅱ 実験方法：実験上制御可能な水素-水蒸気混合ガス比( $P_{H_2O}/P_{H_2}$ )は  $2 \times 10^{-3}$  以上であり、この気相と平衡するジルコニウム濃度は、計算によると極めて低い値となり、黄は水素-水蒸気混合ガスを用いて実験を行なうことが非常に困難であった。そこで本実験では、充分に酸素を除去したアルゴン1気圧の雰囲気のもとで、測定を行なう。ジルコニア増培中に約120gの電解鉄を入れ、反応管内の所定の位置に設置したのち、水素雰囲気中で、高周波誘導加熱により溶解する。溶解後、水素で1時間還元したのちアルゴンに切換えて、所定量のジルコニウムを添加する。1~2時間一定温度に保持し、平衡させたのち、アルゴンを止めると同時に速やかに試料を冷却位置に下げ、加熱炉の電源を切りヘリウムを吹きつけて急速に冷却する。この急冷した試料から、ジルコニウム分析、酸素分析、および脱酸生成物同定用試料を切り出した。

Ⅲ 実験結果および考察：以上の方法により、1610、1710、1810および1910℃において、溶鉄中におけるジルコニウムと酸素との平衡関係を測定し、その結果を図1に示す。又、脱酸生成物を臭素-アルコール法で抽出し、X線回析した結果、ジルコニア( $ZrO_2$ )と同定した。従って、反応式は(1)式で示される。



ここで平衡定数を  $K$ 、見かけの平衡定数を  $K'$  とし、 $f_{Zr}^{(Zr)} = 1$ 、 $f_O^{(O)} = 1$  と仮定すると、(2)式が得られる。

$$\log K = e_{Zr}^{(O)}(\%O) + 2e_O^{(Zr)}(\%Zr) + \log K' \quad \text{-----(2)}$$

ここで(3)式の関係

$$e_j^{(i)} = M_j/M_i \cdot e_i^{(j)} + \frac{1}{230} \cdot (M_i - M_j)/M_i \quad \text{-----(3)}$$

を(2)式に代入して整理すると、(4)式が得られる。

$$\log K' = -2(2.85[\%O] + [\%Zr])e_O^{(Zr)} + \log K \quad \text{-----(4)}$$

(2.85[%O] + [%Zr]) と  $\log K'$  の勾配から  $e_O^{(Zr)}$  を求めると、1610、1710、1810、1910℃でそれぞれ、-5.7、-4.0、-3.4、-2.2 が得られた。また(4)式から  $\log K$  を求めた結果を図2に示す。平衡定数  $K$  は1610、1710、1810、1910℃でそれぞれ、 $1.7 \times 10^{-9}$ 、 $4.5 \times 10^{-9}$ 、 $1.6 \times 10^{-8}$ 、 $3.0 \times 10^{-8}$  であり、温度依存性を図2より求めると(5)式が得られた。この温度依存性は他の結果と比較し、かなり小さい。

$$\log K = -18,100/T + 0.83 \quad \text{-----(5)}$$

また(1)式の自由エネルギー変化は(6)式で示される。

$$\Delta G^0 = 82,800 - 3.80T \quad \text{-----(6)}$$

文献  
1) Basic Open Hearth Steelmaking, AIME (1951)  
2) Z. Buzěk and A. Hutla: Sbornik, 11 (1965) p.383  
3) 不破, 萬谷, 北村: 鉄と鋼, 53 (1967) p.5332  
4) 黄孝達: 東北大学修士論文 (1969)

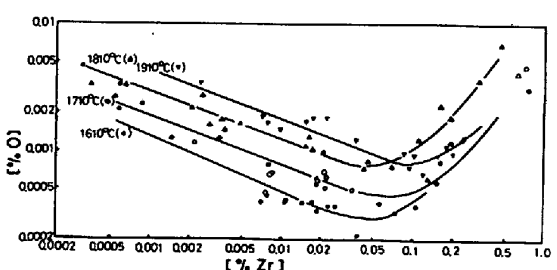


図1 ジルコニウム濃度と酸素濃度との関係

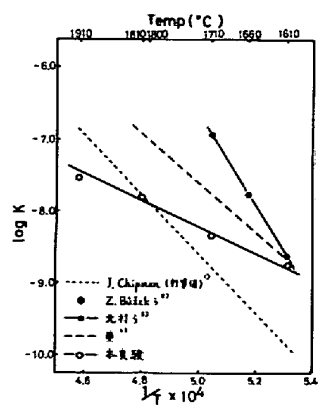


図2 平衡定数の温度依存性