

なわち  $p_{CO}$  は脱酸によつて低下すると同時に、カーボン脱酸によつてさらに低下し、5~110 mmHg のクリティカルな圧力以下になるのではないだろうか。

以上で SKD 11 のコンセルアーク溶解において、電極材を脱酸しない場合と Si で脱酸した場合 (一つの例外を除いて) にはブローホールがいちじるしかったこと Al または Ca で脱酸した場合にはほとんど、または全くブローホールが発生しなかつたことを脱酸剤による脱酸とカーボン脱酸から説明した。

しかし例外として Si 50 g/t で脱酸した電極を 3.5 kA で溶解した場合、ブローホールが全くみとめられなかつた。この現象はすでに述べた CO 反応では全く説明がつかない。このときの電極材のガス含有量をみると、N が 0.006% と 0.009% であつて、他の電極材に比較してかなり少ない。ブローホールの原因を  $N_2$  ガスに結びつけるには従来の経験から無理があるが、CO 反応によるブローホールの発生を助長する作用があるとすれば無視できない。そこで O との親和力が Si とあまり変わらず、N との親和力が極めて強い Ti を Si とともに脱酸剤として用いた場合と、O との親和力が Al よりも強く、かつ N との親和力が Ti と同程度に強い Zr を脱酸剤とした場合について追試験を行なつた。

脱酸剤の量は (360 g/t Ti + 50 g/t Si) ならびに 780 g/t Zr である。Ti の添加量 360 g/t は 0.01% の N の当量であり、Zr の添加量 780 g/t は 0.01% の N と当量、すなわち 650 g/t に Al 50 g/t に当量な 130 g/t を加算した量である。コンセルアーク溶解は 3.5 kA で実施したが、両铸塊ともにブローホールは全く認められなかつた。

結論としてブローホールの発生防止法としては O および N との親和力の強い Al 単独、または O との親和力の強い Ca に N との親和力の強い Ti, Zr, Al などを併用して電極材を脱酸し、十分な排気容量をもつたコンセルアーク炉で、カーボン脱酸を十分行なわせて溶解すればよい。しかしなおブローホールの発生原因については溶解中の放出ガスを分析するなど、今後の研究にまたねばならない点が多い。

## V. 結 言

SKD 11 のコンセルアーク溶解時に発生するブローホールの原因を熱力学的に検討し、あわせてその防止方法についても明らかにした。

## 文 献

- 1) S. J. NOESSEN: J. Metals, 11 (1960), p. 842
- 2) Basic Open Hearth Steel Making, 1951, AIME, p. 672
- 3) F. D. RICHARDSON and W. E. DENNIS: J. Iron & Steel Inst (U. K.), 175 (1953) 3, p. 257
- 4) M. OLLEUE et M. F. ANCEY-MORET: Revue de Metallurgie, 6 (1963), p. 569

## (104) 減圧下における溶融鉄合金の蒸発速度および坩堝材との反応

(真空溶解の基礎的研究—II)

金属材料技術研究所 No. 64266

工博 郡司好喜・O片瀬嘉郎・青木愿樹

### Evaporating Rate of Molten Iron Alloys, Reactions between Those and Crucible Material under Reduced Pressure.

(Fundamental study on the vacuum melting — I)

pp/809~1812

Dr. Kōki GUNJI, Yoshirō KATASE and Yoshiki AOKI.

## I. 結 言

真空溶解によつて精錬される鋼は、精錬法の特質から多種類の元素を比較的少量に含んだ高合金鋼である場合が多い。一方真空溶解の基礎反応についての研究は従来数多く行なわれているが、高合金鋼のそれに関する研究はあまり取上げられておらないようである。本研究は坩堝を用いる真空誘導溶解炉における溶融鉄合金の諸性質を明らかにする目的で、溶融 Fe-Ni, Fe-W, Fe-Mo および Fe-Cr 合金の蒸発速度ならびにマグネシア坩堝、アルミナ坩堝との相互反応について 2, 3 の実験を行なつたものである。

## II. 溶解試料および坩堝

本研究に使用した溶解試料は、前報と同一の純鉄および市販の電解クロム (Cr > 99.9%), コバルト (Co > 99.3%), 電解ニッケル (Ni > 99.9%), 粉末タンゲステン (W > 99.9%), 粉末モリブデン (Mo > 99.95%) を用いた。

実験に使用した坩堝は、アルミナ系 2 種類 (SSA-S および CP) とマグネシア系 1 種類 (M.G) であるが、その組成および表面状態はそれぞれの種類ごとに大体一定している。これら坩堝の寸法、主な化学組成および気孔率は前報と同一である。

## III. 実験装置および実験方法

本研究に用いた実験装置は前報と同一の 1 kg 溶解用外熱式真空誘導炉で、真空管式高周波共振機の能力は、100kC, 15kW で、排気系は 800 l/min の油回転ポンプと 800 l/sec の油拡散ポンプから構成されている。

前記の合金元素と純鉄、約 600 g を水素気流中で溶解し 0.005~0.2% O まで脱酸する。後炉内を排気し、所定温度所定圧力に保持し、溶解中希望する時間に試料を採取した。試料採取は先端を封じ、その上 20~30 mm 上方に孔をあけた 5~7 mm φ の石英管を溶融鉄合金に浸漬し、試料を汲上げる方法を用いた。合金元素の添加割合は、Fe-Cr, Fe-Co, および Fe-Ni については約 20%, Fe-W および Fe-Mo については約 10% であつた。溶解温度は 1600°C で温度測定には光高温計を用いた。真空度測定にはフィリップスゲージを用い、CP および M.G 坩堝については  $10^{-3}$  mmHg, SSA-S 坩堝については  $10^{-4}$  mmHg で行なつた。

## III. 実験結果および考察

### (1) 溶融鉄合金の蒸発速度

真空中における物質の単位面積当りの蒸発速度  $dm/dt$  はその蒸気圧を  $p$  とすると Langmuir の式で与えられる。

$$-\frac{dm}{dt} = f \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p \dots\dots\dots (1)$$

$M$  は分子量,  $f$  は蒸発した原子の再び戻る割合を示す係数で, 圧力および坩堝の形状によって決められる。本研究に用いた装置では, 溶鉄を  $1600^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}$  で溶融した場合に  $f=0.8$  と得られた。2元溶融鉄合金の場合には Fe の蒸気圧を  $P_{\text{Fe}}$ , 溶質のそれを  $P_{\text{Me}}$  とすると,

$$-\frac{dm}{dt} = -\left(\frac{dm_{\text{Fe}}}{dt} + \frac{dm_{\text{Me}}}{dt}\right) \\ = f \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{Fe}}}{2\pi RT}} \cdot P_{\text{Fe}}^\circ \cdot \gamma_{\text{Fe}} \cdot N_{\text{Fe}} \\ + f \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{Me}}}{2\pi RT}} \cdot P_{\text{Me}}^\circ \cdot \gamma_{\text{Me}} \cdot N_{\text{Me}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $P^\circ$ ,  $\gamma$ ,  $N$  はそれぞれ純金属の蒸気圧, 合金中のラウール基準活量係数,  $N$  はモル分率を示す。一方坩堝中の溶融合金の容積を  $V$ , 蒸発面積を  $S$ , 合金の密度を  $\rho$  とすると, 単位面積当りの合金中に含まれる Fe および Me の g 数  $m$  は,

$$m_{\text{Fe}} = \frac{V}{S} \cdot \rho \cdot N_{\text{Fe}}, \quad m_{\text{Me}} = \frac{V}{S} \cdot \rho \cdot N_{\text{Me}} \dots\dots\dots (3)$$

Me に注目して (3) 式を時間に対して微分し, (2) 式に代入すると,

$$-f \cdot \sqrt{\frac{M_{\text{Me}}}{2\pi RT}} \cdot P_{\text{Me}}^\circ \cdot \gamma_{\text{Me}} \cdot N_{\text{Me}} \\ = -\frac{d}{dt} \left( \frac{V}{S} \cdot \rho \cdot N_{\text{Me}} \right) \dots\dots\dots (4)$$

(4) 式における  $\gamma_{\text{Me}}$ ,  $N_{\text{Me}}$ ,  $V$ ,  $\rho$  は総べて時間の函数であり, この式を一義的に解くことは非常に難しい。しかし  $\gamma_{\text{Me}}$  は割合に狭い濃度範囲では略々一定であるとしてよいし,  $V$ ,  $\rho$  は  $V \cdot \rho = W = W^\circ - \beta t$  なる  $t$  の一次函数と仮定して整理すると,

$$\frac{dt}{W} = \frac{dN_{\text{Me}}}{N_{\text{Me}}} \cdot C \dots\dots\dots (5)$$

となる。(5) を積分すると,

$$\log \frac{N_{\text{Me}}}{N_{\text{Me}}^\circ} = C' \cdot \log \frac{W_0 - \beta t}{W_0} \dots\dots\dots (6)$$

ここで  $N_{\text{Me}}^\circ$ ,  $W_0$  はそれぞれ成分 Me の初濃度, 初期溶解重量を示す。Fe-Ni(20%), Fe-Co(20%), Fe-Cr(20%), Fe-Mo(10%) 合金 500~600 g を圧力  $1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ , 温度  $1600^\circ\text{C}$ , 蒸発面積  $12.56 \text{ cm}^2$  のマグネシア坩堝で溶解したときの  $\log N_{\text{Me}}/N_{\text{Me}}^\circ$  と  $\log W/W_0$  の関係を Fig. 1 に示す。合金によつては十分な直線関係を示さないものもあるが, これは上記の仮定が不十分なためと思われる。しかし近似的には大体説明できるものと考えられる。

M. OLETTE<sup>2)</sup> は 2 元合金の蒸発による組成変化を表わすのに Langmuir の式から次式を誘導した。

$$\frac{y}{a} = 1 - \left(1 - \frac{x}{a}\right)^\alpha \dots\dots\dots (7)$$

溶融鉄合金の場合についていえば, Fe が  $a(g)$ , Me が  $b(g)$  の組成のものが  $t$  時間後にそれぞれ  $x(g)$ ,

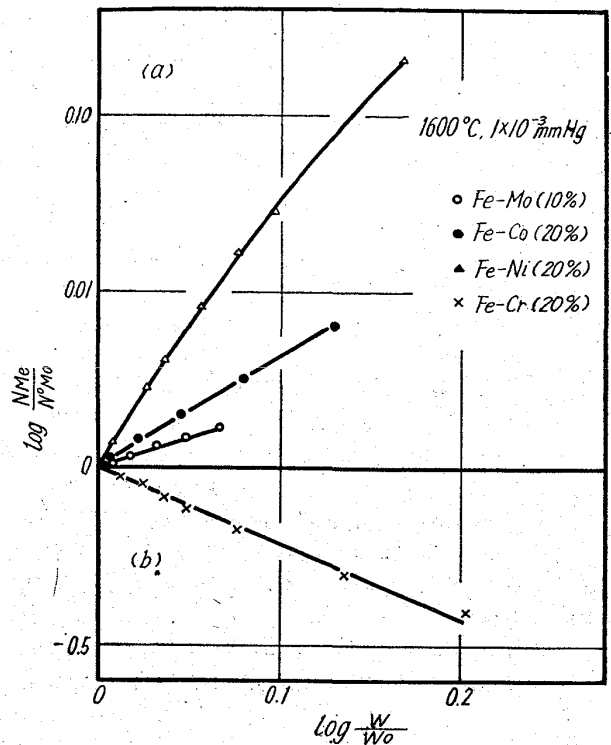


Fig. 1. Change in composition versus weight of metal.

$y(g)$  蒸発した場合に  $\sqrt{M_{\text{Fe}} \cdot \gamma_{\text{Me}} \cdot P_{\text{Me}}^\circ} / \sqrt{M_{\text{Me}} \cdot \gamma_{\text{Fe}} \cdot P_{\text{Fe}}^\circ} = \alpha = \text{const}$  なる条件が満足されると (7) が成立することになる。本研究で用いた合金の全濃度範囲にわたつてこの条件が満足されるとは考えられないが, 近似的に  $\gamma_{\text{Me}}/\gamma_{\text{Fe}} = \text{const}$  と仮定して各合金の  $\alpha$  を求めると Fig. 2 のようになる。溶解時間が短かくて蒸発が少なく, 組成変化の少ない間は蒸発係数:  $\alpha$  は略々一定であり, この値は Fe-Cr 合金で 5, Fe-Mo 合金で 0.78, Fe-Co 合金で 0.7, Fe-Ni 合金で 0.25 である, しかし Fe-Cr 合金に見られるように, 蒸発量が多くなつて組成が変化してくると  $\alpha$  の値も変化することが明らかである。

蒸発係数  $\alpha$  の内容は上記のようなものであるから, 個々の値が正確なものであれば理論的に, 計算できるはずである。1600°C において  $P_{\text{Fe}}^\circ = 0.059 \text{ mmHg}$ <sup>3)</sup>,  $p_{\text{Ni}} = 0.029 \text{ mmHg}$ <sup>3)</sup>,  $\gamma_{\text{Fe}} = 0.99$ <sup>4)</sup>,  $\gamma_{\text{Ni}} = 0.7$ <sup>4)</sup> なる値を用い Fe-Ni(20%) 合金の  $\alpha$  を計算すると,  $\alpha = 0.33$  が得られる。この値は実験から得られた 0.25 に非常に近い値であり, 成分の蒸気圧および活量係数が正確に解つておれば蒸発係数  $\alpha$  は理論的に求められることを示している。

(2) 溶融鉄合金と坩堝材の反応

前報<sup>1)</sup> においては溶融純鉄とマグネシア坩堝, アルミナ坩堝およびジルコニア坩堝との相互反応を検討したが, その結果を要約すると次のようになる。マグネシア坩堝の場合は, MgO の分解によつて溶鉄中の  $\text{O}$  は時間とともに増加し飽和溶解度まで増加を続けていくが, 酸素の供給速度は数時間後ではほぼ一定となる。表面の粗なアルミナ坩堝の場合は, 溶解当初において  $\text{C}$  による脱酸が起り以後は  $\text{O}$  の増加は見られないが, これは坩堝表面

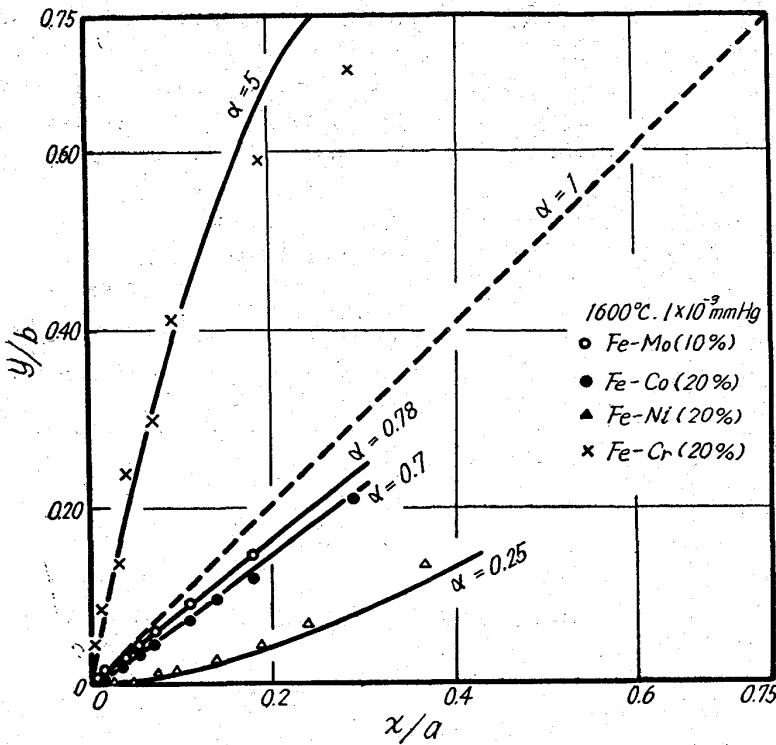


Fig. 2. Results of vacuum distillation of various iron alloys.

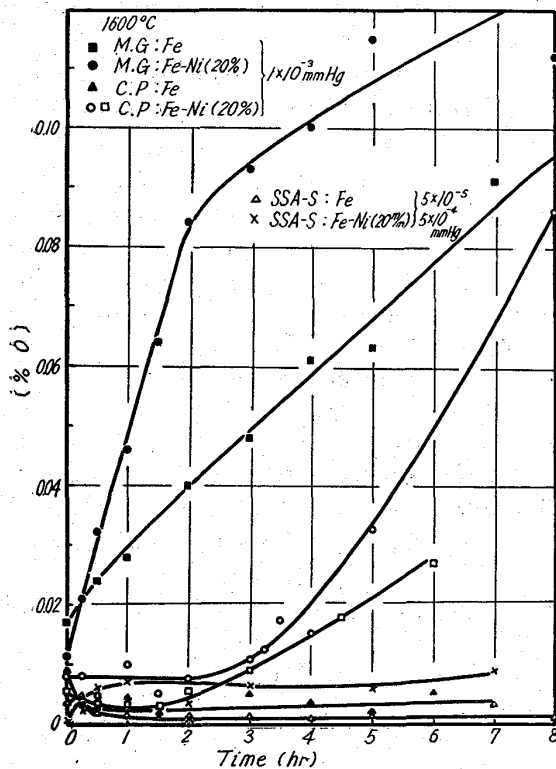


Fig. 3. Change of oxygen content in molten iron and molten iron-nickel alloy in various crucibles.

の空孔にガスが溜り溶鉄と坩堝の接触が妨げられる結果、坩堝の分解が阻止されるものと考えた。一方表面の滑らかなアルミナ坩堝の場合は、 $1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$  の圧力

では  $\bar{O}$  の増加が見られる反面、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$  の圧力では  $\bar{O}$  の増加が見られなかった。この原因は  $\text{AlO}$  または  $\text{Al}_2\text{O}$  の蒸発による脱酸から説明された。

本研究は、これら坩堝材の挙動が Ni, Co, Cr, W, Mo の添加によつていかに変化するかを定性的に検討したものである。

(a) Fe-Ni 合金

Fig. 3 は Fe-Ni (20%) 合金の結果を示す。マグネシア坩堝 (M, G) では合金中の  $\bar{O}$  は増加しているが、その増加率は純鉄の場合より相当高い。表面の粗なるアルミナ坩堝 (CP) の場合にも  $\bar{C}$  による脱酸反応が終つた後に  $\bar{O}$  の増加が見られ、 $\bar{O}$  の増加が全く見られなかった純鉄の場合と全く異なっている。表面の滑らかなアルミナ坩堝 (SSA-S) の場合には最初わずかの  $\bar{O}$  の増加が見られるが、その後は一定となつて増加は見られない。すなわち Fe-Ni 合金と坩堝の反応は純鉄の場合と非常に異なり、常に坩堝の分解を助長する傾向がある。溶鉄中の Ni は  $\bar{O}$  活量を増加する元素であることはよく知られているので、これは  $\bar{O}$  の増加に関係ないと考えられる。したがつて坩堝の分解を助長する原因は Fe-Ni 合金と坩堝のヌレの増加とか、Ni が

酸化物分解を助ける何らかの化学作用をもつなどのいずれかにあるだろう。

(b) Fe-Co 合金

Fig. 4 に Fe-Co(20%) 合金の結果を示す。この場合はいずれの坩堝でも  $\bar{O}$  の増加が非常に少ない。特に純鉄で  $\bar{O}$  の増加を示したマグネシア坩堝でさえも  $\bar{O}$  の増加が

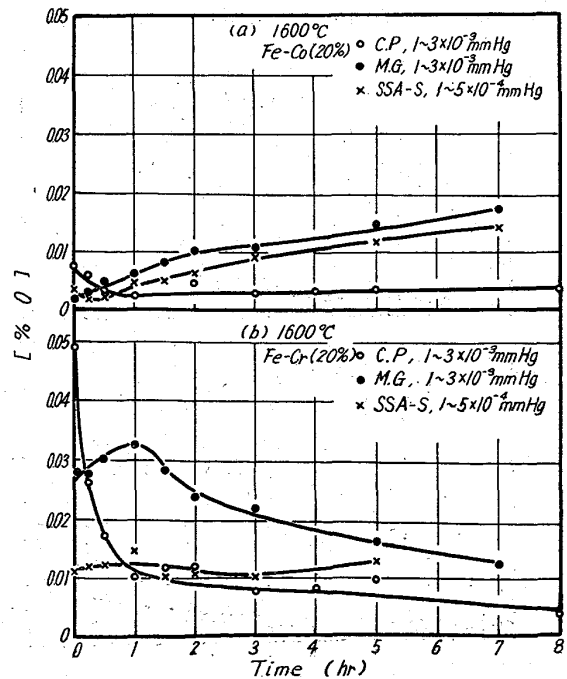


Fig. 4. Change of oxygen content in molten iron-cobalt and iron-chromium alloy in various crucibles.

非常に少ないのは特異なことである。この原因としては、合金と坩堝のヌレの減少または坩堝表面の組成変化による不活性化などが考えられる。

(c) Fe-Cr 合金

Fig. 4 に Fe-Cr(20%)合金の結果を示す。Fe-Cr合金は数時間の真空溶解により、Crの揮発によつてその含有量は10%以下に減少し、その平衡酸素量は約0.05%から約0.03%まで減少する。Fig. 4 からそのOはいずれの坩堝でも平衡酸素量以下であることが分る。マグネシア坩堝の場合にはO量はCr量の減少とともに減少するが、その含有量はアルミナ坩堝より高い。このことはマグネシア坩堝の分解が起り供給されたOはCrと平衡しながら減少して行くことを示しているが、平衡酸素量より低い値であるのは、マグネシア坩堝表面がCr酸化物の吸着によつて組成変化し、 $a_{Cr_2O_3} > 1$ の状態ではOが減少して行くと考えられる。またCr亜酸化物などによる揮発を示唆するものではなからうか。アルミナ坩堝におけるOの減少はH<sub>2</sub>による予備還元で還元されなかつたCr酸化物の分離またはCr亜酸化物としての揮発などによると推定される。

(d) Fe-Mo 合金および Fe-W 合金

Fig. 5 はFe-Mo(10%)合金および Fe-W(10%)合金の結果を示す。坩堝との反応については両者ともほぼ同じ傾向を示しており、マグネシウム坩堝の分解速度も純鉄よりは相当遅いことが分る。これはCoの場合と同様になんらかの原因によつて坩堝の分解が抑制されるためと考えられる。

IV. 結 言

(1) 高濃度溶融鉄合金の減圧下における蒸発速度を単純な関係で表わすのは難しいが、 $y/a = 1 - (1-x/a)^\alpha$ なる形で与えられる $\alpha$ は比較的適合する。1600°Cの $\alpha$

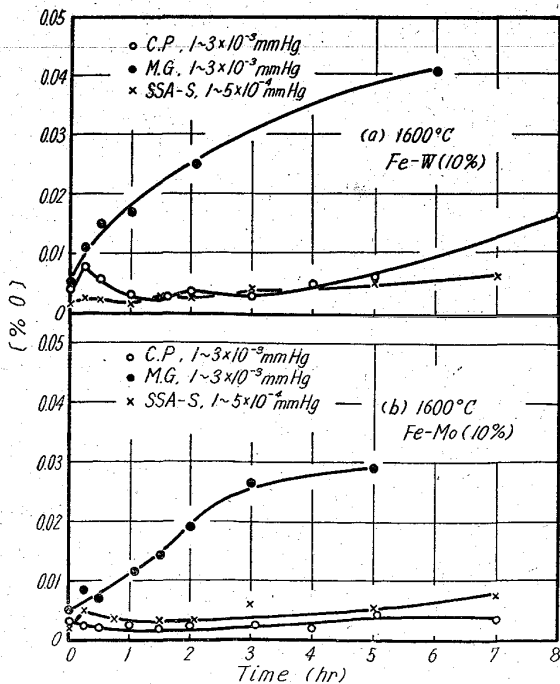


Fig. 5. Change of oxygen content in molten tungsten and iron-molybdenum in various crucibles.

は Fe-Ni 0.25, Fe-Co 0.7, Fe-Cr 5, Fe-Mo 0.78 と得られた。

(2) マグネシアおよびアルミナ坩堝と溶融鉄合金の相互反応は純鉄の場合と相当異なり、Niは坩堝の分解を助長する元素であり、Co, Mo, W, Crは抑制する元素である。

文 献

- 1) 郡司好喜, 秋田光政: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1287
- 2) M. OLETTE: International Symposium on Physical Chemistry of Process Metallurgy, preprint. (1959年4月)
- 3) J. F. ELLIOTT & M. GLEISER: Thermochemistry of Steelmaking vol.
- 4) R. SPEISER, A. J. JACOBO & J. W. SPRETNAK: Trans. AIME, 215 (1959) 185

669.12:669.046.558.5  
669.295:669.296  
(105) 純鉄の脱酸におよぼす Ti, Zr の影響

早稲田大学理工学部 77/8/20-18/5  
工博 草川 隆 次  
〇大谷 利 勝  
Effect of Ti, Zr on the Deoxidation of Pure Iron.

(Study of pure iron—IV)

Dr. Takaji KUSAKAWA and Toshikatsu OTANI.

I. 緒 言

鋼の脱酸剤には前報でのべたように各種のものがある。その中から鉄と溶解度を持ち、比較的合金化しにくい Ti, Zr について、前報と同様大気溶解、取鍋脱酸を行なつて脱酸効果を比較検討した。これらの脱酸剤は酸化しやすく、また合金化しにくいいため、さらに真空溶解、炉内脱酸をも行なつてその効果も検討した。

II. 実験方法

鉄としては前報と同様純酸素転炉法によつて製造された転炉純鉄を用いた。

1. 大気溶解後取鍋脱酸した場合

溶解は高周波電気炉によりマグネシアルツボ中で行ない、溶解量は10kgとした。溶落後溶鉄をマグネシアライニングした取鍋に受け、取鍋中で脱酸剤を添加し、定盤の上に純鉄の板を敷いたインゴットケースに注入した。脱酸剤の添加量は0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0%とした。出湯温度は1650~1670°C, 注入温度は1570~1600°Cとした。インゴットを上から約1/4の処で切断し、この面におけるリミングアクションを調べ、この面で外側より約1/3中心に入つた位置より試料を採取し脱酸元素を分析した。また同じ位置より採取した試料についてキャピラリートラップ法により酸素分析を行ない、全酸素量を求めた。残りの試料を鍛造し、(鍛造比約1/10)これについてJIS法に基いて非金属介在物検査を行なつた。

2. 真空溶解後炉内脱酸した場合