

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 $6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 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なわず、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

Table 1. Vapour pressure of elements.

| Temperature (°C) | Vapour Pressure (atm) | | | | | | |
|------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------------------|---|
| | Fe | Mn | Cu | Sn | Si | S{P _s in Fe-S(0.5%)} | P{P _{P₂} in Fe-P(0.5%)} |
| 1550 | 3.9×10 ⁻⁵ | 4.3×10 ⁻² | 7.3×10 ⁻⁴ | 6.2×10 ⁻⁴ | 9.6×10 ⁻⁷ | 1.3×10 ⁻⁵ | 2.4×10 ⁻¹⁰ |
| 1600 | 7.6×10 ⁻⁵ | 6.5×10 ⁻² | 12.7×10 ⁻⁴ | 10.7×10 ⁻⁴ | 2×10 ⁻⁶ | 2.2×10 ⁻⁵ | 3.7×10 ⁻¹⁰ |
| 1650 | 14.3×10 ⁻⁵ | 9.5×10 ⁻² | 21.2×10 ⁻⁴ | 17.6×10 ⁻⁴ | 4×10 ⁻⁶ | 3.6×10 ⁻⁵ | 5.7×10 ⁻¹⁰ |

を採取する。試料採取は 5~7mm φ の石英管で溶鉄を汲上げる方法を用いた。温度測定は光高温計を用い、圧力測定にはフィリップス・ゲージを用いた。

4. 実験結果および考察

凝縮相からの蒸発はその界面からの原子または分子の desorption によつて起こるのであるから、凝縮相の蒸気圧が蒸発速度に関連してくるのは当然である。Table 1 は熱力学的数値²⁾³⁾を用いて計算した各温度の純物質および鉄合金中での蒸気圧を示す。

Table 1 から各物質の蒸気圧は温度上昇とともに増加して行くが、1600°C 付近における低濃度の溶融鉄合金を考えると、Mn, Cu, Sn は鉄より蒸発しやすく、P および Si は鉄より蒸発し難い元素であることが解る。

一方溶鉄からの各元素の蒸発過程は三つの段階に分けて考えられる。すなわち、1) 溶融鉄合金-低圧ガス界面への元素の移動、2) 界面における元素の desorption、3) 界面からのガス相の移動の3過程が連続的に起こり、その中で最も遅い速度のものが蒸発速度の律速段階になると考えられる。

溶鉄より蒸発し易い元素の減圧下における蒸発速度に関する研究^{4)~11)}から蒸発過程の律速段階になり得るものを総括してみると次の2つが与えられる。

溶融鉄合金-低圧ガス相界面における元素 (m) の

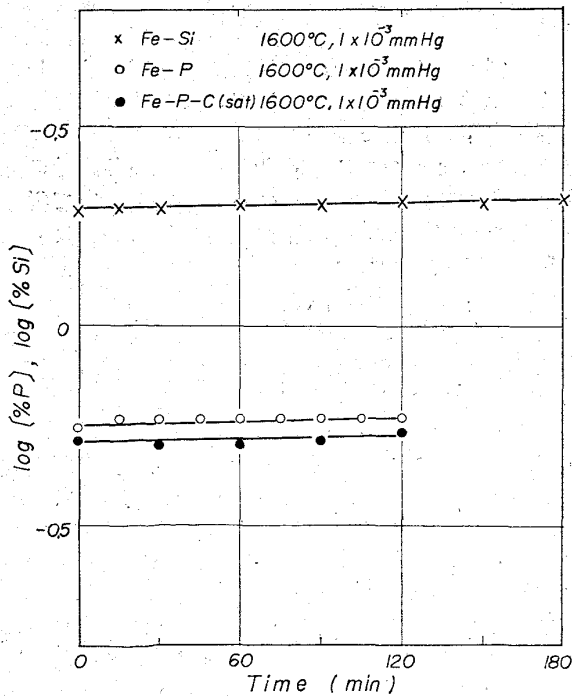


Fig. 1. Variation in silicon and phosphorus content in molten iron alloy.

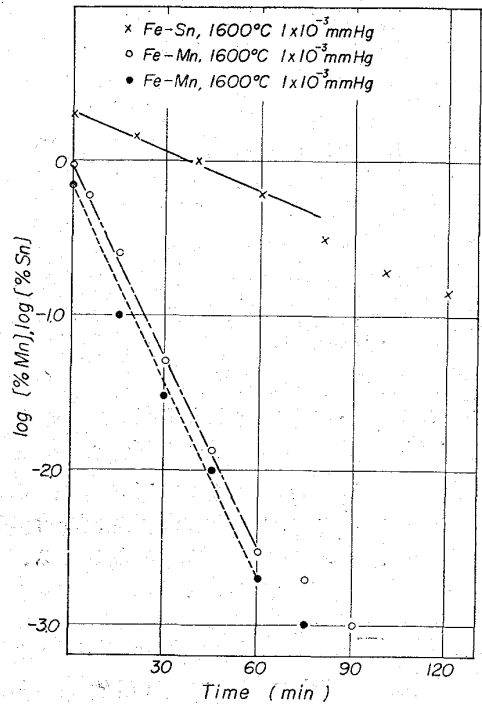


Fig. 2. Variation of manganese and tin content in molten iron alloy.

desorption が律速段階であるとすれば、単位時間、単位面積、当たりの元素の最大蒸発量: W_m は

$$W_m = f \cdot \sqrt{M_m / 2\pi RT} \cdot p_m \dots\dots\dots (1)$$

で表わされる。ここで M_m は元素の原子量、 p_m は m の蒸気圧で溶融鉄合金中の m の活量に比例する。 f は m の accommodation 係数、幾何的形狀係数およびガス相の圧力に関係した蒸発係数である。次に溶融鉄合金の体積: V 、密度: ρ 、蒸発面積: S 、溶融鉄合金中の m の濃度: $x_m(\%)$ 、ヘンリー基準の活量係数: f_m 、基準状態の m 蒸気圧: p_m^0 とする。さらに溶融鉄合金の V 、 ρ および f_m が一定であるとすると、 t 時間後の濃度: $x_{mt}(\%)$ は次式で表わされる。

$$-\ln \frac{x_{mt}(\%)}{x_m^0(\%)} = 100 \times \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot f \sqrt{\frac{M_m}{2\pi RT}} \cdot f_m \cdot p_m^0 t = K_1 t \dots\dots\dots (2)$$

すなわち鉄より蒸気圧の高い元素: m の濃度比の対数と溶解時間は直線関係にある。勿論、そのためには m の蒸気圧が Fe のそれに較べ相当高く、また溶融鉄合金中の m の活量係数の変化が少なくなかつ溶融鉄合金の容積が近似的に一定であるときに適用できることである。

溶融鉄合金中から界面への移動速度および界面から低圧ガス相中への移動速度が小さいときは、この段階が律

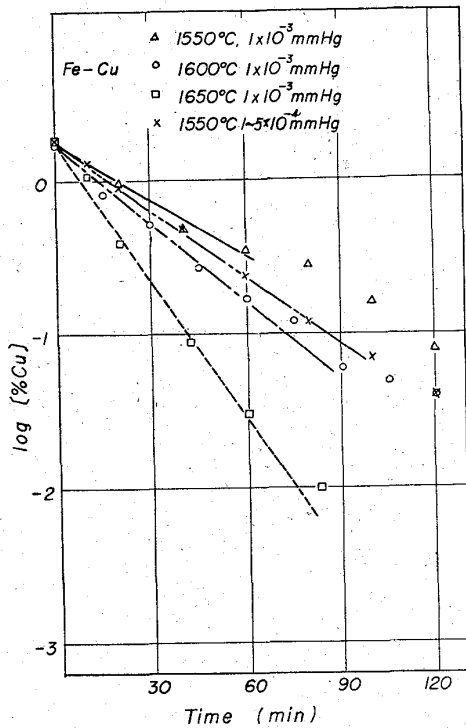


Fig. 3. Variation of copper content in molten iron alloy.

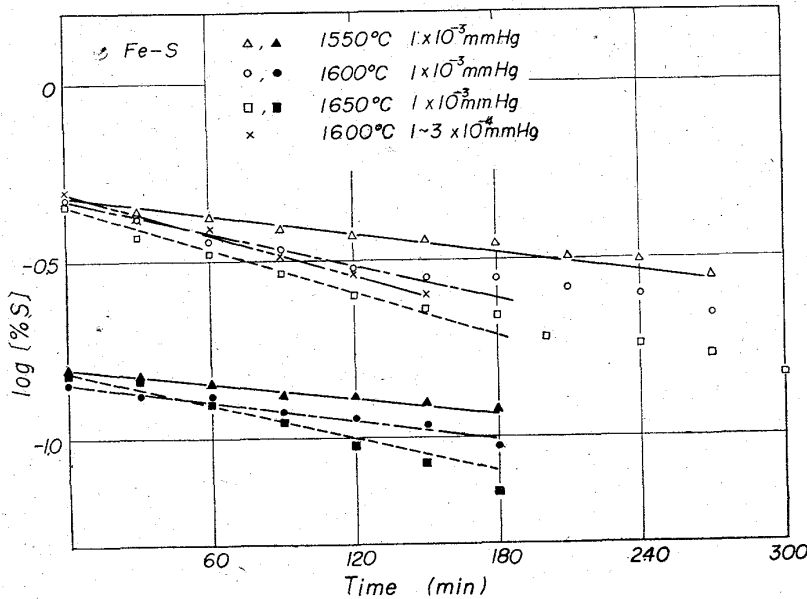


Fig. 4. Variation of sulphur content in molten iron.

速段階となる。しかし本研究のような低圧の場合には界面からガス相への移動速度が律速段階になり得る程小さいとは考え難い。したがって溶融鉄合金から界面への移動速度に注目すると、MACHLIN⁹⁾が提唱しているような高周波攪拌による界面への輸送機構と、界面に接した境界膜での物質輸送機構とが考えられる。ここでは一般的な後者を取り上げて見る。単位時間に静止膜を通過する元素 (m) の量は

$$-dx_m(\%) / dt = D_m / L \cdot S \cdot (x_m(\%) - x_{m_i}(\%)) = K_2(x_m(\%) - x_{m_i}(\%)) \quad \dots (3)$$

ここで D_m は m の拡散係数、 L は溶融鉄合金の高さ、 S は静止膜の厚さ、 $x_{m_i}(\%)$ は界面における m の濃度である。ここで溶融合金の容積が一定であり、 $x_{m_i}(\%)$ が 0 であるとすれば (2) と同じ形の濃度変化式が得られる。

4-1 溶鉄中の Si および P の蒸発速度

Fig. 1 に示すように Fe-Si, Fe-P, Fe-P-C 溶融合金中の Si および P は殆んど濃度変化がなく、Si はむしろ濃度増加の傾向にあるが、これは Table 1 の蒸気圧から説明できる。

4-2 溶鉄中の Mn, Sn および Cu の蒸発速度

Fig. 2 および Fig. 3 にこれら各元素の時間による濃度変化を示した。図から濃度と時間の対数はおおむね 1 時間までは直線関係にあり、(2) および (3) 式にしたがった速度で蒸発していることが推定される。同じ温度、同じ圧力で 3 元素の蒸発速度を比較すると、Sn, Cu, Mn の順に蒸発速度が高くなっているが、界面からの desorption を律速段階としても Table 1 の蒸気圧からのみでは説明できない。Cu および Sn の蒸気圧は鉄の 10 倍であるが、濃度は 1/100 であるから溶鉄中の Cu および Sn の活量係数が相当大きくなければ選択的な蒸発は起こらないはずである。Cu については相当活量係数の高いことが報告されており、また Sn については報告されたものはないが Fe-Sn 系状態図からおそらく正の偏奇を示すものと推定されるのでこのような蒸発速度を示すと推定される。また Cu の蒸発速度が温度上昇とともに増加することも (2) 式にしたがう蒸発であることを示すものであろう。さらに Cu の蒸発速度は圧力の低下により促進されるが、これはガス分子の平均自由行程が圧力に逆比例することから蒸発係数 f を増加せしめるためと推定される。一方、(3) 式において $D_{Mn} = 6.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{sec}^3$, $\delta = 0.003 \text{cm}$, $L = 7 \text{cm}$ とすると $K_2 = 0.03 \text{sec}^{-1}$ となるが、Mn の蒸発速度から求めた K_{obs} は 0.0019sec^{-1} と非常に小さく、Mn の蒸発が界面への Mn の移動速度で律速されていないことを示している。またこのことは Cu の蒸発速度が温度および圧力によつて変化することからも肯定できるだろう。

4-3 溶鉄中 S の蒸発速度

Fig. 4 および Fig. 5 に示す。溶鉄中の S の蒸発速度が (3) 式にしたがうとし、 $D_S = 3.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2 / \text{sec}^3$, $\delta = 0.003 \text{cm}$, $L = 7 \text{cm}$ から計算すると $K_2 = 0.014 \text{sec}^{-1}$ となる。一方 Fe-S 合金の 1600°C における K_{obs} は $K_{\text{obs}} = 6.2 \times 10^{-5} \text{sec}^{-1}$ となり、その差が非常に大きいことから S の蒸発の律速段階が界面への S の移動速度であるとは考え難い。

Fig. 4 に示すように Fe-S 合金中の S の蒸発速度は温度上昇、圧力低下とともに増加する。このことは S の蒸発速度が (2) 式にしたがいが、温度上昇による P_s の増

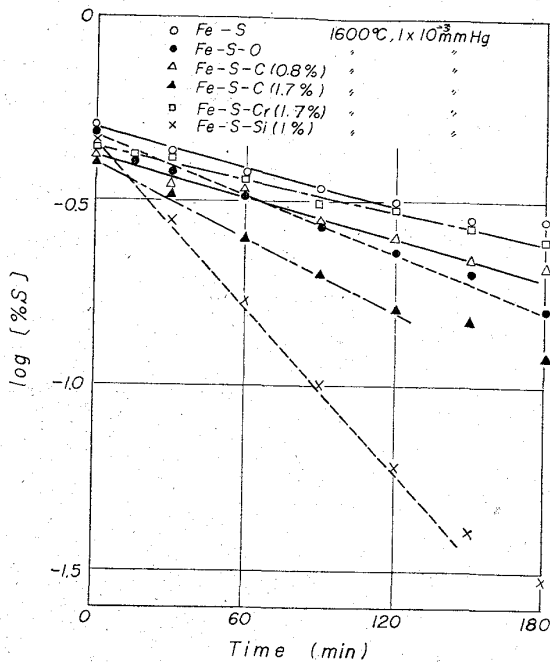


Fig. 5. Variation of sulphur content in various molten iron alloys.

加, 圧力低下によるガス分子の平均自由行程の増加によつて蒸発速度が増加することを示すものであろう。

Fig. 5 には S の蒸発速度におよぼす Cr, Si, C, O の影響を示した。図から Cr は蒸発速度を減じ, C, Si および O は蒸発速度を増加することが解る。Cr および O は溶鉄中の S の活量を減ずるので Cr が S の蒸発速度を低下せしむることは (2) 式から解る。しかし O が蒸発速度を増すのは, SO ガスの生成によるものと推定される。C は S の活量を増加し, C: 1.7% のときに $f_S^C = 2 \cdot 4^3$ となり, C: 1.7% を含む溶鉄の S の蒸発速度恒数: K が, Fe-S のそれの 2 倍になることから, C が S の蒸発速度を増すのは S の活量を増すためと思われる。

一方 Si: 1% の溶鉄中の $f_S^{Si} = 1 \cdot 2^3$ であり, Si を含むときの S の蒸発速度恒数: K が Si を含まないときの 4.5 倍になることを説明することはできない。したがつて Si が S の蒸発速度を増加せしむるのは高温で十分高い蒸気圧を有する SiS または SiS₂ の生成によるものと推定される。

文 献

- 1) 郡司, 片瀬, 青木: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1809
- 2) Thermochemistry for Steelmaking
- 3) Electric Furnace Steelmaking
- 4) W. A. FISCHER: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 1
- 5) H. SCHENCK & H. H. DOMALSKI: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961), p. 753
- 6) M. OLETTE: International Symposium on Physical Chemistry of Process Metallurgy (1954)
- 7) R. G. WARD: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), p. 11
- 8) V. D. SEHGAL and A. MITCHELL: J. Iron &

Steel Inst. (U. K.), 202 (1964), p. 216

- 9) E. S. MACHLIN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 218 (1960), p. 314
- 10) 佐野, 伊藤: 学振 19 委 No. 7268 (昭和 38 年)
- 11) 大野: 金属学会誌, 23 (1959), p. 489, 493
- 12) J. P. MORRIS and G. R. ZELLARS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., (1956), p. 1090

(60) 溶鉄中のシリコン脱酸におよぼすバナジウムの影響

八幡製鉄, 東京研究所 工博 瀬川 清
理博 常富栄一・理博 中村 泰・O 千野博孝
Effect of Vanadium on the Deoxidation with Silicon in Liquid Iron.

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Dr. Eiichi TSUNETOMI,
Dr. Yasushi NAKAMURA and Hirotaka CHINO.

1. 緒 言

各種の添加元素と鋼中の酸素含有量との関係を明らかにしてゆく研究の一環として, 先に溶鉄中のチタン濃度と酸素濃度との関係を求めたが¹⁾, 今回は溶鉄中のシリコン脱酸におよぼすバナジウムの影響を調べた。すなわち本研究は, まずバナジウムが一次脱酸生成物にどのような影響をおよぼすかを検討し, ついで溶鉄中のシリコン量, バナジウム量と酸素量との関係を明らかにした。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

真空管式高周波炉と水素-水蒸気調整装置 およびガス精製装置を組み合わせて使用した¹⁾。使用したルツボは不透明石英管より作成したシリカルツボである。

2.2 実験方法

電解鉄を水素-アルゴンガス中で溶解, 冷却した試料を約 180g シリカルツボに入れて水素-アルゴンガス中で溶解する。溶鉄を所定温度にした後, シリコン (純度 99.9%) とバナジウム (純度 99.8%) を添加する。次に水素-水蒸気-アルゴンガスを導入し, 表面に酸化物が始まる水素-水蒸気圧比とした後ですぐに反応温度を所定温度より約 80°C 上昇させ, 表面に酸化膜が生じない状態にする。その温度で 2 hr 保持した後, 反応温度を最初の所定温度に戻しさらに 2 hr 保持する。ガス流量は水素は 150cc~200cc/min, アルゴンガスは 300cc/min であつた。測温は前報¹⁾と同じく熱電対を使用した。分析試料も前報¹⁾と同じく, 石英管吸上げおよびアルゴンガス急冷の 2 通りの方法で行なつた。

2.3 分析方法

シリコン分析は吸光光度法 (<0.6% Si, 分析誤差 ±0.001%) と重量法 (>0.6% Si, 分析誤差 ±0.01%) で行ない, バナジウム分析は吸光光度法 (分析誤差 ±0.001%) で行なつた。

酸素分析は不活性ガス溶融法 (分析誤差 ±5 ppm) で行なつた。

2.4 脱酸生成物の分析