

鉄-クロム合金における介在物の生成挙動*

70615

岩本 信也**・足立 彰**

Formation Behavior of Inclusions in Fe-Cr Alloys

Nobuya IWAMOTO and Akira ADACHI

Synopsis:

It is necessary to analyse the formation behaviour of tetragonal chromite from the crystallographical and technological viewpoints.

Various physical means such as high temperature X-ray, Mössbauer resonance and X-ray emission peak shift studies have been employed in this investigation.

Results obtained were as follows:

1) Mössbauer resonance study indicate that all the tetragonal chromites have quadrupole splitting. The value becomes larger as the tetragonality of chromite increases. This tendency agrees with the $Cr\alpha$ doublet shift study. It is also found that the existence of Cr^{2+} may disturb the cubic symmetry in the chromite crystal field.

2) From the high temperature X-ray diffraction study, it was found that the experiment at lower temperature such as $100\sim 200^\circ C$ should be performed precisely to pursue whether Jahn-Teller effect contributes to tetragonal chromite.

3) Chromium content in the inclusions extracted from the high-chromium alloys is over the stoichiometric composition of $FeCr_2O_3$. This fact agrees with the results obtained from the synthesis of the tetragonal chromite.

(Received Dec. 5, 1969)

1. 緒 言

従来から、クロム鋼、不銹鋼製造時に発生する表面疵の原因にはクロマイト系あるいは珪酸塩系の介在物の影響を考慮する必要があるといわれてきた¹⁾。しかしながら実用鋼においては介在物へのMnなどの不純元素の濃縮化が認められており、介在物の解析は複雑となる。X線マイクロアナライザーを用いての解析が現在比較的容易になつてきたにもかかわらず、この問題解明に関する完全なる報告はみられない。

著者らは、すでに鉄-クロム合金に生成する酸化物型介在物に関して添加クロム量と1次生成介在物の関係を求め²⁾、HILTY, FORGENG, FOLKMAN らの結果³⁾と対比してきた。さらに、1次介在物の生成挙動を知るために種々の冷却速度で凝固させた試片から介在物を得、2次介在物との関係を報告してきた⁴⁾。

本論文においては、第1の実験として $1600^\circ C$ 溶湯を水冷銅製金型に注入急冷した試片に熱処理を加えた場合に生成介在物がどのように変化するかを研究し、一次介在物の分解挙動に関する情報を得た。この場合、クロム添加量と二次析出介在物の関係をも求めることができた。しかしながら、前報告と同様に⁴⁾熱処理にさいして析出する二次介在物の結果が重複する。

そのために、二次介在物の結果を除く意味から第2の実験として、急冷試片から抽出した介在物を酸化しない状況下に熱処理しその分解挙動をもとめた。

第3の実験として、電子の縮退を解くことから結晶の対称性を悪くするヤンテラー効果が、クロマイトの正方晶化に寄与しているかどうかを知るために抽出介在物を高温X線回折に供した。

第2と第3の実験は、次の目的をも有している。すなわち、HILTY らが鉄-クロム合金に生成する介在物として distorted spinel, Cr_3O_4 をあげ、次の分解式を与えている³⁾。

$$\text{distorted spinel} \rightarrow \text{chromite}$$

$$+ Cr_3O_4$$

$$\rightarrow Cr_2O_3 + \text{metal} \dots\dots\dots (1)$$

$$3Cr_3O_4 \rightarrow 4Cr_2O_3 + Cr \dots\dots\dots (2)$$

介在物が分解にさいして、メタルを生ずるかどうかは Cr_3O_4 の存在についてはクロムが高温において2価の状態を取るかどうかを決めることになり、遷移金属としてのクロムの物性を知るためにも重要な問題である。上述の分解式が妥当であるかどうかを、第2、第3の実験で検

* 昭和44年12月5日受付

** 大阪大学工学部 工博

討してみた。

さらに、各種クロム含有合金に生成する種々の異なる軸比を有する正方晶クロマイトの生成機構を研究するために、各種クロム合金から抽出した一次介在物（その場合添加剤の差異も含めて）、ならびに熱処理試片から抽出した一次介在物分解物と二次介在物に放射化分析を試み、介在物を構成するクロム量を決定してみた。

つぎに、介在物構成鉄原子の原子価変化をもとめるために合成正方晶クロマイトならびに代表的な鋼中生成介在物にメスバウアー共鳴研究を試みた。

さらに、合成正方晶クロマイト構成原子の結合力を検討するために、放射X線 K_{α} の波長変位について調べた。

つづいて、クロマイト結晶の四配位ならびに六配位位置を占める金属原子を決定するために、近赤外領域での吸収位置を研究した。

2. 実験方法

各種クロム量を含有する急冷試片はつぎの方法で得た。溶解は高周波炉を用い、高純度マグネシアルツボに純鉄を装入し、 10^{-4} mmHg の真空下に溶解しフェクロムを添加した。溶解温度は 1600°C である。溶湯は水冷銅製金型に鑄入し急速凝固させた。15 mm ϕ \times 250 mm 長の試片から、20 mm 長の試料を切り出し第1の実験の熱処理にあてた。

- ① $1000^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ hr} \rightarrow$ 氷水中に急冷
- ② $800^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ hr} \rightarrow$ 放冷
- ③ $1000^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ hr} \rightarrow$ 放冷また急冷
- ④ $1000^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ hr} \rightarrow$ 放冷また急冷

熱処理は電気炉で行ない、洗浄窒素を通じた。処理片は表面層を削つたのち、10%塩酸-エチルアルコール溶液を電解液として電解し介在物を抽出した。抽出残渣は洗浄後乾燥し、各種試験にあてた。

急冷試片から抽出した残渣は次の2つの方法により試験せられた。

抽出残渣の熱処理は、 10^{-4} mmHg の真空度で排気した石英管の中に白金箔につつんで入れ封端した状態あるいは白金皿上に載せて洗浄アルゴン通気中にて 1000°C 1 hr 処理した。処理残渣はX線解析に供した。

高温X線回折研究としては、5%ならびに18%クロム合金から抽出した一次介在物を白金線につけ、真空中にて $\text{Co } K_{\alpha}$ を用いて実施した。

放射化分析のためには、一次介在物として、2, 5, 8, 18%クロム鋼から抽出したものを微重量秤によつて 1~3mg 秤取したものを照射した。

この場合、クロム添加剤としてフェクロムまたは電

解クロムを用いて製造した鋼に生成する介在物構成クロム量を比較した。

熱処理試片としては、フェクロム添加5%ならびに18%クロム鋼に $800^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ hr}$, $1000^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ hr}$ 処理したものと5%クロム鋼に $1000^{\circ}\text{C} \times 60 \text{ hr}$ 処理したもののから抽出介在物を照射した。

検量線作製のために、電解クロム 1mg ならびに 0.3 mg と人工的に作製した FeCr_2O_4 を同時照射した。

各試料は、塩化ビニール袋に密封して東海村の JRJ 2号炉により $6 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2/\text{min}$ の中性子束で 20 min 間照射した。

試料の γ 線強度は、TMC 社の 256 チャンネル型多重波高解析器を用いて、life time 4 min 計測を実施した。

照射後の試料の測定は、塩化ビニール袋の臭素の γ 線強度が強いために困難であつたので2カ月後に再測定を実施した。

各照射材の放射 γ 線量は、D. F. COVELL⁵⁾ の方法を用いて処理した。この方法が現在のところ最もすぐれた結果を与えるると報じられている⁶⁾。その方法を要約するとつぎのようになる。

ある核種より放出される γ 線エネルギーの光電ピークの面積を求める方法として、そのピークを表わすエネルギーをもつた光量子の数の合計 (P) と光電ピークより高いエネルギーの光量子に基づく compton 散乱によつて生じた問題とするエネルギーの光量子数 (Q) とから計算する。

得られたパルスハイト解析結果から、最高のカウント数を有する amplitude を a_0 とし、その点を中心として左右に a_1, a_2, \dots, a_n ならびに b_1, b_2, \dots, b_n をとる。

Fig. 1 からあきらかなように

$$P = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i \dots \dots \dots (1)$$

$$Q = \frac{(2n-1)(a_n + b_n)}{2} + (a_n + b_n) \\ = (n+1/2)(a_n + b_n) \dots \dots \dots (2)$$

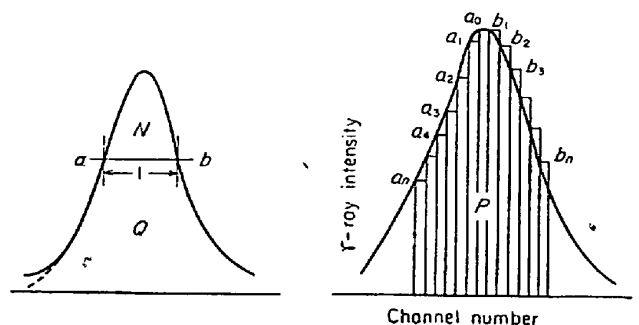


Fig. 1. COVELL's method⁵⁾.

Table 1. Nuclides submitted to activation analysis.

Element	Nuclide	Abundance	Radio nuclide	Neutron cross section act (barn)	Half life time	γ -ray energy (MeV)
^{24}Cr	^{50}Cr	4.31	^{51}Cr	11 ± 5	27.8 d	0.32
^{26}Fe	^{58}Fe	0.31	^{59}Fe	0.9 ± 0.2	45.1 d	1.29

$$N = P - Q = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i + \sum_{i=1}^n b_i - (n+1/2)(a_n + b_n) \dots \dots \dots (3)$$

計算に採用する n の数が増してゆくに従って、 N の数は増してゆくが、ある数以上の n を採用するといま測定しているピークの近傍に他の元素から結果する放射 γ 線ピークが存在すると逆に Q が有効となり、 N の値は減少し始める。この変換点まで n を計算に採用すればよいことになる。

測定値の誤差は次式から求められる。

$$\delta N = \sqrt{N + (n+1/2)(n-1/2)(a_n + b_n)} \dots \dots (4)$$

放射化分析を試みた核種の一覧表を Table 1 に示す。

メスバウアー測定装置は、共鳴解析器として Elron 社製 (5011型) のものと、TMC 社製 400 チャンネル波高分析器を使用した。線源としては金属 Pd 中に拡散させた ^{57}Co (30mCi) を用い、ドップラー効果をもたらす velocity transducer に接続した。また 95% X_e と 5% N_2 ガスを封入した比例計数管により γ 線の検出を行なった。エネルギーの較正は純鉄を標準とした。counting rate としては、試料によつて 5 100, 6 700, 17 200 cps の条件を採用した。試料としては、合成物としての立方晶クロマイト、 $c/a=0.98, 0.96, 0.95, 0.90$ 正方晶クロマイト、鉄-クロム合金から抽出した $c/a=0.95, 0.89$ の正方晶クロマイトの介在物ならびに 65% クロム-鉄合金を 1 000°C 1 hr 熱処理し氷冷した試片からの介在物である。

X線放射 K_α 測定は、理学電機製蛍光発生 GF-S 型を使用した。LiF 結晶を使用し、W ターゲットを 50kV 30mA あるいは 25kV, 1mA の条件で用いた。detector としては、シンチレーションカウンターを用いた。標準体としては、金属鉄、金属クロム粉末を使つた。供試物質は、 Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , $(\text{Cr}\cdot\text{Fe})_2\text{O}_3$ sesquioxide, 合成ウスタイト、立方晶クロマイト、 $c/a=0.98, 0.96, 0.95, 0.90$ の正方晶クロマイトである。実験は 2 回行ない結果の再現性を確かめた。角度の再現性による誤差は 0.003° ($\Delta 2\theta$) 以内であつた。実験は K_α doublet で得るものと、 K_{α_1} と K_{α_2} の分離が起こつたものについて

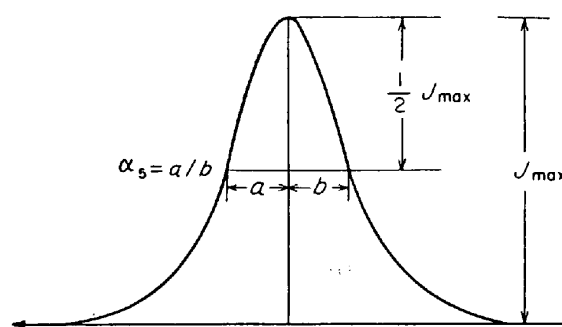


Fig. 2. Asymmetry index α_5 and half-width of W-ray K_α doublet³⁵⁾.

後処理を実施した。計算は、Fig. 2 に示す方法で、プロフィルの asymmetry index (α_5) と doublet シフト、半価幅を得た。

近赤外吸収研究は Beckman 型分光器によつて 700~1 500 μ の範囲で実施した。

3. 実験結果

(1) 急冷試片熱処理結果

各種クロム含有試料の急冷熱処理後の抽出残渣解析結果はつぎのようである。

a) 添加剤にフェロクロムを用いた場合

Photo. 1, 2 に、5%ならびに 18% クロム合金の急冷試片と各種熱処理試片からの抽出残渣の顕微鏡像をしめす。いずれにおいても、熱処理した試料から抽出した介在物は細かいことが認められる。

Table 2 に 5%, 8%, 18% クロム合金からの抽出介在物の X 線解析値を対比して示す。

Table 3 に、それらの結果を総括して示す。この結果から、いずれも一次生成介在物として c/a 軸比の異なる正方晶クロマイトを示していたが、熱処理することにより正方晶クロマイトは消失する一方、含有クロム量にかかわらず normal iron chromite (FeCr_2O_4) と chromic oxide (Cr_2O_3) を示すようになる。

2% クロム含有試片も同様の挙動を示す。

b) 添加剤に電解クロムを用いた場合

添加剤に電解クロムを用いるとすでにのべたように³⁵⁾ 正方晶クロマイトのほか normal iron chromite と ch-

From 18% alloy

1 000°C × 1hr-Q				800°C × 10hr-FC				1 000°C × 10hr-FC			
<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	(<i>hkl</i>)*	Cr ₂ O ₃	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	(<i>hkl</i>)***	Cr ₂ O ₃	<i>I/I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	(<i>hkl</i>)***	Cr ₂ O ₃
10	3.652		012	40	3.666		012	50	2.962		220
30	3.052	220		50	2.989	220		40	2.661		104
50	2.919	022		90	2.675		104	30	2.539	311	
30	2.663		104	70	2.539	311		100	2.523		311
100	2.567	311		60	2.488	113	110	50	2.483	113	110
10	2.526			20	2.407	222		10	2.175		113
10	2.478		110	30	2.242		006	30	2.095		400
80	2.424	113		40	2.183		113	40	1.813		024
50	2.151	400		100	2.119	400		20	1.709		422
20	2.080			40	2.026	004		50	1.672		116
20	1.992	004		40	1.820		024	40	1.641		
10	1.814		024	60	1.673		116	70	1.612	333	511
50	1.730	422		20	1.640			80	1.479		440
30	1.673	511	116	30	1.615	333		10	1.464	404	214
70	1.648			40	1.483	440		40	1.430		300
30	1.612	333		40	1.466	044	214				
20	1.537			60	1.433		300				
50	1.521	440									
20	1.480		440								

FeCr₂O₄

(*hkl*)* *c/a*=0.89 iron chromite
 (*hkl*)*** *c/a*=0.97 iron chromite

(*hkl*)*** *c/a*=0.97 iron chromite

(*hkl*)*** *c/a*=0.97 iron chromite

Table 3. Summary of X-ray diffraction of inclusions extracted from quenched and various heat-treated 5, 8, and 18% chromium alloys produced by ferro-chromium addition.

Nominal Cr%	5	8	18
Quenched	<i>c/a</i> =0.95 i.c.	<i>c/a</i> =0.95 & 0.89 i.c.	<i>c/a</i> =0.89 i.c.
1 000°C × 1hr-quenched	<i>c/a</i> =0.95 i.c. + Cr ₂ O ₃	<i>c/a</i> =0.92 & 0.97 i.c. + Cr ₂ O ₃	<i>c/a</i> =0.92 i.c. + FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃
800°C × 1hr-furnace cooled	<i>c/a</i> =0.97 i.c. + Cr ₂ O ₃	<i>c/a</i> =0.92 & 0.97 i.c. + Cr ₂ O ₃	<i>c/a</i> =0.92 i.c. + FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃
1 000°C × 10hr-furnace cooled	FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃ + <i>c/a</i> =0.97 i.c.	<i>c/a</i> =0.95 i.c. + Cr ₂ O ₃ + FeCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃
1 000°C × 60hr-furnace cooled	FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃		FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃

i.c. : iron chromite

ロム合金からの抽出介在物を 700°C 以上の高温に保持した状態で高温 X 線回折を実施した。この結果から、正方晶クロマイトが高温で FeCr₂O₄ と Cr₂O₃ に分解することがわかった。しかしながら、高温酸化の恐れが考えられたので、500°C 以下の温度における X 線回折を、合成正方晶クロマイトについて実施した。この研究から、200°C 近傍で Jahn-Teller 変態を起こすのではないかと考えられ、さらに検討中である。

γ 線エネルギーとチャンネル数の対比は、⁶⁵Zn, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co を使用しておこなった。その結果を Fig. 3 に示す。

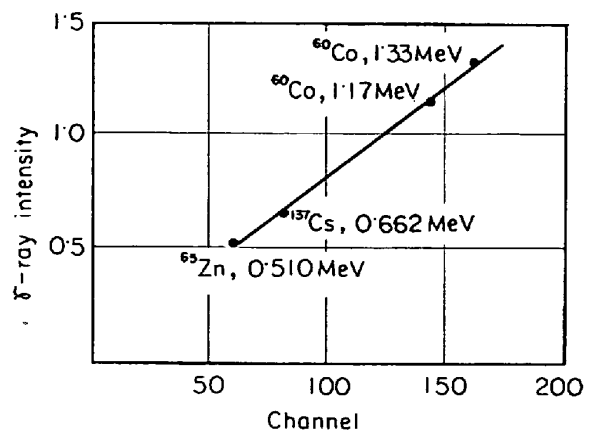


Fig. 3. Reference curve for γ-ray energy.

Table 4. X-ray diffraction of inclusions extracted from quenched and various heat-treated 5 and 18% chromium alloys produced by electrolytic chromium.

From 5% alloy quenched					1 000°C × 1hr-quenched				
I/I_0	d (Å)	(hkl)***	Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄	I/I_0	d (Å)	(hkl)***	Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄
30	2.992	220			30	2.996	220		
50	2.941	022			40	2.945	022		
100	2.541	311		311	10	2.664		104	
80	2.484	113			100	2.554	311		311
20	2.421	222			70	2.486	113		
30	2.164		113		10	2.166		113	
40	2.120	400			30	2.123	400		
20	2.095			400	10	2.047	004		
20	2.049	004			30	1.721	422		
40	1.719	422		422	20	1.691	224		
20	1.690	224	116		30	1.672		116	
80	1.628	511			50	1.629	511		
50	1.613	333		511	30	1.612	333		
40	1.578	115			40	1.578	115		511
70	1.497	440			50	1.499	440		
50	1.483			440	10	1.482			440
90	1.476	044			80	1.472	044		

*** $c/a=0.97$ iron chromite

800°C × 10hr-furnace-cooled					1 000°C × 10hr-furnace-cooled				
I/I_0	d (Å)	(hkl)***	Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄	I/I_0	d (Å)	(hkl)***	Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄
20	3.631		012		50	2.941	311		
30	2.996	220			20	2.653		104	
50	2.942	022			100	2.515			311
30	2.665		104		20	2.475		110	
100	2.547	311			20	2.409			222
50	2.521			311	20	2.394			
70	2.482	113	110		10	2.168		113	
10	2.169		113		50	2.090			400
20	2.127	400			40	2.069		202	
10	2.091			400	20	1.810		024	
20	1.813		024		50	1.707	422		422
20	1.717	422		422	40	1.672		116	
50	1.670		116		20	1.613	333		511
60	1.629	511			70	1.608			
50	1.611	333		511	10	1.495	440		
20	1.579	115	122		90	1.480			440
50	1.499	440			20	1.463		214	
30	1.480			440					
90	1.470	044	214						

*** $c/a=0.97$ iron chromite

5%クロム合金(フェロクロム添加)抽出介在物の γ 線放射経時変化の1例をFig. 4に示す。Fig. 3との対比から、照射直後の光電ピークは⁸²Brに起因することが判明した。半減期の追跡からは、標準の臭素の半減期に比べてすみやかであることがわかったが、測定時に標準臭素照射と対比した結果一致を示したことから、⁸²Brは塩化ビニル袋から誘導されたものと考えた。総括結果をFig. 5ならびにTable 7に示す。

検量線作製用代表試料の放射 γ 線量はよく一線上にのっている。8%クロム合金(フェロクロム添加)に生成する介在物は93%程度のCr₂O₃から構成されていることがわかったが残りを鉄の酸化物と考えるとFeCr₂O₄

の構成成分としてのFeO化学量論値(23.3%)と比較して、鉄の含有が非常に低いことがわかる。これに反して2~5%クロム合金(フェロクロム添加)の介在物のCr₂O₃含有量はFeCr₂O₄のそれと比較して少ないことがわかる。18%クロム合金(フェロクロム添加)介在物のCr₂O₃含有量はFeCr₂O₄と比較して多いことがあきらかになった。

これらのフェロクロム添加合金に生成する介在物と対照的なのが電解クロム添加合金である。すなわち5%ならびに18%クロム合金に生成する介在物ともにFeCr₂O₄含有Cr₂O₃化学量論値よりもCr₂O₃含有量は大である。この場合フェロクロム添加にさいして、すでにのべた不純元素の影響(とくにSiO₂)も考慮する必要がある。

From 18% alloy quenched					1 000°C×1hr-quenched				
I/I_0	d (Å)	(hkl)*	Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄	I/I_0	d (Å)	(hkl)*	Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄
40	3·658		012		40	3·655		012	
40	3·072	220			20	3·073	220		
40	2·909	022			20	2·904	022		
50	2·671		104		50	2·656		104	
100	2·596	311			70	2·590	311		
40	2·535			311	30	2·521			311
50	2·484		110		50	2·480		110	
60	2·351	113			50	2·346	113		
60	2·172	400	113		60	2·172	400	113	
20	1·937	004			40	1·820	024		
40	1·818		024		30	1·733	422		
40	1·738	422			100	1·669		116	
80	1·674		116		10	1·615			511
80	1·663	511			20	1·590	333		
20	1·611			511	20	1·576		122	
20	1·604	333			50	1·542	440		
50	1·533	440			40	1·481			440
30	1·484			440	50	1·464		214	
50	1·466		214		50	1·437	404		
80	1·447	044			50	1·429		300	

(hkl)* $c/a=0.89$ iron chromite(hkl)* $c/a=0.89$ iron chromite

800°C×10hr-furnace-cooled					1 000°C×10hr-furnace-cooled				
I/I_0	d (Å)	(hkl)*	Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄	I/I_0	d (Å)	FeCr ₂ O ₄	Cr ₂ O ₃	
40	3·666		012		50	3·627		012	
30	3·101	220			20	2·965	220		
30	2·869	022			80	2·660		104	
50	2·670		104		30	2·526	311		
70	2·604	311			70	2·483		110	
10	2·532			311	50	2·172		113	
50	2·485		110		10	2·096	400		
70	2·352	113			10	2·044		202	
50	2·185	400	113		50	1·813		024	
20	1·815				100	1·671		116	
20	1·734	422	024		20	1·612	511		
100	1·673	511	116		20	1·578		122	
10	1·618	333			20	1·481	400		
10	1·578		122		50	1·469		214	
50	1·552	440			70	1·432		300	
10	1·479			400					
20	1·464		214						
70	1·430	404	300						

 $c/a=0.89$ iron chromite

Table 5. Summary of X-ray diffraction analysis results of inclusions extracted from quenched and various heat-treated 5 and 18% chromium alloys produced by electrolytic chromium additions.

Nominal Cr %	5	18
Quenched	$c/a=0.97$ i.c. + FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃	$c/a=0.89$ i.c. + Cr ₂ O ₃ + FeCr ₂ O ₄
1 000°C×1hr-quenched	$c/a=0.97$ i.c. + FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃	$c/a=0.89$ i.c. + Cr ₂ O ₃ + FeCr ₂ O ₄
800°C×10hr-furnace-cooled	$c/a=0.97$ i.c. + FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃	$c/a=0.89$ i.c. + Cr ₂ O ₃ + FeCr ₂ O ₄
1 000°C×10hr-furnace-cooled	$c/a=0.97$ i.c. + FeCr ₂ O ₄ + Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ + FeCr ₂ O ₄

Table 6. X-ray results of inclusions, extracted from 18 and 65%Cr alloys, heat-treated at 1000°C for 1hr.

d (Å)	Inclusion, 65%Cr alloy	Inclusion, 18%Cr alloy	Cr_2O_3	$FeCr_2O_4$	α -Cr
	heat-treated	heat-treated			
	2.660	2.959		2.972	
	2.477	2.654	2.666	2.531	
	2.172	2.527	2.480		2.246
	2.034	2.472		2.096	
	1.810	2.167	2.176		2.041
	1.669	2.101	2.048	1.711	
	1.578	1.812	1.815	1.613	
	1.463	1.713	1.672	1.480	
	1.431	1.671	1.579		1.442
		1.619	1.465		
		1.488			
		1.464			
		1.431			

Table 7. Activation analysis results.

Sample	γ -ray abundance/ min life time	Cr_2O_3 content
Cr-1 mg	12562+65	100(%)
Cr-0.3 mg	3819+42	100
$FeCr_2O_4$	5525+53	67.7
F*-8**~1***	7867+74	93.4
P*-18-1	6865+65	83.2
P-5-1	6436+58	77.4
F-18-1	6134+56	74.5
F-5-5	3533+79	47.5
F-5-4	4870+57	59.9
F-5-3	4733+60	56.9
F-5-1	2836+38	38.0
F-2-1	3071+54	40.2
F-18-3	2883+50	39.4
F-18-4	1763+37	25.6

F* and P* represent ferro-chromium and electrolytic chromium additions

8**, 18.5 and 2 represent chromium content in alloys

1***, 3, 4 and 5 represent quenched and heat-treated to

1100°C×10, 800°C×10 and 1000°C×60hr.

合金を熱処理した場合に生成する介在物の Cr_2O_3 含有量は 5% のクロム合金(フェロクロム添加)においては、急冷合金に生成する介在物と比較して増加するが、逆に 18% クロム合金(フェロクロム添加)において減少することがわかった。

介在物のクロム含有量の結果は、高橋、小島、坂尾、佐野¹³⁾の XMA 結果と傾向として一致している。

メスバウアー共鳴吸収について

Fig. 6 に代表試料としての立方晶クロマイトならびに $c/a=0.95$ (人工合成物¹⁴⁾ならびに 5% クロム合金生成介在物)と $c/a=0.89$ (人工合成物¹²⁾についての吸収曲線をしめす。Table 8 に isomer shift δ と quadrupole

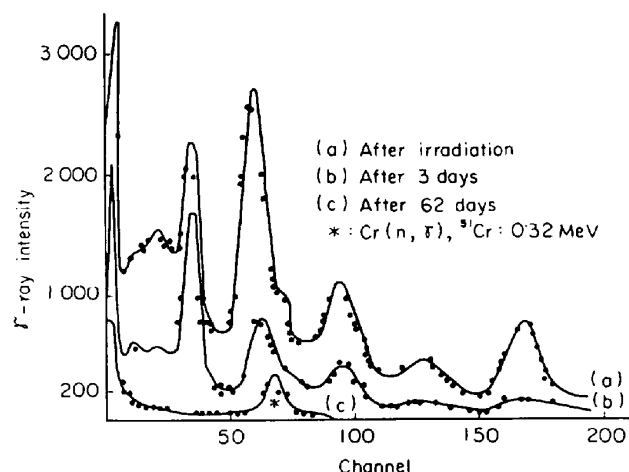


Fig. 4. Decaying γ -ray curve obtained by the use of inclusions extracted from 5%Cr alloy and irradiated.

splitting ΔE を¹⁴⁾標準物の値と対比して示した。この結果から、立方晶クロマイトに関する δ は Fe^{2+} の状態を示しているものと考えられる。正方晶度 (c/a) が 1 より背離するにしたがつて、 ΔE が増加することがわかった。

X線 K_{α} シフトについて

Table 9 に立方晶ならびに正方晶クロマイトの鉄ならびにクロムの反射角度を、標準としての金属鉄、金属クロム、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $(Fe-Cr)_2O_3$ と比較してしめす。Fe K_{α} については、化合物の X 線波長が金属鉄のそれよりも低波長側にシフトすることがわかる。一方 Cr K_{α} については、金属クロムの X 線波長よりも化合物の場合には長波長側にシフトすることがわかる。Cr K_{α} のシフトは、クロマイトの正方晶度 (c/a) が 1 よりも背離するにともなつて大きくなることがわかる。

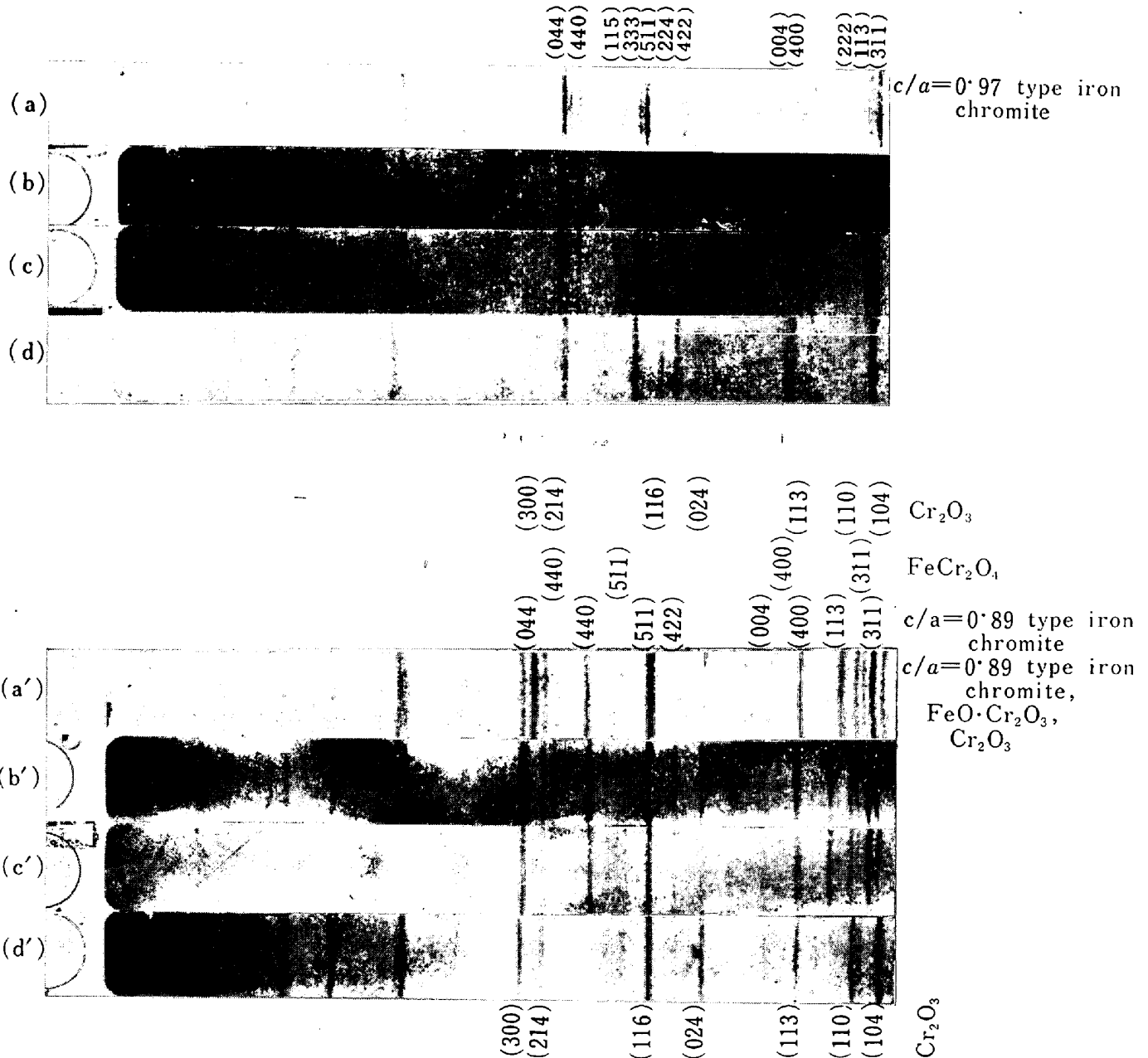


Photo. 3. Variation of the diffraction patterns of inclusions extracted from 5 and 18% chromium alloy heat-treated.

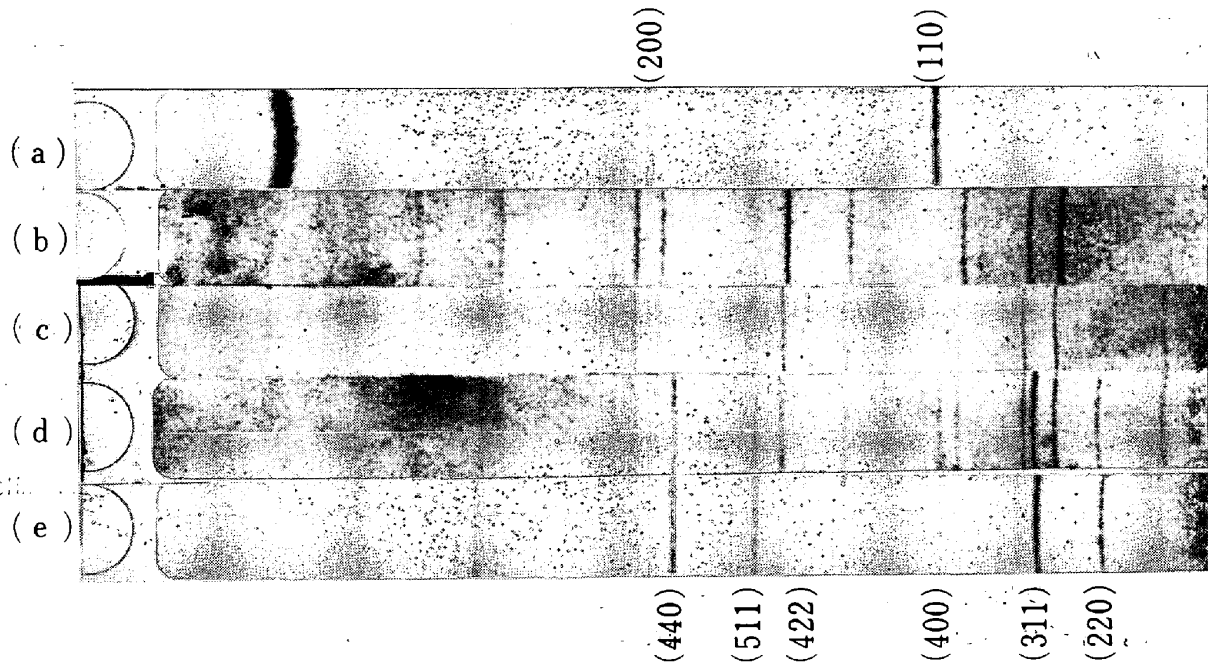
Fig. 7 に、立方晶ならびに正方晶クロマイトと Cr_2O_3 の透過近赤外吸収結果を示すが、クロマイトを構成する Cr 原子価決定のための系統的な結果を得ることができない。

Fig. 8 に、Jahn-Teller 効果がクロマイトの正方晶化に寄与しているかどうかを判定するための資料として、合成クロマイトの格子定数-構成成分比を対比して示す。これから、クロマイトの立方晶-正方晶変化にさいして、容積不変が保たれていることがわかる。

4. 考 察

鉄-クロム合金に生成する酸化物型介在物に関する研究は 1933 年から多数の研究者により行なわれてきた。

平衡論的研究の立場から、H. M. CHEN and J. CHIPMAN より行なわれた報告¹⁵⁾では、鉄-クロム合金をクロマイトならびに酸化クロムルツボで平衡させ、一定の H_2-H_2O 混合ガスのもとで生成した酸化物相を X 線回折した。これらの解析値の信頼度はかなり薄い、クロム含量が 5.5% 以下の合金ではクロマイトが、それ以上で



(a) Metallic chromium
 (b) Heat-treated residue extracted from 65% Cr alloy
 (c) Standard Cr_2O_3
 (d) Heat-treated residue extracted from 18% Cr steel
 (e) Standard FeCr_2O_4

Photo. 4. X-ray diffraction patterns of extracted residues, heat-treated at 1000°C and 1 hr holded, in comparison with standard FeCr_2O_4 and Cr_2O_3 .

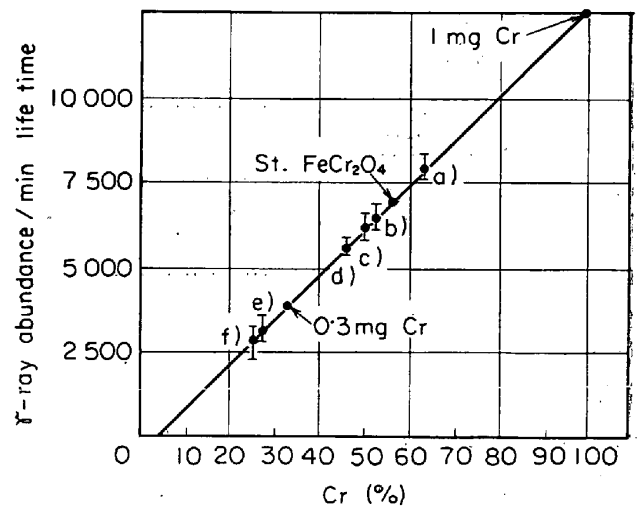
Table 8. Mössbauer parameters.

Sample	Isomer shift (d mm/sec)	Peak separation (Δ mm/sec)
FeCr_2O_4	0.957	0.0
$c/a=0.98^*$	0.913	1.23
$c/a=0.96^*$	0.892	2.04
$c/a=0.95^*$	0.913	2.25
$c/a=0.90^*$	0.913	2.37

* Illustrates tetragonal chromite

Table 9. Asymmetry index, half-width and peak shift of CrK_α doublet.

Specimen	α_5	H_W (mm)	(deg.)	P_s (deg.)
$c/a=0.90$	1.14	27.5	0.6875	-0.05
$c/a=0.95$	1.14	27.5	0.6875	-0.05
$c/a=0.96$	1.09	27.5	0.6875	-0.04
$c/a=0.98$	1.06	27.5	0.6875	-0.03
$c/a=0.98$	1.08	27.5	0.6875	-0.03
FeCr_2O_4	1.05	27.3	0.6825	-0.03
Cr_2O_3	1.05	26.3	0.6575	-0.01
$(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$	1.04	26.0	0.6500	-0.01
Cr	1.01	25.6	0.6400	-0.00



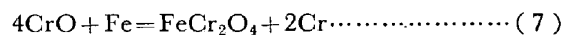
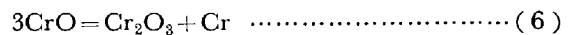
a) Inclusion from 18% Cr alloy (ferro-chromium addition)
 b) " 18% " (electrolytic Cr addition)
 c) " 5% " (")
 d) " 18% " (ferro-chromium addition)
 e) " 2% " (")
 f) " 5% " (")

Fig. 5. Cr contents in inclusion formed in various iron-chromium alloys.

は Cr_2O_3 が平衡するものと考えた。

C. E. SIMS, H. A. SALLER, and F. W. BOULGER は¹⁶⁾ 1949 年までの研究を整理し, CrO なる酸化物が安定相として存在し, つぎの分解式によりクロマイトと Cr_2O_3

が生成されると考えた。



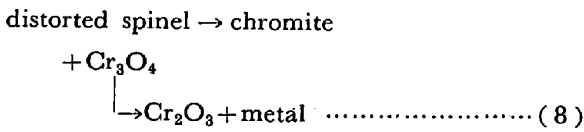
B. V. LINCHEVSKIJ と A. M. SAMARIN は¹⁷⁾, 2~3%

クロム合金に生ずる酸化膜はchromiteのスピネル型を示すが 30% クロム合金では Cr_2O_3 の結晶型を認め、CrOは確認することができなかつたとのべている。

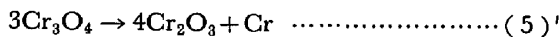
現在、最も信頼され学術書にも引用されている D. C. HILTY, W. D. FORGENG, and R. L. FOLKMAN の研究によると²¹⁾、合金のクロム含量が 2.5~3%以下の場合 chromite が、2.5~3-8~9% クロムの間では distorted spinel が、そして8~9%以上では Cr_3O_4 が生成することになる。

クロマイトは、 $FeCr_2O_4$ と Fe_3O_4 の固溶体からなるものと考えられ、その格子定数は、 $a_0=8.23\sim 8.30\text{\AA}$ になる。

distorted spinel はクロマイトと Cr_3O_4 の中間組成のものとしている。その格子定数は $a_0=8.39\sim 8.48\text{\AA}$ となる面心正方晶 ($c/a=0.98\sim 0.95$) であり、加熱にさいしては次式によつて Cr_2O_3 とメタルに分解するとした。



Cr_3O_4 は、格子定数 $a_0=8.64\sim 8.72\text{\AA}$ を示す面心正方晶 ($c/a=0.88\sim 0.86$) であり、加熱にさいしては、次式によつて Cr_2O_3 とメタルに分解する。



この結果に基づいて、M. HANSEN の¹⁶⁾状態図中のFe-Cr系に関するうちの一部が作製されている。

A. HOFFMANN は¹⁹⁾、FeO- Cr_2O_3 系状態図の作製を試みたが、依然として、正方晶の生成する領域については推定にとどまつている。また著者と北村²⁰⁾ならびに鷹野¹²⁾による正方晶クロマイトの人工合成研究から考慮してみても、A. HOFFMANN の合成成功報告は疑わしいものである。

A. MUAN and T. KATURA の FeO- Cr_2O_3 系状態図作製も実験温度が 1300°C であり、正方晶に関してはのべられていない²¹⁾。

足立・岩本による鉄-クロム合金のクロム添加量と生成する酸化物型介在物の格子定数の対比から、つぎのことがわかつた²²⁾。クロム添加量増大に伴つて生成介在物の格子定数 a_0 がしだいに増大する一方、格子定数 c_0 が

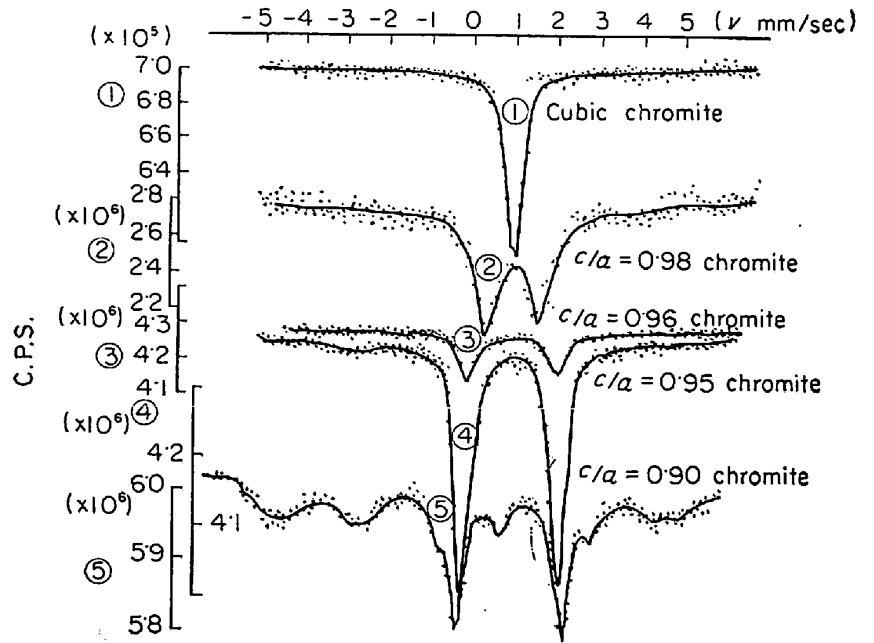


Fig. 6. Mössbauer spectra.

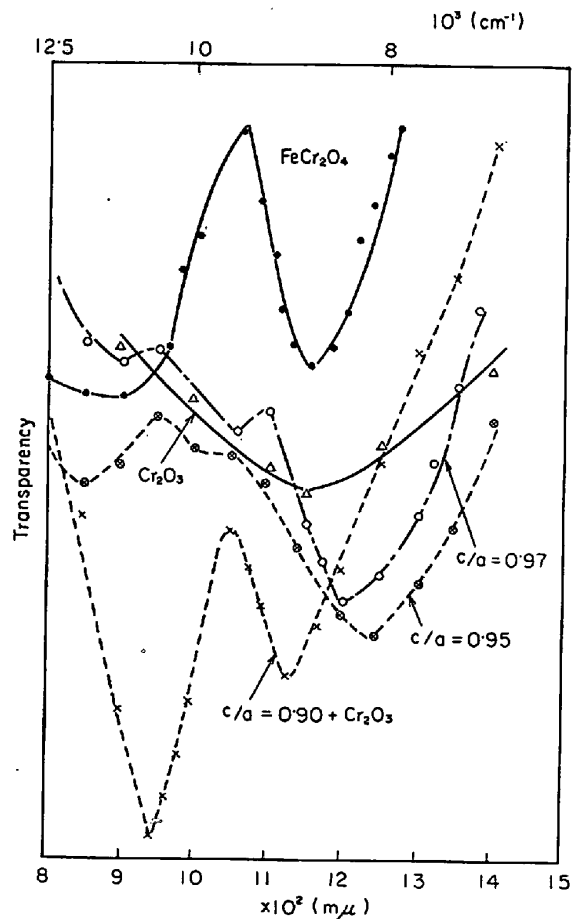


Fig. 7. Near-infrared absorption results.

減少するが、この傾向はクロム添加量 5%以下の領域と 13%以上の領域に二大別できた。このことは、双方の領域における生成介在物の格子定数とクロム添加量の関係

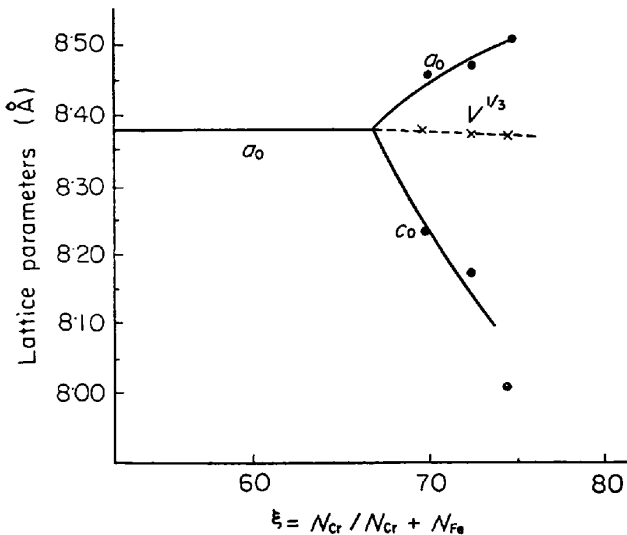


Fig. 8. Variation of lattice parameter with ξ .

が直線的になることを意味する。

さらに、著者と鷹野による合成クロマイトの研究から、立方晶から $c/a=0.90$ の正方晶まで、連続的に作成可能となった¹²⁾。

以上の事実は、HILTY, et al. のいう³⁾ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 固溶体, distorted spinel, Cr_3O_4 のようなクロム添加量に伴う介在物の形態変化に対して疑問を投げかけるものである。

著者と上田による⁴⁾、鉄-クロム合金生成介在物の冷却凝固速度による変化研究からも、正方晶クロマイトの構成成分として FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 を考えることが妥当であることがわかった。

本研究において、鉄-クロム合金に生成する一次介在物が後熱処理をこうむる場合、 FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 に分解することが判明したが、一次介在物がゆるやかな冷却を受ける場合の分解結果と一致するものである。

この結果は、抽出介在物の熱分解結果とも一致するものである。

以上のことから、鉄-クロム合金に生成する正方晶クロマイトの構成成分として、 FeCr_2O_4 と Cr_2O_3 の相互固溶性を考えるのが妥当と思われる。

しかしながら、スピネル型酸化物の多くのものがある温度以下で立方晶から、これより対称性の低い結晶系を持った結晶構造になる Jahn-Teller 効果が知られている。すなわち、エネルギー準位に縮退があるときに、さらに対称性の低い周囲の電場、結晶場により準位の縮退をとり、全体としてエネルギーを下げる効果である。本系の酸化物に関係あるものには、FRANCOMB の¹⁰⁾ 研究したマグネタイトと鉄クロマイトの固溶体 $\text{FeFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ が液体窒素温度で斜方晶系に属する結晶構造をもつ

といわれた。しかしながら、転移点が 1000°C 近傍になるものとしては、 $\text{Mn Mn}_2\text{O}_4$ と $\text{Zn Mn}_2\text{O}_4$ の 2 種しか知られておらず、普通転移点は低温である。したがって、鉄-クロム合金に生成する正方晶クロマイトのように高温で生ずる場合に Jahn-Teller 効果が寄与しているかどうか疑問である。しかしながら、転移点が不明であるから、正方晶クロマイトが温度の高い状態で結晶構造の変化があるかどうか検討する必要がある。高温 X 線解析を実施した。この結果にしたがうと、正方晶クロマイトが分解することが認められた。その上、抽出介在物の熱処理結果と一致することがわかった。さらに詳しい検討が必要であるが、Jahn-Teller 効果がクロマイトの正方晶化に寄与しないようにみえる。しかしながら、この実験はつぎの 3 点の考慮から、再実施された。

① 高温 X 線撮影装置そのものが、完全に酸化を防ぐほど気密(ガスタイト)でない。とくに 700°C 以上の高温実験では、とくに酸化の危険性がある。

② Fig. 8 に示す組成-格子定数変化図から、立方晶-正方晶転移にさいしても、容積一定が保証され、大西、今西の $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ の実験結果²³⁾ と対比するとよく一致し、Jahn-Teller 効果を意味するものと考えられる。これは著者と金山の MgCr_2O_4 に関する結果²⁴⁾ と一致する。

③ 著者と鷹野¹²⁾、著者と鷹野・金山²⁵⁾ の研究結果からも、 Cr^{2+} の状態が考えられることと、DUNITZ and ORGEL²⁶⁾ の定性的な予想 (Table 10) から、Jahn-Teller 効果を考える必要がある。

再検討の結果、 200°C 近傍まででは、正方晶クロマイト試片の酸化の危険性は少ないことがわかった。

従来、承認されている生成酸化物について考察を下してみる。

- a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 固溶体
- b) $\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-Cr}_3\text{O}_4$ 固溶体 (distorted spinel と呼ばれている)
- c) Cr_3O_4

a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 固溶体について

従来の 2, 3 の研究に従うと、低クロム合金に生成する介在物は、化学分析から、 FeCr_2O_4 の含有鉄分化学量論値よりも鉄含有量が大きいと考えられている。その結果、結晶系が同型であるスピネルの $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 固溶体であると考えたのは当然であろう。

この点の検討に関して、鉄-クロム合金に生成する介在物の分析値と格子定数を知ることが必要となる。

前者の情報に関する介在物の放射化分析結果からは、従来の研究者の化学分析の報告と一致して、 FeCr_2O_4 含

Table 10. Configuration of Jahn-Teller distortion.

No of <i>d</i> -electrons	Octahedral		Tetrahedral	
	Configura-tion	Distortion	Configura-tion	Distortion
1	(t_{2g})	<i>a</i>	(e)	<i>a</i>
2	$(t_{2g})^2$	<i>a</i>	$(e)^2$	<i>a</i>
3	$(t_{2g})^3$	<i>o</i>	$(e)^2(t_2)$	<i>b</i>
4	$(t_{2g})^3(e_g)$	<i>b</i>	$(e)^2(t_2)^2$	<i>c</i>
5	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	<i>o</i>	$(e)^2(t_2)^3$	<i>a</i>
6	$(t_{2g})^4(e_g)$	<i>a</i>	$(e)^2(t_2)^3$	<i>a</i>
7	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	<i>a</i>	$(e)^4(t_2)^3$	<i>o</i>
8	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	<i>o</i>	$(e)^4(t_2)^4$	<i>b</i>
9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	<i>b</i>	$(e)^4(t_2)^5$	<i>c</i>

a : small distortion *b* : large distortion, $c/a > 1$
d : large distortion, $c/a < 1$ *o* : zero distortion

有鉄量よりも大であることが判明した。これのメスバウアー共鳴結果からは、介在物構成鉄原子が3価の形で存在することは証明できなかつた。しかしこの点については、人工的に作製したウスタイトに関して、その欠損構造のために3価の鉄が存在すると一般に承認されているにもかかわらずメスバウアー共鳴結果からはその確認がむずかしいこととよく一致するものである。

事実、従来提供された *M. J. ROSSITER* の $FeCr_2O_4$ に関するメスバウアー共鳴結果からは、非常にブロードなスペクトルが与えられ、その考察に試料の作製法が悪くて、未反応物質がふくまれているのであろうとのべられている。また *H. B. MATHUR, A. P. B. SINHA* と *C. M. YAGNIK*²⁸⁾ の $FeCr_2O_4$ に関する報告結果も非常にブロードな結果を示している。これらの諸結果からは、 $FeCr_2O_4$ 構成鉄原子価についてうんぬんできないものとする。われわれの $FeCr_2O_4$ に関するメスバウアー共鳴結果はシャープであり、その isomer shift 値からは Fe^{2+} から成り立つものと考えられる。なおこの事実から、低クロム合金に生成する介在物が $Fe_3O_4-FeCr_2O_4$ 固溶体から成り立つとの *D. C. HILTY* らの説³⁾ が正しいか、あるいは $FeCr_2O_4-(Fe \cdot Cr)_2O_3$ 固溶体から成り立つかはあきらめかねない。

低クロム合金に生成する介在物の格子定数の結果からその生成機構を考察してみる。*D. C. HILTY* らの測定値は ($a_0 = 8.28 \sim 8.30 \text{ \AA}$) のように低値ゆえ、問題にならないが、従来発表されたただ一例の $Fe_3O_4-FeCr_2O_4$ 固溶体に関する格子定数¹⁰⁾ と比較してみた場合、 $Fe_3O_4-FeCr_2O_4$ 固溶体から介在物が成り立つとすると、標準 $FeCr_2O_4$ の格子定数約 8.38 \AA よりも高い値を有さねばならず、われわれの立方晶クロマイトにおいては、そのような高い格子定数のものを認めていない結果と相反する。このことは低クロム合金に生成する介在物を $Fe_3O_4-FeCr_2O_4$ 固溶体から成り立つと見なすことができない

ことを意味しよう。 $FeCr_2O_4-(Fe \cdot Cr)_2O_3$ の相互固溶についてなお検討を必要とする。

b) $FeCr_2O_4-Cr_3O_4$ 固溶体について

D. C. HILTY らの研究にしたがうと、3%以上のクロム含有合金には $FeCr_2O_4$ と Cr_3O_4 の中間生成物である distorted spinel ($a = 8.39 \sim 8.48 \text{ \AA}$) が生成される。この生成領域に関しては、クロム添加量-溶解酸素量対比曲線から顕著に認められるとしてきたが、最近の坂尾・佐野・小島³⁰⁾あるいは森田・足立・山本³¹⁾らの平衡研究結果からはこのような傾向を認めていない。われわれのクロム量-介在物格子定数対比図にしたがえば、立方晶-正方晶クロマイト ($c/a = 1 \sim 0.95$) まで連続的であることがわかる。さらにわれわれと北村²⁰⁾、鷹野¹²⁾による合成研究からも、以前に名づけられた distorted spinel はたんに立方晶クロマイトから連続的に変化したものにすぎないことを確認した。

D. C. HILTY らは³²⁾ distorted spinel が熱分解にさいして $FeCr_2O_4$ と Cr_2O_3 とメタルになることから、そのものを $FeCr_2O_4$ と Cr_3O_4 の組み合わせから成り立つものと考えてきた。われわれの2%ならびに5%クロム合金の熱処理結果から、あるいは5%クロム合金の抽出介在物の熱処理結果からは、正方晶クロマイトが $FeCr_2O_4$ と Cr_2O_3 に分解することをあきらかにしてきたが、メタルの出現については確認できなかつた。この点に関しては、次項の Cr_3O_4 に関する考察と組み合わせる必要がある。

c) Cr_3O_4 について

高クロム合金に生成するとされている Cr_3O_4 は、つぎの結果から決定したものである。熱分解にさいして、 Cr_2O_3 とメタルになり、金属滴が介在物中に認められることと抽出介在物の元素分析結果から Cr_3O_4 なる組成を有しているとしたのである。

以上の考え方に対して考察を下してみる。熱分解挙動からみても、著者の $c/a = 0.89$ 正方晶クロマイトが熱分解の結果 $FeCr_2O_4$ と Cr_2O_3 を示したが、 Cr_3O_4 の分解式からは $FeCr_2O_4$ の出現を説明づけえない。 $c/a = 0.86$ 正方晶クロマイトの熱分解の場合、 $FeCr_2O_4$ の出現は認められなかつたがわれわれの解釈では $FeCr_2O_4$ のクロマイト正方晶化への寄与が少ないものと考えた。

従来の研究者の認めた金属滴の出現については、著者と鷹野による正方晶クロマイト合成研究から、 $c/a = 0.95$ の軸比にまで $(Fe \cdot Cr)_2O_3$ を還元してゆくと金属鉄が析出することを認めており¹²⁾、メスバウアー共鳴結果からも金属鉄の析出を証明している。したがって以前に認められた金属滴が純クロムであるとの証明を従来の研究者

がしているかどうかは疑問となる。この点については、

A. HOFFMANN も¹⁹⁾疑問をのべている。

以上の考察から、 Cr_2O_3 の存在に疑問を投げかけるものであるが、つぎの研究として実施した X 線 K_α のシフトからみた結晶場の構成についてのべてみる。

鉄化合物の K 放射 X 線波長に関しては、田中・奥野³¹⁾により詳細に検討が下された。この結果にしたがえば、化合物構成鉄原子の原子価の変化に対する放射 K_α X 線のシフト量は少ないことがわかったが、研究者によつては、線の幅に影響を与えるものとのべている。

クロム化合物の K 放射 X 線波長シフトに関しては、数多くの研究がある。田中・奥野³³⁾は K_{α_1} 線が高い原子価の場合に化学結合により影響を受けたとのべ、将来の研究として興味深いものとした。その後、A. MEISEL, W. NEFEDOW³⁴⁾により、また A. Z. MEN'SHIKOV ら³⁵⁾により、さらに A. MEISEL, TO BA TRONG³⁶⁾によつて詳細に述べられてきた。MEN'SHIKOV らの研究は K_β 線あるいは L 線を用いたので割愛するが、A. MEISEL らの結果と本研究結果と対比して検討してみる。彼らは K_α doublet 幅と K_{α_1} ならびに K_{α_2} 線のシフト研究から、つぎのような結論を下している。

① K_α doublet 幅に関しては、 Cr^{3+} の場合よりも Cr^{2+} の場合*の幅の増加は大である。

② K_{α_1} 線に関しては、 Cr^{2+} 化合物の場合短波長側に Cr^{3+} 化合物の場合長波長側にシフトする。

著者の得た K_α 線シフトについて考察を下してみると構成鉄原子に関しては、クロマイトの正方晶化の変化に伴う鉄 K_α 線シフトの顕著な変化は認められなかつた。構成クロム原子に関しては、標準金属クロム K_α doublet 線波長に比して、 Cr_2O_3 、立方晶ならびに正方晶クロマイトと共に長波長側にシフトすることがわかつた。そしてそのシフト量はクロマイトの正方晶度に比例して大となり、この結果を A. MEISEL, TO BA TRONG の結果と³⁶⁾対比すれば、イオン結晶を Cr^{2+} の例として採用しているのが妥当かどうか不明であるが（この点に関しては、吸収スペクトルの研究における標準 Cr^{2+} についても問題である。）、 K_{α_2} - K_{α_1} なる定義を doublet シフトとみなすと、その挙動は Cr^{2+} の結果と一致する。

しかしながら、放射 X 線波長シフトの原因としてクロム原子の valence electron を、結晶を構成する他の原子と共有することにより、クロム原子内部のレベルでの電子密度の再分布が生ずる場合の影響についても考察を必要としよう。この考え方は、正方晶クロマイトのメスバ

ウアー共鳴結果の解釈にも必要となる。

一般に FeCr_2O_4 は quadrupole splitting を示したとしてもわずかであるか、全然示さないものとされている。すなわち四配位位置の鉄が縮退を解かないことによる。もし正方晶クロマイトが $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}\cdot\text{Cr}^{4+}]\text{O}_4$ の結晶構造を有するものならば、四配位と六配位位置の Fe^{2+} イオンは大きい電場勾配を有するために大きい quadrupole splitting を示すものと考えられる。この説明としては、六配位位置での陽イオンの配列の randomness に基づき non-cubic へと導かれる結果と考えられる。この場合、もちろん各四配位原子の回りをとりまく 12 の六配位原子が異種のために non-cubic となり quadrupole splitting を示す。またその Δ が正方晶度が大きくなるにつれて、大きくなるのは構成原子の電荷の不一致の増大に帰することができよう。正方晶クロマイトの構造を $[\text{Fe}^{2+}\cdot\text{Cr}^{2+}][\text{Cr}^{3+}\cdot\text{Cr}^{3+}]\text{O}_4$ と考える四配位位置での原子置換によりその置換量に応じて quadrupole splitting が大になるかどうかは、そのような例が認められていないのでいまだ確実でない。著者と鷹野による研究から、正方晶クロマイトが FeCr_2O_4 化学量論値よりも大きいクロム含有量を必要とすることがわかりその電気的中性の見地から四配位位置 Fe^{2+} への Cr^{2+} 置換を承認しなければならぬような結果を示しているが、なお今後の検討を必要としよう。

結晶場理論にしたがえば、種々の遷移金属イオンの配位型の D_q が計算できる。これから Cr^{2+} の四配位ならびに六配位位置の占有から生ずる近赤外吸収結果の相違を知ることができる。しかしながら、本研究結果からはあきらかにされなかつた。反射ならびに吸収の実験ができる装置の使用が望まれる。

5. 総 括

鉄-クロム合金に生成するクロマイトは、添加クロム量に応じて種々の正方晶度を示す。このことは結晶学的に興味深い。また工業的には、介在物として出現するクロマイトは圧延にさいして有害な働きを示す。

以上の観点から、クロマイトの生成挙動をあきらかにすることが必要である。

本論文において、各種クロム含有合金からの抽出介在物の熱処理分解挙動をまず取り扱い、つづいて放射化分析から構成クロム量を決定し鉄-クロム化学量論値からのずれを調べた。さらに化合物結晶場の非対称性をメスバウアー共鳴から追求し、X 線ピークシフトあるいは近赤外吸収研究から、クロマイト構成元素の原子価ならびに格子占有位置を決定しようとした。得られた結果はつ

* この場合の結晶として $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、また $\text{CrCH}_2\text{OHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$ を使用

ぎのようである。

1) 正方晶クロマイトは、熱処理により立方晶クロマイトと Cr_2O_3 に分解することがあきらかになった。ただし、その実験時の平衡酸素分圧に関する理解なしに、その分解生成物の両者を正方晶クロマイト構成体とかんたんに結論をくだすことはむずかしい。

2) 正方晶クロマイトを構成するクロム量は、立方晶クロマイトのクロム量よりも過剰であると考えられる。しかしながら、合金を熱処理することにより、母地-介在物間の元素移動の可能性があきらかにされた。

3) 正方晶クロマイトに関して、Jahn-Teller 効果が寄与しているかどうかを決定するために、高温X線解析を実施したが、実験時の平衡酸素分圧、適用温度から明確な結論を引き出すのになお一層正確な実験を必要とするが、かなり低温に変態があるようである。

4) メスバウアー共鳴実験から、正方晶クロマイトは結晶場の非対称性を示し、その程度はその正方晶度に依存することが判明した。

5) X線ピークシフト研究から、 Cr^{2+} の状態を承認しても良いが、近赤外吸収研究からは、その結論を明白にできなかった。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、八幡製鉄(株)に種々の便宜をいただきましたことを紙面を借り感謝いたします。熱分解研究にさいしてご協力をいただいた川崎製鉄・四十万小二工学修士、メスバウアー実験にさいしての京都大学原子炉実験所・前田豊博士、また放射化分析は日本原子力研究所共同利用によりましたことをあわせて御礼申し上げます。

文 献

- 1) たとえば "Electric Furnace Proceedings", vol. 18, AIME, (1960) N. Y. p. 344
- 2) 足立・岩本: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 2302
- 3) D. C. HILTY, W. D. FORGENG, and R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 203(1955), p. 253
- 4) 足立・岩本・上田: 日本金属学会誌, 29(1965), p. 691
- 5) D. F. COVELL: Anal. Chem., 31 (1959), p. 1785
- 6) H. J. M. BOWEN and D. GIBBON: "Radioactivation Analysis", (1963) [Clarendon Press] Oxford
- 7) Y. MAEDA: J. Phys. Soc. Japan
- 8) 足立・岩本・上田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1867
- 9) 宮原: 物性, 6 (1965), p. 99
- 10) M. H. FRANCOMBE: J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957), p. 37
- 11) M. TANAKA, T. TOKORO, and Y. AIYAMA: J. Phys. Soc. Japan, 21(1966), p. 255
- 12) 岩本・鷹野・足立: 鉄と鋼,
- 13) 高橋・小島・坂尾・佐野: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1465
- 14) G. K. WERTHEIM: "Mössbauer Effect: principles and Applications: (1965), p. 62, 2nd ed. [Acad. Press] New York
- 15) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 16) C. E. SIMS, H. A. SALLER, and F. W. BOULGER: Trans. Met. Soc. AIME, 185 (1949), p. 814
- 17) B. W. LINCHEVSKIJ and A. M. SAMARIN: Izvestiya Akademicheskikh Nauk SSSR Otdel Tekhnicheskikh Nauk., (1953), p. 691
- 18) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., (1958), [McGraw-Hill] New York
- 19) A. HOFFMANN: Arch Eisenhüttenw., 36(1965), p. 155
- 20) 足立・岩本・北村: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 544
- 21) A. MUAN and T. KATSURA: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 74
- 22) A. ADACHI and N. IWAMOTO: Trans. ISIJ, 6 (1966), p. 188
- 23) H. ONISHI and T. TERANISHI: J. Phys. Soc. Japan, 16 (1961), p. 35
- 24) 岩本・金山・足立: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 519
- 25) 岩本・鷹野・金山・足立: 鉄と鋼
- 26) I. D. DUNITZ and L. E. ORGEL: J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957), p. 20
- 27) M. J. ROSSITER: ibid., 26 (1965), p. 775
- 28) H. B. MATHUR, A.P.B. SINHA, and C. M. YOGNIK: Solid State Commun., 3 (1966), p. 401
- 29) L. R. WALKER, G. K. WERTHEIM, and V. JACCARINO: Phys. Rev. Letters, 6 (1961), p. 98
- 30) 坂尾・佐野・小島: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 321
- 31) 森田・足立・山本・高木・上田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 37
- 32) S. TANAKA and G. OKUNO: Japan J. Phys., 9 (1934), p. 75
- 33) S. TANAKA and G. OKUNO: Proc. Phys. Math. Soc. Japan, 17 (1935), p. 540
- 34) A. MEISEL and W. NEFEDOW: Z. Physik., Chem., 219(1962), p. 194
- 35) A. Z. MENSHIKOV and S. A. NEMONOV: Phys. of Metals and Metalloy, 14(1962), p. 23
- 36) A. MEISEL and TO BA TRONG: J. Prak. Chem., 29 (1965), p. 192