

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

Table 2. Results of measurements.

Minutes after addition of manganese		0.5	1	2	5
MnO	Count rate for ^{56}Mn : I_{Mni} (cps)	10.2	24.8	30.1	35.3
	Specific activity of metallic manganese: a'_{MniO} (mc/g)	0.214×10^{-2}	0.597×10^{-2}	1.03×10^{-2}	1.21×10^{-2}
FeO	Count rate for $^{59}\text{Fe} + ^{55}\text{Fe}$: I_{Fei} (cps)	0.170×10^{-1}	0.484×10^{-1}	0.500×10^{-1}	0.970×10^{-1}
	Specific activity of metallic iron: a'_{FeiO} (mc/g)	0.381×10^{-4}	2.78×10^{-4}	4.10×10^{-4}	6.60×10^{-4}

*Mn, *Fe 添加 25 sec 後に内径 5 mm の石英管を溶鉄中に浸しすい上げ、水中で急冷した鉄試料を放射能測定のために使用した。

MnO, FeO を抽出するために、ヨウ素アルコール溶液で 3~4g の鉄試料を溶解し、セラフィルターにて濾過してそのまま端窓型 GM 管でまず第 1 回目の放射能測定をした。この測定が行なわれたのは *Mn を原子炉で照射してから 8~10 h 経た時刻であり、また *Fe を原子炉よりとり出してから 10 日目に当たっている。 ^{56}Mn の半減期は 2.58 h であるため、これがほぼ完全に減衰すると計算される 2 日後に第 2 回目の放射能の測定を行ない、これらより MnO, FeO 中のそれぞれ ^{56}Mn , $^{59}\text{Fe} + ^{55}\text{Fe}$ にもとづく放射線の計数率を決定した。放射能測定後 MnO, FeO の化学分析を行ないその含有量を求めた。

*Mn, *Fe 添加後の溶鉄中の金属状マンガンの比放射能である a'_{MniO} を求めるために、MnO, FeO をとり除いた濾液のヨウ素を蒸発させ、これに KClO_3 を加えて作った MnO_2 の沈殿の放射能と重量を測り、 a'_{MniO} を決定した。また濾液中の鉄を $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の形でとり出し、その放射能と重量を測り、 a'_{FeiO} を決定した。

3. 実験の結果および考察

3.1 全酸素と溶解酸素の挙動

I_{Mni} , a'_{MniO} , I_{Fei} , a'_{FeiO} などを測定した結果を Table 2 に示す。

^{55}Fe は β 線を放出しないため GM 管に対する感度が悪く、またその量も ^{59}Fe とほぼ同じであるから計数率に効くのはほとんど ^{59}Fe のみであると考えてさしつかえない。 ^{56}Mn , ^{59}Fe に対する端窓型 GM 管の計数効率 η_{Mn} , η_{Fe} はそれぞれ 5.91, 1.75% であつたので第 3 報の (8), (9) 式に Table の値を代入し、溶解酸素のうち凝固時にマンガン、鉄と結びつく分である Q_{Mni} , Q_{Fei} を計算して Fig. 1 に示す。また MnO, FeO として存在する全酸素の量をもヨウ素アルコール法の分析値より計算して示した。Fig. 1 によると MnO, FeO としての酸素値に比べ溶解酸素はかなり急速に減少し、約 1.5 min で一定の値に達していることがわかる。

マンガンの熱中性子による放射化断面積は他の元素に比べ極めて大きいため、*Mn の中には ^{56}Mn 以外に放射能をもつ元素は存在しないと考えるよい。 Q_{Mni} と MnO としての酸素が添加 2 min 以後においてほぼ完全に一致するのはこの時刻において MnO としての脱

酸 1 次生成物がすべて浮上し終つていることを示すと同時に *Mn 中にある ^{56}Mn の放射化学的純度の高さをも暗示している。

ヨウ素アルコール法によつて抽出した MnO, FeO に関する第 2 回目の放射能測定によつて得られた放射能の量がすべて FeO の ^{59}Fe と ^{55}Fe にもとづくとして溶解酸素を計算すると Q_{Fei} は Fig. 2 に示すような値になつた。すなわち Q_{Fei} の方がヨウ素アルコール法によつて求めた FeO としての酸素より高くなつており、明らかに矛盾している。鉄の熱中性子による放射化断面積は比較的小さいため放射化されにくく、*Fe 中には ^{59}Fe と ^{55}Fe 以外にも放射能をもつ不純物のある恐れがある。 ^{56}Mn が完全に減衰したあとの鉄試料 1g 中にあるこのような不純物元素にもとづく放射能の量は ^{59}Fe と ^{55}Fe にもとづく放射能に比べれば当然無視できるが、鉄試料 1g の中にある FeO (マンガン添加 2min 以降においては約 0.026%) 中の ^{59}Fe と ^{55}Fe に比べると一概に無視するわけにいかない。しかもこのような不純物元素

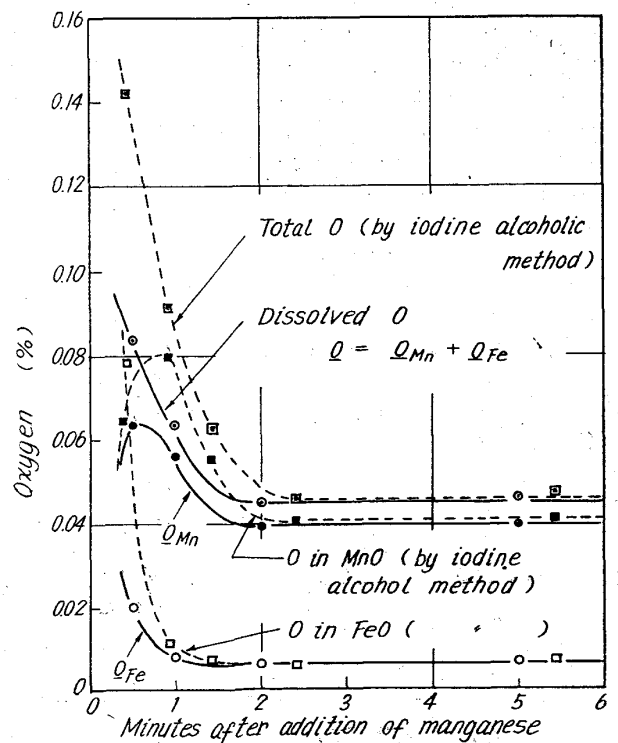


Fig. 1. Behavior of total oxygen and dissolved oxygen after addition of manganese.

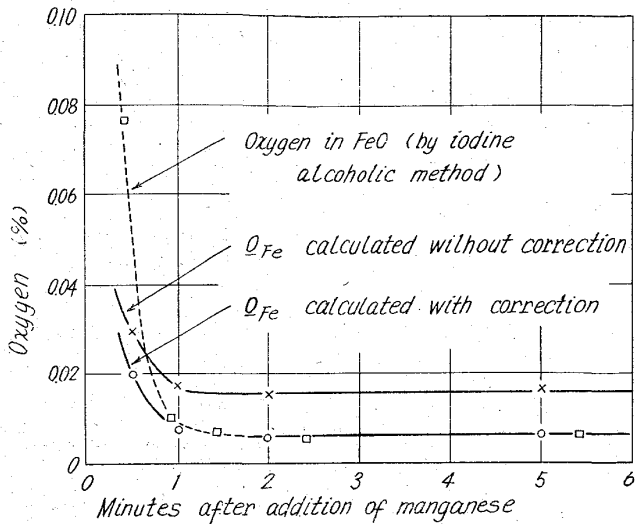


Fig. 2. Q_{Fe} calculated with and without correction.

の中に MnO, FeO と一諸にセラフィルターにつかまえられる割合が多いと考えられるものもいくつかある。I_{FeI}にはこのような不純物元素にもとずく放射能も寄与しており、もしこれが無ければ MnO の場合と同じように最終的には Q_{FeI} はヨウ素アルコール法による FeO として酸素と一致するはずである。Fig. 2 における両者の差を不純物元素の放射能にもとずくものであると考え、Table 2 の I_{FeI} にはすでにこの補正をしてある。

原子炉で照射した鉄片中にある放射能をもつた不純物として存在するために要求される性質より検討すると、P(0.00008%), Cr(0.0012%), Co(0.00013%), Sb(0.00007%), Tm(0.000007%), Hf(0.00009%)のみしか存在し得ない。カッコ内には不純物が単一元素のみである場合の酸化物として存在する元素の存在量を示した。なおヨウ素アルコール法で抽出したいずれの試料中にも実際 0.0003~0.0004% の Cr が検出されており、これは不純物をもつ放射能全体の 30% に当る。

3.2 脱酸1次生成物組成の時間的变化

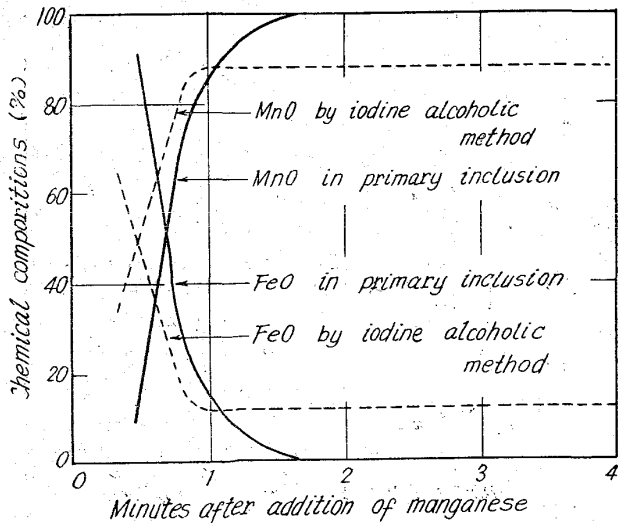


Fig. 3. Chemical compositions in primary inclusion and in total inclusion.

Fig. 1 において Q_{Mn} と MnO としての酸素の間隔は脱酸1次生成物として存在する MnO の酸素であり、同様のことは FeO に関してもいえる。このようにして求めた脱酸1次生成物組成の時間的变化を Fig. 3 に示す。これによると脱酸1次生成物の組成は初期において極端に FeO に富むが最後にはほとんど MnO のみになっている。脱酸1次生成物の組成とヨウ素アルコール法によつて得られた組成とを区別して考えなくてはならない。

3.3 金属状マンガンと平衡する酸素との比較

T.Mn 分析値と MnO としての Mn 値の差として固体になった鉄試料中の金属状マンガン [m_{MnIO}]s が得られるからこれと Q_{Mni} の値を第3報(10)式に代入することにより溶鉄中の金属状マンガン m_{MnIO} を計算して Fig. 4 (a) に示す。同図 (b) にはこの m_{MnIO} と平衡する酸素および溶解酸素を示した。

Fig. 4 によると溶鉄中の金属状マンガンは 1min でほぼ一定の値に達しており、これと平衡する酸素も研究者による絶対値の違いはあるにしても 1min でほぼ一定の値になっている。これに対し溶解酸素は一定の値に達するのにそれよりもやや時間がかかっている。本研究で求められた溶解酸素がその信頼性をもつためには、第3報に記載した満たすべき6条件と(5)式を満たして

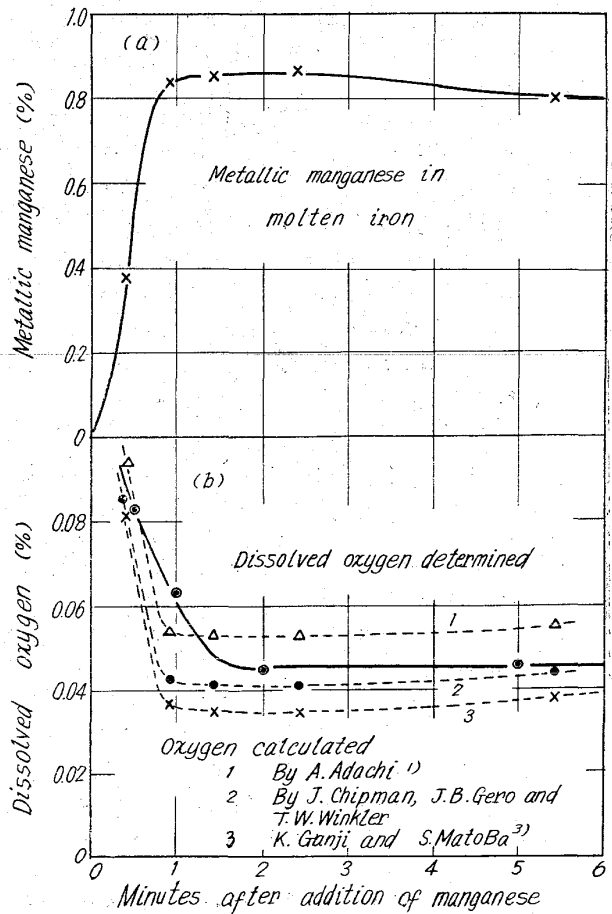


Fig. 4. Behavior of metallic manganese, oxygen, calculated from metallic manganese content and dissolved oxygen determined in this experiment.

いなければならない。(5)式を完全に満足しないために生ずる誤差をすべての値について計算すると、誤差が生ずるのはマンガン添加後 1 min の値のみであり、真の値はここに得られた値よりも最大限 0.007% 低い可能性があるだけである。6条件については(1),(2),(5)項はほぼ完全に満足されており、問題になるのは(3),(4),(6)項である。(6)項については本実験に使用したヨウ素アルコール法が MnO, FeO 系の介在物の分析について信頼性のあることは真空溶融法によりほぼ確認されているが、本研究における酸素値は真空溶融法によつて直接確認されていないことに多少問題が残っている。(4)項が満足されない場合、0.5, 1min における溶解酸素の値を低く評価する結果となる。しかし Fig. 1 における 0.5min の Q_{Mn} が MnO としての酸素値よりもそれほど低くなつていないことから、この条件を満たさないことにもとづく誤差はあまり大きくないことがわかる。(3)項については、十分確認することができなかった。シリコン脱酸の場合にはこれに相当する条件がほぼ完全に満足されていたが、マンガンの場合にもそれが満たされているとは限らない。これが満足されていない場合には脱酸 1 次生成物が存在するときの溶解酸素を真の値よりも高く評価する結果になる。

すなわち本研究によつて得られた溶解酸素はほぼ真の値に近いと考えられるが完全に信頼性をもつためには第 3 報に記載した満たすべき条件のうち、多少問題があると考えられる(3),(6)項についてさらに検討し、これらが満足されていることを確認しなくてはならない。

文 献

- 1) 足立: 学振19委 7620 (1964).
- 2) J. CHIPMAN, J. B. GERO and T. B. WINKLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 341.
- 3) 郡司, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963) 5, p. 758.

(83) 均質な多元系溶体の任意の濃度における溶質元素間の相互作用

京都大学工学部

工博 盛 利 貞・〇諸岡 明

Interactions between Solute Elements at Any Given Concentration in Homogeneous Multi-Component Solutions.

Dr. Toshisada MORI and Akira MOROOKA

1. 緒 言

従来用いられてきた濃度一定における溶質原子あるいは分子間の相互作用を表わしている相互作用母(助)係数は WAGNER¹⁾ の定義にみられるように溶質成分が零の近く、つまり希薄溶体でのみ適用できる。この相互作用パラメータは多元系溶体においても溶質成分濃度が希薄の場合には注目した成分の活量が純 2 元系あるいは 3 元系からある程度予想されるという利点がある。しかしながら高濃度においてはこの相互作用パラメータを用いた活量係数は実測値と大きく偏つてくる。またこの領域

では従来導びかかれていた相互作用パラメータ間の関係を用いることができない。そこで本報ではまず多元系溶体の任意の濃度における活量係数と相互作用係数との関係が WAGNER の形式によつて表わされることを示し、さらに Gibbs-DUHEM の関係および MAXWELL の交叉関係を用いることにより高濃度における各種の相互作用パラメータ間の関係を求め、従来の無限希薄溶体における関係がこれらから得られることを示した。

2. 基準状態の取り方による活量係数と相互パラメータの定義

一般に溶体中の任意の成分の活量は純粋に近い場合には RAULT の法則に従い、逆にその成分濃度が希薄な場合には HENRY の法則に従うことが知られている。そこでこれらの 2 つの場合を基準状態にとつてそれぞれの活量係数を定めることができるが、それらの活量係数と活量はつぎのようにして求められる。

2.1 RAULT 基準の場合

成分 i の活量を a_i , モル分率を N_i とすれば, $N_i = 1$ のとき $a_i = 1$ とする。この場合, 活量係数 γ_i はつぎのように定義される。

$$\gamma_i = a_i / N_i \dots\dots\dots (1)$$

化学ポテンシャル μ_i との関係は気体定数を R , 絶対温度 T をとすれば次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_i - \mu_i^0 &= RT \ln a_i \\ &= RT \ln \gamma_i + RT \ln N_i \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

2.2 モル分率で表わした HENRY 基準の場合

この場合の活量係数 λ_i は γ_i と次の関係がある。

$$\lambda_i = \gamma_i / \gamma_i^0 \dots\dots\dots (3)$$

ただし γ_i^0 は i 成分の HENRY の法則が成立する領域の RAULT 基準による活量係数である。

化学ポテンシャルとの関係は次式で与えられる。

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \gamma_i^0 + RT \ln \lambda_i + RT \ln N_i \dots\dots (4)$$

2.3 重量%で表わした HENRY 基準の場合

この場合の活量係数 f_i は次式で定義される。

$$f_i = a_i(\%) / X_i \dots\dots\dots (5)$$

ただし $a_i(\%)$ は重量%で表わした HENRY 基準での活量, X_i は i 成分の重量%である。また $a_i(\%)$ と a_i とは任意の濃度において次式の関係が成立するから(ただし M は原子量)

$$a_i = \gamma_i^0 M_i a_i(\%) / 100 M_i \dots\dots\dots (6)$$

化学ポテンシャルとの関係は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \mu_i - \mu_i^0 &= RT \ln f_i + RT \ln X_i \\ &\quad + RT \ln (\gamma_i^0 M_i / 100 M_i) \dots\dots (7) \end{aligned}$$

相互作用パラメータの定義

1) $(\partial \ln \gamma_i / \partial N_j)_{N_l, l \neq 1, j}$ を相互作用濃度母係数。ただし添字 N_j ; $l \neq 1, j$ は成分 1 および j 以外のモル分率を一定に保つことを意味している。 $(\partial \log f_i / \partial X_j)_{X_l, l \neq 1, j}$ を相互作用濃度助係数と呼ぶ。

2) $(\partial \ln \gamma_i / \partial N_j)_{N_1/N_2/\dots/N_{j-1}/N_{j+1}/\dots/N_k} = B_i^{(j)}$ を相互作用濃度比母係数²⁾,

$(\partial \log f_i / \partial X_j)_{X_1/X_2/\dots/X_{j-1}/X_{j+1}/\dots/X_k} = b_i^{(j)}$ を相互作用濃度比助係数³⁾と呼ぶ。ただし添字 $N_1/N_2/\dots/N_{j-1}/N_{j+1}/\dots/N_k$ あるいは $X_1/X_2/\dots/X_{j-1}/X_{j+1}/\dots/X_k$ はそれぞれ j 成分以外のモル分率あるいは重量%の比を一定に保つことを示す。