

Table 5. The recovery of alloying elements. (%)*

Slag \ Added element	Al	Zr	Ti	Ta	**C	***Si	Y	Nb	V	Cr	Mo	W	Ni
FTs7	39	—	38	—	101	96	—	69	92	87	102	103	106
AN8	49	35	38	41	102	84	106	77	94	87	108	97	104
G80	42	33	27	36	102	96	67	82	100	102	100	97	96
G80Ar seal	42	44	27	38	—	—	53	82	—	—	—	—	106
AN22	40	—	40	—	100	76	—	100	98	100	96	100	104
ANF6	69	23	45	64	101	64	100	102	102	88	98	102	100
ANF6 Ar seal	79	26	53	73	—	—	67	100	—	—	—	—	106
48OF6A	68	—	47	—	100	48	—	94	106	88	89	103	94
48OF6	70	—	49	—	—	—	—	70	—	—	—	103	106
ANF7	49	—	55	—	101	—	—	100	98	97	89	102	108

* electrode=100%, ** recovery in the case of 0.8%C steel, *** recovery in the case of 0.3%C steel.

3.5 合金元素の歩留り

電極材を基準にして再溶解材中における合金元素の歩留り率を計算した結果を示すと Table 5 のとおりである。なお Table 5 において、合金元素はOに対する親和力の大きなものから順に左から右に、また S₈ は上から下に順次大きくなるようにならべた。この結果からあきらかなように、炭素鋼中には規格成分上Si, Mnが含まれているので、炭素鋼にいろいろな合金元素を添加した場合、Oに対する親和力がCrよりも弱い元素では再溶解材中にはほぼ定量的に残り、歩留り率は約100%を示すが、Oに対する親和力の強い元素では再溶解材中における歩留り率は低くなる。なお Al の歩留り率が一般に Ti よりも高く一見矛盾するようであるが、これは本実験に使用したスラグの大半が Al₂O₃ 成分をかなり含有しているためであり、Al₂O₃ も TiO₂ 成分も含まないスラグ ANF7 ではやはり Ti の歩留り率の方が Al よりも高くなっている。各種合金元素の脱酸力に関する現在の熱力学的数値についてはなお若干検討の余地はあるが、本実験結果から、Nb のOに対する親和力はVよりもやや大きく、またYはNbとほぼ同程度であると推定される。再溶解時に系内をAr雰囲気保持した場合には、やはり合金元素の歩留り率の向上が認められる。

4. 結 言

交流電源によるエレクトロスラグ再溶解法について2, 3の化学冶金学的検討をおこなった。その結果を要約するとつぎのとおりである。

- (1) エレクトロスラグ再溶解後の鋼中のO量は電極およびスラグの化学成分組成によつてきまる。スラグの安定度 S₈ が大きくなるにつれて溶解後の鋼中のO量は少なくなる。
- (2) 実用鋼材の場合、CrよりもOに対する親和力の弱い合金元素は再溶解によつてほとんど酸化消費せず歩留りはほぼ100%となる。
- (3) 電極材中に約0.01%以上のSが含まれる場合、塩基度の大きいスラグを用いることにより40~60%の脱硫が可能であるが、本溶解法の性格上、脱リンは期待できない。
- (4) 再溶解時におけるN量は電極材およびスラグの化学成分組成によつてほぼきまる。

文 献

- 1) W. RICHLING: Neue Hütte, 6 (1961), p. 565
- 2) I. A. GAREVSKIH et al.: Stal in English, (1964), Jan., p. 33
- 3) A. C. WILLIAMS: J. Iron & Steel Inst., (U.K.), (1962), July p. 581
- 4) 草道, 成田, 福原, 小山: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 805
- 5) J. CHIPMAN: Electric Furnace Steelmaking, 2 (1963), p. 135
- 6) 森: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 466, 金属学会誌, 24 (1960), p. 383

(93) 介在物の生成ならびに分解挙動について

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎的研究—VI)

大阪大学工学部
 工博 足立 彰・O岩本信也
 川崎製鉄 四十万 小二

About the Formation and Decomposition Behavior of Inclusions.

(Fundamental studies on the nonmetallic inclusions in steels of Fe-Cr-O system—VI)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Shōji SHIJIMA.

1. 結 言

クロム鋼, ステンレス鋼に生ずる酸化物介在物に関する基礎研究として、もつとも単純な Fe-Cr-O 系鋼について研究をすすめた。最初にある特定の添加クロム領域について出現する一次生成介在物について調査し報告してきた¹⁾。この時の添加剤としては、工業上一般にもちいられるフェロクロムを溶鉄に投入した結果であり、不純物特にシリコンの影響はさげられない。この影響を除くためには、添加剤として電解クロムをもちいて不純

Table 1. Chemical analysis of electrolytic chromium. (%)

	Cr	Si	C	P	S	Fe	Cu	Pb	Al	N	O	H
%	99.39	0.008	0.019	0.001	0.019	0.11	0.0005	0.002	0.004	0.03	0.36	0.004

物を極小化させることが必要であり、この実験を平行に行ない両者添加剤の介在物結果におよぼす差異について報告してきた²⁾。また抽出方法の違いがおよぼす差異についても報じてきた³⁾。

この立場から、クロム添加量を広範囲に変化させた場合に生成される一次生成介在物を調査することは、介在物の生成機構を知る意味から重要であると考えられる。

また、以前の報告にて、生成介在物の分解挙動をさせるために、急冷鋼片を 800°~1000°C の温度で 1~60hr にわたって後熱処理した後に、各鋼片から介在物を抽出しその変化状態を調査した⁵⁾。しかしこのようなやり方では、金属地からの二次析出物も含まれるので一次生成介在物の分解挙動とあわさった結果が生ずるので、平行して凝固速度を変化させた場合の結果も調査した⁶⁾。

単に一次生成介在物の分解挙動を明快に解決するためには、抽出残渣を絶対に酸化を蒙らない条件下で後熱処理をあたえることがのぞまれる。そこで、5% クロム、18% クロム、65% クロム鋼急冷鋼片の抽出残渣の 1000°C での後熱処理挙動を調査した。

2. 実験方法

高周波誘導溶解炉にて 10⁻⁴mmHg の真空下で、純鉄を 5~600g を 1600°C に溶解した後、電解クロム(分析値は Table 1 にしめす)を 0.7% から 65% になるように添加した。また比較のため電解クロムを単独、ZrO₂ ルツボにて Ar 雰囲気中で溶解、クロム添加鋼は銅製水冷金型に鑄入、後者は急速にガス冷却せしめた。

介在物抽出試片を各鋼塊から切り出し、クロム添加鋼の場合、10% 塩酸アルコール溶液で抽出するか、臭素または沃素メタノール溶媒法で抽出を実施した。クロム単味の場合、溶媒抽出法をもちいた。得られた残渣は洗浄・乾燥後 X 線解析に供した。

3. 実験結果らなびに考察

1600°C 溶製鋼においては、Table 2 にしめすように、0.7~1.3% クロム添加の場合、立方晶の FeO·Cr₂O₃ が生成されたが、添加クロム量増大につれて c/a 軸比は 0.97, 0.95 と変化し、8% 領域では 0.92 となり 13~18% 領域で 0.89 になり 65~99.3% 領域では 0.86 となるようである。Table 3 に 65% クロムと 99.3% クロムの介在物の X 線反射値を示しているが、クロム量増大に伴って、格子定数が大きくなる事がわかる。

また、Table 3 から明らかのように $a_0(\text{Å})_{(400)}$ がクロム量に対応して増大している模様がうかがえる。

この結果に従うと、格子定数の変化は連続的なものと考えてもよい。この事実は、今までの定説としての D. C. HILTY らの⁶⁾発表による、クロム添加量に伴っての、生成介在物の形態が 3 領域で区別されるとの事項は疑問視されねばならない。

アメリカの研究者の報告で⁷⁾、純クロムに生じている酸化物介在物が、発光分光分析結果として 10% 程度の

Table 2. Relationship between chromium content and c/a axial ratio of the formed iron chromite.

Nominal Cr %	0.7	1.3	3	5	8	13	18	65	99.3
c/a	1	1	0.97	0.95	0.93	0.89		0.86	

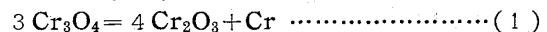
Table 3. Diffraction values of the extracted residue from 65% chromium containing steel and pure chromium.

Nominal Cr%	65	99.3	(hkl)
Diffraction results	3.083	3.098	220
	2.858	2.873	202
	2.591	2.611	311
	2.388	2.409	222
	2.333	2.343	113
	2.186	2.191	400
	1.736	1.744	422
	1.673	1.675	511
	1.598	1.600	333
	1.545	1.550	440

鉄を含有しているとのことであり、この結果を信頼すれば、鉄を全然含有しないクロム酸化物があるとすれば、格子定数はまだまだ増大するものと考えてよい。

以上の発表にしたがうと、鉄がクロム系介在物に対してある役割を演じているということになり、D. C. HILTY らのいう⁶⁾ Cr₃O₄ の形態のものが現実に存在するかどうかはあらゆる因子を考察して実験的に立証せねばならない。

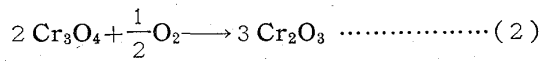
われわれの以前の報告では、金属地からの二次析出物の影響を包含しての介在物の分解挙動の調査から、最終的に分解が完全になった場合、5% クロム鋼でも 18% クロム鋼でも、それらの一次生成介在物が、Cr₂O₃ と FeO·Cr₂O₃ になるであろうと推論した。後熱処理を施した場合、1000°C で 60hr 程度の処理ではまだ完全分解にゆかず、分解温度として低かつたものと考えたが、その時に生成される Cr₂O₃ の解釈が困難である(凝固速度が水冷銅製金型より緩やかな黒鉛鑄型鑄入の場合、5% クロム鋼ならびに 18% クロム鋼では、Cr₂O₃ が一次生成介在物以外に出現するが、18% クロム鋼の場合 c/a 軸比が 1 に近づいてくるものが出現すると FeO·Cr₂O₃ があらわれており、分解挙動と二次生成物が重複する。) そのためにも抽出介在物の単独の分解挙動が、得られることがのぞまれた。その上、さらに D. C. HILTY らの提出した分解機構が正しいかどうかを調査した。彼等にしたがえば、18% クロム鋼では Cr₃O₄ が一次生成介在物として出現し、



なる分解機構にしたがって、 α -Cr を析出するはずであ

る。

われわれの反応機構として、もしも Cr_3O_4 が存在すると考えるならば、コバルトやマンガンの酸化物の挙動と同じく、



の式を提唱したい。

以上の2目的を有して、5% クロム鋼、18% クロム鋼、65%クロム鋼の抽出残渣を白板上にのせ、電気炉にて Ar 雰囲気、1000°C にて 1.5~10hr 熱処理を与えてみた。この結果にしたがうと 5% と 18% クロム鋼残渣は完全に Cr_2O_3 と $FeO \cdot Cr_2O_3$ になり、65%クロム鋼残渣の場合、 $FeO \cdot Cr_2O_3$ の確認はやや困難なるもその生成量が少ないものと考えたい。それらのX線解析写真は、 α -Cr の出現を示していない。この事実は、一次生成介在物が構成因子として、 Cr_2O_3 と $FeO \cdot Cr_2O_3$ とからなり両者の相互溶解に基づくものか、逆に(2)式の分解機構を承認する場合、 $FeO \cdot Cr_2O_3$ と Cr_3O_4 (現実に存在する場合) との相互溶解から構成されると考えてよい。後者の機構を考える場合、鋼中溶存酸素の再拡散反応または雰囲気中よりの酸素の侵入を是認する場合においてのみ可能であるが、以前主張したごとく前述の Cr_2O_3 と $FeO \cdot Cr_2O_3$ の相互溶解機構の方が現在のところ現象論的にも妥当であろう。D. C. HILTY らの分解機構にしたがうと 18% クロム領域の介在物からの $FeO \cdot Cr_2O_3$ の出現については説明できない。このことから(1)式の妥当性は疑わしくなる。

4. 結 言

一連の研究に引き続いて、前に提出した本系介在物の生成機構を確認するため抽出介在物の挙動を調査したところ、

(1) クロム添加量増大にともなつて、一次生成介在物の格子定数も連続的に増大化するようであり、結晶形態の一貫せる変移が確かめられた。

(2) 一次生成介在物を単独に熱処理したところ、5% クロム鋼と 18% クロム鋼からの抽出物は 1000°C で短時間に Cr_2O_3 と $FeO \cdot Cr_2O_3$ になり、この両者により 1600°C にて溶鋼中に形成せられる酸化物介在物が構成されているものと考えられる。

文 献

- 1) 足立・岩本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2302
- 2) 足立・岩本・上田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1867
- 3) 足立・岩本・四十万・久門: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1869
- 4) 足立・岩本・四十万: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 491
- 5) 足立・岩本・上田: 日本金属学会誌投稿中
- 6) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: Trans. Inst. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Eng., 203 (1955), p. 253
- 7) R. E. HOOK & A. M. ADEIR: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 1278
- 8) 足立・岩本: 学振19委 (介在132), 昭40・5・7

(94) 鋼の Si 脱酸生成物について

(脱酸生成物の研究—II)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本 信也
齋藤 吉弘

About the Deoxidation Products Formed in Steels by Silicon Addition.

(Studies of deoxidation products—II)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Yoshihiro SAITO.

1. 緒 言

Si は製錬において広くもちいられている脱酸剤である。脱酸にもちいられた場合、溶鋼中にて生成せられる介在物は cristobalite であると報ぜられてきた。この考え方は溶鋼温度が 1600°C 近傍の高温度であるから、FENNER の状態図にしたがつてもり妥当なものと思なされてきた。

しかるに近年 quartz が生成せられるとの報告がなされ¹⁾また、以前の tridymite が形成せられるとの報告²⁾もあり、脱酸生成物としては何が最も安定なものか混乱のまま現在にいたつている。

近時溶鋼中に認められる介在物が脱酸生成物か耐火物に起因するものかの活潑な論議が広島大会でもなされてきた³⁾。その解決のためにも脱酸剤としての Si からどのような非金属介在物が誘導されるかを知ることは、この論争に対する解明となるものと考えた。

本研究においては、Si 脱酸鋼が凝固速度によりその生成介在物の形態にどのような影響を蒙るかを調査することとまた今までの抽出方法が主として温硫酸法をもちいて決定されてきたので、沃素ならびに臭素メタノール法またクエン酸ソーダ型の電解法をもちいる場合の差異について論じ、Si 脱酸機構について考察をくだしてみた。

2. 実験方法

高周波誘導溶解炉で、 10^{-4} mmHg 下にて純鉄 5~600

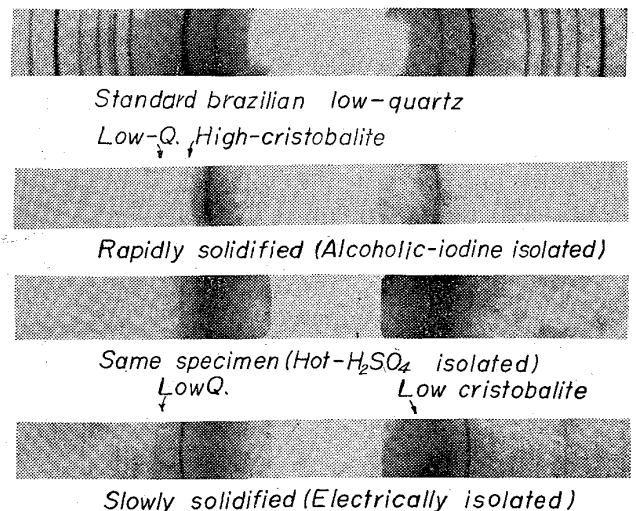


Photo. 1. X-ray diffraction patterns of various residues (Cu K α).