

うが、焼成初期の生成速度が大きくなる。また、Fe, Fe₂O₃ および α quartz 混合粉末からの生成速度曲線は、焼成温度 900~1100°C, 焼成時間 15min 以内では JANDER の式によく適合する。生成反応の活性化エネルギーは 27.0 kcal/mole となる。

文 献

- 1) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 52 (1966) 10, p. 1610
- 2) 伊佐, 岩井, 辻野: 鉄と鋼, 53 (1967) 7, p. 870
- 3) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 鉄と鋼, 54 (1968) 4, p. 507
- 4) E. LL. EVANS and H. A. SLOMAN: J. Iron Steel Inst., 174 (1953), p. 318
- 5) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS and H. F. McMURDIE: Phase Diagrams for Ceramists, (1964), The American Ceramic Society
- 6) 菱輪, 山田, 加藤: 鉄と鋼, 51 (1965) 13, p. 2309
- 7) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 179 (1955), p. 142
- 8) B. G. BALDWIN: J. Iron Steel Inst., 177 (1954), p. 312
- 9) 岩井, 辻野, 伊佐, 青: 未発表
- 10) T.F.W. BARTH and E. POSNJAK: Z. Krist., 82, (1932), p. 325
- 11) W. JANDER: Z. Anorg. Chem., 163 (1927), p. 1
- 12) W.E.S. TURNER: J. Soc. Glass Tech., 17 (1933), p. 23
- 13) G. GIBSON and R. WARD: J. Amer. Ceram. Soc., 20 (1943), p. 239
- 14) B. SERIN and R. T. ELLICKSON: J. Chem. Phys., 9 (1941), p. 742
- 15) 宮城: 窯業協会誌, 59 (1951), p. 132
- 16) A. M. GINSTLING and I. BROUNSHTEIN: J. Applied Chem., U.S.S.R., 23 (1950), p. 1327
- 17) 境野, 森谷: 窯業協会誌, 62 (1954), p. 243
- 18) 小松: 窯業協会誌, 65 (1957), p. C 41
- 19) J. H. BROPHY, R. M. ROSE and J. WULFF: The Structure and Properties of Materials, Vol. II, Wiley (1964), p. 82
- 20) 吉木: 鉱物工学, (1959), 技報堂, p. 141

鋼中に存在する大型介在物の抽出分離とその観察*

島 田 春 夫**・武 井 格 道***

The Extraction and Observations of Large Inclusions in Steel

Haruo SHIMADA and Tadamichi TAKEI

Synopsis:

(1) The electrolytic extraction with 5% Na-citrate and 10% NaCl electrolyte and the subsequent treatment for purification were elaborately studied and was established the procedure for the complete collection of large inclusions (over ca. 10 μ) from the steel specimen.

(2) New methods were established for classifying the extracted inclusions by size, determining the composition of a particle of inclusions and observing the inner structure of inclusions and others.

(3) By utilizing this new method, the distributions of inclusions in the ingot and slab, as well as their size and composition were determined for rimmed, capped and killed steels.

(Received Feb. 5, 1968)

1. 結 言

鋼成品の欠陥がしばしば非金属介在物によることはこれまでによく知られており、これに関する観察や分析が多く報告されている。サイズや組成の異なつた種々の介在物が存在していることはとくに注目しなければならないことで小さな鋼試片でも多くの種類の介在物を含んでいる。この観点に立つと、抽出分離した介在物を全体として分析した結果ではむしろ不十分な情報しか得られない。すなわちその結果は互いに異なつてゐる介在物の組成の平均値しか表示しないことになる。したがつて介在

物を各粒子別、あるいは少なくともほぼ同一のサイズ、同一の色をもつた介在物のグループ別に分析するのが望ましい。

介在物の有害な性質はその変形能や硬さと同時にその形態やサイズによつて変化する。介在物の個々の粒子の形態やサイズは研磨試片の中で光学顕微鏡で観察されてきた。介在物の化学組成は今日、エレクトロン・プロ-

* 昭和42年4月本会講演大会にて発表
昭和43年2月5日受付

** 八幡製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所

*** 八幡製鉄(株)八幡製鉄所技術研究所 工博

ブ・マイクロアナライザーによつて定量できる。他方、介在物の抽出分離とその観察結果は結晶構造、色彩ならびに介在物断面の形の代わりに介在物全体の形態などより多くの情報を提供してくれる。さらに気泡付近の介在物は光学顕微鏡では観察しがたい一方、これらの介在物もまた容易に抽出分離できる。このことから抽出分離の結果をもとにしてつくられた鋼塊内の介在物の分布図は光学顕微鏡で調査した結果よりも正確で信頼できるということになる。抽出分離された介在物は種々の媒質に対する化学的安定性の調査や必要ならばその密度や他の物理的性状の測定に使用することができる。小さな試験片からの抽出分離によつて得られた少量の介在物では上述の観察に不十分である。H. HOFF と H. LESVING¹⁾ は塩化第二鉄溶液中での電解抽出を採用することによつて、はじめて多量の介在物を抽出分離する方法を開発した。このさい、電解液は水冷され、定常的に新鮮な電解液で置換され、介在物は電解抽出残渣から浮遊分離と磁気分離によつて抽出分離されている。BERGH St と A. JOSEFFSON²⁾ は H'HOFF の電解液ではその pH 値が低いためにいくらかの介在物が分解するという観念に立つて、同じ目的のために 5%クエン酸ナトリウムと10%塩化ナトリウムから成り立つ電解液を推奨した。

本研究はこのような介在物の抽出分離のテクニックと観察の技術を向上させ、さらにまた若干の代表的な鋼塊、スラブに存在する介在物の組成、構造、サイズ、分布を調査するためにおこなわれたものである。

2. 介在物の抽出分離法と観察法

この実験では BERGH St と A. JOSEFFSON の電解液を採用したが、電解槽は介在物を容易にかつもつと完全に採取するために新しいタイプのものをつくつた。さらに本実験では電解抽出された介在物の後処理と観察のために多くの注意をはらつた。

2.1 電解抽出

30mA/cm² ほど高い電流密度で、試料の均等な溶解を保証するために、電解槽は水冷し、電解液は陽極室、陰極室とも約 300 ml/hr の速度で新鮮な液と置換した。

Table 1. Comparison of the results obtained by Alcoholic-Iodine method with that obtained by this new-method.

Extraction method	Amounts of inclusions (%)	Chemical composition of the inclusions extracted				
		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	FeO(%)	MnO(%)	MnS(%)
Alcoholic-Iodine method	0.126	1.58	6.26	35.5	51.3	5.4
Electrolytic extraction	0.0142	4.95	4.89	22.6	7.40	60.6

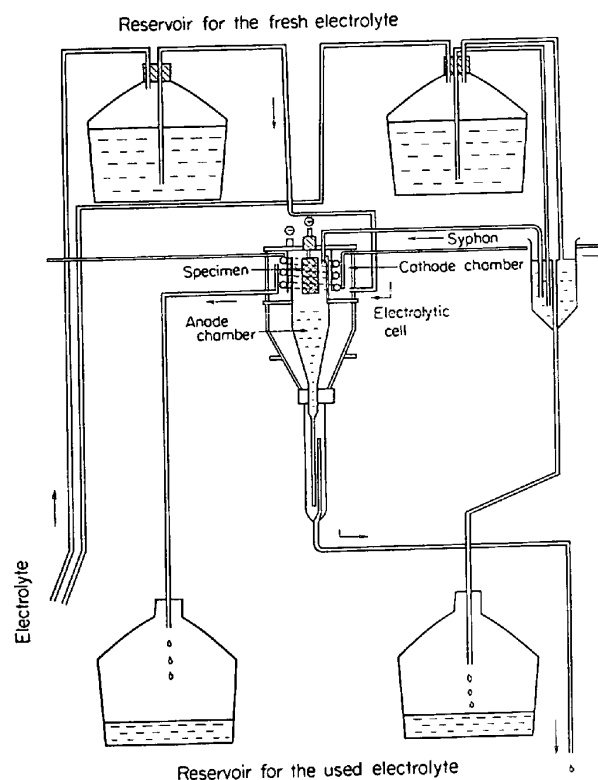


Fig. 1. Apparatus for the extraction of large inclusions.

Fig. 1 にこの電解槽の図をしめす。この電解槽は従来の装置^{1,2)}と比較して介在物の損失を可能な限り少なくしてあるのが特徴でこの観点から排出管の長さや径の大きさに工夫を加え、また装置の製作や操作をより、簡便にしてある。なお高電流密度で鋼試料を均等に溶解し、かつ pH の比較的大きい電解液として 5%Na-citrate+10%NaCl+HCl (pH;5.5) を使用した^{2,3)}。

電解条件はつぎのとおりである。

電解液; 5%Na-citrate+10%NaCl+HCl (pH;5.5)

電流密度; 30mA/cm²

電解時間; 5 日間

鋼溶解量; 200 g

2.2 電解抽出残渣からの介在物の分離

炭化物、無定形炭素および沈積した銅などが電解抽出残渣中に介在物と一緒に含まれている。これらの不純物

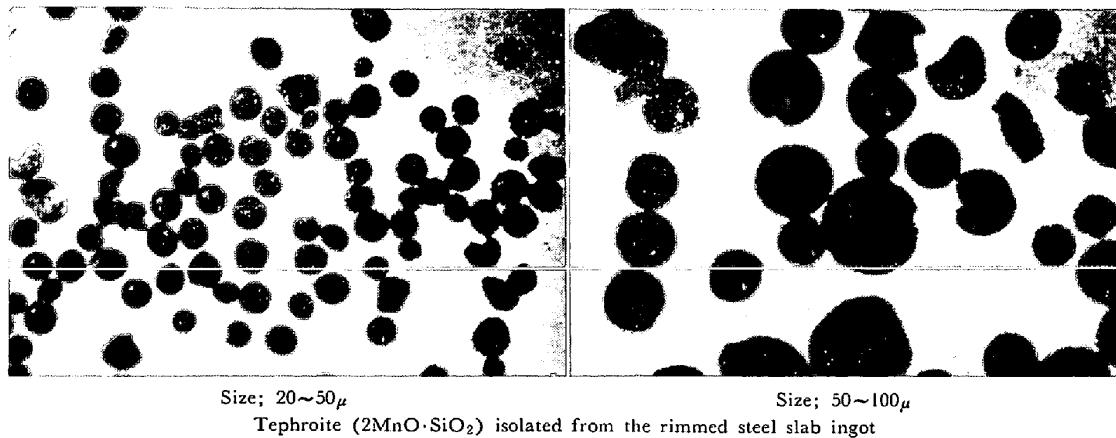


Photo. 1. The figures of large inclusions separated through the sieves with the mesh size of 20, 50 and 100 microns. $\times 220$ (1/2)

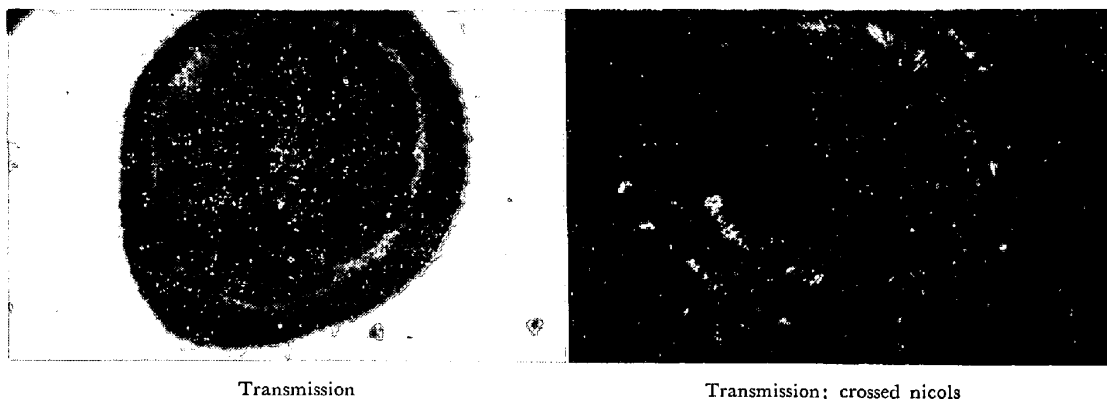


Photo. 2. Polished thin section of inclusions isolated electrolytically from low carbon capped steel ingot. $\times 140$ (3/4)

を除去するために、第一段階として磁気分離によつてセメントaitを除去した。つぎに電解中に沈積した銅をアンモニア溶液中で溶解し残渣を遠心分離した。最後に下記のような方法によつて無定形炭素から介在物を分離した。すなわち残渣はメチルアルコールとともに分離管（内径25 mm、長さ 100 mm）に移し、ポリエチレン製の棒ではげしく攪拌し約 1 min間静止した。アルコールの上部の 3/4 をこの分離管を連結したガラス管を通つてフラスコ内に排出した。アルコールを分離管に添加し、管内の上部に何も浮かんでこなくなるまで同一の操作をくり返した。フラスコ内の残渣は遠心分離管によつて採取され他のガラス管に移し前記と同一の方法で処理し、最初の操作で失なつた介在物を回収した。顕微鏡観察によつて、本操作で大型介在物の完全な分離が達成されているのが確認された。このようにして得られた介在物の径は約 10μ 以上で、これより小さい介在物は本操作中に除去されるか分解していた。大型介在物の量とヨウ素アルコール法によつて得られた介在物の量との間の比較は Table 1 に示すとおりで、この表は本研究の性格をよく表わしている。

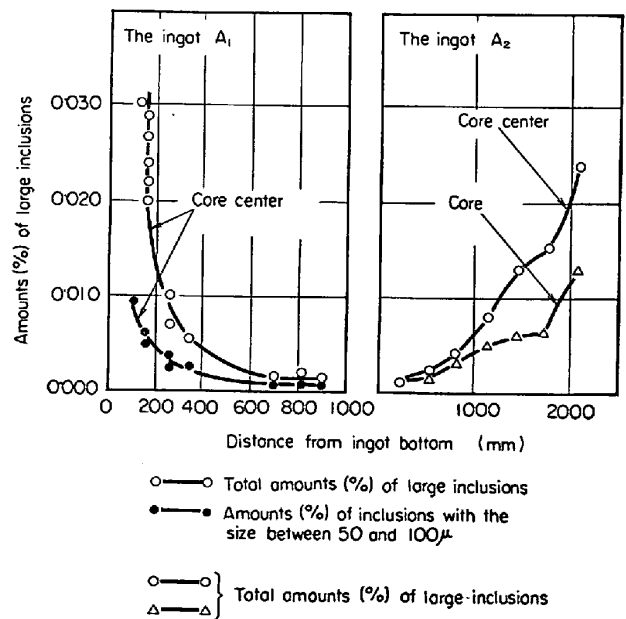


Fig. 2. Distribution of large inclusions in the rimmed steel ingot.

2.3 介在物のサイズ別分類

この操作によつて得られた介在物のサイズは 10μ か

Table 2. Teeming conditions and chemical composition of tested ingots, slabs.

Tested ingots, slabs	Tapping temperature (°C)	Ingot weight (t)	Pouring speed (mm/sec)	Addition of Al to the mold (g/t)	Ladle analysis		
					C (%)	Mn (%)	S (%)
Rimmed steel ingot A1	1585	12	21.2	99.3	0.07	0.32	0.019
Rimmed steel ingot A2	1607	14	17.8	35	0.07	0.31	0.018
Rimmed steel slab	1601	13	19.5	19.4	0.07	0.40	0.013
Capped steel ingot C1	1615	12	10.0	0	0.06	0.32	0.016
Capped steel ingot C2	1610	38.5	6.4	14.3	0.06	0.44	0.020

Table 3. Teeming condition and chemical composition of tested ingots (SCM 3).

Tested ingots	Tapping temperature (°C)	Ingot weight (t)	Preliminary deoxidation in the furnace	Chemical composition				
				C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	S (%)
Killed steel ingot D1	1599	2.7	Si-Mn deoxidation	0.38	0.27	0.73	1.14	0.011
Killed steel ingot D2	1620	2.7	400 kg	0.35	0.27	0.74	1.06	0.013

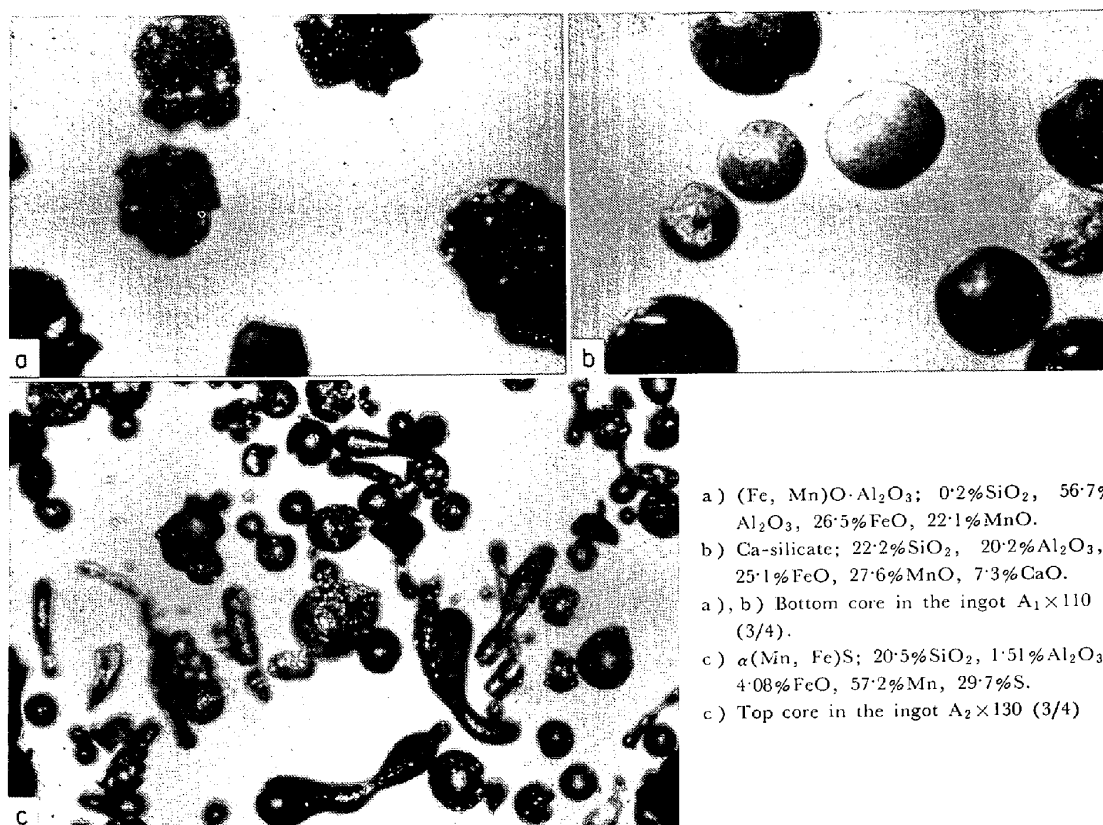


Photo. 3. The large inclusions isolated from the rimmed steel ingot.

ら 100 μ 以上に変化している。これらの 介在物をサイズ別に分離するのが望ましい。このためにメッシュの大きさが 20 μ , 50 μ , 100 μ の小さなフルイ⁴⁾をつくつて使用した。Photo. 1 はこのフルイによって分離された介在物の例をしめす。さらにマイクロマニピュレーターを使

用して介在物を 1 コ宛採取して、その形態と色彩別の分離をおこなった。

2.4 介在物の化学分析と顕微鏡観察

これまでの報告²⁾に記したような微量化学分析法をこの抽出分離した介在物に応用した。単一の分析用のサン

プル量は $100 \mu\text{g}$ ないしそれ以上で径が 0.4 mm 以上の粒子の介在物はその化学成分の定量に十分であつた。この径より小さい介在物に対しては数コの粒子を必要とした。しかしながら特殊な場合には介在物の小粒を鉛合金に埋め込んでエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザーによつて分析に供した。抽出分離した介在物の色彩と形態の顕微鏡観察に当たつては、通例の反射型の光源にサイドランプを連結して立体的な形態が得られるようにした。介在物の切片を自然光ないし偏光で観察する方法がその内部構造の研究に対して優れた手段であることがわかつた。その例を Photo. 2 にしめす。なお介在物

の結晶構造は通常のように X 線粉末写真法によつて決定した。

3. 種々の鋼塊内の介在物の調査結果

上記のように新しく確立した介在物の抽出分離法と観察法を種々の鋼塊とスラブに適用した。鋼塊内の介在物の分布と同時にそのサイズと組成をしらべた。参考までに実験に供した鋼塊、スラブの造塊条件、組成を Table 2, 3 にしめす。

3.1 リムド鋼塊内の介在物

リムド鋼塊内の大型介在物はリミシングアクションの弱

い場合には鋼塊の底部中央にトラップされる傾向があり成品の品質に悪影響を与えることが知られている。この傾向は今回、リミシングアクションの弱い鋼塊 (A_1) と通常の鋼塊 (A_2) との間の介在物の分布の比較によつて確認された。その分布状況は Fig. 2 にしめすとおりである。Photo. 3 はこの介在物の化学組成と顕微鏡観察結果をしめす。これらの結果からリミシングアクションの弱い鋼塊の底部中央にはガラキサイトと、 CaO を含んだシリケートが多く存在している一方、通常の鋼塊に認められる介在物は主として $\alpha\text{-MnS}$ から成り立ち頭部中央に多く存在しているのがわかる。なお上記の鋼

塊に認められたシリケート系介在物は 8 % も多くの CaO を含んでいるのでこの介在物の起源はおそらくスラグと関連があらう。他方ガラキサイトは CaO を含んでいないので $(\text{Fe, Mn})\text{O}$ と Al との間の反応によつて生じた脱酸生成物であると推定される。

3.2 リムド鋼スラブ内の介在物

リムド鋼スラブから抽出分離した介在物の形態は Photo. 4 にしめすとおりである。Photo. 4 から圧延作業中に $\alpha\text{-MnS}$ は変形しやすい反面ガラキサイトが変形していないことが認められる。

3.3 熱延鋼板向けリムド鋼スラブ・インゴット内の介在物

熱延鋼板向けのリムド鋼スラブ・イン

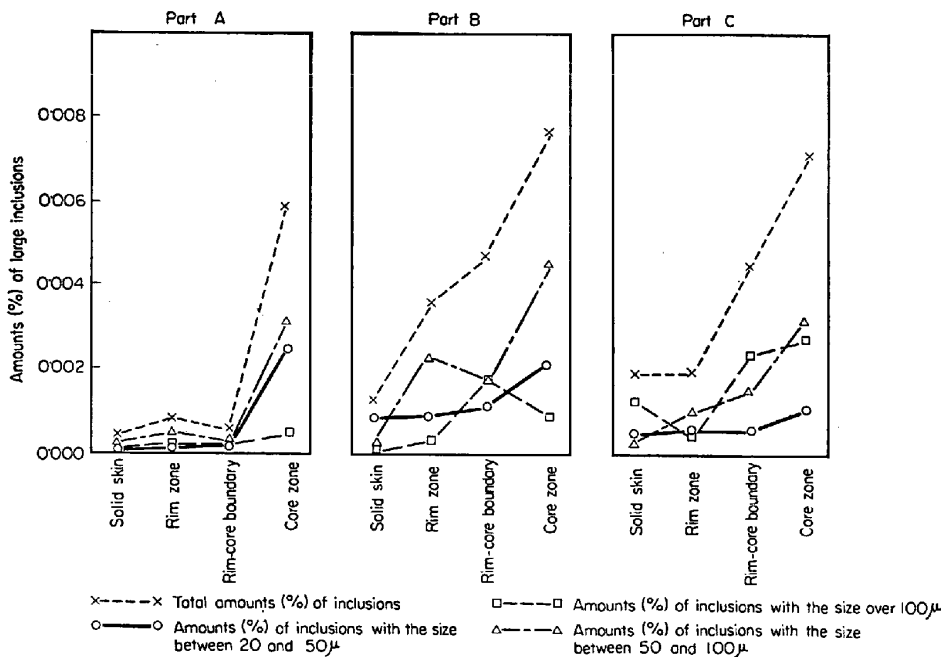


Fig. 3. Distribution of large inclusions in the rimmed steel slab ingot.

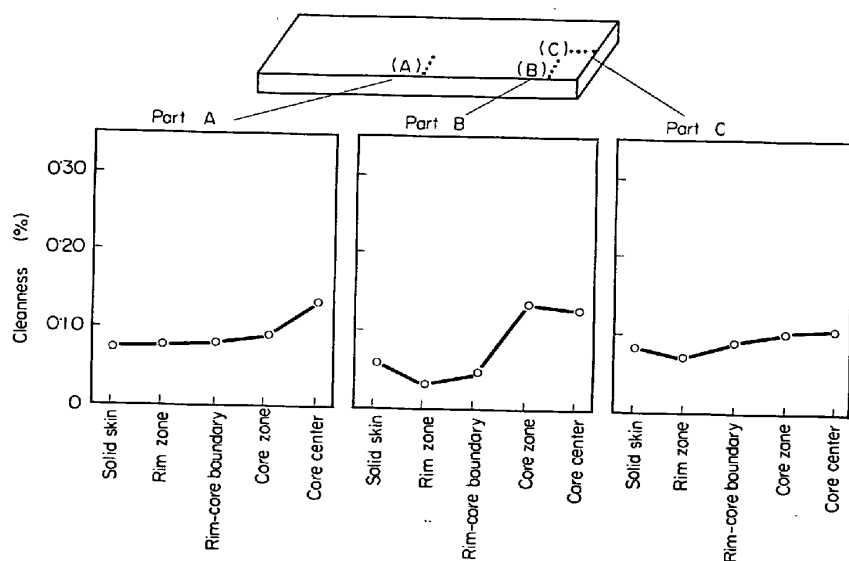
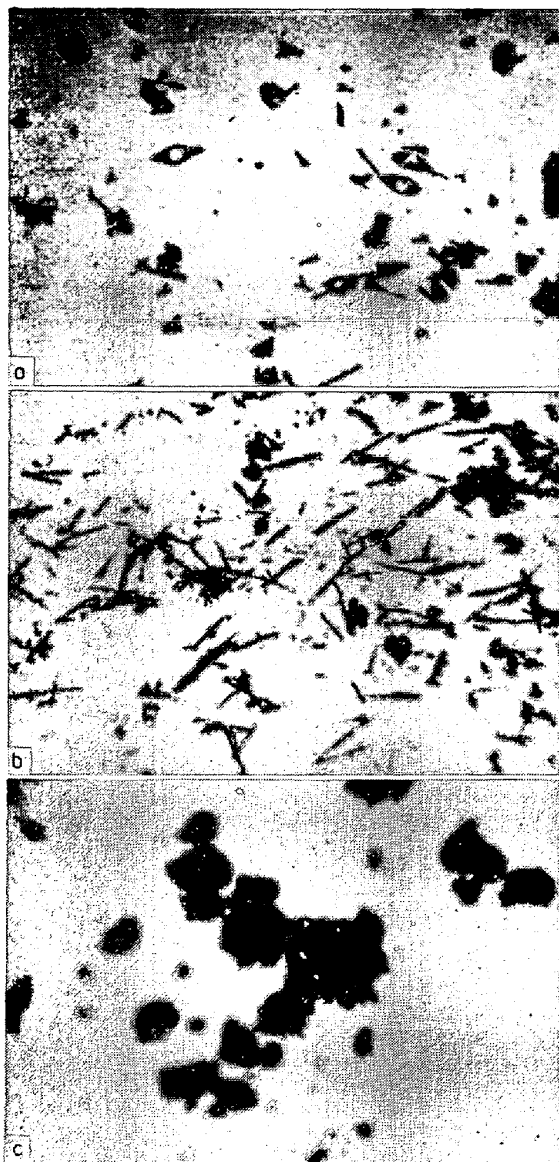


Fig. 4. Cleanness by point count analysis of rimmed steel slab ingot.



a) $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$; 3% Fe, 58% Mn, 30% S.
 b) $\alpha(\text{Mn, Fe})\text{S}$; 1.27% SiO_2 , 1.98% Al_2O_3 , 9.32% Fe, 40.8% Mn, 27.8% S
 a), b) Rim-core boundary, core in the slab.
 c). $(\text{Fe, Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Photo. 4. The large inclusions isolated from the rimmed steel slab. $\times 180$ (3/5)

ゴット内の大型介在物の分布、性状を調査した。得られた結果は Fig. 3 と Photo. 5 にしめすとおりである。

Photo. 5 に記すように介在物は主としてテフロイトとファヤライトから成り立ちコア中央で多くトラップされているのが認められる。圧延製品で認められた欠陥からこの Fig. 3 はポイントカウンティングの結果(Fig. 4)よりも正確に介在物の状態を表わしていると考えられる。

3.4 低炭キャップド鋼塊内の介在物

キャップド鋼はリムド鋼に比較してリミシングアクション



a), b) Fayalite; 28.6% SiO_2 , 10.6% Al_2O_3 , 34.1% FeO , 17.5% MnO .
 c) Tephroite; 27.8% SiO_2 , 6.86% Al_2O_3 , 11.5% FeO , 42.6% MnO .

Photo. 5. The large inclusions isolated from the solid skin of the part B of the rimmed steel slab ingot. $\times 220$ (1/2)

ンが弱くかつリミシングアクションの持続時間の短いことを意味する。したがってキャップド鋼塊中の介在物の分布と性状がリムド鋼塊内のそれとかなり異なることが推定される。低炭キャップド鋼塊内の介在物の分布と性状はFig. 5, Photo. 6にしめすとおりである。これらの結果から介在物は主としてガラキサイトから成り立ち、リム層に密集しているのが認められる。ガラキサイトの中のあるものは 10% も多く CaO を含んでいるのが認められる。この CaO を含んだ大型介在物の内部構造は Photo. 2にしめすとおりである。キャップド鋼塊がリム層に多くの介在物を含む傾向はリミシングアクションが弱いため

にデンドライト構造の間にトラップされることによるのであろう。

3.5 キルド鋼塊内の介在物

SCM 3 は機械構造用のキルド鋼であるが通例砂疵に関して厳重な試験が課せられる。多くの研究から大型介在物が砂疵をひきおこす起源であるといわれている。砂疵の多いピレット (D_1) と砂疵の少ないピレット (D_2) に相当する 2 つの鋼塊の間で介在物の分布と性状について比較をおこなった。得られた結果は Fig. 6, Photo. 7 にしめすとおりである。これらの結果は CaO と MgO を含む大型介在物が砂疵の多いピレットに相当する鋼塊内に多く存在していることをしめしている。これらの介在物は MgO を 10% も多く含むので耐火物起源と考えられる。さらに Fig. 6 と Fig. 7 との比較から大型介在物の量が砂疵の数に比例しているのが見い出される。これは大型介在物と砂疵の間に直接関連のあることを意味している。

4. 総 括

(1) 10 μ 以上の大型介在物を完全に採取するために 5% Na-citrate と 10% NaCl を含む電解液中での電解抽出法と後処理を研究し、その方法を確立した。

(2) 介在物をサイズ別に分離したり、介在物粒子の組成を決定したり、介在物の内部構造などを観察するための新しい方法を確立した。

(3) 鋼塊やスラブ内の介在物の分布やそのサイズ、

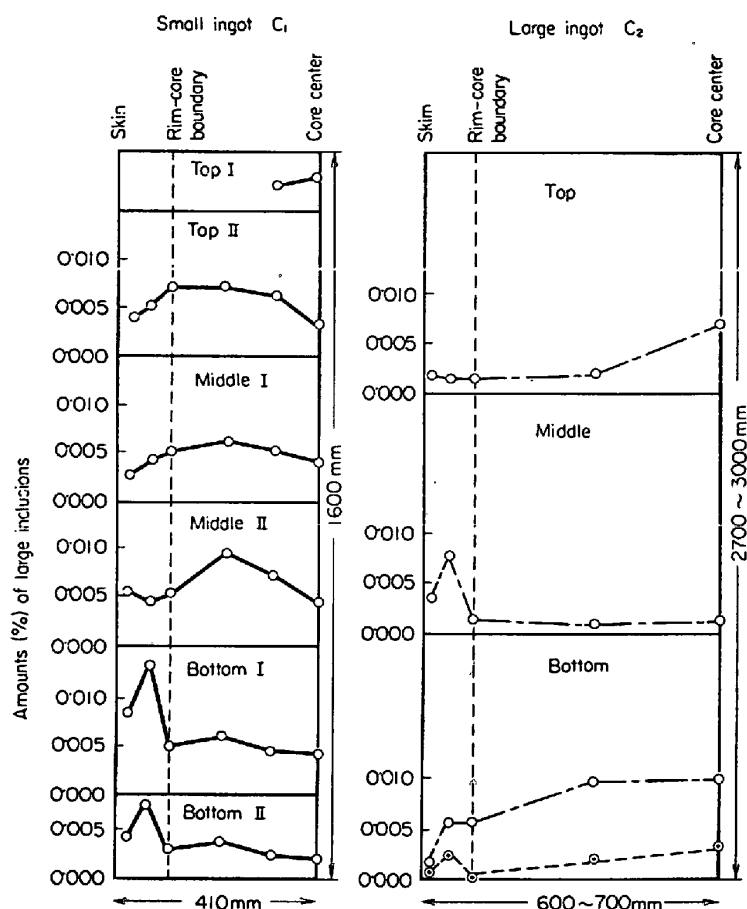


Fig. 5. Distribution of large inclusions in the low-carbon capped steel ingot.

組成などをリムド鋼、キャップド鋼、キルド鋼について明らかにした。また α -MnS とガラキサイトの間の変形態を観察したり、砂疵と大型介在物の間の関連を確認した。



(Fe, Mn)O·Al₂O₃; 0.81%SiO₂, 31.1%Al₂O₃
37.8%FeO, 24.2%MnO.

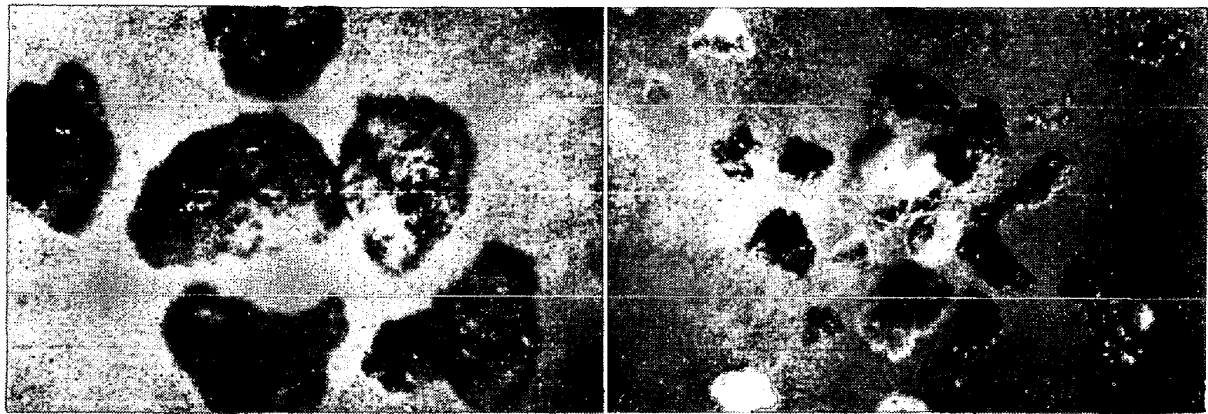
Bottom rim in the ingot C₁ ×130 (4/7)



(Fe, Mn)O·Al₂O₃; 8.84%SiO₂, 55.2%Al₂O₃
+ α -Al₂O₃+silicate; 10.6%FeO, 15.9%
MnO, 6.20%CaO

Bottom rim in the ingot C₂ ×110 (4/7)

Photo. 6. The large inclusions isolated from the low-carbon capped steel ingot.



Inclusions; 1.64%SiO₂, 10.6%Al₂O₃, 45.4%FeO,
10.7%MgO

Middle dendrite zone in the ingot D₁

α -Al₂O₃; 5%SiO₂, 80%Al₂O₃
0.4%FeO, 0.2%MnO

Middle dendrite zone in the ingot D₂

Photo. 7. The large inclusions isolated from the killed steel ingot SCM3. $\times 180$ (4/7)

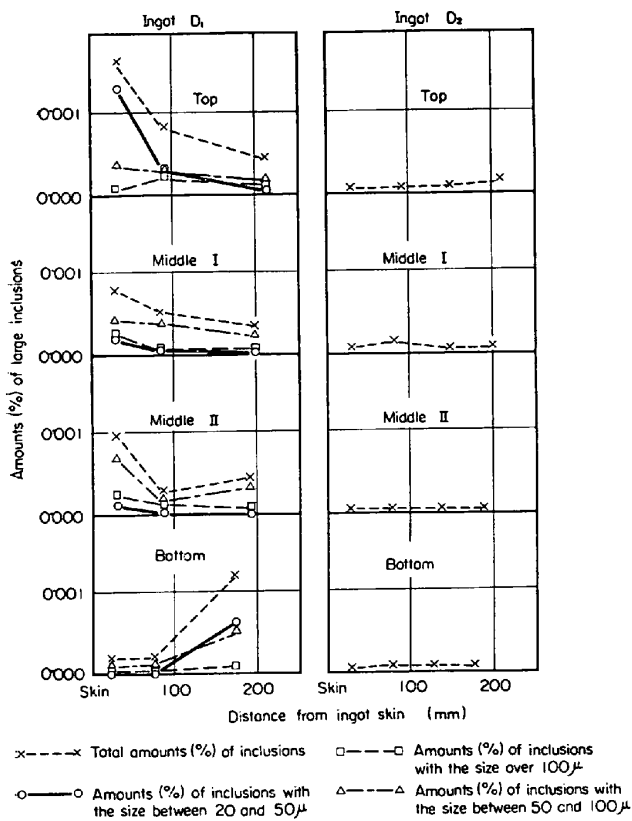


Fig. 6. Distribution of large inclusions in the killed steel ingot SCM3.

文 献

- 1) H. HOFF and H. LESSING: Stahl u. Eisen, 76 (1956) 22, p. S 1442~1452
- 2) BERGH ST and A. JOSEFFSON: Stahl u. Eisen, 81 (1961) 24, p. S 1694~1696
- 3) 武井, 島田, 大羽: 鉄と鋼, 52 (1966) 4, p.568
- 4) 神森, 田口, 滝本: 日本金属学会一般講演概要, p. 241 (1967年, 10月)
鋼中介在物析出物の分析法の研究第5報
- 5) 二村, 島田, 大羽: 分析化学, 13 (1964) 10,

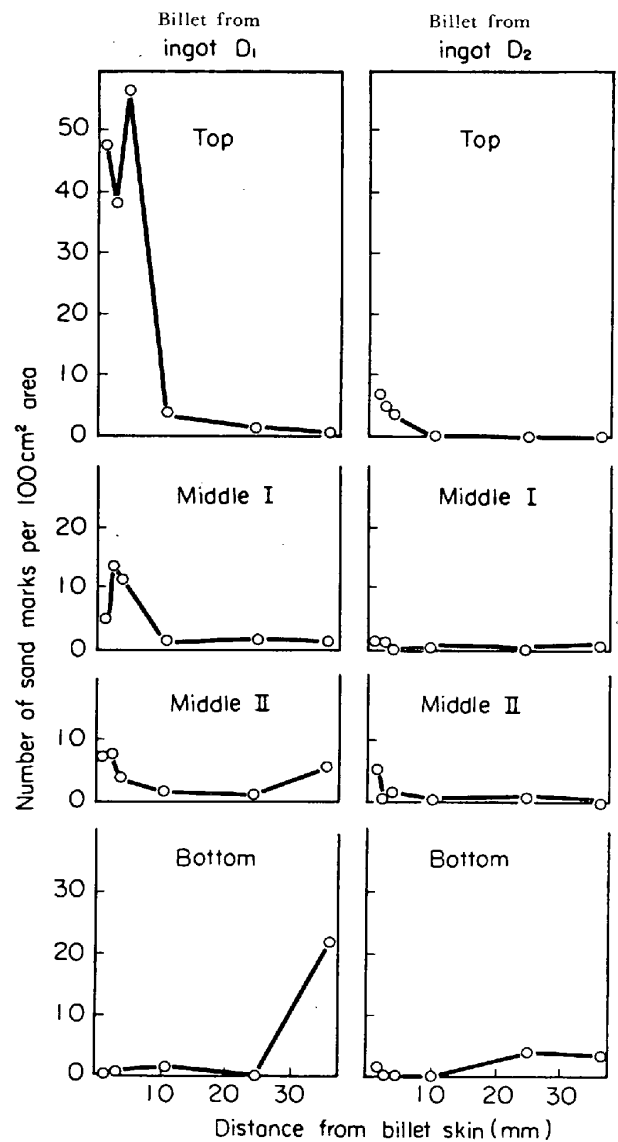


Fig. 7. Distribution of the sand marks in the billet.

p. 961~966