

# 減圧下における高炭素溶鉄中の銅の蒸発速度

陳 曉煜\*・伊藤 直子\*<sup>2</sup>・中島 邦彦\*<sup>2</sup>・森 克巳\*<sup>2</sup>

Evaporation Rate of Copper in High Carbon Iron Melt under Reduced Pressure

Xiaoyu CHEN, Naoko ITO, Kunihiko NAKASHIMA and Katsumi MORI

**Synopsis** : For clarifying the evaporation behavior of copper from liquid iron, the evaporation rate of copper has been studied under reduced pressures of several hundred Pa in the temperature range from 1723K to 1823K. Also, the effect of alloying element on the evaporation rate were examined.

The experimental results obtained are summarized as follows :

- (1) The first order rate equation can be applied to the change of copper content in iron with time, and then the evaporation rate of copper increased with decreasing the pressure. This fact indicates that the mass transport step in the gas phase is a rate determining step under the present experimental conditions, because the mass transfer coefficient in the gas phase is inversely proportional to pressure.
- (2) The apparent activation energy for removal rate of copper was calculated to be about 230 kJ/mol including the enthalpy change for the copper evaporation.
- (3) The evaporation rate of copper was promoted by adding sulfur, but the additions of nickel or chromium lead to the decrease of the evaporation rate of copper.

**Key words** : reaction kinetics ; copper ; evaporation ; alloying element ; mass transfer ; tramp element ; Fe-C melt ; impurity.

## 1. 緒言

近年、省エネルギーや環境保護の観点から、より多くの鉄スクラップのリサイクルが要望されているが、リサイクルの問題点の一つは不純物として混入してくるトランプエレメントの除去である。銅、錫、ニッケルなどトランプエレメントの多くは酸素との親和力が鉄のそれより小さいため、従来の酸化精錬では鉄の優先酸化が生じ、除去することは非常に難しい。今後、スクラップの使用量はより一層増加し、かつ、スクラップの品位は低下することが予想されるため、不純物の除去法に関して研究が活発に行われているが、未だに有効な方法は確立されていない<sup>1)</sup>。

銅は鋼にとって有害な元素であり、銅の含有量が高くなると、球状黒鉛鑄鉄の黒鉛球状化を阻害し、また、鋼の熱間脆性に影響し、鋼塊や連続鑄片に表面欠陥の原因となる。また、鋼材性能、例えば、深絞り、めっきなどにも悪影響を与える<sup>2)</sup>。銅は多くの場合自動車、家庭電気製品など、多くの工業製品中に電気部品として含まれ、スクラップの汚染源として最も問題になる元素の一つである。

鉄スクラップ中に混在する銅の除去法としてスクラップを鉄の融点以下の低温で処理し、銅のみを低融点の融体に選択的に溶解分離する方法<sup>3)</sup>がある。一方、鉄と合金化した銅の除去として、硫化物フラックスあるいは低融点金属と

溶鉄間の分配反応の利用が試みられているが、分配値が小さいため、実用面では多量のフラックスの使用が必要となるなどの問題がある。

鉄の蒸気圧に比べて銅の蒸気圧は大きいので、この蒸気圧差を利用した溶鉄中の銅の蒸発分離法は熱力学的観点からは有効であるが、実用上は、除去速度が問題となる。これまでも、高真空下での銅の蒸発挙動についていくつかの研究<sup>4)~7)</sup>がなされており、高真空下での銅の除去速度は溶鉄表面での蒸発過程などで律速されることが報告されている。しかし、既設の鋼の真空脱ガス法で利用されている100 Pa (約1 mmHg) 程度の減圧下での銅の蒸発挙動に関する研究は少ないように思われる。

そこで、本研究では数100Pa程度の減圧下での高炭素溶鉄からの銅の蒸発挙動を明らかにする目的で銅の蒸発速度に及ぼす圧力、温度の影響を調べ、さらに硫黄、ニッケル、クロムの共存元素の影響について調べた。

## 2. 実験方法

用いた実験装置の概略をFig. 1に示す。反応管は内径75 mm、長さ500mmの石英管で、その両端には黄銅製の水冷キャップを取り付け、炉内雰囲気調整を可能とした。鉄試料の溶解保持にはアルミナるつぼ(内径40mm、高さ150

平成7年4月26日受付 平成7年7月24日受理 (Received on Apr. 26, 1995; Accepted on July 24, 1995)

\* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

\* 2九州大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

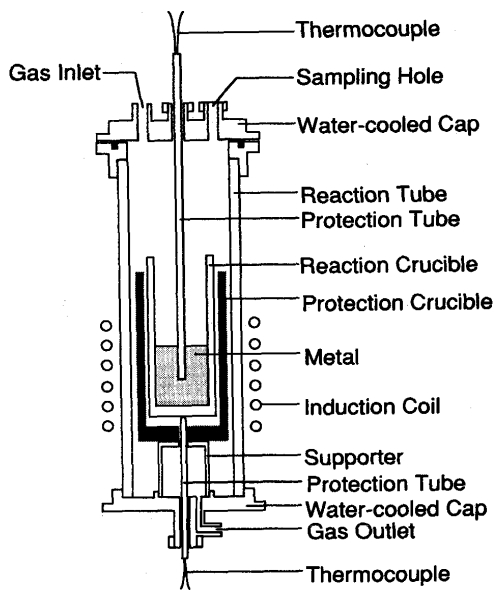


Fig. 1. Experimental apparatus.

mm)を用いた。测温は炉上部より直接溶湯中に挿入したPt-13%Rh熱電対で行った。

鉄試料としては電解鉄、電解銅、炭素及び硫化鉄、電解ニッケル、電解クロムを目的組成に配合し予備溶製したものを用いた。実験条件をまとめてTable 1に示す。

約200gのメタル試料をるつぼの中に入れて、炉内をArガスあるいは窒素ガスで置換後、加熱溶解した。実験温度に

達すると回転ポンプで炉内を所定の圧力まで減圧し、所定時間保持後、分析試料の採取のため炉内にArあるいは窒素(以後、このガスを充填ガスと呼ぶ)を導入し、炉内を大気圧とした後、上部の試料採取口から石英細管でメタル試料を吸引採取した。その後、再び減圧し、同様の操作を数回繰り返した。採取試料について銅、炭素、硫黄、クロムとニッケルの分析を行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 速度式

溶鉄中の不純物元素*i*の蒸発物質が単原子気体の場合、蒸発反応は(1)式で表される。

$$\dot{i} = i(g) \dots\dots\dots (1)$$

溶鉄中の不純物元素*i*の蒸発過程は次の3つの素過程からなっている。

- 1) 溶鉄中の溶質元素の移動,
- 2) 気-液界面での蒸発反応,
- 3) 気相中の蒸発物質の移動,

溶鉄中及び気相中の物質移動速度に境膜説を用い、蒸発速度にLangmuirの式を用いると、各素過程の速度は(2 a), (3 a), (4 a)で与えられる。

$$\dot{n}_m = Ak_m (C_i^m - C_i^g) \dots\dots\dots (2 a)$$

Table 1. Condition and result of the experiments.

Heat No.	Temp(K)	P <sub>t</sub> (Pa)	[Cu%] <sub>0</sub>	[C%] <sub>0</sub>	[%S] <sub>0</sub>	[Ni%] <sub>0</sub>	[Cr%] <sub>0</sub>	R <sub>Cu</sub> (g·cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
Cu-11	1723	4	0.897	3.76	0	0	0	9.28×10 <sup>-6</sup>
Cu-22	1773	4	0.908	3.73	0	0	0	1.34×10 <sup>-5</sup>
Cu-53			1.005	3.68				2.22×10 <sup>-5</sup>
Cu-62			0.969	3.83				1.94×10 <sup>-5</sup>
Cu-55N			1.040	3.93				2.51×10 <sup>-5</sup>
Cu-27	1773	267	0.759	4.29	0	0	0	2.24×10 <sup>-5</sup>
Cu-30		1067	0.822	3.85				1.01×10 <sup>-5</sup>
Cu-5		101325	0.917	3.80				1.08×10 <sup>-6</sup>
Cu-63N		101325	0.895	3.83				6.94×10 <sup>-7</sup>
Cu-13	1823	533	0.917	3.68	0	0	0	2.03×10 <sup>-5</sup>
Cu-10	1873		1.039	3.78				3.18×10 <sup>-5</sup>
Cu-19	1773	533	0.921	3.80	0.010	0	0	1.87×10 <sup>-5</sup>
Cu-26			0.693	3.70	0.017			1.24×10 <sup>-5</sup>
Cu-33			0.878	3.79	0.025			1.89×10 <sup>-5</sup>
Cu-28			0.910	3.82	0.092			1.17×10 <sup>-5</sup>
Cu-29			0.904	3.78	0.280			2.59×10 <sup>-5</sup>
Cu-32			0.935	3.74	0.309			2.50×10 <sup>-5</sup>
Cu-41	1773	533	0.972	3.91	0	9.61	0	1.50×10 <sup>-5</sup>
Cu-42			0.895	3.93		5.73		1.68×10 <sup>-5</sup>
Cu-40N			0.724	3.82		5.53		2.18×10 <sup>-5</sup>
Cu-46	1773	533	0.885	3.89	0	0	9.50	1.45×10 <sup>-5</sup>
Cu-56N			0.989	3.68			8.38	2.02×10 <sup>-5</sup>
Cu-47			0.813	3.99			5.19	1.69×10 <sup>-5</sup>
Cu-50			0.990	3.56			6.69	1.50×10 <sup>-5</sup>
Cu-49			0.734	3.72			18.4	1.66×10 <sup>-5</sup>

The letter "N" in Heat No. means that the furnace was filled by N<sub>2</sub> for Ar in other heats to take metal samples.

$$k_m = \frac{D_m}{\delta_m} \dots\dots\dots (2b)$$

$$\dot{n}_v = Ak_v(p_i^s - p_i^f) \dots\dots\dots (3a)$$

$$k_v = \alpha \sqrt{\frac{1}{2\pi RTM_i}} \dots\dots\dots (3b)$$

$$\dot{n}_g = Ak_g(C_i^s - C_i^b) \dots\dots\dots (4a)$$

$$k_g = \frac{D_g}{\delta_g} \dots\dots\dots (4b)$$

ここで  $C_i$ ,  $p_i$  は成分  $i$  のモル濃度 (mol/cm<sup>3</sup>) 及び平衡する蒸気圧 (Pa),  $A$  は溶鉄の表面積 (cm<sup>2</sup>),  $k_m$ ,  $k_g$  はそれぞれ溶鉄中及び気相中の物質移動係数 (cm/s) で,  $k_v$  は気-液界面での蒸発反応速度係数 (mol/s·cm<sup>2</sup>·Pa),  $\delta_m$ ,  $\delta_g$  はそれぞれ溶鉄中および気相中の反応境界層の厚さ (cm),  $D_m$ ,  $D_g$  はそれぞれ溶鉄中および気相中の拡散係数 (cm<sup>2</sup>/s),  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度 (K),  $M_i$  は不純物  $i$  のモル量 (g/mol) である。  $\alpha$  は凝縮係数であり, ここでは  $\alpha = 1$  と仮定する。添字  $m$ ,  $s$ ,  $s'$ ,  $b$  は溶鉄バルク, 溶鉄側界面, 気相側界面, 気相バルクを意味する。

(1) 式の蒸発反応の平衡定数  $K_G$  を使い, 理想気体として, 濃度の単位を圧力で統一的に表すと, (2a), (4a) 式は (2c), (4c) 式に変換される。

$$\dot{n}_m = AK_M(p_i^m - p_i^s) \dots\dots\dots (2c)$$

$$K_M = k_m \frac{\rho n_t}{100 \gamma_i K_e} \dots\dots\dots (2d)$$

$$\dot{n}_g = AK_G(p_i^s - p_i^b) \dots\dots\dots (4c)$$

$$K_G = \frac{1}{RT} k_g \dots\dots\dots (4d)$$

ここで,  $\gamma_i$  はラウール基準での不純物  $i$  の活量係数である。気相バルク中の不純物元素  $i$  の分圧  $p_i^b$  は 0 とみなすと, 不純物  $i$  の総括的な速度式は, (5) 式で表される。

$$\dot{n} = A \frac{1}{\frac{1}{K_M} + \frac{1}{k_v} + \frac{1}{K_G}} p_i^m \dots\dots\dots (5)$$

見かけの総括物質移動係数  $K'$  は, (6) 式で与えられる。

$$K' = \frac{1}{\frac{1}{K_M} + \frac{1}{k_v} + \frac{1}{K_G}} \dots\dots\dots (6)$$

### 3.2 圧力の影響

温度 1773K で炉内圧力を変えた場合, Fig. 2 に見られるように圧力の低下に伴い脱銅速度の上昇が見られた。(6) 式の総括物質移動係数の中で圧力に依存する項は  $K_G$  のみであり, このことより, 本実験条件下では気相中の銅蒸気の拡散律速であると推定されるので, 銅の蒸発速度は (7) 式で表される。

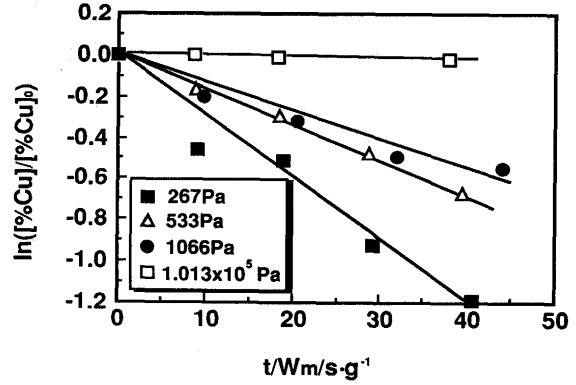


Fig. 2. Effect of furnace pressure on the rate of copper removal at 1773K.

$$\frac{dn_{Cu}}{dt} = \frac{A}{RT} k_g p_{Cu} \dots\dots\dots (7)$$

実験終了後, 溶湯に浸漬した熱電対保護管上には溶湯面から 10mm 位の箇所凝縮したメタルがあり, その化学分析の結果, 30%~90% の銅が検出され, また, りつば内壁にも銅の蒸着物がみられた。したがって, 本実験条件下で, 脱銅反応は銅原子としての蒸発過程であり, その平衡定数,  $K_{Cu}$  は (8) 式で与えられる。

$$Cu = Cu(g)$$

$$\ln K_{Cu} = \ln(p_{Cu}/a_{Cu}) = -37,530/T + 24.876^8) \dots\dots\dots (8)$$

$$p_{Cu} = p_{Cu}^0 \gamma_{Cu} X_{Cu} \dots\dots\dots (9)$$

$p_{Cu}^0$  は純銅の蒸気圧 (Pa) で,  $a_{Cu}$  はラウール基準での銅の活量である。溶鉄中の銅と平衡する蒸気圧,  $p_{Cu}$  は (9) 式で表される。

さらに, メタル中の銅濃度を質量% で表すと, (10) 式が得られる。

$$\frac{d[\%Cu]}{dt} = -100A \frac{1}{n_t RT} k_g p_{Cu}^0 \gamma_{Cu} \frac{1}{W_m} [\%Cu] \dots\dots (10)$$

ここで,  $n_t$  はメタル 100g 中の総モル数,  $W_m$  は溶鉄質量 (g) である。

ここで, 銅濃度が小さく, 炭素濃度の変化量も小さいので, 実験中  $\gamma_{Cu}$  は一定であると見なして, (10) 式を積分すると, (11) 式が得られる。

$$\ln \frac{[\%Cu]}{[\%Cu]_0} = -100A \frac{1}{n_t RT} k_g p_{Cu}^0 \gamma_{Cu} \frac{t}{W_m} = -100AR_{Cu} \frac{t}{W_m} \dots\dots\dots (11)$$

$$R_{Cu} = \frac{1}{n_t RT} k_g p_{Cu}^0 \gamma_{Cu} \dots\dots\dots (12)$$

ここで, 見かけの速度係数  $R_{Cu}$  を (12) 式で定義する。試料

採取による溶湯の重量変化を考慮して、(11)式の左辺を $t/W_m$ に対してプロットした結果、Fig. 2に見られるように、良好な直線関係が得られ、(11)式の関係が満足されることが分かる。また、図の直線の傾きより見かけの速度係数 $R_{Cu}$ を計算し、Table 1に併示した。

見かけの速度係数 $R_{Cu}$ と圧力を両対数プロットした結果をFig. 3に示す。両者の間には負の相関関係があることが分かる。 $R_{Cu}$ への圧力の影響が気相中の拡散係数への影響のみであれば傾きはほぼ $-1.0$ となるはずであるが、測定値は $-0.65$ と若干小さな傾きであった。この結果より圧力の低下とともに $\delta_g$ が若干大きくなることが予想される。図には更に同じ装置で同様の実験条件で測定した錫、アンチモンの蒸発実験結果を併示したが、 $R_{Cu}$ の絶対値は、アンチモンの場合と同じ程度であるが、錫の場合に比べると平衡する蒸気圧が小さいため、見かけの速度係数は若干小さめになっている。

溶鉄中の物質移動が律速であった別の実験結果<sup>9)</sup>を用いて(11)式の形に変換したメタル中の見かけの物質移動係数 $R_{diff}$ 及び気-液界面での蒸発反応の見かけの速度係数 $R_{vap}$ の値を同図に併示した。図より本実験結果は銅の真空下での見かけの蒸発速度係数 $R_{vap}$ や物質移動係数 $R_{diff}$ に比べて2桁近く小さな値であり、この点からも溶鉄からの銅の蒸発速度は本実験条件下では気相中の銅の拡散過程が律速段階であることが支持される。また、図より10Pa程度までの圧力低下でさらに除去速度の向上が期待できる。

液体金属中の不純物 $i$ の蒸発速度の評価にはしばしば次式の関係が使用されている。

$$-\frac{d[\%i]}{dt} = \frac{A}{V} k_i [\%i] \quad \dots\dots\dots (10a)$$

ここで、 $k_i$ は不純物 $i$ の除去速度係数(cm/s)であり、本研究での蒸発速度係数 $R_{Cu}$ との関係では、 $k_{Cu} = 100R_{Cu}/\rho_m$ となる。0.02Pa程度の高真空条件で測定したWard<sup>9)</sup>、Ohno and Ishida<sup>9)</sup>らは1873Kで、 $k_{Cu} \approx 5 \times 10^{-3}$ cm/sを得ている。これは(3a)式による計算とほぼ一致する値であり、高真空下では蒸発過程が律速段階であることを示唆している。Fe

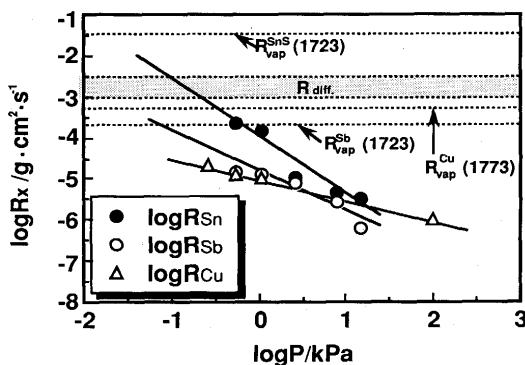


Fig. 3. Effect of pressure on the apparent rate coefficient  $R_x$  for the removal of copper and elements under reduced pressure.

-Cr-Ni合金を用いたFischer and Janke<sup>7)</sup>は温度1873K、圧力13.3~1330Paの範囲で、蒸発速度を調べ、本実験結果と同様に圧力の増大によって $k_{Cu}$ は $4 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-4}$ cm/sに低下することを示している。溶鉄組成が異なるので、速度係数の正確な比較は難しいが、Fig. 3に示した本実験結果は傾向的には従来の研究結果とも一致している。

### 3.3 温度の影響

銅の蒸発速度に及ぼす温度の影響をFig. 4に示す。銅の蒸発は大きな熱吸収を伴うので、温度の上昇に伴い除去速度が増加する。図より $\log R_{Cu}$ と $1/T$ の間には直線関係があり、アレニウスの関係が成り立つことが分かる。図の直線の傾きから見かけの活性化エネルギー $\Delta E_r$ は227kJ/molであった。

$$\ln R_{Cu} = -\Delta E_r / RT + A \quad \dots\dots\dots (13)$$

一方、 $R_{Cu}$ は(12)式で与えられるので、両辺の対数を取ると

$$\ln R_{Cu} = \ln k_g + \ln p_{Cu}^0 + \ln(\gamma_{Cu}/T) - \ln(n_i R) \quad \dots\dots\dots (14)$$

(14)式が得られ、この中では、 $k_g$ 、 $p_{Cu}^0$ 、 $\gamma_{Cu}$ が温度 $T$ の関数である。(14)式を温度で微分すると(15)式が得られる。

$$\frac{d \ln R_{Cu}}{d(1/T)} = \frac{d \ln k_g}{d(1/T)} + \frac{d \ln p_{Cu}^0}{d(1/T)} + \frac{d \ln(\gamma_{Cu}/T)}{d(1/T)} \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\Delta E_r = \Delta E_k + \Delta H_r - R \frac{d \ln(\gamma_{Cu}/T)}{d(1/T)} \quad \dots\dots\dots (16)$$

ここで、蒸発速度の見かけの活性化エネルギーは $\Delta E_r$ で表される。右辺の第1項は気相中の物質移動の活性化エネルギー $\Delta E_k$ であり、第2項は純銅の蒸発反応のエンタルピー変化 $\Delta H_r$ であり、(8)式より $\Delta H_r$ は312kJ/molとなる。さらに、第3項は $\gamma_{Cu}$ の温度変化の寄与で、溶鉄中の銅に対して正則溶液を仮定すると、この値は約50kJ/mol( $T \ln \gamma_{Cu} = \text{const}$ , 1673Kで $\gamma_{Cu} = 35.3^{10)}$ と推定される。気相中の物質移動の活性化エネルギー $\Delta E_k$ は10~20kJ/molで、かつ $d \ln T / d(1/T)$ は測定温度範囲では約15kJ/molに相当し、 $\Delta E_k$ とはほぼ相殺

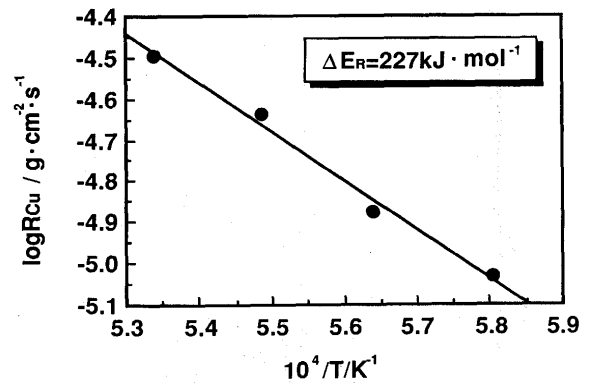


Fig. 4. Effect of temperature on the apparent rate coefficient for the removal of copper under reduced pressure (533Pa).

されるので、これらの寄与を無視すると、(15)式から $\Delta E_R$ は約270kJ/molと計算される。Fe-Cr-Ni合金から銅の蒸発に関してFischerら<sup>7)</sup>は約250kJ/molの値を報告しており、実測値は計算値よりやや小さめではあるが、実測値は妥当なものと考えられる。

### 3・4 共存元素の影響

共存元素の影響については、表面活性成分である硫黄とステンレス鋼の主要成分であるニッケルとクロムについて調べた。

#### 3・4・1 硫黄の影響

銅の蒸発速度に及ぼす溶鉄中の硫黄の影響を調べるために、1773K、533Paで、硫黄の初濃度を0~0.3%の範囲で変えて測定した結果をFig. 5に示す。

硫黄を添加した場合、もし、反応律速であるならば、表面活性な硫黄が表面に吸着し、自由表面の減少により、脱銅速度が遅くなることが予想される。しかし、本実験結果によれば、銅の蒸発速度は硫黄濃度の上昇でむしろ促進される傾向がみられた。そこで、硫黄を含む蒸気種として硫化銅があるので、熱力学データ<sup>11)</sup>を用いて各種成分の蒸気圧を試算した結果、硫化銅の蒸気圧は銅の1/100程度に過ぎなかったが、保護管に凝縮した銅を分析した結果、0.1%程度の硫黄が確認されたことから多少の硫化銅としての蒸発の可能性が考えられる。0.01Paの圧力下での真空溶解およびHe気流中でのレビテーション溶解法で鉄中の銅の蒸発速度に及ぼす硫黄の影響を調べたKatsnelsonら<sup>12)</sup>も硫黄の添加で蒸発速度係数が増大する結果を得ており、その原因として、マランゴニ効果あるいは界面反応の促進をあげている。しかし、本実験のように気相中の物質移動律速の条件では、マランゴニ効果は考えにくく、現在、硫黄添加による銅蒸発の促進効果については不明である。

#### 3・4・2 NiとCrの影響

ニッケルとクロムについては、濃度がそれぞれ10%と20%まで実験を行った。銅の蒸発速度に及ぼすニッケルとクロムの含有量の影響を前節と同様に $R_{Cu}$ と濃度の関係で、Fig. 6に示す。実験結果から、10%まで、ニッケルとクロムの

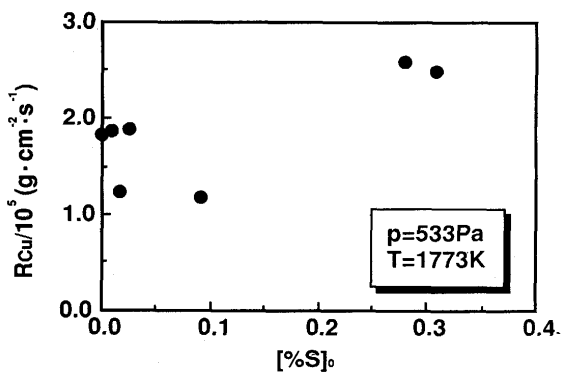


Fig. 5. Effect of sulfur content on apparent rate coefficient for removal of copper.

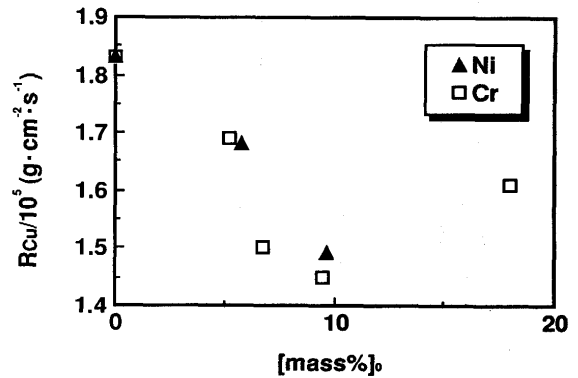


Fig. 6. Effect of nickel and chromium on apparent rate coefficient for removal of copper.

添加量が高いほど銅の蒸発速度が低くなることが分かった。

(12)式から、見かけの銅の蒸発速度係数 $R_{Cu}$ に及ぼすニッケル、クロムの影響は $\gamma_{Cu}$ への作用として与えられる。銅の活量係数に及ぼすニッケルの影響を示す相互作用係数についての測定値がないので、理論的な検討はまだ出来ないが、ニッケルは銅の活量係数を小さくするのではないかと考えられる。

溶鉄中の銅の活量係数に及ぼすクロムの相互作用助係数 $e\epsilon_{Cu}^C$ には0.018<sup>13)</sup>と-0.102<sup>14)</sup>の正負の値が報告されている。銅の蒸発速度に及ぼすクロムの影響の主なるものは、銅の活量係数への影響と見なすと、実験結果からクロムは銅の活量係数を下げる作用があると予想される。さらに20%までクロムの添加量を増大させた場合に銅の蒸発速度が高くなる結果について原因は不明である。今後溶鉄中の銅の活量係数に及ぼす第3元素の影響について測定する必要がある。

### 3・5 充填ガスの影響

Fig. 7に示すように、炉内を大気圧とするために、窒素を充填ガスに用いた場合、Arガス充填の場合より、蒸発速度の増大傾向がみられる。試料採取するために、炉内を窒素雰囲気とした際に窒素の溶解が生じ、再び減圧する過程で窒素が溶鉄から気泡となって放出され、気液界面積が増大

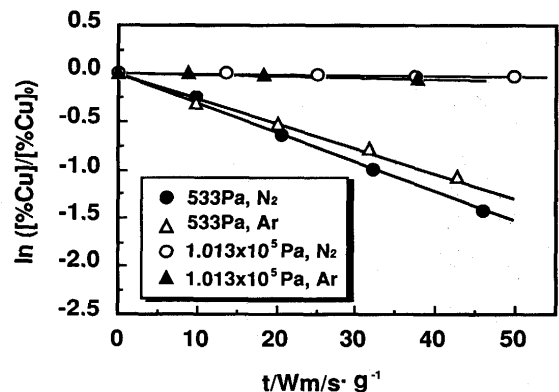


Fig. 7. Comparison of removal rates of copper when different gases were used.

したためと考えられる。

#### 4. 結言

本実験では減圧処理した場合の溶銑からの蒸発速度に及ぼす圧力、温度、共存元素及び充填ガスの影響について調べ、以下の結果が得られた。

(1) 本実験条件下では、溶銑から銅の蒸発速度は気相中の銅の拡散律速であると推定された。

(2) 圧力の低下により、銅の蒸発速度係数および気相中の物質移動係数はともに増大する。

(3) 銅の蒸発は大きな熱吸収を伴うので、温度の上昇に伴い除去速度も増加し、銅の蒸発速度の見かけの活性化エネルギーは約230kJ/molであった。

(4) 硫黄を添加した場合には、銅の蒸発が促進された。

(5) 10%までのニッケルとクロムの添加によって、銅の蒸発速度は減少した。

(6) 充填ガスとして、窒素ガスを利用した場合、銅の蒸発が若干促進された。

終わりに本研究の一部は(財)金属系材料研究開発センターからの援助で行われたことを記して感謝の意を表す。

#### 文 献

- 1) 「金属スクラップからの不純物の除去」シンポジウム予稿(日本金属学会編), (1990)
- 2) G.Van Drunen, J.K.Brimacombe and F.Weinberg: *Ironmaking and steelmaking*, **2** (1975), p.125
- 3) 森 克巳, 北原寿朗, 中島邦彦: *鉄と鋼*, **80** (1994), p.294
- 4) R.Ohno and T.Ishida: *J.Iron Steel Inst.*, **206** (1968), p.904
- 5) R.G.Ward: *J.Iron Steel Inst.*, **201** (1963), p.11
- 6) R.G.Ward and T. D.Aurini: *J.Iron Steel Inst.*, **204** (1966), p.920
- 7) W.A.Fischer und D.Janke: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **45** (1974), p.509
- 8) 溶銑, 溶滓の物性値便覧, (日本鉄鋼協会編), (1972), p.195
- 9) 森 克巳, 日和佐章一, 川合保治: *日本金属学会誌*, **44** (1980), p.1282
- 10) 王 潮, 長坂徹也, 日野光元, 萬谷志郎: *鉄と鋼*, **77** (1991), p.504
- 11) I.Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Publishers, New York (1989), p.490
- 12) A.M.Katsnelson, L.Kuchar, V.I.Kashin, Y.D.Kuzmin and G.A. Anachenko: *材料とプロセス*, **5** (1992), p.1013
- 13) H.Schenck und W.Spieker: *Arch. Eisenhüttenwes.*, **30** (1959), p.641
- 14) H.Wada: *Trans. Nat. Res. Inst. Metals*, **6** (1964), p.96