

Fig. 3. Relation between the rate of soln. V and $(C_L - C_0)$ after eq. (7)'

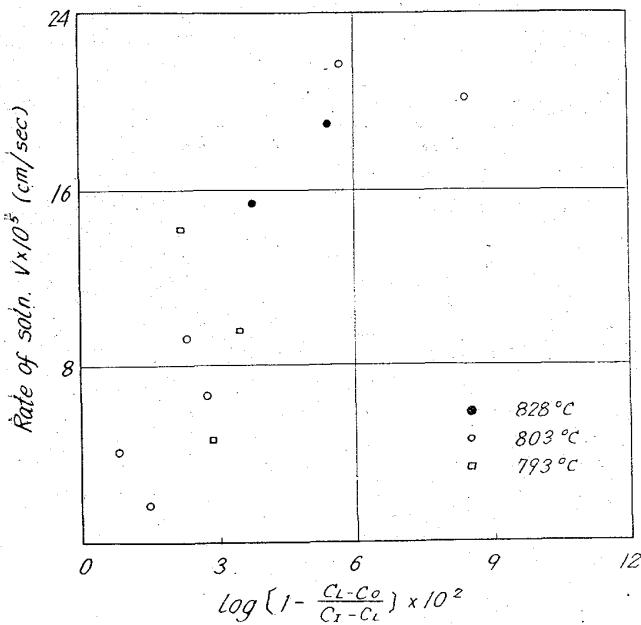


Fig. 4. Relation between the rate of soln. V and $\log\left[1 - \frac{C_L - C_0}{C_I - C_L}\right]$ after eq.(4)

おかなり数値のばらつきは大であるがあきらかに直線的関係があり活性化エネルギー Q_F を求めることができる。常法によつて計算を行へば、 $Q_F = 6.1 \pm 2.5 \text{ kcal/mol}$ であり、この数値は上述した拡散もしくは粘性の活性化エネルギーの値によく近似している。

5.4 溶解面の観察

浸漬後の試料鋼棒の表面を観察すると比較的低温度では表面は平滑であるが、比較的高温度では表面にあきらかに凹凸の浸食がみとめられる。一般に反応律速による溶解においては試料表面に凹凸が生ずると言われているので、本実験の結果もそれと同様に考えてよいであろ

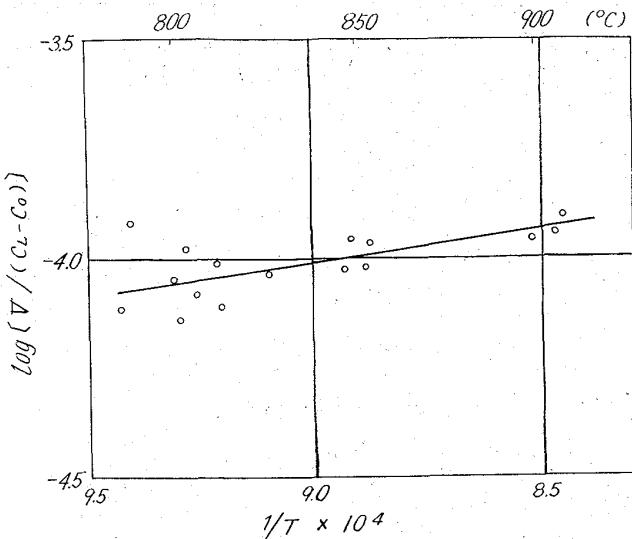


Fig. 5. Arrhenius relation for the rate of surface reaction after eq. (7)'

う。

文 献

- 1) 萩輪, 小坂, 水田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 644
- 2) 萩輪, 小坂: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 57
- 3) 萩輪, 小坂: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1414
- 4) J. M. LOMMEL, B. CHALMERS: Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met & Pet. Eng., 215 (1959), p. 499
- 5) K. A. JACKSON, B. CHALMERS: Canad. J. of Phys., 34 (1956), p. 473
- 6) C. J. SMITHLS: "Metals Hand Book", 2nd (1955), p. 613

(198) 純鉄の真空溶解における Ca および Mg の脱酸効果

(純鉄の研究一VI)

早稲田大学理工学部 工博 草川 隆次
〃 大谷 利勝

The Role of Ca and Mg as a Deoxidizing Agent in the Vacuum Melted Pure Iron.
(Study of pure iron—VI)

Dr. Takaji KUSAKAWA and Toshikatsu OTANI.

1. 緒 言

純鉄は溶解すると多量の酸素を含有しやすく、これを下げるために各種の脱酸剤が用いられている。鋼の脱酸剤には第Ⅲ報¹⁾で述べたようにいろいろのものがあるが、本報ではその中の鉄に対する溶解度が著しく小さい Mg, Ca について真空中における脱酸効果を検討した。

純鉄中の酸素量を下げるには鋼の場合より多量の脱酸剤を必要とすることが多い^{1,2)}。鉄に対する溶解度が大である脱酸剤の場合は脱酸剤元素が鉄中に残る。その結果純鉄の純度を下げ、場合によつては純鉄の性質をそ

なうこともある。

純鉄中の酸素量を下げ、脱酸剤元素の歩留をなるべく低くしたいという場合には Ca および Mg は次の理由により好ましい脱酸剤と考えられる。

1. 酸素との affinity が大である。
2. 鉄に対する溶解度が著しく小である。
3. 沸騰点がいずれも鉄の融点より低く蒸発しやすい。

Ca および Mg は純金属で添加すると大気中では大気中の酸素と反応しやすく、また蒸発しやすいため普通の表面添加では十分反応しないことが知られている。そこで真空中で Ca, Mg を添加してその脱酸効果を調べた。

2. 実験方法、実験結果および考察

純鉄には第 I 報³⁾で述べたように各種のものがあるがその中から転炉により製造された純鉄を用いた。その化学組成を Table 1 に示す。

Table 1. Chemical composition of pure iron (%).

C	Si	Mn	P	S
0.015	0.006	0.02	0.008	0.013

Table 2. Chemical composition of Ca and Mg.

element	%	Remarks
Calcium	>99.9	electrolytic calcium
Magnesium	>99.9	metallic magnesium

脱酸剤として用いた Ca および Mg を Table 2 に示す。

純鉄の溶解量は 15 kg とし、脱酸剤の添加量は Ca, Mg いずれの場合もそれぞれ 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 %とした。溶解は溶解量 30 kg, 到達真空度 1×10^{-3} mmHg の真空高周波電気炉によりマグネシアるつぼ中で行なった。溶落後 $5 \sim 20 \times 10^{-3}$ mmHg 下で 10 min 真空処理を行なった後、脱酸剤を炉内で添加し、添加後 2 min 保持してから前報⁴⁾で述べたような定盤の上に純鉄の板を敷いた鋳型に注入した。真空処理、脱酸剤添加、注入時の温度はいずれも 1590~1610°C とした。

2.1 脱酸剤添加

2.1.1 Ca の場合

真空炉内において Ca を溶湯表面に添加すると、2~5 sec 後にはげしく吹上げるので、添加する Ca の大きさを整え、分割添加をして一度に多量添加しないよう注意しなくてはならない。Ca の大きさは 5 mm φ 程度が適当であり、10 mm φ 程度になると一端が溶けているのみで未反応のまま炉外に飛散するものが生ずる。一方細かにするほど小規模な吹上げによつても炉外に飛散し、また添加時に飛散して一部は溶湯表面に達しない。

Ca 添加による炉内真空度変化の一例を Fig. 1 に示す。Ca 添加により紫色の蒸気を生じ、炉内真空度は 1×10^{-1} mmHg 程度となるが炭素を添加した場合に比して真空度の回復ははやく 3~5 sec でほぼもともどる。

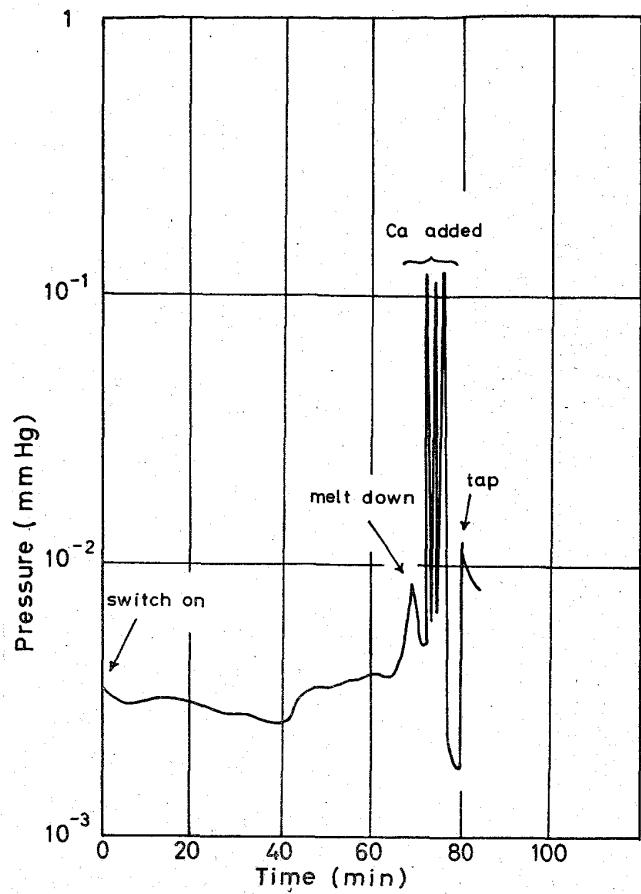


Fig. 1. Effect of calcium on the pressure of furnace chamber.

図に示したように吹上げを防ぐため分割添加を行なつた。5 mm φ 程度にして分割添加をすれば吹上げても湯面上を飛びまわる程度で炉外にでるほどではなかつた。Ca の添加量の多い Ca 0.5, 1.0% 添加の場合は Fig. 1 に示したように添加後の真空度が添加前の真空度よりもかなり上つてゐる。この現象は Mg については見られなかつた。また C, Al, Si, Mn, V, Ti, Zn などの脱酸剤では Ca 脱酸より酸素量が下つてゐた場合でも添加後真空度が著しく上ることはなかつた^{2), 5)}。この原因は不明であるが Ca にはガスを吸着する性質があるのでないかと考えられる。

2.1.2 Mg の場合

Mg 添加による吹上げは Ca の場合よりもさらにはげしく、Mg の形状、添加量にはいつそうの注意を必要とした。すなわち Mg を添加すると 2~3 sec 後に吹上げがおこり溶湯面ははげしく動搖し、吹きこぼれる。添加する金属 Mg は Ca の場合と同様 5 mm φ 程度としたが Ca の場合より大きさを揃え、また分割添加の回数を増して少量ずつ添加するようにした。しかし吹上げがはげしいので完全に吹きこぼれを防止することは困難で添加方法を変えなければ Mg の添加は真空中においても損失が大きく、反応が不十分である。Fig. 2 に Mg 添加による炉内真空度変化の一例を示す。Mg を添加すると 5×10^{-1} mmHg 程度にまで真空度が下る。添加後の真空度は Ca の場合のように上らず添加前の真空度よりやや

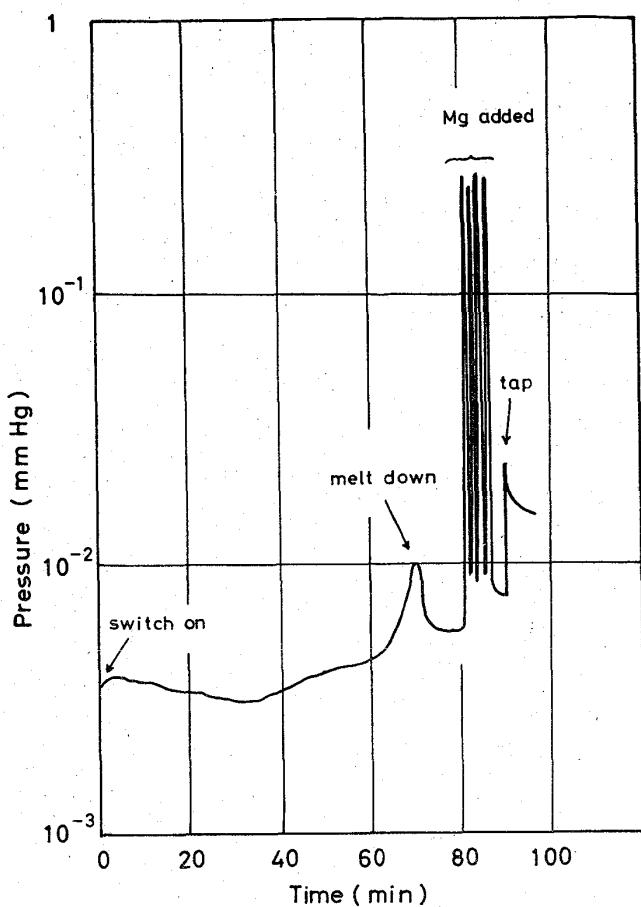


Fig. 2. Effect of magnesium on the pressure of furnace chamber.

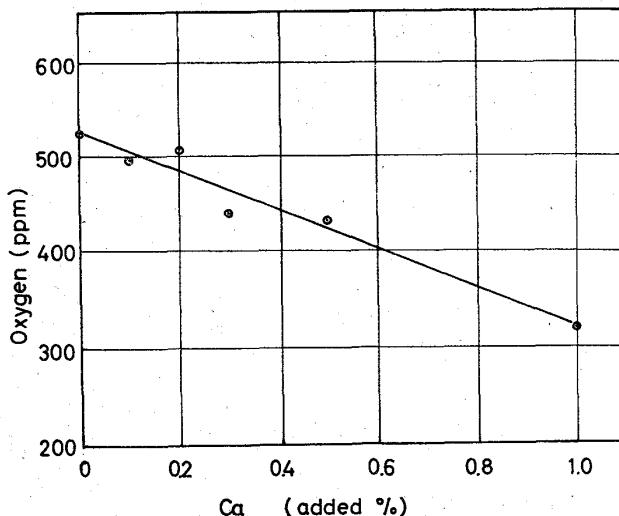


Fig. 3. Relation between calcium and oxygen in vacuum melted pure iron.

低くなる。これは吹上げにより湯面より上のるつぼの内壁を加熱する結果、そこからガスが出るのではないかと考えられる。

2.2 脱酸効果

真空中で Ca および Mg により脱酸した純鐵インゴットを上から約 1/4 の処で切断し、その面で外周より約 1/3 中心に入つた位置より試料を採取した。これについ

て脱酸剤元素および酸素の分析を行なつて脱酸効果を調べた。

2.2.1 Ca

Ca の添加量と酸素量の関係を Fig. 3 に示す。Ca は真空中で添加しても歩留は非常に低く；いずれも Ca < 0.01% で定量的に分析できない程度であつた。その理由として次のことが考えられる。

- i) Ca の鐵に対する溶解度が著しく小である。
- ii) Ca の沸騰点は添加時の溶鐵の温度約 1600°C よりもはるかに低く、しかも真空中のため蒸発しやすい。
- iii) 表面添加であり添加法に歩留を大にするための特別な配慮がなされていない。
- iv) 鋳鉄に添加する場合に比して純鐵では温度が高くしかも添加後 2min 保持しているため蒸発しやすい。

Fig. 3 の酸素量は同一添加量の Al, Si, Mn, Ti¹⁵⁰などの脱酸の場合に比して高い値となつてゐる。これは Ca と酸素の affinity からみて脱酸力が弱いということではなく溶鐵と十分反応せずに蒸発したためと考えられる。

2.2.2 Mg

Mg の場合も歩留は低く、微量で定量的に分析はできなかつた。いずれも Mg < 0.01% で定量分析はできなかつたが Table 3 に分光分析の結果を示す。これは定量的なものではないが数値が大なるほど Mg 量が大なることを示す。歩留の低い原因としては Ca の場合と同様のことが考えられるが沸騰点がさらに低いことと未反応のまま炉外に飛散したもののが一部あつたことが Ca の場

Table 3. Spectroscopic analyses for Mg in pure iron (Intensity ratio Fe/Mg)

Mg added %	Intensity ratio Fe/Mg
0.1	0.505
0.2	0.527
0.3	0.597
0.5	0.588
1.0	0.623

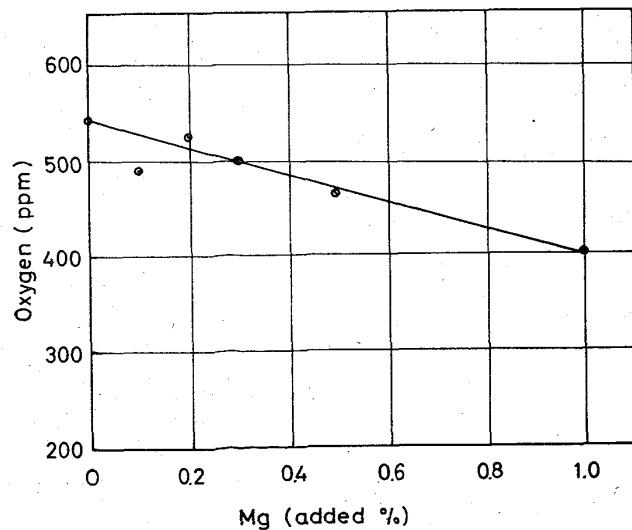


Fig. 4. Relation between magnesium and oxygen in vacuum melted pure iron.

合と異なる。脱酸効果は Fig. 4 に示すが Ca の場合よりさらに低くなっている。脱酸効果の小なる理由としては Ca の場合と同様であるがこれに加うるに一部未反応のまま飛散したこととも考えられる。

以上のように Ca や Mg は歩留がきわめて低く、脱酸効果も十分ではなかつた。このような蒸発しやすい脱酸剤で脱酸効果をあげるには普通の表面添加によらず添加法を工夫すべきであろう。また一方このように歩留が低いことを利用すれば酸素量を下げ、脱酸

Table 4. Cleanliness of vacuum Ca, Mg deoxidized pure iron (%) JIS.

element	added %	$d A_{400 \times 60}$	$d B_{400 \times 60}$	$d C_{400 \times 60}$
Ca	0.1	0.017	0.000	0.810
	0.2	0.000	0.000	0.713
	0.3	0.000	0.000	0.675
	0.5	0.000	0.000	0.689
	1.0	0.000	0.000	0.701
Mg	0.1	0.000	0.000	0.804
	0.2	0.000	0.000	0.783
	0.3	0.000	0.000	0.533
	0.5	0.000	0.000	0.600
	1.0	0.000	0.000	0.708

剤元素を鉄中にはほとんど残さない脱酸の可能性もあると考えられる。

2.3 非金属介在物

分析試料を採取した残りの試料を 30 mm φ に鍛造し(鍛造比約 1/10) JIS 法に基いて非金属介在物の検査を行なつた。その結果を Table 4 に示す。また Ca や Mg 脱酸の代表的介在物の一例を Photo. 1 に示す。Ca, Mg いずれの場合も非金属介在物は添加量を増すことによりやや減少するが Ti 脱酸のような顕著な減少はみられない²⁾。また Photo. 1 に示すように Ca 脱酸による非金属介在物はやや大型であり、Mg の場合は細く分散する傾向がある。

3. 結 言

1. Ca, Mg を真空中で純鉄に添加すると吹上げを起こすので粒度をそろえ、分割添加して一度に多量添加せぬようしなくてはならない。Mg の場合は吹上げがはげしく普通の表面添加では炉外への飛散を防止することは困難である。

2. Ca, Mg の普通の表面添加による真空中の脱酸で、脱酸効果は小であつたがほとんど純鉄中に脱酸剤元素を残さずに脱酸することができた。同一添加量について比較すると Ca の方が Mg より脱酸効果が大である。

3. Ca を真空中で純鉄に添加すると炉内真空度は添加前に比して著しく上る。

4. Ca, Mg を真空中で純鉄に表面添加しても非金属介在物はほとんど減少しない。

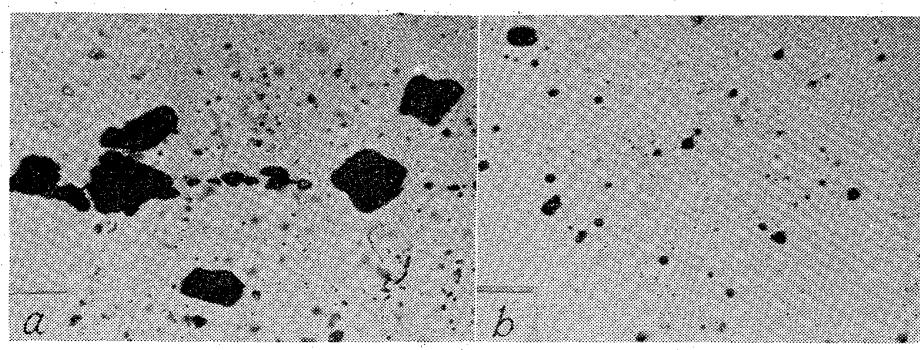


Photo. 1. Typical nonmetallic inclusions in a) vacuum calcium deoxidized pure iron, b) vacuum magnesium deoxidized pure iron.

文 献

- 1) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 504
- 2) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1812
- 3) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 555
- 4) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1815
- 5) 草川, 大谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1472

(199) 鉄に対するウランの硬化作用

東北大学金属材料研究所

工博 今井勇之進・工博○増本 健
八幡製鉄, 技術開発部 阿部 興紀

Hardening Effect of Uranium for Iron.

Dr. Yunoshin IMAI, Dr. Tsuyoshi MASUMOTO
and Kōki ABE.

1. 緒 言

Uは化学的に活性であるとともに比重が大で、しかも原子半径がきわめて大きいことから、近年鋼に対して清浄化作用、固溶体硬化作用、あるいは化合物の析出硬化作用などを期待して U 鋼の研究が進められた。しかし従来の鉄鋼材料における U の効果に関する多くの研究によると、U の添加による著しい有益な効果はほとんど認められておらず、とくに期待された炭素鋼や低合金鋼においては余りよい結果は得られていない。著者らが行なつた低炭素鋼、中炭素鋼、低合金鋼の結晶粒度、清浄度、変態点、焼入-焼戻し硬さ、組織における U の効果の研究でも、鋼への U の添加は結晶粒度をやや微細化する効果を示すが、熱処理特性にはほとんど影響せず、また清浄度ではむしろ悪化するなどの結果を得た¹⁾。

しかし U の特殊な性質から鉄への合金元素の一つとして考えた場合の基礎的機能は学問的に興味深いものがある。すなわち極低炭素鋼の場合には焼入温度を高くすれば、固溶 U の効果および Fe₂U 化合物の析出硬化による強さの上昇を期待しえる。そこで本報では試料をとくに極低炭素鋼にのみ限つて U 添加による急冷した過飽和固溶体の硬化の程度およびその後の焼戻による析出硬化の程度を調べ、U のごとき原子半径の大きい元素と他の元素との作用の比較を試みた。