

Fig. 4. Variation of contact angle and interfacial tension with SiO₂, P₂O₅ content in CaO-MgO-Al₂O₃ slag.

少するが、その割合はFeO, MnOにくらべて小さい。P₂O₅が1.5%までは溶鋼上のスラグ滴はレンズ状をなしているが、2.2%では滴下の瞬間はレンズ状を保つが、直ちに溶鋼全面に拡がり、測定は不能となる。これは他の添加物には見られない現象である。

5.5 溶鋼と溶融スラグ間の付着の仕事について

溶鋼と溶融スラグ間の付着の仕事 W は次式で示される。

$$W = \sigma_m + \sigma_s - \sigma_{m-s}$$

W : 付着の仕事

σ_m, σ_s : 溶鋼, 溶融スラグの表面張力

σ_{m-s} : 溶鋼と溶融スラグ間の界面張力

CaO-Al₂O₃系においては組成による変化は見られなく、その値は約 850 erg/cm²であつた。MgOを少量添加してもほとんど変化はなかつた。基本スラグに対し種々な酸化物を添加した場合には、Na₂O, BaO, SiO₂では変化は見られないが、FeO, MnO, P₂O₅の添加によつては増加を示す。その割合は FeO > MnO > P₂O₅ の順であり、これはこれら酸化物の添加による溶鋼と溶融スラグ間の構造相違の緩和によるものと考えられる。

6. 結 言

1) 溶鋼と溶融スラグ間の界面張力、付着の仕事へのスラグ組成の影響を CaO-MgO-Al₂O₃スラグに種々の酸化物(FeO, MnO, BaO, Na₂O, SiO₂, P₂O₅)を添加して測定した。

2) FeO, MnO, P₂O₅の少量の添加で θ, σ_{m-s} は急激に低下する。これはスラグへの FeO, MnO, P₂O₅の添加によつて、溶鋼と溶融スラグ間の界面における構造相違が緩和されるためと考えられる。

3) BaO, Na₂O, SiO₂は θ, σ_{m-s} に大きな影響を与えなかつた。

4) 溶鋼-溶融スラグ間の付着の仕事は FeO, MnO, P₂O₅の添加によつて急増するが、Na₂O, BaO, SiO₂ではほとんど変化しなかつた。

文 献

1) 足立, 荻野, 西脇, 井上: 鉄と鋼, 49 (1963),

p. 1331

2) 足立, 荻野, 末瀧: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1838
 3) 例えば, W. D. KINGERY and F. A. HALDEN: J. Phys. Chem., 59 (1955), p. 557
 4) A. Yu. KOSHEVNIK and M. M. KUSAKOV: Zhur. Fiz. Khim., 27 (1953), p. 1887
 5) 例えば, B. F. DYSON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963), p. 1098
 6) R. E. BONI and G. DERGE: J. Metals, 8 (1950), p. 53
 7) O. S. BOBKOVA and V. S. PETUKHOV: Surface Phenomena in Metallurgical Process, (1963), p. 212, Moscow
 8) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 193 (1959), p. 48
 9) S. I. POPEL: Physico-Chemical Fundamental of Metallurgical Process, (1963), p. 118

(58) 溶鉄の減圧下における水素脱酸

富士製鉄, 中央研究所

○満尾利晴・高見敏彦・伊東利夫

Hydrogen Deoxidation of Molten Iron under Reduced Pressure.

Toshiharu MITSUO, Toshihiko TAKAMI and Toshio ITÔ.

1. 結 言

真空を利用して溶鋼を脱酸する場合、最もよく用いられる脱酸剤は炭素である。炭素は高真空のもとにおいては、Al, Si などよりも強力な還元力を有し、かつ溶鋼中に脱酸生成物を残さないで気体として除去する特徴を有する。また、脱酸限は理論的には真空度がよくなればなるほど低くなる。しかし実際には、この到達酸素濃度には限界がある。A. TRIX¹⁾がこれまでの多くのデータを纏めた結果によると、1mmHg以下では真空度がよくなつても [%C] × [%O] の値はほとんど変化せず 10⁻⁴ ~ 10⁻⁵ であるといつている。一方、この溶鋼の炭素脱酸に対し水素による脱酸が考えられる。しかし減圧下における溶鋼の水素脱酸に関しては F. WEVER²⁾らの研究があるが、その数は少なく、特に速度論的に取り扱つたものはほとんどない。一般に、液体あるいは固体が反応する場合、反応速度の点から考えれば気体中の反応分子の分圧が大きければ、反応が有利に進むと考えられるが、反応過程全体からみれば、反応生成物が速やかに除去されることも反応を有利にする条件の一つである。したがつて反応生成物が気体であれば、反応系に真空を適用することは好ましいと考えられる。

本研究は、減圧下における極低炭溶鉄に水素脱酸を適用した場合の効果速度論的に究明したものである。

2. 実験装置

実験は 10kg 真空誘導炉で行なつた。その概略を Fig. 1 に示す。溶解炉は出力 30 kW の内熱式で周波数は 10 KC である。水素ガスはポンペより取り出し、浮子式流

量計を経て炉体上部の吹付装置に導入した。ガス吹付装置はステンレス製パイプの先端にノズルとして内径 4 mm, 長さ 200mm の焼結高純度 Al_2O_3 管を取り付けたものである。水素流量と炉内圧はポンプの減圧調節器と炉体上部バイパスの N に示す手動式バルブの操作によつて所定条件に調整した。水素ガスの流量は、油回転ポンプの排気口にとりつけたオリフィス差圧式の流量計で測定した。坩堝は内径 98mm, 外径 122mm, 高さ 250 mm の MgO 坩堝を用いた。

3. 実験方法

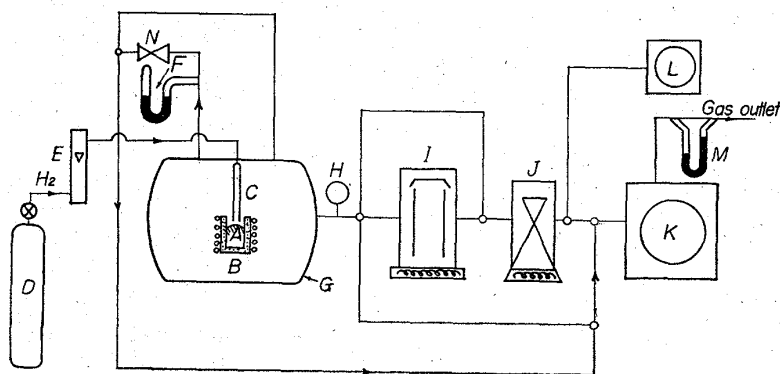
まず電解鉄 7,000 g を真空中で溶解した。溶落ち後炉内に空気を入れ溶鉄と空気を接触させることによつて酸素を吸収させる。この間、所定温度になるように高周波

出力を調整した。その後 $10^{-3}mmHg$ まで排気し、炉体上部のガス吹付装置から水素ガスを導入し、ガス流量および炉内圧力を調整した。流量および圧力が所定条件に達したならば第一回目の試料を採取し、ただちにノズルを湯面上所定の位置まで下げた。その後水素ガス流量、炉内圧力、溶鉄温度を一定に保ちながら、所定時間に試料を採取した。

試料は内径 14mm, 長さ 120mm の一端を封入し、側面に穴をあけた不透明石英管で汲み取った。試料の酸素分析は真空溶融法で行なつた。測温は Pt-5% Rh-Pt-20% Rh 熱電対およびこれと比較補正した光高温計により行なつた。炉内圧は水銀マンオメーターおよび水素ガス用として補正されたピラニゲージで測定した。

4. 実験結果

水素圧力 1 および 10mmHg において水素流量をそれぞれ 0.5, 1.5, 5.0 l/min (NTP) の 3 段階について行なつた。ノズルの位置は湯面直上で水素ガスの噴流によつて湯面の形状が変化しない所に定めた。それは大体湯面上 5mm であつた。また、10mmHg, 1.5 l/min の条件でノズルの位置を溶鉄表面より 30mm の高さにおいても行なつた。実験温度はすべて $1600^{\circ}C$ で行なつた。これらの条件で行なつた時間に対する酸素濃度の変化を Fig. 2 および Fig. 3 に示す。図から明らかなように雰囲気圧力が大きい程、また水素流量が増大する程、溶鉄中の酸素の減少速度は大きくなる。また同じ圧力、同じ水素流量におい



A: Molten iron, B: MgO crucible, C: H_2 gas inlet tube, D: H_2 cylinder, E: Rotor meter, F: Manometer, G: Melting chamber, H: Pirani gauge, I: Diffusion pump, J: Diffusion booster pump, K & L: Rotary pump, M: Orifice flow meter, N: Manual valve.

Fig. 1. Experimental apparatus.

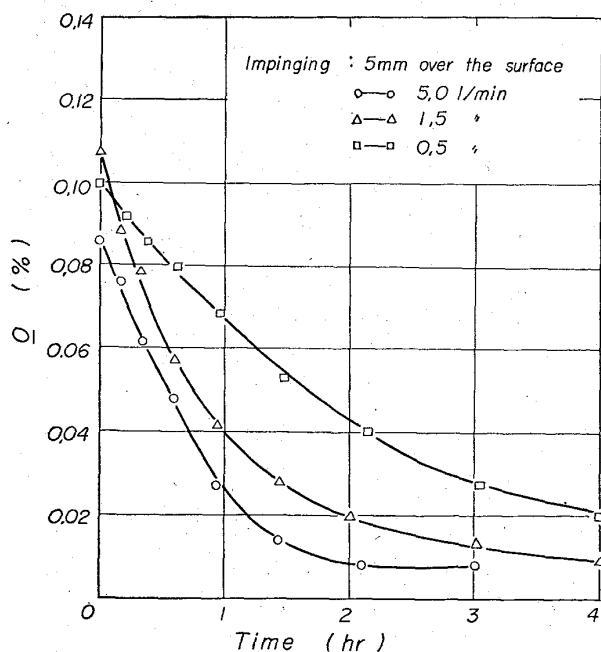


Fig. 2. Oxygen removal vs. time at 1 mmHg.

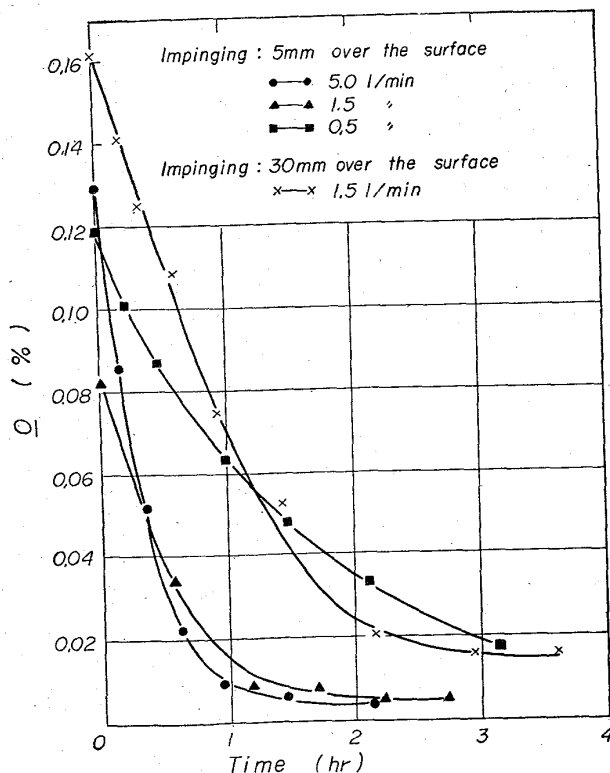


Fig. 3. Oxygen removal vs. time at 10 mmHg.

てもノズルの位置が高くなると脱酸速度がおそくなる。

5. 考 察

水素ガスによる溶鉄の脱酸機構を動力学的な立場から検討してみる。水素脱酸の過程全体を各段階にわけると次のようになる。(1) 水素ガスの炉内への供給, (2) 溶鉄表面に接する比較的静止状態のガス層を考え, この層中の水素ガス分子の拡散, (3) 酸素が溶鉄内部を mass motion でガス・溶鉄界面に接する溶鉄側の拡散層への移動, (4) 酸素の溶鉄・ガス界面への溶鉄側拡散層の拡散, (5) ガス・溶鉄界面における本来の化学反応, つまり



(6), (5) で生成した水蒸気がガス・溶鉄界面からガス側拡散層を拡散, (7) 水蒸気がガス側拡散層からガス相内を対流によつて排気口への移動。

脱酸速度がガス相として供給される水素の量によつて支配されるとすると, 単位時間に除去される酸素量は水素の流量に比例するはずである。したがつて酸素濃度は時間に対して直線的に減少すべきである。しかるに実験結果はすべてそのような経過を示していない。したがつて(1)は律速ではない。(3)においては溶鉄が電磁誘導攪拌をうけて激しく動き回り, また(7)におけるガス相では強力な対流攪拌が起こっている。したがつて, これらの段階は全体の反応に対して律速とはならない。ガス・溶鉄界面にて行なわれる(1)式の化学反応は1600°C というような高温では非常に速く進行するとみなされるのが普通であり一般的な高温冶金反応においては, このような化学反応が全体の律速になることは極めて稀である。したがつてこの場合も(5)が律速段階となり得ない。一般に多くの高温冶金反応においては前述の化学反応それ自体より, むしろ物質移動が全体の反応速度を支配する場合が多い。水素ガスによる溶鉄の脱酸は不均一反応であり, (2), (4), (6) のガス相, 液相における物質移動が全体の過程を支配していると考えられる。

ここで液相側では主として濃度勾配により生ずる拡散のみを考えればよいが, 気相側における拡散はかなり複雑なものと推定される。本実験結果によれば圧力, 流量, ノズルの位置が変化することによつて脱酸速度が変化している。このことはガス側の状態が脱酸速度に大いに影響をおよぼして, ガス側の拡散層中のガス分子の拡散も律速段階として考えねばならない。一般に雰囲気中のガス分圧とその溶解度との間にヘンリーの法則が成立する場合は, 二重境膜説が適用できるといわれている。

(1) 式に示す水素による溶鉄の脱酸反応の平衡は坂尾ら³⁾により測定されており, 1600°C においては P_{H_2O}/P_{H_2} が約 0.7 以下の範囲で P_{H_2O}/P_{H_2} と O との間にはほぼ比例関係が成立するといわれている。本実験の場合は P_{H_2} は一定と考えてよいので P_{H_2O} と O との間に比例関係が成立し, 二重境膜説が適用できると考えられる。ここで, Fig. 4 に示すようにガス・溶鉄界面の両側にそれぞれ静止している拡散層を考える。この拡散層においては図に示すような濃度勾配が存在している。したがつて次の式が成立する。

$$-dc/dt = k_L A (C_L - C_i) \dots\dots\dots(2)$$

$$-dp/dt = k_G A (P_i - P_G) \dots\dots\dots(3)$$

ここで, C_L : 溶鉄内部の酸素濃度, C_i : ガス・溶鉄界

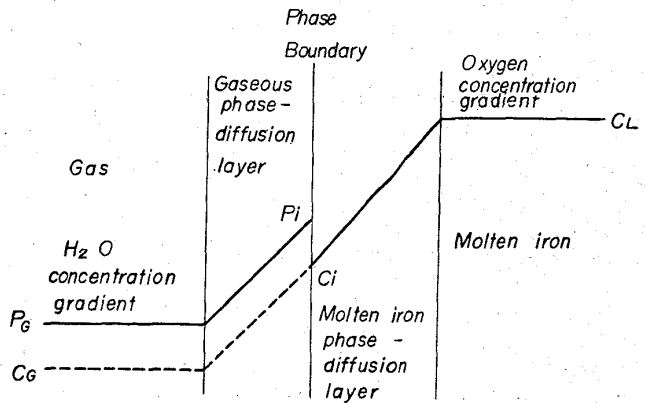


Fig. 4. Schematic view of concentration gradients at gas-molten phase boundary.

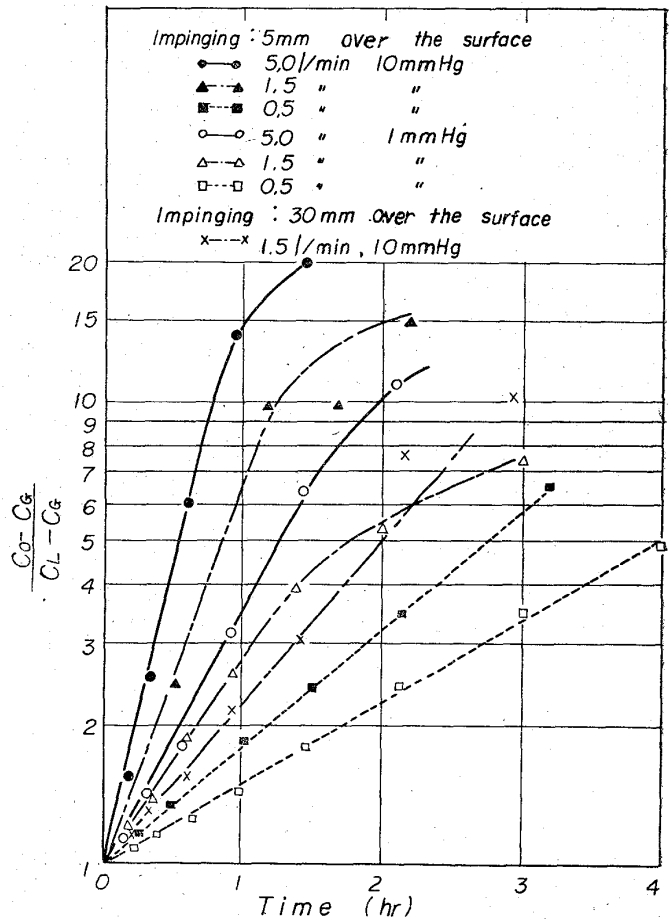


Fig. 5. Relation between the concentration functions and the times under impinging conditions.

面における酸素濃度, P_G : ガス相内部の水蒸気分圧, P_i : ガス・溶鉄界面における水蒸気分圧, k_L : 溶鉄中の酸素の移動係数, k_G : ガス相中の水蒸気の移動係数, A : 反応の界面積。

ガス相中の水蒸気分圧は水素の分圧が一定であれば溶鉄中の酸素と比例するはずである。したがつて Fig. 4 に示すようにそれぞれ水蒸気分圧に対応して溶鉄中の酸

素濃度に置きかえる。ガス・溶鉄界面においては常にガス組成と溶鉄中の酸素とは平衡しているので、 P_i より変換される酸素濃度は C_i に等しくなる。したがって (3) 式は次のように書きあらためられる。

$$-dc/dt = k'_G A (C_i - C_G) \dots (4)$$

$$(2) \text{式と}(4) \text{式より } -dc/dt = kA(C_L - C_G) \dots (5)$$

$$\text{ここで } 1/k = 1/k_L + 1/k'_G \dots (6)$$

C_G は P_G より変換される酸素濃度で、炉内へ導入されるガス組成によつてきまる値である。ゆえに一定組成のガスを導入していれば定数とみてよい。したがって (5) 式を時間に対して積分すると次の式が得られる。

$$2.3 \log \frac{C_0 - C_G}{C_L - C_G} = kAt \dots (7)$$

ここで、 C_0 : $t=0$ における酸素濃度である。Fig. 5 に種々な水素流量および炉内圧における濃度函数の対数と時間との関係を示す。図に示すように、この両者の間には大体直線関係が得られ、この時の直線の勾配は速度恒数を表わす。これらから明らかなように水素流量、炉内圧、ノズル位置などガス相の条件を変えることによつて勾配が変化しているため、 k の値の中に k'_G の値が含まれていることは明らかであり、(6) 式の関係をうらづけている。したがってもし、水素流量を増加し炉内圧を上昇させて k'_G を限界の大きさまで増加させるように実験条件を選ぶならば、(6) 式において k は k_L にほとんど等しくなる。すなわちその場合の律速段階は溶鉄側の拡散層における酸素の拡散であるとみなしうる。この場合は次の式が成立する。

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{D_0 F}{\delta_0 V} ([\%O]_{\text{bulk}} - [\%O]_{\text{surface}}) \dots (8)$$

ここで、 D_0 : 溶鉄中の酸素の拡散係数 (cm^2/sec)、 δ_0 : 拡散層の厚さ (cm)、 F : 界面積 (cm^2)、 V : 溶鉄の体積 (cm^3)。

いま、水素流量 5 l/min 、炉内圧 10 mmHg の実験条件の場合、脱酸速度が溶鉄側の拡散層における酸素の拡散のみに支配されると仮定して (8) 式により酸素の物質移行係数 D_0/δ_0 を求めると $1.1 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ となる。また、 D_0 の値として B. M. LARSEN⁴⁾ が 1630°C において求めた $6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ を用いて δ_0 を計算すると $6 \times 10^{-3} \text{ cm}$ となり、他の実験者の値とよく一致している。

6. 結 言

10kg 真空誘導炉を用い炭素 $0.003 \sim 0.005\%$ 、酸素 $0.08 \sim 0.16\%$ の溶鉄を減圧下において水素脱酸した。また、脱酸速度について動力学的検討を行なつた。

1. 脱酸速度は、流量が同じ場合炉内圧が高い程、また、同一炉内圧の場合は流量が大なる程大きい。

2. 水素ガスによる脱酸速度は、ガス相側における水蒸気分子の拡散と溶鉄側の酸素の拡散の両方によつて支配される。

3. しかし炉内圧が高く、水素の流量が大であれば、ガス相側の拡散の影響は弱くなり、律速段階は溶鉄中の酸素の拡散だけになつてくると考えられる。

文 献

- 1) A. TIX, G. BANDEL, W. COUPETT, A. SICKBERT: Stahl u. Eisen, 79 (1959), p. 472

- 2) F. WEVER, W. A. FISCHER, H. ENGELBRECHT: Stahl u. Eisen, 74 (1954), p. 1515
 3) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 23 (1959), p. 671
 4) B. M. LARSEN: A. I. M. E. National open hearth steel committee, Iron and Steel Division (1956)

(59) 減圧下における溶鉄中の 2, 3 の元素の蒸発速度

(真空溶解の基礎的研究—III)

金属材料技術研究所

工博 郡司好喜・〇片瀬嘉郎・青木愿樹

Evaporating Rate of Several Elements in Molten Iron under Reduced Pressure.

(Fundamental study on the vacuum melting—III)

Dr. Kōki GUNJI, Yoshiro KATASE and Yoshiki AOKI.

1. 緒 言

減圧の下で鉄および鋼を溶解するときは、脱ガスや化学反応の他に溶鉄および合金成分の蒸発を伴う。この蒸発現象が合金成分の蒸発損失を招くという欠点となるばかりではなく、この現象を積極的に利用して有害元素の除去をはかるといふ利点を生むことも可能となる。著者らは前報¹⁾において、高濃度の鉄合金につきて、3 の実験を行ない鉄および合金元素の蒸発速度について定量的な解析結果を報告した。

本報においては溶鉄中に比較的少量含まれている元素で真空溶解の際その蒸発損失が問題となるような Cu, Mn, Sn, Si および P について検討した。

溶鉄中のこれら元素の減圧下における蒸発速度については現在までに 2, 3 の研究が行なわれており、蒸発機構についてもいくつかの見解が提示されている。しかしそれらの見解は必ずしも一致しているわけではなく、実際の溶解作業に適用できるような見解としては必ずしも十分ではないようである。著者らは上述の各成分の蒸発速度を測定するとともに、その蒸発機構について従来の見解を適用してその優劣の比較検討を行ない、より正しい知見を得る試みを行なつた。

2. 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銅 ($\text{Cu} > 99\%$)、スズ ($\text{Sn} > 99\%$)、珪素 ($\text{Si} > 99\%$)、電解マンガン ($\text{Mn} > 99\%$)、黄鉄鉱 ($\text{S} \approx 48\%$)、フェロホスホル ($\text{P} \approx 23\%$) 電極用黒鉛である。

坩堝は、アルミナ坩堝 (CP; $\text{Al}_2\text{O}_3 > 98.2\%$) を使用し、その寸法は $40 \text{ } \phi \times 50 \text{ } \phi \times 150 (\text{mm})$ である。

3. 実験装置および方法

実験装置は、前報¹⁾と同一の 1kg 溶解用外熱式真空誘導炉を用いた。

純鉄約 600g を水素気流中で溶解、十分脱酸した後、アルゴン雰囲気中で合金元素を添加する。なお Fe-S-O 系においては脱酸を行わず、黄鉄鉱と同時に酸化鉄 ($0.3\% \text{ O}$ 相当) を添加し十分酸素を溶解させた。後炉内を排気し、所定温度・圧力に保持し、任意時間に試料