

- Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), 4, p. 235~241
- 3) F. C. FRARY: Ind. Eng. Chem., 38 (1946) p. 129~131
 - 4) G. ERVIN: Acta Cryst., 5 (1952) p. 103~8
 - 5) M. H. JELLINEK and I. FANKUCHEN: Ind. Eng. Chem., 37 (1945) p. 158~63, 41 (1949) p. 2259~2265
 - 6) J. F. BROWN, J. F. CLARK & W. W. J. ELLIOTT: Jour. Chem Soc., (1953) p. 84~88
 - 7) R. TERTIAN, D. PAPEE & J. C. R. CHARRIER: Acad. Sci. Paris, 238 (1954) p. 98
 - 8) H. F. ROOKSBY: The X-ray Identification & Crystal Structures of Clay Minerals, (1961) min. Soc., (London), p. 384
 - 9) H. C. STUMPF, A. S. RUSSELL & J. W. NEWSOME & C. M. TUCKER: Ind. Eng. Chem., 42 (1950), No. p. 1398~1403

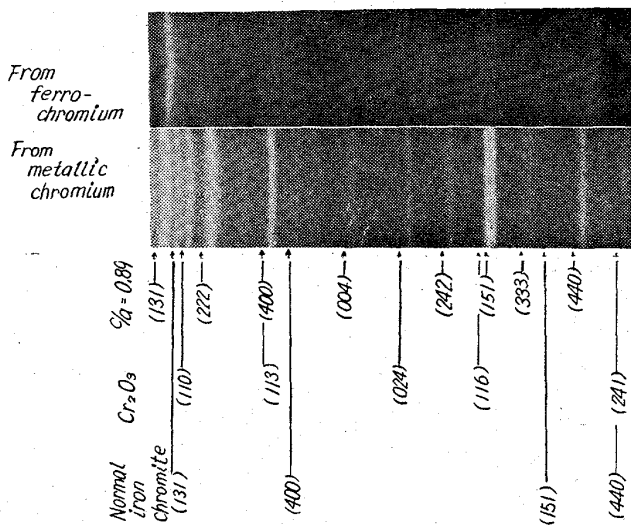


Photo. 1. X-ray diffraction patterns.

669,1826-194,620,192,45,669,046,558,5
669,26,620,187,2
(126) 介在物におよぼす使用添加材 (金属クロムまたフェロ・クロム) の影響

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究—Ⅲ)

大阪大学工学部
工博 足立 彰・O岩本信也・上田 満

The Effect of Used Addition (metallic chromium or ferro-chromium) on the Inclusions. PP1867~1868

(Fundamental studies on the nonmetallic inclusions in steels of the Fe-Cr-O system—Ⅲ)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Mitsuru UEDA.

I. 緒 言

すでに先の二報¹⁾²⁾にて報告したごとく, Fe-Cr-O 系鋼に生成される氧化物型介在物についての従来の研究との不一致は, さらに次の事項から考察を下す要があるう。

使用添加剤の不純さから生ずる, 介在物確認への妨害はあわせて外的生因 (すなわちルツボの使用から生ずるものと, 溶製雰囲気からのもの) からの妨害とともに考察されねばならない。

すでに, D. C. HILTY その他は³⁾生成介在物の X線回折線が, クロム量 8%近傍にて, 非常にばやけて確認が困難であったと報じ, その原因として結晶態の変化から説明しているが十分でないと考える。

また, W. KOCK その他は⁴⁾クロムの炭化物が抽出せられてきたとしている。

本報告は, 溶鉄への添加剤に, 電解クロムとフェロクロムを用いた場合の差異について調査したものである。

さらに, われわれの結果では, 添加材にフェロクロムを用いた場合, X線回折線がクロム含有量にかかわらず, 多かれ少なかれ diffuseness が認められたので, この原因の追求もあわせて調査した。

II. 実験方法

試料は, 高周波炉にて, 真空下で純鉄に添加剤として, 電解クロムまたフェロクロムを用いて作製したものである。電解抽出は, 低クロム含有鋼の場合, Koch-Sundermaun 型電解槽で, 5% クエン酸ソーダ 1.2% 臭化カリウム水溶液で実施した。高クロム含有鋼の場合, 別製の槽で, 10% HCl-アルコール溶液をもちいておこなった。

抽出物は, 顕鏡観察・X線・電子線回折に供した。

III. 実験結果

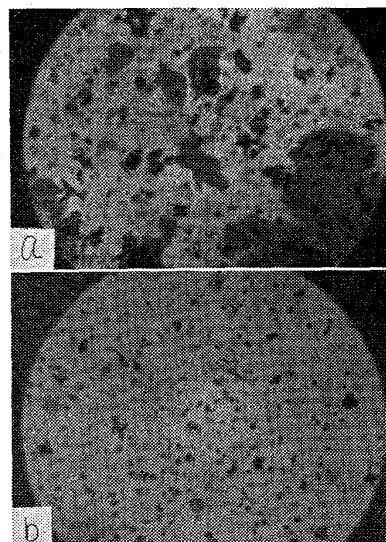
X線回折結果

添加材に金属クロムをもちいた場合, フェロクロムを添加材としてのものと比較して, クロム添加量にかかわらず, chromic oxide (Cr₂O₃) ならびに normal iron chromite (FeO·Cr₂O₃) にはほぼ一致するものが生成されている。

また, 添加材に金属クロムをもちいたものは抽出物の X線回折線が sharp であり, フェロクロムの場合のそれが diffuseness を示すのと対照的である。Photo. 1 はその有様を示している。

顕微鏡観察結果

添加材に金属クロムをもちいた場合, 介在物はフェロクロムを使用したものと比較して顕著に棒状ならびに三角形・四角形・六角形なる角型介在物を形成していることをしめしたのが Photo. 2 で



(a) From fesso-chromium.
(b) From metallic chromium.

Photo. 2. Micrographs of the isolated residues.

×800(1/2)

ある。フェロクロムをもちいたものは、大きいや丸味を示すものが大部分であることがわかる。

金属クロムを用いたものでは、クロム量が少ない場合棒状介在物の長さが、高クロム含有のものと較べて長い。

IV. 考 察

すでに、従来の研究者による Fe-Cr-O 系鋼に生成される酸化物型介在物の意見の不一致ならびに疑問の点について報じてきた。

D. C. HILTY その他は³⁾ H. M. CHEN その他⁵⁾ と同じく金属クロムを添加材として使用し、W. KOCH その他⁴⁾ はわれわれの場合と同様フェロクロムをもちいた。

そこで、まず添加材の相違からどのような差異が生ずるかを考察した。

以上の三グループの結果をまとめると、

(I) D. C. HILTY その他……特定のクロム含有鋼からの介在物は、ぼやけた X 線回折線しかあたえない。Cr₂O₃ なるものの生成を強調、歪んだスピネルの生成をも強調した。

(II) H. M. CHEN その他……単にクロム含有量がどうかにより、FeO·Cr₂O₃ また Cr₂O₃ が生成されると報じた。

(III) W. KOCH その他……11.34~17.64% クロム含有鋼では $c/a=0.925$ のもの 18% クロムでは Cr₂O₃+ $c/a=0.88$ のもの 4.94% クロムでは $c/a=0.952$ のものを認めたと報告した。

もちろん、これらの実験方法、すなわち抽出方法の妥当性、同定法の点に関しては本報告では触れないものとする。

われわれは、先に抽出物 X 線回折線の diffuseness に関しては、元の添加材に含有せられていた Si が影響をあたえ、低融 silicate が形成されているのでないか (E. P. M. A 結果と屈折率測定から)、また単一介在物でも中心から外部にむかつて、金属成分比の漸移的な変化があるのでないかと考察した。D. C. HILTY その他が報告したように³⁾、あるクロム量含有鋼からの介在物の X 線回折線が特に diffuseness を示すとは考えられない。

本実験で、金属クロムを添加材として使用した場合、回折線が sharp であるという事実は、やはり添加材中の不純元素 (特に Si) の影響が、フェロクロム使用の場合に効いているものと考えられる。

歪み度 (c/a 軸比で表示) が、クロム添加量増大にもなつて増加していくという説明はなお検討の余地がある。結晶態の変移で説明した方が好ましいかもわからない。

また、金属クロムを添加材として作製した鋼からの介在物が、クロム含有量の低い (5% 範囲) 所でも Cr₂O₃ と normal iron chromite に近いものが生成される事実は、先の後熱処理の影響に関する報告²⁾ と種々の凝固冷却速度のもとで生成せられるものに関する報告⁶⁾ とあわせてみて、0.89 態のものまたは 0.95 態のものが、1600°C の溶製温度のもとで、分解したのものと考えるのが好ましいが、次の重要な想定、すなわち、クロム量の少ない範囲にては、iron rich なる iron chromite が大量に形成されると同時に、仮に 0.89 態となづける

所の立方または正方晶態以外の結晶態 (例えば斜方晶の) をもつものが少量形成せられる。クロム添加量増大にともない前者は減少し、後者は増加し、約 8~9% クロムの所で等量になる。それ以上では量比は逆転するとも考えられるところの解釈ですすめるのも、また normal iron chromite+Cr₂O₃ の生成の証明も容易となろう。

しかしながら、生成せられた 0.89 態または 0.95 態の高温での安定性については、もつと詳しい研究が、状態図からの追求とあわせて望まれる。

V. 結 言

Fe-Cr-O 系鋼に生成される酸化物介在物を、添加材の影響から調査した。

(1) 添加材に金属クロムをもちいた場合、クロム含有量にかかわらず、0.95 態または 0.89 態生成と同時に Cr₂O₃ と normal iron chromite に近いものが生成せられる。これらのものは、すでに 1600°C にて 0.95 態または 0.89 態から分解してできた二次生成物とみなしうる。

(2) 金属クロムを添加材として作製した鋼からの介在物の X 線回折線は sharp であり、フェロ・クロムのそれと対照的で、不純元素の影響を暗示している。

(3) 使用した添加材フェロ・クロムにすでに生成されていた、クロム炭化物 Cr₂₃C₇ ならびに酸化物介在物は、後の研究結果に影響をあたえないことも判明した。

(4) 0.95 態または 0.89 態の高温安定性については、さらに詳しい研究が必要である。

(5) Normal iron chromite は、A. S. T. M 記載の標準のものより、格子定数は大であり、d-value も完全に一致しない。少しく、化学量論値より背離しているものと考えられる。

文 献

- 1) 足立, 岩本: 「鉄と鋼」に投稿中。
- 2) 足立, 岩本, 四十万: 鉄と鋼, 50 (1964), 3, p. 491~494
- 3) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: Trans. Inst. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Eng., 203 (1955), p. 253~68
- 4) W. KOCH, J. BRUCH u H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), 5, p. 279~286
- 5) H. M. CHEN & J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 6) 足立, 岩本, 上田: 昭和 39 年春日本金属学会にて発表