

Fig. 5. Non-dimensional correlation between Sh and $Gr \cdot m \times Sc$.

に存在しており、かなり大きく物質移動に影響をおよぼしているものと考えてよい。

とくに本報の場合、円柱試料を数 cm 程度垂直に浸漬するのみで、自然対流により、試料表面に乱流境界層が形成される結果となっており、興味ぶかい点である。

記号凡例 (C.G.S. unit)

- ρ_s : 固体金属の密度
- ρ_L : 液体 " "
- ρ_A : 液体合金の " "
- d_0 : 試料の最初の直径
- ΔG : 重量減少量
- G_0 : 円柱浸漬部の重量
- V_A : 溶解 (半径減少) 速度
- t : 浸漬時間
- J : 溶質の flux [$g/cm^2 \cdot s$]
- \bar{k} : 平均物質移動係数
- C_s : 飽和濃度 [g/cm^3]
- C_b : bulk の濃度
- C_{bi} : 初期における濃度
- Sh : シャーウッド数 kL/D
- Sc : シュミット数 $\mu/\rho D$
- Gr : グラシヨフ数 (熱移動)
- $Gr \cdot m$: " (物質移動) $gL^3(\Delta\rho)\rho^2/\mu^2$
- Nu : ヌッセルト数
- Pr : プラントル数
- g : 重力加速度
- L, L_0 : 代表長 (浸漬深さ)
- ρ : 密度, μ : 粘度, $\Delta\rho = \rho_A - \rho_L/\rho_L$: 浮力係数
- a, c : 定数

文 献

- 1) 小坂, 蓑輪: 鉄と鋼, 52(1966)4, p.536
- 2) a) N. H. FURMAN, W. C. COOPER: J. Am. Chem. Soc., 72 (1950), p. 5667; 74 (1952), p. 6183
- b) A.E.C. "Liquid Metal Hand Book" wash. D.C, (1952), p. 32
- 3) 蓑輪, 小坂: 鉄と鋼, 50(1964), p. 36
- 4) a) 金属学会: "金属便覧"丸善, 東京, (1964)

p. 1184

b) H. HANSEN: "Der Aufbau der Zweistofflegierungen" Julius Sp. Bedin (1936)

5) 森, 吉田編: "詳論化学工学" 朝倉, 東京 (1962), p. 589

6) W. E. DUNN, C.F. BONILLA, C. FERSTENBERG, B. GROSS: A.I.Ch. E. J., 2 (1959), p. 184

(110) Distorted Iron Chromite におよぼす 酸化物 ($FeO \cdot Cr_2O_3$ と Cr_2O_3) の Melt への添加の影響 (Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究—Ⅶ)

大阪大学, 工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・北村雅司

The Influence of Oxides ($FeO \cdot Cr_2O_3$ and Cr_2O_3) Addition to the Melt on the Distorted Iron Chromite.

(Fundamental studies on the non-metallic inclusions in steels of Fe-Cr-O system—Ⅶ)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Masaji KITAMURA.

1. 結 言

鉄-クロム-酸素系鋼に生成せられる酸化物介在物を詳しく研究することは、複合脱酸剤をもちいる場合の介在物の構成挙動をつかむ基本となる。われわれの一連の研究で、以前の研究者による結果と一致する点・不一致の点について考察を加え、今後の研究の問題点をしぼってきたり、その不明瞭な事項の一つとして、溶鉄への添加クロム量を増大していった場合に生成される介在物の格子定数の増大化の傾向が、いかなる原因で導かれるかということがある。生成介在物が固溶体として構成されていると考えた場合、その構成体(end member)が何と何かということが求められなければならない。

溶鉄中には wustite が存在すると一般に承認されているが、熔融クロム中においても、クロムと酸素の何らかの結合体が存在するものと考えてよい。先の研究で²⁾³⁾ 本系鋼に生成される介在物の構成体として妥当と考えた $FeO \cdot Cr_2O_3$ または Cr_2O_3 を強制的に、熔融したクロムならびに鉄中に添加せしめた場合介在物の形態がいかなる変化をこうむるかということを知ることは重要と考えられたので追求した。

さらに本報告では、distorted iron chromite の生成因子として

(1) 共存元素の影響

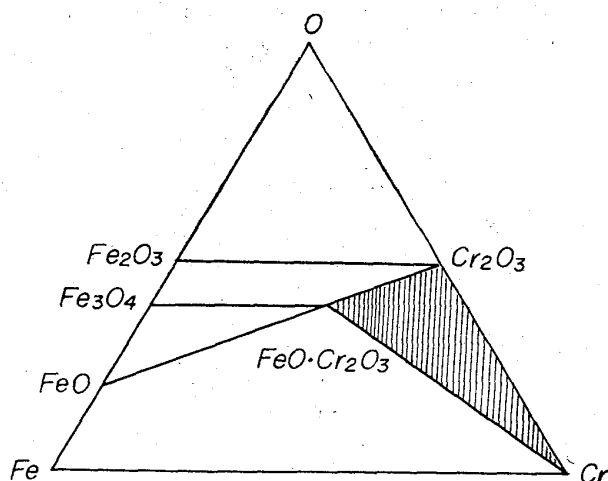


Fig. 1. Composition diagram investigated in this report.

(2) 酸素ポテンシャルの影響
 のうち、(1)の項目について考察してみた。すなわち普通本系の鋼のうち 18% クロム鋼に生成される介在物を化学分析した場合、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の化学量論値よりもクロム量にとんでいることが判明しているため、Fig. 1 の斜線部について実験する必要が生じた。そのため $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -金属クロムおよび $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ -金属鉄の反応を調べた。

2. 実験方法

使用原料は、電解鉄・電解クロム・フェロクロムならびに、先報で述べたごとくクロム酸アンモン、蓂酸鉄を出発物質として作製した Cr_2O_3 、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ および FeO を使用した。

溶解は 15kVA の高周波炉をもちい、溶解雰囲気としては洗浄アルゴンを通じた。

電解鉄をもちいた場合はアルミナルツボを、電解クロムをもちいた場合はジルコニアルツボを使用した。

添加粉末の Cr_2O_3 、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を溶湯の上に落下また装填した結果は反応性に乏しかったので、本実験の場合ルツボの底部に装入した。しかし電解鉄・電解クロムが溶解した場合、粉末の大部分は急速に浮上してしまうものと考えられるので、添加量をさらに大量にすることは結果に対して意味をもたないようである。介在物は Taylor sampling による鋼片からと急冷凝固せしめた鋼塊を用いて調査した。

介在物の抽出には、沃素メタノール・臭素メタノール法を使用した。

金属クロムまたはフェロクロムの添加実験は、1400°C または 1600°C で電気炉で実施した。この場合 FeO と Cr_2O_3 の量比は変化せしめた。

3. 実験結果ならびに考察

Table 1 にしめされている、介在物の X 線反射値をみると試料 A-1 は、添加 Cr_2O_3 が著しく少ないために反応が認められず wustite のみが確認された。試料 A-3 のごとく添加 Cr_2O_3 が増加すると wustite と normal iron chromite が生成されていることがわかる。さらに大量の Cr_2O_3 を添加した試料 B-5 では normal iron chromite のみが認められる。鋼塊凝固後にルツボ

Table 1. X-ray diffraction patterns of the specimens to which Cr_2O_3 was added in molten iron.

Spec. No.	A-1		A-3		wustite	B-5		$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
	d	I/I ₀	d	I/I ₀		d	I/I ₀	
	2.457	80	2.869	70		2.962	70	(220)
	2.134	90	2.512	100		2.520	100	(311)
	1.514	100	2.467	70	*	2.093	50	(400)
	1.292	95	2.136	90	*	1.711	40	(511)
	1.236	95	2.095	50		1.612	70	(440)
			1.711	40		1.481	80	
			1.614	70				
	wustite		1.516	80	*			
			1.483	80				
			1.289	70	*			
			1.279	70				
			1.238	70	*			

Note: Addition A-1 80 g 40 mg, A-3 80 g 1 g B-5 80 g plenty

Table 2. X-ray diffraction patterns of the specimens to which $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ was added in molten chromium.

Spec.	Not added			added		
	d (Å)	c/a = 0.86	Cr_2O_3	d (Å)	Cr_2O_3	c/a = 0.89
	3.648		(012)	3.628	(012)	
	3.097	(220)		3.078		(220)
	2.873	(202)		2.853		
	2.674		(104)	2.669	(104)	
	2.611	(311)		2.579		(311)
	2.487		(110)	2.456		
	2.408			2.396		(113)
	2.343	(113)		2.328		
	2.314					
	2.237			2.210		
	2.190	(400)	(113)	2.167	(113)	(400)
	2.121			2.103		
	2.046					
	2.012					
	1.897	(004)		1.869		
	1.818		(024)	1.807	(024)	
	1.743	(422)		1.732		(422)
	1.675		(116)	1.665	(116)	
	1.639			1.633		
	1.615			1.608		(333)
	1.600	(333)		1.574		
	1.550	(440)		1.547		(440)
	1.462		(214)	1.462	(214)	

内壁についている粉末を調べてみると、normal iron chromite であつた。この場合 $\text{wustite} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の標準の反応が容易に進行していることが理解される。

以上の結果から、先に述べたごとく、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ の固溶体化は、中性雰囲気にて 1600°C 程度の温度でも起こりえず (1700°C での実験も 1 回だけ実施したゆえ、さらに実施する予定であるが、A. HOFFMANN ののべている結果⁵⁾ に対して否定的の結果となつた、この場合の雰囲気管理の注意が必要である) やはり一例と

して格子不整をおこさしめるがごとき他の因子の導入が必要であると考えられる。

つぎの実験として溶クロムに $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を添加する場合の生成介在物の変化を調査した。この結果は Table 2 にしめされる。最初 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を添加しない状態で生成せられる介在物は $c/a=0.86$ 型 iron chromite であつたものが、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ を添加することで、 $c/a=0.89$ 型 iron chromite へと c/a 軸比を 1 に近づけていることがわかる。生成介在物の c/a 軸比をさらに 1 に近づけることを期待して、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 添加量を大量添加せしめたが、 $c/a=0.89$ 以下になすことは不能であつた。この原因は、添加粉末の浮上により反応がそれ以上進行しなかつたものとも考えられるが、溶鋼の酸素ポテンシャルにも関連しているものと考えたい。

しかしながら、以上の事実から $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ が distorted iron chromite の生成にある役割を演じていることが理解された。この結果は先報でのべた⁶⁾ $c/a=0.89$ 型 iron chromite (18% クロム添加鋼の生成介在物) を熱処理すると、 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 に分解する結果とよく一致するものである。

第三の実験として、共存元素としての金属クロムまたはフェロクロムを $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系に添加せしめた場合、 Cr_2O_3 が大量に生成されることが、金属クロムを添加していない実験⁷⁾ と顕著な差異をしめしている。

添加剤として、金属クロムのかわりにフェロクロムをもちいた場合についても、 1600°C の温度にては distorted iron chromite は生成されないようであり、添加金属の影響は本実験に関するかぎり効果をしめさなかつたものと考えたい。

4. 結 言

Distorted iron chromite の生成機構の調査の一端として、構成体として考えたい Cr_2O_3 と $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ をそれぞれ溶融鉄または溶融クロムに添加した結果、次の事項が明らかになつた。

1) 溶融鉄への Cr_2O_3 の添加効果は、その添加量の多少にしたがつて、少ない場合は $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の他に wustite を、多い場合は $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の他に Cr_2O_3 をともなうにすぎず、iron chromite の軸比への影響に対して有効な役割を有していない。

2) 溶融クロムへの $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の添加は、 $c/a=0.86$ 型 iron chromite を 0.89 型 iron chromite へと軸比を低下せしめた。添加粉末の浮上性のためか、さらに大量の添加実験が望ましく考えられるが実現不能であつた。

3) 金属成分の添加は、distorted iron chromite の形成に有効でないことが明らかになつた。

文 献

- 1) A. ADACHI and N. IWAMOTO: Tetsu-to-Hagané overseas, 5 (1965) to be published
- 2) 足立, 岩本, 四十万: 鉄と鋼, 50(1964), p. 491
- 3) 足立, 岩本, 上田: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 691
- 4) 足立, 岩本, 北村: 鉄と鋼, 51(1965), p. 819
- 5) A. HOFFMANN: Arch Eisenhüttenw., 36(1965), p. 155

- 6) 足立, 岩本, 四十万: 鉄と鋼, 51(1965), p. 1951
- 7) 足立, 岩本, 小杉: 未発表データ

(111) Distorted Iron Chromite への酸素ポテンシャルの影響について (Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究—VIII)

大阪大学, 工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・北村雅司

The Influence of Oxygen Potential on the Distorted Iron Chromite.

(Fundamental studies on the non-metallic inclusions in steels of Fe-Cr-O system—VIII)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Masaji KITAMURA.

1. 結 言

鉄-クロム-酸素系鋼に生ずる酸化物介在物において、クロム添加量を増大してゆくにつれて、iron chromite の c/a 軸比が漸次 1 より 0.86 まで変化してゆくことが知られたが¹⁾²⁾、これら distorted iron chromite の生成機構を追求することは、D. C. HILTY, W. D. FORGENG and R. L. FOLUMAN ののべた³⁾ Cr_3O_4 なる化合物の存在の妥当性を知ることと併せて、クロム酸化物の本性を確認する意味で大変重要な事柄である。

A. HOFFMANN の提出した⁴⁾ $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系状態図でも $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の範囲の高温部については不明のままである。前報でものべたように、この実験ははなはだ困難でありともすれば誤まつた結論に導かれる可能性を有している。

上述の distorted iron chromite 形成の支配因子として、共存元素の影響と、実験条件に誘導される格子欠損のごとき考えを導入せねばならないのではないかとのべてきたが⁵⁾、以前にものべた酸素欠損の可能性もふくめての本研究では H_2/CO_2 比を変化さすことにより、酸素ポテンシャルを変えた場合の酸化物の挙動を取扱つてみた。

2. 実験方法

以前にのべたやり方で、純粋な Fe_2O_3 , Cr_2O_3 を作製し、実験試料とした。 Fe_2O_3 と Cr_2O_3 の適当な配合比をきめ、メノウ乳鉢で慎重に混練し、金型で圧縮成型後完全固溶体にするために $1250 \sim 1350^\circ\text{C}$ にて大気中で長時間保持した配合比は次のようである。

Fe_2O_3	0	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0
Cr_2O_3	100	97.5	95.0	92.5	90.0	87.5	85.0
Fe_2O_3	17.5	20.0	22.5	25.0	30.0	32.5	
Cr_2O_3	82.5	80.0	77.5	75.0	70.0	67.5	

ガスの混合は CO_2 と H_2 の比を $10/1$, $1/1$, $1/5$, $1/10$, $1/15$, $1/20$ になるようにした。酸素ポテンシャルへの計算方法⁷⁾ は省略する。

加熱装置として、複ラ管式のシリコニットをもちい $1500 \sim 1600^\circ\text{C}$ で実験した。

試料は pt wire, pt-Rh wire, Mo wire で吊し処理