

Fig. 2. Relation between area percentage of total sulfide and sulfur content.

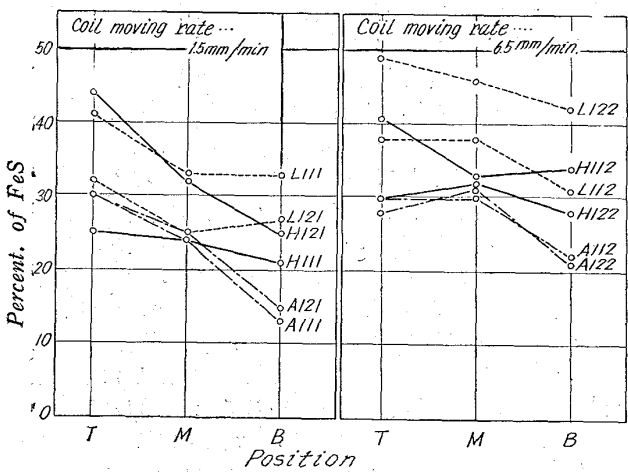


Fig. 3. Relation between percentage of FeS in total sulfide and each position.

物ではほぼ半量に近い鉄の固溶を認めるほか Al の濃縮程度はマトリックスとほぼ同程度であると認められた。

4. 総括

(1) 単純成分系含硫鋼を Ar 雰囲気中にて S 含有量, 脱酸条件および凝固速度を変化せしめた試料を溶解しマクロ組織, S プリントおよび析出硫化物の型態, 分布, 電解残渣の X 線回折, X 線マイクロアナライザーに

よる同定を行なった。

(2) 凝固移行速度 0.8mm/min の試料ではわずかながら S のマクロ偏析が認められる程度であり, 4.8mm/min ではマクロ偏析は認められなかった。

(3) 硫化物の型態は急冷部に II 型介在物が多くみられ, その分布状態は Al 脱酸の場合に最もマイクロ偏析が著しい。

(4) 分布硫化物中に FeS の占める割合は各試料とも凝固開始の底部より上部に行くに従って増加し, 凝固過程の特長的な様相を示していることが検鏡の結果認められた。

(5) FeS, MnS 系介在物の X 線マイクロアナライザーの結果より見ると Al の濃縮程度にわずかながら差異が認められ, かつ FeS 系介在物の近辺部に Al の薄い濃縮層の存在が認められた。

文 献

- 1) 中川, 百瀬: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2175.
- 2) 平井, 荒木, 谷地: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1461.
- 3) 荒木, 松下, 平井, 鳥谷: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1463.
- 4) W. A. TILLER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 192 (1959), p. 338.
- 5) 沢, 西村, 木村: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1427.

(92) 人工 Iron Chromite の生成挙動について

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究—V)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・○岩本信也・北村雅司

About the Formation Behaviors of Artificial Iron Chromite.

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

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO, and Masaji KITAMURA

1. 緒 言

クロムは, 我々にとり鋼質を改善するのに重要な元素であり, その挙動を知ることは金属組織学上また非金属介在物研究上絶対必要である。

非金属介在物の立場からは, 特殊鋼に形成される角型 iron chromite が圧延時に疵をもたらす事から, その生成挙動には深く関心をもたれている。

Fe-Cr-O 系鋼に形成される酸化物型介在物についてすら, 現在まで多数の研究者により追求せられて来たにも拘らず完全な意見の一致をみないことは既に度々述べてきた。

著者らは先年来の一連の本系に関する研究から, 非常に複雑なる熱処理挙動<sup>1)</sup>または冷却時の挙動<sup>2)</sup>をこれらの介在物が示すことを報じて来た。また添加剤の相違からもその様相が異なることを論じ<sup>3)</sup>, さらに抽出試薬によつては今までの常識と異なつて, 分解してしまう可能性のあることを認めて来た<sup>4)</sup>。

鉱物学の立場からすると normal iron chromite ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) は安定な鉱物と考えられ、事実クロム鉱石の中には、他の元素が置換した形ではあるが存在していることはよく知られた事実である。

このような事実に従えば、耐薬品性・耐熱性に関しては、はなはだ安定性に富むものとするのが常識的であろう。

しかし乍ら、M. H. FRANCOMBE に依ると<sup>9)</sup>、常温以下に於いては大変興味深い挙動を示すことが判つた。すなわち Cr/Fe 比に依存するが、正スピネル構造から中間構造を通つて逆スピネル構造を与えることがわかつた。なお常温以上に於いては立方晶であるという事実しかない。

しかるに、Fe-Cr-O 系鋼中に生成される iron chromite は、立方晶でないことが判明した。この理由について考察を下して来たが、いまだ実験的証左を得ることはできない。

本報告では、以上の不明瞭の事象を解決するいとぐちとして、人工的に合成した iron chromite が鋼中に生成されるものと異なるかどうか、またその生成温度また保持時間が合成収率にどのような結果を与えるかを調査し、さらに今後の研究課題・すなわち人工 iron chromite の安定性の問題・状態図的研究・結晶学的追求の出発としたものである。

## 2. 実験方法ならびに装置

### 2.1 開始物質の作製

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  の作製に当つては、クロム酸アンモン ( $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 特級を使用し、大気中にて  $800^\circ\text{C}$  に 10 min 間加熱して、 $\text{NH}_3$  gas を放出させて  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を得た。これは X 線 diffractometer にて完全に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  であると認めた。

FeO の作製については、原料に特級蓚酸鉄 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を使用し、まず大気中にて一旦燃焼させ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とし、これを石英管中に入れ水素の還元で FeO とした。Fig. 1 にその装置の概略を示す。CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> の発生はそれぞれキップの発生装置をもちい、CO<sub>2</sub> には石灰石 CaCO<sub>3</sub> と塩酸 (1:1) を、H<sub>2</sub> には Zn と塩酸 (1:1) を使用して発生させた。石英管中にはあらかじめ窒素ガスを通じて空気と置換させ、窒素気流中で  $800^\circ\text{C}$  まで温度をあげた後、H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> を 1:1 に混合させたガスを流速 100cc/min にて 15 min 通過させ還元を行ない、その後迅速に石英管を炉より空気中にとり出すと同時にまた高圧窒素に切換えて急冷を行なつた。

同様に X 線 diffractometer にて調査を行なつたが、微小のもの判定に困難を感じたので粉末写真法で撮影

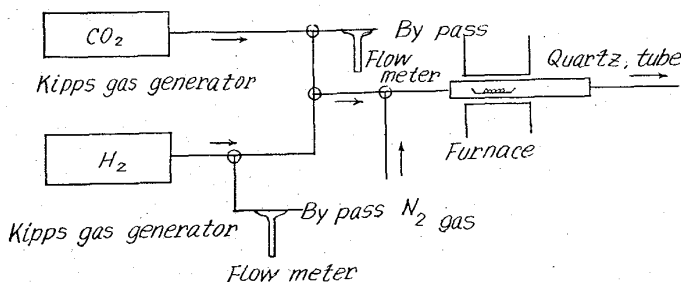


Fig. 1. Apparatus for reducing ferric oxide.

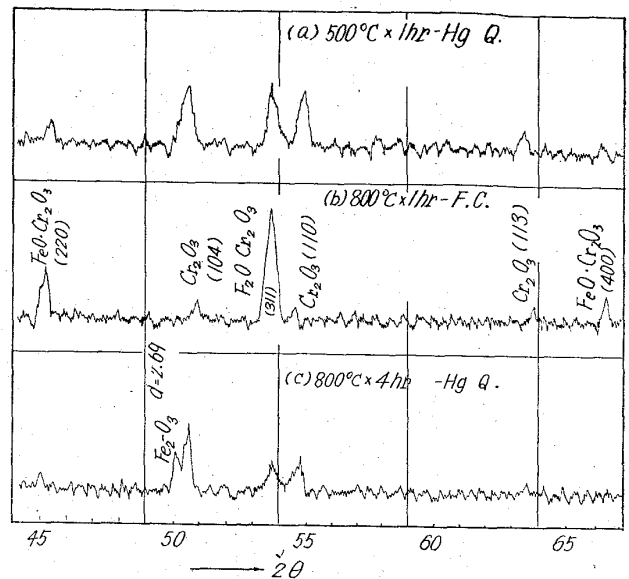


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the specimens obtained under various holding time and temperature. Operating condens.: Cr/V 30kVP, 5mA, Scale factor: 4, Multiplier: 1, Time const.: 2sec, Divergence slit:  $2-1^\circ$ , Receiving slit:  $4-0.4^\circ$ , Scanning speed:  $4^\circ/\text{min}$ , Chart speed: 4mm/min.

を行ない、FeO 以外に Fe または  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の生成されていることもあるのを確認した。

### ロ) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ の作製

上述の試料を化学量論的に (事実は背離した方が好都合のものもあつた)  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  となるように混合し、メノウ乳鉢で均一になるまで混合した後、15mm φ の円板に圧力成型 ( $2\text{t}/\text{cm}^2$ ) を行ない、これを、石英管中に白金線で吊し、カンタル炉で所要熱処理を行なつた。

## 3. 実験結果ならびに考察

Fig. 2 は処理温度ならびに処理時間のかえた場合の試料の X-ray diffractometer での代表的な diffraction pattern を示している。a) は  $500^\circ\text{C}$  で 1 hr 保持後、水銀中に落下急冷させたもので、iron chromite の生成度は少なく未反応の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と FeO (Fig. 2 の a) では明らかでないが) が残存している。この試料を偏光下で観察すると、反応開始物質の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と同一の鈍い緑色態が残存していることがわかり、X 線結果と一致する。b) は  $800^\circ\text{C}$  に 1 hr 保持後炉冷したもので、完全に iron chromite 化していることを示しており、偏光下では薄黄茶色をあたえる。c) は  $800^\circ\text{C}$  で 4 時間保持後、水銀で急冷したもので、かえつて iron chromite が減少し、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  以外に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が形成されていることを示している。偏光下での観察では、緑色態のものは見当らず黒味がかつているものが見られる。これらのことを総合すると、a) と c) で出現している chromic oxide は同一のものでなく、a) の場合は未反応のものであり、c) の場合は iron chromite が分解して二次的に出現したものと考へてよい。偏光下で c) の場合、赤味がかつたものが見られ、これは出発物質の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と同一のものに見做される。本実験の場合、長

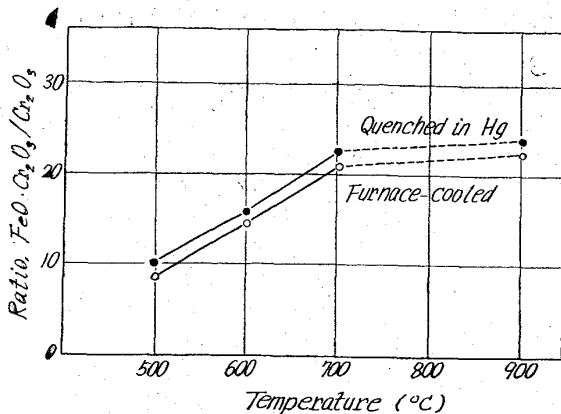


Fig. 3. Effect of temperature on the ratio  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Cr}_2\text{O}_3$  (Holding time = 1 hr).

時間炉中で保持する時、洗滌した窒素ガスを通していても、含有されている少量の酸素により、iron chromite が酸化を蒙り  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  に分解したものと考えられる。

Fig. 3 は 500°C から 900°C の各温度で 1 hr 保持後、炉冷および水銀に急冷したものの X 線解析結果での、iron chromite (311) 面の反射高さから、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の (104) 面の反射高さから、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の反射値を統一したときの iron chromite 生成値を示したもので、温度上昇にともなうて増大してゆくことがあたえられている。ただし 800°C のデータを故意に除外したのは、この試料のみ FeO の開始物質の作製日が異なるためである。

FeO の製造時の条件により、場合により金属鉄をとともなう場合とか、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  をともなうことがあることが X 線粉末写真よりあきらかにされた。この開始物質の状態により、得られる結果に系統さを欠き、ばらつくことになる。

しかしながら、製造条件がうまくゆくときは Fig. 2 の (b) のように 800°C 1 hr の低温処理でほとんど完全に iron chromite が形成されるが、非常に酸化され易い活性な状態にあると考えられ、保持時間が長くなるにつれて生成収率があたかも悪いような感じを与える。

このことは iron chromite のみでなく hercynite<sup>10)</sup>、fayalite でも当然考えられるもので、鋼の場合でも脱酸が不完全であり上述の三種のものが形成されたとき、酸素の移動があり、鉄イオンの拡散が起る場合<sup>11)</sup>、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として分解する可能性があることがわかった。

#### 4. 結 言

鋼中に生成された iron chromite が、天然に生成されたものが安定であるという常識から外れて、異常な振舞いを演ずることの原因を調査するため、FeO と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  から人工合成して製造した iron chromite について、その生成挙動を研究した。

その結果

1) 出発物質が、完全であり、合成時または冷却時の状態が満足のとき、800°C 1 hr 程度の処理で完全に iron chromite 化することが判明した。

2) 出発物質が不完全で、金属鉄やマグネタイトが生成されている場合、合成反応の進行を阻害するようである。

3) 低温処理の場合とか、処理時間が不足の場合、残

留 FeO が認められるが、逆に高温での処理時間が長い場合、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が出現した。しかし  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の固溶による格子定数の変化は、本研究の場合顕著でない。

#### 文 献

- 1) H. M. CHEN, J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70.
- 2) D. C. HILTY, W. D. FORGENG, R. L. FOLKMAN: Trans. Inst. Met. Soc., Amer. Inst. Min. Eng., 203 (1955), p. 253.
- 3) W. KOCH, J. BRUCH, H. ROHDE: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960) 5, p. 279.
- 4) 足立, 岩本: 鉄と鋼, 50 (1964) 14, p. 2302.
- 5) 足立, 岩本, 四十万: 鉄と鋼, 投稿中.
- 6) 足立, 岩本, 上田: 日本金属学会 (1964) 春期大会講演.
- 7) 足立, 岩本, 上田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1867.
- 8) 足立, 岩本, 四十万, 久門: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1868.
- 9) M. H. FRANCOMBE: Jour. Phys. Chem. Solids, 3 (1957), p. 37.
- 10) 養輪, 山田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1862.
- 11) L. HIMMEL, R. F. MEHL, C. E. BIRCHENALL: Jour. Metals, 5 (1953) 7, p. 827.

### (93) 18-8ステンレス鋼中非金属介在物の抽出法について

(18-8 ステンレス鋼中の非金属介在物に関する研究—I)

鉄鋼短期大学

工博 伊佐 重輝・○岩井 彦哉  
井上伊保子・辻野 文三

On the Method of Extracting Non-metallic Inclusions in 18-8 Stainless Steel.

(A study of nonmetallic inclusions in 18-8 stainless steel—I)

Dr. Shigeteru ISA, Hikoya IWAI,  
Ihoko INOUE and Bunzo TSUJINO

#### 1. 緒 言

18-8 ステンレス鋼の品質をさらによくするために、その中に含有されている非金属介在物の挙動を研究することは、重要な課題の一つであると考えられる。

介在物の鋼質におよぼす影響を追求するためには、鋼中より抽出分離した介在物をいろいろな方法でもって検査し、完全に同定することが必要である。ところがステンレス鋼は一般の鋼にくらべて化学的に溶解することが困難であるため、その介在物の抽出分離操作も容易ではない。

本報告はステンレス鋼中の非金属介在物の抽出分離およびその挙動などに関する一連の研究の一部として、その抽出分離について、従来の方法のうち温硫酸法および 10% HCl アルコール溶液を用いた電解抽出法を取り上