

## (112) Cr-Ni 鋼に生成する酸化物介在物 におよぼす Ni の影響

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・吉田英雄

The Effect of Nickel on the Oxide Inclusion  
Formed in Cr-Ni Steels

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO  
and Hideo YOSHIDA

### 1. 緒 言

鉄-クロム-酸素系鋼に生成される酸化物介在物については、D. C. HILTY<sup>1)</sup>、W. KOCH<sup>2)</sup>、著者の一部<sup>3)</sup>による研究がなされてきたが、実用的には鉄-クロム-ニッケル酸素系鋼に生成する介在物を研究することが望まれる。鉄-クロム-酸素系鋼における酸化物介在物は著者の一部によると、クロム添加量の増加とともに生成される iron chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) は立方晶から正方晶化し18%クロム含有鋼では  $c/a=0.89$  を示すことが明らかにされている。そこで本研究においては、鉄-クロム-酸素系鋼にニッケルを添加することにより正方晶 iron chromite がどのような変化を受けるかを求めることによつて iron chromite の正方晶化の機構に一考察を加えようとしたものである。

ニッケルは酸化物として NiO となることから鋼中では  $\text{Ni}^{2+}$  が安定と思われる。したがつて、 $\text{Ni}^{2+}$  は iron chromite 中の  $\text{Fe}^{2+}$  と置換することにより固溶体となる場合、それぞれのイオン半径が  $\text{Ni}^{2+}=0.78\text{\AA}$ 、 $\text{Fe}^{2+}=0.83\text{\AA}$  であつて、近似しており固溶は十分可能と考えられる。さらに低温にて起こる現象として、立方晶スピネルが正方晶化を示す Jahn-Teller 効果があり、iron chromite は  $-90^\circ\text{C}$  以下で  $c/a < 1$ 、nickel chromite は  $35^\circ\text{C}$  以下で  $c/a > 1$  となることが報告されている。また、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ - $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  固溶体についても連続的に  $c/a$  軸比が変化することが見出されている。この点についても iron chromite の正方晶化において考慮を必要とする。

### 2. 実験方法

溶解はマグネシア・ルツボを用いて、15 kVA の高周波真空溶解炉で、アルゴン 1 atm 下で実施した。まず電解鉄を溶解後、電解ニッケル、電解クロムの順で添加し、 $1600^\circ\text{C}$  で溶製後、水冷銅金型に急冷凝固せしめ、20 mm  $\phi$   $\times$  150 mm 長の鋼塊を得た。試料の組成は 18 wt% クロムを基にニッケル量がおのおの 2, 5, 8, 25 wt% となるように添加したものである。このうち 18Cr-8Ni 鋼については炉冷条件にて作成した。急冷したものに  $1000^\circ\text{C}$  で 10hr の熱処理をほどこしその影響を調

べた。

得られた試料については、小試片を切出し、それぞれに 10% 塩酸アルコール溶液による電解抽出、ならびに臭素メタノール溶液による抽出を実施し、残査は洗浄、乾燥し X 線回折 (Debye-Scherrer 法, Cr K $\alpha$  による) を行なつた。

18Cr-8Ni 鋼急冷試料についてはその介在物を E. P. M. A. で解析を行なつた。

次に iron chromite-nickel chromite 固溶体を次の方法で得た。NiO はシュ酸ニッケル粉末を大気中で加熱して得た。FeO はシュウ酸第一鉄粉末を大気中で加熱、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とした後、これを電気炉にて  $1250^\circ\text{C}$  1hr  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/1$  の混合雰囲気中で還元して FeO とした。Cr $_2$ O $_3$  はクロム酸アンモンを大気中で加熱して得た。これらを用いて iron chromite は  $\text{FeO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1$ 、nickel chromite は  $\text{NiO}:\text{Cr}_2\text{O}_3=1:1$  でアルゴン雰囲気中で  $1300^\circ\text{C}$  2hr 加熱後、水銀中に急冷してそれぞれのスピネルを合成した。これらはすべて X 線回折により生成物を確認した。このように得られた iron chromite ならびに nickel chromite を種々のモル比に混合・アルゴン雰囲気中で  $1350^\circ\text{C}$  2hr で固溶せしめ、水銀中に急冷し、X 線回折し、その格子定数の変化を調べた。

### 3. 実験結果と考察

それぞれの急冷試料の抽出残査の X 線回折結果を Table 1 に示す。これにより、急冷試料についてはニッケル量の有無、多少にかかわらず、すべて酸化物介在物として  $c/a$  軸比が 0.89 をもつ正方晶スピネルと  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が生成することが判明した。一例として 18Cr-8Ni 鋼の X 線回折値を Table 2 に示す。添加ニッケル量の増加に伴つて、正方晶スピネルの格子定数がわずかに大きくなつてきていることは、試料のニッケル量増加による鉄量に対するクロム量の比の増加に対応するもの、また、坂尾、佐野<sup>4)</sup>による Fe-Ni-Cr 系の平衡溶解酸素量の増加に関連するものと思われる。

E, P, M, A により 18Cr-8Ni 急冷鋼の介在物に約 2% のニッケルが固溶していることがわかつた。

これらのことから、正方晶スピネルはニッケルをわずかに固溶した iron chromite と推定される。ニッケルは鋼中では酸化物として NiO で存在し iron chromite 中の四面体位置の  $\text{Fe}^{2+}$  を  $\text{Ni}^{2+}$  として置換固溶しているものであろう。そして  $\text{Ni}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{2+}$  に置換することはイオン半径の比から正方晶スピネルの格子定数を小ならしめることが考えられる。しかし、試料の Ni 添加量の有無にかかわらず  $c/a=0.89$  であることは、Ni 添加が Fe-Cr-O 系鋼の場合の正方晶 iron chromite に顕著な影響を与えないことを示すものである。iron chromite に

Table 1. X-ray results obtained from inclusions.

Nominal Cr%-Ni%	18	18-2	18-5	18-8	18-25	18-8 F	18-8H
$c/a$ $a_0$ ( $\text{\AA}$ )	0.89 8.690 spinel + $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.89 8.688 spinel + $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.89 8.691 spinel + $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.89 8.693 spinel + $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.89 8.709 spinel + $\text{Cr}_2\text{O}_3$	1.00 8.380 spinel + $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.97 spinel + $\text{Cr}_2\text{O}_3$

F : slow cool, H :  $1000^\circ\text{C}$ , 10hr anneal

Table 2. X-ray result of inclusions extracted from 18-8 steel quenched.

I	d(Å)	Spinel (h k l)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (h k l)
W	3.635		(102)
W	3.068	(220)	
W	2.881	(202)	
W	2.668		(104)
VS	2.587	(131)	
M	2.476		(110)
S	2.386	(113)	
M	2.173	(400)	(113)
W	1.815		(024)
W	1.741	(242)	
S	1.674		(116)
S	1.662	(151)	
W	1.605	(333)	
M	1.535	(440)	
W	1.464		(214)
S	1.446	(404)	
W	1.430		(300)

W: weak, M: medium, S: strong, VS: very strong

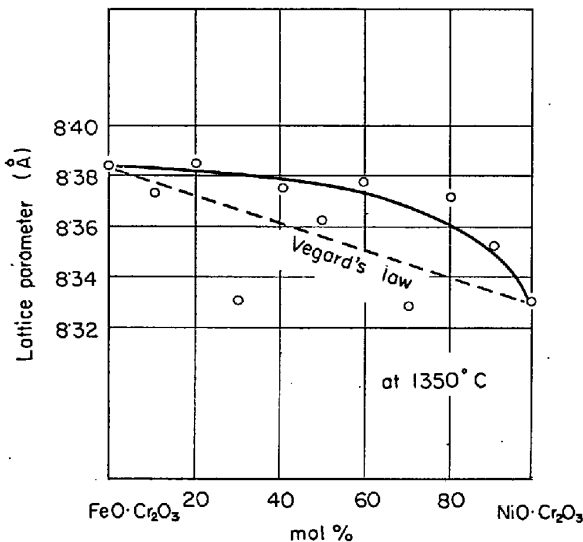


Fig. 1. Variation of lattice parameter of solid solution between FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

nickel chromite が固溶した場合に正方晶度がどう変化するかは、興味ある問題であるが、Ni は Fe と異なつて 2 価のイオン Ni<sup>2+</sup> としてのみ安定であるため正方晶化に寄与しないものとするのが妥当と思われる。

炉冷および熱処理を施した試料では立方晶スピネルおよび c/a=0.97 のスピネルを得た。これは凝固時に c/a=0.89 の正方晶スピネルが反応により立方晶化の傾向をもつことを示すものである。

人工的に合成した iron chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と nickel chromite NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 固溶体の格子定数の変化を Fig. 1 に示す。これより、iron chromite と nickel chromite は高温で完全固溶し、格子定数の変化は FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の a<sub>0</sub>=8.383Å と NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の a<sub>0</sub>=8.329Å の間で L. VEGARD の法則より正に偏し、iron chromite 中への

nickel chromite の固溶は格子定数を小さくするが、その固溶量の少ないところでは格子定数の変化はわずかである。

上述の二抽出法を比較すると正方晶スピネルの回折像は 10% 塩酸アルコール電解抽出よりも臭素メタノール抽出で鮮明に得られた。

また、金属顕微鏡による試料表面上の介在物の観察では急冷鋼試料のすべてにわたり、(a)特異な形状のもの (b)不規則な形状で (a)より大きく、偏光下で異方性を示すものの 2 種類に大別された。

4. 結 言

18 wt% クロム鋼にニッケルを 0 から 25 wt% の範囲にわたつて添加量を変えた試料に生成される酸化物介在物は、添加ニッケル量にかかわらず、わずかにニッケルを固溶する c/a 軸比が 0.89 の正方晶 iron chromite と Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、ニッケルは生成介在物にほとんど影響を与えず、したがつてスピネルの正方晶化には関与しないようである。

文 献

- 1) D. C. HILTY, D. FORGENG and R. L. FOLKMAN: J. Metals, 7 (1955), p. 253
- 2) W. KOCH, J. BRUCH and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 279
- 3) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 20
- 4) A. WOLD, R. J. ARNOTT, E. WHIPPLE and J. B. GOODENOUGH: J. Appl. phys., 34 (1963), p. 1085
- 5) 坂尾, 佐野: 日本金属学会誌, 26 (1962), p.596

669.184.294.66  
: 669.184.232.142.001.57

(127) LD 転炉の火点周辺でのガスの挙動

名古屋大学工学部

○大槻 満・工博 鞭 巖

The behavior of Gas Flow around the Fire Point of LD Converter

Mitsuru ÔTSUKI and Dr. Iwao MUCHI

1. 結 言

超音速ジェットによつて作られる鋼浴の凹み周辺でのガス流の挙動や、その物理的形状は LD 転炉の理論解析において重要な問題である。なお、LD 転炉の反応を考える場合に、鋼浴の混合の効果はガス流の鋼浴におよぼす摩擦力の影響が大であろうと思われる。そこでまず、実験により求めたジェット軸の速度式と Fig. 1 の炉内モデルに基づいて、凹みの形状、凹み周辺のガスの挙動ガス流の鋼浴に与える摩擦力を操作条件であるタンク圧 P<sub>0</sub> とランス高さ L に対するこれらの変化を求めた。

2. 理 論

2.1 ノズル出口におけるガスの状態

ノズル中のガスの流れを等エントロピーとすると、ノズル出口のガスの挙動は次のように求められる。

$$M_1 = \left[ \frac{2}{\gamma - 1} \left\{ \left( \frac{P_0}{P_1} \right)^{(\gamma - 1)/\gamma} - 1 \right\} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$