

Fig. 3. Diagram of constant expansion height of ingot top at various ingots.

ていく。

この結果より、同一脱酸度であつても頭部膨張高さが相当異なることがわかる。例えば、取鍋 [Si] 0.06% の場合であつても、No. I 鑄型では 30~40 mm, No. II 鑄型では 0~10 mm となつている。

5. 結 言

セミキルド鋼塊の鋼塊頭部膨張高さを CO ガス発生圧ならびに平板のたわみ式を用いて定量的に解析した結果、理論計算値と実測値とはほぼ良好な一致を示した。そして以下のことが判明した。

- 1) 脱酸度が大きくなるにつれて、頭部膨張高さは直線的に減少する。
- 2) 鋼塊短辺厚みが小になり、扁平比が小になるほど、頭部膨張高さは小さくなる。しかし、扁平比の影響は小さい。

文 献

- 1) 窪田, 渡辺: 鉄と鋼, 45 (1956), p. 265
- 2) 藤井, 波木, 荒木: 住友金属, 16 (1964), p. 9
- 3) 機械工学便覧, (1951)

(126) 熱処理中における固体鉄への酸素の溶解について

(鉄鋼中の非金属介在物の抽出分離に関する研究—Ⅲ)

日本鋼管, 技術研究所

工博 井樋田睦・石井照明・土田正治

金属材料技術研究所 工博 郡 司 好 喜

On the Solution of Oxygen into Solid Iron during Heat-Treatment

(Study on isolation of inclusion in iron and steel —Ⅱ)

Dr. Mutsumi IHIDA, Teruaki ISHII

Shōji TSUCHIDA and Dr. Kōki GUNJI

1. 結 言

リムド鋼の酸素分析において、ヨウ素アルコール法による介在物の分析値から求めた酸素値は真空溶融法の酸素値に比較的合う場合もあるが、焼鈍した冷延鋼板では極端に介在物の酸素値が低い場合がある。

この原因は、冷延鋼板の介在物が焼鈍中組成が変化して、抽出分離中溶解損失する可能性もあるが、一方酸素が地鉄に固溶して、真空溶融法では定量されるが、介在物分析では定量されないという可能性も考えられる。

そこで今回は、主として熱処理中における固体鉄中の酸素溶解度について、まず比較的純物が少なく素性の明らかな純鉄（電解鉄を真空溶解した試料）を用いて調査したのでその結果を報告する。

2. 従来法の問題点と著者らの研究方法

固体鉄中の酸素溶解度については相当古くから研究されているが、かなり固溶するという説^{1)~4)}とほとんど固溶しないという説⁵⁾⁶⁾があつてまだ明確でない。

従来、固体鉄の酸素溶解度を調査する方法としては、2つの方法がみられる。

a. 最初雰囲気から酸素を供給し、試料表面に酸化鉄を形成させ、それを内部へ拡散させたのち真空溶融法で全酸素を定量する⁴⁾。

b. 一定の酸素分圧を有する H₂-H₂O または CO-CO₂ ガスを用いて試料表面に酸化鉄を生じない程度に酸素を供給し、水素還元法によつて固溶酸素のみを定量する⁷⁾。

a 法は比較的簡単な方法であるが、試料中に酸素と親和力の強い不純物が存在すると酸化物を形成し、また酸化鉄の層が粒界に沿つて内部へ進行するのでその除去がむづかしい。したがつて高い値を与える可能性がある。

b 法はガスの平衡濃度の選定に問題があり、また a 法と同様に不純物の影響をうける。

著者らは前報⁸⁾で鉄鋼中の酸化鉄の抽出分離法を検討し、抽出条件に注意すれば、ヨウ素アルコール法で Al, Si の酸化物はもちろん、酸化鉄も完全に抽出定量できることを明らかにした。そこで著者らは、酸化鉄と平衡している固体鉄中の固溶酸素を求めるに当たつて、あらかじめ酸素を多量に含んでおける溶鉄を凝固させて固体鉄中に酸化鉄を生成させ、これを酸素源として一定温度に保持して酸素を固溶させ、真空溶融法で全酸素を求め、一方ヨウ素アルコール法で酸化物を求めてこれに相

当する酸素を差し引く方法を採用した。この方法では実験が比較的容易であり、また微量の不純物が存在してもその酸化物は分離されるので影響が少ない。このほか顕微鏡観察、X線回折などの技術も併用した。

3. 試料の溶製と熱処理

電解鉄約 10 kg に黒鉛を加え真空溶解して金型に鋳込んだものを用いた。その組成は Table 1 に、またそれから抽出した介在物の組成は Table 2 に示す。

これより介在物の主体は酸化鉄であることがわかる。

この試料を切断して 3 mm×20 mm×60 mm の試験片を作製し、精製したアルゴン雰囲気（通気しないで連結するだけ）中で各温度（600～1100°C）に 24 hr 保つて後水中急冷し、表面をよく研磨して、真空溶融法およびヨウ素アルコール法で酸素および介在物の分析を行なった。

4. 真空溶融法とヨウ素アルコール法の酸素分析値の差

真空溶融法の酸素分析値を O_{VF} 、ヨウ素アルコール法の酸素分析値を O_{IA} と記述する。両分析方法の詳細は前報⁸⁾と同様であるので省略する。

各温度における酸素分析値の差を Table 3 に示す。

Table 3 からわかるように、熱処理によつて全酸素 (O_{VF}) には変化はないが、 $O_{VF}-O_{IA}$ は α 域では熱処理温度が高いほど大きく、 γ 域に入ると減少する。

Table 1. Composition of sample (%)

C	Si	Mn	P	S	Al	O_{VF}
0.002	0.001	<0.001	0.002	0.002	0.001	0.04

Sample : Electrolytic iron melted in vacuum furnace

Table 2. Analysis of the oxide inclusions in the sample by iodine methanol method (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO
0.002	0.001	0.141	<0.001

Table 3. Difference between the oxygen analyses obtained by vacuum fusion method and iodine methanol method at different temperatures.

Temperature (°C)	O_{VF} (%)	O_{IA} (%)*	Difference (%)
600	0.0404	0.0391	0.0013
700	0.0406	0.0382	0.0024
800	0.0403	0.0339	0.0064
870	0.0402	0.0325	0.0077
950	0.0403	0.0369	0.0034
1000	0.0405	0.0398	0.0007
1100	0.0402	0.0392	0.0010

* Oxygen content in wustite was decided from the lattice parameter of the residue isolated by the iodine methanol method⁸⁾

Table 4. Composition of sample (%)

C	Mn	P	S	SiO ₂
0.002	0.38	0.019	0.019	0.003

Al ₂ O ₃	MnO	FeO	O _{I.A.}	O _{V.F.}
0.003	0.056	0.006	0.018	0.031

Sample : Cold strip sheet decarbonized

Table 5. Difference between the oxygen analyses obtained by two methods at different temperatures.

Temperature (°C)	O_{VF} (%)	O_{IA} (%)*	Difference (%)
700	0.0303	0.0158	0.0145
800	0.0312	0.0150	0.0162
900	0.0310	0.0120	0.0190
1000	0.0302	0.0182	0.0120

* For the calculation of the oxygen content in oxide, in MnO, stoichiometric value and in FeO, $O/FeO=0.304$ were used respectively

なお比較のために Table 4 に示す組成の脱炭焼鈍した冷延鋼板について、Table 3 と同様な熱処理と分析を行なったので、その結果を Table 5 に示す。

組成的にみると冷延鋼板には不純物が多く、とくに酸化物の大部分は MnO である。

また Table 3 と 5 を比較すると、差の絶対量にはそのような開きがあり、Table 5 の方が大きい、温度による傾向は同様であつた。

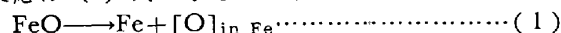
5. 熱処理による酸化鉄の形状の変化

真空溶解した電解鉄を熱処理後、その中の酸化鉄を顕微鏡で観察した結果を Photo. 1 に示す。

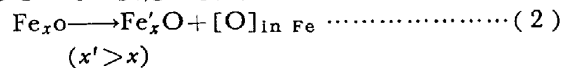
酸化鉄の大きさは α 域では高温になるにつれて次第に小さく、また形状は角ばつている。これは、 α 域の高温部で酸化鉄の一部が分解して酸素が固溶し、酸化鉄自身は小さくなることを意味する。一方 950°C では酸化鉄は大きさ、形とも original のものに近い。これは γ 域では酸化鉄の分解があまり起こらないことを意味する。このように酸化鉄の大きさや形状は Table 3 の結果と密接な関係のあることがわかつた。

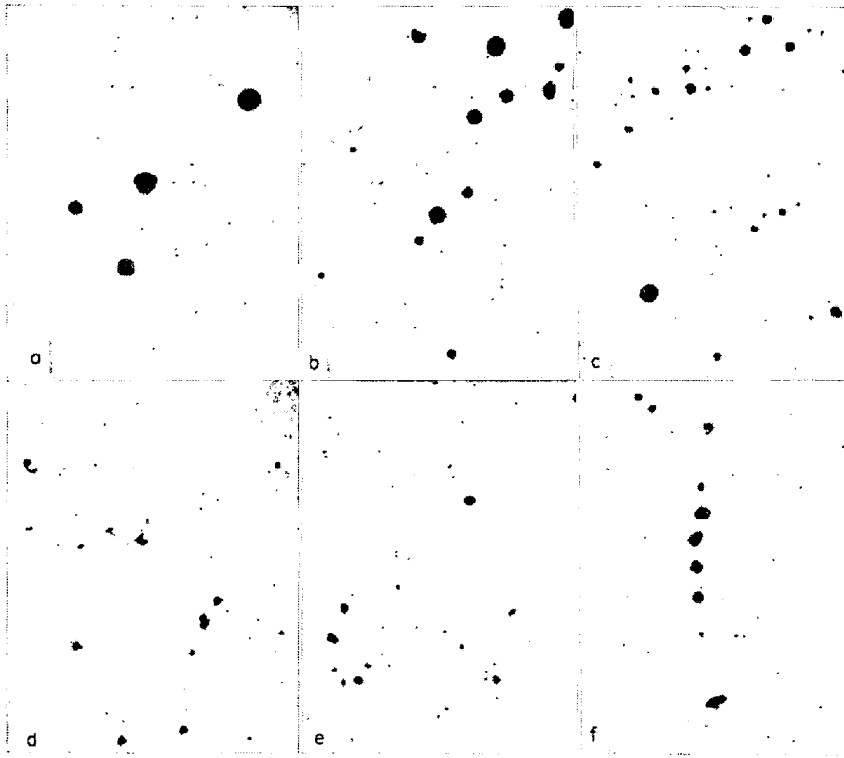
6. 熱処理による固体鉄中の酸化鉄 (wustite) の格子常数の変化

酸化鉄 (wustite) が α 鉄に固溶するとすれば、終局的には反応は (1) 式で示されよう。



しかし wustite には Fe : O の比が異なる種々の組成のもの存在し、熱処理条件によつては中間組成のものが出現する⁹⁾。そして酸化鉄の酸素が地鉄に奪われるならば、反応の途中で鉄分の多い wustite が出現する可能性がある。その反応は次式のように考えられる





a) Original b) 600°C c) 700°C d) 800°C e) 870°C f) 950°C

Photo. 1. Oxide inclusion in iron heated for 24hr at different temperatures and quenched. $\times 500$ (3/5)

前報で述べたように wustite 中の鉄含有量の変化は、格子常数の測定から知ることができる⁹⁾。つまり wustite の格子常数が増加すれば、それは wustite 中の鉄分の増加を意味する。そこで、種々の温度で加熱した試料の酸化鉄をヨウ素アルコール法で抽出し、X線回折して格子常数を求めた結果を Fig. 1 に示す。

すなわち、wustite の格子常数は α 域で高温程大きく鉄分が多いことを示している。つまり (2) 式が成立することが立証された。

一方、約 910°C (A_3 変態近傍) で格子が不規則になり、1000°C では格子常数が小さくなっていることから、 γ 域では酸素の溶解度はやはり小さいことがわかる。この格子常数の変化の傾向は Table 3, Table 5 の (O_{VF} -

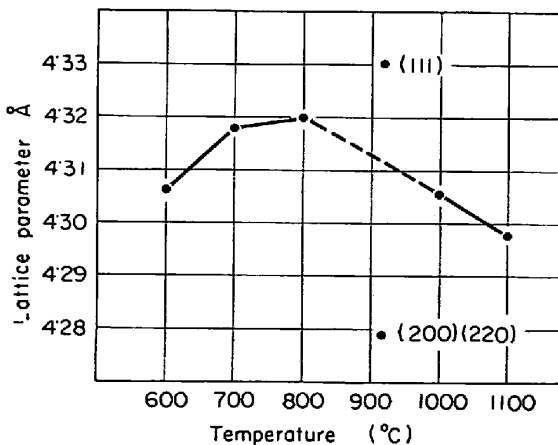


Fig. 1. Lattice parameter of wustite in iron at different temperatures.

O_{IA}) と、また顕微鏡観察の結果ともよく一致している。

これら 3 つの実験結果の一致から α 域の高温部では酸素はかなり固溶し、 γ 域ではこれより少ないことが明らかとなった。

7. 固体鉄中の酸素溶解度

鉄中に酸化鉄が十分存在すれば、Table 3 の実験における O_{VF} - O_{IA} の差は酸化鉄と共存する固体鉄の酸素溶解度とみなすことができる。Fig. 2 にこのようにして求めた酸素溶解度を示す。なお Fig. 2 には SEYBOLT⁴⁾ のデータと Table 5 の冷延鋼板の結果も併記した。冷延鋼板の場合は、酸素は大部分が MnO として存在するので、単なる参考値であるが、それでも傾向がよく一致していることは興味深い。

また酸素溶解度と $1/T$ の関係を Fig. 3 に示す。これから、wustite と共存する固体 α 鉄中の酸素溶解度の式が求められる。酸素溶解度は次式のように表わされる。

$$\log O\% = -\frac{\Delta H}{4575T} + C$$

Fig. 3 から

$$\log O\% = -\frac{3250}{T} + 0.80 \quad (600^\circ\text{C} \sim 870^\circ\text{C})$$

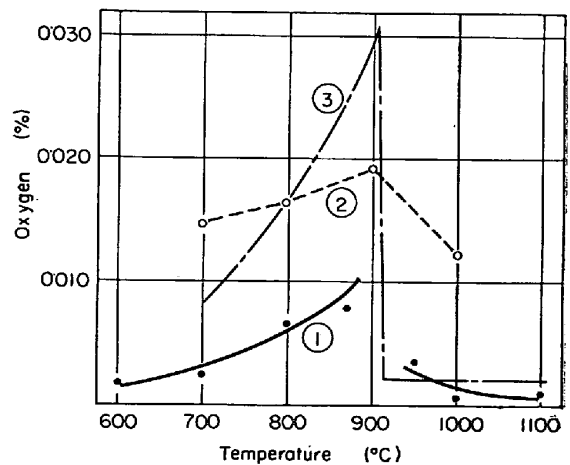
$$\Delta H = +14860(\text{cal})$$

となった。なお、SEYBOLT の結果では

$$\log O\% = -\frac{3430}{T} + 1.43 \quad (700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C})$$

$$\Delta H = +15500(\text{cal})$$

となり、溶解熱 (ΔH) は SEYBOLT の結果とよく一致した。



- ① Electrolytic iron melted in vacuum furnace
- ② Cold strip sheet decarbonized
- ③ Oxygen solubility curve by A.U. SEYBOLT

Fig. 2. Difference between the oxygen analyses obtained by vacuum fusion method and iodine methanol method.

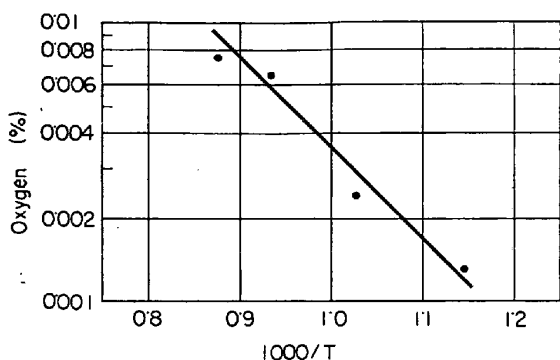


Fig. 3. Solubility of oxygen in α iron.

8. 結 言

酸化鉄と平衡している固体鉄の酸素溶解度を主として真空溶解した電解鉄について調査した。方法としては、固体鉄中にあらかじめ生成させた酸化鉄を酸素源として一定温度に保持して酸素を固溶させ、真空溶融法によつて全酸素を求め、一方ヨウ素アルコール法で別に酸化物を求めてこれに相当する酸素を差し引き、固溶酸素を求める方法である。このほかさらに顕微鏡観察、X線回折などの技法も併用して調査した。

その結果、 α 域の高温部において酸素はかなり固溶することが判明した。そして α 鉄の酸素溶解度の式として

$$\log O\% = -\frac{3250}{T} + 0.80 \text{ を得た。}$$

文 献

- 1) H. SCHENK and E. HENGLER: Arch. Eisenhüttenw., 15 (1931/32), p. 209
- 2) L. B. PFIL: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), 123 (1931), p. 237
- 3) R. VOGEL and E. MARTIN: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932), p. 109
- 4) A. U. SEYBOLT: J. Metals, May (1954), p. 641
- 5) F. WEBER, W. A. FISCHER and H. ENGELBRECK: Stahl u. Eisen, 74 (1954), p. 1521
- 6) A. ESSER and CORNELIUS: Stahl u. Eisen, 53 (1933), p. 885
- 7) J. A. KITCHENER, J. O'M. BOCHRIS, M. GLISER and J. W. EVANS: Acta Met., 1 (1953), p. 93
- 8) 井樋田, 石井, 土田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1633

(127) シリカおよびシリケート系介在物の半融状態の鋼中における成長について

(半融状態鋼中における介在物の成長に関する研究—I)

日本製鋼所, 室蘭製作所研究所

理博 中川義隆・百瀬昭次・〇谷口晃造

Growth of Silica and Silicate Inclusions in Pasty-state Steel

(Studies on the growth of nonmetallic inclusions in pasty-state steel—I)

Dr. Yoshitaka NAKAGAWA, Akitsugu MOMOSE and Kôzô TANIGUCHI

1. 緒 言

製鋼あるいは造塊作業において鋼中にほとんど不可避免的に生成する非金属介在物は、外生的介在物と内生的介在物とに大別されるが、これらのうち内生的介在物の核生物および成長については、数多い研究がある^{1)~7)}。しかし、溶鋼の液相線と固相線の間状態、すなわち、半融状態下における介在物の生成、成長について特に考慮した研究は少ない。そこで筆者らは、従来、溶鋼の凝固時に生成、成長するとされているシリカおよびシリケート系介在物について半融状態下における挙動を調べ、組成および半融保持時間の各因子について検討してみた。

対象となつた合金系は、Fe-O-Si系、Fe-O-Si-Mn系、Fe-C-Si系、Fe-C-Si-Mn系であるが、第1報として、Fe-O-Si系およびFe-O-Si-Mn系における実験結果を報告する。

2. 実験装置ならびに実験方法

2.1 実験装置

実験に使用した装置は、水平エレマ炉、雰囲気ガス発生および浄化装置よりなるが、その概要を Fig. 1 に示す。

2.2 供試合金

高周波大気溶解にて純鉄をとかし、それに所要の合金元素を入れ、ただちに直径 20 mm, 高さ 100 mm の丸金型に鑄込み、急冷後 4 等分して、そのうちの 1 つを標準試料とし、残りを実験に供した。Table 1 に供試合金

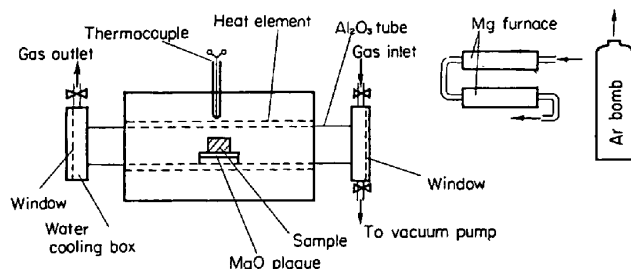


Fig. 1. Apparatus for experiment.

Table 1. Composition of test specimen.

% \ No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Si	0.1	0.3	0.5	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
Mn				0.2	0.4	0.6	0.2	0.4	0.6