

## Fe-Mn-O 系および Fe-Cr-O 系の非金属介在物について\*

瀬川 清\*\*・渡辺司郎\*\*\*・福山尚志\*\*\*\*・原口 博\*\*\*\*\*

## Nonmetallic Inclusion in Fe-Mn-O System and Fe-Cr-O System.

Kiyoshi SEGAWA, Shirō WATANABE

Takashi FUKUYAMA and Hiroshi HARAGUCHI

## Synopsis:

The preparation, analysis, and microscopic examination of two series of ingots, made by adding oxygen and manganese or chromium to 6kg pure iron melt, are described. The analysis includes the chemical analysis of ingots, and chemical and X-ray analysis of non-metallic inclusions extracted by alcoholic-iodine or electrolytic method, and the estimation of chemical compositions of inclusions by an electron probe microanalyser.

The following results are obtained.

1) The product of deoxidation of iron by manganese is found to be a double oxide (Fe·Mn)O, the composition of which varies continuously with increasing manganese content in an ingot.

The microscopic appearance of inclusions in polished metal section varies from round to irregular particle with increasing MnO content of (Fe·Mn)O.

2) The deoxidation product by chromium varies with chromium content in an ingot. FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed in an ingot containing less than 5% Cr, and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed in one containing more than 5% Cr. Both of them have very similar appearance.

3) Though (Fe·Mn)O which is low in MnO is deformed a little, (Fe·Mn)O which is high in MnO, FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is not deformed by hot working. (Received 9 Sept. 1963)

## I. 緒 言

より高品質の鋼に対する要望は、時代の進むにつれてますます強くなってくることは明らかであるが、鋼中の非金属介在物の形状や組成や量などが鋼材におよぼす影響はまだ十分には究明されていない。これはその前段階の問題である非金属介在物についての基礎的な研究がかなり困難であり、非金属介在物に関する資料が不足しているためだと思われる。したがって鋼材におよぼす非金属介在物の影響を究明し、根本的にこの問題を解決するには、非金属介在物そのものの生因や組成についての基礎的な資料を明確に把握する必要があると思われる。

これまでの非金属介在物の研究方法を概観してみると、最初は主に光学顕微鏡によつて非金属介在物の形状や色、また結晶性、腐蝕性などを観察して判断していたがヨウ素アルコール法や電解法などで鋼中に存在する非金属介在物を抽出分離して、その化学組成や結晶構造を調査する方法が次第に開発されて、非金属介在物の形状と組成との関連性が明らかにされるようになってきた。

さらに電子顕微鏡の発達によつて微細な介在物やその組織の観察が可能となつた。これに加えてマイクロアナ

ライザーが最近急速に関与されてきつつあり、これを用いれば鋼中の個々の介在物の認定が直接に行なえるのでその組成や生因を調査する場合にきわめて有利な方法だと考えられ非金属介在物の研究にも広く応用されるべきである<sup>1)2)3)</sup>。

本研究はこれらのいろいろな介在物同定法を活用して鋼中非金属介在物のうちまず脱酸生成物について、基礎的な系から順次実用鋼種に至るまで、「脱酸剤の種類および量と脱酸生成物の形状や組成との関係」、「脱酸剤の種類および量と脱酸生成物の形状や組成との関係」、「脱酸剤の種類および量と鋼中の酸素量との関係」、「熱間加工による介在物の変形能」などについて研究を重ねていき、非金属介在物に関する基礎的資料を包括的に累積して行くことを目的とするものである。今回はまず基礎的な Fe-Mn-O 系および Fe-Cr-O 系の脱酸生成物につい

\* 昭和37年10月、38年4月本会講演大会にて発表  
昭和38年9月9日受付

\*\* 八幡製鉄株式会社東京研究所、工博

\*\*\* 八幡製鉄株式会社技術研究所、工博

\*\*\*\* 八幡製鉄株式会社東京研究所

\*\*\*\*\* 八幡製鉄株式会社技術研究所

ての実験結果を報告する。

## II. 実験方法

Fig. 1 に溶解装置を示す。図のごとく高周波溶解炉を用い Ar ガスを吹付けて鋼浴の酸化を防ぎながら、マグネシウムボ内にて電解鉄 (99.9%) を溶解した。溶落後 10min 程度 1600°C に保定したのちに、脱酸剤 (99.8% 電解マンガンまたは 99.1% 電解クロム) を投入した。脱酸剤投入後 1600°C にて 5~7min 保定し、そのままルツボ内で冷却し約 6kg の試験鋼塊 (90φ × 100mm) を溶製した (冷却速度は 20°C/min) が金型に铸込んだものもある。脱酸剤投入直前と投入後冷却直前に内径約 5mm の石英管にて試料を吸上げ前者は酸素分析試料に後者は酸素および試験鋼塊の各種成分の分

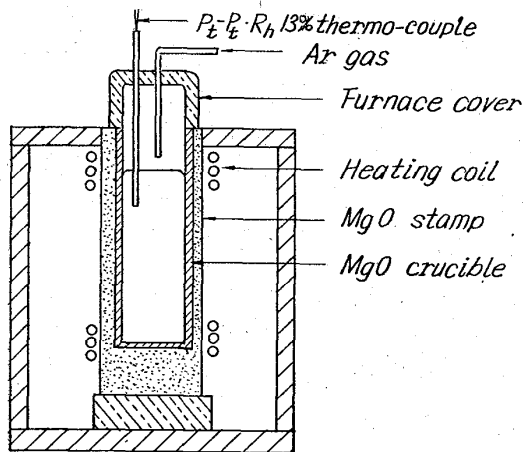


Fig. 1. Melting apparatus.

析試料に供した。次にこれらの試験鋼塊の主として中心部より各種の試料を採取した。これらの試料を用いて光学顕微鏡による観察、鋼中より抽出分離した介在物の化学分析およびX線解析、さらにマイクロアナライザー (以下 E.P.M.A. と略す) による介在物の直接分析などを行ない酸化物系介在物の形状、組成、量などを検討しその生因についても考察を試みた。また高温における介在物の変形能をみるために、鋼塊より切りだした試料を加工率90%で、1000~1200°C にて熱間加工して検鏡した。

## III. 実験結果および考察

### 1) Fe-Mn-O 系の介在物

Table 1 に実験結果を示す。Mn 含有量の異なる5種類の鋼塊を溶製したが、Mn 量が増加するにつれて試験鋼塊中の酸素量が減少していることがわかる。なお Ingot M-1, 3 はルツボ内で冷却したが、Ingot M-2, 4, 5 は金型に铸込んだものである。Mn 脱酸後1600°C にて溶鉄より石英管にて吸上げた試料中の Mn と O の値は従来の溶鉄中の Mn-O 平衡値にほぼ近づいているので、Mn-O 平衡はかなり短時間で達成されるものと推定される。脱酸前の鋼中酸素量は真空溶融法で分析した結果では、0.12~0.18%の範囲に納まっている。Mn 以外の元素は微量なのでほとんど影響はないものと思われるが、Whiteley's Test<sup>4)</sup> をしてみると硫化物がわずかに認められたがその量は無視し得る程度であった。

第4項にヨウ素アルコール法により抽出分離した介在物残渣の化学分析値を示した。試験鋼塊中の Mn 含有量

Table 1. Experimental results.

Ingot	Metal analysis (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Al	O	O before deoxidation wt%
M-1	0.01	0.01	0.13	0.006	0.009	0.008	0.008	0.119	0.134
M-2	0.01	0.03	0.34	0.006	0.013	0.008	0.008	0.124	0.184
M-3	0.01	0.02	0.72	0.006	0.010	0.008	0.008	0.074	0.116
M-4	0.007	0.02	1.30	0.004	0.009	0.008	0.008	0.049	0.165
M-5	0.01	0.02	2.00	0.003	0.011	0.008	0.008	0.036	0.160

Ingot	Inclusion analysis								
	Chemical analysis of alcoholic-iodin residues						Results of E.P.M.A.		
	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	FeO %	MnO %	Amounts wt%	Total O %	FeO %	MnO %	Total
M-1	0.5	0.6	87.5	11.4	0.7702	0.173	83	4	87
M-2	0.6	1.0	70.0	28.4	0.6152	0.140	61	18	79
M-3	1.2	1.6	30.4	66.8	0.2988	0.069	17	96	113
M-4	12.7	15.7	11.7	60.0	0.0600	0.018	(79)	(35)	114
M-5	10.0	10.0	34.8	44.2	0.0520	0.016	30	92	122

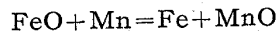
が増すにつれて、一般に介在物中に占める FeO の割合は次第に減少してきて、MnO の占める割合は増してきて、同時に介在物の全量は次第に少なくなっていることがわかる。なお介在物量が少なくなると同時に相対的に SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの不純物の占める割合が増してきており介在物の成因などにおよぼすこれらの影響も無視できなくなるものと考えられる。第 5 項には E.P.M.A. による個々の介在物の分析結果を示す。この場合も試料中の Mn 含有量が増すにしたがい介在物中の FeO の割合は次第に減少し、MnO の割合が次第に増加していることがわかる。FeO と MnO との合計が 100% にならず過不足があるのは、E.P.M.A. の開発途中でまだ十分な補正式を確立していなかつたため、現在定量については検討中である。なお第 5 項で Ingot M-4 の FeO の値が高くてでているのは、介在物の経が小さくてマトリックスの Fe が一部検出されたためと考えられる。

Photo. 1 にこれらの鋼塊中に生成している介在物の顕微鏡写真を示す。検鏡試料は鋼塊の上部、中部、下部から採取したが、介在物の形状には鋼塊の位置による相異はあまり認められなかつた。ただルツボ内で冷却したものは鑄込のものに較べ介在物の大きさが全般にやや大きくなっているように見受けられた。Photo. 1(a), 1(b) に Mn 含有量の少ない Ingot M-1 および M-2 の鋼塊中に生成している介在物を示した。いずれの場合にも 5~10 $\mu$  程度の比較的小さな淡灰色の球状介在物が数多く分散してをり、まれにやや大きな球状介在物がみられる。これらの介在物は Table 1 の結果と後述のごとく FeO と MnO は全率固溶体を作ることから考えて、大凡 MnO を 10% および 15~25% 程度固溶した (Fe, Mn)O 固溶体と思われる。Photo. 1(c) はさらに Mn 量の増した Ingot M-3 の鋼塊中に生成している介在物で、角型をなし外側は灰色だが内側はやや透明で青味がかつて見える。この介在物は Table 1 よりみて MnO を 70~80% 程度固溶した (Fe, Mn)O である。このほかにも棒状や樹枝状の介在物がわずかに認められた。Photo. 1(d), (e) はさらに Mn 量の多い Ingot M-4, M-5 の鋼塊中にみられる介在物で、上述の角型の介在物の他に、樹枝状や棒状で内部が透明で内部反射により非常にきれいな青緑色を呈する介在物が生じているが、その数は少なく形も 5 $\mu$  程度の小さなものである。Table 1 の結果よりみてこれらの介在物は MnO を 85~95% 程度固溶している (Fe, Mn)O 固溶体である。

Photo. 2 に鍛造後の試料中の介在物の顕微鏡写真を示す。MnO 含有量が少なく FeO の組成に近い球状介在物は Photo. 2(a), (b) のごとくやや変形してい

るものもある。しかし MnO 含有量の多い角型や樹枝状の (Fe, Mn)O 固溶体は Photo. 2(c), (d) のごとくほとんど延伸せず、樹枝状のものは折れて並び、棒状のものは鍛伸方向に沿って並んだものと思われる (Photo. 2d)。なお同程度の加工を行なつた熱延試料でも全く同じような傾向が認められた。

溶鉄中における Mn と O との反応は次式で表わされ Mn 脱酸により生成する介在物は FeO と MnO よりなると考えられる。



これまでの研究によれば、FeO と MnO とは溶融状態ではたがいに溶け合うが、固体における構造については一致した結論が得られていない。だが現在のところ固体の場合にも全率固溶体を作るといふ説が多数を占めてをり、本実験における介在物の検鏡結果からも介在物中には相異は認められず、固体状態においても全率固溶するものと考えられる。

ここで本実験で生成している介在物の生因について考察してみよう。Table 1 より試験鋼塊中の Mn 含有量が増すにつれて、酸素量は減少しているがこの Mn と O の値は、従来の 1600°C における Mn-O 平衡値にほぼ近いところにある。したがって 1600°C に保定してある程度酸素を飽和させた溶鉄中に Mn を投入して脱酸を行なうと上式の反応が右に進み、この際生成したいわゆる 1 次生成物はかなりすみやかに浮上して、浴中の Mn と O とはほぼ平衡に近づくものと考えられる。また抽出した酸化物から算出した酸素量 (= Table 1 の Total O) とこの酸素量とがほぼ近いところにあることから、試験鋼塊中に生成している介在物は 1600°C から凝固まで鉄浴の温度が低下するにつれて、酸素の溶解度が減少するために析出してきたいわゆる 2 次生成物が主であるものと考えられる。この際析出してくる介在物の融点が試験鋼塊の融点よりも高いか低いかにより、介在物は固体または液状で析出してくるものと思われる。

Fig. 2 は MADDOCKS<sup>5)</sup> の求めた FeO-MnO 二元系状態図であるが同図より (Fe, Mn)O 固溶体の組成と融点との関係が明らかである。Ingot M-1 および M-2 の鋼塊中に生成している介在物は、それぞれ大凡 MnO を 10% および 15~25% 程度固溶している (Fe, Mn)O 固溶体であるが、これらの介在物は Fig. 2 の状態図よりみれば、鉄の融点よりも低い融点をもっていることがわかる。したがって溶鉄が凝固を始めてもなを介在物は液状であるので、Photo. 1(a), (b) のごとく球状の介在物として生成するものと考えられる。一方 Ingot M-3 および M-4, M-5 の鋼塊中に生成している介在物は大

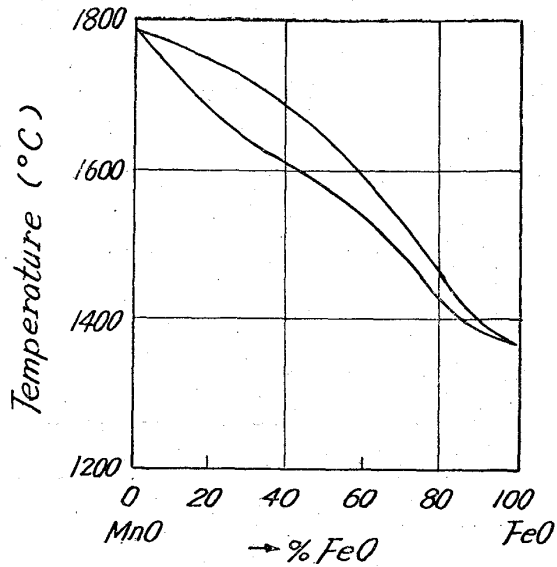


Fig. 2. Phase diagram of MnO-FeO system.

凡 MnO を 70~80% および 85~95% 程度固溶している (Fe, Mn)O 固溶体である。これらの介在物は状態図よりみると鉄の融点よりも高い融点を有しているので、固体の状態 (Photo. 1(c), (d), (e)) で析出したものと思われる。

Fig. 3 には試験鋼塊中の Mn 含有量と鋼塊中に生成している (Fe, Mn)O 固溶体の組成との関係を示す。なお Fig. 3 に Photo. No. を挿入しているので写真と較べ合わせてみれば、鋼中 Mn 量と介在物の形状や組成との関係がより一層わかりやすくなるであろう。実験は GERO & CHIPMAN<sup>6)</sup> の平衡実験結果であり、○印は SLOMAN & EVANS<sup>7)</sup> の Fe-Mn-O 系介在物のヨウ素アルコール法による結果である。●印および×印が本実験結果で●印はヨウ素アルコール法による結果であり、×印は E.P.M. A. による結果である。同図より鋼塊中 Mn の含有量が増すにつれて、(Fe, Mn)O 固溶体中の MnO の割合が

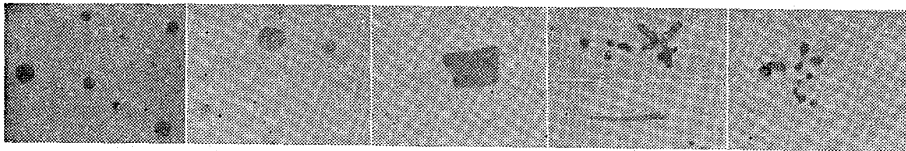
最初は急速に、0.8% 程度からはゆるやかに増していくことが良くわかる。

2) Fe-Cr-O 系の介在物

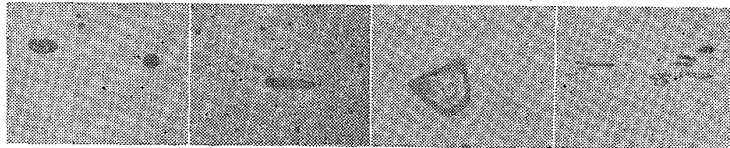
Table 2 に実験結果を示す。Cr 含有量の異なる 6 種類の試験鋼塊を溶製した。Table 2 より脱酸前の酸素量はややバラツキがあり 0.11%~0.15% の範囲にあることがわかる。脱酸後 1600°C にて溶鉄より石英管にて吸上げた試料中の Cr と O の値は、Fig. 4 のごとく従来の Cr-O 平衡値にほぼ

近いところであり、Cr 脱酸はかなりすみやかに達成されるものと考えられる。Table 2 の Cr 量の欄の ( ) 内の値は冷却後の試験鋼塊の分析値で、Cr 量が少ない場合には吸上げ試料の分析値とかなりの差違がある。本実験結果のみからではこの原因についてはつきりしたことはいえず、さらに厳密な実験が必要だと思われる。

第 4 項に電解抽出-塩素化処理法により抽出分離した介在物残渣の化学分析値を示す。なお電解液および塩素化処理条件は次のごとくである。抽出分離した酸化物より算出した酸素量と吸上げ試料中の酸素量とは FeO の多い C-1 以外はほぼ近似した値を示すので、鋼中の酸



(a) Ingot M-1 (b) Ingot M-2 (c) Ingot M-3 (d) Ingot M-4 (e) Ingot M-5  
Photo. 1. Nonmetallic inclusions in ingots M-1, M-2, M-4 and M-5. ×500 (1/2)



(a) Ingot M-1 (b) Ingot M-2 (c) Ingot M-3 (d) Ingot M-4  
Photo. 2. Deformation of nonmetallic inclusion by forging. ×500 (1/2)

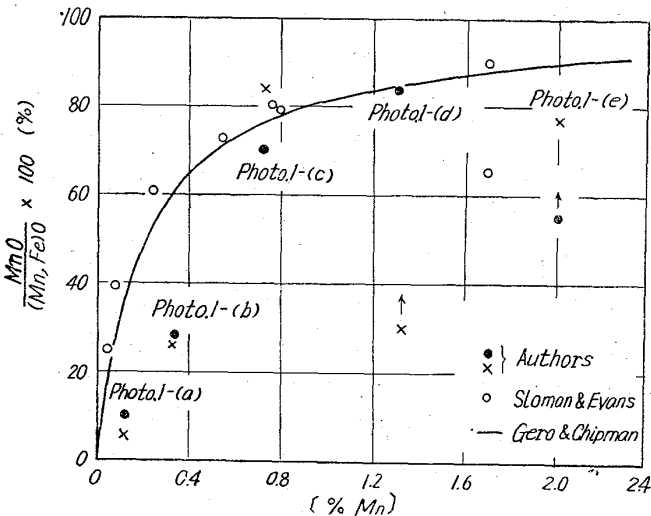


Fig. 3. Relation between inclusion composition and metallic manganese content of ingots.

Ingot	Electrolyte	Chlorinating condition
C-1, C-2	5% Na citrate + 1.2% KBr + 0.6% KI	200°C × 3 hr
C-3, C-4 C-5, C-6	HCl - Alcohol	400°C × 3 hr

Table 2. Experimental results.

Ingot	Metal analysis (wt%)						O before Cr addition wt%	Chemical compo-	
	C	Si	Mn	S	Cr	O		SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %
	C-1	0.009	0.012	0.01	0.007	(0.023) 0.062	0.108	0.141	1.3
C-2	0.008	0.018	0.01	0.007	(0.027) 0.052	0.067	—	1.5	6.0
C-3	0.012	0.020	0.00	0.008	(0.028) 0.175	0.071	—	3.9	6.7
C-4	0.012	0.030	0.00	0.011	(5.02) 5.06	0.027	0.125	8.3	22.9
C-5	0.021	0.033	0.01	0.012	9.15	0.014	0.133	4.7	11.0
C-6	0.024	0.023	0.03	0.013	16.19	0.030	0.112	6.5	27.2

化物はほとんど完全に抽出されたものと考えられる。

また介在物の総量は鋼塊中の Cr 量がますにつれて次第に減少していることがわかる。なお Ingot C-5 の介在物量が多いのは、Cr 酸化物がたまたま偏在していたためではないかと思われる。

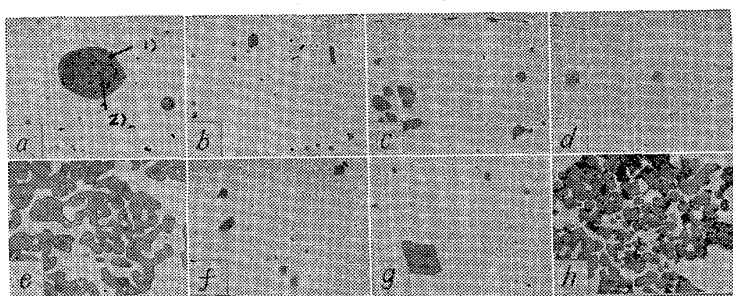
次に介在物の化学組成をみてみると鋼塊中の Cr 含有量が増すにつれて、次第に FeO の割合が減少し Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合が増していることがわかる。すなわち FeO 系の介在物から Cr 酸化物へと介在物の組成が変化している。その他の SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO などの不純物の量は微量でほとんど一定であるが、介在物量が減少するにつれて相対的にその占める割合が増してきており、その影響は無視し得なくなるものと考えられる。Table 2 の第 5 項に E.P.M.A. による個々の介在物の分析結果を示す。従来はほとんど不可能であつた Photo. 3 (a) のごとく二相の介在物のそれぞれの相の成分の定量が E.P.M.A. では可能である。E.P.M.A. の分析結果と抽出介在物残渣の化学組成とは大体近似しているがなかにはかなり相異したのもある。これは E.P.M.A. は介在物 1 個の組成であるが抽出残渣は平均組成であること、E.P.M.A. の定量がまだ不十分であることによるものと考えられる。抽出した介在物の X 線解析結果を第 6 項に示す。鋼中の Cr 含有量が 5% 程度までは FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がそれ以上では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成しているのが認められる。これは第 4 項、第 5 項の介在物組成から推定されるものと良く一致している。

Photo. 3 (a)~(h) にこれらの試験鋼塊中に生成している介在物の顕微鏡写真を示す。Photo. 3 (a) は Cr 含有量の少ない Ingot C-1 に生成している介在物で、淡灰色の球状の FeO が数多く分散してをり、その間に点々と灰色の角型の結晶状のもの (2) が薄草色のもの (1) によつて包含された比較的大きな介在物が散在して

いる。この異相を含んだ介在物を E.P.M.A. で調べてみると Table 2 のごとく薄草色の (1) の部分はわずかに Cr を固溶した FeO であり、灰色の結晶状のものは FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることがわかる。なをこれらの介在物を抽出して透過光で観察してみると、結晶状の角型の FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は反射光では灰色にみえるが、透過光では赤橙色を呈している。この異相を含む介在物は FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に FeO が wet したとも考えられるが、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を包んでいる FeO 中には Cr が含まれてをり、しかも数個の FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が同時に FeO の中に含まれていることから、Cr rich な FeO から FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が析出したとも考えられる。Photo. 3 (b) は Ingot C-2 に生成している介在物で、淡灰色の球状の FeO と灰色で角型の FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とが分離して存在している。球状の FeO は小さくこれはクロム酸化物が析出した後、凝固末期に析出したものと思われる。クロム酸化物が FeO 中に析出するか、分離して析出するかは Table 2 の結果よりみて鋼中の酸素含有量の相異によるものと考えられる。Photo. 3 (c) は Ingot C-3 に認められる介在物で、灰色の角型の介在物が点在している。これは Table 2 の結果より明らかに FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。

Photo. 3 (d) は 5% 程度の Cr を含む Ingot C-4 に生成している介在物で、Ingot C-3 と同様な形状の介在物が点々と散在している。これらの介在物は X 線解析結果によれば、主として FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるがわずかに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も認められる。研磨面を反射光で観察した場合には、この両者の区別はできなかつたが、抽出した介在物を透過光で観察すると赤橙色と深緑色の 2 種類の角型介在物が認められた。前者が FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で後者が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と考えられる。Photo. 3 (e) は Ingot C-4 の頭部近くにあつたもので、Cr 投入時に生成した一次介在物が凝集して浮上したものではないかと思われる。

Inclusion analysis					Results of E.P.M.A.			X-ray diffraction pattern
sition of residues isolated electrolytically								
MnO %	FeO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Amounts wt%	Total O%	FeO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Total	
1.1	75.1	14.8	0.1677	0.044	1) 99 2) 34	7 66	106 100	FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> strong
Trace	77.5	15.0	0.2115	0.054	40	55	95	
"	24.8	65.0	0.2019	0.063	32	51	83	FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> strong
"	11.0	58.8	0.0638	0.023	42	57	99	FeO·Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> moderate and Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weak
"	6.0	78.3	0.1310	0.044	7	111	118	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> weak
3.8	14.3	48.2	0.0419	0.015	7	95	102	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> strong



(a) Ingot C-1, (b) Ingot C-2, (c) Ingot C-3, (d) Ingot C-4, (f) Ingot C-5, (g) Ingot C-6 ×500 (e) Ingot C-4 ×200 (h) Ingot C-6  
Photo. 3. Nonmetallic inclusions in ingots C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 and C-6.

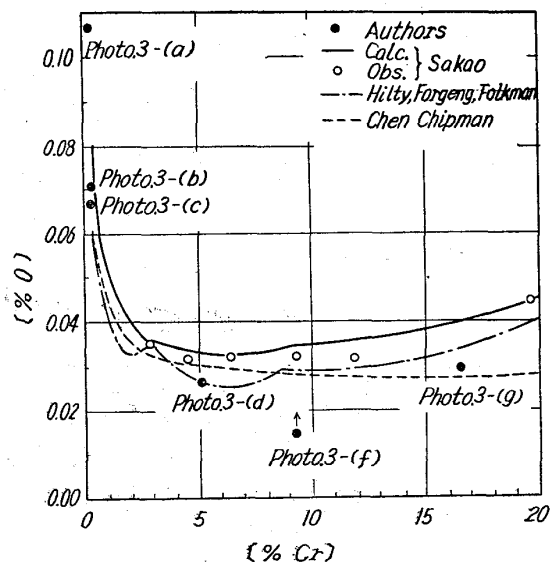


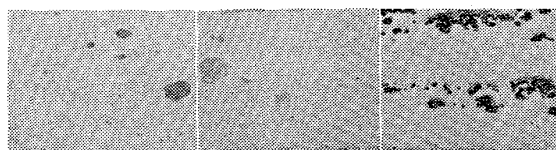
Fig. 4. Cr-O equilibrium in liquid iron, at 1600°C.

Photo. 3 (f) および (g) は、さらに Cr 含有量の多い Ingot C-5 および Ingot C-6 に生成している介在物で、いずれも角型で灰色の介在物が点在している。

これらの介在物は、Table 2 の結果より Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であることがわかるがわずかに FeO を固溶している。なお Photo. 3 (h) は Ingot C-6 の頭部近くにみられる Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の集団で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ほどではないが集団をなしやすい傾向が認められる。

Photo. 4 (a)~(c) は熱延後の試料中の介在物の顕微鏡写真である。Photo. 4 (a) は Ingot C-1 の異相を含む介在物で、外側の FeO はやや変形しているが内側の FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は全然変形していない。Photo. 4 (b) は Ingot C-3 に生成している FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> でほとんど変形せず、なかには一部破断しているものもある。Photo. 4 (c) は Ingot C-6 の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の集団の部分で、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> そのものはほとんど変形していないが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の集団が幾筋も帯状に素材の流れにそって並んでをり、この部分はマクロ観察でも細長い疵として認められる。このように Cr 脱酸により生成する脱酸生成物は熱延によってもほとんど変形せず、より強い力が加わると破断し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が集団で存在している部分は疵になりやすいことがわかる。

Cr はかなり弱い脱酸剤でその脱酸力は Mn と V との中間程度であり、この際生成する脱酸生成物は研究者により異なり、FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Distorted Spinel, Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO などがある。したがってこれらの脱酸生成物と平衡する Cr-O 平衡値も Fig. 4 のごとく研究者



(a) Ingot C-1 (b) Ingot C-3 (c) Ingot C-6  
Photo. 4. Deformation of nonmetallic inclusions by hot-rolling. ×500 (1/2)

により異なり、いろいろな Cr 量で屈曲点を有する曲線で表わされている。すなわち CHEN & CHIPMAN<sup>9)</sup> は 5.5% Cr を境として、これ以下では  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、これ以上では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が Cr を含む溶鉄と平衡すると述べているが、HILTY<sup>10)</sup>の研究によれば  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  の存在する範囲は 3% Cr 以下であり、3~9% Cr では  $\text{Fe}_{0.67}\text{Cr}_{2.33}\text{O}_4$  (Distorted Spinel) が平衡し、9% Cr 以上では  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  が存在すると報告している。坂尾<sup>10)</sup>は HILTY らと一致する結果を得ているが、TURKDOGAN<sup>11)</sup>は CHEN & CHIPMAN の結果を支持している。本実験結果は、Fig. 4 のごとくややバラツキがありいづれの平衡値に近いとはいえないが、脱酸生成物は CHEN & CHIPMAN の報告のものに近似している。

HILTY らや KOCH<sup>12)</sup>の研究によれば、Cr 酸化物の組成は冷却速度によつて変化するものがあり急冷すれば鋼中の Cr 含有量により  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  または  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  が得られ、除冷すれば  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  または  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が得られると報告している。

本実験では急冷試料からは抽出しなかつたが、除冷した試験鋼塊からは  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  または  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が得られている。以上の結果から Cr 脱酸生成物の生因について考察してみよう。

Fig. 4 のごとく本実験結果は、1600°C における従来の Cr-O 平衡値にほぼ近いところにあることから、酸素を溶解している鉄浴に Cr を投入すると Cr による脱酸反応が進み、その際生成した一次介在物はかなり速く浮上して浴中の Cr と O とは、ほぼ平衡値に近づくものと考えられる。この酸素量と試験鋼塊から抽出した酸化物より算出した酸素量とがほぼ近似しているので、試験鋼塊中に生成している介在物の大部分は温度の低下による酸素の溶解度の減少によつて生成する二次介在物だと考えられる。またこの二次介在物は、Table 2 の結果からみて高温では  $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$  なる組成を有して、鋼中の Cr 含有量が少ない場合には、除冷しても安定な  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  として析出してくるが、Cr 量が多くなると  $(\text{Fe}, \text{Cr}_3\text{O}_4$  における Fe 割合が減少し、除冷した場合にはスピネルの型では不安定なので  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に分解して析出するものと考えられる。

#### IV. 結 言

酸素を含む溶鉄を Mn または Cr で脱酸した際に生成する脱酸生成物についての実験を行ない次の結果を得た。

1) Mn 脱酸による脱酸生成物は、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$  固溶体で鋼中の Mn 含有量が多くなるにしたがい介在物中に占める MnO の割合が増大する。

2)  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$  固溶体の形状は、MnO の少ない場合には FeO に似て淡灰色で球状である。MnO が多くなると介在物の融点は高くなつて角型や樹枝状に析出しこれらの介在物は外側は灰色だが内側は透明で内部反射により青緑色を呈する。

3) 鍛造後の介在物の形状をみると MnO の少ない場合にはやや変形しているが、一般に  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$  固溶体は変形しがたいといえる。

4) Cr 脱酸による脱酸生成物は鋼中の Cr 量が非常に少ない場合には  $\text{FeO}$  と  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  とが共存しているが、5% Cr 程度では  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  が 9% Cr 以上では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が生成している。これらのクロム酸化物の形状は、どちらも良く似ていて灰色で角型の介在物として鋼中に点在しているが、透過光で観察すると  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  は赤橙色を呈し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は深緑色を呈している。

5)  $(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  や  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は熱延でもほとんど変形せず一部破断しているものもある。なを  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  が集団をなしている部分は、熱延によつて帯状に連らなり、この部分は細長い疵となつているのがマクロ観察で認められる。

#### 文 献

- 1) 成田: 日本金属学会会報, 1 (1962) 2, p. 493
- 2) B. B. BANERJEE: J. Metals, (1961), p. 905
- 3) 加藤: 日本金属学会誌, 26 (1962) 2, p. 131
- 4) J. H. WHITELEY: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 190 (1948), p. 365
- 5) W. R. MADDOCKS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 24 (1935), p. 51
- 6) J. B. GERO and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 188 (1950), p. 341
- 7) H. A. SLOMAN and E. I. EVANS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 169 (1951), p. 145
- 8) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 9) D. C. HILTY, W. D. FORGANG and R. L. FORKMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 203 (1955), p. 253
- 10) 坂尾: 日本金属学会誌, 26 (1962) 4, p. 236
- 11) E. T. TURKDOGAN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 178 (1954), p. 278
- 12) W. KOCH, J. BRUCH and H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 279