

が  $9 \cdot 3 (=15 \cdot 6 - 6 \cdot 3)$  が溶鋼中に還元され(1)および(2)式の反応にしたがつて、 $\text{SiO}_2$  が生成され再び介在物中に移動すると考えると  $\text{SiO}_2$  濃度は 65.1% となる。このような計算を行なつて  $\text{MnO}$  の還元率と  $\text{SiO}_2$  濃度の関係を Fig. 5 に示した。

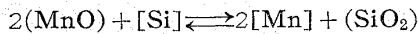
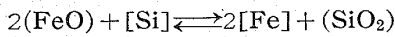
介在物の周辺で介在物と溶鋼との反応にだけ着目して計算を行なつてきたが、溶鋼中の平衡酸素濃度の減少によつて、さらに  $\text{SiO}_2$  が生成されるものと考えられる。この  $\text{SiO}_2$  が核になつて新しい介在物となり成長するものもある。またすでに成長した介在物に合するものもある。したがつてこのように生成された  $\text{SiO}_2$  についてどのような比率で介在物の  $\text{SiO}_2$  濃度に影響をおよぼすかを論ずることはできない。しかし介在物中の  $\text{SiO}_2$  濃度は、一定の ( $\text{MnO}$ ) 還元率において定性的には、さらに増加するものと考えられる。

5. 結 言

$\text{SiO}_2$  飽和  $\text{MnO-FeO-SiO}_2$  系スラッグと溶鋼とを平衡にさせ 1650°C から急激に 1550°C に温度を降下させ、溶鋼およびスラッグ中の各種成分の濃度変化を調べた。

スラッグと溶鋼の間の化学変化を調べて温度降下によつて、また溶鋼によつてどのような介在物の濃度変化が起きるかを推定した。

介在物中の  $\text{FeO}$  および  $\text{MnO}$  が



の反応にしたがつて還元され、 $\text{SiO}_2$  濃度が増加する。このことは、先に郡司<sup>1)</sup>らによつて報告された結果とよく一致した。

文 献

- 1) 郡司, 大久保, 榊井, 徳永: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 485
- 2) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964). p. 2303
- 3) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: J, Metals. 7 (1955), p. 253
- 4) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 5) ibid ibid p. 170
- 6) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 投稿中 1964年6月18日受付
- 7) 宮下: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 507

(100) Fe-C 系合金のセリウム脱酸と生成介在物の同定

早稲田大学理工学部 工博 草川 隆 次  
 ○渡 辺 靖 夫

Cerium Deoxidation and Non-metallic Inclusions in Fe-C Alloy.

Dr. Takaji KUSAKAWA and Yasuo WATANABE.

1. 緒 言

希土類に属する元素はどれも酸素と結合しやすく、いろいろの酸化物を形成する。これら化合物の生成自由エネルギー変化は大きく、かなり強力な脱酸元素であることが知られている。また、鋼中に添加した場合、その歩

留りについては多くの報告がなされているが、その結果はまちまちであり<sup>1)2)</sup>機械的性質におよぼす影響に関してもいろいろの報告が見られる<sup>3)4)</sup>。

本研究においては、脱酸剤としての Ce をとりあげ、添加量と脱酸の関係を求めるとともに、従来あまり報告のない脱酸生成物である Ce 系酸化物の同定を行なうことを目的とした。あわせて、清浄度の測定および生成非金属介在物の粒径からその浮上についても検討を加えてみた。

2. 試料および実験方法

原料鉄として Table 1 に示すような組成の電解鉄を使用した。Ce の添加には 81.2%Ce の強化メタルを用いた。

溶解にはタンマン炉を用い、1回の溶解量は 300g とした。成分の目標としては純鉄に近いもの、それに高純度電極黒鉛で加炭した 0.3% C の Fe-C 合金を用いた。特に珪素の影響を調べる場合には 95% 金属 Si を添加して所定の成分にした。

脱酸剤添加直前およびその後所定の時間間隔をおいて 6 mm φ の石英管で試料を採取し、Ce 分析、全酸素分析を行なうとともに、顕微鏡による脱酸生成物の観察、E. P. M. A. による同定を行なつた。

鋼浴温度は 1600°C とし、温度測定は白金-白金ロジウム熱電対で行なつた。また、溶解はすべてアルミナルツボを用いた。

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

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.005	0.006	0.006	0.003	0.005	0.004

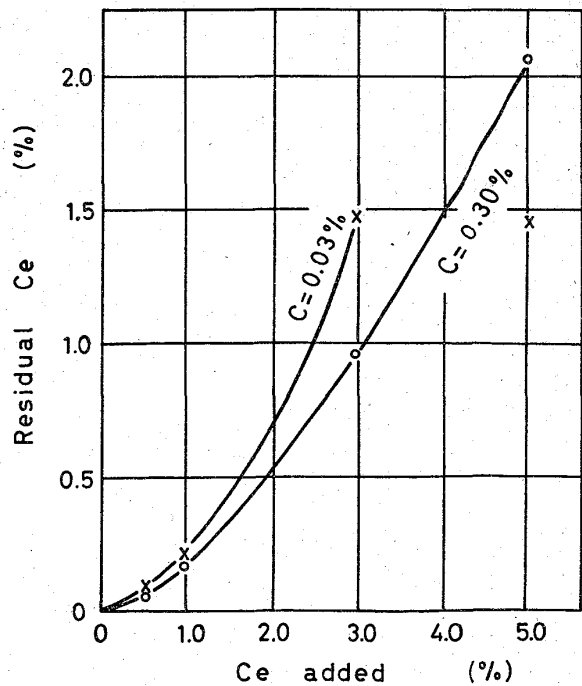


Fig. 1. Relation between cerium added and residual.

3. 実験結果

3.1 溶融 Fe-C 合金に添加した Ce の歩留り

1600°C において、0.03% C および 0.30% C Fe-C 合金に Ce を 0, 0.5%, 1.0%, 3.0%, 5.0% 添加した場合の添加量と残留量の関係を Fig.1 に示す。この結果、溶鉄に添加した Ce の歩留りは非常にばらつきやすく、10~50% の間にあることがわかる。特に Ce 添加量が 1% 以下の場合、その歩留りは非常に悪く、10~20% であるが、3% 以上添加すると 50% 近い歩留りが得られることがわかった。これは添加量が少ない場合には Ce は溶鉄中の酸素と結合して酸化物となり浮上除去されるが、添加量が多くなると過剰の Ce は Fe と化合物を形成し残留するためと思われる。

3.2 Ce による脱酸効果の検討

Ce 系介在物の同定を行なう前に、まず Ce による脱

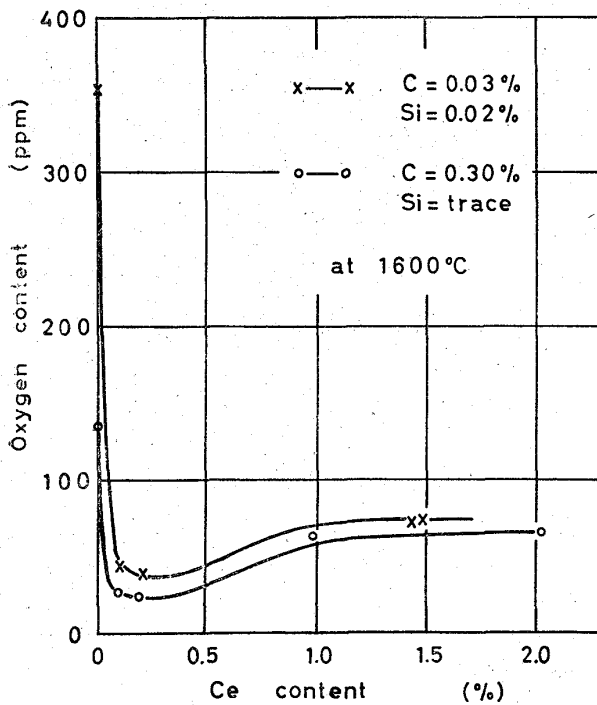


Fig. 2. Relation between cerium and oxygen in molten Fe-C alloys.

酸効果の検討を行なつてみた。Ce 添加温度 1600°C, 添加後 3 min して分析試料採取を行なつた場合の Ce 残留量と全酸素量の関係を Fig.2 に示した。この結果酸素量は Ce 添加量で 0.5%, 残留量で約 0.10% までは急激に減少し、添加量 1.0%, 残留量 0.3% まではあまり変化しないが、それ以上になると幾分増加する傾向にある。このように酸素量が最小値をとり、その後少し増加する傾向は強脱酸剤を含むいろいろの系において認められている。(9~10)。

3.3 Ce 脱酸による生成介在物の同定

Ce 脱酸による生成非金属介在物の顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。形は球状に近いが、FeO などに比較すると周辺に少し凹凸があるものもみられる。色はオリ

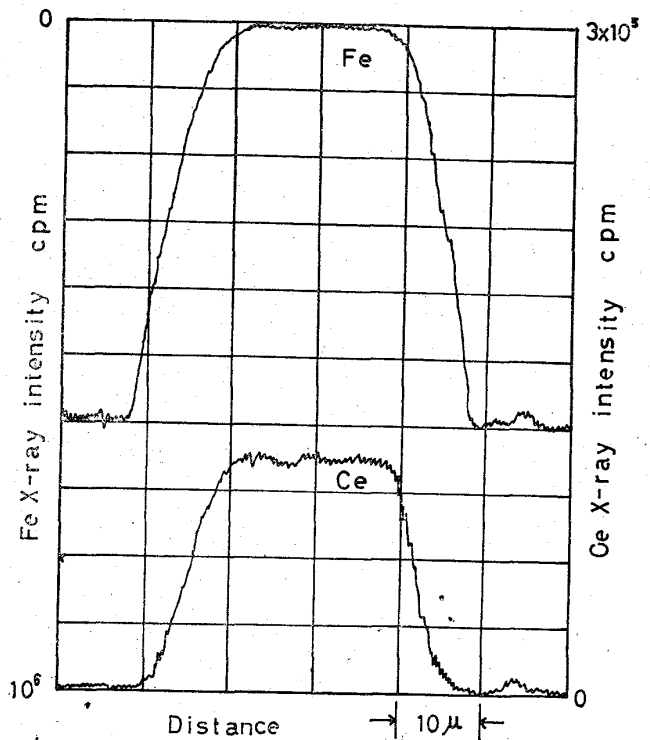
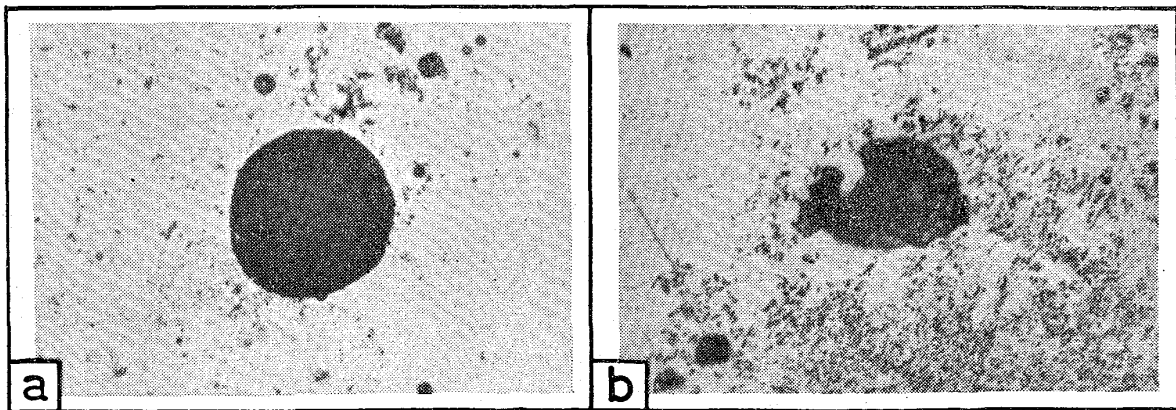


Fig. 3. Line scans of X-ray intensity of Fe K $\alpha$  and Ce L $\alpha$  from the inclusion.



a) Cerium oxide  
b) Cerium sulfide  $\times 400(4/5)$

Photo. 1. Microstructure of cerium inclusion.

ーブ緑色で透明である。Photo. 1 (b) に示した Ce 硫化物は赤褐色で、形も丸味にかけ、酸化物と明瞭に区別することができる。

大きさは Ce 添加量、試料採取の時期などによつて非常に異なってくるが、1600°C において Ce 1% 添加、3 min 保持後に採取した試料においては、直径 5~7  $\mu$  のものが最も多く観察された。

硬さは非常にかたく (マイクロピッカースによる測定フェライト地 152HV, 介在物 598HV), 鍛造・圧延によつて介在物が潰れることはなく球状を保っていた。

低炭素 Fe-C 合金 (0.03% C, Si trace) を Ce で脱酸した時に生成した大型介在物について、E. P. M. A. を用いて同定した結果を Fig. 3 に示す。この図は Fe と Ce を検出元素として同定した場合であり、介在物部分においては Ce の X 線強度が増加し、約 78% Ce が存在することを示している。それと対応して Fe の X 線強度は減少し零になって、介在物部分においては Fe が存在しないことを示している。Ce 酸化物  $CeO_2$  中の Ce 濃度は約 80% であることから、この介在物は  $CeO_2$  であると考えられる。

Ce 脱酸を行なった結果生成する介在物には、このように Ce 酸化物のみから成るものばかりでなく、Fe と Ce が同時に検出されるものもあり、その場合には (Fe-Ce)O が形成されているものと思われるが、Ce 酸化物と Fe 酸化物の量を定量するのは困難であつた。

次に、介在物部分の Si および S の検出を行なったところ、低 Si (<0.02% Si) 低 S (<0.005% S) の試料にみられる介在物にはどちらの元素も全く検出されず、存在しないことが確かめられた。

Si 0.5% 添加した試料 (0.3% Si 残留) 中の介在物について Ce と Si を検出元素として同定した結果を Fig.

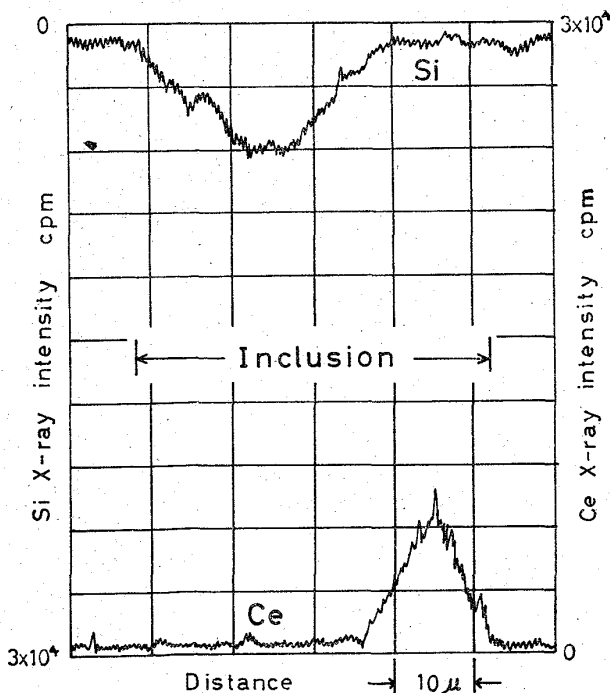


Fig. 4. Line scans of X-ray intensity of Si  $K\alpha$  and Ce  $L\alpha$  from the inclusion.

4 に示す。この介在物は Ce の多い部分と Si の多い部分から成つており、顕微鏡観察からも幾分茶褐色がかつた部分とオリブ緑色の部分との 2 相になつていることが認められた。このような介在物は  $MnO \cdot SiO_2$  系などと同じように、珪酸塩と Ce 酸化物から構成されているものと思われるが、E. P. M. A. による定量からは、はつきりした結果は得られなかつた。

なお、この介在物の構造を決定するために、ジャックハンマーを用いて介在物を取り出し、X 線回折を行なおうと試みたが、前述のごとく介在物が非常に硬いため、介在物を掘り出すことは不可能であつた。この問題については他の方法で今後検討を加えるつもりである。

#### 3.4 セリウム脱酸と清浄度の関係

溶解量 300 g の試料について、Ce 1% 添加後の溶湯保持時間と清浄度の関係を調べたところ、添加後 1 min で、清浄度は  $d_{80 \times 400} = 0.34$ , 3 min で 0.20, 5 min で 0.26, 7 min で 0.42 となり、3~5 min で最も清浄度がよく、それ以上時間が経つと悪くなつていくことがわかつた。これは溶湯の量、深さ、試料採取位置によつても異なってくるし、介在物の凝集・成長とも関連があるため一概に良否の時期を断定することはできない。

次に、溶湯保持時間と介在物直径の関係を調べてみた。溶湯の深さは 120 mm, 試料採取位置はいずれも底部より 30 mm とした。試料は脱酸率が最もよい 1% Ce 添加試料とし、測定は顕微鏡倍率 400 倍の下に、目盛の入つた接眼レンズを用いておのおの 50 視野ずつ行ない、その平均値を求めた。Ce 添加後 1 min では直径 1~3  $\mu$  と小さいものが大多数で測定は非常に困難であつた。3 min 後には約 10  $\mu$ , 5 min 後には 15~16  $\mu$  と成長しているのが見られ、7 min 後には直径 40~45  $\mu$  と非常に大きなものが観察された。

前述のごとく、Ce 系介在物はほぼ球状をしており、本実験の測定範囲においてはレイレズ数が 1 以下となることから、この介在物の浮上が Stokes の運動の式にしたがうものと仮定して、その浮上速度を求めてみると、添加 3 min 後 (半径 5  $\mu$ ) で 0.11 cm/min, 5 min 後 (8  $\mu$ ) で 0.28 cm/min となり、かなり遅いものであることがわかる。この値と清浄度測定においてみられた結果をくらべてみると、時間が経過してもあまり清浄度がよくなつていなかつたのは、介在物の浮揚除去される速度が遅いため、粒径の大きいものが測定視野にかつたためではないかと思われる。しかし、本実験結果のみでは介在物の浮揚について十分の考察を加えることはできないし、Stokes の式の適用にも問題があると思われ、さらに研究を進める必要があると思う。

#### 4. 結 言

Ce による脱酸を行ない、その脱酸効果を調べるとともに Ce 系介在物の同定を行なった。

(1) Ce による脱酸はかなり有効であり、本実験においては添加量 1%, 残留量 0.2% 程度のとき溶湯中の酸素量の最小値がみられたが、それ以上の添加を行なつても酸素量の減少はみられなかつた。

(2) Ce 系酸化物の形は球状でオリブ緑であり、硬さは非常にかたく、鍛造などによつても潰れることはない。

(3) E. P. M. A. を用いて介在物の同定を行なった結果, Ce 酸化物をはつきり確認することができた。

(4) 珪素を含む試料中においては, 介在物から Ce と同時に Si も検出された。この介在物には珪酸塩との複合介在物の存在する可能性がある。

文 献

- 1) H. W. GILLET: "Molybdenum, cerium and related alloy Steels" (1925) p. 299, N. Y.
- 2) R. H. HENKE, et al.: J. Metals, 6 (1954) 8, p. 883
- 3) F. C. LANGENBERG, et ali.: J. Metals, 10(1958) 6, p. 290
- 4) D.C.BERRY, et ali.: Amer. Foundrym.,(1951) 12, p. 18
- 5) 加藤, 金井, 阿部: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 1268
- 6) J. C. d'ENTREMONT: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 227 (1963) 1, p. 14
- 7) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1954) 11, p. 278
- 8) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), (1955) 10, p. 123
- 9) 鋼中の非金属介在物写真集 日本学術振興会編

跡できる。ただし本報告では, 注入中に  $^{140}\text{La}$  を投入した場合について, 実験法の概要と 2, 3 の結果について紹介する。

2. 実験方法

2.1 金属状  $^{140}\text{La}$  の溶鋼への添加法

入荷した  $^{140}\text{La}$  は直径 2~3mm の棒状のもので, これを Al カプセルに封入し, 注入中に鋳型内に投入した。Al カプセルの形状は, 鋼塊重量に応じて球状もしくは円筒状のものを選び, 1 コの重量は 5~15g であつたが, 1 鋼塊に少なくとも数コの Al カプセルを投入し, できるだけ均一に溶鋼に混合するようにした。 $^{140}\text{La}$  使用量は鋼塊 t 当り 2~20mC 程度であるが, 注入中に La を投入する場合ですら, t 当り 10mC 以上の  $^{140}\text{La}$  を使用することが, 鋼塊断面のオートラジオグラフ写真を得るために望ましい。

2.2 オートラジオグラフ検査法

(101)  $^{140}\text{La}$  による鋼塊内の 1 次脱酸生成物の分布の追跡

(製鋼工場における RI の利用—X)

八幡製鉄所, 技術研究所

理博○森 久・松尾 翠  
縄田 義訓・谷沢 清人  
山手 実

Tracing Distribution of Primary Deoxidation Product in Ingot with  $^{140}\text{La}$ .

(Tracer application of RI to steel works—X)

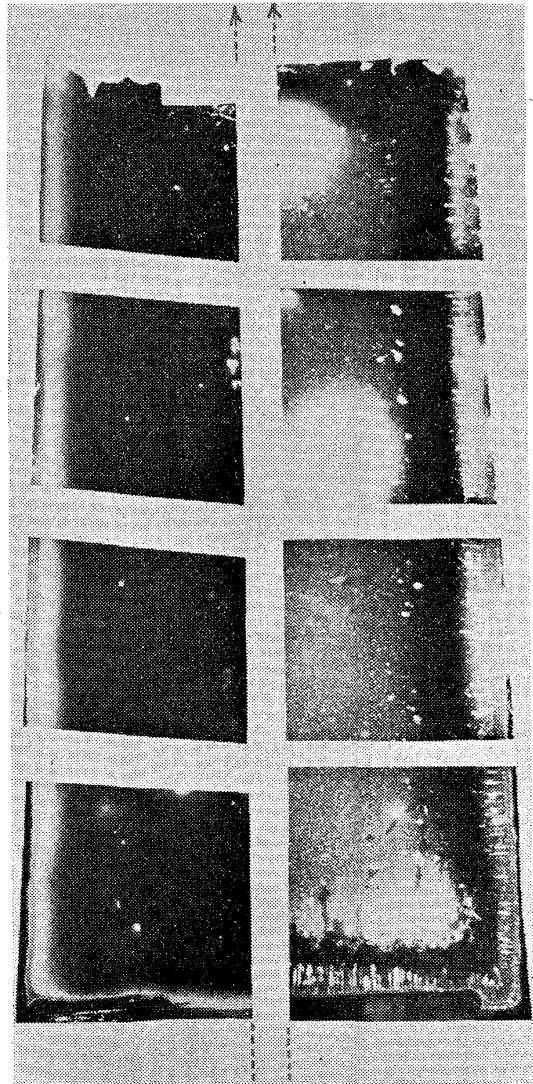
Dr. Hisashi MORI, Midori MATSUO,  
Yoshikuni NAWATA, Kiyohito TANIZAWA  
and Minoru YAMATE.

1. 緒 言

鋼中の外来介在物の起源を RI トレーサー法で調査した結果は数多く報告されているが, 脱酸生成物の鋼塊内分布調査に RI を利用した報告は見当たらないようである。

筆者らは, 金属状の  $^{140}\text{La}$  を使用して, 鋼塊凝固中の脱酸生成物の挙動——すなわち, その浮上分離と鋼塊内の残留分布を追跡しようと試みた。La は Al よりも脱酸力が強く, しかも  $\text{La}_2\text{O}_3$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と同様に高融点であるから, La はある程度は Al と類似の挙動を示すと推測し, Al 脱酸の状況を類推しようとした。

RI トレーサー法の利点は, 所定の 1 時期に投入した脱酸剤の挙動を追跡できる点にあり, RI 投入時期を炉内, 取鍋内, 注入中, 注入後のうちいずれかに限定すれば, その時期に投入した脱酸剤の挙動のみを分離して追



No. 1 ingot

No. 2 ingot

Photo. 1. Autoradiograph of half of longitudinal cross-section of 1 t rimmed steel ingots;  $^{140}\text{La}$  was added to mold during pouring. (↑ denotes central axis)