

段階が存在することを本質的なこととして指摘しているが、3 段階があるようにみえるのは脱酸剤添加時に攪拌後鉄浴を静かに保ち、なおかつ一定の高さから試料を採取している場合だけに限られることは川和らの実験りからも明らかである。この場合の第 1 段階は化学反応によって生じた脱酸生成物が溶鉄の運動にたずけられて溶鉄より分離するためにおきると考えられる。なお脱酸初期には特殊な大型介在物が生成されることも酸素を急速に減少させる一因になつていいる可能性がある。その後溶鉄が静止すると脱酸生成物の分離がその浮上だけに依存し、浮上速度が Stokes の法則に近い関係によつて支配されるようになる。したがつて酸素の減少速度は介在物の粒度分布に依存することになり、溶鉄内の一定の高さにおける酸素減少速度がはじめは比較的小さく、後にやや大きくなる場合がおこりうる。酸素が比較的ゆつくり減少する段階の長さは試料の採取位置と介在物の粒度分布によつてきまる。泉田氏の 3 段階をこのように解釈することは、介在物の粒度分布を求めることにより静止溶鉄中の介在物浮上速度を測定しようとしている一連の研究^{1)~3)}によつて裏づけられていいると考えられる。すなわち第 2、第 3 段階の間に機構上の本質的な違いはない。なお静止浴の場合にも酸素の減少途上に第 2 段階が存在するという泉田氏の考えは、図 2 における泉田氏自身の実験結果をも含めたきわめて多くの実験結果⁴⁾⁵⁾に反しているように思われる。

鋼塊表面直下にある気泡の内面に白色粉末が付着していた事実と CO ボイリングがおきている溶鋼に脱酸剤を添加するとボイリングが急速におさまる現象は泉田氏が主張するように単分子酸化物に肯定的な 2 例とは考えられない。これらは単分子酸化物を想定しなくても十分説明できる現象である。泉田氏が考えていいるような安定した単分子酸化物の存在を理論的に肯定ないし否定することはむずかしいにしても、このような酸化物の概念を導入する場合には、平衡などに関する冶金学の基礎概念を本質的に変える必要のあることを十分覚悟してかからなくてはならない。また静止溶鉄中で酸素が下方より次第に減少していくというきわめて明白で疑う余地のない実験事実^{1)~3)}は、単分子酸化物が安定して存在することを否定する一つの有力な実験的根拠になると考えられる。

文 献

- 1) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1569~1585
- 2) 河合, 小林, 米沢, 足立: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 549~551
- 3) 宮下, 西川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1454~1456
- 4) W. A. FISCHER and M. WAHLSTER: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 601~609
- 5) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19~38

講演: 溶鉄のシリコン脱酸反応機構について*

東北大金研 工博 坂上 六郎・鈴木いせ子
佐藤 圭司・笹井 興士

【意見】 八幡東研 中村 泰

反応の機構は一般的には化学的、物理的実験条件に支配される。このことは、条件によつては瞬間的に脱酸反応(浮上前)が完結し、場合によつては、特に穏やかな条件のもとでは他の因子が支配的になることもありうると思う。この点、坂上氏らの論文は、種々の条件のもとの速度を検討され、機構の解明を進められていいることは意義あることと思う。

(1) 実験 1 の系列の結果は、必ずしも瞬間的な脱酸反応が完結するとする説を否定する結果だとは思えない。しかし、実験 2 の結果は、確かに単純な拡散律速では説明できないとしたのは同感である。計算に使用した D (拡散係数)の値は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ で少し大きいと思うが常識的な 10^{-5} のオーダーに直しても、時間の延長を $10^2 \sim 10^3$ にするのは無理のように思う。したがつて、他の機構に原因を求めることになる。もし、純化学反応が律速段階と仮定すると、拡散の場合と非常に類似した次の式を得る。

$$\frac{kt}{r_0} \left(\frac{\text{Co} - C(r)}{\text{Co} - C_e} \right)^{2/3} = \frac{1}{6} \ln \left(\frac{1+u+u^2}{(1-u)^2} \right) + \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ \tan^{-1} \left(\frac{2u+1}{\sqrt{3}} \right) \tan^{-1} \frac{1}{\sqrt{3}} \right\}$$

この結果から、 $r_0 k \ll D$ (k : 化学反応定数 $1/\text{sec cm}^2$) の範囲、特に Z (核数/ cm^3) が多い場合には、平衡点への到着時間は観測可能な範囲にはいることが考えられる。

(2) しかし、拡散段階が非常に早いとするには、さらに検討する必要があると思う。坂上氏らは、実験 3 で逆反応 ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{O}$) の速度が拡散律速でないから、正反応 ($\text{Si} + 2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2$) も拡散律速でないとして断定している。拡散のように濃度差だけが利く場合はとにかくとして(それでも、Si の同時拡散を無視していることが、図 5** の Si 濃度依存性を示しているかもしれない)、化学反応が律速の場合には上記の論法には、十分、素反応が解明されていないと誤まりを犯すことになると思う。すなわち、正・逆反応でポテンシャル・バリアーの高さが異なるために、正・逆反応速度は必ずしも一致しない。いい換えれば、逆反応の化学反応が拡散段階より遅くても、正方向の反応の化学反応速度が拡散速度より早くなる可能性は十分にある。したがつて、前節の $r_0 k$ と D の比較は、別の実験や計算が必要と考える。

(3) “るつぽ” との反応は複雑で、いろいろな解釈が可能だと思う。坂上氏らは、脱酸末期に除々に“るつぽ”界面で反応が進行しているとみなしているのは同感である。多分“るつぽ”に含まれている結合剤のシリカとも関係があると思う。ただし、溶鋼内で発生する介

* 昭和43年4月本会講演大会にて発表
鉄と鋼: 54 (1968) 3, S 303~306

** 鉄と鋼: 54 (1968) 3, S 305

在物組成に変化がない限り，“るつぽ”との反応は不純物による副次反応として除去して考えてもよいものと考ええる。

(しかし非常に穏かな条件—たとえば 1700°C で十分脱酸，浮上が完了して，ついで瞬間的に 1600°C に下げた場合のように，均質濃度溶液，過飽和度小，さらに溶鋼内の不純物による不均一核生成の少ないとみられる場合—では，“るつぽ”が重要な役割を持つと思う。)

【回答】

(1)と(2)

実験1の諸結果は，一見皮相的な結果のようにうけとられるが，実は Si 脱酸反応機構の本質にふれる内容をもっていることは説明したとおりである。

すなわちこれらの結果は，実験1の条件下では，Si 添加後経過 3, 4 min した時点で，大半の SO_2 はすでに浮上しており，脱酸反応は主としてるつぽ界面で徐々に進行し，溶解酸素が低下してゆくことを示したものである。

るつぽ界面での反応進行の律速段階については，逆反応の平衡への到達が明らかに拡散支配ではないこと，正反応と逆反応の進行が平衡への到達という点で全く同傾向を示したこと，および実験2の粒子成長の挙動などを総合して，界面における化学反応が実験1の脱酸素の律速段階であると結論した。

問題は正反応と逆反応では，るつぽ形状，溶鉄量，平衡濃度などの条件が同一でも，到達時間に差のあることである。これについては実験1と3では反応の実界面積の違う可能性をあげることができる。

実験1では，純鉄箔に包んだ Si を石英管にとりつけこれを溶鉄中に浸漬して，2, 3 sec 攪拌するという添加法をとったが，このような場合には，均一核生成は溶鉄の表層部で瞬間的に完結し，生成した核ないし介在物が溶鉄内部に均一に分散することはないと考えられる。

介在物の偏在したこのような部分では，介在物界面における反応の進行によつて，過飽和度が速やかに低下するため，るつぽ界面における不均一核生成は介在物のあまり存在していないるつぽ下半部で起こり，この部分で反応が進行し，一次介在物の浮上したあとは，反応の実界面積が実験3のときよりも小さくなっているという見方である。

この考え方については，現在なお実験検討中であり，近日中に報告するつもりである。

(3) るつぽ—溶鉄界面における脱酸反応の進行を，副次反応として片づけてしまうことはできない。

たとえば実験1では，添加 3, 4 min 以後は主としてるつぽ界面での反応によつて，溶解酸素は低下してゆく。したがつてこの反応が脱酸反応の主役を果たしていることになる。

ところが実験2では，採取後数分間定温に保持しても全酸素がほとんど低下しないことから，このような場合には反応は溶鉄中の介在物界面でのみ進行していると解される。

問題はどのような条件のときに，るつぽ界面での反応を考慮しなければならないかということであるが，これは(1)，(2)の解答でもふれたように，るつぽ界面での不均一核生成が，どのような条件のときに起こりうるかという観点から考察すべきであろう。

【質問】 住金 和歌山 池田 隆果

平衡酸素値が低いほど脱酸生成物の大きさが小さいとすると，図1*で Si が高いほど平衡到達時間が長くなるのは浮上速度の差に起因すると考えられないだろうか。

また脱酸反応がとくに脱酸末期は主としてるつぽ界面で進行していることを示唆しておられるが，このことを考慮すると図2**でシリカルつぽの場合にくらべてアルミるつぽの場合の酸素分析値の減少速度が遅いのは脱酸反応とるつぽ界面での反応とが複合しているためではないだろうか。

以上要するに脱酸反応自身は速やかに進行すると考えてはいけないのか。この点ご教示願いたい。

【回答】

1 hr ないし 2 hr 保持してほとんど平衡状態に到達した時点で採取した試料中の介在物は，Si 濃度の低いほど大きくなる傾向がある。

平衡状態では溶鉄中に介在物は存在していないから，ここで抽出された介在物は，すべて冷却凝固過程で析出した二次の介在物と考えてよい。したがつてこのような介在物の大小と，粒子の浮上とは全く無関係である。

また図2の結果は SiO_2 粒子の浮上速度の大小という観点からは説明困難なこと，またその他の諸結果を総合して脱酸反応自身の進行は速やかで， SiO_2 粒子は Si 添加時に大半生成し，生成粒子の浮上がいつでも脱酸の律速過程であるとするところに問題のあることを述べた。

図2の SiO_2 るつぽのときに平衡への到達時間が短いのは，るつぽ界面での $\text{Si} + 2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2$ 反応の進行速度が大きいためと解する。

* 鉄と鋼: 54 (1968) 3, S303

** 鉄と鋼: 54 (1968) 3, S304