

鉛快削鋼中の鉛とその検出法に就て

(日本鐵鋼協會第34回講演大會講演 昭和22.10. 於東京)

高島 徳三郎

I 緒言

鋼中に鉛を添加せる場合の鉛の含有状態及びその検出法等については餘り發表されたものを見ないが、著者は鉛入快削鋼の製造研究の一環として、主として顯微鏡的に鋼中に於ける鉛の含有状態及び二三の検出法について研究した。

II 供試材料

供試材料は戦時中信管火管用としての鉛快削鋼 (Sz K3) の成分規格範囲のもので次の如き成分を有する。

供試材料の化學成分範囲

C	Si	Mn	P	S	Pb
0.10~0.20	<0.35	0.3~0.6	<0.05	<0.05	0.15~0.25

なほ鉛快削鋼の製造方法に就ては本文の目的でないが、鋼中に鉛を添加する方法は大體二つの方法が採られる。その第一は板状鉛 (50mm 平方位となす) を取鍋中に投入する方法、その第二は粒状鉛 (直径3~5mm程度) を注入管中に熔鋼注入時に注ぎ込む方法である。しかしてこの二方法のうち第一の方法は鉛の歩留が悪いので、一般に第二の方法が良いと稱されてゐる。著者の供試材料は即ち第二の方法によつて製造せるものなることをお断りして置く。しかしこの兩方法による含有鉛の状態には殆ど差がないやうであつた。

III 研究結果

(1) 鑄鋼中の鉛

1. 形状

下注ぎ2噸鋼塊について實驗せる結果にては、鋼中に於ける鉛は不整形或は整形の球状體をなし、大體 MnS 介在物の形状と同様である。而も MnS より一層形状が整つてをり、勿論結晶粒間に網状に現はるゝ等のことなく、材質的に見て極めて良好なる形状状態をなしてゐる。(第1圖 1-A参照)

2. 存在状態

鉛は衆知の如く鐵と合金せぬことになつてゐるが、鋼中に於ても主として單獨に介在してゐる。しかし MnS 介在物と抱合して存在するものも可成り多く見られる。たゞ珪酸物、酸化物等の介在物とは抱合せぬものゝ如く、殆どこれを認めなかつたことは興味がある。

顯微鏡組織との關係に就ては鉛は主としてフェライ

ト中に存在し、パーライト中には餘り見られない、肉眼組織との關係を見るためマクロ腐蝕實驗をなせる結果にては鉛は樹状晶の枝間に多く現はれてゐる。

3. 分布、數量、大きさ、及び化學分析結果

下注ぎによる2噸鋼塊 (ガスマン型) を中心より縦に切斷し、各部に於ける鉛の分布、數量、大きさ等を顯微鏡により、250倍に擴大測定し、なほ同一箇所を以て化學分析してこれらと比較せる結果は第1表及び第2圖の如くである。これによると鉛の數量、大きさ等は鋼塊の上下、内外に於て判然とした變化は見られず、略均一な分散系を形成してゐることがわかる。但し鋼塊の底部に於て定盤に接せる部分に於て高さ20~30耗の範囲だけ鉛の大粒 (注入原鉛の直径の數倍) の異常析出があつた外は各部は大體に於て均一であつた。

測定の結果 本鋼塊に於ける鉛の數量は1平方耗内に平均35個程度檢鏡され、平均大きさ0.006耗、最大0.026耗 (各視野平均) 最小0.002耗 (同上) 程度迄見られる。數量は鋼塊の外部に多く、内部は幾分少くなる。大きさ (平均) の分布は鋼塊の外部が最小、次が鋼塊の中心部、最大 (平均) のものは概して外部と中心との中間部に多い。化學分析の結果は外部が稍多く、次に中間、中心の順序となり、總數の計量結果と一致した。即ち鋼中の鉛は稍逆偏析をなすやに見受けられる。

4. 鋼中鉛の分析成分及び顯微鏡組織

鋼中の鉛は添加せる原鉛とその化學成分並びに顯微鏡組織が如何に相違するかを調べた。その結果は第2表及び第1圖 2-A, B の如くである。即ちこれによると鋼中の鉛は成分的には原鉛よりも稍不純物が増加してゐるやうである。

第2表 原料鉛と鋼中鉛の分光分析比較

	Fe	Si	Mn	Cu	Al	Ag	Sn	Zn
原料鉛	—	tr	—	微	tr	微	—	—
鋼中鉛	少	少	少	少	微	少	少	微

組織状態は圖に明かなる如く殆ど變化はない。

(2) 鍛鋼中の鉛

鍛造 (壓延も同様) せる鋼中の鉛は變形する。その形

状は紡錘状で略 MnS 介在物と同様である。但し MnS に於ては相當加工するも切斷しないが鉛は切斷状態のものが見られる。この點は珪酸物と稍似てゐる。(第 1 圖 1-B 参照)

3 鋼中鉛の検出法

イ. 普通檢鏡法

鋼中の鉛は普通檢鏡試料調整法即ち羅紗張廻轉圓盤上研磨粉水溶液注加(濕式法)によつて充分檢鏡し得る。但しこの方法によれば鉛に金屬光澤を與へ得ないが、特殊なる黒褐色表面をなし、他の介在物と容易に區別し得る。この場合乾式法或は研磨媒體を變へても餘り良結果は得難い。而して研磨仕上後、鋼部分の組織顯出は通常の如く、硝酸アルコール腐蝕劑にて差支ない。

ロ. 試薬による検出法

試薬による鉛の特有反應によつて鋼中の鉛を検出し得ることは容易に考へらるゝところであるが、これに對しては餘り研究がないやうである。たとへこれあるも操作が稍煩瑣且つ長時間を要し、實用上不便がある。よつて著者は種々研究せる結果差當り次の試薬が有効なことを知つた。これ

顯微鏡的鉛 檢出試薬	重クロム酸飽和液	5c.c
	45%醋酸	5c.c
	3%硝酸エチルアルコール溶液	1c.c

は普通檢鏡試料の研磨面に本液を 1 滴々下することによりクロム酸鉛の黄色沈澱を生ずる故鉛の確認がなし得る。

ハ. 加熱による検出法

一般に鋼中の介在物判定法の一に加熱着色法なるものがあるが、鉛の場合如何について實驗せる結果にては試料の温度が $320^{\circ}\text{C} \sim 330^{\circ}\text{C}$ [大體鉛の熔融點 (327.43°C) 附近] で鉛は赤褐色の銹状となり、この時期に試料の全面は青紫色となるが、鉛の周圍は一樣に着色せず白色の斑點を生ずることを認めた。(第 1

圖 3-A, B 参照) この現象は普通の介在物には認めぬにより、これは鉛の検出に利用し得る。この場合試料の仕上面は必ずしも鏡面の如きを要せず、紙鏟 0 番程度にも差支ない。第 3 表は實驗結果を示す。

ニ. 肉眼的検出法

肉眼的に認め得る程度の大きさの鉛は次の試薬に處理すれば黒色の點状となり 1~2 分間に検出し得る。この場合仕上はグラインダー掛けの儘でも差支ない。

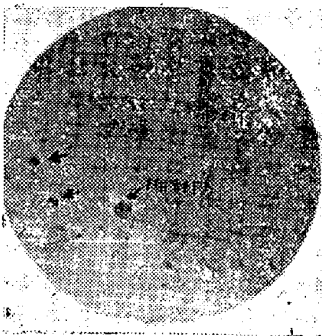
肉眼的鉛檢出試薬 { 醋 酸(50%) 10c.c
過熱化水素(30%) 1c.c

IV. 總 括

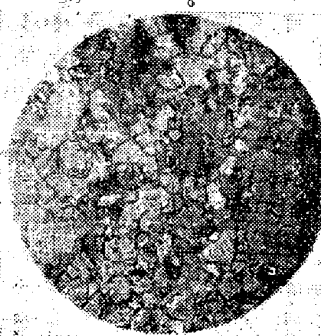
1. 鑄鋼中の鉛は略球状をなし、甚しき異形を認めない。
2. 鋼中に於ける鉛の數量は含鉛量によるが、著者の鋼塊試料に於ては平均 35 個/ mm^2 で略均一に分散し、位置別特に上下に於て甚しき差がない。大きさは最大 0.026 耗(直徑) 最小 0.002 耗, 平均 0.006 耗であつた。その分布は一般に鋼塊の外部が最小次が中心部, 最大がこれら兩部の中間であつた。
3. 鉛は主として單體のまま鋼中に、介在するが MnS と抱合せるものが可なりある。但し珪酸物或は酸化物と抱合せるものは認めなかつた。
4. 鋼中に於ける鉛は添加前の原料鉛よりも若干不純物が増加してゐる。但し組織は兩者とも單相組織で殆ど差が無い。
5. 鋼中の鉛は主としてフェライト中に見出され樹狀晶の枝間にある。
6. 鋼中の鉛は加工により MnS と略同形の紡錘状になり、加工度の進めるものは切斷状態となるものが見られる。
7. 鋼中に於ける鉛の檢出法について研究した。なほ 1~2 の檢出試薬を案出した。

第 1 圖 鋼中鉛の檢鏡状態 (原圖 1/2 縮寫)

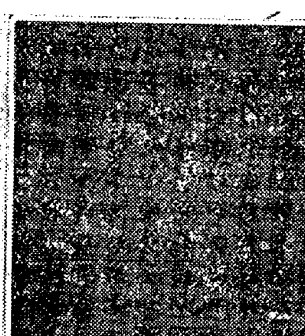
1. 鋼材中の鉛の形状
A(鋼塊中の鉛) $\times 250$

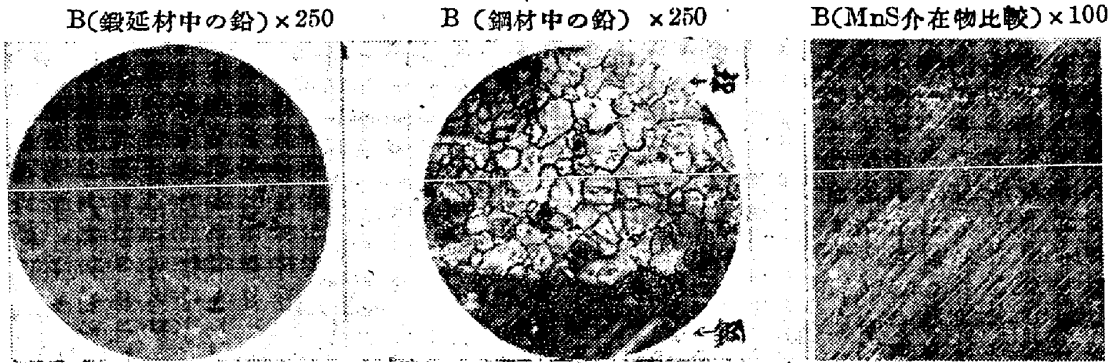


2. 鋼中鉛の組織
A(原料鉛の組織) $\times 250$



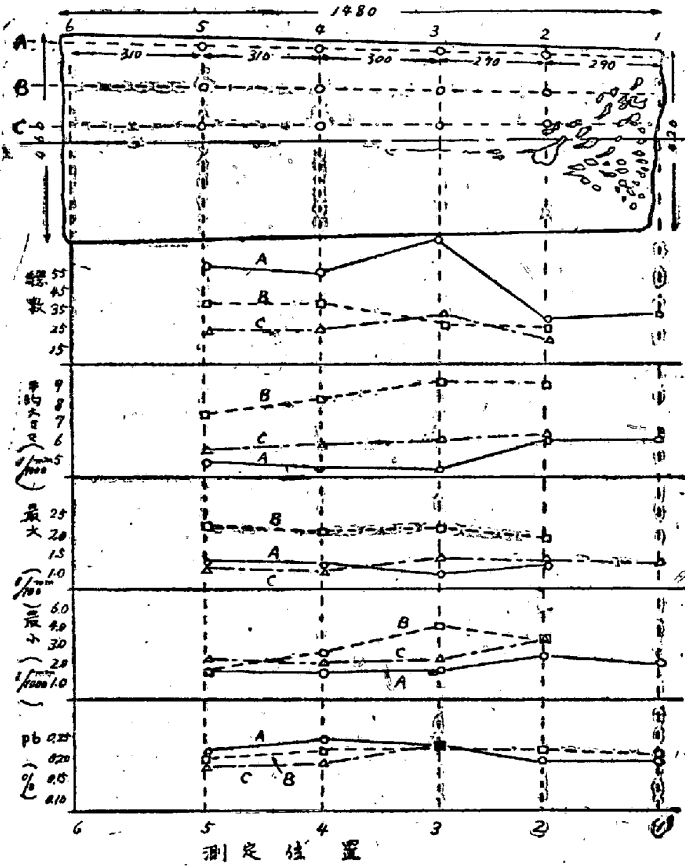
3. 鋼中鉛の檢出
A(鉛の加熱檢出) $\times 100$





第2圖 鋼塊中に於ける鉛の分布

第3表 鉛の加熱着色による検出実験例



試料	時間	試料面の變色	温度°C	備考
實驗 I 17mmφ 鍛造品 (仕上紙鍍) (0/5)	11° 20'	淡黄色	255	最良状態
	" 25'	茶褐色	297	
	" 29'	帶褐青紫色	323.5	
	" 30'	青紫色	329	
實驗 II 40mmφ 半截 (仕上紙鍍) (0/5)	9° 38'	僅か淡黄色	230	中心帯 褐紫色
	" 43'	僅か周邊淡褐色	258.5	
	" 45'	—	266	
	" 47'	僅か角隅褐紫色	276	
	" 50'	"	287	
	10° 04'	全面褐紫色初む	294	
	" 12'	全面青紫色初む	297	
	" 15'	"	302.5	
	" 20'	全面殆ど青紫色	312	
	" 22'	"	318	
" 23'	全面青紫色	323.5	最良状態	

註：本實驗に於て温度は試験に近づきて測面より穿つた孔にサーモカップルを挿込んで測定した。

第1表 鋼塊中に於ける鉛の分布

位置	總數 1,024mm ²	平均大きさ (mm)	最大大きさ (mm)	最小大きさ (mm)	最頻大きさ (mm)	化學分析 (Pb%)	備考
A-1	29	0.0058	0.012	0.0020		0.19	15mm
A-2	27	0.0059	0.012	0.0024		0.18	"
A-3	70	0.0041	0.008	0.0016		0.23	"
A-4	53	0.0044	0.011	0.0016		0.24	"
A-5	57	0.0047	0.012	0.0016		0.21	"
A-6	52	(0.0089)	(0.232)	0.0016		(18.49)	"
B-1	—	—	—	—		0.21	"
B-2	25	0.0088	0.018	0.0032		0.22	"
B-3	26	0.0093	0.026	0.0040		—	"
B-4	37	0.0080	0.020	0.0024		0.22	"
B-5	37	0.0070	0.022	0.0016	0.004~0.008	0.19	"
B-6	30	(0.0202)	(65.000)	0.0040		(9.45)	15mm内部
C-1	—	—	—	—		—	"
C-2	16	0.0062	0.013	0.0032		—	"
C-3	30	0.0057	0.013	0.0020		0.21	"
C-4	22	0.0057	0.010	0.0020		0.18	"
C-5	24	0.0053	0.010	0.0020		0.17	"
C-6	—	—	—	—		—	"
總平均	35	0.0062	0.014	0.0023		0.19	

註：總平均は表中括弧内數値を除く