

と CHIPMAN¹⁰⁾の値を代入することにより a_{FeO} を求めると、 $a_{FeO}=0.023$ となる。

また TURKDOGAN¹¹⁾らによつて FeO-MnO-SiO₂ 3 元系スラッグにおける a_{FeO} とそれらの濃度との関係が報告されているのでこの関係を用いると FeO 濃度は 3% 以下となる。この値は先の分析結果とよく一致している。

4. 結 言

脱酸剤投入直後の複合脱酸により生成される介在物の組成について調べた結果を得た。

(1) 複合脱酸により生成される介在物の組成が化合物を容易に作らない。例えば Al₂O₃ と MnO の場合などは、脱酸初期の介在物は単独脱酸の単なる組み合わせと同様に考えられる。

(2) 生成される介在物の組成が化合物を容易に作り液体のような場合 (MnO-SiO₂) については、溶鋼組成と介在物の組成が非常に短時間の場合でも平衡に近い濃度関係を示す。

(3) 介在物の生成場所の Si, Mn 濃度から介在物中の FeO 濃度を計算した結果、分析値とよく一致した。

文 献

- 1) 小島, 高橋, 坂尾, 佐野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 557
- 2) 佐野, 塩見, 松下: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 19
- 3) 川和, 大久保, 笹島, 徳永: 鉄と鋼, 51 (1965), P. 780
- 4) C. H. HERTY: The Deoxidation of Steel, p. 29 Mining & Metallurgical Advisory Boards, Pittsburgh, (1934)
- 5) 郡司, 大久保, 榎井, 徳永: 鉄と鋼, 50(1964), p. 485
- 6) D. C. HILTY and W. CRAFTS: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met., & Pet. Eng., 188 (1950), p. 425
- 7) H. B. Bell: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 201 (1963), P. 116
- 8) R. A. WALSH and S. RAMACHANDRAN: Trans. Met. Soc., Amer. Int. Min., Met, & Pet. Eng., 227 (1963), p. 560
- 9) 小島, 佐野: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1122
- 10) C. R. TAYLOR and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met., & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 11) E. T. TURKDOGAN and J. PEARSON: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 173 (1953), p. 217

(110) 溶融 Fe-Cr 合金と平衡する酸化物組成について

名古屋大学, 工学部

○高橋 喜一・小島 康

工博 坂尾 弘・理博 佐野 幸吉

On the Composition of Oxides in Equilibrium with Liquid Iron-Chromium-Oxygen Alloys.

Kiichi TAKAHASHI, Yasushi KOJIMA,

Dr. Hiroshi SAKAO and Dr. Kōkichi SANO.

1. 結 言

溶融 Fe-Cr 合金と平衡する酸化物の形態については、Fe-Cr-oxide-H₂-H₂O 系反応の平衡測定を行なうことにより種々検討されてきた^{1)~4)}。また溶融合金を急冷して凝固試料中の介在物を抽出し、酸化物の組成、構造について検討した報告も少なくない^{5)~7)}。

溶融 Fe-Cr 合金と平衡する酸化物の酸素ポテンシャルを正確に測定し、これらの平衡定数から酸化物の組成を決定することは不可能ではないが、溶鉄中の Cr の活量は現在なお検討の余地があるため、この実験の結果のみから、ただちに酸化物の組成を決定するには不安が伴うことになる。

また一方凝固した鋼塊に存在する酸化物は溶融合金中に存在した 1 次酸化物と温度降下時に生成した 2 次酸化物の 2 種類からなるものと考えられる。冷却がかりに中性雰囲気中においてかなり急速に行なわれ、しかも最適の方法により抽出された介在物でも、それが溶融合金と平衡状態にあつた酸化物であるという保証はない。したがつて抽出酸化物についての検討結果から、ただちに溶融合金と平衡した酸化物としてその組成、構造を決定することにも疑問の余地がある。

著者らは溶融合金と平衡にある酸化物の組成をできるだけ変えないような方法で酸化物試料を採取し、その組成を XMA により決定しようと試みた。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

実験装置は著者らが従来平衡実験に使用したガス洗浄装置ならびに水銀ギャップ式高周波加熱による反応炉を用いた。高純度アルミナルツボ内に電解鉄約 200 g を入れ、H₂-A 混合ガス気流中にて溶解した。溶融後電解クロムを所定の濃度になるよう投入し、溶鋼表面に酸化物が存在しなくなるまで還元した後、混合ガスに H₂O(g) を混入し溶鋼表面を完全に酸化物でおおう。そのときの温度より約 20°C 溶鋼温度を上昇したときに酸化物が消失し、またその温度に再び降下した場合に酸化物が再び以前の状態になるよう酸化、還元をくりかえして酸化物の量を調節した。このようにして酸化物の量を一定にした後約 20 min 間そのままの温度に保持した。これは酸素飽和溶解度の実験において、このような温度の昇降によつて酸素濃度は約 15 min 間で一定になることが実験的に明らかになつているからである。この後一端を木綿糸に結びつけた直径 18 mm 重さ約 150 g の 13% Cr 鋼を上部から溶鋼中に浸漬し、ただちに電流を切り、A ガス雰囲気中で炉中放冷する。かくして溶鋼表面をおおつ

ていた酸化物は溶鋼と急冷用 Cr 鋼棒の界面にサンドイッチ状になって固定される。凝固試料を切断研磨した後光顕観察および XMA による酸化物の定量分析を行なう。

2.2 酸化物の定量分析

研磨面上の酸化物につき Fe および Cr 濃度を XMA により線分析および点分析した。分析条件はつぎのようである。XMA: 日本電子 JXA-3 型, 吸収電流: 0.2μA, 加速電圧: 25 kV, 分光結晶: Quartz, 電子集束径: 1μφ, なお補正は Birks の式によった。

3. 実験結果および考察

3.1 酸化物採取法についての検討

酸化物採取のための冷却棒は熱膨張や表面の微少の溶解による化学変化などを考慮すると溶融合金とまったく同一成分で介在物を含まないものが望ましいが、適度なものが得られなかつたので本研究には 13% Cr 鋼を使用した。溶融合金が 13% Cr の場合はこのサンドイッチ法による試料採取で非常に良好な結果を得たが、2% および 7% Cr の場合には冷却棒と凝固試料の間に一部空隙を生じ、必ずしも密な接着状態は得られなかつた。この場合は冷却棒の端面に近い場所で密着した部分を選んで分析試料とした。冷却棒と凝固試料は切断後研磨し、検鏡を行なつたが良好な試料にはほとんど溶着したかの界面が見られる。しかし両者はハンマー衝撃により簡単に分離するところから両者の溶込みはなかつたものと認められる。

このようなサンドイッチ法による試料採取の利点としてはつぎの点があげられる。第 1 に急冷効果が良い。通常炉冷においては 200 g の溶鉄を 1600°C から凝固させるのに約 40sec を要し、必ず 2 次介在物および空孔が認められる。サンドイッチ法では棒の周辺約 10 mm 以内には、押え込まれた酸化物を除いては顕微鏡的にまったく介在物が認められず、また空孔も存在しない。第 2 に溶融合金と平衡状態で生成した表面の酸化物を外気から完全にしや断して室温に冷却しうること、また第 3 に

XMA により定量分析を行なう場合、必要にして十分な大きさをもち、かつ平滑な表面をもつ酸化物が得られることである。

3.2 酸化物組成と溶鋼中 Cr 含量との関係

実験結果を図示すると Fig. 1 のようになる。図は溶鋼の Cr 含量と平衡酸化物相における Fe および Cr の重量濃度比 (Fe)/(Cr) の関係を示すもので、もし酸化物がクロマイト (FeO·Cr₂O₃) であれば (Fe)/(Cr) = 0.537 となり、Cr₂O₃ であれば (Fe)/(Cr) = 0 となる。図より明らかなように 2% および 4% Cr では (Fe)/(Cr) はほぼ 0.45 であり、その値もあまりばらつかない。また 11.5% Cr 以上では (Fe)/(Cr) はほとんど 0 に近く、値もほぼ一定している。しかし 7~9% Cr では (Fe)/(Cr) が Cr 含量とともに低下するようではある

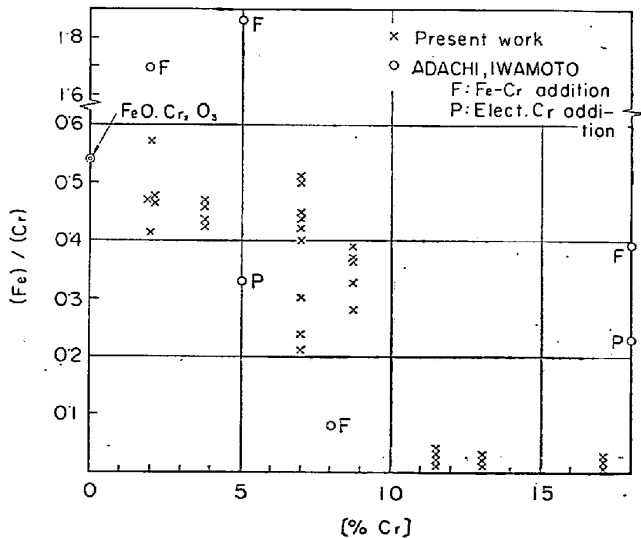


Fig. 1. The effects of chromium content in Fe-Cr-O melt on the composition of the oxides in equilibrium with melt.

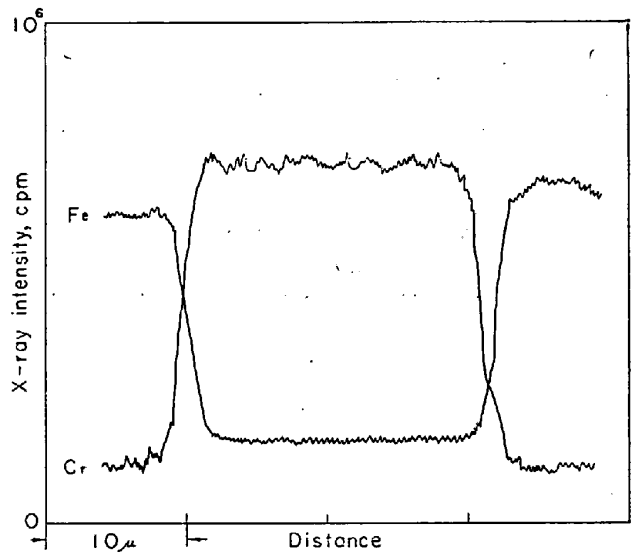


Fig. 2. Line scans of x-ray intensity of Fe Kα Cr Kα for the oxides formed in the 3.5% Cr alloy.

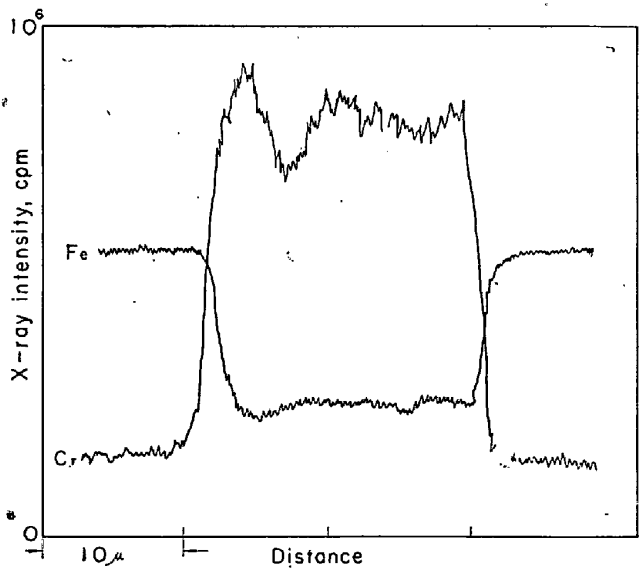


Fig. 3. Line scans of x-ray intensity of Fe Kα and Cr Kα for the oxides formed in the 6.9% Cr alloy.

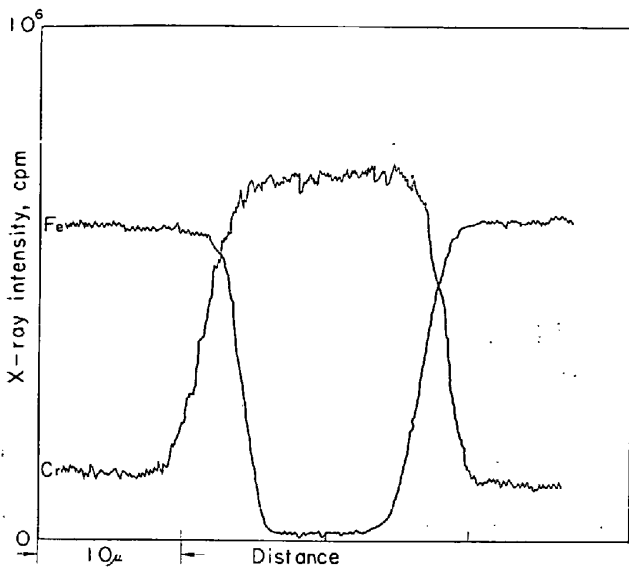


Fig. 4. Line scans of x-ray intensity of Fe K α and Cr K α for the oxides formed in the 11.5% Cr alloy.

が data が非常にばらついている。Fig. 2~4 にこの 3 種の Cr 領域における代表的な線分析の結果を示す。Fig. 3 は他のものと比較して明らかに 1 個の酸化物の内部においてすら Fe および Cr 濃度にかんがりの変動があることを示す。すなわちこの Cr 濃度範囲 (7~9%Cr) 付近で酸化物相が変化することを暗示している。

HILTY, 他³⁾は 3~9% Cr の範囲において distorted spinel が平衡酸化物相であると述べている。一方足立, 岩本⁷⁾は HILTY, 他のこの提案に疑問を持ち, 5% Cr あたりでは多量の normal iron chromite に少量の Cr₂O₃ が固溶したもので, またそれより Cr が高くなると多量の Cr₂O₃ に少量の normal iron chromite が固溶したものと考えるのが妥当であろうと述べている。さらに彼らは抽出介在物中の Cr 濃度について放射化分析を行ない, 鋼中 Cr 含量と介在物中の Cr₂O₃ 含量との関係を報告している。この結果には Fe の分析値が示されていないので (Fe/Cr) 比を計算することには疑問があるが, 一応残部を FeO として計算した結果を Fig. 1 に併示した。著者らの結果とはかなり異なるが, おおよその傾向は一致していると考えられる。

著者らの結果と足立, 岩本の結果をあわせ考察すれば溶融 Fe-Cr 合金と平衡する酸化物相はおおよそつぎのように推定できる。

(1) 低 Cr 範囲: おそらく 7% Cr 付近以下では FeO·Cr₂O₃ に少量の Cr_xO_y が固溶した酸化物が平衡し, 溶鉄中 Cr 含量の低下とともに Cr_xO_y 濃度は減少する。

(2) 高 Cr 範囲: おそらく 7% Cr 付近以上では Cr_xO_y にわずかに FeO·Cr₂O₃ が固溶した酸化物が平衡する。

なお Cr_xO_y なる酸化物の形については本研究のみでは分析精度の不足のため推定が困難である。

3.3 溶融 Fe-Cr 合金-oxide-H₂-H₂O 系反応の平衡関係について

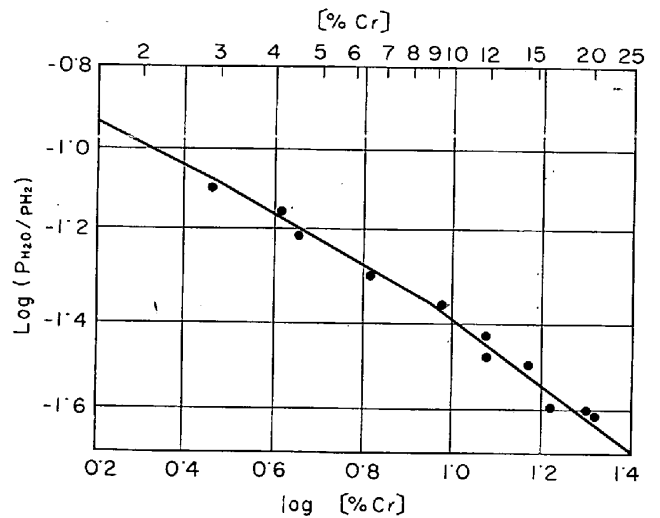


Fig. 5. Relation between log P_{H₂O}/P_{H₂} and log [%Cr], 1600°C.

さきに著者らの一部⁴⁾は溶融 Fe-Cr 合金および共存する酸化物と H₂-H₂O 混合ガスとの平衡関係を測定し Fig. 5 のような結果を得た。図中の測定値を結ぶ直線は, HILTY, 他の酸化物相に関する見解を参照して, 3% および 9% Cr を境とする 3 本の直線に相当する。そしてその勾配は 3% Cr 以下では -1/2, 3~9% Cr では -2.33/4, 9% Cr 以上では -3/4 である。しかし前節で述べた平衡酸化物相に関する推定が正しいとすれば, これらの直線は書き改められるべきである。すなわち 7% Cr 付近で不連続となる 2 本の曲線で表わされ, 7% Cr 以下では勾配は連続的に変化するが, Cr 含量の低下とともに -1/2 に近づき, 7% Cr 以上ではその勾配はあまり変化しないであろう。勾配の値については酸化物相の形が決定するか, 溶鉄中の Cr の活量変化が確定しないと決定は困難である。

4. 結 言

溶融 Fe-Cr 合金浴上に平衡的に生成した酸化物を急冷し, その組成を XMA により定量した。測定結果より平衡酸化物相はつぎのように推定される。

(i) 約 7% Cr 以下では少量の酸化クロムを含む FeO·Cr₂O₃ 固溶体

(ii) 約 7% Cr 以上ではわずかの FeO·Cr₂O₃ を含む酸化クロム固溶体

なお酸化クロムの形態については本研究ではなお確定できなかった。

さらにこの結果を参照すれば, 溶融 Fe-Cr 合金-oxide-H₂-H₂O 系反応の平衡関係の表現を従来と変更する必要がある。

文 献

- 1) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 2) B. V. LINCHEVSKII and A. M. SAMARIN: Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Tekn. Nauk, (1953) 5, p. 691
- 3) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst.(U.K.), 178 (1954), p. 278

- 4) 坂尾, 佐野: 金属学会誌, 26 (1962), p. 236
 5) D. C. HILTY, W. D. FORGENG and R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met., & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
 6) W. KOCH, J. BRUCH and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 279
 7) 足立, 岩本, 他: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 491, 1867, 1869, 2302
 鉄と鋼, 51 (1965), p. 819
 鉄と鋼, 52 (1966), p. 542, 544
 金属学会誌, 29 (1965), p. 691
 学振, 19委-8037 (1966), 2

(111) クロム含有酸化物介在物の生成機構に関する考察

大阪大学, 工学部

工博 足立 彰・○岩本 信也

Consideration on the Formation Mechanism of Chromium Containing Oxide Inclusions.

Dr. Akira ADACHI and Nobuya IWAMOTO.

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する研究は, クロム鋼・不銹鋼の製造時に生ずる疵の防止の目的あるいはクロムの挙動を把握する意味からも重要である。

従来の学術書にては¹⁾, D. C. HILTY, W. G. FORGENG and R. L. FOLKMAN の研究²⁾が引用されてきた。しかしながら次の諸事項については解明の必要があるものと考えた。

1) クロム添加量を増してゆくに伴って, 溶鋼中の溶存酸素量は一旦減少してくるが, ある程度以上クロムを添加すると逆に増加してくる³⁾この理由として, CrOのごとき形態のものが存在するのでないかと考えられてきた⁴⁾しかしながらこのものを確認したわけではない⁵⁾。溶酸素量の再増加の理由は何に起因しているか。

2) 添加クロム量をかえることによつて, 生成介在物の形態が異なることが報ぜられたが⁶⁾。そのように極端に変化するものであるのか。

3) 生成介在物としての正方晶 iron chromite の c/a 軸比変化の原因は何であるか。

これらの問題の解明の手段として, クロム含有量の異なる鋼から抽出した介在物の成分変化を得ることが望まれた。この点に関してははまだ実施された例はない。

さらに spinel 晶のもので, 高温においては立方晶であるが, 低温では電子の縮退をとり電子配置を安定化することから正方晶化するものが多い。この現象を Jahn-Teller 効果⁷⁾と呼ぶが本論文では iron chromite の正方晶化に, この効果が働いているかどうかについても考察を下す必要が望まれた。

2. 実験方法

種々のクロム含有鋼の溶製方法はすでに記載してきた⁸⁾。介在物の抽出には, 主に 10% 塩酸アルコール電

Table 1. Nuclides submitted to activation analysis.

Element	Nuclide	Abundance	Radio nuclide	Neutron cross section σ_{act} (baran)	Half Life Time	γ ray energy (Me V)
²⁴ Cr	⁵⁰ Cr	4.31	⁵¹ Cr	11 ± 5	27.8d	0.32
²⁶ Fe	⁵⁸ Fe	0.31	⁵⁹ Fe	0.9 ± 0.2	45.1d	1.29

解法をもちいた。

介在物で試験に供したものは, 2, 5, 8, 18% クロム鋼の 1600°C から急冷したものと, 5% ならびに 18% クロム鋼を種々の温度・時間に熱処理した試片からのものとする。

なお, 5% ならびに 18% クロム鋼の添加剤として, 電解クロムならびにフェロクロムをもちい比較した。

また, 稀酸第 1 鉄から酸化第 2 鉄を作製し, CO₂/H₂ = 1/1 の雰囲気において 1000°C 1hr 処理することによつて Wustite を作る。クロム酸アンモンから Cr₂O₃ を作製し, Wustite と Cr₂O₃ から標準の FeCr₂O₄ を, CO₂/H₂ = 1/1 の雰囲気にて 1350°C にて 2hr 処理することを得た。このものの確認は X-ray diffractometer にて実施した。この標準 FeCr₂O₄ と電解クロムを検量線製作用にあてた。

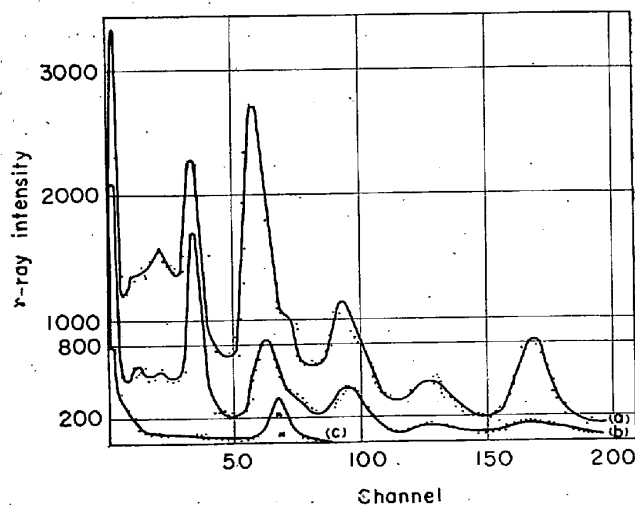
介在物は 1mg 宛秤量し, ビニールに包んでポリエチレン製の袋に装填した。

放射化は, 茨城県東海村の日本原子力研究所の JRR 2 号炉にて 6 × 10¹³ n/cm²/min の中性子束をもちいて 20 min 間実施した。

放射化した介在物の γ -ray は, T.M.C. 社の multi-channel 型 pulse height analyzer をもちいて解析した。

放射化分析を試みた核種の一覧表⁹⁾を Table 1 にしめす。

鉄-クロム-酸素系鋼に生ずる iron chromite の正方晶



* ⁵⁰Cr (n, γ) ⁵¹Cr : 0.32MeV
 (b) Result obtained after 3 days from (a)
 (c) " " 62 days from (b)

Fig. 1. Variation of the γ -ray spectrum by inclusion extracted from 5% chromium containing steel.