

第 70 回(秋季)講演大会講演論文集(II)*

Technical Papers (Part II) for the 70th Grand Lecture Meeting
of The Iron and Steel Institute of Japan.

第 5 会 場 (性質・試験・熱処理)

(106) 純鉄の脱酸, 脱硫におよぼす
Misch Metal の影響

(純鉄の研究—VII)

早稲田大学理工学部

工博 草川 隆次・○大谷 利勝

The Role of Misch Metal as Deoxidizing
and Desulfurizing Agents in Pure
Iron.

(Study of pure iron—VII)

Dr. Takaji KUSAKAWA and Toshikatsu OTANI.

1. 緒 言

純鉄の脱酸剤には第 III 報¹⁾でのべたように各種のものがある。本報では Ce を主成分とする misch metal についてその効果を調べた。純鉄の脱酸においては、なるべく脱酸剤元素が鉄中に歩留らずに脱酸することが好ましい場合が多い²⁾。Ce は歩留りが低いことが知られている。そこで大気中および真空中における脱酸を行なつて他の脱酸剤と比較しながらその効果を検討した。

また Ce には脱硫効果もあるので³⁾⁴⁾、純鉄中の微量硫黄についてその効果を調べた。

鋼の機械的性質を改良するために Ce および misch metal が添加される場合がある。純鉄は微量元素によつて著しく機械的性質が変化することがあり、misch metal についてもその影響を調べるために、大気中および真空中で添加して機械的性質の検討を行なつた。

2. 実験方法, 実験結果および考察

2.1 試料調製

純鉄には各種のものがあるが⁵⁾、本実験では転炉によ

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

C	Si	Mn	P	S
0.015	0.006	0.02	0.008	0.013

Table 2. Chemical composition of misch metal. (%)

Fe	La	Ce	Pr	Nd	Sm
4.6	24.0	45.3	6.2	13.7	4.6

* 講演論文原稿受付日: 昭和 40 年 5 月 17 日

り製造された純鉄を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。また添加した misch metal の化学組成を、Table 2 に示す。

1) 大気溶解-取鍋脱酸

10 kg の純鉄を高周波電気炉によりマグネシアるつば中で溶解した。これをマグネシアライニングした取鍋に受け、misch metal を添加した後約 10sec 保持して、定盤の上に純鉄の板を敷いた鑄鉄鑄型⁶⁾に注入した。misch metal 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。

2) 真空溶解-炉内脱酸

真空高周波電気炉により 15 kg の純鉄をマグネシアるつば中で溶解し⁷⁾、溶落後 10min 8~20×10⁻³mmHg 下で真空処理を行なつた後、misch metal を炉内で添加した。添加後 2min 保持した後、定盤の上に純鉄の板を敷いた鑄型に注入した。真空処理温度、misch metal 添加時の温度、出湯温度はいずれも 1590°~1610°C とした。misch metal の添加量は大気溶解の場合と同様である。misch metal の添加により炉内真空度は 8~20×10⁻³mmHg から 1~4×10⁻²mmHg に下がるが、この度合は Ca および Mg の場合⁸⁾に比較するとはるかに小である。

2.2 脱酸効果

インゴットを上から約 1/4 のところで切断し、この面で外周より約 1/3 中心に入つた位置より分析試料を採取した。これについて Ce および酸素の分析を行なつた。その結果、真空溶解後 1.0% の misch metal を炉内で添加した試料が Ce=0.032% となり、他の試料はいずれも微量であり定量的に求めることはできなかつた。Fig. 1 に misch metal の添加量と酸素量の関係を示す。

大気溶解後取鍋脱酸を行なつた場合は Ce の歩留りも低く、酸素量もかなり高い。この原因としては添加前の酸素量が高いこと、Ce は酸素との affinity が大であり大気中の酸素と反応しやすいことなどがある。また取鍋添加で添加後の保持時間が短いため脱酸反応が十分進行しなかつたことも考えられる。

真空溶解後炉内脱酸を行なつた場合は脱酸効果も大であり、1.0% の添加により酸素量は 19 ppm に下つている。同一添加量について比較すると酸素量は Ti⁹⁾, Ca-Si 添加の場合より少し高く、Fe-Si-Mg 添加の場合より低い。1.0% 添加の場合、Ce の分析値と酸素量の関係

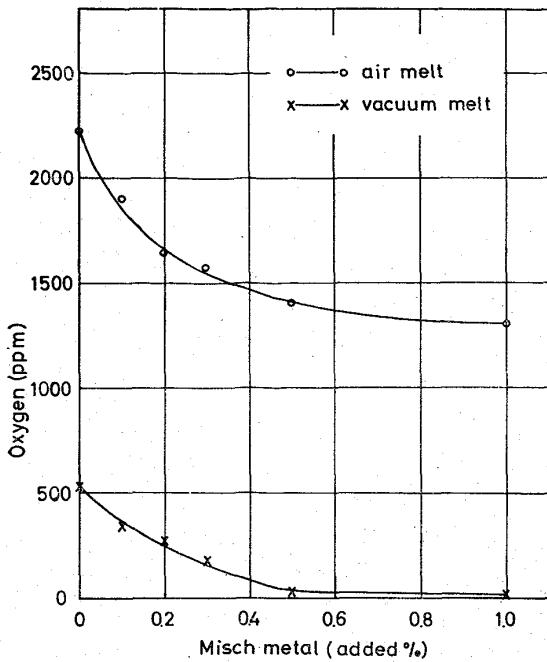


Fig. 1. Relation between misch metal and oxygen in pure iron.

をみると、Ce は他の脱酸剤²⁾⁷⁾⁸⁾の同一分析値に比して著しく酸素量が低い。すなわち脱酸効果が大きて鉄中に歩留る量が小である。Ce の歩留りは著しく低い脱酸が Ce のみによると仮定して Ce の脱酸相当量を求めると次のようになる。すなわち、Fig. 1 の酸素量から Ce の脱酸生成物を CeO_2 として求めると $Ce=0.221\%$ となる。misch metal 1.0% 中の Ce は Table 2 により 0.453% であるから Ce の約 50% が脱酸に用いられたことになる。これ以外に後にのべるように脱硫作用もあるので蒸発その他による損失は Ca, Mg の場合⁹⁾よりはるかに小である。これは炉内真空度測定結果とも一致する。

2.3 非金属介在物

インゴットを 10:1 に鍛造した後、JIS 法に基いて非金属介在物検査を行なった。その結果を Table 3 に示す。また非金属介在物の写真の一例を Photo. 1 に示す。

Table 3. Cleanliness of pure iron deoxidized by misch metal. pure iron (%) JIS.

	misch metal added %	d A _{60×400}	d B _{60×400}	d C _{60×400}
under air	0.1	0.029	0.000	0.845
	0.2	0.075	0.000	0.837
	0.3	0.017	0.000	1.254
	0.5	0.029	0.004	0.833
	1.0	0.025	0.075	0.416
under vacuum	0.1	0.000	0.000	0.216
	0.2	0.046	0.000	0.125
	0.3	0.067	0.000	0.108
	0.5	0.075	0.000	0.071
	1.0	0.038	0.000	0.025

大気溶解後取鍋脱酸した場合は酸化物が大部分であり、Photo. 1 に示すような大型の非金属介在物が多い。これは 0.3% 添加の場合が最も形が大きく、点算法による値も最大となつた。添加量を増加させると形は小さくなり、清浄度も向上する。

真空溶解後炉内脱酸した場合は大気中の場合に比して著しく清浄度は向上する。また Photo. 1 に示すように形状も小さくなる。添加量を増すと酸化物は減少するが硫化物はあまり減少しない。大気溶解の場合に比して硫化物のしめる割合が増加する。

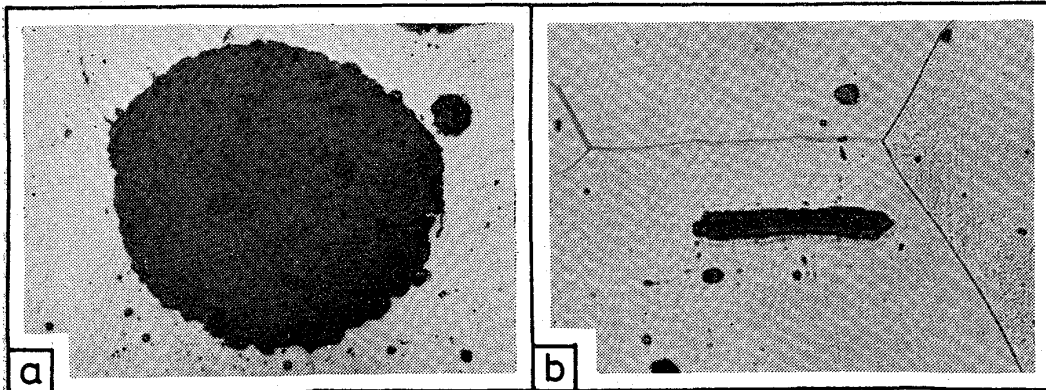
2.4 脱硫効果

Ce および酸素の場合と同様の位置より採取した試料について硫黄の分析を行なった。その結果を Fig. 2 に示す。

大気溶解後取鍋添加を行なった場合はほとんど脱硫されていない。これは酸素の場合にのべたように Ce の歩留りが低いこと、保持時間の関係で反応が十分進行しなかつたためと考えられる。

真空溶解後炉内添加を行なった場合は添加量が 0.2% 以下では脱硫効果が認められない。0.3% 以上添加したのものについては脱硫効果がみられる。1.0% 添加の場合の [%Ce] · [%S] の値を、他の研究者の値と比較して Table 4 に示す。実験方法が異なるため一概に比較することは困難であるが、本実験の値は Singleton の値の範囲内にある。

2.5 窒素量
Rare Earth Metal の窒化物の分析には問題点が多いので⁹⁾、水蒸気蒸留法により sol. [N] のみを求めた。試料採取位置は酸素の場合と同様である。その結果を Table 5 に示す。これによると



a) air melt-ladle addition. b) vacuum melt-furnace addition. (×400(4/5), 5% nital-etched, forging ratio 10:1)

Photo. 1. Typical non-metallic inclusions in misch metal-deoxidized pure iron.

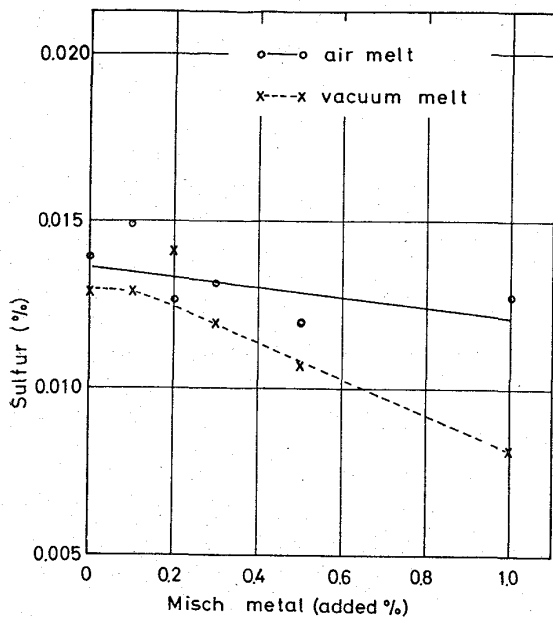


Fig. 2. Effect of misch metal on the desulfurizing of pure iron.

Table 4. Value of $[\%Ce] \cdot [\%S]$ in iron at 1600°C.

$[\%Ce] \cdot [\%S]$	remarks
$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	F. C. Langenberg and J. Chipman ⁴⁾
$(0.1 \sim 1.0) \times 10^{-3}$	R. H. Singleton ³⁾
0.25×10^{-3}	this investigation

Table 5. Soluble nitrogen of misch metal-added pure iron. (%)

misch metal added (%)	sol. [N]	
	under air	under vacuum
0	0.0062	0.0054
0.1	0.0065	0.0060
0.2	0.0058	0.0048
0.3	0.0070	0.0051
0.5	0.0059	0.0052
1.0	0.0060	0.0047

真空中の方が大気中よりもわずかに低くなっているが misch metal による効果はほとんど認められない。

2.6 機械的性質

インゴットを 10:1 に鍛造後、940°C×3hr の焼なましを行なった試料について JIS 4 号変形 ($d=10\text{mm } \phi$) 試験片による引張試験と JIS 法によるフェライト粒度測定を行なった。その結果を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

大気溶解後取鍋添加したものは、misch metal の添加量が増すにつれて結晶粒度が大きくなるのみで他はほとんど変化しない。

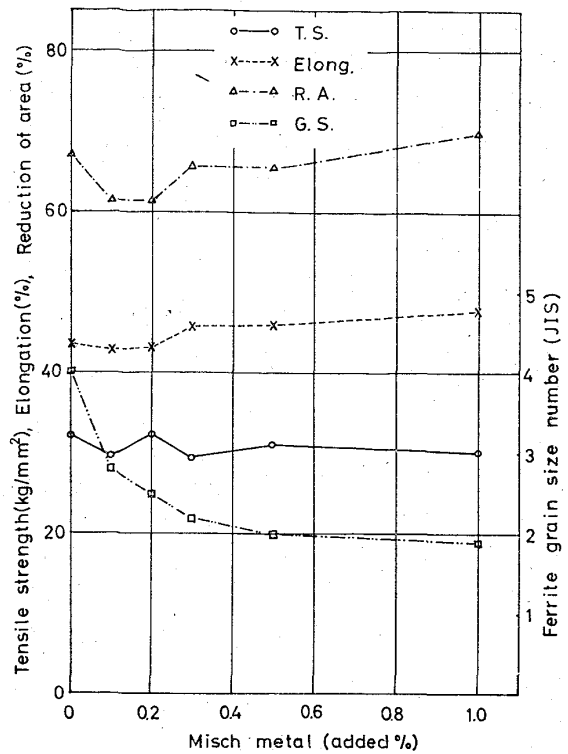


Fig. 3. Effect of misch metal on the mechanical properties of air melted pure iron. (annealed 940°C×3hr)

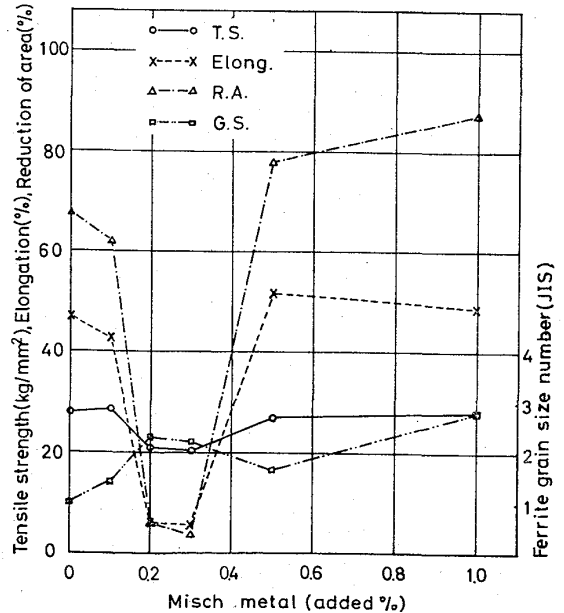


Fig. 4. Effect of misch metal on the mechanical properties of vacuum melted pure iron. (annealed 940°C×3hr)

真空溶解後炉内添加したものは添加量が低い場合、強度、伸び、絞り、純鉄にはこれ以外にも Mg²⁾, Fe-Si-Mg 添加の場合などしばしば脆くなる現象がみら

れるので、これらとあわせて今後研究を進めたい。

3. 結 言

0.1~1.0%の misch metal を純鉄に大気溶解後取鍋添加および真空溶解後炉内添加した。その結果を要約すると次のごとくである。

1. 大気中では脱酸効果は低い。真空の場合は脱酸効果が大きく、misch metal 1.0% 添加により $Ce=0.032\%$ 、酸素量=19ppm となった。

2. 非金属介在は大気中の場合大型で酸化物が多い。真空の場合はかなり清浄となるが硫化物のしめる割合が増加する。

3. 脱硫効果は大気中の場合認められなかった。真空中の場合は0.3%以上添加したものに認められ、1.0%添加の場合 $[\% Ce] \cdot [\% S]=0.25 \times 10^{-3}$ となった。

4. misch metal の sol. [N] におよぼす影響はわずかである。

5. 真空中で misch metal を0.1~0.3% 添加したものは急激に脆くなるが、添加量を0.5%以上に増加させるとただちにこれが回復する。

文 献

- 1) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 504
- 2) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1091
- 3) R. H. SINGLETON: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., & Pet. Eng., 219 (1959), p. 675
- 4) F. C. LANGENBERG, J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst., Min., & Pet. Eng., (1958), Jun., p. 290
- 5) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 42
- 6) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1815
- 7) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472
- 8) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1812
- 9) 今井, 石崎: 学振報告, 第19委 5747, 5748(1960)

(107) 深絞り用冷延リムド鋼板の材質的改善

住友金属工業, 和歌山製鉄所

理博 藤井毅彦・小川三郎・日野貴夫

Metallurgical Improvements of the Quality of Cold Rolled Deep Drawing Quality Rimmed Steel Sheet.

Dr. Takehiko FUJII, Saburō OGAWA and Takao HINO.

1. 緒 言

優良な深絞り用冷延リムド鋼板を製造する場合には製鋼より出発して分塊圧延, 熱間圧延, 冷間圧延の各段階にわたって種々検討を加えなければならないが, 品質を改良するための要因としては, 主として転炉操作にもとづく材質的要因と, 熱間圧延のさいの圧下率および圧延温度条件, 冷間圧下率, 調質圧延圧下率などの機械的要因および焼鈍による熱処理的要因の3つに大別できる。ただ冷延鋼板は冷間圧延後必ず焼鈍を行なうから, 再結晶に影響する因子として材質的要因が最も重要なものである。当所においては冷延工場が稼動して以来これらの

Table 1. Chemical composition of steels.

Steel No.	Chemical composition (%)						Clean-ness (%)
	C	Mn	P	S	Cu	O	
1	0.08	0.35	0.009	0.013	0.04	0.026	0.21
2	0.04	0.31	0.009	0.013	0.06	0.038	0.18
3	0.06	0.37	0.013	0.019	0.08	0.041	0.36
4	0.05	—	0.016	0.018	—	0.084	0.30

要因に対して, 種々検討を加えてきた。

当所における深絞り用冷延鋼板の製造初期の問題点は鋼板の焼鈍感受性が悪く, 品質を表わす最も根本的な特性である結晶組織が細粒あるいは混粒になることであつた。この点に関して検討を加えた結果をここに報告する。

2. 焼鈍感受性に関する実験

焼鈍後の冷延鋼板の機械的性質および結晶組織に対する材質の影響を調べるために前後3回にわたって焼鈍実験を行なつた。その結果の概略を以下に示す。

2.1 供試材および実験方法

冷間圧延後焼鈍, 調質圧延を行なつた低炭素リムド冷延鋼板を小型圧延機にて50%冷間圧延を行なつた。圧延後の鋼板の厚みは0.8~0.4mmである。一部の供試材の化学成分と清浄度を, Table 1 に示す。

試料は700°Cに保つた管状エレマ炉に挿入後700°Cで, 2min~40hr均熱したのち空冷した。雰囲気はアルゴンガスである。各試料について硬度とマイクロ組織を調査した。

2.2 実験結果ならびに考察

硬度測定結果を Fig. 1 に示した。これから硬度が低いものは, Table 1 からわかるように, O₂含有量あるいは非金属介在物が少ないものであることが明らかである。さらに結晶粒度がこれらによつて大きく影響されている。Fig. 2 に全供試材についてO₂含有量と鋼板の清浄度, およびフェライト粒度との関係を示した。図中で*印を付したものは混粒の傾向を示すものである。これから素材の介在物あるいはO₂含有量が増すにつれて介在物が多くなりさらに再結晶粒度が細くなり, かつ混粒の傾向が増し, したがって硬度も高くなることがわかる。

再結晶のメカニズムについては, 古くから研究されてきたが, その間再結晶が核生成頻度(N)と結晶成長速度(G)を用いて議論されてきた。たとえば再結晶終了時の結晶の大きさは, N/Gに反比例すると言われ¹⁾ N, Gなどが材質や加工条件あるいは熱処理の方法によつてどのように変化するか, が重要な問題になる。

従来の研究結果によれば, 再結晶の潜伏期に相当する時期のサブグレインの成長は次の3種の場所で起こると言われている。

- (A) フェライト結晶内部²⁾, (B) 大角結晶粒界³⁾, (C) 介在物または第二相粒子。

(C)の現象については幾度か観察されてきたが⁴⁾, 最近の研究によりこのことが, 明らかに認められるようになった。たとえば W. C. LESLIE, N. C. HICKS によ