

れれば、速度定数 k_1, k_2 を用いて、速度はそれぞれ $k_1 C_{Si} C_O^2, k_2 C_{SiO_2}$ となる。

Si 脱酸のさいに、溶解酸素が比較的短時間後に Si と平衡する値にまで減少したことは SiO_2 生成反応において、溶鉄中の Si, O の移動が容易に起こり、かつ $k_1 C_{Si} C_O^2$ の値がかなり大きいことを意味している。後者について考えると、 k_1 の値は平衡状態になつてもあまり大きく変ることはないので、 C_{Si}, C_O が多少減少しても平衡状態における $k_1 C_{Si} C_O^2$ はある程度大きな値をもつてゐるものと考えられる。平衡状態では当然 $k_2 C_{SiO_2} = k_1 C_{Si} C_O^2$ であるため、脱酸の逆反応速度もある程度大きいと考えるべきだと思う。筆者の溶解酸素の挙動についての研究で、溶鉄中の SiO_2 介在物の Si と金属状 Si はほとんど置換しないことが確認されているがこの現象は上記結論と一見相違しないように思われる。しかし SiO_2 が実験温度で固体であるためその内部で物質の移動が非常に起こりにくく、置換反応によって SiO_2 介在物側へ移動した Si の存在範囲が SiO_2 介在物のごく表層に限られることを考慮すると、この二つの結果は矛盾なく説明される。

本研究のような方法で測定される置換反応速度は溶鉄、酸化物いずれにおいてもバルク間のものであるため、反応界面とバルク間における物質の移動が結果に大きく影響を与える。 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ スラグ中における Si の拡散係数の実測値がかなり小さいことを考慮すると、さきに得られた結論からもわかるように、真の反応界面における置換反応速度は本研究で得られた値よりかなり高速で進行しているものと考えられる。すなわち同じ異相反応であつても、実験の条件によつては Si の置換反応がかなり高速度でおきていることを考慮する必要があると考える。

講演 105, 106: 52 (1966) 9, p. 1547~1463

静止浴における Al の単独、および共同脱酸速度について(脱酸速度の研究一Ⅷ)

搅拌鋼浴および静止鋼浴における 1 次脱酸生成物の浮上分離機構について(脱酸速度の研究一Ⅸ)

钢管技研 川和高穂

【質問】 関特 泉田 和輝

(1) 本実験においては静止浴ということで実験を進めているが、実験は静止浴とは見なし難いのではないかと考えるが、このような見地に立つてみた場合本実験においては金属 Al が相当に酸化損耗しているが、このような酸化機構についてどのように考えるか。

(2) 先に報告された搅拌浴における Al 脱酸の実験ではデンドライト状の Al_2O_3 が生成したが、今回の実験では粒状に近いものが生成している。このような相違をどのように考えるか。

(3) 同様に搅拌浴の場合に生成した Al_2O_3 中に S が含まれていたが、今回はそのような現象は認められなかつたか。

【回答】

(1) 溶鉄中の金属 Al は、実験中に酸化減少している。この酸化の第 1 の原因是脱酸前の溶鉄に 0.1% 程度

の溶解酸素を含ませるために O_2 ガスを使用したが、この際 0.2~0.3% 相当の O_2 ガスを溶鉄に吸収させねばならなかつた。すなわち 0.1~0.2% [O] は MgO ルツボの内壁に吸収されており、脱酸剤の添加によって溶鉄の酸素ポテンシャルが下ると徐々に鋼浴に戻つてくる。この酸素はルツボと溶鉄との界面において、Al と反応し金属 Al は減少する。第 2 の原因是鋼浴の上面において CO ガス雰囲気から酸素が溶鉄に入り同様に金属 Al が酸化減少する。さて本実験の溶鉄が完全な静止浴であれば、金属 Al の減少は拡散のみによるから実験で示したほどは減少しないであろう。すなわち Met. Al の減少から見ると多少の搅拌は生じていたと推定される。しかし、この搅拌の程度は溶鉄中に存在する 1 次介在物の分布を均一にする高周波搅拌浴程度でないことは勿論、すでに報告(鉄と鋼 53 (1966) p. 531)したとおり、鋼浴の深さ方向で明瞭な介在物の分布の差が示される程度である。また数多くの実験で、測定した 1 次介在物の粒度分布とストークス法則を仮定した浮上速度式から得られる粒度分布とはきわめて良く一致している事実から、マクロ的に観察した場合、タンマン炉の静止浴における多少の搅拌は 1 次介在物のストークス法則による浮上を著しくさまたげる程度でないと判断される。

(2) 両者の相違の原因として (i) 搅拌程度が異なること、(ii) Met. Al の量に相違があることが挙げられる。報告のとおり 1 次介在物の形態は核の生成と成長によって支配されている。この観点から考察すると、脱酸前の酸素量、および脱酸剤の添加量に大きな差はないので、核の大きさと個数には差がない。次に成長過程を考えると搅拌浴と静止浴では、その搅拌程度に大きな差がある。すなわち搅拌浴では、核同志の凝集も核の成長も、搅拌による Al, O の核へ運搬によって捕捉されるから、凝集成長が速い。全く逆のことが静止浴の場合にいえることは明らかである。さらに Al_2O_3 の結晶が生成する際に、生成自由エネルギーが最低の結晶方位に生成することは熱力学的示すところである。

(3) この点に関しては、質問者に誤解があるようである。搅拌浴の場合も、また静止浴の場合も、 $S < 0.005\%$ の電解鉄を使用しているため、S については全く考慮していないし、また実験結果に何らかの影響も与えてはいない。

講演 111: 52 (1966) 9, p. 1468~1470

クロム含有酸化物介在物の生成機構に関する考察

阪大工 岩本信也

【質問】 名大工 坂尾 弘

(1) 18% Cr における介在物において 8% Cr の場合よりむしろ Fe の含有量が多い理由は何か。

$Fe-Cr$ melt と平衡になる oxide phase の oxygen potential が 16% Cr 付近で Cr 含量とともに上昇しへじめるという SAMARIN らの結果は疑問に思う。

(2) (1) が正しいとすれば、さらに Cr が高くなると Fe の含有量はどう変化すると考えられるか。

【回答】

(1) $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ 固溶体を種々の酸素分圧のもとで還元処理した結果、(酸素分圧と固溶体の Fe_2O_3 と Cr_2O_3 構成量とは関係したものであるが) 低い酸素分圧の下では金属鉄(クロムも固溶しているが)を析出することが