鉄合金の真空溶解における脱硫速度

本間正雄* 大野 稔一*

Masao Homma and Reiichi Ohono : Rate of Desulfurization of Ferroalloys in Vacuum Melting. In order to confirm a rate-limiting process in the desulfurization of ferroalloys in vacuum melting, a kinetic study has been made. The vacuum melting of Fe-S, Fe-C-S and Fe-C-Si-S alloys was carried out at 1350°C and in the temperature range of 1500°~1600°C, using a molybdenum resistance furnace and two induction furnaces, respectively. After the alloys were heated to 1350° and 1600°C under argon at 1 atm pressure, evacuation was carried out. The increasing order of the rate of desulfurization is Fe-S<Fe-C-S<Fe-C-Si-S, in good agreement with the previous experiment. This result can be explained by an equation which is applicable when the process of evaporation of desulfurization products from the surface of iron melt is a rate-limiting step. Even if the effects of carbon and silicon on the diffusion coefficient of sulfur in iron melt

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Uni-

versity, Sendai)

are considered according to a theory, this result cannot be explained by an equation based upon Fick's first law which expresses the rate of desulfurization when the process of transport of sulfur through a diffusion boundary layer is a rate-limiting step. In the desulfurization of Fe-S alloys at 1600°C, the condensation coefficient α is in the range of 0.09~0.18 when the desulfurization is made by the formation of atomic sulfur. In the desulfurization of Fe-Si-S alloys at 1600°C, the condensation coefficient α is 6.5×10^{-3} when the desulfurization is made by the formation of SiS.

(Received July 27, 1964)

I. 緒 言

著者の一人は、鉄合金の真空溶解における脱硫に関する実験、熱力学ならびに反応速度論的考察を行ない、興味ある結果を得てきた^{(1)~(3)}。すなわち炭素、珪素が合金すると、S, S₂の生成のほかに CS, CS₂, SiSの生成する化学反応による脱硫が進行し、Fe-S合金の場合と比較して脱硫速度が大きくなる。とくに珪素が合金すると、脱硫速度が非常に大きくなり、強力に脱硫される。脱硫速度は脱硫生成物の平衡圧が高い合金ほど大きく、また到達する硫黄濃度(定常状態)は、脱硫生成物の平衡圧が高い合金ほど低下する。後者の場合については、熱力学的平衡条件を適用して、定性的に合金の種類による硫黄濃度変化(定常状態における)を説明することができた。定常状態に到達するまでの脱硫が、どのような過程を経て進行するのか、また律速段階はどのような過程であるかに関して検討すること

は、興味あることである。従来鉄合金の脱硫に関する研究は少なく、著者の研究以外に Fischer und Hoffmann^{(4)~(6)}, Jäniche und Bech⁽⁷⁾, Florides⁽⁸⁾, Sehgal and Mitchell⁽⁹⁾の研究があるにすぎない。とくに脱硫速度に関する速度論的研究に関しては、最近の Sehgal and Mitchell (1964)⁽⁹⁾の研究だけである。著者は前報⁽³⁾にひきつづき、さらに実験を行ない反応速度論的考察を試みた。

II. 実 験 方 法

高周波真空溶解炉(VIF-I, VIF-II)とモリブデン線抵抗炉(Mo-F)を使用した。VIF-Iは油回転ポンプと油拡散ポンプにより排気され、排気速度は全体として360 L/secである。電力は真空管式高周波発振機(450 KC)より供給される。VIF-IIは前報⁽¹⁾に述べた装置で、油回転ポンプの排気速度は450 L/min, 油拡散ポンプの排気速度は200 L/secである。高周波発振機はVIF-Iと同じである。Photo. 1

Photo. 1 Vacuum induction melting furnace. (VIF-I)

Photo. 2 Vacuum induction melting furnace. (VIF-II)

- (1) 大野: 本誌, **23** (1959), 489.
- (2) 大野: 本誌, **23** (1959), 493.
- (3) 大野: 本誌, **27** (1963), 525.
- (4) W. A. Fischer und A. Hoffmann: Arch. Eisenhütt., **29** (1958), 339.
- (5) W. A. Fischer und A. Hoffmann: Arch. Eisenhütt., **31** (1960), 1.

- (6) W. A. Fischer und A. Hoffmann: Arch. Eisenhütt., **31** (1960), 411.
- (7) W. Jäniche und H. Bech: Arch. Eisenhütt., **29** (1958), 631.
- (8) T. P. Floridis: Trans. AIME, **215** (1959), 870.
- (9) V. D. Sehgal and A. Mitchell: J. Iron Steel Inst., **202** (1964), 216.

～2にこの溶解炉の外観を示す。Mo-F は前報に⁽¹⁾述べた溶解炉で、油回転ポンプ（排気速度 50 L/min）だけで排気される。

1. VIF-I を使用した場合

使用した合金は Fe-S (6311-31), Fe-C-S (6310-12), Fe-C-S (6310-16), Fe-C-Si-S (6310-13) であり、大気中で電解鉄、黒鉛、金属珪素、硫化鉄より合成した。この合金の化学組成を Table 1 に示す。使用した電解鉄の化学組成は

Table 1 Chemical composition of alloys used.

Alloy	Alloy No.	% S	% C	% Si
Fe-S	6311-31	0.22	0.010	0.009
Fe-S	6310-14	0.22	0.006	0.009
Fe-C-S	6310-12	0.19	3.30	0.044
Fe-C-S	6310-16	0.19	4.10	0.009
Fe-C-Si-S	6310-13	0.19	4.08	1.62
Fe-C-Si-S	6312-13	0.18	3.66	2.68

0.005%C, 0.007%Si, 0.006%S, 0.004%Al, 0.010%Mn, 0.004%N, trace の P であり、金属珪素のそれは 98.81% Si, 0.56%Fe, 0.17%Al, 0.26%Ca である。黒鉛の灰分は 0.1% 以下、硫化鉄は電解鉄と硫黄から合成した市販特級試薬である。Fe-S, Fe-C-S 合金の合成には金属珪素は使用していない。

真空溶解温度は 1500°～1600°C の範囲にあり、溶解量は 1 kg である。アルゴン 1 気圧下で 1600°C まで加熱し真空に排気したが、排気後しばらく放電が継続し、1600°C に一定に保持することは困難であった。その放電の状態、継続時間は合金の種類により異なる。Fe-S 合金の場合放電は少なかった。測温は光高温度計で溶融した合金面の温度を測定して行なった。真空度は電離真空計により測定し 10⁻³～10⁻⁴mmHg の範囲にあった。排気後 10 min ごとに溶鉄の少量を金型に真空中で鑄造し分析試料とした。使用したるつぼはアルミナ質るつぼ (CP-2) であり、その寸法は内径 52 mm, 外径 63 mm, 高さ 160 mm である。

2. Mo-F を使用した場合

使用した合金は Fe-C-S (6310-12), Fe-C-S (6310-16), Fe-C-Si-S (6310-13), Fe-C-Si-S (6312-13) であり、その化学組成は Table 1 に示される。Fe-C-Si-S (6312-13) も他の合金と同様に大気中で合成した。合金の溶解量は 10 g で黒鉛ボートに挿入した内径 17 mm, 外径 21 mm, 高さ 20 mm のアルミナ質るつぼを使用した。1350°C までアルゴン 1 気圧下で加熱し、つぎに真空に排気して 5, 10, 15 min 溶解し、黒鉛ボートを真空中でガラスキャップに付属している巻取装置により、炉内の冷たい部分に引出して冷却した。測温は光高温度計により、黒鉛ボートの一端の温度を測定して行なった。冷却速度は黒鉛ボートに挿入した Pt-Pt-Rh 熱電対にて測定し、1000°C まで冷却するのに 30～40 sec 要した。合金の真の温度と光高温度計の読み（黒鉛

ボートの一端を測定した場合）の間の関係は、電解銅、ニッケル、マンガンを見かけの溶融点を測定して求めた。溶解中の真空度は、ガイスラー管で測定し 10⁻¹mmHg 程度である。

3. VIF-II を使用した場合

使用した合金は Fe-S (6310-14) で、前述のごとく大気中で電解鉄と硫化鉄から合成した。化学組成を Table 1 に示す。その 150 g をアルミナ質るつぼ (CP-2) 中で 1600°C までアルゴン 1 気圧下で加熱し、つぎに真空に排気して 5, 10, 15, 30, 45, 60 min 溶解し、金型に鑄造し分析試料とした。るつぼの寸法は内径 40 mm, 外径 48 mm, 高さ 120 mm である。測温は (1) の場合と同一方法により、溶解中の真空度は放電型真空計により測定し、10⁻³～10⁻⁴ mmHg の範囲にある。

試料の分析方法は (1), (2), (3) を通じて前報⁽¹⁾と同様である。

III. 実験結果

1. VIF-I を使用した場合

Fig. 1 に実験結果を示す。脱硫速度はつぎの順に増加する。Fe-S < Fe-C-S (3.30%C) < Fe-C-S (4.10%C) < Fe-C-

Fig. 1 Rate of desulfurization of Fe-S, Fe-C-S and Fe-C-Si-S alloys within the temperature range 1500°～1600°C.

Si-S. この傾向は、最初から真空中で加熱したところの前報⁽¹⁾⁽²⁾の実験結果と傾向が一致している。

2. Mo-F を使用した場合

Fig. 2 に実験結果を示す。同種の合金間では、脱硫速度の明確な差は認めがたいが、明らかに Fe-C-Si-S 合金の方が Fe-C-S 合金よりも脱硫速度が大きい。この傾向は、最初から真空中で加熱したところの前報⁽¹⁾⁽²⁾の実験結果と一致する。

3. VIF-II を使用した場合

Fig. 3 に実験結果（マーク◎）を前報⁽³⁾の結果とともに示

す。時間の経過とともに脱硫が進行する。いづれのマークの場合も実験条件は全く同様である。

Fig. 2 Rate of desulfurization of Fe-C-S and Fe-C-Si-S alloys at 1350°C.

Fig. 3 Rate of desulfurization of Fe-S alloys at 1600°C.

IV. 考 察

定常状態に達するまでの脱硫速度について脱硫過程に関する一つのモデルにしたがって考察を行なってみる。脱硫過程の一つのモデルとしてつぎの段階が考えられる。

- (1) 溶鉄内部から拡散層を通して表面へのSの拡散
- (2) 溶鉄表面における脱硫の化学反応
- (3) 脱硫生成物(反応生成物)の真空中への蒸発

化学反応の速度は一般に $k = C \cdot e^{-\frac{A}{RT}}$ で示され温度に強く依存する。したがって冶金反応におけるごとく高温で起る化学反応は速度が非常に大きくなり、Darken⁽¹⁰⁾ が指摘し

ているように局部的な平衡状態(local equilibrium)が成立していると考えられる。それで(2)の溶鉄表面における脱硫反応が局部的に平衡に達していると仮定すると、脱硫速度は(1)あるいは(3)のSあるいは硫黄化合物の移動の過程によって律速されると考えられる。次に(1)ならびに(3)が律速段階である場合の脱硫速度について検討してみる。

1. 溶鉄におけるSの拡散の段階が律速段階である場合

一般に数種の成分が反応に関係していて一つの成分の濃度が他の成分の濃度に比較して低いならばこの低濃度成分の移動の過程が律速段階になると考えられる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。したがって脱硫速度は、前報⁽³⁾に述べたFickの拡散に対する第一法則から導かれた次式で示される。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \frac{A}{V} \cdot \frac{D_s}{\delta_s} \{ \%S(\text{bulk}) - \%S(\text{surface}) \} \quad (1)$$

したがって

$$2.3 \log \left[\frac{\%S_0(\text{bulk}) - \%S(\text{surface})}{\%S(\text{bulk}) - \%S(\text{surface})} \right] = \frac{A}{V} \cdot \frac{D_s}{\delta_s} \cdot t \quad (2)$$

ここに A は溶鉄の表面積、 V は体積、 D_s は溶鉄におけるSの拡散係数、 δ_s は溶鉄表面におけるSの拡散に対する境界層の厚さである。 $\%S(\text{bulk})$ は溶鉄内部の $\%S$ 、 $\%S(\text{surface})$ は溶鉄表面における $\%S$ である。前報⁽³⁾に述べたごとく上式をFe-S合金に適用すると、 $D_s = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ⁽¹³⁾ とした場合 δ_s は 10^{-1} cm 程度になり、平炉溶解における脱炭速度を説明するのに、仮定された酸素の拡散に対する境界層の厚さ 0.003 cm ⁽¹⁴⁾ と比較するとかなり大きい。この点において(1)式の適用性に関して疑問が生ずる。(1)式から理解されるように、 D_s/δ_s が合金の種類に無関係に一定で、また $\%S(\text{bulk}) \gg \%S(\text{surface})$ であれば脱硫速度も合金の種類に無関係に一定になるべきである。しかし得られた脱硫速度は、前報^{(1)~(3)}ならびにFig.1, 2に示すように合金の種類、炭素濃度、珪素濃度の変化によって著しく変化する。この結果は合金の種類、炭素濃度、珪素濃度の変化による $\%S(\text{surface})$ の変化を考慮しても、(1)式により説明不可能である(D_s/δ_s を一定に考えた場合)。それで D_s/δ_s の値が炭素、珪素の存在によりどの程度変化し得るか、一つの理論にしたがって考察してみる。

Einstein⁽¹⁵⁾ ならびにHartley⁽¹⁶⁾ により、最初に2元系溶液における拡散原子あるいはイオンに働く力は、chemical potential あるいは partial molal free energy の勾配とみなされることが示唆された。後にFischer⁽¹⁷⁾ は、格

(11) T. B. King : *Thermodynamics and Kinetics in Vacuum Metallurgy* (1958), 51, R. Bunshaw, Ed.

(12) C. Wagner : *The Physical Chemistry of Steelmaking* (1958), 237, J. F. Elliott, Ed.

(13) AIME, *Basic Open Hearth Steelmaking*, (1951), 610.

(14) AIME, *Basic Open Hearth Steelmaking*, (1951), 613.

(15) A. Einstein : *Ann. Physik*, **17** (4) (1905), 549.

(16) G. S. Hartley : *Trans. Faraday Soc.*, (1931), 10.

(17) J. C. Fischer, J. H. Hollomon and D. Turnbull : *Trans. AIME*, **175** (1948), 202.

(10) L. S. Darken : *The Physical Chemistry of Steelmaking* (1958), 101, J. F. Elliott, Ed.

子間拡散における拡散係数を、絶対反応速度論にしたがつて、 $\partial a/\partial c$ を含む項であらわしている。ここに a は拡散物質の活量、 c はその濃度である。また岩瀬、可知⁽¹⁸⁾ は、Fick の方程式が理想溶液に対して厳密に適用されるものとすれば、Fick の方程式の勾配因子 $\partial c/\partial x$ の代りに活量の勾配 $\partial a/\partial x$ をとる方が、合理的であるとして次式を導いた。

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\partial a}{\partial c} \quad (3)$$

D_0 は拡散物質の稀薄溶液における拡散係数である。

ここで上式を溶鉄における S の拡散に対して適用して D_s に対する炭素、珪素の影響を検討してみる。(3) 式の D は多成分系合金における S の拡散係数、 D_0 は Fe-S 合金において S が稀薄な場合における S の拡散係数、 a は多成分系合金における S の活量、 c はその濃度に相当する。したがって (3) 式はつぎのようにあたえられる。

$$\frac{D}{D_0} = f_s + c \cdot \frac{\partial f_s}{\partial c} \quad (4)$$

ここに f_s は S の活量係数である。(4) 式の $c \cdot \frac{\partial f_s}{\partial c}$ は f_s に比較して小さく無視されるから、すでに求められている f_s に対する炭素、珪素の影響 (f_s^C, f_s^{Si})⁽¹⁹⁾ から S の拡散係数に対する炭素、珪素の影響を検討することが可能である。たとえば Fig. 3 に示す Fe-S 合金に関する実験結果であるマーク●の場合と、Fig. 4 における Fe-Si-S 合金に関する結果であるマーク○の場合を比較してみる。Fig. 4 の結果は前報⁽³⁾ に示した結果である。両方とも実験条件は全く同様である。Fe-Si-S 合金の場合 (2.70%Si) $f_s = 1.6$ (Fe-S 合

金における $f_s = 1$ のとき)⁽¹⁹⁾ であるから、 D_0 を Fe-S 合金の S の拡散係数とすると、Fe-Si-S 合金における S の拡散係数 D は、Fe-S 合金の S の拡散係数の 1.6 倍程度になるべきである。拡散に対する境界層の厚さ δ は、物質の拡散係数と液体の攪拌状況に依存するが、いま δ_s が両合金の場合等しいとすると、Fe-Si-S 合金の脱硫速度は、Fe-S 合金の 1.6 倍程度になるべきである。しかし Fig. 3, 4 を比較して明かなように、Fe-Si-S 合金の脱硫速度は Fe-S 合金の 1.6 倍よりずっと大きい。同様に、Fig. 4 に示す Fe-Si-S 系合金の珪素濃度変化による脱硫速度の変化も、上述の硫黄の拡散係数に対する珪素の影響から説明することはできない。Wagner⁽¹²⁾ によるとつぎの関係が期待される。すなわち

$$D_s(\text{Fe-Si-S}) > D_s(\text{Fe-S}) \text{ のとき } \delta_s(\text{Fe-Si-S}) > \delta_s(\text{Fe-S})$$

したがって D の変化による脱硫速度の変化に対する説明はさらに困難になる。また Fe-C-S 合金と Fe-Si-S 合金について比較した場合 (同じ重量パーセントの炭素、珪素濃度について比較した場合)、 f_s の値は Fe-C-S 合金の方が、Fe-Si-S 合金における f_s より大きいから、拡散係数に対する上述の考察にしたがうと、Fe-C-S 合金の脱硫速度は、Fe-Si-S 合金の脱硫速度より大きくなるべきである。しかし前報^{(1)~(3)} の実験結果は、これと反対の結果を示している。Sehgal and Mitchell⁽⁹⁾ の論文には、炭素により硫黄の拡散係数が減少されることが述べられており、このことから、(1) 式によつて炭素による脱硫速度の増加を説明することはできない。

以上の考察にしたがうと、(1) 式で合金の種類による脱硫速度の変化を説明することは不可能である。すなわち脱硫の律速段階は、溶鉄における S の拡散の過程ではなく、他の過程であると推察される。

2. 脱硫生成物の蒸発の過程が律速段階である場合

真空中への物質の蒸発過程は、Hertz⁽²⁰⁾、Knudsen⁽²¹⁾、Langmuir⁽²²⁾ によつて発展された次式によりあたえられる。

$$G = \alpha \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot P \quad (5)$$

ここに G は $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ であたえられる。 α は Knudsen⁽²¹⁾ により導入された凝縮係数 (condensation coefficient) で気体分子が凝縮相に衝突した場合、その表面に凝縮する割合を示す。多くの金属の場合、1 に近い係数である。 M は蒸発分子の分子量、 P は蒸気圧 (dynes/cm^2)、 R は気体恒数 ($8.3 \times 10^7 \text{ ergs}/^\circ\text{C} \cdot \text{mol}$)、 T は温度 ($^\circ\text{K}$) である。

Fe-S 合金の脱硫が平衡圧最大の S の生成する次の反応

により行なわれると仮定^{††}すると、前報⁽³⁾ に述べたように脱硫速度は、(5) 式から導かれた次式であたえられる。

Fig. 4 Rate of desulfurization of Fe-Si-S alloys at 1600°C.

(18) 岩瀬、可知：本誌，15(1951)，189.

(19) AIME, Basic Open Hearth Steelmaking, (1951)，680.

(20) H. Hertz: Ann. Physik, 17(1882), 177.

(21) M. Knudsen: Ann. Physik, 47(1915), 697.

(22) I. Langmuir: J. Amer. Chem. Soc., 35(1913), 931.

† 前報⁽³⁾ にのべた著者のこの仮定は後に報告された Sehgal and Mitchell⁽⁹⁾ の実験、考察結果と一致している。

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \alpha \frac{100A}{\rho V} \cdot \frac{\sqrt{M_s}}{\sqrt{2\pi RT}} \cdot P_s \quad (7)$$

ここに A は溶鉄の表面積, V はその体積, ρ はその密度, M_s は S の原子量, P_s は (6) 反応で生成する S の平衡圧であり, 溶鉄表面への S の移動速度が溶鉄の S 濃度を均一に保持する位十分に大きい場合, Henry の法則の適用される範囲で $\%S$ (bulk) の函数としてつぎのようにあたえられる.

$$P_s = 4.07 \times 10^{-5} \times [\%S] \text{ atm} \\ = 4.12 \times 10 \times [\%S] \text{ dynes/cm}^2 \quad (8)$$

したがって (7) 式は

$$2.3 \log \frac{[\%S]_0}{[\%S]} = \alpha \frac{100A}{\rho V} \cdot \frac{\sqrt{M_s}}{\sqrt{2\pi RT}} k_s t \quad (9)$$

この k は (8) 式の 4.12×10 である. (9) 式において $\alpha=1$ とすると, 前報⁽²⁾のごとく脱硫速度は実際より非常に大きくなるが, Fig. 3 に示すように, α をとると実際に近い曲線がひかれる. 硫黄濃度が低くなると, α が小さくなるが, この点はさらに研究を要するところである.

つぎに Fe-Si-S 合金の脱硫に対して (5) 式を適用してみる. この合金の脱硫は, 前報⁽²⁾⁽³⁾に述べたように, 平衡圧最大の SiS の生成するつぎの反応^{††}

により行なわれるとすると, 脱硫速度は次式であたえられる.

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = \alpha \frac{100A}{\rho V} \cdot \frac{\sqrt{M_{\text{SiS}}}}{\sqrt{2\pi RT}} \cdot \frac{M_s}{M_{\text{SiS}}} \cdot P_{\text{SiS}} \quad (11)$$

ここに M_{SiS} は SiS の分子量, P_{SiS} は SiS の平衡分圧であり, 溶鉄表面への S ならびに Si の移動速度が溶鉄の S ならびに Si 濃度を均一に保持する位十分に大きい場合は, 前報⁽²⁾における (14) 式

$$\log P_{\text{SiS}} = \log a_{\text{Si}} + \log f_s [\%S] - \frac{\Delta F_{\text{SiS}}^\circ}{2.303 RT} \quad (12)$$

に基づいて各 $\%Si$ に関して $\%S$ (bulk) の函数としてつぎの形で示される.

$$P_{\text{SiS}} = C \cdot [\%S] \quad (13)$$

ここに C は $\%Si$ に依存する比例常数である.

したがって (11) 式は積分され, つぎのようになる.

$$2.3 \log \frac{[\%S]_0}{[\%S]} = \alpha \frac{100A}{\rho V} \cdot \frac{\sqrt{M_s}}{\sqrt{2\pi RT}} \cdot \frac{M_s}{M_{\text{SiS}}} k_{\text{SiS}} t \quad (14)$$

ここに k_{SiS} はつぎのようにあたえられる.

$$k_{\text{SiS}} = C \times 1.0132 \times 10^6 \text{ dynes/cm}^2$$

Fig. 4 の鎖線ならびに固線は α を 6.5×10^{-3} として (14) 式にしたがつてひいた曲線に相当する. かなり実験結果に近い曲線がひかれる. この α の値は Fe-S 合金の場合に比較するとかなり低い.

上述の脱硫生成物の蒸発の過程が, 律速段階である場合の脱硫速度をあらわす式は簡単にかくと,

†† 前報⁽²⁾⁽³⁾の著者の熱力学的考察結果と一致し, Sehgal and Mitchell⁽⁸⁾も SiS の生成による脱硫を指摘している.

$$-\frac{d[\%S]}{dt} = K \cdot P \quad (15)$$

となり, 脱硫生成物の平衡圧に比例する形で示される. 前報^{(1)~(3)}ならびに Fig. 1, Fig. 2 の実験結果は, 脱硫生成物の平衡圧が高いほど, 脱硫速度が大きいことを示している. (15) 式によれば, 脱硫生成物の平衡圧が高いほど, 脱硫速度も大きくなり, 合金の種類, 炭素, 珪素濃度の変化による脱硫速度の変化を理解することができる. 種々なる鉄合金に平衡する脱硫生成物の分圧については, すでに報告してある⁽¹⁾⁽²⁾. もちろん (15) 式の K は合金の種類により変化することを考慮しなければならない. この K の変化, したがって α が合金の種類, 脱硫反応の種類によっていかに変化するか, この点はさらに研究を要するところである.

以上の考察にしたがうと, 溶鉄の真空溶解における脱硫の律速段階は, 溶鉄表面における脱硫生成物の真空中への蒸発の過程と考えられる. 最近の Sehgal and Mitchell⁽⁹⁾の研究は, Fe-S (0.13~0.15% C), Fe-C-S (1.08~1.30% C) 合金の場合原子状態の S , Fe-Si-S (0.96~0.99% Si) 合金の場合 SiS の蒸発過程が, 律速段階であることを示している. Fe-S, Fe-Si-S 合金の脱硫反応に関しては, 著者の結果⁽²⁾⁽³⁾と一致しており, また律速段階についても, 著者の結果と一致している.

V. 総 括

(1) 高周波真空溶解炉を使用し, 鉄合金 1 kg を最初アルゴン 1 気圧下で 1600°C まで加熱し 1500°C~1600°C の範囲で真空溶解した結果, 脱硫速度は合金の種類によりつぎの順に増加する.

Fe-S < Fe-C-S (3.30% C) < Fe-C-S (4.10% C) < Fe-C-Si-S

(2) Fe-C-S ならびに Fe-C-Si-S 合金をモリブデン線抵抗炉を使用し, 最初アルゴン 1 気圧下で 1350°C まで加熱し, つぎに 1350°C で真空溶解した結果, Fe-C-Si-S 合金の脱硫速度は, Fe-C-S 合金の脱硫速度より大きい.

(3) 合金の種類, 炭素, 珪素濃度変化による脱硫速度の変化は, 溶鉄における境界層を通しての硫黄の拡散過程が, 律速段階であるとする式によつては, 硫黄の拡散係数に対する炭素, 珪素の影響を考慮しても説明不可能である.

(4) Fe-S 合金の脱硫に対して S の蒸発過程が律速段階である場合の式を適用すると, 凝縮係数 α は 0.09~0.18 の範囲になる. また Fe-Si-S 合金の脱硫速度は, $\alpha = 6.5 \times 10^{-3}$ として SiS の蒸発過程が律速段階である場合の式を適用することにより, よく説明される.

(5) 合金の種類, 炭素, 珪素濃度変化による脱硫速度の変化は, 溶鉄表面における脱硫生成物の蒸発過程が, 律速段階である場合の式によつて理解出来る. したがって溶鉄の脱硫の律速段階は, 脱硫生成物が蒸発する過程と考えられる.

終りに真空溶解を遂行された東北大学金属材料研究所鎌田良二氏ならびに吉井 勇氏に厚く感謝の意を表します.