

Photo. 2a に見られるような B 系介在物が中心部に多数検出された。

III. 結 言

溶解量 10kg の純鉄の Al, Si, Mn, V による脱酸を行なった結果を要約すると次のようになる。

1. 取鋼脱酸では小容量のため脱酸後の酸素量が平衡値よりはるかに高いものとなった。
2. Al, Si は純鉄の脱酸に有効であり健全なインゴットが得られた。酸素量は 1.0% 添加によつても 550 ppm 程度にしか下らなかつた。
3. Mn, V は脱酸効果が Al, Si に比して少なく、1.0% まで添加しても健全なインゴットは得られなかつた。
4. Al, Si, Mn, V で脱酸された純鉄には多量の非金属介在物が検出された。これらの脱酸剤は FeO を少なくし、それらの酸化物の非金属介在物を増加させる傾向がある。

文 献

- 1) W. G. PFANN: Ultra-High Purity Metals
- 2) O. KUBASCHEWSKI: Metallurgical thermochemistry
- 3) W. ANTON: Stahl und Eisen. Heft 22 (1962), p. 1541~1552
- 4) 成田: 日本金属学会報 1 (1962) 2, p. 121~128
- 5) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 555~557
- 6) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472~1474

(83) シリコン脱酸時における溶解酸素の求め方について

(脱酸時における溶解酸素に関する研究—I)

日本鋼管, 技術研究所 ○宮 下 芳 雄

Method for Determining Dissolved Oxygen After Addition of Silicon for Deoxidization.

(Study on dissolved oxygen after addition of deoxidizer—I)

Yoshio MIYASHITA.

I. 緒 言

脱酸反応については従来より平衡論的立場から数多くの研究がなされていたが反応速度論的取り扱いが少ない。脱酸生成物の生成, 凝集, 浮上の各過程の解析のためには反応速度論的方法が特に要求され, その際に溶鉄中の溶解酸素を酸化物の酸素と区別して取り扱うことが絶対必要である。従来多く取り扱われている酸素の形態は全酸素または固体状態における酸化物としての酸素であり, 脱酸時における溶鉄中の溶解酸素を取り扱つたものとしては平衡論的立場による方法および脱酸 1 次生成物と 2 次生成物を化学的に区別しようとする方法の 2 つがあつた。しかし前者はあくまで間接的方法であつて反応進行時にこれを適用することには問題が残されており, 後者はその方法に本質的困難な点があるため, いずれもいまだ満足すべき方法でなく, 脱酸時における溶鉄中の溶解酸素の挙動を知るための信頼性ある方法はいま

だ確立されていない。

本報告では放射性同位元素を使用するとある条件のもとにおいては酸化物が存在する溶鉄中の溶解酸素を直接的に求めることができるという全く新しい考えにもとずいて, シリコン脱酸時における溶鉄中の溶解酸素の挙動を追求する方法を明らかにすることを目的とした。

II. 溶解酸素の求め方

1. 原理

シリコン添加後, 溶解酸素を求めたい時刻に放射性シリコンである ^{31}Si を添加し, これが溶解して完全に混合してから試料を採取し, そこに含まれる SiO_2 の放射能を測定することにより溶解酸素を求める。

2. 満たされるべき条件

本方法を可能にするためには次の条件が満たされていなくてはならない。

- (1) ^{31}Si は通常のシリコン (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) と全く同様にふるまう。
- (2) 添加された ^{31}Si は直ちに均一に混合される。
- (3) 溶鉄中で金属状シリコンとなつた ^{31}Si はすでに存在している SiO_2 の Si と置換しない。
- (4) ^{31}Si を添加してから放射能測定のための試料を採取するまでの間に, 浮上して溶鉄より除去される, 放射能を含んだ SiO_2 の量は無視できる。
- (5) 溶解酸素が反応する相手はすべて溶鉄中の金属状シリコンであり, その反応の結果 SiO_2 ができる。また溶鉄が固体になるときに溶解酸素はすべて SiO_2 の形になる。

(6) 固体になつた鉄中にある SiO_2 を完全に抽出することができる。

3. 考え方および方法

Fig. 1 において, A 曲線は時刻 t_1 に $m_1\%$ のシリコンを添加した場合の溶解酸素の時間に対する減少を示し, B 曲線は t_1 に $m_1\%$, t_2 に $m_2\%$ のシリコンを添加した場合の溶解酸素の減少を示す。時刻 t_2 における溶解酸素を求めるために, 2 つのチャージにわたる実験を行ない, それぞれ Table 1 に示すようにシリコンを添加し, いずれも時刻 t_3 において試料を採取する。

説明を簡単にするため次の略記号を使用する。

*Si: ^{31}Si を含むシリコン

a_A : A 実験に使用する *Si 1g がもつ放射能の量

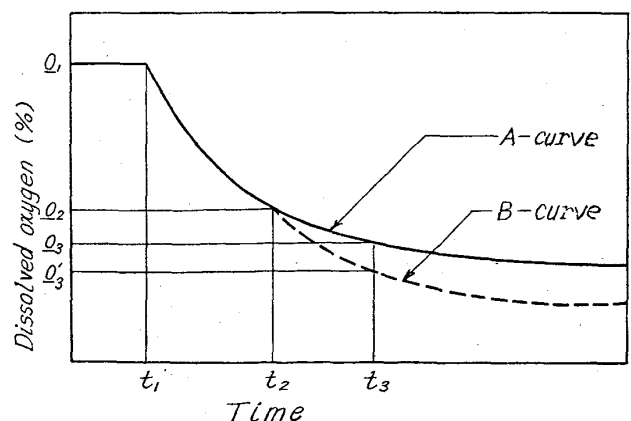


Fig. 1. Behavior of dissolved oxygen after addition of silicon.

Table 1. Method for addition of silicon.

	t_1	t_2
A-Experiment	Active silicon ($m_1\%$)	—
B-Experiment	non active silicon ($m_1\%$)	Active silicon ($m_2\%$)

a_B : B実験に使用する*Si 1gがもつ放射能の量

a'_B : B実験において、時刻 t_2 直後の溶鉄にある金属状シリコン 1gがもつ放射能の量

N_A : A実験において、1gの鉄より抽出した SiO_2 がもつ放射能の量

N_B : B実験において、1gの鉄より抽出した SiO_2 がもつ放射能の量

I_A : A実験において、1gの鉄より抽出した SiO_2 を放射能測定した際の計数率

I_B : A実験において、1gの鉄より抽出した SiO_2 を放射能測定した際の計数率

$m(n)$: SiO_2 として $n\%$ の酸素と結合するシリコン%

$O_{Ox}(t_n)$: 時刻 t_n に酸化物として存在している酸素%
時刻 t_3 において採取した鉄 1gより抽出した SiO_2 のもつ放射能は A, B それぞれの実験について次のようになる。

$$N_A = \frac{1}{100} \cdot m \{O_{Ox}(t_3) + O_3\} \cdot a_A$$

$$N_B = \frac{1}{100} \cdot m(O_2) \cdot a'_B$$

ただし a'_B は次のようにあらわされる。

$$a'_B = a_B \cdot \frac{m_2}{m_1 - m(O_1 - O_2) + m_2} \dots\dots\dots (1)$$

右辺分母は t_2 後、添加 *Si が均一に溶解した際の金属状シリコンの重量パーセントを示している。A, B それぞれの実験において抽出した SiO_2 の放射能を全く同じ方法で測定すると、計数率は放射能の量に比例するため次式が得られる。

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{N_B}{N_A} = \frac{a'_B}{a_A} \cdot \frac{m(O_2)}{m \{O_{Ox}(t_3) + O_3\}} \dots\dots\dots (2)$$

(1) 式を用いると、

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{a_B}{a_A} \cdot \frac{m_2}{m_1 - m(O_1 - O_2) + m_2} \cdot \frac{m(O_2)}{m \{O_{Ox}(t_3) + O_3\}} \dots\dots\dots (3)$$

を得る。固体状になった鉄中において、 SiO_2 として存在する酸素を O_{tot} とすれば、

$$O_{tot}(t_3) = O_{Ox}(t_3) + O_3$$

であるから (3) 式は、

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{a_B}{a_A} \cdot \frac{m_2}{m_1 - m(O_1 - O_2) + m_2} \cdot \frac{m(O_2)}{m \{O_{tot}(t_3)\}} \dots\dots\dots (4)$$

となる。

$a_A, a_B, m_1, m_2, m(O_1)$ は容易に知ることができるから、 SiO_2 の分析値より $m \{O_{tot}(t_3)\}$ を、抽出 SiO_2 の放射能測定より I_A, I_B を求めると、(4) 式において未知数は $m(O_2)$ のみとなり、この値を得ることができ

る。なお (4) 式よりわかるように、 a_A, a_B はその絶対値でなく、相対値がわかりさえすればよい。時刻 t_2 における溶解酸素 O_2 は $m(O_2)$ がわかれば、次式によって求めることができる。

$$O_2 = \frac{32}{28 \cdot 09} \cdot m(O_2) \dots\dots\dots (5)$$

また (4) 式は次のように変形すると実用上便利なことが多い。

$$m(O_2) = \frac{a_A}{a_B} \cdot \frac{I_B}{I_A} \cdot m \{O_{tot}(t_3)\} \cdot \frac{m_1 + m_2 - m(O_1) + m(O_2)}{m_2} \dots\dots\dots (6)$$

$m(O_2)$ は一般に $m_1, m_2, m(O_1)$ に比べ小さいから、

$$m(O_2) = \frac{a_A}{a_B} \cdot \frac{I_B}{I_A} \cdot m \{O_{tot}(t_3)\} \cdot \frac{m_1 + m_2 - m(O_1)}{m_2} \dots\dots\dots (7)$$

としてもさしつかえなく、右辺から未知数 O_2 が消える。

溶解酸素を求める時刻をいくつかとる場合には、時刻 t_2 を変えた B 実験をその数だけくり返せばよい。数回の B 実験による測定値より一つの溶解酸素減少曲線を決定する場合には、それぞれの実験条件が同一になるようにし、溶解酸素の挙動に関して再現性のある状態で行なわなくてはならない。なお A 実験については 1 回の実験により $a_A, I_A, m(O_{tot})$ を求めておけば、これらは毎回の B 実験に共通して使える。また A 実験の m_1, O_1, t_3 は B 実験のそれらの値と無関係に選ぶことができる。本研究に使用する ^{31}Si の諸特性を Table 2 に示す。

Table 2. Characteristics of ^{31}Si .

Characteristics	Values
Half life	2.62 hr
Energy of β ray	1.47 Mev
Activation reaction	$^{30}Si(n, \gamma)$
Activation cross section	110 mb
Ratio of ^{30}Si to total silicon	3.05%

III. 結 言

本方法によつて、シリコン脱酸時の溶鉄中の溶解酸素を任意の時刻に求めることができる。また放射性同位元素を適当に選ぶことにより、シリコン以外の元素による脱酸反応についても適用することができる。なお脱酸生成物が脱酸のために添加した元素の単一酸化物である場合には、上記の方法がそのままではまるが、必ずしもそうでない場合にも、修正を加えることにより応用することができると思われる。