

# 鋼の真空熔解に関する基礎的考察

齋藤恒三\* 川合保治\*

Fundamental Studies on the Vacuum Melting of Steel. By Tunezo SAITO and Yasuji KAWAI.

Some fundamentals of vacuum melting of steel, such as carbon-oxygen reaction, removal of impurities and liquid-crucible reaction, were discussed from the thermodynamic and kinetic points of view.

The followings were observed from the results of previous investigators on the vacuum melting of steels in magnesia crucibles: (1) In the case of high carbon steel, oxygen content was reduced rapidly. (2) In the case of low carbon steel, oxygen was decreased, at first, by carbon-oxygen reaction, but increased gradually with the time of vacuum melting. (3) In the case of low carbon and high oxygen steel, oxygen content was not reduced.

These results could be explained as follows: The oxygen content of liquid steel under vacuum is determined by the dynamic equilibrium between the rate of oxygen removal by carbon-oxygen reaction and the rate of oxygen supply from magnesia crucible.

When an alumina crucible was used, the increase of oxygen content in low carbon steel was not observed, because the dissociation pressure of alumina was lower than magnesia, and therefore, alumina was better for crucible or lining material.

Possibility of removal of impurities in liquid steel by vacuum distillation may be estimated by the values of vapor pressure and activity coefficient. It is easy to remove manganese, copper and tin, but difficult to remove sulphur and arsenic and it is impossible to remove phosphorus, nickel and cobalt.

Peculiar behavior of silicon and aluminium in vacuum melting may be attributed to the reaction between these elements and crucible materials.

The process of removal by vacuum distillation is that of diffusion controlled, that is, the rate is determined by the diffusion of impurities through thin boundary layer of liquid steel adjacent to the surface.

(Received Nov. 24, 1959)

## 1. 緒 言

近年真空技術の発達に伴い、金属工業への応用も活潑になつてきた。金属の真空熔解、真空脱ガスなどにおいては輝かしい成果が得られつつある。すなわち電磁材料、不銹鋼、耐熱合金といったもの以外に高級特殊鋼全般に亘つて真空熔解が応用されている現状である。然し鉄鋼の真空熔解精錬の基礎については研究を必要とする問題も多く残されて居り、今後の研究が期待される。

著者等はさきに純鉄の真空熔解について簡単な熱力学的考察を行つた<sup>1)</sup>が、最近真空熔解に関する報告が多く見られるようになったので、これらを基にして二、三の考察を加へてみた。その結果について報告する。

## 2. 炭素による脱酸、脱酸に及ぼす耐火材の影響

純鉄中の酸素溶解量 [%O] は気相中の酸素分圧  $p_{O_2}$  と次の関係にある。

$$\frac{1}{2}O_2 = O, \Delta F_1^\circ = -27,930 - 0.57T^{21} \dots\dots\dots(1)$$

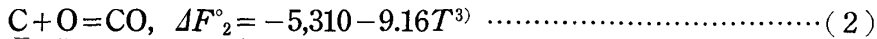
$$[\%O] = 2.4 \times 10^3 \sqrt{p_{O_2}}, 1,600^\circ C \dots\dots\dots(1')$$

(1)(1') 式から知られるように純鉄中の [%O] は  $p_{O_2}$  を極端に低下させなければ減少しない。例へば  $p_{O_2} = 10^{-6} \text{atm} (7.6 \times 10^{-4} \text{mmHg})$ ,  $1,600^\circ C$  において [%O] = 2.4% となり既に酸素は飽和

( $[\%O]$ 飽和=0.23%, 1,600°C) していることになる。従つて純鉄中の酸素は単に真空熔解するだけでは減少せず適当な脱酸剤の使用が必要である。

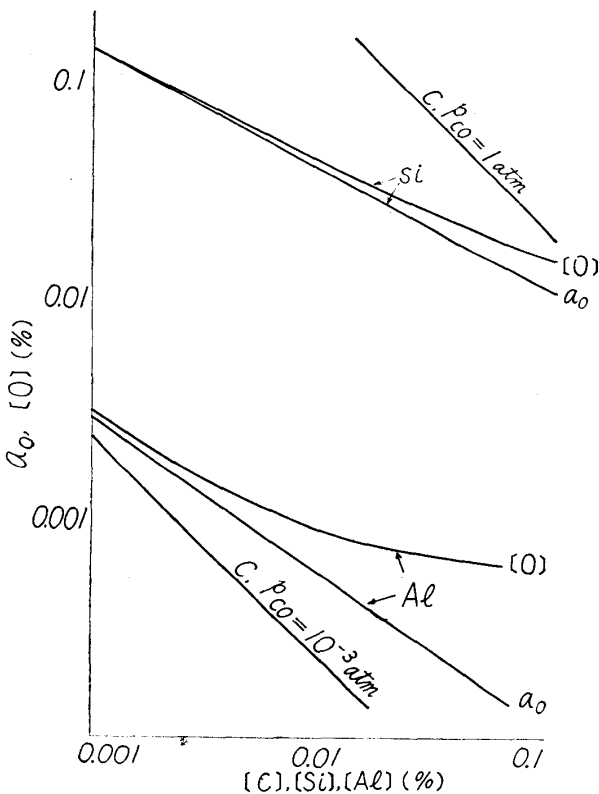
脱酸生成物がガス状であれば、非金属介在物として残留することがなく、また脱酸反応は減圧により著しく進むので有利である。この点から鋼の真空熔解においては炭粉或いは水素ガスによる脱酸が行われている。

熔鉄中における酸素と炭素の反応の自由エネルギー変化は (2) 式で与えられる。



簡単のために活量が重量%に等しいとして 1,600°C における  $[\%C][\%O]$  を計算すると  $p_{CO} = 1\text{atm}$  において  $[\%C][\%O] = 2.4 \times 10^{-3}$ ,

$p_{CO} = 10^{-5}\text{atm}$  において  $[\%C][\%O] = 2.4 \times 10^{-8}$  である。すなわち分圧  $p_{CO}$  を低下させると炭素の脱酸力は著しく大になり第1図に示すように  $p_{CO} = 10^{-3}\text{atm}$  程度で既にアルミニウムよりも脱酸力大きい。然し現在使用されている真空誘導炉の操業結果によると、炉圧  $10^{-4} \sim 10^{-7}\text{atm}$  程度のマグネシヤるつぼ(或はスタンプ)使用の真空熔解において小型炉で  $[\%C][\%O] = 1 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-5}$  であり、大型炉では  $1 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}$  と報告されている<sup>4)</sup>。



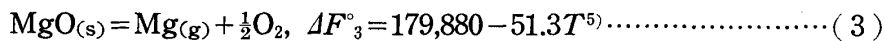
第1図 C, Si, Al による脱酸

$[\%C][\%O]$  の値が平衡値に較べてかなり大きいことの原因は誘導炉では耐火物を使用するが、この耐火物より熔鉄に酸素が供給されるためである。(真空アーク炉では耐火物を使用しないが C-O 反応に充分の時間が与へられないので  $[\%C][\%O]$  の値は平衡値よりも大きい。真空誘導炉の場合より大きいのが普通である。

現在大量の鉄鋼の真空熔解には普通マグネシヤ系のるつぼ(或いはスタンプ)が使

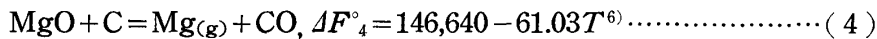
用されているので、先づマグネシヤるつぼを使用した場合の真空熔解について考へる。

マグネシヤは真空加熱により Mg ガスと酸素に解離しこの酸素が熔鉄に溶けこむ。解離の自由エネルギー変化は次式 (3) の如くである。



解離が化学量論的に起るとすると 1,600°C における平衡酸素圧  $p_{O_2} = 1.9 \times 10^{-7}\text{atm}$  である。この酸素圧と平衡する熔鉄中の酸素濃度は (1) 式より計算すると  $[\%O] = 1\%$ 、すなわち酸素飽和になる。従つてマグネシヤるつぼ使用の真空熔解においては熔鉄中の酸素は飽和まで増加しうるわけである。

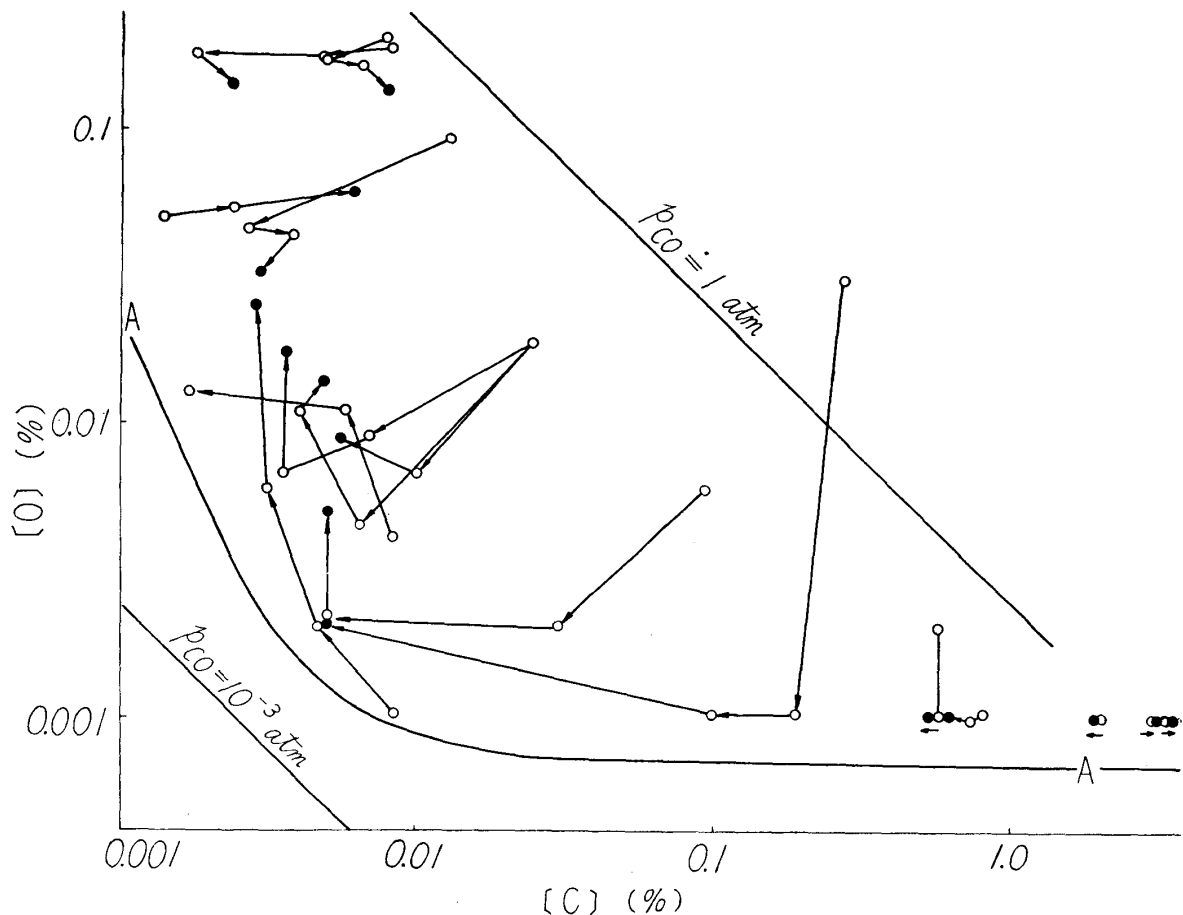
熔鉄に炭素が含まれる場合には (2) 式の反応以外に次の反応も起る。



3) 的場幸雄, 万谷志郎: 学振 19 委報告, 5436号, (1959年 4 月).  
 4) Aksoy, A.M.: Vacuum Metallurgy, Reinhold Publishing Corp. New York (1958), 65.  
 5) Richardson, F.D., J.H.E. Jeffes: J. Iron Steel Inst. 160 (1948), 261.  
 6) (1), (2), (3) 式より導いた。

(2), (3), (4) 式より, 炭素を含む熔鉄をマグネシヤるつぼで真空熔解した場合の平衡関係を計算することができる. 然し実際の真空熔解においては平衡は成立していない. C-O 反応による脱酸とマグネシヤの解離による酸素の供給反応とが同時に起つており, また蒸発の現象も加はつて複雑な変化をし, [%C], [%O] の値を計算により求めることはできない.

マグネシヤるつぼを使用した炭素鋼の  $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{mmHg}$  の真空熔解における炭素, 酸素の変化を示したのが第2図<sup>7)</sup>で試料中の最初の炭素, 酸素含量如何によつておよそ次のように分類できる.



第2図 マグネシヤるつぼ使用の真空熔解における [%C], [%O] の変化  
AA 曲線: [%O] の到達限度

- a) 高炭素の場合 炭素は殆んど変化せず酸素は減少する.
- b) 中炭素の場合 最初に炭素, 酸素共に減少するが, 真空熔解をつづけると酸素が増加してくる.
- c) 低炭素, 高酸素の場合 酸素は殆んど変化せず炭素が減少するが, 真空熔解をつづけると炭素が増加してくる.

現在の真空熔解設備で炭素鋼を真空熔解した場合に得られる最低の酸素含量の位置を第2図の曲線AAに示した. 図に  $p_{CO} = 10^{-3} \text{atm}$  の場合の平衡 [%C]-[%O] 直線を附記したが, 真空熔解において得られる最低 [%O] 値はこの平衡値よりも大きい.

真空熔解におけるこのような炭素, 酸素の変化の有様は C-O 反応, マグネシヤよりの酸素の

7) Fischer, W.A., A. Hoffman : Arch. Eisenhüttenw. 29 (1958), 339; 30 (1959), 199.  
Bungardt, K., H. Sychrovsky : Stahl Eisen, 76 (1956), 1040.  
沢村 宏, 他: 鉄と鋼, 44 (1958), 1040.  
上記論文のデータをプロットした.

供給, および熔鉄の蒸発を考へると次のように説明できる。

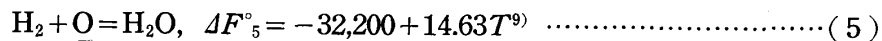
真空熔解の初期には烈しい沸騰を起しながら C-O 反応がほぼ化学量論的に進行し, およそ曲線 AA 附近まで急速に炭素および酸素が減少する。沸騰が終る頃には酸素量 (或は炭素量) の減少のため C-O 反応速度が減少しマグネシヤよりの酸素の供給速度とほぼ釣り合う程度になる。この位置が真空熔解における酸素の最低限度を決定するもので, これには真空系の排気速度, マグネシヤの材質, 熔鉄との接触面積, 電磁攪拌の程度などが関係し, その位置は個々の炉について幾分差異はあるが, およそ第2図の曲線 AA の位置である。

更に真空熔解をつづけた場合の炭素, 酸素の変化は試料の炭素含量によつて相違している。炭素含量の高い場合には, マグネシヤの解離により供給される酸素は C-O 反応によつて消費され酸素濃度はほぼ一定の低値に保れたる。鉄に較べて炭素は殆んど蒸発しないので炭素が富化される傾向の認められることもある。従つて高炭素鋼の真空熔解では容易に酸素含量の低い鋼が得られる。

中炭素鋼の場合, 沸騰によつて炭素, 酸素含量の低くなつた熔鉄では, 沸騰のおさまると共に C-O 反応が著しく遅くなり, マグネシヤよりの酸素の供給速度の方が大きくなつて酸素含量が増加する。炭素は酸素の供給に伴い C-O 反応で消費されて減少してゆく, この真空熔解における酸素増加の現象は Moore<sup>8)</sup> その他の人々<sup>7)</sup> によつて認められた現象である。従つてこのような鋼では真空熔解の時間が短かすぎても, また長すぎても, 酸素含量が比較的高い。曲線 AA の位置まで炭素, 酸素が減少した時真空熔解を終了するようにすれば最も酸素含量の低い鋼が得られることになる。

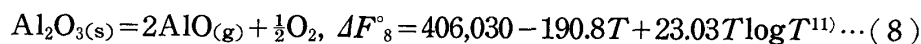
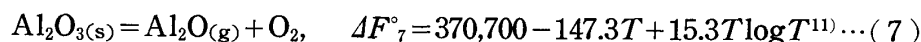
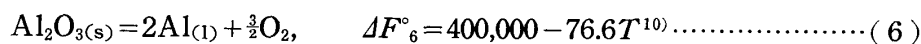
低炭素で高酸素の鋼は真空熔解の時間が長くなると炭素と鉄の蒸発速度の相違により炭素の含有割合が増大してくるが, その増加速度は遅く, また C-O 反応が遅いので酸素は殆んど減少しない。従つてこのような鋼は単なる真空熔解によつては酸素は減少せず, 酸素の低下には脱酸剤 (炭粉或いは水素ガスの使用) が必要である。

加炭による脱酸については, 第2図よりそのおよそを知ることができる。水素ガスによる脱酸反応の自由エネルギー変化は次式 (5) の如くである。



使用する水素ガスの乾燥を十分にすれば酸素含量を低くしうる。例えば  $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 7.9 \times 10^{-4}$  (dew point  $-10^\circ\text{F}$  に相当) の場合  $[\text{O}] = 0.0002\%$  である。然し実際の真空炉作業において水素ガス処理による酸素の到達限度は  $0.001\%$  程度である。これは耐火物より酸素の供給反応があるからである。

次に真空熔解にアルミナをつぼ (或いはスタンプ) を使用した場合を考へる。アルミナを真空加熱した場合には (6)~(8) 式の如き解離が起りうるが, 自由エネルギー変化の値より AlO ガスが最も生成し易いことが知られる。



いま  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が (8) 式に従い化学量論的に解離するとして, その場合の  $1,600^\circ\text{C}$  における  $p_{\text{O}_2}$  を計算すると  $p_{\text{O}_2} = 4.6 \times 10^{-10} \text{atm}$  である。この  $p_{\text{O}_2}$  と平衡する熔鉄中の酸素量は (1) 式より  $0.05\%$  である。マグネシヤの場合に酸素が飽和値になつたことと比較して, アルミナの解離によ

8) Moore, J.H. : Metal Progress, 64 (1953), No. 3, 103.

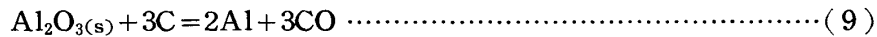
9) Floridis, T.P., J. Chipman : Trans. Metal. Soc. AIME, 212 (1958), 549.

10) Basic Open Hearth Steelmaking, AIME (1951), 573.

11) Brewer, L., A.W. Sercy : J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5308 のデータを基にして導いた式。

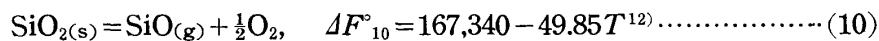
る酸素供給の程度は著しく小さいことが知られる。

熔鉄中に炭素が存在すれば次の還元反応が起り，熔鉄中にアルミニウムが溶け込む。



アルミナるつぼ使用の真空熔解の場合もマグネシヤるつぼの場合に説明したと同様にアルミナの解離による酸素の供給と炭素による酸素の除去の釣合いによつて酸素含量が決定されるのであるが，酸素供給がマグネシヤの場合より少く，また(9)反応によつて熔鉄中に溶けたアルミニウムも酸素の除去に関与する。従つてアルミナるつぼの場合には真空熔解中における酸素の増加の現象は認められず低炭素鋼の真空熔解においても酸素は減少する。これらのことより考へて真空熔解にはアルミナ系の耐火材の方がマグネシヤ系の耐火材に較べて優れている。

なお耐火材中にシリカが含まれると，シリカよりの酸素の供給が著しいため有害である。シリカは主として(10)式の如く  $\text{SiO}$  ガスと  $\text{O}_2$  に解離する。



化学量論的に解離すると仮定すると  $1,600^\circ\text{C}$  において  $p_{\text{O}_2} = 1.1 \times 10^{-6} \text{atm}$ ，従つて  $[\text{O}] = 2.5\%$  となりシリカはマグネシヤ以上に酸素を供給する。

### 3. 蒸発による不純物の除去並びに耐火材の影響

鋼を真空熔解する場合には蒸発による不純物の除去が行われる。蒸発除去の可能性は不純物成分の蒸気圧及び熔鉄中における活量係数の値より知られる。

いま Fe-Y 2元系において最初 Fe が  $a(\text{g})$ ，Y 成分が  $b(\text{g})$  あつた試料を真空熔解して Fe が  $x(\text{g})$ ，Y 成分が  $y(\text{g})$  蒸発したとすると活量係数  $r_{\text{Fe}}$ ， $r_{\text{Y}}$  が一定の範囲，すなわち Henry の法則が成立する範囲では(11)式が成立する<sup>13)</sup>。

$$\frac{y}{b} = 1 - \left(1 - \frac{x}{a}\right)^\alpha \quad \alpha = \frac{r_{\text{Y}} p_{\text{Y}}^\circ}{r_{\text{Fe}} p_{\text{Fe}}^\circ} \sqrt{\frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Y}}}} \dots\dots\dots (11)$$

$p_{\text{Y}}^\circ$ ， $p_{\text{Fe}}^\circ$  はそれぞれ Y 成分および Fe の蒸気圧， $M_{\text{Fe}}$ ， $M_{\text{Y}}$  はそれぞれの分子量である。

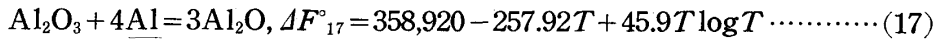
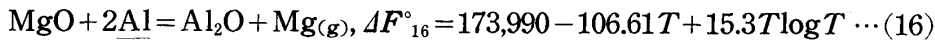
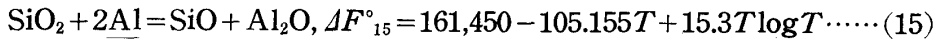
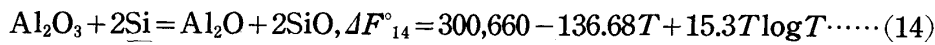
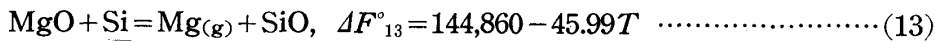
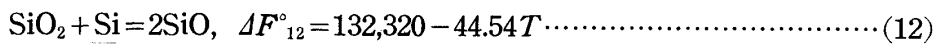
(11)式により，Y成分が蒸発により減少するか或いは富化するかが判る。すなわち  $\alpha > 1$  であれば Y成分は減少し， $\alpha = 1$  であれば組成の変化はない， $\alpha < 1$  であれば鉄の蒸発割合の方が大きく Y成分は富化される。 $y/b$  と  $x/a$  の関係を種々の  $\alpha$  について図示してみれば組成変化の状況が明瞭である。例えば  $\alpha = 5$  であれば Y成分を50%蒸発させる間に鉄がほぼ13%蒸発する。真空熔解において鉄の蒸発損失を少くして Y成分を蒸発除去するには  $\alpha$  がおよそ10以上であることが必要であろう。

種々の成分についての  $\alpha$  の計算結果並びに実測値<sup>13)</sup> を第1表及び第3図に示す。マンガン，銅，錫などは容易に蒸発除去されるが，砒素，硫黄などでは鉄の蒸発がかなりあり除去はやや困難である。燐，ニッケル，コバルトなどは逆に熔鉄中に富化される。第1表より明かにこれらの元素では  $\alpha$  の計算値と実測値が大體近い値である。ところが熔鉄中に Si 0.2% 含有する場合，計算では  $\alpha = 0.07$  で熔鉄中に珪素が富化されることが予想されるのにマグネシヤるつぼ使用の実験結果では  $\alpha \approx 10$  で珪素はかなり蒸発除去された。またアルミニウムの場合は計算によると  $\alpha = 1.4$  で殆んど蒸発除去されないわけであるが，熔鉄中にシリカを添加するとアルミニウムの蒸発損失が著しくなることが認められた<sup>13)</sup>。このような現象の原因は珪素なりアルミニウムなりが Si ガス或いは Al ガスとして蒸発する量は少いが，耐火材と反応して suboxide ガスを生成するためであると考えられる。熔鉄中の珪素，アルミニウムと耐火材との反応による

12) Tombs, N.C., A.J.E. Welch : J. Iron Steel Inst. 172 (1952), 69.

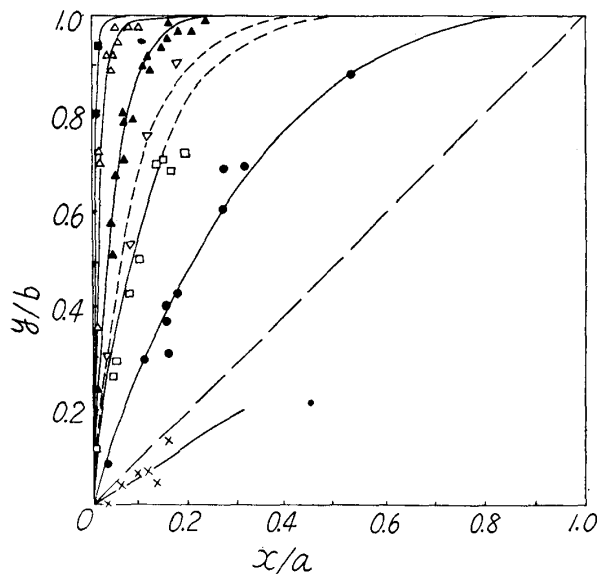
13) Olette, M. : International Symposium on the Physical Chemistry of Process Metallurgy, Preprint (1959年4月).

suboxide ガス生成の自由エネルギー変化は次の各式<sup>15)</sup>で与えられる.



第1表 Fe-Y 2元系の 1,600°C における蒸気圧並びに  $\alpha$  値<sup>13)</sup>

元 素	蒸 気 圧 (mmHg)	活 量 係 数 $\gamma^\circ$	熔鉄中における蒸気圧(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	0.00076	0.0038	9.1	18
Si	0.42	0.0072	0.000012	0.00006	0.07	10
Cr	0.19	1	0.004	0.02	3.3	—
Co	0.031	1	0.00006	0.0003	0.5	—
Ni	0.029 <sup>14)</sup>	0.67 <sup>14)</sup>	0.000037	0.00019	0.47	—
S	>>760	—	—	—	—	7.5
As	>>760	—	—	—	—	3
P	>>760	—	—	—	—	0.6



第3図 蒸発による不純物の除去<sup>13)</sup>

- Mn 150
- △ Cu 60
- ▲ Sn 18
- ▽ Si (10)
- S 7.5
- As 3
- × P 0.6

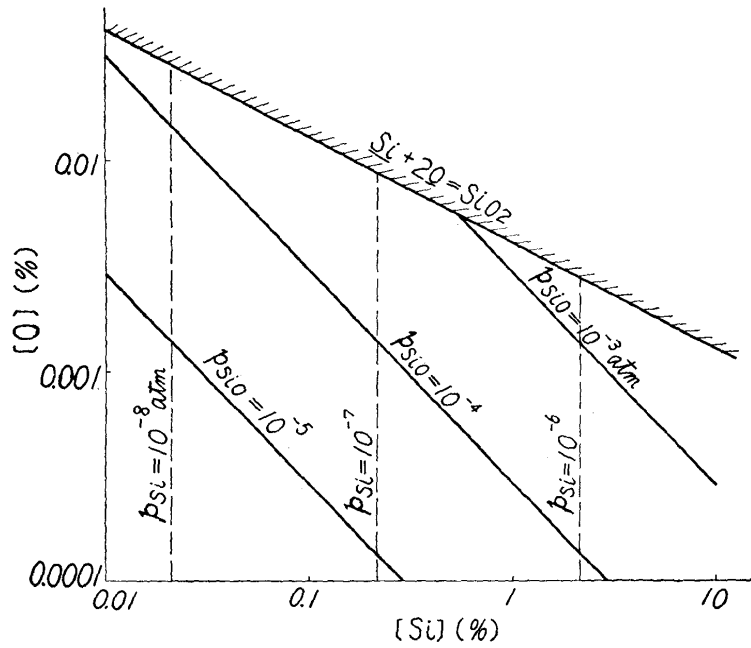
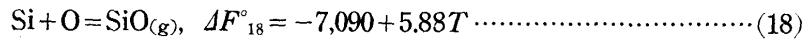
(13)式を用い  $p_{\text{SiO}} = p_{\text{Mg}}$  の場合の 0.2% Si の熔鉄の  $p_{\text{SiO}}$  を計算してみると 1,600°C において  $p_{\text{SiO}} = 1.7 \times 10^{-4} \text{atm}$  である. 一方 0.2% Si の  $p_{\text{Si}} = 9.5 \times 10^{-8} \text{atm}$  であるから  $p_{\text{SiO}}/p_{\text{Si}} \approx 1,800$  である. 従つて熔鉄中の珪素の減少は SiO ガスの生成によるものと推定される. アルミニウムについても同様に (15) 式を基にして計算してみる.  $p_{\text{SiO}} = p_{\text{Al}_2\text{O}}$  として計算すると 1,600°C において  $p_{\text{Al}_2\text{O}} = 8.0 \times 10^{-5} \text{atm}$  であり, 0.2% Al の  $p_{\text{Al}} = 3.3 \times 10^{-7} \text{atm}$  であるから  $p_{\text{Al}_2\text{O}}/p_{\text{Al}} = 240$ , 従つてこの場合も Al<sub>2</sub>O ガスの蒸発によるアルミニウム減少が起ると考えられる. なお, アルミニウムとアルミナの反応による Al<sub>2</sub>O ガスの生成は (17) 式から計算すると 0.2% Al の場合  $p_{\text{Al}_2\text{O}} = 9 \times 10^{-8} \text{atm}$ ,  $p_{\text{Al}_2\text{O}}/p_{\text{Al}} = 0.27$ , 従つて Al<sub>2</sub>O ガス生成によるアルミニウムの蒸発は Al ガスとしての蒸発より少ないことが知られる.

SiO, Al<sub>2</sub>O, AlO の如き suboxide ガスは熔鉄と耐火物との反応による以外に, 熔鉄中に含まれる珪素或いはアルミニウムと熔鉄中の

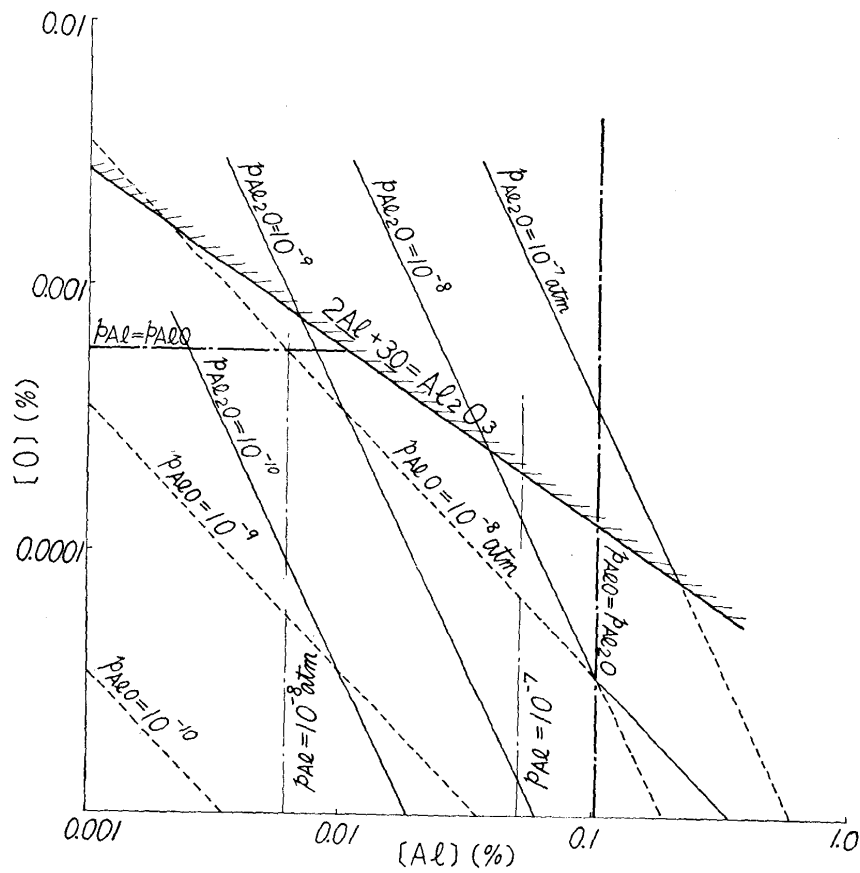
14) Zellars, G.R., S.L. Payne, J.P. Morris, and R.L. Kipp : Trans. Met. Soc. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 215 (1959), 181; Speiser, R., A.J. Jacobs, and J.W. Spretuak : ibid. 215 (1959), 185.

15) (1), (3), (6), (7), (8), (10), (21), (22) 式より導出.

酸素との反応によつても生成する。これらの反応の自由エネルギー変化は次の各式<sup>16)</sup>で示される。

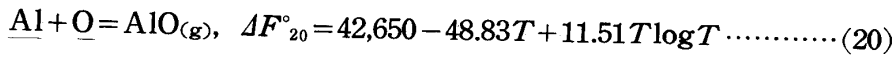
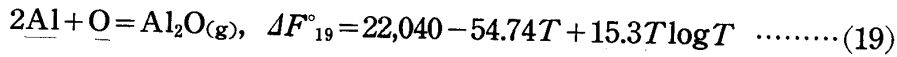


第4図 熔鋼の SiO ガス圧 (1,600°C)

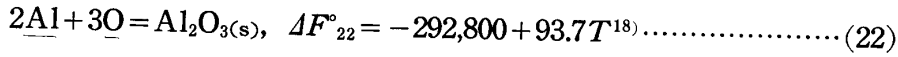
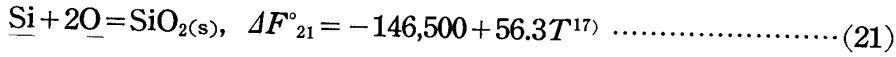


第5図 熔鋼の AlO, Al<sub>2</sub>O ガス圧 (1,600°C)

16) (1), (7), (8), (10), (21), (22) 式より導出。



1,600°Cにおける  $p_{\text{SiO}}$ ,  $p_{\text{Al}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{AlO}}$  の値を計算し熔鉄中の珪素或いはアルミニウムと酸素に対して図示したのが第4, 5図である. 図には珪素或いはアルミニウムによる脱酸平衡の位置を次の各式より計算して示しておいた.



第4図に見られるように  $p_{\text{SiO}}$  の値は  $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{atm}$  とかなり大きく, 真空熔解においてはシリカを析出しないような珪素, 酸素含量の低い範囲においても  $\text{SiO}$  ガスを蒸発することにより脱酸の行われる可能性があることを示している.

第4図には珪素の蒸気圧をも附記したが,  $p_{\text{Si}}$  は小さく  $p_{\text{SiO}}/p_{\text{Si}}$  の値は  $10^2 \sim 10^4$  程度である.

$p_{\text{Al}_2\text{O}}$  或いは  $p_{\text{AlO}}$  は  $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{atm}$  で  $p_{\text{SiO}}$  に較べてかなり小さいので suboxide ガス生成による脱酸の可能性は少い. なお  $p_{\text{Al}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{AlO}}$ ,  $p_{\text{Al}}$  の大小関係は熔鉄のアルミニウム, 酸素の含量に応じておよそ次の通りである.  $[\text{Al}] < 0.1\%$  の場合  $[\text{O}] > 5.7 \times 10^{-4}\%$  では  $p_{\text{AlO}} > p_{\text{Al}} > p_{\text{Al}_2\text{O}}$  であり,  $[\text{O}] < 5.7 \times 10^{-4}\%$  では  $p_{\text{Al}} > p_{\text{AlO}} > p_{\text{Al}_2\text{O}}$  である.  $[\text{Al}] > 0.1\%$  の場合は  $p_{\text{Al}} > p_{\text{Al}_2\text{O}} > p_{\text{AlO}}$  である.

#### 4. 不純物の蒸発速度

熔鉄の真空熔解による不純物の除去並びに耐火材の影響についての平衡論的考察はおよそ上述の如くであるが, 実際の真空熔解においては蒸発速度についての知識が重要であるので蒸発速度について検討する.

真空中における蒸発速度は Langmuir の式で表はされる. すなわち不純物 Y の蒸気圧を  $p$  分子量を  $M_Y$ , 蒸発面積を  $A$  とすると単位時間における蒸発量  $W$  は(23)式の如くである.

$$W = \frac{Ap\sqrt{M_Y}}{\sqrt{2\pi RT}} \dots\dots\dots(23)$$

Henry の法則が成り立つ濃度範囲では  $p = k[\%Y]$  であるから蒸発速度を濃度  $[\%Y]$  の減少で示すと次式の如くなる.

$$-\frac{d[\%Y]}{dt} = \frac{100A}{\rho V} \frac{\sqrt{M_Y}}{\sqrt{2\pi RT}} k[\%Y] = K[\%Y] \dots\dots\dots(24)$$

但し  $\rho$  は熔鉄の比重,  $V$  は容積である.

(24)式を積分すると

$$\ln \frac{[\%Y]_0}{[\%Y]} = Kt \dots\dots\dots(25)$$

茲に  $[\%Y]_0$  は Y 成分の最初の濃度である. (25)式により  $t$  時間の真空熔解の後の Y 成分の濃度を計算により求めることができる. 但し真空熔解における熔鉄の容積, 蒸発面積が判つていなければならないが, 従来の報告には殆んどこれらの実験条件については報告されていない. ただ Gill 等<sup>19)</sup>の論文においてはその値が報告されているので, その結果を基にして(25)式の適用性を調べてみる. Gill 等は真空度  $1 \mu$ , アルミナるつぽを使用し種々の2元鉄合金の蒸発による濃度変化を調べた. Fe-Pb, Fe-Cu, Fe-Cr の場合の結果を第6図に示す. 試料 100g で蒸発面

17) Gokcen, N.A., J. Chipman : J. Metals 4 (1952), 171.

18) Gokcen, N.A., J. Chipman : J. Metals 5 (1953), 173.

19) Gill, G.H., E. Ineson, G.W. Austin : J. Iron Steel Inst. 191 (1959), 172.



積  $8\text{cm}^2$ , 熔鉄の深さは  $2\text{cm}$  であつた。

(25)式を用いて鉛, 銅, クロームの濃度の時間的变化を計算した結果は第6図の破線で, 何れの場合も実測の結果よりも濃度の減少が著しい。すなわち Langmuir の式のみでは実験結果を説明できない。このことは蒸発の律速段階が熔鉄中の拡散にあることを推定させる。

拡散が律速段階であると考へた場合の蒸発速度は次式(26)で与えられる。

$$\frac{dn_Y}{dt} = A \frac{D_Y}{\delta_Y} [C_{\text{bulk}} - C_{\text{surface}}] \dots\dots (26)$$

$n_Y$ ,  $D_Y$  はそれぞれ Y 成分の蒸発モル数および拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ),  $C_{\text{bulk}}$ ,  $C_{\text{surface}}$  はそれぞれ熔鉄内部および表面の濃度 ( $\text{mols}/\text{cm}^3$ ),  $\delta_Y$  は熔鉄表面における拡散層の厚さ ( $\text{cm}$ ) である。濃度を重量%単位にして書き直すと

$$-\frac{d[\%Y]}{dt} = \frac{A}{V} \frac{D_Y}{\delta_Y} [\%Y_{\text{bulk}} - \%Y_{\text{surface}}] \dots\dots (26')$$

積分すると

$$\ln \left[ \frac{\%Y_{0\text{bulk}} - \%Y_{\text{surface}}}{\%Y_{\text{bulk}} - \%Y_{\text{surface}}} \right] = \frac{A}{V} \frac{D_Y}{\delta_Y} t \dots\dots (27)$$

$\%Y_{0\text{bulk}}$  は熔鉄中における Y 成分の最初の濃度である

(27)式により  $t$  時間後の熔鉄中の Y 成分の濃度を求めることができる。界面における拡散層の厚さ  $\delta_Y$  について正確に評価することは困難であるが, およそ  $10^{-3}\text{cm}$  の order である<sup>20)</sup>。また, 熔鉄中の各種成分の拡散係数は  $10^{-5}\text{cm}^2/\text{sec}$  の order である<sup>21)</sup>。

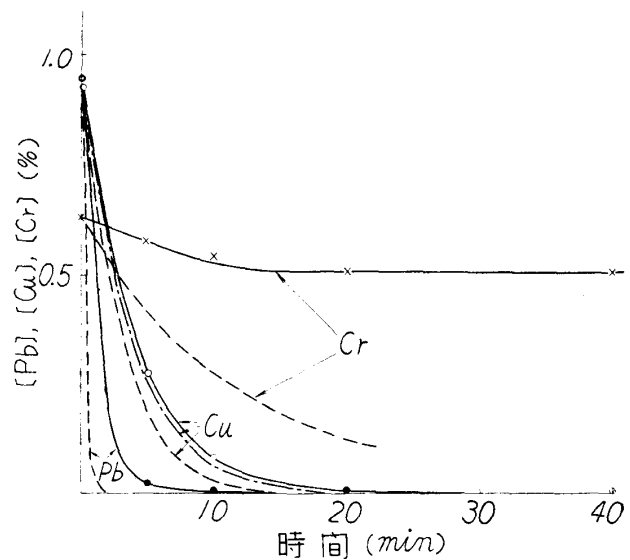
$D_Y/\delta_Y$  の値は熔鉄成分によつて相違するが第6図の鉛, 銅, クロームの場合はそれぞれ  $D/\delta = 2.6 \times 10^{-2}$ ,  $8 \times 10^{-3}$ ,  $4.6 \times 10^{-3}$  とすると実測と計算の結果がよく一致する。銅についての計算結果を第6図に鎖線で示した。

これらの結果で判るように熔鉄内部では対流, 電磁攪拌などによつて濃度が充分均一になつているが, 表面にはある厚さ  $\delta$  の静止している層(拡散層)があり, この層を通しての拡散が蒸発速度を支配していると結論できる。

### 5. 総 括

鋼の真空熔解に関する二, 三の基礎的事項, すなわち脱酸, 不純物の蒸発除去, およびこれらに及ぼす耐火材の影響などについて従来の実験事実に基いて考察検討を加へた。

真空熔解においては普通マグネシヤるつぼ(或いはライニング)が使用されるが, この場合, 試料中の最初の炭素, 酸素含量如何により炭素, 酸素の変化の様子が異なる。すなわち高炭素の鋼は容易に脱酸されるが, 中炭素の鋼では一旦減少した酸素が真空熔解の時間の長くなると共に増加する。また低炭素, 高酸素の鋼では酸素は殆んど減少しない。これらの現象は真空熔解におけ



第6図 熔鉄中の Pb, Cu, Cr の蒸発 (1,600°C)

20) Basic Open Hearth Steelmaking, AIME, (1951), 607.

21) Saitô, T., Y. Kawai, K. Maruya, M. Maki : Science Reports, RITU A11 (1959), 401.

る酸素含量が C-O 反応による酸素の減少とマグネシヤよりの酸素の供給との釣合いによつて決定されると考へることにより説明できる。

アルミナるつぼ使用の場合は酸素の供給がマグネシヤほど著しくないので、低炭素の鋼の真空熔解でも酸素の増加は認められず、この点マグネシヤるつぼより優れている。

真空熔解の際の蒸発による不純物の除去の可能性は不純物元素の蒸気圧および活量係数の値より推定できる。すなわち Langmuir の蒸発式より導出した(11)式は実測結果とおよそ一致し、マンガン、銅、錫などは容易に蒸発除去できるが、硫黄、砒素はやや困難、燐、ニッケル、コバルトなどは不可能である。珪素、アルミニウムは特異な挙動を示すがこれは耐火物と反応して suboxide ガスを生成するためである。suboxide ガスの生成は真空熔解において重要な役割を持つことが推定され、今後の研究が望まれる。

真空熔解による不純物の減少速度は Langmuir の蒸発速度式より導いた式(25)には適合しない。境界層における拡散が蒸発速度を支配するとして導いた式(27)に適合する。

本研究は昭和34年度文部省科学試験研究費補助金により行われた。また本論文作製に際しては理学修士和田春枝氏の助力をうけた。ここに記して謝意を表します。