

- 23) E. E. HOFMANN and K. NABIN: *ibid.*, 32 (1952), p. 615  
(1961), p. 199
- 24) a. Y. KAWAI: *Science. Rep. Research. Inst. Tohoku Univ. Ser. A.*, 3 (1951) p. 491  
b. T. SAITO and Y. KAWAI: *ibid.*, Ser A., 4 (1952), p. 615
- 25) 中谷, 羽田野: *鉄と鋼*, 51 (1965), p. 698
- 26) 児玉, 重見, 斧, 堀尾, 高橋: *鉄と鋼*, 50 (1964), p. 1621

## シリコン脱酸時における溶解酸素の挙動について\*

宮 下 芳 雄\*\*

## Change of the Dissolved Oxygen Content in the Process of Silicon Deoxidation.

Yoshio MIYASHITA

## Synopsis:

A new method has been developed to determine directly the dissolved oxygen content in molten iron which has oxide inclusions in it. By using this method, the change of the dissolved oxygen content in molten iron in the process of silicon deoxidation has been clarified. The method is based on such an idea that the primary deoxidation products and the oxides formed during cooling and freezing can be differentiated when radioactive silicon (silicon-31) is added to molten iron just before the cooling begins.

In such a case, the oxides formed during cooling and freezing are radioactive, while the primary deoxidation products are not since it has been clarified that the exchange of silicon between the metal phase and the oxide phase does not occur. That is, one can estimate the dissolved oxygen content by measuring the radioactivity of  $\text{SiO}_2$  extracted from iron samples, since almost all of the dissolved oxygen has combined with silicon due to its large affinity for the latter.

In each heat, 1.2kg electrolytic iron was charged into a magnesia crucible and melted in the induction furnace. The temperature of the molten iron was kept at  $1600^\circ\text{C}$ . Radioactive silicon was added to the molten iron at certain time after the addition of 0.5% silicon for deoxidation.  $\text{SiO}_2$  was extracted from iron samples by the nitric acid solution technique and its radioactivity was measured with GM counter. As the half life of silicon-31 is very short (2.62hr), all the measurements were completed within 8 hours after the radioactive silicon was produced in a nuclear reactor. The change of the dissolved oxygen content with time was determined from six runs in which the radioactive element was added at various times after the primary deoxidation.

The results are as follows:

1) The amount of the dissolved oxygen decreases very rapidly within one minute after the deoxidation and then continues to decrease very slowly. It is confirmed that the time required for the chemical reaction  $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$  ( $\text{Si} = \text{Si}^{4+} + 4\text{e}^-$ ) is negligible since the observed oxygen content at each stage of deoxidation was found in agreement with the value predicted by equilibrium relation with silicon. This fact also indicates that the rate of decrease of the dissolved oxygen can be estimated from the rate of increase of the metallic silicon in molten iron.

2) Comparison of changes of the dissolved and the total oxygen shows that the rate of decrease of the total oxygen is determined by the rate of removal of the deoxidation products.

3) The analyses of primary deoxidation products show that these consist only of  $\text{SiO}_2$  and do not include any FeO. Thus a small amount of FeO found in final products must have been formed in the processes of cooling and freezing.

This technique is supposed to be applicable to other cases in which elements other than silicon are used for deoxidation.

(Received 3 Dec. 1965)

\* 昭和39年4月, 昭和40年4月本会講演大会にて発表 昭和40年12月3日受付

\*\* 日本鋼管株式会社技術研究所

## 1. 結 言

脱酸反応については従来より平衡論的立場から多くの研究がなされてきたが、反応速度論的取扱いは少ない。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とくに要求され、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扱うことが絶対必要である。これまで多く取扱われてきた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扱おうとするものとしては従来平衡論的立場による方法および1次脱酸生成物と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ならびに酸素と平衡する液体状態における金属状元素の分析に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つた。また最近、溶鉄中の溶解酸素量を凝固時に発生するガス量と組成より求めようとする方法<sup>1)</sup>および電気化学的測定により求める方法<sup>2)~5)</sup>が報告されている。しかし前者は溶鉄の組成による影響を強く受け、かつ脱酸後の溶鉄には適用できないし、後者は今後おおいに発展が期待される方法であろうが、定量的取扱いのできる範囲はいまのところ限られている。すなわちこれらの方法はいずれもいまだ満足できる状態でなく、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。

本研究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酸化物の酸素と区別して直接的に求めることができるという新しい考え方にもとづいて、シリコン脱酸時における溶鉄中の溶解酸素の挙動を明らかにすることを試みた。

また本方法をマンガン脱酸へ応用した場合についても検討した。

## 2. 溶解酸素の求め方

### 2.1 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、<sup>31</sup>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<sub>2</sub> の放射能を測定することにより溶解酸素を求める。

### 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。

(1) <sup>31</sup>Si は通常のシリコン (<sup>28</sup>Si, <sup>29</sup>Si, <sup>30</sup>Si) とまったく同様にふるまう。

Table 1. Sequence of silicon additions.

Time	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>
Experiment-A	Active silicon (m <sub>1</sub> %)	—
Experiment-B	Inactive silicon (m <sub>1</sub> %)	Active silicon (m <sub>2</sub> %)

(2) 溶鉄に添加された <sup>31</sup>Si はただ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 <sup>31</sup>Si はすでに存在している SiO<sub>2</sub> の Si と置換しない。

(4) <sup>31</sup>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もつた SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> の形になる。

(6) 固体になつた鉄中にある SiO<sub>2</sub> を完全に抽出することができる。

### 2.3 考え方および方法

Fig. 1 において、曲線Aは時刻 t<sub>1</sub> に m<sub>1</sub>% 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、曲線Bは t<sub>1</sub> に m<sub>1</sub>%, さらに t<sub>2</sub> に m<sub>2</sub>% 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<sub>2</sub> における溶解酸素を求めるために、2つのヒート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<sub>3</sub> に試料を採取する。

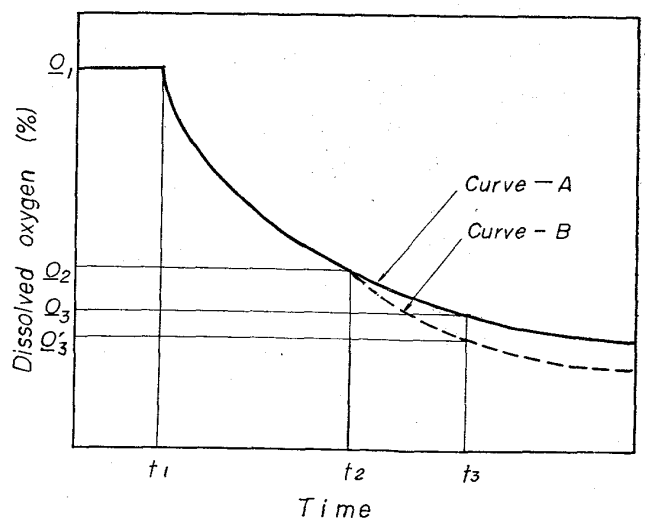


Fig. 1. Changes of dissolved oxygen contents after silicon additions.

説明を簡単にするために次の略記号を使用する。

- \*Si:  $^{31}\text{Si}$  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
- $a_B$ : 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  $t_2$  直後の溶鉄中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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  を放射能測定したさいの計数率
- $I_B$ : B実験において、1g の鉄より抽出した  $\text{SiO}_2$  を放射能測定したさいの計数率
- $m(n)$ :  $\text{SiO}_2$  として  $n\%$  の酸素と結合するシリコン%
- $O_{od}(t_n)$ : 時刻  $t_n$  に酸化物として溶鉄中に存在している酸素%

時刻  $t_3$  において採取した鉄 1g より抽出した  $\text{SiO}_2$  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。

$$N_A = (1/100)m\{O_{od}(t_3) + O_3\}a_A \dots\dots\dots(1)$$

$$N_B = (1/100)m(O_2)a'_B \dots\dots\dots(2)$$

ただし  $a'_B$  は次のように表わされる。

$$a'_B = a_B \frac{m_2}{m_1 - m(O_1 - O_2) + m_2} \dots\dots\dots(3)$$

右辺分母は  $t_2$  後、添加 \*Si が均一に溶解したさい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  $\text{SiO}_2$  の放射能をまった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。

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{N_B}{N_A} = \frac{a'_B}{a_A} \frac{m(O_2)}{m\{O_{od}(t_3) + O_3\}} \dots\dots\dots(4)$$

(3) 式を用いると、

$$\frac{I_B}{I_A} = \frac{a_B}{a_A} \frac{m_2}{m_1 - m(O_1 - O_2) + m_2} \frac{m(O_2)}{m\{O_{od}(t_3) + O_3\}} \dots\dots\dots(5)$$

を得る。固体になった鉄中において、 $\text{SiO}_2$  として存在する酸素を  $O_{tot}$  とすれば、

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

であるから (5) 式は

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

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から、 $\text{SiO}_2$  の分析値より  $m\{O_{tot}(t_3)\}$  を、抽出  $\text{SiO}_2$  の放射能測定より  $I_A, I_B$  を求めると、(6)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。なお (6) 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、次式によつて求めることができる。

$$O_2 = (32/28 \cdot 09)m(O_2) \dots\dots\dots(7)$$

また (6) 式は次のように変形すると実用上便利なが多い。

$$m(O_2) = \frac{a_A}{a_B} \frac{I_B}{I_A} m(O_{tot}(t_3)) \frac{m_1 + m_2 - m(O_1) + m(O_2)}{m_2} \dots\dots\dots(8)$$

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

$$m(O_2) = \frac{a_A}{a_B} \frac{I_B}{I_A} m\{O_{tot}(t_3)\} \frac{m_1 + m_2 - m(O_1)}{m_2} \dots\dots\dots(9)$$

としてもさしつかえなく、右辺から未知数  $O_2$  が消える。したがつて (7) 式を用いて、溶解酸素  $O_2$  を表わす次式を得ることができる。

$$O_2 = \frac{32}{28 \cdot 09} \frac{a_A}{a_B} \frac{I_B}{I_A} m\{O_{tot}(t_3)\} \frac{m_1 + m_2 - m(O_1)}{m_2} \dots\dots\dots(10)$$

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  $^{31}\text{Si}$  は半減期 2.62hr で  $\beta$  崩壊する放射性同位元素であるが、その諸特性を Table 2 に示す。

本方法は放射性同位元素を適当に選ぶことにより、後

Table 2. Characteristics of  $^{31}\text{Si}$ .

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

Table 3. Amounts of radioactive isotopes produced in 1g silicon: irradiation 1 hour and thermal neutron flux  $1.0 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/sec.

Element	wt%	Radioactive isotope	Half life	Amounts of radioactive isotope after activation (dps)			
				0 hr	1 hr	5 hr	10hr
Al	0.032	<sup>28</sup> Al	2.27 min	$1.5 \times 10^5$	—	—	—
Si	99.08	<sup>31</sup> Si	2.62hr	$1.7 \times 10^6$	$1.3 \times 10^6$	$4.5 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
Ca	0.092	<sup>45</sup> Ca	164 day	2.8	2.8	2.8	2.8
		<sup>49</sup> Ca	8.5 min	$2.9 \times 10^3$	$2.1 \times 10^1$	—	—
Mn	0.009	<sup>56</sup> Mn	2.58hr	$3.1 \times 10^5$	$2.9 \times 10^5$	$7.5 \times 10^4$	$2.0 \times 10^4$
P	0.007	<sup>32</sup> P	14.3 day	$6.3 \times 10^1$	$6.3 \times 10^1$	$6.3 \times 10^1$	$6.3 \times 10^1$
Fe	0.19	<sup>55</sup> Fe	3.0 year	7.6	7.6	7.6	7.6
		<sup>59</sup> Fe	45.1 day	3.8	3.8	3.8	3.8
C	0.012	—	—	—	—	—	—

述するように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。また酸素との親和力が強いために平衡恒数を実験的に決定しにくいような元素について、その平衡恒数を本方法のような考え方によつて求め得る可能性も十分ある。

### 3. 実験の方法

#### 3.1 溶解

1.2 kg の電解鉄 (C=0.001, Mn=0.002%, Al, Si なし) をマグネシヤ坩堝 (内径53 mm) に入れ, 出力15 kW, 400 kC の高周波誘導炉で溶解し, 温度を  $1600 \pm 5$  °C に保つてすべての実験を行なつた。測温は坩堝の外周を白金線で巻くことにより溶鉄を接地させ, Pt-13% Rh-Pt 熱電対によつて連続的に行なつた。また溶鉄の酸化を防ぐため, アルゴンガスを流し, 雰囲気を中性に保つた。脱酸剤としてのシリコン (Si=99.08, Fe=0.19, Al=0.032, Ca=0.092, P=0.007, Mn=0.009, C=0.012%) は, A, B それぞれの実験につき時刻  $t_1$  に約 5.5 g (0.5%相当, 3~4 個の小塊) を, B 実験の時刻  $t_2$  に 1.0~1.5 g (0.1~0.15% 相当, 1 個の小塊) をいずれも溶接線にまきつけて添加した。1 回の添加にさいして, 溶接線がシリコンとともに溶鉄中へ入る量は約 10 g であつたが, とくに不純物の低いものを使用したので, このために溶鉄が汚染されることはなかつた。

#### 3.2 シリコンの放射化

<sup>31</sup>Si を製造するため, シリコンを中性子束  $3 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/sec の原子炉で 2~3hr 照射したが, その製造量はシリコン 1g 当り照射直後において約 0.3 ミリキュリーであつた。脱酸剤として使用したシリコン 1g を中性子束  $1.0 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>/sec で 1hr 照射した場合に生成されるそれぞれの元素の放射性同位元素の量とその時間に対する減衰量を計算して Table 3 に示す。

これよりわかるように, 放射性同位元素のうち, 長半

減期のもは生成量が少なく, 短半減期のもは照射後まもなく減衰してしまうため, 照射後 1~10 hr の間に測定すれば, 着目すべき放射性同位元素は <sup>31</sup>Si と <sup>56</sup>Mn のみとなる。後述の方法により放射能測定の試料を作成したが, マンガンはその際分離されるため, 測定に効く放射性同位元素は <sup>31</sup>Si のみであると考えられる。測定に寄与した放射線のほとんどすべてが  $\beta$  線であつたことから, このことが確認された。

#### 3.3 試料の採取および分析

放射能測定のための試料は添加した放射性シリコンがほぼ均一に混合すると考えられる添加 40sec 以後に, 内径 5 mm の石英管を溶鉄中に浸し, すりあげ後水中で急冷することにより時間を変えて数本採取した。分析については真空溶融法により全酸素量を, 比色法によりシリコン量を, 温硝酸法により SiO<sub>2</sub> 量を, その他の成分についてはその都度適した方法により定量した。

#### 3.4 放射能測定

脱酸生成物の放射能測定のために, 5~8 g の試料を温硝酸(1+3)で溶解し, 平均口径 0.6  $\mu$  のメンブランフィルターで濾過し, そのまま乾燥して端窓型 GM 管にて測定した。

放射能測定の誤差による実験精度の低下を避けるために, 放射能測定にもとづく誤差をなるべく小さくおさえる必要があり, そのためには抽出 SiO<sub>2</sub> の測定にさいし約 1,000 cpm 以上の計数率を得ることが望ましいと考えた。本実験で計数率を高めるおもな方法は次の通りである。

- (1) シリコン照射の際の中性子束を高める。
- (2) 照射時間を長くする。
- (3) B 実験の時刻  $t_2$  に添加する放射性シリコンの量を多くする。
- (4) 試料と検出器の間の幾何学的効率を高める。
- (5) 抽出のために用いる試料の量を多くする。

Table 4. Time schedule of experiments.

Hours after activation in the reactor	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Activation in the reactor	[Hatched bar]										
Transport of an activated silicon		[Hatched bar]									
Melting of iron			[Hatched bar]								
Extraction for SiO <sub>2</sub> in HNO <sub>3</sub> solution				[Hatched bar]	[Hatched bar]	[Hatched bar]					
Filtering for SiO <sub>2</sub>						[Hatched bar]	[Hatched bar]	[Hatched bar]	[Hatched bar]	[Hatched bar]	[Hatched bar]
Radioactivity measurements							[Hatched bar]	[Hatched bar]	[Hatched bar]	[Hatched bar]	[Hatched bar]

(6) 照射後なるべく早い時期に測定を終了する。

以上のうち、(1)、(2)については使用する原子炉の能力および運転条件の範囲内で得られる最高の状態で行なった。(3)については前述したように1.0~1.5gを使用したが、この量をさらに多くすることは時刻 $t_2$ 以後のシリコンと酸素の關係に影響を与えるために好ましくない。(4)についてはなるべく試料とGM管の窓を近づけ、幾何学的効率が0.5に近い条件で測定を行なった。(5)については脱酸生成物の抽出のための時間を考慮すると、試料の量を10g以上にはむずかしいと考えられた。計数率を高めるためには(6)の条件が実際には最も有効であり、シリコンを原子炉よりとりだしてから8hr以内にすべての放射能測定を終了させ得るような方法を採用した。得られた計数率より推定すると、放射能測定能力からすれば、0.0001%の溶解酸素をかなり精度よく測定し得ることがわかった。

なおGM管による放射能測定にあたり、試料の自己吸収、空気による吸収などはほとんど無視できるため、得られた計数率については時間による減衰の補正だけを行なった。溶鉄に添加する放射性シリコンの比放射能 $a_A$ 、 $a_B$ の相対値を求めるために、照射の度に同一の石英小薄片(4mm $\phi$ ×1mm)をシリコンと一緒に原子炉へ挿入し、その放射能強度を測定した。1回のA、Bそれぞれの実験について、放射能測定用の試料を数個とりその平均値を使用した。これらの測定時における計数率はいずれの実験においても1,000~10,000cpmであつた。

### 3.5 実験の工程

<sup>31</sup>Siの半減期が2.62hrであり、その放射能はきわめて急速に減衰するため、実験を短時間に終了させる必要があつた。またたとえ測定のために十分な放射能をもっている場合にも、放射化された不純物元素などの影響を避けるためになるべく短い時間内に測定を終了させることが望ましい。Table 4に実験の工程の代表的1例を示す。この場合、脱酸生成物抽出のための試料は8本であ

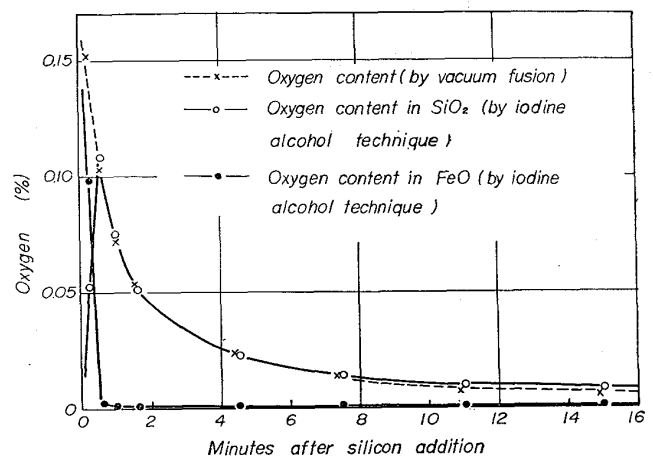


Fig. 2. Changes of chemical compositions of deoxidation products with time.

つた。採取した試料5~8gを温硝酸で完全に溶解するために要した時間は多くの場合1hr、長い場合で2hrであつた。抽出物を沝過する時間を短縮するためにアスピレータによる吸引沝過を行なつたが、利用できる装置が2つに制限されていたため、沝過に要した時間がTable 4にあるように長くなつた。沝過試料を乾燥後、沝紙のまま放射能測定試料皿に入れただちに測定に移つた。Table 4の測定時間には石英小薄片の測定に要した時間も含まれている。

## 4. 実験結果および考察

### 4.1 酸化物組成の時間的変動

予備実験として、シリコン添加後の時間による酸化物組成の変動と温硝酸法によるSiO<sub>2</sub>の分析の信頼性の検討を行なつた。実験条件はすべて本実験と同じである。

本研究における実験で、問題となる酸化物はSiO<sub>2</sub>とFeOのみであり、その他の酸化物はほとんど無視できるほど少量である。採取試料をヨウ素アルコール法によつて分析した結果をFig. 2に示す。これよりわかるように、シリコン添加直後に採取した試料において酸素は

Table 5. Results of experiments.

Heat No.		1	2	3	4	5	6
Minutes after silicon addition [ $t_2$ ]		0.25	0.50	1.20	3.00	6.50	12.00
Initial dissolved oxygen content [ $O_1$ ] (%)		0.113	0.106	0.104	0.139	0.138	0.138
Metallic silicon content (%)		—	—	0.402	0.385	0.428	0.396
Dissolved oxygen content determined in the present work [ $O_2$ ] (%)		0.0378	0.0210	0.0104	0.0097	0.0095	0.0062
Calculated oxygen (%)	N. A. GOKCEN & J. CHIPMAN <sup>6)</sup>	—	—	0.0084	0.0085	0.0081	0.0084
	D. C. HILTY & W. Crafts <sup>7)</sup>	—	—	0.0086	0.0088	0.0083	0.0086
	S. MATOBA, K. GUNJI & T. KUWANA <sup>8)</sup>	—	—	0.0076	0.0077	0.0073	0.0076

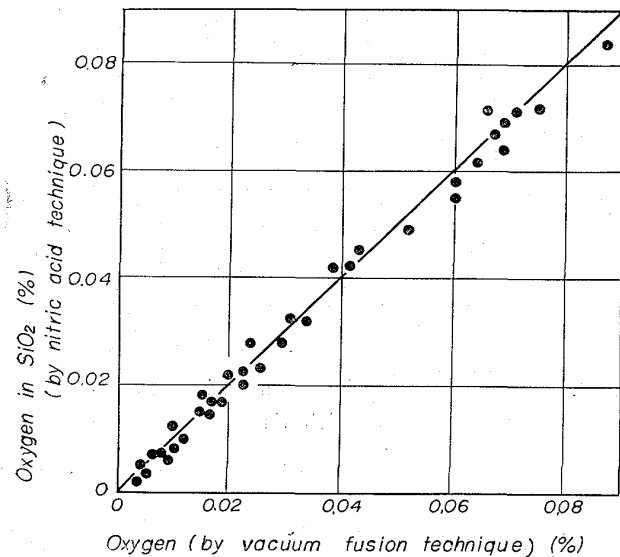


Fig. 3. Relation between the oxygen content in  $SiO_2$  extracted by the nitric acid solution technique and the oxygen content by the vacuum fusion technique.

FeO という形でも存在するが、30sec. 以上経過するとほとんど  $SiO_2$  という形のみ存在し、これは真空溶融法による酸素量とほぼ一致している。Fig. 2 においてシリコン添加1 min 以後に FeO の形で存在する酸素は0.001%以下である。

#### 4.2 温硝酸法による $SiO_2$ 抽出の信頼性

$^{31}Si$  の半減期が短いことから、放射能測定にさいして  $SiO_2$  の抽出に要する時間をなるべく短縮するために温硝酸法を採用した。この方法によつて  $SiO_2$  が正しく抽出できるかどうかを確認するために、シリコン添加 40 sec 以後に採取した同一試料について真空溶融法の酸素値とこの方法による  $SiO_2$  より得られる酸素値を比較して Fig. 3 を得た。これによると、シリコン添加直後を除けば両者の酸素値は分析誤差内で完全に一致している

ことがわかる。

また同一試料について、抽出  $SiO_2$  を温硝酸に浸しておく時間を変えてみたが分析結果に変化がみられなかつたことと、電子顕微鏡観察によると抽出  $SiO_2$  の中に直径  $1\mu$  以下の粒子を多数認めていることなどからも、硝酸によつて  $SiO_2$  の微小粒子が溶かされているということは考えられず、この方法によつて固体試料中の  $SiO_2$  が正しく抽出されていることを確認することができた。温硝酸法を  $SiO_2$  の抽出のためにこのように問題なく使用できたのは、本研究における添加シリコンが0.5%にも達していたことと、シリコン以外の他の金属元素が存在しなかつたためと考えられる。

#### 4.3 溶解酸素と全酸素の挙動

1 ヒートの A 実験と 6 ヒートの B 実験によつて、シリコン添加後の 6 時刻の溶解酸素を求めた。その値および主要条件を Table 5 に示す。

シリコン添加前の溶鉄に含まれる酸素の値がそれぞれのヒートによつて異なっているのは使用した電解鉄に最初から存在した酸素量に差があつたことと、雰囲気アルゴンガスに多少入っている酸素の分圧がそれぞれのヒートにおいてかならずしも一定に保たれなかつたためによるものである。Table 5 の金属状シリコンの値は、シリコン添加前の酸素と求められた溶解酸素の差が時刻  $t_2$  において  $SiO_2$  になつていた酸素であるとし、この値に対応するシリコン量を添加したシリコンの量からさしひいたものであり、溶鉄中の金属状シリコンの値を示す。この値がかならずしも一定に保たれていないのは、それぞれのヒートにより初期酸素量、シリコン添加時の溶鉄量などが異なつてゐるためである。比較のために、この溶鉄中の金属状シリコンと平衡に達する酸素の値を報告されている平衡恒数<sup>6)~8)</sup>の値より計算して記載した。

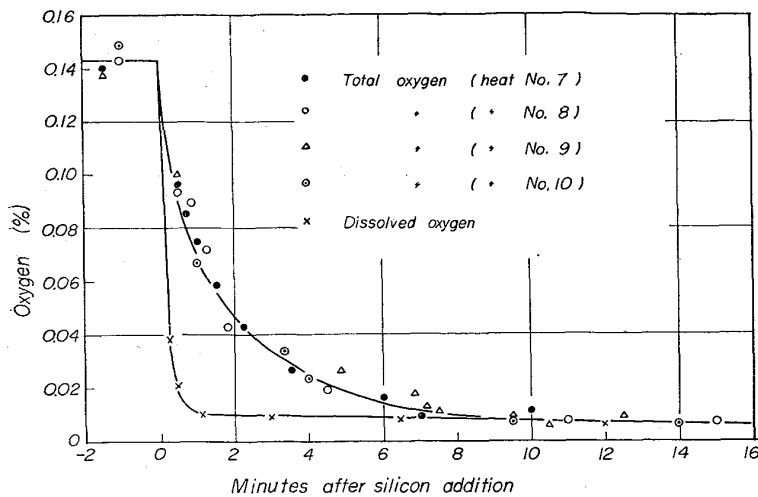


Fig. 4. Changes of the total oxygen content by the vacuum fusion technique and the dissolved oxygen content in the present work at 1600°C.

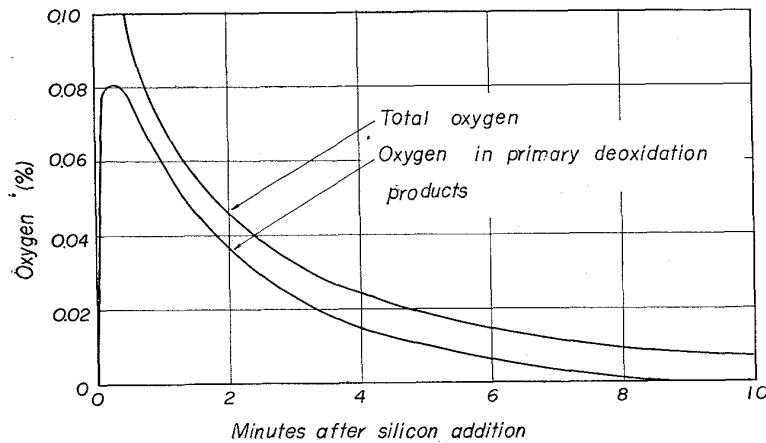


Fig. 5. Changes of the oxygen amount in the primary deoxidation products and the total oxygen content.

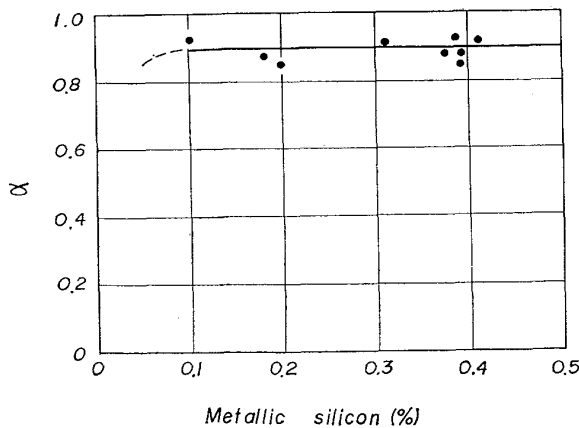


Fig. 6. Relation between the metallic silicon content and the ratio of the dissolved oxygen content ( $\alpha$ ) which combines with silicon during cooling and freezing.

ここに得られた溶解酸素と全酸素の挙動を比較するために、同一の条件によつて新たに数ヒートの実験を行ない、真空溶融法による酸素値を求めて Fig. 4 に示した。これによると全酸素はいずれのヒートにおいてもシリコン添加後 8~10 min でほぼ一定の値に近づいている。また溶解酸素はシリコン添加直後に急速に減少し、1 min でほぼ一定の値に近づき、その後はきわめてゆつくり減少していることがわかる。このことは  $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$  の化学反応がシリコン添加後 1 min 以内にほぼ終了し、全酸素の減少速度は脱酸生成物である  $\text{SiO}_2$  の浮上速度に支配されていることを示している。12 min 後の溶解酸素の値がその時刻における全酸素の値と一致することは溶解酸素を求めるこの新しい方法が信頼できるものであることを示す一つの根拠ともなる。

Fig. 4 において、ある時刻の全酸素と溶解酸素の差は溶鉄中の 1 次脱酸生成物としての酸素を表わすことになり、これを求めて Fig. 5 に示す。酸化組成の時間変化を示す Fig. 2 において、シリコン添加 1 min 以後に採取した試料中の  $\text{FeO}$  の量は少なく、かつほぼ一定（酸素として約 0.0008%）に保たれることと Fig. 5 における 1 次脱酸生成物量の挙動より、1 次脱酸生成物の組成はシリコン添加直後を除けばほとんど完全な  $\text{SiO}_2$  であり、 $\text{FeO}$  を含まないことがわかる。Fig. 2 にみられる固体鉄試料より抽出した氧化物中の  $\text{FeO}$  は溶鉄中の溶解酸素が凝固時に  $\text{Fe}$  と結びついてできたものである。

すなわち本方法において、溶鉄が凝固するさい溶解酸素はすべて  $\text{SiO}_2$  になると仮定しているが、実際には Fig. 2 にみられるようにわずかではあるがその一部は  $\text{FeO}$  になる。凝固するさい、溶鉄中の溶解酸素が  $\text{SiO}_2$  になる割合を  $\alpha$  とすると、 $\alpha$  は主として溶鉄中の金属状シリコンの量によつて決定される。溶解酸素は Fig. 4 によつて与えられるから、シリコン添加後いくつかの時刻において採取した試料の  $\text{FeO}$  の分析値より計算して  $\alpha$  を得、金属状シリコン含有量との関係を求めて Fig. 6 に示す。ここでは金属状シリコンとして、全シリコンから固体状態における  $\text{SiO}_2$  としてのシリコンをさしひいたいわゆる固体状態における金属状シリコンを便宜的に使用した。これによると金属状シリコンが 0.1~0.4% の範囲では  $\alpha$  はほとんど一定であり、約 0.9 という値が得ら

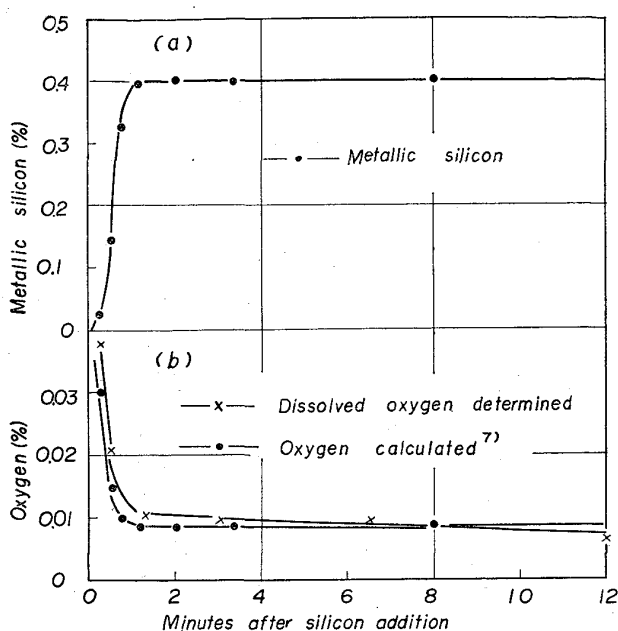


Fig. 7. Change of the metallic silicon content with time (a), and comparison of the oxygen content calculated from Si-O equilibrium with the observed value at 1600°C (b).

れた。金属状シリコン含有量がこの範囲を越して少なくなると $\alpha$ は急速に小さくなり、ついに零に達すると考えられる。

固体状態における金属状シリコン含有量を  $[\%Si]_s$ 、液体状態における金属状シリコン含有量を  $[\%Si]_L$  とすると、これらに次のような関係がある。

$$[\%Si]_L = [\%Si]_s + (28 \cdot 09 / 32) \alpha [\%O] \dots (11)$$

実際に分析できる金属状シリコンは  $[\%Si]_s$  であり、溶鉄中の金属状シリコンを求める場合には、この値に(11)式右辺第2項の補正をしないでなければならない。

A実験において  $[\%Si]_s$  を分析により求め、これに(11)式による補正を加えて、液体状態における金属状シリコンを求めて Fig. 7 (a) に示した。これによると添加したシリコンが溶鉄に溶解し、均一になるまでに約 1 min を要していることがわかる。Fig. 7(b) には、この液体状態における金属状シリコンと平衡する酸素を D. C. HILTY らの平衡定数<sup>7)</sup>より計算した値と、本研究によって得られた溶解酸素を示した。両者がほぼ一致することから、溶解酸素は溶鉄中の金属状シリコンとほぼ平衡関係を保ちながら、シリコン添加後きわめて短い間に急速に減少し、以後ゆっくり減少していることがわかる。すなわち溶解酸素の初期の減少速度を決定するものは溶鉄中への金属状シリコンの入り方であると考えられる。シリコン添加 1 min 以後において金属状シリコンが一定であるのに溶解酸素がやや減少しているのはマグ

ネシヤ坩堝を使用しているため、 $SiO_2$  の活量が時間とともに 1 より小さくなるためとも考えられる。

鉄鋼製錬における通常の化学反応はいずれも 1400~1700°C の高温で起るため、その反応に要する時間は特殊な場合を除きかなり短いと考えられているが、それに関する実験的証明はあまりない。最近の脱酸反応の速度論的研究<sup>9)~11)</sup> においてはいずれも化学反応はきわめて急速に進行するという前提のもとに全酸素または 1 次脱酸生成物としての酸素の減少の問題を取り扱っている。しかし C. E. SIMS<sup>12)</sup> はこのような取扱いに疑問の余地のあることを指摘しており、さらに泉田<sup>13)</sup> は固体鉄中の介在物の状態を観察することにより、溶鉄中に脱酸剤元素が多量に存在しても、溶解酸素が過飽和に存在する場合のあることを主張している。

シリコンに関する反応については、炭素飽和溶鉄によるスラグの  $SiO_2$  の解離反応の研究において、J. C. FULTON<sup>14)</sup> はこの反応は活性化エネルギーが大きく、化学反応が律速段階になっていることを示した。T. B. KING<sup>15)</sup> はこの逆の反応に相当する、スラグをとおして溶鉄中のシリコンが酸化される場合にも、界面における

$$Si = Si^{4+} + 4e^-$$

なる反応の速度がおそい可能性のあることを指摘し、佐野<sup>16)</sup> はそのような立場をも考慮して脱酸反応を解析している。一方 R. G. WARD<sup>17)</sup> は  $SiO_2$  の解離反応はおそいが、その逆反応は平炉におけるシリコンの挙動などより考えて、比較的にはやく進行すると述べている。

本研究のように溶鉄内で脱酸生成物ができる反応の場合に、Fig. 7 にみられるように溶解酸素が溶鉄中の金属状シリコンとほぼ平衡関係を保ちながら減少していることから上記珪酸イオンの生成反応の速度はかなり大きいことがわかる。いいかえると、その反応に要する時間は実験で問題とするような時間の単位では測定できないほど小さいと考えてさしつかえない。すなわち  $SiO_2$  の解離速度の小さいことからその逆反応の速度も小さいと考えるのは正しくない。なお溶解酸素がシリコン添加によって、本研究で得られた結果のように急速に減少する傾向は後藤<sup>9)</sup> らおよび大谷<sup>18)</sup> らの電気化学的方法による研究においてもみられている。

#### 4.4 満たされるべき条件についての検討

溶解酸素を求めるさいに満たされるべき実験条件としてさきに記載したもののうち、条件 (1) はトレーサー実験の基本的原則であり、シリコンのように原子量が特に小さくない場合には同位体効果の起る恐れもないため、問題はない。条件 (2) は Fig. 7 (a) からわかるように、かならずしも事実と合致しないが、この条件



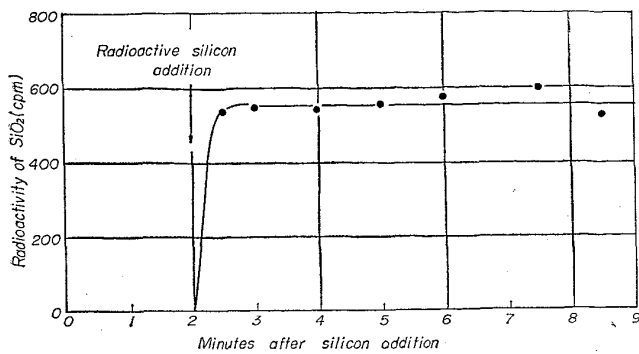


Fig. 8. Radioactivity of  $\text{SiO}_2$  in the melt as the function of time.  $\text{SiO}_2$  was extracted from 1g iron at various times after addition of radioactive silicon in 2 minutes after deoxidation and its radioactivity was measured.

が必要なのは主として考え方を単純化するためであり、試料の採取時期として  $^{31}\text{Si}$  が完全に均一に混合したと考えられる時刻に選んでいるため、たとえこれが満たされなくても、 $^{31}\text{Si}$  添加時の溶解酸素の時間的減少量が特に大きい場合であるヒート番号 1, 2 を除き影響がない。

条件 (3) が成立していることは次のような実験によつて確認することができた。これまでとまったく同じ条件で非放射性シリコンにより脱酸した溶鉄について、脱酸 2 min 後に原子炉で照射したシリコンを少量添加し、その後採取した鉄試料より  $\text{SiO}_2$  を抽出し、鉄試料 1g あたりの  $\text{SiO}_2$  の放射能強度の時間変化を求めて Fig. 8 に示す。すなわち放射能強度は時間とともに変わらず一定の値を保っている。シリコン添加 2 min 後の全酸素は Fig. 4 にみられるように平衡に達したときの値の約 5 倍も存在している。したがつて、もしも溶鉄中に存在する  $\text{SiO}_2$  の Si と金属状シリコンが置換するとすれば、上記実験において鉄試料より抽出した  $\text{SiO}_2$  の放射能はある時期において最高値を示し、 $\text{SiO}_2$  が浮上除去されるにしたがつて減少してある一定値に達するはずである。しかし実測値が Fig. 8 にみられるようにほぼ一定の値に保たれているのは  $\text{SiO}_2$  の Si と金属状シリコンが置換していないことを示している。これはおそらく  $\text{SiO}_2$  の Si と O が非常に強固に結合しているためと考えられる。

条件 (4) は、シリコン添加から採取までの間に溶解酸素の減少量が多いヒート番号 1 と 2 においては満足されていない可能性もあるが、その他のヒートではほぼ完全に満足されている。本実験のように 0.4% のシリコンと酸素が平衡している溶鉄へ、さらに 0.1% の放射性シリコンを添加すると、平衡酸素値は減少するがその減少量は平衡恒数より計算すると 0.001% 程度であり、こ

こで問題にしている酸素値に比べ小さい。したがつてシリコンと酸素の関係は放射性シリコンの添加によつて、ほとんど影響を受けないと考えてさしつかえない。

条件 (5) は Fig. 2 からわかるように、厳密な意味では満足されていない。すなわち溶解酸素の一部は凝固時に FeO になる。しかし試料を採取している時期はいずれも最初のシリコン添加時より 40 sec 以上経過しており、その時刻における溶鉄中の金属状シリコンは 0.1% 以上あるため (Fig. 7(a) 参照), Fig. 6 からわかるように、溶解酸素のうち FeO になる割合は約 10% である。すなわち条件 (5) が満足されないための補正分として、ヒート番号 1 と 2 を除いてはシリコン添加 40 sec 以後の溶解酸素値である約 0.010% の 10% に相当する 0.001% をさきに得られた溶解酸素の値に加えてやればよい。ヒート番号 1 と 2 については、これよりやや大きな値を加える必要がある。条件 (6) については、いずれの試料も最初のシリコン添加時より 40 sec 以上経過した時期に採取しているため、Fig. 3 からわかるようにすべての場合にほぼ完全に満足されていることがわかる。

#### 4.5 得られた溶解酸素の値について

前述の満たされるべき実験条件はシリコン添加後 1 min を超える時刻の溶解酸素に関するヒートについてはほぼ完全に満足されているため、得られた結果はそのままほとんど修正の必要がない。1 min を超えない時刻の溶解酸素に関するヒートについては、条件 (2), (4), (5) がかならずしも満足されていないが、その結果いずれも真の溶解酸素の値よりも低めに評価したことになっている。これらの中でも主として効くのは条件 (4) のみであり、このためシリコン添加後 15 sec と 30 sec の真の溶解酸素の値は本実験で得られた値よりもやや高いと考えなくてはならないが、両者の差はそれほど大きくない。

6 ヒートにわたる B 実験は Table 5 から推定できるようにほぼ同じ条件で行なわれているため、その結果を用いて Fig. 4 のように溶解酸素の挙動を示す一つの曲線を決定してもさしつかえない。

#### 4.6 溶解酸素の求め方についての検討

溶解酸素を求めるための本方法は (3) 式からもわかるように、脱酸反応に寄与する物質はシリコン添加前の溶鉄中に存在した酸素と添加されたシリコンだけであり、しかも添加シリコンは溶鉄中に 100% 入るという前提に立っている。したがつて本研究ではこのような前提が特に成立するように留意して実験を行ない、かつこれらが成立していることを確認することができた。しかし

溶解酸素を求める方法をより一般化するために、放射性シリコンを時刻  $t_2$  に添加後採取した鉄試料中の金属状シリコンの比放射能をも測定して、次式により  $\text{SiO}_2$  として  $\underline{O}_2\%$  の酸素と結合するシリコンの含有量である  $m(\underline{O}_2)\%$  を決定することができる。

$$m(\underline{O}_2) = (100)^2 \frac{1}{3.7 \times 10^7} \frac{1}{\eta} \frac{I}{a} \dots\dots\dots (12)$$

ただし、 $\eta$  は放射能測定に使用する GM 管の  $^{31}\text{Si}$  に対する計数効率(%),  $I$  は 1 g の鉄より抽出した  $\text{SiO}_2$  を放射能測定したさいの計数率 (cps),  $a$  はその鉄試料中に存在する金属状シリコンの比放射能 (mc/g) である。溶解酸素  $\underline{O}_2$  は (7) 式を用いて次のように表わされる。

$$\underline{O}_2 = (100)^2 \frac{32}{28.09} \frac{1}{3.7 \times 10^7} \frac{1}{\eta} \frac{I}{a} \dots\dots\dots (13)$$

$\eta$  は使用する GM 管についてあらかじめ求めておけばよく、 $I$  は  $\text{SiO}_2$  を抽出して放射能測定することにより前述の  $I_B$  と同様にして決定でき、 $a$  は  $\text{SiO}_2$  を抽出し河過した河液中のシリコンを酸化して  $\text{SiO}_2$  にし、これを河過により保留して放射能測定を行ない、かつそのシリコン量を分析することにより求めることができる。なお  $a$  は原理的には溶鉄中の金属状シリコンの比放射能であるが、この値は固体になった鉄中の金属状シリコンについての値と同じである。

(13) 式を用いれば、1 ヒートの実験によりある時刻の溶解酸素を決定することができ、かつ (3) 式が前提とする条件に関係なく実験を行なえるから、(13) 式を用いる方法は (10) 式の方法にくらべてより一般性がある。(13) 式を用いる場合にも、満たされるべき条件などについては全く同じことがいえる。本研究における実験はすべて (10) 式にしたがって行なつたが、その後いくつかの時刻について (13) 式によつて溶解酸素を求めた結果それらは本研究によつて求められている値とよく一致した。

#### 4.7 マンガン脱酸時における溶解酸素の挙動

マンガンはシリコン、アルミニウムとならんで代表的な脱酸剤であるが、酸素との結合力は後者にくらべると弱い。したがって、シリコンの場合に得られた結果がマンガンへも適用されるものかどうかを確認するために、すでに筆者らは本方法を利用してマンガンを脱酸した場合の溶解酸素の挙動を明らかにすることを試みた<sup>19)</sup>。この場合にはシリコンの場合と異なり、脱酸生成物はかならずしもマンガンの単一酸化物にならないため、2 種類の放射性同位元素を同時に使用する必要があつた。

すなわち、マンガン添加後溶解酸素を求めたい時刻にマンガンおよび鉄の放射性同位元素である  $^{56}\text{Mn}$  および  $^{59}\text{Fe} + ^{55}\text{Fe}$  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  $\text{MnO}$  と  $\text{FeO}$  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た。放射性同位元素を添加した時刻における溶解酸素を  $\underline{O}\%$  とし、凝固のさいこれがそれぞれ  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  と結びつく分を  $\underline{O}_{\text{Mn}}$ ,  $\underline{O}_{\text{Fe}}\%$  とすれば、当然次式が成立する。

$$\underline{O} = \underline{O}_{\text{Mn}} + \underline{O}_{\text{Fe}} \dots\dots\dots (14)$$

それぞれ  $\underline{O}_{\text{Mn}}$ ,  $\underline{O}_{\text{Fe}}$  を求めることにより  $\underline{O}$  を決定することになるがこれらは (13) 式と同様な考え方により次のように与えられる<sup>19)</sup>。

$$\underline{O}_{\text{Mn}} = (100)^2 \frac{16}{54.94} \frac{1}{3.7 \times 10^7} \frac{1}{\eta_{\text{Mn}} a_{\text{Mn}}} \dots\dots\dots (15)$$

$$\underline{O}_{\text{Fe}} = (100)^2 \frac{16}{55.85} \frac{1}{3.7 \times 10^7} \frac{1}{\eta_{\text{Fe}} a_{\text{Fe}}} \dots\dots\dots (16)$$

ただし、 $\eta_{\text{Mn}}$  および  $\eta_{\text{Fe}}$  は放射能測定に使用する GM 管のそれぞれ  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  に対する計数効率(%),  $I_{\text{Mn}}$  および  $I_{\text{Fe}}$  は 1 g の鉄試料より抽出したそれぞれ  $\text{MnO}$  および  $\text{FeO}$  を放射能測定したさいの計数率 (cps),  $a_{\text{Mn}}$  および  $a_{\text{Fe}}$  は溶鉄中にあるそれぞれ金属状マンガ、鉄の比放射能 (mc/g) である。

(15), (16) 式を用いてシリコンの場合とほぼ同様な条件で溶解酸素を求め<sup>19)</sup>, Fig. 7 に相当する結果として Fig. 9 を得た。これによると溶鉄中の金属状マンガンは 1 min では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<sup>20)~22)</sup>による絶対値の違いはあるにしても 1 min ではほぼ一定の値になつている。これに対し溶解酸素が一定の値に達するにはそれよりもやや時間がかかつている。この溶解酸素の測定値が信頼性をもつためには、シリコンの場合とほぼ同様な満足すべき 6 つの条件を満たしていなくてはならない。これらのうち、とくに問題になるのは条件 (3) に相当する「溶鉄中で金属状マンガン、鉄となつた  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe} + ^{55}\text{Fe}$  などはすでに溶鉄中に存在している  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  などの  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  と置換しない」という条件である。これを直接検討することはできなかつたが、 $\text{MnO-FeO}$  系スラグと溶鉄間のマンガンの置換の大きさを評価するために次のような実験を行なつた。本研究とほぼ同じ条件になるようにマンガンを脱酸した溶鉄をスラグと平衡させ、その平衡をくずさないように原子炉で放射化した  $^{56}\text{MnO}$  をスラグに添加し、その後採取した鉄試料中の金属状マンガンの比放射能を求めて Fig. 10 を得た。これによると化学平衡を保ちなが

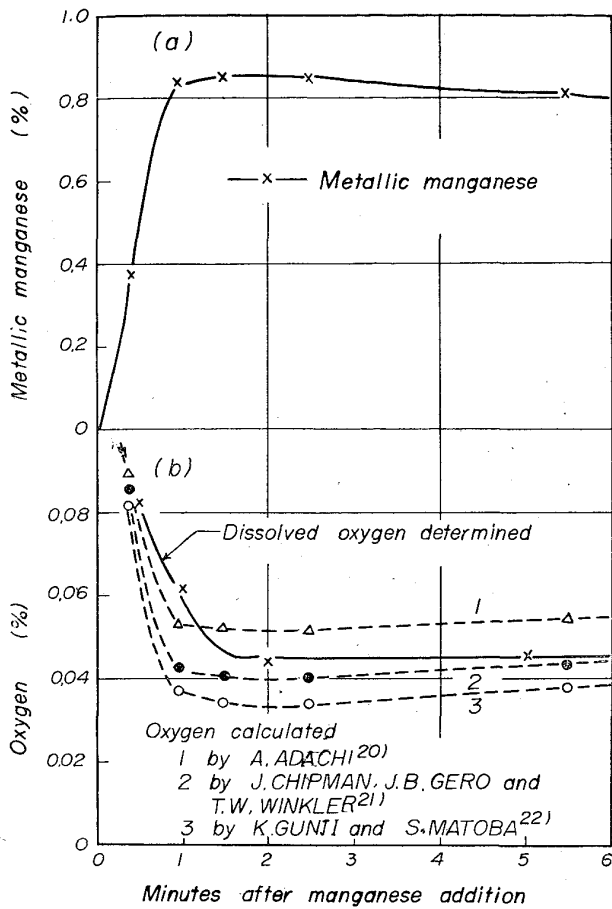


Fig. 9. Change of the metallic manganese content with time (a), and comparison of the oxygen contents calculated from Mn-O equilibrium with the observed value at 1600°C (b).

らも、スラグと溶鉄間のマンガン置換はかなり活発におきており、3~4 min でほぼ一定の値に達する。この比放射能の値は添加した  $^{54}\text{MnO}$  の  $^{54}\text{Mn}$  の比放射能と量、および添加時にスラグと溶鉄中に存在したマンガンの量などから、マンガンの置換がスラグ、溶鉄間で完全に行なわれた場合に計算される値とほぼ一致している。スラグ、溶鉄間の Fe の置換については、G. DERGE らの研究<sup>23)</sup>によると、スラグ中の Fe の比放射能は、放射性の  $^{59}\text{FeO}$  を添加後次第に減少し、約 8 min ではほぼ一定の値に達している。これらのことから、スラグと溶鉄間にはそれぞれマンガンと鉄に関して置換はかなり活発に行なわれていることがわかる。もしもこの置換現象が化学反応律速でないとするならば、物質移動のしやすさより考えて、溶鉄中の 1 次脱酸生成物中のマンガン、鉄と金属状マンガン、鉄の置換の方が上記スラグと溶鉄間の置換より当然起り易いと考えなくてはならない。またかりに化学反応が律速であつたにしても、少なくとも Fig. 10

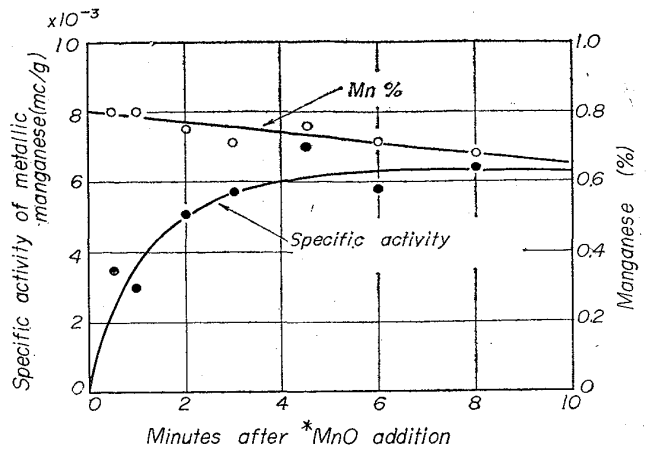


Fig. 10. Changes of the specific activity of metallic manganese and manganese content.

にみられる程度の置換現象がおきているとみななければならないため、条件 (3) に相当する条件がこの場合に成立しているとはいえない。シリコン脱酸の場合にはこの条件が完全に満足されていたが、これがすべての場合にあてはまるとは限らないことがわかる。

このような事情を考慮すると、30sec と 1 min の時刻における真の溶解酸素量は Fig. 9 に得られている値よりも低く、平衡恒数より計算される酸素値にほぼ近づくと考えられる。少なくとも溶解酸素がほぼ一定の値に達する時刻は平衡恒数より計算される酸素が一定の値に達する時刻よりおくれるとはいえない。

## 5. 結 言

放射性同位元素を用いると、ある条件のもとにおいて酸化物が存在している溶鉄中の溶解酸素を酸化物の酸素と区別して求めることができるという新しい考え方にしたがって、シリコン脱酸時における溶解酸素の挙動を放射性同位元素  $^{31}\text{Si}$  を用いて求めた結果次のことがわかった。

(1) 溶解酸素は溶鉄中の金属状シリコンとほぼ平衡関係を保ちながら、シリコン添加 1 min 以内に急速に減少し、以後きわめてゆっくり減少を続ける。したがって脱酸反応、 $\text{Si} + 2\text{O} = \text{SiO}_2$  ( $\text{Si} = \text{Si}^{4+} + 4e^-$ ) は急速に進行しており、この反応のために要する時間はきわめて短いことがわかる。またこのことは溶解酸素の減少速度は溶鉄へのシリコンの入り方によつてほぼ決定されることを示している。

(2) 溶解酸素の減少のようすを全酸素の挙動と比較すると、脱酸過程において化学反応に要する時間はきわめて少なく、全酸素の減少速度は 1 次脱酸生成物である  $\text{SiO}_2$  が溶鉄より浮上除去される速度に支配される。

(3) 1次脱酸生成物を2次脱酸生成物とはつきり区別することにより, 1次脱酸生成物組成はシリコン添加直後を除き, ほぼ完全に  $\text{SiO}_2$  であり, 固体になった鉄試料中にわずかに存在する  $\text{FeO}$  は凝固過程にできたものであることがわかる. なお金属状シリコンが 0.1~0.4% の場合, 凝固にさいしてシリコンと結びつき  $\text{SiO}_2$  になる溶解酸素は全体の 90% である.

(4) 脱酸生成物として溶鉄中に存在する  $\text{SiO}_2$  の Si と金属状シリコンは置換しない.

(5) 本方法をシリコン以外の元素で脱酸した場合に応用することは可能である. マンガン脱酸の場合に応用した結果, 溶鉄中に存在する  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  の Mn, Fe と金属状マンガン, 鉄が置換するため, はつきり確認することはできなかつたが, シリコンの場合と同様に溶解酸素は金属状マンガンとほぼ平衡関係を保ちながら減少していると推定される.

本研究を行なうにあたってご指導していただいた金属材料技術研究所郡司好喜博士に深く感謝いたします.

#### 文 献

- 1) 中村, 土田: 鉄と鋼, 47 (1961), p. 302~304, 47 (1961), p. 1379~1381, 48 (1962), p. 531 533
- 2) 大谷, 三本木: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 22~29
- 3) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1821~1823
- 4) 三本木, 大谷, 大森, 井上: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1823~1825
- 5) 後藤, 松下: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 827~837
- 6) N. A. GOKCEN and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 192 (1952), p. 171~181
- 7) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425~436
- 8) 的場, 郡司, 桑名: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 1328~1334
- 9) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601~609
- 10) E. PLÖCKINGER and M. WAHLSTER: Stahl u. Eisen, 80 (1960), p. 659~669
- 11) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 774~786
- 12) C. E. SIMS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 367~393
- 13) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 185~217
- 14) J. C. FULTON and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 215 (1959), p. 888~891
- 15) C. E. SIMS ed.: Electric Furnace Steelmaking, vol. I, (1963), p. 347, [John Wiley & Sons]
- 16) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19~38
- 17) R. G. WARD: An Introduction to the Physical Chemistry of Iron and Steel Making, (1962), p. 174, [Edward Arnold]
- 18) 大谷: Private communication
- 19) 宮下, 西川, 石井: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 788~793
- 20) 足立: 学振 19 委 7683 (1964)
- 21) J. CHIPMAN, J. B. GERO and T. B. WINKLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 188 (1950), p. 341~345
- 22) 郡司, 的場: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 758~764
- 23) G. DERGF and C. E. BIRCHENALL: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 197 (1953), p. 1648~1650