

Fig. 2. Effect of time on hydrogen content of molten slag equilibrated with molten iron in a gas mixture of argon and H₂O vapour.

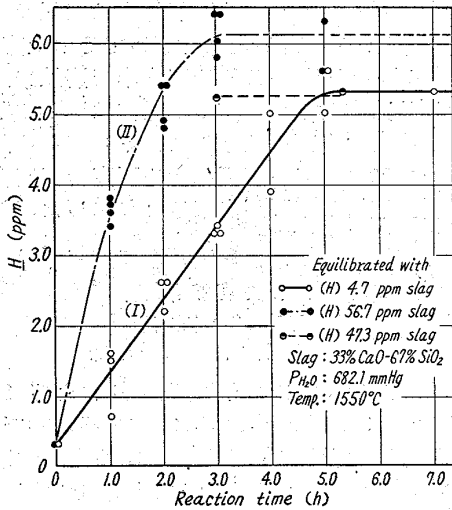


Fig. 3. Effect of time on hydrogen content of molten iron equilibrated with molten slag under gas mixture of argon and H₂O vapour.

$$\text{..... (1)}$$

$$(\text{OH}) = \text{H} + (\text{O}) \quad K_2 = \frac{\text{H} \cdot (\text{O})}{(\text{OH})} \quad \text{..... (2)}$$

便宜上 $K'_1 = K_1 \cdot (\text{O})$, $K'_2 = K_2 / (\text{O})$ とおく。

(2) 水蒸気-合成滓間の水素平衡

上記の実験と別に前報¹⁾のように Pt 坩堝を使用しこの合成滓の水素溶解度を 1550°, 1600°C, P_{H₂O} 190~760mmHg の条件で測定した結果次の (3), (4) 式を得た。

$$(\text{H}) \text{ ppm} = 2 \cdot 15 \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}} \text{ mmHg}} + 1 \cdot 18 \quad \text{..... (3)}$$

$$\log K'_1 = -6.030/t + 6.44 \quad \text{..... (4)}$$

(H) の溶解度は水蒸気分圧の平方根と直線関係を示し, 1550°C における飽和溶解度は 63.0 ppm であつた。

(3) 温度の影響

1600°C P_{H₂O} 682mmHg の水蒸気-合成滓-溶鉄間の

水素平衡を調べ溶鉄成分, $\underline{\text{H}}$; 6.3 ppm, $\underline{\text{O}}$; 139ppm, $\underline{\text{Si}}$; 0.11%, 合成滓成分 (H); 33.5 ppm, SiO₂; 64.9, CaO; 30.4, FeO; 4.05, Fe₂O₃; 0.35% を得た。Fig. 2, 3 の結果と組合せて K'₁, K'₂ を図示したのが Fig. 4, 5 である。平衡恒数, 反応の自由エネルギーを計算した結果次の (5) (6) 式が得られた。

$$\log K'_1 = -5,900/t + 5.82$$

$$\Delta F = 27,000 - 26.6 t$$

$$\text{..... (5)}$$

$$\log K'_2 = -1,070/t - 1.38$$

$$\Delta F = 4,900 + 6.31 t$$

$$\text{..... (6)}$$

温度の上昇により $\underline{\text{H}}$ (H) 溶解度は共に増加の傾向を示している。

以上の実験に示されたように水蒸気分圧 682mmHg の下における (H) が 30 ppm $\underline{\text{H}}$ が 6 ppm と低いのは合成滓の水素溶解度が低いとめと考えられるが鉄が共存した場合さらに説明を要する点が多い。

文 献

- 1) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼 48 (1962), p. 111~117.
- 2) 今井, 大井, 江見: 鉄と鋼 48 (1962), p. 404~407.

669, 18, 046, 517-982: 666. 78
(44) 減圧下における溶融鉄と坩堝材の反応 62224

(真空溶解の基礎的研究—I) 1287~1289

金属材料技術研究所 工博○郡 司 好 喜
特殊製鋼 秋 田 光 政

Reactions between Molten Iron and Crucible Material under Reduced Pressure.

(Fundamental study on vacuum melting—I)
Dr. Kōki GUNJI and Mitsumasa AKITA.

I. 緒 言

最近減圧下における製鋼技術が急速に発達し, 誘導炉またはアーク炉による高合金鋼の製造あるいは減圧下における造塊法など多くの成果が担げられている。しかし

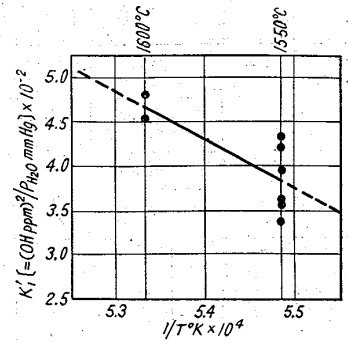


Fig. 4. Relation between 1/T and K₁' calculated from the data of hydrogen equilibrium between gas-slag-iron.

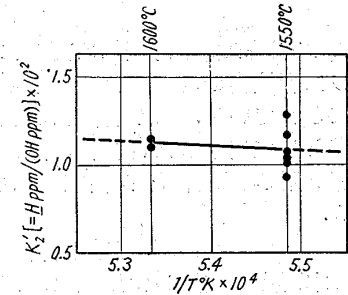


Fig. 5. Relation between 1/T and K₂' calculated from the data of hydrogen equilibrium between gas-slag-iron.

Table 1. Chemical composition of the material melted.

Elements	C	Si	Al	Mn	Cu	Ni	Co	O	Cr, Mo, V, Ti, Sn etc
(%)	<0.01	<0.001	<0.008	<0.0002	<0.02	<0.05	<0.05	0.2~0.23	—

Table 2. Chemical compositions, porosities and dimensions of crucibles.

Crucibles	Chemical composition (%)					Dimension (mm)	Porosity (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	ZrO		
SSA-S	<0.2	>99.6	0.05	0.05	—	45φ×50φ×90	0~5
SSA-H	<2.8	>95.8	1.3	0.05	—	40φ×46φ×85	0~3
C. P.	<1.8	>98.2	0.07	0.03	—	40φ×50φ×150	31
S. G.	0.18	0.21	98.9	0.12	—	40φ×45φ×75	28
M. G.	0.72	0.32	97.5	0.25	—	40φ×45φ×80	8
Zirconia	0.7	0.5	—	0.2	91.3	50φ×60φ×90	20

この方面の基礎的研究は割合に少なく、その合理化ないしは新技術の開発のために必要な基礎的反應の解明が要求されている。この研究は減圧下における製鋼反應の基礎として出来るだけ純粋な溶鉄と現在使用されている誘導炉用の坩堝材との相互反應を明らかにしたものである。

II. 溶解試料および坩堝

本研究に使用した純鉄は、市販の電解鉄を空气中にて溶解し、酸化鉄を添加して酸素を十分飽和せしめ、C, Al, Si, Mn および Cr などを出来るだけ除去したもので、その化学組成は Table 1 に示すごとくである。

実験に使用した坩堝は国産のアルミナ系3種類、マグネシヤ系2種類および米国のシリコニヤ坩堝であるが、その組成および表面状態は夫々の種類毎に大体一定しているものである。これら坩堝の寸法、主な化学組成および気孔率は Table 2 に示すごとくである。

III. 実験装置および実験方法

本研究に用いられた実験装置は Fig. 1 に示すが、真空系は 800 l/mn の油廻転ポンプと 800 l~S の油拡散ポンプから構成されており、真空管式高周波発振機の能力は 50 kc, 15 kW である。

前記の純鉄約 500 g を溶解用坩堝に入れ、アルミナ粉末またはマグネシヤ粉末およびコランダム坩堝を保護

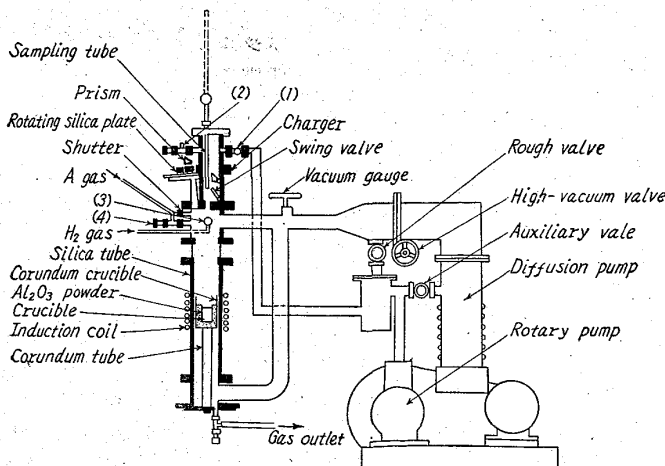


Fig. 1. Arrangement of the melting apparatus.

材として図のように装填する。次に H₂ 気流中で 10 h 溶解し酸素量を 0.005~0.02% まで除去する。脱酸された純鉄は所定の真空度、所定温度に溶解し溶解中希望する時間に試料を採取した。試料採取は内径 5mm φ または 7mm φ の石英管の先端を閉じてその上方 20~30 mm の所に孔をあけ、これを真空中で溶鉄に浸漬し試料を汲上げる方法であるが、その操作は次のごとく行なわれた。反応管の上部に独立したチャンバーを設け、スイングバルブによつて下部反応管を所定の真空度に保つたまま試料採取管の着脱が出来るようにした。なお装置全体の内容積は約 12 l であるが、空実験による真空度の低下率は 10⁻³ mmHg/h 程度であり、リーケージによる溶鉄の酸化はほとんど無視出来る。

IV. 実験結果および考察

実験は 6 種類の坩堝につき 1,550°C および 1,600°C において 1~3×10⁻³ mmHg, 5×10⁻⁵~5×10⁻⁴ mmHg の 2 つの真空度で行なつた。Fig. 2 は実験結果の 1 例を示すがこれから (1) マグネシヤ系坩堝では溶解の当初から O が増加する、(2) アルミナ系坩堝で最初 O の減少が見られその後は坩堝の種類によつて一定値を保つか増加する、(3) 高真空、低温程 O は低い、(4) O の増加率は時間とともに小さくなるなどが分る。これらの原因について附随元素の変化とともにその原因を簡単に考察してみる。

a) マグネシヤ系坩堝

マグネシヤ坩堝による溶解では Al, Mn の含有量は極めて低かつその増減がほとんど見られなかつたが、このことは坩堝材中に含まれるこれらの元素が非常に少ないために溶鉄との反応に干渉しなかつたためである。C は溶解後間もなく減少しその後 0.002~0.005% の範囲内で一定値となり O が増加してもこれ以上減少しない。この値はこれまでの報告と同じ値であり、坩堝を用いる真空溶解の極限值を示すものであろう。

Si は溶解当初約 0.03% 含有しているがこれは H₂ 溶解の際に坩堝中の SiO₂ が還元されて来たと思われるが、真空溶解では時間とともに減少し 8 h には 0.005% 以下になる。これは MgO+Si=SiO(g)+Mg, 2MgO+Si=SiO₂+2Mg なる反應にしたがひ、SiO の揮発ま

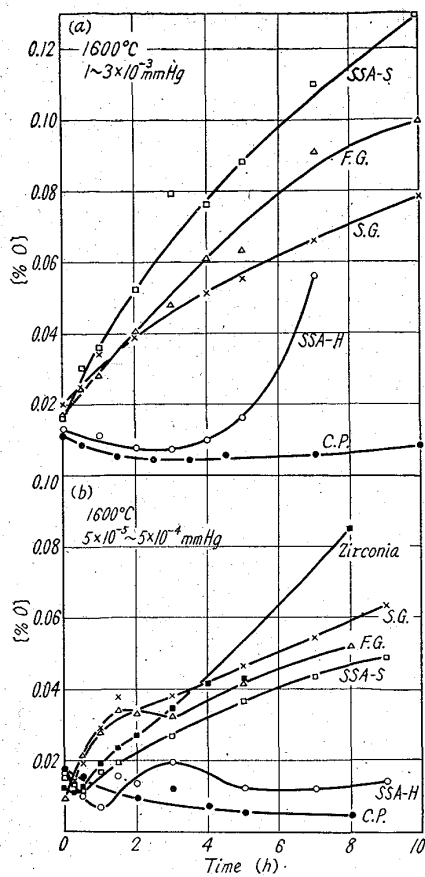


Fig. 2. Change of oxygen content in molten iron in various crucibles.

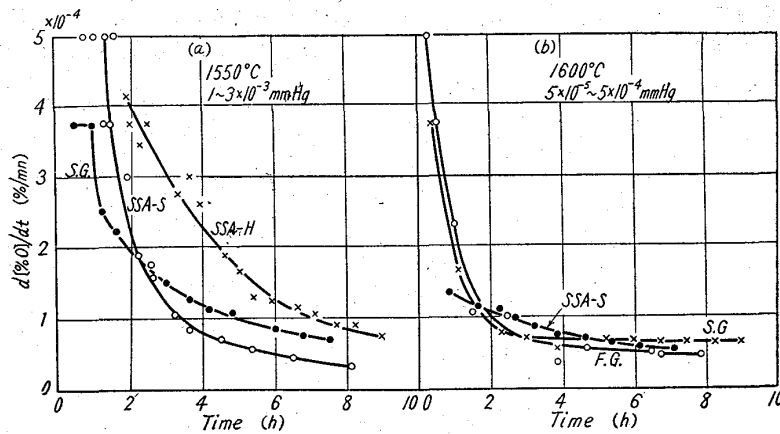


Fig. 3. Oxygen-increasing rate in various crucibles.

たは SiO_2 の浮上分離によつて減少するものと推察される。

O は Fig. 2 に示すように溶解当初から増加の一途を辿るが、 $1,600^\circ\text{C}$ の MgO の平衡酸素圧は $P_{\text{O}_2} = 3 \times 10^{-7}$ atm と計算されるので MgO の分解による O の溶解によるものであることが明らかである。アルミナ系坩堝と異なり極小点が出来ないのは、炭素量が低いこと、坩堝と溶鉄の反応面積が非常に大きいことと共に、 MgO の分解速度が大きいと思われる。

また Fig. 3 に示す O の増加率と時間の関係から、溶落後 3~4 時間過ぎると O の増加率はほぼ一定となるが、

鉄の蒸発減少によつて比反応面積が増大するにも拘わらず $d[\text{O}]/dt$ が減少するのは坩堝表面の不活性化によるものと考えられる。このことは実際操作に当つて新しい坩堝よりも数溶解した坩堝の方が良いということを示唆するものである。

b) アルミナ系坩堝

アルミナ系坩堝の被反応性は非常に複雑のように見受けられる。最も粒度の粗い C. P. 坩堝の場合は C による脱酸が終るとともに O の増加が止まるが、これは溶鉄と坩堝との接触面の凹凸にガスが溜り両者の接触を阻止するためと思われる。純度の高い SSA-S と低い SSA-H を比較するとむしろ SSA-S の方が反応性が高いように思われるが、これはおそらく耐火物の結晶性の差によるものだろう。

C は O の極小点まで減少しその後は $0.002 \sim 0.005\%$ の範囲で一定値を保つのはマグネシヤの場合と同じであるが、この極小点は酸化物の分解、C による脱酸反応および元素の拡散速度などが釣合つて $d[\text{O}]/dt = 0$ となる一種の定常期である。この定常期は坩堝の種類、性状、溶鉄組成および操作条件などにより夫々異つた値をとるものであるが、実際操作においては非常に大きな意味を有するものでなからうか。

溶鉄中の O, Si および Al は夫々密接な関係があり非常に複雑な機構のように推察されるが、Al の増加する場合には O も増加し、真空度が高くなるにつれて Al_2O_3 の蒸発によると思われる Al および O の減少が認められる。Si の挙動は一定しておらないが、溶落時に多かつた Si が一度減少した後、O の増加とともに増加することが認められるので SiO_2 の分解による溶鉄の酸素吸収も肯定出来るものと思う。

またアルミナ系坩堝の不活性化もマグネシヤ坩堝と同様に考えられるのは Fig. 3 に示す通りである。

c) ジルコニヤ坩堝

この坩堝については溶解数も少なく完全な結論を得ることは出来なかつたが、安定剤としての不純物が割合に多いことからこれら不純物の分解が O の増加に大きく影響しているものと考えられる。

V. 総 括

減圧下における純溶鉄とアルミナ系、マグネシヤ系およびジルコニヤ坩堝との反応を測定し、その機構を明らかにした。