

技術資料

溶鋼の真空精錬の理論\*

成田 貴 一\*\*

Thermodynamic and Kinetic Aspects of Vacuum Refining of Liquid Steel

Kiichi NARITA

1. 緒 言

一般に金属を大気中で融解，精錬する場合には多かれ少なかれ酸素，窒素，水蒸気などによる汚染をうけ，金属の諸性質に好ましくない影響をあたえる場合が多い。したがって金属材料の性質を向上する一つの手段として，金属中のガス成分を減らそうとする試みが古くからおこなわれ，今世紀のはじめころから真空融解鑄造法が用いられるようになってきた<sup>1)</sup>。この方法は金属の融解，精錬および鑄造をすべて真空中でおこなうので，大気による汚染を除くにはもつとも効果的な手段であり，こんにちでは反応性の強い金属の製造には欠くことのできない方法であり，製鋼の分野においても軸受鋼，マルエージング鋼，ステンレス鋼，耐熱鋼などのように非常に高級な性質が要求される材料の製造に独自の分野を開拓しており，すでに数 10 t の鋼塊が生産されるようになってきた<sup>2)3)4)</sup>。

またいつぼうでは 1952 年に大形鍛造用鋼塊における白点欠陥を防止しようとする立場から，主として脱水素を目的とした溶鋼の大規模な真空処理技術が確立され，熱処理工程の合理化に画期的な成果をあげるとともに，大形鋼塊の質的健全性が保証されるに至った<sup>5)</sup>。この種の方法は大気中で溶製した多量の溶鋼を出鋼以後の工程で真空処理して脱ガスし，同時にそれに付随した精錬をおこなおうとするものであり，一般に真空脱ガス法とよばれている。現在ではいろいろな形式の真空脱ガス法が工業的に開発され<sup>6)7)8)9)</sup>，材質のすぐれた清浄鋼をつくる方法として大形鑄鍛鋼材はもちろんのこと，圧延鋼材にもひろく適用されている<sup>9)10)</sup>。

以上のように鋼の真空融解ならびに脱ガス技術は非常に進歩し，鉄鋼工業における生産技術および品質の向上にきわめて大きな貢献をしている<sup>9)</sup>。しかしながらその基本となる低圧下における溶鋼の精錬反応については，これまでに多くの研究がおこなわれてきたにもかかわらず，まだ十分に解明されていない現状にある。そこで本稿では真空精錬の理論に関する現状と問題点についてその概要を述べ，斯界の参考に供したい。

2. 脱水素および脱窒素反応

水素や窒素のような 2 原子分子 ( $X_2$ ) 気体の分圧  $p_{X_2}$  と溶鉄中におけるそれらの元素の平衡濃度 [%X] との間にはいわゆる Sieverts の法則が成立し，(1) 式の反応の平衡定数  $K_X$  は(2)式で示され，1600°C においては  $K_H=0.0027$ ， $K_N=0.045$  である<sup>9)</sup>。なお  $a_X$  は活

$$1/2X_2 = X \dots\dots\dots (1)$$

$$K_X = a_X / \sqrt{p_{X_2}} = [\%X] / \sqrt{p_{X_2}} \dots\dots\dots (2)$$

$$\log \frac{[\%H]}{\sqrt{p_{H_2}}} = -\frac{1670}{T} + 2.32$$

$$\log \frac{[\%N]}{\sqrt{p_{N_2}}} = -\frac{188}{T} - 1.246$$

量であり，共存元素がない場合，製鋼において問題となる濃度範囲内では活量係数を 1 とみなしてさしつかえない。(2)式によれば，気相中におけるこれらの気体の分圧をさげればさげるほど，溶鉄中におけるそれらの元素の濃度は減少することがわかる。いま真空精錬における操作圧を  $10^{-4}$  atm とし， $p_{H_2}$  または  $p_{N_2}$  がほぼこれに等しいとすれば，1600°C における平衡状態のもとでは [%H]=0.27 ppm，[%N]=4.5 ppm になり， $10^{-6}$  atm のもとではそれぞれ 0.027 および 0.45 ppm になるはずである。しかしながら実際にはそれらの到達濃度は計算値の数倍ないし数 10 倍の値を示す。これは主として(1)操作圧の測定値が実際に脱ガス反応のおこる場所(溶鉄界面)の圧力を示していないこと，(2)溶鉄中における共存元素の影響，とくに脱窒素反応の場合に，N の活量および拡散速度におよぼす共存元素の影響が大きいこと，また(3)脱水素反応においては設備の耐火物構造体中の残留水分，排気系からの back diffusion による水分子，溶鉄中における H と O との反応などの影響によるものであるといわれている<sup>9)10)</sup>。

2.1 脱水素反応

溶鉄中の水素の活量係数  $f_H$  におよぼす共存元素の影響

\* 昭和46年 3 月26日 受付 (依頼技術資料)

\*\* (株)神戸製鋼所中央研究所 理博工博

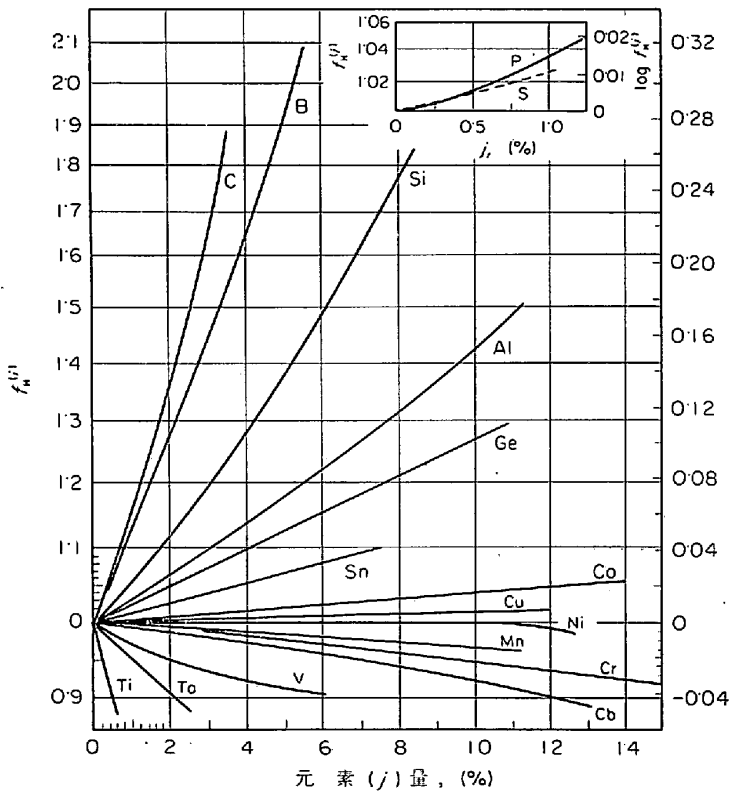
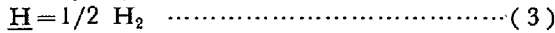


図 1 水素の活量係数  $f_H$  におよぼす共存元素  $j$  の影響 (1592°C)

響を示す。と図1のとおりであり<sup>11)</sup>、 $H$ の活量  $a_H$  を高める C, B, Si, Al などの元素は水素の溶解度を減少し、したがって脱水素をおこなう場合には有利であるが、Ti 族, V 族および Cr 族元素のように  $a_H$  を小さくする元素は水素の溶解度を増加させる。しかし水素の溶解度におよぼす共存元素の影響は圧力の影響に比べると非常に小さく、実際にはあまり問題にならない。

(3) 式で示される脱水素反応のように化合物の生成を伴わない化学反応は、一般につきのような過程を経て進行すると考えられている。



- (1) 溶鋼内部から界面への溶質原子の移動
- (2) 溶鋼-気相界面における化学反応
- (3) 界面から気相中への物質の移動

これらの過程のうち、進行速度のもつともおそい過程が全体の反応すなわち(3)式の反応の速度を決定する。一般に高温下における化学反応の速度は非常に大きく、溶鋼-気相界面ではつねに平衡がほぼ成立しており、また気相中における気体分子の移動速度は液相中における溶質原子の移動速度よりもはるかに大きい。したがって低圧下における脱ガス反応は溶鋼界面における溶質原子の移動すなわち液相側の境界層内における溶質原子の拡散によつて律速されると考えられる<sup>12)13)</sup>。この溶鋼界面付近における物質移動現象はFickの定常拡散理論より導びかれ、(4)式に示したように脱ガス反応の速度は溶鋼中における溶質濃度の時間的変化割合  $dC/dt$  によつて

あらわされる。

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} \cdot \frac{D}{\delta} (C - C_e) \dots\dots\dots(4)$$

ここで  $C$  は溶鋼内部における溶質濃度(%),  $C_e$  は反応界面における溶質の平衡濃度(%),  $t$  は時間(sec),  $A$  は有効反応表面積 ( $cm^2$ ),  $V$  は溶鋼の体積 ( $cm^3$ ),  $D$  は溶質原子の拡散係数 ( $cm^2/sec$ ),  $\delta$  は液相側の境界層の厚さ ( $cm$ ) である。このとりあつかいは2重境膜モデルすなわち境界層内には溶質元素の定常的な濃度分布が成立しているとするものであり<sup>14)</sup>、(5)式のように  $D/\delta$  を  $k$  とおき、これを物質移動係数 ( $cm/sec$ ) という。この場合  $k = k_M$  とし、液相側の物質移動係数をあらわすことにする。すると(4)式は(6)式であらわされる。

$$k = k_M = D/\delta \dots\dots\dots(5)$$

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_M (C - C_e) \dots\dots\dots(6)$$

これに対し、溶鋼がかなりはげしく流動したり、攪拌されている場合には、たえず新しい溶鋼面が気相と接触することになり、境界層における溶質元素の濃度分布は定常状態に達せず、非定常拡散がおこることになる。非定常拡散に関する HIGBIE<sup>15)</sup>, KRAUS<sup>16)17)18)</sup>らの浸透モデル

(penetration theory) では、このような拡散が一定の接触時間  $\theta$  (sec) ごとに更新されるとしており、このモデルを用いると  $k_M$  は(7)式であらわされる。このモデルでは界面を一定時間ごとに更新するエレメントの集

$$k_M = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\theta}} \text{ または } 2\sqrt{\frac{DU}{\pi l}} \dots\dots(7)$$

合とみなしているが、界面の更新が無秩序におこるとする Danckwerts の表面更新モデル (surface renewal theory) を適用すると  $k_M$  は(8)式であらわされる<sup>13)19)</sup>。(7)式で  $\theta$  は平均接触時間(sec),  $u$  は界面における平

$$k_M = \sqrt{\frac{D}{S}} \dots\dots\dots(8)$$

均流速 ( $cm/sec$ ),  $l$  は静止点間の距離 ( $cm$ ), また(8)式の  $S$  は界面の更新率 ( $cm^2/cm^2 \cdot sec$ ) である。

境膜モデルでは  $k_M$  は  $D$  に比例するが、 $\delta$  そのものが  $D$  によつて変わる。浸透モデルおよび表面更新モデルでは  $k_M$  は  $D$  の 1/2 乗に比例する。溶鋼がはげしく流動している場合とか、攪拌されている場合には、境膜モデルでは  $\delta$  が小さく、浸透モデルでは  $\theta$  が小さく、また表面更新モデルでは  $S$  が大きいことに対応している。いずれにしても脱ガス反応の速度は(6)式よりあきらかなように、反応の推進力すなわち  $(C - C_e)$ 、有効反応表面積と溶鋼の体積との比  $A/V$  および物質移動係数  $k_M$  によつてきまることがわかる。これらの因子のうち、 $A/V$  の値は幾何学的な次元によつてきまるので、物質の移動速

度をとらあつかう場合には  $k_M$  の値と区別して考えたほうが便利であるが、 $A/V$  と  $k_M$  を切りはなして実験によつて求めることは非常にむずかしい。そこで(9)式のように定義し、 $k_a$  を物質移動容量係数 ( $\text{sec}^{-1}$ ) と称し、

$$k_a = \frac{A}{V} \cdot k_M \dots\dots\dots (9)$$

これを用いて現象をとらあつかう場合が多い。いま脱ガス過程において  $k_a$  が時間に関係なく一定であり、脱ガス界面における溶質濃度が気相中におけるその分圧と平衡しているとすれば、(6)式を時間  $t$  で積分して(10)式の関係がえられる。ここで  $C_0$  は  $t=0$  のときの溶質の濃

$$2.303 \log \frac{C - C_e}{C_0 - C_e} = -k_a \cdot t \dots\dots\dots (10)$$

度すなわち初期濃度である。したがつて  $\log(C - C_e)/(C_0 - C_e)$  と  $t$  との間には直線関係が成立し、その勾配より  $k_a$  の値を求めることができる。また溶質濃度が  $1/2$  に減少するのに要する時間(半減期)  $t_{1/2}$  は(11)式であたえられる。

$$t_{1/2} = 6.94 k_a \dots\dots\dots (11)$$

溶鋼の脱水素反応は上記(10)式および(2)式を用いて(12)式のようにあらわされる。これより  $k_a$  の値がわか

$$2.303 \log \frac{[\%H] - [\%H]_e}{[\%H]_0 - [\%H]_e} = -k_a^{(H)} \cdot t \dots\dots\dots (12)$$

つておれば、 $[\%H]_0$  および  $p_{H_2}$  の値より、任意の時間  $t$  後における溶鋼中の  $[\%H]$  量を知ることができる。 $k_a^{(H)}$  の値は真空処理の形式、規模、操作圧、処理鋼種、操業条件などによつてことなるが、真空脱ガス法の場合には  $0.5 \sim 10 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$  であるといわれている<sup>2)</sup>。また真空融解法の場合の一例を示すと図2のとおりである<sup>20)</sup>。これより  $1600^\circ\text{C}$  における  $k_M^{(H)}$  を求めると  $91 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{sec}$  であり、アルミナ・るつぼを用いた場合とマグネシア・るつぼを用いた場合とで脱水素速度がことなるのは、気孔率の高い後者のるつぼでは水素に対する透過性が大きく、そのため見かけの有効反応表面積が大きくなるからである。また溶鉄中に水素気泡が発生している場合の脱水素速度の一例を示すと図3のとおりであり<sup>20)</sup>、このような場合にも(12)式を適用できることがわかる。しかも気泡の発生により脱水素速度が約7倍に達していることは注目値する。

2.2 脱窒素反応

溶鉄中の窒素の活量係数  $f_N$  におよぼす共存元素の影響を示すと図4のとおりであり<sup>9)</sup>、これより窒素の溶解度はV族およびTi族元素、Cr、Mnなどの存在によつて増加し、C、Si、Ni、Co、Cuなどの存在によつて減少することがわかる。前述の水素の場合に比べて、溶鉄中における窒素の溶解度自体がかなり大きく、しかも窒素に対する親和力の大きい元素はNの活量  $a_N$  をいちじるしく低下させるので、溶鋼の真空処理による脱窒素に

際しては共存元素の影響がかなり問題となる。

溶鋼の脱窒素速度は脱水素反応の場合と同様に、液相側におけるNの移動が反応の律速段階であるとすれば、(13)式および(14)式であらわされる。 $k_a^{(N)}$  の値は真空脱

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_M^{(N)} ([\%N] - [\%N]_e) \dots\dots (13)$$

$$2.303 \log \frac{[\%N] - K_{NV} \sqrt{p_{N_2}}}{[\%N]_0 - K_{NV} \sqrt{p_{N_2}}} = -k_a^{(N)} \cdot t \dots\dots (14)$$

ガス法の場合、一般に  $0.02 \sim 1 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$  であり<sup>2)</sup>、 $k_a^{(H)}$  の値の  $1/20 \sim 1/10$  であるといわれている。また真

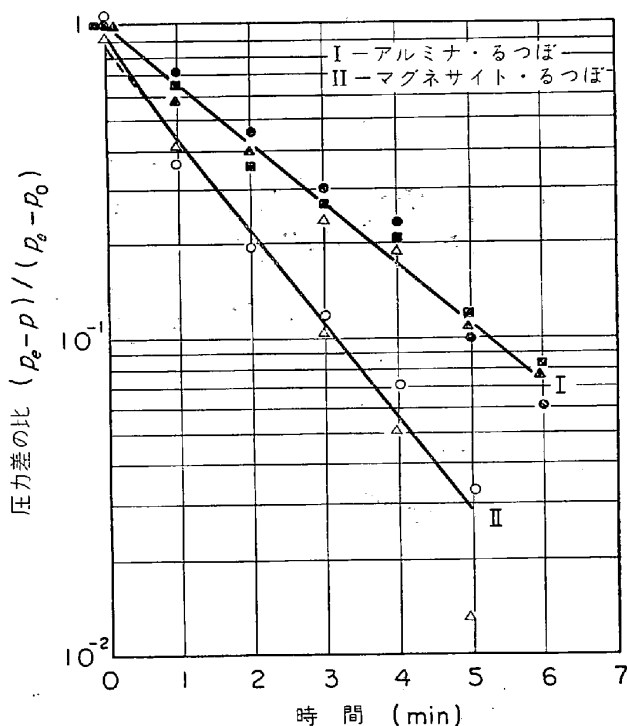


図2 溶鉄中の水素放出にともなう圧力変化

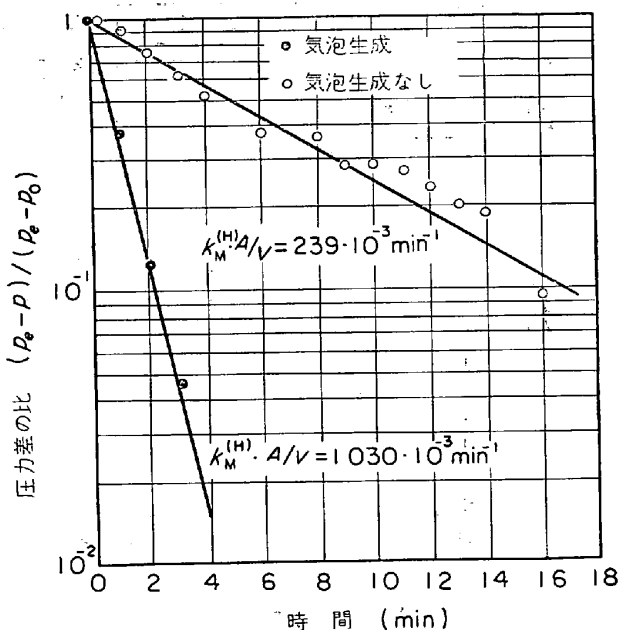


図3 溶鉄中の水素放出にともなう圧力変化

空融解法の場合の一例を示すと図5のとおりであり<sup>20)</sup>, (b)図において初期の脱窒素曲線の勾配が大きくなっているのは, 初期に窒素気泡の発生がおこったためであり, これらの実験結果から  $k_M^{(N)}$  の値を求めると, 1600°Cにおいて  $14.5 \times 10^{-3}$  cm/sec, 1700°Cにおいて  $17.3 \times 10^{-3}$  cm/sec であり,  $p_{N_2}$  分圧の影響はほとんど認め

られない. また温度が高いほど  $k_M^{(N)}$  の値が大きくなるのは, 温度の上昇に伴って溶鉄の誘導攪拌力および窒素の拡散速度が大きくなるためである. いずれにしても  $k_M^{(N)}$  の値はさきの  $k_M^{(H)}$  の値よりもかなり小さく, 約1/6であり, これはおもに窒素と水素の拡散速度の差によるものと考えられる.

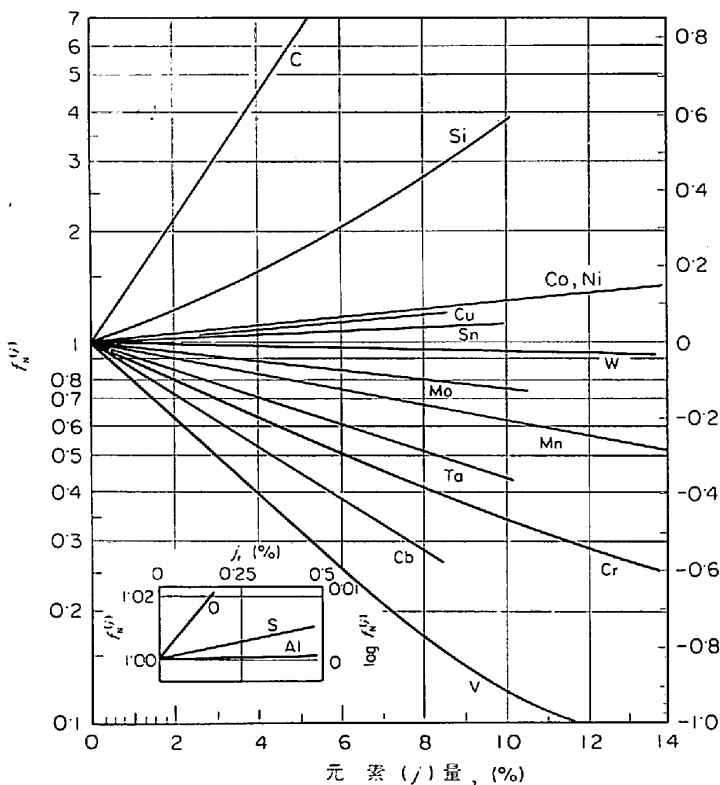
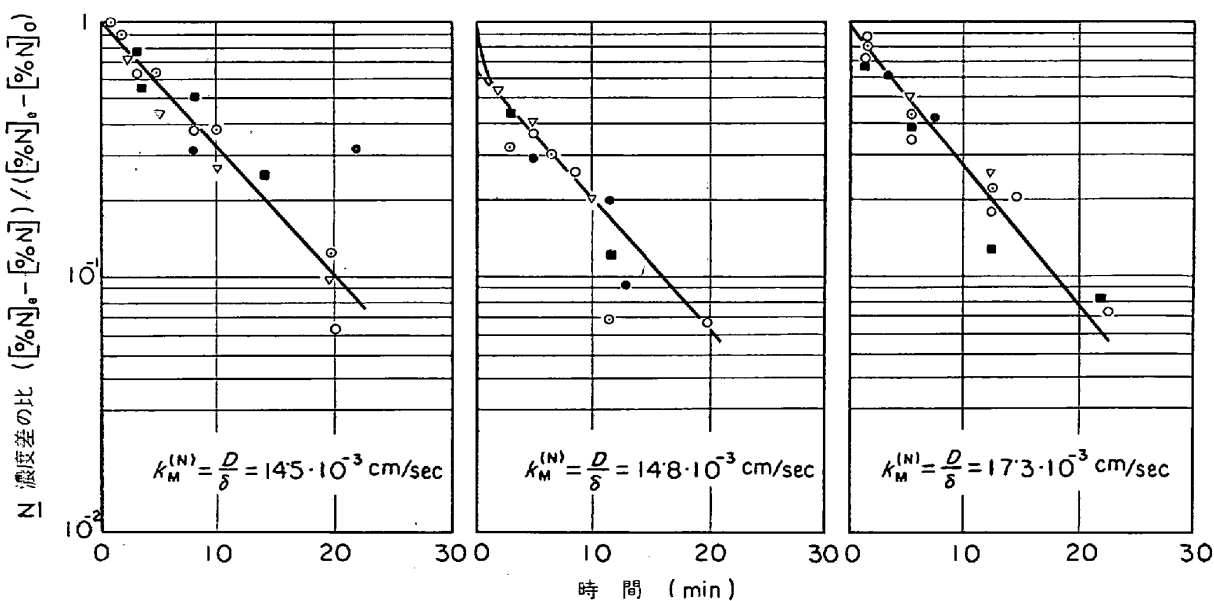


図 4 窒素の活量係数  $f_N$  におよぼす共存元素  $j$  の影響 (1600°C)

また脱窒素反応の速度は共存元素によつていちじるしく左右される. その一例として酸素の影響を示すと図6のとおりであり, 溶鉄中の [%O]量が増加するにつれて  $k_M^{(N)}$  の値は小さくなり, [%O]量が約 0.05% をこえると反応速度は1/2以下に低下することがわかる<sup>21)22)23)</sup>. また図7に示したように<sup>24)</sup>, 硫黄についても同様な現象が認められており, このような現象は OやSが存在すると溶鉄の表面張力が低下し, 界面にOやSのような大きな原子が凝集してくるため, N原子の移動が困難になるためであると考えられている. 脱窒素速度におよぼす共存元素の影響については, まだ系統的には検討されていないが, 図8に示したように, MnやCrのようにNの活量を低下させるような元素が多い場合には溶鋼の脱窒素速度はかなり低下し, したがって操業条件にもよるが, 脱窒素効果は処理鋼種に大きく依存することがわかる.

### 3. 真空脱酸反応

溶鉄が FeO と平衡している場合の溶鉄中における酸素の平衡濃度は(15)式であらわされ, また気相中の酸素が溶鉄と平衡している場合の濃度は(17)式で示される<sup>25)</sup>. これらの関係より



(a) 1600°C,  $P_{N_2} = 46 \sim 497$  mmHg (b) 1600°C,  $P_{N_2} = 4 \sim 6$  mmHg (c) 1700°C,  $P_{N_2} = 46 \sim 487$  mmHg

図 5 溶鉄からの窒素放出の時間的变化

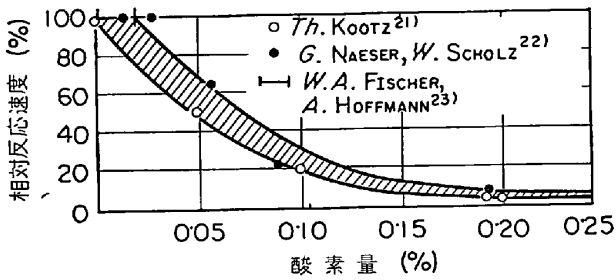


図 6 溶鉄からのN放出におよぼす酸素濃度 [%O]の影響

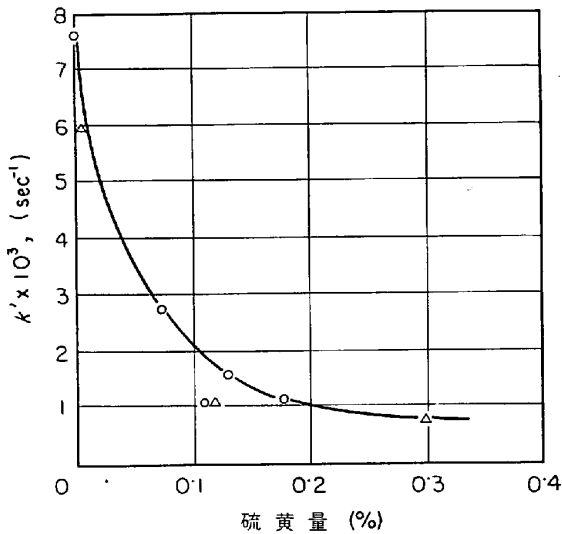
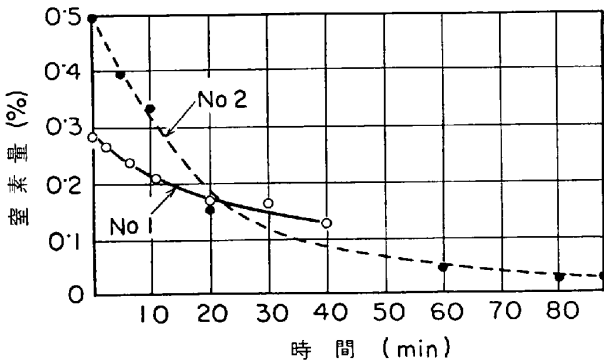


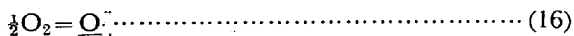
図 7  $1/2 N_2 \rightleftharpoons N$  反応の見かけの反応速度定数  $k'$  におよぼす硫黄濃度 [%S]の影響



	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Al
No 1	0.55	0.28	9.18	0.040	0.070	21.8	3.95	0.023
No 2	0.52	0.28	6.07	0.027	0.078	19.7	3.74	0.012

図 8 溶鉄からのN放出におよぼす合金元素の影響

$$\log [\%O] = -\frac{6320}{T} + 2.734 \quad \dots\dots (15)$$



$$\log K_0 = \log \frac{[\%O]}{\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{6119}{T} + 0.151 \quad \dots\dots (17)$$

あきらかなように、気相中の酸素の分圧が  $10^{-8}$  atm 程度でも溶鉄中のOは飽和し、FeO 融体を生ずるので、た

んに溶鋼を真空処理してもOを減少させることはできない。したがってOを減少させるためには脱酸剤が必要である。脱酸反応の生成物が溶鋼にほとんどとけない気体である場合には、溶鋼中に非金属介在物として生成物が残らず、またこの種の反応ではその系の圧力をさげることによつて反応の進行を強めることができるので、溶鋼の真空処理においてはC（または水素）による脱酸がもつとも効果的である。溶鉄中におけるCとOとの反応は(18)式であらわされ、その反応の平衡定数  $K_{CO}$  は(19)式で示される<sup>26)</sup>。(19)式より種々のCO分圧下における  $C + O = CO$   $\dots\dots (18)$

$$\log K_{CO} = \log \frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O} = \frac{1160}{T} + 2.003 \quad \dots\dots (19)$$

る活量  $a_C$  と  $a_O$  との関係を示すと図9のとおりであり  $p_{CO}$  が小さくなればなるほどCの脱酸力は強くなるのがわかる。ところが一般に真空脱ガス法における操作圧は  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  atm であり、この場合 [%C][%O] の値は  $10^{-3} \sim 10^{-5}$  であるといわれており、理論平衡値に比べてかなり大きく、100倍近い値を示している。また真空融解法における操作圧はふつう  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  atm であり、この場合 [%C][%O] の値は小型炉で  $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 、大型炉ではほぼ  $10^{-5}$  であり、やはり理論平衡値の100~1000倍の値を示している。これは(1)操作圧の測定値が実際に(18)式の反応のおこる場所の真のCO分圧を示していないこと、(2)溶鋼中のCおよびOの活量および拡散速度におよぼす共存元素の影響、(3)炉材耐火物の解離反応ならびに耐火物やスラグと溶鋼との反応、(4)溶鋼の運動あるいは攪拌の影響、(5)排気系からの back diffusion による水分子の影響などによるものである<sup>27)</sup>。また消耗電極式真空アーク融解の場合にはその機構上耐火物は存在しないが、真空誘導融解に比

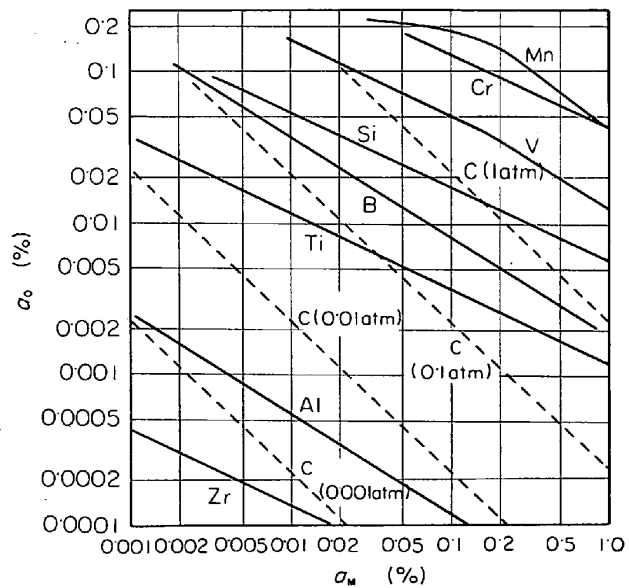
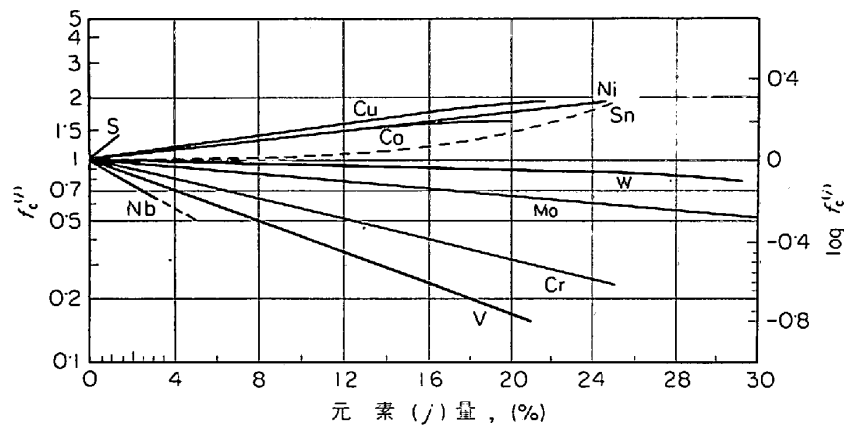


図 9 溶鉄中における各種元素の脱酸平衡 (1600°C)



炭素の図 10-(a) 活量係数  $f_c$  におよぼす共存元素  $j$  の影響 (1560°C)

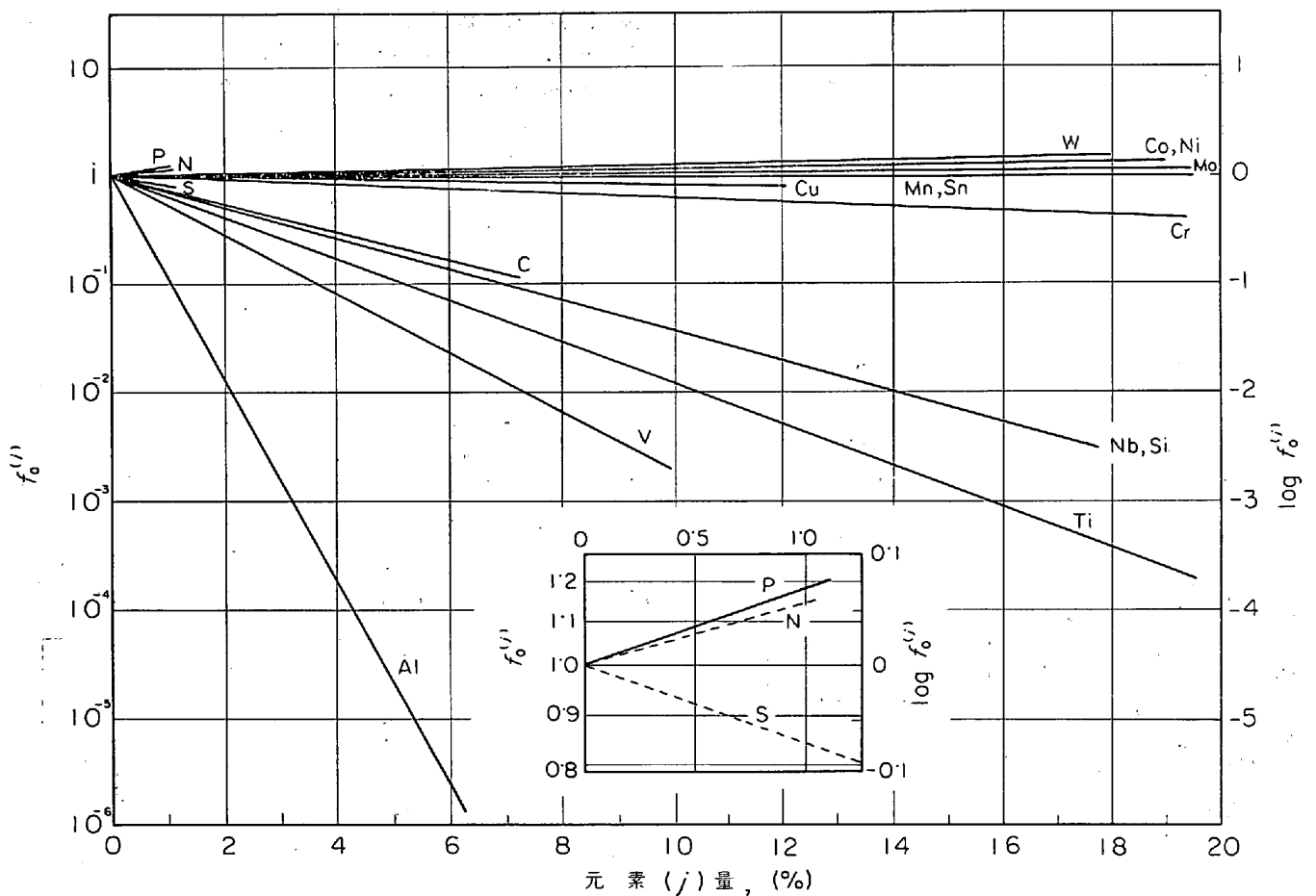


図 10-(b) 酸素の活量係数  $f_o$  におよぼす共存元素  $j$  の影響 (1600°C)

べて反応時間がきわめて短いことも一つの原因である。

Cの活量におよぼす共存元素の影響を示すと図 10-(a)のとおりであり<sup>27)</sup>、溶鋼中にV族、Ti族およびCr族元素のようにCに対する親和力の強い元素が存在する場合にはCの脱酸力はかなり低下する。またCによる真空脱酸においてはOの活量におよぼす共存元素の影響も考慮する必要があり、図 10-(b)に示したようにAl、Si、V族、Ti族およびCr族元素のように酸素に対す

る親和力の強い元素はOの活量をさげる作用も大きい<sup>28)</sup>。したがってCによる真空脱酸を効果的におこなうためには、これらの元素をなるべく含まない状態で溶鋼を真空処理することが望ましい。

Cによる溶鋼の脱酸反応は前章に述べた脱ガス反応と同様に気相(気泡)の生成を伴う反応であり、平衡論的な立場から考えると<sup>29)</sup>、(19)式における  $p_{CO}$  を操作圧  $p$  に等しいとした場合、 $p_{CO}$  は溶鋼の表面層付近におけ

るCとO濃度との関係を規制するだけであり、C-O反応が溶鋼内部でおこる場合には  $p_{CO} = p$  とみなすことはできず  $p_{CO}$  は (20) 式のようになる。ここで  $p$  は溶鋼表

$$p_{CO} = K [\%C] [\%O] = p + \rho h + 2\sigma/r \dots (20)$$

面上の空間の圧力(操作圧),  $h$  は C-O 反応がおこる溶鋼内の深さ,  $\rho$  は溶鋼の密度,  $\sigma$  は溶鋼の表面張力,  $r$  は生成する気泡の半径である。(20)式によれば, Cの脱酸力は  $p$  と  $(\rho h + 2\sigma/h)$  との値によつてきまることがわかる。いまかりに反応が溶鋼内部のかかなり深い部分でおこり, 生成する気泡が小さい場合には, 溶鋼表面上の圧力  $p$  をいくら低くしても  $p_{CO}$  の値はあまりかわらず, 溶鋼内部におけるCの脱酸力を強めることにはならない。たとえば  $p = 10^{-4} \sim 10^{-3}$  atm,  $r = 0.1$  cm の場合, 溶鋼表面と深さ 150 cm の点では Cの脱酸力は約 100 倍近くことなる。また (20) 式は見方をかえると  $(p + \rho h)$  と溶鋼の表面エネルギー  $\sigma$  に打ちかつだけの大きさをもつた気泡核を溶鋼内部になんらかの手段によつてつくつてやれば, その気泡核内のCO分圧に見合うだけの C-O 反応が進行することを意味している。したがつて脱酸を効果的におこなうためにはCO気泡核をできるだけ数多くあたえることが必要条件になる。

さて低圧下における C-O 反応の速度は前述の脱ガス反応と同様に, 溶鋼中の C および O の溶鋼-気相界面への移動すなわち拡散が律速段階になると考えてよい<sup>29)20)29)30)31)</sup>。このような考えにもとづいて拡散方程式を解き C および O の移動速度を求めると (21) 式および (22) 式の関係がえられる。

$$-\frac{d[\%C]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_M^{(C)} ([\%C] - [\%C]_e) \dots (21)$$

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_M^{(O)} ([\%O] - [\%O]_e) \dots (22)$$

ここで  $k_M^{(C)}$  および  $k_M^{(O)}$  は C および O の物質移動係数 (cm/sec) である。脱水素および脱窒素反応では, 気相中におけるそれらの気体の分圧を一定に保持すれば, 溶鋼界面における平衡濃度  $[\%H]_e$  あるいは  $[\%N]_e$  は一定と考えることができるとはできるが, Cによる脱酸反応の場合には  $p_{CO}$  を一定に保つても  $[\%C]_e$  および  $[\%O]_e$  を決定することは非常にむずかしい。いま C + O = CO 反応によつて生成するCOの体積を  $V_{CO}$  (cm<sup>3</sup>), モル数を  $n$  (mol), 溶鋼の重量を  $W$  (g), 気体定数を  $R$  (atm·cm<sup>3</sup>/mol·°C) とすれば, (23) 式および (24) 式

$$V_{CO} = nRT/p_{CO} \dots (23)$$

$$n = \frac{W([\%C]_0 - [\%C])}{12} = \frac{W([\%O]_0 - [\%O])}{16} \dots (24)$$

の関係が成立する。(24) 式を (23) 式に代入し,  $p_{CO}$  を一定として時間  $t$  で微分し, (21) 式および (22) 式に代入すると (25) 式および (26) 式の関係がえられる。製鋼温度下

$$\frac{dV_{CO}}{dt} = \frac{RTW}{12p_{CO}} \cdot \frac{A}{V} \cdot k_M^{(C)} ([\%C] - [\%C]_e) \quad (25)$$

$$\frac{dV_{CO}}{dt} = \frac{RTW}{16p_{CO}} \cdot \frac{A}{V} \cdot k_M^{(O)} ([\%O] - [\%O]_e) \dots (26)$$

における化学反応速度は非常に大きく, 溶鋼-気相界面ではつねに平衡が成立していると考えられる。そこで  $f_C$  および  $f_O$  を 1 とすれば,  $[\%C]_e [\%O]_e = p_{CO}/K_{CO}$  の関係が成立し, また C-O 反応は等モル反応であり, したがつて (25) 式および (26) 式より  $[\%C]_e$  および  $[\%O]_e$  を求めると (27) 式および (28) 式のようになる。

$$[\%C]_e = -\frac{1}{2} \left[ \frac{k_M^{(O)}}{k_M^{(C)}} \left( \frac{12}{16} [\%O]_0 - [\%C]_0 \right) - \left( 1 - \frac{k_M^{(O)}}{k_M^{(C)}} \right) [\%C] \right] + \sqrt{\frac{1}{4} \left[ \frac{k_M^{(O)}}{k_M^{(C)}} \left( \frac{12}{16} [\%O]_0 - [\%C]_0 \right) - \left( 1 - \frac{k_M^{(O)}}{k_M^{(C)}} \right) [\%C] \right]^2 + \frac{12}{16} \cdot \frac{k_M^{(O)}}{k_M^{(C)}} \cdot \frac{p_{CO}}{K_{CO}}} \dots (27)$$

$$[\%O]_e = -\frac{1}{2} \left[ \frac{k_M^{(C)}}{k_M^{(O)}} \left( \frac{16}{12} [\%C]_0 - [\%O]_0 \right) - \left( 1 - \frac{k_M^{(C)}}{k_M^{(O)}} \right) [\%O] \right] + \sqrt{\frac{1}{4} \left[ \frac{k_M^{(C)}}{k_M^{(O)}} \left( \frac{16}{12} [\%C]_0 - [\%O]_0 \right) - \left( 1 - \frac{k_M^{(C)}}{k_M^{(O)}} \right) [\%O] \right]^2 + \frac{16}{12} \cdot \frac{k_M^{(C)}}{k_M^{(O)}} \cdot \frac{p_{CO}}{K_{CO}}} \dots (28)$$

すなわちこれらの関係からわかるように, 溶鋼界面における  $[\%C]_e$  および  $[\%O]_e$  は溶鋼中の C および O 濃度によつてかわつてくるので, 脱水素や脱窒素反応の場合のように簡単にとりあつかうことはできないが, 下記のような条件下においては, ある程度 C-O 反応を解析することができる。

(1) Cの初期濃度がOの初期濃度に比べてかなり大きい場合

$[\%C]_0 \gg [\%O]_0$  の場合には脱酸反応が進行しているあいだ  $[\%C]$  はほとんど変化しないと考えられるので,  $[\%C]_e \approx [\%C]_0$  とすれば,  $[\%O]_e \approx p_{CO}/K_{CO} \cdot [\%C]_0$  であり,  $[\%C]_e$  および  $[\%O]_e$  をほぼ一定とみなすことができる。したがつて (22) 式を積分することができ, (29) 式の関係がえられ, これより  $k_M^{(O)}$  を求めることができる。

$$2.303 \log \frac{[\%O] - [\%O]_e}{[\%O]_0 - [\%O]_e} = -k_M^{(O)} \frac{A}{V} \cdot t \dots (29)$$

(2) CおよびOの物質移動係数がほぼ等しい場合

$k_M^{(C)} \approx k_M^{(O)}$  の場合には  $k_M^{(C)}/k_M^{(O)} \approx 1$  であり, (27) 式および (28) 式は非常に簡単になり,  $[\%C]_e$  および  $[\%O]_e$  は初期濃度  $[\%C]_0$ ,  $[\%O]_0$  および  $p_{CO}$  分圧 (一定) によつてきまるので (21) 式および (22) 式を積分することができ, 上記 (29) 式および (30) 式の関係がえられ, これらより  $k_M^{(O)}$  および  $k_M^{(C)}$  を求めることができる。

$$2 \cdot 303 \log \frac{[\%C] - [\%C]_e}{[\%C]_0 - [\%C]_e} = -k_M^{(C)} \frac{A}{V} \cdot t \dots (30)$$

溶鋼界面における O-O 反応の場合には、どちらの元素についても定常拡散モデルにおける境膜層の厚さ  $\delta$ 、また非定常拡散モデルにおける平均接触時間  $\theta$ 、界面の更新率  $S$  などは等しいと考えられる。いま非定常拡散モデルを用いると(31)式の関係が成立する。拡散係数について

$$k_M^{(C)} / k_M^{(O)} = \sqrt{D_C / D_O} \dots (31)$$

では測定者によってかなりことなつた値が報告されているが、 $D_C$  のほうが  $D_O$  よりも大きいと考えられる。

(3) C の物質移動係数が O の物質移動係数よりもかなり大きい場合

$k_M^{(C)} / k_M^{(O)} > 1$  の場合には拡散層における C の濃度勾配がかなり小さくなるので、 $[\%C]_e \approx [\%C]$ 、 $[\%O]_e \approx [\%O]$  とみなすことができ、 $[\%C]_e [\%O]_e = p_{CO} / K_{CO}$  および  $([\%C]_0 - [\%C]) / 12 = ([\%O]_0 - [\%O]) / 16$  の関係を用い、 $[\%O]_e$  を(32)式であらわすことができる。すなわち  $[\%O]_e$  は  $[\%O]$  だけによつてきまるので、この関

$$[\%O]_e = \frac{p_{CO}}{K_{CO} \{ [\%C]_0 - 12/16([\%O]_0 - [\%O]) \}} \dots (32)$$

係を用いて(22)式を積分すると(29)式がえられ、これより  $k_M^{(O)}$  を求めることができる。

すなわち物質移動係数  $k_M^{(C)}$ 、 $k_M^{(O)}$  または容量係数  $k_a^{(C)}$ 、 $k_a^{(O)}$  があらかじめわかつておれば、初期濃度  $[\%C]_0$  および  $[\%O]_0$  を用い、C-O 反応の速度および任意の時間  $t$  における  $[\%C]$  または  $[\%O]$  を計算することができる。ふつう C による脱炭では O に比較して C 濃度のかなり大きい溶鋼をとりあつかう場合が多いので、(1) の条件を適用して  $k_M^{(O)}$  を求めることができる。その一例として前述の脱水素および脱窒素反応とまったく同じ条件下でおこなわれた実験結果を引用すると図 11 のとおりである<sup>20)</sup>。この脱炭曲線よりあきらかなように O に比べて C 濃度がかなり大きい場合には、CO の放出速度は O の拡散によつてほぼ律速されることがわかる。この曲線から  $k_M^{(O)}$  を求めると  $45 \cdot 5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$  であり  $k_M^{(H)}$  と  $k_M^{(N)}$  の値の中間の値となる。ところが溶鉄中の O 濃度が高く、C 濃度が低くなると CO の放出速度は C の拡散によつて律速されるようになる。また CO の放出速度係数は図 12 に示したように O 濃度の増加に伴つて減少することも認められている<sup>20)</sup>。これは O が増加すると C の拡散が抑制されるためにみられる現象であるといわれているが、前章で述べたように O や S などの表面活性作用については今後の定量的な検討にまつところが大きい。

#### 4. 気泡核の生成<sup>29)</sup>

溶鋼内部において気相の生成を伴う反応では、気泡の生成に際し、その反応点における静圧、気相と溶鋼の界

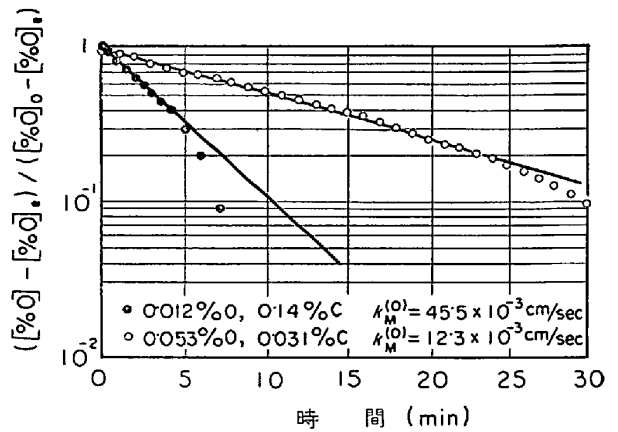


図 11 溶鉄からの CO 放出の時間的变化

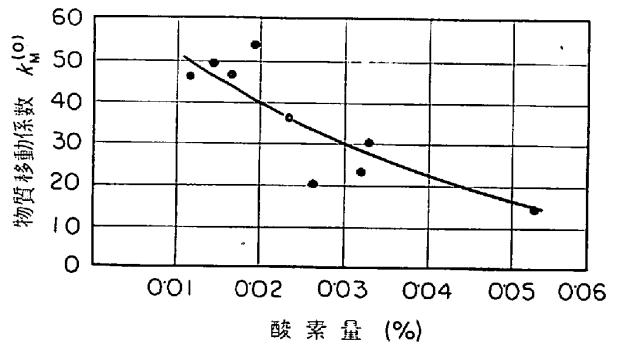


図 12 C-C 反応における物質移動係数  $k_M^{(O)}$  におよぼす炭素濃度  $[\%C]$  の影響

面エネルギーおよび気泡の生成に伴う容積変化のエネルギーなどに打ちあつただけのエネルギーが必要である。周知のように球形の均質気泡核が生成する場合の自由エネルギーの変化  $\Delta G$  (erg/nucleus) は(33)式に示したように界面エネルギー  $4\pi r^2 \sigma$  と容積変化のエネルギー  $4/3 \pi r^3 \cdot \Delta G_v$  との和であらわされる。ここで  $r$  は気泡核の半径 (cm)、 $\sigma$  は界面エネルギー (erg/cm<sup>2</sup>)、 $\Delta G_v$  は過飽和の液相から気相が生成することによる自由エネルギーの変化 (erg/cm<sup>3</sup>) である。(33)式において  $\sigma$  と  $\Delta G_v$  はいずれも  $r$  には無関係であり、したがつて  $\Delta G$  は  $r$  のみの関数である。この関係を図示すると図 13 のようになり、気泡核の生成に際しては  $\Delta G$  の山をこえることが必要である。いいかえると気泡核が安定に存在しうるためには、その半径がある臨界半径  $r^*$  よりも大きくなる必要があるであり、 $r^*$  よりも小さい核は過飽和溶液にあつてもとけて消滅し、 $r^*$  よりも大きい核だけが安定に成長することになる。この  $r^*$  は図 13 よりあきらかなように(34)式であたえられ、また臨界核の生成に要する自由エネルギーの変化  $\Delta G^*$  (erg/nucleus) は(35)式で示される。

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + 4/3 \pi r^3 \cdot \Delta G_v \dots (33)$$

$$r^* = -2\sigma / \Delta G_v \dots (34)$$

$$\Delta G_v^* = 16\pi \sigma^3 / 3 \Delta G_v^2 \dots (35)$$



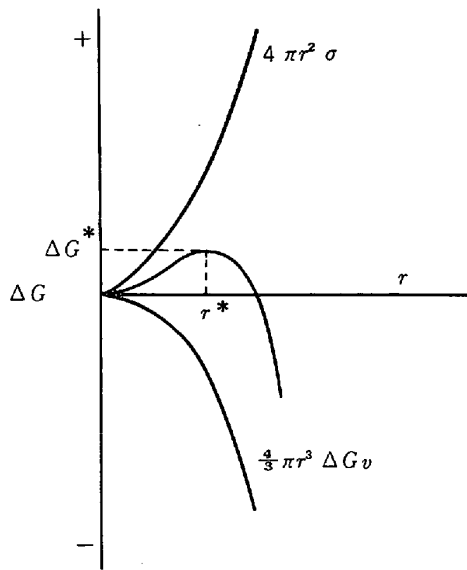


図 13 異相核の発生における自由エネルギーの変化と半径との関係

いま反応の平衡定数を  $K$ 、過飽和液相中における濃度積を  $K_s$ 、であらわし、核が生成する場合の過飽和度  $S$  を (36) 式のように定義すると、核生成における 1 種の driving force と考えられる  $\Delta G_v$  と  $S$  との間には (37) 式の関係が成立する。ここで  $v$  は生成相のモル体積である。

$$S = K_s / K \quad \dots\dots\dots (36)$$

$$S = \exp\{(-\Delta G_v \cdot v) / RT\} \quad \dots\dots\dots (37)$$

(37) 式を (34) 式に代入すると (38) 式がえられ、これは気泡核の臨界半径  $r^*$  と過飽和度  $S$  との関係を示すいわゆる GIBBS-THOMSON の式である。ここで  $M$  は分子量、 $\rho$  は密度である。すなわち核生成の  $r^*$  は  $S$  が大きくなればなるほど小さくなり、また  $\sigma$  が大きくなるにしたがつて大きくなることわかる。

$$r^* = 2\sigma v / RT \ln S = 2\sigma M / \rho RT \ln S \quad \dots\dots\dots (38)$$

いつぼう核生成速度に関しては TURNBULL, FISHER ら<sup>32)</sup>の研究があり、凝縮相内における核生成頻度  $I$  (nuclei/cm<sup>3</sup>·sec) を (39) 式のようにあらわしている。 $\Delta G_A$  は液相と気泡核界面における原子の拡散の活性化エネルギーであり、いくつかの原子種の拡散をともなう反応では、そのなかのもつとも拡散のおそいものの活性化エネルギーをとればよい。

$$I = A \cdot \exp\{-(\Delta G^* + \Delta G_A) / kT\} \quad \dots\dots\dots (39)$$

$$A = n^* (a\sigma / 9\pi kT)^{1/2} n (kT/h) \quad \dots\dots\dots (40)$$

$A$  は (40) 式であたえられ、 $n^*$  は臨界核の表面の原子の数、 $a$  は核の形状によつてきまる係数、 $n$  は液相の単位体積あたりの原子数であり、 $k$  および  $h$  はそれぞれボルツマン定数およびプランク定数を示す。気泡核を球形と仮定した場合には (41) 式の関係が成立する。ただし  $V$  は液相の 1 原子あたりの体積である。したがつて結局、核生成速度をあたえる式として (42) 式の関係がえられる。

$$(a\sigma / 9\pi kT)^{1/2} = (\sigma / kT)^{1/2} (2V / 9\pi)^{1/3} \quad \dots\dots\dots (41)$$

$$I = n^* (\sigma / kT)^{1/2} (2V / 9\pi)^{1/3} (nkT/h) \cdot \exp\{-(\Delta G^* + \Delta G_A) / kT\} \quad \dots\dots\dots (42)$$

この (42) 式において  $\Delta G_A$  の値を溶鉄中における  $H$ ,  $N$ ,  $O$  または  $C$  の拡散の活性化自由エネルギーの変化の値、すなわち 10<sup>4</sup> cal/mol 程度と考えると  $I$  に対するその影響は実際上ほとんど無視しうる程度であり、したがつて (42) 式のかわりに (43) 式を用いても近似的にはさしつ

$$I = n^* (\sigma / kT)^{1/2} (2V / 9\pi)^{1/3} (nkT/h) \cdot \exp(-\Delta G^* / kT) \quad \dots\dots\dots (43)$$

かえない。BOGDANDY ら<sup>33)</sup>は  $\sigma = 700 \sim 1700$  dyne/cm、核の大きさを 5~100  $\mu$ 、[%C]  $\approx 1\%$  とし、(39) 式における  $A \cdot \exp(-\Delta G_A / kT)$  を 10<sup>21</sup> 程度として  $I$  の値を計算している。その結果によれば、図 14 に示したように  $\Delta G^*$  が最小となるような  $O$  濃度下においても  $I \approx 10^{-10^6}$  であり、溶鋼内では安定な気泡核は非常にできにくいことがわかる。

いつぼう不均質核生成の場合には<sup>34)35)</sup>、(33) 式に対応して (44) 式の関係が成立する。ここで  $r$  は核の曲率半径、

$$\Delta G_{het} = \{\pi r^2 \sigma + (\pi r^3 / 3) \Delta G_v\} \cdot (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad \dots\dots\dots (44)$$

$\theta$  は不均質核の catalyst とする物質と核との接触角をあらわす。したがつてこの場合は  $\Delta G^*_{het}$  は (45) 式で示される。ただし  $f(\theta)$  は  $\theta$  だけの関数であり、(46) 式であ

$$\Delta G^*_{het} = \Delta G^* \cdot f(\theta) \quad \dots\dots\dots (45)$$

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 / 4 \quad \dots\dots\dots (46)$$

たえられる。また核生成速度については (39) 式に対応する関係式として (47) 式が成立する。ここで  $B$  は核が球形の場合には (40) 式と同様に (48) 式であたえられる。この

$$I_{het} = B \cdot \exp\{-(\Delta G^* \cdot f(\theta) / kT)\} \quad \dots\dots\dots (47)$$

$$B = n^* (\sigma / kT)^{1/2} (2V / 9\pi)^{1/3} \{f(\theta)\}^{1/6} \cdot (nkT/h) \cdot \exp(-\Delta G_A / kT) \quad \dots\dots\dots (48)$$

場合、どのような物質がその catalyst になりうるか、またその場合の  $\theta$  の値については正確なことはわからないが、容器や介在粒子の表面が安定な気泡核の生成場所になることは明白である。

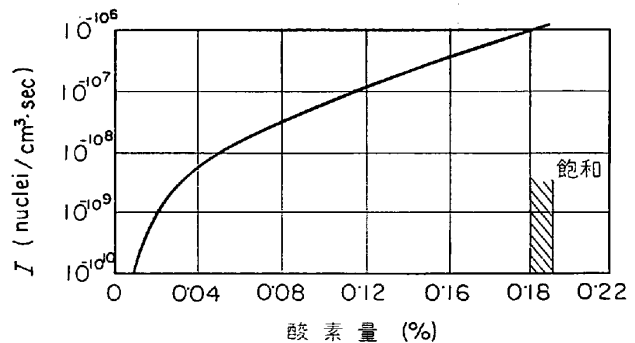


図 14 気泡核生成頻度  $I$  と酸素濃度 [%O] との関係

5. 蒸 発 現 象

溶鋼の真空処理に際しては、前述の脱ガス反応とともに共存元素の蒸発がおこる。いま考察を容易にするため、溶鉄がよく攪拌されており、拡散が十分に進行し、溶鉄の組成が均一であると仮定すれば、溶質成分Xの蒸気圧  $p_x$  および蒸発速度  $w$  は(49)式および(50)式であらわされる。ここで  $\gamma_x$  は成分Xの活量係数(ラウール基

$$p_x = \gamma_x \cdot N_x \cdot p_x^0 \quad \dots\dots\dots (49)$$

$$w = K \cdot A \cdot p_x \sqrt{M_x / 2\pi RT} \quad \dots\dots\dots (50)$$

準),  $N_x$  はモル分率,  $p_x^0$  は単体Xの蒸気圧,  $K$  はX原子が器壁や炉壁などに衝突してうける抵抗などに対する補正係数,  $A$  は蒸発表面積,  $M_x$  はXの原子量である。いまFe-X系溶鉄の真空処理の初期におけるFe量を  $a$  (g), X量を  $b$  (g) とし, 時間  $t$  後における蒸発量をそれぞれ  $x$  (g),  $y$  (g) とすれば, (51)式および(52)式の関係が成立する。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{KA\sqrt{M_{Fe}}}{\sqrt{2\pi RT}} \gamma_{Fe} \cdot N_{Fe} \cdot p_{Fe}^0 \quad \dots\dots\dots (51)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{KA\sqrt{M_x}}{\sqrt{2\pi RT}} \gamma_x \cdot N_x \cdot p_x^0 \quad \dots\dots\dots (52)$$

ここで  $\gamma_{Fe}$ ,  $N_{Fe}$  はFeの活量係数およびモル分率であり,  $p_{Fe}^0$  は単体Feの蒸気圧である。X成分については

稀薄溶液であり,  $\gamma_{Fe}=1$ ,  $\gamma_x=const.$  とみなしうる範囲内では両成分の蒸発量の割合は(53)式であらわされる。

$$\frac{y}{b} = 1 - \left(1 - \frac{x}{a}\right)^\alpha \quad \dots\dots\dots (53)$$

$$\alpha = \frac{\sqrt{M_{Fe}} \cdot \gamma_x \cdot p_x^0}{\sqrt{M_x} \cdot \gamma_{Fe} \cdot p_{Fe}^0} = const. \quad \dots\dots\dots (54)$$

すなわち  $\alpha=1$  の場合にはFeとX成分の蒸発割合が等しく, 真空処理によつて溶鉄の組成は変化しない。  $\alpha > 1$  の場合には蒸発によつてX成分の濃度は低下し,  $\alpha < 1$  の場合には逆にX成分の濃度が増加することを示している。すなわち(53)式より溶鋼の真空処理時における共存元素の精錬挙動を知ることができるわけであるが, 不純物元素を蒸発によつて除去するためには少なくとも  $\alpha$  の値は10以上でなければならない。参考までに溶鉄中における溶質元素の  $\alpha$  の計算値と実測値との一例を示すと表1のとおりである<sup>36)</sup>。表1によれば, Mn, Cu, Snなどは比較的容易に蒸発し, 溶鋼中におけるそれらの濃度は低下するが, S, Asなどは蒸発によつて除くことがむつかしく, Ni, Co, Pなどはかえつて溶鋼中に濃縮されることがわかる。しかしながら共存元素の影響が大きく  $\gamma_x$  を増大させるような元素が共存する場合には蒸発現象は促進される。なおSi, Alなどの元素については, しばしば計算値よりもかなり大きい  $\alpha$  の実測値がえられるが, これは耐火物やQなどの相互反応によつてSiや

表 1 Fe-X系溶液の蒸気圧および  $\alpha$  の値<sup>36)</sup>

元 素	蒸 気 圧 1 600°C (mmHg)	活量係数 $\gamma^0$	蒸気圧, 1 600°C, (mmHg)		$\alpha$	
			0.2%	1%	計 算 値	実 測 値
Mn	42	1.3	0.11	0.55	900	150
Al	1.9	0.031	0.00024	0.0012	1.4	—
Cu	1.0	8.0	0.014	0.070	125	60
Sn	0.8	1.0	0.00076	0.0038	9.1	18
Si	0.42	0.0072	0.000012	0.00006	0.07	10
Cr	0.19	1.0	0.004	0.02	3.3	—
Mo	$2.4 \times 10^{-8}$	—	—	—	—	—
Co	0.031	1.0	0.00006	0.0003	0.5	—
Ni	0.029 <sup>37)</sup>	0.67 <sup>37)</sup>	0.000036	0.00018	0.32	—
Ti	0.0019	—	—	—	—	—
V	0.0005	—	—	—	—	—
S	>760	—	—	—	—	7.5
As	>760	—	—	—	—	3.0
P	>760	—	—	—	—	0.6

表 2 真空脱ガス処理過程に発生するダストの成分組成 (%)

FeO	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn	Cu	Sn	Pb	備 考
17.9	47.0	0.5	1.1	—	1.4	2.6	0.2	1.0	A. TIX <sup>35)</sup>
34.16	66.24	—	2.26	—	4.96	1.31	0.08	0.68	日立製作 <sup>35)</sup>
20.0	63.0	5.0	5.0	—	—	3.4	—	—	J. VERGE <sup>39)</sup>
23.0	51.0	—	—	trace	—	1.7	—	—	荻原 <sup>40)</sup>
6.4	65.0	1.3	2.1	2.0	—	—	—	—	大同製鋼 <sup>41)</sup>
5.3	75.0	4.0	4.5	1.0	—	0.2	—	—	大同製鋼 <sup>41)</sup>
4.1	12.0	0.3	0.05	0.3	—	0.4	—	—	K. G. SPEITH <sup>42)</sup>
3.3	7.8	3.8	1.9	0.9	—	0.1	—	—	K. G. SPEITH <sup>42)</sup>

Al が酸化され、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などのような低級酸化物を生成し、蒸発揮散するためであると考えられる。参考までに溶鋼の真空脱ガス処理時に発生するダストの化学組成成分を示すと表 2 のとおりである<sup>338)~42)</sup>。

以上のようなとりあつかいにより、溶鋼中における溶質元素の蒸発挙動を定性的につかむことはできるが、実際には液相側における溶質元素 X の拡散による移動現象を無視することはできない。この現象を考慮すると X の蒸発速度は(55)式であらわされ、これを積分して(56)式がえられる。ここで X の気相における物質移動係数を無

$$-\frac{d[\%X]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k^{(X)}([\%X] - [\%X]_e) \dots (55)$$

$$2.303 \log \frac{[\%X] - [\%X]_e}{[\%X]_0 - [\%X]_e} = -\frac{A}{V} \cdot k^{(X)} \cdot t \dots (56)$$

視すると k は液相側の物質移動係数  $k_M^{(X)}$  と蒸発の物質移動係数  $k_E^{(X)}$  によつてきまり、BRADSHAW, RICHARDSON ら<sup>23)</sup>によれば(57)式であらわされる。

$$k^{(X)} = \left( \frac{1}{k_M^{(X)}} + \frac{1}{k_E^{(X)}} \right)^{-1} \dots (57)$$

$$k_E^{(X)} = \frac{7.8K \cdot \gamma_X \cdot p_X^2}{\sqrt{2\pi M_X RT}} \dots (58)$$

Mn の場合、 $k_E^{(Mn)} = 5.1 \times 10^{-2}$  cm/sec であり、また非定常拡散モデルを用い、Mn と H との拡散係数  $D_{Mn}$ ,  $D_H$  および H の物質移動係数  $k_M^{(H)}$  より  $k_M^{(Mn)}$  の値を推定すると  $0.65 \sim 1.4 \times 10^{-2}$  cm/sec になる(注1)。すなわち  $k_E^{(Mn)} > k_M^{(Mn)}$  であり、したがつて全体の物質移動係数  $k^{(X)}$  は  $k_M^{(Mn)}$  の値によつてほぼ決まることになる。

## 6. 溶鋼の真空精錬に関連した 2, 3 の反応ならびに問題点

### 6-1 CO 気泡の発生に伴う脱水素および脱窒素反応

実際の溶鋼の真空処理過程においては、C による脱酸の進行とともに CO 気泡が発生し、その気泡表面においても脱水素および脱窒素反応が同時に進行する。このような場合においても前述の(6)式を適用することができそれらの反応速度は(59)~(61)式であらわされる。しか

$$-\frac{d[\%H]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_M^{(H)}([\%H] - [\%H]_e) \dots (59)$$

$$-\frac{d[\%N]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_M^{(N)}([\%N] - [\%N]_e) \dots (60)$$

$$-\frac{d[\%O]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot k_M^{(O)}([\%O] - [\%O]_e) \dots (61)$$

しながらここでは A はもはや一定ではなく、気泡の発生状態によつて当然変化し、それを定量的に求めることは非常にむずかしい。ところが A はある時間に着目すれば

すべてのガス成分について同一であり、したがつて上式における A/V の値は共通であると考えられるので、次式の関係が成立する。また平衡濃度  $[\%H]_e$ ,  $[\%N]_e$  および  $[\%O]_e$  は脱ガス過程を通じて一定であると仮定すると、(62)式を積分して(63)式および(64)式の関係がえ

$$\frac{d[\%H]}{k_M^{(H)}([\%H] - [\%H]_e)} = \frac{d[\%N]}{k_M^{(N)}([\%N] - [\%N]_e)} = \frac{d[\%O]}{k_M^{(O)}([\%O] - [\%O]_e)} \dots (62)$$

$$\frac{[\%H] - [\%H]_e}{[\%H]_0 - [\%H]_e} = \left( \frac{[\%O] - [\%O]_e}{[\%O]_0 - [\%O]_e} \right)^{k_M^{(H)}/k_M^{(O)}} \dots (63)$$

$$\frac{[\%N] - [\%N]_e}{[\%N]_0 - [\%N]_e} = \left( \frac{[\%O] - [\%O]_e}{[\%O]_0 - [\%O]_e} \right)^{k_M^{(N)}/k_M^{(O)}} \dots (64)$$

られる<sup>20)</sup>。これらの関係よりあきらかなように、 $k_M^{(H)}$ ,  $k_M^{(N)}$  および  $k_M^{(O)}$  の値の比がわかれば、溶鋼中の O と H または N とが除去される割合を知ることができる。 $k_M^{(X)}$  の値についてはすでにいくつかの測定値が報告されているが、その一例を示すと表 3 のとおりである<sup>20)24)29)30)</sup>。

$k_M^{(X)}$  の値は実験または操業条件によつてかなりことなるので、同一条件下で測定された値を用いなければならない。そこで 1600°C における  $k_M^{(X)}$  の値として KNÜPPEL, OETERS らによつて測定された値<sup>20)</sup>、すなわち  $k_M^{(H)} = 91 \times 10^{-3}$  cm/sec,  $k_M^{(N)} = 14.5 \times 10^{-3}$  cm/sec,  $k_M^{(O)} = 45.5 \times 10^{-3}$  cm/sec を用いて溶鋼中における H, N および O の脱ガス率の比を計算した結果を示すと図 15 のとおりである。すなわちこの結果によれば O が約 50% 除去される場合、H は約 75% が同時に除去されるが、N はその間に約 20% 程度しか除かれないことがわかる。この結果は実際の真空処理における操業結果と比較的によく一致しており、興味深い。このように H, N および O の脱ガス率がことなることについては、徒来よりおもにそれらの原子の拡散速度の差によるものと考えられているが、拡散係数の値が測定者によつてかなりことなること(注2)、また上記のとおりあつかいにおいて、C-O 反応の機構ならびに計算上の仮定に相当問題があり、現状ではこれらの諸点について考察をおこなうことはできない。

### 6-2 耐火物の関与する反応

前記 3 章に述べたように、C による溶鋼の真空脱酸の限度は理論平衡値よりもかなり大きく、その一つの原因として耐火物の解離および溶鋼との反応があげられる。

耐火物を構成する代表的な酸化物はシリカ、マグネシア、アルミナ、カルシア、ジルコニアなどであり、これらの酸化物の解離反応は(65)~(71)式で示され<sup>44)45)</sup>、

(注1)  $D_{Mn} = 4 \sim 18 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec, R. E. GRACE and G. DERCE: Trans. Met. Soc. AIME, 212 (1958), p. 331; 斎藤: 東北大選研報, 12 (1956), p. 27; 18 (1960), p. 15.  $D_H = 7.8 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/sec, N. M. EL. TAYEB and N.A.D. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 237 (1967), p. 1345.  $k_M^{(H)} = 91 \times 10^{-3}$  cm/sec, H. KNÜPPEL, F. OETERS<sup>20)</sup> の値。

(注2) K. SCHWERDTFEGGER: Trans. Met. Soc. AIME., 239 (1967), p. 134 によれば、1600°C において  $D_N = 11 \pm 2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $D_O = 12 \pm 3 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec であり、窒素と酸素の拡散係数にはほとんど差がないといわれている。

表 3 水素, 窒素および酸素の物質移動係数 ( $k_M^{(X)}$ )

物質移動係数 (cm/sec)		実 験 方 法 お よ び 条 件
$k_M^{(H)}$	$91 \times 10^{-3}$	高周波誘導炉による H <sub>2</sub> 放出速度測定 <sup>20)</sup> , [%H]=0~8 ml/100 g Fe
$k_M^{(N)}$	$19 \times 10^{-3}$	高周波誘導炉による N <sub>2</sub> 放出速度測定 <sup>20)</sup> , [%N]=0.001~0.04%, [%O]=0.001~0.002%
	$14.5 \times 10^{-3}$	高周波誘導炉による N <sub>2</sub> 放出速度測定 <sup>20)</sup> , [%O]=0.002~0.03%
	$25 \times 10^{-3}$ $30 \times 10^{-3}$	高周波誘導炉による N <sub>2</sub> 吸収速度測定 <sup>20)</sup> 高周波誘導炉による N <sub>2</sub> 吸収速度測定 <sup>24)</sup> , [%O]=0.009%
$k_M^{(O)}$	$2 \sim 12 \times 10^{-3}$	高周波誘導炉による CO 放出速度測定 <sup>30)</sup> , [%C]=0.1~1.0%
	$14 \sim 45.5 \times 10^{-3}$	高周波誘導炉による CO 放出速度測定 <sup>20)</sup> , [%C]=0.03~0.14%

表 4 耐火物の解離反応による減量 (10<sup>-5</sup> mmHg 圧, 1630°C, 4 hr 加熱)

耐火物の成分組成	加熱減量 (%)
マグネシア ライム煉瓦 コランダム 安定化ジルコニア	6.2 1.0 0.2 0.15
MgO : 97.0%, CaO : 1.4% CaO : 96%, MgO : 2.7%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.3%, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 99.5%, SiO <sub>2</sub> : 0.2% ZrO <sub>2</sub> : 96.0%, CaO : 4.0%	

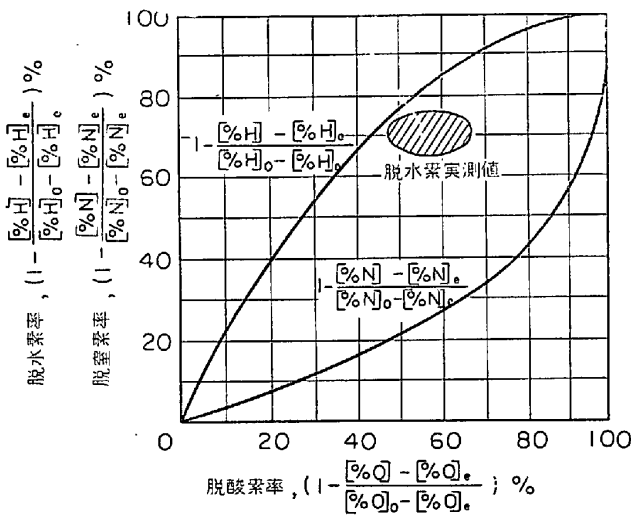
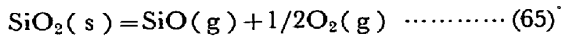
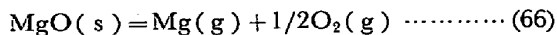


図 15 脱水素率, 脱窒素率および脱酸素率の比較

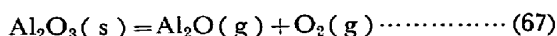
1600°Cにおける解離酸素圧  $p_{O_2}$  はそれぞれ  $6.4 \times 10^{-7}$ ,  $3.6 \times 10^{-7}$ ,  $1.4 \times 10^{-11}$ ,  $9.6 \times 10^{-11}$ ,  $8.0 \times 10^{-11}$ ,  $1.1 \times 10^{-8}$  および  $5.5 \times 10^{-16}$  atm であり, SiO<sub>2</sub> および



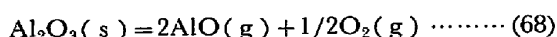
$$\Delta G^\circ = 190\,500 - 59.20T$$



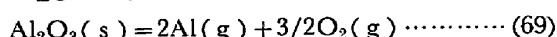
$$\Delta G^\circ = 174\,750 - 49.09T$$



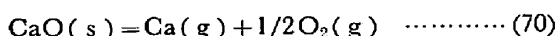
$$\Delta G^\circ = 354\,500 - 89.97T$$



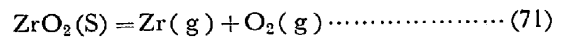
$$\Delta G^\circ = 408\,500 - 103.53T$$



$$\Delta G^\circ = 552\,050 - 163.67T + 9.362T \log T$$



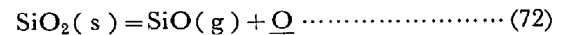
$$\Delta G^\circ = 187\,900 - 45.70T$$



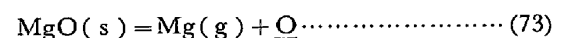
$$\Delta G^\circ = 400\,176 - 76.09T + 1.105 \times 10^{-3} T^2$$

MgOの解離による  $p_{O_2}$  は溶鉄の飽和酸素圧 (10<sup>-8.2</sup> atm) よりも大きく, また CaO のそれは飽和酸素圧と同程度である. このような耐火物の解離については BONAR らの実験があり, 耐火物を 10<sup>-5</sup> mmHg 圧下で 1630°C に 4 hr 加熱した場合の減量を示すと表 4 のとおりであり, MgO 成分はかなり顕著に解離することがわかる. したがって SiO<sub>2</sub> や MgO 系耐火物を使用する場合には, それらの解離による溶鋼中への O の供給が問題となる.

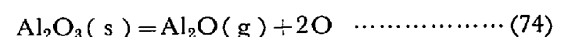
また同様な反応であるが, 溶鉄と耐火物とのあいだには下記のような反応がおこる<sup>44)45)</sup>. これらの反応はいず



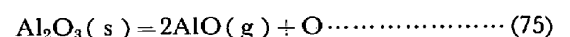
$$\Delta G^\circ = 162\,500 - 58.89T$$



$$\Delta G^\circ = 146\,750 - 49.78T$$



$$\Delta G^\circ = 298\,500 - 91.35T$$



$$\Delta G^\circ = 38\,500 - 104.22T$$



$$\Delta G^\circ = 159\,900 - 46.39T$$

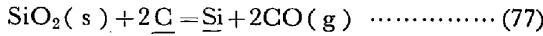
れも溶鉄中の O の活量が大きくなるほど, 金属元素または低級酸化物の平衡圧は小さくなる. RICHARDSON ら<sup>25)</sup> の計算結果によれば, 溶鉄中の [%O] 量が 0.050, 0.010 および 0.002% の場合, これらの酸化物と平衡する気体反応生成物の分圧は表 5 に示したとおりである. すなわち SiO<sub>2</sub> や MgO は溶鉄に対して化学的にかなり不安定であり, 溶鉄中における  $\underline{O}$  量の増加をきたし

表 5 溶鉄-酸化物反応における気体の平衡圧 (1600°C, mmHg)

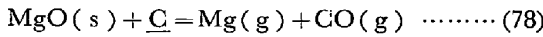
気相物質	酸化物	[%O]		
		0.050	0.010	0.002
SiO	SiO <sub>2</sub>	2.2 × 10 <sup>-2</sup>	1.1 × 10 <sup>-1</sup>	5.6 × 10 <sup>-1</sup>
Mg	MgO	8.6 × 10 <sup>-3</sup>	4.3 × 10 <sup>-2</sup>	2.2 × 10 <sup>-1</sup>
Ca	CaO	4.6 × 10 <sup>-5</sup>	2.3 × 10 <sup>-4</sup>	1.2 × 10 <sup>-3</sup>
Al <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1 × 10 <sup>-10</sup>	1.0 × 10 <sup>-8</sup>	2.6 × 10 <sup>-7</sup>
AlO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.2 × 10 <sup>-8</sup>	1.2 × 10 <sup>-7</sup>	2.6 × 10 <sup>-7</sup>
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1 × 10 <sup>-8</sup>	2.4 × 10 <sup>-7</sup>	2.6 × 10 <sup>-6</sup>

やすいことがわかる。

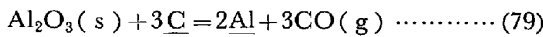
また前記のように低圧下におけるCの脱酸力は非常に大きく、したがって溶鋼の真空精錬においては、つぎのような耐火物とCとの反応<sup>44)45)</sup>をつねに考慮しなければ



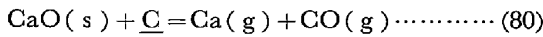
$$\Delta G^\circ = 129\,940 - 72 \cdot 13T$$



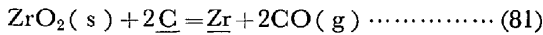
$$\Delta G^\circ = 141\,450 - 58 \cdot 95T$$



$$\Delta G^\circ = 312\,800 - 121 \cdot 91T$$



$$\Delta G^\circ = 154\,600 - 55 \cdot 56T$$



$$\Delta G^\circ = 178\,600 - 74 \cdot 22T$$

ならない。すなわちこれらの反応は真空精錬における操

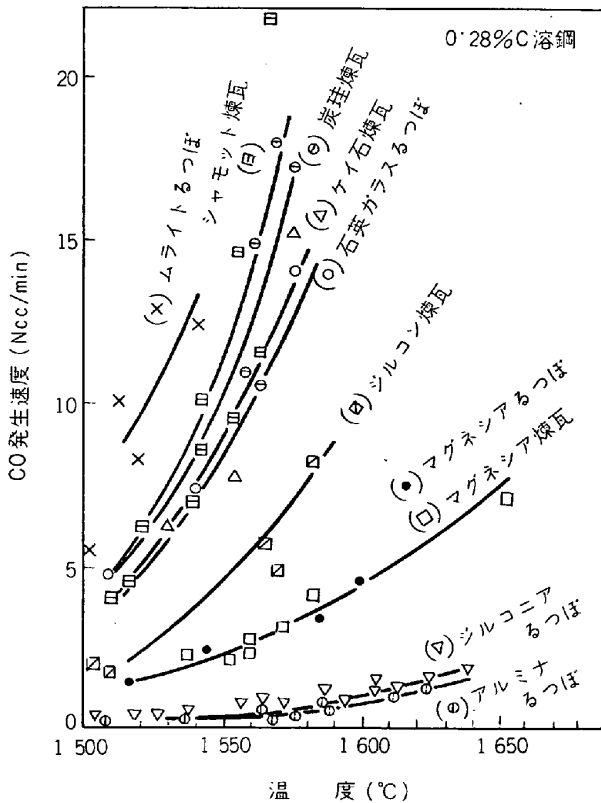


図 16 溶鋼-耐火物反応<sup>14)</sup>

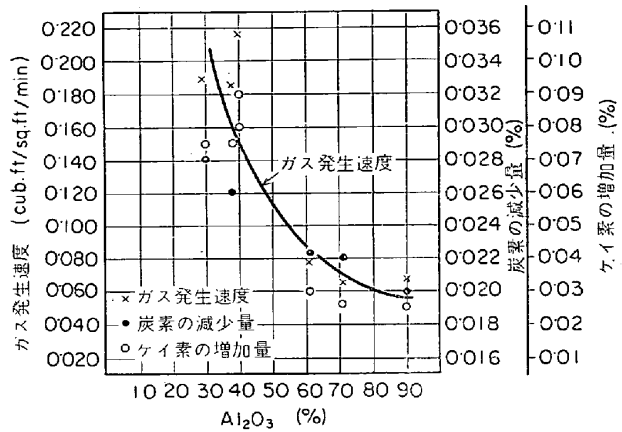
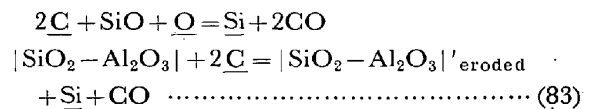
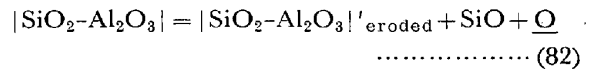


図 17 溶鋼による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系耐火材の侵食速度とそれにもなう溶鋼中の炭素の減少ならびにけい素の増加傾向

作圧が低いほど、またCの活量が大きいほど容易に進行する。この種の基本反応についてはすでに実験室的にも確認されており、その一例を示すと図 16 のとおりである<sup>47)</sup>。またマグネシア・るつぼを用い、0.2% C 鋼を真空誘導融解した BENNETT ら<sup>48)</sup>の実験結果によれば、全反応過程におけるCの減少速度は 0.006%/min であり、この間O量はほとんどかわらず 7 ± 3ppm の値を示している。このことは C-O 反応にひきつづき (78) 式または (73) 式の反応あるいは MgO(s) = Mg + O などの反応がおこることを示している。

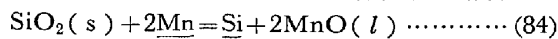
ところが溶鋼の大規模な真空処理設備に化学的にかなり安定な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub> などの耐火物を多量に使用することは経済的にもむずかしく、また作業性の点においても好ましくない。ところが SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系耐火物において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量が多くなるにしたがつて耐火物の溶鋼に対する耐食性が向上することはあきらかであり、またこの種の耐火物は製造上の難点もなく、経済的でもある。たとえば図 17 は Si を含まない SAE 1040 鋼をジルコニア・ライニングした高周波誘導炉内でとかし、その中に耐火物の試験片を浸漬し、系内を 100 μ Hg 圧に排気したのち、真空ポンプに通ずる回路をしゃ断し、系内の圧力が 100 mmHg 圧に達するまでの圧力の増加速度をはかり、耐火物を浸漬しない場合の値を空実験値として差引き、耐火物の侵食速度を求めた結果である<sup>49)</sup>。この場合の反応は (82) 式および (83) 式によるものであるが、いずれにしても溶鋼中のCによつて SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系耐火物中の SiO<sub>2</sub> 成分が還元され、溶鋼中のCが減少



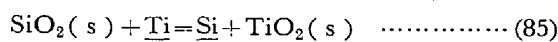
し Si が増加することを示している。この実験結果によ

れば,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の量が多いほど  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  系耐火物の溶鋼に対する化学的安定度は大きくなり,  $\text{SiO}_2$  成分の量が多くなるほど侵食速度ははやく, 溶鋼中の  $\text{Si}$  の増加もいちじるしくなる. そこで現在では耐火物の物理的性質, 製造技術ならびに経済性を考慮して, 真空脱ガス用耐火物としては 60~80% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含んだ高アルミナ質耐火物がひろく使用されるようになってきた. いっぽう比較的規模の小さい真空融解においてはマグネシア, アルミナ, ジルコニア,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  スピネルなどがよく用いられるが, 上述のような諸点から考えるとマグネシアは決して好ましい耐火物であるとはいえない.

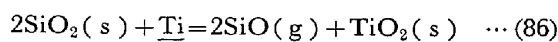
さらに耐火物の化学的な侵食は  $\underline{\text{C}}$  のみならず, (84)~(87) 式の基本反応に示したように溶鋼中の共存元素によってもおこる<sup>44)45)</sup>. たとえば  $\text{Mn}$  が存在する場合, (84)



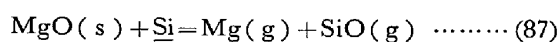
$$\Delta G^\circ = 23\,740 - 2 \cdot 17T$$



$$\Delta G^\circ = -13\,860 - 0 \cdot 16T$$

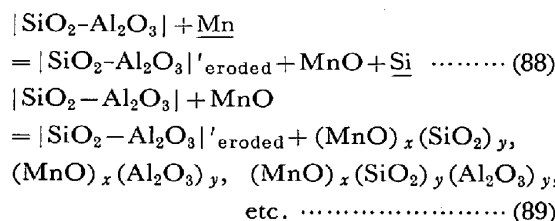


$$\Delta G^\circ = 170\,600 - 66 \cdot 15T$$



$$\Delta G^\circ = 224\,710 - 54 \cdot 50T$$

式の反応が基本となり, (88) 式および (89) 式に示したように  $\underline{\text{Mn}}$  が耐火物中の  $\text{SiO}_2$  成分を還元して耐火物を侵食し,  $\text{MnO}$  を生成し, さらにこれが耐火物と反応して複雑なケイ酸塩, アルミノ・ケイ酸塩などを生成して次第に耐火物を侵食し, 溶鋼の運動による機械的な侵食とあいまつて, しばしば巨視的な非会属介在物を生ずる<sup>50)</sup>.



なお耐火物の反応性は耐火物を構成する酸化物の化学的

な安定度だけではなく, 物理的性質たとえば気孔率, 粒度, 高温強度などにも左右され, 一般的には気孔率が大きく, また粒度が小さいほど溶鋼またはスラグに対する反応性は大きいといわれている<sup>51)52)</sup>.

以上に述べた反応は, 耐火物と同様な構成成分からなるスラグまたは非金属介在物と溶鋼とのあいだにも認められる. しかしながら溶鋼中に浮遊する非金属介在物を考えた場合, 気体生成物の関与する反応たとえば (72)~(81) 式に示したような反応のおこる可能性はほとんどない. これは前記 4 章にも述べたように,  $100\mu$  程度の粒子と同じような大きさの小気泡を考えても, それが粒子上に核生成する可能性がないことから容易に了解される.

酸化物と溶鋼の濡れは両者間の反応における有効反応界面積の大きさを規制するものであり, 濡れやすいものほどその反応性は大きい. 酸化物に対する溶鉄の濡れとして (90) 式であらわされる付着仕事  $W_{ad}$  を考え, これまでに報告されている  $W_{ad}$  の値を示すと表 6 のとおりである<sup>53)</sup>.

$$W_{ad}(\text{erg/cm}^2) = \sigma_l(1 + \cos \theta) \dots\dots\dots (90)$$

ただし  $\sigma_l$  は溶鉄の表面張力,  $\theta$  は接触角である. 酸化物に対する濡れは, 酸化物の種類, 雰囲気などの実験条件によつて異なり, また界面反応の有無や不純物の界面への吸着などによつて大きな影響をうけるので, いちがいには比較できないが, 高温下における蒸気圧が低く, 化学的に安定な酸化物ほど濡れにくいことがわかる. すなわち  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  などは  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  に比べて溶鉄との付着仕事小さく, 濡れにくい. 溶鋼中における共存元素の影響もかなり大きく, 酸素に対する親和力の大きい元素は界面に吸着されやすく, 界面活性を示す. また  $\underline{\text{Mn}}$ ,  $\underline{\text{Si}}$ ,  $\underline{\text{Ti}}$ ,  $\underline{\text{V}}$ ,  $\underline{\text{Cr}}$  などの溶質元素は耐火物と溶鉄との接触角を小さくし, 濡れやすくし,  $\underline{\text{O}}$  も同様な影響を示すが,  $\underline{\text{C}}$ ,  $\underline{\text{S}}$  はそれほど大きな影響は示さない.

### 6.3 真空脱硫反応

溶鋼中の  $\underline{\text{S}}$  は原理的には  $\text{S}_2$  または  $\text{S}(g)$  として揮発するはずであるが,  $2\underline{\text{S}} = \text{S}_2(g)$  反応における平衡圧は

表 6 各種酸化物に対する溶鉄の濡れ (付着仕事)

酸化物	付着仕事 (erg/cm <sup>2</sup> )	備 考	酸化物	付着仕事 (erg/cm <sup>2</sup> )	備 考
$\text{Al}_2\text{O}_3$	696	$\text{H}_2$ , 電解鉄 <sup>54)</sup>	$\text{ZrO}_2$	890	$\text{H}_2$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	540	$\text{He}$ , 電解鉄 <sup>54)</sup>	$\text{ZrO}_2$	1 020	$\text{He}$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1 290	0.5 atm $\text{He}$ <sup>55)</sup>	$\text{ThO}_2$	900	$\text{H}_2$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	225	$\text{He}$ <sup>55)</sup>	$\text{ThO}_2$	1 080	$\text{He}$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	485	$\text{Ar}$ <sup>55)</sup>	$\text{BeO}$	190	$\text{H}_2$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	660	$\text{He}$ <sup>56)</sup>	$\text{BeO}$	505	$\text{He}$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	~150	$\text{H}_2$ , $\text{Ar}$ <sup>57)</sup>	$\text{BeO}$	805	文献 <sup>61)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	380	$\text{Ar}$ <sup>55)</sup>	$\text{TiO}_2$	900	$\text{H}_2$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	670	$\text{He}$ , カーボニル鉄 <sup>59)</sup>	$\text{TiO}_{2-x}$	900	$\text{H}_2$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{MgO}$	460	$\text{He}$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>	$\text{TiO}_{2-x}$	700	$\text{He}$ , アームコ鉄 <sup>54)</sup>
$\text{MgO}$	780	$5 \times 10^{-5}$ mmHg <sup>60)</sup>	$\text{SiO}_2$	1 480	$\text{He}$ , カーボニル鉄 <sup>59)</sup>

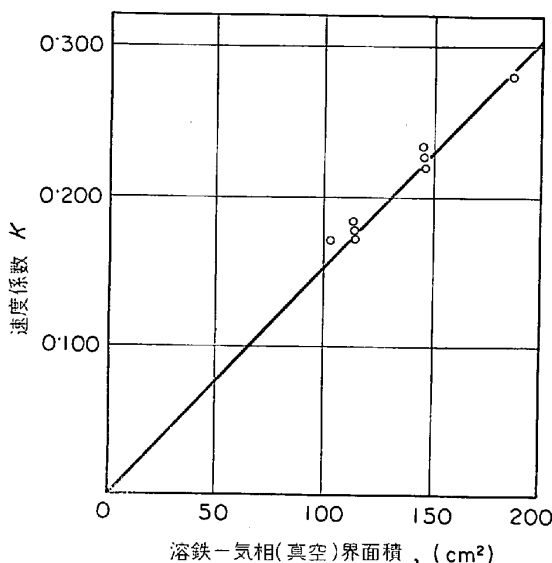
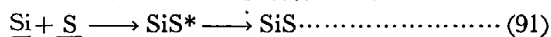


図 18 2次反応速度係数  $K$  と溶鉄-気相(真空)界面積との関係

1600°C, [%S]=0.02% のもとで  $p_{S_2}=10^{-8.5}$  atm である。また  $2S(g)=S_2(g)$  反応の平衡定数は同温度下において  $p_{S_2}/p_S^2=10^4$  であり、したがって溶鉄と平衡にある場合の  $p_S$  の値は  $10^{-6.2}$  atm すなわち  $4.8 \times 10^{-4}$  mmHg である。したがって  $S$  の活量を増加させる  $C$  や  $Si$  がかなり多量に存在する場合のほかは、上記反応による脱硫はほとんど期待できない<sup>28)</sup>。また  $C+S=CS(g)$  反応における平衡圧は 1600°C のもとで [%C]=0.1%, [%S]=0.02% の場合、 $p_{CS}=2 \times 10^{-9}$  atm にすぎず、この反応による脱硫も期待できない<sup>28)</sup>。

SEHGAL は  $Si+S=SiS(g)$  反応による真空脱硫ならびにそれによぼす  $C$  および  $P$  の影響について検討をおこなった<sup>62)63)</sup>。その結果によれば、この反応は2次反応であり、(92)式における速度係数  $K$  は図 18 に示したよ



$$-\frac{dS}{dt} = KC_{Si} \cdot C_S \dots \dots \dots (92)$$

うに溶鉄の界面積 (metal/vacuum) に比例し、界面における  $SiS$  の生成および離脱過程が律速段階であることを示した。  $C_{Si}$ ,  $C_S$  はそれぞれ  $Si$  および  $S$  の濃度 (mol/100 g) であり、活性錯合体  $SiS^*$  の活量係数を  $f^{*(3)}$  とすれば  $K$  は(93)式であらわされる。

$$K = \frac{60}{100} \cdot \frac{\rho^2 A \delta}{W} \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^2 \cdot e^{\Delta S/R} \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{f_{Si^{(3)}} \cdot f_{S^{(3)}}}{f^{*(3)}} \\ = K' \frac{f_{Si^{(3)}} \cdot f_{S^{(3)}}}{f^{*(3)}} \dots \dots \dots (93)$$

ここで  $\rho$  は溶鉄の密度 (g/cm<sup>3</sup>)、 $A$  は溶鉄-真空界面の面積 (cm<sup>2</sup>)、 $\delta$  は界面における境界層の厚さ (cm)、 $W$  は溶鉄の重量 (g)、 $k$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数、 $E$  は活性化エネルギー、 $R$  は気体定数、 $f_i^{(3)}$  は3元系における  $i$  成分の活量係数である。また4元系に

おける  $i$  成分の活量係数を  $f_i^{(4)}$  であらわすと、 $Fe(l)-Si-S-X$  系における(91)式の反応の速度係数  $K^{(X)}$  は(94)式で示され、(95)の関係が成立する。

$$K^{(X)} = K' \frac{f_{Si^{(3)}} \cdot f_{S^{(3)}}}{f^{*(3)}} \cdot \frac{f_{Si^{(4)}} \cdot f_{S^{(4)}}}{f^{*(4)}} \dots \dots \dots (94)$$

$$\frac{K^{(X)}}{K} = \frac{f_{Si^{(4)}} \cdot f_{S^{(4)}}}{f^{*(4)}} \dots \dots \dots (95)$$

SEHGAL の実験結果によれば  $X$  が  $C$  の場合、(95)式は(96)式で示され、 $X$  が  $P$  の場合には(97)式であらわされる。

$$K^{(C)}/K = e^{0.37[\%C]},$$

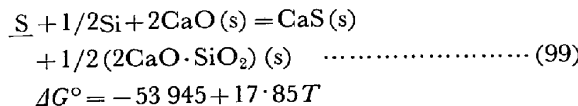
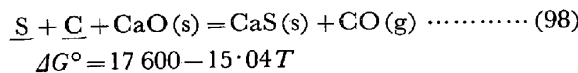
$$\log K^{(C)} - \log K = 0.16[\%C] \dots \dots \dots (96)$$

$$K^{(P)}/K = e^{-0.23[\%P]},$$

$$\log K^{(P)} - \log K = -0.10[\%P] \dots \dots \dots (97)$$

すなわち  $C$  や  $P$  はいずれも  $Si$  および  $S$  の活量を増大するが、(89)式の  $SiS^*$  の活量係数におよぼす  $C$  の影響は  $Si$  および  $S$  の活量係数におよぼす影響よりも小さく、したがって  $C$  が存在することにより反応速度が増大する。いつばう  $P$  が存在する場合には、 $SiS^*$  の活量係数におよぼす影響の方が大きく、反応速度は減少するものと考えられる。また  $C$  および  $P$  は(91)式の反応には直接関与せず、したがって  $C$  および  $P$  の濃度は変わらないが、実際にはしばしば  $C$  濃度の減少が認められる。これは耐火物と  $C$  との反応によるものである。

一般に溶鋼の真空精錬においてはスラグを使用しないので、脱硫は非常にむずかしい。しかし WARD ら<sup>64)</sup> は石灰をライニングしたルツボを用い、低下下で  $C$  鋼および 3%Cr 鋼を融解し、 $Si$  の共存下では  $S$  量が約 0.03% からそれぞれ 0.003% および 0.006% に低下することを認めた。この場合、反応は(98)式または(99)式であらわされるが、実験値と平衡値(計算値)とを比較し、(99)式の反応が  $CaO$  による脱硫を支配すると結論している。



また VOLKOV ら<sup>65)</sup> は 2~3% の  $CaO$  を融解原料とともに誘導炉(500 kg容)内に挿入し、真空融解した場合、脱硫はとけ落ちままでに進行し、 $S$  量は 0.002~0.004% までさがること示した。しかしながら脱硫に際しては溶鋼中の  $O$  量をなるべく低くする必要があり、 $C$  量が 0.05% 以下の場合には  $O$  量が約 0.003% をこえると復硫がおこるといわれている。

6.4 真空精錬反応におよぼす攪拌の影響

溶鋼内部において気泡が生成するためには、気泡芽 (embryo) が気泡核に成長するエネルギーとガス成分原子が気泡まで拡散するに要するエネルギーが必要であ

り、これらのエネルギーを勘案して、静止溶鋼中における気泡核の生成頻度を計算するとほとんど0になり、実際上気泡は生成しないことになる。これは気泡核が生成する場合の活性化エネルギーが非常に大きいためであるが、溶鋼が固体表面と接触している場合とか、溶鋼中に固体を添加することによってこのエネルギーを小さくすることができ、気泡核は容易に生成する。しかしながらこの場合、溶鋼にはげしい攪拌運動をあたえ、精錬反応速度の促進をはかることが必要である。

前記のように脱水素、脱窒素およびCによる脱酸反応の速度は近似的に(4)'式によつてあらわされ、比反応

$$-\frac{dC}{dt} = k_a(C - C_e) = A/V \cdot k_M(C - C_e) \dots \dots (4)'$$

面積  $A/V$  と物質移動係数  $k_M$  との積で示される速度係数(物質移動容量係数)  $k_a$  と反応成分の濃度差  $(C - C_e)$  との相乗積に比例する。しかしながら実際には、反応成分の濃度は初期条件として与えられる場合が多く、したがつて反応界面における濃度差がきまつてくるので、精錬をすみやかに起こすためには  $A/V$  と  $k_M$  の値を効果的に増大させることが必要である。精錬反応の速度に決定的な影響を与える因子は、もちろん真空精錬の形式装置の構造および操業条件によつてことなるが、もつとも重要な因子は溶鋼の攪拌またはその流動状態にはかならない。

溶鉄の脱ガス反応速度におよぼす攪拌の影響についてはかなり検討がおこなわれており、その一例を示すと図19のとおりである<sup>20)</sup>。これはつぼ内の溶鉄を攪拌した場合の脱窒素過程を測定した結果であり、攪拌器の回転数を大きくすると脱窒素速度係数は増大し、300 rpmの場合には高周波誘導融解の場合に匹敵した結果がえら

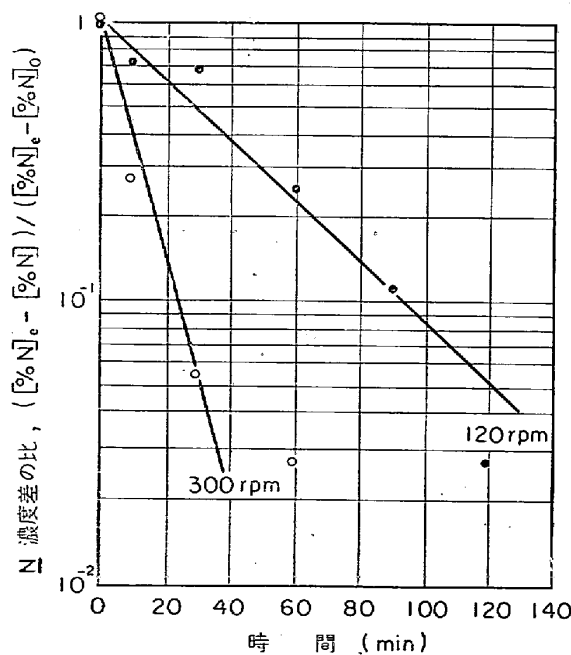


図 19 溶鉄からのN放出におよぼす攪拌の影響

れている。攪拌により速度係数が増大するのは、ガス成分が拡散によつて移動する溶鉄側の境膜層の厚さ  $\delta$ 、平均接触時間  $\theta$  が小さくなり、また界面の更新率  $S$  が大きくなるためであり、 $\delta$ 、 $\theta$  および  $S$  の値は溶鉄の攪拌状態および速度によつて著しく左右されることがわかる。

$\delta$  の値と溶鉄の流れとの関係を定量的に検討した<sup>2, 3</sup>の実験結果によれば、実験値は理論値にかなりよく一致しているが、これらはいずれもかんたんな流れについての検討であり、乱流が生ずるような場合すなわち実際操業に近い条件の場合についてはまだ推定の域を脱していないのが現状である。KRAUS<sup>16)20)</sup>、MACKLINら<sup>18)</sup>は相境界面に平行な摩擦のない層流内における物質移動について、つぎのような考察をしている。すなわち微小の溶鉄が内部から界面に移動してきて気相と接し、ある時間を経過したのち、ふたたび溶鉄内部にもどつていくまでに、ガス成分が境膜層内を移動するというモデル(浸透モデル)を考え、Fickの第2法則を適用して(100)式の関係を導いている。(100)式と(4)'式とを比較すると前記のように  $k_M = 2\sqrt{D \cdot u / \pi \cdot l}$  であり、したがつて  $\delta$  は(101)式で示される。この関係は溶鋼の流動をともな

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{A}{V} \cdot 2\sqrt{\frac{Du}{\pi l}} (C - C_e) \dots \dots (100)$$

$$\delta = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi D l}{u}} \dots \dots (101)$$

う誘導融解炉などにおける脱ガス反応の解析に適用することができる。誘導融解炉では磁場で生ずる力によつて溶鉄が攪拌され、その流れの模様を図示すると図20のとおりである。この場合、溶鉄界面の流れの平均速度  $u$  (cm/sec) は近似的に(102)式および(103)式であらわされる。ここで  $g$  は重力定数 (cm/sec<sup>2</sup>)、 $\mu$  は相対透

$$u = \frac{1}{2} \sqrt{2 g h} \dots \dots (102)$$

$$h = 31.6 \sqrt{\frac{\mu}{w f}} \cdot \frac{Y}{F} \cdot \frac{1}{\rho} \dots \dots (103)$$

磁率、 $w$  は溶鉄の比抵抗 ( $\Omega \text{ mm}^2/\text{m} : \Omega \text{ cm} \cdot 10^{-4}$ )、 $f$  は

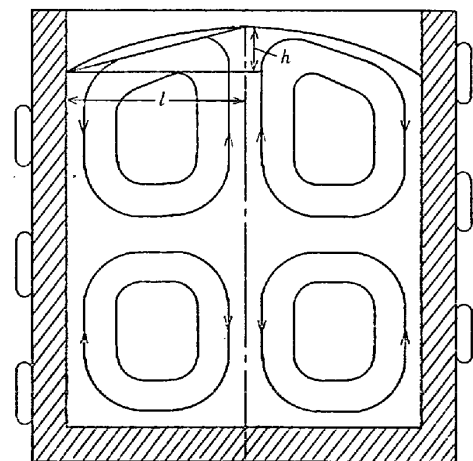


図 20 誘導溶解炉内の流れの状態



表 7 脱窒反応速度係数の理論値と実測値

温度 (°C)	u (cm/sec)		$k_M^N$ (cm/sec)		$\delta$ (cm)	
	理論値	実測値	理論値	実測値	理論値	実測値
1 600	29	20	$20.6 \times 10^{-3}$	$14.5 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$
1 700	32	20	$23.8 \times 10^{-3}$	$17.3 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-3}$

周波数, Yは誘導出力(KW), Fは溶鉄の側面積(cm<sup>2</sup>), ρは溶鉄の密度(g/cm<sup>3</sup>)である. これより求めたuの値を用い, 脱窒素反応におけるk<sub>M</sub>の値を算出した結果の一例を示すと表7のとおりである<sup>20)</sup>. 理論値が近似計算にもとづくものであることを考慮すれば, 実験値と理論値とはかなりよく一致しており, KRAUS, MACKLINらによつてとりあつかわれた物質移動モデルは実際の状態をかなり適確に説明しているともいえる.

ここでふたたび(4)'式におけるk<sub>M</sub>のもつ意味を考えてみると, k<sub>M</sub>の値を大きくするためにはまず拡散係数Dが大きいことはもちろんであるが, 溶鋼の流れの速度uが大きく, 溶鋼が界面に滞在しているあいだに通過する距離lが小さいことが必要である. ここでl/uの値は溶鉄が界面に滞在する時間をあらわしており, したがつて結局, 溶鉄の循環をひんばんにおこなわせ, l/uの値をできるだけ小さくすることが脱ガス精錬反応を促進するもつとも主要な条件の一つである. しかしながら溶鋼の循環をたんにひんばんにおこなつても物質移動の速度にはおのずから限界があり, それ以上の効果は望めない. したがつてさらに精錬速度を増大するためには, 乱流をともなつた攪拌をおこない, 反応表面積の拡大と気泡核の生成および成長を促がすことが必要である.

また脱水素や脱窒素反応はC-O反応にともなうCO気泡中へのHまたはNの拡散によるところも大きく, したがつてアルゴンやヘリウムなどの不活性気体を吹込んで溶鉄を効果的に脱ガスすることもできる. この場合にも気体吹込みによる溶鋼の攪拌状態が精錬効果を決定する一つの要素となる. なお真空精錬過程にあるいは処理後における合金元素や添加剤を効果的かつ均一に加えることができるという意味においても, 溶鋼の攪拌は規模が大きくなればなるほどその重要性をおびてくる.

6.5 真空アーク融解

真空アーク融解法における金属の融解機構は真空誘導融解法と趣きを異にし, その精錬機構も非常に複雑であるが, だいたいつぎのような過程で精錬がおこなわれる.

- (1) 超高温アーク内における脱ガス反応, C-O反応, 蒸発反応ならびに融滴表面への非金属介在物の分離およびその解離反応
- (2) 溶鋼プール内における脱ガス反応, C-O反応, 蒸発反応および非金属介在物の浮上分離
- (3) 水冷ルツボを使用する強制冷却凝固による凝固組織の緻密化および均一化

真空アーク融解時におけるこれらの過程を概念的に示すと図21のとおりであり, 電極と溶鋼プールとのあい

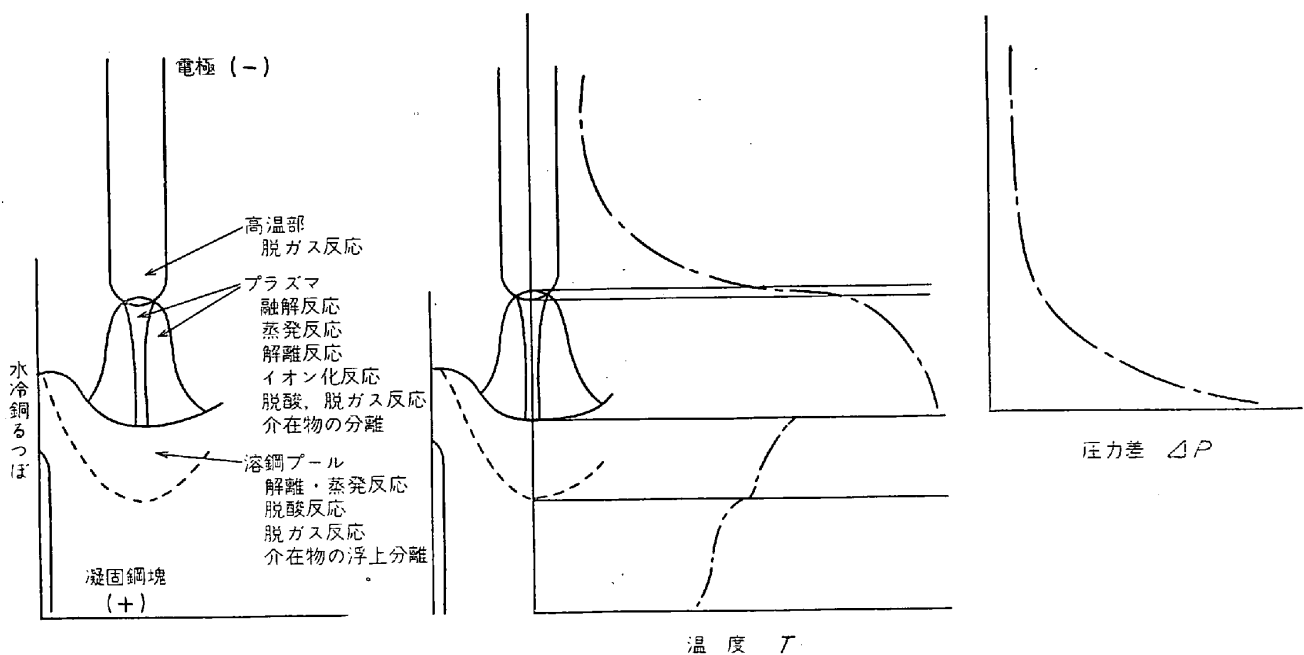


図21 消耗電極式真空アーク融解過程の概念図

だにはいわゆるアーク・プラズマが形成され、その温度は 2700°~4500°C であるといわれている<sup>66)67)</sup>。炉内圧力が約 0.1 mmHg 圧以上の場合にはアーク・キャリアは炉内の雰囲気ガスであるが、それよりも圧力が低い場合にはおもに質量の大きい金属蒸気がアーク・キャリアになる。電極は陽イオンの衝突、アーク・ゾーンに存在する高温ガスや蒸気による熱の輻射と伝導、溶鋼プール表面からの熱輻射、電極自体におけるジュール効果などによつて加熱され、またアーク・エネルギーは電極の先端に集中するので、これらの熱量によつて電極は融解し、先端のあらゆる面に小さい融滴を形成する。電極先端の表面は溶鋼の表面張力、アークによつて受ける力および電磁気的力によつてきまるうすい溶融膜でおおわれ、膜から生ずる融滴は金属蒸気に囲まれた粒滴となつて陽極側の溶鋼プールに落下する。この過程は時間的には比較的短い、プラズマ内の温度が非常に高く、しかも圧力が低いので上記(1)項に挙げたような精錬反応が容易に進行する。溶鋼プール内の温度はそう高いものではなく、通常その融点より数 10°~300°C 高い程度であり、融解電流をふやしても温度はあまり上昇せず、温度は鋼の化学成分組成、溶鋼プールの大きさによつてきまり、プール内では上記(2)項に挙げたような精錬反応がおこる。しかしながら真空アーク融解における精錬効果は電極の融解速度、溶鋼プールの大きさおよび深さ、融体に保持される時間、プール内における溶鋼の運動状態、真空度などにいちじるしく影響される。

真空アーク融解においては電圧の変動範囲はせまく、使用電力はほとんど融解電流によつてきまる。電極の消耗速度すなわち融解速度と融解電流との間には図 22 に示したような関係があり、電極材の融点が高いほど勾配が大きいといわれている。また溶鋼プールの深さは(104)式<sup>68)</sup>または(105)式<sup>71)</sup>であらわされる。ここで  $h$  は溶鋼プールの中心部における深さ (mm)、 $d_E$  は電極の直径

$$h = 145 \frac{d_E}{d_I} (I-a)^{0.6} \dots\dots\dots (104)$$

$$h = 57.2 I^{0.745} \dots\dots\dots (105)$$

(mm)、 $d_I$  は鑄塊の直径 (mm)、 $I$  は融解電流 (KA)、 $a$  は定数であり、 $h$  は  $I$  が増すにつれて深くなる。溶鋼プールの体積  $V$  (mm<sup>3</sup>) と  $I$  との間には(106)式に示し

$$V = 58 d_E \cdot d_I (I-a)^{0.6} \dots\dots\dots (106)$$

たような関係がほぼ成立<sup>69)</sup>し、また溶鋼プールに落下した粒滴が溶融状態に留まっている時間は、当然溶鋼プールの中心部ではもつとも長く、水冷するつぼと接する部分では實際上 0 であるが、その平均滞留時間  $\tau$  (min) は(107)式<sup>71)</sup>または(108)式<sup>70)</sup>で、最大滞留時間  $\tau_{max}$  (min) は(109)式<sup>69)</sup>であらわされる。ここで  $\rho$  は溶鋼の密度

$$\tau = 1.378 \times 10^{-3} (d_I^2 \cdot \pi \cdot \rho / k' \cdot I^{0.396})^{0.6905} \dots\dots\dots (107)$$

$$\tau = \frac{2}{3} \cdot \frac{h}{l} \left( \frac{A'}{A} - 1 \right) \dots\dots\dots (108)$$

$$\tau_{max} = 200 d_E \cdot d_I \cdot \rho \frac{(I-a)^{0.6}}{I^{(1+\beta)}} \dots\dots\dots (109)$$

(g/cm<sup>3</sup>)、 $k'$  は定数 (0.5~0.7)、 $l$  は電極の降下速度 (mm/min) であり、 $l = 0.39 I - 4.3$ 、 $A'$  はるつぼの断面積 (mm<sup>2</sup>)、 $A$  は電極の断面積 (mm<sup>2</sup>) である。

なお水冷するつぼ壁と直接接触しているのは溶鋼プール表面の周辺だけであり、したがって電流はおもに溶鋼プールの表面を通つてるつぼ壁に放射状に流れる。その結果、溶鋼が電磁的にるつぼ軸のまわりを回転し、精錬反応の促進に寄与するという特長がある。そのほか真空アーク融解法における精錬効果は使用する電極材の精錬状態や脱酸の程度に左右される場合が多く、そこで凝固組織の均一化とあいまって真空アーク融解を繰返しおこなつたり、真空誘導融解法によつてつくつた電極材を真空アーク融解する方法などがよく採られている。

7. 結 言

以上、溶鋼の真空精錬の理論についてかんたんにその概要を述べたが、この理論の体系化を図るにはまだ多くの問題点が残されており、今後の研究にまつべき点が多い。なお最近、真空誘導融解法、真空アーク融解法、流滴脱ガス法、吸上げ脱ガス(DH)法、循環脱ガス(RH)法、不活性ガス吹込み脱ガス法などに関するプロセスの反応工学的な研究が活発におこなわれるようになり<sup>8)29)74)75)76)</sup>、かなりの成果がえられているが、この点については別の機会にゆずりたい。

終わりに臨み、本稿の作成に際し、多大のご指導とご便宜を賜つた当社中央研究所所長、西原 守博士に深く感謝する次第である。

文 献

1) W. C. W. ARSEM: Trans. Amer. Electrochem. Soc., 9(1906), p. 154

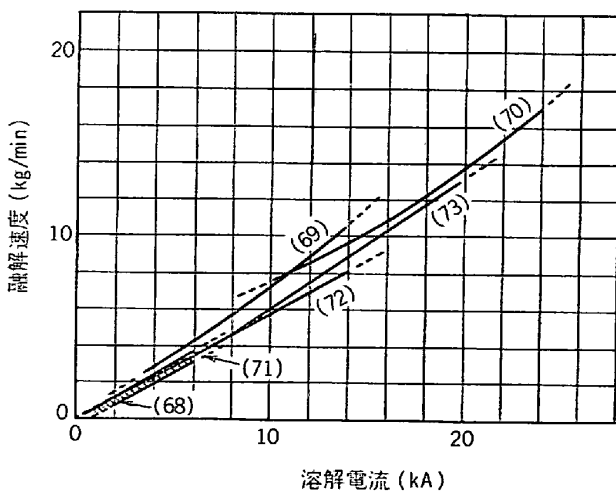


図 22 融解速度と融解電流との関係  
備考：( )内の数字は文献番号を示す。

- 2) Blast. Furn. Steel Pl., (1964) Feb., p. 163
- 3) 成田: 神戸製鋼技報, 15(1965) 3, p. 200; 4, p. 261
- 4) 高尾: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1202
- 5) A. TIX: Stah u. Eisen, 76(1956), p. 61
- 6) F. HARDERS, H. KNÜPPEL, and K. BROTZMANN: Stahl u. Eisen, 76(1956), p. 1721
- 7) H. TIELMANN and H. MASS: Stahl u. Eisen, 79(1959), p. 276
- 8) 日本鉄鋼協会, 特殊鋼部会報告“鋼の真空溶解および真空脱ガス法の進歩”(1969)
- 9) J. CHIPMAN and J. F. ELLIOTT: Elect. Furnace Steelmaking, vol. II (1963), p. 95
- 10) 日本鉄鋼協会・日本金属学会編: “鉄鋼材料便覧”(1967), 丸善株式会社
- 11) M. WEINSTEIN and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 382
- 12) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 729
- 13) 松下, 盛, 不破, 館, 森, 瀬川: “冶金物理化学”(1970), 丸善株式会社
- 14) W. G. WHITMAN: Chem. Met. Eng., 29(1923), p. 146
- 15) R. HIGBIE: Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 31(1935), p. 365
- 16) Th. KRAUS: Z. Elektrochem., 57(1953), p. 646
- 17) Th. KRAUS: Trans. Vac. Met. Conf., (1963), AVS, Boston Mas., (1964)
- 18) E. S. MACHLIN: Trans. Met. Soc. AIME, 218(1960), p. 314
- 19) P. V. DANCKWERTS: Ind. Eng. Chem., 43(1951), p. 1460
- 20) H. KNÜPPEL and F. OETERS: Arch. Eisenhüttenw., 33(1962), p. 729
- 21) Th. KOOTZ: Stahl u. Eisen, 79(1959), p. 135
- 22) G. NAESER and W. SCHOLTZ: Stahl u. Eisen, 79(1959), p. 137
- 23) W. A. FISCHER and A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 31(1960), p. 215
- 24) R. D. PELKHE and J. F. ELLIOTT: Trans. Met. Soc. AIME, 227(1963), p. 844
- 25) “Basic Open Hearth Steelmaking” 3rd edition (1964), AIME
- 26) “ $\underline{O} + \text{CO} = \text{CO}_2$ ,  $\underline{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ ,  $\underline{C} + \underline{O} = \text{CO}$  反応の平衡に関する推奨値”(1961), 日本学術振興会, 製鋼第19委員会
- 27) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), p. 708
- 28) A. V. BRADSHAW and F. D. RICHARDSON: Iron Steel Inst., Spec. Rep., No 92 (1965), p. 24
- 29) 成田: 神戸製鋼技報, 19(1969) 4, p. 2
- 30) L. Von BOGDANDY and W. DICK: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 329
- 31) N. A. PARLEE, S. R. SEAGL and R. SCHUHMAN Jr: Trans. Met. Soc. AIME, 212(1958), p. 132
- 32) D. TURNBULL and J. C. FISHER: J. Chem. Phys., 17(1949), p. 71
- 33) L. Von BOGDANDY, W. DICK, and I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 29(1958), p. 332
- 34) M. VOLMER: Z. Elektrochem., 35(1929), p. 555
- 35) D. TURNBULL: J. Chem. Phys., 18(1950), p. 198
- 36) M. OLETTE: International Symposium on Physical Chemistry of Process Metallurgy, Preprint, (1954) April
- 37) G. R. ZELLARS, S. L. PAYNE, J. P. MORRIS and R. L. KIPP: Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), p. 181
- 38) 日立製作所: 学振第19委員会資料, (1959)
- 39) J. VERGE: Rév. Métall., 61(1964), p. 735
- 40) 萩原: 特殊鋼, 9(1959) 9, p. 80
- 41) 大同製鋼: 真空冶金分科会資料, No 74 (1960)
- 42) K. G. SPEITH: Stahl u. Eisen, 80(1960), p. 737
- 43) K. SCHWERDTFEGER: Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), p. 134
- 44) O. KUBASCHEWSKI and E. L. EVANS: “Metallurgical Thermochemistry” (1958), Pergamon Press
- 45) J. F. ELLIOTT, M. GLEISER, and V. RAMAKRISHNA: “Thermochemistry for Steelmaking” (1963), Addison-Wesley Publishing
- 46) K. M. BONAR, J. L. CUNNINGHAM, and F. H. WALTHER: Amer. Ceram. Soc. Bull., 46(1967), p. 683
- 47) 池田: 日特技報, 4(1968) 1, p. 3
- 48) G. H. J. BENNETT, et al.: JISI, 195(1960), p. 174
- 49) T. E. PERRY and J. E. FOGARTY: Central Alloy District, Republic Steel Corporation
- 50) K. NARITA: Tetsu-to-Hagané, Overseas, 3(1963) 2, p. 106
- 51) 加藤, 水田, 菱輪: 名工試報告, 11(1962), p. 263
- 52) 郡司, 光田: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1287
- 53) 成田, 尾上: 溶鋼溶滓部会シンポジウム資料(第4回), (1968)
- 54) M. HUMENIK and W. D. KINGERY: J. Amer. Ceram. Soc., 37(1954), p. 18
- 55) F. A. HALDEN and W. D. KINGERY: J. Phys. Chem., 59(1955), p. 557
- 56) B. C. ALLEN and W. D. KINGERY: Trans. Met. Soc. AIME, 215(1959), p. 30
- 57) P. KOZAKEVITCH and G. URBAIN: Mém. Sci. Rev. Mét., 58(1961), p. 401; p. 517; p. 931
- 58) B. V. TSAREVSKII and S. I. POPEL': Izv. VUZov., Cher. Met., (1960) 8, p. 15; p. 12; Fiz. metalov., 13(1962), p. 451
- 59) S. E. VOLKOV, V. A. MCHEDLISHVILI, and A.

- M. SAMARIN: Izv, ANSSR, OTN. (1962) 5, p. 69
- 60) W. M. ARMSTRONG, A.C.D. CHALADER and D. J. ROSE: Trans. Met. Soc. AIME, 227 (1963), p. 1109
- 61) V. N. EREMENKO, Yu.N. IVASHCHENKO, V. I. NIZHENKO and V. V. FESENKO: Izv. ANNSR, (1958) 7, p. 1
- 62) V. D. SEHGAL: JISI, (1969) Jan., p. 95
- 63) V. D. SEHGAL: JISI, (1970) Aug., p. 760
- 64) R. G. WARD et al: JISI, 195(1960) 5, p. 75
- 65) S. E. VOLKOV et al.: Stal in English, (1965) 2, p. 115
- 66) R. F. BUNSHAH: "Vacuum Metallurgy" (1958), Reinhold Publishing
- 67) W. W. DYRKGAZ: Iron Age, 176 (1955), p. 75
- 68) K. BUNGARDT and H. VOLLMER: Stahl u. Eisen, 82(1962) 7, p. 401
- 69) F. SPERNER and G. PERSSON: Stahl u. Eisen, 82(1964)16, p. 1099
- 70) 川崎製鉄: 特殊鋼部会資料, (1966)
- 71) K. BUNGARDT and K. TRÖMEL: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964)8, p. 725
- 72) 日本特殊製鋼: 特殊鋼部会資料, (1966)
- 73) K. C. BARRACLOUGH: Steel Times, 188(1964) 4492, p. 376
- 74) J. R. MIDDLETON and D.A.R. KAY: JISI, (1970), Nov., p. 989
- 75) J. D. SHARP: Iron Steel Inst., Spec Rep., No 92 (1965), p. 50
- 76) Th. KRAUS and O. WINKLER: Iron Steel Inst. Spec. Rep., No 92(1965), p. 45