

還元を促進し、かつ鉍滓量を減少せしめた。

(3) 高温送風を行なった。

また熱精算結果より小型高炉においても、この程度の

大きさのものになると熱的に大型高炉に遜色のないことが判明した。

## 鉄-クロム-酸素系鋼での Primary Inclusion に関して\*

足 立 彰\*\*・岩 本 信 也\*\*\*

### On the Primary Inclusions in Steels of Fe-Cr-O System.

Akira ADACHI and Nobuya IWAMOTO

#### Synopsis:

The importance of inclusions has unquestionably been overemphasized in many cases. The number of investigations has been large, but in most cases too many variables have been present to allow definite conclusions to be drawn.

Three excellent reports on this subject have been lately published: one by H. M. CHEN & J. CHIPMAN, another by D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN, and a third by W. KOCH, J. BRUCH & H. ROHDE.

In order to obtain a satisfactory solution to the inclusion problem, the following three questions must be answered:

- 1) What types of inclusions are formed under this experimental condition?
- 2) What caused many disagreements found between the above described three papers?
- 3) What is the process of transformation?

Furthermore, it was necessary to establish consistent identifying methods for inclusions. We applied new resolving analyses using electron diffraction with higher accelerated voltages and using electron probe X-ray micro-analyzer.

It was important to establish the foundation for promoting further investigations about complex systems.

In the first report, we simply described what sorts of inclusions could be obtained when molten alloy was rapidly solidified.

The work done during this investigation may be summarized as follows:

1. The structures of thus formed inclusions are divided into three groups by varying chromium contents:
  - 1) Slightly distorted iron chromite ( $c/a=0.97$  or  $0.95$ ) only
  - 2) Slightly distorted iron chromite ( $c/a=0.95$  &  $0.89$ ) and  $Cr_2O_3$
2. The shapes of inclusions depend upon the various conditions, viz. Oxygen potential under the experimental condition, and the influence of co-existing elements, solidifying velocities, etc
3. In our results, formed iron chromite appeared with distorted structures, more or less, in all the steels, and the distortion degrees increased with a varying amount of chromium addition.
4. The diffraction patterns reflected by isolated addition residues showed diffused aspects.
5. Lattice constants of the distorted iron chromite increased with an increase in the chromium contents.
6. The causes of distortion for the iron chromite should be studied in more details.

(Received 2 Apr. 1964)

#### I. 実 験

溶鉄にクロムを添加した場合、クロムがいかなる挙動を示すかを知ることは重要なことからである。クロムを

\* 昭和38年10月本会講演大会にて発表

昭和39年4月2日受付

\*\* 大阪大学工学部 工博

\*\*\* 大阪大学工学部

単独に挿入した場合、鉄中に溶存している酸素と、どのような氧化物型介在物が形成されるかの情報を得ることは、クロム鋼・不銹鋼のごとき実用鋼の場合に、各種脱酸素元素が使用されるため、複雑なる介在物が生成せられる事実、そしてそれらの同定の困難さを取り除くために、ひいては鋼質の向上に資する精錬方法の改善の基盤となるものと考えられる。

現在までに、鉄-クロム-酸素系鋼における非金属介在物の研究は数多く実施せられてきた。代表的な研究として、*H. M. CHEN & J. CHIPMAN* による研究<sup>1)</sup> *D. C. HILTY* らによる系統的な研究<sup>2)</sup>、そして、独自の開発した電解抽出法ならびに塩素処理法を適用した *W. KOCH* らの研究<sup>3)</sup> があげられる。そのほかに、クロム 65% 程度含有しているフェロ・クロムに関する、*G. SIEBERT & E. PLÖCKINGER* の研究<sup>4)</sup>がある。

しかしながら、このような単純系における非金属介在物に関する研究においてすら、生成物の形態について、意見の一致をみないということは、さらに複雑系に研究をすすめるに当たつての障害となる。また熱処理を行つた場合、はたまた鋼片の凝固速度が異なる場合に生成介在物の形態にどのような変化を与えるかなどの、基本的な知識をえられにくい。かかる単純系での研究を行ない、生成介在物の形態に関して、確認することが望まれる次第である。

われわれは、今までの研究者<sup>1)~4)</sup>の長所をとりいれ、さらにそのうち、開発されてきた新規の研究手段、すなわち、超高压電子顕微鏡での厚型介在物の制限視野回折法・electron probe X-ray microanalyzerを用いての解析・中性子放射に基づく活性化分析をとりいれ、この系に関する基礎研究を実施し、生成介在物の形態に関する結果がまとまりつつあるが、まず本論文にて、クロム添加%の生成介在物におよぼす影響に関し、急冷した場合に生成せられる介在物について考察することにした。

## II. 実験方法

溶解は市販のマグネシア・ルツボを用いて、15kV の高周波炉で、 $10^{-4}$  mmHg (比較のために、一例は10 mm Hg) 下で実施せられた。

まず、電解鉄を約 700 g 溶解後、先端に穴をあけた 6 mm  $\phi$  の石英管を挿入し(いわゆる Taylor Sampling<sup>5)</sup>の方法で以て)、溶鉄中の酸素量決定の試片を採取した。しかる後、フェロ・クロムを、クロム量がおのおの 3, 5, 8, 13 および 18% となるように秤量添加せしめた。完全溶解後、ふたたび石英管を挿入して、クロム添加後

Table 1. Chemical analysis of electrolytic iron (%).

C	Si	Mn	P	S	(O)
0.008	0.006	0.015	0.004	0.013	0.0112

Table 2. Chemical analysis of ferro-chromium (%).

C	Si	Cr	P	S
0.020	0.230	62.00	0.02	0.006

Table 3. Oxygen content of each run molten at 1650°C before and after ferro-chromium addition (%).

Nominal Cr %	3	8	13	18
Before	0.0450	0.0477	0.0470	0.0472
After	0.0435	0.0352	0.0189	0.0266

の酸素量決定試片を採取した。

本研究において、溶製温度の非金属介在物におよぼす影響を知るため、1600°C と 1650°C の二系列の実験をおこなつた。ただし、鑄込前に1580°C に保持したのち、すべて水冷銅製金型に急冷凝固せしめ、15 mm  $\phi$   $\times$  230 mm 長の鋼塊をえた。なお溶製温度は PtRh20%-PtRh5% 熱電対を浸漬して測定した。

実験供試材の化学分析値は、Table 1 と Table 2 にあたえられている。また、Table 3 に 1650°C 溶製試料のフェロ・クロム添加前後の酸素含有量が真空溶融法によつて求められあたえられている。

すべての試料について、上下両端から試片を切出し、金属顕微鏡観察用と electron probe X-ray microanalyzer (以下 E. P. M. A. と略す) 解析用と、また後述の各種試験にあてるための電解抽出用にきようした。

電解抽出試験は、KOCH-SUNDERMANN 型<sup>6)</sup>の電解槽で、5~6% 以下のクロム含有鋼のばあいには、窒素雰囲気中で、電解液に 5% クエン酸ソーダ・1.2% 臭化カリウム水溶液を用いて、10 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度で、20hr 電解を実施した。高クロム含有鋼の電解は、別製の容器にて 10% 塩酸-アルコール溶液で実施した。電解残渣は、洗浄・真空乾燥後、以下の試験すなわち光学顕微鏡による形状の観察、光学的性質の調査、また浸液法での屈折率の測定、電子顕微鏡による形状観察と制限視野回折、X線回折 (Debye-Scherrer 法, CrK $\alpha$  にて実施)、マイクロ分析におのおのあてた。

Table 4. X-ray analysis of isolated residues.

Nominal Cr%	3	5	8	13	18
	c/a = 0.97 Iron chromite	c/a = 0.95 Iron chromite	c/a = 0.95 & c/a =0.89 Iron chromite & weak Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a = 0.89 Iron chromite & weak Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a = 0.89 iron chromite & weak Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### III. 実験結果

#### (1) X線回折結果

電解抽出残渣のX線回折結果は、Table 4 に総括されている。この結果にしたがうと、本実験の場合、3%以上のクロム添加鋼に生成される iron chromite (FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は、立方晶態を示さず歪み(軸比 c/a で表示する)を有することが判明した。しかも、その歪み度は、添加クロム量が増すにつれて階段的に(漸移的でなく)増大することが示された。すなわち、3%クロム含有鋼の場合、iron chromite は c/a=0.97 なる歪み度を有していたが、5~8%クロム含有鋼においては、c/a=0.95 なる歪み度を持ち、さらに 13~18 クロム鋼にては、c/a=0.89 なる歪み度を有して生成されることが、上記の表からうかがえる。なおその上、その範囲は明確につかんでいないが、8~9%の領域にて c/a=0.95 のものと c/a=0.89 のものと同時に生成されることがわかった。

10mmHg の真空下で試料を溶製した場合、また試料に酸化鉄を添加して、酸素を富化した場合にも、5%添加クロム鋼であるにもかかわらず、前述の c/a=0.95 なる歪み度を iron chromite が示さず、c/a=0.97 の歪み度のものであることがわかった。

高クロム含有鋼に生成せられた c/a=0.89 の歪み度を有するものは、D. C. HILTY その他<sup>2)</sup>によつて発表せられた Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(c/a=0.88~0.86) と類似すると思われるが、Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の呼称は ASTM によつて採用されていないので、ここでは iron chromite Fe<sub>x</sub>Cr<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> の x の値が小さいものと考えたい。

各クロム添加鋼の抽出介在物の歪み度と、格子定数を対比して示したのが、Table 5 であり、格子面間隔がクロム増大にもなつて、大きくなつてゆく様相がわかる。

同じく Table 6 に、抽出残渣の d-値と相対強度が、標準値と対比して示されているが、これからもわかるごとく、各回折線が相当拡がったり diffuse していることが見られる。この原因については、考察の所で論ずるが、他の実験結果<sup>13)</sup>、すなわち 2% クロム含有鋼を臭素メ

Table 5. Lattice parameters of distorted iron chromite.

Nominal Cr%	3	5	8	13	18
Distortion degree of iron chromite	0.97	0.95	0.95 & 0.89	0.89	0.89
a <sub>0</sub> (Å)	8.421	8.505	8.505 & 8.693	8.693	8.740

タノール法で処理した場合に、電解抽出物で得られた回折線がおのおの 2 本に分離されることが明らかになり、この理由として、生成せられていた介在物が、強い薬品の影響をこうむり一部溶解したものと考えるか、非常に d-値の類似せる 2 種類の形態のものが同時に生成せられていたのが、確認されやすくなつたものとみなされただが、なお電解抽出物の回折線の拡がりについては論議されねばならない。

各高クロム含有鋼の電解抽出残渣がいずれも、2.55Å の d-値を示していることは、c/a=0.95 の歪み度のものであつても生成せられていないかの予想をあたえ、この事柄は偏光顕微鏡観察結果とも一致するものである。

X線回折線は、大なり小なり diffuse するために、格子面間隔値の測定に困難を感じるものも存したが、生成 iron-chromite の格子定数がクロム含有量と対比して、Table 5 に示されている。この表から、iron chromite の格子がクロム量増大につれて、大きくなることがわかる。

偏光顕微鏡の観察で、クロム 5.6% 以上を含有する鋼の場合に、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が確認されたのに反して、X線解析では回折強度が微弱で困難を生じた。高クロム含有鋼であきらかになつたにすぎなかつた。

Table 6 に抽出残渣の X線解析結果が、Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>2)</sup> と標準の iron chromite, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と対比して示されている。また Fig. 1 に各回折線が添加クロム量の変化にもなつて、どのように変化するかを、さらに標準値と各生成酸化物型介在物の格子面間隔値と相対強度の変化を対応させて比較させている。この場合、ASTM 標準値としての iron chromite の d=1.91Å が<sup>12)</sup>、本実験にて生成せられたものに、すべてあらわれないのが知られる。

#### (2) 偏光顕微鏡観察結果

電解抽出残渣を偏光下にて観察した結果は次のようである。偏光下にて緑色を示すものは、後熱処理をうけたものでは明らかに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の X線回折強度と対比することは、D. C. HILTY その他<sup>2)</sup>や G. SIEBERT u E. PLÖ-

Table 6. Interplanar spacings and relative intensities of isolated residues.

Nominal Cr% 3

5

FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(12)</sup>

I	d (Å)	(h k l)
w*	2.967	220
s	2.947	202
v s	2.520	131+
w	2.483	113
w*	2.103	400
v w*	2.051	004
w	1.710	242
m	1.634	151+
w	1.611	333
v w	1.581	115
w	1.488	440
s*	1.472	404

I	d (Å)	(h k l)
v w	3.017	220
w	2.937	202
s	2.552	131+
m	2.458	113
w*	2.497	222
w	2.111	400
m	2.074	?
v w*	2.032	004
w*	1.722	242
m	1.634	151+
v w	1.611	333
v w	1.566	115
m*	1.502	440
s*	1.468	404
m	1.284	353

I	d (Å)	(h k l)
50	2.95	220
100	2.51	311
50	2.08	400
75	1.91	331
25	1.71	422
75	1.61	511, 333
75	1.49	440

8

13

I	d (Å)	(h k l)	( $\hat{h} \hat{k} \hat{l}$ )	( $\hat{h} \hat{k} \hat{l}$ )
w*	2.957	202		
v w	2.659			104
w	2.591		131	
s	2.558	131+		
v w*	2.476	113		
v w	2.174		400	113
w*	2.119	400		
w	1.635	151		
m*	2.031	004		
v w	1.815			024
v w	1.728	242		
w*	1.673		151	116
v w	2.083	?		
v w	1.605		333	
v w*	1.537		440	
m*	1.502	440		
v w	1.468	404		214
v w	1.442		404	

I	d (Å)	( $\hat{h} \hat{k} \hat{l}$ )	( $\hat{h} \hat{k} \hat{l}$ )	(h k l)
v w	3.090	220		
v w	2.978			
w*	2.892	202		
v w	2.659		104	
v s	2.594	131+		
v w	2.558			131+
v w	2.486		110	
v w*	2.389	222		
w*	2.362	113		
w	2.173	400		
v w	1.811		024	
v w	1.737	242		
m*	1.662	151+	116	
v w	1.603	330		
w	1.539	440		
v w	1.505			440
w*	1.465		214	404
m*	1.443	404		

18

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>(12)</sup>Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>(2)</sup>

I	d (Å)	( $\hat{h} \hat{k} \hat{l}$ )	( $\hat{h} \hat{k} \hat{l}$ )	(h k l)
w	3.096	220		
v w	3.024			
w*	2.911	202		
v w	2.662		104	
v s	2.603	131		
v w	2.576			131+
v w	2.558			
v w*	2.493		110	
w*	2.411	222		
m	2.184	400		
v w	1.815		024	
w*	1.740	242		
s*	1.672	151	116	
v w	1.607	333		
w*	1.544	440		
v w	1.488			
v w	1.461		214	
s*	1.449	404		

I	d (Å)	( $\hat{h} \hat{k} \hat{l}$ )	I	d (Å)	( $\hat{h} \hat{k} \hat{l}$ )
100	2.666	104	3	3.05	220
96	2.480	110	4	2.86	202
12	2.264	006	10	2.58	131
38	2.176	113	2	2.39	222
9	2.048	202	1	2.34	113
39	1.815	024	6	2.16	400
90	1.672	116	2	1.90	004
13	1.579	122	3	1.725	242
25	1.465	214	9	1.655	151
			2	1.590	333
			6	1.525	440
			8	1.432	404

\* illustrates diffused profile

+ shows deviated state

v s : very strong

s : strong

m : medium

w : weak

v w : very weak

} reflected intensity

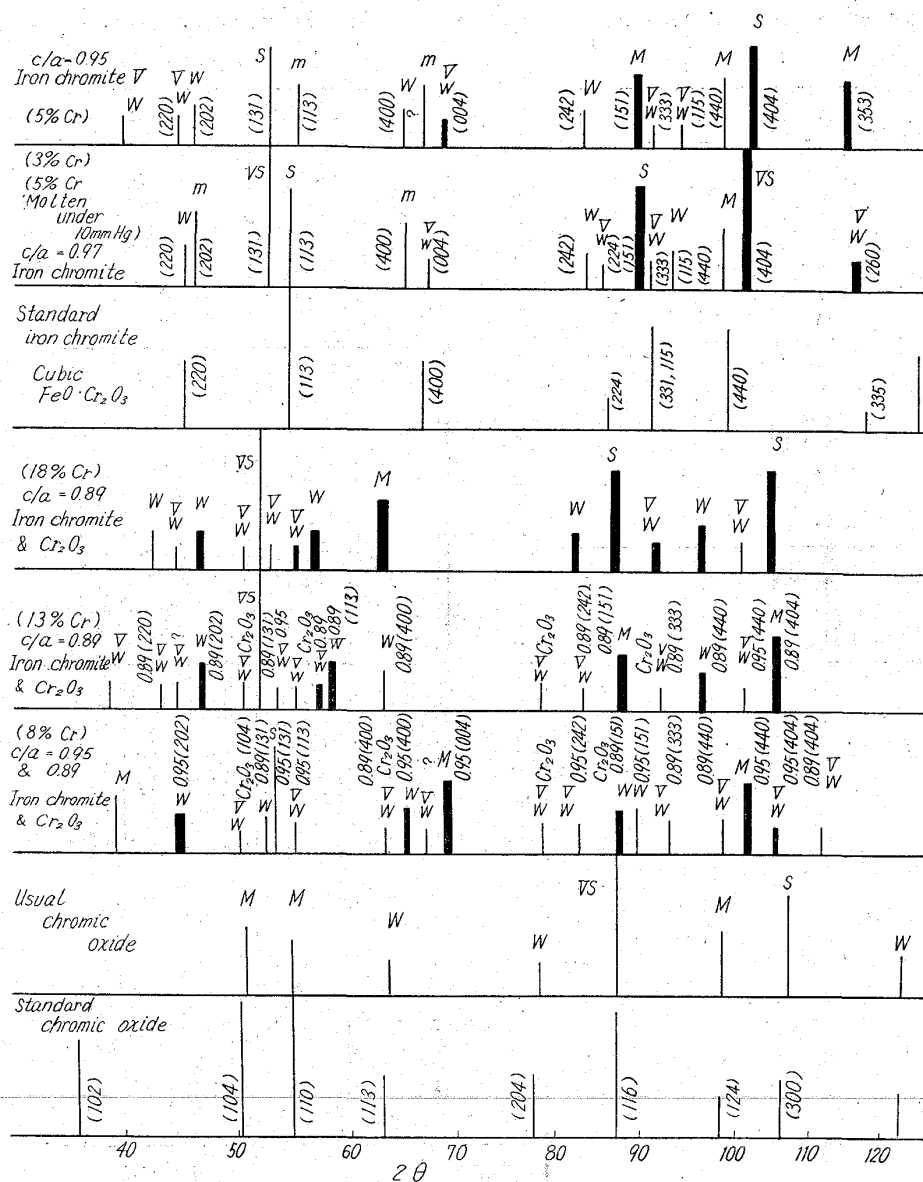


Fig. 1. Comparison of diffraction patterns and relative intensities of each residue with standard iron chromite and chromic oxide.

CKINGER<sup>4)</sup>の記載したごとく、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ とみなしてもよいものと思われる。しかしながら、急冷試料の場合その量はかなり少ないことがわかった。その生成量は添加クロム量増大にともなつて、増加することがわかった。急冷試料に生成せられた緑色態は不規則な形状をしめすにすぎない。

Iron chromite の形状は、添加クロム量、溶製時の oxygen potential<sup>7)</sup>、後熱処理<sup>8)</sup>、試料の凝固条件<sup>9)</sup>、共存元素に影響をこうむるものと考えられる。

Iron chromite は、偏光下にて微弱なる赤色または赤橙色の内部反射を示すものが多いが、黒褐色態を呈することも多い。この事実は、X線的に歪み度が小さい場合、偏光下にて極端に異方性を示しがたいという想定と

一致する。

$c/a=0.89$  の歪み度を、iron chromite が有するようになると、偏光下で、強い複屈折をしめし、黄白色をしめすようである。G. SIEBERT u E. PLÖCKINGER<sup>4)</sup> の記載した、橙色または真紅色を偏光下にてしめすものを、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と名称づけていることと一致しないものとおもわれる。

Photo. 1 は、等方晶態のものから、異方性の紐状のものが prismatic に折出してゆく状況をしめしている。偏光下で黄色をしめす紐状のものは  $c/a=0.89$  の歪み度をゆうするものと考へてもよいものと思われる。この紐状晶のものが分離して、しばしば高クロム添加鋼の急冷試片にあらわれる。

Photo. 2 は、同じく高クロム添加鋼にて、生成された等方晶の内部が異方性をしめしているものである。このことは、単一の mass でも、全体にわたつて均一でないことを一例としてしめしている。

### (3) 反射顕微鏡観察結果

Photo. 3 は、10mmHg 下で溶製した低クロム含有鋼に、生成された iron chromite の代表的な形態をしめしている。

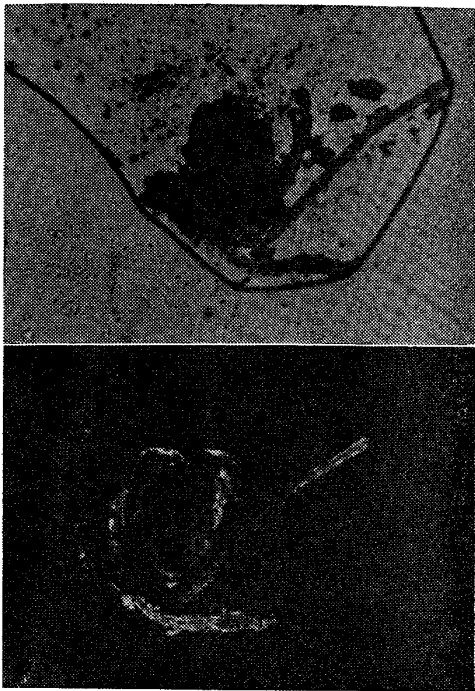
反射顕微鏡観察の場合、反射偏光の使用がこのましく考えられた。

### (4) 電子顕微鏡観察ならびに制限視野回折結果

Photo. 4, 5, 6 は電子顕微鏡にて観察された、抽出介在物試料の興味深い形態をしめしている。

200kV の加速電圧をもちいての制限視野回折は、有効であることがわかったが、なお解析不能のものも生じた。抽出物の厚みが大で回折不能のもの、またX線回折結果からあきらかになつたように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の解析は iron chromite にくらべてむづかしかった。使用機器は、島津製 SMH 3.5 型である。

Photo. 7 は、 $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  の diffraction pattern



Under crossed nicols.  $\times 200$  (2/3)

Photo. 1. Separating process of needle-like inclusion from isotropic mass.

をしめしている。FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の形状が不規則なことが micrograph からわかる。

(5) E.P.M.A. による解析結果

前述のごとく、介在物の単一 mass の中心部と周辺部の不均一さを知ったこと、また、抽出残渣の浸液法による屈折率測定値が、X線で同定した結晶体の標準屈折値にくらべて異常にひくい事実から、さらに低クロム含有鋼 (X線回折結果から、iron chromiteのみを生成している) の比較的大きい介在物について、E.P.M.A. で解析を実施した。

Photo. 8 は、解析にあてられた介在物と、その解析個所を示しており、解析値が Table 7 にあたえられている。

このことから、外観から判断されるのとおなじく、組成的にも単一 mass の内外にわたって、差異が存在するらしいことをうかがえる。

使用機器は、日立製 X-MA-M1 型である。

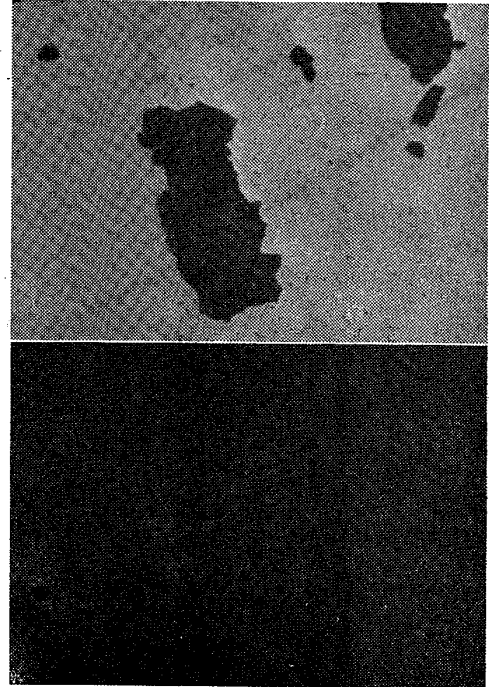
(6) ミクロ分析結果

Table 8 は、電解抽出残渣について実施した、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と FeO のミクロ分析結果をしめしている。

比較のために、天然産の iron chromite と名称づ

けられているものの分析値をあげている。

分析結果から、鋼中に生成された iron chromite が天然産のまた理論値から、背離していることがわかる。



Under crossed nicols  $\times 200$  (2/3)

Photo. 2. Micrograph showing un-uniformity in a small residue.

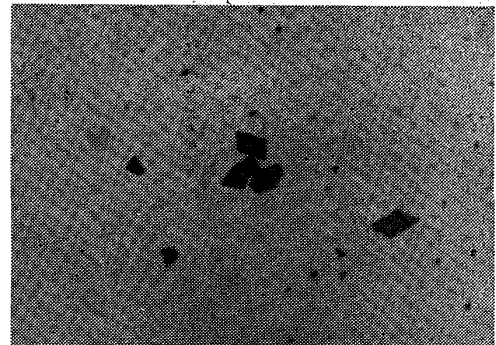
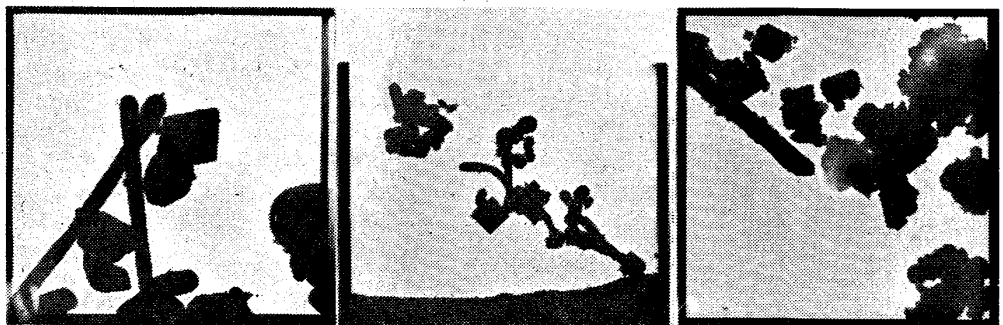


Photo. 3. Characteristic angular shape of iron chromite.  $\times 200$  (2/3)



$\times 300$  (2/3)

Photo. 4, 5 & 6. Electron-micrographs of isolated inclusions.

#### IV. 結果の考察と従来の学説との比較

鉄-クロム-酸素系の，酸化物型介在物に関しては，古くから数多くの研究者によつて，研究され発表されてきた。

最初の重要な研究に *H. M. CHEN & J. CHIPMAN* の研究<sup>1)</sup>があり，1595°Cにて5.5%以下のクロム含有鋼にては  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  が，それ以上にては  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が安定型であるとみなした。

現在もつともよく引用されている系統的な研究に，*D. C. HILTY* その他<sup>2)</sup>の重要な論文がある。

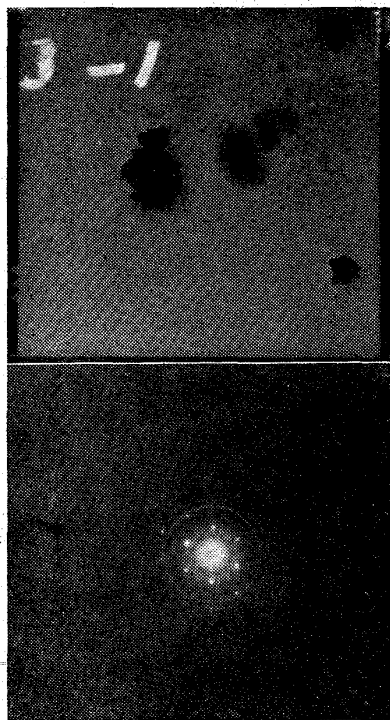


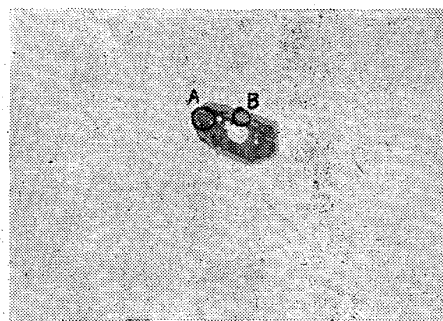
Photo. 7. Diffraction pattern of iron chromite. (200kV)

この論文で，生成介在物の種類を，クロム添加%にしたがつて，急冷試片の場合

(i) 立方晶 iron chromite, (ii) 歪んだスピネル, (iii)  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  が生成されるのみとしている。

そのうち，*W. KOCH* その他<sup>3)</sup>によつて，学術上重要な電解抽出法と塩素処理法を駆使しての研究がなされた。

この研究はおもに生成介在物の熱処理にさいしての挙動に重点がおかれている



×500 (2/3)

Photo. 8. Iron chromite analysed by E.P.M.A.

が，急冷試片の場合，本質的に強いスピネルの格子歪みが生ずるとのべているのみで，わずかに，クロム含有量が11~18%の場合に， $c/a=0.925$ なる歪み度のものをえており，ドライアイス冷却鑄型にて急冷した場合， $c/a=0.88$ の歪み度のものと  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を得たとしている。この歪み度のものは， $\text{Cr}_3\text{O}_4$  に近いとのべているだけで， $\text{Cr}_3\text{O}_4$  と断定していない。

われわれの研究では，鉄-クロム-酸素系鋼に生成される酸化物型介在物が，急冷鋼片の場合，添加クロム量にしたがつて三段階の形態領域が存在することがわかつた。iron chromite は，本実験のクロム含有量の範囲では，すべて歪んだ形態で生成されることがわかり，添加クロム量増大にともなつて歪み度が増大されることもわかつた。5.5%以上のクロム含有鋼では，X線解析から確認が困難であつたが  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が認められた。この事實は，*H. M. CHEN & J. CHIPMAN* の結果<sup>1)</sup>と合致する。*D. C. HILTY* その他<sup>2)</sup>が認めたと報告した  $\text{Cr}_3\text{O}$  は，高クロム含有鋼の場合に歪み度が増大して *D. C. HILTY* その他<sup>2)</sup>の報告した値と一致しないが，格子定数が  $a_0=8.69\text{Å}$  以上の値を示す形態のものとなるよう

Table 7. Analysis by E.P.M.A. (inclusion from 5% Cr steel)

Position	Fe	Cr	Si	Mn
Matrix	93.6	6.4	1.4	0.7
A	4.9	25.5	10.1	1.2
B	35.6	24.2	3.0	0.9

(These values don't express wt.%, but illustrate relative intensities compared with each pure metal)

Table 8. Chemical analysis of isolated residues (%).

Nominal Cr%	3	5	8	13	18	c.f. natural $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	
						Calcted.	Analysis
FeO	36	26.4	18.4	7.4	3	32	33
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	64	73.6	81.6	92.6	97	68	67



ある。格子定数は、クロム添加量増大にともなつて大きくなり、このことは iron chromite の Fe に Cr がおきかわつていつて、格子がひろがるものとも考えられる。

iron chromite に関しては、桂<sup>11)</sup>の状態図研究からも暗示せられるように、1300°C にて生成せられている iron chromite が、標準の iron chromite とことなり、金属成分値/酸素含有値が、化学量論値から背離する可能性がある。われわれの抽出残渣の分析結果からも、鋼中に生成された iron chromite が標準態から背離している様相がうかがえる。

もちろん、急冷試片中の介在物に関する研究であり、介在物は急冷により誘因された格子歪みの影響をこうむるし、また元素の拡散が十分におこなわれる時間が許容されないために、成分の不均一化がおこつていて考えられるが、抽出残渣の X 線回折線の broadness からおしても、また偏光下の観察から、単一 mass の中心ならびに外周にしょうじている不均一化が示されているし、E.P.M.A. による解析結果、等方晶態から異方晶態の折出と、多種の解析手段にもとづく結果からも、その一端がうかがえる。

M. H. FRANCOMB<sup>12)</sup>のべているごとく、iron chromite は常温にて立方構造を示すが、-183°C にて電子が縮退をといて、対称性の悪い正方晶構造をとるが、本研究にて生成された iron chromite の歪みに関しては原子構造の観点から考察されるべきであらう。

iron chromite は、スピネル構造をとるため、鉄とクロムの正規占有位置の置換配位も考えられるべきであらう。また、抽出介在物の浸液法による屈折率が、標準値に較べて、相当に低値を示すという事実は、原材中にあつたシリコンないしは溶解に使用した耐火材からの不純物の混入から、silicate が介在物中に生成され、凝固時にまず高融組成のが固まり、さらにその周りに低融 silicate が凝固するという可能性が考えられるし、stoichiometric な成分からの偏倚とあわせて考察される必要がある。

iron chromite の歪みの原因解明に関しては、さらに詳細なる研究手段、すなわち、中性子回折や精密な X 線散乱強度の測定、また磁氣的性質の測定が必要と考えられる。

## V. 結 言

Fe-Cr-O 系鋼に生成される酸化物型介在物を知るため、3, 5, 8, 13 および 18% クロム鋼急冷試料について、電解抽出法をもちいて、その抽出残渣を得、それらの介在物について、X 線回折・電子回折・E.P.M.A. に

よる解析・顕微鏡観察ならびにマイクロ分析に供した結果

1) 生成介在物はクロム添加量にしたがつて、3 グループに分類される。

すなわち、3~5% クロム鋼には、 $c/a=0.97$  ないし  $0.95$  の歪み度を有する iron chromite のみを生成する。

また、8~9% クロム鋼には、 $c/a=0.95$  の歪み度を有せる iron chromite と  $c/a=0.89$  の  $Cr_3O_4$  に類似せるものと  $Cr_2O_3$  が生成される。

13~18% クロム鋼には、 $c/a=0.89$  のものと  $Cr_2O_3$  が生成される。

2) iron chromite の形状は、oxygen potential, 共存元素や凝固速度、その他の影響をこうむるものと考えられる。

3) D. C. HILTY その他<sup>2)</sup>の認めたと報告した  $Cr_3O_4$  に類似するものは確認されたが、クロム添加量によつては、distorted iron chromite と混成され、 $Cr_2O_3$  もともなうようである。

本実験で生成された iron chromite は、多かれ少なかれ、歪んだ正方晶態を示した。またその歪み度はクロム添加量に依存しているものと思われる。

5) 抽出残渣の X 線回折線は、相当 diffuse することが示されたが、特に D. C. HILTY その他<sup>2)</sup>の指摘したように、クロム含有量の 8~9% のところで broadness がいちじるしく測定が困難であつたというようなことはなく、すべての場合に sharp でなかつた。

6) iron chromite ( $Fe_xCr_{3-x}O_4$ ) の格子定数は、クロム添加量増大にともなつて、大きくなるようである。

7) iron chromite の歪みの原因に関してはさらに詳細なる研究が必要である。

8) 介在物の生成機構に関して、興味深い事象が観察せられた。

本研究を遂行するに当たり、多大なる御支援をいただいた八幡製鉄株式会社、また瓦斯分析・化学分析に御協力をいただいた神戸製鋼所中央研究所、電子顕微鏡の御使用を許可いただいた京都大学化学研究所・小林恵之助教授さらに結果の解釈にいろいろ御討議いただいた大阪大学産業科学研究所・西山善次教授・桐山良一教授・清水謙一助教授に厚く御礼を申し上げます。

## 文 献

- 1) H. M. CHEN & J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947) 70
- 2) D. C. HILTY, D. FORGENG & R. L. FOLKMAN: J. Metals, 7 (1955), 2, p. 253~68
- 3) W. KOCH, J. BRUCH & H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), 5, p. 279~86



- 4) G. SIEBERT & E. PLÖCKINGER: *Tech. Mitt. Krupp*, 18 (1960) p. 44~53
- 5) G. R. TAYLOR & J. CHIPMAN: *Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng.*, 154 (1943), p. 228~45
- 6) W. KOCH & H. SUNDERMANN: *Arch. Eisenhüttenw.*, 28 (1957), p. 557~66
- 7) A. ADACHI & N. IWAMOTO: *Technool. Repts. Osaka Univ.*, 13 (1963), p. 417~22
- 8) 足立・岩本・四十万: 第67回日本鉄鋼協会春季大会講演論文集, 50 (1964) 3, p. 491
- 9) 足立・岩本・上田: 第54回日本金属学会春季大会講演発表
- 10) 桂: Private communication
- 11) M. H. FRANCOMB: *J. Phys. Chem. Solids*, 3 (1957), 1, p. 37~43
- 12) A.S.T.M. X-ray cards より
- 13) Unpublished data

## 鋼中に生成する硫化物系非金属介在物の挙動について\*

荒木 透\*\*・平井春彦\*\*\*・松下幸雄\*\*\*\*・鳥谷 徹\*\*\*\*\*

### On the Behaviors of Sulfides and Relative Nonmetallic Inclusions Formed in Steel.

Toru ARAKI, Haruhiko HIRAI,

Yukio MATSUSHITA and Toru KARASUDANI

#### Synopsis:

The effects of varied elements on the behaviors of sulfides and relative nonmetallic inclusions in a resulfurized steel were morphologically investigated using small scale ingots, whose compositions were based on 0.1% C killed steels with and without Cr and/or Mo.

At the same time the effects of deoxidizing conditions before solidification were studied, e. g. of various grades of Al killed conditions and vacuum melting process.

The morphological observation of sulfides etc. was mainly carried out with the microscope; in addition the results were certified by the qualification with the electron probe X-ray micro-analyser and the identification of electrolyzed residues of inclusions by the X-ray diffraction method.

The obtained results were as follows:

1. In the case of low carbon steels, the increased S content makes FeS coalesce and float up without forming a network, while the increased C content easily forms an FeS network on the primary grain boundaries.
2. The increased Mo content up to 2% has a tendency to change the FeS phase to MnS when precipitated in primary crystals, although there exists no increased concentration of Mo in the sulfides.
3. In the case of Cr-containing steels, the studied morphological aspects of sulfides and selenides were notably affected by the deoxidizing conditions before solidified. Those phenomena can presumably be interpreted from the relations between the natures of deoxidation products and the nucleation of sulfides.
4. Many kinds of sulfide and selenide inclusions occurring in various conditions were analyzed qualitatively with respect to the effect of Mo and also to the hot plasticity. A relation was observed between the compositions and crystal structures of sulfides and their plasticities also in accord with the Mo contents.

(Received 2 Apr. 1964)

#### I. 緒 言

鋼中の硫化物は本来鋼の諸性質を害し、赤熱脆性や硬化割れの原因となるが、反面硫化物が切削加工のさい切削せん断面近傍の脆化、および内部潤滑作用をいと

\* 昭和38年10月本会講演大会にて発表

昭和39年4月2日受付

\*\* 金属材料技術研究所 工博

\*\*\* 金属材料技術研究所

\*\*\*\* 東京大学工学部 工博

\*\*\*\*\* 山陽特殊製鋼株式会社