

製鋼反應の綜合研究(II)

(昭和23年10月本會講演大會にて講演)

松下幸雄*・森 一美*

SYNTHETIC STUDIES ON STEEL MAKING REACTIONS (II)

Yukio Matsushita & Kazumi Mori

Synopsis:

- (1) We considered fusion of iron and vaporization of molten iron from rate process theory.
- (2) Advantages of mathematical statistics were shown in adjustments of matters in steel making operations.

I. 緒 言

前に脱炭反應や脱ガス過程を速度論から論じたが¹⁾今回 Penner の研究²⁾を擴張して鐵の熔融並びに蒸發を取り扱つてみた。

次に製鋼作業の重要な支配因子である熔鋼並びに熔滓成分間の平衡關係には、小規模な研究室の實驗並びに考察を擴張しても、容易に納得のゆく説明を與へ得ない。これを解決するには、現場操業から得られたデータを正しく選擇し、それ等の相關度を計算し、更にその檢定を行つて数理統計的に或る結論をだし、有用な作業指針を與へるのが望ましい。勿論基礎的に平衡或は速度論を進めて、實際の作業即ち多元系を説明する努力をしないでならない。即ち統計論の與へる結論を物理的或は化學的乃至はその綜合的立場から解釋しなくてはならない。

この報告では Chipman & Fetters³⁾の論文を檢討し、更に我々が鋼滓の研究で得たデータを取捨選擇する二つの場合につき数理統計論を適用してその有効性を實證した。

II. 鐵の熔融

鐵の熔融點における速度恒數 j は、一分子當りの熔融の活性化エネルギー ϵ_f と次の關係にある。

$$j = \nu e^{-\epsilon_f / kT} \dots\dots\dots(1)$$

こゝに k , T は夫々ボルツマン恒數、絕對溫度 (1,800 °K) で、 ν は鐵原子の振動數であつて、(2), (3) 式で與へられる。

$$\nu = (\rho/m)^{1/3} \cdot u / (2\pi)^{1/2} \dots\dots\dots(2)$$

$$u = \sqrt{k_v / \rho} = \sqrt{1 / \kappa \rho} \dots\dots\dots(3)$$

ρ : 密度 (~7.2)

m : 一原子の質量 (92.73×10^{-24} gr)

u : 音速

k_v : 體積彈性率

κ : 壓縮率

penner の計算は次の如し。

$$\nu = 8.7 \times 10^{12} \text{sec}^{-1}$$

即ち j を實測して ϵ_f を知ることが出来る。

III. 熔鐵の蒸發

熔鐵の球狀滴の徑が時間につれて減少する模様は(4)式で示される

$$-dr/dt = (u^2 M / RT \gamma) (2\pi r)^{-1/2} e^{-\Delta H_{vap} / RT} \dots(4)$$

M : 原子量

R : 氣體恒數

γ : C_p / C_v

ΔH_{vap} : 蒸發熱

これ以外は前節に述べたと同じものである。

この計算をするのに、まづ γ を求める。

$$C_p - C_v = \alpha^2 V T / \kappa = \alpha^2 (M/\rho) T / \kappa$$

α , V は夫々線膨脹係數、原子容であつて、熔鐵の κ を Hg と同一 order と假定してみると 4×10^{-12} cm. sec²/gr となるから、1,700°C に於ては

$$C_p - C_v = \frac{(4.71 \times 10^{-6})^2 \times (55.85/7.057) \times 1,973}{4 \times 10^{-12}} / 4.1852 \times 10^7 = 0.002 \text{cal}$$

溫度が下がれば ρ は大きくなるので、この差は更に小さくなる。従つて、Kelley の與へる $C_p = 8.15$ から考

* 東京大學第二工學部冶金學教室

へ、 $C_p \doteq C_v$, 即ち $r \doteq 1$ として差支へない。

次に、 ρ 及び ΔH_{vap} は Landolt Tabellen から引用した。計算結果は第1表の如くである。

第 1 表

温 度 (°C)	$-\frac{dr}{dt}$ (cm/sec)
1,550	2.90×10^{-5}
1,600	5.64×10^{-5}
1,650	1.06×10^{-4}
1,700	1.94×10^{-4}
2,167	2.26×10^{-2}

表中 2,167°C に於ける値は, Knudsen の與へた次式から求めた。

$$-dr/dt = (M/2\pi RT)^{1/2} P_s / \rho \dots\dots\dots (5)$$

P_s : 飽和蒸氣壓

これを固體鐵の蒸發と較べるために, Penner の計算を示したのが第2表である。

第 2 表

温 度 (°C)	$-\frac{dr}{dt}$ (cm/sec)
927	2.39×10^{-10}
1,027	5.84×10^{-9}
1,127	9.17×10^{-8}
1,227	1.02×10^{-6}

IV. Chipman & Fetters の論文の考察

アメリカの若干の製鋼工場から多數の資料を集め、 $1/[O]$ と $[FeO]$, 鹽基度 R と (FeO) の相關が調べられているが、更にその相關度を吟味してみる必要がある。即ち二變數 x, y の相關係數 r は、 N を資料とした組數 \bar{x}, \bar{y} を平場値とすると

$$r = \frac{\sum (x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum (x-\bar{x})^2} \sqrt{\sum (y-\bar{y})^2}} \dots\dots\dots (6)$$

このようにして求めた r が例へば 0.84 であれば x, y の相關度はたかく、若し r が 0.26 ならば、二者の相關は悪く關係がないといふのであるが、その限界は明白でない。故に我々は Fisher 分布函數を用ふる檢定を行ひ、その限界を與へた。即ち (7) 式から F_0 を求め、 F_0 と F (Fisher 函數) の大小を較べる。

$$F_0 = r^2(N-2)/(1-r^2) \dots\dots\dots (7)$$

F の値は自由度 $n_1=1, n_2=N-2$ に對して危險率 $\alpha=0.01, 0.05$ の兩方の場合に對應して一括表があるから、大變都合がよい。例へば前の例で、 $1/[C]$ と $[FeO]$ の相關係數が 0.84 の時は $F_0=170.16$ 、 $(CaO)/(SiO_2)$ と $(FeO)/(FeO)$ の相關係數が 0.26 ならば $F_0=3.40$ となる。 F は n_1, n_2 によつて異なるが、今の場合は $\alpha=0.05$

に對しては $\alpha=4$ である。故に危險率 5% を許せば $1/[C]$ と $[FeO]$ は立派に相關し、 $(CaO)/(SiO_2)$ と $(FeO)/(FeO)$ は無關係と言えるわけである。

V. 實驗値の取舍選擇

我々は鋼滓ブロックの表面引掻硬度を測つて、鋼滓構成分の結合の強さを研究しているが、その際或る酸性平爐鋼滓について、第3表のような結果を得た。

第 3 表

試料採取期	引掻硬度	硬度の表現	硬度の分布
		條の幅 (1/1000mm)	測定値數
Fe-Si		7	2
		6	6
投入後		5	1
		7	3
出鋼前		6	5
		5	1

即ち或る小片につき、9箇所づゝ測つたわけだが、5といふ最も硬い値は共に一つしか觀測されていないから捨ててよいだらうか。まづ(8)式によつて標本分散 s^2 を求める。

$$s^2 = \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^9 x_i^2 \right) - \bar{x}^2 \dots\dots\dots (8)$$

次に捨てようか、捨てまいかとする $x_n=5$ に對して τ_0 を求める。

$$\tau_0^2 = (x_n - \bar{x})^2 / s^2 \dots\dots\dots (9)$$

これにより前節同様 F_0 を計算して $F_0 \geq F$ を調べるのである。

$$F_0 = n\tau_0^2 / (n+1-\tau_0^2) \dots\dots\dots (10)$$

$$\begin{cases} n_1 = 1 \\ n_2 = n = 9 - 2 = 7 \end{cases}$$

F 表を用い、この場合は兩者共 $F_0 < F$ となるから、 $x_N=5$ を捨てゝはならない。

VI. 總 括

本報告は將來、我々が本格的に推計學的に製鋼作業資料を整理して、統一された立場から、大きく廣く作業を規制する準備をしたものである。

文 献

- (1) 松下, 森: 鐵と鋼, 34 (1948), 12, 1.
- (2) S. S. Penner: J. of Physical & Colloid Chemistry 52 (1948) 949.
- (3) J. Chipman & K. L. Fetters: Trans. A. I. M. E., Iron & Steel Div. (1940) 170.