

技 術 資 料

UDC 620.192.45 : 669.046.552

鋼中脱酸生成物に関する構造上の諸問題*

岩 本 信 也**

Structural Problems of the Deoxidation Products in Steel

Nobuya IWAMOTO

1. 結 言

非金属介在物は、鋼の製造にさいして原料・燃料からの不純物、ガス成分（すなわち、酸素・窒素・水素をふくめて）の溶解、吸着による導入があるから必ず出現する。われわれが特殊な精錬方法を用い、非金属介在物を除去しやすい形態の化合物の形に変えたとしても、完全に皆無とすることは不可能である。

最近分散強化鋼として、非金属介在物は、それを鋼の内部に均一分散させて、その強化を計るという点で応用されているが、普通一般に非金属介在物は鋼の性質に悪影響を与え、とくに軸受鋼の場合、疲労強度に重大なる影響を有することから、鋼の製造にさいして極小化されるべきものである。

清浄鋼に関する会議が以前より引続いて行なわれており、とくに 1970 年 6 月に開催されたハンガリーの会議では以前の会議¹⁾と色彩が異なり、脱酸の動力学的検討から、非金属介在物の組成と浮上速度の関係、複合脱酸剤の追及が議題にのぼっている²⁾。

エレクトロ・スラグ処理法³⁾ ⁶⁾ や新しい造滓剤⁷⁾⁸⁾ への指向と合わせて、単純な脱酸生成物から複雑な組成のものに関する状態分析の実施が必要である。このことは、非金属介在物の研究からみるとあまり役立たないようにみえるが、かえって複合脱酸に関する有益な指針を与えるものと考えられる。以前、丹羽により非金属介在物の成因ならびに挙動に関する一つの研究指針として、5 項目の研究の必要性がのべられたが⁹⁾、この中の (1) 脱酸、脱硫などの介在物生成反応 (2) 反応生成物の挙動の項に重点を置いて、本講で取扱つてみた。

2. 非金属介在物同定に関するあゆみ

まず、非金属介在物の研究方法の進展についてふれてみる。我々にとって非金属介在物を試験供試剤から、なんらかの手段により損傷することなく安全に、物理的・化学的方法を用いて取出し得るかということが、研究の第一関門となる。

2.1 非金属介在物抽出法

1820 年代から、各種の酸を用いて、炭化物を鋼から取り出すことが報告され¹⁰⁾、その後酸化物、窒化物も取り出されることが認められた¹¹⁾。

その後、沃素、臭素、塩素が抽出剤として広く用いられるようになった^{12)~23)}。

電解抽出法は、1897 年に用いられ²⁴⁾²⁵⁾、電解液も硫酸亜鉛や硫酸第 2 鉄水溶液が使用された。さらに酸アルコール溶液²⁶⁾、塩化カリ-硫酸第 2 鉄水溶液²⁷⁾も使用された。しかしながら、抽出物と鉄の水酸化物が混ざるので容器の改良が行なわれるようになる一方、臭化カリウム-蓚酸ソーダ水溶液の応用が始まった²⁸⁾。さらに、陽極、陰極の間に半透膜が置かれ²⁹⁾、現在の電解槽、電解液の基礎が確立された。電解液の一覧表を表 1 に示す^{29)~35)}。

さらに、抽出容器の改良が続けられ、旧型では電解試料の溶解状況が対称的でないので³⁶⁾、試料（陰極）を中心として円型に陽極の白金鋼を巻く一方、電解液に弗酸系のものを使えるように、容器の材質がガラスからポリスチールに変えられた³⁷⁾。

一定電圧のもとでの電解を実施するために、ポテンシヨスタットの併用が試みられ、種々の試料の分極特性が得られた。この結果、セメントタイトの分極特性が示される一方³²⁾、金属間化合物の抽出分離が可能となつた³⁸⁾。

さらに、10% 塩酸-90% エチルアルコール溶液³⁹⁾ と 10% 塩酸-90% グリコール溶液⁴⁰⁾ が電解液として用いられるようになった。

2.2 機械的抽出法

電解を光学顕微鏡下で行ないながら、微小組織をほじり出す方法⁴¹⁾、超音波を利用してジャックハンマーで非金属介在物をほじり出す方法が考案された。

電子顕微鏡の応用を試みるために、レプリカ法も提案された^{41)~47)}。

2.3 抽出物の分離

多種の非金属介在物が混在するのが常であるので、そ

* 昭和46年7月23日受付（依頼技術資料）

** 大阪大学工学部 工博

表 1 通常使用される電解法とその応用²⁹⁾

電 解 質	鋼	抽 出 物	pH	溶 解 の 型	注 意	文 献
Z-B 5-15% 蓼酸ソーダ 1.2% KBr 0.6% KI pHは6~9に調節可能	<7% Cr	炭化物 酸化物 硫化物 窒化物	9	Fe ⁺⁺ : 活性 Fe ⁺⁺ : 部分的 に不働態	分極はCr含有量 ならびにC含有量 増大に伴なって増 す	30
Z-B + 2% 蓼酸鉄	20% Cr 以下の フェライト鋼	炭化物 酸化物 金属間の相	5	Fe ⁺⁺ : 広がった活 性領域を有するが 部分的に不働態		31, 32
5% 蓼酸ソーダ +5% 酢酸ソーダ +1% KCNS +1% アスコルビン酸	高合金鋼	炭化物 酸化物		Fe ⁺⁺ : 活性 Fe ⁺⁺ : 12% Cr 以上 では部分的に不働態		33
5% 蓼酸ソーダ +5% 硫化亜鉛	Zn-Fe 合金	Fe-Zn化合物				34
3% KBr	2% Cr 以上の 鋼と耐蝕性のフ ェライト鋼	炭化物 酸化物 中間相	4-5	7%CrまでFe ⁺⁺ :活性 7%Cr以上Fe ⁺⁺ :部分 的に不働態	<2% Crの場合 電解液から酸素の 完全除去を必要と する	31, 32
3% KCl	高合金オーステ ナイト鋼	炭化物 酸化物 中間相	4-5	Fe ⁺⁺ :部分的に不働態 Fe ⁺⁺⁺ :活性	各々の場合に 試してみる適用性 を有す	31, 32
3% (NH ₄) ₂ F ₂	耐蝕鋼	現在, 酸化物 抽出にのみ		Fe ⁺⁺⁺ : 活性	複合弗化物が直ち に形成	
1% アルコール-塩酸	合金鋼	耐酸炭化物	1-2	Fe ⁺⁺ : 活性	抽出物の耐酸性調 査	35

れらを分離する方法として、クロール真空法^{38)48)~52)}、浮選法^{53)~55)}、磁気分離法²⁸⁾⁵³⁾⁵⁴⁾⁵⁶⁾が応用された。

2.4 抽出物の研究方法

発光分光分析⁵⁷⁾⁵⁸⁾、炎光分析⁵⁹⁾、蛍光分析⁶⁰⁾、マイクロ分析^{61)~67)}が実施された。

2.5 鋼片の状態での研究法

各種の腐食液を段階的に使用して、非金属介在物を識別する方法⁶⁸⁾、非常な研究の進展が期待された XMA (electron probe X-ray micro-analyzer)の応用が試みられた⁶⁹⁾。X線回折を用いた粒界介在物の研究⁷⁰⁾、薄片にして鉱物学的に調べる方法⁷¹⁾も行なわれた。

わが国においても、古くから多数の研究者により非金属介在物に関するすぐれた研究が行なわれてきた。この成果は、日本学術振興会製鋼第19委員会第3分科会(溶解造塊)鋼中非金属介在物協議会から、鋼中非金属介在物に関する文献(第I~Vならびに補遺集)⁷²⁾と刊行物⁷³⁾に集録されている。大倉による臭素を用いた抽出法⁷⁴⁾、若松による新しい抽出液の研究^{75) 77)}、増本・今井による各種化合物の分極特性研究⁷⁸⁾⁷⁹⁾、電顕によるレプリカ法の応用^{80) 82)}、斎藤・錦織・水野らのラジオアイソトープによる介在物成因の解明⁸³⁾⁸⁴⁾、佐藤らの炭化物の系統的な研究⁸⁵⁾、金子・西沢・玉置の硫化物の研究⁸⁶⁾など

数えきれない。

なお、介在物の生因については成田の集録を⁸⁷⁾、また結晶構造の集録⁸⁸⁾⁸⁹⁾を参照していただくことにして、本講の主題としては、これを脱酸生成物の結晶学上の問題に限ることとする。

3. 脱酸生成物に関する問題点

3.1 Al

Alは強力な脱酸元素として、広く一般に用いられている。このさい、熱力学的に考えて最も安定な α -Al₂O₃ (corundum)が鋼中に生成することは容易に承認される。

工業的には、Al₂O₃系介在物はクラスターを形成しやすく、しかも凝集して大きい介在物に成長し難い現象があり、この問題を中心としてAl脱酸生成物については、昭和37年広島秋期大会のパネル討論会から引続いて、多数の研究者により論争が行なわれている^{90)~93)}。Bogdandy, Meyer, Stranskiは⁹⁶⁾、Al脱酸のKineticsについて、核生成ならびに成長の立場から考察を下したが、この点は本題の目的と異なるので割愛するとして、彼らはその論文の中でAl/O比により、生成介在物にFeAl₂O₄が同時に形成するか否かを論じた。

Al脱酸生成物の生成機構について論じたものは少な

いが, SLOMAN, EVANS は⁹⁷⁾, Al 投入直後に電源を断つと, 解析不能の介在物が認められ, 抽出介在物の化学分析から, それは SiO₂ であろうと論じた. X線の証拠が提出されていないので, その考察はできないが, 興味をいだかせる.

一方, SIMS, SALLER, BOULGER は⁹⁸⁾, AlO なる sub-oxide の存在を考えている. 泉田は, 溶鋼の脱酸反応機構について一説を提唱し, Al の添加により 酸化物粒子はただちに形成されず, 鋼に溶解した単分子の亜酸化物の形成を考えた方が良く, SIMS らの説を取り入れた方がよいとした⁹⁹⁾.

しかしながら, 鉍物などの分野においては, Al の水和物から酸化アルミニウムの各種の変態型が生成されることが明らかになっている¹⁰⁰⁾.

著者らは, SLOMAN らのいう瞬間的に形成された解析不能のものに興味をいだき, Al 添加をしてから種々の時間経過した後に, 電源を切断し, 溶湯を放冷あるいは水冷銅製金型鑄入した試片を作製し, 抽出物のX線回折を実施した. その結果の一例を表2と図1に示す. これからつぎのことが結論された.

- 1) Al の溶解時間が短い場合, 低温型 Al₂O₃ として, とくに κ 型と θ 型の生成が顕著である.
- 2) Al の溶解時間が長いと, 生成介在物は α 型に転移する.
- 3) 生成介在物の形態は, Al の添加形状(金属片また塊状)には依存しない.
- 4) 生成介在物の形態には, 種々のものが認められるが, デンドライト様のもも電子回折の結果, Al 溶解時間が短い場合, 低温型 Al₂O₃ であることが判明した. 溶解時間が長くなつても, その形状を保持して α 型に変態するものと考えられた.
- 5) 抽出方法を変えることにより, 鋼片の溶解時に低温型 Al₂O₃ が生ずる危険性に検討を加えた. この結果,

表 2 Al 脱酸にさいして生成せる低温型アルミナ

I/I_0	d (Å)	α -Al ₂ O ₃	κ -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃	FeAl ₂ O ₄
20	1.374	(030)			
	1.399		1.40	1.40	
	1.405	(124)			
50	1.443		1.44		1.43
	1.514	(122)			
5	1.542	(211)	1.55	1.55	
	1.547				
30	1.572				1.56
	1.605	(116)			
5	1.672		1.65		
	1.745	(024)			
5	1.833		1.84		
	1.968	(202)			
20	1.992		2.00		
	2.048			2.03	2.02
5	2.096	(113)			
	2.150		2.13		
30	2.253			2.26	
	2.322	(006)			
70	2.388	(110)			
	2.466			2.45	
70	2.555	(104)			
	2.726			2.74	
20	2.808		2.81		
	2.899			2.87	2.87
50					
	3.080		3.06		

これらの低温型 Al₂O₃ は鋼中で生成することを確証した.

以上の結果に基づいて, Al の溶鉄における脱酸挙動に検討を加えた.

Al の水酸化物からの脱水の過程で, どのような Al₂O₃ の変態があるかを図2に示した. これとの対比により, 研究結果として κ 型と θ 型 Al₂O₃ を認めたことは, gibbsite から λ 型, κ 型をへて α 型になるもの, また bayarite から boemite を通るものとまた通らずに γ 型から δ 型さらに θ 型をへて α 型に移行するものの両経路をへているのではないかと推定された.

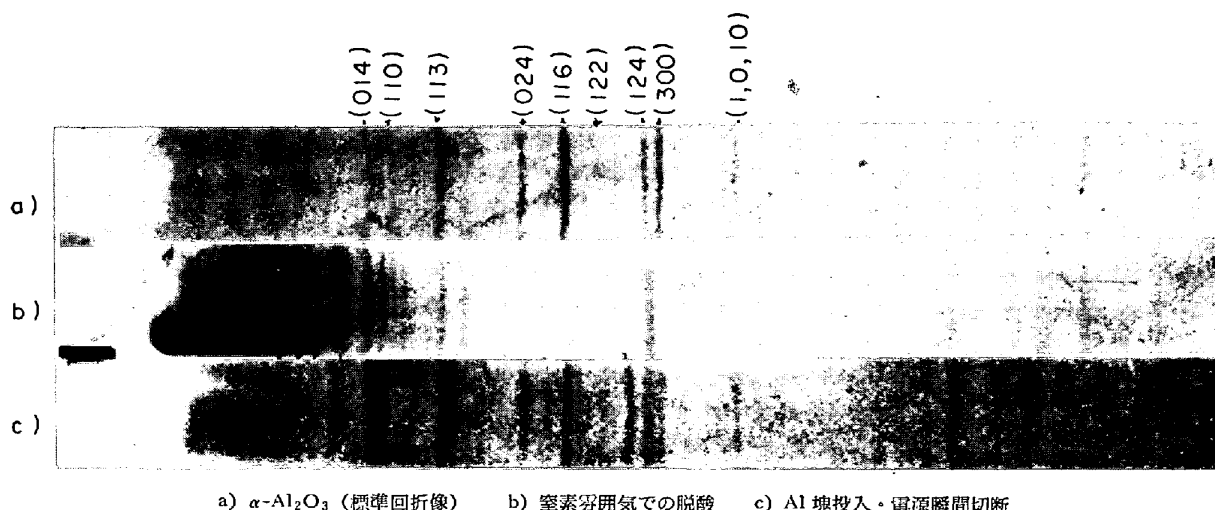


図 1 鋼中に生成せる低温型アルミナ

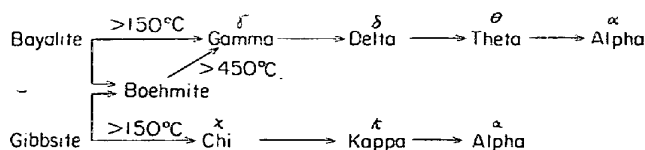
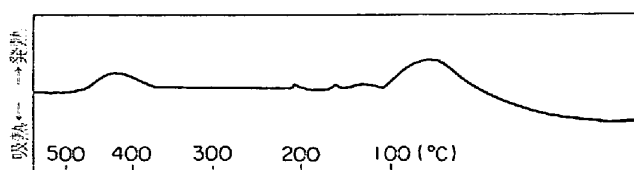


図 2 種々の Al 水酸化物からのアルミナの変態系列

しかしながら、 Al_2O_3 の低温型に関しては、いまだ不明の点が構造的にも生成過程にも存在している。1958 年にも PLUMMER は¹⁰¹⁾、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を酸水素炎で溶融した場合に、試料が球形化しているにもかかわらず、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりむしろ δ - または $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成されることを認め、試料の冷却速度からもたらされる Al と酸素の格子配列の点から、これを証明しようとしたが、いまだ疑問の点も多く存在している。PLUMMER は最初の仮説として、試料の core 部が未溶融のまま保持せられ、凝固時に、'seed' の役割として働き溶融部の構造を core の構造に戻すと提唱した。しかしながら、2 回の溶融処理あるいはさらに高い温度で処理しても、構造ならびに比重値に対して効果を有さなかつたことから、この説も撤回せざるを得なかつた。ERVIN Jr. によると¹⁰²⁾、各種低温安定 Al_2O_3 は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ より $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への変態にさいして Al 配位が ordering を有していない中間段階であろうと考えられている。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合、酸素格子は立方最密充填をしているが、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ では六方最密充填をしている。ERVIN Jr. は酸素の移動が Al の拡散よりすみやかであると考えたが、その後 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ と同一形態であると判明したことから、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成の段階で酸素ならびに Al の配置がどのように変化するかを決定することによつて、以上の仮説の正当性を証明できるものと考えられる。

最近、筆者らはスラグ構造研究の第一段階として、 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ならびに $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系に関して、従来からいわれている物性値の屈曲点に及ぼす Al 配位数の変化について取り扱つた¹⁰³⁾。Al の 4 配位なら

図 3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱変化曲線

びに 6 配位の決定に使用した発散 X 線ピークシフト研究ならびに赤外吸収研究に検討を加え、配位数同定の標準態として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への変態過程中間物を用いようとした。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱変化曲線を図 3 に示す。この結果に基づいて、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 200°C, 290°C, 400°C, 1000°C の温度で種々の時間処理を行なつた。これらの試料の X 線解析結果を表 3 に示す。従来発表された低温型 Al_2O_3 の格子面間隔値の指数づけの困難な理由の一つとして、X 線反射値が低温型単独のものでなく混在せるものの反射値を示すことがあげられる。確かに、表 3 の結果からたとえば 200°C 1 hr の処理物の結果を取つてみても、それは γ 型と α 型の混在を示していたものが、それ以上の温度処理によつて結晶のパターンを示さず、また無定型とも解釈できないようになることは、ERVIN Jr. の解釈を是認することになる。したがつて、Al の ordering の問題は今後も検討すべきものとして残つてい

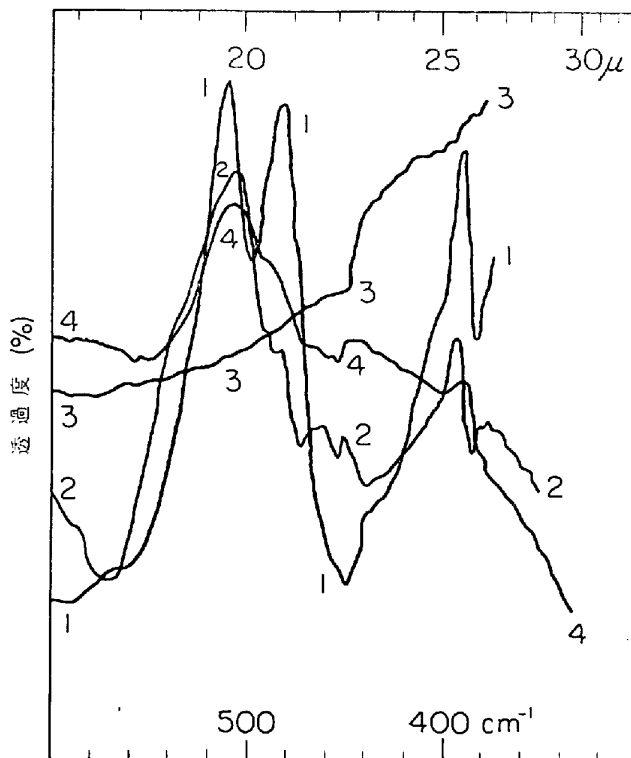
る。図 4 に 1 例として、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ならびに ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 低温型 Al_2O_3) 混在の脱酸生成物に関する赤外線吸収結果を、試薬の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のそれと比較して示した。この結果から、6 配位の Al の吸収は 450 cm^{-1} 近傍と 600 cm^{-1} 近傍に顕著しあることは判るが、4 配位の Al が存在するといわれている $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ならびに低級 Al_2O_3 は 470 cm^{-1} にわずかに小さい吸収を示すにすぎず、780~800 cm^{-1} 近傍の吸収も顕著でない。

以上のべたように、Al の 4 ならびに 6 配位占有の問題に関しては、決定的な研究方法を追求する必要があると考える。

表 3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の熱処理による X 線反射値の変化

処理温度	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.5642~1.6142 (diffuse)
200°C	1 hr	2.4596~2.3659 (diffuse), 2.3480, 2.2849, 1.4029, 1.3937
290°C	1 hr	2.3877~2.3421 (diffuse), 2.0127~1.9713 (diffuse), 1.9395
400°C	1 hr	3.1617, 2.5265~2.3074 (diffuse), 2.0855, 2.0342~1.9316 (diffuse)
	3 hr	2.4926~2.3362 (diffuse), 2.3074, 2.0127~1.9316 (diffuse), 1.9239
	7 hr	2.5615~2.3362 (diffuse), 2.0342~1.9316 (diffuse)
1000°C	1 hr	2.3421, 2.8415~2.8116 (diffuse), 2.7297, 2.5729, 2.5656, 2.5460*, 2.4396, 2.3779*, 2.3160*, 2.2564, 2.1190, 2.0823*, 2.0170, 1.9049, 1.8747, 1.7391*, 1.6326, 1.6009*, 1.5442*, 1.5118*, 1.4847, 1.4487, 1.4344, 1.4037*, 1.3882, 1.3726*

(* $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)



1. 標準 α - Al_2O_3
2. 脱酸生成物 α - Al_2O_3 (trace 低級 Al_2O_3)
3. 標準 γ - Al_2O_3
4. 脱酸生成物 (低温型 Al_2O_3)

図4 標準 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 ならびに脱酸生成物 (α - Al_2O_3 、低級 Al_2O_3) の赤外線吸収

α - Al_2O_3 の生成温度は、1200°C 近傍であると鉱物学的にのべられてきた。一方、1500°C 以上の温度に短時間保持されたにすぎない溶湯中に低温型 Al_2O_3 の生成が認められ、その量も保持時間を長くすることにより少くなる事実から、溶鋼中に生成された Al 脱酸生成物が、周辺を溶鉄でおおわれている結果、かなり変態化が阻止されている可能性もあるし、共存不純物の影響も当然考慮される必要がある。したがって抽出物の X 線回折結果が α - Al_2O_3 のみを示したとしても、少量の低温型が存在するかも知れない。低温型 Al_2O_3 が α - Al_2O_3 に変態しにくい証拠として、低温型 Al_2O_3 を生成している鋼片を低温で長時間熱処理しても、抽出介在物に低温型 Al_2O_3 が認められる事実があげられる。

SLOMAN らの報告した解析不能の介在物は SiO_2 でなくて、本研究で得られた低温型 Al_2O_3 であると考えて良い。

その後、内山らも Al 脱酸挙動を追求したが、低温型 Al_2O_3 を確認できなかった。しかし、冷却速度の点に問題があったと考えられる¹⁰⁴⁾。また宮下らは筆者らの確認を支持する結果を与えた¹⁰⁵⁾。

Al の溶鋼における脱酸挙動において、溶鋼中に溶存する水素の影響を考慮する必要がある。水素の溶解度の測定ならびに溶鋼中の存在状況を知ることは難しいが、

すでに水素脆性の問題の立場から多くの研究者により追求されてきた。岩瀬・福島は¹⁰⁶⁾、鉄が炭素・酸素・硫黄・Si・Ti・Vなどを不純物としてふくむ場合、水素と化合して水化物となり得ることをのべ、また下川は¹⁰⁷⁾ 通常鋼材などを分析して得られる水素量はつねにその平衡値より相当高いが、これは常温における水素の拡散速度が著しく低いこと以外に、鋼中に存在する分子状水素に原因するものと考えられ、したがって不純物との化合による水化物の存在も無視できないとしている。

一般に Al_2O_3 は、活性な脱水剤としてガス洗浄剤に用いられ、水分の吸着作用は顕著である。 Al_2O_3 が水分を含有し、高温に加熱しても容易に除去できないこと、またそのことが核磁気共鳴研究からも認められている¹⁰⁸⁾ ことから、鋼中に溶解している水素が Al 脱酸にさいして重要な役割を演じていることは考慮されてもよいと思われる。

さききのべた広島大会の非金属介在物に関するパネル討論会後の“紙上討論”で上野は¹⁰⁹⁾、非金属介在物に及ぼす水素の役割の研究の重要性を指摘したが、この観点に基づく研究はまだ実施されていない。

今井・大井・江見¹¹⁰⁾ならびに不破ら¹¹¹⁾のスラグに及ぼす水素の影響に関する研究では、諸物性と水素溶解量の関連が示されたが、非金属介在物に関しても水素の影響を検討する必要があると考える。

3.2 Si

Si は、Mn、Al と共に良く用いられる脱酸剤である。

Si 脱酸生成物に関する報告は多様にわたっており、結晶形態に関して意見の一致をみしていない。

介在物の成因に内生と外生が考えられるが、Si 脱酸生成物に関する研究は、その点を解明する手掛りを与えるものと考えられた。

Fayalite 以外に、同定不能なる X、 α -Tridymite を認めたもの¹¹²⁾、実用鋼の介在物として Quartz、Cristobalite を認めたが、これらが耐火物から起因すると考える一方、硝子質物質は脱酸剤ならびに耐火物双方に起因されるとしたもの¹¹³⁾、またバネ鋼の砂かみに関する研究から、Quartz と Cristobalite を認め、その説明として脱酸の結果生じたケイ酸が、1250 atm 程度の高圧のとは Quartz が安定であり、その結果 Quartz、Cristobalite 双方が認められても良いとする説¹¹⁴⁾、フェリシリコンを用いた脱酸の結果、low-Quartz を認めたもの¹¹⁵⁾、Cristobalite と多量の Fayalite を認めたもの¹¹⁶⁾ と種々の説がある。

このように、意見の一致が認められないのは、 SiO_2 の多形に関しては、その逆変態と共に実験条件、不純物の存在が重要な影響を与えるためと考えられる。したがって、いずれの報告が正しく、いずれのものが誤りであると一口に断定するわけにいかない。

Si 脱酸生成物の X 線回折研究にさいしては、無定型

SiO₂ が同時に生成され、それらが $d=4.00 \text{ \AA}$ 近傍にピークをもつ広い黒化を与えることから、他の SiO₂ 同素態の最強線がマスクされ X 線解析が困難になる。脱酸生成物としては、high-Cristobalite, Fayalite が無定型 SiO₂ と共に出現することが多い。脱酸試料を急冷凝固させたものについては、Cristobalite, Tridymite, Quartz 共にすべて高温型を示し一致をみるが、徐冷試片については、高温型・低温型ともに存在し一定し難い。この原因として、放冷の結果冷却速度が均一になりにくいことがあげられる。この外にも逆変態を考えねばならず、徐冷の場合とくに変態速度が影響するものと考えられる。この結果からみると、急冷試片の場合、脱酸生成物の形態は Si 添加量に依存しないようである。

無定型 SiO₂ の経時挙動について考察を下してみる。無定型 SiO₂ は急冷・徐冷に関係なくすべての試片に現われるが、量的に言えば徐冷試片に多く生成し、Si 添加量が多いほど多量に生成する。とくに 3%Si 含有徐冷試片に著しく出現し、抽出時にゲル様のものが試片の周囲をとりまくほどである。このゲル様のものは洗浄すると寒天様の状態となり、X 線解析像は無定型パターンを示す。この試料を数ヶ月後再測定すると漸次変化を示しているが、3 年後に測定すると $d=2.211 \text{ \AA}$ と $d=2.549 \text{ \AA}$ の弱い反射が認められる。この 2 本の反射は low-Quartz の相対強度 60 の反射と一致する。 $d=3.42 \text{ \AA}$ ($I/I_0=100$) の反射が、低角度側のハローに消されているとしても、 $d=1.85 \text{ \AA}$ ($I/I_0=90$) の反射の未出現には説明がつけられない。

しかしながら、上記試片を数ヶ月後あるいは 3 年後に抽出してみても、製造直後の抽出状況と異なつてゲル様のものは現われ難い。この事実を併せ考察してみると、この無定型 SiO₂ は不安定なものであり、結晶質のものに転移するものと考えられ、Si の脱酸機構に関して無定型 SiO₂ の生成を考慮する必要がある。X 線回折パターンを図 5 に示す。

脱酸生成物の X 線による同定には、無定型 SiO₂ の共存が困難さを与えるので、抽出物を弗化水素酸水溶液で処理して判定を容易にした結果を表 4 に示す。

SiO₂ の同素態の決定に赤外線吸収が有効と考えられるが、従来わずかに 3 例を認めるにすぎない¹¹⁷⁻¹¹⁹、それも天然産の Quartz と α -Cristobalite が確認されているにすぎない。図 6 に筆者らの結果を合成試料の赤外線吸収 (図 7) と比較して示す。鋼中生成介在物の場合、常に Fayalite が認められる。但し標準態として用いた Tridymite や Cristobalite の吸収値と一致する結果は得られなかつた。結論として、SiO₂ 多形の同定に関しては、現行の波長領域の間の吸収では云々できないものとする。

SiO₂ 同素態の定量に示差熱分析を応用しようとした報告もある¹²⁰⁻¹²²。すなわち、Tridymite の場合 130°C、175°C 近傍に 2 つの吸熱ピークを、Cristobalite の場合 260°C 近傍に、また Quartz の場合 580°C 近傍に吸熱ピークがある、筆者らの得た結果を図 8 に示す。この結果から、人工無定型 SiO₂ 高温処理物は 260°C 近傍に吸熱ピークを示し、良い一致を示す。Fayalite は 380°C

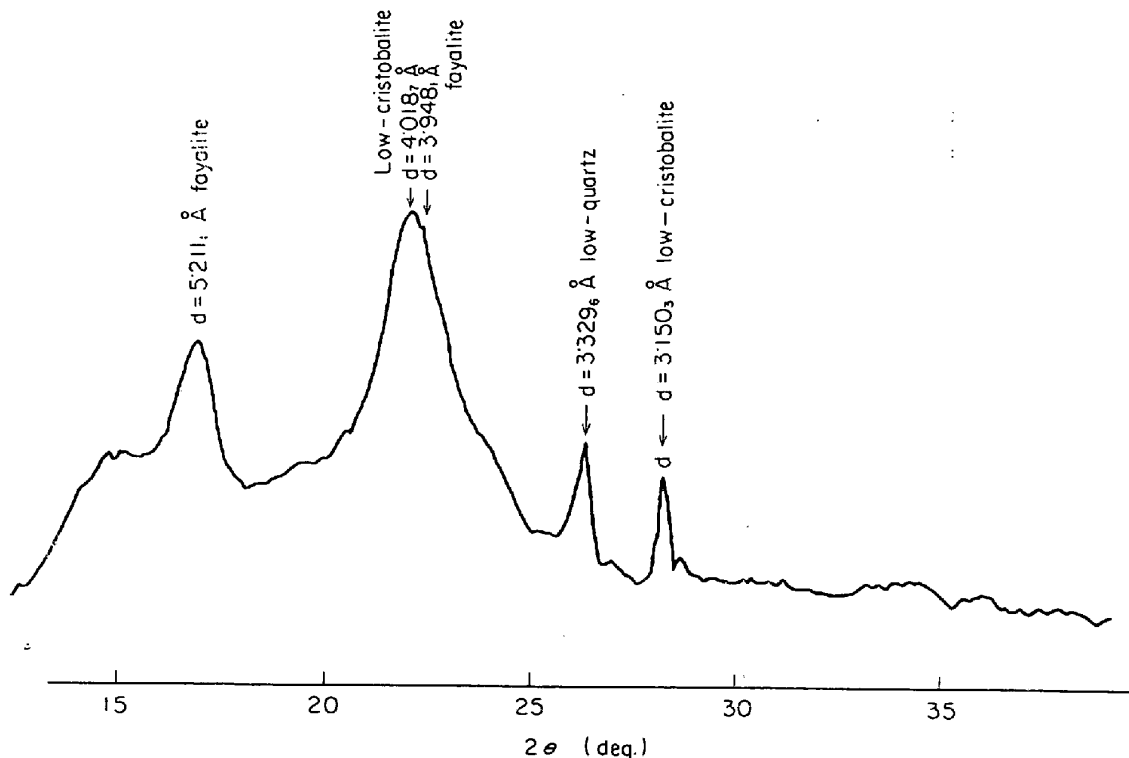
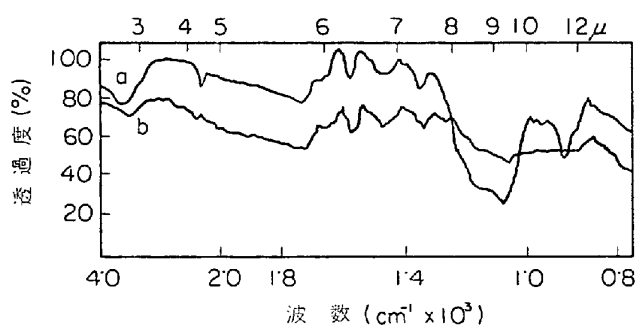


図 5 3 年間放置した 3%Si 合金からの抽出介在物の X 線反射像

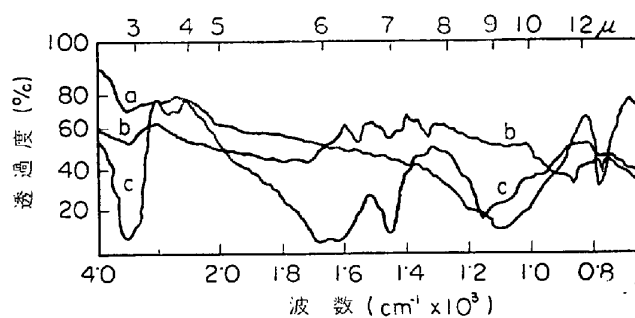
表 4 Si 脱酸生成物の X 線解析結果

Si %	凝固条件	同 定 相
0.5	ルツボ放冷	high-Cristobalite, low-Tridymite, Fayalite low-Quartz, amorphous Silica
0.5	水冷銅鑄型鑄入	high-Cristobalite, high-Quartz, amorphous Silica
1.0	ルツボ放冷	low-Cristobalite, Fayalite, amorphous Silica
1.0	水冷銅鑄型鑄入	high-Cristobalite, high-Tridymite, Fayalite high-Quartz, amorphous Silica
3.0	ルツボ放冷	high-Cristobalite, low-Tridymite, Fayalite amorphous Silica
3.0	水冷銅鑄型鑄入	high-Cristobalite, high-Tridymite,
4.0	ルツボ放冷	amorphous Silica
4.0	水冷銅鑄型鑄入	high-Cristobalite, high-Tridymite, Fayalite high-Quartz, amorphous Silica



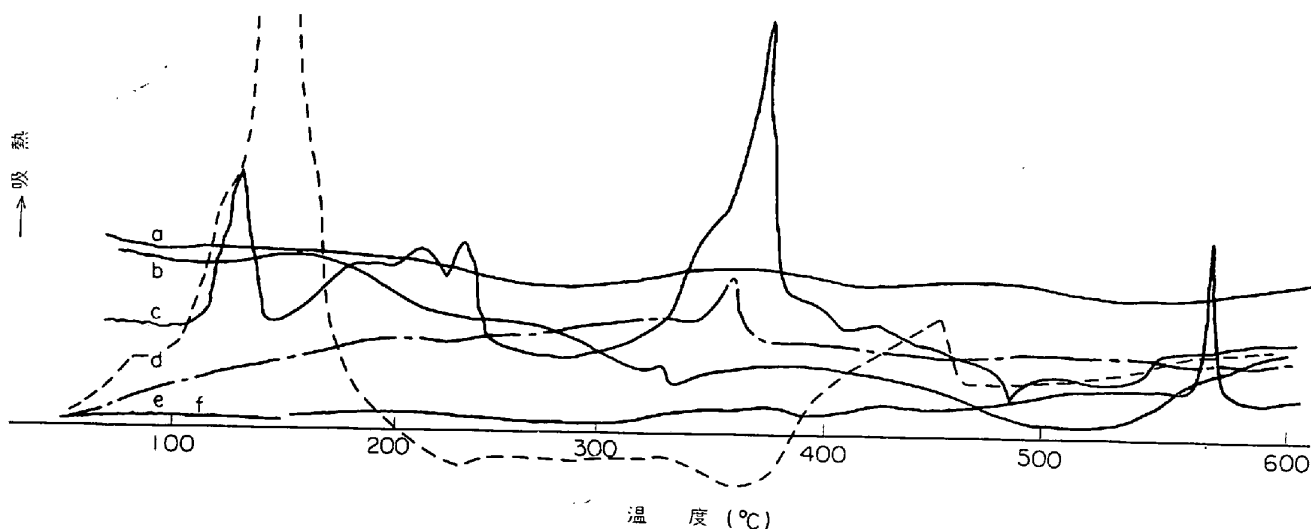
a) 4%Si 急冷合金 からの抽出
b) 4%Si 徐冷合金 からの抽出

図 6 介在物の赤外線吸収スペクトル



a) Low-Cristobalite b) Fayalite c) 無定型 SiO₂

図 7 人工合成試料の赤外線吸収スペクトル



a) Fayalite
b) HF 処理介在物 (b)
c) 人工合成無定型 SiO₂
d) 3% 徐冷合金抽出介在物
e) Low-Cristobalite
f) ブラジル Quartz

図 8 示差熱結果

近傍に微弱な吸熱ピークを与えるが、これは鉄の酸化反応のためと考えられる。3%Si 合金の抽出物は、鋭い吸熱ピークを示さないが、弗化水素酸処理物の場合に 175°C 近傍に鋭い吸熱ピークを示す。

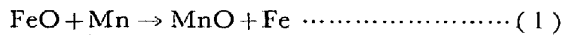
Cristobalite が 260°C 近傍にて吸熱ピークを示すとしても、その履歴で温度一定せず、Tridymite にいたつては 2 本の吸熱ピークを必ず示すとは限らない。筆者らの得た結果のように 1 本の吸熱ピークを示すこともある。この原因として、ある物質の固溶あるいは結晶度の相違があげられる。

このようなことは、X線強度・標準 d 値で不一致を示すこととも関連する。

以上のべたように、Si 脱酸生成物が介在物の成因を解く鍵を与えるのでないかと考えられたが、標準となる Cristobalite, Tridymite についても、それらの変態が Sluggish であり、その促進に鉍化剤を必要とし、標準物を手に入れたとしてもそれらの不純化の影響を無視できない。将来この点について優れた研究が組立てられる必要がある。

3.3 Mn

Mn は、Si, Al と共に良く用いられる脱酸剤である。脱酸反応としては



が与えられている。

SLOMAN と EVANS の系統的な Mn 脱酸に関する研究に従えば¹²³⁾、脱酸生成物としては、溶鉄への Mn 添加量に依存するが、manganous oxide と ferrous oxide の固溶体が形成される。そして Mn 添加量の増加に伴って介在物中の manganous oxide の量が増し、0.7% 以上の Mn 添加にさいしては、ほとんど純粋の MnO になると報告した。彼等は、JAY と ANDREWS の (Mn-Fe)O 固溶体の X 線による格子定数の報告値¹²⁴⁾と、介在物の化学分析値を比較した結果、後者の Mn 含有量が常に低くなることから、介在物の抽出に用いた沃素アルコール溶液がとくに MnO rich な (Fe-Mn)O 介在物の manganous oxide を溶かすものと考えた。

Mn 脱酸に関する介在物の問題点は次のようである。

(イ) manganous oxide と ferrous oxide が完全固溶かどうか、Mn の添加量の如何によつて、第 2 相の介在物が出現しないかどうか。

(ロ) manganous oxide と ferrous oxide の安定な抽出手段があるかどうか。

(イ) JAY と ANDREWS は FeO と MnO の固溶研究を行ない HERTY¹²⁵⁾や ANDREWS ら¹²⁶⁾の結果と一致して両者の全域にわたる相互固溶を確認した。以前には、30~60%MnO において 2 相領域があるとする BENEDICKS と LOEFQUIST¹²⁷⁾と 45~80%MnO においてやはり 2 相領域を認める HAY らの説¹²⁸⁾が存在したが、彼等はこれらの説を否認した。

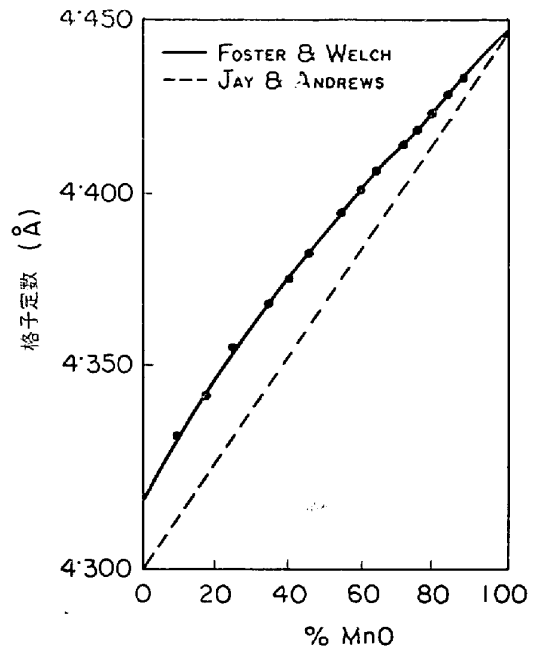


図 9 (Fe-Mn)O の格子定数

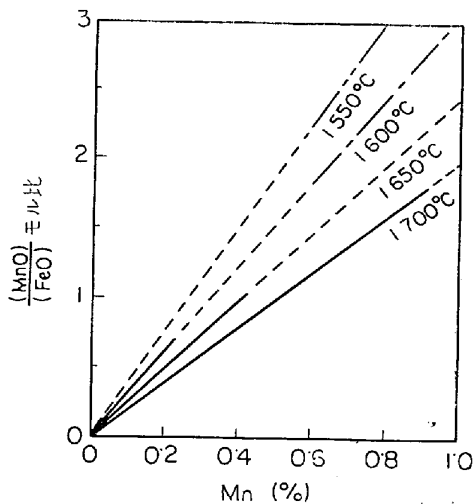
JAY¹²⁴⁾ と ANDREWS¹²⁶⁾ の測定ならびに FOSTER と WELCH の結果¹²⁹⁾を図 9 に示す。しかしながら両方の研究ともに、Ar 雰囲気で行なつた単純な固溶研究にすぎないし、次にのべる最近の諸研究の結果からも、彼等の得た ferrous oxide と manganous oxide に関する結果は再検討を必要としよう。さらに溶鋼中の Mn 脱酸挙動を説明するに十分なる結果であるかどうか今後の研究が明らかにするものと考えられる。

現在、各所で実施されている ferrous oxide の欠損研究¹³⁰⁾¹³¹⁾(これに反して manganous oxide の回折研究は行なわれていないが、筆者が実施中である)と、その結晶構造が平衡酸素分圧により著しく変化すること、さらに処理温度による変態も認められ、同種の挙動が manganous oxide についても期待されている。

瀬川・渡辺・福山・原口は¹³²⁾、添加 Mn 量の増加に伴って抽出介在物量は減少するが、それと相対的に SiO₂, Al₂O₃ などの不純物の割合が増し、介在物の成因に及ぼすこれらの影響を無視することができないと述べている。この結果からも、溶鉄での Mn 脱酸にさいして上記の Fe に対する Mn の置換脱酸式を全面的に支持することは、十分であると考えられない。

(ロ) 超快削鋼¹³³⁾、酸化鉄¹³⁴⁾、各種実用鋼¹³⁵⁾についても、抽出手段が検討されているが、結論として試料分解時の液温が高い場合の影響を MnO について考えねばならないとしている。

学術書にも FeO-MnO の固溶体が、広範囲にわたる添加量にかかわらず添加 Mn 量に依存して生成されると記載されている¹³⁶⁾(図 10 に示す)。筆者らは、高 Mn 添加鋼 (1.38%) について検討を加え、10% 塩酸-アルコ

図 10 浴の Mn% と介在物組成¹³⁶⁾

ール溶液、さらにアセチルアセトン・四塩化炭素・過塩素酸溶液を用いて電解抽出を実施した。この結果 mangano-ous oxide 以外の顕著なる X 線回折結果を得た¹³⁷⁾。これが、以前にのべられた第 2 相に当たるものかどうか今後の検討を必要としよう。

3.4 Ti

Ti はその脱酸力、脱窒力が Zr, Al とならぶ強い元素である。溶鉄中の酸素と Ti との反応ならびに脱酸生成物に関して、WENTRUP, HIEBER あるいは PICKERING の顕微鏡による生成物の研究¹³⁸⁾¹³⁹⁾、EVANS, SLOMAN の X 線による生成物の研究¹⁴⁰⁾、HADLEY, DERGE による Fe-Ti-O 系状態図¹⁴¹⁾、CHIPMAN¹⁴²⁾、瀬川・千野・中村・常富による平衡論的研究¹⁴³⁾、鈴木・大森・三本木による平衡表面酸化物の X 線による研究¹⁴⁴⁾がある。

従来の研究における脱酸生成物の概略はつぎのようである。

WENTRUP, HIEBER: Ti 添加量の増加にともなつて、FeO, FeO·TiO₂, Ti₂O₃ が生成する。

PICKERING: 同定不能の“X”, Fe₃O₄, Titanian Magnetite spinel, FeO·TiO₂, TiO₂, Ti₃O₅, α-Ti₂O₃, TiO などを認めている。

EVANS, SLOMAN: 残留 Ti 濃度が約 0.2% 以上では Ti₂O₃, TiO を生成し、それが減少するにつれて Ti₃O₅ (anosovite), TiO₂ を、酸素過剰になると FeO·TiO₂, (Titanium Magnetite) spinel, Fe₃O₄ が生成する。

HADLEY, DERGE: 0.5% Ti 以下の場合—FeO-TiO₂ 融体, 0.5~1.0% Ti—FeO をふくむ固体 TiO₂ 還元相, 1.0~5.0% Ti—Ti₂O₃, 5% Ti 以上—TiO。

瀬川・千野・中村・常富: 0.2% Ti 以下の場合—Ti₃O₅ (anosovite), 2.0% Ti までの場合—α-Ti₂O₃, 5% Ti 以上の場合—TiO。

鈴木・大森・三本木: 0.31% Ti 以下の場合—Ti₃O₅, 0.5~5% Ti までの場合—Ti₂O₃, 1.69% Ti の場合—Ti₂O₃ と低温型 Ti₃O₅, 5~9% Ti—TiO。

以上のように諸研究者の結果において、一致点を見出す場合も存在するが、

(1) 後述する Nb 脱酸と同様に Ti 添加量の低い鋼の脱酸生成物が判然としないこと。

(2) CHIPMAN らによる生成 rutile TiO₂ の報告を支持するものもあるが、脱酸生成物の X 線データは rutile の反射値と一致しないこと。

(3) 状態図に認められている pseudobrookite が全く見出されていないこと。

などの問題点があり、種々の酸化物と平衡する Ti をふくむ金属相との関係を明らかにすることが必要となつた。

筆者らは研究方法として“in vacuo quenching”法を用いた。この結果を図 11 に示す。これから

(イ) TiO 相はいずれの場合も金属間化合物 Fe₂Ti と平衡し、Ti% が約 27% 以上の金属相と平衡することがわかつた。

(ロ) Ti₂O₃ 相は、広い Ti 添加領域にわたつて生成する。

(ハ) Ti₃O₅ 相といわれていたものの格子面間隔値について、瀬川らの結果と筆者らの結果を表 5 に対比して示す。この結果から、従来 anosovite といわれていた斜方晶酸化物は、純 Ti₃O₅-FeO·2TiO₂ 固溶体ではなく、ルツボなどからの Al₂O₃ 不純物をかなり含んだ組成のものとなされた。ZHDANOV と RUSAKOV は、anosovite を slag から取り出している¹⁴⁵⁾。このことは、従来の研究において pseudobrookite が生成されなかったこと、また鋼中生成物としての anosovite と人工合成物の anosovite が、X 線的に不一致であつたことを説明できる。鈴木らも、Al₂O₃ との関係に注目し、それとの反応は調べなかつたが、α-Al₂O₃ の回折線と比較し、0.26% Ti までは Ti₃O₅ と Al₂O₃ の混合が認められるとした。

(ニ) 従来の研究で、高 Ti 添加鋼に TiO が生成するとされてきたが、松下らはこれは TiN かも知れないと指摘した¹⁴⁶⁾。事実、鈴木らは、その色調を青銅色あるいは金色とのべている。この色調からすれば、TiN と一致すると考えられる。格子定数からみても、TiN の場合 a₀=4.240 Å, TiO の場合 a₀=4.235 kX と非常に類似している。

TiO₂ の結晶構造は、ANDERSON と MAGNÉLLI¹⁴⁷⁾、ÅSRINK と MAGNELI¹⁴⁸⁾、ZHADANOV と ROSAKOV¹⁴⁵⁾ (ASTM X-ray card) により与えられているが、いずれも異なつている。ANDERSON らは、それを単斜晶構造とし、a=9.757 Å, b=3.802 Å, c=9.452 Å, β=93.11° としている。ÅSRINK らは、高温型 Ti₃O₅ (anosovite) の場合、変態点(約 120°C) よりやや高い温度で斜方晶からわずかに変形した単斜晶構造をとるとして、a=9.82 Å, b=3.78 Å, c=9.97 Å, β=91.0° を与えた。このものは、さらに高い温度にて、β=90° に徐々に変化して

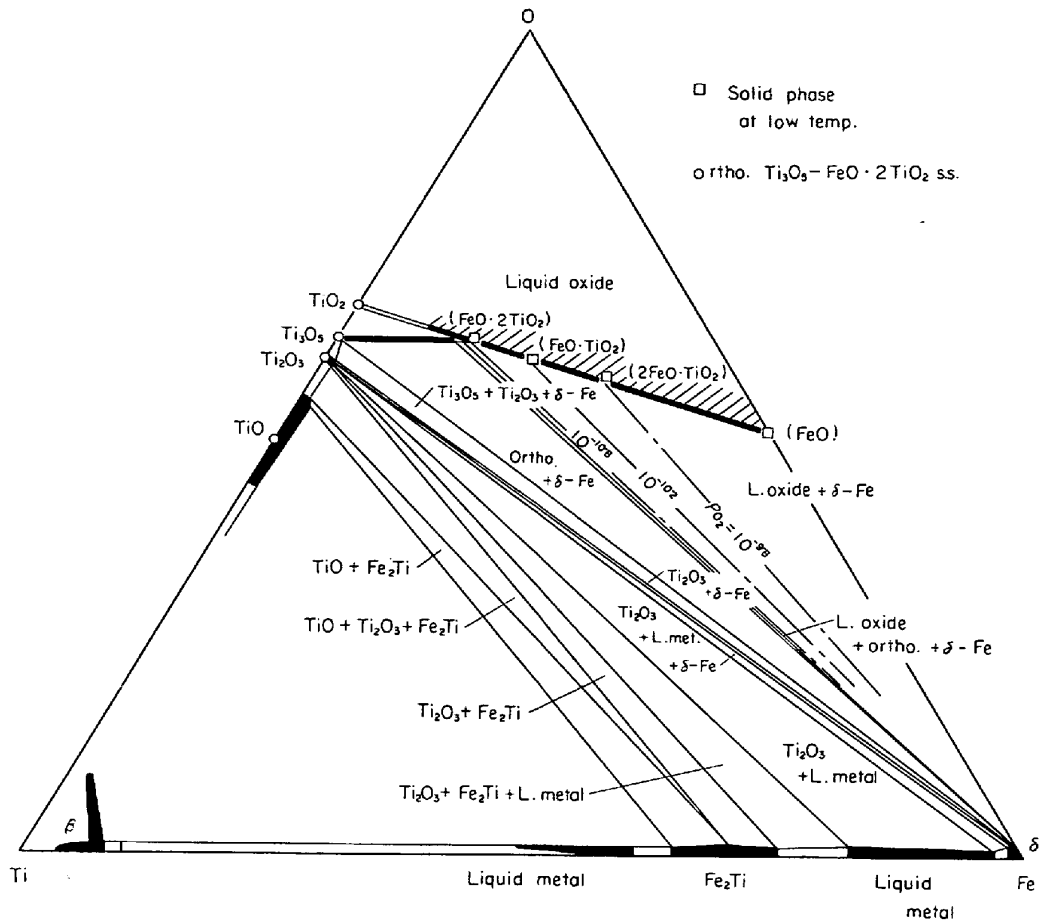


図 11 1500°C での Fe-Ti-O 系等温状態図

表 5 Ti₃O₅ と各種合成物 (*) の比較

Ti ₃ O ₅ (ASTM 11-217)		Ti ₃ O ₅ (ASTM 9-309)		瀬川らの Ti ₃ O ₅ ¹⁴⁰⁾				(Fe _{0.5} Ti _{2.5})O ₅ [*] + Al ₂ O ₃ TiO ₂		Ti ₃ O ₅ [*]		FeO·2TiO ₂ [*]	
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	[% Ti] =0.018		[% Ti] =0.16		d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀
4.72	10	4.78	60	4.84	M	4.86	M	3.468	100	3.534	100	3.498	100
4.279	60	3.46	100	3.45	S	3.46	S	2.743	70	3.151	10	3.242	15
3.539	100	2.70	100	2.72	S	2.72	S	2.446	20	2.777	20	2.767	80
3.437	20	2.42	60	2.42	W	2.44	W	2.379	20	2.726	15	2.456	25
3.346	40	2.37	40	2.38	VW	2.39	W	2.191	40	2.476	15	2.421	20
3.329	40	2.17	60	2.18	W	2.18	M	1.967	20	2.425	10	2.236	20
3.307	40	2.14	20	1.95	M	1.95	M	1.861	20	2.221	15	2.198	25
3.146	60	1.93	80	1.86	M	1.86	M	1.846	20	2.188	20	1.975	40
2.846	20	1.85	100	1.74	W	1.83	W			2.102	20	1.873	30
2.676	60	1.81	40	1.64	M	1.64	M			1.896	25	1.862	10
2.611	40	1.73	60	1.62	M	1.62	W			1.664	25	1.760	20
2.378	40	1.65	80	1.59	W	1.54	M					1.677	10
2.364	40	1.62	80	1.56	M							1.640	25
2.189	80	1.58	20	1.53	M								
2.102	80	1.54	100										
1.901	80	1.53	80										
1.689	60	1.37	40										
		1.35	60										
		1.29	60										
		1.26	60										
		1.24	60										

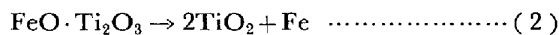
表 6 Anosovite (A) と Pseudobrookite (PB) の固溶性

No	配合比 (モル)	実験条件	組成	格子定数 (Å)
1	Fe ₂ O ₃ : TiO ₂ = 1 : 4	CO ₂ /H ₂ = 1/4, 1200°C 真空・急冷法 (1500°C)	FeO · 2 TiO ₂	a = 9.84 b = 3.74 ₅ c = 10.06 ₅
2	PB : A = 3 : 1		(Fe _{0.75} Ti _{2.25})O ₅	a = 9.85 b = 3.80 c = 10.06 ₅
3	PB : A = 1 : 1		(Fe _{0.5} Ti _{2.5})O ₅	a = 9.85 ₅ b = 3.78 c = 10.03
4	PB : A = 1 : 3		(Fe _{0.25} Ti _{2.75})O ₅	a = 9.89 ₅ b = 3.79 ₅ c = 9.99
5	PB : A = 1 : 4		(Fe _{0.2} Ti _{2.8})O ₅	a = 9.90 ₅ b = 3.79 c = 9.99
6	PB : A = 0.09 : 0.91		(Fe _{0.09} Ti _{2.91})O ₅	a = 9.89 b = 3.78 c = 9.99 ₅
7	Ti : TiO ₂ = 1 : 5		Ti ₃ O ₅ (高温)	a = 9.80 ₅ b = 3.79 c = 9.98 ₅

斜方晶となるが、少数の Fe 原子を Ti 原子に置き換えることによつて高温相が常温まで安定化されるとした。Fe 置換数がさらに増し (Ti_{0.92}Fe_{0.08})O₅ になると β = 90° になるとも報告している。表 4 に示すように、1500°C で作製した Ti₃O₅ は ÅSBRINK らの報告するものに近い。以上のことから、ANDERSON らのデータは低温型 Ti₃O₅ に相当し、ASTM 記載の Ti₃O₅ は不純なものであることが明らかになった。

つぎに、anosovite と pseudobrookite を end member としてその間の相関係を調べた。その結果を表 6 に示す。この結果から、両者は擬 2 元系を形成し、全域にわたつたがいに固溶することがわかる。

HALLA によれば、spinel 相 (FeO · Ti₂O₃) の存在が報告され¹⁴⁹⁾、その格子定数に a₀ = 8.47 Å が与えられていた。EVANS と SLOMAN は鋼中での凝固過程にさいして



の反応を考えたが、筆者らの合成結果からは、このような化合物は認められなかつた。

1500°C における FeO-TiO₂ 擬 2 元系液相酸化物と金属鉄との平衡を調べた結果、平衡酸素分圧の低下とともに、ulvospinel (2FeO · TiO₂)、ilmenite (FeO · TiO₂)、ならびに pseudobrookite (FeO · 2TiO₂) を凝固相として生じた。この系の固相の還元量変化実験から金属鉄と平衡する ulvospinel 相は定比組成より酸素過剰であり、pseudobrookite 相は Ti に富む組成であることが判明した。

以上の結果から、溶鉄の Ti 脱酸生成物は低 Ti 添加の場合 -FeO-TiO₂ 系融体酸化物(凝固相として 2FeO · TiO₂ ならびに FeO · TiO₂)、30%Ti まで -Ti₂O₃ ならびに一部において斜方晶酸化物 (Ti₃O₅-FeO · 2TiO₂ 固溶体) かなりの不純物酸化物を固溶したものと考えられる) が生成されると考えられる。

3.5 V

V は Ti と同様に鋼中において、酸素、窒素・炭素との親和力が強く、化合物を形成する。V は最近注目されている元素の一つであり、添加することにより鋼に良好な性質をもたらすことがわかっている。その脱酸力はそれほど強いものでなく、一般に Si と Mn のほぼ中間程度とされている。溶鉄中での酸素との反応に関しては、

CHIPMAN, DASTUR¹⁵⁰⁾, SAMARIN¹⁵¹⁾, 成田¹⁵²⁾ の研究があるが、それらは平衡論の観点からなされたものが多く、脱酸生成物に関しては不明のことが少なく、いずれの研究も V 添加量の添加にともなつて FeV₂O₄, V₂O₃ ならびに VO 相が平衡するとのべている。

筆者らの得た結果を表 7 に示す。この結果は従来得られた報告と一致する。

Fe-V-O 系状態図については、JÄGER, RAHMEL, KORN による高温酸化研究、各種酸化物との固溶性、結晶変化に関する研究¹⁵³⁾があるが真に三元系的解釈はなされていない。

現在までに、FeO · V₂O₃ から 2 FeO · V₂O₃ の組成に至る spinel 相の固溶性について調べられている¹⁵⁴⁾。このさいの格子定数変化については、wnstite の固溶量が増すにしたがつて格子定数が漸減する報告と不変であるとの報告がある。さらに鉄-バナジウムスピネルに 2 FeO · VO₂ を認めるものもある。

このように低 V 添加鋼に生成する spinel の構造については明らかでない。そこで著者らは気相を取り入れた状態図を作製した。この結果 spinel に対する V₂O₃ の固溶はほとんど認められず平衡酸素圧に保存しないのに対し、spinel への wustite の固溶は平衡酸素分圧に依存することが判明し、その固溶量は平衡酸素圧減少につれて減ることが明らかになる一方、格子定数の変化が JÄGER らの結果ほど固溶量によつて急変しないことがわかつた。

高 V 添加鋼に生成する介在物相は VO_{1.20} に相当するものであることを証明した。成田らは最近、VO 相に関する電子回折研究を報告している¹⁵⁵⁾。

表 7 V の脱酸生成物

wt % V Nominal	(化学分析) wt % V	生成物
0.05	0.02	FeO · V ₂ O ₃ (a ₀ = 8.45 Å)
0.1	0.03	FeO · V ₂ O ₃ (a ₀ = 8.45 Å), wV ₂ O ₃
0.5	0.23	FeO · V ₂ O ₃ (a ₀ = 8.45 Å), mV ₂ O ₃
1.0		V ₂ O ₃ , wFeO · V ₂ O ₃ (a ₀ = 8.455 Å)
5.0	4.88	VO (a = 4.132 Å), mV ₂ O ₃
10.0		VO (a = 4.136 Å), mV ₂ O ₃

3.6 Nb

Nb は、オーステナイトの結晶粒度の微細化あるいは超強力鋼の製造に注目を受けている元素である。この系の窒化物については、状態図研究として、BRAUER 一派の研究をもとにして提出した BRAUER と ESSELBORN の報告¹⁵⁶⁾と ELLIOTT の報告¹⁵⁷⁾がある。その後 GUARD, SAVAGE, SWARTHOUT が検討を加えた¹⁵⁵⁾。また、この系の炭化物については、BRAUER, LESSER¹⁵⁹⁾¹⁶⁰⁾と STORMS, KRIKORIAN の報告¹⁶¹⁾がある。

鋼中に生成する Nb 炭化物、窒化物、炭窒化物については、盛・時実らの優れた研究¹⁶²⁾がある。

本解説で取り上げる Nb 酸化物の報告としては ELLIOTT のものがある¹⁵⁷⁾。酸窒化物としては、BRAUER¹⁶³⁾, BRAUER と ESSELBORN の報告¹⁵⁶⁾がある。その他、鉄との化合物の報告¹⁵⁹⁾と種々の金属との化合物の報告¹⁶⁰⁾がある。

Nb 脱酸生成物に関する問題点は次のようである。

(イ) 低 Nb 添加鋼に生成する介在物が、盛の報告せる Tapiolite ($FeTa_2O_6$)¹⁶⁴⁾ または Columbite ($FeNb_2O_6$)¹⁶⁵⁾¹⁶⁶⁾ であるかどうか。

(ロ) NbO_2 に指数づけができない反射があるが、2 種以上の化合物の混合ではないか。

(ハ) Nb, Ti, V, Cr は窒素と反応しやすい元素であ

るが、Ti の場合、介在物を構成する場合、酸化物と窒化物に分離するとの報告があるにもかかわらず、Nb については ASTM X-ray card に NbON の記載がある理由。

(ニ) 高 Nb 添加 (10%) にさいして NbO のような一酸化物¹⁶⁷⁾ が出現するかどうか。

0.1% Nb 添加鋼に生成する介在物の X 線反射値を

表 8 0.1% Nb 鋼介在物の X 線反射値 $d(\text{Å})$

0.1% Nb 鋼介在物	Tapiolite	Columbite
2.970	3.35	3.74
2.882	2.58	3.61
2.596	2.37	3.41
2.515	2.27	2.92
2.383	2.12	2.81
2.211	1.75	2.55
2.085	1.678	2.50
1.897	1.546	2.45
1.774	1.503	2.42
1.751	1.411	2.32
1.722	1.405	2.26
1.687		2.20
1.533		2.17
1.467		2.05
1.452		1.98
		1.91
		1.87

表 9 種々の FeO/Nb_2O_5 (R) 比の試料をアルゴン中で $1000^\circ C$ に処理した場合の X 線反射値

Nb_2O_5 (β)		R = 1		R = 3		R = 4		R = 5		R = 9	
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
3.177	8	2.966	100	2.966	100	2.970	100	2.999	11	3.033	11
2.834	22	2.871	13	2.864	11	2.871	14	2.969	30	2.797	100
2.783	32	2.797	12	2.797	56	2.799	37	2.761	101	2.615	72
2.713	11	2.531	21	2.609	42	2.615	24	2.609	71	2.590	31
2.542	12	2.496	15	2.554	* 14	2.542	44	2.560	24	2.485	27
2.496	6	2.377	9	2.525	16	2.496	16	2.289	16	2.372	9
2.313	20	2.318	* 4	2.490	17	2.381	7	2.120	8	2.294	24
2.074	12	2.230	4	2.377	* 10	2.292	* 5	2.105	8	2.149	48
2.059	17	2.208	9	2.285	* 9	2.233	* 4	1.908	36	2.105	* 11
2.044	17	2.078	9	2.230	* 5	2.221	8	1.755	44	1.912	42
1.915	40	2.059	4	2.208	11	2.155	2	1.732	* 8	1.757	42
1.789	* 7	1.915	8	2.078	10	2.109	* 10	1.719	8	1.712	* 10
1.776	5	1.896	7	1.905	17	2.080	8	1.651	11	1.665	* 10
1.742	6	1.831	* 6	1.896	11	1.909	* 11	1.631	11	1.658	16
1.700	12	1.794	6	1.831	* 8	1.897	* 9	1.540	36	1.651	* 15
1.686	28	1.776	15	1.773	17	1.831	7	1.507	26	1.542	39
1.581	20	1.732	18	1.752	* 11	1.796	4	1.499	8	1.518	32
1.558	7	1.722	24	1.732	21	1.778	15	1.464	4	1.509	34
1.531	5	1.686	* 8	1.719	25	1.754	14	1.451	6	1.469	* 11
1.453	* 5	1.673	* 6	1.538	17	1.732	* 18			1.306	9
1.406	8	1.616	4	1.529	16	1.722	25			1.389	10
1.397	* 10	1.581	* 5	1.506	* 15	1.623	* 7				
		1.529	14	1.481	6	1.540	* 8				
		1.483	* 6	1.461	14	1.530	15				
		1.463	9	1.451	24	1.509	* 9				
		1.379	5			1.491	* 11				
						1.464	11				
						1.452	19				
						1.380	4				

* diffuse している。

表 10 0.75 ならびに 1% Nb 合金抽出介在物 X 線反射値

0.75% Nb		1% Nb		NbO ₂ ¹⁵⁹⁾		NbO ₂ ¹⁵⁹⁾	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
2.555	s	2.546	100	2.557	s	2.54	100
2.426	m	2.432	20	2.439	w	2.42	50
2.204	m	2.258	5	2.266	w	2.25	30
2.064	m	2.195	50	2.177	v v w	2.17	10
2.022	w	2.119	5	2.081	v w	1.76	100
1.757	s	1.759	80	1.762	s	1.71	70
1.714	w	1.713	30	1.717	s	1.62	20
1.552	w	1.553	40	1.551	v w	1.545	70
1.533	w	1.529	20	1.536	m	1.500	30
1.421	w	1.500	10	1.501	m	1.422	70
1.325	w	1.429	30	1.424	m	1.374	50
		1.375	10	1.374	m		
		1.324	40	1.319	v w		

表 11 Nb₂O₅ を 1300°C, H₂/N₂=5/1 の条件下に種々の時間処理したもの △……NbN

30 min		2 hr		4 hr		6 hr		8 hr		12 hr	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	<i>d</i> (Å)	NbN△
3.434	100	3.434	100	3.434	100	3.434	93	3.434	48	2.536	(111)
2.548	91	3.216	2	2.554	81	2.554	70	2.560	39	2.195	(200)
2.536	10	2.819	4	2.531	71	2.536	100△	2.542	100△	1.551	(220)
2.424	21	2.548	100	2.424	14	2.424	15	2.424	7	1.323	(311)
2.257	11	2.531	19	2.261	14	2.261	7	2.266	4		
2.191	6	2.424	27	2.191	39	2.195	86△	2.199	81△		
1.757	70	2.257	12	1.755	72	1.755	59	1.757	27		
1.712	23	2.195	12	1.712	23	1.712	15	1.710	5		
1.533	17	1.937	3	1.548	24	1.550	50△	1.552	48△		
1.529	11	1.899	2	1.531	14	1.529	7	1.527	5		
1.499	6	1.863	3	1.499	8			1.420	7		
1.421	17	1.797	3	1.421	12			1.377	4		
		1.755	81					1.323	39△		
		1.712	23								
		1.571	3								
		1.550	6								

Tapiolite, Columbite の値と対比して表 8 に示す (以前の報告で、0.45%Nb 添加鋼の介在物を NbO₂ と同定していた点を、盛教授に指摘されたことを記しここに訂正する)。しかし両者の値は一致を示さない。そこで各種の FeO/Nb₂O₅ の比を有する混合物を Ar 中で 1000°C に加熱処理せるものの格子面間隔値を表 9 に示す。このさい、 $R=4$ ($R=FeO/Nb_2O_5$ 比) の値は、0.1%Nb 鋼の介在物の値と一致する。今後の研究としては、Nb の原子価を決定することが望まれる。

0.75 ならびに 1%Nb 添加鋼の抽出介在物の反射値を ELLIOTT と BRAUER の報告せる NbO₂ の *d* 値と対比して表 10 に示す。

標準の NbO₂ の反射値を得るために、出発物質に Nb₂O₅ を用い H₂/N₂=5/1 の条件のもとで、種々の時間処理を行なった。反射値の変化を表 11 に示す。

また Nb(O·N) を得るために、Nb₂O₅ を NH₃ 中で 750°C と 800°C にて各 4 hr 処理したものの反射値を表 12 に示す。これらの格子定数は BRAUER, ESSELBORN

表 12 Nb₂O₅ を NH₃ 中で 4 hr 処理せるもの

750°C		800°C	
(<i>hkl</i>)	<i>d</i> (Å)	<i>d</i> (Å)	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
111	2.496	2.496	100
200	2.156	2.160	98
220	1.527	1.526	44
311		1.294	26

の報告¹⁵⁶⁾と一致する。

つぎに NbO を確認するために、NbO₂ と Nb を 1 : 1 混合したものを 1500°C にて 10⁻⁴ mmHg の条件で処理した。その反射値を表 13 に示す。

以上の結果を参照して、10%Nb 添加鋼の抽出物を解析したのが表 14 である。ここで問題になるのは、六方晶 NbN の生成である。このものの挙動については、BRAUER が詳しく研究し¹⁶⁹⁾、1370°C 以上の温度では窒素を放出して、立方晶 NbN に変わるが、1370°C 以下で安定な形であり、N/Nb>1 の構成比を有する Nb の

表 13 NbO₂ : Nb = 1 : 1 を 1500°C, 10⁻⁴ mmHg にて処理せるもの

NbO		NbO* ⁽¹⁵⁸⁾		
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	hkl	I/I ₀
2.983	63	2.977	110	31.6
2.434	100	2.431	111	1.4
2.107	93	2.105	200	71.0
1.885	22	1.833	210	0.3
1.720	69	1.719	211	22.4
1.490		1.489	220	73.9

表 14 10% Nb 鋼介在物

d (Å)	I	相	
2.893	w	hex-NbN	NbN
2.579	w	hex-NbN	
2.425	s	NbO	NbN
2.225	s	hex-NbN	
2.093	w	NbO	Fe
2.059	s	hex-NbN	
2.023	m		
1.967	m		
1.843	w	hex-NbN	
1.779	w		
1.472	w	NbO	hex-NbN
1.391	w		hex-NbN
1.352	m		hex-NbN
1.310	m		hex-NbN
1.255	m	NbO	
1.228	w		
1.203	m	NbO	

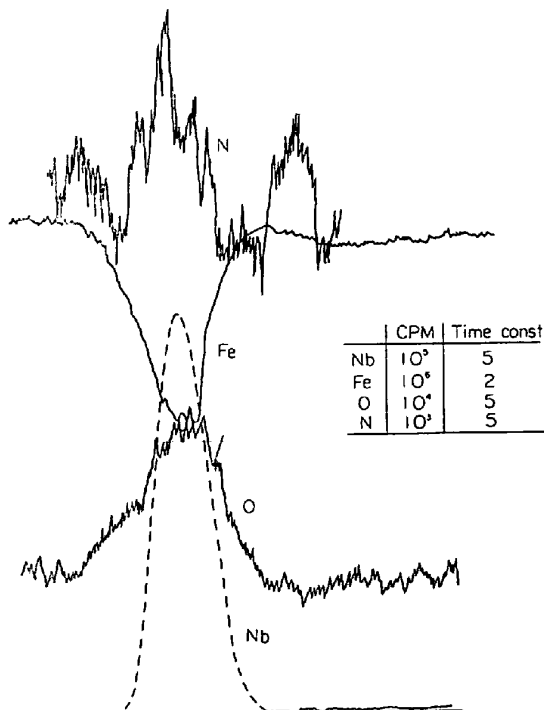


図 12 Nb(ON) の XMA 結果

欠損化合物としている。したがって六方晶 NbN は鋼の凝固時に析出したものと考えたい。

図 12 に XMA を用いて定性的に Nb(O·N) を認めた結果を示す。

3.7 Zr

Zr は Al よりも強力な脱酸剤である。しかし脱窒剤あるいは脱硫剤としての役割が重要である。SIMS と BRIGGS は⁽¹⁶⁹⁾ Zr 脱酸にさいして ZrO₂ の外に Zircon-silicate が生成したとのべている。そして脱酸にさいして安定化 ZrO₂ が生ずるとのべられているにすぎない。

ZrO₂ 自身, 1100°C 近傍にて単斜晶系から正方晶系に変態を起こす。耐火物, 発熱剤あるいは原子炉材として使用するさいには, この変態は急激な容積変化を伴い, 崩壊をひきおこす。この変態を防止するのに, 通常従来経験に基づいて, 種々の不純物を添加し強制的に立方晶化する^{(170)~(175)}。

鋼に生成する脱酸生成物 ZrO₂ について, これらのことが考えにいれられたかどうか不明であり, もしも鋼中で安定化 (立方晶) ZrO₂ が生成されたとすると, 鋼中の不純物の役割を考える必要がある。

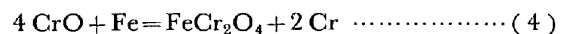
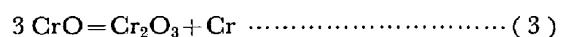
3.8 Cr

Cr はステンレス鋼の製造において, その歩留りの問題から, 非金属介在物あるいはスラグ中での形態が注目されてきた。

鉄-クロム合金に生成する介在物の研究は古くから多数の研究者により行なわれてきた^{(176)~(200)}。低炭素フェロクロムに FeO, FeCr₂O₄, Cr₂O₃ を認めたもの^{(176),(177)}, CrO なるものを考え, 鋼の凝固時に Cr₂O₃ と金属に分解するとした KÖRBER と OELSEN⁽¹⁸¹⁾, 低クロム含有融体と平衡する溶融スラグは FeO と 2 FeO·Cr₂O₃ の範囲にあるとしたもの (この場合, クロム含量が 8% まではスラグ中に FeCr₂O₄ を生ずるが, 8~37% クロム含有融体と平衡するものは 52~60% のクロム量をふくみ組成としては 2 FeO·3 Cr₂O₃ または FeO·2 Cr₂O₃ の化合物に相当する) などがある。

CHEN と CHIPMAN は, 鉄-クロム合金をクロマイト・ルツボおよび酸化クロム・ルツボで溶解し, 一定組成の H₂-H₂O 混合ガスと平衡させ生成介在物を X 線解析した⁽¹⁸²⁾。これらの解析値の信頼度はかなり低いが, 5.5% Cr 以下ではクロマイトが, それ以上の Cr 含有鋼では Chromic oxide が平衡するものと考えた。

SIMS, SALLER, BOULGER は 1949 年までの諸研究者の論文を整理し, CrO なる酸化物が安定相として存在し, 次の分解式により chromite と Cr₂O₃ が生成されると考えた⁽¹⁹³⁾。



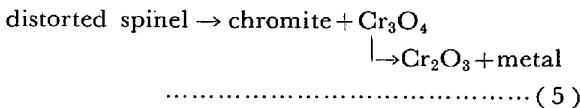
LINCHEVSKIY と SAMARIN は, 2~3%Cr 鋼ではクロマイトの酸化膜を生ずるが, 30%クロム鋼では Cr₂O₃ を認め, CrO を認めなかつたとのべた⁽¹⁹⁶⁾。

現在, 最も信頼され学術書にも引用されている HILTY,

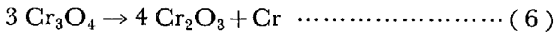
FORGENG, FOLKMAN の研究によると¹⁹⁹⁾、鋼のクロム含量が 2.5~3% Cr 以下においてはクロマイトが、2.5~3~8~9% Cr の間では distorted spinel が、そして 8~9% Cr 以上では Cr₃O₄ が生成することになる。

クロマイトは、FeCr₂O₄ と Fe₃O₄ の固溶体と考え、格子定数 a₀=8.23~8.30 Å になるとした。

distorted spinel は、クロマイトと Cr₃O₄ の中間組成のものであるとのべ、格子定数は a₀=8.39~8.48 Å (c/a=0.98~0.95) の面心正方晶であり、加熱にさいして次式により、Cr₂O₃ と金属に分解するとした。



Cr₃O₄ は、格子定数 a₀=8.64~8.72 Å (c/a=0.88~0.86) の面心正方晶のものであり、加熱にさいしては次式により Cr₂O₃ と金属に分解するとした。



後述する結果と対比する必要上、HILTY らの鉄-クロム合金に関する酸素溶解度曲線を図 13 に生成介在物の生成領域とあわせて示す¹⁹⁹⁾。

Cr 脱酸生成物に関する問題点をまとめてみると

① HILTY らの説によると、溶鉄への添加 Cr 量増大につれて、① FeCr₂O₄-Fe₃O₄ 固溶体、② distorted spinel、③ Cr₃O₄ と変化する。この考えは、Cr 添加量の異なる鋼に生成する介在物の格子定数に不連続性が存在し、図 13 の溶酸素量の変化曲線において急激な屈曲点の存在が認められることから提出されたものであり、これらの詳しい研究が必要である。

② distorted spinel が、FeCr₂O₄ と Cr₃O₄ の中間のものであるとのべているが、どのような生成機構により形成されるかを研究する必要がある。

③ 溶鋼中の溶解酸素量が、添加 Cr 量を増してゆくことによつて増加を示す理由について生成介在物として CrO を考える研究者がある。CrO あるいは Cr₃O₄ のような化合物形態の確認が必要である。

Cr 添加量の異なる鋼ならびに溶融 Cr に生成する介在物の格子面間隔値の変化を表 15 に示す。この結果から、Cr 添加量の増大に伴なつて軸比 c/a が小さくなる

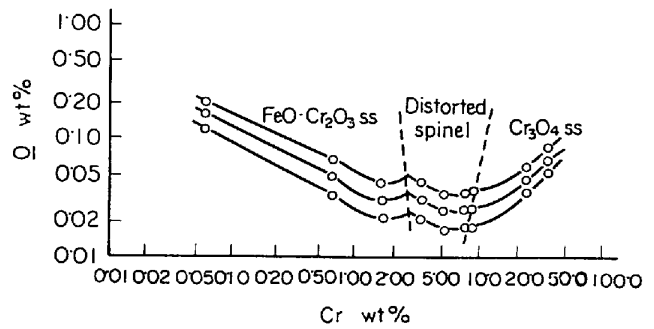


図 13 鉄-クロム合金の酸素溶解度¹⁹⁹⁾

ことならびに格子定数が大きくなるのが表 16 と表 17 に示される。しかしながら、生成介在物が連続的にその組成を変えるかどうかはこの結果のみからでは明らかでない。

生成介在物の組成決定については、Koch 一門の卓越せる介在物抽出方法の確立あるいは X 線技術の発展以前の研究結果に対する再検討を必要とする。

1 例として、Cr 添加剤の相違から生ずる生成介在物の差を 18% Cr 鋼について図 14 に、また抽出方法により介在物が異なる結果を図 15 に示す。

鉱物学的研究方法に従えば、抽出介在物の化学分析を行ない組成を決定するのが常である。したがつて、注意せねばならないのは抽出介在物の混在であり、低 Cr 添加鋼においては、FeCr₂O₄ と c/a=1~0.95 の正方晶クロマイトが、高 Cr 添加合金においてはさらに c/a 軸比

表 15 種々の鉄クロム合金に生成する介在物の格子面間隔値

添加 Cr % hkl	1.3	5	8	18	99.4
220	2.972	3.024	3.052	3.072	3.098
022		2.942	2.927	2.914	2.873
311	2.531	2.565	2.583	2.601	2.611
113		2.476	2.428	2.399	2.343
400	2.096	2.134	2.163	2.167	2.191
004		2.017	1.986	1.936	1.897
422	1.711	1.729	1.733	1.738	1.744
333	1.613	1.613	1.609	1.607	1.600
440	1.480	1.511	1.520	1.532	1.550
044		1.465	1.452	1.447	1.432

表 16 種々の鉄-クロム合金に生成する介在物の c/a 軸比

添加 Cr %	0.7	3	5	8	13	18	65	99.4
c/a	1	0.97	0.95	0.93	0.89	0.89	0.86	0.86

表 17 種々の鉄-クロム合金に生成する介在物の格子定数

添加 Cr %	1.3	5	6	7	8	18	65	99.4
(a ₀) 計算値	8.384	8.536	8.588	8.608	8.652	8.668	8.744	8.764

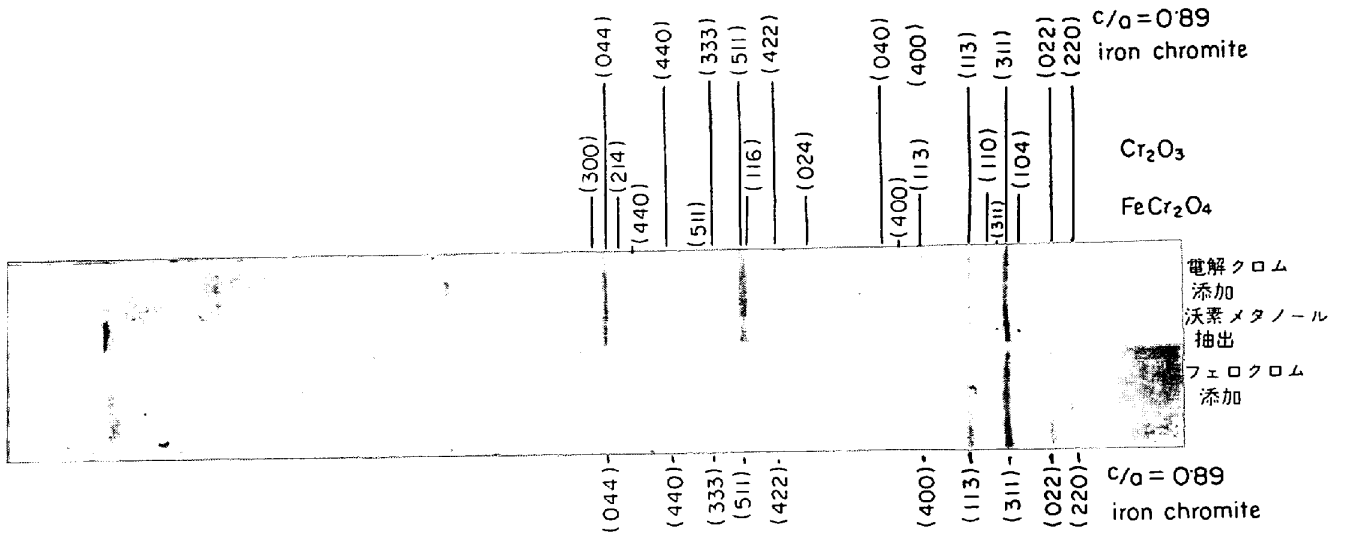
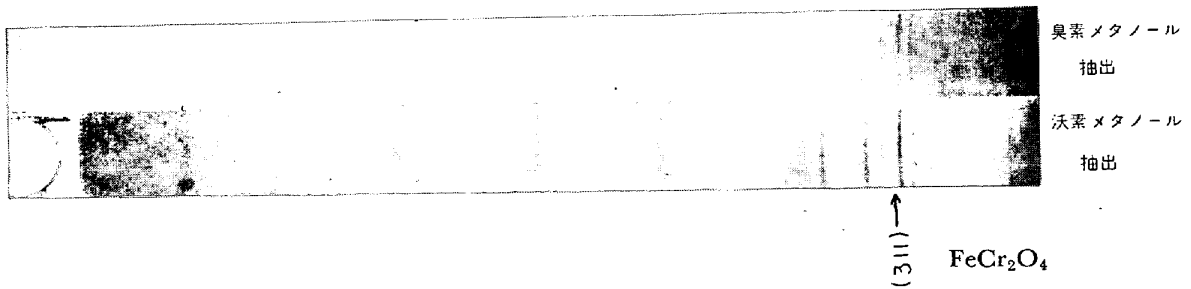
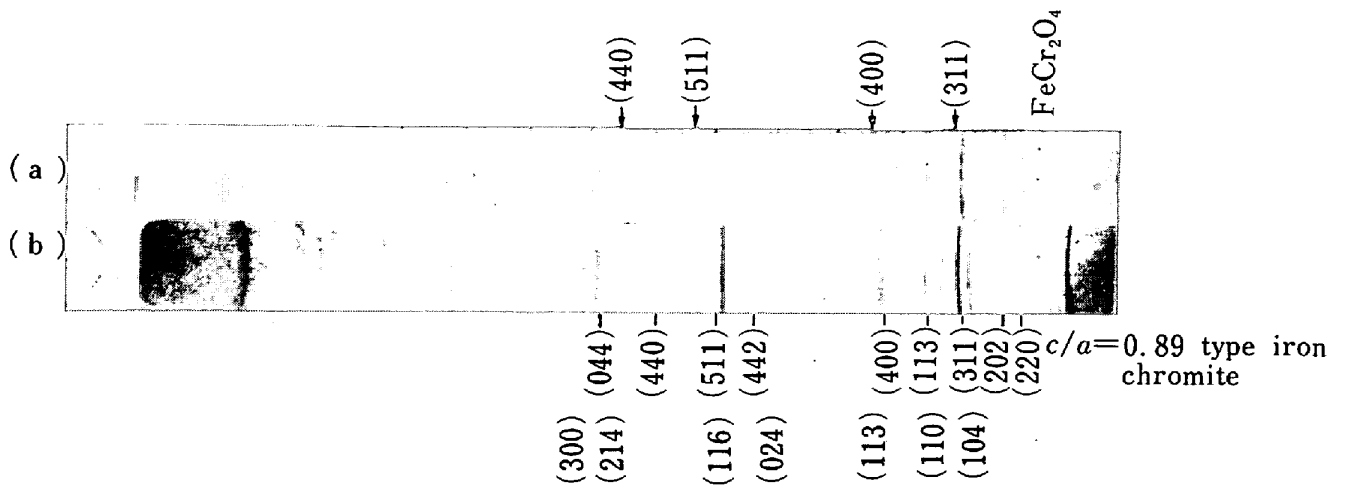


図 14 クロム添加剤の差異より生ずる生成介在物 (18% クロム鋼) のちがい



a) 13% クロム鋼残渣



b) 18% クロム鋼残渣

図 15 抽出法の差異により溶解される立方晶クロマイト

が低い正方晶クロマイトと Cr_2O_3 が出現することになる。また Cr 窒化物の生成も 65% Cr や純 Cr の場合には考える必要がある。先にのべたように介在物の抽出手段が適格でないと、金属地の剝落の危険性も考慮せねばならないことになる。筆者らの経験から考察を下すと、以前の CrO あるいは Cr_3O_4 の組成決定には確信をもつことはできない。

抽出介在物の熱処理研究あるいは鋼塊の凝固速度の差から生ずる介在物の形態研究から、 c/a の小さい正方晶クロマイトは熱処理を蒙むつたり鋼塊の凝固速度が遅いと軸比 c/a が大きい正方晶あるいは $c/a=1$ の立方晶クロマイトに変化しようとする。処理雰囲気中の酸素分圧に支配されるが Cr_2O_3 の出現も認められる。HILTY らのいう Cr_3O_4 に相当する $c/a=0.89$ の軸比を有する正方

晶クロマイトを筆者らは Ar 雰囲気中で熱処理したが、金属 Cr を認め得なかつた。しかし熱処理の実験では、処理雰囲気の問題が依然残っている。

筆者らは、抽出介在物の組成決定のために中性子照射による放射化分析を 1~3 mg の試料について実施した。この結果を立方晶クロマイトの化学量論値 ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeO} = 67.7/32.3$) と比較すると、 $c/a = 0.89$ の正方晶クロマイトの Cr_2O_3 含有量が高い。注意せねばならないのは熱処理を与えた鋼片の介在物組成の挙動が $c/a = 0.95$ と 0.89 の正方晶クロマイトにおいて異なることである。

筆者らの $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体の還元処理から、つぎの結論が得られた。

(イ) 1600°C において、Fe-Cr 金属相と平衡する酸化物は平衡酸素分圧に依存し、立方晶クロマイト→正方晶クロマイト→ Cr_2O_3 と変化した。そして、正方晶クロマイトは $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/8 \sim 1/16$, $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cr}} + N_{\text{Fe}} = 0.67 \sim 0.73$ において存在し、 FeCr_2O_4 よりも Cr イオンを過剰にふくみ、しかも酸素イオンが欠損している。そして Cr_2O_3 は $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/18$ 以下の雰囲気中で生成された。

(ロ) クロマイト I 相領域は平衡酸素分圧低下とともに、Cr イオンが富となる方向に延び、その正方晶度は $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cr}} + N_{\text{Fe}}$ が一定のとき、酸素分圧の低下とともに小さくなり、酸素分圧が一定のとき、過剰 Cr イオンの増加とともに小さくなる。そして 1600°C においてもつとも正方晶度の小さい正方晶クロマイトは $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cr}} + N_{\text{Fe}} = 0.73$, $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/16 \sim 1/18$ の場合に生成され、正方晶度は約 0.95 である。しかし 1850°C では、正方晶度 0.90 の正方晶クロマイトを得た。

(ハ) クロマイトの正方晶化にさいして、その格子定数 a および c と正方晶度 γ との間には次の関係が成立する。

$$a = a_0/\gamma \cdot \{(1 + 2\gamma^2)/3\}^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

$$c = a_0\{(1 + 2\gamma^2)/3\}^{1/2} \dots\dots\dots (8)$$

(ただし、 $a_0 = 8.37 \text{ \AA}$)

しかし、正方晶度が小さくなると、この関係からずれる傾向にある。

以上の結果から明らかなように、 $c/a = 1 \sim 0.95$ にわたるクロマイトを、平衡酸素分圧、処理温度、 $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cr}} + N_{\text{Fe}}$ 組成比の 3 因子を適宜に組み合わせることで任意に得ることができる。このことは、HILTY らのいうクロマイト-distorted spinel が異質のものであるとの説に疑問を投げかけるものである。またクロマイトが $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeCr}_2\text{O}_4$ 固溶体であるとの説は、図 16 に示す FRANCOMB の結果²⁰¹⁾ から彼等の提出せる格子定数を是認できない。 $c/a \leq 1$ のクロマイトの領域は、別の組成に相当する。このことは著者らの状態図研究から明らかになった。

(2) HILTY らのいう distorted spinel 固溶体の end member として何を考えるべきかという問題であるが、著者らの状態図研究からは、一方が FeCr_2O_4 であるこ

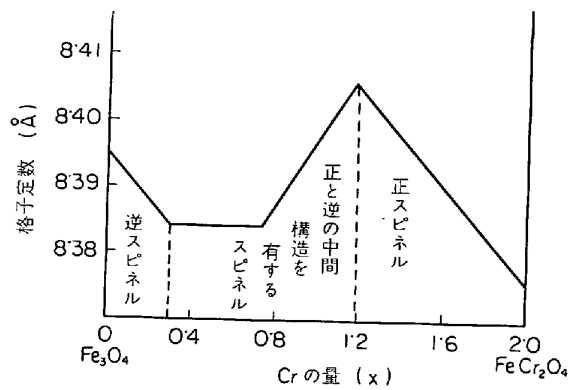


図 16 $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ の格子定数変化²⁰¹⁾

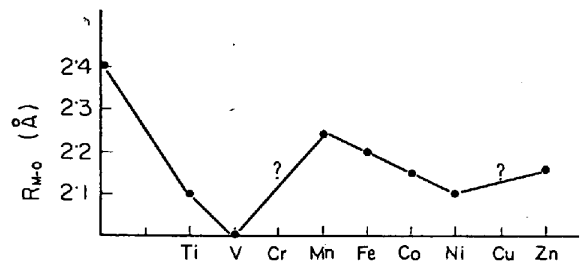


図 17 MO 化合物の金属-酸素間距離²⁰²⁾

とは判明した。しかしもう一方のものは現在なお不明である。

(3) CrO あるいは Cr_3O_4 の存在についての疑問がある。遷移金属 MO 化合物を周期表に合わせて、金属-酸素間距離と対比した図 17 の結果²⁰²⁾からは、Cr と Cu にのみ MO 化合物が容認されていない。さらに MO 化合物は全て NaCl 構造を有する事実と正方晶であるとの説明に不一致が存在する。 Mn_3O_4 の立方-正方の Jahn-Teller 変態と同種のものと考えると²⁰³⁾ 構造の説明ができるが、Jahn-Teller 変態は電子が縮退をとくことから生ずる結果生ずるので、HILTY らのいう分解挙動に合致しないものと考えられる。しかも Jahn-Teller 変態から生ずる高温型は急冷により常温にもち来されることができない。彼らのいう分解挙動は、還元が極端に進んだ結果(低酸素分圧条件で)金属が析出したものと考えた方が良く、今後の詳細な研究を必要としよう。

正方晶クロマイトの Jahn-Teller 変態の有無を高温 X 線回折で研究した結果、200~250°C の間で変態を起こすことが判明した。しかしながら、クロマイトの正方晶化には、Fe/Cr の化学量論比のずれ、処理温度、還元雰囲気寄与することが判明しており、Jahn-Teller 変態は 2 次的な効果と考えられる。

クロマイトにおいて、クロムが 2 価の状態をとるであろうといわれてきたが、 Cr_3O_4 なる組成をとるかどうかは確かでない。著者らの研究により、還元挙動、電気抵抗測定、メスバウアー効果測定からもクロムが 2 価の状態をとる可能性が確かめられた。今後は磁気測定が必要

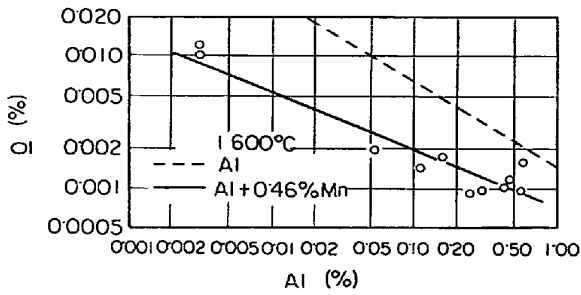


図 18 Al-Mn 脱酸効果²⁰⁴⁾

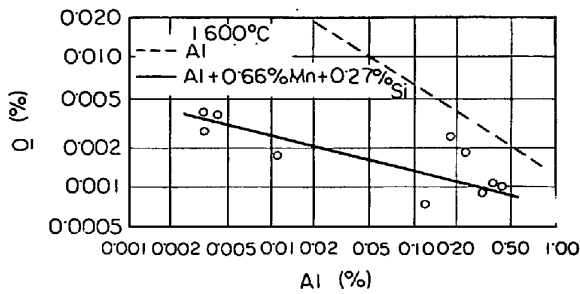


図 19 Al+Mn+Si 複合脱酸効果²⁰⁴⁾

と考えられる。現在までに液体窒素温度まで測定を試みたが、液体 He 温度での実施を計画しており、近い将来、これらの生成機構も解明されると考える。

3.9 複合脱酸

HILTY, CRAFT は 0.46%Mn 含有鋼に脱酸剤として Al と Al+Si を添加したさいに、後者の脱酸効果が著しいことを認めた²⁰⁴⁾。この結果を図 18 に示す。さらに Al 単独添加よりも Al+Mn+Si の脱酸効果が顕著であることを図 19 に示した²⁰⁴⁾。

Mn+Al+Si の複合脱酸生成物については、KOCH, WENTRUP, REIF が詳しく状態図と対応して研究した²⁰⁵⁾。そして Mn/Si 比が 2 以下のときには Al の多い粗いシリケートガラスが、2 以上のときには Al₂O₃ を多く含む固体結晶が生成するとのべている。

これらの複合脱酸にさいしては、介在物浮上の問題が重要となり、最近向井・坂尾・佐野による表面張力測定からの考察がなされた²⁰⁶⁾²⁰⁷⁾。介在物浮上の点についても考察が与えられている²⁰⁵⁾²⁰⁹⁾。

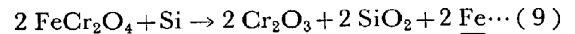
XMA の出現は、複合脱酸生成物の解析に大きい役割を演ずるものと考えられたが、期待ほどの顕著な成果をあげ得なかつた。

著者らの実施したクロム鋼の複合脱酸効果について簡単にのべてみる。

(1) Si の脱酸効果

1%Cr 鋼においては、生成介在物として立方晶クロマイトを生ずる。0.3%Si を添加した場合、優勢な介在物として立方晶クロマイトを示し、Cr₂O₃ を生ずる一方 α-Quartz を示した。

脱酸反応としては



のようになる。

17%Cr 鋼においては、生成介在物として正方晶(c/a=0.89)クロマイトが生成されるが、0.5%Si を添加した場合少量の正方晶クロマイトが残存する一方、Cr₂O₃ 以外に α-Quartz, β-Quartz, α-Tridymite を生成した。興味深いのは生成 SiO₂ の変態挙動である。スラグで認められると考えられる Chromium silicate²⁰¹⁾ に着目し

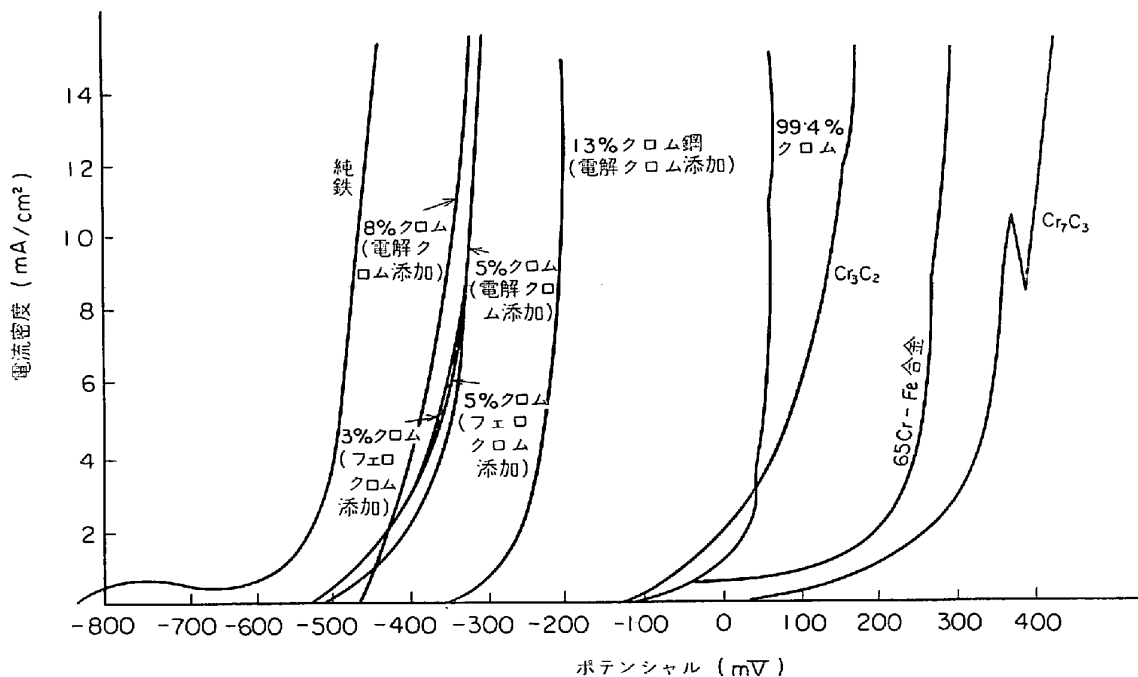


図 20 3% 臭化カリウム水溶液が電解液の場合の分極特性

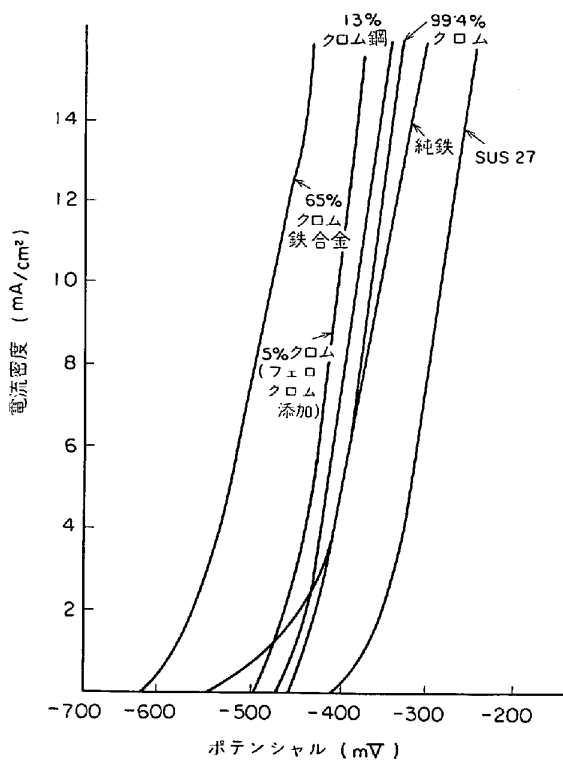


図 21 10% 塩酸-アルコール溶液を電解液として用いた場合の分極特性

たが、生成されないことは、平衡酸素分圧がその生成に適合していないものとするから、かなり酸素圧が高いのであろう。

(ロ) Mn 脱酸効果

1%Cr 鋼に 1.5% Mn を添加した場合、立方晶クロマイト以外に Mn_3O_4 と確定できないが $MnFe_2O_4$ の生成を認めた。平衡酸素分圧がかなり高いものとする。

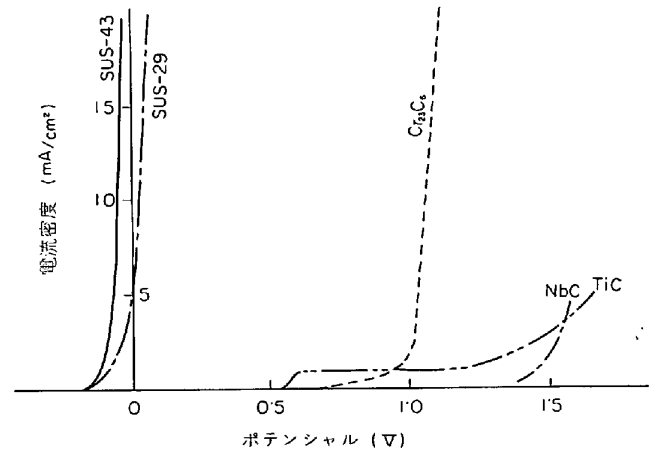


図 23 5% 塩酸水溶液を電解液として用いた場合の分極特性

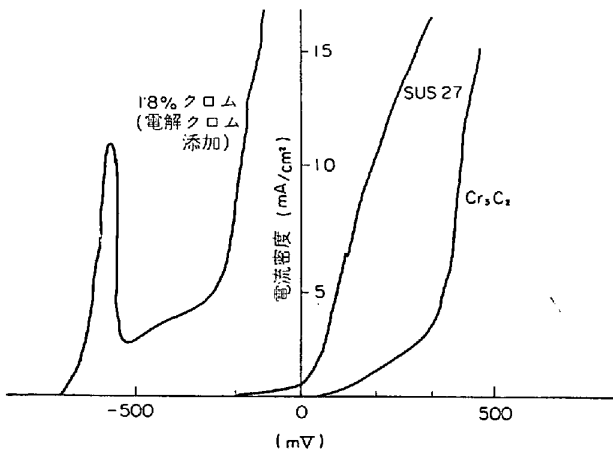


図 22 3% 弗化アンモン水溶液を電解液として用いた分極特性

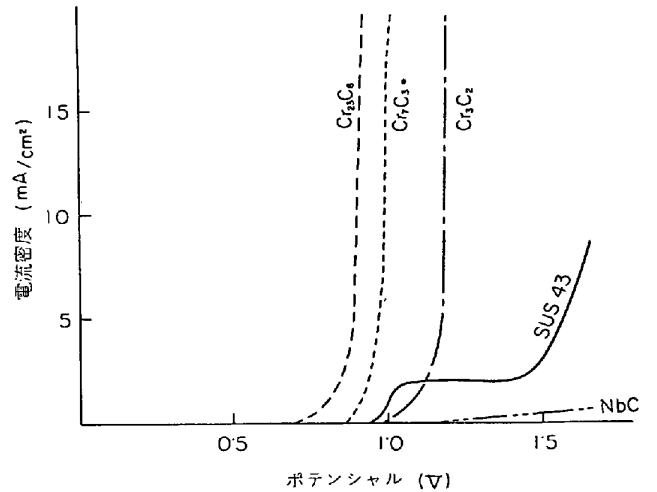


図 24 10% 塩酸水溶液を電解液とした場合の分極特性

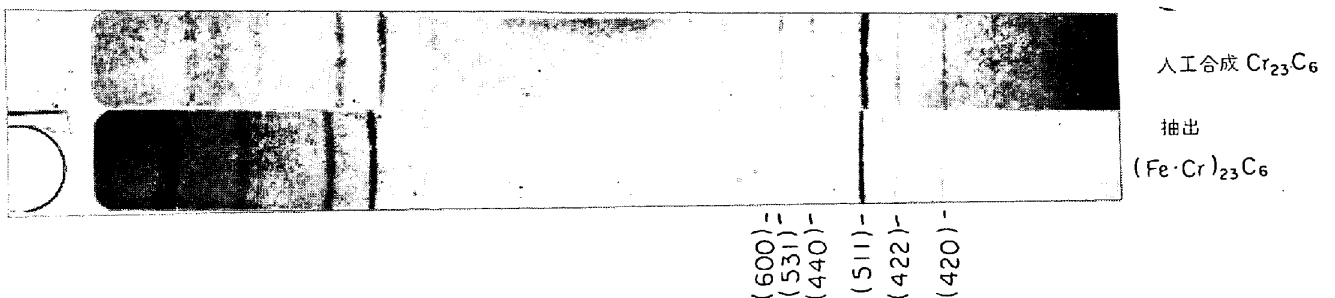


図 25 普通の電解法で SUS 38 から抽出した一例

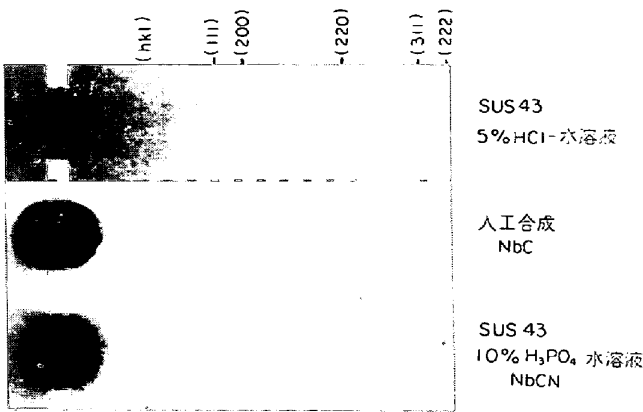


図 26 実用不銹鋼の抽出物

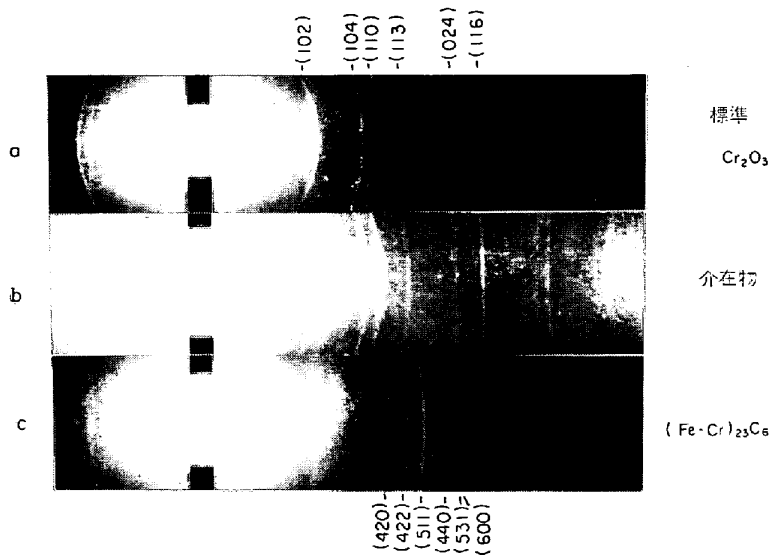


図 27 10% 磷酸水溶液で SUS 27 を抽出した一例 (+1.3V 定電位)

17%Cr 鋼の場合、通常認められる $MnCr_2O_4$ を生成するにすぎない。

実用不銹鋼の抽出挙動について

各種電解液を用いた、分極特性曲線を人工合成物と対比して、図 20~24 に示す。

抽出物の X 線回折写真を図 25, 26 に示すが、いずれも炭化物が認められるにすぎない。定電位電解を実施した SUS 29 の代表例を図 27 に示すが、 Cr_2O_3 を認めにすぎない。

ま と め

鋼の性質に重大なる影響を及ぼす非金属介在物の結晶上の問題点を簡単にのべてみた。今から 10 年前に、新しい研究機器をたずさえて、優秀な多くの研究者が非金属介在物の解明に立ち上がった。非常に卓越せる結果も得られたが、問題の解明にはいまだ道遠しといわねばならない。今後、抽出法(新しい有機溶媒をふくむ)の新

たな展開、炭化物の除去、標準合成物の研究が必要とされる。浅才をかえりみず、以上のような大題を扱い、不十分な点が多々認められると思われる。何卒、不備の点をご指摘いただければ幸甚です。

発表の機会を与えて下さった日本鉄鋼協会、日本学術振興会(19 委)ならびに暖かいご指導をいただいた大阪大学足立彰教授、ご激励をいただいた荻野和巳教授、非金属介在物に関する共同研究者の四十万小二(川崎製鉄)、上田全紀(新日本製鉄)、上田満(大阪大学)、北村雅司・金山宏志(神戸製鋼)、久門宏志(東洋工業)、道下克己(日本鋼管)、鷹野雅志(住友金属)、吉田英雄・松本元(日本冶金)、吉中功(中外炉工業)、河原隆(呉羽化学)、大尻滋(大和製鋼)の諸氏にも厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) "Clean Steel" Iron and Steel Inst. Special Rept. 77, London (1963)
- 2) Intl. Conf. on the production and application of clean steels. Hungary (1970)
- 3) R. K. HOPKINS: U.S. Patents 2 191 479/80
- 4) A. G. WILLIAMS: "Clean Steel" p. 79
- 5) 丸山: 金属, 32 (1962), p. 42
- 6) 加藤: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1659
- 7) 光島・伊藤・坪根: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 75
- 8) 堤・鈴木・大原: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 76
- 9) 丹羽: 学振 19 委-7517 (介在 113), S. 39.4
- 10) C. J. B. KARSTEN: Arch. f. Bergbau u. Hüttenw., 8 (1824), p. 3
- 11) C. MORFITT and J. BOOTH: Jour. prakt. Chem., 61 (1854), p. 30
- 12) V. EGGERTZ: Polytechn. J., 188 (1868), p. 119
- 13) L. SCHNEIDER: Österr. Z. Berg-und Hüttenw., 48 (1900), p. 257
- 14) F. WÜST and N. KIRPACH: Mitt. KWI f. Eisenfg., 1 (1920), p. 31
- 15) P. OBERHOFFER and E. AMMANN: Stahl u Eisen, 47 (1927), p. 1536
- 16) F. WILLEMS: Arch. Eisenhüttenw., 1 (1927), p. 655
- 17) H. F. BEEGHEY: Anal. Chem., 21 (1949), p. 1513
- 18) U von VOGEL: Arch. Eisenhüttenw., 20 (1949), p. 287
- 19) O. WERNER: Z. Metall, 4 (1950), p. 9
- 20) OERSTALT: Pogg. Ann., 5 (1825), p. 132
- 21) R. FRESENIUS: Z. anal. Chem., 4 (1865), p. 65
- 22) A. E. BARROW u TH. TURNER: J. Chem. Soc. Trans., 61 (1892), p. 551
- 23) A. LEDEUR: Stahl u Eisen, 15 (1895), p. 376

- 24) F. MULIUS, F. FOERSTER u G. SCHOENE: Z. anorg. Chem., 13 (1897), p. 38
- 25) E. D. CAMPBELL: JISI, 78 (1908), p. 318
- 26) A. B. KINZEL: J. Metals, 4 (1952), p. 469
- 27) G. R. FITTERER: Stahl u Eisen, 51 (1931), p. 1578
- 28) R. TREJE and C. BENEDICKS: Jernkont. Ann., 116 (1932), p. 165
- 29) W. KOCH and H. SUNDERMANN: JISI, 190 (1958), p. 373
- 30) P. KLINGER and W. KOCH: "Beiträge zur metallkundlichen Analyse" 1949, Düsseldorf, Verlag Stahleisen
- 31) W. KOCH and H. SUNDERMANN: Radex Rund., 1957, p. 679
- 32) W. KOCH and H. SUNDERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 557
- 33) E. PIPER, H. HAGEDORN, H. KERN and J. INGELN: Radex Rund., 1957, p. 776
- 34) D. HORSTMANN and H. MALISSA: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 423
- 35) S. HEISKANEN: Jernkont. Ann., 139 (1955), p. 78
- 36) P. KLINGER and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), p. 569
- 37) F. WEVER, W. KOCH u G. WIETHOFF: Arch. Eisenhüttenw., 24 (1953), p. 383
- 38) ILSCHNER-GENSCH, CHR.: Techn. Mitt. Krupp, 17 (1959), p. 130
- 39) A. BÄUMEL and W. THOMICH: Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962), p. 91
- 40) W. KOCH, H. MALISSA and D. DITGES: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), p. 785
- 41) A. SCHRADER: Z. wiss. Mikrok., 60 (1952), p. 309
- 42) F. WEVER and A. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 537
- 43) A. SCHRADER: Rev. Univ. Mines, 12 (1956), p. 537
- 44) A. SCHRADER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 793
- 45) R. M. FISHER: ASTM spec. techn. publ. 155 (1953)
- 46) E. SMITH and J. NUTTING: Brit. J. Appl. Phys., 7 (1956), p. 214
- 47) D. E. BRADLEY: Brit. J. Appl. Phys., 5 (1954), p. 165
- 48) P. KLINGER and W. KOCH: Stahl u Eisen, 68 (1948), p. 321
- 49) W. KOCH u O. GAUTSCH: Arch. Eisenhüttenw., 30 (1959), p. 723
- 50) E. PIPER u H. KERN: Radex Rund., 1957, p. 840
- 51) W. KOCH and K. ABRESCH: Stahl u Eisen, 81 (1961), p. 795
- 52) P. KLINGER and W. KOCH: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), p. 569
- 53) A. WITTMOSER and W. D. GRAS: Arch. Eisenhüttenw., 26 (1955), p. 379
- 54) W. KOCH and H. SUNDERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 219
- 55) W. KOCH and E. ARTNER: Arch. Eisenhüttenw., 29 (1958), p. 737
- 56) O. WERKMEISTER: Z. anorg. Chem. 167 (1927), p. 385
- 57) W. KOCH, H. I. ROCHA, and H. HULKA: Stahl u. Eisen, 69 (1949), p. 99
- 58) S. MEYER and O. G. KOCH: Spectrochimica Acta, 15 (1959), p. 549
- 59) F. WEVER, W. KOCH u G. WIETHOFF: Arch. Eisenhüttenw., 24 (1953), p. 383
- 60) H. HUGHES and L. GWILLIAN: Metallurgia, 61 (1960), p. 231
- 61) P. KLINGER, W. KOCH, and G. BLASCHCZYK: Techn. Mitt. Krupp, 3 (1940), p. 255
- 62) P. KLINGER, W. KOCH and G. BLASCHCZYK: Angew. Chem., 53 (1940), p. 537
- 63) P. KLINGER, W. KOCH, and G. BLASCHCZYK: Stahl u. Eisen, 61 (1941), p. 976
- 64) W. KOCH u H. MALISSA: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 13
- 65) W. KOCH, H. KELLER, and K. H. SAUER: Arch. Eisenhüttenw., 35 (1964), p. 407
- 66) S. MEYER and O. G. KOCH: Mikrochimica Acta, (1958), p. 744
- 67) S. MEYER and O. G. KOCH: Mikrochimica Acta, (1959), p. 720
- 68) "ASM Metals Handbook", (1948), p. 449
- 69) R. CASTAING: Z. anal. Chem., 192 (1963), p. 51
- 70) R. MORGAN, S. STECKLER and E. B. SCHWARTZ: Iron and Coal Trades Rev., 21 (1940), p. 913
- 71) E. FOLKHARD: Arch. Eisenhüttenw., 24 (1953), p. 519
- 72) 鋼中非金属介在物に関する文献 (I~V, 補遺), 日本学術振興会, S. 40.5.7~S. 42.2.13
- 73) 日本学術振興会編 "鋼と非金属介在物" 山海堂, 東京, S. 32
- 74) 大倉: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 237, 241, 289, 293, 296
- 75) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 287
- 76) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 503
- 77) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1359
- 78) 増本・今井: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 593
- 79) 増本: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 1347
- 80) 成田・森: 神戸製鋼, 8 (1957), p. 115
- 81) 芥川・内山・深見: 鉄と鋼, 43 (1957), p. 1222
- 82) 出口・西村・須山: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 705
- 83) 斎藤・錦織・水野: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1266

- 84) 永見・神谷・勝部: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 1365
 85) 佐藤: 日本金属学会講義録 (1956)
 86) 金子・西沢・玉置: 日本金属学会誌, 24 (1960), p. 837
 87) 成田: 日本金属学会報, 1 (1962), p. 121, 195
 88) 成田: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 1098
 89) 成田: 鉄と鋼, 53 (1967), p. 1024
 90) 荒木: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1535
 91) 小池: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1543
 92) 下川: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1540
 93) 内山: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 431
 94) 森永・大庭・伊藤: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 1663
 95) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 185
 96) L. von BOGDANDY, W. MAYER and I. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 235
 97) H. A. SLOMAN and E. L. EVANS: JISI, 165 (1950), p. 81
 98) C. E. SIMS, H. A. SALLER and F. W. BOULGER: Trans. AIME, 185 (1949), p. 814
 99) 泉田: 鉄と鋼, 51 (1966), p. 1962
 100) H. P. LOOKSBY: "X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals" Min. Soc. (U. K.) London, 1964
 101) M. PLUMMER: J. Appl. Chem., 8 (1958), p. 35
 102) G. ERVIN Jr.: Acta Cryst., 5 (1952), p. 103
 103) N. IWAMOTO, Y. MAKINO, I. SATO and K. OGINO: Technol. Repts. Osaka Univ., 22(1972), p. 113
 104) 内山・斎藤: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1956
 105) 大久保・宮下・今井: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 59
 106) 岩瀬・福島: 日本金属学会誌, 1 (1937), p. 151, 202
 107) 下川: 日本金属学会講義録, (1956)
 108) 斎藤・米田・牧島: 日本化学会 (1959年) 講演
 109) 上野: 鉄と鋼, 49 (1963), p. 236
 110) 今井・大井・江見: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 878
 111) 不破・万谷・福島: 学振 19 委 7834 (S.40.5.6), 鉄と鋼, 53 (1967), p. 91
 112) E. L. EVANS and H. A. SLOMAN: JISI, 172 (1952), p. 296
 113) 青: 鉄と鋼, 48 (1962), p. 1545
 114) 武内・深沢・小田: 工業化学雑誌, 64 (1964), p. 86
 115) 西川: 学振 19 委 (介在 74), S.37.10.6
 116) 宮下・西川: 学振 19 委 (介在 69), S.40.5.6
 117) R. G. MILKEY: Amer. Min., 45 (1960), p. 990
 118) J. M. HUNT, M. P. WISHERD and L. C. BONHAM: Anal. Chem., 22 (1950), p. 1478
 119) I. SIMON and H. O. McMAHON: J. Chem. Phys., 21 (1953), p. 23
 120) L. H. BERKELHAMER: U. S. Bur. of Mines, Reports of investigation, 18 (1944), p. 3763
 121) R. W. GRIMSHAW and A. L. ROBERT: Gas Res. Board Commun., 31 (1944/45), p. 19
 122) 佐多・清浦: 日本窯協誌, 62 (1954), p. 449
 123) H. A. SLOMAN and E. L. EVANS: JISI, 169 (1951), p. 145
 124) A. H. JAY and K. W. ANDREWS: JISI, 152 (1945), p. 15
 125) C. H. HERTY Jr.: "Metals and Alloys" vol. 1, (1930), p. 15
 126) K. W. ANDREWS, W. R. MADDOCKS and D. D. HOWAT: JISI, 124 (1931), p. 283
 127) C. BENEDICKS and B. LOEQUIST: "Non-metallic Inclusions in Iron and Steel", CHAPMAN and HALL, London (1930)
 128) R. HAY, D. DHOWAT and J. WHITE: J. of the West of Scotland ISI, 41 (1933/34), p. 97
 129) P. K. FOSTER and A. J. E. WELCH: Trans. Faraday Soc., 52 (1956), p. 1626
 130) W. L. ROTH: Acta Cryst., 13 (1960), p. 140
 131) F. KOCH and J. B. COHEN: Acta Cryst., 22 (1969), p. 275
 132) 瀬川・渡辺・福山・原口: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 904
 133) 相山・加藤・柳田: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 582
 134) 井樋田・石井・土田: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1633
 135) 成田・宮本・松本: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 846
 136) C. E. SIMS ed.: "Furnace Steelmaking Furnace" vol. 2, John Wiley Sons, N.Y. (1963)
 137) 岩本・鷹野・足立: unpublished data
 138) H. WENTRUP and G. HIEBER: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1939), p. 69
 139) F. B. PICKERING: JISI, 181 (1955), p. 147
 140) E. EVANS and H. SLOMAN: JISI, 174 (1953), p. 318
 141) R. HADLEY and G. DERGE: Trans. AIME, 203 (1955), p. 55
 142) J. CHIPMAN: "Basic Open Hearth Steelmaking" AIME (1951)
 143) 瀬川・千野・中村・常富: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 959
 144) 鈴木・大森・三本木: 東北大選研報告, 23 (1967), p. 137
 145) G. S. ZHDANOV and A. A. RUSAKOV: Doklady Akad. Nauk SSSR, 82 (1952), p. 901
 146) 松下・塩見・呉: 学振 19 委 7172 (介在 86), s. 38.6.12
 147) S. ANDERSON, B. COLLEN, U. KUXLENSTIERN and A. MAGNELI: Acta. Chem. Scand., 11 (1957), p. 1641
 148) S. ÅSBRINK and A. MAGNELI: Acta. Cryst., 12 (1959), p. 575
 149) F. HALLA: Z. anorg. allge. Chem., 184 (1929), p. 426
 150) J. CHIPMAN and M. DASTER: Trans. AIME, 191 (1956), p. 111
 151) A. M. SAMARIN: "鋼の脱酸の物理化学的原理" 大谷・川合訳, 日本鉄鋼協会 ()
 152) 成田: 日本化学雑誌, 79 (1958), p. 866

- 153) *W. JÄGER, A. RAHMEL, and R. KORN*: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 279, 291
- 154) *H. RICHARDSON, F. BALL and R. RIGBY*: Trans. Brit. Ceram. Soc., 53 (1954), p. 376
- 155) 成田・小山・川口: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 366
- 156) *Von G. BRAUER and R. ESSELBORN*: Z. anorg. allge. Chem., 308 (1961), p. 52
- 157) *R. P. ELLIOTT*: Trans. ASM, 52 (1960), p. 990
- 158) *R. W. GUARD, J. W. SAVAGE and D. G. SWARTHOUT*: Trans. AIME, 239 (1967), p. 643
- 159) *G. BRAUER u R. LESSER*: Z. Metallk., 50 (1959), p. 8
- 160) *G. BRAUER u R. LESSER*: Z. Metallk., 50 (1959), p. 487
- 161) *E. K. STORMS and N. H. KRİKORIAN*: J. Phy. Chem., 64 (1960), p. 1471
- 162) 盛・時実・山口・角南・中嶋: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 763
- 163) *G. BRAUER*: J. Less-Common Metals, 2 (1960), p. 131
- 164) *A. C. TURNOCK*: J. Amer. Ceram. Soc., 49 (1966), p. 177
- 165) *E. F. BERTAUT, L. CORLISS, F. FORRAT, R. ALÉONARD and R. PAUTHENET*: J. Phy. Chem. Solids., 21 (1961), p. 234
- 166) *A. C. TURNOCK*: J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965), p. 259
- 167) *A. L. BOWMAN, T.C. WALLACE, J. L. YARNELL and R. G. WENZEL*: Acta. Cryst., 21 (1966), p. 843
- 168) *G. BRAUER*: Z. anorg. Chem., 248 (1941), p. 1
- 169) *C. E. SIMS and CH. W. BRIGGS*: J. Metals, 11 (1959), p. 815
- 170) *P. DUWEZ, F. ODELL and F. H. BROWN Jr.*: J. Amer. Ceram. Soc., 35 (1952), p. 107
- 171) *P. DUWEZ, F. H. BROWN Jr. and F. ODELL*: J. Electrochem. Soc., 98 (1951), p. 356
- 172) *W. C. WYDER and M. HOCH*: Trans. AIME, 224 (1962), p. 373
- 173) *R. RUH*: J. Amer. Ceram. Soc., 46 (1963), p. 301
- 174) *B. C. WEVER, H. J. GARRETT, F. A. MANER and M. A. SCHWARZ*: J. Amer. Ceram. Soc., 39 (1956), p. 197
- 175) *G. M. WOLTON*: J. Amer. Ceram. Soc., 46 (1963), p. 418
- 176) *A. M. PORTEVIN and R. PERRIN*: JISI, 127 (1933), p. 153
- 177) *J. CHIPMAN*: ASM, 22 (1934), p. 385
- 178) *M. BAEYERTZ*: ASM, 22 (1934), p. 625
- 179) *B. MATUSCHKA*: Stahl u Eisen, 54 (1934), p. 850
- 180) *B. MATUSCHKA*: JISI, 131 (1935), p. 213
- 181) *F. KOERBER and W. OELSEN*: Mitt. Kais-Wilh-Inst. Eisenforsch., 17 (1935), p. 231
- 182) *A. M. PORTEVIN and R. CASTRO*: JISI, 134 (1936), p. 213
- 183) *H. MALCOR*: Stahl u Eisen, 57 (1937), p. 95
- 184) *K. KRISTOFFERSEN*: T. Kjein Bargresen Metall, 1 (1941), p. 75
- 185) *H. WENTRUP u B. KNAPP*: Techn. Mitt. Krupp, 4 (1941), p. 237
- 186) *C. A. ZAPFFE*: J. Amer. Ceram. Soc., 27 (1944), p. 293
- 187) *C. A. ZAPFFE*: JISI, 154 (1946), p. 155
- 188) *H. M. CHEM and J. CHIPMAN*: Trans. ASM, 38 (1947), p. 70
- 189) *M. BAYERTZ*: Trans. ASM, 38 (1947)
- 190) *V. I. YAWOISKI and S. K. DSEMJEN*: Stahl, 7 (1947), p. 302
- 191) *D. C. HILTY*: Trans. AIME, 185 (1949), p. 91
- 192) *J. CHIPMAN*: Metal Progress, 1 (1949), p. 211
- 193) *C. E. SIMS, H. A. SALLER and F. W. BOULGER*: Trans. AIME, 185 (1949), p. 814
- 194) 石塚: 鉄と鋼, 36 (1950), p. 537, 37 (1951), p. 158, 38 (1952), p. 143, p. 182, p. 525
- 195) *W. E. DANNIS and D. F. RICHARDSON*: JISI, 175 (1953), p. 264
- 196) *B. W. LINCHEVSKIJ and A. M. SAMARIN*: Izv. Akad. Nauk SSSR Otdel Teklm Nauk, (1953), p. 691
- 197) *S. W. BESOHRASOW and A. M. SAMARIN*: ibid, (1953), p. 1790
- 198) *E. T. TURKDOGAN*: JISI, 178 (1954), p. 278
- 199) *D. C. HILTY, W. D. FORGENG and R. L. FOLKMAN*: Trans. AIME, 203 (1955), p. 253
- 200) *W. KOCH, J. BRUCH, and H. ROHDE*: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 279
- 201) *M. H. FRANCOMB*: J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957), p. 37
- 202) *L. E. ORGEL*: "An Introduction to Transition-Metal Chemistry" Methuen and Co. LTD, London (1967)
- 203) *H. A. JAHM and E. TELLER*: Proc. Roy. Soc., A161 (1937), p. 220
- 204) *D. C. HILTY and W. CRAFTS*: J. Metals, 188 (1950), p. 414, 425
- 205) *W. KOCH, H. WENTRUP, and O. REIF*: Arch. Eisenhüttenw., 22 (1951), p. 15
- 206) 向井・坂尾・佐野: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 928
- 207) 向井・坂尾・佐野: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1155
- 208) 角谷・丸橋: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 478
- 209) 北村・小野・大久保・榊井: 鉄と鋼, 50 (1964), p. 480
- その他に引用せるもの
- 210) *A. ADACH, N. IWAMOTO, and Y. UEDA*: Trans. ISIJ, 6 (1966), p. 24
- 211) *A. ADACHI and N. IWAMOTO*: ibid, 6 (1966),

- p. 417
- 212) N. IWAMOTO and A. ADACHI: *ibid*, 9 (1969), p. 59
- 213) N. IWAMOTO and A. ADACHI: *Technol. Repts Osaka Univ.*, 17 (1967), p. 65
- 214) N. IWAMOTO, T. KAWAHARA, and A. ADACHI: *ibid*, 18 (1968), p. 339
- 215) 岩本・鷹野・足立: *鉄と鋼*, 56 (1970), p. 716
- 216) 岩本・鷹野・金山・足立: *鉄と鋼*, 56 (1970), p. 727
- 217) 岩本・吉田・足立: *鉄と鋼*, 56 (1970), p. 1646