

界面張力 (erg/cm²), Cr = 半径 r の粒子の溶解度, C_{∞} = 無限半径の粒子の溶解度.

BOGDANDY⁸⁾ 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¹⁾.

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^{2), 3)}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

の大きさが異なり、後述するようにそれが実験に影響することがわかったので、本実験では約 1540°C から鑄込んだ試料 (以下 L 試料と記す) と、約 1570°C から鑄込んだ試料 (以下 H 試料と記す) を用いた。

溶製試料の化学組成は C 0.003, Si 0.002, Mn 0.002, P 0.017, S 0.004, Al 0.002, Cu 0.004, Cr 0.002, Mo 0.003 であつた。

これらの試料から切り出した試験片をつぎのように熱処理して実験に供した。

L (H): 約 1540°C (約 1570°C) で鑄込んだままの試料

L-1 (H-1): L (H) をアルゴン気流中で 1200°C 5 hr 保持後水中急冷した試料

L-2 (H-2): L (H) をアルゴン気流中で 500°C 72 hr 保持後水中急冷した試料

III. ヨウ素アルコールによる酸化鉄の抽出分離

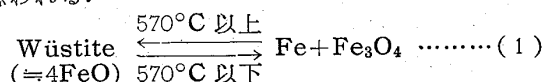
上記の各種試験片から径約 10mm 厚さ 1~2 mm の板状試料を切り出し、前報のヨウ素アルコール法によつて介在物を抽出分離して以後の実験に供した。

1. 化学分析による介在物の組成分析

介在物の組成分析の結果は、SiO₂, Al₂O₃, MnO に は試料間に差異がなく、SiO₂ 0.004%, Al₂O₃ 0.002%, MnO trace であつた。また真空溶融法の酸素分析値は熱処理によつてまったく変化しなかつた。それに対して介在物中の鉄分は熱処理によつてかなり変化した。Table 1 に介在物中の鉄分の分析結果を示す。なお Table 1 にはこれらの鉄分が酸素と結合し、FeO, Fe₃O₄ および Wüstite (鉄と平衡している状態) の形で

存在すると想定して、鉄量から計算した酸素換算値も併記した。Wüstite は Fe-O 系状態図によると、O 量として 23.1~25.5% の範囲であるが、鉄と平衡している場合は下限の値をとるはずであるから、1200°C では約 23.2% である。したがつて 1200°C の鉄と平衡する Wüstite に相当する酸素は鉄量に 23.2/76.8 を乗じて求めた。Table 1 からわかるように分析の再現精度は極めて良好である。介在物中の鉄量は予想通り 1200°C に加熱した L-1, H-1 試料が最も多く、500°C に加熱した L-2, H-2 試料が最も少なく、元の試料 L, H は両方の中間にあるが大體 L-1, H-1 に近いことがわかつた。

Fe-O 系状態図によると Wüstite と Magnetite の間にはおおよそ (1) 式の平衡関係があり、純鉄中の酸化鉄も (1) 式のように温度によつて組成が変化したものである。



もし反応が完全に達成されているならば、Table 1 の³⁾あるいは⁴⁾の枠内の 0% は相互に一致するはずであるが、実際に L-1, L-2 試料の場合つまり³⁾の場合はよく一致していることがわかる。それに対して H-1, H-2 試料の場合は H-2 の方がやや高い値を示している。後述のように H 試料は L 試料より介在物の粒子が大きく、とくに H-2 試料では介在物中央部に金属鉄が大きく析出しているものもあるので、あるいはこれがヨウ素アルコールに未溶解で残存しプラスの誤差を与えたのではないかと考えている。

また Table 1 の真空溶融法の酸素値には酸化鉄以外

Table 1. Contents of Fe combined with oxygen in pure iron and calculated oxygen value (%) corresponding to FeO, Fe₃O₄ and wüstite.

Sample ¹⁾	Fe % as oxide	Mean	O % Corres. to FeO	O % Corres. to wüstite ²⁾	O % Corres. to Fe ₃ O ₄	Vac. Fusion ⁵⁾ O %
L	0.505 0.498	0.502	0.144	(0.152)	0.192	0.166 0.168
L-1	0.515 0.519	0.517	0.148	0.517 ³⁾	0.198	0.167 0.167
L-2	0.419 0.411	0.415	0.119	—	0.159 ³⁾	0.168 0.166
H	0.549 0.552	0.551	0.158	(0.167)	0.210	0.175
H-1	0.576 0.580	0.578	0.166	0.176 ⁴⁾	0.221	0.178
H-2	0.492 0.495	0.494	0.143	—	0.189 ⁴⁾	0.175

1) sample

L Original sample casted at about 1540°C.

H Original sample casted at about 1570°C.

L-1, H-1 5hr × 1200°C in Ar/water quenching.

L-2, H-2 72hr × 500°C in Ar/water quenching.

2) Oxygen content in wüstite being in equilibrium with Fe at 200°C is 23.2%.

3) 4) Each pair of oxygen values are expected to agree.

5) True oxygen value is 0.004% less than V. F. 0% because of SiO₂ Al₂O₃ etc.

の介在物 SiO_2 , Al_2O_3 の酸素も含まれるので、これらに相当する酸素量が $0.003 \sim 0.004\%$ 存在することを考慮すると L-1, L-2 および H-1 の場合、酸化鉄から計算した酸素値と全酸素値はほぼ一致することがわかる。つまり、 1200°C 5hr の試料 L-1, H-1 中の酸化鉄はほぼ完全に Wüstite で鉄と平衡する酸素量を持ち、 500°C 72hr の試料 L-2 の酸化鉄はほぼ完全に Magnetite としての酸素含量を持つことが確認された。また、 570°C で 72hr 加熱した試料 H-2 を再び 1200°C で 5hr 加熱したところ、元の試料 (H) を 1200°C 5hr 加熱した試料 H-1 と同じ鉄量がえられたので、これらの変態は可逆的に行なわれることがわかった。しかし上述の試料 H-2 を 700°C で 5hr 再加熱した結果では、H-1 と H-2 の中間でやや H-2 に近い値がえられているので、 700°C では変態に時間がかかりかかるとがわかる。

2 ヨウ素アルコールで抽出した酸化鉄の X線解析

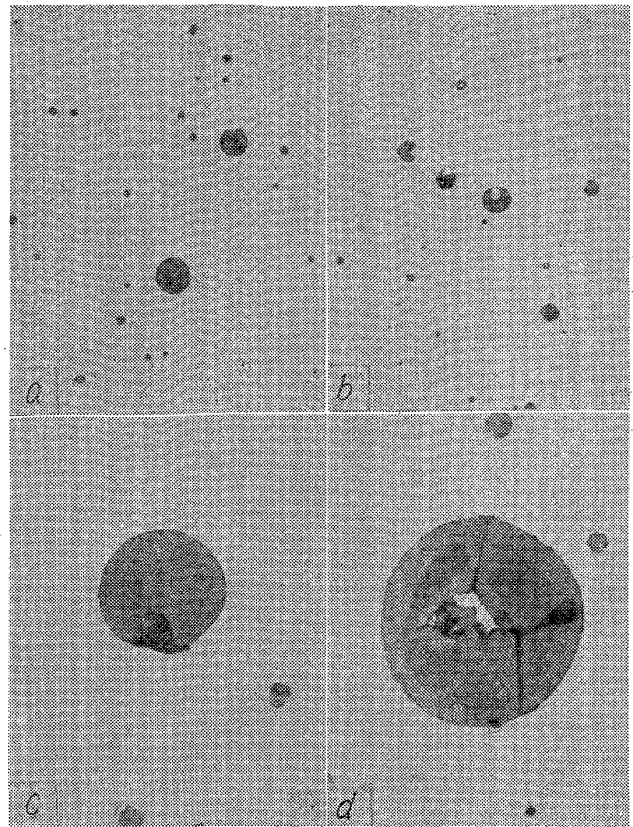
L-1, L-2 試料からヨウ素アルコールによつて抽出した介在物の X線回折の結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 からわかるように、L-1 から抽出した酸化鉄の回折結果は ASTM カードの Wüstite に完全に一致しており、これには Magnetite も Hematite もまた金属鉄も検出されなかつた。一方 L-2 から抽出した酸化鉄は完全に Magnetite であり、これには Wüstite も Hematite もまた金属鉄も検出されなかつた。つまり結晶構造上も L-1 試料の酸化鉄は完全に Wüstite であり、L-2 試料の酸化鉄は完全に Magnetite である。これらに比し元の鑄込み試料 (L) から抽出した酸化鉄の回折図はやや複雑になるが、ここでは詳細を省略する。

3 純鉄中の酸化鉄の顕微鏡観察

まず固体金属試料による顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。

Photo. 1 からわかるように、鑄込み温度の高い H 試料の方が酸化鉄は大きい。また $500^\circ\text{C} \times 72\text{hr}$ の H-2,



a) Sample L-1 b) Sample L-2 c) Sample H-1 d) Sample H-2

Photo. 1. Microstructure of iron oxide in pure iron after heat treatment (no etching, $\times 1000$) (3/5)

L-2 試料では中央部に (1) 式の変態によつて生じた金属鉄が見られるが、粒の大きい H-2 試料ではとくに明瞭にわかる。酸化鉄中の (Magnetite) 金属鉄は抽出分離に当つて介在物とともに脱落するが、Photo. 1 の d のきれつの部分から砕けて微細化ヨウ素アルコール液に接触して溶解する。しかし H-2 のように粒が大きい場合は若干溶けがたくプラスの誤差を与える可能性が考えられる。電解分離法 (例えばクリンガーコツホ法) で酸化鉄を分離するときは、中央の金属鉄は電解液に脱落しても電解液にはほとんど溶解しないので未溶解のまま残り、酸化鉄として定量されプラスの誤差を与える。筆者らの実験によつても電解法では H-1 と H-2 の酸化鉄の値にあまり差がなく、このような実験には電解法よりもヨウ素アルコール法の方が適していることがわかった。

Photo. 2 に L-1, L-2 からヨウ素アルコールによつて抽出した介在物の顕微鏡写真を示す。L-1 試料ではほぼ原形を止めているが、L-2 試料では試料の溶解

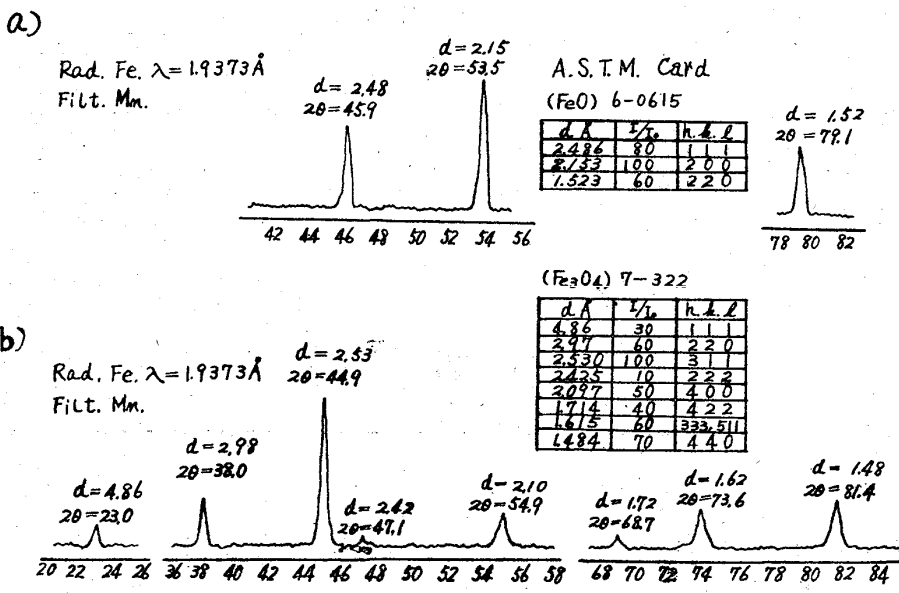
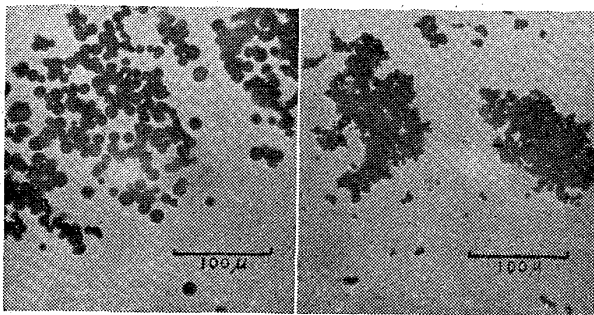
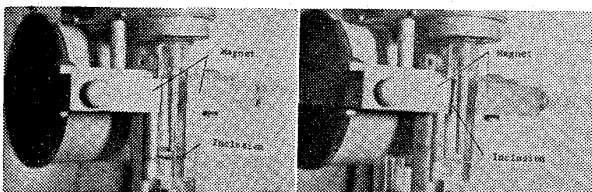


Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of iron oxide isolated from pure iron after heat treatment, by iodine-methanol solution.



Sample L-1 Sample L-2
 Photo. 2. Microstructures of iron oxide isolated from pure iron after heat treatment, by iodine-methanol solution. (1/2)



Sample L-1 Sample L-2
 Photo. 3. Magnetic separation of inclusions isolated from pure iron by iodine-methanol solution.

に当って粒が粉碎され微細化している様子がわかる。

4 ヨウ素アルコールで抽出した酸化鉄の磁気分離
 試料 L-1, L-2 から抽出分離した介在物を磁気分離装置によつて磁気分離したところ、Photo. 3 に示すように L-1 から分離した介在物はほとんど磁性がなく、見掛上全く磁石に吸着されなかつたが、L-2 から分離した介在物は磁性が強く全量磁石に吸着された。このことから L-1 は弱磁性の Wüstite で L-2 は強磁性の Magnetite であることがわかる。

IV. 考 察

鋼中の酸素の形態については固溶と酸化物の両方が考えられ、従来から諸説のあるところであるが、本実験に関する限り、純鉄中の酸素は酸化物として存在し、固溶の酸素はないか、あつても極くわずかなものに過ぎないといえようである。また鋼中の酸化鉄は便宜上一義的に FeO として取り扱っているが実際には一義的に決まるものでなく、加熱の工合によつては鉄と酸素の比は複雑に変化する。実際問題として酸化鉄の量が少ない場合とか、あるいは熱間圧延のままの試料では酸化物は大体 Wüstite であるのであまり問題はないと思われるが、数百度以下で長時間加熱した試料ではその中の酸化鉄は Magnetite になっていることを考慮に入れておく必要がある。

V. 結 言

純鉄を 1200°C × 5hr と 500°C × 72hr で加熱し、ヨウ素アルコールによつてその中の酸化鉄を抽出し、化学分析、X線回折、顕微鏡観察および磁気分離などの手法を用いてその組織と性状を調査した。その結果を要約すると次の通りである。

(1) ヨウ素アルコールで抽出した残渣中の鉄分定量値と真空溶融法の酸素定量値の比較から、1200°C × 5hr

の試料中の酸化鉄は Wüstite, 500°C × 72hr の試料のものは Magnetite の組成とよく一致することを示した。

(2) 抽出残渣の X線回折の結果、1200°C × 5hr の試料の酸化鉄は Wüstite, 500°C × 72hr の試料のものは Magnetite の結晶構造と完全に一致した。

(3) 抽出残渣は 1200°C × 5hr の試料のものはほぼ原形を止めているが、500°C × 72hr の試料のものは抽出中碎けて微細化する。

(4) 1200°C × 5hr の試料の抽出残渣はほとんど磁性がないが、500°C × 72hr の試料のものは強磁性である。

(5) 一般に鑄込温度の高いものは酸化鉄の粒が大きく、金属試料の検鏡によつても Wüstite と Magnetite の変態を明瞭に知ることができる。しかし化学分析を用いるときは粒の小さい方がその組成の変化を正確に把握することができる。

(6) 試料中の酸素値と酸化鉄から計算した酸素値の良好な一致から、鋼中に酸素が固溶して存在する可能性は非常に少ない。もし存在したとしても、それは極めて微量に過ぎないといえる。

文 献

- 1) 井樋田, 石井, 土田: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1602
- 2) W. A. FISCHER. u. M. WAHLSTER: Archiv Eisenhüttenw., 29 (1958) 1
- 3) W. A. FISCHER u. T.A. SCHMITZ: Archiv Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 817

(77) 酸化物系介在物におよぼす熱処理の影響について

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究-II)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本 信也
 四十万小二

Influence of After-Heat-Treatment on the Oxide Inclusions.

(Fundamental Studies on the Nonmetallic Inclusions in Steels of the Fe-Cr-O System-I)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Shoji SHIZIMA

I. 緒 言

添加クローム量を変えていつた場合、溶鉄中の酸素と結合して、いかなる酸化物介在物が生成されるかを、前回報告したが、鋼中に生じた非金属介在物が、後熱処理をこうむることにより、いかなる形態の変化を示すかを、本論文で考察した。

II. 実験方法

実験に使用した試料は、前回報告したごとく、市販マグネシア・ルツボ中で電解鉄を、 4×10^{-4} mmHg の真空下で溶解したものに、添加クローム量が、5, 8, 13 および 18% となるように、フェロ・クロームを投入し