

## 研 究 速 報

### Fe-Cr-O 系鋼に生成される酸化物介在物の相関係を示す図\*

足立 彰\*\*・岩本信也\*\*\*・北村雅司\*\*\*

#### Diagram Showing Phase Relations of the Oxide Inclusions Formed in Steels of the System Fe-Cr-O.

Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Masaji KITAMURA

Synopsis: As we have pursued recently the formation mechanism about oxide inclusions formed in steels of the system Fe-Cr-O, we could summarize it from various experimental results obtained.

Those inclusions composed of mutual solid solutions between iron chromite ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) and sesquioxide solid solution series ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), and appearance of iron chromite having tetragonal structure depend upon added chromium contents, oxygen potential and melting temperature.

According to our proposed diagram about the system  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , the formation mechanism of the distorted iron chromite is reduced to the ratio of  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  and not related to the difference of valency of chromium as previously suggested.

The results induced from our diagram are as follows:

- 1) There are two sorts of existence ranges from  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  to iron chromite having axial ratio  $c/a=0.95$  and from one having  $c/a=0.89$  to  $0.86$ , and these tendencies agree to the result about the oxygen content dissolved in steels of this system from the equilibrium study. Under experimental conditions of oxygen potential given, two sorts of iron chromite will be formed, that is, one  $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$  dissolved in  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  and the other little  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  dissolved in  $(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y)_2\text{O}_3$ .
- 2) In the case of the steel containing much chromium or electrolytic chromium, chromic oxide is formed at the moment, then as temperature falls,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  will be dissolved into it and arrive to  $c/a=0.86$  type iron chromite.

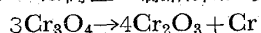
#### 1. 緒 言

鉄-クロム-酸素系鋼に生成する酸化物型介在物に関しては、平衡論的研究を主眼として多数の研究者により追求されてきた。そして現在までに、D. C. HILTY, W. J. FORGENT and R. L. FOLKMANNの研究<sup>1)</sup>が一般に承認され、鉄冶金学の著書にも<sup>2)</sup>、M. HANSEN の状態図<sup>3)</sup>にも引用されてきた。その結果に従えば、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  との固溶体)と、distorted spinel ならびに  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  の三種の化合物が、クロム添加量に依存して生成するとしている。

私達研究グループは、 $c/a$  軸比が1でない正方晶 iron chromite の生成機構に関して、あるいは  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  なる化合物が存在するかどうかに就いて、一連の研究をすすめてきたが<sup>4)~6)</sup>、ほぼその全ぼうが判明したのでここに報告する。

#### 2. 実験経過ならびに結果

正方晶 iron chromite の  $c/a$  軸比が、クロム添加量に依存して  $1600^\circ\text{C}$  溶製試料の場合、1.3% 添加の時の  $c/a=1$  から電解クロムに生成するところの  $c/a=0.86$  まで変化することが判明した上、一次生成介在物の後熱処理あるいは高温X線結果からも、HILTY らのいう<sup>1)</sup>



の分解式が是認されなかつた。

加えて、介在物の放射化分析結果<sup>7)</sup>からも、正方晶 iron chromite が標準  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  の化学量論比と比較する場合、 $\text{FeO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  比が変化しクロム添加量が5%程度まではその比が大となり、18%あたりでは小となることが判明した。

さらに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$  固溶体を種々の酸素ポテンシャルのもとで熱処理すると<sup>8)</sup>現在の所  $c/a=0.97 \sim 0.95$  の軸比を有する正方晶 iron chromite を生成することを認め、さらに  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が  $1600^\circ\text{C}$  での水素還元には不変であることも判明した。

このことより、正方晶 iron chromite の生成機構には  $\text{Fe}^{2+}$  ならびに  $\text{Fe}^{3+}$  の介在物形成への関与が明白となり、 $\text{Cr}^{2+}$  の関与は確かでなくなつた。

正方晶 iron chromite の形成は、クロムを溶鉄に添加した場合の鋼中の溶酸素量に依存しており、8%近傍で  $\text{O}$  が最低となる傾向と一致して、その部分を極小点として、クロム量が減少または増大するにつれて、酸化物介在物を構成する  $\text{Fe}^{2+}$  と共存する  $\text{Fe}^{3+}$  の量が増加するものと見做される。

\* 昭和40年12月25日受付

\*\* 大阪大学工学部 工博

\*\*\* 大阪大学工学部

Fig. 1 の  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  系状態図から得られた研究結果はすべて説明できる。

(イ)  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  は  $(\text{Cr}_x \cdot \text{Fe}_y)_2\text{O}_3$  と相互溶解度を有する。この解釈から放射化分析による介在物クロム含有値の変化が説明でき、介在物の後熱処理により生成される  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の出現も説明される。

(ロ) フェロクロムまたは電解クロムを添加剤として用いた場合の介在物生成の差異も説明される。

(ハ) 高クロム添加または電解クロム中に生成される介在物は、酸化物形成の際の温度の急激な上昇により  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が出来るが、温度降下に伴い、あるいはその実験条件下における溶鋼の酸素ポテンシャルにより、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  を生じ、 $(\text{Fe}_x \cdot \text{Cr}_y)_2\text{O}_3$  ( $x$  は非常に低値となる) が固溶することで  $c/a=0.86$  型 iron chromite となるものと考えられる。

(ニ)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  S.S. に対する酸素ポテンシャルの影響に関する実験から、 $c/a=0.95 \sim 0.97$  正方晶 iron chromite が生成された場合、 $c/a$  軸比が  $0.89 \sim 0.86$  型が少量同時形成されている。

(ホ) 介在物を  $1000^\circ\text{C}$  1時間処理した場合、急冷すると格子定数が少しく変化する理由についても説明しうる。

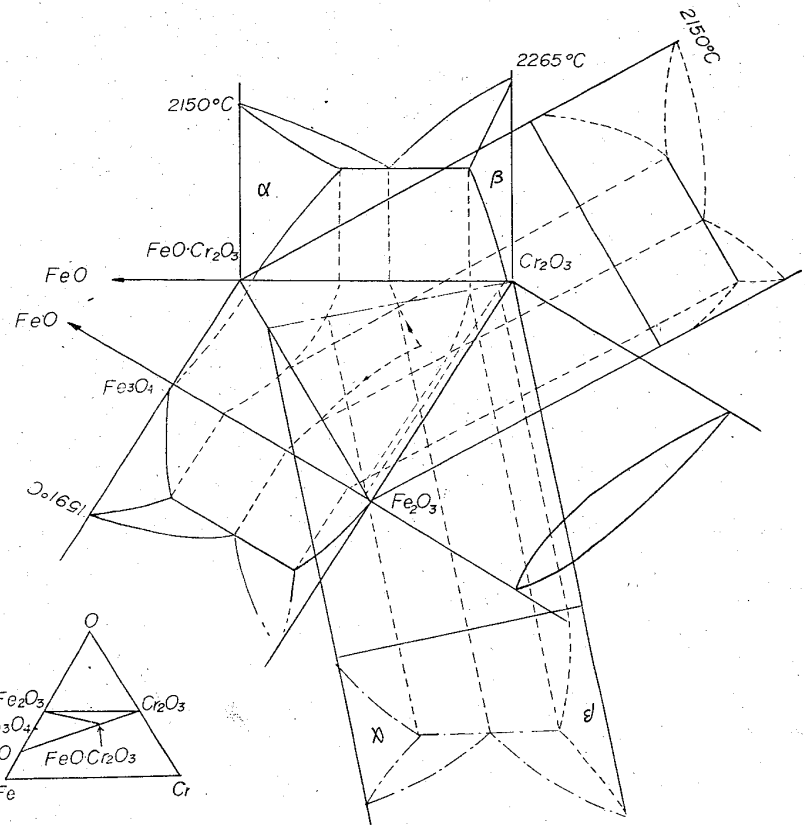
### 3. 結 言

鉄-クロム-酸素系鋼に生成される  $c/a$  軸比の異なる種々の正方晶 iron chromite の生成機構が、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  系状態図から説明が可能となった。その結果

(1) 溶解温度、添加クロム量によつて溶鋼の酸化ポテンシャルが定まると  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $(\text{Cr} \cdot \text{Fe})_2\text{O}_3$  の相互固溶率から生成介在物の状態がきめられる。

(2) クロム添加量 8% 近傍で、 $(\text{Fe} \cdot \text{Cr})_2\text{O}_3$  への  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  の固溶は最低となり、クロム添加剤のいかんで、介在物の二相共存あるいは一相生成が決められる。このことはその範囲のクロム鋼中の溶解酸素量の極小化挙動と一致する。

(3) 高クロム鋼または電解クロムに生成される介在物は、瞬間的には  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が生成されるものと考えられるが、温度降下につれて、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と少量の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の固溶体を形成しそれに  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  が溶解して  $c/a=0.86$  型 iron chromite となる。 $\text{Cr}_3\text{O}_4$  のような特別のもの



$\alpha$ :  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \sim c/a=0.95$  type iron chromite

$\beta$ :  $c/a=0.89 \sim 0.86$  type iron chromite

Fig. 1. Proposed diagram about the system  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

は生成されない。

(4) 鋼の凝固速度の相異あるいは熱処理条件によつて出現するのは純  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  でなく、酸素ポテンシャルに依存する  $(\text{Fe}_x \cdot \text{Cr}_y)_2\text{O}_3$  である。

(5) 状態図の正確な形状は、諸種の実験から明確にきめうるが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の全率固溶の点についても今後追試する必要がある。

### 文 献

- 1) D. C. HILTY, W. J. FORGENG and R. L. FOLKMAN: J. Metals, 7(1955), p. 253
- 2) 例えば C. E. SIMS: Electric Furnace Steelmaking, 2 (1963), John Wiley & Sons N. Y.
- 3) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958) McGraw-Hill Book Co. N. Y.
- 4) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2302
- 5) 足立, 岩本, 上田: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 691
- 6) 足立, 岩本, 四十万: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1951
- 7) 足立, 岩本: 未発表データ
- 8) 足立, 岩本, 北村: 鉄と鋼, 投稿中