

Photo. 3. Relation between B type(cluster)inclusion and micro segregation. (2/3)

あるB型介在物が認められることがある。そこで以下にB型介在物の生成条件について実験的に検討を加えた。

溶解の要領はさきに述べた通りである。0.8% C, 1.8 Cr の高炭素クロム鋼を再溶解し、目標温度になったとき0.1%のAlを添加し、坩堝ごと凝固させた。酸素富化をする場合には溶鋼中に酸化スケールを加えた。一連の実験は酸素量が一定になるように特に注意した。

まず酸素富化を行いAl鎮静後の保持時間の影響を検討した結果をFig. 2に示した。全般的に酸素量はほぼ同一で全介在物量も各保持時間でほぼ同一であった。しかし介在物の型は保持時間によつて特徴ある変化を示しており、B型介在物は単に酸素富化、Alの鎮静のみによつては生成されないで、ある程度溶鋼の状態を保持することによつて初めて生成している。これにつれてC型介在物および少量のA型介在物が減少しているようである。

この他にB型介在物の生成条件を検討した結果、Al添加、酸素富化、保持の3条件が満足される時始めてB型介在物が生成され、その分だけ他の型の介在物が減少することが明らかにされた。またPhoto. 3は生成したB型介在物とCellとの関係を示したもので、介在物はよくCellの境界の上に存在している。(試料は球状化焼鈍、ピクラル腐食)

B型介在物のこれらの諸挙動を前項の考察と同様に亜酸化物を仮定することによつて一応説明することが可能であった。

#### V. 総 括

精錬過程の酸化期末におけるように酸素が著しく富化された状態でAlで鎮静を行なった場合に生成されるアルミナ系介在物の生成機構について若干の考察を加えた結果、次の事実が明らかにされた。(1)急冷されると衆知のような雲状介在物が偏在して生成され、(2)雲状介在物はCellの境界部分を中心として生成される。

(3)溶鋼のまま保持することにより脱酸は進行するにもかかわらず、雲状介在物の生成状態は変わらない。(4)一方坩堝のまま凝固させると可視的な雲状介在物は現れず、小集団に分散される。しかしその一部を金型中で急凝固すれば雲状介在物が生成される。(5)したがって以上の事実から溶鋼中で生成された $Al_2O_3$ は急速に脱

上され脱酸は進むが、固相中にわれわれが観察する介在物は主に凝固過程で生成されたものである。

一方一応鎮静された実用鋼に現われるアルミナ系介在物であるB型介在物は、(1)多少の酸素富化とAl添加とともに溶鋼の状態を保持することによつて生成される。(2)その際B型介在物の占める割合が大きくなれば他の型の介在物はそれに応じて減少する。(3)これらのB型介在物もまたCellの境界部に明らかに位置していた。(4)以上の諸事実はB型介在物もまた凝固過程で初めて析出されたと考えられることにより説明することが可能であった。

#### 文 献

- 1) C. H. HERTY: 鋼の脱酸, Mining & Metallurgical Advisory Board, (1934) (翻訳)
- 2) W. A. TILLER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.) 192 (1956) 338
- 3) S. L. CASE, K. V. HORN: Aluminum in Iron and Steel. (1953) 35
- 4) C. E. SIMS, H. A. SALLER, F. W. BOULGER: J. Metals 185 (1949) 814
- 5) 丹羽, 下地: 学振 19 小委 6199 昭和 36 年 4 月
- 6) L. BOGDANDY, W. MEYER, I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhiittenw. 34 (1963), 4, 235

#### (75) 介在物組成と溶鋼組成との関係

金属材料技術研究所 工博 郡 司 好 喜  
日本鋼管, 技術研究所

○大久保益太・梶井 明・徳永 寿巳

Relations between Chemical Compositions of Inclusions and that of Molten Steel.

Dr. Kōki GUNJI, Masuta ŌKUBO,  
Akira MASUI and Hisami TOKUNAGA.

#### I. 緒 言

介在物と溶鋼との間の関係については従来正確な解析がなされていない。この理由は溶鉄中で存在する介在物の組成を分析する適当な方法がなかつたことに起因すると思われる。しかしエレクトロンプローブマイクロアナライザーが活用できる現在では急冷サンプル中に存在

する1次介在物を分析することはかなり容易である。

われわれはシリコン脱酸後に形成され溶鋼中に残留する介在物をエレクトロンプローブマイクロアナライザーで分析し、従来比較的研究されている鋼滓-鋼浴間の関係を介在物-溶鋼の関係に適応した結果、良好な結果が得られたので報告する。

II. 実験方法および実験結果

150T 平炉の Fe-Si 炉内脱酸後約 6 分で試料を取りテラーサンプラーと同程度の急冷効果のある急冷銅鑄型に注ぎ2次介在物の析出をできる限りおさえて試料採取した。この試料を研磨し顕微鏡試験をした結果 Photo. 1 に示すような2種類の介在物が観察された。この介在物をエレクトロンプローブマイクロアナライザーで介在物組成の定性、介在物内の偏析、組成の同定などの分析を行なった。その結果介在物は Fe, Mn, Si の酸化物から形成されており、その酸化物の金属元素の分布は介在物とマトリックスの極く界面を除いてはほぼ均一質であることが判った。介在物とマトリックスとの界面では介在物内部に入るにしたがつて Fe の濃度が低くなり、Si, Mn, の濃度は高くなつてゆき、界面より 5 μ 以上内部に入ると介在物の組成の濃度は一定となる。界面での濃度変化は2次析出の問題もあろうが、介在物がマトリックス内部で球面となつており、界面の近いところでは介在物に電子を照射していても浸透した電子は介在物を通過しマトリックスの鉄までも励起したことが最も大きな原因であろうと考えられる。Photo. 1 の (a) (b)

いずれの介在物も急冷試料であつたので内部はほぼ均一濃度であり、介在物組成濃度は介在物の中心点で点分析を行なった。その測定値を Birks の補正方法で補正した結果下記の通りであつた。

	Si	Mn	FeO	Total
介在物(a)(wt%)	71	19	10	100
介在物(b)(wt%)	86	12	6	104

この試料採取時のメタル分析(カントバック分析)および酸素分析値(真空溶融法)は下記の通りであつた。

[O]	[C]	[Mn]	[Si]
0.041%	0.10%	0.18%	<0.05%

またこの時点での鋼浴温度は 1630°C であつた。

III. 実験結果の解析

介在物と溶鋼間の関係に鋼滓と溶鋼間の関係を適用しうるかを調べるのに、ここでは鋼滓と溶鋼間の関係を利用して介在物組成から鋼浴成分濃度を求め、その値と実測値とを比較してみた。

Fig. 1 に示す図は H. SCHENCK<sup>1)</sup> の求めた FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系の 1540°C における SiO<sub>2</sub> 飽和となる濃度を示す図で、これより Photo. 1 の介在物 (a) および介在物 (b) のいずれも SiO<sub>2</sub> 飽和の介在物であることがわかる。したがつて介在物は SiO<sub>2</sub> 飽和の FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系に SiO<sub>2</sub> が析出していることになり、溶鋼成分濃度を求めるには SiO<sub>2</sub> 飽和の FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系の濃度を求めねばならない。この相の濃度は Fig. 1 で SiO<sub>2</sub> の点と W<sub>MnO</sub>/W<sub>FeO</sub> (W<sub>MnO</sub>: MnO の重量百分率, W<sub>FeO</sub>: FeO の重量百分率) の比を示す点とを結ぶ直線とが SiO<sub>2</sub> 飽和の濃度を示す曲線と交わる点 A である。W<sub>FeO</sub>/W<sub>MnO</sub> の比は介在物 (a) と介在物 (b) のいずれも同じ値であるので SiO<sub>2</sub> 飽和の FeO-MnO-SiO<sub>2</sub> 系の組成濃度は全く一致する。Fig. 1 は 1540°C の図であるので 1630°C における値に補正し A 点の濃度を求めると下記の通りである。

	SiO <sub>2</sub>	MnO	FeO
モル分率	0.55	0.30	0.15

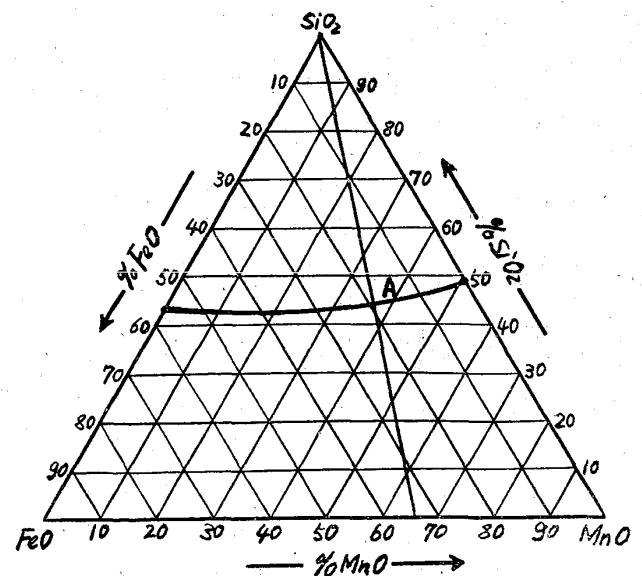
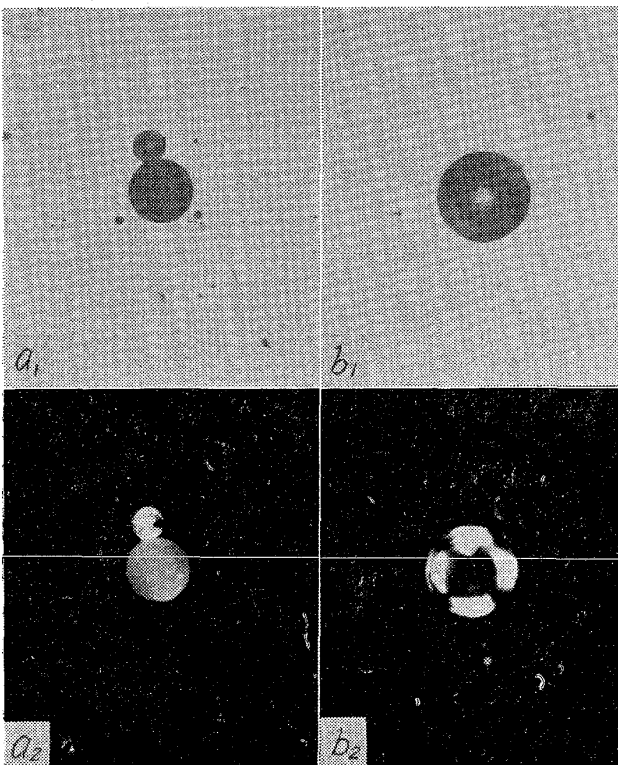


Fig. 1. SiO<sub>2</sub>-saturation of FeO-MnO-SiO<sub>2</sub>-slags 1540°C<sup>1)</sup>



a<sub>1</sub>: Inclusion (a) examined under normal vertical illumination.  
 a<sub>2</sub>: Inclusion (a) examined under polarized light.  
 b<sub>1</sub>: Inclusion (b) examined under normal vertical illumination.  
 b<sub>2</sub>: Inclusion (b) examined under polarized light.

Photo. 1. Micro photographs of inclusions.

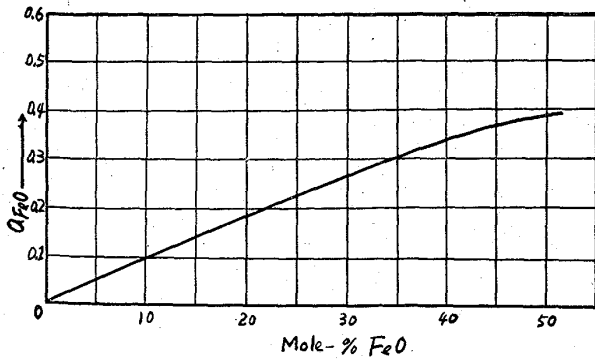


Fig. 2. Activity of ferrous oxide in silica-saturated MnO-FeO-SiO<sub>2</sub>-slugs at 1540°C<sup>1)</sup>

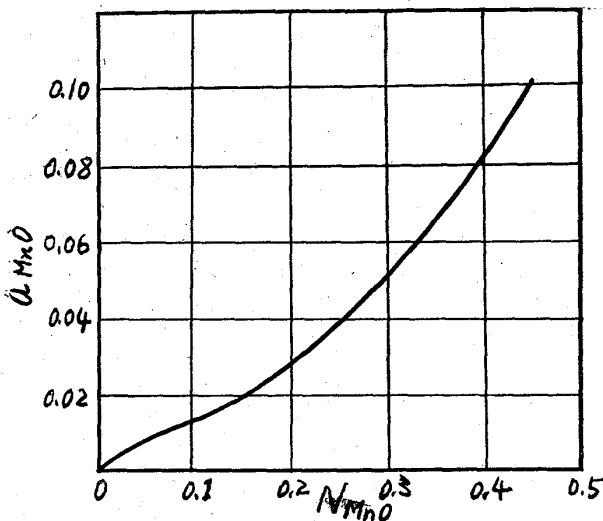
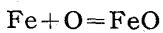


Fig. 3. Activity of manganese oxide in silica-saturated MnO-FeO-SiO<sub>2</sub>-slugs at 1540°C

上記の介在物組成のモル分率から Fig. 2, Fig. 3 を利用しそれぞれの酸化物の活量を求めると下記の通りである。

$a_{SiO_2}$	$a_{MnO}$	$a_{FeO}$
1.0	0.51	0.13

溶解酸素濃度は上記の  $a_{FeO}$  と次式を用いて求めることができる。平衡恒数は Chipman & Fettero<sup>2)</sup> と Taylor & Chipman<sup>3)</sup> の両者のデータから導びかれたものを使用した<sup>4)</sup>。



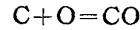
$$\log K_{Fe} = \log(a_{FeO}/a_O) = 6320/T - 2.734 \dots (1)$$

他方酸素の活量から濃度を求めるには酸素の活量に対する他成分の影響を知らねばならない。この場合問題となる相互作用係数は炭素だけで他は無視できる。 $f_O^C = 0.915$ を用い上記の  $a_{FeO}$  および (1) 式を使つて酸素濃度を求めると

$$[O] = 0.036\%$$

を得る。

次に鋼浴の炭素濃度は次式が平衡するものとし求めることができる。炭素-酸素反応の平衡恒数は学振推奨値<sup>5)</sup>を使用した。



$$\log K_C = \log(P_{CO}/a_C \cdot a_O) = 1160/T + 2.01 \dots (2)$$

ここで  $P_{CO}$  の値が問題である。溶鋼中の半径  $r$  の CO 気泡内の気圧は界面張力  $T$  を用いて表わすと

$$P_{CO} = P_0 + 2T/r$$

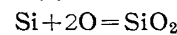
として示される。 $P_0$  は雰囲気、鋼滓および鋼浴の静圧を示し、 $2/Tr$  は界面張力による圧である。したがつて  $P_{CO}$  は使用する炉によつて変る値である。当実験に使用した炉は炉内脱酸後ボイリングが弱まり、炭素と酸素が平衡に達したと考えられる時点の炭素濃度および酸素濃度を求めて  $P_{CO}$  を求めると 1.5atm で平衡していた。われわれの使用した炉では静圧は約 1.25atm であり、界面張力が約 1500dyne/cm<sup>2</sup> であるので、炉底で半径 0.01cm の孔から核生成がなされているとすれば界面張力による圧は 0.25atm となり  $P_{CO} = 1.5atm$  という値は妥当な値であると考えられる。

(2) 式に  $P_{CO} = 1.5atm$  と前に求めた  $a_O$  を代入すれば  $a_C$  が求まり、さらに  $f_C = 1.07$ <sup>6)</sup> を用いて炭素濃度を求めると

$$[C] = 0.10\%$$

が得られる。

次にシリコンの濃度を求めるには次の的場一郡司<sup>6)</sup> の平衡式を用いた。



$$\log K_{Si} = \log(a_{Si} \cdot a_O^2 / a_{SiO_2}) = -30720/T + 11.76 \dots (2)$$

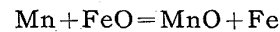
(3) 式に前記の  $a_O$  と  $a_{SiO_2}$  の値を代入すると

$$[Si] = 0.04\%$$

が得られた。

最後に鋼浴中のマンガン濃度を求めるには次の

CHIPMAN, GERO & WINKLER<sup>7)</sup> の平衡恒数を用いた。



$$\log K_{Mn} = \log(a_{MnO} / a_{FeO} \cdot a_{Mn}) = 6440/T - 2.95 \dots (4)$$

(4) 式に前記の  $a_{MnO}$  および  $a_{FeO}$  を代入すると

$$[Mn] = 0.15\%$$

が得られた。

#### IV. 考 察

介在物を鋼滓と同様に考えて介在物組成と鋼浴成分との間の関係を調べたが、介在物を鋼滓と同様に考えたことについて、2, 3 考察してみる。

一般に脱酸平衡の研究では平衡する氧化物相としては坩堝あるいは鋼滓などを考えているので氧化物相の質量あるいは体積に比し表面積が小さく、したがつて表面エネルギーが他のエネルギーに比し無視し得る場合である。しかし実際に脱酸剤が鋼浴中に溶解してゆき酸素と結合する場合にはまず A 程度の核が生成し、その後その核が成長してゆくと考えられる。したがつてこの場合には質量に比し表面積が大きくその表面エネルギーを無視することができない。この粒子の径と表面エネルギー、溶解度との関係は GIBBS-THOMSON の次式で考えられる。

$$r = 2\sigma M / (dRT \cdot \ln Cr/C_\infty)$$

ここで  $d$  = 粒子の密度 (g/cm<sup>3</sup>);  $M$  = 粒子の分子量 (g),  $R$  = ガス定数 (erg/gMole),  $T$  = 絶対温度 (°K),  $\sigma$  =

界面張力 (erg/cm<sup>2</sup>), Cr = 半径  $r$  の粒子の溶解度,  $C_{\infty}$  = 無限半径の粒子の溶解度.

BOGDANDY<sup>8)</sup> は粒子の径と過飽和度の関係を報告しており, これによればわれわれの扱っているような組成のものであれば粒子の径がミクロン程度であれば過飽和度は1となり問題はなくなる. したがって溶鋼中に小さく分散された介在物に平衡論が適応できない理由は形状の問題からは考えられず, むしろ表面積の点および鋼浴中に広く分散されて移動していることから考えて, 動力学的には鋼滓より平衡に達する時間が速く, むしろ鋼滓よりも平衡論的な考えを進める上に適しているのではないかと考えられる. しかし脱酸剤が添加された直後には鋼浴内の濃度分布は均一でなく, 添加されたところではその脱酸元素の酸化物で飽和された介在物が形成され, 周囲の溶鋼はその元素に富み, 遊離酸素濃度の低い場所となる. この時点では介在物組成と鋼浴成分の平均濃度とは勿論異なる. われわれの使用した平炉における  $C_{O}^{60}$  を使用した当所の試験結果では約5分程度ではほぼ均一になることが知られているので上記の心配はない.

次に実験結果の解析について考察する. 溶解酸素濃度の計算値が 0.036% に対し実測値は 0.041% でありその差は 0.005% である. この値は鋼中に残留する介在物の酸素濃度であるとしても全く無理のない値ではあるが, 実験誤差に起因するものであると考えて良いと思う. 炭素濃度は計算値と実測値は全く一致している. シリコン濃度も無理のない値であり, マンガン濃度も計算値が 0.15% であるのに対し実測値が 0.18% でありほぼ一致していると考えてよい.

紙面の関係でメタルの濃度から平衡する介在物組成濃度を求めることは記さなかつたが, 全く同様な方法で計算した結果実測値と計算値はよく一致した.

また同一試料中に存在していた2種類の介在物 (a および b) は平均濃度は異なっているが,  $SiO_2$  の析出の程度が異なるだけで, 化学平衡論的には全く同一であつたこともメタルを介在物が平衡に達していることを意味する一資料であろう.

## V. 結 言

150t平炉のブロッキング後約6分に試料を急冷銅鑄型に鑄込んで採取した. 試料中にみられた2種類の介在物についてエレクトロンプローブマイクロアナライザーで分析し組成を求めた結果  $SiO_2$  の析出程度が異なるだけでメタルと平衡する相の組成は全く一致し, しかもそれよりメタルの濃度を計算した結果実測値とよく一致した. このことより介在物組成と鋼浴成分とは平衡論的な取扱いができ, 鋼浴成分から介在物組成をあるいは介在物組成から鋼浴成分濃度を求めることは可能であることがわかつた.

## 文 献

- 1) H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenw., 27(1956) Heft. 1, p. 1~11
- 2) J. CHIPMAN and K. L. FETTERS: Trans. Amer. Soc. Metals, 154 (1943), p. 228
- 3) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.,

154 (1943), p. 288

- 4) Electric Furnace. Steelmaking, 2 (1963), p. 106
- 5) 19 委 6675 (反応 75)
- 6) S. MATOBA and K. GUNJI: Trans. National Reserch Institute for Metals, 3 (1961) 2, p. 81~90
- 7) J. CHIPMAN, J. B. GERO and T. B. WINKLER: Trans. AIME 188 (1950) p. 341
- 8) L. V. BOGDANDY: Arch. Eisenh., 32 (1961) Heft. 7, p. 451~460

## (76) 純鉄中の酸化鉄の熱処理による組成の変化

(鉄鋼中の非金属介在物の抽出分離に関する研究—II)

日本鋼管, 技術研究所

工博○井樋田 睦・石井 照明  
土田 正治

## Change of Composition of Iron Oxide in Pure Iron by Heat-Treatment.

(Study on isolation of inclusions in iron and steel-I)

Dr. Mutsumi IHIDA, Teruaki ISHII  
and Shōji TSUCHIDA

### I. 緒 言

著者らは鉄鋼中の酸化鉄および酸化マンガンを正確に抽出分離するための方法と問題点について報告した<sup>1)</sup>.

今回は, これらの方法の信頼性と適用性を明らかにするために, これらの方法を用い, 純鉄中の酸化鉄の熱処理による組成と性状の変化を調査したので, その結果を報告する.

鉄鋼中の酸化鉄の性状については最近 FISCHER らの詳細な研究報告<sup>2),3)</sup>があるが, その研究は固体金属試料の顕微鏡観察に基づくものが主体でこの方法では組成や性状の細かい変化を定量的に把握するには困難があるように見受けられる. 実際に FISCHER からも電解法によつて酸化鉄を抽出分離することを試みたが, その結果は酸素含量から計算される酸化鉄の約 70% しか定量されなかつた. そこで酸化鉄を化学的により安定なマグネタイトに変えるため 480°C で 72hr 焼鈍し, 再び電解分離を行なつた結果の収率は, 焼鈍前とほとんど同じであつたと述べており, 酸化鉄を抽出分離して調査する方法は断念したようである. そこで筆者らは電解法の代りにヨウ素アルコール法によつて純鉄から酸化鉄を抽出分離し, それについて化学分析, X線回折, 顕微鏡および磁気分離などの手法を用いてその組成と性状の変化を調査した.

### II. 試料の溶製と熱処理

電解鉄 5 kg をマグネシア坩堝 (内径 85mm, 高さ 250mm) に入れ大気中で高周波溶解し全型に鑄込んで試料とした. 試料は鑄込み温度によつて介在する酸化鉄