製銅に関する物理化學的研究 (第3報)* 銅製鍊における Overpoling と Blowhole の機構に関する理論的考察

柳 橋 哲 夫**

Tetsuo Yagihashi: Physico-Chemical Study on Copper Smelting (III) Theoretical Consideration on the Mechanism of the Overpoling and the Blowhole of Cast Copper in a Reverberatory Furnace Refining.

The equilibrium relation between partial pressure of the vapour in atmosphere, oxygen and hydrogen in molten copper, of which the theoretical formulae was shown in previous report, is numerically compared with the observed data in a reverberatory furnace refining of copper. The brief conclusions are as follows: (1) The concentration of hydrogen is determined theoretically from $1 \times 10^{-5}\%$ to $3 \times 10^{-5}\%$ in molten copper, when the oxygen content of copper is 0.03~0.07% and the partial pressure of H_2O is 3.8 mm~121 mm at 1150° , in which these values are measured in a furnace atmosphere. In these cases, practically, the blowhole due to hydrogen gas evolution during solidification, does not appear. Hence the appearance of the cast copper is sound. (2) On the contrary it is shown numerically that the hydrogen content of copper increases rapidly from 4×10^{-5} to $15 \times 10^{-5}\%$, when the oxygen content is diminished below 0.03%. This phenomenon is so called overpoling in copper refining. Therefore, in casting, many large blowholes are formed by the solubility change of hydrogen gas between solid and liquid phases during solidification. These conclusions obtained theoretically show very good agreement with the observed results of copper refining.

(Received October 21, 1952)

I. 緒 論

前報告において著者は統計力學的に熔銅と水素-水蒸気混合ガスとの反應を考察しさらに熔銅への水素吸収の實驗結果を用いて爐内の水蒸気分壓と熔銅中の酸素と水素の平衡關係を導いた。これらの結果が實際の銅精鍊の問題と如何なる關係があるか、換言すれば精鍊の實際操業を如何にして證明しようかという問題を實際に應用してみた。

銅の精鍊過程において熔鑄爐、反射爐、轉爐を経て來た粗銅、あるいは粗銅からさらに電解精鍊によつて造られた電氣銅はもう一度反射爐精鍊によつて各種の工業用の製品として、銅板、銅線、銅管、銅合金用としてのインゴットに鑄造される。

この最後の反射爐精鍊の操業法は次ぎの五つの段階に大別される。(i) 装入 (ii) 熔融 (iii) 攪拌 (flapping) (iv) poling (還元反應) (v) 鑄銅以上の五つの操業過程で著者の考察するのは iv と v の問題である。すなわちこの精鍊過程では充分酸化された熔銅を還元するために生の松丸太による poling なる言葉でよばれる操作が行われる。その際還元が過度になると over-poling なる現象が起り鑄造の際 blow-hole (氣泡巢) の原因になり完全なる鑄込が出来ない。このような場合は熔銅を再び酸化してもう一度 poling を行い適當な酸素含量にして鑄造を行っている。これらの問題は現場においては長い間の感驗的經驗によつて現象的に把握されているにすぎない。著者はこの問題を理論と實驗による裏付けによつて解析を行つた。

II. 理論式と實際精鍊との比較

最初に鑄銅の氣泡巢とガスの關係を考察するとその原因は熔銅中に溶解している種々なガス體が凝固に際して示す溶解度の異常な不連續性によつて起るものと考えられる。それ故随分以前から銅に對する種々なガスの溶解の研究が行われている。水素ガスについては Sieverts⁽¹⁾ Röntgen, Möller⁽²⁾ などが固體および液體の銅についてその溶解度を研究している。銅精鍊にもつとも關係の深い SO_2 のガス吸収について固體銅に對してはほとんど溶解度を有せず、これが一度熔融すると非常に良く溶解する。この研究については Sieverts & Krumbhaar⁽³⁾, Stubbs⁽⁴⁾ Sieverts & Bergner⁽⁵⁾, 小川⁽⁶⁾ Floe & Chipman⁽⁷⁾ 伊澤⁽⁸⁾ 等の研究者によつて詳細に報告されている。 N_2 , CO , CO_2 ガスの熔銅に對する溶解の研究ではこれらのガスはほとんど溶解度をもつておらないというのが一般の意見である。ただし一部岩瀬教授⁽⁹⁾は CO , CO_2 ガスの相當多量の

(1) A. Sieverts, Z. Phys. Chem., **77**(1911), 591.

(2) P. Röntgen, F. Möller, Metallwirtschaft, **13** (1934), 81.

(3) A. Sieverts & Krumbhaar, Z. Phys. Chem., **74** (1910), 295.

(4) Stubbs, J. Chem. Soc. (London), **103**(1913), 1445.

(5) Sieverts & Bergner, Z. Phys. Chem., **82** (1913), 257.

(6) 小川, 日本鑛業會誌, (1935) No. 11.

(7) C. Floe & J. Chipman, A. I. M. E., T. P. No. 1308 (1941).

(8) 伊澤, 日本鑛業會誌, **58**(1942).

(9) 岩瀬, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., **15** (1926), 531.

** 東北大學金屬材料研究所

* 1949 年 11 月本會名古屋大會に發表

溶解性を實驗的に認めている。水蒸氣は H_2O 分子として溶解せず熔銅面上で水素と酸素原子になつて溶解するものと考えられる。以上種々なガスの溶解について述べたが次に熔銅から真空抽出法によつて得られるガスの分析の研究がある。それによると抽出ガスの種類は H_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 , SO_2 が存在しそのうち水素ガスが一番多量であることが證明されている。そこで氣泡集の原因は大體 H_2 か SO_2 ということになる。 SO_2 ガスについては電解銅のごとき純度のよいものでは硫黄含量が非常に少なく、燃料からはいるとしても反射爐精錬では問題にならない。たとえば反射爐内ガス分析では SO_2 は 0.1% 程度である。ただし粗銅の熔解の場合には酸化期と還元期の沸騰精錬によつてほとんど除かれてしまう。そこで最後に精銅の氣泡集を支配するものは水素であるということが考えられる。

次に氣泡集を支配する水素と反射爐精錬反応との関係を考察してみる。前述した精錬過程の酸化期 (flapping) を説明すると、装入銅が熔解すると直ちに酸化作用を行う。その方法には二つあつて以前は爐の中から攪拌器を入れて熔銅を叩いて攪拌しながら酸化を行う。最近の新しい方法は鐵のパイプを熔銅中に装入して壓縮空氣を送り込んで酸化する方法が主としてとられている。この時熔銅中の不純物である Zn , Pb , S , As , Sb などは酸化揮發し去り Mn , Fe , Pb , Zn , Ni , Co , Bi などは焼滷して鍍中に移行する。この場合 Cu も一部 Cu_2O になつて鍍中に移る。この鍍を除き去ると熔銅は酸素で飽和される。その時の酸素量は 0.6~0.7% O に達する。この時試料採取を行うと粗い柱狀の煉瓦狀の光澤のあるものが得られる一方粗銅の熔解の時には、硫黄含有が高いので熔銅中の硫黄と酸素と反應して烈しい沸騰現象が起る。

次に問題の poling (還元反應) にはいる。この操作は酸素で飽和している熔銅を松丸太類の完全な生木を挿入して還元反應を行う。この時生木より生ずる $CxHx$ なる hydrocarbon, C , CO , H_2 などのガスによつて銅熔中の酸素と化學反應が起るわけである。熔銅中の硫黄含量の少ない時には主な反應は H_2 による還元で、次に CO または $CxHx$ の分解による C による還元が起つて金屬銅が出来る。熔銅中の酸素が減少するとガスによる還元は弱まり H_2 の Cu に對する吸収が増加する。これがいわゆる over poling なる現象で氣泡集の原因になる。以上は普通 tough-poling (軟ポーリング) とよばれるもので熔銅中に硫黄含量が多い時の反應は dense-poling と呼ばれる。poling の進行は現場では試料採取によつてその切斷の變化より判斷を行つている。その斷面組織は、

柱狀→立方狀→放射狀→纖維狀→絹 狀

赤煉瓦色→紫→桃 色→バラ色

この試料採取によつて、酸素含量が tough-pitch-copper に相當する時にはほとんど凝固した時に鑄銅は氣泡集の少い平かな製品になる。この時の酸素量は 0.03~0.07% に相當する。以上は現場において感覺的に得られた經驗であるが、著者は前報告の理論により以上の問題を解決して

みた。

今爐中の水蒸氣熔銅中の水素、酸素間の平衡關係は次式の理論式⁽¹⁰⁾で示される。

$$\log_e P_{H_2O} \frac{\{1-2(x+y)\}^3}{xy^2} = \frac{\psi_0 + 2\psi_H - x_{H_2O}}{kT} + \log T - 5$$

$$\Pi_0 \left(1 - e^{-\frac{\theta_H}{T}}\right)^{-1} + \log \frac{B_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^0} \cdot \frac{\theta_0^3}{j_0} \left(\frac{\theta_H^2}{j_H}\right)^3$$

$$+ \frac{2x}{1-x-y} \cdot \frac{\rho_{00}}{kT} \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式において右邊の各項の値は、次ぎのような數値が前報告によつて求められている。

$$\psi_0 = -101285 \text{ cal/mol} \log \frac{\theta_0^3}{j_0} = 19.673 \log T - 5$$

$$\left(1 - e^{-\frac{\theta_H}{T}}\right)^{-1} = \frac{6470}{T} - 40.59$$

$$\psi_H = 46134 \text{ cal/mol} \log \frac{\theta_H^3}{j_H} = 18.831$$

$$\log \frac{B_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^0} = -4.055$$

$$x_{H_2O} = -220 \text{ kcal/mol} \cdot 2 \log \frac{\theta_H^3}{j_H} = 57.662$$

$$\rho_{00} = -24094 \text{ cal/mol}$$

$$\log_e P_{H_2O} \frac{\{1-2(x+y)\}^3}{xy^2} = \frac{19693}{T} + 12.68$$

$$- \frac{2x}{1-x-y} \cdot \frac{24094}{kT} \dots\dots\dots (2)$$

以上の値を (1) 式に代入して、1090~1350° の銅の精錬温度の範圍内では次ぎの如き簡單な關係式が求められる。常用對數で示すと

$$\log_{10} P_{H_2O} \frac{\{1-2(x+y)\}^3}{xy^2} = \frac{8551}{T} + 5.508$$

$$- \frac{x}{1-x-y} \cdot \frac{10462}{T} \dots\dots\dots (3)$$

以上の各式中 x は熔銅中酸素の原子率、 y は水素の原子率を示すものである (2) 式あるいは (3) 式の左邊はいわゆる平衡恒數であるがこの恒數中には右邊で示されるように温度に依存する項と、第三項の濃度に依存する二つの因子が含まれている。それで次ぎのように温度と爐内の水蒸氣の分壓によつて次式が各々導かれる。

0.1217 氣壓 (92.5 mm)

$$1090^\circ - 12.6957 - \log_{10} x + 7.675 \quad x=2 \log_{10} y \dots\dots (4)$$

$$1150^\circ - 12.4317 - \log_{10} x + 7.352 \quad x=2 \log_{10} y \dots\dots (5)$$

$$1250^\circ - 12.0367 - \log_{10} x + 6.852 \quad x=2 \log_{10} y \dots\dots (6)$$

$$1350^\circ - 11.6907 - \log_{10} x + 6.446 \quad x=2 \log_{10} y \dots\dots (7)$$

(4)~(7) 式は一定水蒸氣分壓に對する各温度に對する關係式、次ぎに一定温度における水蒸氣分壓が變化した場合は

$$1150^\circ \begin{cases} 0.1217 \text{ 氣壓 (92.5 mm)} & -12.4317 - \log_{10} x \\ & + 7.352 \quad x=2 \log_{10} y \dots\dots\dots (8) \\ 0.3076 \text{ 氣壓 (234 mm)} & -12.0287 - \log_{10} x \\ & + 7.352 \quad x=2 \log_{10} y \dots\dots\dots (9) \\ 0.4669 \text{ 氣壓 (355 mm)} & -11.8475 - \log_{10} x \\ & + 7.352 \quad x=2 \log_{10} y \dots\dots\dots (10) \end{cases}$$

以上の關係式で $1 \sim 2(x+y)$ として計算を行つた。こ

(10) 著者、本誌、17(1953)、11。

のようにして x の種々なる値からそれに平衡すべき熔銅中の水素の値である y を求め、これらの x と y の値をさ

Fig. 1 Relation between Hydrogen and Oxygen in Molten Copper at Various Partial Pressure of H_2O Vapour when Temperature is 1150° .

らに重量パーセントに換算して圖示したのが Fig. 1 である。次ぎに實際の反射爐内ガスの分析値は次ぎのように示される。

(11)

反射爐々
内ガス分
析値 $\begin{cases} N_2 & 73\sim 77\%, & CO_2 & 8\sim 15\%, \\ H_2O & 5\sim 16\%, & CO & 0.0\%, \\ O_2 & 2\sim 4\%, & SO_2 & 0.1\%, \end{cases}$
反射爐ガス温度 ($1040\sim 1090^\circ$)

實際精鍊における水蒸氣の分壓について (3) 式から計算すると

$$1150^\circ \begin{cases} 0.05 \text{ 氣壓 (38 mm)} - 12.818 - \log_{10} x \\ + 7.352 x = 2 \log_{10} y \dots\dots\dots (11) \\ 0.1592 \text{ 氣壓 (121 mm)} - 12.315 - \log_{10} x \\ + 7.352 x = 2 \log_{10} y \dots\dots\dots (12) \end{cases}$$

(11) と (12) で示され Fig. 1 には兩式によつて求めた反射爐々内の熔銅中の酸素と水素の關係が示してある。圖中○印は 355 mm, ●印は 234 mm, ●印は 92.5 mm の場合の實驗値⁽¹²⁾ で理論曲線が良くこれらの測定値を代表していることが判る。各水蒸氣壓に對する破線は從來考えられて來た平衡恒數について濃度の因子を無視した場合の値を示すものである。これらの曲線は熔銅中の酸素の増加につれて水素量が減少して行くことを示している。一方、實線の方は熔銅中の酸素-酸素原子の相互作用のある場合で圖には示されておらないが、熔銅中の酸素が約 1.3 % 附近から逆に酸素の増加につれて水素が上昇する傾向になる。ただし實際の熔銅の酸素飽和値は 0.7 % 附近のために理論的には上記のごとくなるが問題にする必要はない。

計算された平衡關係から水素の熔銅中の含量は爐

内水蒸氣分壓一定、温度一定の時には酸素によつて支配され、實際精鍊の水蒸氣分壓 3.8~121 mm の範圍では酸

素量が 0.03~0.07 % では水素は 0.00002 % に止つてゐるが、もし酸素量が 0.03 % 以下になつた場合には水素含量は急激な上昇が起り數倍の水素含量になる。たとえば 0.01 % の酸素量の時には 0.00006 % に達し約 3 倍の量になる。これがいわゆる overpoling の現象であつて、このような状態の熔銅を鑄込の場合にはこの多量の水素が凝固の際には水素の融體から固體に變化する際の溶解度の相異によつて水素の放出が起り、その壓力は凝固に際し數拾氣壓に達して氣泡巢や鑄銅のふくれの原因となり満足な鑄造が不可能になる。一方せつかく熔銅中に酸化物として存在しておつた不純金屬は水素によつて還元されて金屬狀となり、銅に合金して製品の機械的あるいは物理的性質を悪くする。それ故實際の精鍊作業では overpoling の現象が起つた時には程度の軽い時には攪拌 (flapping) をやつて不足の酸素

分を補うが、程度が大きい時には表面の木炭類を除去して再酸化を完全に行つて set. copper に換し、再び poling を行つて豫定の 0.03~0.07 % に熔銅中の酸素をしてやつた場合には水素量は大量 0.00002 % になり、鑄造した場合には氣泡巢の原因である水素放出は起らず満足な製品が得られる。この顯微鏡組織は大きな結晶粒界に Cu_2O-Cu の共晶組織が認められる。さて實際の製品についてその酸素含量を統計的にしらべてみると、0.03~0.1 % の範圍にあつてこれは著者が理論的に求めた結果と完全な一致が得られ、現場における經驗的事實が理論的に證明されたわけである。

次に鑄込の温度については Fig. 2 に實際精鍊の水蒸氣

Fig. 2 Relation between Hydrogen and Oxygen in Molten Copper at Various Temperatures when Partial Pressure of H_2O is 92.5 mm.

分壓である 121~38 mm の中間の 92.5 mm の水蒸氣分壓について 1150° , 1250° , 1350° の各温度における平衡關係を圖示したものである。●印は 1150° , ○印は 1205° , ○印は

(11) Newton & Wilson Metallurgy of Copper, (1942), 223.

(12) N. P. Allen, J. Inst. Metals, (1933), 257.

1350° の實驗値⁽¹²⁾で各曲線は (4), (5), (6), (7) 式等より計算したもので、これらの測定點を代表している。破線は前述したごとく熔銅中の酸素-酸素原子の相互作用のない場合の計算である。これらの平衡關係から温度の上昇によつて熔銅中の酸素が一定の場合には水素含量は高くなる。たとえば 1090° の曲線で酸素が 0.03 % の時の水素量は 1150° では 1.5 倍、1250° では約 2 倍になり、1350° では約 3 倍近く含有されることになる故に、鑄造の際には氣泡巢および收縮窩を防ぐためには鑄造温度を出来るだけ下げ、熔銅の凝固温度よりも 10~20° 高いところより鑄込む場合には水素含量も大體 0.00002 % 前後に止めることが出来、完全な鑄銅が得られるわけである。實際の操業温度は攪拌期 (flapping) 1191~1171° 還元期 (poling) 1163~1143° 鑄造 (casting), 1132~1120°⁽¹³⁾ の各温度であるが、鑄造温度は Fig. 2 の 1090~1150° の曲線の範圍

- (13) Newton & Wilson, *Metallurgy of Copper* (1942), 207; Ontario の銅精鍊, 製品, 99.99 % Cu 0.03 % O である。

に相當することが判る。以上長い間の操業經驗によつて得られた知識が理論式を利用することによつて數量的に證明されたわけである。

III. 總 括

著者は反射爐精鍊における熔銅中の酸素と水素の關係を前報告による理論式を用いて解析を行い、0.03~0.07 % の酸素の時に水素含量が 0.00002 % になる時には氣泡巢は生じないで満足な鑄造が出来ること、もし 0.03 % 以下に酸素が下つた時には所謂銅精鍊における overpoling なる現象となつて水素含量が高くなり、鑄造が不可能になることが數值的に證明することが出来た。更に鑄造温度は銅の凝固温度の 20° ぐらい高いところから行うことが理想であることを示した。

終りに本研究に御批判、御助言を載きました東北大學教授選鑄製鍊研究所々員小野健二先生に厚く感謝の意を表する次第であります。