

Fig. 3. Relation between $\log K_1'$ and temperature.

$$1650^\circ\text{C} \quad 0.595 \log [\% \text{Ti}] + \log [\% \text{O}] = -3.63$$

一次脱酸生成物が Ti_2O_3 ならば $\log [\% \text{Ti}]$ の係数は 0.667 , Ti_3O_5 ならば 0.60 , TiO ならば 0.50 になるはずである。上の3式の係数は Ti_3O_5 の係数に一番近い。さらに上の3式の係数のt検定を行なつたところ、 0.60 と異なるといえないという結果が得られた(係数の標準偏差 $\sigma \approx 0.03$)。前節で述べたごとく $0.001\% \sim 0.1\%$ チタン濃度範囲では、一次脱酸生成物は Ti_3O_5 であるから、平衡実験の結果と脱酸生成物同定の結果とが矛盾しないことになる。したがつて $0.001\% \sim 0.1\%$ チタン濃度範囲での溶鉄中の脱酸平衡恒数は次のごとくあらわされる。

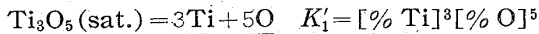
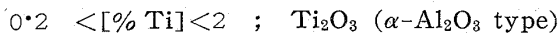
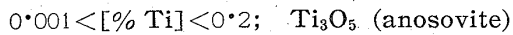


Fig. 2 の各実験値よりあらためて $\log [\% \text{Ti}]^3 \cdot [\% \text{O}]^5$ の値の平均値を求めたところ、 1550°C , 1600°C , 1650°C でそれぞれ -19.31 , -18.71 , -18.21 となる。したがつて K_1' の温度関数式は次の通りである (Fig. 3 参照)。

$$\log K_1' = \log [\% \text{Ti}]^3 [\% \text{O}]^5 = -\frac{41,470}{T} + 3.40$$

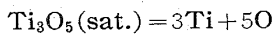
4. 結 言

溶鉄中の各チタン濃度における脱酸生成物を同定し、次の結果を得た。



なおチタン濃度が 5% までは Ti_2O_3 で 5% 以上で TiO であると考えられる。

溶鉄中のチタンと酸素の平衡関係を温度 $1550^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$, $0.001\% \sim 0.1\%$ チタン濃度範囲で測定し次の結果を得た。



$$\log K_1' = \log [\% \text{Ti}]^3 [\% \text{O}]^5 = -\frac{41,470}{T} + 3.40$$

文 献

- 1) H. WENTRUP and G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939/40), p. 69.
- 2) E. EVANS and H. A. SLOMAN: J. Iron and Steel Inst. (U. K.), 174 (1953), p. 318.
- 3) B. K. LJAUDIS and A. M. SAMBRIN: Doklady Akad. Nauk, SSSR, 101 (1955), p. 325.
- 4) R. L. HADLEY and G. DERGE: Trans. Met.

Soc., Amer. Inst. Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 55.

- 5) 三本木, 大森, 鈴木: 日本金属学会講演, 第55回 1964, 10.
- 6) 学振報告, 19委-7512 (1964).
- 7) 瀬川, 寺山: 学振報告, 19委-6461 (1961).
- 8) 池上, 神森, 鈴木: 金属誌投稿中.
- 9) G. S. ZHANOV and A. A. RUSAKOV: Doklady Akad. Nauk SSSR 82 (1952), p. 901.
- 10) S. ANDERSSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERN and A. MAGNELI: Acta. chem. Scand., 11 (1957), p. 1641.
- 11) S. ÅSBRINK and A. MAGNELI: Acta. Cryst., 12 (1959), p. 575.

(81) マンガン脱酸時における溶解酸素の求め方

(脱酸時における溶解酸素に関する研究—Ⅲ)
日本鋼管, 技術研究所

○宮下 芳雄

Method for Determining Dissolved Oxygen After Addition of Manganese for Deoxidation.

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

Yoshio MIYASHITA

1. 緒 言

脱酸反応の速度論的研究において、溶鉄中の溶解酸素を酸化物としての酸素と区別して取り扱うことは絶対必要であるが、従来このための信頼性のある方法は確立されていなかった。筆者は放射性同位元素を利用した新しい方法¹⁾によつてシリコン脱酸時における溶解酸素の挙動を求め、溶解酸素は溶鉄中の金属状シリコンとはほぼ平衡関係を保ちながら減少することを明らかにした²⁾。

シリコンよりも酸素との結合力の弱いマンガンによつて脱酸した場合の溶解酸素の挙動を求めるためには脱酸生成物が必ずしも添加したマンガンの単一酸化物とならないため、シリコンの場合に用いた方法をそのまま利用することができない。本報告では代表的な脱酸剤元素であるマンガンの脱酸した場合の溶鉄中の溶解酸素の挙動を求めるための方法を明らかにすることを目的とした。なお前方法においては一つの溶解酸素減少曲線を決定するためには少なくとも数回の溶解による実験が必要であつたが、本方法では1回の溶解だけで溶解酸素減少曲線を決定できるように改良した。

2. 溶解酸素の求め方

2.1 原理

マンガン添加後、溶解酸素を求めたいいくつかの時刻にマンガンの放射性同位元素である ^{56}Mn および鉄の放射性同位元素である $^{59}\text{Fe} + ^{55}\text{Fe}$ を同時に添加し、これが溶解して完全に混合してから試料を採取してそこに含まれる MnO と FeO を抽出し、その放射能を測定することにより溶解酸素を求める。前方法¹⁾と異なる点は同

時に2種類の放射性同位元素を使用することおよび1溶解の実験だけで溶解酸素の減少曲線を決定できることである。

2.2 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。

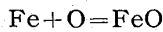
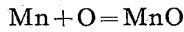
(i) ⁵⁶Mn, ⁵⁹Fe+⁵⁵Fe などそれぞれ通常のマンガン, 鉄などと全く同様にふるまう。

(ii) 溶鉄に添加された ⁵⁶Mn, ⁵⁹Fe+⁵⁵Fe などは直ちに均一に混合される。

(iii) 溶鉄中で金属状マンガン, 鉄となつた ⁵⁶Mn, ⁵⁹Fe+⁵⁵Fe などはすでに溶鉄中に存在している MnO, FeO などの Mn, Fe と置換しない。

(iv) ⁵⁶Mn, ⁵⁹Fe+⁵⁵Fe などを添加してから放射能測定用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 MnO, FeO の量は無視できる。

(v) 溶解酸素は凝固時に必ず Mn または Fe と結びついて下記のような酸化物を作る。



(vi) 固体になつた鉄中にある MnO, FeO を完全に抽出することができる。

2.3 方法

脱酸のためマンガンを添加してから t_1 秒後の溶解酸素を Q_1 % とし, 凝固の際これがそれぞれ Mn, Fe と結びつく分を Q_{Mni} , Q_{Fei} % とする。すると当然次式が成立する。

$$Q_i = Q_{\text{Mni}} + Q_{\text{Fei}} \dots\dots\dots (1)$$

それぞれ Q_{Mni} , Q_{Fei} を求めることにより Q_i を決定する。以下 Q_{Mni} を求める方法について検討する。

溶解酸素を求めるべき時期をマンガン添加後 t_1, t_2, t_3, t_4 sec とし, この時期に Table 1 に示すように放射能をもつたマンガンを添加する(同時に放射能をもつた鉄をも添加する)。なおこのマンガン添加量は添加することによつてその時刻における溶鉄中の溶解酸素量に影響を与えない程度の少量でなくてはならない。時刻 t_i に添加した放射能をもつたマンガンがほぼ均一に溶解した時期に放射能測定用の鉄試料を採取してから, 次の t_{i+1} のステップに移る。

説明を簡単にするためと次の略記号を使用する。

*Mn: ⁵⁶Mn を含むマンガン

m_{Mni} : 時刻 t_i に添加する *Mn の溶鉄に対する重量パーセント (%)

a_{Mni} : 時刻 t_i に添加する *Mn 1g がもつ放射能の量 (mc/g)

Table 1. Method for addition of radioactive manganese.

Time	t_1	t_2	t_3	t_4
Weight percent of radio active manganese (%)	m_{Mn1}	m_{Mn2}	m_{Mn3}	m_{Mn4}
Specific activity of radio active manganese (mc/g)	a_{Mn1}	a_{Mn2}	a_{Mn3}	a_{Mn4}

m_{MniO} : 時刻 t_i 直前の溶鉄中にある金属状マンガンの重量パーセント (%)

m'_{MniO} : 時刻 t_i 直後の溶鉄中にある金属状マンガンの重量パーセント (%)

a_{MniO} : 時刻 t_i 直前の溶鉄中にある金属状マンガン 1g がもつ放射能の量 (mc/g)

a'_{MniO} : 時刻 t_i 直後の溶鉄中にある金属状マンガン 1g がもつ放射能の量 (mc/g)

N_{Mni} : 時刻 t_i に添加した *Mn がほぼ均一に溶解してから採取した 1g の鉄試料より抽出した MnO がもつ放射能の量 (mc)

I_{Mni} : 上記 1g の鉄試料より抽出した MnO を放射能測定した際の計数率 (cps)

η_{Mn} : 放射能測定に使用する GM 管の ⁵⁶Mn に対する計数効率 (%)

溶解酸素の時刻が t_1, t_2, t_3, t_4 と移るに従つて減少するが, その減少分に相当する溶解酸素は溶鉄中で, MnO, FeO になり, これらは当然放射能をもっている。時刻 t_{i-1} から t_i までの間に新たに生成された MnO に相当する Mn の重量パーセントを Δm_{Mni} , 1g の溶鉄中に生成されるこの MnO にもとずく放射能の量を ΔN_{Mni} とすると, これらは次式によつて近似的に表わされる。

$$\Delta m_{\text{Mni}} = (54 \cdot 94 / 16) \cdot (Q_{\text{Mni-1}} - Q_{\text{Mni}}) \dots\dots\dots (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta N_{\text{Mni}} &= (1/100) \cdot \Delta m_{\text{Mni}} \cdot a_{\text{MniO}} \\ &= (1/100) \cdot (54 \cdot 94 / 16) \cdot (Q_{\text{Mni-1}} - Q_{\text{Mni}}) \cdot a_{\text{MniO}} \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

このようにして生成された MnO のうち, 時刻 t_i 以後の溶鉄中に残るものはその一部分であるが, もしも全部残つていたとした場合, t_i から t_{i+1} までの間に採取した鉄試料 1g より抽出した MnO のもつ放射能は次式によつて与えられる。

$$\begin{aligned} N_{\text{Mni}} &= (1/100) \cdot (54 \cdot 94 / 16) \cdot Q_{\text{Mni}} \cdot a'_{\text{MniO}} \\ &\quad + (1/100) \cdot (54 \cdot 94 / 16) \cdot (Q_{\text{Mni-1}} - Q_{\text{Mni}}) \cdot a_{\text{MniO}} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

(4) 式の右辺第 2 項は (3) 式にもとずく放射能であるがもしも

$$(Q_{\text{Mni-1}} - Q_{\text{Mni}}) \cdot a_{\text{MniO}} \ll Q_{\text{Mni}} \cdot a'_{\text{MniO}} \dots\dots\dots (5)$$

なるように実験条件を選んでやればこれを無視してもさしつかえないから, (4) 式は次のようになる。

$$N_{\text{Mni}} = (1/100) \cdot (54 \cdot 94 / 16) \cdot Q_{\text{Mni}} \cdot a'_{\text{MniO}} \dots\dots\dots (6)$$

一方 1mc は 1sec 当り $3 \cdot 7 \times 10^7$ 個の崩壊であるから N_{Mni} と I_{Mni} の間には

$$I_{\text{Mni}} = (1/100) \cdot 3 \cdot 7 \times 10^7 \cdot \eta_{\text{Mn}} \cdot N_{\text{Mni}} \dots\dots\dots (7)$$

なる関係があり, これを用いて(6)式を書き直すと(8)式を得る。

$$\begin{aligned} Q_{\text{Mni}} &= (100)^2 \cdot (16 / 54 \cdot 94) \cdot (1 / 3 \cdot 7 \times 10^7) \cdot \\ &\quad \times (1 / \eta_{\text{Mn}}) \cdot (I_{\text{Mni}} / a'_{\text{MniO}}) \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

(8) 式において右辺の各量はすべて求めることができるのでこの式より Q_{Mni} を決定することができる。

Q_{Fei} についても全く同様な考え方により (8) 式に相当する次式を得ることができる。

$$\begin{aligned} Q_{\text{Fei}} &= (100)^2 \cdot (16 / 55 \cdot 85) \cdot (1 / 3 \cdot 7 \times 10^7) \cdot \\ &\quad \times (1 / \eta_{\text{Fe}}) \cdot (I_{\text{Fei}} / a'_{\text{FeiO}}) \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

66.9.046.558.5:669.74:669.046.552.5

Table 2. Characteristics of ⁵⁶Mn, ⁵⁵Fe and ⁵⁹Fe.

Radioactive isotopes		⁵⁶ Mn	⁵⁵ Fe	⁵⁹ Fe
Half lives		2.58 h	3.0 y	45.1 d
Energy of radiation	β-ray	2.81 Mev 1.04 0.65	—	0.46 Mev 0.27
	γ-ray	2.13 Mev 1.81 0.822	E C	1.29 Mev 1.10
Activation reaction		⁵⁵ Mn(n, γ)	⁵⁴ Fe(n, γ)	⁵⁸ Fe(n, γ)

ただし

a_{Fe10} : 時刻 t_1 直後の溶鉄中にある金属状鉄 1g がもつ放射能の量 (mc/g)

I_{Fe1} : 時刻 t_1 に添加した *Fe がほぼ均一に溶解してから採取した 1g の鉄試料より抽出した FeO を放射能測定した際の計数率 (cps)

η_{Fe} : 放射能測定に使用する GM 管の ⁵⁹Fe+⁵⁵Fe に対する計数効率 (%)

もしも Q_{Mni} が求めれば固体になった鉄試料中における金属状マンガン [m_{MniO}]s は分析によつて得ることができるから、溶鉄中における金属状マンガン m_{MniO} は次式によつて求めることができる。

$$m_{MniO} = [m_{MniO}]s + (54 \cdot 94 / 16) \cdot Q_{Mni} \dots (10)$$

(8), (9) 式の右辺にある η_{Mn} , η_{Fe} は使用する GM 管についてあらかじめ求めておけばよい。 a_{MniO} , a_{Fe10} は溶鉄中にある金属状マンガン, 金属状鉄の比放射能であるがこれらは固体鉄中の金属状マンガン, 金属状鉄の比放射能と一致する。したがつて固体鉄試料より MnO, FeO をとり除いたあとの汚液から Mn, Fe を抽出し, この比放射能を測定すればよい。 I_{Mni} , I_{Fe1} は鉄試料 1g 中のそれぞれ MnO, FeO の放射能を測定した際の計数率であるが, ⁵⁶Mn の半減期が ⁵⁹Fe+⁵⁵Fe の半減期に比べ極めて短いことから同一試料について容易に区別して測定することができる。

Mn 添加後溶解酸素を求めるべき時刻 t_1 の選定にあつては添加した *Mn, *Fe などがほぼ完全に混合した後に放射能測定用の試料をとれるだけの余裕をもつて間隔を決定しなくてはならない。また t_1 の数としては理論的に制限はないが(5)式を満たすという条件から、一般に後になつて添加する *Mn, *Fe ほどそれがもつ放射能の量を増加させねばならないような傾向にあるため、とり得る t_1 の数として実際には数時刻に制限されることが多い。

本研究に使用する ⁵⁶Mn, ⁵⁹Fe+⁵⁵Fe は原子炉における熱中性子の照射で生成される放射性同位元素であり、その諸特性を Table 2 に示す。

鉄を原子炉で照射すると ⁵⁹Fe と ⁵⁵Fe が同時に生成されるが、照射後長期を経ない試料については GM 管測定に主として効いてくるのは ⁵⁹Fe である。

3. 結 言

本方法によつてマンガン脱酸時の溶鉄中の溶解酸素の挙動を明らかにすることができる。とくに 1 溶解だけの

実験によつて溶解酸素減少曲線を決定できるため、再現性のないような溶解の場合にも問題なく適用できる。また放射性同位元素を適当に選ぶことにより、マンガン以外の元素による脱酸反応についても応用できる。

文 献

- 1) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 507.
- 2) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 509.

(82) マンガン脱酸時における溶解酸素の挙動について

(脱酸時における溶解酸素に関する研究—IV)

日本鋼管, 技術研究所

○宮下芳雄・西川勝彦・石井照明

Behavior of Dissolved Oxygen After Addition of Manganese for Deoxidation. (Study on dissolved oxygen after addition of deoxidizer—IV)

Yoshio MIYASHITA, Katsuhiko NISHIKAWA and Teruaki ISHII

1. 緒 言

第3報に記載した方法により、マンガン脱酸時における溶解酸素の挙動を実験により求めたので、その結果について報告する。

2. 実験の方法

1.2kg の電解鉄をマグネシア坩堝 (内径 53mm) に入れ、出力 15kW, 400 kc の高周波誘導炉でアルゴン雰囲気にて溶解し、温度を 1600°C に保ち、電解マンガン (Mn>99.8%) 1% を添加して脱酸した。測温は Pt-Pt 13% Rh 熱電対により連続的に行ない、添加前にマンガンを予備加熱することにより添加後の溶鉄の温度低下を 10°C 以下におさえた。

溶解酸素を求めるべき時刻としてマンガン添加後 30 sec, 1, 2, 5min の4時刻を選び、それぞれ Table 1 に示すように *Mn, *Fe を溶接線にまきつけて同時に溶鉄に添加した。*Mn の重量はこの添加によつても溶鉄中の溶解酸素量に変化を与えないと考えられる程度の少量であり、*Mn, *Fe は (5) 式をほぼ満足するように定めた。*Mn は電解マンガン熱中性子束 $0.8 \times 10^{11} n/cm^2/sec$ の原子炉で 10~60 sec 照射して製造し、*Fe は一旦マグネシア坩堝で溶解した電解鉄を熱中性子束 $1 \times 10^{13} n/cm^2/sec$ の原子炉で 130 時間照射して製造した。

Table 1. Method for addition of radioactive manganese and iron.

Minutes after addition manganese	0.5	1	2	5	
*Mn	Weight percent: m_{Mni} (%)	0.045	0.054	0.058	0.062
	Specific activity: a_{Mni} (mc/g)	0.039	0.091	0.075	0.039
*Fe	Weight percent: m_{Fe1} (%)	0.056	0.055	0.049	0.142
	Specific activity: a_{Fe1} (mc/g)	0.085	0.57	0.57	0.085