

論 文

UDC 543.05 : 669.14-412 : 620.192.45 : 539.215

スライム法による鋼中大型非金属介在物の
抽出ならびに分粒について*

吉 田 良 雄**・船 橋 佳 子**

On the Extraction of Large Inclusions in Steel by Slime Method
and Classification According to the Size

Yoshio YOSHIDA and Yoshiko FUNAHASHI

Synopsis:

A study has been carried out to establish the rapid and reliable method of isolation of large inclusions ($>50\mu$) in steels and classification according to the size.

The results are as follows.

1) A large quantity of slime obtained by electrolysis of steel are separated from inclusions about in an hour by ultrasonic sieving method (applied except Al killed steel) or by elutriation method using the improved apparatus.

2) A small quantity of cementite and metallic iron particles are separated magnetically, and non-magnetic iron rust is also separated similarly after the reduction to metallic iron. The quality of inclusions is not affected by this treatment. Inclusions attached to magnet with magnetic substance must be recovered by the $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ method or by picking up them observing through a microscope.

3) Using the sieves, the obtained inclusions are classified reliably according to the size.

4) The shape of silicate inclusions is hardly damaged by the ultrasonic vibration, but chemical treatment changes markedly their composition. On the other hand aluminate inclusions are chemically stable and very brittle.

1. 緒 言

鋼質に特に悪影響をおよぼす鋼中の大型非金属介在物(介在物と略記)の抽出分離を目的として、H. Hoffら¹⁾によつて採用されたスライム法では数 kg の試料を溶解するので、鋼から遊離したセメントイト、電解液中で生成された水酸化鉄、オキシ水酸化鉄(後の2者を鉄錆と略称)および未溶解の地鉄粉末などよりなる多量のスライムが生じ、その中に混つて目的とする介在物が存在する。このようなスライムの中に埋没した介在物を選別、捕集するため、一般には、まず、水簾によりスライムの大部分を分離し、残部は磁選、薬品処理、顕微鏡観察などにより除去する方法が採られている^{2)~5)}。この場合、スライムの分離方法について詳しく述べた報文がほとんど見られないので不明の点が多いが、従来の水簾法(例

えば Nebel 式)では長時間を必要とし、かつ、スライムの除去率が悪く、介在物の収率についても疑問点があるなど、必ずしも満足すべきものとはいえなかつた。

通常、スライムは微細粒子であることから、適当な目開きを有するふるいによつて巨大粒子である介在物から分別しうると考えられる。しかし、処理すべきスライム量はきわめて多く、普通のろ過法によるふるい分けは簡単ではない。このため超音波振動下でろ過する超音波ふるい分け法⁶⁾の適用を試みた。また、それとは別に、従来の水簾法の問題点を解決するため、攪拌と水簾を同時に行ないうる気体吹込み方式の水簾装置を試作した。

本実験では、スライム分離のため、上記の超音波ふるい分け法、水簾法のほか化学処理法についてもあわせて検討し、また、抽出介在物の組成、形状、結晶性などを調査し、これらの方法の適用範囲および問題点を明らかに

* 昭和 49 年 11 月本会講演大会にて発表 49 年 12 月 5 日受付 (Received Dec. 5, 1974)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1, Kawasaki, Chiba, 280)

にした。本報で確立された方法は従来法に比べて多くの利点を有し、介在物の収率も高く、また、それらを粒度別に分別定量して十分満足できる結果が得られた。

2. 試薬および装置・器具

2.1 試 薬

(1) 10%塩化第一鉄溶液 テトロン布によりろ過して使用する。(2) 10%臭素・メタノール溶液 (3) 塩酸(1+1) (4) 塩酸(1+9) (5) メタノール (6) 過マンガン酸カリウム溶液 硝酸(1+9) 100 ml に過マンガン酸カリウム飽和水溶液 20 ml を加えたもの。

2.2 装置・器具

(1) 超音波微細粒子ふるい分け装置 国際電気社製超音波出力 最高 100W, 周波数 18 kHz (2) ろ過器光和機材社製 047-GLV-00 型 (3) メタリック・ファインメッシュ・フィルター (ふるいと略記) 目開き 50 μ (直径 33 mm) 目開き 20, 100, 150, 200, 300, 400, 500 μ 計 7 種 (直径 15 mm, パッキング付) 東洋科学産業社 (4) メタリック・フィルター用ろうと 東洋科学産業社 (5) 超音波洗浄槽 Branson 社製 Bransonic 12 型 (6) 実体顕微鏡 日本光学社製 SMZ 型 (7) ミクロ天秤 メトラー社製 M58A 型

3. 鋼 試 料

実験に用いた鋼試料の化学分析値を Table 1 に示す。No A, B は大型鋼塊の頭部付近から、No C, D, E, F は連铸スラブ材から所定寸法の鋼片を切出し、電解に供した。

4. 操 作 の 概 要

4.1 試料の電解

(1) 試片寸法 70 mm $\times$ 70 mm $\times$ 170 mm (2) 電解装置 Fig. 1 参照 (3) 電解液 10%塩化第一鉄溶液 10 l

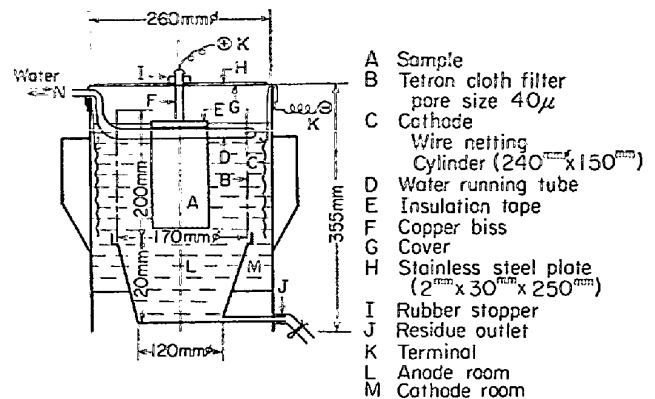


Fig. 1. Apparatus for electrolytic extraction of inclusions.

(4) 電流 5~10A (5) 溶解量 約 4 kg 電解は 20~25 日間連続して行ない、その間、適時塩酸(1+1) 40 ml を添加し、電解液(陽極側)の pH 値を 3~5 に保持する。

4.2 スライムの分離

(1) 超音波ふるい分け法

ろ過器を使用し、目開き 50 μ のふるいにより、電解残渣を含む溶液をろ過して微細なスライムを除去する。この場合、超音波微細粒子ふるい分け装置の振動子先端を試料液中に挿入して超音波振動を与え、ふるいの目づまりを防止する。

(2) 水簸法

残渣を水簸装置 (Fig. 2 参照) に移し、窒素ガスを通気 (流量 100 ml/min) するとともに所定流量の水を流して水簸する。

4.3 磁 選

前記 4.2 項の (1) または (2) の操作で除去されずに残る少量のスライムの分離はつぎのようにする。

(1) セメントait・地鉄粉末の分離

残渣をメタノール中に懸濁し、超音波洗浄槽中で

Table 1. Chemical composition of samples. (%)

Steel No	C	Si	Mn	P	S	Al	Remarks
A	0.20	0.038	0.99	0.016	0.037	trace	Si semi-killed steel
B	0.20	0.045	0.97	0.015	0.034	trace	
C	0.16	0.22	0.82	0.015	0.025	0.002	Si killed steel
D	0.16	0.36	1.36	0.021	0.012	0.018	Al killed steel
E	0.15	0.34	1.37	0.020	0.018	0.027	
F	0.04	0.03	0.30	<0.02	<0.02	0.043	

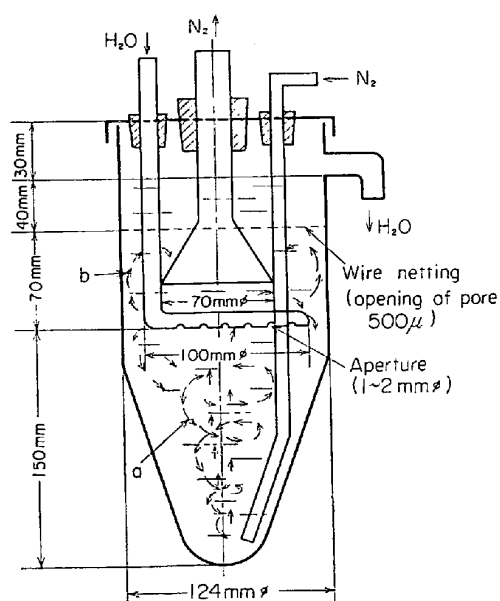


Fig. 2. Elutriating apparatus used for the separation of slime.

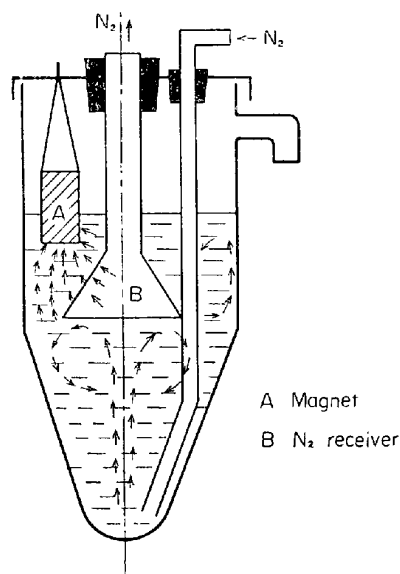


Fig. 3. Magnetic separation apparatus.

10~20 sec 間超音波振動を加えた後、棒磁石を液中に挿入して磁選する (a 法)。または、Fig. 3 に示すように、水簸装置 (給水管、金網を取除く) を使用し、残査を水中に懸濁し、窒素ガスを通気して攪拌し磁選する (b 法)。

(2) 鉄銹の分離

非磁性の鉄銹は水素気流中で加熱 (350°C, 1 hr) して金属鉄に還元し、前記 a 法により磁選する。

4.4 介在物の分粒と秤量

メタリック・フィルター用ろうと⁶⁾を使用し、ふるいにより介在物懸濁液を吸引ろ過し、引続き多量の水を注下

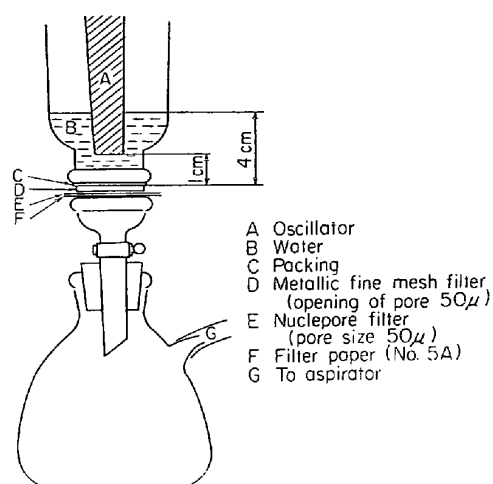


Fig. 4. Breaking test of inclusions under ultrasonic vibration.

して洗い、介在物を 50~100 μ, 100~150 μ, 150~200 μ, 200~300 μ, 300~400 μ, 400~500 μ, >500 μ の 7 段階に粒度別に分級する。ろ過する際、超音波振動は加えない。分級された介在物はニユクルポアフィルター (孔径 8 μ) 上に移して乾燥し、実体顕微鏡下で異物の有無をしらべあれば取除き、マイクロ天秤で秤量する。

5. 検 討 実 験

5.1 超音波ふるい分け

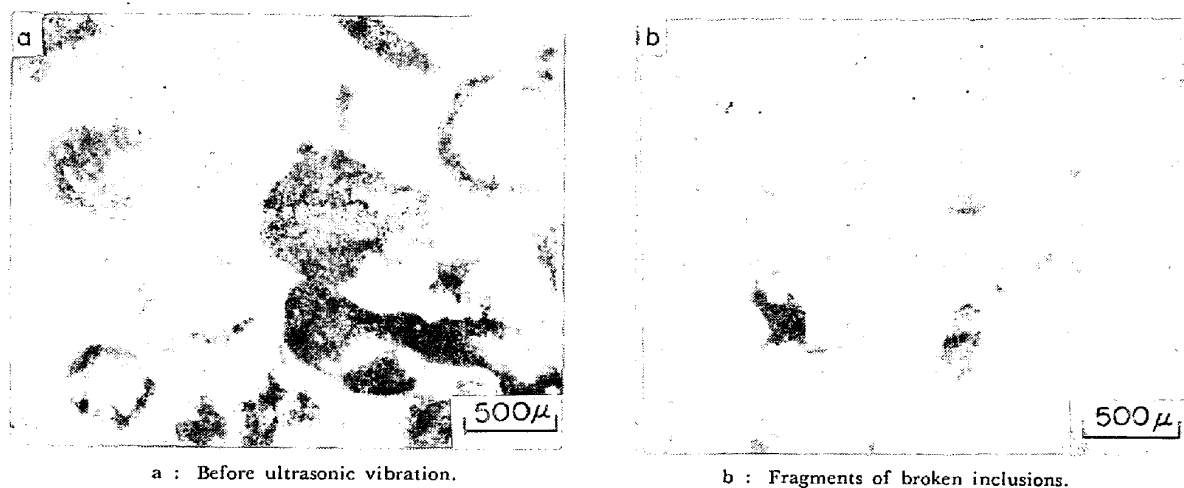
本法によれば、試料電解後の多量のスライムを 1 hr 程度で処理でき、ふるい上に残留するスライムは、通常 10mg 以下のごく少量に過ぎない。このように超音波ふるい分け法は効率的分離法ではあるが、共存する介在物が壊れるのではないかと恐れ、確認のため抽出介在物を用いて実験 (Fig. 4 参照) した結果を Table 2 に示す。この場合の破壊量は、例えば、粒度 200~300 μ の試料のとき、超音波振動により破壊され、小片となつて 200 μ のふるいを通じたものの総量をもつて表わす。Table 2 のように、破壊量は介在物の形態、超音波出力によつて異なり、けい酸塩介在物は比較的強靱であるが Al キルド鋼に存在したアルミナ系介在物はきわめて脆いことがわかつた。Photo. 1 に破片の 1 例を示す。本実験では介在物のみを水中に懸濁して超音波振動を加えたが実際には大量のスライムが共存するため、介在物への破壊力はある程度緩和される可能性も考えられる。なお、超音波出力は 20W 内外に制御しても実際の鋼電解残査のろ過には支障なかつた。

5.2 水 簸

本水簸装置 (Fig. 2 参照) の場合、入口から入つた水は下方の細孔から出ると矢線 a で示す弱い渦流を形成し

Table 2. Damage of inclusions by ultrasonic vibration for 30 min.

Steel No	Inclusion shape	Size (μ)	Sample weight (mg)	Damaged amount		Power (W)
				(mg)	(%)	
A (Si semi-killed)	Globular glassy	150~200 300~400	11.512 3.523	1.160 0.370	10.0 10.5	20
		200~300 400~500	17.405 2.007	1.175 0.467	6.8 23.3	80
	Angular glassy	300~400 400~500	20.807 13.050	2.497 0.895	12.0 6.9	20
		200~300 400~500	36.522 36.185	9.097 10.580	24.9 29.2	80
B (Si semi-killed)	Angular glassy	>500	548.893	20.943	3.8	80
	Angular	*>500	97.194	65.470	67.3	
D (Al killed)	Globular glassy	150~200 300~400	5.565 1.345	0.755 0.255	13.6 19.0	20
		200~300 400~500	3.740 3.047	0.725 1.057	19.4 34.7	80
	Angular rough	150~200 300~400	1.370 1.373	0.700 0.675	51.1 50.7	20
		200~300 400~500	4.207 0.777	3.775 0.497	89.8 63.9	80

* Immersed in KMnO_4 solution for 40 min at $90\sim 100^\circ\text{C}$.

a : Before ultrasonic vibration.

b : Fragments of broken inclusions.

Photo. 1. An example of ultrasonic breaking of inclusion extracted from Si semi-killed steel (Steel No. B).

て下降し、容器底部に至つて反転し、通気による窒素気泡とともに上記渦流の中央部を上昇して窒素受容口に達する。窒素ガスは上方出口から大気中に逃げ、水はその内壁に衝突して矢線bで示す乱流を形成するが、これは金網によつて吸収鎮静され、それより上方では静かな流れに変わる。この水域を静流水域とする。

電解残渣を水簾装置に移すと、初め、セメントイト、鉄錆などが凝集・粗大化して容器底部に堆積するが、水簾を開始すると、上に述べた水の駆動力と窒素の通気とによつて活発な攪拌が行なわれ、スライムは本来の微粒子となり、包蔵した介在物は解放される。浮上する粒子は金網によつてある程度分粒されて静流水域に至り、こ

Table 3. Recovery of inclusions under several elutriating conditions.

Elutriating condition				Sample weight (mg)	Recovery	
Opening of wire netting pore (μ)	Water stream (ml/min)	Water uprise velocity (cm/min)	Elutriating time (hr)		(mg)	(%)
500	0*	—	—	21.619	21.247	98.3
	800	7.20	2.0	33.637	31.804	94.6
	1 000	9.00	2.0	31.040	30.425	98.0
	1 200	10.80	2.0	31.065	30.145	97.0
1 200	0*	—	—	28.725	28.523	99.3
	800	7.20	2.0	30.100	26.270	87.3
	1 000	9.00	2.0	26.268	23.025	87.7
	1 200	10.80	2.0	31.155	28.494	91.5

Sample : Silicate inclusions extracted from steel No B, Size : 50~100 μ Specific gravity : 3.44 (Measured by pycnometer)

N₂ Flow rate : 100ml/min.

* : N₂ bubbling for 30 min.

ここで水位上昇速度より大きい沈降速度を有する粗粒子は沈降し、微細粒子は流出する。

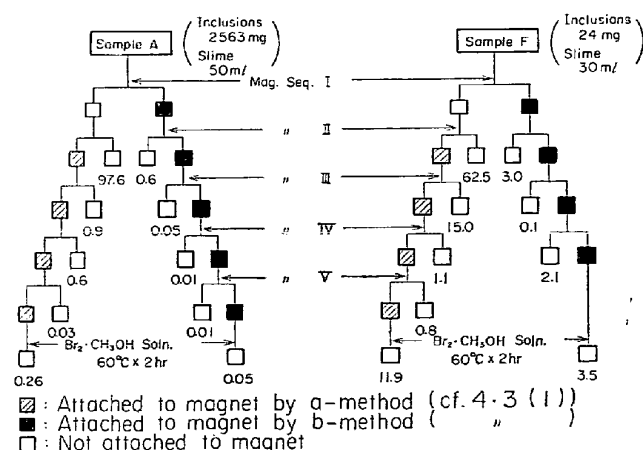
このような機構で水簸されるので水簸効率がきわめてよく、流水量が 1 l/min のとき約 30 min で水簸は終了し、初め 400 ml 程度存在したスライムが 30~40 ml (水中自然沈積量) までに減少する。本法による場合の介在物回収率を把握するため、Si セミキルド鋼から抽出されたけい酸塩介在物 (粒度 50~100 μ) を用いて実験した結果、Table 3 に示すように、流水量 1.2 l/min 以下、乱流鎮静用金網の目開き 500 μ のとき回収率は 95% 以上の高率であつた。一方、1 200 μ の金網では鎮静効果が不十分で回収率は若干低下した。なお、Table 3 には水を満たしたのちその流入を止め、窒素のみを通気してえられた結果もあわせて記入した。

5.3 磁 選

電解残渣のセメントと介在物を磁気分離する際、セメントに混つて磁着する介在物も当然あると考えられ、つぎに述べる検討実験を行ない、Fig. 5 にその結果を示した。鋼電解残渣 (鋼溶解量約 4 kg) を 4.2 (1) 項に従つて水簸し、ここで流出しない残留物について、4.3 (1) 項 b 法により磁選を行ない、非磁着部分と磁着部分に大別する。この場合、窒素ガス通気により残渣懸濁液を攪拌しながら磁選する関係上、非磁着部分にもセメントが相当量存在する。これは比較的磁性の弱いものであるため、上記非磁着部分については静置して行なう a 法 (4.3 (1) 項) によりさらに磁選し、ここでの磁着物を再び新鮮な液に移して同様に磁選する。この操作を数回繰返し、各磁選段階での非磁着物については 4.3 (2) 項により鉄銹を除去し、最後の磁選段階での磁着物は臭素・メタノール溶液処理し、それぞれにおける介在物量を求める。また、最初の磁選で大別された磁着

部分については、巨大セメントおよび地鉄粉末などが多量に存在するので、前記 b 法を適用し、上述と同様の逐次的反復磁選を行ない、各段階での介在物量を求める。Fig. 5 には、ここでえられた個々の介在物量の全量に対する % をそれぞれ記入した。Fig. 5 からわかるように、試料 A では 2 回目の磁選段階で 98.2% の介在物が回収されたが、試料 F では 65.5% に過ぎない。このように該試料においては介在物の回収率が悪く、反復磁選を行なつても 15.4% の介在物が磁着物として磁石側に残つた。なお、この介在物はうすい赤褐色を呈し、明らかに磁性を有していた。

介在物の磁着はそれ自身の磁性によるほかセメントへの吸着ないしは包蔵などに起因すると考えられ、強力な磁石の使用は避けるのが望ましい。また、磁着物は



Sample A and F are electrolytic residues obtained from steel No. A and No. F, respectively. (The figures indicate the amount of inclusion (% in total inclusion.)).

Fig. 5. Experimental results of separation of inclusion from slime by magnetic separation.

捨てる前に検鏡して介在物を回収せねばならない。その量が多く操作が煩雑に過ぎるときは臭素・メタノール溶液処理を行なう。しかし、あとで述べるように、薬品処理すると介在物に変質、脆化があるので注意を要する。

5.4 鉄錆の水素還元

前記鉄錆は水素気流中 350°C, 1 hr 加熱処理で金属鉄に還元され、容易に磁選できる。この処理で介在物自体は色彩、形状、重量など、全く変化は見られなかった (Table 4 参照)。

5.5 介在物の耐薬品性

スライムを化学的手法を用いて分離する方法の妥当性を検討するため、鋼中非金属介在物分析においては用いられる各種試薬溶液⁷⁾に抽出介在物を浸漬して挙動を調査した結果、Table 5 に示すように、けい酸塩介在物では 10% 臭素・メタノール、塩酸 (1+9) または過マンガン酸カリウム溶液などにより重量の減少と有色介在物の白色化が見られた (Photo. 2 参照)。この場合、Table 6 に示すように、鉄およびマンガン成分比が減少しけい素分の増加が見られた。このように変質した介在物はき

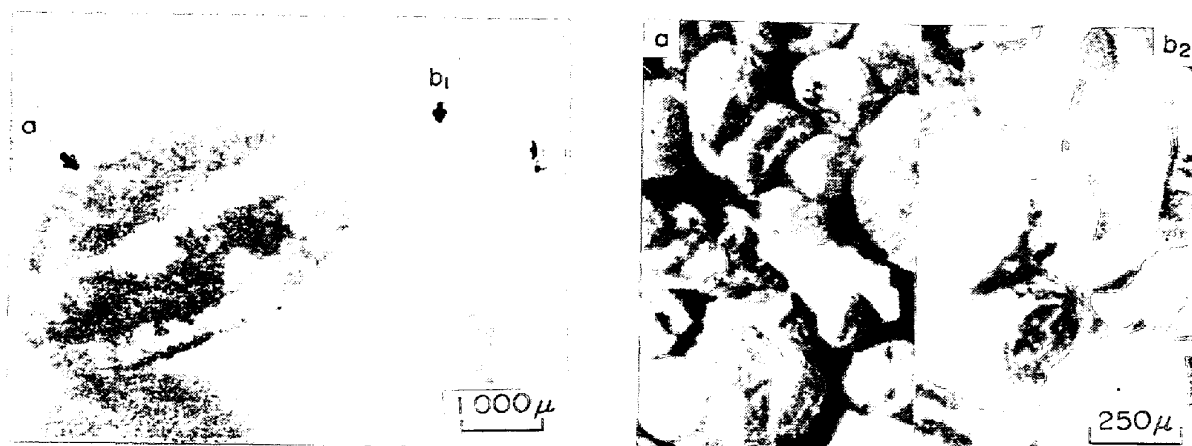
Table 4. Experimental results of the chemical attacking on inclusions in the heated hydrogen atmosphere.

Particle size (μ)	Heating in H ₂ atmosphere	Color of particles	Sample weight (mg)	Magnetism
400~500	Before	as, bl, gr, or	32.93	Non magnetic
	After	"	32.72	"
>500	Before	or (transparent)	11.24	"
	After	"	11.24	"
>500	Before	bl (semi-transparent)	17.44	"
	After	"	17.44	"
>500	Before	as (opaque)	8.95	"
	After	"	8.97	"
>500	Before	gr (opaque)	29.00	"
	After	"	29.01	"

Sample : Inclusions extracted from steel No B (Si semi-killed steel)

Heating : 350°C, 1hr

Color : as : ash bl : black gr : green or : orange Wh : white



a : Inclusions extracted from Si semi-killed steel (Steel No. B.), before chemical treatment.

b₁ : Immersed in HCl (1+9) at 90°C for 5 min.

b₂ : Immersed in 10% Br₂-CH₃OH solution at 60°C for 2hr.

Photo. 2. Inclusions decolorized by chemical treatment.

Table 5. Dissolution and decolorization of inclusions according to chemical attacking of reagents.

Sample	Size (μ)	Immersing in reagent solution		Color of each particles (mg)	Weight (mg)	Loss in weight (%)
A (Silicate)	50~100	10% Br ₂ -CH ₃ OH 60°C, 2hr	×	or, bl, as, gr wh	50.510 25.392	55.1
	200~300		○			
B (Silicate)	>500	10% Br ₂ -CH ₃ OH 60°C, 1hr	×	or (transparent) or (transparent), wh	75.392 73.130	3.0
			○			
	200~300	KMnO ₄ solu- tion. 90~100°C 40 min.	×	gr, as (opaque) gr, as (opaque), wh	59.350 58.220	2.0
			○			
	>500	HCl (1+9) 90°C, 30 min.	×	or (transparent) change to gel	46.430 —	—
			○			
D (Aluminate)	50~100	10% Br ₂ -CH ₃ OH 60°C, 2hr	×	wh wh	19.960 19.315	3.2
	200~300		○			

Sample A, B and D are inclusions (chemical composition, cf. Table 6 and Table 8) extracted from steel No A, No B and No D, respectively.

Color : or : orange, bl : black, as : ash, gr : green, wh : white.

× : Before immersing, ○ : After immersing.

Table 6. Change in color and chemical composition of inclusion by immersing in HCl (1+9) solution.

Sample	Immersing	Color	Chemical composition (%)				
			Si	Al	Fe	Mn	Ca
1	Before	Black (semi-transparent)	21	0.0	2.5	39	0.4
	After	White	45	0.0	0.0	2	0.2
2	Before	Reddish orange (transparent)	23	0.1	3.3	34	0.4
	After	White	45	0.1	0.0	1	0.3
3	Before	Ashy green (opaque)	25	0.0	1.4	33	0.5
	After	White	44	0.0	0.0	3	0.2

Sample : Inclusion (>500 μ) extracted from Si semi-killed steel (Steel No B).

Immersing : 90°C, 5min.

Composition : Analytical value by XMA spot analysis.

わめて脆く、超音波振動のもとで、容易に破壊される (Table 2 参照)。上記脱色現象は、よう化鉄・よう素溶液⁷⁾によつても認められ、また、透明、ガラス質介在物では塩酸 (1+9) により無色ゼラチン状けい酸ゲルに変

化するのが観察された。一方、アルミナ系介在物は10% 臭素・メタノール溶液により事実上侵されなかつた。なお、炭酸ナトリウム溶液 (2%) ではいずれの介在物もほとんど侵されなかつた。

5.6 鋼試料による実験

Si セミキルド鋼および Al キルド鋼を用い、電解残渣のスライムを超音波ふるい分け法、水簸法または薬品処理法（残渣に硝酸 (1+9) を 2 l 加え、90~100°C に加熱し、過マンガン酸カリウム飽和溶液を添加してスライムを分解する⁷⁾）によつて分離した場合の介在物収量についての比較実験結果を Table 7 に示す。用いた鋼試料は同一試験材の隣接部位から採取したが、介在物の若干の偏析はありうると考えられ、この点を考慮して、Table 7 の結果を見ると、けい酸塩介在物が主体である Si セミキルド鋼、Si キルド鋼では超音波ふるい分け法と水簸法において介在物収量はよく一致しているといえる。しかし、薬品処理法ではかなり低い。一方、アルミナ系介在物の多い Al キルド鋼では超音波ふるい分け法は他の 2 法に比較し低値を示す傾向が認められる。以上のことは、前述のように、けい酸塩介在物が超音波振動に対して比較的強靱であるが耐薬品性において劣り、アルミナ系介在物がそれと逆の性状を有することに起因している。これらの抽出介在物を分粒し、粒度別に秤量してえられた粒度分布測定値は Fig. 6 に示すように、超音波ふるい分け法と水簸法の間に大きな差は認められないが、Al キルド鋼では超音波ふるい分け法の場合、50~100 μ の比較的細粒のものが若干多い傾向が見られる。なお、分粒精度は 1 例を Photo. 3 に示すようにきわめ

Table 7. Variation of amount of inclusions (>50 μ) extracted from steel following to methods used for separation of slime.

Steel No	Steel weight (kg)	Method	Amount of inclusions (mg/10 kg of steel)
B (Si semi-killed)	4.359 4.356	U S CH	9223.9 2535.1
C (Si killed)	4.636 4.631	U S CH	134.32 76.543
E (Al killed)	4.631 4.634	U S CH	16.109 29.601
A (Si semi-killed)	3.500 3.731	U S E L	3549.342 3301.664
D (Al killed)	4.223 4.222	U S E L	175.764 173.238
F (Al killed)	4.265 4.476	U S E L	39.768 63.213

US : Ultrasonic sieving method, power 20w, sieve 50 μ

CH : Chemicals (HNO₃-KMnO₄) treatment method.

EL : Elutriation method, N₂ 100ml/min, water 1l/min, wire netting 500 μ .

て良好であり、また、分粒一秤量結果の再現性は、Fig. 7 に示すように十分満足すべきものであつた。

6. 確立した方法

これまでの実験結果に基づき、確立した方法の概要を Fig. 8 に示す。超音波ふるい分け法は比較的強靱なけい

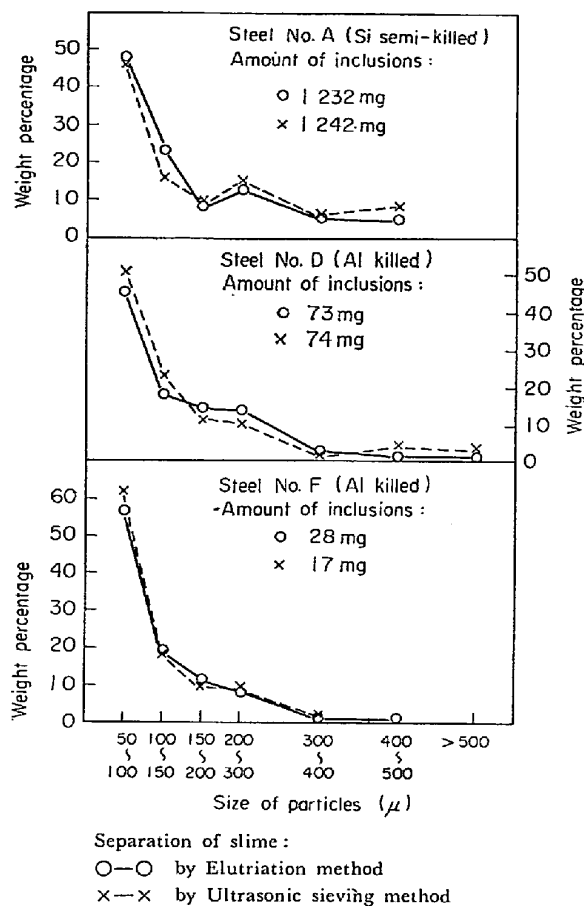
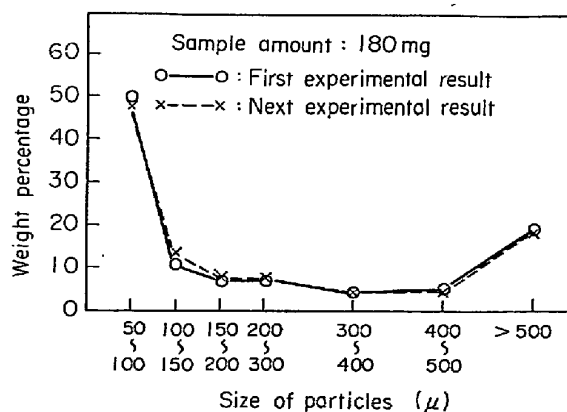
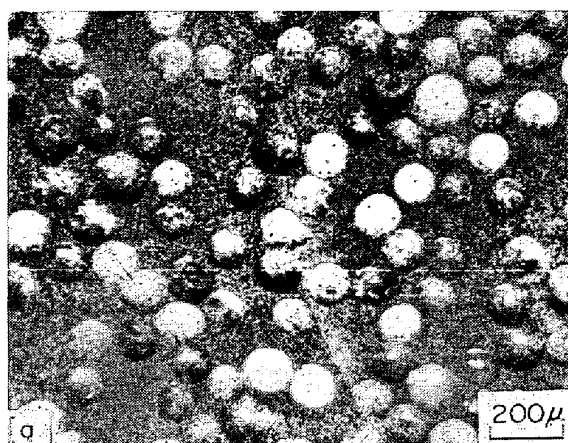


Fig. 6. Size distribution of inclusions extracted from steels.

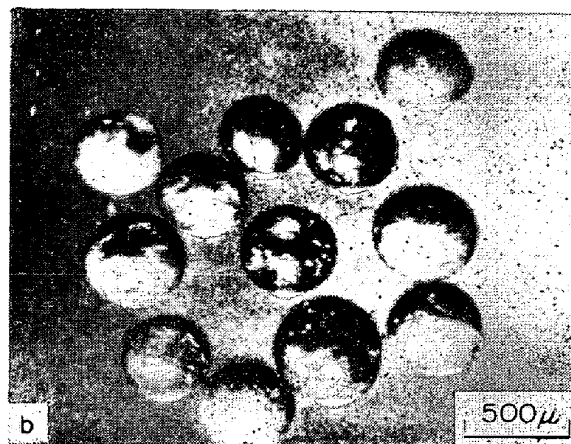


Used sample : inclusions⁷⁾ extracted from Si semi-killed steel (Steel No. B).

Fig. 7. Reproducibility of the method presented about classification according to the size.



a : 100~150 μ



b : 400~500 μ

Photo. 3. An example of inclusions classified according to the size (extracted from Al killed steel No. D).

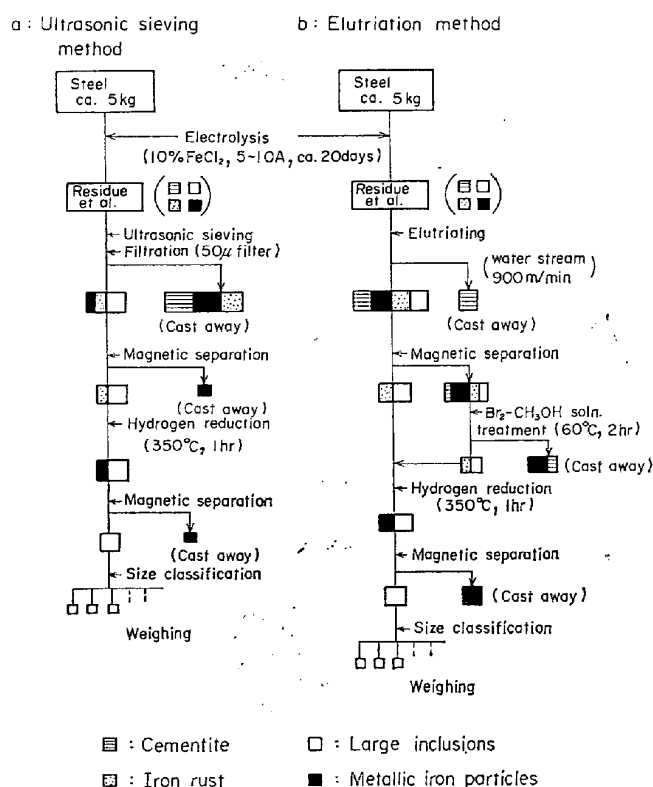


Fig. 8. Flowsheets for extraction of large non-metallic inclusions and classification according to the size.

酸塩介在物が主体となる Si セミキルド鋼, Si キルド鋼に適用する. 水簸法は上記鋼種のほか Al キルド鋼にも適用し, 破壊されやすいアルミナ系介在物も十分捕集できる. 水簸法ではスライムの残留量が比較的多いことから磁石分離における磁着物中の介在物も無視しえない量と思われ, 臭素・メタノール溶液処理して回収する.

7. 介在物の形態調査と考察

7.1 介在物の形態

実験に用いた Si セミキルド鋼ではけい酸塩介在物が主体であり, 球状, 有色透明のものが多く, 半透明, 不透明のものも存在した (Photo. 4 a 参照). Al キルド鋼では白色, 粗面のアルミナ系介在物が多く, 球状介在物も少量存在した (Photo. 4 b 参照). それらの化学分析値の 1 例を Table 8 に示す. Photo. 5 はけい酸塩介在物について電顕観察したもので, 試料 a は光学顕微鏡では赤橙色・透明・球状を呈したが, 電顕写真において結晶の晶出は全く見られず, ガラス質のものと思われた. なお, 表面の薄層にひび割れと一部の脱落が観察されるが, これはおそらく分離段階で加えられた超音波振動によるものであろう. 試料 b は光顕では黒色・半透明でなめらかな表面を呈したが, 電顕写真によれば結晶骨格の縁部から更に針状結晶の発達を観察される. 試料 c は介在物の断面を示したもので, 融体が結晶する際生じた空孔と結晶骨格とにより蜂の巣状を呈している. けい酸塩介在物では針状晶, 蜂の巣状晶, 樹枝状晶などが観察されたが, 個々の介在物粒子は通常, これらが複合してできている. 試料 d および e は塩酸 (1+9) で処理されたもので, 結晶空隙から侵食が進行しているのが観察される. Photo. 6 は Al キルド鋼から抽出された介在物の電顕写真である. 試料 f は Si をほとんど含まないアルミナ系介在物 (分析値 Table 8 参照) で, 光顕では白色・粗面のアルミナ系特有の外観を呈したが, 電顕観察によれば多数の結晶片が集積して大型介在物を形成しているらしく, 介在物自体は, 空隙の多いものになっている. 試料 g は若干量の Si を含むアルミナ系介在物 (分

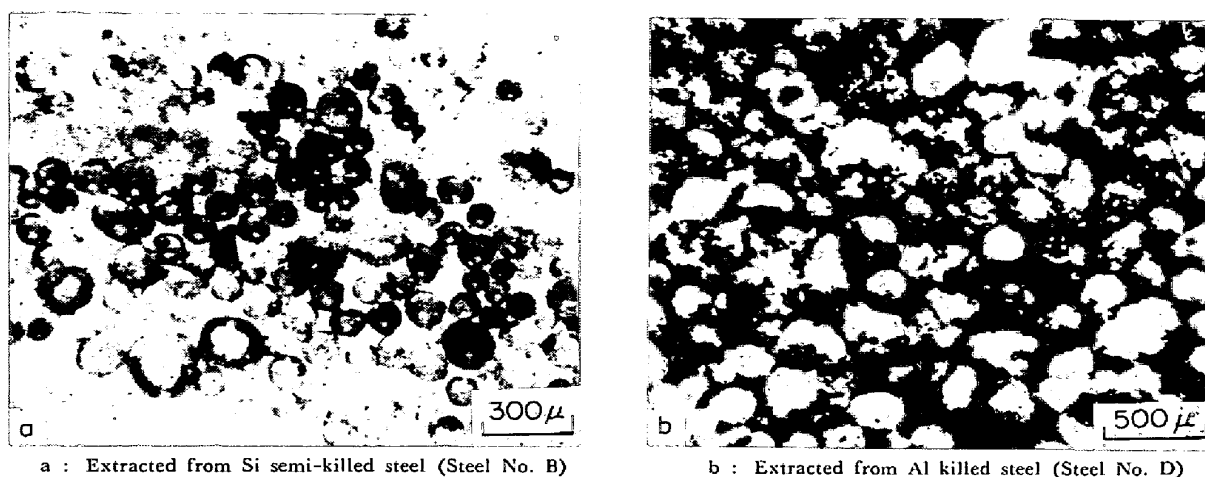


Photo. 4. Microphotograph of inclusions extracted from steel.

Table 8. Chemical composition of large inclusions extracted from steel, their shape and color.

Steel No	Size of inclusion (μ)	Shape and color of each particles	Chemical composition (%)				
			Si	Al	Fe	Mn	Ca
A (Si semi-killed)	50~100	as, bl, gr, or globular, angular glassy	14.0	0.2	4.6	43.8	0.2
	200~300		10.9	1.0	3.2	39.9	0.2
	>500		10.5	trace	3.6	42.0	0.2
D (Al killed)	50~500	wh globular, glassy	7.6	22.8	2.3	15.5	4.6
		wh angular, rough	0.4	37.7	7.2	3.1	7.2

Method of analysis : X-ray fluorescent determination (Glass-bead method).

Color : as : ash, bl : black, gr : green, or : orange, wh : white.

析値 Table 8 参照) であるが、結晶片に丸味が見られ一部ガラス化しているのがうかがわれる。

7.2 考 察

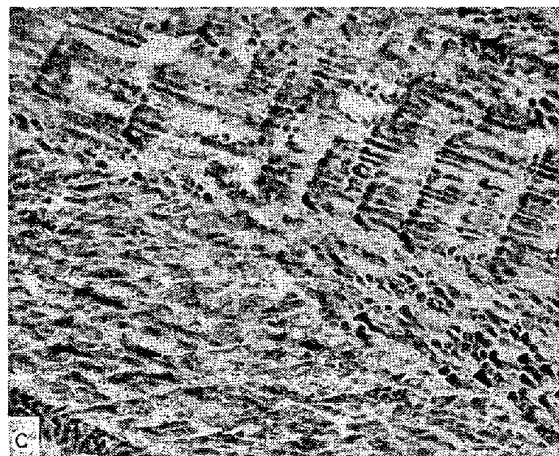
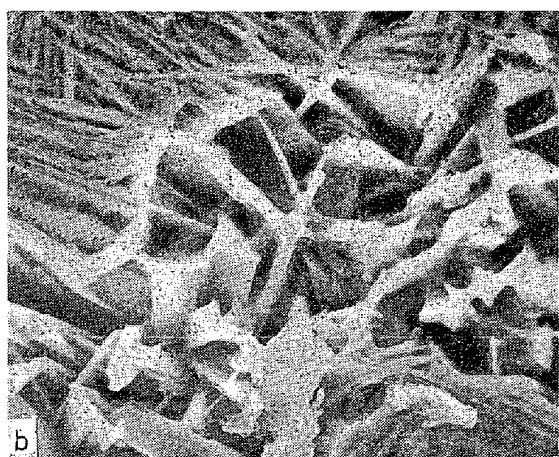
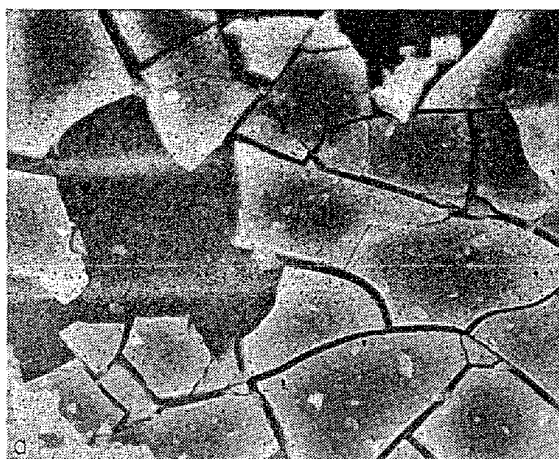
1) 超音波による介在物の破壊

振動子から伝えられる超音波効果により、容器内の懸濁粒子は激しく振動して器壁または隣接粒子と衝突する。また、液中において超音波キャピテーションに伴って発生する高圧 (数気圧~数 100気圧⁶⁾) は存在する粒子に衝撃的に作用する。これら外力が単独にあるいは相乗して加わり、介在物が破壊されると思われる。事実、超音波出力をあげた場合、比較的強靱と思われる球状・ガラス質けい酸塩介在物が、極くまれではあるが中央より 2 つに割れる場合が経験されており、衝撃力がいかに大きいかが想像できる。前述のように、介在物の組成、形状、大きさ、結晶状態などは多種多様であり、機械的外力への耐久力はおのづから異なる。抽出介在物のうち特に脆弱なものとして、けい酸塩介在物に見られるような粒子内部が空洞化した

もの、母粒子から容易にはく離する薄層を有するもの (Photo. 5, a 参照) およびけい素を含まない比較的純度の高いアルミナよりなるアルミナ系介在物 (Photo. 6, f 参照) などがあげられる。

2) 水簾における流出量

水簾に当たつて、水位上昇速度は目的とする介在物の沈降速度より小さくなければならない。液中における自然沈降速度は粒径と粒子の比重および水の比重と粘度からストークス式⁹⁾により計算される。一方、介在物粒子は空孔、空隙を有するものが多く、これが水中において浮力として作用する場合を考慮すれば、この種介在物の見掛け比重は真比重に比べかなり小さい値となる。また、水簾液中に浮遊する多量のセメントは擬重液的効果¹⁰⁾をもたらすなどのため、流量量はこれらを考慮しない計算値に十分安全率を見積つたものでなければならない。なお、真比重 3、粒径 50 μ 気孔率 30% の粒子の水中における沈降速度は 8.9 cm/min (水比重 1、粘性係数 1.01 C. P.) と計算



a, b : Surface of sample.
c : Cross section of sample.
e, d : Immersed in HCl (1+9) at 90°C for 5 min.

Photo. 5. Scanning electron microphotograph of silicate inclusion extracted from Si semi-killed steel (Steel No. B).

され、この値は 流量 990 ml/min のときの 本水鍍装置の静流水域における水位上昇速度にほぼ等しい。

3) けい酸塩介在物の化学侵食

化学侵食には2つのタイプが認められ、塩酸によりガラス質介在物は無色・ゼラチン状けい酸ゲルに変化し、結晶質のものは原形を残した状態で脱色・脆化した。これは着色金属成分が介在物粒外に溶出したのによる。これらのことはスライム法本来の目的から好ま

しいことではない。しかし、比較的侵食性の弱いハロゲン溶媒によつても脱色・脆化は避けられない。したがって、薬品処理する場合は処理時間、介在物の取扱いなどにおいて細心の注意を要する。

8. 結 言

スライム法による介在物 ($>50\mu$) の抽出分離ならびに粒度別分級を目的として実験を行ない、介在物の収量



Photo. 6. Scanning electron microphotograph of aluminate inclusion extracted from Al killed steel (steel No. D).

再現性、作業性ともに満足できる方法を確立した。その結果をまとめると、

1) スライム法では試料を電解して生ずるスライムの量はきわめて多い。それは鋼から分離されたセメント、電解液中で生成した水酸化鉄、オキシ水酸化鉄および未溶解の地鉄粉末などである。

2) スライムを分離除去するため超音波ふるい分け法、水簸法および薬品処理法を比較検討した。その利害得失は、①超音波ふるい分け法ではスライムをほとんど完全に除去できるが、アルミナ系介在物が破壊される。②水簸法ではアルミナ系介在物も破壊することなく捕集できるが、スライムの除去率が若干劣る。③薬品処理法ではスライムを完全に溶解し去りうる利点を有するが、けい酸塩介在物が侵食される。以上のことから超音波ふるい分け法は Si セミキルド鋼、Si キルド鋼に、水簸法は上記鋼種のほか Al キルド鋼にも適用する。薬品処理法は水簸法において補助的に活用する。

3) 少量のセメント、地鉄粉末は磁石分離する。非磁性の水酸化鉄、オキシ水酸化鉄は水素還元した後磁選する。この場合、介在物の一部が磁着物として損失するので、これを検鏡または臭素・メタノール溶液処理により回収する必要がある。

4) 抽出介在物は各種目開きのふるいを使用して粒度別に分級する。

5) 抽出介在物の組成、形状、結晶状態などについて調査し、確立された方法の適用範囲、問題点が明らかにされた。

終りに当たり、本実験に種々御協力戴いた当技術研究所試験課中野明吉氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) H. HOFF and H. LESSING: Stahl u. Eisen, 76 (1956), S 1442
- 2) 森永, 大庭, 伊藤: 鉄と鋼, 49(1963)11, p. 1663
- 3) 池田, 丸川, 小林, 浦: 鉄と鋼, 56 (1970) 6, p. 708
- 4) 久芳, 田坂, 伊藤, 前出: 鉄と鋼, 58(1972)10, p. 1504
- 5) 石井, 井植田: 鉄と鋼, 60(1974)4, p. 200
- 6) 神森, 田口, 滝本: 日本金属学会誌, 33(1969)6, p. 669
- 7) 学振製鋼 19 委員会: 鉄鋼化学分析全書 8, (1963), p. 135 [日刊工業新聞社]
- 8) 実吉, 菊池, 能本: 超音波技術便覧, (1966), p. 1121 [日刊工業新聞社]
- 9) 原田: 鉱山読本, (1962), p. 10 [技術書院]
- 10) 同上, p. 61