

$$m_2^{(3)} = \frac{2 \cdot 303 (\partial \log f_3 / \partial X_2)_{X_3} X_3}{1 + 2 \cdot 303 (\partial \log f_3 / \partial X_3)_{X_2} X_3} \dots (53)$$

$$e_3^{(2)} a = \frac{(\partial \log f_3 / \partial X_2)_{X_3}}{1 + 2 \cdot 303 (\partial \log f_3 / \partial X_3)_{X_2} X_3} \dots (54)$$

また (34) あるいは (35) 式を 3 元系について書き下せば同一測定値を重量%とモル分率により整理することによつて $(\partial \ln \gamma_3 / \partial N_3)_{N_2}$ あるいは $(\partial \log f_3 / \partial X_3)_{X_2}$ が求められる。

5. 特殊な条件のもとにおける関係

以上の式は任意の濃度で成立する関係であるが、これらに特殊な条件 (主に無限希薄) を入れれば従来求められている式がすべて得られる。ここではそれらを省略して従来得られていない関係式を述べるにとどめる。

3 元系の場合 a_1 が Raoult の法則に従う領域では

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_3} \right)_{N_2} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_2} \right)_{N_3}$$

$$= \pm \sqrt{\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial N_2} \right)_{N_2} \left(\frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial N_3} \right)_{N_3}} \dots (55)$$

が成立する。これは最初 Wagner が導びいたが、無限希薄の条件で成立するものであった。

$$\beta_i^{(j)} = \beta_j^{(i)}, \quad \text{at } N_i = N_j \dots (56)$$

この式も無限希薄でなくとも成立する。(56) 式より 2 元系では $N_1 = N_2 = 0.5$ で成立することがわかる。SPEISER et al による Fe-Nj 2 元系溶体の a_{Fe} および a_{Ni} の実測値からこの式の関係を図 1 に示した。これより

$$\partial \log \gamma_{Fe} / \partial N_{Ni} = \partial \log \gamma_{Ni} / \partial N_{Fe} = -0.17$$

$$\text{at } N_{Fe} = N_{Ni} = 0.5$$

が得られる。

さらに 3 元系において

$$e_3^{(2)} a = (\partial \ln \gamma_3 / \partial N_2)_{N_2} \quad \text{at } N_3 = 0 \dots (57)$$

$$l_3^{(2)} a = (\partial \log f_3 / \partial X_2)_{X_3} \quad \text{at } X_3 = 0 \dots (58)$$

が成立するが、これもそれぞれ a_3 あるいは $a_3(\%)$ が Henry の法則に従う領域でも成立する。

相互作用濃度比助係数は無限希薄溶体で

$$b_i^{(j)} = [(230 \cdot 3 b_j^{(i)} - 1) M_i / M_j + 1] 230 \cdot 3 \dots (59)$$

が成立する。

6. 総 括

任意の濃度においても WAGNER 形式の活量係数の展開ができることを示し、また任意の濃度における多元系溶体の相互作用パラメータ間の関係を求めた。この関係式は合金鋼の熱力学的研究に有力な手段を与えたものといえる。

文 献

- 1) C. WAGNER: Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley Press., Cambridge, 1952.
- 2) H. SCHENCK, M. G. FRÖHBERG u. E. STEINMETZ: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), s. 671.
- 3) ibid. 34 (1963), s. 43.
- 4) R. SPEISER, A. J. JACOBS and J. W. SPRETNAK, Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 185.

(84) スラグ-メタル間物質移動の数式モデル

名古屋大学工学部

工博 ○森 一美・大野 勇一

Mathematical Model for Mass Transfer between Slag and Metal.

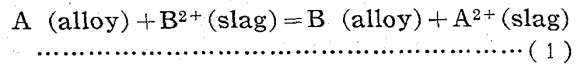
Dr. Kazumi MORI and Yuichi ŌNO

1. 結 言

従来、スラグ-メタル間の反応速度は主として DARKEN¹⁾, WAGNER²⁾, KING³⁾ などによる理論式により検討されてきたが、反応進行にともなう各成分の変化を表わすにはきわめて不十分なものであった。著者らは液液系の物理移動論にもとづき、従来の理論よりももつと一般的な立場でスラグ-メタル間の反応速度を表わす数式モデルを与え、とくに同時反応の進行を理論的に取扱うことができたので報告する。

2. 従来の理論の検討

液-液系において一つの溶質の移動のみを問題とする場合は、界面平衡の仮定から普通の物質移動論で簡単に扱うことができるが、スラグ-メタル間の反応は



のような置換反応であり、しかもいくつかの同時反応の進行を問題にしなければならない。DARKEN, WAGNER, KING らの理論では界面平衡を仮定し、一つの反応をいくつかの段階にわけ、そのうちの一つを律速段階とするものであるが、次のような諸点に問題が残されている。

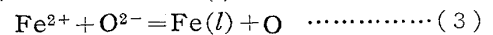
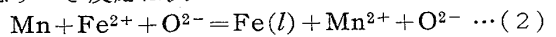
1. 律速段階が反応途中で不変であるとしていること。元来、移動速度は物質移動係数、平衡定数のほか、各成分の濃度にも支配されるもので、濃度変化に応じて律速段階が変化することを考慮しなければならない。
2. たとえば Mn の酸化反応では、(1) のような置換反応のほかに、スラグから溶鋼への酸素の移動もおこるはずであり、これが考慮されていない。
3. 同時反応を取扱うことができない。これは物質移動速度式のなかに入れるべき平衡的因子に他成分の影響を考慮していないためである。

これらの点を考慮し、本研究ではあらかじめ律速段階を指定することをやめて、各段階をすべてとり入れた速度式をつくり、界面における平衡を通して各反応を関連させようとするものである。

3. 数式モデル

DARKEN らと同じように、反応は移動律速でスラグ-メタル界面では平衡が成立しているものとする。

3.1 酸化性スラグ溶鉄間の Mn の反応
考慮すべき反応は次の二つである。



メタルおよびスラグ中の各成分の濃度を C' , C'' [mole/cm³], 界面における濃度を C'_i , C''_i [mole/cm³], 物質移動係数を k' , k'' [cm/sec] で表わし、界面積を A [cm²] とすれば、各段階の移動速度 \dot{n} [mole/sec] は次のように表わされる。ただしメタル中の Fe の移動は律速段階にはならないと考えられるので

除外した。

3.1.1 Mn の界面への移動速度

$$\dot{n}_{Mn} = Ak'_{Mn}(C'_{Mn} - C'_{Mni}) \dots\dots\dots (4)$$

3.1.2 Mn²⁺ の界面からの移動速度

$$\dot{n}_{Mn^{2+}} = Ak''_{Mn}(C''_{Mni} - C''_{Mn}) \dots\dots\dots (5)$$

3.1.3 Fe²⁺ の界面への移動速度

$$\dot{n}_{Fe^{2+}} = Ak''_{Fe}(C''_{Fe} - C''_{Fei}) \dots\dots\dots (6)$$

3.1.4 O の界面からの移動速度

$$\dot{n}_O = Ak'_O(C'_O - C'_O) \dots\dots\dots (7)$$

各成分の界面濃度は次の二つの平衡式で関係づけられる。

$$m_1 = C''_{Mni} / C'_{Mni} \cdot C''_{Fei} \dots\dots\dots (8)$$

$$m_2 = C'_O / C''_{Fei} \dots\dots\dots (9)$$

さらに反応が定常的に進むものとすれば

$$\dot{n}_{Mn} = \dot{n}_{Mn^{2+}} \dots\dots\dots (10)$$

$$\dot{n}_{Fe^{2+}} = \dot{n}_{Mn} + \dot{n}_O \dots\dots\dots (11)$$

(4)~(10) から

$$\frac{\dot{n}_{Mn}}{A} = \frac{m_1 C''_{Fei} C'_{Mn} - C''_{Mn}}{(m_1 C''_{Fei} / k'_{Mn}) + (1/k''_{Mn})} \dots\dots (12)$$

$$\frac{\dot{n}_O}{A} = \frac{m_2 C''_{Fei} - C'_O}{1/k'_O} \dots\dots\dots (13)$$

$$\frac{\dot{n}_{Fe^{2+}}}{A} = k''_{Fe}(C''_{Fe} - C''_{Fei}) \dots\dots\dots (14)$$

(11)~(14) から

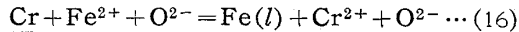
$$\frac{C''_{Fe} - C''_{Fei}}{1/k''_{Fe}} = \frac{m_1 C''_{Fei} C'_{Mn} - C''_{Mn}}{(m_1 C''_{Fei} / k'_{Mn}) + (1/k''_{Mn})} + \frac{m_2 C''_{Fei} - C'_O}{1/k'_O} \dots\dots\dots (15)$$

(15) 式により Fe²⁺ の界面濃度 C''_{Fei} が与えられるから、これを (12)~(14) に代入することにより、各成分の移動速度を C'_{Mn}, C''_{Mn}, C''_{Fe}, C'_O の関数として表わすことができる。

以上は Mn の酸化反応を念頭において導いたものであるが、Mn²⁺ が還元される場合も同じ式で表わすことができる。いずれの場合でも Mn の移動速度に対する酸素の影響が式中に示されている。

3.2 酸化性スラグ溶鉄間の Mn, Cr の同時反応

この場合は (2), (3) のほかに



をつけ加えて考えればよい。界面では

$$m_3 = C''_{Cr_i} / C'_{Cr_i} \cdot C''_{Fei} \dots\dots\dots (17)$$

が成り立つから (12) と同じようにして

$$\frac{\dot{n}_{Cr}}{A} = \frac{m_3 C''_{Fei} C'_{Cr} - C''_{Cr}}{(m_3 C''_{Fei} / k'_{Cr}) + (1/k''_{Cr})} \dots\dots (18)$$

を導くことができる。さらに

$$\dot{n}_{Fe^{2+}} = \dot{n}_{Mn} + \dot{n}_{Cr} + \dot{n}_O \dots\dots\dots (19)$$

から

$$\frac{C''_{Fe} - C''_{Fei}}{1/k''_{Fe}} = \frac{m_1 C''_{Fei} C'_{Mn} - C''_{Mn}}{(m_1 C''_{Fei} / k'_{Mn}) + (1/k''_{Mn})}$$

$$+ \frac{m_3 C''_{Fei} C'_{Cr} - C''_{Cr}}{(m_3 C''_{Fei} / k'_{Cr}) + (1/k''_{Cr})} + \frac{m_2 C''_{Fei} - C'_O}{1/k'_O} \dots\dots\dots (20)$$

(20) から C''_{Fei} が与えられるから、これと (12)~(14) および (18) により各成分の移動速度を C'_{Mn}, C''_{Mn}, C'_{Cr}, C''_{Cr}, C''_{Fe}, C'_O の関数として表わすことができる。

4. 理論式の解

前節の速度式と物質収支式を組合わせて解けば各成分の時間変化が求められる。この場合スラグおよびメタル容積はそれぞれ V_s, V_m, で反応過程を通じて変化しないものとする。

4.1 Mn の反応

各成分の初濃度を C'_{Mn0}, C''_{Mn0}, C''_{Fe0}, C'_O とすれば物質収支式は

$$V_m(C'_{Mn0} - C'_{Mn}) = V_s(C''_{Mn} - C''_{Mn0}) \dots (21)$$

$$V_s(C''_{Fe0} - C''_{Fe}) = V_m(C'_{Mn0} - C'_{Mn}) + V_m(C'_O - C'_O) \dots (22)$$

速度式は (12), (13) から

$$-V_m \frac{dC'_{Mn}}{dt} = A \frac{m_1 C''_{Fei} C'_{Mn} - C''_{Mn}}{(m_1 C''_{Fei} / k'_{Mn}) + (1/k''_{Mn})} \dots (23)$$

$$V_m \frac{dC'_O}{dt} = A \frac{m_2 C''_{Fei} - C'_O}{1/k'_O} \dots\dots\dots (24)$$

これらの式を (15) と組合わせて解く。この解は Runge-Kutta 法による数値解法で求められるが、相当複雑な計算であるので、電子計算機 NEAC-2203 を使用した。

計算に用いた常数は次のとおりである。

$$V_m = 2.86 \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ (溶鋼 20 ton, 密度 7)}$$

$$V_s = 8.57 \times 10^5 \text{ cm}^3 \text{ (スラグ 3 ton, 密度 3.5)}$$

$$A = 8 \times 10^4 \text{ cm}^2$$

$$k'_{Mn} = k'_O = 0.1 \text{ cm/sec}$$

$$k''_{Mn} = k''_{Fe} = 0.005 \text{ cm/sec}$$

また平衡恒数としては

$$K_1 = (\%MnO) / (\%FeO) [\%Mn] = 3.01 \text{ (1600°C)}$$

$$K_2 = [\%O] / a_{FeO} = 0.23 \text{ (1600°C)}$$

ここでとりあげたスラグは FeO 20% 程度を含む塩基性酸化スラグで、γ_{FeO} = γ_{MnO} = 2, a_{FeO} = 1.4 × 10⁻² (%FeO) とした。計算に用いた m₁, m₂ は K₁, K₂ から換算したものである。

4.2 Mn, Cr の同時反応

この場合は前項の Mn 反応の式のほかに Cr 反応の式をつけ加えればよい。すなわち、物質収支式は (21) のほかに

$$V_m(C'_{Cr0} - C'_{Cr}) = V_s(C''_{Cr} - C''_{Cr0}) \dots\dots\dots (25)$$

$$V_s(C''_{Fe0} - C''_{Fe}) = V_m(C'_{Mn0} - C'_{Mn}) + V_m(C'_{Cr0} - C'_{Cr}) + V_m(C'_O - C'_O) \dots\dots (26)$$

をとり、また速度式は (23), (24) のほかに

$$-V_m \frac{dC'_{Cr}}{dt} = A \frac{m_3 C''_{Fei} C'_{Cr} - C''_{Cr}}{(m_3 C''_{Fei} / k'_{Cr}) + (1/k''_{Cr})} \dots (27)$$

をつけ加える。常数としては前項にあげたもののほかに

$k'_{Cr}=0.1$ cm/sec, $k'_{Cr}=0.005$ cm/sec, および平衡恒数として $K_3=(\%CrO)/(\%FeO)[\%Cr]=0.35^{(4)}$ から m_3 に換算した値を使用した。結局 (20), (21), (23)~(27) を連立させて解けばよい。

5. 結果および考察

Fig. 1 は Mn 酸化の場合, Fig. 2 は Mn 還元の場合の計算結果で重量パーセントになおしたものである。両方とも同一の速度式で求められ, ただ初期条件が異なるだけである。Fig. 3 に Mn の酸化反応に対する酸素の影響を示した。酸素初濃度が高いほど Mn の酸化反応速度は大きくなる。

従来¹⁾³⁾, 製鋼において鉄酸化の場合 Mn 反応の平衡到達時間は約 30min であるといわれているが, Fig. 3 からみると 90% 平衡到達の時間は 25~30min で, 実際とかなりよく一致している。

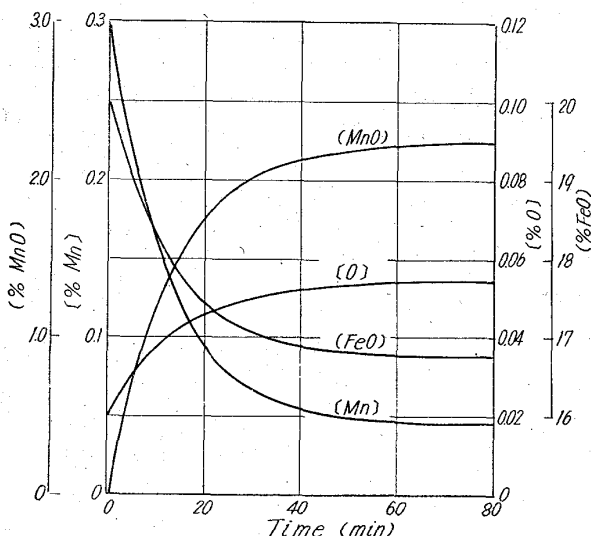


Fig. 1. Kinetic curves for manganese reaction between slag and metal. (manganese oxidation)

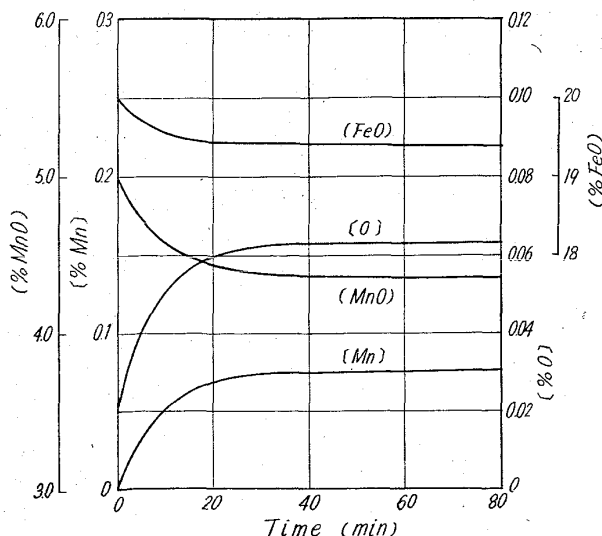


Fig. 2. Kinetic curves for manganese reaction between slag and metal. (manganese reduction)

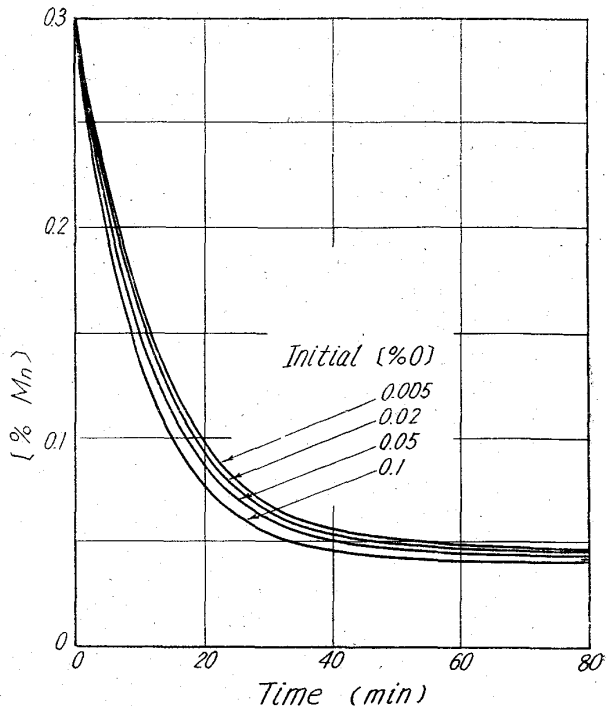


Fig. 3. Effects of initial oxygen contents on manganese oxidation.

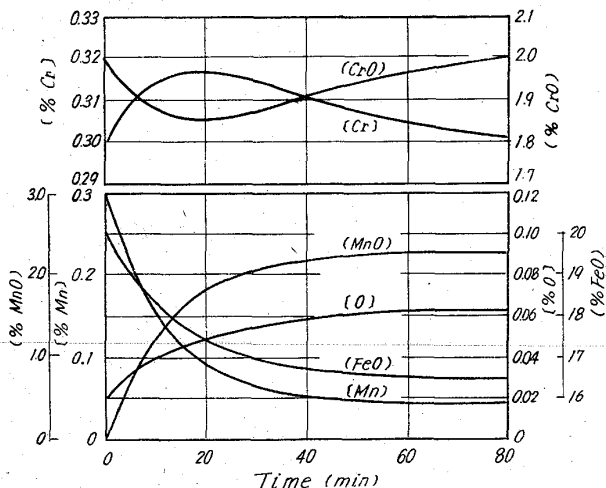


Fig. 4. Kinetic curves for manganese and chromium simultaneous reactions between slag and metal.

Fig. 4 に Mn と Cr の同時反応の例を示した。Cr は 18min くらいまでは増加し, その後減少する。これは Cr の反応に Mn も関与するため, 同時反応における coupling の存在を示すものである。著者の一人は前に⁵⁾ 鉄鋼製錬における同時反応の coupling の現象を指摘したが, 当時明確な理論的説明を行なうことができなかった。本研究はこの問題に一つの解決を与えたものと思う。

6. 結 言

以上, スラゲ-メタル間における物質移動速度を表わす式を与え, Mn, Cr の反応を例にとり, 電子計算機による計算結果を示した。この式では律速段階をあらかじめ指定しないで時間による濃度変化を求めることがで

き、また酸素の移動を一緒に考えている点でも特徴がある。さらに同時反応の coupling の現象に一つの理論的基礎を与えることができた。今後、詳細な実験的裏づけをするとともに、さらに複雑な反応をとりあげて行きたい。

文 献

- 1) L. S. DARKEN, R. W. GURRY: Physical Chemistry of Metals, (1953), p. 485.
- 2) C. WAGNER: The Physical Chemistry of Steelmaking, edit. J. F. Elliott, (1958), p. 237.
- 3) T. B. KING: Electric Furnace Steelmaking Vol. I, edit. C. E. Sims, (1963), p. 317.
- 4) K. TESCHE: Arch. Eisenhüttenw., 32 (1961) 7, p. 437.
- 5) 森: 鉄と鋼, 47 (1961) 9, p. 1203.

(85) エレクトロスラグ法による高合金鋼の溶解

日本特殊鋼

工博 出口喜勇爾・吉村誠恒・湯浅悟郎

Remelting of High Alloy Steels by the Electroslag Process.

Dr. Kiyoji DEGUCHI, Masatune YOSHIMURA and Goro YUASA

1. 緒 言

エレクトロスラグ再溶解法は高品質の鋼を得る有力な消耗電極精錬法として近年開発されたもので、方法の内容、あるいは結果についてはソヴィエトそのほかの文献に多くの報告がある。その精錬効果を確認するため、当社大森工場で約1年の間小型アーク炉を改造したパイロットプラントによりおよそ 200 heat の再溶解を行なった。特に品質規格の厳しい高合金鋼、あるいは成分的に真空アークメルト法で溶解困難な耐熱鋼などを主な対象にした。これら高合金鋼の再溶解によつて得られた材質水準や溶解条件の影響などを以下に報告する。

2. 装置および溶解方法

溶解装置の概略を Fig. 1 に示す。電極には高周波炉溶解の鑄造材を用い、グラインダーで黒皮落して溶解した。図に示すようにストール上に鋼円板をおき、さらに鋼の切り粉を盛つて着火するが、これによりストールの溶損もなくなり着火成功率は殆んど 100% になる。精錬フラックスは 1 溶解当り 4~6kg 使用し、一部は切り粉の周囲に埋めてモールドへのアーク発生を防ぎ、一部は通電後上方から投入する。フラックスが溶け切つて高温のスラグになるまで 6~8min を要する。電流値は電極のスラグ浴への浸漬深さで変る故電極送りを加減して電流を制御する。電極表面(下方は赤熱する)および浴の空気酸化を防ぐためモールド内に N₂ ガスを吹き込み、上方に取付けたフードから fume と共に煙突へ排気した。

装置に関する各ディメンションを Table 1 に示す。

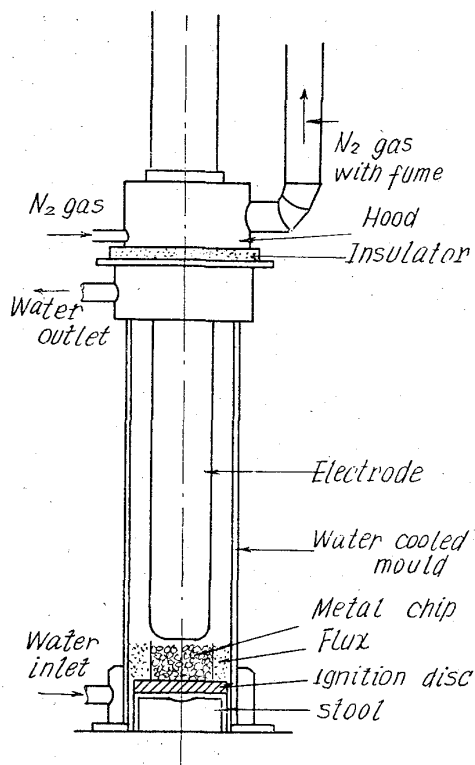


Fig. 1. The remelting furnace and the method for igniting (schematic).

Table 1. Dimentions on the mould, electrode, and remelted ingot.

	Diameter (mm)	Length (mm)
Water cooled mould	160	850
Electrode (cast, with taper)	top 105	max. 1700
	foot 90	
Ingot (max. weight 110 kg)	155	max. 650

3. 再溶解条件

Table 2 に代表的な 12 heats を選び、それらの再溶解上の諸条件を示す。溶解電力が低い場合はスラグに浸漬する電極の先端は鉛筆型になるが、60V では全くフラットになつてしまう。電極の溶込速さは電力を変えれば当然変化するが、素材の溶融温度によつても著しい差がある。溶解中のスラグ浴温度は 1800°C 内外(光高温計で測定)、凝固後のスラグキャップの高さは 8~10cm である。なお弗化物ばかりのフラックスを用いて若干溶解して見たが、いずれの組成も浴の電気抵抗が低すぎて結果は良くなかつた。

4. 材質検査結果

再溶解した鋼塊は、厚さ 0.5~1mm の薄いスラグ層を被り、top から 2/3 程は金属光沢を有し、表面は平滑無欠陥で疵取なしで鍛伸することができた。ただし完全にスラグができないうちに溶けた底部は表面状態が悪く、内部にもブローホールや偏析が生じ、化学成分にも乱れが起りやすい。この欠陥部の高さは鋼塊で平均 8cm、重量約 12kg に相当する。これらの欠陥は 15~18kg の底部切捨てで消失する。