

溶融鉄-ニオブ合金中の酸素の活量および溶解度について*

佐藤雄孝**・鈴木健一郎***・大森康男****・三本木貢治****

Study on the Activity and Solubility of Oxygen in Liquid Iron-Niobium Alloy

Yukô SATÔ, Kenichiro SUZUKI, Yasuo OMORI and Koji SANBONGI

Synopsis:

The equilibrium of gaseous H_2O-H_2 mixture with liquid iron-niobium alloys contained in alumina crucible shows that the activity coefficient of oxygen is moderately diminished by niobium. The oxide in equilibrium with the melt is not including iron and aluminum and considered to be $NbO_2(s)$. The equilibrium constant at $1600^\circ C$ is $[\%Nb] \cdot [f_O \cdot \%O]^2 = 2 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$ where $\log f_O = -0.06 \cdot [\%Nb]$. The deoxidizing power of niobium is comparable to that of vanadium.

(Received 11 Nov. 1967)

1. 緒 言

ニオブは鋼の結晶粒の微細化、炭化物の安定化ならびに析出硬化作用が著しく、炭素鋼、低合金鋼、オーステナイトステンレス鋼中の微量ニオブの存在により鋼の機械的性質は著しく改善されることが知られている。

しかしながらニオブ処理鋼の製造条件を左右する溶鋼中のニオブの化学的挙動については、2, 3 の研究報告^{1~3)}があるが、十分な知見がえられているとはいえない。

このような観点から、本実験においては溶鋼中のニオブと酸素との相関的な挙動を明らかにするため溶融 Fe-Nb 合金と H_2O-H_2 混合ガス間の平衡測定により、溶鋼中の酸素の活量におよぼすニオブの影響を表わす相互作用助係数および溶融 Fe-Nb 合金の酸素の溶解度を求め、溶鉄中のニオブの脱酸素定数および活量係数を推定した。

2. 実験装置および実験方法

実験装置は Fig. 1 に示すような水銀キャップ式高周波電気炉とガス洗浄装置からなる。また Fig. 2 に反応管内部の構造を示す。反応管は内径 50 mm の透明石英管製で上部キャップに覗き窓および試料採取時に着脱可能なガラス板およびアルゴンの噴出孔を有する。ガス導入管は再結晶アルミナ管で、これに捲いたモリブデン線に通電して $1300^\circ C$ に保持し、混合ガスの予熱を行なうことができる。さらに真空系によるガス置換が可能であり、断熱材の使用を最少限にとどめ反応管内の露点を十分低下させる（露点 $-35^\circ C$ ）とともにガス流の規制を

十分に行ないうる構造としている。また下部キャップに試料急冷用のヘリウム噴射孔を設けた。これにより、 $1600^\circ C$ に保持した溶鋼を約 5 sec で凝固させることができる。

実験に用いたアルゴンは重クロム酸カリウム、水酸化カリウム、五酸化りん、過塩素酸マグネシウムにより有機物、水分を除き、 $600^\circ C$ に保持したカルシウム、マグネシウム金属片により脱窒素、脱酸素を行なっており、 H_2O-H_2 混合ガスはパラジウム透過膜を使用した市販の精製装置を通した水素ガス（流速 100 ml/min）を所定の温度に保持した恒温槽（温度調節精度、 $\pm 0.02^\circ C$ ）中の純水の飽和器により所定の水蒸気分圧を有せしめ、その後アルゴンと体積比 1:5 に混合して反応管内に流入させている。

熱分離効果を避けるための実験条件、すなわち H_2 と Ar の混合比および混合ガスの予熱温度については著者らが同一の実験装置により詳細に検討した結果⁴⁾に基づいて前記の実験条件を定めた。

実験に供した純鉄は昭和電工製再電解鉄（C: 0.004, Si: 0.005, Mn: 0.005, Cu: 0.004, S: 0.004, P: 0.003, O: 約 0.1 各 wt%）、ニオブは粉末状の金属ニオブ（99.9%）で、溶融純鉄に加圧成型したニオブを添加して溶製した母合金（約 10% Nb）により溶解試料中の

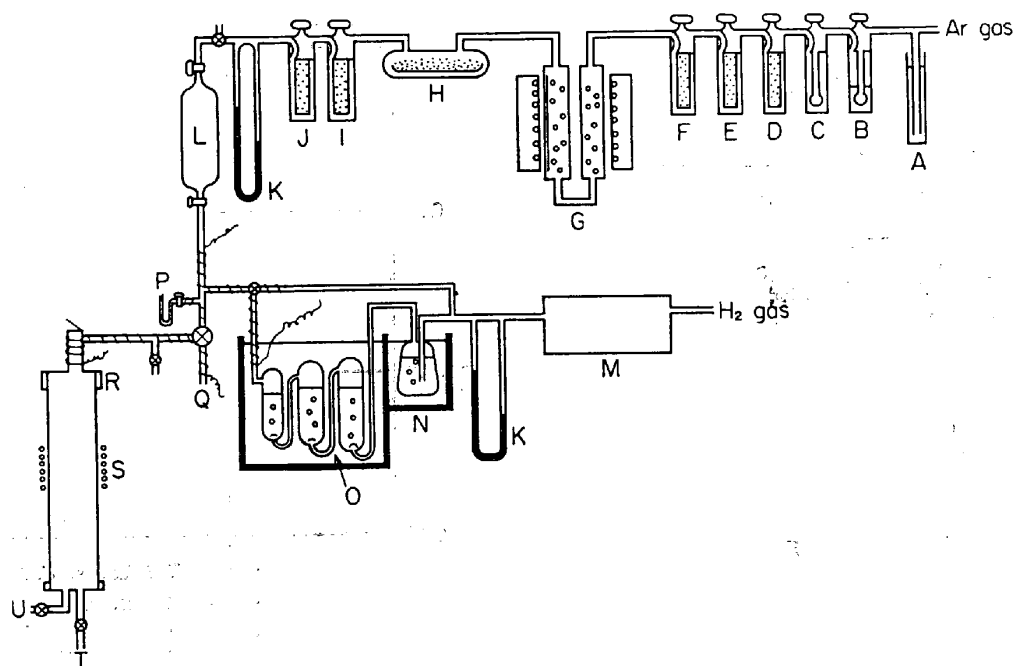
* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年11月11日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所

*** 東北大学大学院

**** 東北大学選鉱製錬研究所 工博



A: Bleeder, B: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ solution, C: Condense bottle, D: KOH, E: Molecular-sieves Linde 5A, F: CaCl_2 , G: Ca, Mg-furnace, H, I: P_2O_5 , J: $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, K: Flow meter, L: Gas holder, M: H_2 purifier, N: Sub-saturator, O: Saturator, P: Manometer, Q: Gas outlet, R: Reaction chamber, S: Induction coil, T: to Hg bubbler, U: to rotary pump.

Fig. 1. The gas system.

ニオブ濃度を調整した。

温度測定には純コバルト、ニッケル、鉄の融点をそれぞれ 1493, 1453 および 1535°C とし、Pt-Rh (6%)-Pt-Rh (30%) 熱電対により校正した光高温計を用い、溶鋼表面中央部をガス導入管を通して測定した。

溶鋼中のニオブ-酸素間の相互作用助係数, e_0^{Nb} の測定にあたっては実験温度 1550, 1600, 1700°C とし、恒温槽温度を $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 、すなわち $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0.0437 \pm 0.0005$ とした。

ガス洗浄系などを所定の条件に保持し、再結晶アルミナるつぼ ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 99.7\%$) 中で 30~40 g の純鉄を溶解し、所定温度に 2 hr 以上保持した後、上部キャップより Ar を噴出させながら Fe-O 系の試料を内部を Ar にて置換した不透明石英管中に吸引採取し水銀中に急冷した。

ついで Fe-Nb 母合金を添加し、同一の条件下で実験を継続、吸引採取および He による急冷試料を得た。これらの試料採取法による酸素分析値の変動は 2 ppm 以内で有意差が認められなかった。

溶融 Fe-Nb 合金の酸素の飽和溶解度の測定は 1600°C についてのみ行なつた。この場合には $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ を変化させて飽和点、すなわち溶鋼表面へのニオブ酸化物の析出が可逆的に認められる $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ を求めるわけで、本実験においては恒温槽温度範囲 $26.5 \sim 36.5^\circ\text{C}$ 、

$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0.0354 \sim 0.0641$ 、恒温槽の昇温速度 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ 以内とした。なお、上記の温度範囲において $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ と恒温槽温度の関係は物理定数表の値ときわめてよく一致し、上記の昇温速度では $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ は恒温槽温度に十分よく追従していることを予備実験において確認している。

また飽和点は 3 回以上確認し、それらの値がよく一致している場合にのみこれを実験点として採用した。その後、溶鋼表面をニオブ酸化物、溶融金属面で共存させた状態を 30 min 以上保持し、He による急冷試料を採取した。

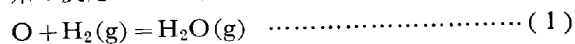
なお、前記の平衡実験の場合はいずれも 2 hr 以内で平衡が達成されることをあらかじめ確認している。

試料の酸素分析は自家製アルゴン送気クーロン滴定装置 (分析精度, ± 1 ppm, 本実験の場合の相対誤差は 2% 以内)、ニオブ分析は学振重量法⁵⁾ により行なつた。ニオブの分析精度は $\pm 0.02\%$ である。

3. 実験結果および考察

3.1 溶鋼中のニオブ、酸素間の相互作用助係数, e_0^{Nb} の測定

本系の反応および平衡定数は次式で表わされる。



$$K_1' = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}], \quad K_1 = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{O}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

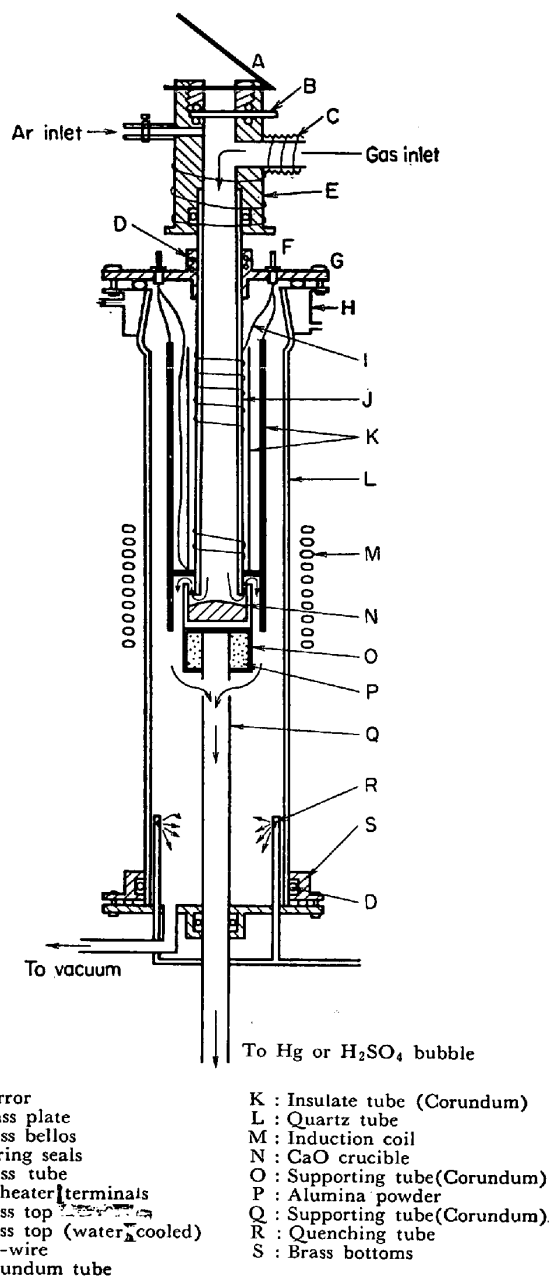


Fig. 2. The reaction chamber.

$$a_O = f_O^{(O)} \cdot f_O^{(H)} \cdot f_O^{(Nb)} \cdot [\%O] \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで a_O は酸素濃度を重量パーセントで表わし、無限希薄溶液を基準とする活量、 $f_O^{(O)}$, $f_O^{(H)}$, $f_O^{(Nb)}$ はそれぞれ酸素の活量係数によぼす酸素、水素、ニオブの影響を表わす。著者らの H_2O-H_2 混合ガスによる溶融 Fe-O 系の平衡測定結果⁴⁾, すなわち酸素の濃度範囲 $[\%O] = 0 \sim 0.04$, 温度範囲 $1550 \sim 1700^\circ C$ においては $\log K'_1$ は酸素濃度によらず一定で, $\log K'_1 = \log K_1$ および $f_O^{(O)}, f_O^{(H)} = 1$ なる結果に基づき, 本実験においても $f_O^{(O)}, f_O^{(H)} = 1$ なる仮定が可能である。

溶融 Fe-O 系, Fe-Nb-O 系の実験結果をそれぞれ Fig. 3, Fig. 4 に, またこれらを一括して Table 1 に示

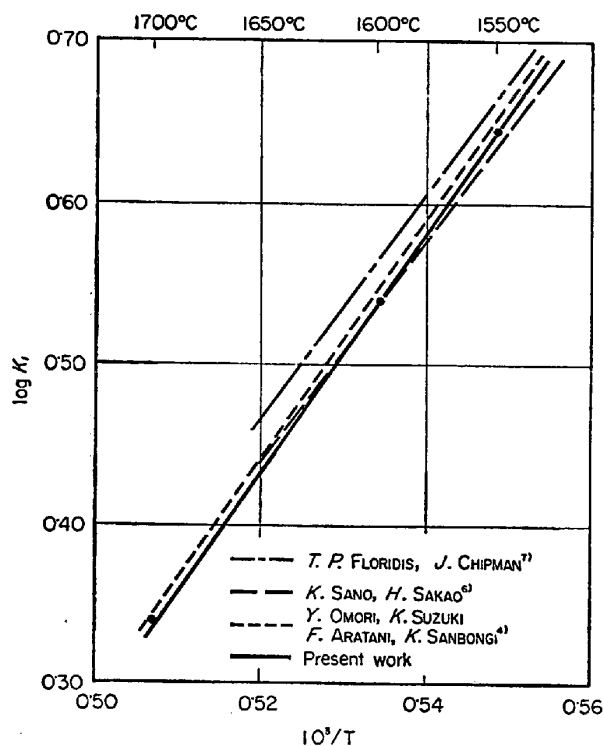
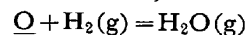
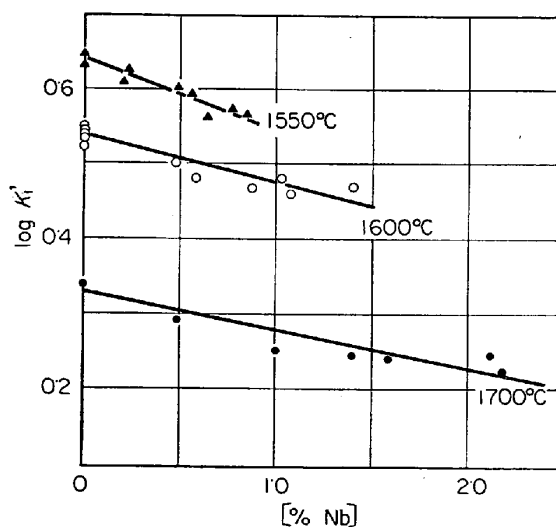


Fig. 3. Effect of temperature on the equilibrium for the reaction;



$$\log K_1 = 7,380/T - 3.40$$

$$\Delta G^\circ = -33,700 + 15.56T$$

Fig. 4. Experimental values of $\log K'_1$.

す。

Fig. 3 より明らかなように溶融 Fe-O 系の測定値は坂尾, 佐野⁶⁾ および著者ら⁴⁾ の結果とよく一致し, 溶鋼中のニオブの化学的挙動を取り扱う基礎としては十分であることがわかる。

(1) 式の反応の平衡定数 $\log K_1$ および標準自由エネルギー変化は

$$\log K_1 = 7,420/T - 3.43 \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta G_1^\circ = -33,900 + 15.7 T \dots\dots\dots (5)$$

前述の $f_O^O \cdot f_O^{Nb} = 1$ なる仮定により(2),(3)式から次式がえられる.

$$\log f_O^{Nb} = \log K'_1 - \log K_1 \dots\dots\dots (6)$$

Fig. 4 における直線は $\log K'_1$ と [%Nb] の間に直線関係を仮定して統計処理した結果 (Table 1, 最下段に示す) であり, その縦軸切片から $\log K_1$, 傾きから次式で定義される e_O^{Nb} が得られる.

$$e_O^{Nb} = \partial \log f_O^{Nb} / \partial [\%Nb] \dots\dots\dots (7)$$

このようにして求めた $\log K_1$ は Table 1 に示すと

おり, 溶融 Fe-O 系における $\log K_1$ とよく一致する.

しかしながら e_O^{Nb} は Table 2 および Fig. 5 に示すように絶対値, 温度による変化のいずれも従来の報告に比較するとかなり小さい. この不一致の原因は不明であるが, 本報告における $\log K_1$, e_O^{Nb} の決定精度, 再現性が従来の報告に比べ著しく改善されたことは言を待たない.

1600°C における e_O^{Nb} は, $e_O^{Cr} = -0.0495^{8)}$ と $e_O^{Si} = -0.137^{9)}$ の中間に存在することがわかる.

3.2 溶融 Fe-Nb 合金中への酸素の溶解度

測定結果を Table 3 および Fig. 6 に示す. 同図中

Table 1. Iron-niobium-oxygen nonsaturated melts.

Run No.	Temp.(°C)	[%Nb]	p_{H_2O}/p_{H_2}	[%O]	$\log K'_1$	$\log f_O^{Nb}$
11-1	1550	0	0.0440	0.0099	0.647	—
30-2		0	0.0436	0.0102	0.631	—
34-2		0.20	0.0440	0.0107	0.614	-0.026
-1		0.22	0.0440	0.0103	0.631	-0.009
11-2		0.48	0.0440	0.0110	0.602	-0.038
32-1		0.54	0.0438	0.0112	0.592	-0.048
-2		0.64	0.0438	0.0119	0.566	-0.074
33-2		0.76	0.0437	0.0117	0.572	-0.068
-1		0.83	0.0437	0.0118	0.569	-0.071
7-1	1600	0	0.0443	0.0129	0.536	—
-2		0	0.0443	0.0125	0.549	—
-3		0	0.0443	0.0124	0.553	—
8-2		0	0.0440	0.0126	0.543	—
9-2		0	0.0432	0.0121	0.553	—
10-1		0	0.0437	0.0129	0.530	—
-2		0.48	0.0437	0.0137	0.504	-0.036
38-2		0.58	0.0439	0.0143	0.487	-0.053
11-3		0.88	0.0438	0.0148	0.471	-0.069
10-3		1.03	0.0437	0.0143	0.485	-0.055
11-4		1.08	0.0437	0.0150	0.464	-0.076
10-4		1.40	0.0436	0.0147	0.472	-0.068
9-2	1700	0	0.0432	0.0199	0.337	—
39-2		0	0.0439	0.0195	0.352	—
38-1		0.59	0.0439	0.0223	0.294	-0.039
37-2		1.08	0.0439	0.0244	0.255	-0.078
36-1		1.40	0.0438	0.0248	0.247	-0.086
-2		1.59	0.0439	0.0251	0.243	-0.090
35-1		2.12	0.0436	0.0246	0.248	-0.085
-2		2.18	0.0436	0.0259	0.226	-0.109
$\log K'_1 = -0.0915[\%Nb] + 0.640$ (1550°C) $\log K'_1 = -0.0618[\%Nb] + 0.540$ (1600°C) $\log K'_1 = -0.0512[\%Nb] + 0.333$ (1700°C)						

Table 2. Interaction parameter between oxygen and niobium in liquid iron.

Researcher	Interaction parameter, e_O^{Nb}				Crucible
	1550°C	1600°C	1650°C	1700°C	
M. ELLE and J. CHIPMAN ¹⁾		-0.14			Silica
K. NARITA and S. KOYAMA ²⁾	-0.17	-0.12	-0.07		Alumina, Silica
Present work	-0.09	-0.06		-0.05	Alumina

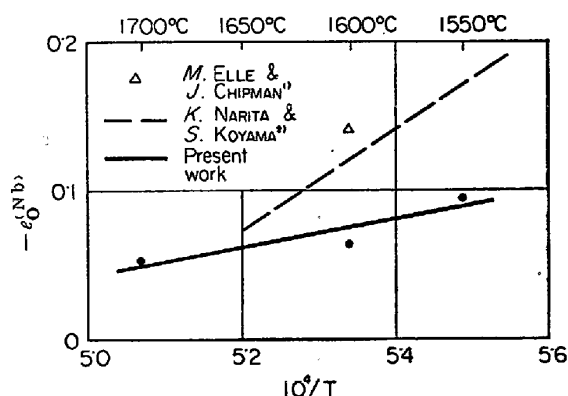
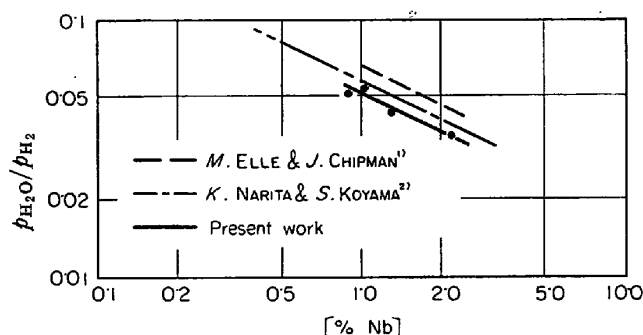


Fig. 5. The relation between e_O^{Nb} and temperature.



$$\log p_{H_2O}/p_{H_2} = -0.46 \cdot \log [\%Nb] - 1.30$$

Fig. 6. Observation on formation of scum in melts saturated with $NbO_2(s)$ at $1600^\circ C$.

Table 3. Iron-niobium-oxygen saturated melts at $1600^\circ C$.

Run No.	Time (hr)	[%Nb]	p_{H_2O}/p_{H_2}	[%O]	$\log K_2$
45	2.0	2.21	0.0351	—	-2.565
46	2.8	1.05	0.0533	—	-2.526
50	3.0	1.30	0.0432	—	-2.614
51	2.2	0.89	0.0509	—	-2.636

$$\log p_{H_2O}/p_{H_2} = -0.46 [\%Nb] - 1.30$$

の直線は脱酸生成物の析出に対応する $\log p_{H_2O}/p_{H_2}$ と $[\%Nb]$ の関係を最小二乗法により求めたもので、次式で表わされる。

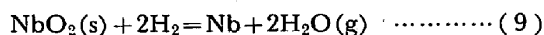
$$\log p_{H_2O}/p_{H_2} = -0.46 \log [\%Nb] - 1.30 \quad (8)$$

(8)式により脱酸生成物中の酸素とニオブの結合比を求めると $1:0.46$ 、すなわち $NbO_{2.18}$ となるが、Nb-O 系にはこの化合物は存在せず、 NbO_2 あるいは非化学量論的ニオブ酸化物、 Nb_2O_{5-x} のいずれかであると考えられる。この点について M. ELLE ら¹⁾は溶解試料表面の酸化物の X 線回折により脱酸生成物は NbO_2 であるとし、足立ら¹⁰⁾もこれを支持している。本実験では十分な量の表面酸化物がえられず、X 線回折を行なっていないが、EPMA 分析により Nb 濃度が 0.89% 以上の溶解試料の表面酸化物(淡褐色)は NbO_2 として 88% の Nb

を含有し、Fe, Al を含まないことを確認した。したがって脱酸生成物は Nb のみの酸化物であり、その活量を 1 とすることができる。

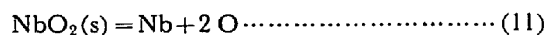
前述の事実に基づき脱酸生成物を $NbO_2(s)$ として $1600^\circ C$ における実験結果を解析してみる。

この場合の反応および平衡定数は



$$K_2 = (p_{H_2O}/p_{H_2})^2 \cdot [\%Nb] \quad (10)$$

(8)および(10)式により、 $\log K_2 = -2.60$ 。したがって(9)式の反応の標準自由エネルギー変化、 ΔG° は 22,300 cal となる。また(5)式により(11)式の反応の ΔG° は 31,300 cal、したがってその平衡定数として(12)式が得られる。

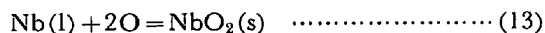


$$K_3 = [\%Nb] \cdot a_O^2 = 2.23 \times 10^{-4} \quad (12)$$

これらの平衡定数はいずれも M. ELLE ら、小山ら²⁾の測定値よりも小さく、平衡が若干低酸素側に寄っていることがわかる。

つぎに簡単な熱力学計算により溶融 Fe-Nb 合金中の Nb の活量および $\log K_3$ の温度による変化を試算してみる。

$NbO_2(s)$ の生成の ΔG° ¹¹⁾、Nb の融解の ΔG° ¹²⁾ および $H_2O(g)$ の生成反応の ΔG° ¹²⁾ と(5)式から算出した $O_2(g)$ の溶鉄中への溶解反応の ΔG° を用いて、(13)式の反応の ΔG° は(14)式により表わされる。



$$\Delta G^\circ = -140,700 + 46.0T \quad (14)$$

一方、Nb(l) から溶融 Fe-Nb 合金 ($[\%Nb]=1$) への状態変化、(15)式の ΔG° は無限希薄溶液における Raoult 基準の Nb の活量係数を γ_{Nb}° として(16)式で与えられる。



$$\Delta G^\circ = 4.575T \log 0.00602 \gamma_{Nb}^\circ \\ = 4.575T \log \gamma_{Nb}^\circ - 10.2T \quad (16)$$

(11)、(13)両式の反応の ΔG°_{1873} より求めた(15)式の反応の $\Delta G^\circ_{1873} = -23,200$ cal および(16)式を用いて、 $\gamma_{Nb}^\circ = 0.33$ なる結果を得た。この値は M. ELLE らの報告値、0.20 とほぼ一致し、溶融 Fe-Nb 合金中の Nb の活量は Raoult の法則からやや負に偏移することが確認された。

正則溶液の仮定および $\gamma_{Nb}^\circ = 0.33$ により相互作用母係数、 e_{Nb}^{Nb} は 1.0 となるが、これは $\gamma_{Nb}^\circ = 0.33$ を考えれば妥当な値であると言えよう。

同様に正則溶液の仮定により(16)式を変形して(17)式が得られ、これを(13)式と組み合わせて(11)式で表わさ

れる Nb の脱酸反応の ΔG° および $\log K_3$ の温度による変化を求めるとそれぞれ(18), (19)式となる.

$$\Delta G^\circ = -4,200 - 10 \cdot 2T \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\Delta G^\circ = 137,000 - 56 \cdot 2T \quad \dots\dots\dots (18)$$

$$\log K_3 = -29,800/T + 12 \cdot 3 \quad \dots\dots\dots (19)$$

(19)式により表わされる $\log K_3$ は脱酸平衡がやや低酸素側に移行している点を除いてほぼ従来の報告と一致するが、本系では以下に述べるような実験上の問題点があり、溶鋼中のニオブ、酸素間の平衡についてはさらに検討を加えなければならない。

すなわち本実験では $[\%Nb] < 0.8$ における脱酸生成物の析出状況は $[\%Nb] > 0.89$ の場合と異なり、前者の濃度範囲においては飽和点の確認が事実上不可能であった。この点について M. ELLE らはアルミナるつぽが不活性な反応容器として不適当であるとして石英るつぽを用いたのに反し、小山らは $[\%Nb] = 0.4 \sim 2.2$ における測定をアルミナるつぽにより行なうなど従来の研究者の見解は一致していない。したがって本実験において認められた現象が本質的なものか、反応容器としてのアルミナるつぽに起因するのかという問題は未解決であり、早急に解明する必要がある。

4. 結 言

溶鋼中におけるニオブの挙動を解明するための基的礎

な実験を行ない、つぎの結果を得た。

(1) 溶鋼中のニオブの酸素の活量係数に対する影響は比較的小さく、Cr, Si の中間に位置する。

(2) $[\%Nb] = 0.89 \sim 2.2$ における脱酸生成物は $NbO_2(s)$ と推定され、脱酸力は V とほぼ同等である。

本研究の費用の一部は鉄鋼協会微量元素部会により援助されたものであり、著者らはここに感謝の意を表する。

文 献

- 1) M. ELLE and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 221 (1961), p. 701
- 2) 小山, 成田: 鉄と鋼, 53 (1967), s. 478
- 3) 小山, 成田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 788
- 4) 大森, 鈴木, 荒谷, 三本木: 選研集, 23(1967)2, 投稿中
- 5) JIS G 1231
- 6) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 667, 674
- 7) J. P. FLORIDIS and J. CHIPMAN: Trans. AIME, 212 (1958), p. 549
- 8) 三本木, 大森: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1292
- 9) 的場, 郡司, 桑名: 金材技報, 3 (1961), p. 18
- 10) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 786
- 11) J. P. COUGHLIN: U.S. Bur. Mines, Bull, No. 542 (1954)
- 12) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking. Addison Wesley Publ. Co, Reading, Mass., (1960)

カルシウムシリコン脱酸生成物の浮上性について*

渡 辺 靖 夫**・草 川 隆 次***

On the Floatation of Deoxidation Products by Calcium-Silicide addition

Yasuo WATANABE and Takaji KUSAKAWA

Synopsis:

The floatation of oxide inclusions in static liquid iron was studied using the complex deoxidizer, calcium-silicide.

The obtained results are as follows;

- 1) At the initial stage of reaction, oxygen content in liquid iron decreases rapidly, but at the next stage of reaction decreases slowly, when the melt was deoxidized by calcium-silicide addition.
- 2) Deoxidation products become large during short time but the rate of floatation of fine particles are so slow that the cleanliness of liquid iron is not good.
- 3) The rate of floatation of large oxide particles is greater than that of deoxidation products by metallic silicon.

(Received 15 Dec. 1967)

1. 結 言

近年鋼の脱酸について速度論的研究が多く行なわれ脱酸過程を脱酸反応, 介在物核生成, 成長, 浮上分離といった各段階にわけて種々の検討が行なわれている^{1)~5)}。

それによると脱酸生成物が生ずるまでの速度はきわめて

* 昭和42年10月本会講演大会にて発表

昭和42年12月15日受付

** 早稲田大学理工学部

*** 早稲田大学理工学部 工博