

非常に少ないのは特異なことである。この原因としては、合金と坩堝のヌレの減少または坩堝表面の組成変化による不活性化などが考えられる。

(c) Fe-Cr 合金

Fig. 4 に Fe-Cr(20%)合金の結果を示す。Fe-Cr合金は数時間の真空溶解により、Crの揮発によつてその含有量は10%以下に減少し、その平衡酸素量は約0.05%から約0.03%まで減少する。Fig. 4 からそのOはいずれの坩堝でも平衡酸素量以下であることが分る。マグネシア坩堝の場合にはO量はCr量の減少とともに減少するが、その含有量はアルミナ坩堝より高い。このことはマグネシア坩堝の分解が起り供給されたOはCrと平衡しながら減少して行くことを示しているが、平衡酸素量より低い値であるのは、マグネシア坩堝表面がCr酸化物の吸着によつて組成変化し、 $a_{Cr_2O_3} > 1$ の状態ではOが減少して行くと考えられる。またCr亜酸化物などによる揮発を示唆するものではなからうか。アルミナ坩堝におけるOの減少はH₂による予備還元で還元されなかつたCr酸化物の分離またはCr亜酸化物としての揮発などによると推定される。

(d) Fe-Mo 合金および Fe-W 合金

Fig. 5 はFe-Mo(10%)合金および Fe-W(10%)合金の結果を示す。坩堝との反応については両者ともほぼ同じ傾向を示しており、マグネシウム坩堝の分解速度も純鉄よりは相当遅いことが分る。これはCoの場合と同様になんらかの原因によつて坩堝の分解が抑制されるためと考えられる。

IV. 結 言

(1) 高濃度溶融鉄合金の減圧下における蒸発速度を単純な関係で表わすのは難しいが、 $y/a = 1 - (1-x/a)^\alpha$ なる形で与えられる α は比較的適合する。1600°Cの α

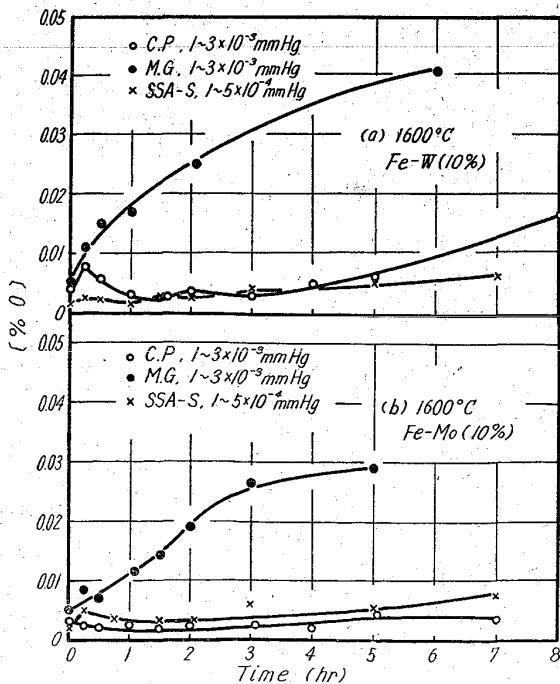


Fig. 5. Change of oxygen content in molten tungsten and iron-molybdenum in various crucibles.

は Fe-Ni 0.25, Fe-Co 0.7, Fe-Cr 5, Fe-Mo 0.78 と得られた。

(2) マグネシアおよびアルミナ坩堝と溶融鉄合金の相互反応は純鉄の場合と相当異なり、Niは坩堝の分解を助長する元素であり、Co, Mo, W, Crは抑制する元素である。

文 献

- 1) 郡司好喜, 秋田光政: 鉄と鋼, 48(1962), p. 1287
- 2) M. OLETTE: International Symposium on Physical Chemistry of Process Metallurgy, preprint. (1959年4月)
- 3) J. F. ELLIOTT & M. GLEISER: Thermochemistry of Steelmaking vol.
- 4) R. SPEISER, A. J. JACOBO & J. W. SPRETNAK: Trans. AIME, 215 (1959) 185

669.12:669.046.558.5
669.295:669.296
(105) 純鉄の脱酸におよぼす Ti, Zr の影響

No. 64267
(純鉄の研究—IV)
早稲田大学理工学部 77/8/20-18/5
工博 草川 隆次
〇大谷 利勝
Effect of Ti, Zr on the Deoxidation of Pure Iron.

(Study of pure iron—IV)

Dr. Takaji KUSAKAWA and Toshikatsu OTANI.

I. 緒 言

鋼の脱酸剤には前報でのべたように各種のものがある。その中から鉄と溶解度を持ち、比較的合金化しにくい Ti, Zr について、前報と同様大気溶解、取鍋脱酸を行なつて脱酸効果を比較検討した。これらの脱酸剤は酸化しやすく、また合金化しにくいいため、さらに真空溶解、炉内脱酸をも行なつてその効果も検討した。

II. 実験方法

鉄としては前報と同様純酸素転炉法によつて製造された転炉純鉄を用いた。

1. 大気溶解後取鍋脱酸した場合

溶解は高周波電気炉によりマグネシウム坩堝中で行ない、溶解量は10kgとした。溶落後溶鉄をマグネシアライニングした取鍋に受け、取鍋中で脱酸剤を添加し、定盤の上に純鉄の板を敷いたインゴットケースに注入した。脱酸剤の添加量は0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0%とした。出湯温度は1650~1670°C, 注入温度は1570~1600°Cとした。インゴットを上から約1/4の処で切断し、この面におけるリミングアクションを調べ、この面で外側より約1/3中心に入つた位置より試料を採取し脱酸元素を分析した。また同じ位置より採取した試料についてキャピラリートラップ法により酸素分析を行ない、全酸素量を求めた。残りの試料を鍛造し、(鍛造比約1/10)これについてJIS法に基いて非金属介在物検査を行なつた。

2. 真空溶解後炉内脱酸した場合

真空高周波電気炉によりマグネシアルツボ中で 15 kg の前記純鉄を溶解し、溶落後 10 min, $8 \sim 20 \times 10^{-3}$ mmHg 下で真空処理を行なった後、脱酸剤を炉内に添加し、添加後約 2 min 保持して大気溶解の場合と同様定盤の上に純鉄の板を敷いたインゴットケースに注入した。脱酸剤の添加量は大気溶解の場合と同様とした。真空処理温度、脱酸剤添加温度、注入温度はいずれも 1590~1610 °C である。試料の分析および非金属介在物検査の方法は大気溶解の場合と同様である。

III. 実験結果および考察

実験に供した純鉄の化学組成を Table 1 に示す。

脱酸剤の Ti および Zr としてはスポンジチタン (Ti > 99.5%) およびスポンジジルコン (Zr > 99.3%) を用いた。インゴットケースの定盤の上に純鉄板を敷いたのは注入の際の定盤の溶食と定盤からの C の浸入を防止するためである。なおこの問題については次報において検討している。

1. 大気溶解後取鍋脱酸した場合

1) 脱酸効果

Photo. 1 は大気溶解取鍋脱酸における Ti の脱酸効果を示すもので Ti の添加量および分析値、酸素量、インゴットの断面写真をまとめたものである。Ti は前報でのべた Al, Si, Mn, V に比して歩留は低いが脱酸効果は大で Al, Si の場合と同様キルドされたインゴットが得られた。インゴットの断面をみると Ti 添加 0.5% までは歩留が低い関係もあつてあまり変化がない。添加量 1.0% となると酸素量も 407 ppm に下り写真にみ

Table 1. Chemical composition of pure iron. (%)

C	Si	Mn	P	S
0.015	0.006	0.02	0.008	0.013

Cross section of ingot							
Ti (%)	Added	0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
	Analysis	—	0.011	0.023	0.041	0.052	0.251
O (ppm)		2210	1620	1510	1430	1390	407

Photo. 1. Effect of titanium on the deoxidation of pure iron. (air melt and ladle deoxidation)

Cross section of ingot							
Zr (%)	Added	0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
	Analysis	—	0.011	0.019	0.022	0.025	0.030
O (ppm)		2210	1980	1900	1920	1800	1630

Photo. 2. Effect of zirconium on the deoxidation of pure iron. (air melt and ladle deoxidation)

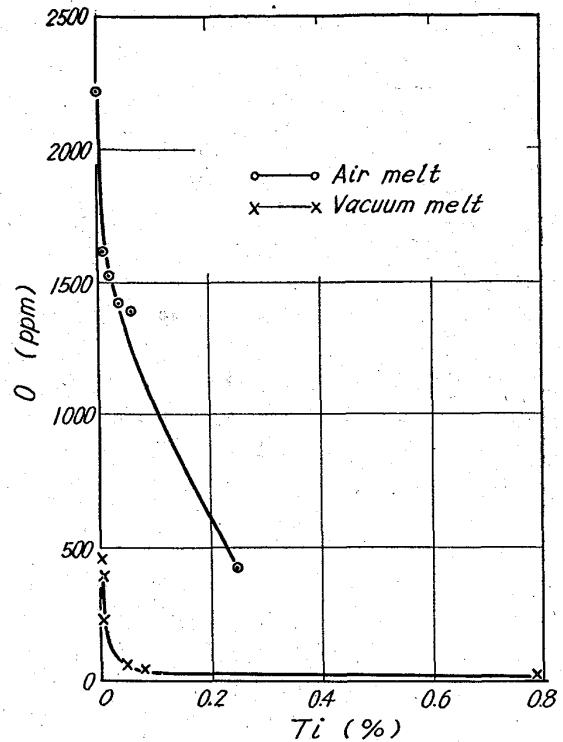


Fig. 1. Relation between titanium and oxygen in pure iron.

られるようにキルドされたインゴットが得られた。このパイプは深くインゴットの約 1/3 にまで達している。Ti 量と酸素量の関係を Fig. 1 中に示す。これを平衡計算値と比較してみると、同一 Ti 量に対して酸素量のはるかに大となっている。すなはち Chipman の計算によれば次のようになっている。

$$TiO_2 = Ti + 2O$$

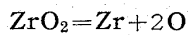
$$K_{Ti} = \frac{[\%Ti][\%O]^2}{[\%TiO_2]}$$

$$\log K_{Ti} = -33,830/T + 11.80$$

上式で 1600°C においては $K_{Ti} = 5 \times 10^{-7}$ となる。Ti = 0.1% の値を比較すると、計算に基づく平衡酸素量は約 24 ppm となる。Fig. 1 のグラフより求めた Ti = 0.1% に相当する酸素量は約 1100 ppm で平衡値よりはるかに大きい値となっている。また他の平衡に関する実測値も 50~100 ppm のものが多いのでこれと比較しても酸素量はかなり多い。

Photo. 2 は Zr の脱酸効果を示す。これに示すように Zr の歩留はきわめて低く、ほとんど合金化していない。インゴットの断面をみると、0.1~0.3% Zr の添加についてはその間にほとんど差は認

められない。0.5% Zr の添加によりインゴットの頭部はやや引けているがパイプは浅く写真に示した検査面に達していない。1.0% Zr の添加により引けは大きくなりこの写真においても中心部にパイプが認められる。しかしこのパイプは 1.0% Ti 添加の場合に比して小さくまた浅い。酸素量についてみると歩留が低いこともあつて同一添加量の他の脱酸剤と比較するとその脱酸効果は小さい。Zr を鉄に合金化させるには Zr を合金化して添加するとか、添加方法を変えるか、他の方法によるべきであろう。Zr 量と酸素量の関係を Fig. 2 中に示す。この値を他の元素の場合と比較することは含有量がきわめて低いため困難であるが、同量の他の脱酸剤よりも酸素量は低い値となつている。この値を Chipman の平衡計算値と比較してみると次のようになる



$$K_{\text{Zr}} = [\% \text{Zr}] \cdot [\% \text{O}]^2$$

$$\log K_{\text{Zr}} = -41,340/T + 12.07$$

1600°C においては $K_{\text{Zr}} = 10^{-10}$ であるので 0.02% Zr に平衡する酸素量は約 0.7ppm となる。Fig. 2 より求めた 0.02% Zr に相当する酸素量は約 1900ppm であるので平衡値よりもはるかに大となる。

以上のように Ti, Zr いずれの場合も計算による平衡値、ならびに平衡に関する実測値より酸素量が大きい原因としては次のことが考えられる。

- i) 溶解量が小さく、取鍋中で脱酸剤を添加するため、添加後注入までの時間が短く脱酸反応が平衡に達していない。
- ii) 溶解量が小さく、また純鉄は凝固温度が高いため凝固までの時間が短く脱酸生成物の浮上分離が困難である。
- iii) 脱酸平衡値を求めるのが目的ではないので溶解を

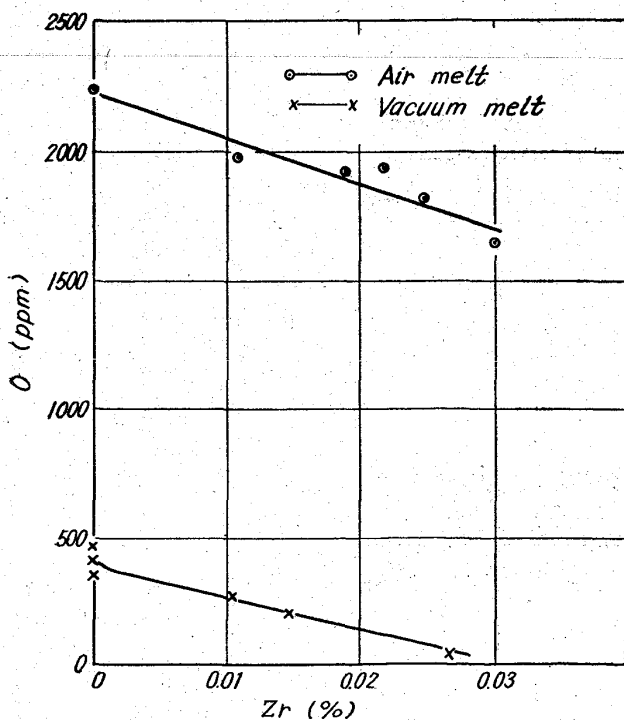


Fig. 2. Relation between zirconium and oxygen in pure iron.

Table 2. Cleanliness of deoxidized pure iron (%) JIS.

Deoxidizing element		%	a A _{400×60}	dB _{400×60}	dC _{400×60}
Ti	In air	0.011	0.029	0.000	1.424
		0.023	0.029	0.008	1.628
		0.041	0.029	0.008	0.748
		0.052	0.029	0.017	1.004
		0.251	0.017	0.021	0.116
	In vacuum	0.013	0.000	0.000	0.324
		0.014	0.000	0.000	0.124
		0.045	0.000	0.029	0.016
		0.075	0.000	0.008	0.008
		0.788	0.000	0.004	0.004
Zr	In air	0.011	0.029	0.000	2.024
		0.019	0.025	0.000	2.124
		0.022	0.025	0.004	2.128
		0.025	0.025	0.000	2.212
		0.030	0.025	0.000	1.400
	In vacuum	tr.	0.008	0.000	1.312
		tr.	0.008	0.004	1.124
		0.012	0.008	0.004	0.856
		0.015	0.004	0.004	0.924
		0.027	0.000	0.000	0.704

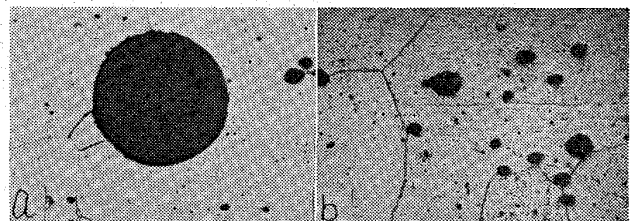


Photo. 3. Typical nonmetallic inclusions in pure iron deoxidized by. (a) Ti and (b) Zr (×400, forged 1/10)

はじめ実験方法に平衡に近づく配慮をしていない。

2. 非金属介在物

JIS 法による非金属介在物の測定結果を Table 2 にまた Ti および Zr 脱酸による代表的非金属介在物を Photo. 3 に示す。Photo. 3 に見られるように脱酸の場合には大型の非金属介在物が多く、Zr 脱酸の場合には比較的小型非金属介在物が検出された。これらが示すように非金属介在物は非常に多い。その原因としては次のものが考えられる。

i) 脱酸前の酸素量が大きい。すなわち脱酸剤を加えないインゴットの酸素量および出鋼直前の吸上げ試料の酸素量 (2000~2300 ppm) からみて酸素量は純鉄の飽和値に達しているものと考えられる。

ii) 脱酸効果のところでのべたように脱酸生成物の浮上分離が不十分である。

Ti, Zr いずれの場合も添加量が大きくなると total としての非金属介在物は減少する傾向にある。

2. 真空溶解後炉内脱酸した場合

1) 脱酸効果

真空高周波溶解した純鉄のインゴットを切断してみた結果、脱酸剤を加えない場合でも、キルドされた状態と

(106) 純鉄の小型造塊に関する研究
(純鉄の研究—V)

早稲田大学理工学部 18.6.26.5

工博 草川隆次
○大谷利勝

Small Ingot Making of Pure Iron

(Study of pure iron—V) pp. 1815-1818

Dr. Takaji KUSAKAWA, and Toshikatsu OTANI.

I. 緒言

純鉄を脱酸剤を添加せずに通常の鑄鉄インゴットケースに注入すると、しばしばはげしく吹上げる現象が認められた。またできたインゴットは周辺および中心部にブローホールを有するが、周辺のブローホールはリムド鑄塊の場合と異なり、きわめて外周に近く、内面が酸化しているものが多い。市販の未脱酸純鉄インゴットにも Photo. 1 に示すように多数のブローホールが存在し、周辺部に内面の酸化したものが多く認められた。

純鉄はC量が低いにもかかわらずこのようにブローホールの発生が見られるのは他からCが入るのではないかと考え、C量の高い鑄鉄インゴットケースが純鉄インゴットの健全性におよぼす影響を調べた。

インゴット中のブローホールは主として凝固の際のCO ガス発生によるものであるといわれている。純鉄の場合酸素量を下げてこれを防止しようとする、多量の脱酸剤を必要とし、脱酸生成物、および鉄中に合金化する脱酸剤元素に好ましくない性質のものもある。そこでCに着目しながらなるべく脱酸剤を使用せずに健全な純鉄のインゴットを造ることを検討してみた。

II. 実験方法, 実験結果および考察

供試純鉄として前報と同様純酸素転炉により製造された純鉄を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。

溶解には高周波電気炉を用い、溶解量は 10kg とし



Photo. 1. Cross section of commercial non-deoxidized pure iron ingot.

Table 1. Chemical composition of pure iron. (%)

C	Si	Mn	P	S
0.015	0.006	0.02	0.008	0.013

なっており気孔はほとんどなく中心部にパイプがあるのみである。またこれに脱酸剤を加えても見かけ上ほとんど変化は認められなかった。

真空炉内脱酸における Ti と O の関係を Fig. 1 中に示す。真空溶解の方が Ti の歩留ははるかに高い。これは真空による酸化防止効果と、炉内で添加し、2min 保持した結果、合金化が進んだためと考えられる。また脱酸効果も大気溶解の場合より大で Fig. 1 において酸素量はかなり低い値となっている。1.0%Tiの添加により酸素量は 12ppm となったが、この値はこの炉で国産マグネシアルツボを用いた場合のほぼ最低値と思われる。

Zr 量と酸素量の関係を Fig. 2 中に示す。Zr の場合は真空溶解によつても歩留は低い。脱酸効果は大気溶解の場合より大で、1% Zr の添加によつて酸素量は 12 ppm となった。

2) 非金属介在物

Table 2 中に非金属介在物の測定結果を示す。Ti, Zr いずれの場合も大気溶解に比して非金属介在物は減少し、特に Ti の場合非常に清浄な純鉄が得られた。

以上のように真空脱酸の方が大気脱酸に比して同一分析値に対する酸素量が低く、非金属介在物も少ない。その原因として次のことが考えられる。

- (1) 高周波炉で炉内添加し、2min 保持しているため攪拌、反応時間が十分で脱酸反応が進行している。
- (2) 溶解量が大气溶解の場合より 5kg 大であり、また真空のため冷却速度が遅く、脱酸生成物の浮上が容易である。
- (3) 真空溶解のため脱酸前の酸素量が低い結果、脱酸生成物も少ない。
- (4) 真空中で溶解、鑄造するため、酸化、汚染が少ない。

IV. 結言

- 1. Ti および Zr は純鉄の脱酸剤として有効であり、健全なインゴットを造ることができる。
- 2. Ti および Zr の大気溶解、取鍋脱酸では酸素量が平衡値よりもはるかに高いものとなったが、真空炉内脱酸の場合はかなり近づけることができた。
- 3. スポンジシリコンを溶鉄中に添加すると歩留は非常に低い。
- 4. 真空 Ti 脱酸により非常に清浄な純鉄が得られた。

文 献

- 1) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 555~557
- 2) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472~1474
- 3) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 504~507