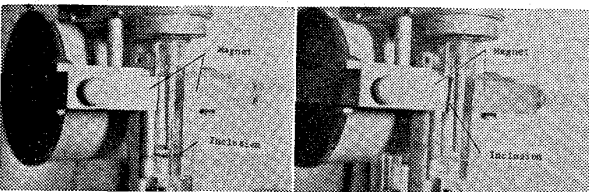


Sample L-1                      Sample L-2  
 Photo. 2. Microstructures of iron oxide isolated from pure iron after heat treatment, by iodine-methanol solution. (1/2)



Sample L-1                      Sample L-2  
 Photo. 3. Magnetic separation of inclusions isolated from pure iron by iodine-methanol solution.

に当って粒が粉碎され微細化している様子がわかる。

4 ヨウ素アルコールで抽出した酸化鉄の磁気分離  
 試料 L-1, L-2 から抽出分離した介在物を磁気分離装置によつて磁気分離したところ、Photo. 3 に示すように L-1 から分離した介在物はほとんど磁性がなく、見掛上全く磁石に吸着されなかつたが、L-2 から分離した介在物は磁性が強く全量磁石に吸着された。このことから L-1 は弱磁性の Wüstite で L-2 は強磁性の Magnetite であることがわかる。

#### IV. 考 察

鋼中の酸素の形態については固溶と酸化物の両方が考えられ、従来から諸説のあるところであるが、本実験に関する限り、純鉄中の酸素は酸化物として存在し、固溶の酸素はないか、あつても極くわずかなものに過ぎないといえようである。また鋼中の酸化鉄は便宜上一義的に FeO として取り扱っているが実際には一義的に決まるものでなく、加熱の工合によつては鉄と酸素の比は複雑に変化する。実際問題として酸化鉄の量が少ない場合とか、あるいは熱間圧延のままの試料では酸化物は大体 Wüstite であるのであまり問題はないと思われるが、数百度以下で長時間加熱した試料ではその中の酸化鉄は Magnetite になっていることを考慮に入れておく必要がある。

#### V. 結 言

純鉄を 1200°C × 5hr と 500°C × 72hr で加熱し、ヨウ素アルコールによつてその中の酸化鉄を抽出し、化学分析、X線回折、顕微鏡観察および磁気分離などの手法を用いてその組織と性状を調査した。その結果を要約すると次の通りである。

(1) ヨウ素アルコールで抽出した残渣中の鉄分定量値と真空溶融法の酸素定量値の比較から、1200°C × 5hr

の試料中の酸化鉄は Wüstite, 500°C × 72hr の試料のものは Magnetite の組成とよく一致することを示した。

(2) 抽出残渣の X線回折の結果、1200°C × 5hr の試料の酸化鉄は Wüstite, 500°C × 72hr の試料のものは Magnetite の結晶構造と完全に一致した。

(3) 抽出残渣は 1200°C × 5hr の試料のものはほぼ原形を止めているが、500°C × 72hr の試料のものは抽出中碎けて微細化する。

(4) 1200°C × 5hr の試料の抽出残渣はほとんど磁性がないが、500°C × 72hr の試料のものは強磁性である。

(5) 一般に鑄込温度の高いものは酸化鉄の粒が大きく、金属試料の検鏡によつても Wüstite と Magnetite の変態を明瞭に知ることができる。しかし化学分析を用いるときは粒の小さい方がその組成の変化を正確に把握することができる。

(6) 試料中の酸素値と酸化鉄から計算した酸素値の良好な一致から、鋼中に酸素が固溶して存在する可能性は非常に少ない。もし存在したとしても、それは極めて微量に過ぎないといえる。

#### 文 献

- 1) 井樋田, 石井, 土田: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1602
- 2) W. A. FISCHER. u. M. WAHLSTER: Archiv Eisenhüttenw., 29 (1958) 1
- 3) W. A. FISCHER u. T.A. SCHMITZ: Archiv Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 817

### (77) 酸化物系介在物におよぼす熱処理の影響について

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究-II)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本 信也  
 四十万小二

#### Influence of After-Heat-Treatment on the Oxide Inclusions.

(Fundamental Studies on the Nonmetallic Inclusions in Steels of the Fe-Cr-O System-I)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Shoji SHIZIMA

#### I. 緒 言

添加クローム量を変えていつた場合、溶鉄中の酸素と結合して、いかなる酸化物介在物が生成されるかを、前回報告したが、鋼中に生じた非金属介在物が、後熱処理をこうむることにより、いかなる形態の変化を示すかを、本論文で考察した。

#### II. 実験方法

実験に使用した試料は、前回報告したごとく、市販マグネシア・ルツボ中で電解鉄を、 $4 \times 10^{-4}$  mmHg の真空下で溶解したものに、添加クローム量が、5, 8, 13 および 18% となるように、フェロ・クロームを投入し

Table 1. Results by X-ray diffraction.

I \ A	Quenched in water-cooled Cu mould	Kept for 1 hr at 1000°C & quenched in ice water	Kept for 10 hr at 800°C & furnace-cooled	Kept for 10 hr at 1000°C & furnace-cooled
5%Cr	c/a=0.95 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.95~0.96 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	?	c/a=0.99 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8%Cr	c/a=0.95 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · distorted Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.95~0.90 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.95~0.99 ~0.90 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.95~0.99 ~0.90 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
13%Cr	c/a=0.90 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · distorted Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.95~0.91 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.95~0.97 ~0.91 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.95~0.97 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
18%Cr	c/a=0.90 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · distorted Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.91~0.95 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.91~0.95 ~0.07 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c/a=0.95~0.97 FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

A: After-heat-treatment

I: Isolated residues from steels of

水冷銅製金型に鑄込み、その各々から、一部は反射顕微鏡による観察試料に切出した。また、残部は、電気炉中で、窒素気流中にて、800°C・10 hr 保持後炉冷したもの、1000°C・1 hr 保持後氷水中に急冷したもの、また1000°C・10 hr 保持後炉冷したものの、三操作にあてた。高周波炉での溶製温度は、本報の場合、1600°Cに限定した。それら、後熱処理せる各試料の表面層を除去した後、Klinger-Koch型電解槽にて、試料を陽極、白金網を陰極として、5%クエン酸ソーダ・1.2% ブロムカリの水溶液中で、10mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で20 hr電解を実施、洗滌乾燥後、X線粉末法による格子定数の測定、電子線回折、光学顕微鏡による観察、マイクロ分析に供した。

### III. 実験結果

#### (a) X線解析結果

Table 1 に、後熱処理によつていかに生成介在物が変化を受けるかを対比して示している。その結果、標準六方晶構造の Chromic Oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が多量に生成することがわかった。8%以上のCr含有鋼において、溶製物から水冷銅製金型に鑄入した場合に出現したCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、標準のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とはなはだしくd-Valuesと非常に異なる様相を呈したが、溶湯からの急冷歪みに帰因したところの“distorted Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”と名付けても良いと思われる。また、表1からわかるごとく、iron chromite (FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の歪み度(軸比c/aで表現される)の減少は認められるが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のごとく顕著には、標準(立方晶スピネル)構造を取りがたい。さらに、X線の diffraction patterns がかなり broadness を示すと報告したが<sup>12)</sup>、後熱処理をほどこすことによつても、取りがたい点から考えても、歪みの原因はCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のごとく単純と考えられないものと思われる。いずれか本質的な原因を考えねばならない。

Fig. 1 に schematic に13%Cr含有鋼からの抽出残渣を代表例として、そのX線廻折線が後熱処理をほどこすことにより、いかに変化するかを、標準のFeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の廻折線に対比して示している。この図から、われわれはCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が800°Cないし1000°Cに後

熱処理を与えることにより、またその温度から氷水に急冷することによつても、急冷歪みをこおむることなしに、完全に標準結晶態を示すことがわかる。表1と対比してみると、1000°C・1 hr 保持後急冷したものに、c/a=0.95のdistorted FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、D. C. HULTY<sup>13)</sup>の報じたCr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に近い歪み度を有せるc/a=0.91のものが出現するのがわかった。しかしながら、徐冷することにより、c/a=0.97の歪み度を有するFeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が出現する。ただし1000°C 10 hr 保持徐冷したものは、800°C処理のものと比較してみると、Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に近いものは消失している。

また8%Cr添加鋼の介在物の後熱処理によつて、こおむる変化は13%Cr添加鋼のそれとは異なる挙動を示した。1000°C 1 hr 保持後急冷した場合、両者は類似せる変化を示したが、徐冷した場合少しく様相を異にしている。しかし、溶湯からの急冷物がCr含有量に対応して、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の歪み度を示すことが示されたが、後熱処理をほどこした場合にもこの傾向が伺える。

#### (b) 光学顕微鏡観察結果

添加Cr%を変えた鋼の抽出残渣の光学顕微鏡観察から次の事柄が判明した。

##### (イ) 5%Cr鋼抽出残渣

溶湯から急冷せし試片の介在物は偏光下観察に際して、複屈折の微弱な、赤色を示す不規則な形態のものが、数少ないが存在することが判明した。紐状晶の形態のもの生成も認められる。その内部に局部的に、また等方晶のmassの中に、エメラルド・グリーンの色を示すCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がわずかに認められ、溶湯から急冷鑄込したもので、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からの相変態に基づくCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が確認された。後熱処理をほどこすことによつていかなる結晶構造を示すかを調べたところ800°C・10 hr 保持炉冷した場合、赤橙色を示すものの出現が多く観察された。1000°C 処理したものはいずれも、黄色を示すものが多くなり、緑色のものが点在するようになる。

##### (ロ) 8%Cr鋼抽出残渣

溶湯から急冷した試片の介在物は、赤色を呈するものがほとんどであり、黄色のものと緑色のものがわずかに存

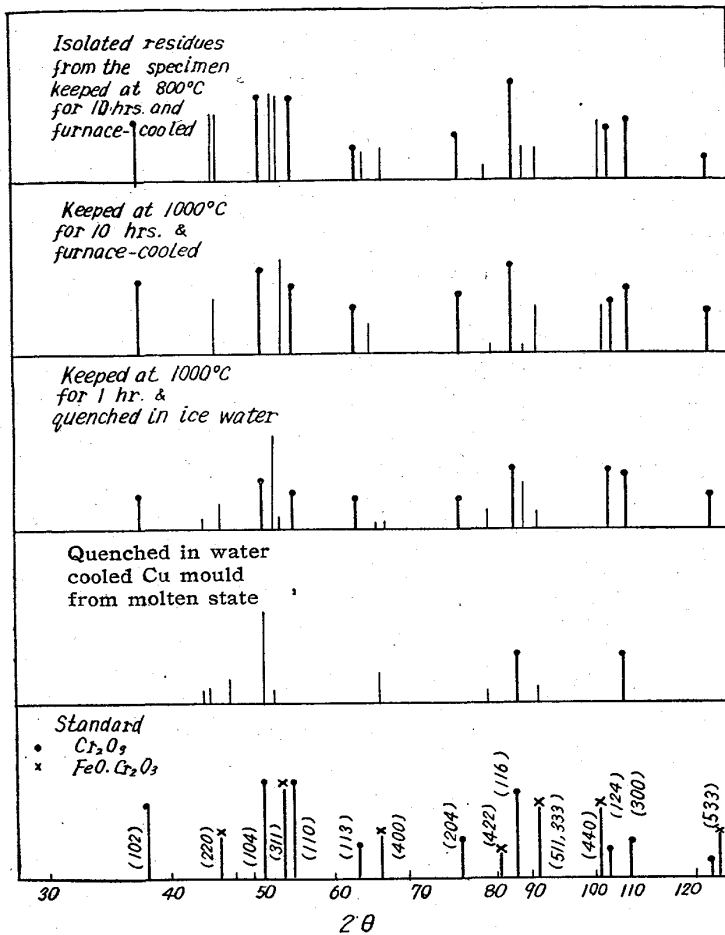


Fig. 1. Comparison of the diffraction patterns and schematically represented relative intensities of isolated residues from various after-heat-treated 13% Cr steel.

在することが判明した。後熱処理をほどこすことによつて緑色を呈するものが顕著になり、1000°C 10 hr 保持後炉冷したものではほとんど緑色を呈するものになる。

(ハ) 13% Cr 鋼抽出残渣

溶湯からの急冷試料の介在物は、ほとんどが赤色を示し、緑色のものがわずかに出現することが判明したが、後熱処理を与えることにより、800°C 処理の場合、赤色形態のものと緑色形態のものが割合として同量位の存在を示し、1000°C 10 hr 保持炉冷したものではほとんど緑色形態のものになることが判明した。この Cr 含有量位になると、50 $\mu$  程度の大きい緑色晶が出現する。

Table 2. Micro-analysis of specimens from as-cast, heat-treated at 1000°C for 10 hr and furnace-cooled, and quenched in ice water after heat-treated at 1000°C for 1 hr of 5% chromium containing steel.

Specimen from	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO (%)
5% Cr as-cast	68	21
1000°C, 10hr F. C.	90	5
1000°C, 1hr Q.	63	29

(ニ) 18% Cr 鋼抽出残渣

溶湯から急冷せし場合、介在物は赤橙色また黄色形態を示すものが認められるが、緑色を示すものが多いことが判明したが、800°C 処理で以ては赤色のものが優勢となるも、1000°C 処理の場合、ほとんど緑色形態のものになることがわかった。しかしながらエメラルド・グリーン色を呈するものが、矩形・正三角形・正方形を示すことから、他形を呈していると考えてよく、明らかに立方晶態、また正方晶態から熱処理の影響をこうむつて、相転移を起したという証拠になるものと思われる。

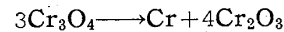
(c) ミクロ分析結果

5% Cr 鋼抽出残渣をミクロ分析に供した結果が、Table 2 に示されている。表から、1000°C 1 hr 保持後、氷水中に急冷したものと、1000°C 10 hr 保持後炉冷したものの介在物での組成がかなり異なつていことがわかる。1000°C の状態では、鉄を固溶しているが、徐冷することにより、鉄を放出してゆくのではないからとの感を抱かしめる。

IV. 考 察

Fe-Cr-O 系鋼での生成酸化物型介在物は、添加 Cr 量を変えてゆくことにより、iron chromite (FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) または chromic oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の両形態のものが、単独また組合さつて出現してくることを先に<sup>1)</sup>報じたが、高 Cr% 含有鋼にて、 $c/a=0^\circ 90$  なる歪み度を有するところの、D. C. HILTY<sup>3)</sup> が認めたと報じた Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に近似するものが存在することがわかつた。これらの形態を有する介在物が、後熱処理をほどこすことによつて、いろいろの挙動を示すことが、X線解析結果と光学的観察を基にして判明してきた。

この結果、後熱処理を与えることにより、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は完全六方晶に容易になりやすく、いかなる Cr 含有鋼にても、後熱処理の結果、その生成量を増し、高 Cr 含有鋼にては、介在物はほとんど偏光下にてエメラルド・グリーンを示すものばかりになり、赤色また赤橙色や黄色を示すものが 1000°C 10hr 処理物では消失するという事実は、D. C. HILTY<sup>3)</sup> の打出した Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成機構



を裏書きするものと思われる。

ただし、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が立方晶を示さず歪むという事象から、その化学組成の化学量論的なものからの背離とか、酸素欠損の可能性<sup>2)</sup>などが考慮されねばならないと思われるが、Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> についても、D. C. HILTY<sup>4)</sup> の決定したものと、成分的に多少背離を示すものが存在しても良いと思われる。また一方、光学的観察からは、等方晶(歪み度がかなり大でない)と、偏光下で異方性を示すまでにはいたらないと考えられるので、これは必ずしも立方晶態を指すとは限らないし、勿論 distorted FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を包含している)から、緑色形態のものが局部的に発生しているという事象から考へても、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなんらかの過程を経て、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に転移するということを仮定してもよいものと思われる。しかしその中間段階が Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub> であると断定するには至らない。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が立方晶また正方晶の外形を示すことから、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から

相転移を起した証拠と考えることができる。

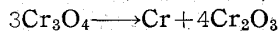
5% Cr 鋼の溶湯から水冷銅製金型に铸込んだ試片の介在物中に、X線回折には示されなかつたが、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が光学的観察にて認められたという事実は、局所的にクロームの濃度集中が存在したためか、また他の原因に帰因するかわかれないが、D. C. HILTY<sup>3)</sup>の結果と一致せず H. M. CHEN & J. CHIPMAN<sup>4)</sup>の観察結果と一致するものと思われる。

## V. 結 言

Fe-Cr-O 系鋼での生成酸化物型介在物が、 $1000^\circ\text{C}$  1 hr 保持後急冷、 $800^\circ\text{C}$  ならびに  $1000^\circ\text{C}$  10 時間保持後徐冷するなどの後熱処理をこうむることにより、いかなる影響を受けるかを研究した。その結果

1) 後熱処理を与えることにより、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は完全に標準六方晶構造を取ることが判明した。またその生成量は Cr 含有量に比例している。しかしながら、 $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  は完全に標準立方晶構造に戻り得ないこともわかつた。

2)  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  特有の立方晶形態、また本実験で示した正方晶形態を  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が取ることから



の生成機構の外に、 $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3 \longrightarrow$  ある process  $\longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$  なる相変態の機構も考えてもよいと思われる。

3)  $800^\circ\text{C}$  前後の後熱処理を与えることにより、偏光下で赤色ないし赤橙色、または黄色を示すものが減少してくるが、これに対して、D. C. HILTY<sup>3)</sup>は  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  と命名している。しかしX線解析の結果と、光学的観察を對比させると、いわゆる  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  に近い歪み度を有する  $c/a=0.90$  なる  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  から  $c/a=0.95$  の  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  に至る範囲のものが、これらに相当していると考えられる。

## 文 献

- 1) 足立・岩本: 学振 19 委 7170 (介在 87)  
足立・岩本: 鉄と鋼, 49 (1963) 10
- 2) 足立・岩本: 日本化学会・窯業協会・鉱物学会共催「人工結晶討論会」昭和 38 年 11 月名古屋にて講演  
足立・岩本: 学振 19 委 7325 (介在 98)
- 3) D. C. HILTY, W. D. FORGENG & R. L. FOLKMAN Trans. Inst. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Eng., 203 (1955), p. 253~68
- 4) H. M. CHEN & J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 5) 足立・岩本・上田: 日本金属学会昭和 39 年春季大会発表予定

## (78) 金属研磨薄片法による鋼中非金属介在物の研究

八幡製鉄, 東京研究所

理博草鹿履一郎・〇佐々木 稔・浜田 広樹

### Study on Nonmetallic Inclusions in Steels by the Method of the Polished Thin Section of Metals.

Dr. Riichiro KUSAKA, Minoru SASAKI and Hiroki HAMADA

## I. 緒 言

通常、岩石の鉱物組織を調べるのに、岩石の薄片(厚さ約  $30\mu$ ) を作つて光学的性質を観察するが、とくに微細な組織の場合は、薄片の検鏡面をバフ仕上げして反射光、透過光の何れによつても観察できるような“研磨薄片”を使用することがある。

鋼中の非金属介在物の鉱物組織を調べる場合には、その組織状態が保持されるような検鏡試料を製作しなければならないが、それには研磨薄片が最良と考えられる。

われわれは非金属介在物を含む鋼材の研磨薄片を製作し、岩石顕微鏡によつて光学的性質を調べるとともにX線マイクロアナライザーによる分析を行なつたが、こうした方法は非常に有用と思われるので、その研究の結果を報告する。

## II. 実験方法

### 1 金属研磨薄片の製作

非金属介在物を含む鋼材試料をまず鏡面に仕上げてから、この面をスライドガラスに貼りつける。試料の厚さは予め  $1\text{mm}$  以下にしておくのがよい。

接着剤は接着強度の高いものが必要だが、そのほかに岩石鉱物薄片の製作の際に使用されるカナダバルサムと同じ性質(無色透明、非晶質、屈折率)が要求される。“イーストマン-910”がこれに近い性質をもち、接着強度も  $3\text{kg}/\text{mm}^2$  と非常に高いので、これを使用した。

スライドガラスに貼りつけた試料は研磨紙で荒いものから細かいものへと順に磨いて行くが、磨擦熱のために接着剤が劣化しないように注意するとともに、研磨面と接着面が平行になるよう注意深く磨かなければならない。最終の厚さは、介在物の微細な鉱物組織を見るためには、 $7\sim 8\mu$  にするのが適当と思われる。最後にアルミナのバフ研磨(椿油などを使用)して介在物表面の研磨キズをとつて仕上げる。

### 2 岩石顕微鏡による薄片中の非金属介在物の観察

岩石顕微鏡によつて観察される事項は数多いが、鋼中の非金属介在物には微細な鉱物からなる共生組織をもつものが多いので実際に観察できる事項は制約される。これまでわれわれが観察したのはおもにつきの事項であつた、(イ)透明度および色: 反射色、透過色は鉱物組織を決定する上で非常に重要な役割を果す。透過色の観察は、色調をはつきりさせるためにコンデンサー(薄片に投射する偏光の大部分が同心の円錐を形とつて斜に入る)を差し込んで行なうようにした。(ロ)形: 介在物の内部で結晶の破壊が起つており、外形と結晶形が一致しない場合が多い。ただし伸びた介在物で伸長方向の光学性の判るときがある。(ハ)光学異方性と等方性の区別;