

くり返して測定しても（所要時間約 3hr）同一温度における電導度は測定誤差内でよく一致して、このことを支持している。

しかし、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 平衡値の温度依存性について前川らりの実験結果を引用してみると、 $CaO/SiO_2=1.0$ （本実験の mother slag も $CaO/SiO_2=1$ ）の $CaO-SiO_2-FeO$ を空气中で熔融した場合に、 $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ 比は $1250^\circ C$ で 0.75、 $1350^\circ C$ で 0.78、 $1500^\circ C$ で 0.71 である。すなわち、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 平衡値の温度依存性は温度に対して直線的ではなく、高温側で Fe^{2+} が増すことを示している。また講演発表で述べたように、 E_T と E_e の関係からも、高温側では Fe^{2+} や Mn^{2+} が増加していることを裏付けするような傾向が得られている。したがって Fe^{2+}/Fe^{3+} あるいは Mn^{2+}/Mn^{3+} 比が温度に対して直線的でない変化をし、ある温度から急激に Fe^{2+} あるいは Mn^{2+} が増加して電導に関与するために、このような Arrhenius plot の成立しない温度依存性が得られたものと解釈したわけである。なお講演論文中では高温側でも Arrhenius plot が成立するよう述べているが、図のように熔融域の高温側では厳密には Arrhenius plot は成立していない。

文 献

1) 前川, 中川, 岩田: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p.827

【質問】 北大理 横川 敏雄

特に組成を大きく変えているフッ化物添加の場合には比電導度では当量電導度を用いて議論すべきだと思いますかどうかでしょうか。

【回答】

本実験で用いたスラグの高温における密度は、一応測定したのですがその測定精度が低いので、比較的精度高く測定できた比電導度を用いて結果を整理しました。しかし理論的な考察を加える場合には御説のように、体積変化をも加味した当量電導度または分子電導度を用いるべきだと思います。水溶液のごとく溶媒と溶質が明かな系と異なり、多元系熔融滓ではデータ不足で、理論的な扱いはなかなか困難だと思います。

講演 97: 52 (1966) 9, 1441~1443

$CaO(43)-SiO_2(43)-Al_2O_3(14)$ 熔融滓の電導性におよぼす NaF, CaF_2 および AlF_3 の影響 (熔融滓精錬に関する研究-X)

名工試 加藤 誠

【質問】 名大工 森 一美

mother slag に AlF_3 を添加した場合、比電導度は $10 \Omega^{-1} cm^{-1}$ 程度になるが、このような高い電導度の値をイオン電導の機構のみによつて説明するのは無理があるように思うがどうか。

【回答】

比電導度 $10 mho/cm$ 程度の高電導性を示したのは NaF を添加した場合なので、 NaF 添加の場合について解答する。

NaF を添加したスラグの比電導度の温度依存性を、講演論文では発表しなかつた低温固体域まで示したのが Fig. 1 である。mother slag については先に報告¹⁾したように、電導機構はイオン電導であつてその主電導荷搬体は Ca^{2+} と考えられる。その mother slag の比電導

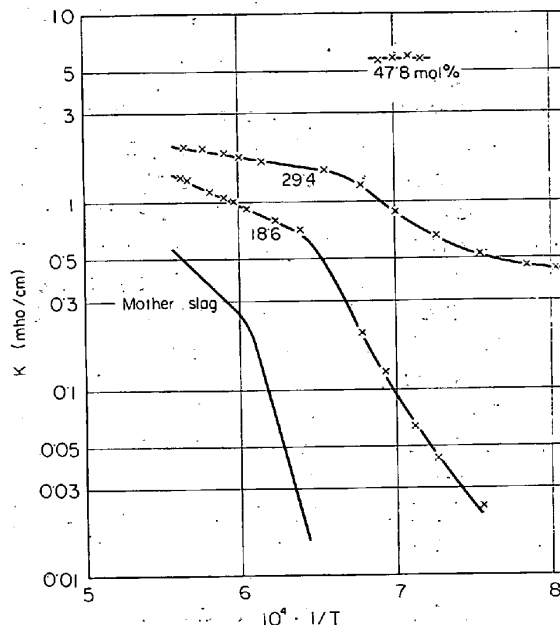


Fig. 1. Influence of NaF addition on the specific conductivity of $CaO(43)-SiO_2-(43)-Al_2O_3(14)$ slag.

度の温度依存性と NaF 添加スラグのものとを比較してみると、 NaF 添加量の少ない所ではともによく類似して同種の電導機構と考えられる。しかし、添加量が多くなるにしたがつて低温固体域でも高電導性を示すようになり、 $47.8 mol\%$ 添加では低温側の方が電導度が大きいというような傾向もみられて、ご指摘のごとくイオン電導機構では説明できない。

このような固体域における高電導性については、滓が高粘性であるためにイオンの移動は考えられず、電子電導機構によるものと考えられる。したがつて熔融域の電導についても、 NaF 添加量の少ない場合はイオン電導が主電導機構と考えられるが、添加量が多くなるにしたがつて電子電導が無視できなくなり、 $47.8 mol\%$ 添加のスラグではイオン電導と電子電導の両電導機構によつてこのような高電導性が得られたものと思われる。

文 献

1) 加藤, 蓑輪: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p. 580

講演 103: 52 (1966) 9, p. 1451~1453

スラグ-溶鉄間の元素の置換反応について 鋼管技研 宮下 芳雄

【質問】 東北大金研 坂上 六郎

著者が前にやられた Si 脱酸のさいの溶解酸素の挙動で、これが比較的短時間に平衡状態に到達するという事実は、 Si 脱酸のさいの逆反応、すなわち $SiO_2 \rightarrow Si + 2O$ 反応がかなり高速で進行していることを示していると解釈します。そうすると同じく異相反応であつても場合によつては高速度で Si の置換反応の起こりうることを考慮する必要はないか。

【回答】

Si による脱酸反応、 $Si + 2O = SiO_2$ において、正、逆反応の進行速度が成分濃度に関する 1 次反応であらわさ

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ってい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いれ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、置換反応によつて 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 スラッグ中における 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—Ⅷ)

攪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—Ⅸ)

鋼管技研 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) 先に報告された攪拌浴における 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) 同様に攪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ったか。

【回答】

(1) 溶鋼中の金属 Al は、実験中に酸化減少している。この酸化の第 1 の原因は脱酸前の溶鋼に 0.1% 程度

の溶解酸素を含ませるために O_2 ガスを使用したのが、この際 0.2~0.3% 相当の O_2 ガスを溶鋼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、脱酸剤の添加によつて溶鋼の酸素ポテンシャルが下ると徐々に鋼浴に戻ってくる。この酸素はルツボと溶鋼との界面において、Al と反応し金属 Al は減少する。第 2 の原因は鋼浴の上面において CO ガス雰囲気から酸素が溶鋼に入り同様に金属 Al が酸化減少する。さて本実験の溶鋼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攪拌は生じていたと推定される。しかし、この攪拌の程度は溶鋼中に存在する 1 次介在物の分布を均一にする高周波攪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攪拌は 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は判断される。

(2) 両者の相違の原因として (i) 攪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つて支配されている。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攪拌浴と静止浴では、その攪拌程度に大きな差がある。すなわち攪拌浴では、核同志の凝集も核の成長も、攪拌による Al, O の核へ運搬によつて捉集されるから、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の示すところである。

(3) この点に関しては、質問者に誤解があるようである。攪拌浴の場合も、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はじめるという 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 の含有量はどうか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