

溶鉄中の Al による SiO<sub>2</sub> 還元速度論的研究\*

笹井 興士\*\*・坂上 六郎\*\*

## Reaction Kinetics of Silica Reduction by Aluminium in Liquid Iron

Takashi SASAI and Rokuro SAKAGAMI

## Synopsis:

Experimental results are given for the rate of reduction of silica after aluminium addition to iron melt, which contains about 0.07% silicon and is in equilibrium with silica crucible at 1600°C and 1635°C.

The whole process of reaction after aluminium addition is divided into four periods, in which the following material balances hold,



and within the 2nd period, silicon and aluminium contents of iron melts change linearly with time and oxygen contents of them are kept constant.

It is shown that the adsorption of oxygen to the crucible-melt interface is the rate-controlling process in the reduction of silica. On the assumption that the reaction proceeds steadily through the 1st and the 2nd periods, the rate constant and the activation energy of oxygen adsorption and changes of the dissolved oxygen contents within the 1st period are obtained.

## 1. 緒 言

前報では<sup>1)</sup>, 溶解酸素を試料採取時に Al で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として固定する方法によって, Si 脱酸後の溶解酸素変化を測定しようとしたが, えられた結果を考察するさい Al による SiO<sub>2</sub> 粒子の還元量を計算する必要があつた.

本報では還元量推定の基礎資料とするため行なつた, 坩堝材 SiO<sub>2</sub> の溶鉄中の Al による還元反応の速度論的な研究結果について述べる.

溶鉄中の成分による SiO<sub>2</sub> の還元反応のうち, C による還元は製鉄過程の基礎反応であり, また Mn による還元は耐火物浸食の主反応と考えられるために, 従来速度論的にも多くの有益な成果が報告されているが<sup>2)</sup>, 反応機構の解釈についてはなお検討の余地が残されているように思われる. SiO<sub>2</sub> の還元機構研究の一環として Al による還元反応を速度論的に追求することは, このような観点からも有意義と考えられる.

## 2. 実験方法

Si 0.1% 添加後 1600°C ないし 1635°C で平衡状態

にある SiO<sub>2</sub> 坩堝中の溶鉄やく 500g に, 純鉄棒の先端に巻きつけた Al 線を添加したのち (添加量 0.0285~0.3%), 所定時間に石英管で 5~10 g の試料を吸引採取し, 還元の進行に伴う全 Si, 全 Al, 全酸素の濃度変化を調べた.

加熱溶解には Ar 雰囲気の高周波炉を使用し, 測温には Pt-Rh(6:30) 熱電対を用いた.

試料の全 Si, 全 Al 濃度は, 3~7 g の試料を温硝酸 (1+3) で溶解後濾過し, 吸光光度法 (Si:モリブデン青法, Al:クロムアズロール法) によつて定量した濾液と残渣中の Si, Al を加算して求めた. また全酸素濃度は残渣分析から求めたが, 適宜ガス分析も併用した.

## 3. 実験結果

## 3.1 1600°C

Al 添加後の Si, 酸素, Al の濃度変化を各成分ごとにまとめて Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 に, また Al 0.05, 0.125% 添加後の濃度変化を一括して Fig. 4 a, b に示した.

実験結果の特徴を要約すると,

\* 昭和48年4月本会講演大会にて発表 昭和51年3月1日受付 (Received Mar. 1, 1976)

\*\* 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 Katahira Sendai 980)

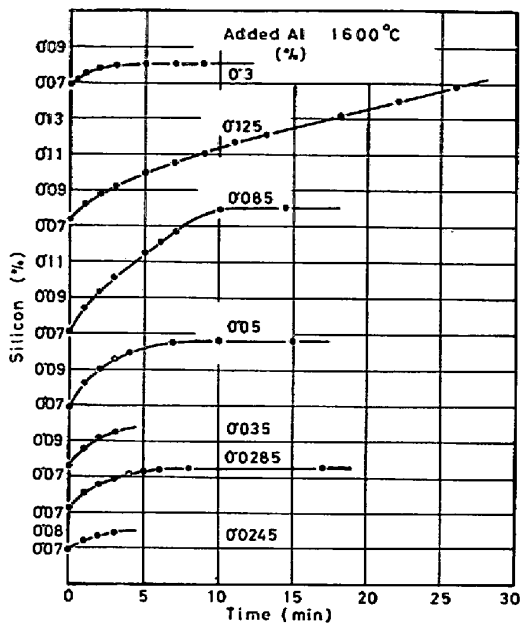


Fig. 1. Increases in silicon contents of iron melts after aluminium additions of various amounts at 1600°C.

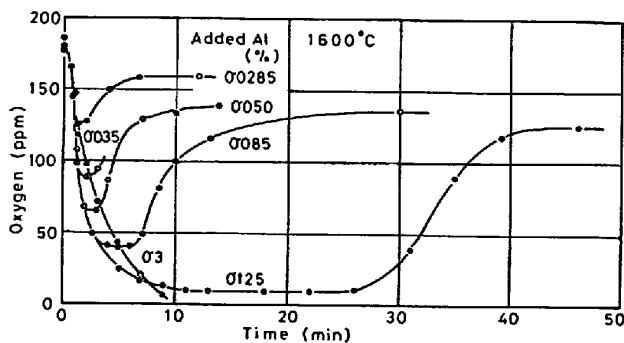


Fig. 2. Changes in oxygen contents of iron melts after aluminium additions of various amounts at 1600°C.

Si 変化

Si 増加速度はいずれも添加直後がもつとも大きく、以後時間の経過とともに次第に低下するが、Al 添加量が 0.085, 0.125% の場合には、全酸素が一定値を示す期間中、ほぼ直線的に増加する。この範囲の増加速度は、0.085% では 65ppm/min, 0.125% では 20ppm/min である。

酸素変化

酸素は Al 添加後減少するが、2~10 min で最低値に達し、以後ふたたび増加して最終的には Fe-Si-O 系 ( $a_{SiO_2}=1$ ) の平衡値に到達する。最低値に到達するまでの酸素の減少速度は、Al 0.3% を除くと、添加量に無関係に一定である。

0.085, 0.125% 添加の場合には、それぞれ 37, 10ppm

の最低値に到達してからやく 2, 15 min 間酸素濃度は一定値を示す。この期間の Si 増加速度は酸素値にほぼ比例している。

Al 変化

添加直後は差が認められないが、以後の減少速度は添加量の多いほど小さい。0.085, 0.125% の場合には、酸素濃度が一定の期間中、Si 変化と同様ほぼ直線的に減少することがわかる。最終的に Al 濃度は trace となる。

なお Al 0.3% 添加後の挙動は上記の結果と異なっており、Si はやく 3 min, Al は 10 min 以後ほとんど変化しなくなる。また酸素は 10 min 後やく 5ppm に減少する。

Si, 酸素, Al の物質バランス

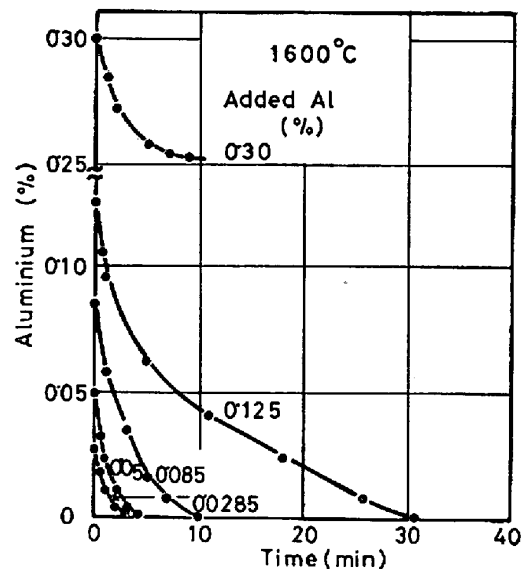


Fig. 3. Decrease in aluminium contents of iron melts after aluminium additions of various amounts at 1600°C.

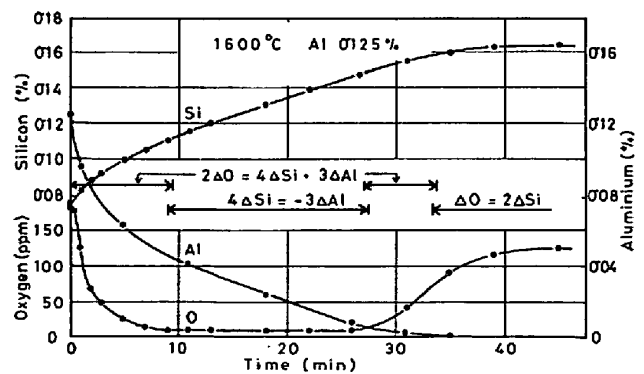


Fig. 4 a. Changes in silicon, oxygen and aluminium contents of iron melt after 0.125% aluminium addition at 1600°C. The material balances are shown for each period.

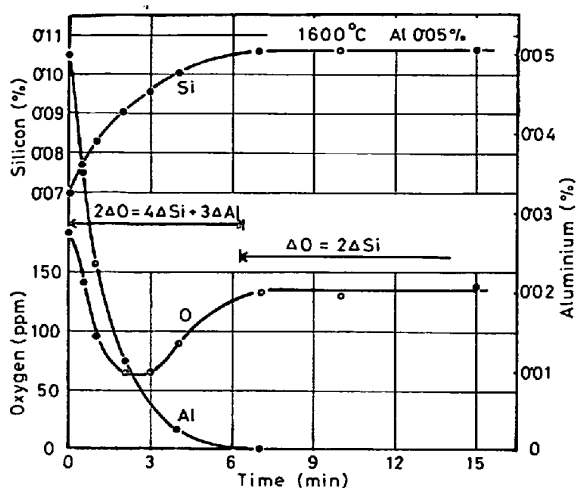


Fig. 4 b. Changes in silicon, oxygen and aluminium contents of iron melt after 0.05% aluminium addition at 1600°C. The material balances are shown for each period.

Fig. 4 a には Al 0.125% 添加後の反応進行に伴う物質バランスを各時期ごとに示してあるが、酸素変化に一定値のみられる 0.085, 0.125% の場合には、反応過程は 4 期に区分され、それぞれ次のような物質バランスが成立する。

第 1 期

酸素が減少している期間 ( $\Delta O < 0$ )

$$2\Delta O = 4\Delta Si + 3\Delta Al$$

第 2 期

酸素がほぼ一定で ( $\Delta O = 0$ ), Si, Al 濃度が直線的に変化している期間

$$4\Delta Si + 3\Delta Al = 0$$

第 3 期

酸素が増加しはじめる期間 ( $\Delta O > 0$ )

$$2\Delta O = 4\Delta Si + 3\Delta Al$$

第 4 期

Al が trace となり,  $SiO_2 = Si + 2O$  反応のみが進行する期間

$$\Delta O = 2\Delta Si$$

( $\Delta Si, \Delta O, \Delta Al$ : g 当量で表わした名成分の変化量)

なお Al 添加量が 0.05% 以下の場合には、Fig. 4 b に示したように、第 2 期に相当する期間が存在しない。

### 3.2 1635°C

Fig. 5 a, b に、Si 0.1% 添加後 1635°C で平衡にある溶鉄に Al 0.09, 0.19% を添加した場合の結果を示した。Si, 酸素, Al は 1600°C の場合と同様な変化をするが、変化速度は大きい。また 0.19% の場合には、酸素は最低値に到達してからやく 8 min 間一定値を示

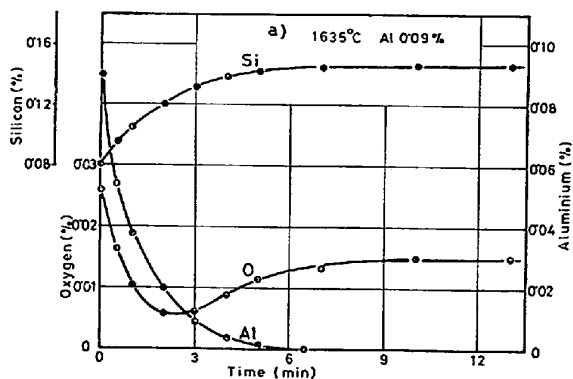


Fig. 5 a. Changes in silicon, oxygen and aluminium contents of iron melt after 0.09% aluminium addition at 1635°C.

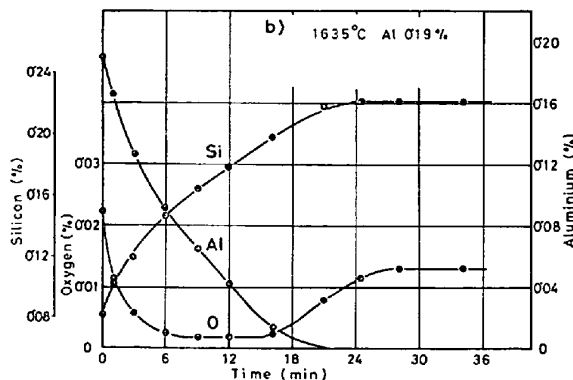
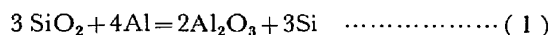


Fig. 5 b. Changes in silicon, oxygen and aluminium contents of iron melt after 0.19% aluminium addition at 1635°C.

し、この間 Si, Al 濃度はほぼ直線的に変化する。直線部分の Si の増加速度は 50ppm/min である。

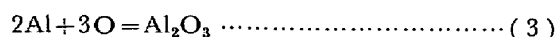
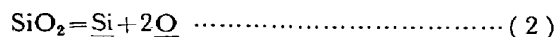
## 4. 考 察

溶鉄中の Al による SiO<sub>2</sub> の還元反応は次式で表わされるが、



この反応の化学量論は第 2 期以外は成立しておらず、第 1 期から第 4 期までの物質バランスの変化を説明することはできない。

反応進行に伴う物質バランスの変化は、(1) 反応が基本的には SiO<sub>2</sub> の分解反応と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成反応から成り立つと考えられるので、もつとも単純に次のような 2 反応に分解し、



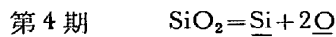
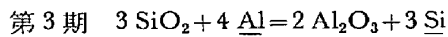
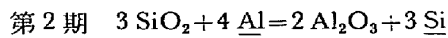
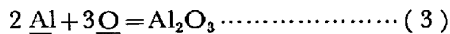
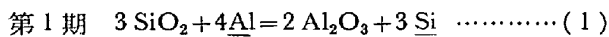
これら両反応が Al, 酸素濃度の変化とともに、第 1 期  $v_2 < v_3$  ( $v_2$ : (2) 反応による酸素の生成速度,  $v_3$ : (3) 反応による酸素の減少速度)、第 2 期  $v_2 = v_3$ , 第 3 期  $v_2 >$

$v_3$ , 第4期  $v_3=0$  の状態で進行するからと解釈することができる。

ところでこの反応モデルによれば, 還元による溶鉄中の Si 増加速度は(2)反応の速度によつて表わされるわけであるが, 坩堝材  $\text{SiO}_2$  から溶鉄中への Si, 酸素の移行を研究した既報の結果から<sup>3)</sup>, (2) 反応による Si の増加速度は本実験のそれより著しく小さいことが明らかである。

このことは(1)反応の実際の素過程が(2), (3)反応のように単純なものではなく, たとえば(2)反応によつて表わした  $\text{SiO}_2$  の分解過程にも Al がなんらかの形で関与していることを物語っており, 少なくとも上記の2反応によつて Al による  $\text{SiO}_2$  の還元機構を論ずることは不都合なことを示している。

(1)反応の素過程が不明の現状では, 還元機構を論ずるさい, Al による  $\text{SiO}_2$  の還元反応としてむしろ overall の(1)反応を採用するのが適切である。この場合反応進行に伴う物質バランスの変化は, Al 添加後各時期で次のような反応が進行するからと解される。



すなわち Al, 酸素濃度の高い第1期では(1)反応と(3)反応が同時進行するが, 酸素濃度の低下とともに, (3)反応の速度は(1)反応のそれより著しく小さくなり, 第2期では事実上(1)反応のみが進行するようになる。第3期は(1)反応がなお継続するが, Al 濃度が低下しているため反応速度は小さく, (2)反応が同時進行する。また Al が trace となつた第4期は(2)反応のみが進行し, Si, 酸素は Fe-Si-O 系 ( $a_{\text{SiO}_2}=1$ ) の平衡状態にむかつて増加する。なお Al < 0.05% の場合には第1期の末期すでに Al 濃度がかなり低下しており, 以後(2)反応が(1)反応と同時進行するので, 第2期は存在しない。

このような反応モデルにもとづいて, まず拡散律速の立場から反応機構を検討してみよう。

4.1 拡散律速

(1)反応で表わした Al による  $\text{SiO}_2$  還元反応が拡散によつて律速されたとした場合には, 律速過程として次の2つをあげることができる。

(1) 坩堝-溶鉄界面への Al の拡散

反応面への Al の拡散が律速過程とすると, 溶鉄中の

Siの濃度変化は次式によつて与えられる。

$$dC_{\text{Si}}/dt = 3/4 \cdot M_{\text{Si}}/M_{\text{Al}} \cdot F_C/V \cdot k_{\text{Al}}(C_{\text{Al}} - C_{\text{Al}}^0) \dots\dots\dots (4)$$

ここで,

$k_{\text{Al}}$ : Al の溶鉄内物質移行係数  $F_C$ : 界面積

$V$ : 溶鉄体積  $C_{\text{Si}}, C_{\text{Al}}$ : 溶鉄中の Si, Al 濃度

$C_{\text{Al}}^0$ : 界面の平衡 Al 濃度  $M_{\text{Si}}, M_{\text{Al}}$ : Si, Alの原子量

還元の進行中は  $C_{\text{Al}} \gg C_{\text{Al}}^0$  とみなされるので, Si の増加速度はこの場合  $C_{\text{Al}}$  にほぼ比例することが期待される。しかしながら Al 0.085, 0.125% 添加後 (1600 °C) の第2期の Si 変化に端的に示されているように,  $dC_{\text{Si}}/dt$  は Al 濃度が減少してもほぼ一定であり, (4)式からの予測とはまったく異なつた挙動をとる。還元反応の進行が Al の拡散によつて律速される可能性はないと断定してよからう。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜を通しての拡散

還元の結果生成した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が坩堝内壁に皮膜状に付着し, この皮膜を通しての Si イオンもしくは Al イオンの拡散が律速過程となることが考えられる。しかしながら  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中のこれらイオンの拡散定数は  $10^{-10} \sim 10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  と推定され<sup>4)</sup>, 皮膜厚さを  $1\mu\text{m}$  として概算しても  $dC_{\text{Si}}/dt < 1\text{ppm Si}/\text{min}$  となり, 還元はほとんど進行しないことがわかる。本実験では例外的に Al 0.3% 添加後やく 3 min で還元が停止したが, この現象はこの時点で坩堝壁が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜によつて覆われるためと解されることもこれを裏付けている。

以上の点から, 本実験条件下の  $\text{SiO}_2$  還元反応の進行は, 少なくとも拡散律速的ではないと結論することができる。

4.2 化学反応律速

そこで次に化学反応律速の立場から検討するわけであるが, ここではまず酸素濃度が一定で, Al, Si 濃度が直線的に変化する第2期に着目する。

4.2.1 第2期の反応機構

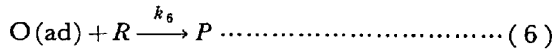
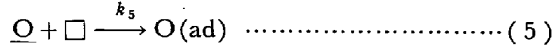
$\text{SiO}_2$  の Al による還元反応を(1)式によつて表わしたが, この期間中  $a_{\text{Al}}$  は著しく減少し, また  $a_{\text{SiO}_2}$  も還元の進行とともに低下すると考えられるので, この反応が数個の素反応から組み立てられていることを考慮しても, Si がほぼ一定速度で増加する事実を説明することはできない。

ところで第2期の  $dC_{\text{Si}}/dt$  が酸素濃度にほぼ比例することから, 還元反応の進行には酸素が重要な役割を果しており, Si, Al の濃度変化が直線的な事実と酸素濃度が一定の事実は密接に関連していることが明らかである。さらに  $dC_{\text{Si}}/dt$  が  $a_{\text{Al}}, a_{\text{SiO}_2}$  の変化に無関係なことか

ら, Al, SiO<sub>2</sub> は還元律速過程に反応成分として関与しないことが示唆される。

このような観点から, Al による SiO<sub>2</sub> の還元反応は, 反応面への酸素の吸着過程と吸着酸素の関与する界面反応から成り立っていると考えることができる。

いま還元反応の進行を(5), (6)式のように表わすと,



$$dC_{\text{O(ad)}}/dt = k_5 C_{\text{O}} C_{\text{Cl}} - k_6 C_{\text{O(ad)}} C_{\text{R}} \dots\dots\dots (7)$$

$$dC_{\text{P}}/dt - dC_{\text{R}}/dt = k_6 C_{\text{O(ad)}} C_{\text{R}} \dots\dots\dots (8)$$

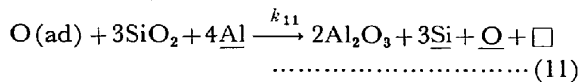
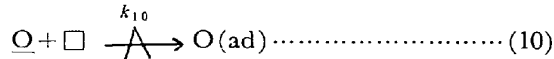
□ : 界面の空席, R : 反応物, P : 生成物, C<sub>Cl</sub> : 界面の空席濃度, k<sub>5</sub>, k<sub>6</sub> : (5), (6) 反応の反応速度定数  
ここで O(ad) が反応性に富み (k<sub>6</sub> > k<sub>5</sub>), 反応期間中 C<sub>O(ad)</sub> が十分小さく, dC<sub>O(ad)</sub>/dt = 0 の状態すなわち定常状態で反応が進行する場合には<sup>5)</sup>, 次式が成立する。

$$k_5 C_{\text{O}} C_{\text{Cl}} = k_6 C_{\text{O(ad)}} C_{\text{R}} \dots\dots\dots (9)$$

C<sub>Cl</sub> は全吸着席濃度に等しいとみなせるので, 反応期間中酸素濃度が一定であれば, (8), (9) 式から明らかにように dC<sub>P</sub>/dt および -dC<sub>R</sub>/dt は一定値を示すことがわかる。

すなわち第2期の Si, Al の直線的な濃度変化は, この期間中還元反応が酸素濃度一定の条件下で定常的に進行すると想定することによつて矛盾なく説明される。

そこで Al による SiO<sub>2</sub> の還元反応の進行を表わす反応式として次式を採用した\*。



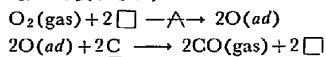
前記のように k<sub>11</sub> > k<sub>10</sub> であり, 酸素の吸着過程が反応の律速段階である。なお(11)反応を素反応に書き下ろすことは現状では不可能であり, またその必要もないので, over-all の反応式で示した。また Al 濃度の高い場合, 逆反応の寄与は無視できるとして反応式を表示した。

(10), (11) 式から Si, Al の濃度変化は,

$$dC_{\text{Si}}/dt = -3/4 \cdot M_{\text{Si}}/M_{\text{Al}} \cdot dC_{\text{Al}}/dt = k_{10} F_{\text{C/V}} \cdot a_{\text{O}} \theta_{\text{Cl}} L \dots\dots\dots (12)$$

k<sub>10</sub> : 酸素の吸着速度定数, θ<sub>Cl</sub> : 界面の空席率

\* 脱炭反応の場合にも, 高炭素領域では C は直線的に減少し, またこのさい O はほぼ一定に保たれることが知られているが<sup>6)</sup>, このような反応の進行挙動は第2期の SiO<sub>2</sub> 還元のそれと比べて類似している。このことから脱炭反応の進行は, 酸素の吸着過程を律速段階として含む次式によつて表わされ,



高炭素領域では反応は定常状態で進行していると解釈することができる。

Table 1. The rate constant and the activation energy of oxygen adsorption.

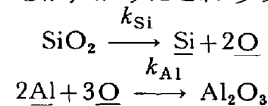
Temperature (°C)	1 600		1 635
Added Al (%)	0.085	0.125	0.19
a <sub>0</sub>	0.003 <sub>5</sub>	0.001 <sub>0</sub>	0.001 <sub>7</sub>
K <sub>10</sub> L (cm sec <sup>-1</sup> )	0.026	0.028	0.041
E (kcal mol <sup>-1</sup> )	85		

L : 全吸着席の濃度

溶鉄中の Al, Si, 酸素のうち界面活性な成分は酸素のみと考えられるので<sup>7)</sup>, θ<sub>Cl</sub> = 1 - Σθ<sub>i</sub> = 1 - θ<sub>O</sub> と近似できるが, 反応が定常状態で進行している場合には θ<sub>O</sub> = 0 であり, θ<sub>Cl</sub> = 1 とおくことができる。

Al 0.085, 0.125% (1600°C), 0.19% (1635°C) 添加後の第2期の dC<sub>Si</sub>/dt から求めた k<sub>10</sub>L の値および L を温度に無関係な定数として求めた酸素吸着の活性化エネルギー E などを一括して Table 1 に示した。なお a<sub>0</sub> は Al, Si 濃度の変化とともにわずかに減少するが, 計算にはこの期間の平均値を使用した。また F<sub>C/V</sub> = 1.2 cm<sup>-1</sup> は試料採取の影響をうけず, 実験中はほぼ一定であつた。

次に第2期の定常酸素値であるが, これを決めるのは(11)反応である。すでに述べたように, この反応は基本的には SiO<sub>2</sub> の分解反応と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成反応から成りたつと考えられるが, かりにこれらの反応を



と表わすと, 定常酸素値は次の条件で与えられる。

$$dC_{\text{O}}/dt = 0 = F_{\text{C/V}} \cdot (k_{\text{Si}} a_{\text{SiO}_2} - k_{\text{Al}} a_{\text{Al}}^2 a_{\text{O}}^3)$$

#### 4.2.2 第1期の反応機構

##### (1) 溶解酸素変化の推定

第1期ではすでに述べたように, Al による SiO<sub>2</sub> の還元反応以外に Al 脱酸反応も進行する。このうち Al 脱酸反応は, 溶鉄中に生成した Al 脱酸生成物の表面と坩堝内壁で進行するものと考えられるので, 坩堝内壁では両反応が Al を共通の反応成分として, 相互に影響を及ぼしあいながら同時進行することになり, 前節のように(1)反応もしくは(10), (11)反応にのみ着目して Si の濃度変化を論ずることはできない<sup>8)</sup>。

ここでは Al 脱酸反応は溶鉄内部の脱酸生成物の表面でのみ進行すると仮定して, Al 添加後の溶解酸素変化を推定してみよう。この場合, (10) 反応によつて吸着し

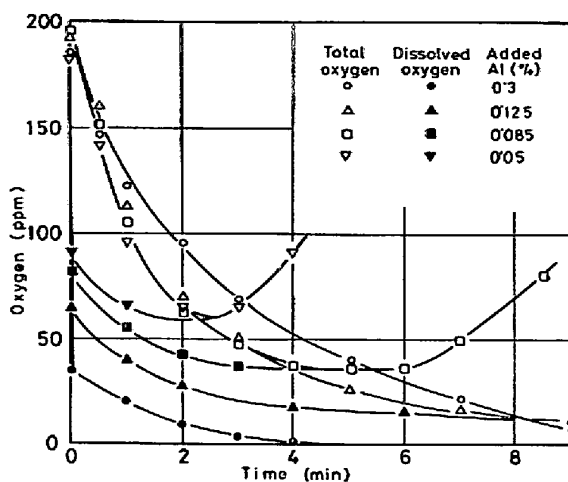


Fig. 6. Changes in the dissolved oxygen contents of iron melts within the 1st period of reaction, after aluminium additions of various amounts at 1600°C.

た酸素が(11)反応によつてすみやかに消費される事情は第2期と変わらないので、 $dC_{O(ad)}/dt=0$ ,  $\theta_{Cl}=1$  と近似することができ、Al による  $SiO_2$  還元は第2期とまったく同様にとり扱われる。すなわち Si の濃度変化は、

$$dC_{Si}/dt = k_{10} F_C / V \cdot a_O \theta_{Cl} L$$

この式に前節でえられた  $k_{10} L$  と第1期の  $dC_{Si}/dt$  を代入して求めた溶解酸素変化を Fig. 6 に示した。

溶解酸素は Al 添加後～190ppm の値から急激に低下したのちゆっくりと減少し、全酸素とほぼ同時刻に定常値に到達する。これらの結果は前記の仮定のもとに求めたものであり、その信頼性に問題はあるが、Al 脱酸反応の進行が無視できる第1期の末期つまり定常値の近傍はほぼ真の溶解酸素変化を示していると考えられる。前報の Si 脱酸時のように<sup>11)</sup>、溶解酸素が Al 添加直後定常値以下の値まで低下しないのは、 $SiO_2$  坩堝中の溶鉄を Al 脱酸した場合  $SiO_2$  の還元反応が同時進行するが、低酸素濃度範囲では、坩堝壁および溶鉄内部で進行する Al 脱酸反応の速度が、還元反応の素過程と考えられる  $SiO_2$  分解反応の速度より著しく大きくないからである。

なお Al<0.05% の場合には、溶解 Al 濃度は添加後短時間に 100ppm 以下に減少するため、 $SiO_2$  の還元は(11)反応によつて律速され、Si の濃度変化は Al、酸素濃度および  $a_{SiO_2}$  の影響を受けると解される。

(2) 全酸素変化

Fig. 6 にも示したように、Al 添加後の全酸素の減少速度は Al 添加量によらずほぼ一定であるが、ここで注目されるのは、Al 添加量が多く生成する脱酸生成物が多量の場合も、添加量の少ないときと同一速度で全酸素

の減少することである。

LINDBORG と TORSELL は<sup>9)</sup> 攪拌浴における脱酸生成物の浮上分離による減少を、生成物はストークスの法則に従つて浮上し、また攪拌によつて浴内の粒度分布は一様であると仮定して次式のように与えているが、

$$V \frac{df(r)dr}{dt} = -u(r) \cdot S \cdot f(r)dr \dots\dots\dots (13)$$

$$u(r) = 2/9 \cdot g \cdot r^2 (\rho_{Fe} - \rho_P) / \eta_{Fe} \dots\dots\dots (14)$$

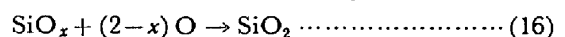
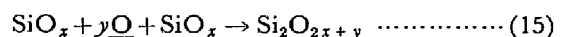
$f(r)dr$ : 半径が  $r \sim r+dr$  の大きさの粒子数 (単位体積当り)  $g$ : 重力加速度  $\rho_{Fe}$ ,  $\rho_P$ : 溶鉄, 脱酸生成物の密度  $\eta_{Fe}$ : 溶鉄の粘性係数  $V$ : 溶鉄体積  $S$ : 溶鉄表面積

脱酸生成物の粒度分布は生成量によつて大差ないと考えられるので、生成量の多いほど  $f(r)dr$  は大きく、(13)式によれば浮上分離速度は生成量の多いほど早くなるはずである。

脱酸直後生成、成長を完了した脱酸生成物の単純な凝集浮上過程によつて全酸素変化が律速されるとする粒子浮上説の立場から脱酸速度を論ずる場合には、凝集浮上過程のとり扱い方に相違があつたとしても<sup>10)</sup>、脱酸速度と生成量の間には同様な関係が導かれる。

すなわち本実験の結果をこのような考え方から説明することは、本質的に困難である。

ところで前報では放射性シリコンを利用して Si 脱酸後の溶解酸素変化を測定したが<sup>11)</sup>、溶解酸素と全酸素がほぼ同時刻に平衡に到達する事実から、Si 添加後生成した微細な脱酸生成物の凝集および坩堝壁への付着過程には次式のように酸素が不可欠の成分として関与しており、



脱酸速度はこれらの反応の反応速度によつて律速されることを述べた。

Al 脱酸の場合も事情はまったく同様であり、脱酸生成物の凝集および付着過程には(15), (16)式のように酸素が関与すると考えられるが、このような観点にたつと本実験結果は、Al 添加量が多いと脱酸生成物は多量生成するが、それに相当して溶解酸素濃度も低下するため脱酸生成物の凝集速度、坩堝壁への付着速度が、添加量の少ない場合と結果的に同程度であつたからと解される。

従来脱酸後の全酸素変化は次式によつて整理されることが多かつたが<sup>12)</sup>、

$$-dO_{tot}/dt = k(O_{tot} - O_e) \dots\dots\dots (17)$$

$k$ : 脱酸定数  $O_e$ : 平衡酸素濃度

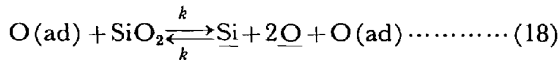
O<sub>tot</sub>: 脱酸後任意時刻の全酸素濃度

TORSELL も Si 脱酸で O<sub>e</sub> < 100ppm 以下の場合には k が次第に減少することを認めているように、脱酸速度が生成量にのみ比例することを暗黙の前提とした(17)式には、根本的に問題があるように思われる。脱酸速度の適切な定量的表示については今後さらに検討する必要がある。

4.2.3 第3, 第4期の反応機構

第3期では Al 濃度が低下しているため、SiO<sub>2</sub> 坩堝から移行してくる酸素を坩堝壁で Al が消費しきれず、一部は溶鉄中に移行し、酸素濃度は次第に増大する。この期間の Al, Si, 酸素変化は、坩堝壁で同時進行する(1), (2)反応の速度によつてきまる。

また第4期は Al 濃度が trace となり、(2)反応のみが進行し、Si, 酸素は Fe-Si-O 系 (a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 1) の平衡値にむかつて増加するが、既報で述べたように<sup>3)</sup>、第4期における(2)反応の進行は逆反応を考慮した次式で表わされる。



第4期では a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> < 1 であり既報の a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> = 1 の場合より(18)反応の速度は遅いから、この期間の SiO<sub>2</sub> 坩堝から溶鉄中への Si, 酸素の移行過程は同様に(18)反応によつて律速され、これらの濃度変化は次式で与えられる。

$$dC_O/dt = 2F_C/V \cdot k\theta_0 L (a_{SiO_2} K_{Si} - a_{Si} a_O^2) \dots (19)$$

$$dC_{Si}/dt = 1/2 \cdot M_{Si}/M_O \cdot dC_O/dt \dots \dots \dots (20)$$

(19)式に各時点の a<sub>Si</sub>, a<sub>O</sub>, θ<sub>0</sub> (既報の吸着等温線から推定), dC<sub>O</sub>/dt および kL の値を代入すると、反応進行中の a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> 変化を見積ることができる。Fig. 7 には Al 0.085, 0.125% (1600°C), 0.19% (1635°C) 添加後の結果を示した。

図から明らかのように、a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> は滓化反応の進行によつて漸次増大し、最終的にはほぼ1になることがわかる。

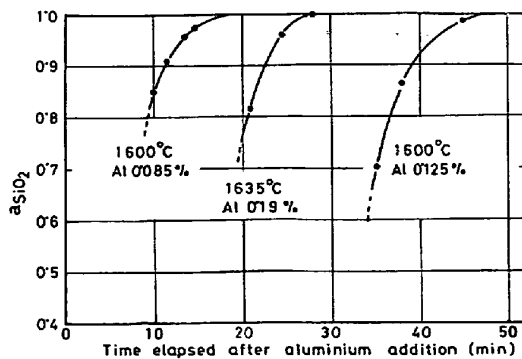


Fig. 7. Increases of the activities of silica at the crucible-melt interface within the 4th period of reaction.

ただ Al 0.3% 添加では 3 min 以後還元が停止したことから、この場合には坩堝壁に生成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の滓化はほとんど起こらなかつたと解される。Fig. 1 の Si 変化から明らかのように、3 min までの還元量すなわち坩堝壁の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成量は、0.3% のほうが < 0.125% の場合よりむしろ少ない。それにもかかわらず滓化反応がほとんど進行しないのは、0.3% では Al 添加後 3 min 前後の時点で溶解酸素が著しく低下しているからと考えざるをえない。このことから滓化反応の進行には、SiO<sub>2</sub> ⇌ Si + 2O 反応の場合と同様、酸素もしくは吸着酸素が反応成分として関与することが推測される。

5. 結 言

Si 0.1% 添加後 1600°C および 1635°C で平衡状態にある SiO<sub>2</sub> 坩堝中の溶鉄に種々の量の Al を添加し以後の Al, Si, 酸素濃度変化を測定することによつて、溶鉄中の Al による SiO<sub>2</sub> 還元反応の進行を速度論的に研究した。

Al 0.085, 0.125% (1600°C), 0.19% (1635°C) 添加後の全反応過程は 4 区間にわかれ、それぞれの時期で次のような物質バランスの関係が成りたつ。

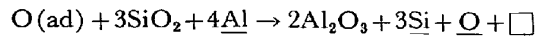
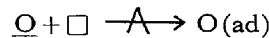
第1期 2ΔO = 4ΔSi + 3ΔAl

第2期 4ΔSi + 3ΔAl = 0

第3期 2ΔO = 4ΔSi + 3ΔAl

第4期 ΔO = 2ΔSi

このうち第2期では、Si, Al の濃度変化はほぼ直線的であり、また酸素濃度は一定という特徴的な結果がえられた。このような結果をもとに反応機構を検討し、還元反応の進行は酸素の吸着過程を律速段階として含む次式によつて表わされることを明らかにした。



第1, 2期については、dC<sub>O(ad)</sub>/dt = 0 の定常状態近似がおけるとして SiO<sub>2</sub> 還元の速度式を導き、酸素の吸着速度定数、酸素吸着の活性化エネルギーおよび第1期の溶解酸素変化などを求めた。また第4期では、酸素曲線から坩堝内壁の a<sub>SiO<sub>2</sub></sub> 変化を推定した。

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音谷登平先生に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) 笹井, 坂上: 鉄と鋼, 62(1976), p. 798
- 2) E. T. TURKDOGAN, P. GRIEVESON, and J. F. BEISLER: Trans. AIME, 227(1963), p. 1265
- 川合, 森, 井口: 鉄と鋼, 54(1968), p. 261
- 芦塚, 徳田, 大谷: 鉄と鋼, 54(1968), p. 1431, p. 1447

- H. ABRATIS*: Arch. Eisenhüttenw., 41(1970), p. 909
- 3) 坂上, 笹井: 鉄と鋼, 57(1971), p. 2197
- 4) 大井, 関根, 河西: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1087
- 5) 田丸: 反応速度と触媒, (1973), 技報堂  
広田: 反応速度, (1968), 共立出版
- 6) 藤井: 鉄と鋼, 45(1959), p. 1248  
坂上: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1738
- 7) *P. KOZAKEVITCH* and *G. URBAIN*: Rev. Metall. 58(1961), p. 517  
荻野, 足立, 野城: 鉄と鋼, 56(1970), S 451
- 8) 大岩: 反応速度計算法, 朝倉書店
- 9) *U. LINDBORG* and *K. TORSSELL*: Trans. AIME, 242(1968), p. 94
- 10) 小林, 西海: 鉄と鋼, 55(1969), p. 20  
宮下, 西川: 鉄と鋼, 52(1966), p. 1454  
中西: 鉄と鋼, 59(1973), S 74
- 11) 坂上, 笹井: 鉄と鋼, 62(1976), p. 1189
- 12) 川和, 大久保: 鉄と鋼, 53(1967), p. 1569  
*K. TORSSELL*: Jernkont. Ann., 151(1967), p. 890  
*N. F. GREVILLIUS*: ibid, 153 (1969), p. 547
-