

(290) 溶鉄のバリウムによる脱酸平衡

東北大学工学部

萬谷志郎

井口恭孝

東北大学大学院(現日新製鋼(株))

○加藤周一

緒言：鋼の高純化、高性能化に伴いアルカリ土類金属、希土類金属などが鋼の脱酸、脱硫および介在物の形態制御に用いられて来ている。それらの金属の内で物理的性質、酸素、硫黄との親和力などから考え金属バリウム(Ba)は金属カルシウム(Ca)と並び効果が期待される。しかしながら、Baに関する溶鉄の脱酸平衡に関する報告は全くないのが現状である。したがって本研究ではAr雰囲気の下で1600～1700°Cにおいて固体BaO存在下のCaOるつぼ中の溶鉄にBaを添加する事により溶鉄のBaによる脱酸平衡を測定した。

実験方法：Baによる溶鉄の脱酸反応は次式で示されるので、BaOるつぼを用い、雰囲気の酸素分圧を制御す



れば脱酸平衡の測定を行なうことができる。しかしながら予備実験の結果 BaOるつぼの作製、および非常に低い酸素分圧の制御が困難であったので本研究では BaOと固溶しないと予測される CaOるつぼを用いAr雰囲気の下で測定を行なった。実験手順は先ず真空溶融した再電解鉄を CaOるつぼ(吉沢石灰(株)製)に装入し高周波誘導炉にて溶融する。精製H₂気流中で溶鉄中の酸素を除去する。この還元の時間を変えることにより初期酸素量を制御した。その後雰囲気を精製Arに切り替え石英管にて試料採取をした後、粉末状の BaOを試料上に添加する。更に純鉄箔に包んだ金属バリウムを0.5～4.5%添加した。所定時間経過後、炉の電源を切り試料を冷却凝固させた。試料表面のるつぼ壁側に存在する灰黒色の物質をX線回折によって同定した所、BaOであった。実験温度は BaO添加前は補正した光高温計、添加後はるつぼ直下に設置した Pt/Rh熱電対によって測定し、実験中一定温度に保持した。凝固試料は表面を削り縦方向に4分割し、酸素、Ba分析、介在物の観察に用いた。0, Baは数ppm以下と非常に微量であるが、酸素分析は試料重量を大きくし真空溶融ミクロガット法、Ba分析は ICP発光分光分析にて行なうことにより可能となった。

実験結果および考察：式(1)の反応の平衡定数 Kは見掛けの平衡定数 $K'=[\% \text{Ba}][\% \text{O}]$, $e_{\text{Ba}}^{\text{Ba}}[\% \text{Ba}]=0$, $e_0^0[\% \text{O}]=0$, 更に e_{Ba}^0 と e_0^0 の関係式を用いると次式で示される。

$$\log K = \log K' + (8.58[\% \text{O}] + [\% \text{Ba}])e_0^{\text{Ba}} \quad (2)$$

したがって、得られた実験結果について $\log K'$ と $(8.58[\% \text{O}] + [\% \text{Ba}])$ の関係をFig.1に図示する。両者の間に直線関係が成立するとすれば Y軸の切片より $\log K'$ 勾配より $-e_0^{\text{Ba}}$ が求められる。同様に 1650, 1700°Cについての結果を求めるときの平衡定数は次式で示される。

$$\log K = -10000/T - 1.81 \quad (3)$$

比較出来る実測値は報告されていないが Bladimirov¹⁾による溶鉄へのBaの溶解度の測定結果を用いた熱力学的計算値と比較すると Fig.2 のようになる。図中には

Fe-Ca-O系の $\log K$ を比較のため示す。²⁾ 相互作用係数

e_0^{Ba} は 1600, 1650, 1700°C でそ

れぞれ -52, -50, -48 となった。

この値は Ca の 1600°C における

値 -515 に比べて小さく酸素の活量に及ぼす影響が少ない。

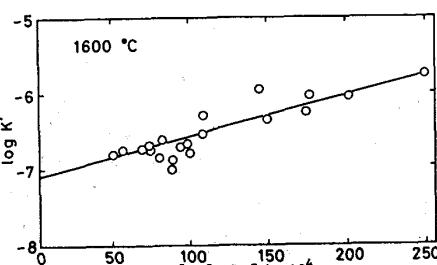


Fig. 1 The relation between $\log K'$ and $(8.58[\% \text{O}] + [\% \text{Ba}])$ at 1600°C.

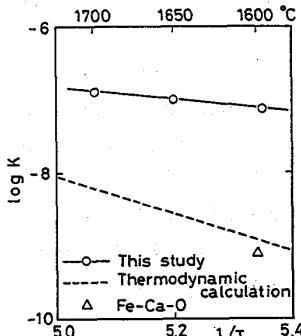


Fig. 2 Equilibrium constant of the reaction $\text{BaO(s)} = \text{Ba} + \underline{\text{O}}$.

1) L.P. Bladimirov: Izv. V.U.Z. Cher. Met., (1983), 8

2) 製鋼反応の推奨平衡値、改訂増補、昭和59年11月、日本学術振興会、製鋼第19委員会編