

- 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	⁶⁸ Fe	0.31	⁶⁹ 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。

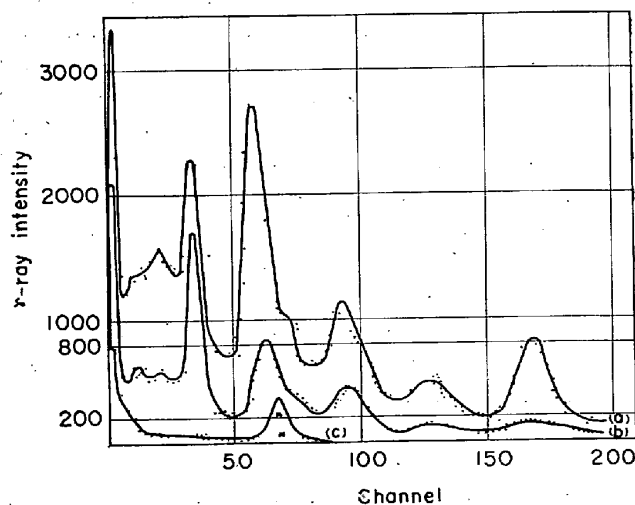
介在物は 1mg 宛秤量し, ビニールに包んでポリエチレン製の袋に装填した。

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.

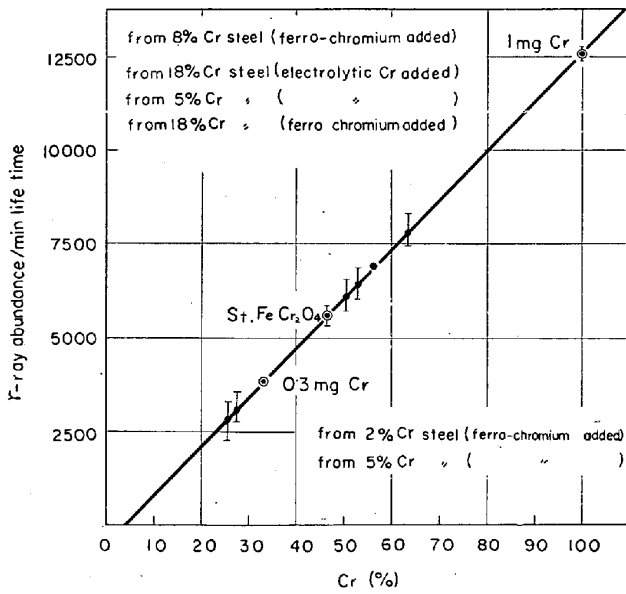


Fig. 2. Cr contents composing of inclusion formed in various chromium containing steels from the activation analysis results.

化に, Jahn-Teller 効果が働いているかどうかの確認のため, 5% ならびに 18% クロム鋼からの抽出介在物を 700, 800, 900, 1000, 1100°C の各温度に 3hr 保持した状態で高温 X 線回折試験した. このクロム鋼の添加剤としては, 電解クロムもしくはフェロクロムをあてた. X 線回折としては Co K α をもちいた.

3. 実験結果ならびに考察

multi-channel 型 pulse height analyzer による, 放射化試片の γ -ray スペクトラムの解析のために, チャンネル数と γ -ray エネルギーを対比する目的で標準の ^{65}Zn , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{64}Cu をもちいて作製した.

Fig. 1 に, 一例として 5% フェロクロム添加急冷鋼片抽出残査の γ -ray スペクトラムの経時変化をあたえるこれらのピークは, γ -ray スペクトラムとチャンネル数対比図から Br に基因するものであることがわかった. 半減期の追求からは, Br の半減期よりやや短いこ

Table 2. Cr₂O₃ content of inclusions extracted from various chromium steels.

Specimens	Cr ₂ O ₃ (%)
c. f. FeCr ₂ O ₄ synthesized	67.7
Inclusion extracted from Quenched 8% Cr Steel (ferro-chromium as additions)	93.4
" 18% " (electrolytic chromium as additions)	83.2
" 5% " (electrolytic chromium as additions)	77.4
" 18% " (ferro-chromium as additions)	74.5
" 5% " (ferro-chromium as additions)	38.0
" 2% " (ferro-chromium as additions)	40.2

とがわかった. 放射化試片を 2 カ月後に測定したところ ^{51}Cr のピークのみとなり, Coval の方法⁷⁾をもちいて, γ -ray アブダンスを計算した. 各種試料の結果を, 電解クロム 1mg, 0.3mg と合成 FeCr₂O₄ の検量線と対比してしめたのが Fig. 2 である. この結果から, 各種試料構成成分である Cr₂O₃ を計算することができる. この結果を Table 2 にあたえる.

この結果から, 8% クロム鋼からの抽出残査が 90% 以上の Cr₂O₃ から構成されていることがわかる. 8% クロムは鋼中溶存酸素量が最低となるクロム添加量の領域であることから溶鋼と平衡する酸素分圧が低いために基因する介在物構成鉄元素の原子価変化を考えると, 金属鉄が析出する領域と考えられ, この結果は是認される.

鋼のクロム添加量が低い 2% ならびに 5% クロム鋼 (ただしクロム添加剤にフェロクロム使用)からの抽出介在物が, 標準 FeCr₂O₄ (FeO/Cr₂O₃=32.3/67.7) よりも Cr₂O₃ 量が低いことがわかる. このことは低クロム

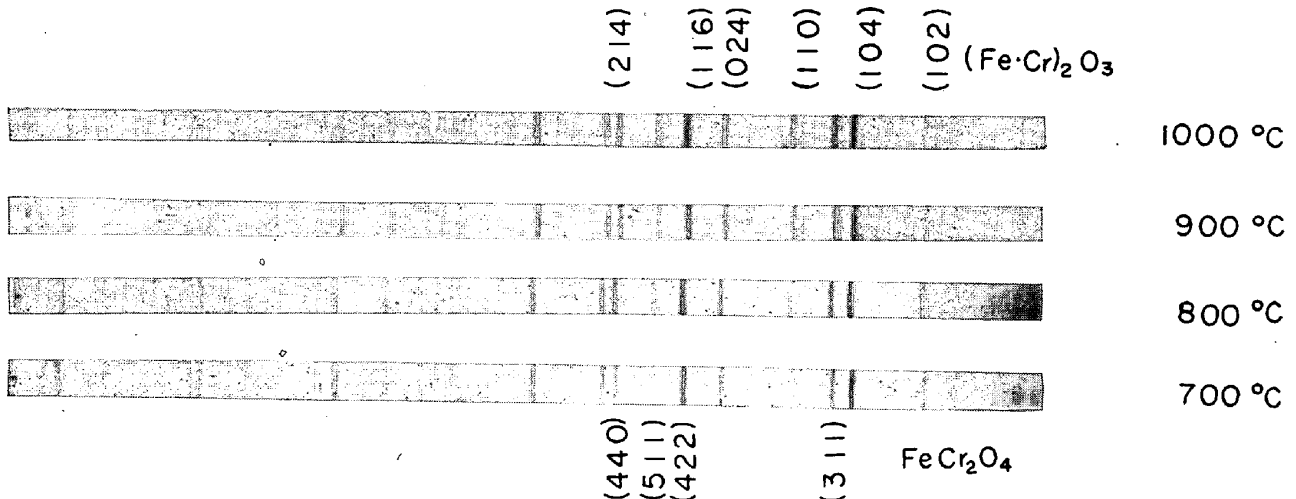


Photo. 1. High-temperature X-ray diffraction result about oxide inclusion extracted from 5% chromium containing steel. (Co K α)

鋼に生成する介在物が、 FeCrO_4 と $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ の固溶体から成り立っていると考えれば高温X線回折結果をも良く説明できる。このことも、溶鋼中に溶存する酸素量が、クロム添加量の少ない場合、増大する事実と一致し溶鋼と平衡する酸素分圧が高くなることから、介在物構成鉄元素の原子価変化を考えると3価の鉄イオンが増加し、 Cr_2O_3 と sesquioxide 固溶体を作ると見なし得る。そして、多量の FeCr_2O_4 と固溶体を作るものと考えられる。

逆に添加クロム量が、8%以上になると、溶鋼溶酸素量は増加するが、生成する Fe^{+++} 量は少量で $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ の構成鉄量は少ない。介在物を構成する、 FeCr_2O_4 と $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ の固溶体はその結果、標準 $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{FeO}/\text{Cr}_2\text{O}_3=32.3/67.7)$ よりも構成 Cr_2O_3 量が高くなる。

クロム添加剤として、電解クロムをもちいた場合は、すでにのべたように²⁾、正方晶 iron chromite とともに Cr_2O_3 ならびに FeCr_2O_4 が生成されることから、介在物構成 Cr_2O_3 量が高いような結果をあたえる。

5%クロム鋼抽出残渣(電解クロム添加)の高温X線回折結果を Photo. 1 にあたえる。この結果から、700°C に 3hr 保持することにより、 FeCr_2O_4 と $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ に分解することが判明した。18%クロム鋼抽出残渣についても同じ結果をしめした。

さらに、700°C 以下の高温X線回折試験が必要であるが、鉄-クロム-酸素系鋼に生成する iron chromite の正方晶化には Jahn-Teller 効果が働いている可能性が少ないと見なしえた。

3. 結 言

鉄-クロム-酸素系鋼に生成する一次介在物の生成機構を知る目的から、クロム含有量の異なる急冷鋼からの抽出介在物を放射化し、構成 Cr_2O_3 量を計算した。

その結果明らかになった事項として

1) 溶鋼と平衡する酸素分圧に生成介在物の構成成分は依存する。酸素分圧が低い場合には、介在物を構成する鉄イオンの原子価が2価の状態から金属鉄を析出するようになり、その結果介在物の構成 Cr_2O_3 が極端に大となる。

2) 介在物の放射化分析結果は、クロム含有量をかえるに従って溶鋼中の溶存酸素量が増加する傾向を良く説明できる。

生成介在物としての iron chromite の正方晶化に Jahn-Teller 効果が働いているかどうかを高温X線回折した結果、

3) 5%ならびに 18% クロム鋼の抽出残渣とともに、700°C 以上の高温に保持することにより、 FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 になることが明らかになり、Jahn-Teller 効果の寄与はないものと考えられた。

文 献

- 1) C. E. SIMS: 「Electric Furnace Steelmaking」
II John Wiley & Sons. N.Y. (1963)
- 2) D. C. HILTY, W. G. FORGANG and R. L. FOLMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
- 3) B. V. LINCHEUSKII and A. M. SAMARIN: Izve-

stiya Akademii Nenk SSSR Otdel Teklm Neuk, (1953), p. 691

- 4) たとえば宮原: 物性, 6 (1965), p. 99
- 5) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2302
- 6) 木村: 「放射線データブック」地人書館, 東京 (1960)
- 7) D. F. COVELL: Anal. Chem., 31(1959), p.1785
- 8) 足立, 岩本, 上田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 337

(113) 溶鉄の Al, V 脱酸について

東北大学, 金属材料研究所

工博○坂上六郎・鈴木いせ子・佐藤圭司

Kinetic Study on the Al and V Deoxidation of Liquid Iron.

Dr. Rokuro SAKAGAMI, Iseko Suzuki and Keiji SATO.

1. 緒 言

前報¹⁾で Si 脱酸については、溶鉄中における $\text{Si}+2\text{O}\rightarrow\text{SiO}_2$ の反応速度はきわめて大きく、Si が均一に溶解した添加後 1, 2sec の時点において、すでに溶解 Si, 溶解 O は平衡状態にあることを知った。

溶鉄内部で単一脱酸剤がどの程度の速度で、溶鉄酸素と反応するかは、複合脱酸したときの脱酸生成物組成を考察するさい、重要な基礎資料になると考えられるので本報告においては、さらにこの点を Al 脱酸について検討し、また V 脱酸の挙動を調査した結果について述べる。

2. 実験方法

底からやく 50 mm の位置に小孔をあけた一端封じの不透明石英管に、所定量の Al 細線または V 箔を装入しアルゴンガス気流下で予熱してから、これを溶鉄中に浸漬して、小孔よりやく 20 g の試料を採取し、ただちに水中急冷した。試料は電解法によって介在物を抽出したのち、残部を脱酸成分の定量に供した。電解・塩化条件は次のとおりである。なお塩化処理は V 脱酸については行なわなかつた。

5% クエン酸ソーダ+2%KBr+0.5%硫酸ヒドラジン
定電流電解, 電流密度 $\sim 30\text{mA}/\text{cm}^2$
塩化温度 250°C, 昇華温度 850°C

溶解には蓋つきタンマン炉を使用し、測温は Pt-Rh 熱電対によつた。なお実験中アルミナ坩堝内の溶鉄表面に乾燥アルゴンガスを吹きつけ、酸化を防止した

3. 実験結果

3.1 Al 脱酸

採取試料の上, 中, 下部から削り屑をとつて分析した結果, 分析誤差内で一致した値をえた。このことから脱酸剤は、小孔から落下する溶鉄の攪拌作用によつて、採取後水中冷却するまでの 1, 2sec の短時間にほぼ均一に溶解することが確認された。

いま冷却直前の試料の全アルミ, 溶解アルミ濃度をそれぞれ $T\cdot\text{Al}$, $\text{Al}\%$ とすると、つぎの関係が成立する。

$$\beta(T\cdot\text{Al}-\text{Al})=\text{Al}_2\text{O}_3(\text{primary}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\beta: 102/54$$