

論 文

UDC 543.272.1 : 669.14-409 : 669.046.552

Herty 法による Si 脱酸後の酸素変化の測定*

笹井 興士**・坂上 六郎**

Determination of the Oxygen Content after Silicon Deoxidation
by the Herty Method

Takashi SASAI and Rokuro SAKAGAMI

Synopsis:

Changes of the oxygen content in liquid iron after silicon addition have been determined by fixing the oxygen as Al_2O_3 with thin aluminum wire previously charged in the sampler and chemically analyzing the aluminum content of the inclusion which is a mixture of Al_2O_3 and SiO_2 .

The results obtained are as follows:

(1) The oxygen values at a certain time after silicon addition are independent of the amount of aluminum charged in the sampler and the kind of the sampler used.

(2) The oxygen content gradually decreases and reaches to the equilibrium value.

From these results and the calculation about the reduction of SiO_2 particles with aluminum in molten iron, it has been confirmed that besides SiO_2 particles ($>1 \mu m$), a large number of minute SiO_2 ($\ll 1 \mu m$) exist in liquid iron and a part of them remains to the last stage of the deoxidation process.

The result that the melt is super-saturated with oxygen until the equilibrium is reached, is explained by the fact that the minute SiO_2 are easily reduced by aluminum during solidification of the sample.

1. 結 言

脱酸機構を正しく理解するためには、まず脱酸後の溶解酸素変化を測定することが必要不可欠と考えられるが、本研究では Herty 法の原理を応用し¹⁾、Si 脱酸後の溶解酸素を、試料採取用の石英サンプラーに装入した Al によつて Al_2O_3 として固定することによつて求めることを試みた。

Herty 法はもともと溶解酸素 (Herty は溶鉄中の FeO 濃度として表現している) を求めるために考案されたものであるが、 MnO 、ケイ酸塩などの脱酸生成物が存在している場合は、これらが Al によつて還元されるため真値を示さないと考えられている¹⁾²⁾。

したがつて本法を Si 脱酸過程に適用したさい、真の溶解酸素変化がえられるかどうかは問題であるが、溶鉄中に存在する SiO_2 の Al による還元に関しては、詳細な研究は行なわれておらず、採取試料が凝固するまでの間に還元がどの程度進行するかなどの問題は、十分検討

されているとはいえない。

本論文では、Herty 法によつて Si 脱酸後の酸素変化を測定し、このような問題点を考察した結果について述べる。

2. 実験方法

使用した高周波溶解炉を Fig. 1 に示す。Mg チップ、 P_2O_5 管などを通した清浄 Ar 気流下で、 SiO_2 坩堝に $\sim 500 g$ の電解鉄 (C : 0.002%, Si : 0.003%, Mn : 0.001%), Al : 0.001% を溶解し、やく 30 min $1600^\circ C$ に保持後純鉄箔にカプセルした金属 Si (99.99%) を添加して 2, 3 sec 攪拌する。以後所定量の Al 線 (0.1~0.2 mm ϕ) を装入した石英サンプラーを適当な時間間隔で溶鉄中に浸漬し、先端からやく 40 mm の位置にかけられた小孔よりやく 10 g の試料を採取し、水中急冷した。浸漬してから急冷するまでの所要時間はたかだか 1 sec である。

Table 1 は採取した試料の上端部からやく 1 g を削り

* 昭和47年4月本会講演大会にて発表 昭和50年9月10日受付 (Received Sep. 10, 1975)

** 東北大学金属材料研究所 工博 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2 Chome Katahira Sendai 980)

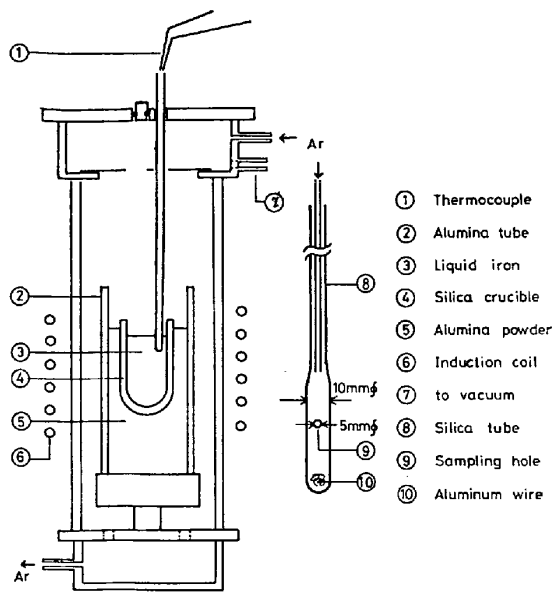


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Comparison of the amount of charged aluminum with the analysed aluminum content in the upper part of sample.

Charged aluminum (%)	Analyzed aluminum (%)
0.080	0.082
0.067	0.068
0.031	0.030
0.023	0.023
0.017	0.018

とつて分析した試料の全 Al 濃度と、Al 装入量と試料採取量から計算した全 Al 濃度を示したものであるが、両者はよく一致しており、装入した Al は試料採取から凝固までの短時間に均一溶解することが確認されている。

採取した試料の 3~5 g を温硝酸 (1+3) で溶解後、平均孔径 0.4 μ のメンブランフィルターによつてろ過し、加温した 1.5% NaOH 水溶液および蒸留水で洗滌する。灰化した残渣を Na₂CO₃, K₂S₂O₇ で熔融し、Si, Al を吸光光度法 (JIS 規格に準じたモリブデン青法とクロムアズロール法) によつて定量し、残渣中に含まれる Al₂O₃ の酸素を試料採取時の酸素濃度とした。

なお残渣分析から求めた試料の全酸素値は、真空溶融法による酸素値とよく一致している。

サンプラーに装入する Al 量は、次の実験事実をもとに決定した。

Fig. 2 は Si 添加後平衡状態にある溶鉄 (Si : 0.07%, O : 0.019%) から、Al 装入量を種々変化させて採取した試料の Al 濃度と介在物組成の関係を示したものであるが、この場合 Al 濃度とともに介在物中の Al₂O₃ は

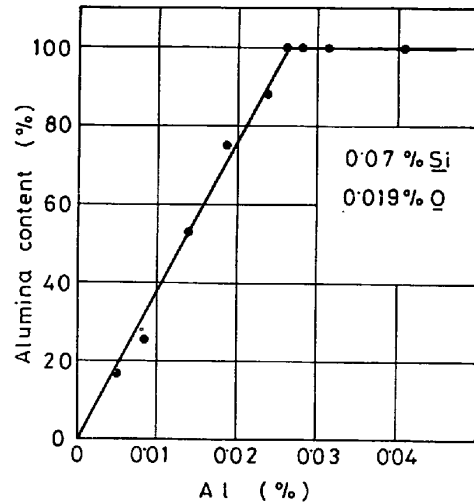


Fig. 2. Dependence of alumina content in inclusion on the charged amount of aluminum (Remaining is silica).

増大し、Al > 0.025% で酸素はすべて Al₂O₃ として固定される。0.019% の溶解酸素を Al₂O₃ とするために必要な Al 量は 0.021% であるから、これより若干過剰に Al を装入しておけば、溶解酸素の一部が SiO₂ として析出することのないことがわかった。そこで本実験では、Al 装入量を、採取試料の Al 濃度が脱酸後各時点の全酸素濃度よりすくなくとも 0.01% 以上過剰となるようにした。

なお、Fig. 2 は Al-Si 複合脱酸時の脱酸生成物組成と Al 添加量の関係と同様であり、このさい脱酸生成物組成は溶鉄の初酸素濃度と Al 添加量によつて決まり、Si 添加量はほとんど無関係なことが確認されている⁹⁾。

3. 実験結果

Fig. 3~5 に、1600°C の溶鉄に Si を 0.1, 0.42, 0.65% 添加した場合の全酸素変化と本法による酸素濃度変化を示した。

Si 0.1% 添加の場合には、全酸素はゆつくりと減少してやく 7 min で平衡値に到達し、以後一定値を保つ。一方酸素濃度は全酸素より低値をとりながら同様に減少し、やく 6 min で平衡値に到達する。Fig. 3 には Al 装入量が 0.05, 0.1, 0.2% と 3 水準の結果を一括して示してあるが、酸素値は Al 装入量によつて影響をうけない。

Si 0.42, 0.65% 添加後の全酸素および酸素濃度の変化は、Si 0.1% の場合とほぼ同様であるが、Si 添加量が高いときには、両酸素値の一致する 7, 8 min 以後も酸素はわずかに減少し、やく 10 min で平衡値に到達する。

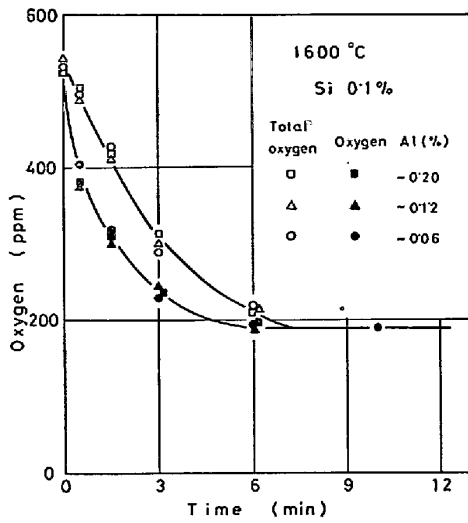


Fig. 3. Changes of the oxygen and the total oxygen contents after 0.1% silicon addition at 1600°C.

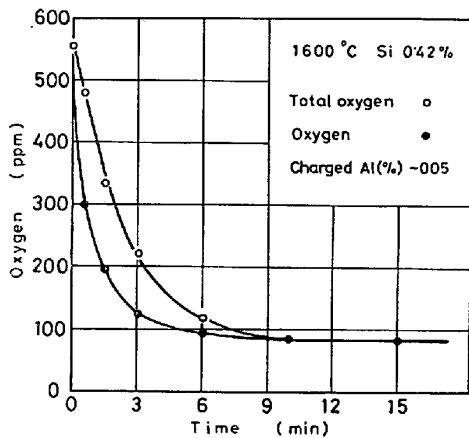


Fig. 4. Changes of the oxygen and the total oxygen contents after 0.42% silicon addition at 1600°C.

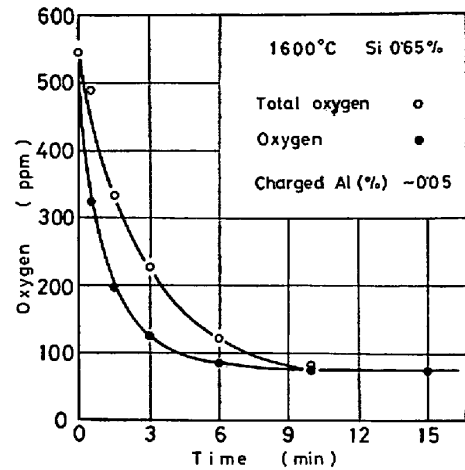


Fig. 5. Changes of the oxygen and the total oxygen contents after 0.65% silicon addition at 1600°C.

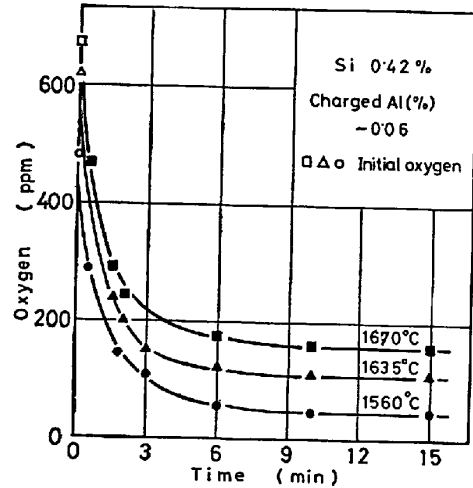


Fig. 6. Changes of the oxygen content after 0.42% silicon addition at 1560, 1635 and 1670°C.

Fig. 6 には、1560、1635、1670°C の溶鉄に Si を 0.42% 添加した場合の酸素変化を示した。(全酸素変化は省略)

以上の諸結果で、全酸素および酸素濃度は指数関数的に減少しているため、 $\log \frac{C_o - C_o^e}{C_o^{in} - C_o^e}$ (C_o^{in} , C_o^e : 溶鉄の初酸素、平衡酸素濃度 C_o : 脱酸後の全酸素あるいは酸素濃度) をパラメータにとり、1600°C で脱酸した場合の Si 添加量と、0.42% Si 脱酸した場合の温度の影響を調べたのが Fig. 7 a, b である。 $\log \frac{C_o - C_o^e}{C_o^{in} - C_o^e}$ は時間とともにほぼ直線的に変化するが、Si 添加量および温度の影響は認められない。

次に Fig. 8 a, b のような、内部に Al 線を吊した石英管もしくは Cu サンプラーを使用した場合および前

記の石英サンプラーで試料採取後空冷した場合を検討した。このさい石英管、Cu サンプラーでは、試料が短時間に凝固し、Al は均一に溶解しないので、分析試料中に Al の不足した部分が含まれないよう、採取試料の 0.3% に相当する Al 線を使用し、また Al 濃度のもつとも高い試料上端部を分析に供した。

これらの採取法によつて求めた Si 0.1% 添加後の酸素変化を Fig. 9 に示したが、酸素値は採取法に無関係によく一致することが確認された。

4. 考 察

以上種々の脱酸条件下の酸素変化について述べたわけであるが、いずれの場合も酸素は Si 添加後ゆつくりと低下して平衡値に到達している。このように見掛け上過

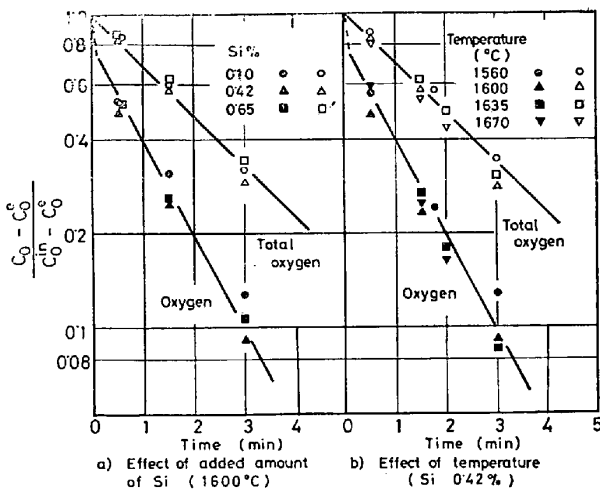
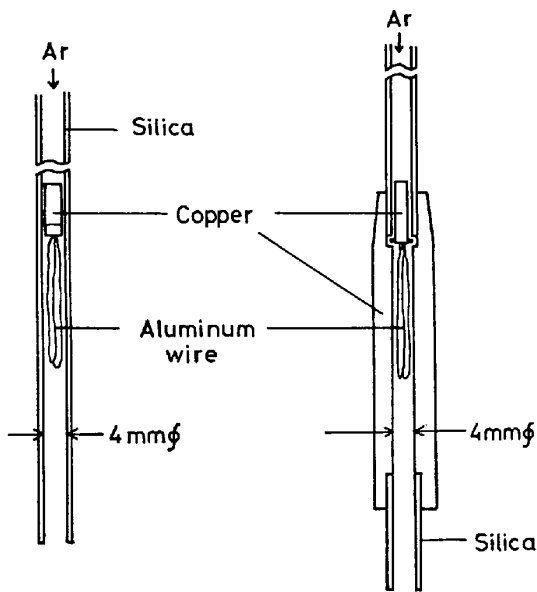


Fig. 7. Plots of $\log \frac{C_0 - C_{0e}}{C_{0in} - C_{0e}}$ versus time, showing the influence of added amount of silicon and temperature on the deoxidation process.



a) Silica tube sampler b) Copper sampler

Fig. 8. Samplers.

飽和な結果がえられたのは、採取試料中に懸濁していた SiO₂ の一部が、凝固までの間に Al によつて還元されたためと解される。

しかしながら試料のきわめて短時間に凝固する Cu サンプラーの場合にも、SiO₂ 粒子が容易に還元されるというのは不可解であり、また還元量が最大になると予想される石英サンプラー（空冷）と、最小と予想される Cu サンプラーの場合に酸素値が一致するのも常識的には考えにくい。

これらの疑問に答えるためには、まず Al による SiO₂

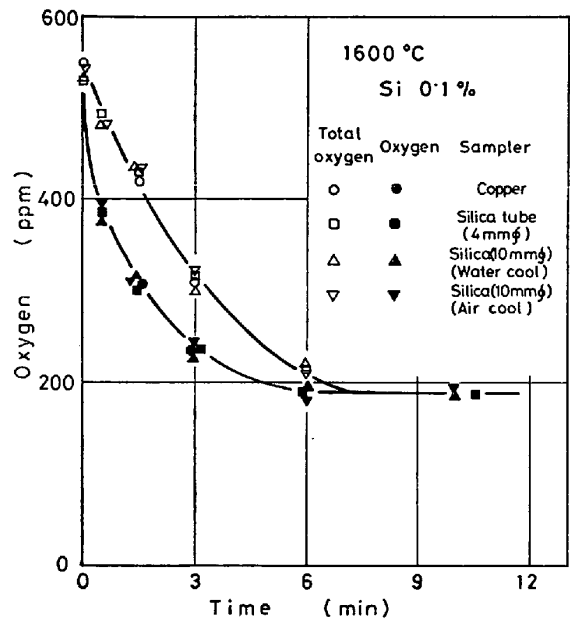


Fig. 9. Change of the oxygen content after 0.1% silicon addition, obtained by the use of various samplers.

粒子の還元量を定量的に検討することが必要と思われる。

そこで種々の試料採取条件下における SiO₂ 粒子の Al による還元量を計算した。

4.1 還元量の計算 (Appendix 1, 2)

別報⁴⁾で詳述するように、溶鉄中の Al による SiO₂ の還元は界面反応によつて律速されるから、還元量 (R) は、試料中に含まれる SiO₂ 粒子の界面積 (S)、還元時間 (t) および単位面積、時間当たりの還元速度 (k) の積として求めることができる。

$$R = S \cdot k \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

1例として Si 0.42% 添加 1.5 min 後に試料採取した場合を計算したが、このさい還元時間、界面積、還元速度の見積りについては、次のような仮定を採用した。

A) 還元時間

還元反応は凝固完了までの時間中連続的に進行すると考え、試料の凝固時間を還元時間とする。

B) 界面積

溶鉄中の SiO₂ 粒子の粒度分布は、2次生成 SiO₂ を除外した凝固試料中の SiO₂ 粒子のそれと同一と仮定して、界面積を算出する。

C) 還元速度

SiO₂ 粒子の還元速度としては、SiO₂ 坩堝に溶解した Si 0.07%, O 0.019% の溶鉄に Al を 0.05% 添加したさいの、坩堝材 SiO₂ からの Si 還元の初速度 (別報の実験における Si 還元の最大速度) をもつて代

Table 2. Solidification time and reduction of silica particles with aluminum.

Sampler used	Copper sampler	Silica tube	Silica sampler	
			Water quenched	Air cooled
Solidification time (sec)	0.05	0.3	3	9
Oxygen of SiO ₂ reduced by aluminum (ppm)	1	6	25	54

用する。

各サンプラーで採取した試料の凝固時間と、凝固までの SiO₂ 粒子の還元量を Table 2 に示した。

Table 2 によれば、凝固時間は 0.05~9 sec、還元量は酸素濃度に換算して 1~54 ppm と、サンプラーの種類によつて著しく異なり、また Cu サンプラー、石英管では、還元量はほとんど無視することができる。

しかしながら、この計算結果は Fig. 9 の実験事実と全く相違しており、計算に用いた仮定の適切でなかつたことを物語っている。

そこで前記の仮定に着目してみると、まず仮定 A) に根本的な誤りのあることが指摘される。なぜならば (1) 式で S , k の値は試料採取法に無関係なので、還元量 R が一致するためには、還元時間 t はサンプラーの種類によらず同一でなければならないからである。

このことから、実際の還元時間が凝固時間のもつとも短い Cu サンプラーでの 0.05 sec 以上になることはありえず、SiO₂ の Al による還元は、たかだか 0.05 sec 以内に停止すると考えざるをえない。なお還元反応の停止する理由は、SiO₂ の表面が還元の結果生成した緻密な Al₂O₃ 皮膜もしくは $2Al + 3O = Al_2O_3$ 反応で生成した Al₂O₃ によつて皮覆されるからと解される⁵⁾。

さて還元時間が 0.05 sec とすると、界面積と還元速度に仮定 B), C) の数値を使用するかぎり、還元量の計算値はすべて Cu サンプラーの場合と同様 1 ppm となり多量の SiO₂ が還元されたとみられる実験結果とは著しく矛盾する。多量の SiO₂ がしかも短時間に還元される事実を説明するためには、仮定 B), C) にも根本的な問題があると考えなければならない。

そこで 2 つの仮定のうち、まず仮定 C) に誤りがあるとした場合を考察する。

4.2 還元速度

還元反応はたかだか 0.05 sec で停止し、また溶鉄中の SiO₂ の粒度分布は凝固試料中のそれと同一であるが、Al による還元速度は坩堝材 SiO₂ より著しく大きい場合を想定するわけである。以下 EPMA による介在物の観察結果をもとに、この考え方を検討してみよう。

種々の条件下で採取した試料の EPMA 観察によれば (測定条件: 加速電圧 10kV, 試料電流 3nA), 試料中には 1~2 μ の Al₂O₃ 介在物と 5~20 μ の Al₂O₃, SiO₂ からなる介在物が含まれている。Si 0.1% 添加 1 min 後

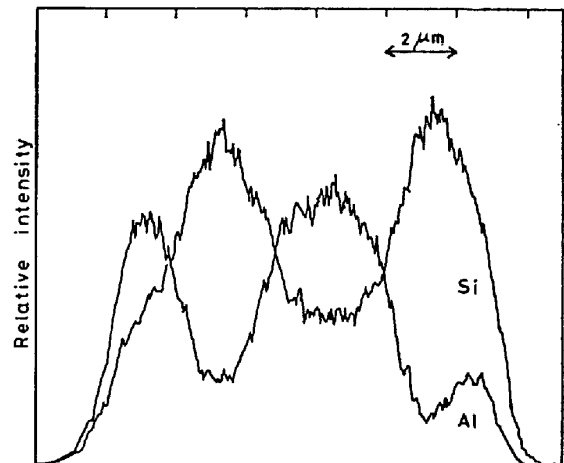
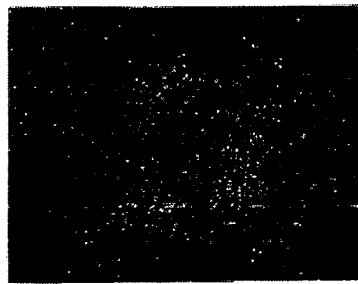


Fig. 10. Distribution of Al and Si in inclusion shown in Photo. 1.



Al



Si



Optical

Photo. 1. Electron beam scanning images of inclusion in sample taken at 1 min after 0.1% silicon addition by copper sampler.

に Cu サンプラーで採取した試料中に含まれる後者の介在物の 1 例を Photo. 1, Fig. 10 に示したが、この種の介在物は、数個の SiO_2 粒子とそれを取りまいて存在する SiO_2 と Al_2O_3 から構成されていることがわかった。

ここで注目すべきは、 SiO_2 粒子周辺に存在する SiO_2 であろう。すでに述べたように、本実験では Fig. 2 の関係を考慮し、全酸素濃度よりつねに 0.01% 以上過剰に Al を装入しているため、試料採取以後 SiO_2 の生成することはありえない。したがってこの種の SiO_2 も SiO_2 粒子と同様、溶鉄中にもともと存在していたことは明白である。

さて μ 程度の大きさの SiO_2 粒子が坩堝材 SiO_2 よりもすみやかに還元されるとした場合、Fig. 10 のような介在物は、外殻部を急速に一部還元された SiO_2 粒子が集積した結果形成されたものと解される。

しかしながら、この解釈には次のような著しい矛盾がある。

1) 還元は SiO_2 粒子の表面から内部にむかつて還元層を形成しつつ進行したとみられ、また、ここに未還元 SiO_2 の存在することから、Al の供給は不十分であったと考えられる。このような場合、反応の進行は SiO_2 粒子内部の Al もしくは Si の拡散によつて律速されるとみるべきであり、還元反応が高速で進行するとは考えられない。

2) 試料採取以後 SiO_2 は生成しないから、還元された数個の SiO_2 粒子の間隙をうめ、一体の介在物に連結するものは、 $2\text{Al} + 3\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3$ 反応で生成した Al_2O_3 以外に存在しない。しかしながら、 SiO_2 粒子の周辺部が

Al_2O_3 のみで占められることはなく、すべての場所にくまなく SiO_2 が存在している。

以上 SiO_2 が短時間に多量還元される事実は、還元速度 k の見積りに誤りがあり、 SiO_2 粒子は坩堝材 SiO_2 よりすみやかに還元されるという本節の考え方からは説明困難なことが明らかとなった。

このことは、溶鉄中の SiO_2 の粒度分布を凝固試料中のそれによつて代用した仮定 B) にも、つまり S の見積りにも根本的な誤りのあることを物語っている。

そこで次に、仮定 B), C) のうち仮定 B) にのみ誤りがあるとした場合を検討してみよう。

4.3 SiO_2 の界面積

計算量より多量の SiO_2 が還元されるのは、実際の粒子界面積が固体試料中の SiO_2 粒子の全界面積 S_0 より著しく大きいからとするわけであるが、この考え方では溶鉄中に μ オーダの SiO_2 粒子以外に、微細な SiO_2 が多数存在していることを想定する。

さて Fig. 4 に示したように、0.42% Si 添加後 1.5 min の酸素値は平衡酸素値よりやく 100 ppm 高いので、これに相当する酸素分だけ SiO_2 が還元されたと仮定すると、固体試料の粒度分布にもとづいて計算した還元量はたかだか 1 ppm であるから、実際の界面積は 100 倍以上大きいことになる。しかしながら、Fig. Ap-2C の粒度分布の代わりに、すべての SiO_2 を直径 0.1μ の粒子としても、粒子界面積は 50 倍に増大するにすぎない。溶鉄中には μ オーダの SiO_2 粒子も存在することを考慮すると、還元量が計算値の 100 倍以上にも達することを説明するためには、 0.1μ よりさらに微細な SiO_2 も存

Table 3. Debye patterns for inclusions.

d(Å) measured	Intensity	θ - Al_2O_3 d(Å) ASTM	d(Å) measured	Intensity	Mullite d(Å) ASTM
5.38	w		5.38	s	5.38
4.49	w	4.50	3.41	ss	3.42
3.40	m		2.87	w	2.88
2.83	s	2.85	2.69	m	2.69
2.72	s	2.72	2.54	m	2.54
2.57	w	2.56	2.43	w	2.42
2.44	s	2.43	2.32	w	2.30
2.31	s	2.31	2.19	m	2.20
2.11	m	2.11	2.12	w	2.12
2.01	s	2.01	1.85	w	1.84
1.80	w	1.80	1.70	w	1.71
1.54	w	1.54	1.60	m	1.60
1.48	w	1.49	1.53	m	1.52
1.40	m	1.40	1.46	w	1.46
1.39	ss	1.39	1.43	w	1.44

Inclusion obtained by Herty method, containing ~60% Al_2O_3 .

Inclusion immediately after Al-Si complex deoxidation, containing ~60% Al_2O_3 .

在すると考えなければならない。

したがって本節の見方に立つた場合には、実際の粒度分布は固体試料中のものとは異なり、 μ 以下の広い粒度範囲にわたる分布をとつていると推測される。

この考え方によれば、 μ 程度の SiO_2 粒子の還元量は界面積が小さいため僅少であり、還元量に寄与するのは主として μ 以下の微細 Si_2O であると解される。また、Photo. 1 の SiO_2 粒子周辺の SiO_2 と Al_2O_3 は、微細な SiO_2 と、Al, 酸素間の反応もしくは還元の結果生成した Al_2O_3 が SiO_2 粒子の周辺に集積したものであり、したがってこの種の介存物は SiO_2 粒子、微細 SiO_2 、および Al_2O_3 の集合体とみなされる。Table 3 のように、本実験の介在物が $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の X線回折パターンを示すのに対し、これと組成はほぼ同一であるが、 Al_2O_3 、 SiO_2 が同時に生成した Al-Si 複合脱酸時の介在物 (Fig. 2 の $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 60\%$ のもの) がムライト構造を呈することも、これを裏付けている。

なお脱酸末期に採取した試料中の介在物 ($5 \sim 20 \mu$) も、同様に SiO_2 粒子と微細な SiO_2 、 Al_2O_3 から構成されている。微細 SiO_2 の一部が脱酸末期までほとんど成長せずに残存しているとみられることは、注目してよからう。

以上 2 つの考え方を定性的に検討したわけであるが、界面積の見積りに誤りがあるとした場合には、実験結果の説明に本質的な矛盾のないことがわかった。ただ SiO_2 粒子と坩堝材 SiO_2 の還元速度をまったく同一として粒度分布を議論した点は検討の余地があり、真の粒度分布の測定は今後の研究課題として残される。

しかしながら本実験結果の考察から、すくなくとも、Si 脱酸後の溶鉄中には SiO_2 粒子以外にきわめて微細な SiO_2 が平衡状態に到達するまで多数存在していると考えられることを明らかにすることができた。

5. 結 言

Herty 法の原理を応用し、試料採取時サンプラーに装入した Al によつて酸素を Al_2O_3 として固定する方法によつて、Si 脱酸後の酸素変化を測定した。

えられた結果を要約すると、

- 1) Si 添加後酸素はゆつくりと減少して平衡値に到達する。
- 2) 酸素値はサンプラーへの Al 装入量および試料採取法に無関係によく一致する。

見掛け上過飽和な酸素変化がえられたのは、 SiO_2 粒子が Al によつて還元されたためと考えられるが、計算によつて求めた SiO_2 粒子の還元量は試料採取法によつて

著しく異なり、実験結果とまったく相違することがわかった。

還元時間、粒度分布、還元速度等計算に用いた仮定を種々検討した結果、溶鉄中には μ 程度の大きさの SiO_2 粒子以外に微細な SiO_2 が多数含まれており、このような微細 SiO_2 が Al によつて短時間に多量還元されると考えることによつて、実験結果を矛盾なく説明できることを述べた。

Appendix 還元量の計算

Appendix 1 凝固時間 $t_f^{(6,7)}$

石英サンプラー (空冷, 水冷)

採取試料の温度変化を実測して求めた。測定方法としては、先端部の露出した熱電対 (Pt-Rh 6:30) の接点を試料の中心部に位置するようにセットし、熱電対に 10A の電流を流してやく 1400°C に加熱する。加熱電流を切断すると同時に試料を採取し、以後の温度変化を記録した。Fig. A1 から明らかなように、サンプラーに流入した溶鉄の温度は、水冷ではやく 1 sec, 空冷ではやく 2.5 sec で融点まで低下し、それぞれ 3, 9 sec 後に凝固を完了する。

Cu サンプラーと石英管

凝固時間を試料中心軸の温度が融点まで低下する時間と近似し、半径 a の無限円柱から 0°C の媒質に熱放散がある場合の基礎式

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{Fe} (\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r})$$

$$0 < r < a \dots \dots \dots (1)$$

を、

$$\text{境界条件 } r = a : \frac{\partial \theta}{\partial r} = -h\theta$$

$$\text{初期条件 } t = 0 : \theta = \theta_c$$

のもとに解いた次式より求めた。

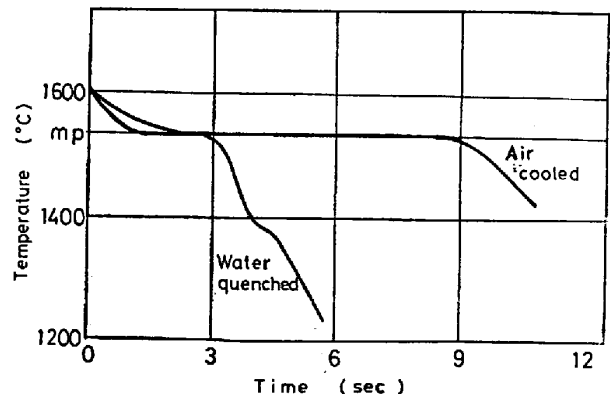


Fig. A1. Cooling curves for samples which were taken by the silica sampler shown in Fig. 1.

$$\theta_m = \theta_c \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{p_n} \frac{J_1(p_n)}{J_0^2(p_n) + J_1^2(p_n)} e^{-p_n^2 k_{Fe} t / a^2} \dots (2)$$

ただし J_0, J_1 は第 1 種の零次または 1 次の Bessel 関数, p_n は (3) 式の n 番目の正根である.

$$ha = x J_1(x) / J_0(x) \dots \dots \dots (3)$$

なお h は次式で与えられる.

$$h\lambda_{Fe} = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{\lambda \ln \frac{R}{a}} + \frac{1}{\alpha R} \right) \dots \dots \dots (4)$$

ここで,

θ_c : サンプラーに流入した溶鉄の温度 ($^{\circ}\text{C}$)

θ_m : 試料中心軸の温度 ($^{\circ}\text{C}$)

$h\lambda_{Fe}$: 総括伝熱係数 ($\text{kcal}/\text{m}^2\text{hr}^{\circ}\text{C}$)

k : 温度伝導率 (m^2/hr)

λ : SiO_2 あるいは Cu の熱伝導率 ($\text{kcal}/\text{mhr}^{\circ}\text{C}$)

α : 熱伝達率 ($\text{kcal}/\text{m}^2\text{hr}^{\circ}\text{C}$)

R : サンプラーの外径 (半径) (m)

石英管で試料採取した場合、凝固完了までの石英管の表面温度 T_w は $5 \sim 10 \times 10^2^{\circ}\text{C}$ の範囲にあると考えられるが、抜山⁸⁾の結果によると、 $T_w - T_s$ (T_s : 水の沸点) がこの範囲にある場合には、伝熱表面から単位面積、時間あたり水に伝わる熱量 \dot{q}_w は $5 \sim 10 \times 10^5 (\text{kcal}/\text{m}^2\text{hr})$ とほぼ一定である。このことから $\alpha = \dot{q}_w / (T_w - T_s) \approx 5 \sim 10 \times 10^5 / 5 \sim 10 \times 10^2 \approx 10^3 (\text{kcal}/\text{m}^2\text{hr}^{\circ}\text{C})$ と見積つた。

また Cu サンプラーの場合には、サンプラーの熱容量が大きく外面温度は低いので、大気中ないしは水中への熱伝導は無視できるとし、(4) 式中の $1/\alpha R$ の項を省略して計算した。

計算結果 t_f として、 0.28 sec (石英管), 0.05 sec (Cu サンプラー) がえられた。

Appendix 2 還元量の計算

1) 石英サンプラー (水冷, 空冷)

試料温度が融点まで低下するさいの還元速度 k の変化を、時間の関数として表わすと、還元量は融点に低下するまでと、凝固完了までの 2 つの部分の和として計算することができる。

$$R = \int_0^{t_M} k(t) S(t) dt + k_{1530} \int_0^{t_s} f(t) S(t) dt \dots (5)$$

ここで

$k(t)$: 単位面積、時間当たりの還元速度

$S(t)$: 試料中の SiO_2 粒子の表面積

$f(t)$: 液相率

t_M : 試料温度が融点まで低下する時間

t_s : 凝固開始から終了までの時間

(6) 式では固相中の SiO_2 の還元を無視している。

$k(t), S(t), f(t)$ は次のようにして求めた。

$k(t)$

SiO_2 粒子の還元速度は実測不可能なので、 SiO_2 坩堝中に溶解した $\text{Si} 0.07\%$, $\text{O} 0.019\%$ の溶鉄に、 0.05% Al を添加したさいの Si 還元初速度を使用した。別報の結果によれば、還元初速度は Al 添加量とともに増大するが、添加量が 0.05% で $1.7 \times 10^{-5} \text{ g Si}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ と最大となり、それ以上では減少することが確かめられている。ここでは $\text{Al} 0.05\%$ 添加時の初速度つまり坩堝材 SiO_2 からの Si 還元最大速度を使用した。

初速度の温度変化 $k(T)$ は、実験結果から

$$k(T) = 1.61 \times 10^3 (T - T_{mp})^{2.1} + 5.2 \quad (10^{-6} \text{ g Si}/\text{cm}^2 \text{ sec}) \dots \dots \dots (6)$$

一方融点までの試料の温度変化を、Fig. A 1 から次式で近似し、

$$\text{水冷} \quad T = 70 \exp(-3.2t) + T_{mp} \dots \dots \dots (7)$$

$$\text{空冷} \quad T = 70 \exp(-1.3t) + T_{mp} \dots \dots \dots (7')$$

これらを (6) 式に代入すると、融点までの還元速度の変化を時間の関数として表わすことができる。

$$\text{水冷} \quad k(t) = 12.1 e^{-6.72t} + 5.2 \dots \dots \dots (8)$$

$$\text{空冷} \quad k(t) = 12.1 e^{-2.73t} + 5.2 \dots \dots \dots (8')$$

$S(t)$

溶鉄中の SiO_2 粒子は 2 次生成 SiO_2 を除外した凝固試料中の SiO_2 粒子と同一の粒度分布をとつていと仮定すると、その全表面積 S_0 は、

$$S_0 = 4\pi \sum_i n_i r_i^2 \dots \dots \dots (9)$$

n_i : 凝固試料中の半径 r_i の SiO_2 粒子数

したがって任意時刻の全表面積 $S(t)$ は、

$1600^{\circ}\text{C} \rightarrow 1530^{\circ}\text{C}$

$$S(t) = 4\pi \sum_i n_i r_i^2 - \frac{8\pi \sum_i n_i r_i}{\alpha} \int_0^{t_M} k(t) dt \dots (10)$$

凝固過程

$$S(t) = 4\pi \sum_i n_i r_i'^2 - \frac{8\pi \sum_i n_i r_i'}{\alpha} k_{1530} t_s \dots \dots \dots (10')$$

α : $28/60 \times (\text{SiO}_2 \text{ の密度})$

r' : 凝固開始点における粒子半径

粒度分布の測定には、 $4 \text{ mm } \phi$ の石英管で別に採取した試料中の SiO_2 介在物をカナダバルサム中によく分散させた標本試料を作製し、その 20 視野を 600 倍で観察して粒度ごとの粒子数を数えた。Si 0.42% 添加 1.5 min 後の SiO_2 粒子の粒度分布は、このようにして測定した 1.5 min 後の結果から、30 min 後に採取した平衡試料中の平均粒度 $r = 0.5 \mu$ 以下のものを除外して求めた。

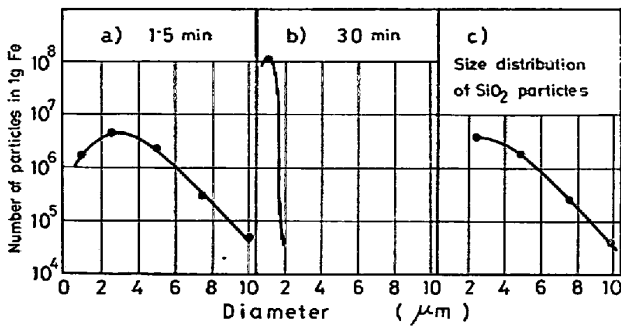


Fig. A2. Size distribution of silica particles in liquid iron after 0.42% silicon addition. a) 1.5 min after silicon addition. b) 30 min after silicon addition. c) size distribution at 1.5 min after silicon addition obtained from a) and b).

Fig. A2 a, b, c にこれらの結果を示した。

$f(t)$

試料を円筒形と、また凝固殻の厚さは上下、側面とも $t^{1/2}$ に比例して増大すると仮定すると⁹⁾,

$$f(t) = \frac{(t_s^{3/2} - t^{3/2})}{t_s^{3/2}} \dots\dots\dots (11)$$

(8), (8'), (10), (10'), (11) 式の関係 を (5) 式に代入して積分を実行し、水冷および空冷の場合の還元量を計算した。

2) 石英管と Cu サンプラー

この場合採取試料は短時間に凝固するので、凝固過程における還元と粒子表面積の変化を無視し、次式によって還元量を概算した。

$$R = S_0 \int_0^t k(t) dt \dots\dots\dots (12)$$

終わりに、本研究の遂行にあたり終始御鞭撻を賜りました東北大学教授音谷登平先生および論文のまとめにさいし貴重な御意見をよせられました東北大学教授不破祐、大谷正康、万谷志郎の諸先生に心から感謝いたします。また SiO₂ 坩堝、サンプラーの作製に御協力いただきました金研硝子工場の方々に謝意を表します。

文 献

- 1) C. H. HERTY Jr, J. M. GAINES, H. FREEMAN, and M. W. LIGHTNER: Trans. AIME, 78 (1930), p. 28
- 2) 高尾善一郎: 鉄鋼化学分析全書, vol. 8 (1963), p. 49 [日刊工業社]
- 3) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 550
- 4) 笹井, 坂上: 鉄と鋼, 投稿中
- 5) P. E. WANDBY, W. J. M. SALTER, and F. B. PICKERING: JISI, 211 (1973), p. 486
- 6) 川下研介: 熱伝導論, (1966), p. 161 [オーム社]
- 7) 甲藤好郎: 伝熱概論, (1972), p. 24 [養賢堂]
- 8) 抜山四郎: 日本機械学会誌, 37 (1934), p. 367
- 9) 沖 進: 金属工学講座, 5 (1965), p. 22 [朝倉書店]