

# 鐵鋼中の含有ガスに関する研究 (第V報)

## 熔融状態に於ける鐵の酸素溶解度並びに凝固時の酸素分離に就て

(日本鐵鋼協會第 29 回講演大會講演 昭 18. 4. 於東京)

矢 島 忠 和\*

### SAUERSTOFFFÖHIGKEIT IM FLÜSSIGEN EISEN UND AUSSCHIEDUNG DES EISENOXYDUL BEI DER ERSTARRUNG

Tadakazu Yujima

**ZUSAMMENFASSUNG:**—Es wurden die Beziehungen zwischen dem bei höheren Temperaturen geschmolzenen Eisen und Schlacke aus Eisenoxydul klargemacht. Wenn das flüssige Eisen nur mit der Eisenoxydulschlacke bedeckt ist, wird die Sauerstoffmenge, die dem Gleichgewichte annähernd ist, im Eisen gelöst, wobei die Sättigungslöslichkeit bestimmt wurde. Die Sättigungslöslichkeit [O] max liess sich wiedergeben durch die folgende Gleichung:

$$\log[\text{O}]_{\text{max}} = \frac{-5756}{T} + 2.536,$$

worin [O] max das Gewichtsprozent bedeutet. Die Erstarrungszusammensetzung des Eisens, in dem eine kleine Menge Sauerstoff gelöst ist, wurde durch die Thermoanalyse bestimmt und das Fe-O-Gleichgewichtszustandsschaubild mit der obengenannten Sättigungslöslichkeitskurve aufgestellt.

Bei der Erstarrung durch die Abkühlung des Eisens, in dem eine grosse Menge Sauerstoff gelöst ist, wird Eisenoxydul im flüssigen Eisen als Tröpfchen ausgeschieden. Bei der langsamen Abkühlungsgeschwindigkeit ist der Sauerstoff fast völlig auszuschieden. Das Eisenoxydul im Eisen wurde bei der Erstarrung ausgeschieden.

An Hand des Fe-O-Gleichgewichtszustandsschaubildes wurden verschiedene Erscheinungen in Block und Schlacke verfolgt. Die Löslichkeit des Sauerstoffes und Ausscheidung des Eisenoxyduls bei der Abkühlung im flüssigen Eisen wurden in 3 Stufen eingliedert, welche als Grundtypen der Deoxydationen angesehen wurden:

- 1) Deoxydation in der Ofen, welche durch den Gehalt an Eisenoxydul in der Schlacke festgestellt wird.
- 2) Deoxydation bei der Abkühlung, welche längs der Sättigungslöslichkeitskurve eintritt.
- 3) Deoxydation bei der Erstarrung, bei der Eisenoxydul mit der Abscheidung des an Sauerstoff armen Delta-Eisens ausgeschieden wird.

## I 緒 言

鋼の精鍊並に鋼塊の製造に際して、熔融中の酸素は重大なる種々の作用をなす。即ち酸素は酸化精鍊に際しては、脱炭及び脱磷に缺くべからざるものであるが、鑄型に注入して鋼塊とする場合には、酸素は不用なるのみならず有害である。因て注型前、脱炭操作に依て酸素を除去するのであるが、尙餘分の酸素が残存するときは、非金属介在物又は CO に依る氣泡となつて鋼の性質を害する。

従つて酸素の除去は製鋼技術上最も重要な事項であつて、これに關しては今迄にも多くの研究がある。高温度に於ける熔融中の酸素溶解度に關しては C. H. Hertý 及び G. R. Fitterer<sup>1)</sup> は 1700° 迄かなり多くの實驗に依て酸素の飽和溶解度を求め、更に F. Körber 及び W. Oelsen<sup>2)</sup> は、溶解せる鐵中の酸素溶解度を純粹なる FeO 及び他の酸化物で稀釋せられた FeO に對して實驗的に求め、次の實驗式を提出した。

$$[\text{O}]\text{Fe max} = 0.131 \cdot 10^{-2} t^{\circ}\text{C} - 1.77$$

又純鐵に對する FeO の状態に就て Fe-O 系状態圖は、固相の部分は大体決定せられて居るが、熔融に對する FeO の研究は未

だ完全なものが無い。唯 F. Kang 及び Frich, Scheil<sup>3)</sup> は、トーマス式轉爐の鋼滓に就て、顯微鏡的検査を行ひ、



なる變化を推論して居るに過ぎない。

要するに高温度に於ける Fe-FeO 系の研究は溶解精鍊に最も重要なに拘らず甚だ不十分なる状態である。因て、著者は、電氣爐精鍊及び脱炭機構に關する基礎的研究として、高温度に於ける熔融鐵及び熔融鋼滓の研究を始むるに當り、先づ純粹なる Fe 及び FeO 間の平衡關係に就き實驗を行ひ、熔融に對する FeO の溶解度及び凝固に際して、鐵中より FeO の析出する状況に就て研究した。

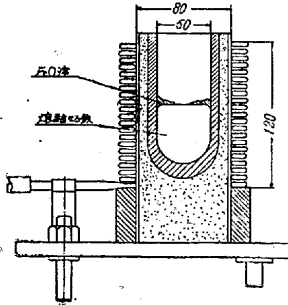
## II 實驗方法

本實驗に於て最も大切な事は、熔融せる FeO に侵蝕されない坩堝を得ることである。高級耐火物としてベリリヤ及びトリヤ等が知られてゐるが、高價なると入手困難のため、著者はマグネシヤを使用した。マグネシヤ坩堝に關しては F. Körber 及び W. Oelsen<sup>4)</sup> は、マンガン反應の研究にこれを用ひて居り、又 Hertý も使用してゐるが、酸化鐵滓の様に流動し易き鋼滓に對しては、マグネシヤ坩堝は完全でないといつてゐる。

\* 日本鐵鋼協會社研究所

著者は、最初市販のマグネシヤ坩堝に就て、実験を行つたが不成功であつたので、これを自製することとし、種々苦心の結果やや良好なるものを造ることが出来た。マグネシヤ坩堝の製作に關しては、別に報告する豫定である。

加熱には 35kVA の高周波誘導電氣爐を用ひた。これに依れば 300~500g の鐵を容易に 2000°迄加熱し得る。実験に使用した電氣爐第1圖に示す。

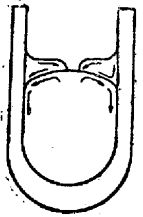


第1圖 實驗爐

電氣爐コイル内徑は 80mm、坩堝寸法は内徑 50mm、深さ 100mm で、これに電解鐵 300~500g を装入して熔解した。電源は 35kVA 高周波發生器を用ひ、11kW にて熔解し、後 6~10kW の範圍で 1530~1900° の各溫度に保つことが出来た。

鋼滓としては純粹なる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用ひた。電解鐵を熔解するときはその表面が多少酸化せられ、薄い FeO の鋼滓が出来るが、これは一度除去して Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粉末を投入し酸化性鋼滓を作つた。

鋼滓の流動性は非常に良好であつた。



熔鐵及び鋼滓の流動狀況

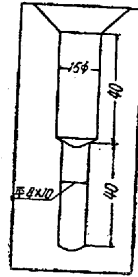
第2圖

鋼滓と熔鋼の反應は比較的速かであるため、同一溫度に約 5~10mm 間保つことにした。これは熔鐵が高周波電流によつて、激しく攪拌せられるためと考へられるが、又高溫度に於ける、酸素の溶解はかなり速かであるによる。實驗中坩堝内を觀察すると、熔鋼の攪拌に伴ひ鋼滓も又攪拌せられて、第2圖に示すが如く、熔鐵と鋼滓とは流動し、その接觸面が變化してゐる。

かくの如き狀況に於て、鋼滓の量を適當にする時は中央部に徑 8~10mm の鋼滓のない部分が生ずるために、そこから熔鐵の溫度を測定することが出来る。

### III 試料の採取

熔鐵に於ける酸素の溶解量を正確に知るためには、高溫度に於ける酸素量はその儘、常溫迄分離することなく持ち來されなければならない。この目的のために、第3圖の如き銅の鑄型を用ひた。



第3圖

試料採取用銅型

酸素分析試料は、上記の型で採取した試料の扁平部の上端から 10mm の長さを切断して採取した。又分析試料は扁平部断面全面に互り、厚さ 0.5~1mm を切出し、重量 0.4~1.5g を採つた。酸素分析は本研究所にて製作した炭素螺旋爐を用ひ、真空熔融法に依て行つた。

鋼滓試料は熔鐵の上に浮遊せる鋼滓を丸 10mm の鐵棒に附着せしめ、これを水中に急冷した。空氣中に於ける酸化を防止するためであつたが、鋼滓表面は冷却の間に多少酸化せられる様であつた。

### IV 溫度の測定

熔鐵の溫度を測定することは最も重要であるが、頗る困難なことである。然しながら、本實驗に於ては、鋼滓の量を適當ならしむることによつて、浮遊鋼滓の中央に任意の大きさの熔鐵面が露

第1表 實驗結果 (FeO 滓の下における溶解せる鐵の酸素吸收量)

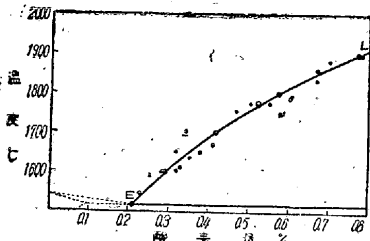
試料番號	實驗狀況			鋼浴分析		鋼滓分析					備考	
	溫度 C°	保持時間 mm	電力 kW	[O] 測定値	[O] 計算値	(FeO)	(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(FeO)	(SiO <sub>2</sub> )	(MgO)		
21	1774	5	7	0.487	0.548	88.62	—	88.62	1.62	9.66	[O]量は試料 5° 所の平均注入により試料を鑄込む。	
33	1670	5	7-5	0.379	0.411	92.12	—	92.12	0.80	6.12		
34	1650	5	5	0.350	0.378	92.77	—	92.77	0.55	6.68		
35	1791	5	7	0.526	0.602	87.54	—	87.54	0.75	11.93		
36	1545	5	5	0.215	0.227	94.80	—	94.80	0.88	4.41		
37	1862	5	8.5	0.557	0.669	84.69	—	84.69	0.75	14.27		
39	1593	5	8	0.233	0.252	92.67	—	92.67	1.45	4.91		
40	1604	5	8	0.264	0.290	91.09	—	91.09	2.50	5.78		
41	1604	5	8	0.265	0.290	91.29	—	91.29	1.90	6.20		
42	1610	5	8	0.293	0.329	89.11	—	89.11	2.30	7.09		
43-1	1546	7	7	—	—	81.82	14.58	—	1.45	3.64		鋼管吸引採取器にて試料をとる。
2	1604	6	7	0.296	0.320	81.59	12.11	92.50	1.35	3.62		
3	1650	7	8	0.346	0.376	83.55	8.04	90.79	1.50	6.57		
4	1779	5	9	0.456	0.502	82.08	8.08	89.35	1.45	7.42		
5	1838	5	9	0.596	0.668	82.45	7.48	89.18	1.35	8.02		
6	1898	3	10	0.688	0.772	82.79	12.14	93.72	1.05	4.40		
44-1	1639	5	9	0.327	0.349	82.79	12.55	94.09	1.25	5.92	鋼管吸引採取器にて試料をとる。	
2	1756	5	10	0.434	0.462	81.94	5.90	87.25	1.15	8.37		
3	1866	4	11	0.610	0.700	84.84	13.26	96.77	0.60	2.17		
63-1	1662	9	9	0.306	0.316	84.45	9.24	92.75	0.70	5.90		
2	1709	3	10	0.322	0.332							
3	1756	3	10	0.537	0.578							
4	1791	5	10	0.555	0.600							

出するので、鐵と鋼滓の反應を防げることなしに、鋼浴面の溫度を光高溫計で測定することが出來た。又、爐に蓋を用ひて、上部の約 2/3 を掩へば、外氣を略完全に遮斷することが出來るため、鋼浴と鋼滓との反應が完了すると、露出する鋼浴面は完全な金屬面となり、酸化被膜を生ぜない。依て十分正確に光高溫計によつて、露出せる鋼浴面の溫度を知ることが出來た。

光高溫計の讀みから眞溫度を求めるには、露出せる鋼浴面の輝度を知らなければならぬ。H. Schmidt 及び H. Schweinitz<sup>5)</sup> に依れば、純鐵に於ては 0.40、鋼滓表面では 0.65 であつた。海野博士<sup>6)</sup> は純鐵の表面では 0.40、鋼滓表面では 0.67 と報告せられてゐる。依て本研究に於ては、輝ける鋼浴面に於ける、輝度を 0.40 とし、これに對する補正值を光高溫計の讀みに加へて眞溫度とした。

V 熔鐵に於ける酸素溶解度

實驗結果は第 1 表に示した。ここに見られる如く、熔鐵を覆ふ



第 4 圖 FeO 滓の下に於ける熔鐵せる鐵の酸素溶解量

所の FeO 滓は、坩堝から MgO を吸収し、その結果 FeO 95~85% を含有し、或は MgO よりなる。試料中の酸素分析の結果は、かかる鋼滓の下に於ける鐵の酸素含有量を示すものであるに依て、今熔鐵中の酸素は、鋼滓中の FeO の量に比例するとして、純粹の FeO 滓の下に於ける熔鐵の酸素飽和溶解量が求められる。第 4 圖はその結果を示す。

又この結果より、最小自乗法により、飽和溶解度と溫度との關係式を求めると

$$\log [O]_{\max} = -5756/T + 2.5362 \dots \dots \dots (1)$$

に依て示される。ここに [O] は鐵中の酸素量を重量百分率で示したものである。第 4 圖中の曲線 LE はこの結果を示すものである。これに依て酸素を飽和せる純鐵の凝固點 (1517°C) に於ける酸素量を求めると 0.209% となる。

これは他の研究者の結果 0.21% と良く一致する。然し乍ら、溫度上昇に伴ふ酸素溶解度の増加の割合は、C. H. Hertý 及びその共同研究者<sup>1)</sup> の示す如き、直線ではない。(1) 式に示す如き曲線となるに依て、溫度と酸素溶解度との關係を求めると、第 2 表に示す値となる。

第 2 表 熔融せる純鐵の FeO 滓の下に於ける酸素飽和溶解度

溫度°C	1517	1550	1600	1650	1700	1800	1900	2000
酸素量 [O] <sub>2</sub> 重量%	0.209	0.239	0.291	0.349	0.416	0.574	0.771	1.009

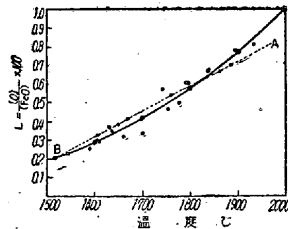
2000° の値は外挿値を示すが、眞の値に近いものと判斷せられる。

従來の Fe-O 系狀態圖に依ると、熔融狀態に於て酸素を飽和せ

る熔鐵と、熔融せる FeO 相とは、2 液相が共存し、凝固に際しては偏晶反應に依り、熔鐵より鐵を晶出し、熔融せる FeO を分離する。

又熔融狀態に於て更に溫度を上昇せしむるときは、熔鐵と熔融 FeO との相互溶解度を増して或溫度に於ては均一相となると考へられる。かかる相互溶解度の變化は溫度に關して曲線的に増加する場合が多い。

第 5 圖は實驗結果より、分配恒數  $L = [O_2]/(FeO)$  を求め、溫



第 5 圖 分配恒數と溫度との關係

度によるその變化を圖示したものである。

VI 鐵中の溶解酸素量に及ぼす MgO の影響

實驗に際しマグネシヤ坩堝を使用したから、鋼滓中に多少 MgO の混入するのを免れなかつた。且溫度の上昇と共に MgO の量の増加する傾向があり、大體 1900° に於て 10~15% を吸収し、ために鋼滓中の FeO の量は 80~85% に低下した。故にかゝる MgO 量の増加が、熔鋼中の [O] の量に及ぼす影響を知る必要がある。

従來考へられてゐる様に、鐵中の酸素量 [O] が鋼滓中の (FeO) の量に比例するならば、鐵及び鋼滓間の酸素量の關係は理想溶液に於ける如く

$$L = [O]/(FeO)$$

となる。L の値は一定溫度に於ては一定の値を有す。第 5 圖に示す L の値はかかる假定の下に計算した結果を示す。今、實驗に依てこの事實を確めるために 1600° 附近に於ける、鐵中の酸素量と鋼滓中の (FeO) との關係を求めた。この場合鋼滓中の FeO 以外の成分は MgO であるに依て、この兩者の含有量と、鋼浴中の酸素量との關係を求めたのである。但し實驗に際し、溫度を正確に 1600° に一定することが出來ないによつて、1600° 附近の酸素増加率  $d[O]/dT$  を曲線より求め、この値を補正值として 1600° に於ける酸素量 [O] を求めた。

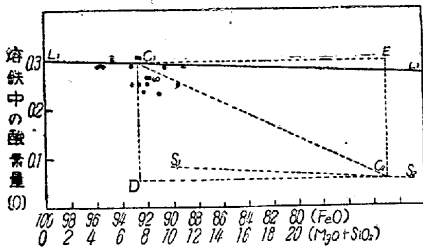
第 3 表 1600° に於ける熔鐵の酸素含有量 [O] と鋼滓中の (FeO) との關係

試料番號	溫度 °C	[O] %	1600° に對する補正值	1600° の [O] %	鋼滓分析			
					(FeO)	MgO	SiO <sub>2</sub>	MgO+SiO <sub>2</sub>
23	1616	0.305	-0.014	0.291	95.52	3.35	0.93	4.28
24	1616	0.264	-0.014	0.250	89.49	5.88	2.05	7.93
25	1627	0.256	-0.024	0.232	91.00	5.88	1.90	7.78
26	1604	0.292	+0.035	0.238	93.02	2.96	1.10	4.06
34	1650	0.350	-0.044	0.306	92.77	6.68	0.55	7.23
36	1645	0.215	+0.049	0.304	94.80	4.41	0.88	5.29
39	1693	0.233	+0.006	0.249	92.67	4.91	1.45	6.85
40	1604	0.264	-0.004	0.260	91.09	5.79	2.50	8.29
41	1604	0.265	-0.004	0.261	91.29	6.20	1.90	8.10
42	1610	0.293	-0.009	0.284	89.11	7.09	2.30	9.39

結果は第 3 表及び第 6 圖に示した。第 6 圖中直線  $L_1L_2$  は、(FeO) の活動係数が濃度に比例する場合の鋼浴中の酸素量の變化を示す

\*) この事實は後述 MgO の影響に於て實驗せられ、又 MgO を含む鋼滓に於て (O<sub>2</sub>) は (FeO) に比例することが實驗的に證明せられる。

6) 後章に説明せられる。



第6圖 熔鉄の酸素量 [O] と鋼滓中の (FeO) 及び (MgO) との関係  
鋼滓中の (FeO) 量の減少と共に鋼浴中の [O] 量は低下するが、低下する割合は (FeO) に比例するものと、更に少い値を示してゐるものとあるのである。換言すれば、鋼滓中の (FeO) の活動係数は

直線である。実験値は散在するも、大體の傾向は (FeO) の減少に従つて、[O] の實測値は、直線  $L_1L_2$  上にあるものと、これより低下する傾向を示してゐる一群とが存在する。即ち鋼滓中

がわかる。即ち MgO で薄められた FeO よりなる鋼滓にて覆はれた熔鋼中の酸素量は、略鋼滓中の FeO の量に比例するのである。

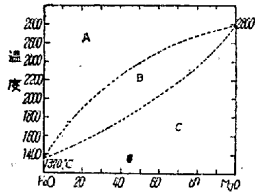
$$L = [O] \times 100 / (FeO')$$

に於ける比例恒数  $L$  はこの場合には、鋼滓中の純粹なる FeO と平衡を保つ熔鋼中の酸素含有量を示すことになる。故に眞の酸素の飽和溶解度は、第1表に示した所の酸素含有量の實測値より計算によつて求めることが出来る。第4圖曲線 EL はかくの如くにして得られた酸素含有量を示す曲線である。

F. Körber 及び W. Oelsen<sup>2)</sup> の値は第5圖直線 AB によつて示されてゐるが、ほぼ同一の傾向を有してゐる。

### VII 鐵の熔融點に及ぼす酸素の影響

前述の結果から、熔融鐵に於ける酸素の飽和溶解度が決定せられた。鐵に酸素が溶解すると熔融點が降下することは、Tritton 及び Han'on<sup>3)</sup> によつて報告せられてゐる。これに依れば、酸素量 0.2% に於て約 11° 降下してゐる。極めて僅少な温度降下であるが、鐵が凝固する場合、酸素含量と密接な關係を有するから、著者は、更に精密に凝固温度の測定を行つた。即ち、タンマン管中に、40~50 の試料をとり、これを水素氣流中で溶解し、これに種々の割合に  $Fe_2O_3$  を添加し、熱分析を行つた。第4表はこれらの試料の凝固温度  $A$ 、變態點と、熔鐵並びに凝固した鐵中の酸素含有量を示す。



A: 液相  
B: マグネシオヴスタイト液相  
C: マグネシオヴスタイト固溶體  
第7圖 FeO~MgO 状態圖  
(L. Bowen, F. Schairer による)

FeO の濃度に比例しない一群があると云ふことが出来る。然しその程度は、この実験結果のみに就ては正確に判断出来ない。即ち FeO と MgO とよりなる鋼滓は MgO の増加と共に凝固點は急激に上昇し、又凝固範圍が廣くなることは、第7圖 FeO-MgO 系状態圖<sup>4)</sup> に就て知られる。

これに依て見れば 1600° に於ては MgO 8% 以下の鋼滓は完全なる融體であるが、それ以上 MgO を含む時は半融状態となり、更に MgO が増加すれば、固體のマグネシオヴスタイトとなるに依て、鋼滓は固態となる。従てかかる鋼滓にて覆れた純鐵中の酸素は、鋼滓が完全なる融體の場合とは異なる筈である。

第6圖の直線  $L_1L_2$  は、鋼滓が完全なる融體である場合の鋼浴中の酸素量を示す直線である。然るに MgO 含有量は第7圖に示す如く、8% 以上に到れば一部分固體となるから、鋼浴中の酸素含有量は減少を始め、次第に固體の鋼滓に對する鋼浴中の酸素量に迄減少する。第6圖  $S_1S_2$  は固體の鋼滓に對する酸素量を推定せる直線である。従て 1600° に於て MgO を 28% 含む鋼滓は固體であるによつて、この場合 [O] の値は  $O_2$  に移動する。実験値の酸素量が、直線  $L_1L_2$  の下方にあるものは、MgO の増加によつて鋼滓が完全なる融體でなくなつた場合に相當するものと考へらる。従つて鋼浴中の酸素量も鋼滓中の MgO が増すに従て減少し、遂に直線  $S_1S_2$  に減少するであらう。

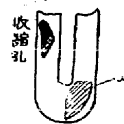
鋼滓中の MgO が 8% 以上に増加する時は、鋼浴中の酸素量が急激に減少するのは以上の理由に依るものと考へられる。又、温度の上昇と共に、鋼浴中の MgO の量は増加する。MgO の最も多いものは第1表に示す如く 1791° で 12%、1862° で 14.27% を示してゐる。第7圖の状態圖に於ける液相線と略一致してゐるのは、この値迄 MgO は FeO 中に容易に溶解することを示すものである。液相線の濃度に達すると、坩堝と接觸する所の FeO よりなる鋼滓は半融状態となるによつて、坩堝の MgO が鋼滓中への溶解は進行し難くなる。従つて MgO の濃度はこれ以上増加し難い。

然し乍ら第2表及び第6圖に示す結果より、鋼滓が完全に熔融せる場合には、熔鋼中の酸素量は大體直線  $L_1L_2$  の上にあること

第4表 鐵の凝固點及び  $A$  點と酸素含有量との關係

試料番號	凝固温度 °C	$A$ 變態 °C	熔鐵中の [O] %	凝固せる鐵中の [O <sub>2</sub> ] %
73	1525	1410	—	0.018
74	1523	1400	—	0.027
75	1521	1406	—	0.025
77	1520	1400	—	0.063
78	1517	1390	0.25	0.094
98	1518	1398	0.182	0.077
99	1521	1406	0.088	0.037
100	1530	1411	0.030	0.016

試料 73, 74, 75, 77, では、熔鐵中の酸素含有量は測定されなかつた。然し実験結果に就て見れば、添加した  $Fe_2O_3$  の量に比して凝固した鐵中の酸素含有量が極めて少なかつたに依て、78, 98, 99, 100 の試料に就ては、酸素を添加したのち、先づ熔鐵中より細い急冷試料を採取して酸素分析を行ひ、凝固せる後の酸素含有



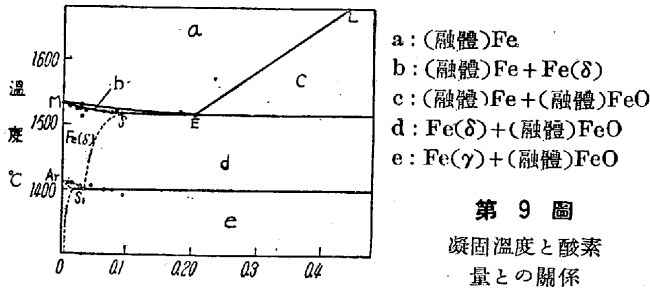
a: 試料採取位置  
第8圖 タンマン管による試料の分析試料採取位置

量と比較した。凝固せる試料の酸素分析試料採取位置は、第8圖に示す。

第4表の結果を見るに、熔融鐵中の酸素量即ち急冷試料の分析値は、凝固せる試料中の酸素量に比して何れも高い値を示してゐる。極端な例として、酸素にて飽和してゐる熔融鐵を緩かに冷却した場合には、凝固せる鐵中には 0.090% 内外の酸素量を示すに過ぎない。

今試みに凝固温度と、酸素量との關係に就て見れば、第9圖に示す如く、何れの試料に就ても酸素量が増加すれば、凝固温度はや

や低下してゐる。酸素を飽和せる試料は、1517°を示してゐる。今試料が凝固するに當り最初に晶出する結晶は、固相線の示す酸素量を有する鐵であるから、試料採取位置より考察して、凝固せる試料の酸素含有量は、固相線の示す値を有するものと考へられる。従つて、今凝固試料の温度と酸素含有量との關係を示す曲線

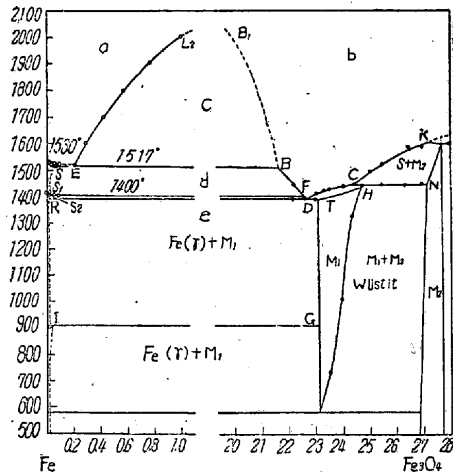


MS を引き、又酸素の飽和溶解度曲線と、1517°の水平線との交点 E を求め、急冷試料による熔鐵中の酸素量と凝固温度との關係を示す所の曲線 ME を引く。かくすることに依て、酸素を飽和しない熔鐵の液相線及び固相線を求めることが出来る。従つて S は 1517°に於ける δ 鐵の酸素の飽和溶解度に近い値を示すことになる。

即ち、第 9 圖は Fe-O 2 元系平衡状態圖の鐵の凝固點附近を示すものである。こゝに Fe-O 2 元系に於ては、鐵と共存すべき酸化鐵の比重が鐵に比して軽いから、凝固する際に 2 相の分離が起るために、平衡状態圖として判断する場合に特別の條件を考慮しなければならない。酸化鐵の分離に就ては後章に詳述することとする。

VIII Fe-O 系平衡状態圖

第 10 圖は以上の結果を綜合して構成したる Fe-O 系平衡状態圖を示す。



○ 矢島 ● R.Vogel, E. Martin  
a: (融體)Fe b: (融體)FeO  
c: (融體)Fe+(融體)FeO  
d: Fe(δ)+(融體)FeO e: Fe(γ)+(融體)FeO

第 10 圖 Fe-O 系平衡状態圖

- 1) EL<sub>2</sub>; (融體)Fe → (融體)FeO
- 2) EL<sub>1</sub>; (融體)Fe → Fe(δ) (始)
- 3) SL<sub>1</sub>; (融體)Fe → Fe(δ) (終)
- 4) SS<sub>1</sub>; Fe(δ) → (融體)FeO
- 5) BB<sub>1</sub>; (融體)FeO → (融體)Fe
- 6) BF; (融體)FeO → Fe(δ)

Fe 側は著者の實驗結果で、FeO 側は R. Vogel 及び E. Martin<sup>5)</sup>の實驗結果である。これは著者の FeO 滓の觀察とよく一致したので、FeO 側はこれを採用した。主として高温度に於ける曲線及び界域に就て述べれば次の如くである。

一變系反應  
(曲線)

- 7) FD; (融體)FeO → Fe(γ)
- 8) CF; (融體)FeO → FeO(結晶)
- 9) CK; (融體)FeO → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(結晶)

又不變系反應に就ては

- 1) SEB 偏晶反應 1517°C  
(融體)Fe → Fe(δ)+(融體)FeO  
E 點: O<sub>2</sub>=0.209%  
S 點: O<sub>2</sub>=0.09%  
B 點: O<sub>2</sub>=約 21%
- 2) S<sub>2</sub>S<sub>1</sub>F 再融反應 1400°C  
Fe(δ) → Fe(γ)+(融體)FeO  
S<sub>1</sub> 點: O<sub>2</sub>=0.034%  
S<sub>2</sub> 點: O<sub>2</sub>=0.01% 以下  
F 點: O<sub>2</sub>=22.5
- 3) RDJ 共晶反應 1380°  
(融體)FeO → Fe(γ)+FeO  
R: O<sub>2</sub>=不明 0.01% 以下  
D: O<sub>2</sub>=22.7  
J: O<sub>2</sub>=23.1

右各界域に就て説明すれば次の如くである。

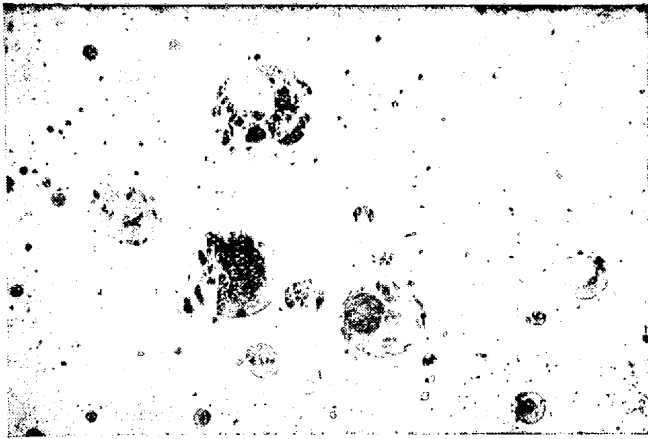
- 1) 界域 EL<sub>2</sub>-B<sub>1</sub>B  
熔融せる鐵と熔融せる FeO とが、2 相共存する範圍で温度の變化に従ひ、熔融鐵中の FeO の溶解度は EL<sub>2</sub> に沿ふて變化し、熔融 FeO 中の Fe の溶解度は、B<sub>1</sub>B に沿ふて變化する。B<sub>1</sub>B は大體點線に示す如くであるが明確でない。
  - 2) 界域 L<sub>1</sub>EL<sub>1</sub>  
熔融鐵中に酸素は全部溶解せる單一相
  - 3) 界域 EL<sub>1</sub>S  
熔融鐵と酸素を含む δ 鐵が共存する。
  - 4) 界域 SS<sub>1</sub>FB  
酸素を含む δ 鐵と熔融せる FeO が共存する。
  - 5) 界域 S<sub>1</sub>R DF  
酸素を含む γ 鐵と熔融せる FeO が共存する。
  - 6) 界域 DRIG  
FeO と酸素を含む γ 鐵が共存する。
- この状態圖に依るときは、酸素を含有する熔鐵の凝固に際して起る諸現象並に凝固後の顯微鏡組織を明瞭に説明することが出来る。

IX 熔鐵の凝固に際しておこる酸素の分離

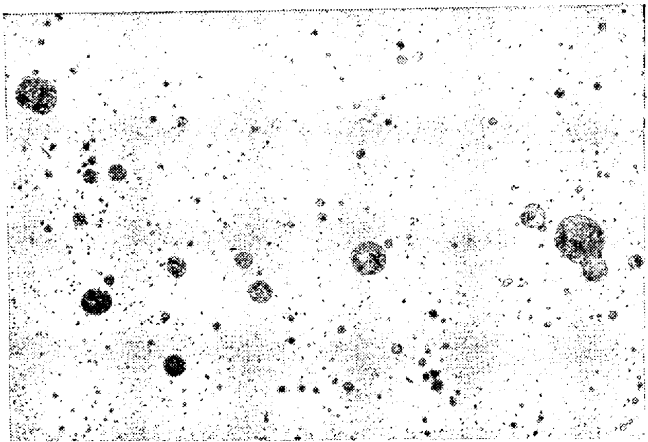
前述の如く高温度に於ける熔鐵は多量の酸素を溶解してゐるが、温度が降下すれば溶解度の減少に伴ひ過飽和に達し、酸化物が遊離する。これは水中の油滴の様に、溶鐵の中に懸垂してゐるが、次第に比重の相違に依て上方に浮び上り、鋼滓となつて分離する。

酸素分析を行ふ試料を採取するに當りては、高温度に於て酸素を含有せる儘室温迄持來す必要があるに因て、冷却の途中酸素が分離せない様速に冷却し、完全に凝固せしめねばならぬ。従つて試料採取には急冷のため銅型を用ひた。

銅型甲は、試料採取部分は丸 10mm の圓筒であり、銅型乙は、平 4×10mm の扁平状である。この兩者の試料中に於ける酸化鐵



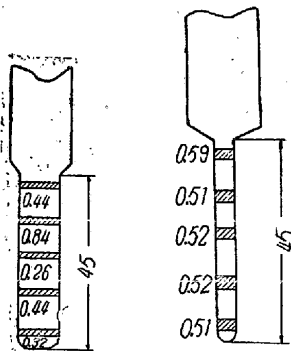
寫眞 1 銅型甲, 丸 10mm 試料中の FeO 滴粒の分離状況 ×100



寫眞 2 銅型乙, 平 4×10mm 試料中の FeO 滴粒の分離状況 ×100

の分離状況は、寫眞 1, 2 に示した。

これに依れば、扁平なる銅型に注入した試料は、寫眞 2 に示す如く微細な粒状酸化物が平均に分布して居るが、丸 10mm 銅型甲に注入せる試料は、寫眞 1 に示す如く一層大なる酸化鐵の粒を生じてゐる。これは冷却速度がやゝ遅いため分離した微粒が一部凝集したものである。



第 11 圖

第 12 圖

銅型甲丸 10mm 試料中の酸素分布  
銅型乙平 4×10mm 試料中の酸素分布

採取試料の位置による酸素分析値の變化に就て見れば、第 11 圖に示す如く、試料第 21 の銅型甲に注入せるものは、試料 5ヶ所の分析結果は相當著しい相違を示してゐるが、その平均値は、ほぼ正しい値を示してゐる。第 4 圖中□印はこの結果を示した。

(試料第 21, 注入溫度 1774°C 銅滓中の (FeO) 88.62%)

これは、試料中に於ける酸化物の分布は部分により不均一となつたが、全體から見れば、未だ酸化鐵の浮上分離は行はれてゐないことを示すものである。

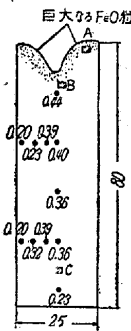
これに反して銅型乙、平 4×10mm の試料は、第 12 圖に示す如く、各所共ほぼ同一の分析結果を示す。これは試料中に於て酸化鐵の移動が行はれてゐない證據である。因て本實驗に於ては、

注入試料は總て銅型乙に依て採取した、又、内徑 6mm の銅管を用ひ熔鐵を吸引して試料を採取したが、これに依れば、鑄型に注入する迄の冷却に依る酸素の分離も、又その後の冷却に依る酸化物の移動も行はれてゐない。

第 12 以下の試料は、銅浴より直接吸ひ上げたものである。かかる試料による結果は第 4 圖に示されてゐる如く、分析上の誤差が非常に少い。

以上の實驗結果に依て知られる如く、酸素を含む熔鐵はその儘酸素を溶解した状態で凝固せしめることは不可能であつて、如何に速かに冷却しても顯微鏡的酸化物の分離が起る。從て顯微鏡に依て明瞭に認めることが出来る。銅型丸 10mm の試料に於ても、多少上方に向ひ分離移動が起り始めて居る。從つて冷却速度が更に遅くなれば、酸化鐵が上方へ向つて浮き上り、酸化物の分離が著しくなる。

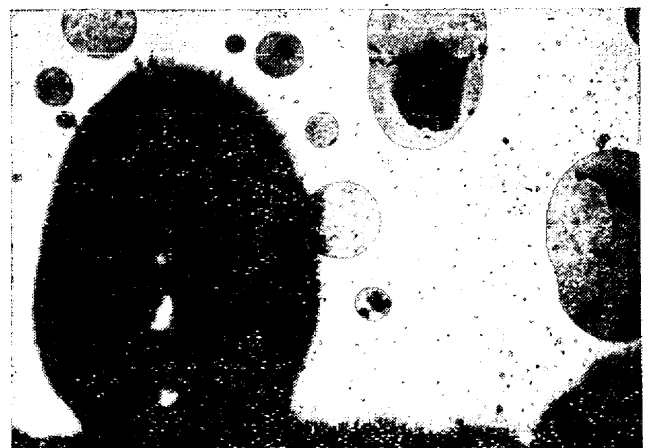
同様の熔鐵試料を、角 25mm 鐵型に鑄入すると、明かにこの現象を見ることが出来る。即ち試料第 21 角 25mm 試料は 1774°C より、酸素の飽和せる試料を角 25mm 鐵型に注入したものであるが、かかる鑄塊に於ては、冷却凝固に際して酸化鐵よりなる銅滓は次第に凝集して浮上り、上方に分離する。



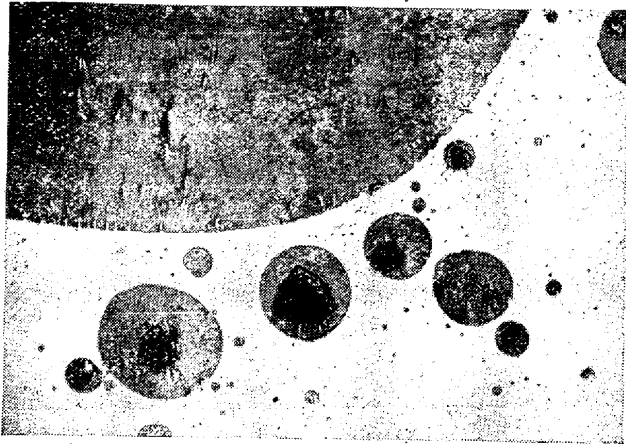
第 13 圖 角 25mm 鑄型に注入せる試料中の酸素分布試料採取位置及び酸素量を示す

從つて酸素分布は第 13 圖に示す如く、外側は 0.205% であり、内部に向つて増加する。又中心部の濃度は上部に到るに從て増加して、上面には更に多くの酸化鐵が集積して居る。即ち鑄入せる熔鐵中の酸素量は 0.461% であるに拘らず、外周の急冷部分は略 0.20% である。これに依て見れば、熔鐵を冷却するときは、外周より凝固を始め、熔鐵より分離した鐵の結晶は外周より成長して内部に向つて進むに因て、酸素を溶解せる鐵

は晶出する鐵の結晶に押しやられて中央に移動し、急冷部分は 0.2% の偏晶組成を示すのである。(VIII Fe-O 系平衡状態圖の項参照)又、酸素含有量の變化が外側より内部に、又下方より上方に次第に増加せる狀況より見て、上部に酸素量の高いのは注入に際して巻き込まれたものでないことがわかる。かかる角 25mm



寫眞 3 角 25mm 鑄塊の上部に浮上せる FeO 滴粒が滞留したるもの × 100



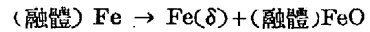
寫眞4 角 25mm 鑄塊收縮孔下部の FeO 滴粒 × 100

鑄塊の、注入より凝固終了迄の時間は約 5s であつて、その間に熔鐵より分離した FeO 滴粒の分離上昇する狀況は寫眞 3, 4, 5 に示される。寫眞 3 は第 13 圖中 A の位置を撮影したもので、下方より上昇した FeO 滴粒は、上方の凝固せる皮膜の下に集中して、寫眞に見る様に大きい粒が多量に存在する。寫眞 4 は第 10 圖中の B の位置即ち收縮孔の下部を撮影したもので、收縮孔中には、先に分離した鋼滓が存在し、鐵の中には上昇中の FeO の滴粒が捕捉せられてゐる。又、寫眞 5 は、鑄塊下部であるから、大きい FeO はなく、FeO の小粒のみが存在する。

更に冷却速度が遅いときは、凝固時間が更に延長せられるため酸素分離が更に完全に起る。

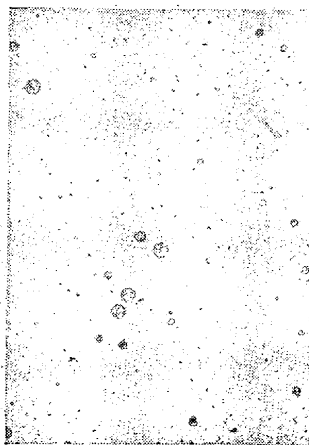
第 14 圖は爐冷せる重量 300g の鑄塊の内部に於ける酸素含有量を示したものである。角 25mm 鑄塊と比較すると、酸素含有量は更に低下してゐる。顯微鏡的にも、寫眞 6, 7 に示す如く、微細なる FeO 粒のみで、大なる FeO 滴粒は、上部に僅かに存在するに過ぎない。下部は第 10 圖に於ける偏晶組成 0.2% よりも更に低い酸素量を示す。即ち先に冷却する外側及び下部は純鐵に近い結晶を析出し、FeO を上部又は内部へ押しやるために、FeO の量が偏晶組成よりも少ないのであると考えられる。

ここに注意すべきは、Fe-O 系の偏晶反應は鐵の凝固點に於て起り、その時の鐵の酸素含有量は 0.20% 附近にあることは、前に述べた實驗に依ても知られる所である。その場合の反應は



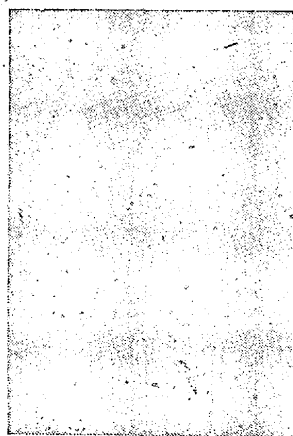
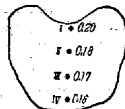
なる變化で、全部凝固が終るまで一定の温度を保つ筈である。即ち酸素を溶解せる熔融鐵は、鐵の結晶を析出すると同時に FeO 融體が新しく生成せられる。かくして析出した FeO が全部鐵中に残存すれば、凝固した鐵中に 0.21% の酸素を含有する筈である。然るに實驗結果に就て見れば、冷却速度が遅くなるに従つて、酸素含有量が次第に低下し、前に述べた爐冷試料の下部に就ては 0.16% を含有するに過ぎない。更に冷却速度が緩かになると、凝固に際して起る酸素分離は更に甚しく、熔融状態で 0.21% の酸素を含む鐵も凝固せる後は、約 0.09% の酸素を含むに過ぎない。これは第 VII 章の實驗結果に於て見られる通りである。かゝる試料の顯微鏡組織を見れば、結晶の中央には殆ど酸化物が認められず、結晶周邊に少量の酸化物が網狀に存在する。その理由は次の如く説明出来る。即ち熔融状態に於て 0.21% の酸素を含む試料が凝固するに際し、その量が少ければ偏晶温度で一時に凝固し、一様に 0.21% の酸素を含有する鋼塊となる筈であるが、熔鐵の量多きときは、周邊より次第に冷却し、偏晶反應(融體  $\rightarrow$   $\delta$  鐵 + FeO) に依て酸素量 0.21% よりも少い鐵を晶出し、FeO を生じ、分離浮上するため大部分は酸素を固溶する  $\delta$  鐵の結晶となり、酸化物が多少結晶粒界に残存するに過ぎないのである。従つて結晶した試料中の酸素量は、熔鐵の酸素含有量に比して少いことがわかる。而して酸化鐵の分離が完全に起るとすれば、結晶中の酸素は  $\delta$  鐵の酸素の飽和溶解量を示すこととなる。實際には結晶粒界に多少酸化物が残存するから、全酸素量は  $\delta$  鐵の飽和溶解度よりやや多い値を示してゐる。而して大體  $\delta$  鐵の飽和溶解度に近い値を示してゐるものと考へられるによつて、第 4 表に示す如く、S 點が決定せられた。

熔鐵の酸素量が 0.21% 以下の場合に於ても第 4 表に示す如く、凝固試料の酸素量は減少してゐる。その理由は即ち 0.21% 以下の熔鐵と雖も凝固に當つて酸素量の減少が起るのは、冷却速度が遅い場合には微量の酸素を溶解せる  $\delta$  鐵が晶出し、熔鐵は次第に酸素含量を増し偏晶温度に達して 0.21%  $\text{O}_2$  となり第 10 圖 S 點に相當する  $\delta$  鐵の晶出に従ひ、FeO が分離浮上するためである。第 4 表の結果は、タンマン爐中で緩冷した試料であるから酸化物分離の著しき場合を示してゐる。即ち第 9 圖中の曲線 SM は、この値を示してゐる。これは  $\delta$  鐵の酸素溶解度に近い値を示

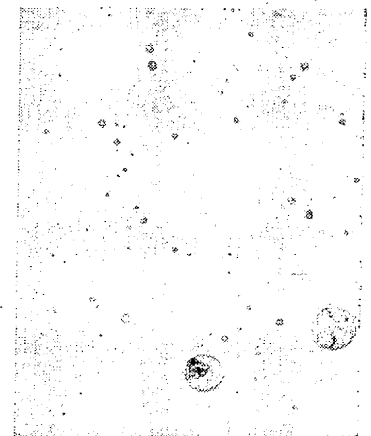


寫眞 5 角 25mm 鑄塊下部に FeO 小粒のみ残留せるもの

第 14 圖 爐冷せる鑄塊



寫眞 6 爐冷試料鋼塊上部に残存せる FeO 滴粒 × 100

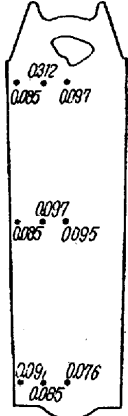


寫眞 7 鋼塊中央部の狀況 FeO 粒は微細なるもののみ存在する × 100

してみると見て差支へない。

### X 20kg 鋼塊に於ける酸素分布量

今高周波電氣爐に於て電解鐵を 20kg 溶解し、これに酸素を飽和せしめて、1610°より金型に注入した。この断面の酸素含有量は第 15 圖に示される。



第 15 圖 20kg 鋼塊中の酸素分布

即ち大部分は酸素含有量低く、FeO の滴粒を含まないで一様に擴つてゐる。これは凝固の際、結晶が外部より成長するに従ひ、熔鐵中の酸素量が増し FeO は析出分離したものである。

又、凝固せる鋼塊中の酸素含有量は、ほぼ第 10 圖 S 點に一致する。即ち結晶が一方より逐次成長する場合に於て、結晶中の酸素含有量は、 $\delta$  鐵に於ける飽和點に相當する酸素溶解度を示すことになる。然し凝固が進行すれば、結晶粒界の母液中の酸化鐵は、分離上昇しないで偏晶組織を示すことになる。これは顯微鏡に依て認められる。偏晶組織は、冷却が速かなれば廣範圍に現れる。寫眞 5 及び 7 を比較すれば、寫眞 5 は殆ど全面に偏晶組織を示し、寫眞 7 は純鐵の初品の周圍に偏晶組織が認められる。酸素量も低い値を示してゐる。

外部より逐次結晶が成長する場合、即ち鋼の凝固する場合の如く、柱狀晶の發達が著しい場合は、純鐵の結晶は大きく成長して、偏晶組織は結晶粒界の一部分に存在する。従つて酸素含有量は低下し、約 0.09% となり、凝固途中 FeO の分離が起きてゐることがわかる。然し完全に分離するのではなく、偏晶 FeO の一部を結晶粒界に残存せしめてゐるのであるから、0.09% なる酸素量は、嚴密には純鐵の結晶の 1517° に於ける酸素溶解度を示さないで、これよりやゝ高い値を示してゐる。唯凝固に際して残存する酸素の最低の極限值を示すものであると考へられる。

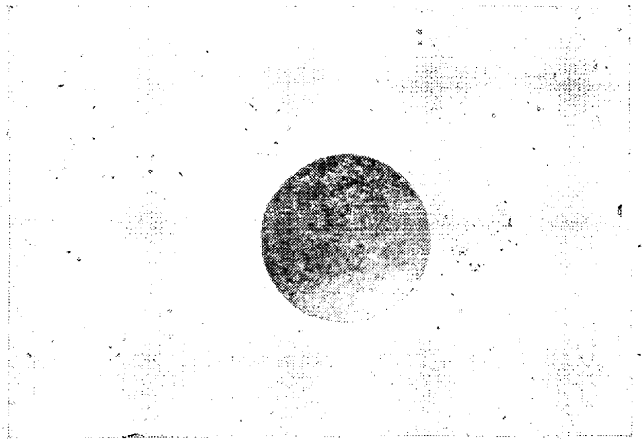
これは大鋼塊に於ても同様である。アームコ鐵の酸素含有量は常に 0.095% 内外を示してゐることは、前述の理由で説明出来る。即ち酸素を飽和せる鐵を最も緩かに冷却した場合に於ても、その酸素含有量は S 點よりも減少することはない。

これは、鋼塊の凝固する場合最も重要なことで S 點の酸素量は以上の實驗より約 0.090% である。

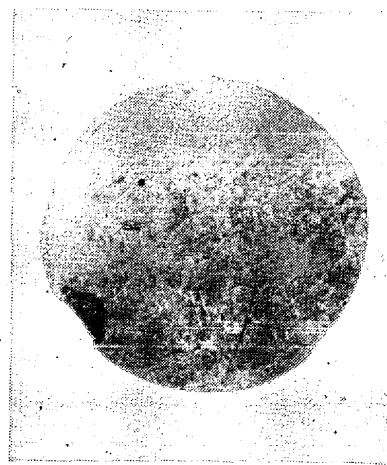
尚、冷却速度が遅い時は凝固後  $\delta$  鐵中に溶解せる酸素は、溫度降下と共に析出する筈であるが、20kg 鋼塊に於ては、顯微鏡 F に認められない。 $\delta$  鐵の飽和溶解度の溫度に依る變化は、未だ十分明かでない。 $\delta$  鐵の酸素飽和溶解量を求めることは出来なかつた

が、A<sub>4</sub> 變態は第 4 表に示すが如く、酸素が加はると少しくその溫度が降下するに因て、 $\delta$  相は共析變化に依て、 $\gamma$  相と FeO に分解すると考へ第 9 圖の如く想定した。固體の鐵と酸素の關係に就ては尙研究の餘地がある。

又 20kg 鋼塊中の酸化鐵の滴粒に就て見ると、偏晶組織中の小



寫眞 8 20kg 鋼塊中の FeO 滴粒 × 100



寫眞 9 20kg 鋼塊中の FeO 滴粒 × 100

さい FeO と、鋼塊の所に存在するやゝ大きい FeO の滴粒より成つてゐて、この中間に位する様な大きさのものは發見されない。(寫眞 8, 9) これは凝固前に分離析出する FeO は浮上るためである。又 0.2% 以下の低酸素熔鐵を冷却するときは、初品として  $\delta$  鐵を晶出し、熔鐵は次第に酸素含有量を増し 0.2% に達して偏晶反應を起

す。因て寫眞 7 に示すが如く、初晶  $\delta$  鐵と偏晶組織を示すのである。冷却が緩かな場合には  $\delta$  晶の範圍は廣く、偏晶組織の範圍は狭くなり、それだけ酸素は多く分離する。

かゝる變化は著者が前報<sup>10)</sup>に述べた。鋼塊脱酸の最も簡單明瞭なる一例を示すもので、鋼塊脱酸の基本形式が、酸素を含む 20kg 鋼塊に於て既に認められることを示すものである。

即ち 20kg 鋼塊に於て、酸素分離即ち脱酸の様式を一瞥するに

1. 爐内に於ては熔鐵は十分に酸素を飽和した状態にある。
2. 冷却脱酸。熔融せる鐵を爐より出して鑄型に注入すると共に、熔融せる鐵の中から溫度降下に伴つて FeO の滴粒が析出する。これは第 13 圖の試料及び寫眞 3, 4, 5 に見られる。20kg 鋼塊に於ける冷却速度は、角 25mm 鋼塊より遙に遅いに依て、熔鐵は完全に FeO を分離して、 $O_2=0.21\%$  即ち E 點の酸素含有量を示すに到る。
3. 鋼塊脱酸。E 點に到達した熔鐵は、鑄型内で外部から徐々に凝固を開始する。この場合全部が一時に凝固すれば、全部が偏晶組織となる筈であるが、緩冷されるときは、先づ 0.090



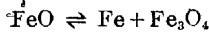
% 即ちS點の酸素含有量を有するδ鐵が析出し、熔鐵中の酸素は、過飽和となるから、直ちに FeO の滴粒を生じ分離して浮上する。この FeO 滴粒の集合及び上昇分離は、甚だ速かであるに依て大部分は分離するが、殘餘の酸素はδ鐵の間に偏晶反應を起すのである。故に結晶に引懸つて鋼塊内に殘存せる大なる非金属介在物は、凝固前高温度に於て熔鐵より分離したものが、又は凝固途中引懸つた酸化物が、分離すべき酸化物を吸収して大きくなつたものである。20kg 鋼塊中大きいもの直径は 1mm に達するものがある。

かくして、冷却速度が遅い時は鋼塊の大部分は、S 點の酸素量を含んだδ鐵となつて凝固を終る。又、固溶體となつた酸素は温度降下と共に結晶粒界に析出して 5~10μ の小さな非金属介在物となる。

かくの如く、鋼塊内の酸素の分離状況は、FeO 系状態圖、特に高温度に於ける鐵對する酸素の溶解度曲線から明瞭に説明することが出来る。又、先に述べた FeO 滴粒の分離上昇する速さはかなり大きい。従つて殘留する FeO 滴粒は、丸 10mm 或は角 25mm 程度の鋼塊に於ては、かなり殘存して、その分離状況に著しい變化を見せるが、20kg 鋼塊となれば、緩冷されるために、ほぼ一定の状態即ち平衡状態に近い値をとつてゐる。この事實は大鋼塊となつて冷却速度が更に緩になつても同様である。従つてかかる FeO 滴粒の分離は 20kg 鋼塊も 1t 鋼塊も同様に考へることが出来る。

### XI 鋼滓 FeO の顯微鏡組織

熔融状態に於て鐵と平衡する鋼滓 FeO の顯微鏡組織に就ては種々の研究がある。H. Schenck 及び E. Hengler<sup>11)</sup> の報告に依れば、凝固せる Wüstit は温度降下と共に



なる變化を行ふと云ふ。又 Fritz Kang 及び Erich Scheil<sup>12)</sup> はトーマス鋼滓に於て、鋼滓中の鐵粒を顯微鏡的に認め、これを上記反應の生成物であると述べてゐる。

又 Rohsenhein, Tritton, Hanson<sup>9)</sup> は凝固後の FeO 相に就て大略の説明を與へてゐる。

著者は本實驗に於ても、FeO 滓中に同様の鐵粒の存在することを認めた。即ち 1727° より急冷した鋼滓中には、寫眞 10~11 に

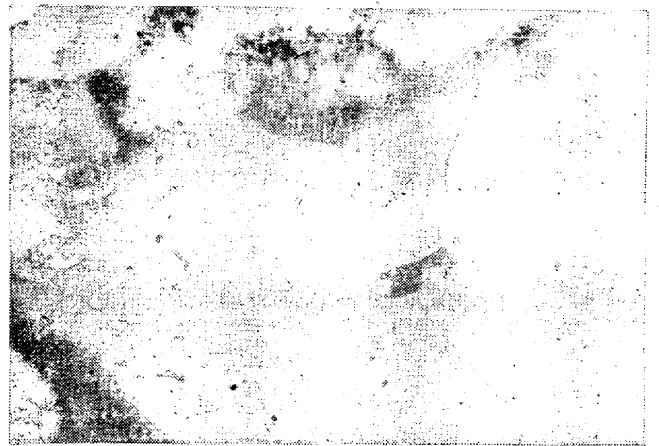


寫眞 10 FeO 鋼滓中の鐵粒 1720°C より急冷せるもの×100

示す如き FeO よりなる鋼滓中に鐵粒が存在する。鋼滓の組成は

試料 FeO SiO<sub>2</sub> MgO  
第28.S 95.17 0.70 1.85

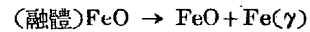
であり、殆ど純粹の FeO より成るものである。組織中には少量の共晶組成を認めるが鐵と FeO 以外に、その分離に依て生じたと考へらるべき他の相が存在しないに依て、大きい丸い鐵粒は FeO の分解に依るものとは考へられない。これは高温度に於て熔融せる FeO から温度降下に伴



寫眞 11 FeO 鋼滓中の鐵粒及び Fe-FeO の共晶組織 ×500

つて析出した鐵粒で、高い温度で熔融状態に於て分離したため丸い粒となつたのであると考へらる。

又、鐵粒の他に、共晶として析出した鐵の小粒が存在する。これは FeO に富む融體が、凝固の際



なる共晶反應に依て生じたものであらう。

即ち熔融状態に於ては、鐵と FeO 滓とは 2 相となつて共存するが、比重の差により重い鐵は下層に、軽い FeO は上層に分れ、鐵の中には FeO が溶解し、FeO の中には鐵が溶解して互に平衡を保つ。従つて冷却に際して鐵の中からは FeO が析出して上昇し、FeO の中から鐵が析出して降下する。この關係は、水とベンゾールを混合するとき、常温に於ては 2 層に分れて存在するが、これを熱すると水はベンゾール中に、又ベンゾールは水中に溶解し遂に均一溶液となる。次にこれを冷却すれば、溶解度の變化により共晶 2 相に分離し、微粒のため白濁となる。而して水とベンゾールは比重差が少いから、この白濁は容易に消失しないが、鐵と FeO の場合は比重差が大であるから、容易に分離して 2 層となるのである。

又鐵中に析出した FeO 滴粒の組織を見ると、寫眞 1 (丸 10mm 試料) 及び寫眞 2 (平 4×10mm 試料) に示すが如く、FeO 滴粒の中に白色の鐵が認められる。何れも分析の結果より判斷して、酸素分離を來してゐないによつて、注入直後に析出した滴粒は、全部試料中に殘存してゐる。

これらの FeO 滴粒も高温に於ては、その中に鐵を溶解し、温度降下に伴つて鐵の析出したものである。

然るに、角 25mm 試料中には、寫眞 3~5 に示すが如く、圓形の鐵粒を含んだ FeO 滴粒は存在しない。これは冷却速度が遅いため、高温に於て析出した FeO 滴粒は、凝固前に浮上分離し、試料中に殘存するものは、比較的低温に於て分離したか又は凝固に際して晶出した FeO 滴粒であるによつて、鐵を多量に溶解してゐない。従つて冷却に際しても鐵を析出しなかつたのである。但し寫眞 4 に見られる如く、大なる FeO 粒の周圍に析出せる鐵の微粒は、共晶反應(融體) FeO → Fe(γ)+FeO に依て生じたものであらう。

20kg 鋼塊に於ても同様であつて、寫眞 8, 9 に示すが如く、大なる FeO 滴粒の中に鐵粒は認められない。

これは 20kg 鋼塊に於ては、高温度に於て析出した FeO 滴粒、即ち冷却脱酸生成物は殆ど完全に分離してゐることを示すものである。

## XII 結 論

1) 高温度に於て熔融せる鐵と FeO よりなる鋼滓との關係を明かにした。熔融せる鐵は FeO 滓に覆はれてゐる場合平衡に近い酸素を吸収する。この場合の飽和溶解度が測定せられた。

2) 温度による溶解度の變化は一つの曲線となり Hertzy の結果の如き直線ではない。又、大部分 FeO よりなる鋼滓の下に於ても、鐵中の酸素溶解量は鋼滓中の FeO の割合に比例する。

3) 熱分析によつて酸素の少量を溶解せる鐵の凝固温度を測定し、又、前記熔鐵に於ける酸素の溶解度曲線の決定に依り、Fe'-O 状態圖を完成した。これに依て鋼塊及び鋼滓に起る種々の現象を説明し、又 FeO の分離状況を理論的に明かにした。

4) 酸素を多量に吸収した鐵が、冷却凝固するに當り、FeO を滴粒として分離する状況を明かにした。冷却速度が遅い場合は、酸素は殆ど完全に分離する。普通鋼塊中の FeO 滴粒は凝固に際して分離せるものである。

5) 熔融鐵と酸素吸収及び分離を三つの段階に分けて、これを脱酸の基本型式とした。

(i) 爐内脱酸。鋼滓中の FeO の量により決定する。

(ii) 冷却脱酸。酸素の飽和溶解度曲線に沿ふて起る。

(iii) 鋼塊脱酸。偏晶反應の進行に伴ひ、酸素含量少き δ 鐵を晶出し FeO を分離浮上す。

6) FeO 滓中にも鐵が溶解し、鋼滓の冷却と共に鐵を析出することを認めた。これより高温度から析出した FeO 滴粒中に鐵粒の存在する原因を説明した。

終りに臨み、本研究に就て御指導下さつた 社長渡邊博士並びに本多、村上兩先生に謝意を表す。

## 文 獻

- 1) C. H. Hertzy u. G. R. Fitterer: Min. Met. Bul. No. 34
- 2) F. Körber u. W. Oelsen: St. Ei. 52(1932) S 135/142
- 3) F. Kang u. F. Scheil: Arch. Eisenh. 12(1938/39)481/484
- 4) F. Körber u. W. Oelsen: Mt. K.-W. Inst. Eisenforsch. XIV (1932) 181~204
- 5) H. Schmidt u. H. Schweinitz: Mit. K.-W. Inst. Eisenforsch. 7 (1925) 99/104
- 6) 海野: 鐵と鋼 23 (1937) 644~55
- 7) N. L. Bowen u. F. F. Schairer: Amer. Jour. Sci [5] 29 (1935) 151~217
- 8) R. Vogel u. E. Martin: Arch. Eisenh. 6(1932/33)109/111
- 9) Kohsenhein, Tritton u. Hanson: Jour. Iron St. Inst. 110 (1924) 85/121
- 10) 矢島: Sci. Rep. Tohoku, Anniversary Volume to Prof. K. Honda, Oct. (1936) 581/603
- 11) H. Schenck u. E. Hengler: Arch. Eisenh. 5(1930/31) 209/214
- 12) F. Kanz. u. E. Scheil: Arch. Eisenh. 12(1938/39)481/484

# 鐵の新しき AN 變態に就て

(日本鐵鋼協會第 29 回 講演大會講演 昭 18. 4. 於東京)

早 矢 仕 功\*

## ON THE NEW TRANSFORMATION OF IRON AT 1137±4°C

Isawo Hayashi.

SYNOPSIS:—The author informed in 1941 of the discovery of a new transformation of iron at 1137±4°C by various chemical methods. The new transformation was confirmed in the present paper by the following two methods: (1) by the measurement of the vapour pressure of iron and (2) by the measurement of the thermoelectromotive force of Fe-Pt thermocouple.

## I 緒 言

著者は昭和 15 年高温度に於ける鐵の窒素吸着並に吸収に関する研究により、鐵の窒素吸着及び吸収量は 1100°C と 1150°C との間に於て飛躍的に増加することを發見し、尙、同年その研究を補足し、更に昭和 16 年 10<sup>-6</sup>mm Hg 程度の高真空にて、純鐵に對する炭素の溶解度を測定せるに、1133°C と 1142°C との間に於て、溶解度曲線に飛躍のあることを認めた<sup>1)</sup>。これらの事實より著者は、鐵は 1137±4°C に化學親和力に関する變態を有する

ものであると決定し、この變態は鐵の窒素吸着並に吸収の研究に依て初めて認知せられたので、その研究を記念するために、窒素の元素記號 N を採つて AN 點と命名した。

その後三島教授、相山氏<sup>2)</sup>は 1140°C 附近に於て、鐵の高温度酸化量の温度係數に飛躍的變化あることを認められた。

本論文は更に進んで、物理的の二つの方法に依て、即ち鐵の蒸氣壓及び Fe-Pt 熱電對の熱起電力の測定に依り、その變態の存在を確證せんとしたものである。

## II 各温度に於ける鐵の蒸發量測定

### 1. 供 試 材

<sup>1)</sup> 三島、相山: 鐵と鋼 29 (昭 18) 218

\* 北海道帝國大學工學部生産冶金工學科教室

<sup>1)</sup> 早矢仕: 鐵と鋼 26 (昭 15) 101

<sup>2)</sup> 早矢仕: 鐵と鋼 26 (昭 15) 884

<sup>3)</sup> 早矢仕: 鐵と鋼 27 (昭 16) 572