

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

Table 1. Summnerized results about existence of various iron chromite in relation to varied CO₂/H₂ ratio and Cr₂O₃ composition.

CO ₂ /H ₂ \ Cr ₂ O ₃ %	95	92.5	90	87.5	85	80	75
10/1	← Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ solid solution →						
1/1	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ s. s. and normal iron chromite(c/a=1)						
1/5	Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ s. s. and iron chromite(c/a=1)						
1/10	← Cr ₂ O ₃ s. s. & iron chromite(c/a=0.97) →						
1/15	← Cr ₂ O ₃ s. s. & iron chromite(c/a=0.95) →						
1/20	← Cr ₂ O ₃ s. s. & iron chromite(c/a=0.95) →						

し後 Hg 中へ急冷降下せしめた。

保護管の上方には水分の凝縮をさけるためにニクロムリボン巻いた。

急冷試料は Debye-Scherrer 法で X 線解析し、鋼中に生成された介在物と比較した。

3. 実験結果ならびに考察

Table 1 に実験結果が総括せられる。この結果から c/a=0.97~0.95 type iron chromite が酸素ポテンシャルにより生成が支配されることが判明した。すなわち、CO₂/H₂=10/1 の場合に distorted iron chromite も Normal iron chromite (c/a=1) も形成されず、Fe₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体のままである。この程度の P_{O2} の場合は高温酸化実験と類似した結果となるようである。

CO₂/H₂=1/1 の場合、Fe₂O₃-Cr₂O₃ 固溶体以外に normal iron chromite が生成される。これは固溶体中の Fe₂O₃ が wustite となり



なる反応式にしたがつたものと考えられる。

この状態の P_{O2} は、クロム量が 1.7% 以下のクロム鋼の場合の状況と類似するものと考えられる。

CO₂/H₂=1/5 の場合、CO₂/H₂=1/1 のときとそれほど変化が認められないが、(311) の反射線が normal iron chromite のその位置より右側にあらわれる。しかし (220)(202) の分離にはいたっていない。

CO₂/H₂=1/10 と還元性がきいてくると、Cr₂O₃ の混合比が 75~90% にわたって (311) の反射線が明らかに移動し、(220) 分離も明瞭となる。c/a 軸比は 0.98~0.97 のオーダーにあたる。Cr₂O₃ の混合比の差異は生成 distorted iron chromite 量の多少に効いているのみである。すなわち 90% 添加の時は比較的生成量は少なく、75% では生成量が多い。この状態の P_{O2} はクロム添加量が 1.7~3% の鋼の状況と類似しているものと考えられる。

CO₂/H₂=1/15 の場合、混合比にかかわらず distorted iron chromite の c/a 軸比は一定で、生成量が変わるのみである。c/a=0.97~0.95 で、この状態の P_{O2} はクロム添加量 3~5% の鋼の状況と一致している。

CO₂/H₂=1/20 の場合、やはり混合比により影響を受けず、c/a 軸比は 0.95 になり、クロム添加量が 5% の鋼の状況と合致している。

鉄-クロム-酸素系鋼に生成された介在物と本研究で得られた distorted iron chromite が標準 iron chromite, Cr₂O₃ と対比されて Photo. 1 にあたえられる。

次に重要な証拠として、H₂ で Cr₂O₃ を還元処理した場合、1600°C の高温でも何の変化も認められなかった事実がある。このことは状態図のクロム-酸素系に Cr₃O₄ が生成されないことを意味しており、先報での²⁾ Cr₃O₄ の生成に関する否定的な証拠と合わせて、その存

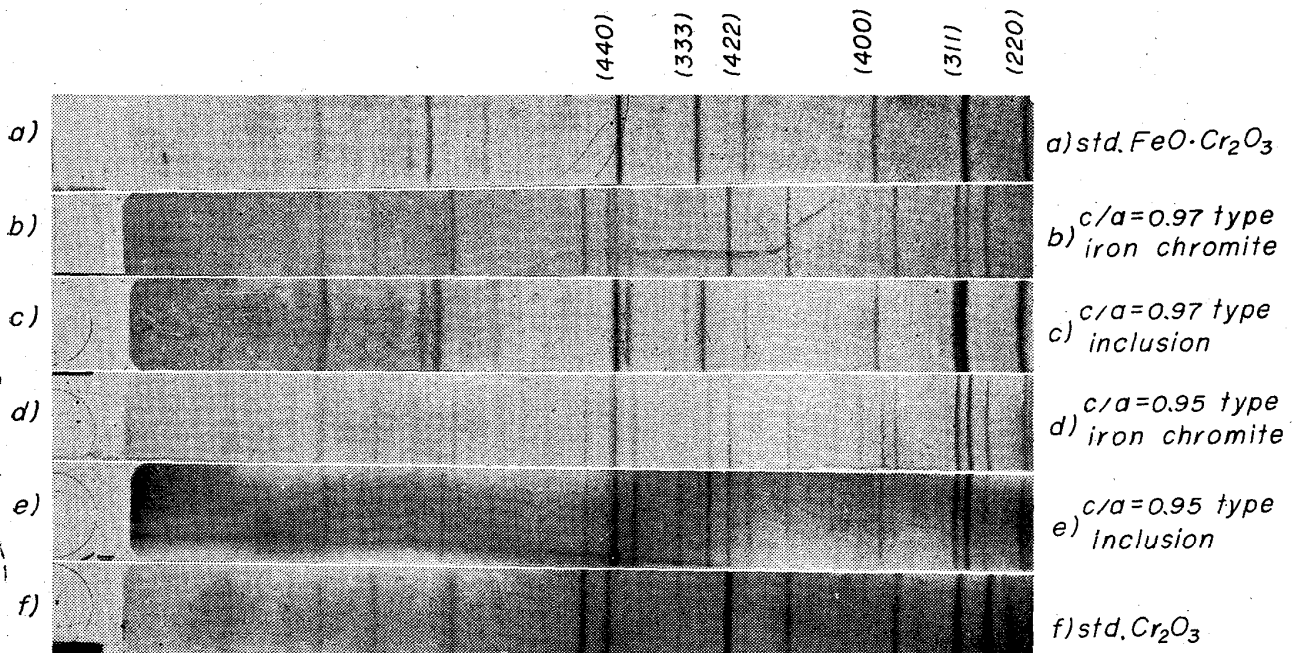
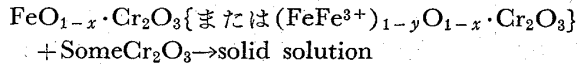


Photo. 1. X-ray diffraction patterns of distorted iron chromite, which were obtained from the products under CO₂/H₂ atmosphere and the inclusion isolated from chromium containing steels, compared with standard Cr₂O₃ and FeO·Cr₂O₃·(Cr ka).

在に対して承認が困難となつた。

以上のことは、高温での Cr^{2+} の存在を認める人々³⁾⁸⁾ に対し疑問をあたえ、われわれが出発物質に Fe_2O_3 を使用した事実から逆に Fe^{3+} の存在に伴うカチオン欠損の可能性と、さらに酸素分圧を低めることにより酸素欠損の可能性が iron chromite の格子歪みに原因しているものとするのが妥当であり、



が進行するものと考えたい。

以上の考え方に従うと Cr/Fe 比が $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の化学量論値より背離するのが当然である。さらに過剰に共存するところの $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ また Cr_2O_3 をひつくるめて介在物分析をした場合、Cr/Fe 比が標準値のそれより異なるに違いない。

W. KOCH らは Fe に Cr が置換するために格子歪みが生ずると述べてきたが⁹⁾、この考えも Cr^{2+} の存在を考えた上に介在物の総分析から導かれたものであることが判る。

本研究はひきつづいて $c/a=0.92, 0.89, 0.86$ type iron chromite の作製にむかつて前進しているが、さらに欠損構造存在の是非について、他の手段を併用し、現在得られる格子歪みの $c/a=0.86$ type iron chromite とは果していかなるものかを解明する要がある。

4. 結 言

Fe-Cr-O 系鋼に生成せられる酸化物介在物の格子歪みの原因について、現在までのところ

1) $c/a=1 \sim 0.95$ type iron chromite を、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体を原料として、 CO_2/H_2 比を変化させることにより人工的に作製することが可能となつた。

2) 格子歪みの大小には、原料の成分比よりもむしろ酸素ポテンシャルが支配しているようである。

3) 格子歪みの誘導には、 Fe^{3+} が効いているかあるいは $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ の空孔の変化の際の活性化にも依存しているようである。

4) Cr_2O_3 は 1600°C での水素還元によつても変化をこゝらさない。

5) 格子歪みは 1550°C 位の温度でもおこさずことは可能で、W. HOFFMANN のいう 1630°C の変態点は認められないものと考えられる。

文 献

- 1) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2302
- 2) 足立, 岩本, 四十万: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1951
- 3) D. C. HILLY, W. D. FORGENG and R. L. FOLTMAN: J. Metals, 7 (1955), p. 253
- 4) A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 155
- 5) A. ADACHI and N. IWAMOTO: Tetsu-to-Hagané overseas, 5 (1965) to be published
- 6) A. ADACHI and N. IWAMOTO: Technol Repts Osaka Univ., 14 (1963), p. 635
- 7) E. F. OSBORN and A. MUAN: Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, (1965), p. 48, Pergamon Press.

8) G. W. HEALY and J. C. SCHOTTMILLER: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 230 (1964), p. 420

9) W. KOCH, J. BRUCH and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 279

(112) 脱酸生成物の静止鉄浴中の浮上速度について

(脱酸の研究—I)

大阪府立大学, 工学部

工博 河合 正雄・○小林 三郎

On the Rising Velocity of Deoxidation Products in Static Iron Bath.

(Study of deoxidation—I)

Dr. Masao KAWAI and Saburo KOBAYASHI.

1. 結 言

溶鋼の化学脱酸の過程はその機構によりいくつかの段階に分けて考えることができる。たとえば脱酸剤添加後次のような4段階に分類することができよう。

- (a) 脱酸剤の溶鋼中への溶解・拡散
- (d) 脱酸生成物の核発生
- (c) 核の成長
- (b) 成長した脱酸生成物の浮上 (凝集成長も含む) と溶鋼からの分離

実際操業あるいは実験条件のいかんによつては以上の段階が同時に進行するので、脱酸過程は複雑なものになるであろう。実験的研究においてはこの点を明確にし、できうれば各段階に分類された実験操作をとることにより各段階での挙動を把握してから、それらの総合的判断より全脱酸過程の解析をしなければ溶鋼の脱酸過程の正確かつ一般性のある結果が得られないと考えられる。

普通用いられている脱酸剤、特に Al, Si などの化学的に強力な脱酸剤によるトリベ脱酸の場合、鋼浴の動静の観点から脱酸過程をモデル化すれば、Tapping による鋼浴の攪拌運動によつて特徴づけられる脱酸初期では、脱酸作用はきわめて活発であろうと考えられる。たとえば溶鋼中の酸素含有量はきわめて早く、平衡値にまで減少することがすでに明らかにされていることからも、上述の段階(a)~(c)はきわめて迅速に完了するものと考えて大きな誤りはないものようである。また、この時期における脱酸生成物の浮上分離も、一つには鋼浴の攪拌運動によりかなり迅速であることが報告されている^{2)~4)}。

Tapping 終了と共に鋼浴の運動は次第におだやかなになるので、この時点付近から Teeming に到るまでの時期はほとんど(d)の段階だけが引き続き準静止浴中で進行するという点で、それ以前の時期とは区別して考えることができる。脱酸初期に対してこの期間を脱酸後期とかりに名付けてモデル化すれば、この時期における脱酸生成物の浮上分離は初期におけるそれに比べて緩慢なので脱酸過程の完了性の観点からは、この期間は重要な時期となる。換言すれば脱酸生成物の浮上分離速度の遅延が重要な要因となる。