

れば、速度定数 k_1 , k_2 を用いて、速度はそれぞれ $k_1 C_{Si} C_O^2$, $k_2 C_{Si} O_2$ 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 $k_2 C_{Si} O_2 = k_1 C_{Si} C_O^2$ 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

認められた。この結果に基づいて鋼中に生成している介在物を抽出し放射化分析した結果を考察してみた。

8%クロム鋼生成介在物構成クロム量が極端に高いという結果は、8%クロム鋼平衡酸素圧が低いために介在物構成鉄分が金属鉄として析出した結果、抽出にさいして析出金属は溶解し去りクロム量が高くなると考えれば説明がつく。

18%クロム鋼生成介在物構成クロム量が8%クロム鋼生成介在物のクロム量より高いということの説明としてはつぎの2つの考え方ができる。

イ) 8%以上のクロム含有鋼の平衡酸素圧が変化しないと考えた場合(*), 勿論 18%クロム鋼に生成する介在物は 8%クロム鋼生成介在物と比較してクロムが主役を演ずると考えて良いからそのものから構成鉄分を金属鉄(クロムを固溶しているが)として析出させるには8%クロム鋼平衡酸素圧以上に低くする必要がある。このため(*)の仮定から鉄分は析出し難く介在物構成酸化鉄として残留する。しかしながら構成鉄分は、5%クロム鋼に生成する介在物と異なつて少量となる。この説明には少量の $FeCr_2O_4$ と多量の $(Fe_x \cdot Cr_y)_2O_3$ (ただし x は小さい) が固溶したものと考えると良い。

ロ) 8%以上のクロム含有鋼の平衡酸素圧が高いと考えると、上述の結果はさらにうまく説明できる。

しかしながら、8%以上のクロム鋼平衡酸素圧がどのように変化するかは現在までのわれわれの還元実験結果から判定を下すことができない。

(2) さらにクロム量が高い鋼に生成する介在物における構成クロムならびに鉄分の変化は、つぎのように推定される。

イ) 構成クロム量は増加してゆくだろう。しかしながら、平衡酸素圧がどのように変化するか不明ゆえ、推定は難しいが構成鉄分がほとんどなくなることはないものとする。(99.4%クロムに生成する介在物も正方晶であるから)。この場合、介在物の分析に注意を必要とするのはクロム窒化物ないしは Cr_2O_3 が生成されてくると考えられるために介在物の総合分析値は信頼できなくなる。

講演 113, 114 (1966) 9, p. 1470~1474

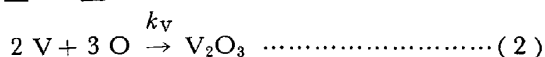
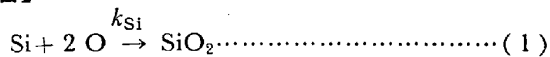
溶鉄の Al, V 脱酸について

Si-V, Si-Al, 複合脱酸のさいの脱酸生成物組成
東北大金研 坂上 六郎

【質問】 鋼管技研 宮下 芳雄

Vの方がSiより脱酸能が弱いのに、それぞれAlと共同で脱酸した場合、 k_V の方が k_{Si} より大きいのはどのような理由か。

【回答】



(1), (2)の反応速度定数の比として、 $10^2 \sim 10^3$ という値と、この値がSi, Vの濃度に無関係という結果が得られた訳だが、なぜ k_V が k_{Si} より大きいのかという点については、いまの所十分にはわかっていない。

ただ脱酸能の大小と比較するのは、あまり意味がない

と思われる。周知のように $k = Ae^{-E/RT} \dots (3)$ という関係があるとすると、 k はAとEによつて決まってくるといえる。

現在この種の研究を続行中だが、この値ではなくkそのものを求め、また(3)の関係を確立することも目的の一つとしている。

講演 120, 121: 52 (1966) 9, p. 1483~1489

吹錬条件のインディケータ表示について(吹錬反応におよぼす吹錬条件の影響に関する研究-I)
インディケータ表示による吹錬反応の解析(吹錬反応におよぼす吹錬条件の影響に関する研究-II)

鋼管技研 今井 寮一郎

【質問】 神鋼尼崎 林 正照

SfのRのとり方によつてランス高、酸素圧等の影響のある範囲が変わるはずである。

R → 大……ランス高の影響少い。

R → 少……大きい

これは当工場でも計算済みだが、その適切な範囲についての意見をうかがいたい。

【回答】

R: すなわち火点の限界半径は、実測値がなく、推定による他はない。その限界を決める要素としては、次のような点が考えられるであろう。

1. 動圧としてスラグを排除することができる範囲。
2. 酸素濃度あるいは酸素分圧として鋼浴表面で酸化反応をすることができる範囲。

これらによるRの推定は、データの不足によりほとんど不能に近く、われわれは、これらとはまったく異なり、酸素バランスから酸素効率を求め、そのような割合の酸素が流れている範囲を火点の範囲と考えたわけで、このような範囲の半径としては、 $R = 2.5\sigma_d$ 程度の値が妥当であろうと考えられる。

【質問】 川鉄千葉 松野 淳一

(1) インディケータのファクターの P_{O_2} が $-1/2$ 乗の形で入っているのはどういう根拠によるのか。

(2) インディケータと他の吹錬諸要因—スロッピングなどとの関連は認められたか。

【回答】

(1) このインディケータは火点面積と火点酸素分圧とを、火点における酸素のフラックスという考え方で組合わせたものである。

火点表面における気相側と鋼浴側との酸素のポテンシャルの差は、鋼浴内においては酸素は単原子で溶解していると考えられるので、 $P_{O_2}^{1/2}$ に比例するはずである。

またフラックスに対しては、 S_f と $P_{O_2}^{1/2}$ とは逆の作用をするであろうことは明らかである。

(2) 噴出には、ハードブロー側の噴出と、ソフトブロー側の噴出とがあるが、ソフトブロー側の噴出は、スラグ金属反応が重要な役割を果していると考えられ、このインディケータによつて説明することは難しいと考えられる。

しかし、ハードブロー側の噴出については、この試験の範囲では、インディケータが小である程歩留が低下