

Photo. 1. Deoxidation products due to Cr addition.

Cr 添加量の多い Cr-5 には wüstite はほとんど認められなかった。

(B) V 添加試料

V は強力な脱酸剤ではなく、その効果は Mn と Si の中間である。脱酸生成物は V_2O_5 あるいは $FeO \cdot V_2O_5$ で、ともに $1600^\circ C$ では solid であるとされているが、顕微鏡的観察の結果は上記介在物と考えられるものが確実に認められなかった。Photo. 2 に示すごとく、(a) は V-05 試料に現われた結晶状の介在物で無色透明である。(b) は黄褐色で一部赤褐色の介在物の集合しているものである。(c) は黄褐色、(d) は黒褐色である。時として黒褐色介在物を薄灰色の wüstite が包んでいるものが認められた。

(D) B 添加試料

B の脱酸力は Si に似ているとされている。B-05 試料においては Photo. 4(a) に示すごとく粒状の介在物が認められ、また(b)のごとく結晶粒界にならんで観察された。B-1 試料においては(c)(d)に示すごとく介在物と思われるものが網状に現われていた。

(E) Zr 添加試料

Zr は強力な脱酸剤で唯一の安定な酸化物は ZrO_2 であるとされている。Photo. 5(省略)の(a)に示す三角形の介在物は灰褐色で一部赤褐色部分が含まれていた。(b)に示す角張った介在物は黄褐色、(c)(d)に示すものは無色の角張った小片で、これらは鉄より融点の高いことを示している。

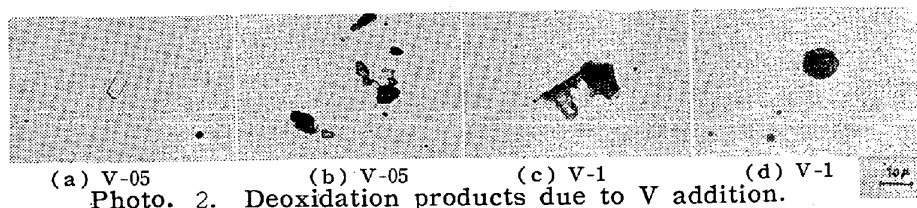


Photo. 2. Deoxidation products due to V addition.

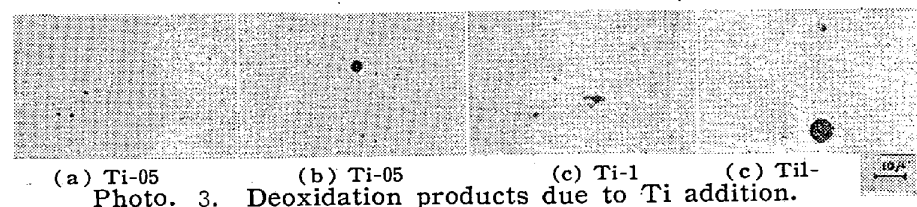


Photo. 3. Deoxidation products due to Ti addition.

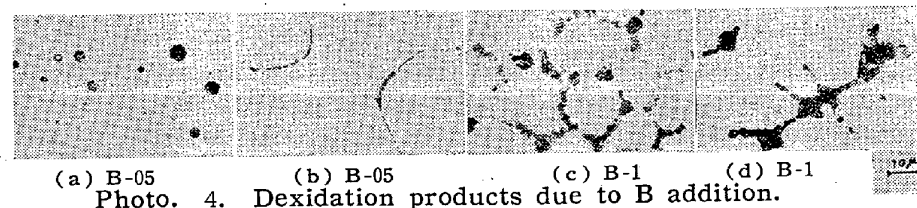


Photo. 4. Deoxidation products due to B addition.

(C) Ti 添加試料

Ti は Si と Al の中間の脱酸力を持つとされている。この試料に現われた介在物の大部分は球状、あるいはやや不規則な球状を呈した。そしてこれらの色は灰黒色から灰褐色であつた。Photo. 3 に示すごとく、(a) は灰黒色の球状介在物で、(b) は灰色の四角状介在物を黒色のやや角張った介在物が包んでいた。(c) は灰褐色で角張った形状を呈し、(d) は灰色球状介在物中に黒色介在物を包含し地鉄の小片も含んでいた。これは恐らく $FeO \cdot TiO_2 = 2TiO_2 + Fe$ の反応で冷却過程に生じたものと考えられる。

(F) Mo 添加試料

(G) W 添加試料

(H) Mg 添加試料

(I) Ca 添加試料

(省略)

IV. 結 言

Cr, V, Ti, B, Zr, Mo, W, Mg および Ca による脱酸生成物の形状および色調などについて顕微鏡的に考察したが、概括すれば Table 2 (省略)のごとくである。

文 献

- 1) 鉄と鋼, 45 (1959) No. 9
p.1038

(145) 鋼中非金属介在物の顕微鏡的形態と組成について

富士製鉄釜石製鉄所

大貫富蔵・工博○小池与作・千葉富雄

On the Microscopic Structure and Chemical Composition of Inclusions in Steel.

Tomizo Onuki, Dr. Yosaku Koike
and Tomio Chiba.

I. 結 言

砂疵の顕微鏡的形態より、その組成、したがってその成因を知ることができれば砂疵の防止上、きわめて有効と考えられるが、個々の判別は特殊のものを除いては現在のところ容易ではない。きわめて特別の作業条件や、実験において炭素鋼材に発生した特に大形の砂疵を鋼材より切削分離して化学分析をするとともにこの砂疵および、これと同類の介在物の顕微鏡的形態、色彩、および各組成の微小硬度などについて調査した。またこれら介在物の各組成の発生過程、発生条件などに対する若干の実験を行なった。

II. 実 験 方 法

硬度の測定は明石微小硬度計を用いた。 α アルミナのごとく硬度がいちじるしく大きく、換算表に数値の示していないものは、つぎの式により概略値を求めた。

$$Hv = \frac{\text{applied load (kg)}}{\text{contact area of indenter (mm}^2\text{)}} \\ = \frac{2P \sin \theta/2}{d^2} \times 1000 = 1854 \cdot 37 \frac{P}{d^2}$$

介在物の各組成の発生過程についての実験は、13 kW のタンマン炉を使用し、Fig. 1 (省略)のごとき特殊形状のルツボに各種脱酸剤とスケールまたは耐火物を溶融しこれを充分除冷して顕微鏡および硬度試験などを行なった。この溶解はタンマン炉を用いたので、Fig. 1 の外側ルツボを長くした場合は大気圧に近い状態で行なわれたことになるし、外側のルツボを使用しないときは還元性となる。普通の炭素鋼材中に発見される酸化物介在物の組成が主として SiO_2 、 Al_2O_3 、 MnO 、 FeO であることよりこれらの三元および二元状態図を基礎として溶解試料の組成を定めた。また各溶解試料の目的によりシャモット、純粋の MgO 、 MnO 、 SiO_2 および Al_2O_3 のルツボを使用した。シャモット中の Al_2O_3 は 40% であった。

III. 実 験 結 果

(1) 砂疵の硬度

(i) α アルミナ

一般に炭素鋼材中に発見されるものとしては (a) α アルミナの結晶粒そのものが群状に点在したもの、(b) Mn 、 Fe-silicate などの matrix により結合されているもの、(c) silicate の matrix のうちに他の結晶と混在しているものなどがある。これら鋼材中の介在物および天然産の corundum について微小硬度を測定した結果を Table 1 に示す。硬度測定時の荷重は 50 g、100 g、200 g とした。200 g の場合の硬度がやや低く示されるが実用上、差支えないことを確めた。結晶は一般

Table 1. Micro-Vickers hardness.

Samples	$\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$	Silicate matrix
(a)	—	—
(b)	1800~2500	850~900
(c)		
(d) Natural corundum	2700~3500	—

にもろいので圧痕が正確に現われない場合もある。

炭素鋼材中に発見される酸化物系介在物の硬度 (MHv) は後にも示すように普通 400~900 で α アルミナはこれらの介在物に比しいちじるしく硬度の差が大きいため普通の方法で研磨した場合は silicate matrix より凸状に浮かび上つたように見える。mullite 結晶のごとく硬度 (MHv) 1400~1500 程度までは普通の研磨によつて平滑な研磨面が得られ、 α アルミナとは明瞭に区別することができる。

(ii) Silicate

普通炭素鋼材中に発見される3種類の silicate, すなわち、(a) 耐火物に近いもの、(b) MnO 10% 程度含有のもの、および (c) MnO 30% 以上 SiO_2 50% 程度のものの介在物の硬度 (MHv) を測定した結果を Table 2 に示す。

Table 2. Micro-Vickers hardness.

Sample	Matrix	Crystal
(a) Similar to refractory	670~730	—
(b) MnO content about 10%	620~680	—
(c) MnO content over 30% SiO_2 content about 50%	580~620	700~800

(c) の結晶はもろく、硬度は若干低く測定されている。またこの結晶は弗酸により matrix よりも容易に腐食されること、および硬度などより SiO_2 と考えられる。

(iii) MnO-FeO 系

リムド鋼やまれにセミキルド鋼に発見される MnO-FeO 系介在物の淡灰色粒状の部分の硬度は 440~480 で MnO-FeO 固溶体であり、また、灰色の粒界部分の硬度は 580~630 で silicate である。

(iv) 硫化物系

Al 処理したキルド鋼塊頭部付近に相当するビレットに発生したものは一般によく知られているように単調な灰白色を示し、普通顕微鏡的のものである。組成は MnS (FeS) で微小硬度の測定値は 300~320 である。

Table 3. α Al_2O_3 and aluminate.

Sample No.	Mn (g)	Si (g)	Al (g)	Scale (g)	Crucible	α Al_2O_3	Max-temp. (°C)	Atomosphere
1.	0.8			0.8	Shamotte	Found	1620	Nearly air
2	0.6	0.3		1.5	"	None	1670	"
3	0.6	0.3		1.5	"	Found	1670	"
4	0.4		0.3	1.5	"	"	1670	"
5	0.4	0.2	0.2	1.6	"	"	1670	"
6	1.5	0.15		2.0	MgO	None	1670	"
7	0.9	1.6	0.4	8.0	"	"	1670	"

(2) 脱酸生成物および脱酸生成物と耐火物との反応生成物

(i) α アルミナおよびアルミナ化合物

鋼材中の α アルミナの生成過程については一般に脱酸剤としての Al の酸化によるもので耐火物(シャモット)中の Al_2O_3 からくるものではないと考えられている。これらの状況をさらに明らかにするため Table 3 のごとく、試験溶解してから常温まで約 4 時間の徐冷を行ない、脱酸生成物とルツボのシャモットとの反応生成物に

Table 4. Micro-Vickers hardness.

Sample No.	α Al_2O_3 (hexagonal)	Palegray (orthorhombic)	White gray (dendrite or grain)	White gray (grain)	Matrix
1	3500	1600	1100		700
2		1550	1150		850
4	4000	1350	1250		720
5		1400	1200		700
6				1300	750
7				1100	900

Table 5. MnO-FeO and MnO

Sample No.	MnO_2 (g)	SiO_2 (g)	Fe (g)	Al (g)	Mn (g)	Scale	Crucible	Atomosphere	Max. temp. (°C)
1	5		5				MgO	Mostly air	1670
2	5	0.9	5				"	"	1750
3				0.8	1.0	3.5	"	"	1670
4	1.5				1.5		MnO_2	Weak reducing	1620
5	1.0				3.0		"	"	1670
6	3.3	(Si)0.4			1.5		"	Reducing	1650

つき調査した。シャモットルツボを使用した場合は相当量のシャモットが溶け込んでいた。Table 1 の sample No. 4, 5 より明らかなごとく Al を添加したものはおおむね α アルミナが認められている。また sample No. 1 などのごとく MnO がシャモットと反応し、まず SiO_2 と化合し、さらに mullite の SiO_2 と反応して Al_2O_3 を遊離する場合、シャモットより α アルミナの発生が認められる。sample 2 のごとく添加物中に MnO の外、 SiO_2 が共存する場分は α アルミナが発生しないこともある。これと同様に No. 7 のごとく Al を添加しても SiO_2 の発生量の多いものにも α アルミナは認められない。No. 6 のごとく Al の添加もなくルツボなどより Al_2O_3 の供給もない場合は明らかに α Al_2O_3 は認められない。また、mullite の結晶はシャモットルツボを使用したものにはいずれも多少の差はあるが認められた。これらの試料について硬度を測定した結果を Table 4 に示す。

これらの組織のうち α アルミナは X 線回折、結晶形

Table 6. Micro-Vickers hardness and structure

Sample No.	Micro-hardness	Structure
1	White gray grain 530 Gray matrix 710	MnO-FeO
2	White gray grain 580 Gray matrix 840	MnO-FeO
3	White Gray matrix 540 Gray grain 1400	Mn Fe Silicate MnO-FeO
4	White gray 470	Mn Fe aluminate
5	White gray 400	—
6	White gray grain 350 Gray matrix 640	MnO Mn-silicate

(六方晶形)および硬度などより確認される。淡灰色の斜方晶形はルツボのシャモット中に認められる mullite と同一硬度、形状であることより mullite であることがわかる。灰白色樹枝状または塊状のものは Fe, Mn の aluminate と思われる。

(ii) MnO-FeO 系

Table 7. Silica and silicate.

Sample No.	Si	Mn	Al	MnO ₂	Scale (g)	Crucible	Atmosphere	Max. temp. (°C)
1	1.0				2.5	SiO ₂	Nearly air	1670
2	1.6	0.9	0.4		8.0	SiO ₂	"	1670
3	0.5			2.0		MnO ₂	"	1670
4	1.0	0.9	1.0		8.0	Al ₂ O ₃	"	1700

Table 8. Micro-Vickers hardness and structure.

Sample No.	Micro hardness	Structure
1	Gray grain 850 White gray matrix 620	Silica Fe-Silicate
2	Gray grain 740	Silica
3	White gray grain 340 Gray matrix 650	MnO Mn-Silicate
4	White gray crystal 1800 White gray matrix 1200	α Al ₂ O ₃ Fe Mn Al Silicate
SiO ₂	850~930	

MnO-FeO 系または MnO 介在物の発生条件を調査するため、MgO および MnO₂ ルツボを使用し、Table 5 の溶解試験を行なった。加熱冷却法は前項 α アルミナの実験の場合とほぼ同様であつた。No. 1, 2, 3 については大気に近い雰囲気、No. 4, 5 については弱還元性で、また No. 6 は還元性で溶製した。また No. 4, 5 の試料については MnO は得られず、MnO₂ となつたものと考えられる。No. 6 の試料では MnO-SiO₂ の二元系より MnO の析出をねらつたものであり、肉眼で緑色の MnO を主成分とするものが得られた。これら試料の微小硬度を測定したものおよび組織を Table 6 に示した。

(iii) Silicate

Silica または silicate 系介在物の発生条件を調査するため SiO₂ その他のルツボを使用し、Table 7 の溶解試験を行なった加熱徐冷の方法はおおむね前項と同様である。

No. 1, 2 は SiO₂, No. 3 は MnO, No. 4 α Al₂O₃ を silicate より析出させようとしたものであり、また以上の試料および石英についての微小硬度を測定したものを Table 8 に示す。sample No. 1, 2 の灰色結晶 (silica) はもろく圧痕が不鮮明で硬度は若干低く示されている。

IV. 結 言

砂疵の顕微鏡的形態、化学成分さらに結晶組成の硬度

測定を行なうとともにこれら結晶組成の発生過程につき 2, 3 の実験を行なった。 α Al₂O₃, MnO, SiO₂, MnO-FeO および sulphide などについてはその性状を明らかにすることができたが、複雑な構造の silicate や aluminate などについてはなお不明なところが多い。また微小硬度はきわめて硬度の高い α Al₂O₃, もろい SiO₂ の外は一般に容易に測定された。

(146) クリンガーコッホ法によるリム ド鋼鋼塊の分塊圧延時における 非金属介在物の挙動について

(鋼中非金属介在物の研究—Ⅲ)

住友金属工業

中央技術研究所 工博〇下 川 義 雄

和歌山製造所 理博 藤 井 毅 彦

" " 山 本 鷹 義

On the Behaviour of Non-Metallic
Inclusions in the Blooming of Rimmed
Steel Ingots by Klinger-Koch Method.

(Study of non-metallic inclusions in steels—III)

Dr. Yoshio Shimokawa, Dr. Takehiko Fujii
and Takayoshi Yamamoto.

I. 緒 言

リムド鋼の非金属介在物の抽出は鋼塊より切出した試料をクリンガーコッホ法にて電解抽出することにより良好なる結果を得ることができた。これらの結果は前回に報告したとおりである。その鋼塊試料から抽出された非金属介在物の大部分は直径 0.1mm~1.0mm に達する大きな球状介在物である。このような大きな非金属介在物がその後の圧延工程でどのように変化するかを明らかにすることは鋼材の品質向上のため重要なことである。

したがつてわれわれはいろいろの分塊圧延工程の鋼材から、同様の方法で非金属介在物を電解抽出し、種々の試験を行なった。その結果につき報告する。